马来西亚华文独中教科书

高中适用

化学

中册

浙 江 教 育 出 版 社
董教总华文独中工委会统一课程委员会

马来西亚华文独中教科书

高中适用

化学

中册

浙 江 教 育 出 版 社
董教总华文独中工委会统一课程委员会

高中适用
《化学》中册

美术编辑： 曾国兴
行政编辑： 黄宝玉
封面设计： 曾国兴
版面设计： 潘　扬
电脑排版： 杭州兴邦电子印务有限公司

© 郑重声明，此书版权归出版单位所有，未经允许，书上所有内容不得通过任何形式进行复制、转发、储存于检索系统，或翻译成其它语言的活动。

© Dong Zong
Hak cipta terpelihara. Mana-mana bahan atau bahagian dalam buku ini tidak dibenarkan diterbitkan semula, disimpan dalam cara yang boleh dipergunakan lagi, atau ditukar kepada apa-apa bentuk atau apa-apa cara, baik dengan elektronik, mekanikal, fotokopi, rakaman, pengalihan bahasa dan sebagainya tanpa mendapat kebenaran secara menulis daripada pihak penerbit terlebih dahulu.

© Dong Zong
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, translated in any other languages, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

编辑单位：
浙江教育出版社
董教总华文独中工委会统一课程委员会
Unified Curriculum Committee of
Malaysian Independent Chinese Secondary School Working Committee（MICSS）

出版发行：
马来西亚华校董事联合会总会（董总）
United Chinese School Committees' Association of Malaysia（Dong Zong）
Blok A, Lot 5, Seksyen 10, Jalan Bukit, 43000 Kajang,
Selangor Darul Ehsan, Malaysia.
Tel: 603-87362337
Fax: 603-87362779
Website: www.dongzong.my
Email: support@dongzong.my

印刷：
Swan Printing Sdn Bhd.

版次：
2018年12月第1版

印次：
2018年12月第1次印刷

编审团队

主　　编：王存宽

副 主 编：包朝龙　于淑儿　应化德　林　耀

本册主编：王存宽　于淑儿

编 写 者：金　伟　任燕红　滕英巧　汪斌权

编审委员：江凌宝　李文豪　陈林月　苏凌蔚　吴德和
符明聪　谢家敏　赖戊娣　蓝志东

责任编辑：唐弥娆　蓝志东

责任校对：余晓克

鸣 谢

本书承蒙编审团队协助编写与审阅，部分插图选自国内外一些图书、杂志和网络，谨此统致谢忱。

董教总华文独中工委会统一课程委员会　启

2018年12月

编辑说明

1. 这套《化学》教材是根据董教总华文独中工委会统一课程委员会化学学科委员会拟定的《高中化学课程标准》(以下简称“课标”)编写的。课标拟订时参考了我国教育部颁发的中学新课程纲要和其它一些国家或地区的中等教育化学课程纲要及标准。

2. 本套教材分上、中、下三册，供高中理科班学生使用，在三学年内完成。上册的内容是基础化学和无机化学，中册是物理化学和核化学，下册是有机化学。各年级每周上课时数分别是高一 5 课时，高二 4 课时，高三 4 课时(每课时 40 分钟)，包括实验课。这只是一个建议，学校可根据各自的具体情况，做适当的调整。

3. 本套教材构建了“知识与生活”、“过程与能力”、“观念与素养”相融合的高中化学课程目标体系。从三个维度构建课程目标，旨在全面提高学生的科学素养，促进全面发展。

维度一　知识与生活：基本原理与基础知识。知识源于生活，从生活走进化学，从化学走向生活。

维度二　过程与能力：体验知识获得的过程，从而培养各种能力，掌握各种技能与方法等。

维度三　观念与素养：观念是在具体知识学习的基础上，通过不断地概括提炼而形成的纵观性的认识；素养(科学素养)是形成科学观念后的自身内化提升，具有科学思想的反思性并愿意对科学技术做出合理解释的能力和品质。

4. 为了体现化学课程的三维目标设计理念，引导学生积极主动地学习，本套教材设置了十个栏目。

【学习目标】是学生应达到的学习结果和标准的预期，包括知识的目标、能力的目标、素养的目标。

【感知生活】密切联系生活，激发探究的欲望。

【活动探究】引导学生通过实验探究或其它形式的探究活动来揭示化学科学的奥秘，

并享受发现的快乐。

【观察思考】观察演示实验、模型、视频、图表等，仔细分析现象产生的原因，深刻领会其中蕴含的化学原理，不断提高过程能力和思维能力。

【交流分享】通过设置问题，引导学生交流讨论、各抒己见，充分展示自己的智慧和想象力，并使自己对有关问题的认识更加深刻。

【问题解决】通过设置问题或介绍方法,检验并提高学生运用知识和解决问题的能力。

【资料链接】通过设置科学史话、跨学科链接等丰富、生动的素材，拓展学生的视野，使学生进一步领略化学的奇妙和魅力，发展思维。

【知识梳理】梳理每一章的核心知识，形成结构体系，帮助学生理解教材、把握重点。

【重要概念】突出重要的化学基本概念，使学生形成化学的基本观念。

【练习题】帮助学生巩固知识、应用知识解决相关的实际问题。

5. 配合这套《化学》教材的出版，另编写了《化学实验手册》，供学生实验课使用；同时，也编写了《化学教师手册》，供教师教学参考。

6. 通过本课程的教学，希望同学们能比较深刻地理解化学科学的精髓，逐渐学会自主学习、合作学习和探究学习的方法，将化学知识的学习融入有关的社会现象和具体的社会问题的解决之中，加强科学、技术、社会与环境的联系，增强自我的社会责任感、参与意识和决策能力，树立可持续发展的理念。

7. 敬请大家不吝指出教材不足之处。

董教总华文独中工委会统一课程委员会

高中化学编审团队

2018 年 12 月

目录

contents

第 17 章 气体

17.1 物质的状态 …… 2
17.2 气体的性质 …… 3
17.3 气体基本定律 …… 6
17.3.1 波义耳定律 …… 6
17.3.2 查理定律 …… 12
17.3.3 格雷姆扩散定律 …… 17
17.3.4 盖·吕萨克定律 …… 20
17.4 气体摩尔体积和阿伏加德罗定律 …… 21
17.4.1 气体摩尔体积 …… 21
17.4.2 阿伏加德罗定律 …… 25
17.4.3 关于气体摩尔体积的计算 …… 26
17.5 理想气体及理想气体状态方程式 …… 29
17.5.1 理想气体 …… 29
17.5.2 一定质量的理想气体状态方程式 …… 30
17.5.3 任意质量的理想气体状态方程式 …… 32
17.5.4 关于理想气体状态方程式的计算 …… 34
17.6 道尔顿分压定律 …… 37
17.7 气体分子运动论 …… 42
17.7.1 气体分子运动论的基本假设 …… 42
17.7.2 气体分子运动论对气体行为的解释 …… 43
17.8 真实气体 …… 43
17.9 相的变化 …… 44
17.9.1 液相—气相间的变化 …… 46
17.9.2 蒸发和沸腾 …… 48
17.9.3 蒸气压 …… 50
17.9.4 固相—液相间的变化 …… 53

第 18 章 溶液及其性质

18.1 溶质、溶剂、溶液 …… 66
18.2 溶解过程 …… 68
18.3 不饱和溶液、饱和溶液、过饱和溶液 …… 73
18.4 溶解度曲线 …… 76
18.5 有关溶解度的计算 …… 79
18.6 分配定律 …… 82
18.7 溶液的浓度 …… 88
18.7.1 质量百分比浓度 …… 89
18.7.2 物质的量浓度 …… 92
18.7.3 质量摩尔浓度 …… 96
18.8 理想溶液 …… 97
18.9 稀溶液的依数性 …… 98
18.9.1 拉乌尔定律 …… 98
18.9.2 溶液的沸点上升和凝固点下降 …… 102

第 19 章 化学反应和能量

19.1 化学反应中的热量变化 …… 116
19.2 反应热、焓变 …… 121
19.3 反应热的种类 …… 126
19.3.1 生成热 …… 126
19.3.2 燃烧热 …… 130
19.3.3 中和热 …… 133
19.3.4 黑斯定律 …… 137
19.4 能量的充分利用 …… 141

第 20 章 化学反应速率

20.1 化学反应速率的意义及其表示法 …… 152
20.2 影响化学反应速率的因素 …… 158
20.2.1 反应物的本性和表面积大小与化学反应速率 …… 159
20.2.2 反应物浓度与化学反应速率 …… 162
20.2.3 反应温度与化学反应速率 …… 169
20.2.4 催化剂与化学反应速率 …… 172

第 21 章

化学平衡的移动

21.1 化学平衡是动态平衡 …… 182
21.2 化学平衡的定量研究 …… 186
21.2.1 化学平衡定律 …… 187
21.2.2 有关化学平衡的计算 …… 191
21.3 影响化学平衡移动的因素 …… 193
21.3.1 浓度对化学平衡的影响 …… 195
21.3.2 压强对化学平衡的影响 …… 197
21.3.3 温度对化学平衡的影响 …… 198
21.3.4 催化剂对化学平衡的影响 …… 199
21.4 勒沙特列原理及应用 …… 200

第 22 章

水溶液中的离子平衡

22.1 难溶电解质的溶解平衡 …… 210
22.1.1 电解质与非电解质 …… 210
22.1.2 溶解平衡原理 …… 212
22.1.3 溶度积与溶解度的关系 …… 216
22.2 影响难溶电解质溶解的因素 …… 220
22.3 沉淀的预测和选择 …… 223
22.4 沉淀的转化 …… 227

第 23 章

酸 碱 盐

23.1 酸碱的基本理论 …… 236
23.1.1 阿仑尼乌斯的酸碱理论——电离理论 …… 238
23.1.2 布朗斯特—劳莱的酸碱理论——质子理论 …… 239
23.1.3 路易斯酸碱理论——电子理论 …… 240
23.2 电离度和电离常数 …… 242
23.2.1 弱电解质的电离平衡 …… 242
23.2.2 电离度和电离常数 …… 246
23.2.3 电离常数的计算 …… 251

23.3 水的电离和溶液的 pH 值 …… 253
23.3.1 水的电离 …… 254
23.3.2 pH 值 …… 255
23.4 酸碱中和滴定 …… 260
23.4.1 酸碱指示剂的变色原理 …… 263
23.4.2 滴定曲线 …… 264
23.5 盐类的水解 …… 270
23.5.1 强碱弱酸盐的水解 …… 272
23.5.2 强酸弱碱盐的水解 …… 273
23.5.3 弱酸弱碱盐的水解 …… 274
23.5.4 影响盐类水解的因素 …… 275
23.5.5 盐类水解的应用 …… 277
23.6 缓冲溶液 …… 278
23.6.1 缓冲溶液的组成 …… 280
23.6.2 缓冲溶液的重要意义 …… 281

第 24 章 电化学

24.1 原电池 …… 290
24.1.1 原电池的工作原理 …… 290
24.1.2 常用的化学电源 …… 295
24.2 电极电势 …… 300
24.2.1 标准电极电势 …… 300
24.2.2 电极电势的应用 …… 304
24.3 电解 …… 306
24.3.1 电解原理 …… 306
24.3.2 电解原理的应用 …… 314
24.3.3 电解定律 …… 318
24.4 金属的腐蚀与防护 …… 320

第 25 章

核化学

25.1 天然放射性元素的发现 …… 335

25.1.1 天然放射性元素的发现 …… 335

25.1.2 放射线的种类和性质 …… 336

25.2 放射性元素的衰变 …… 340

25.2.1 核的稳定性 …… 340

25.2.2 核衰变的种类 …… 343

25.2.3 半衰期 …… 347

25.3 放射性同位素的应用 …… 350

25.3.1 放射育种与杀菌 …… 350

25.3.2 放射性同位素示踪 …… 351

25.4 核能 …… 355

25.4.1 核裂变 …… 355

25.4.2 核聚变 …… 359

25.4.3 辐射对人类的危害及其防护 …… 361

附录 …… 369

附录1 常见酸、碱和盐的溶解性表(20℃) …… 369

附录2 难溶电解质的溶度积常数(25℃) …… 370

附录3 弱电解质在水中的电离平衡常数(25℃) …… 372

后记 …… 373

元素周期表 …… 374

第17章

气　体

学习目标

1. 感知生活中接触到的固体、液体、气体的性质差异。
2. 设计实验体验气体没有固定的形状和体积，密度很小，会产生压强且能扩散。
3. 知道气体分子无时无刻不在进行着无规则的热运动。
4. 理解气体的基本定律：波义耳定律、查理定律、格雷姆扩散定律、盖·吕萨克定律。
5. 了解阿伏加德罗定律。
6. 知道在标准状况下气体摩尔体积约为 22.4 L mol^{-1}，并能进行有关气体体积的计算。
7. 了解理想气体的含义和特征。
8. 理解理想气体状态方程并能进行有关计算。
9. 理解道尔顿分压定律、分体积定律，知道摩尔分数的含义并能进行有关计算。
10. 知道气体分子运动论，并能用其解释气体的行为。
11. 知道真实气体的范德华方程式。
12. 了解相的变化，了解蒸发和沸腾、蒸气压、摩尔凝结热、摩尔汽化热、摩尔凝固热、摩尔熔化热的含义。

在通常情况下，物质以固态、液态、气态三种状态存在于自然界。我们通常用相来表示物质的状态。本章我们主要学习关于气体的一些知识，还要学习气、液、固三相变化的初步知识。

17.1 物质的状态

感知生活

图 17-1　生活中的各种鲜花、饮料、书籍

在日常生活中，我们可以闻到花的芳香，可以将果汁倒进杯中，还可以将书本摆放成堆（图 17-1）。这些现象告诉我们，物质有三种存在形态：气态、液态和固态。物质的三种状态给人的感觉各不相同，如何描述它们的特性呢？

_____

_____

其实，气体、液体、固体的不同性质，反映了物质的微观结构差异。

在科学上，我们通常用**相**（phase）来表示物质的状态。在一个体系中，任何具有相同成分及相同物理、化学性质的均匀部分就叫相。例如，在制取氢气的实验中，集气瓶中收集到的氢气是**气相**（gas phase）。海水也是一个相，即**液相**（liquid phase）。在通常状况下，物质以三种相存在于自然界中，即气相、液相、**固相**（solid phase）。同一种物质处于不同的相时，表现出不同的性质。例如，分子处于气相时，与它处于液相和固相时有很大的不同。

固体（solid）是具有一定体积和一定形状的刚性硬物（图 17-2）。固体之所以坚硬，

是因为组成固体的分子、离子或原子的空间位置相对固定。

图 17-2　固体

图 17-3　液体

液体（liquid）明显不同于固体，它是一种可流动的物质。在容器中，液体可维持一定的形状，此时可以测出它的体积。一旦离开容器，液体就会随意流动，失去原有的形状（图 17-3）。同液体一样，**气体**（gas）也具有流动性，但气体的流动与液体的流动是有区别的。

思考题 17a

列举生活中的实例，说说物质的三态有哪些性质上的差异。

17.2　气体的性质

感知生活

当我们站在微风中，就可以感觉到空气的流动。当我们对气球充气或放气时，可以观察到气体的哪些特性？

图 17-4　气体

通过观察，我们发现气体是可以流动、可以被压缩的。气体微粒间的距离要比固体和液体大得多，气体没有固定的形状，也没有固定的体积，能自发地全部充满盛放它的任何容器。

气体会产生压强，给气球充气时，由于作用于气球内壁的压强增大，气球胀大了。如果松开气球口，空气冲出气球，由于压强减小，气球就缩小了。

气体的密度很小，大约是同一物质处于液态或固态时密度的千分之一。表 17-1 列出了氧气和氢气在不同状态时的密度。

表17-1　氧气和氢气在不同状态时的密度

物质	气态/kg m^{-3}	液态/kg m^{-3}	固态/kg m^{-3}
O_2	1.429（STP①）	1149（−183℃）	1426（−218.4℃）
H_2	0.089 9（STP）	70.8（−253℃）	86（−262℃）

如果在房间里放一瓶打开盖子的香水，不久，整个房间都会弥漫香气。这种自发地、均匀地占据空间的散布过程叫作**扩散**（diffusion）。

交流分享

试列举气体的几种可观察到的性质，并与同伴分享。

_____

_____

_____

_____

_____

_____

① STP 是标准状况（standard temperature and pressure）的英文缩写。在标准状况时，温度为 0℃（273 K），压强近似为 1.01×10^5 Pa。

资料链接

布朗运动

1827 年，英国植物学家布朗（R. Brown，1773—1858）在显微镜下观察到水中悬浮的花粉一直在做无规则的运动。随后，布朗用染料重复实验，得到同样的结论。为了纪念布朗的贡献，我们将这种微小颗粒的持续的无规则运动称为布朗运动（Brownian motion），如图 17-6 所示。

图 17-5　布朗

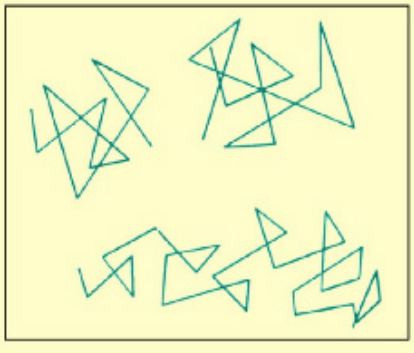


图 17-6　布朗运动

布朗运动是水分子做无规则运动的证据。不仅仅是花粉，对于液体中的各种不同悬浮微粒，都可以观察到布朗运动，而且颗粒越小，运动越明显。在不同温度下观察同一种液体中悬浮微粒的布朗运动时发现，温度越高，颗粒的运动越剧烈。可见，分子的无规则运动与温度有关，温度越高，分子运动越剧烈。所以，人们把分子的无规则运动叫分子的**热运动**（thermal motion）。

同样，气体分子在任何时刻都在进行无规则的热运动。

思考题 17b

通过本节内容的学习，小结气体具有哪些性质，并列举气体的性质在生活中应用的一些事例。

17.3 气体基本定律

我们在进行科学研究时，经常要用一些物理量来描述研究对象。研究气体的性质时，要用质量、体积、压强、温度等物理量来描述气体的状态。对一定质量的气体来说，当气体的状态改变时，体积、压强、温度的变化遵循怎样的规律？本节我们一起来探究有关气体的一些规律。

17.3.1 波义耳定律

感知生活

试解释下列事实：

（1）庆典活动中放飞的氢气球和用于气象观测的气象气球升入空中以后，最终消失了（图 17-7）。

_____

（2）储存在钢瓶中的氧气，可以在特定的环境中为人们呼吸提供帮助。一般 40 L 的钢瓶中可以充入 6 000 L 的氧气（图 17-8）。

_____

图 17-7　升空的气球

图 17-8　消防员背上的氧气瓶

如果把注射器前端的小孔堵住，将注射器的活塞往里面推，会发现越往里推，所需的力越大。这是因为空气被压缩后，气体压强发生改变。当温度不变时，一定质量的气体，其体积和压强之间存在什么关系？为了寻找答案，英国科学家波义耳（R. Boyle，1627—1691）进行了大量的气体实验。

活动探究 1

活动 1　将直径约为 3 cm 的小气球扎紧后放入注射器中，把活塞压到注射器的中部后，用橡皮塞堵住前端小孔（图17-9），继续按压活塞，观察小气球的体积变化；再将活塞往外拉，观察小气球的体积变化。

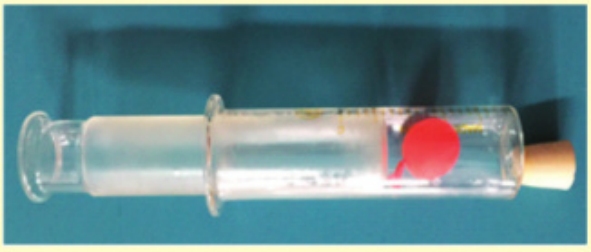


图 17-9　探究气体压强与体积关系的实验装置

表17-2　气体压强与体积的关系实验

你的预测	
实验现象	
实验结论	

观察思考

活动 2　如图 17-10 所示，在输液管（约 150 cm 长的塑料管）中注入一定量的水银（约 120 cm），将注射器与输液管连接，推动注射器活塞，注射器中的气体被压缩，观察气体体积与水银柱的变化情况。

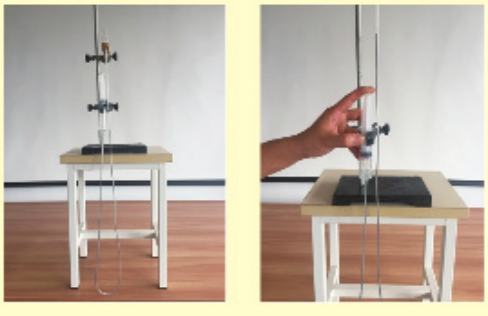


图 17-10　波义耳实验

记录气体体积与对应的水银柱高度差，换算出气体体积、气体体积的倒数与对应的压强。实验数据处理结果如表17-3所示。

表17-3　波义耳实验数据处理结果

气体体积(V)/ mL	10	9	8	7	6	5	4
气体体积的倒数 $\frac{1}{V}$ / mL^{-1}	0.100	0.111	0.125	0.143	0.167	0.200	0.250
压强（p）/10^5 Pa	1.01	1.12	1.26	1.44	1.68	2.02	2.53

（1）绘制出气体体积—压强关系图（图 17-11）。

（2）绘制出气体体积的倒数—压强关系图（图 17-12）。

（3）结合所作的图，试说出当温度恒定时，气体体积与压强之间存在怎样的关系。

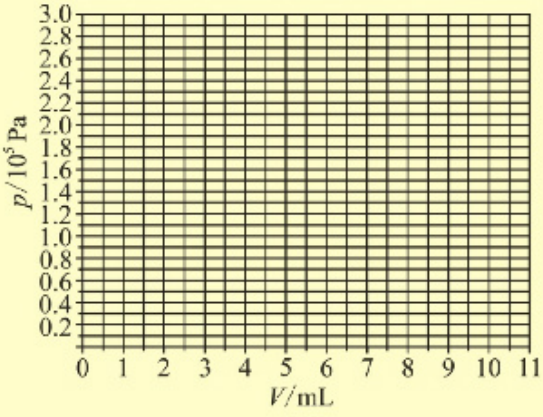


图 17-11　在一定温度下，一定质量的气体的压强与体积的关系图

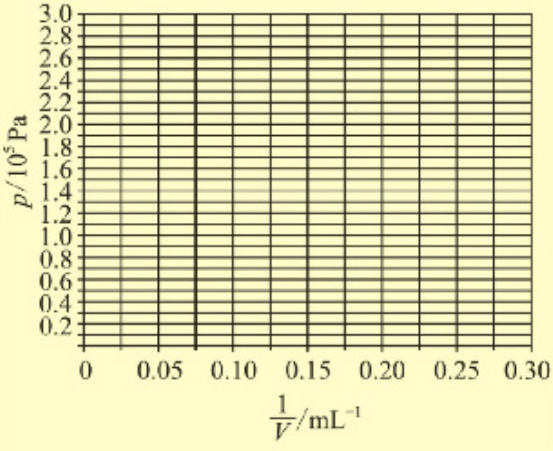


图 17-12　在一定温度下，一定质量的气体的压强与体积倒数的关系图

通过实验可知，一定质量的气体在温度不变的情况下，其压强和体积的关系为：增大气体压强，气体体积则减小；减小气体体积，气体压强则增大。且压强（p）与气体体积（V）成反比，与气体体积的倒数（$\frac{1}{V}$）成正比。即：**当温度不变时，密闭容器中一定质量的气体的体积（V）跟它的压强（p）成反比。这就是波义耳定律**（Boyle' s law）。

$$V \propto \frac{1}{p}$$

波义耳定律可以用公式来表示。一定质量的气体在温度不变的情况下，设体积为 V_1 时压强为 p_1，体积为 V_2 时压强为 p_2，则：

$$\frac{p_1}{p_2}=\frac{V_2}{V_1} \text{ 或 } p_1V_1=p_2V_2 \qquad (17.1)$$

由此式可以看出，这一定律也可以表述为：当温度不变时，一定质量的气体的压强跟它的体积的乘积是不变的。其数学表达式为：

$$pV=k \qquad (17.2)$$

k 为比例常数 (proportional constant)，是一个恒量。

交流分享

为什么缩小气体的体积，容器的压强就会增大？请从分子运动论的角度加以分析。

_____

_____

_____

例 1　某个容器的体积是 10 L（图 17-13），所装气体的压强是 20×10^5 Pa。如果温度保持不变，把容器的开关打开后，容器里剩余的气体是原来的百分之几？（设大气压是 1.0×10^5 Pa）

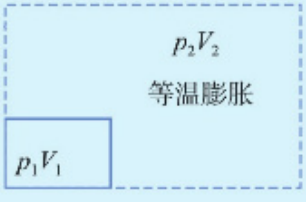


图 17-13

解：将容器中原有气体作为研究对象。

初态：$p_1=20\times10^5$ Pa　　$V_1=10$ L

末态：$p_2=1.0\times10^5$ Pa　　$V_2=?$

由波义耳定律 $p_1V_1=p_2V_2$，得：

$$V_2=\frac{p_1V_1}{p_2}=\frac{20\times10^5\ \text{Pa}\times10\ \text{L}}{1.0\times10^5\ \text{Pa}}=200\ \text{L}$$

故：$\frac{10\ \text{L}}{200\ \text{L}}\times100\%=5\%$

答：容器里剩余的气体是原来的 5%。

例 2 将一端封闭的均匀直玻璃管开口向下竖直插入水银槽中（图 17-14），当管顶距槽中水银面 8 cm 时，管内水银面比管外水银面低 2 cm。要使管内水银面比管外水银面高 2 cm，应将玻璃管竖直向上提起多少厘米？（已知大气压强为 76 cm Hg，设温度不变，玻璃管的横截面积为 A）

解：根据题意，由图知：$p_1 = p_0 + 2\ \text{cm Hg} = 78\ \text{cm Hg}$

$V_1 = (8+2)A = 10A$

$p_2 = p_0 - 2\ \text{cm Hg} = 74\ \text{cm Hg}$

$V_2 = [(8+x)-2]A$

根据波义耳定律：$p_1V_1 = p_2V_2$

代入数据得玻璃管提升高度：$x = 4.54\ \text{cm}$

答：应将玻璃管竖直向上提起 4.54 cm。

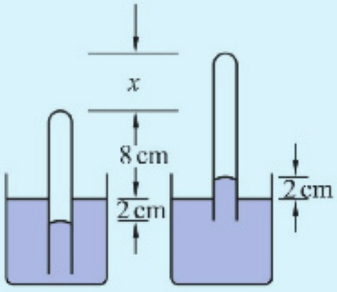


图 17-14

波义耳定律是在压强不太大、温度不太低（接近大气压和室温）的条件下，通过实验总结出来的。在这种条件下，不论什么气体都近似地符合这个定律。当压强很大、温度很低时，分子间距离缩短，分子间作用力增大，由这个定律得出的结果跟实际测量的结果有很大偏差，该定律就不适用了。波义耳定律只适用于分子间作用力不足以影响其分子任意运动的“理想”气体。

资料链接

怀疑派化学家——波义耳

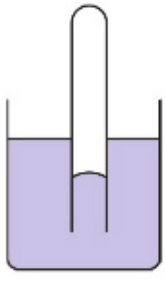
波义耳最有名的著作是《怀疑派化学家》。在此书中，他对化学元素给出了明确的科学的定义，并把元素和化合物区分开来。波义耳是一位杰出的实验物理学家和实验化学家，他引用“分析”这个词来描述一个探究实验。他曾用植物的汁液作指示剂，这种方法沿用了几百年，直到现在。他对各种溶液进行分馏，在实验中，他发现了甲醇和丙酮。

波义耳给化学的定义为“通过实验方法对化学过程和物质构造进行研究”。他经常对自己的理论和别人的理论采取怀疑的态度。他认为对任何现象应该尽一切努力进行实验并观察，而不是对有关现象毫无研究，单凭主观宣布任何理论。正如他所说：“人之所以能效力于世界，莫过于勤在实验上下功夫。”他就是凭着这种大胆质疑、小心求证的精神，不断攀登科学的高峰。

图 17-15　波义耳

思考题 17c

1. 如右图所示，一根一端封闭的玻璃管开口向下竖直插入水银槽中，管内封有一定质量的气体，管内水银面低于管外水银面。在温度不变时，将玻璃管稍向下插入一些，下列说法正确的是_____。



A. 玻璃管内气体的体积不变

B. 玻璃管内气体的体积增大

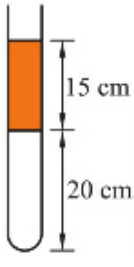
C. 管内外水银面高度差减小

D. 管内外水银面高度差增大

2. 如右下图所示，长为 100 cm、开口竖直向上的玻璃管内，封闭着长为 15 cm 的水银柱，被封闭气体的长度为 20 cm。已知大气压强为 75 cm Hg，玻璃管的横截面积为 S，求：

（1）玻璃管水平放置时，管内气体的长度。

（2）玻璃管开口竖直向下时，管内气体的长度（假设水银没有流出）。



17.3.2 查理定律

感知生活

1. 汽车的轮胎要充入一定量的气体，维持一定的胎压，才能正常使用。夏天胎压正常的轮胎，到了冬天可能就胎压不够，而冬天胎压正常的轮胎，到了夏天可能就胎压偏高，这是为什么呢？

2. 为什么夏天自行车轮胎中的气不能太足？

图 17-16　测车胎压强

活动探究 2

活动 3　如图 17-17 所示，用带有玻璃导管的橡皮塞塞紧圆底烧瓶，将玻璃导管的一端伸入水中。用双手捂住烧瓶时，能观察到什么现象？将手松开，又将看到什么现象？这些现象说明什么问题？

图 17-17　气体温度与体积的关系实验

表17-4　气体温度与体积的关系实验

你的预测	
实验现象	
实验结论	

由此也可以看出，在压强不变的情况下，一定质量的气体的体积随温度的升高而增大（图 17-18）。

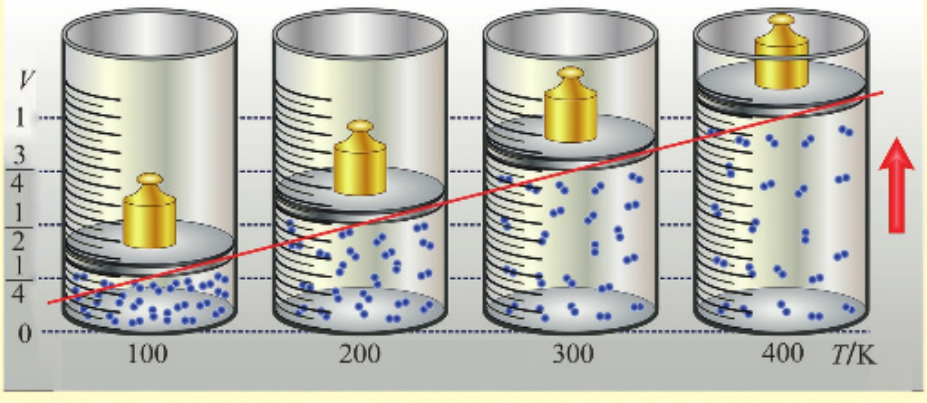


图 17-18　压强不变时，一定质量的气体的体积与热力学温度的关系

实验研究表明，一定质量的气体，在压强保持不变的情况下，温度每升高（或降低）1℃，增大（或减小）的体积等于它在 0℃时体积的 $\frac{1}{273}$。即：**一定质量的某种气体，在压强不变的情况下，它的体积跟热力学温度成正比。这就是查理定律**（Charles' law）。

用数学公式表示为：

$$\frac{V}{T}=k \text{ 或 } \frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2} \qquad (17.3)$$

在压强为1.01×10^5 Pa时，1 mol气体的体积与温度的关系，如图17-19、图17-20所示。

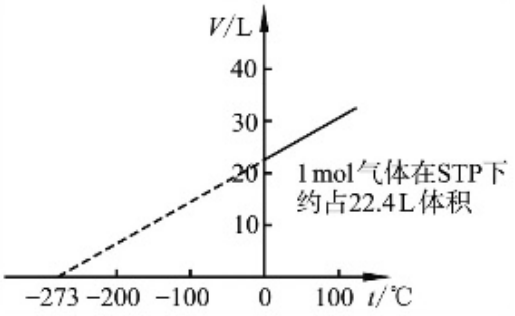


图 17-19　在 1.01×10^5 Pa 时，1 mol 气体的体积与摄氏温度（t/℃）的关系

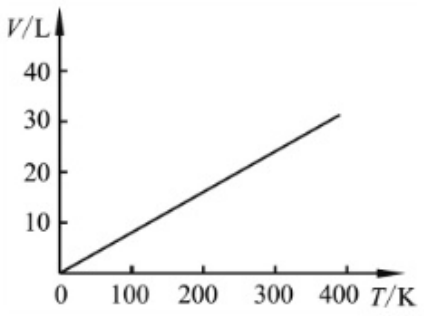


图 17-20　在 1.01×10^5 Pa 时，1 mol 气体的体积与热力学温度（T/K）的关系

跟波义耳定律一样，查理定律只适用于压强不太大、温度不太低的气体。图 17-19 中的实线部分表示查理定律。

问题解决

有一个储存氧气的恒压容器，温度为 −23℃时容器的体积为 10 L，使用时将其移到室温为 27℃的房间里，发现容器的体积变为 11.5 L。请通过计算说明容器是否漏气。

资料链接

压强定律

法国科学家查理（J. A. C. Charles，1746—1823）通过实验研究了气体的体积与温度、压强的关系，发现体积不变时，一定质量的气体的压强随温度升高而增大。

实验研究表明，一定质量的气体，在体积保持不变的情况下，温度每升高（或降低）1℃，增大（或减小）的压强等于它在 0℃时压强的 $\frac{1}{273}$（图 17-21）。

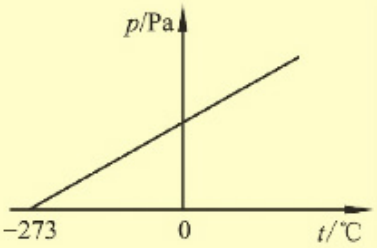


图 17-21　一定量的气体在体积不变时温度与压强的关系

即一定质量的某种气体，在体积不变的情况下，它的压强跟热力学温度成正比。用数学公式表示为：

$$\frac{p}{T}=k \text{ 或 } \frac{p_1}{T_1}=\frac{p_2}{T_2} \qquad (17.4)$$

交流分享

通过以上内容的学习，请你对一定质量气体的温度、压强、体积之间的关系做小结。

_____

_____

_____

资料链接

热力学温标和摄氏温标

以理想气体体积和温度变化的关系所导出的温度标叫理想气体绝对温标（absolute temperature scale）。又以热量和温度关系变化所定的温度标为热力学温标（thermodynamic temperature scale），表示的温度叫热力学温度。热力学温标为开尔文所定，所以又叫作开氏温标（Kelvin temperature scale）。这两种温标都以水的三相点温度（273.16 K）为参考点，所以它们表示的温度相等，即

开氏温标和绝对温标所表示的温度是相同的。热力学温度是七个基本物理量之一，用符号 T 表示，SI 单位是 K。

摄氏温标是瑞典科学家摄尔修斯（A. Celsius）提出的，他把 1 标准大气压下的冰水混合物的温度规定为 0 度，水的沸腾温度规定为 100 度，然后根据水的这两个固定的温度点来对玻璃水银温度计进行分度，两点间作 100 等分，每一份称为 1 摄氏度，记作 1℃。热力学温度相差一度，摄氏温度也相差一度。热力学温标与摄氏温标的关系如下：

$$T = (273 + t)\mathrm{K} \quad (t\text{ 为摄氏温度})$$

思考题 17d

1. 踩瘪的乒乓球（如右图），只要球未破裂，把它浸在热水中，一会儿又能鼓起来，这是由于_____。

A. 温度升高后球壳变软

B. 温度升高使球内气体体积减小，压强增大

C. 温度升高使球内气体体积增大，压强增大

D. 温度升高使球内气体体积增大，压强减小

2. 在不人为接触产生外力的情况下，如何把一个剥了壳的熟鸡蛋（如右图）完好无损地放入一个口径比鸡蛋稍小的瓶子里？又如何把它完好无损地取出来呢？

3. 标准参考温度计都是气体体积温度计，利用气体体积膨胀划分刻度。水银温度计常用气体体积温度计校准。某氢气温度计在 25.0 ℃、101 kPa 时体积为 150 cm^3，在沸腾的液氨中体积降为 121 cm^3，求液氨的沸点。

17.3.3　格雷姆扩散定律

感知生活

分子扩散在日常生活中非常常见（图 17-22）。新泡的热茶，香气怡人；浓郁的咖啡，芬芳四溢。我们能闻到各种不同气味，说明了分子扩散的这一性质。

图 17-22　生活中的分子扩散现象

气体分子间的距离较大，且分子间作用力较小，气体分子不停地做无规则运动，尽量充满它所能到达的空间，这就是气体分子的扩散。气体分子的扩散是气体的基本性质。那么，气体分子扩散存在什么样的规律呢？不同的气体分子扩散的速率都相同吗？

观察思考

活动 4　在一根长约 30 cm 的玻璃管的左端放置浸有浓氨水的棉花团，右端放置浸有浓盐酸的棉花团（图 17-23）。观察实验现象，分别测量氨气和氯化氢扩散的距离。

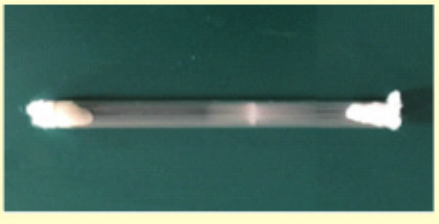


图 17-23　验证格雷姆扩散定律的实验装置

表17-5　验证格雷姆扩散定律的实验

你的预测	
实验现象	
实验结论	

浓氨水释放出的氨气分子向右扩散，浓盐酸释放出的氯化氢分子向左扩散，两者在玻璃管中相遇生成白色的氯化铵固体。因此，在玻璃管内壁有白色固体析出，形成环状。白色环状固体出现在玻璃管中间偏右的位置，左右距离之比约为 3 ∶ 2。从实验现象可知，氨分子的扩散速率比氯化氢分子快。

1828 年，英国化学家格雷姆（T. Graham，1805—1869）由实验发现，**在温度和压强不变时，气体的扩散速率（v）与它的密度（ρ）的平方根成反比，这一定律叫作格雷姆扩散定律**（Graham' s law of diffusion）。

根据格雷姆扩散定律：

$$v = k\sqrt{\frac{1}{\rho}}$$

比较 a、b 两种气体的扩散速率，可以得到以下关系：

$$\frac{v_a}{v_b} = \sqrt{\frac{\rho_b}{\rho_a}} \qquad (17.5)$$

因为气体密度（ρ）与摩尔质量（M）成正比，所以有：

$$\frac{v_a}{v_b} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}} \qquad (17.6)$$

例 3　在同温同压条件下，比较氢气与氧气的扩散速率。

解：已知氧气的相对分子质量为 32，氢气的相对分子质量为 2。

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

答：在同温同压条件下，氢气的扩散速率是氧气的 4 倍。

交流分享

为什么气体分子的运动速率与相对分子质量有关？请你从分子运动论的角度加以分析，并与同学交流。

_____

_____

问题解决

1. 通过计算验证“观察思考”栏目中氨气和氯化氢的扩散速率的实验结果。
2. 在相同条件下，氧气分子的扩散速率是气体 A 分子扩散速率的 $\sqrt{2}$ 倍，试计算气体 A 的相对分子质量。

资料链接

格雷姆扩散定律的应用

格雷姆扩散定律除可用来求未知气体的相对分子质量外，还有其它重要的用途。例如，应用这一原理可以分离同位素。自然界存在的放射性元素铀含 0.7% 的 ^{235}U 和 99.3% 的 ^{238}U。要分离这两种同位素，可先将它们制成气态化合物 $^{235}UF_6$ 和 $^{238}UF_6$。在低压下将混合物通过多孔障壁，由于较轻的 $^{235}UF_6$ 的扩散速率是较重的 $^{238}UF_6$ 的 1.004 倍，因此扩散后的气体中 $^{235}UF_6$ 的含量较多。通过多次反复的扩散，最终实现有效的分离。

$$^{235}UF_6\text{的相对分子质量}=349$$

$$^{238}UF_6\text{的相对分子质量}=352$$

$$\frac{^{235}UF_6\text{ 的扩散速率}}{^{238}UF_6\text{ 的扩散速率}}=\sqrt{\frac{352}{349}}=1.004$$

思考题 17e

一根长 120 cm 的玻璃管两端分别盛有氨气和氯化氢气体，根据“同温同压下气体扩散速率与相对分子质量的平方根成反比”的原理可判定，当两种气体同时扩散时，相遇后生成白烟的位置在 _____。

A. 距离氯化氢 48.7 cm 处　　B. 距离氨气 48.7 cm 处

C. 距离氯化氢 71.3 cm 处　　D. 距离氨气 60.0 cm 处

17.3.4 盖·吕萨克定律

法国科学家盖·吕萨克（J. L. Gay-Lussac，1778—1850）进行了大量关于气体化合时的体积实验，总结出气体反应时体积之间的关系：**在化学反应中，如果温度和压强保持不变，参加反应的和生成的各种气体之间的体积互成简单的整数比。这条规律叫作气体反应体积定律，也叫盖·吕萨克定律**（Gay-Lussac’s law）。

图 17-24　盖·吕萨克

例如，一氧化碳和氧气反应生成二氧化碳这一反应，总有 2 体积一氧化碳和 1 体积氧气生成 2 体积二氧化碳。

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

2 体积　　1 体积　　2 体积

如果用 V 表示同温同压下气体的体积，则该反应中各气体物质的体积比是：

$$V_{CO} : V_{O_2} : V_{CO_2} = 2 : 1 : 2$$

同理，1 体积氮气和 3 体积氢气反应生成 2 体积氨气。

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

1 体积　　3 体积　　2 体积

$$V_{N_2} : V_{H_2} : V_{NH_3} = 1 : 3 : 2$$

应该注意，这个定律只适用于气体物质，并且是在同温同压下测量的气体体积，不考虑反应涉及的任何固体或液体的体积。

问题解决

在温度和压强不变的情况下，下列反应中，参加反应的和生成的各气体物质的体积存在什么关系？试根据你所学的知识解释：气体物质为什么存在这种关系？

（1）$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

（2）$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

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

17.4　气体摩尔体积和阿伏加德罗定律

17.4.1　气体摩尔体积

感知生活

生活经验告诉我们，固体具有一定的形状和体积；液体没有固定的形状，但有固定的体积；气体没有固定的形状和体积。气体容易被压缩，而固体、液体不易被压缩。

构成物质的微粒有哪些？为什么固态、液态和气态物质的某些性质存在差异？这与物质的微观结构有何联系？

_____

_____

_____

从微观上看，物质是原子、分子或离子的聚集体。在固态、液态和气态物质中，微粒的运动方式、微粒之间的距离是不同的。不同聚集状态的物质微观结构上的差异导致了物质性质的不同。

表17-6　不同聚集状态物质的微观结构与性质

物质的聚集状态	微观结构	微粒的运动方式	宏观性质
固态	微粒排列紧密，微粒间的空隙很小	在固定的位置上振动	有固定的形状，几乎不能被压缩
液态	微粒排列紧密，微粒间的空隙较小	可以自由移动	没有固定的形状，但不易被压缩
气态	微粒间的距离较大	可以自由移动	没有固定的形状，且容易被压缩

我们知道，1 mol 任何微粒的数目是相同的，但是 1 mol 微粒的质量往往不同。那么，1 mol 物质的体积是否相同呢？

问题解决

已知下列固体、液体在 20℃时的密度，求 1 mol 这些物质的体积，并将计算结果填入表 17-7。

表17-7　1 mol 固体、液体的体积

物质	摩尔质量/g mol^{-1}	密度/g cm^{-3}	1 mol 物质的体积
Fe	55.85	7.86	
Al	26.98	2.70	
Pb	207	11.34	
H_2O	18.02	0.998	
H_2SO_4	98.08	1.84	

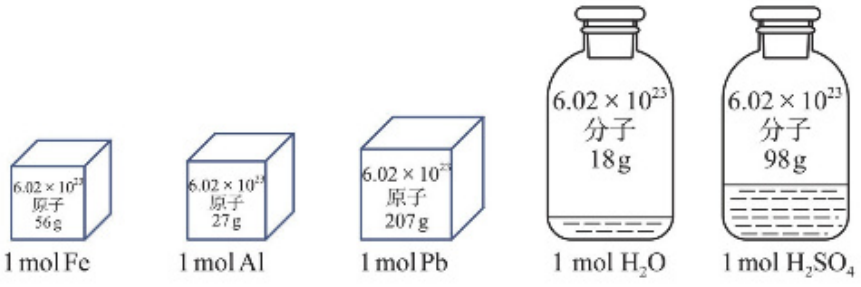


图 17-25　1 mol 几种物质的体积示意图

交流分享

你认为影响固体、液体体积的因素可能有哪些？为什么 1 mol 不同固体的体积各不相同？

_____

_____

对于固态或液态物质来说，1 mol 物质的体积是不同的。这是因为构成它们的微粒间的距离很小，1 mol 物质的体积主要取决于原子、分子或离子的大小。构成不同物质的原子、分子或离子的大小是不同的，所以 1 mol 不同物质的体积也就有所不同。

但是，对于气态物质来说，情况又是如何呢？

问题解决

已知在标准状况（1.01×10^5 Pa、0℃）时下列气体的密度，求 1 mol 这些气体在标准状况时的体积，并将计算结果填入表 17-8。

表17-8　1 mol 气体在标准状况时的体积

物质	摩尔质量/g mol^{-1}	密度/g L^{-1}	1 mol 气体的体积
氢气	2.016	0.089 9	
氧气	32	1.429	
二氧化碳	44	1.977	

交流分享

影响气体体积的因素有哪些？为什么 1 mol 不同气体的体积几乎相同？

_____

_____

为什么 1 mol 固体、液体的体积各不相同，而 1 mol 气体在标准状况时所占的体积相同呢？这要从气态物质的微观结构去找原因。在通常情况下，气态物质的体积要比它在固态或液态时大 1 000 倍左右，这是因为气体分子间有较大的距离。通常情况下，一般气体分子的直径约为 4×10^{-10} m，分子间平均距离约为 4×10^{-9} m，即分子间平均距离是分子直径的 10 倍左右（图 17-26）。可以推知，气体体积主要取决于分子间的平均距离，而不像液体或固体那样，体积主要取决于分子的大小。在标准状况下，不同气体的分子间平均距离几乎是相等的，所以 1 mol 任何气体的体积都一样，约为 22.4 L。

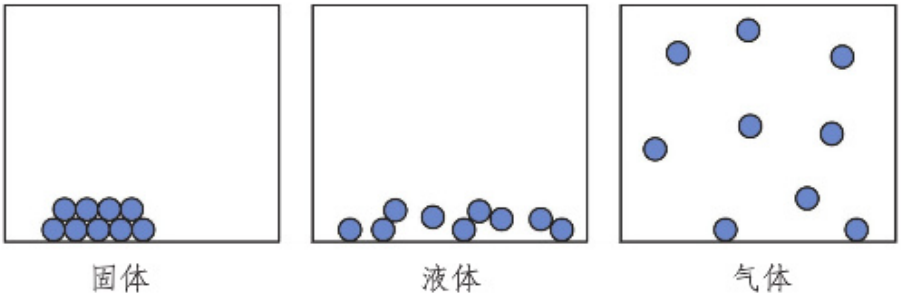


图 17-26　固体、液体与气体的分子间距离的比较示意图

我们将单位物质的量的气体所占的体积称为**气体摩尔体积**（molar volume of gas），用符号 V_m 表示，常用单位为 L mol^{-1}。更多的科学实验数据表明，在标准状况（273 K、101 kPa）时，1 mol 任何气体所占的体积都约为 22.4 L，即**在标准状况下，气体摩尔体积约为 22.4 L mol^{-1}**，如图 17-27 所示。与摩尔质量一样，摩尔体积也经常应用于化学计算中。

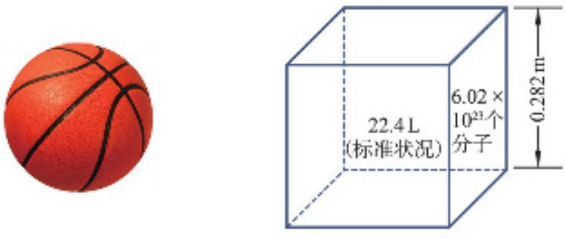


图 17-27　在标准状况下气体摩尔体积的大小与一个篮球的体积

交流分享

请根据影响气体体积的因素思考：在非标准状况下，气体摩尔体积（V_m）有没有可能也为 22.4 L mol^{-1}？请说明你的理由。

_____

思考题 17f

1. 决定一定量气体的体积大小的主要因素是_____。

A. 气体分子的大小　　B. 气体分子的相对分子质量

C. 气体分子间的平均距离　　D. 气体分子的数目

2. 在标准状况下，若两种气体所占的体积不同，其原因是_____。

A. 气体的性质不同　　B. 气体分子的大小不同

C. 气体分子间的平均距离不同　　D. 气体分子数目不同

3. 判断以下说法是否正确。

（1） 在标准状况下，一定量的任何气体的体积都约为 22.4 L。（　　）

（2） 在标准状况下，1 mol 水的体积约为 22.4 L。（　　）

（3） 当温度高于 0 ℃ 时，1 mol 任何气体的体积都大于 22.4 L。（　　）

（4） 在相同条件下，1 mol 一氧化碳和 1 mol 二氧化碳所含的分子数目相同，体积也相同。（　　）

17.4.2　阿伏加德罗定律

我们已经知道，在标准状况下，1 mol 任何气体的体积都约为 22.4 L，这是因为影响 1 mol 气体体积的主要因素为分子间的平均距离。生活经验告诉我们：气体体积热胀冷缩，温度升高，气体分子间的距离增大，体积增大；温度降低，气体分子间的距离减小，气体体积减小（图 17-28）。增大压强，气体分子间的距离减小，气体体积减小；减小压强，气体分子间的距离增大，气体体积增大（图 17-29）。

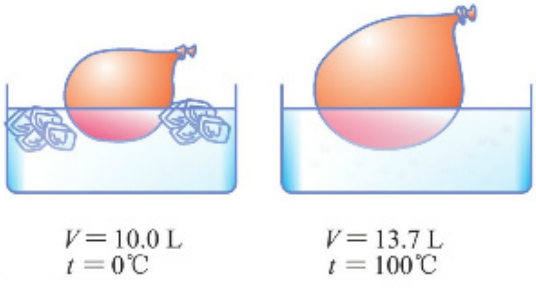


图 17-28　气体体积与温度的关系

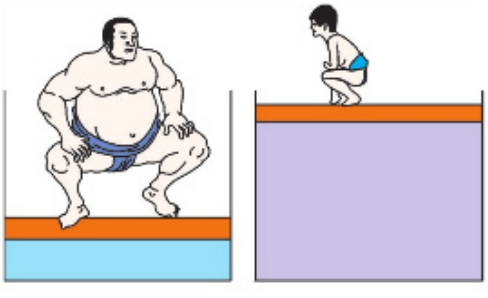


图 17-29　气体体积与压强的关系

这说明气体分子间的平均距离也不是一成不变的，而是与温度、压强有关。大量科学实验证实：在同温同压下，气体分子间的距离几乎相等。由此可以得出：**同温同压下，具有相同分子数的任何气体具有相同的体积。反之，相同体积的任何气体具有相同的分子数。**我们称之为**阿伏加德罗定律**（Avogadro' s law）。

在同温同压下，阿伏加德罗定律的数学表达式为：

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{V_1}{V_2} \qquad (17.7)$$

例 4 在一定温度和压强下，1 体积的 X_2（g）跟 3 体积的 Y_2（g）化合生成 2 体积的化合物 A，求化合物 A 的化学式。

解：由阿伏加德罗定律可知，同温同压下气体的体积比等于分子个数比，可得上述反应的化学方程式为：$X_2+3Y_2 \longrightarrow 2A$。

又根据元素守恒可得 A 的化学式为 XY_3（或 Y_3X）。

答：化合物 A 的化学式为 XY_3（或 Y_3X）。

思考题 17g

1. 同温同压下，相同体积的下列气体中，质量最大的是_____。

A. 氯气　　B. 氢气　　C. 氧气　　D. 氮气

2. 同温同压下，相同物质的量的甲烷气体与一氧化碳气体的体积比是_____。

A. 3∶1　　B. 1∶1　　C. 1∶3　　D. 2∶3

3. 同温同压下，等质量的二氧化硫和二氧化碳相比，下列叙述正确的是_____。

A. 密度比为 16∶11　　B. 密度比为 11∶16

C. 体积比为 1∶1　　D. 体积比为 16∶11

17.4.3 关于气体摩尔体积的计算

气体的物质的量（n）、气体分子数（N）、阿伏加德罗常数（N_A）之间存在如下关系：

$$n=\frac{N}{N_A} \qquad (17.8)$$

气体的物质的量（n）、体积（V）和气体摩尔体积（V_m）之间存在如下关系：

$$n = \frac{V}{V_m} \qquad (17.9)$$

由式（17.8）与（17.9）可得：在同温同压条件下的定律叫阿伏加德罗定律。

$$\frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m} \qquad (17.10)$$

通过上述关系，可以计算气体的分子数、质量、物质的量以及体积。

● 标准状况下，根据气体摩尔体积求气体的质量或体积

例 5　3.5 g 氮气的物质的量是多少？在标准状况时，这些氮气的体积是多少升？

解：$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{3.5\ \text{g}}{28\ \text{g mol}^{-1}} = 0.125\ \text{mol}$

标准状况时的体积：$V_{N_2} = n_{N_2}V_m = 0.125\ \text{mol} \times 22.4\ \text{L mol}^{-1} = 2.8\ \text{L}$

答：3.5 g 氮气的物质的量是 0.125 mol。在标准状况时，这些氮气的体积是 2.8 L。

例 6　在标准状况时，0.56 L 氧气的质量是多少克？

解：$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m} = \frac{0.56\ \text{L}}{22.4\ \text{L mol}^{-1}} = 0.025\ \text{mol}$

$m_{O_2} = n_{O_2}M_{O_2} = 0.025\ \text{mol} \times 32\ \text{g mol}^{-1} = 0.8\ \text{g}$

答：在标准状况时，0.56 L 氧气的质量是 0.8 g。

● 标准状况下，由气体摩尔体积可以求相对分子质量或摩尔质量

例 7　在标准状况时，某气体的密度为 1.69 g L^{-1}，该气体的摩尔质量是多少？

解：该气体的摩尔质量

$M = \rho V_m = 1.69\ \text{g L}^{-1} \times 22.4\ \text{L mol}^{-1} = 37.9\ \text{g mol}^{-1}$

答：该气体的摩尔质量是 37.9 g mol^{-1}。

● 利用气体摩尔体积还可以进行相关化学方程式的计算

例 8 13.0 g 锌与足量的盐酸完全反应，在标准状况下可生成多少体积的氢气？

解：13.0 g 锌的物质的量为 0.200 mol。

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

1 mol　　22.4 L

0.200 mol　　V_{H_2}

$$V_{H_2} = \frac{0.200\ \text{mol} \times 22.4\ \text{L}}{1\ \text{mol}} = 4.48\ \text{L}$$

答：在标准状况下可生成 4.48 L 氢气。

资料链接

原子—分子学说

19 世纪初，道尔顿的原子论问世，他对定比定律、倍比定律的圆满解释，曾赢得科学界的广泛赞誉。但原子论却不能解释气体反应体积定律。

以氢气和氯气的反应为例，如果按道尔顿的观点，则氢气、氯气和氯化氢都是由原子构成的，可表示如下：

H	+	Cl	⟶	HCl
1 原子		1 原子		1 原子
1 体积		1 体积		1 体积

但根据实验的结果是：

氢气	+	氯气	⟶	氯化氢
1 体积		1 体积		2 体积

道尔顿的学说不能解释上述现象。

解决这个矛盾的是阿伏加德罗，他在 1811 年明确提出分子概念，指出气体分子可由几个原子组成，如氢气、氯气可能都是双原子分子。他还认为“**同温同压下，相同体积的气体所含的分子数目相等**”。

根据阿伏加德罗的观点，上述反应可表示为：

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

1 体积　　1 体积　　2 体积

阿伏加德罗假说使气体反应体积定律得到圆满的解释，它在原子—分子学说的形成过程中有着特殊的历史作用。这一假说后来被实验所证实，现在叫作**阿伏加德罗定律**。

思考题 17h

1. 在标准状况时，至少需要多少体积的氢气与足量的氧气反应才能生成 9.0 g 水？
2. 两个容积相同的容器，一个盛有一氧化氮气体，另一个盛有氨气和氧气，在同温同压下，两容器内的气体分子总数相同吗？
3. 同温同压下，相同体积的任何气体中含有的分子数相同。在一定温度和压强下，10 体积气体 A_2 跟 30 体积气体 B_2 化合生成 20 体积气体 C，求气体 C 的化学式。

17.5　理想气体及理想气体状态方程式

17.5.1　理想气体

波义耳定律和查理定律，都是在压强不太大、温度不太低条件下总结出来的。当压强很大、温度很低时，由上述气体定律得出的结果就与实际测量的结果有很大的差别。例如，一定质量的氦气，当压强为 1×10^5 Pa 时，体积为 1 m^3；当压强增大到 500×10^5 Pa 时，它的体积不是 $\frac{1}{500}$ m^3，而是 $\frac{1.36}{500}$ m^3；当压强为 $1\,000\times10^5$ Pa 时，体积变为 $\frac{2.068\,5}{1\,000}$ m^3。由此可见，压强越大，与上述定律的偏差越大。为了研究的方便，我们设想一种严格遵循上述定律的气体，这样的气体叫作**理想气体**（ideal gas）。

理想气体具有以下两个特征：

①气体分子间的平均距离很大，分子间作用力（互相吸引或排斥）很小，可以忽略不计。

②气体分子的体积很小（跟气体分子间的距离相比或与气体所占的体积相比），可以把它当作没有体积的质点。

当然，理想气体是不存在的，它只是实际气体在一定程度上的近似。有许多实际气体，特别是那些不易液化的气体，如氢气、氧气、空气等，在通常的温度和压强下，它们的性质近似于理想气体的性质，可以把它们看成理想气体。这样处理的结果误差很小，处理起来就简便多了。

为了科学研究的方便，科学家往往把一些复杂的问题简单化、理想化，以至产生一套理论。当实际情况跟理想理论有出入时，再找出理想理论的极限性或找出适当的方法修正理想理论。这是一种重要的科学研究方法。

17.5.2 一定质量的理想气体状态方程式

对一定质量的理想气体来说，波义耳定律只说明了温度不变时压强与体积的关系，查理定律只说明了压强不变时体积与温度的关系。可是，在自然界和科研、生产中，描述气体状态的三个物理量——压强、温度和体积，往往是同时发生变化的。

问题解决

试从波义耳定律和查理定律出发，推导出一定质量的理想气体的压强、体积和温度这三者之间的关系。

设有一定质量的理想气体，它的压强、体积和热力学温度在开始时分别为 p_1、V_1、T_1，到终了时分别为 p_2、V_2、T_2。气体从初始状态到终了状态，可以经过各种不同的变化过程，我们设想这个变化过程分两个阶段进行，如图 17-30 所示。

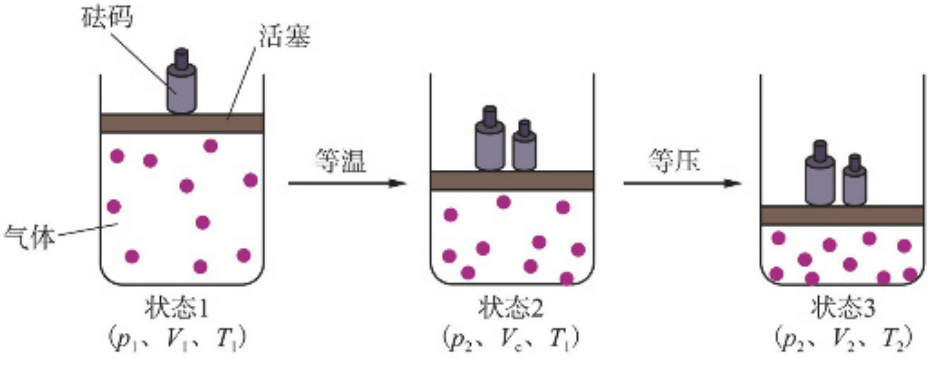


图 17-30 一定质量的气体在不同状态时，压强（p）、体积（V）和温度（T）的变化（砝码表示气体产生的压强）

在第一个阶段，气体先经过一个等温过程，温度 T_1 保持不变，压强从 p_1 变成 p_2，体积从 V_1 变成 V_c（从状态 1 到状态 2）。在第二个阶段，再经过一个等压过程，压强 p_2 保持不变，温度从 T_1 变成 T_2，体积从 V_c 变成 V_2（从状态 2 到状态 3）。

在第一个变化过程中，根据波义耳定律：

$$p_1V_1 = p_2V_c$$

即

$$V_c = \frac{p_1V_1}{p_2} \tag{17.11}$$

在第二个变化过程中，根据查理定律：

$$\frac{V_c}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \tag{17.12}$$

把式（17.11）代入式（17.12），整理后可得出：

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \tag{17.13}$$

式（17.13）说明，一定质量的理想气体，从初始状态（p_1、V_1、T_1）到终了状态（p_2、V_2、T_2），压强和体积的乘积与热力学温度的比值是不变的。

即

$$\frac{pV}{T} = k \tag{17.14}$$

这就是一定质量的理想气体的状态方程式。

交流分享

理想气体状态方程式实际上包含了波义耳定律和查理定律。你能否由理想气体状态方程式推导出波义耳定律和查理定律的数学公式？

_____

_____

_____

如果温度保持不变，就得到 $pV = k$，这就是波义耳定律。如果压强保持不变，就得到 $\frac{V}{T} = k$，这就是查理定律。如果体积保持不变，还可以得到 $\frac{p}{T} = k$ 的结论，即体积不变时，一定质量气体的压强跟热力学温度成正比。

17.5.3 任意质量的理想气体状态方程式

一定质量的理想气体的状态方程式为 $\frac{pV}{T}=k$。那么，任意质量的理想气体状态方程式又该如何表示？接下来我们着重解决这一问题。

在学习任意质量的理想气体状态方程式之前，我们首先一起来了解一下气体常数 R。

在标准状况时，即 $p^{\circ}=1.013\ 25\times10^{5}$ Pa，$T^{\circ}=273$ K，1 mol 任何气体的体积 V° 都约为 22.4 L 或 22.4×10^{-3} m^3。由此，我们可以求得一个适用于 1 mol 任何气体的恒量，用 R 表示，即：

$$R=\frac{p^{\circ}V^{\circ}}{T^{\circ}}=\frac{1.013\ 25\times10^{5}\ \mathrm{Pa}\times22.4\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}}{273\ \mathrm{K}}$$
$$=8.314\ \mathrm{Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$
$$=8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$

R 称为**气体常数**（gas constant）。

对于 1 mol 的理想气体，因为 $\frac{pV}{T}=\frac{p^{\circ}V^{\circ}}{T^{\circ}}=R$，

所以 $pV=RT$。

这就是 1 mol 理想气体的状态方程式。既然 1 mol 理想气体在标准状况下占有的体积为 V°，那么对于 n mol 理想气体来说，在标准状况下占有的体积为 nV°。所以可得：

$$pV=nRT \qquad (17.15)$$

设有质量为 m g 的某种理想气体，它的摩尔质量为 M g mol^{-1}，该气体的物质的量 $n=\frac{m}{M}$ mol，代入公式 $pV=nRT$，可得：

$$pV=\frac{m}{M}RT \qquad (17.16)$$

这就是任意质量的**理想气体状态方程式**（ideal gas equation）。只要温度不太低、压强不太大，这个方程式对一般气体都适用。

例 9 在标准状况时，25.0 g 氧气的体积是多少升？

解法一：25.0 g 氧气在标准状况时的体积为：

$$V_{O_2}=n_{O_2}V_m=\frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}\times V_m=\frac{25.0\ \mathrm{g}}{32\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}\times22.4\ \mathrm{L\ mol^{-1}}=17.5\ \mathrm{L}$$

解法二：根据理想气体状态方程式 $pV=\frac{m}{M}RT$，可得：

$$V = \frac{mRT}{Mp}$$
$$= \frac{25.0\ \text{g} \times 8.314\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{32\ \text{g mol}^{-1} \times 1.01 \times 10^5\ \text{Pa}}$$
$$= 17.5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$$
$$= 17.5\ \text{L}$$

答：在标准状况时，25.0 g 氧气的体积是17.5 L。

有关标准状况下气体的计算，由上述两种方法都可以解决，而且比较方便。但是，在实验室和实际的工业生产中，气体往往不属于标准状况下的理想气体，这就必须用到理想气体状态方程式了。

问题解决

在标准状况时，4.0 g 氢气的体积是多少升？（请用两种方法计算）

思考题 17i

1. 下列说法正确的是_____。
   A. 波义耳定律对任何压强都适用
   B. 查理定律对任意温度都适用
   C. 常温常压下的各种气体，都可以当作理想气体
   D. 一定质量的气体，在压强不变的情况下，其体积跟温度成正比
2. 对于理想气体状态方程式 $\frac{pV}{T}$ = 恒量，下列叙述正确的是_____。
   A. 质量相同的不同气体，恒量一定相同
   B. 质量不同的不同气体，恒量一定不同
   C. 物质的量相同的任何气体，恒量一定相等
   D. 标准状况下的气体，恒量一定相同

17.5.4 关于理想气体状态方程式的计算

标准状况是一个人为设定的特定状况，不具有普遍性。科学研究和工农业生产，往往是在常温常压或实验需要的特殊条件下进行的。因此，关于理想气体状态方程式的计算就有非常重要而现实的意义了。理想气体状态方程式在实验室和工农业生产中有许多用途，现举几个实例加以说明。

感知生活

潜过水的同学一定会发现，从水底下冒出的气泡上升到一定高度时，气泡就会破裂（图 17-31）。你知道其中的道理吗？

图 17-31　水底下往上冒的气泡

例 10　某工厂氢气储罐的体积为 $1.00\times10^3\ \mathrm{m^3}$，允许压强为 $5.00\times10^6\ \mathrm{Pa}$。设氢气为理想气体，在温度为 25 ℃时，该储气罐最多可储存多少千克氢气？

解：根据题目所给条件，可知：

$p = 5.00\times10^6\ \mathrm{Pa}$　　$T = (273+25)\ \mathrm{K} = 298\ \mathrm{K}$

$V = 1.00\times10^3\ \mathrm{m^3}$　　$M = 2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

由理想气体状态方程式：$pV = \frac{m}{M}RT$

$$m = \frac{MpV}{RT} = \frac{2\ \mathrm{g\ mol^{-1}} \times 5.00\times10^6\ \mathrm{Pa} \times 1.00\times10^3\ \mathrm{m^3}}{8.314\ \mathrm{Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}$$

$$= 4.04\times10^6\ \mathrm{g}$$

$$= 4.04\times10^3\ \mathrm{kg}$$

答：25 ℃时，该储气罐最多可储存 4.04×10^3 kg 氢气。

例 11　体积为30 L的钢瓶内装有氢气，假定在气焊过程中，钢瓶温度保持27 ℃不变，当钢瓶内的压强由 4.9×10^6 Pa 降为 9.8×10^5 Pa 时，共用去多少氢气？

分析：根据理想气体状态方程式，先计算钢瓶内原有氢气的质量 m_1，再计算气体状态改变后钢瓶内剩余氢气的质量 m_2，两者之差就是用去氢气的质量。在本题中，气体初始状态和最终状态的体积 V 和温度 T 保持不变，压强由 p_1 变到 p_2，质量由 m_1 变到 m_2。

解：根据题意可知：

$p_1 = 4.9\times10^6\ \mathrm{Pa}$

$p_2 = 9.8\times10^5\ \mathrm{Pa}$

$V_1 = V_2 = V = 30\ \mathrm{L} = 0.03\ \mathrm{m}^3$

$T_1 = T_2 = T = (273+27)\ \mathrm{K} = 300\ \mathrm{K}$

$M = 2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

由理想气体状态方程式可知：

由 $p_1V = \dfrac{m_1}{M}RT$，得到 $m_1 = \dfrac{p_1VM}{RT}$

由 $p_2V = \dfrac{m_2}{M}RT$，得到 $m_2 = \dfrac{p_2VM}{RT}$

所以，用去氢气的质量为：

$$m_1 - m_2 = \frac{VM}{RT}(p_1 - p_2)$$

$$= \frac{0.03\ \mathrm{m^3}\times 2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}}\times 300\ \mathrm{K}}(4.9\times10^6\ \mathrm{Pa} - 9.8\times10^5\ \mathrm{Pa})$$

$$= 94.3\ \mathrm{g}$$

答：共用去 94.3 g 氢气。

例 12 在温度为87℃、压强为720 mm Hg时，400 mL某有机物蒸气的质量为0.744 g，求该有机物的相对分子质量。（1.01×10^5 Pa＝760 mm Hg）

解：根据题意可知：

$$p = 1.01\times10^5\ \text{Pa}\times\frac{720\ \text{mm Hg}}{760\ \text{mm Hg}} = 9.57\times10^4\ \text{Pa}$$

$$T = (273+87)\ \text{K} = 360\ \text{K}$$

$$V = 400\ \text{mL} = 0.4\ \text{L} = 4\times10^{-4}\ \text{m}^3$$

由理想气体状态方程式：

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

$$= \frac{0.744\ \text{g}\times8.314\ \text{Pa m}^3\text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\times360\ \text{K}}{9.57\times10^4\ \text{Pa}\times4\times10^{-4}\ \text{m}^3}$$

$$= 58.2\ \text{g mol}^{-1}$$

因为物质的摩尔质量在数值上等于该物质的相对分子质量，所以该有机物的相对分子质量为58.2。

答：该有机物的相对分子质量为58.2。

问题解决

1. 在温度为65℃时，某5.4 L的钢瓶中盛有57.6 g氧气，试计算钢瓶内的压强。
2. 当体积为2.1 mL的气泡从8℃、6.4×10^5 Pa的湖底上升至25℃、1.01×10^5 Pa的湖面时，气泡的体积是多少？
3. 将一气槽在0℃、16.16×10^5 Pa下充满1 000 g氮气，然后将气槽加热至50℃，打开阀门，若外界压强为1.01×10^5 Pa，温度保持50℃，则溢出的氮气质量为多少克？
4. 盛有氧气的钢瓶，在17℃时，瓶上压强计的示数为9.3×10^6 Pa。当把钢瓶搬至温度为－13℃的工地时，瓶上压强计的示数为8.15×10^6 Pa。试判断钢瓶是否漏气。

17.6　道尔顿分压定律

感知生活

图 17-32　充满氯气的烧瓶

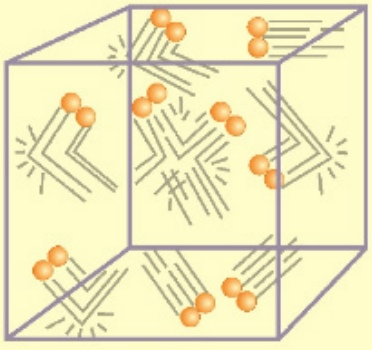


图 17-33　气体分子撞击容器内壁

把一种气体充入一个密闭容器内，由于扩散，气体会均匀地分布在整个容器中，对容器产生压强。

在实际的科学研究和工业生产中，所遇到的气体大多为混合气体。例如，空气是氮气、氧气、二氧化碳、稀有气体等几种气体的混合气体；合成氨的原料是氢气、氮气的混合气体。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应，则在高温低压下可以看作是理想气体混合物。

在混合气体中，每一种组分气体总是均匀地充满整个容器，对容器产生压强，并且不受其它组分气体的影响，如同它单独存在于容器中一样。

交流分享

1. 0℃时，将 1 mol 氧气充入一个体积为 22.4 L 的容器里，则容器内的压强为多少？若充入的是 1 mol 氮气呢？若充入的是 1 mol 氮气和 1 mol 氧气的混合气体，此时容器内的压强又是多少？（已知标准状况下氮气与氧气不反应）

2. 根据上述数据，试找出混合气体的总压强与各气体压强之间的关系。

像氮气和氧气这样不发生化学反应的气体混合所产生的压强叫作**总压强**（p_T），其中氮气（或氧气）单独占有该容器时所产生的压强叫作**分压强**（p_i）。1801 年，道尔顿从大量的实验中总结出：**在温度和体积不变时，混合气体的总压强等于各组分气体分压强之和**。这条规律叫作**道尔顿分压定律**（Dalton' s law of partial pressures）。图 17-34 是分压定律的示意图。

在图 17-34 中，混合气体由 A、B 两种气体组成，则分压定律可以表示为：

$$p_T = p_A + p_B \qquad (17.17)$$

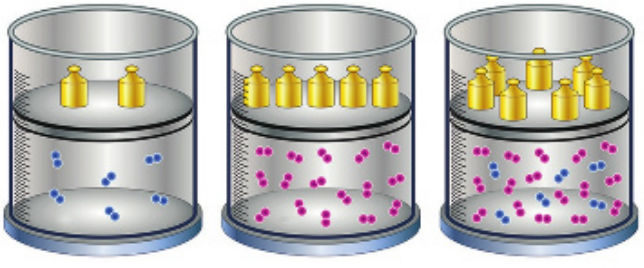


图 17-34　气体分压定律示意图

a、b、c 为三个容积相等的容器。a、b 中的砝码表示 A、B 两种气体单独存在时所产生的压强，c 中的砝码表示 A、B 气体混合时所产生的总压强。

设温度为 T，体积为 V，混合气体及各组分气体都是理想气体，则：

$$p_T V = n_T RT \qquad (17.18)$$

因为

$$n_T = n_A + n_B \qquad (17.19)$$

$$p_A V = n_A RT \qquad (17.20)$$

$$p_B V = n_B RT \qquad (17.21)$$

将式（17.20）、式（17.21）分别除以式（17.18），可得：

$$\frac{p_A}{p_T} = \frac{n_A}{n_T} \text{ 或 } p_A = p_T \times \frac{n_A}{n_T}$$

$$\frac{p_B}{p_T} = \frac{n_B}{n_T} \text{ 或 } p_B = p_T \times \frac{n_B}{n_T}$$

以上式子也可以写成：

$$\frac{p_i}{p_T} = \frac{n_i}{n_T} \text{ 或 } p_i = p_T \times \frac{n_i}{n_T} \qquad (17.22)$$

式中 $\frac{n_i}{n_T}$ 表示气体 i 的物质的量与全部气体的总物质的量之比，叫作气体 i 的**摩尔分数**（mole fraction），符号为 x_i。混合气体中，各组分的摩尔分数之和为 1，即：

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= \frac{n_A}{n_T} + \frac{n_B}{n_T} = \frac{n_A + n_B}{n_T} \\ &= \frac{n_T}{n_T} \\ &= 1 \qquad (17.23) \end{aligned}$$

例 13　在 27℃时，体积为10 L 的容器内含有14 g 氮气和 3 g 氢气，假定气体均为理想气体，试计算：

（1）氮气和氢气的摩尔分数。

（2）混合气体的总压强。

（3）氮气和氢气的分压强。

解：（1）氮气和氢气的物质的量为：

$$n_{N_2} = \frac{14\ \text{g}}{28\ \text{g mol}^{-1}} = 0.5\ \text{mol} \quad n_{H_2} = \frac{3\ \text{g}}{2\ \text{g mol}^{-1}} = 1.5\ \text{mol}$$

$$n_T = n_{N_2} + n_{H_2} = 0.5\ \text{mol} + 1.5\ \text{mol} = 2\ \text{mol}$$

$$\frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0.5\ \text{mol}}{2\ \text{mol}} = 0.25 \quad \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{1.5\ \text{mol}}{2\ \text{mol}} = 0.75$$

（2）混合气体的总压强为：

$$p_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times (273+27)\ \text{K}}{10 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}$$

$$= 4.99 \times 10^5\ \text{Pa}$$

（3） 氮气和氢气的分压强为：

$$p_{N_2}=p_T\times\frac{n_{N_2}}{n_T}=4.99\times10^5\ \text{Pa}\times0.25=1.25\times10^5\ \text{Pa}$$

$$p_{H_2}=p_T\times\frac{n_{H_2}}{n_T}=4.99\times10^5\ \text{Pa}\times0.75=3.74\times10^5\ \text{Pa}$$

答：（1）氮气的摩尔分数为 0.25，氢气的摩尔分数为 0.75。

（2）混合气体的总压强为4.99×10^5 Pa。

（3）氮气和氢气的分压强分别为 1.25×10^5 Pa 和 3.74×10^5 Pa。

问题解决

在一定温度下，某容器中含有相同质量的氢气、氧气、氮气及氦气的混合气体，混合气体中各气体的分压强由大到小的顺序是什么？

与分压强的概念相类似，**分体积**就是混合气体中某一组分单独占有的体积，用 V_i 表示。

假设理想气体 A、B、C 组成混合气体，混合气体的总压强为 p_T，温度为 T，体积为 V_T。又假设 n_A mol 的 A 单独处于 p_T 压强时（温度为 T），其体积为 V_A，V_A 就是 A 在混合气体中的分体积。气体 B 和 C 的分体积分别为 V_B、V_C，则**总体积** V_T 等于分体积 V_A、V_B 和 V_C 之和，这就是**分体积定律**（law of partial volume），其定义为：**当总压强和温度不变时，混合气体的总体积等于组成该混合气体的各种气体的分体积之和。**即：

$$V_T=V_A+V_B+V_C$$

设温度为 T，压强为 p，混合气体及各组分气体 A、B、C 都是理想气体，则利用理想气体状态方程式可推导出：

$$p_i=p_T\times\frac{V_i}{V_T}\qquad(17.24)$$

$$V_i=V_T\times\frac{p_i}{p_T}\qquad(17.25)$$

问题解决

试利用理想气体状态方程式推导出：

$$V_i=\frac{n_i}{n_T}\times V_T\qquad(17.26)$$

例 14　在1.01×10^5 Pa 和 20℃时，用排水集气法收集氢气 28.4 mL，已知在 20℃时水的饱和蒸气压为 2.33×10^3 Pa。除去水蒸气后，干燥氢气的体积是多少？

解：根据题意，收集到的 28.4 mL 气体是水蒸气和氢气的混合气体，即：

$V_T = 28.4\ \text{mL}$

$p_{H_2} = p_T - p_{H_2O} = 1.01\times10^5\ \text{Pa} - 2.33\times10^3\ \text{Pa} = 98.67\times10^3\ \text{Pa}$

干燥氢气的体积就是氢气的分体积：

$$V_{H_2} = V_T \times \frac{p_{H_2}}{p_T} = 28.4\ \text{mL} \times \frac{98.67\times10^3\ \text{Pa}}{1.01\times10^5\ \text{Pa}} = 27.7\ \text{mL}$$

答：干燥氢气的体积为 27.7 mL。

资料链接

道尔顿简介

道尔顿（J. Dalton，1766—1844），英国化学家、物理学家，近代原子理论的提出者。近代原子理论的创立，有力地推动了化学科学的发展。道尔顿患有色盲症，也是最早发现色盲症并对其进行研究的科学家。后人为了纪念他，又把色盲症叫作道尔顿症。道尔顿幼年时家贫，无钱上学，又是一个色盲症患者，但他以惊人的毅力自学成才，成为近代化学之父，为科学事业的发展做出了巨大的贡献。他的这种精神值得我们学习。

图 17-35　道尔顿

思考题 17j

1. 某混合气体含有 4.5 mol Ne、1 mol Ar 和 2.5 mol Xe，总压强在 t ℃时为 2×10^5 Pa，试计算 t ℃时各气体的分压强。
2. 20℃时，在一个 1.00 L 的容器中含有 1.00 g 空气，其中约有 0.76 g N_2 和 0.24 g O_2。试计算 N_2 和 O_2 的分压强及混合气体的总压强。
3. 在 1.01×10^5 Pa、24℃时，在水面上收集到 128 mL 氧气。试计算收集到的氧气的质量。（已知 24℃时水的饱和蒸气压是 2.99×10^3 Pa）

17.7 气体分子运动论

到目前为止，我们讨论了物质在气态时表现出的一些基本性质和几个关于气体的基本定律。现在，我们来研究为什么气体在一定条件下会遵循这些定律，而在另外一些情况下又会出现偏差。**气体分子运动论**（kinetic molecular theory of gases）把气体看成是由做无规则运动的分子组成的，这个理论可以较完善地解释这些定律。

17.7.1 气体分子运动论的基本假设

气体分子运动论有以下假设：

①气体是由分子组成的。由于分子很小，气体分子的体积跟整个气体的体积相比较，是可以忽略不计的，因此气体分子可当作是没有体积的质点。

②气体分子做快速而不规则的运动。

③把气体分子看作是完全的弹性体，当气体分子之间碰撞或气体分子与器壁碰撞时是完全弹性的，也就是说没有能量损失。

④大量分子向各个不同方向不停运动时，气体分子与器壁进行频繁的、有弹性的碰撞。器壁单位面积所承受的碰撞作用力就叫作气体的压强。

⑤气体分子之间的作用力很小，可以忽略不计。

17.7.2　气体分子运动论对气体行为的解释

● 波义耳定律

气体对容器内壁的压强是由于快速运动的气体分子对器壁的碰撞造成的。压强与单位时间内撞击器壁的分子数目成正比。将一定质量的气体体积缩小一半，单位体积内的分子数目增大到原来的2倍。于是，单位时间内在相同的容器表面上的碰撞次数也将加倍，因此造成压强增大到原来的 2 倍。这些结果与波义耳定律的体积和压强的关系是一致的。

● 查理定律

一定质量的气体温度升高时，要保持压强不变，只有让气体的体积增大才行。这时，一方面由于温度升高，分子的平均速率增大，以致每次碰撞给器壁的冲量增加，同时单位时间内对单位面积器壁的碰撞次数增多，使压强有增大的倾向；另一方面，由于体积增大，单位体积内的分子数目减少，以致单位时间内分子对单位面积器壁的碰撞次数减少，使压强有减小的倾向。当体积增大到一定程度时，这两种倾向抵消，所以压强保持不变。

● 格雷姆扩散定律

气体分子的快速运动和分子之间的自由空间很大，这个事实可以解释扩散现象。在相同温度下，不同气体的分子具有相同的平均动能。这表明质量小的分子比质量大的分子有更高的速率。

● 道尔顿分压定律

在气体混合物中，一种组成分子在其它种分子存在下碰撞容器壁的频率和没有其它分子存在时是一样的。因此，气体混合物的总压强是各种气体的分压强之和。

17.8　真实气体

前面我们多次提到，只有当压强较小、温度较高时，几个气体基本定律才适用。也就是说，只有在这种条件下，真实气体（real gas）才接近理想气体。实际上，在任何温度及压强下，真实气体都不能完全遵循气体的基本定律。

真实气体的行为和理想气体状态方程式之间的差异，是由下面两个因素造成的。

①尽管分子的体积很小，但分子本身确实占有空间。

②尽管分子间作用力很小，但分子之间确实存在着分子间作用力。

人们给理想气体状态方程式做了多种形式的修正，提出了很多种真实气体状态方程式。这里只介绍一个较为著名的范德华方程式（van der Waals equation）：

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (17.27)$$

这个方程式适用于 1 mol 的真实气体，式中 a、b 为与气体种类有关的特性常数，分别修正了分子间作用力和分子体积对气体行为的影响；p、V、T 分别表示压强、体积、热力学温度；R 为气体常数。

范德华方程式在中压范围内能较好地描述真实气体的 p、V、T 的关系，但在高压条件下仍会出现较大的偏差。因此，人们还发展了许多其它的具有较多修正项的方程式。

17.9 相的变化

感知生活

我们所处的环境中有着丰富多彩的物质，食盐、沙子、冰等属于固态物质，酒、水银、水等为液态物质，汽车尾气、煤气、水蒸气等为气态物质。

食盐

酒

汽车尾气

图 17-36　丰富多彩的物质

物质有固、液、气三态。在常温常压下，在已知的 100 多种元素中，有 11 种单质为气体，有 2 种单质为液体，其余的为固体。在通常情况下，大多数化合物也是固体或液体。

图 17-37　冰与水共存，冰是固相，水是液相

在图 17-37 中，标准状况（压强为 1.01×10^5 Pa，温度为 0℃）下，水与冰共存于杯子中，尽管水与冰的化学组成相同，但物理性质不同，水和冰各自为性质完全相同的均匀部分，即：水是一个相，是液相；冰是另一个相，是固相。

水在不同的条件（温度、压强）下有着不同的相：冰为固相，水为液相，水蒸气为气相，三相之间可以相互转化，这种变化叫作**相变**（phase change）（图 17-38）。

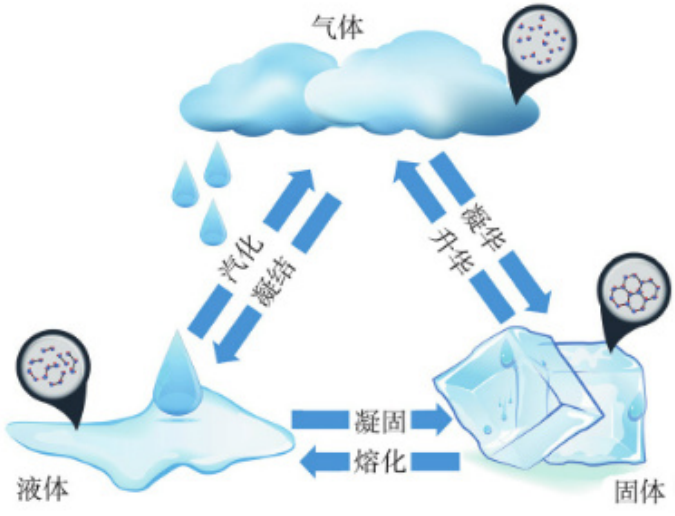


图 17-38　相变

17.9.1 液相—气相间的变化

感知生活

1. 图 17-39 和图 17-40 所示的现象中，“小水珠”和“白气”是从哪里来的？

_____

2. 在夏天，洒水车洒水（图 17-41）为什么能给路面降温？

_____

3. 在大热天，狗常常会伸出长长的舌头（图 17-42），这是为什么？

_____

图 17-39　冬天玻璃窗上常出现小水珠

图 17-40　冬天在户外说话时常哈出“白气”

图 17-41　夏天洒水车洒水

图 17-42　大热天的狗

液相转化为气相的过程称为**汽化**（vaporization）。

当液体汽化变成气体时，分子间的距离增大，此时需要克服分子间的作用力，所以当液体达到一定温度后，若外界继续提供热量，额外的能量将被用来克服分子间的作用力。这部分热量叫作**汽化热**。例如，在压强为 1.01×10^5 Pa、温度为 100℃时，1 mol 水转化为水蒸气需要吸收 40.7 kJ 的热量。1 mol 液体在压强、温度不变的情况下完全汽化时吸收的热量，称为该液体的**摩尔汽化热**（molar heat of vaporization）。

资料链接

表17–9　常见物质的摩尔汽化热（1.01×10^5 Pa）

物质	摩尔汽化热/kJ mol^{-1}	物质	摩尔汽化热/kJ mol^{-1}
氢	0.452	氧	3.408
水银	59.348	铅	177.778
银	252.288	铜	302.72

与汽化过程相反，气体由气相转化为液相的过程称为**凝结**（condensation）。

交流分享

气体在凝结的过程中热量是如何变化的？水蒸气的摩尔凝结热是多少？

_____

由于在气相时，分子的平均动能高，因此当分子从气相凝结为液相时，释放出热量。我们将 1 mol 气体在压强、温度不变的情况下完全凝结时释放出来的热量，称为该气体的**摩尔凝结热**（molar heat of condensation）。一种物质的摩尔凝结热等于它的摩尔汽化热。一般规定，放出热量为负数，吸收热量为正数。因此，在压强为 1.01×10^5 Pa、温度为 100℃时，水的摩尔汽化热为＋ 40.7 kJ mol^{-1}，而水蒸气的摩尔凝结热为－ 40.7 kJ mol^{-1}。

思考题 17k

1. 在压强为1.01×10^5 Pa、温度为373 K时，1 g 水完全汽化需要吸收多少热量？
2. 请你再列举一些生活中的“凝结”与“汽化”现象。

17.9.2 蒸发和沸腾

交流分享

图 17-43 放在敞口容器中的水

图 17-44 把水放在锅里加热

以上现象均为汽化，你认为它们有何不同？

_____

_____

第一种现象是在水的表面进行，且比较缓和，我们将这样的汽化现象称为**蒸发**(evaporation)。生活中还有很多这样的例子。例如，倒在盘子里的酒精，一会儿就干了；洗过的衣服，放在阳光下很容易晒干。

我们知道，液体里的分子在不停地做无规则运动，而且各个分子运动的速率和动能是不同的。在液体表面，总有一些动能较大的分子能够克服其它分子的引力，飞出液面成为气态分子，这就是蒸发。因此，蒸发在任何温度下都能发生。

第二种现象，水中有大量气泡产生，气泡升到水面就破裂开来，释放出里面的水蒸气，这时我们就说水**沸腾**（boiling）了。由此可见，沸腾是一种液体的内部和表面同时进行的较为剧烈的汽化现象。

水沸腾时，对它继续加热，水的温度却不再升高，而是有更多的水变成了水蒸气。液体在一定压强下沸腾的温度叫**沸点**（boiling point）。不同液体的沸点不同，表 17-10 列出了一些物质在压强为 1.01×10^5 Pa 时的沸点。

表17-10　一些物质在压强为 1.01×10^5 Pa 时的沸点

物质	沸点/℃	物质	沸点/℃
液态钨	5 927	乙醚	35
液态铁	2 750	液氨	−33
水银	357	液氢	−253
水	100	液氦	−269
酒精	78	—	—

问题解决

请与同学交流、讨论，解释以下问题：

（1）游泳后，刚从水中出来时感觉特别冷。

（2）在室内，将一支温度计从酒精中拿出，示数会先下降再升高。

（3）夏天，小明运动后想喝一杯温水，但家里只有刚烧开的热水，试用已有的知识或经验帮他解决问题。

思考题 171

为什么被 100℃的水蒸气烫伤比被 100℃的水烫伤程度更严重？

17.9.3 蒸气压

交流分享

在一个带刻度的小烧杯里倒入水，用大烧杯罩好，放置 1 ～ 2 天后，可以观察到小烧杯中的水面降低了；又过了 1 ～ 2 天后，小烧杯中的水面更低了；直到过了很久以后，水面不再变化。这是为什么呢？

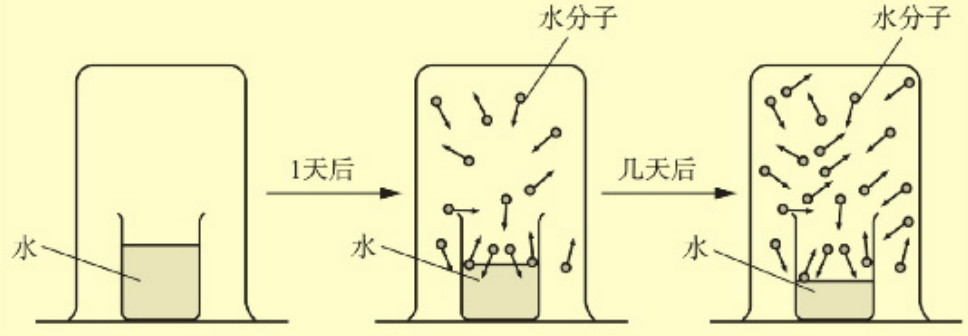


图 17-45　水的蒸发示意图

在密闭的容器中，随着水的不断蒸发，液面上水蒸气分子的密度不断增大，回到水中的分子数目也逐渐增多。最后，当水蒸气分子的密度达到一定程度时，在单位时间内回到水中的分子数目等于从水中飞出去的分子数目。这时，水蒸气分子的密度不再增加，水也不再减少，液相和气相达到了平衡，这种平衡是动态平衡。此时的蒸气压强叫**饱和蒸气压**（saturated vapour pressure）。

观察思考

表17-11　水在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	饱和蒸气压/10^3Pa	温度/℃	饱和蒸气压/10^3Pa
0	0.61	100	101.32
25	3.17	125	232.01
50	12.34	150	475.72
75	38.56	175	891.80

1. 根据表 17-11 的数据，以温度为横坐标，水的饱和蒸气压为纵坐标，绘制饱和蒸气压与温度的关系图象。

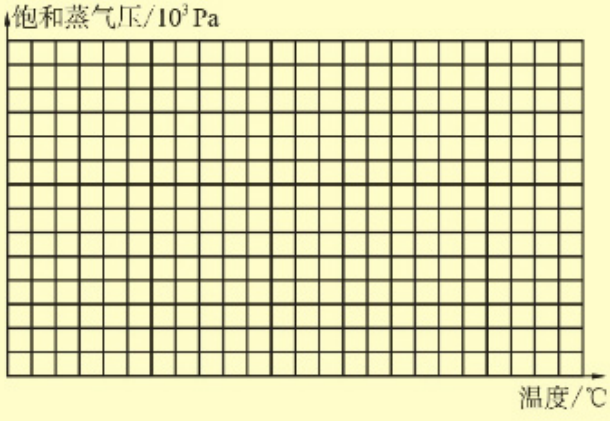


图 17-46　水的饱和蒸气压与温度的关系

2. 根据上述水在不同温度下的饱和蒸气压数据及其饱和蒸气压与温度的关系图象，说说水的饱和蒸气压与温度的关系，并试着从汽化程度、分子热运动的角度分析原因。

同一种物质的饱和蒸气压随温度的升高而增大。这是由于：一方面，当温度升高时，更多的液体汽化成气体，饱和蒸气的密度增大，因此压强增大；另一方面，当温度升高时，气体分子热运动的平均速率增大，也使得压强增大。

活动探究 3

活动 5 在两个大小、形状相同的小烧杯里分别倒入等体积的水和酒精，用大烧杯罩好（图 17-47），放置 1～2 天后，观察实验现象，并将实验现象和结论填入表 17-12。

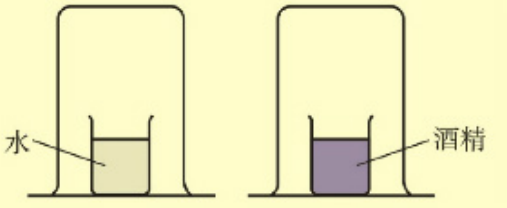


图 17-47　水和酒精的蒸发实验

表17-12　水和酒精的蒸发实验

你的预测	
实验现象	
实验结论	

实验表明，水和酒精的饱和蒸气压不同，在相同温度下，酒精的饱和蒸气压大于水的饱和蒸气压。

图 17-48 表示了几种物质的蒸气压与温度的关系。在 1.01×10^5 Pa 时，乙醚、酒精与水的沸点分别是 34.6℃、78.3℃、100℃。

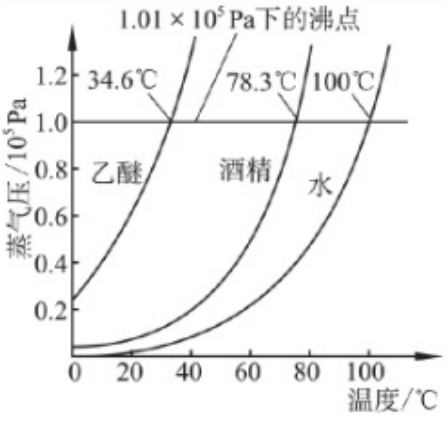


图 17-48　几种物质的蒸气压与温度的关系

思考题 17m

1. 在平地煮水，水在 100℃ 时沸腾；而在高山上煮水，不到 100℃ 时水就沸腾了。为什么？
2. 为什么食物在高压锅里更容易煮熟？将你的想法与同学交流。

17.9.4　固相—液相间的变化

感知生活

固态的冰在一定的条件下会融化成水，这是常见的由固相转化为液相的过程。在炎热的夏天，人们喜欢在饮料里加些冰块，你知道这些冰块有什么作用？为什么会有该作用？

图 17-49　冰融化成水

像上述冰转化为水的过程，我们称之为**熔化**（fusion）。1 mol 固体在压强、温度不变的情况下完全熔化时吸收的热量，称为该固体的**摩尔熔化热**（molar heat of fusion）。例如，在压强为 1.01×10^5 Pa、温度为 0℃时，1 mol 冰转化为水需要吸收 6.004 kJ 的热量，则冰在该条件下的摩尔熔化热为 $+6.004\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$。

与之相反，在一定条件下，水也会结成冰，这个过程称为**凝固**（solidification）。1 mol 液体在压强、温度不变的情况下完全凝固释放的热量，称为该液体的**摩尔凝固热**（molar heat of solidification）。一种物质的摩尔凝固热在数值上等于它的摩尔熔化热。

交流分享

在压强为 1.01×10^5 Pa、温度为 0℃时，20 g 水结冰时的热量变化是多少？

资料链接

固相—气相间的变化

在日常生活中，我们经常会遇到如下情况：衣橱中的樟脑丸一段时间后变小了，甚至消失了；冬天，结冰的衣服逐渐变干……上述固体在一定条件下直接变成了气体，称之为**升华**（sublimation）。同样，1 mol 固体在压强、温度不变的情况下完全升华变成气体吸收的热量，称为该固体的**摩尔升华热**（molar heat of sublimation）。反之，气体在一定条件下直接变成固体的过程称为**凝华**（deposition）。1 mol 气体在压强、温度不变的情况下完全凝华变成固体释放的热量，称为该气体的**摩尔凝华热**（molar heat of deposition）。

气体液化

把气体变成液体的过程叫作气体的**液化**（liquefaction）。19 世纪上半叶，英国科学家法拉第（M. Faraday，1791—1867）利用同时增大压强和降低温度的方法，把氯气、氨气、二氧化硫等气体变成了液体。跟法拉第同时代的科学家们，用同样的方法液化了许多种气体，但是对于氧气、氮气、氢气、一氧化碳、一氧化氮和甲烷等气体，即使把压强增大到大气压强的 3 000 倍，温度降低到 −110℃，也不能使它们液化。在当时，这些气体被称为“永久气体”。

这个问题引起了俄国化学家门捷列夫（D. I. Mendeleev，1834—1907）、英国物理学家安德鲁斯（T. Andrews，1813—1885）和其它科学家的注意，他们分别对此进行了研究，终于在 19 世纪 70 年代找到了答案。原来，每种物质都有一个特有的温度，在这个温度以上时，无论怎样增大压强，气态物质也不会液化，这个温度叫作临界温度（critical temperature）。在临界温度时使气体液化所需的压强叫作临界压强（critical pressure）。在临界温度和临界压强下，物质呈一种特殊的状态，叫作临界状态（critical state）。

表 17-13 列出了几种物质的临界温度。从表中可以看出，各种物质的临界温度差别很大。氯气、氨气、二氧化碳等，由于临界温度较高，因此在室温下，

只要适当增大压强，就可以使它们液化。前面提到的氧气、氮气、氢气等气体，在 19 世纪之所以没能使它们液化，就是因为它们的临界温度很低，当时的低温条件达不到它们的临界温度。

表17-13　几种物质的临界温度

物质	临界温度/℃	物质	临界温度/℃
水	374	二氧化碳	31
酒精	243	氧气	−119
乙醚	194	氢气	−240
氯气	144	氦气	−268
氨气	132	氮气	−147

在人们认识到物质具有临界温度这一事实后，就努力提高低温技术，以便使那些当时尚不能液化的气体液化。19 世纪后半叶到 20 世纪初，人们做到了使所有气体都能变成液体。进一步的低温技术又使得所有液体都能变成固体。液态气体在工业技术和科学研究上获得了日益广泛的应用。

液　晶

某些有机化合物具有一种特殊的物质状态，叫作液晶（liquid crystal）。液晶一方面像液体，具有流动性；另一方面又像晶体，光学性质在不同的方向不同。液晶是介于液体和固体之间的过渡状态，其微观结构也介于固体和液体之间。

液晶是不稳定的，外界的微小变动都会影响液晶分子排列的变化，从而改变它的光学性质。有一种液晶，在外加电压的影响下，会由透明状态变成浑浊状态，不再透明。去掉电压时又恢复透明。利用这一性质可以制成显示元件。在两电极间将液晶涂成文字或数码，加上适当的电压，透明的液晶变成浑浊，文字或数码就显示出来了。这种显示元件广泛用于电子手表、电子计算器、微电脑、液晶显示屏及其它仪器中。

还有一种液晶，具有灵敏的温度效应，温度改变时能改变颜色。只要温度升高 1℃，液晶就会按红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的顺序改变颜色；降温时按相反的顺序改变颜色。液晶的这种性质，可以用来探测温度。例如，在医学

上可用来检查肿瘤。把含有液晶的薄膜敷在皮肤上，由于肿瘤部位的温度与周围正常组织不一样，液晶会显示不同的颜色。利用这种原理还制成了方便的体温卡。工业上也可以用这种方法检验电路中是否有短路点。

图 17-50　电子体温计

图 17-51　电子计算器

图 17-52　液晶显示屏

液晶早在 19 世纪 80 年代就已被发现，直到电子技术和其它一些技术迅速发展起来以后，近 30 多年来，人们对液晶的研究才有了重大的进展，使它获得了广泛的应用。

思考题 17n

1. 下列物质变化的实例，不属于液化的是_____。

   A. 秋天，室外花草上的露珠

   B. 冬天，从室外走进温暖的室内，眼镜片蒙上一层雾

   C. 夏天，打开冰箱的门会看到冒“白气”

   D. 春天，高山上的积雪开始融化

2. 下列现象不属于汽化的是_____。

   A. 新鲜的大白菜会慢慢干瘪　　B. 棒冰从冰箱中取出时冒“白气”

   C. 夏天，湿衣服晾干　　D. 酒精擦在皮肤上会很快变干

本章知识梳理

- 气体
  - 无固定的形状和体积
  - 气体基本性质
    - 密度很小
    - 做无规则的热运动
    - 会产生压强
    - 会扩散
  - 气体基本定律
    - 波义耳定律：$p_1 : p_2 = V_2 : V_1$（温度不变时）
    - 查理定律：$V_1 : V_2 = T_1 : T_2$（压强不变时）
    - 格雷姆扩散定律：$v_a : v_b = \sqrt{\rho_b} : \sqrt{\rho_a}$
    - $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$
      盖·吕萨克定律：$V_{H_2} : V_{O_2} : V_{H_2O} = 2 : 1 : 2$
  - 阿伏加德罗定律：$N_1 : N_2 = V_1 : V_2$（同温同压下）
  - 气体摩尔体积：$V_m = 22.4\ L\ mol^{-1}$（标准状况下）
  - 理想气体状态方程式
    - 理想气体特征
      - 分子间平均距离大
      - 气体分子体积很小
    - 一定质量的理想气体状态方程式：$\frac{pV}{T} = k$
    - 任意质量的理想气体状态方程式：$pV = nRT$
  - 道尔顿分压定律：$p_T = p_A + p_B + p_C$
  - 气体分子运动论
    - 基本假设
    - 对气体行为的解释
      - 波义耳定律
      - 查理定律
      - 格雷姆扩散定律
      - 道尔顿分压定律
  - 真实气体
  - 相的变化
    - 液相—气相间的变化
    - 蒸发和沸腾
    - 蒸气压
    - 固相—液相间的变化

本章重要概念

1. 波义耳定律：当温度不变时，密闭容器中一定质量的气体的体积（V）跟它的压强（p）成反比。
2. 查理定律：当压强不变时，一定质量的气体的体积跟热力学温度成正比。
3. 格雷姆扩散定律：在温度和压强不变时，气体的扩散速率（v）和它的密度（ρ）的平方根成反比。
4. 盖·吕萨克定律：在化学反应中，如果温度和压强保持不变，参加反应的和生成的各种气体之间的体积互成简单的整数比。
5. 气体摩尔体积：单位物质的量的气体所占的体积。在标准状况下，气体摩尔体积约为 $22.4\ \mathrm{L\ mol^{-1}}$。
6. 阿伏加德罗定律：同温同压下，具有相同分子数的任何气体具有相同的体积。反之，相同体积的任何气体具有相同的分子数。
7. 理想气体：气体分子间的平均距离很大，分子间作用力很小，同时气体分子的体积很小，可以当作没有体积的质点。
8. 一定质量的理想气体状态方程式：$\frac{pV}{T}=k$。
9. 任意质量的理想气体状态方程式：$pV=nRT$。
10. 道尔顿分压定律：在温度和体积不变时，混合气体的总压强等于各组分气体分压强之和。
    （1）总压强（p_T）：混合气体在容器中所产生的压强。
    （2）分压强（p_i）：某组分气体单独占有该容器时所产生的压强。
11. 摩尔分数：某组分气体的物质的量与全部气体的总物质的量之比。
12. 分体积定律：当总压强和温度不变时，混合气体的总体积等于组成该混合气体的各种气体的分体积之和。
13. 相：在一个体系中，任何具有相同成分及相同物理、化学性质的均匀部分。
14. 相变：物质从一种相转变为另一种相的过程。
15. 汽化：物质从液相变为气相的过程。
16. 摩尔汽化热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 液体完全汽化时吸收的热量。
17. 凝结：物质从气相变为液相的过程。
18. 摩尔凝结热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 气体完全凝结时释放的热量。

19. 蒸发：在液体表面进行的比较缓和的汽化现象。
20. 沸腾：在液体内部和表面同时进行的较为剧烈的汽化现象。
21. 饱和蒸气压：在密闭容器中，在一定温度下，与液体处于相平衡的蒸气所具有的压强。
22. 熔化：物质从固相变为液相的过程。
23. 摩尔熔化热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 固体完全熔化时吸收的热量。
24. 凝固：物质从液相变为固相的过程。
25. 摩尔凝固热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 液体完全凝固时放出的热量。
26. 升华：物质从固相变为气相的过程。
27. 摩尔升华热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 固体完全升华时吸收的热量。
28. 凝华：物质从气相变为固相的过程。
29. 摩尔凝华热：在压强、温度不变的情况下，1 mol 气体完全凝华时放出的热量。

练 习 题

一、选择题

1. 在一定温度下，把一定质量的气体的体积压缩到原体积的一半，则此时气体的压强_____。

A. 不变　　B. 减小到原来的一半

C. 增大到原来的 2 倍　　D. 增大到原来的 4 倍

2. 一定质量的气体，在压强保持不变的情况下，温度每升高 1℃，则_____。

A. 体积增大 $\frac{1}{273}$

B. 体积减小 $\frac{1}{273}$

C. 增大的体积等于该气体在 0℃ 时的体积的 $\frac{1}{273}$

D. 体积不发生变化

3. 压强不变时，温度为 273 K 的 x g 某气体升温到 T 时，体积增大到 273 K 时的 2 倍，则 T 为_____。

A. 275 K　　B. 546℃　　C. 273 K　　D. 273℃

4. 某气体的扩散速率 v 与它的相对分子质量 M，在正常情况下的关系为（其中 k 为常数）_____。

A. $v = kM$　　B. $v = \frac{k}{M}$　　C. $v = kM^2$　　D. $v = \frac{k}{\sqrt{M}}$

5. 在相同条件下，氢气分子的扩散速率是 X 气体分子扩散速率的 6 倍，则 X 气体的相对分子质量为_____。

A. 6　　B. 12　　C. 36　　D. 72

6. 下列说法正确的是_____。

A. 1 mol O_2 和 1 mol N_2 所占的体积都约为 22.4 L

B. H_2 的摩尔体积约为 22.4 L

C. 在标准状况下，1 mol H_2 和 1 mol H_2O 所占的体积都约为 22.4 L

D. 在标准状况下，22.4 L 由 N_2、N_2O 组成的混合气体含有 N 原子的物质的量约为 2 mol

7. 在标准状况下，16 g 氧气所占的体积约为_____。

A. $\frac{1}{2}\times 22.4$ L　　B. 22.4 L　　C. 16×22.4 L　　D. 32×22.4 L

8. 在标准状况下，1.12 L 一氧化氮的质量是_____。

A. 1.12 g　　B. 1.5 g　　C. 3 g　　D. 15 g

9. 下列关于理想气体的叙述，错误的是_____。

A. 将理想气体看作没有分子间作用力

B. 理想气体分子的质量为零

C. 将理想气体分子的体积当作零

D. 理想气体遵循波义耳定律和查理定律

10. 下列关于理想气体状态方程式的表达，正确的是_____。

A. $p_1V_1T_1 = p_2V_2T_2$　　B. $\frac{p_1T_1}{V_1} = \frac{p_2T_2}{V_2}$

C. $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$　　D. $\frac{V_1T_1}{p_1} = \frac{V_2T_2}{p_2}$

11. 同温同压下，甲、乙两个储气瓶中分别装有质量相等的气体，甲瓶装的是 H_2，乙瓶装的是 NH_3，则甲、乙两个储气瓶的体积比为_____。

A. 1∶1　　B. 2∶17　　C. 17∶2　　D. 2∶1

12. 真实气体与理想气体的偏差最小的条件是_____。

A. 高温高压　　B. 低温低压　　C. 低温高压　　D. 高温低压

13. 在标准状况下，下列气体的体积为 5.6 L 的是_____。

①11 g CO_2　②5 g Ne　③8 g O_2　④5 g H_2O　⑤1 g H_2

A. ①②　　B. ①②③　　C. ①③⑤　　D. ②③⑤

14. 2 g $CaCO_3$ 与足量盐酸反应，放出的气体在标准状况下的体积是_____。

A. 2.24 L　　B. 1.12 L　　C. 0.448 L　　D. 0.224 L

15. 如右图所示，在竖直放置的粗细均匀、上端封闭、下端开口的细玻璃管中，一段水银柱封闭着一段长为 l 的空气柱，如果把这根玻璃管水平放置，则_____。

A. 空气柱变长　　B. 空气柱变短

C. 水银流出　　D. 空气柱长短不变

16. 如果把右上图中的玻璃管倾斜 45°（开口端仍在下方），空气柱的长度将_____。

A. 变长　　B. 不变　　C. 变短　　D. 无法确定

17. 封闭在钢瓶里的气体，当温度由 50℃升高到 100℃时，气体的压强_____。

A. 增大到原来的 2 倍　　B. 缩小到原来的 $\frac{1}{2}$

C. 增大到原来的 1.15 倍　　D. 不变

18. 在化学反应里，如果温度和压强保持不变，则_____。

A. 反应物和生成物的体积比为简单的整数比

B. 反应物的体积比为简单的整数比

C. 生成物的体积比为简单的整数比

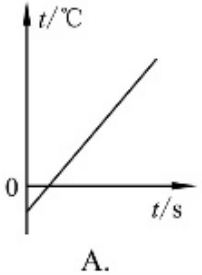
D. 参加反应及生成的各种气体之间的体积互成简单的整数比

19. 小明在海面附近测得气温为 25℃，此时的大气压强和绝对温度最接近于_____。

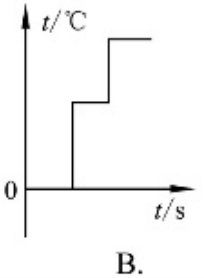
A. $p=1\times10^5$ Pa，$T=$ 248 K　　B. $p=1\times10^5$ Pa，$T=$ 298 K

C. $p=1\times10^4$ Pa，$T=$ 298 K　　D. $p=1\times10^4$ Pa，$T=$ 248 K

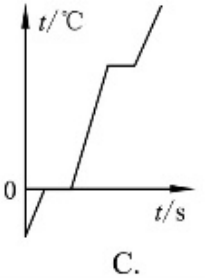
20. 加热－10℃的冰，直至变成110℃的水蒸气。下面各图中，纵坐标表示温度，横坐标表示时间，则温度随时间变化的曲线最接近于_____。



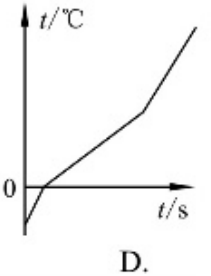
A.



B.



C.



D.

21. 下列方法中，可使 30℃的氧气液化的是_____。

A. 保持温度不变，增大压强

B. 保持温度不变，减小压强

C. 持续降低温度，保持压强不变

D. 持续降低温度到氧气的临界温度以下，增大压强

22. 一定质量的气体在一定温度时，体积膨胀为原来的10倍，则下列说法正确的是_____。

①气体的压强增大到原来的 10 倍　②气体分子的平均速率减小为原来的 $\frac{1}{10}$　③器壁所受气体分子的平均作用力减小为原来的 $\frac{1}{10}$　④气体分子的密度不变　⑤气体的压强减小到原来的 $\frac{1}{10}$

A. ①　　B. ⑤　　C. ②④　　D. ③⑤

二、作答题

1. 气体具有哪些可观察到的性质？举例说明。

2. 试用气体分子运动论解释下列事实：

（1） 常温下气体分子运动速率很快（每秒可达 3 km），但气体扩散速率却很慢（在房间一角的花香几分钟后甚至更长时间才能扩散到另一角）。

（2） 固体、液体不易被压缩，气体却容易被压缩。

（3） 在室温下，同体积的容器中，2 g 氮气的压强为 1 g 氮气压强的 2 倍。

（4） 4 g 液态氧比 4 g 气态氧的体积小。

3. 市售压缩氧气是在 25℃时，在 1.3×10^7 Pa 的压强下灌入体积为 40 L 的钢瓶中的，问：

（1） 其中含有多少摩尔氧气？

（2） 其中氧气的质量是多少？

4. A、B 两种元素组成一种化合物 C，A 的相对原子质量是 12.0，B 的相对原子质量为 35.5。如果 1 mol C 中含有 1 mol A 和 4 mol B，求 C 的相对分子质量。

5. 在 27℃时，一个体积为 2 L 的容器内盛有 7 g 一氧化碳。

（1） 计算容器内的压强。

（2） 如果在同温时把 1 mol 氧气加进该容器，那么容器的压强变成多少？

（3） 如果点燃容器内的混合气体，然后冷却至 27℃，计算容器内的最终压强。

6. 钢瓶内装有 100 g 氧气，压强为 1×10^6 Pa，温度为 320 K。经过一段时间后，因漏气压强降至 0.6×10^6 Pa，温度降为 300 K。问：

（1） 该钢瓶的体积为多少？

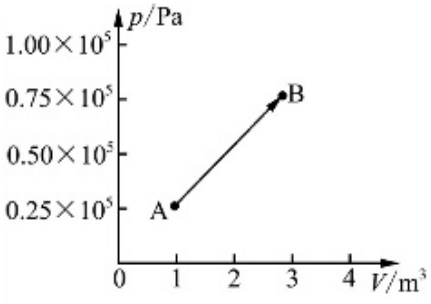
（2） 漏去了多少克氧气？

7. 气温为 27 ℃时，某汽车轮胎的压强为 8.0×10^5 Pa。汽车行驶一段时间后，由于温度升高，轮胎内的压强变为 8.2×10^5 Pa。求这时轮胎内气体的温度（假设轮胎体积不变）。

8. 某种氧气瓶能承受的最大压强为 1×10^6 Pa。在 0℃时，给它灌满 9.0×10^5 Pa 的氧气后，能否把它置于 40℃的环境中？

9. 某气象探测气球内充有温度为 27 ℃、压强为 1.5×10^5 Pa 的氦气 5 m^3。当上升至某一高度时，气球内的压强变为 0.8×10^5 Pa，体积变为 5.8 m^3。求此时气球内氦气的温度。

10. 一定质量的理想气体从状态 A 变化到状态 B，如右下图所示。求状态 B 与状态 A 的温度之比。



第18章

溶液及其性质

学习目标

1. 了解溶质的溶解过程。
2. 了解物质在不同溶剂中的溶解度大小不同的原因。
3. 通过实验了解不饱和溶液、饱和溶液和过饱和溶液。
4. 知道溶解度的概念、溶解度曲线的意义及其使用方法，并能掌握有关溶解度的计算。
5. 通过实验探究，了解分配定律的概念和实际应用。
6. 知道溶液浓度的概念并掌握有关计算：①质量百分比浓度；②物质的量浓度；③质量摩尔浓度。
7. 了解溶液的一些性质及其应用。

水是生命的摇篮，没有水就没有生命。水分子具有极性，可以溶解许多化合物，如氯化钠等离子化合物、糖类等共价化合物。那么，纯净的水与水溶液究竟有哪些差异呢？我们在日常生活中所接触到的水，大部分是溶解了各种溶质的溶液。因此，了解水溶液的性质是非常有意义的。

图 18-1　纯净水

18.1　溶质、溶剂、溶液

将一茶匙蔗糖溶解在一杯水中时，蔗糖分散在水中，形成一种均匀的、稳定的混合物，这种混合物叫作**溶液**（solution）。蔗糖是被水所溶解的物质，我们称它为**溶质**（solute），而水是溶解蔗糖的物质，我们称它为**溶剂**（solvent）。水是最常见的溶剂。除了水以外，还有许多物质可以作为溶剂。例如，汽油可以溶解油脂，酒精可以溶解碘等。由水作为溶剂形成的溶液叫作**水溶液**（aqueous solution），由非水物质作为溶剂所形成的溶液叫作非水溶液。

溶液、溶质和溶剂可以是固态、液态或气态。气态溶液是由其它物质均匀地分散在气体中形成的，它的溶剂和溶质都是气体。例如，空气就是由氮气、氧气、二氧化碳等多种气体互相混合而成的气态溶液。固态溶液是由不同组分组成的固体混合物，最常见的固态溶液是合金。例如，大多数黄铜是锌溶于铜中形成的固态溶液。液态溶液是最常见的。在本章中，我们将主要讨论液态水溶液的一些常见的性质。

● 液态溶液的类型

液态溶液最常见的三种类型是气—液型、固—液型和液—液型。

气—液型溶液是由气体溶质溶解于液体溶剂中而形成的溶液。例如，在一定压强下将二氧化碳溶于糖水中制成的汽水，将氯化氢溶于水中制成的盐酸，等等。

固—液型溶液是由固体溶质溶解于液体溶剂中而形成的溶液，这是我们日常生活中最常见到的，例如蔗糖溶液、食盐溶液、碘酒溶液等。

液—液型溶液是由两种液体均匀混合而成的溶液。例如，酒精与水形成的酒精溶液。在液—液型溶液中，我们通常将量少的那种液体叫作溶质，将量多的那种液体叫作溶剂。

我们把用水作为溶剂的溶液，叫作“某某物质的水溶液”；把用酒精作为溶剂的溶液，叫作“某某物质的酒精溶液”。由于我们经常接触的是水溶液，因此常将“某某物质的水溶液”简称为“某某物质的溶液”。

● 溶液的特征

溶液是一种常见的**分散系**（dispersion system），这种分散系与其它的分散系有许多的不同之处。溶液主要有以下几个特征：

①溶液是由两种或多种物质（溶质和溶剂）组成的均相混合物。

②溶质是以分子或离子的形式分散在溶剂中。

③溶液的组成可以在一定的范围内变化。

④溶质均匀地分散在整个溶液中，不随时间的增长而沉淀。

⑤不论溶液是否具有颜色，一般都是透明的。

⑥一种溶液中各个部分的化学组成、化学性质和物理性质都是相同的。

⑦在大多数情况下，可以用物理方法将溶质从溶液中分离出来。

18.2 溶解过程

感知生活

日常生活中我们喝的各种各样的饮料，如茶、咖啡、矿泉水，甚至自来水等都是水溶液，如图 18-2。

图 18-2　各种饮料都是溶液

就像研究水的物理性质时所用的方法一样，在研究水的溶解性时，可以从水分子的结构入手。水分子与各种溶质粒子之间的微观作用，决定了水的溶解能力。

● 水能溶解离子化合物

往水中加食盐，食盐很快溶解了，其溶液具有很强的导电性。一般来说，如果离子化合物在水中的溶解度较大时，其溶液通常具有极强的导电性。如何解释食盐在水中的溶解和食盐溶液的导电性呢？可以从微观角度入手，分析溶剂粒子（水分子）和溶质粒子（离子化合物中的离子）之间的相互作用。

资料链接

氯化钠溶解的模型

如图 18-3 所示，氯化钠加水后，极性的水分子就将钠离子和氯离子包围起来，离子化合物便发生电离。由于水分子是极性的，一端带正电，一端带负电，因此既能吸引带正电的钠离子，也能吸引带负电的氯离子。水分子的这种作用，减弱了钠离子和氯离子之间的吸引力。这样，水分子通过异性电荷的相互吸引，把两种离子分别团团围住。

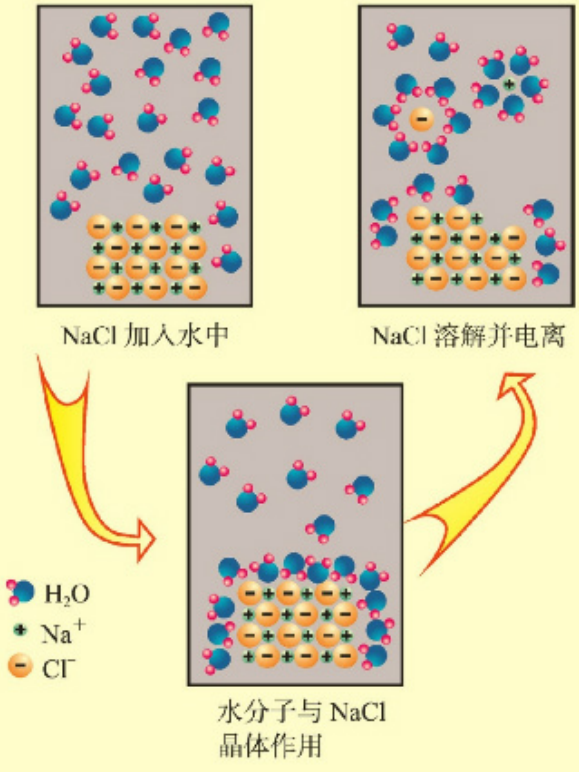


图 18-3　氯化钠晶体在水中的溶解过程

固体离子化合物中带电离子相互分离的过程叫作**电离**（ionization），可以用下列方程式简单地表示氯化钠的电离过程：

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

● 水能溶解共价化合物

水能溶解离子化合物，也是许多共价化合物的良好溶剂。例如，蔗糖（化学式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$）在水中的溶解度很大，25℃时，100 mL 水中大约可以溶解 210 g 蔗糖。

资料链接

蔗糖易溶于水的原因

蔗糖分子中含有 8 个 O—H 键。当把固态的蔗糖加入水中时，蔗糖分子中的每一个 O—H 键都可以与水分子中的 O—H 键作用形成氢键（图 18-4）。水分子与蔗糖分子间的这种作用力很大，足以取代蔗糖分子间的相互作用力。这就是蔗糖在水中溶解度很大的原因。

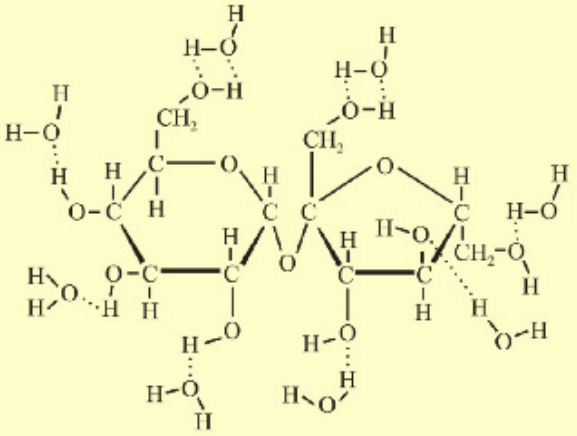


图 18-4　蔗糖分子与水分子形成氢键

以共价键结合的蔗糖溶于水的情况与以离子键结合的氯化钠相似，这是因为溶质粒子与溶剂粒子之间的吸引力大于溶质粒子之间的吸引力。但是，由于蔗糖是共价化合物，其分子只是简单地被水分子分离，分子本身并没有电离成带电荷的粒子，而是以电中性的分子形式存在。因此，蔗糖溶液不能导电，即蔗糖的水溶液是电的不良导体。蔗糖的溶解可以用下面的方程式简单地表示：

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$$

● 相似相溶

感知生活

振荡盛有婴儿油（无色）和水（染成蓝色）的瓶子，开始时两者似乎相溶了，但静置后不久，两种物质便分成了两层。

图 18-5　油和水不相溶

作为对比，食用油（黄绿色）和红花油（几乎无色）混合后可以迅速相溶，并保持均匀、稳定的状态。

图 18-6　油油相溶

虽然水能溶解许多物质，但是并不是所有的物质都能溶于水。那么，什么样的物质才能溶于水呢？科学家在预测物质的溶解性时，经常使用一条经验规则——相似相溶原理，即极性分子易溶于极性溶剂中，非极性分子易溶于非极性溶剂中。

水是极性分子，它的两端带有部分电荷，而食盐是由阳离子和阴离子组成的，即极性的水分子与离子化合物具有类似的结构。因此，食盐易溶于水。

水与蔗糖相似，都含有羟基。由相似相溶原理可知，蔗糖也易溶于水。

如果两种物质的结构没有相似性，则它们就不易相互溶解。油和水是两种物质互不相溶的典型例子。因为油是极性很弱的物质，而水是极性很强的物质，所以互不相溶。不过，如果将两种极性很弱的油放在一起，它们是可以相互溶解的。

问题解决

根据“相似相溶”原理，下列哪些物质易溶解在水中？

①氯化氢　②氢氧化钠固体　③液溴　④冰醋酸　⑤汽油　⑥硫黄　⑦氧气

资料链接

肥皂、洗涤剂的去污原理

肥皂的有效成分是高级脂肪酸盐。这些盐中，一部分能溶于水，叫“亲水基”；另一部分不溶于水，而溶于油，叫“亲油基”。当肥皂分子与油污分子相遇的时候，肥皂的亲水基溶于水，而亲油基则溶于油中。肥皂分子因为具有既亲水又亲油的两重性，所以就能使原来互不相溶的油和水联系起来。

油污、灰尘等被肥皂分子和水分子包围后，在表面张力的作用下，衣服上的油污、灰尘等微粒就容易脱离衣物，随水而去，这就是肥皂能去污的奥秘。洗涤剂的种类很多，但洗涤剂的分子也都是一端呈极性，另一端呈非极性，其去污原理与肥皂类似。

图 18-7　各种肥皂和洗涤剂

问题解决

古埃及和古罗马人采用了一种独特的清洗身体的方法：往自己身上涂油，再把它们擦去。这种方法与今天人们用肥皂洗浴的原理和效果有何不同？

18.3　不饱和溶液、饱和溶液、过饱和溶液

感知生活

位于中东地区的死海其实并不是海，而是一个内陆湖，因其盐分含量甚至高于海水，所以称为“死海”。死海从几条河流获得水源，没有任何出水口，加之该地区天气炎热，大量的水蒸发出去，以至于死海中的含盐量很大。与盐度只有 3.5% 的海洋相比，死海的盐度高得多，达 25%。在这样高盐度的水中，鱼类无法生存。但因其密度很大，游泳者甚至可以轻松地躺在水面上而不下沉。

图 18-8　盐度高的死海可使人漂浮起来

活动探究 1

物质能无限地溶解在溶剂里吗？

活动 1　如图 18-9 所示，请称一称：在 20℃时，这杯水（100 mL）最多能溶解大约多少克食盐？溶解的食盐质量为_____。

图 18-9　食盐在水中的溶解实验

活动 2　将活动 1 所得的溶液分成两份，一份加热，再加一药匙食盐固体，搅拌，观察实验现象：_____

_____。

活动 3　另一份加 15 mL 水，搅拌，再加一药匙食盐固体，观察实验现象：

_____

_____。

上述实验过程中，在水中加少量食盐，食盐完全溶解，此时所形成的溶液是**不饱和溶液**（unsaturated solution）。**在一定温度下，一定量的溶剂里还能继续溶解某种溶质的溶液，叫作这种溶质的不饱和溶液**。继续加食盐，食盐不断地溶解，直到某一时刻，食盐不能继续溶解。在常温时，100 g 水中最多可以溶解约 36 g 食盐，此时所形成的食盐溶液是**饱和溶液**（saturated solution）。**在一定温度下，一定量的溶剂里不能再继续溶解某种溶质的溶液，叫作这种溶质的饱和溶液**。

第三种溶液叫作**过饱和溶液**（supersaturated solution）。这种溶液中溶解的溶质比最大值还多，很不稳定，容易结晶。因此，配制过饱和溶液时必须很小心。一般配制方法是：在溶液中加入过量溶质，再加热到高温（一般温度越高，可溶解的溶质越多，故高温时可溶解更多的溶质），然后缓慢冷却溶液。制作奶油软糖的操作就是如此，如图 18-10。过饱和溶液不稳定，振荡、搅拌、摩擦容器壁或者往溶液中投入一小粒固体“晶种”时，就会有大量的溶质析出而得到该温度下的饱和溶液，如图 18-11。

图 18-10　制作奶油软糖

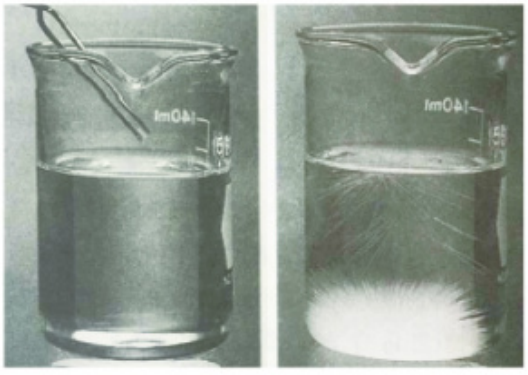


图 18-11　在醋酸钠过饱和溶液中投入“晶种”时，即析出大量晶体

与溶液的蒸发、气体的凝结一样，固态物质的溶解与结晶也是同时进行的。当固态物质溶解在溶剂中时，溶质微粒不断地离开固态物质的表面，扩散到溶液中；与此同时，已经溶解在溶剂中的溶质微粒同时不断聚集在未溶解的固态物质表面（图 18-12），这两个同时进行的过程是可逆的，通常用“$\rightleftharpoons$”来表示。

$$\text{未溶解的固态溶质} \underset{\text{结晶}}{\overset{\text{溶解}}{\rightleftharpoons}} \text{溶液中的溶质}$$

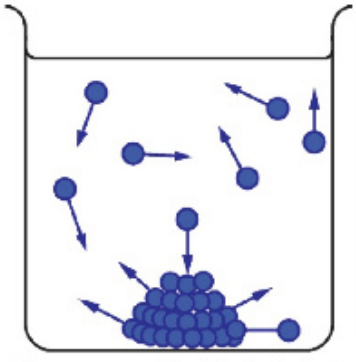


图 18-12　溶解与结晶过程

交流分享

1. 哪些方法能将一杯稀的食盐水变为饱和食盐水？说说你的方法并与同学交流。

2. 当大气中有过饱和水蒸气存在时，可在天空中撒碘化银或干冰，使过饱和水蒸气凝结成水而形成人工降雨。这两种人工降雨的原理有何区别？

图 18-13　可用于人工降雨的碘化银（左）和干冰（右）

思考题 18a

1. 下列说法是否正确？请说明理由。

（1）同一种溶液，饱和溶液的浓度一定比不饱和溶液大。

（2）饱和溶液一定是浓溶液，不饱和溶液一定是稀溶液。

2. 20℃时，一支试管里盛有 15 g 水，放入 0.2 g 熟石灰，搅拌，有白色固体沉淀到试管底部。对于试管内上层澄清的液体，下列说法错误的是_____。

A. 溶液是无色的　　B. 属于稀溶液

C. 属于饱和溶液　　D. 属于浓溶液

3. 要将接近饱和的硝酸钾溶液变成饱和溶液，试说出三种方法。

18.4 溶解度曲线

感知生活

生活中的很多现象都包含了一定的科学原理。例如，当我们打开可乐等碳酸饮料时，往往会看到有大量的气泡产生；喝下汽水时，常常会感到有气体冲出鼻腔；黄昏时，池塘里的鱼儿常常会因缺氧而浮出水面，呼吸新鲜空气。这些现象的产生都与物质的溶解度有关。

图 18-14　打开可乐瓶，有大量气体出来

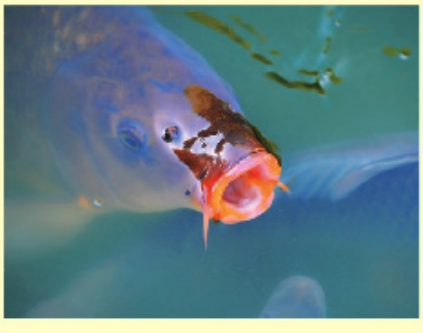


图 18-15　黄昏时，鱼儿浮出水面

在一定温度下，一种物质在一定量的溶剂中所能溶解的最大量，称为这种物质在这种溶剂中的**溶解度**（solubility），用字母 *s* 表示。通过实验的方法，可以测定各种物质在不同温度时的溶解度。表 18-1 列出了硝酸钾在不同温度时的溶解度。

表18-1　硝酸钾在不同温度时的溶解度

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
溶解度/（g/100 g 水）	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	85.5	110	138	169	201	246

如果用纵坐标表示物质的溶解度，用横坐标表示温度，就可以根据物质在不同温度时的溶解度的数值，画出该物质的溶解度随温度变化的曲线，这种曲线叫作物质的**溶解度曲线**（solubility curve）（图 18-16、图 18-17）。

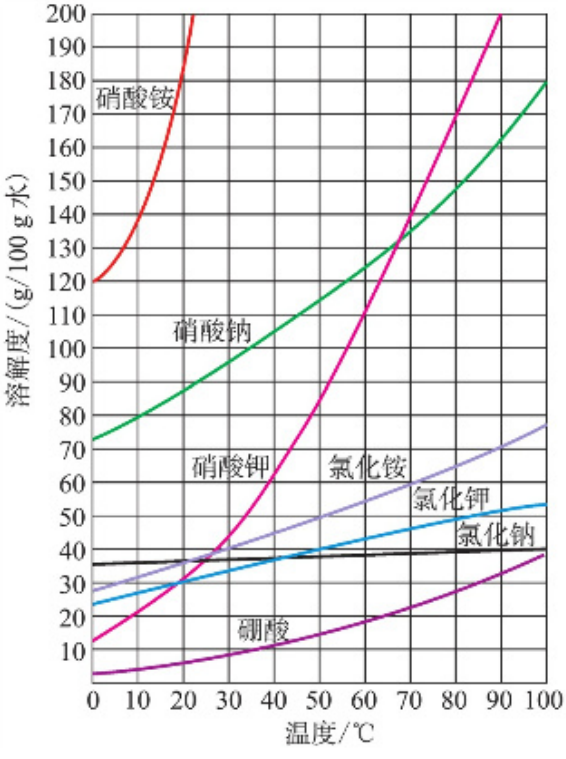


图 18-16　部分固体物质在水中的溶解度曲线

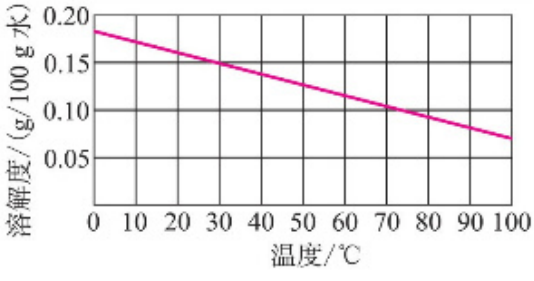


图 18-17　氢氧化钙在水中的溶解度曲线

对于大多数物质来说，溶解度随着温度的升高而增大，只有少数物质（如氢氧化钙）的溶解度随着温度的升高而减小。

交流分享

图 18-18 为生活中打开啤酒瓶盖后的现象。以你的生活经验，气体的溶解度与温度有怎样的关系？除了与温度有关外，它还与哪些外界条件有关？

_____

_____

_____

图 18-18　打开啤酒瓶盖，冒泡沫

对于气体物质来说，温度越高，气体的溶解度越小。气体的溶解度还受压强的影响，外界压强越大，气体的溶解度也越大（图 18-19）。例如，我们喝的碳酸饮料中的二氧化碳，就是通过加压的方式使其溶入水中的。

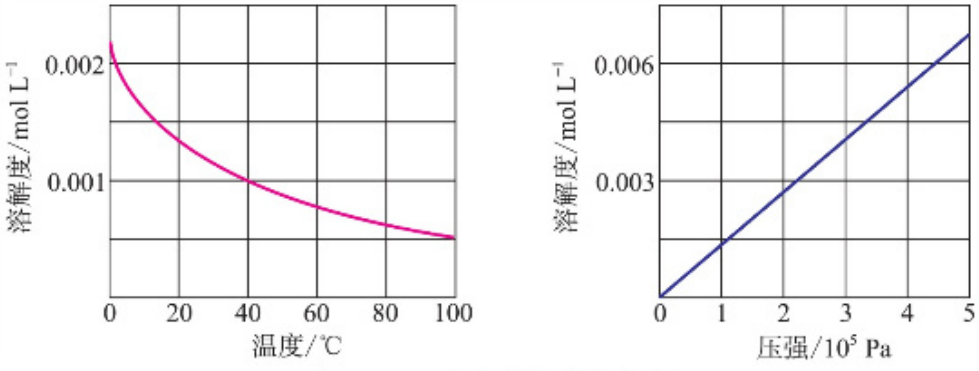


图 18-19　氧气的溶解度曲线

思考题 18b

1. 为什么阵雨来临之际，湖里的鱼常会出现“浮头”现象？假如你承包了一片湖泊用来养鱼，你将采取哪些措施以解决鱼的“浮头”现象？
2. 中国有许多盐碱湖，湖水中溶有大量的氯化钠和纯碱，那里的人们冬天捞碱，夏天晒盐。试述其原因。

18.5　有关溶解度的计算

溶解度的概念是许多化学实验的理论依据，例如结晶和重结晶、萃取等。利用溶解度的概念可以进行化学计算。

例 1　从海水中提取食盐的方法主要是“盐田法”。盐田一般分成两部分：蒸发池和结晶池。先将海水引入蒸发池，经日晒蒸发水分得到食盐的饱和溶液，再倒入结晶池，继续日晒蒸发，就会逐渐析出食盐来。

（1）某温度下，在蒸发池中取一定量的海水，加 3.0 g 氯化钠或蒸发 8.0 g 水，均可使海水变为食盐的饱和溶液。求该温度下氯化钠的溶解度。

（2）假设温度不变，蒸发饱和食盐水中的 60.0 g 水，有多少克氯化钠析出？

解：（1）假设氯化钠在该温度时的溶解度为 s g/100 g 水。

$$3.0 : 8.0 = s : 100$$

$$s = \frac{3.0 \times 100}{8.0} = 37.5$$

（2）假设有 x g 氯化钠析出。

$$37.5 : 100 = x : 60.0$$

$$x = \frac{37.5 \times 60.0}{100} = 22.5$$

答：（1）该温度下氯化钠的溶解度为 37.5 g/100 g 水。

（2）有 22.5 g 氯化钠晶体析出。

例 2　实验室中，某硝酸钾晶体中混有少量杂质氯化钠。为了提纯硝酸钾，将该样品配制成热的硝酸钾饱和溶液。那么，将 100 g 该饱和溶液的温度由 80℃降至 20℃，理论上可析出多少克硝酸钾晶体？（硝酸钾在不同温度时的溶解度参考表18-1）

解：由表 18-1 可知，80℃时硝酸钾的溶解度是169 g/100 g 水，20℃时硝酸钾的溶解度是 31.6 g/100 g 水。

随着温度的下降，硝酸钾饱和溶液会不断析出晶体，但是溶液中水的质量是不变的。假设80℃时硝酸钾溶液中含有 x g 硝酸钾。

$x:(100-x)=169:100$

$16\,900-169x=100x$

$$x=\frac{16\,900}{269}=62.8$$

水的质量为：

$100\text{ g}-62.8\text{ g}=37.2\text{ g}$

降温至 20℃，水的质量仍为37.2 g，溶液还是饱和溶液，假设 20℃时硝酸钾溶液中含有 y g 硝酸钾。

$y:37.2=31.6:100$

$$y=\frac{37.2\times31.6}{100}=11.8$$

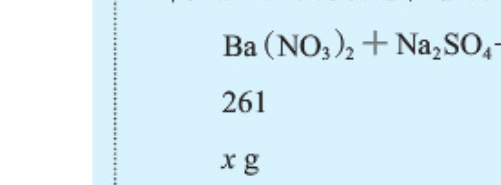
析出晶体的质量为：

$62.8\text{ g}-11.8\text{ g}=51.0\text{ g}$

答：理论上可析出 51.0 g 硝酸钾晶体。

例 3 将 25.1 g 30℃时的硝酸钡饱和溶液与足量的硫酸钠溶液反应，可以得到 2.33 g 干燥的硫酸钡沉淀。计算 30℃时硝酸钡的溶解度。

解：假设硝酸钡饱和溶液中硝酸钡的质量为 x g。



$Ba(NO_3)_2+Na_2SO_4\longrightarrow BaSO_4+2NaNO_3$

261　　233

x g　　2.33 g

$261:x=233:2.33$

$$x=\frac{261\times2.33}{233}=2.61$$

设 30℃时硝酸钡的溶解度为 s g/100 g 水。

$s:100=2.61:(25.1-2.61)$

$$s=\frac{2.61\times100}{25.1-2.61}=11.6$$

答：30℃时硝酸钡的溶解度为 11.6 g/100 g 水。

问题解决

食盐是人类生活的必需品，是化学工业的基本原料。开采古代岩盐矿床加工制得的食盐称为“矿盐”。若岩盐纯度高，可直接粉碎矿石制得成品食盐；若纯度较低，则要将矿石溶解成卤水，净化后再蒸发结晶成食盐。20℃时，要使一块含有 9.0 kg 氯化钠的矿石中的食盐全部溶解，至少需要加多少千克水？（已知 20℃时，氯化钠的溶解度是 36.0 g/100 g 水）

图 18-20　盐矿走廊

图 18-21　盐矿中的自然盐结晶

思考题 18c

1. t℃时，硝酸钠的溶解度是 25 g/100 g 水，现向盛有 200 g 10% 的硝酸钠溶液的烧杯中加入 30 g 硝酸钠固体，此时烧杯中_____。

   A. 溶液的质量是 230 g　　B. 溶质的质量是 50 g

   C. 溶剂的质量是 170 g　　D. 溶质的质量是 45 g

2. 已知氯化铵在 40℃时的溶解度为 45.8 g/100 g 水。40℃时将 68.7 g 氯化铵配成 400 g 溶液。

   （1）该溶液是否饱和？

   （2）若不饱和，为了使其达到饱和，可用下面的方法：

   ①蒸发溶剂法：需蒸发多少克水才能成为饱和溶液？

   ②加溶质法：需再加入多少克氯化铵才能成为饱和溶液？

3. 某同学在一定温度下进行硝酸钾溶解实验，记录的数据如下表。

实验序号	1	2	3	4
所用水的质量/g	100	100	100	100
加入硝酸钾的质量/g	80	100	120	140
所得溶液的质量/g	180	200	210	

（1）根据上述数据分析，实验 1 得到的是_____（填“饱和”或“不饱和”，下同）溶液，实验 2 得到的是_____溶液，实验 3 得到的是_____溶液。

（2）该温度下100 g 水中最多溶解硝酸钾的质量是_____。

（3）请你推测第 4 次实验时所得溶液的质量是_____。

18.6 分配定律

感知生活

在日常生活中洗衣服、器具等物品（图 18-22）时，用等量的水，为什么少量多次比一次性加水洗涤效果好？

_____

图 18-22　用水少量多次清洗的物品比较干净

在一定温度下，将两种液体混合时，可能出现三种情况：①两种液体以任意比例互相混溶，如酒精与水可以任意比例互溶；②两种液体只形成部分混溶体，如液溴只能少

量溶于水中，故实验室可以采用加水液封的方法来保存液溴，以防止其挥发；③两种液体互不相溶，如食用油与水互不相溶。

观察思考

已知四氯化碳（CCl_4）是一种难溶于水的无色油状液体，密度比水大，常用作溶剂。在两支试管中各加入 2 mL 左右的溴水（或碘水），再向其中一支试管中滴加 1 mL 四氯化碳，振荡，静置。你预测能观察到什么现象？请用实验验证你的预测。

表18-2　萃取实验

你的预测	
实验现象	
实验结论	

由于四氯化碳和水互不相溶，而且溴（碘）在四氯化碳中的溶解度远大于在水中的溶解度，因此，可以利用四氯化碳将溴（碘）从溴水（碘水）中提取出来。像这种利用物质在互不相溶的两种溶剂中溶解度的不同，将物质从一种溶剂转移到另一种溶剂中，从而实现分离的方法称为**萃取**（extraction）。萃取时，在液体混合物中加入的溶剂称为萃取剂。萃取之后，一般还要使用分液的方法将互不相溶的液体分离。

在实验室中，萃取和分液通常在分液漏斗中进行（图 18-23）。当分液漏斗中的液体分成清晰的两层后，打开旋塞，将下层液体放出，然后关闭旋塞，将上层液体从上口倒出。为了将碘水中的碘充分提取（萃取）出来，加入萃取剂的原则也是少量多次。

图 18-23　萃取和分液

交流分享

1. 作为萃取剂，你认为必须满足哪些条件？为什么酒精不能作为溴水的萃取剂？请列举几种从溴水中萃取溴的合适的萃取剂。

_____

_____

2. 为什么少量多次加入萃取剂时，萃取效果好？

_____

_____

已知 A、B 为互不相溶的两种液体，某溶质在 A 溶剂中的溶解度为 s_A，在 B 溶剂中的溶解度为 s_B。将该溶质与 A 液体和 B 液体放在一起，不断搅拌。静置一段时间后，A 液体和 B 液体仍然分为两层，溶质同时溶解在 A 液体和 B 液体中。在一定温度下达到平衡时，溶质在 A 液体和 B 液体中的浓度之比为常数 K，此常数的数值等于在该温度时该溶质在 A 液体和 B 液体中的溶解度之比。即

$$K = \frac{s_A}{s_B} \qquad (18.1)$$

溶质在两种互不相溶的溶剂中按溶解度之比分配的关系叫作**分配定律**（partition law）。常数 K 称为溶质在两种互不相溶的液体中的**分配系数**（partition coefficient）。

分配定律只适用于溶质在两种液体中有相同的分子形态的情况，即溶质在两种液体中都不发生**缔合**（association）或**解离**（dissociation）。

利用分配定律可以进行有关萃取过程的计算。

例 4 在 1 L 水中溶有 100 g 有机物 X，利用下列方法提取 X 时，有多少克 X 溶于乙醚层中？（已知分配系数 $K = \frac{s_{H_2O}}{s_{乙醚}} = \frac{1}{2}$）

（1）用 1 L 乙醚萃取一次。

（2）用 1 L 乙醚分成等量的两次萃取。

解：（1）设萃取出的物质为 x g。

X 在乙醚中的溶解度 $s_{乙醚} = \frac{x}{1}\ \mathrm{g\,L^{-1}}$

X 在水中的溶解度 $s_{H_2O} = \frac{100-x}{1}\ \mathrm{g\,L^{-1}}$

由分配定律可以得：$K = \frac{s_{H_2O}}{s_{乙醚}} = \frac{\frac{100-x}{1}}{\frac{x}{1}} = \frac{1}{2}$

$$x = 66.7$$

（2）设第一次萃取出的物质为 y g。

X 在乙醚中的溶解度 $s_{乙醚} = \frac{y}{500}\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$

X 在水中的溶解度 $s_{H_2O} = \frac{100-y}{1\,000}\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$

由分配定律可以得：$K = \frac{s_{H_2O}}{s_{乙醚}} = \frac{\frac{100-y}{1\,000}}{\frac{y}{500}} = \frac{1}{2}$

$$y = 50.0$$

设第二次萃取出的物质为 z g。

X 在乙醚中的溶解度 $s_{乙醚} = \frac{z}{500}\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$

X 在水中的溶解度 $s_{H_2O} = \frac{100-50-z}{1\,000}\ \mathrm{g\,mL^{-1}} = \frac{50-z}{1\,000}\ \mathrm{g\,mL^{-1}}$

由分配定律可以得：$K = \frac{s_{H_2O}}{s_{乙醚}} = \frac{\frac{50-z}{1\,000}}{\frac{z}{500}} = \frac{1}{2}$

$$z = 25.0$$

所以，两次萃取出的物质的质量共为 75.0 g。

答：（1）用 1 L 乙醚萃取一次，可萃取出 66.7 g 有机物 X。

（2）用 1 L 乙醚分成等量的两次萃取，可萃取出 75.0 g 有机物 X。

问题解决

在上述例题中，如果用 1 L 乙醚分成等量的三次萃取，可萃取多少克有机物 X?

资料链接

中医学的发现与萃取

2015 年 10 月 5 日，瑞典卡罗琳医学院在斯德哥尔摩宣布，中国女科学家屠呦呦（Tu Youyou，1930—　）获得 2015 年诺贝尔生理学或医学奖。获奖理由是她发现了青蒿素——一种能有效降低疟疾患者死亡率的药物。屠呦呦成为第一位获得诺贝尔生理学或医学奖的华人科学家。

1971 年，屠呦呦受到中医药典籍——东晋葛洪所编著的《肘后备急方》的启发：她发现其中记述用青蒿抗疟是通过“绞汁”，而不是传统中药“水煎”的方法来用药的。她由此领悟到用这种特殊的方法可能是“有忌高温破坏药物效果”。据此，她第一个将用乙醇提取改为用沸点比乙醇低的乙醚冷浸法低温提取青蒿素，并证实了青蒿素的高效抗疟作用。次年，她所在的项目研究组的研究人员成功提取了高效抗疟成分青蒿素。

图 18-24　屠呦呦发表获奖感言

图 18-25　用来提取青蒿素的蒿

萃取与其它分离溶液组分的方法相比，优点在于常温操作，节省能源，不涉及固体、气体，操作方便。在如下几种情况下应用萃取，通常是有利的：①溶液各组分的沸点相近，甚至形成共沸物，用精馏法不易奏效，如石油馏分中烷烃与芳烃的分离、煤焦油的脱酚等；②低浓度、高沸点组分的分离，用精馏法能耗很大，如稀醋酸的脱水；③多种离子的分离，如矿物浸取液的分离和精制；④不稳定物质（如热敏性物质）的分离，如从发酵液中提取青霉素。

1842 年，E. M. 佩利若研究了用乙醚从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰。1903 年，L. 埃迪兰努用液态二氧化硫从煤油中萃取芳烃，这是萃取的第一次工业应用。

20 世纪 40 年代后期，生产核燃料的需要促进了萃取的研究和开发。

现今，萃取常用于石油炼制工业，并广泛应用于化学、冶金、食品和原子能等工业。例如，萃取已应用于石油馏分的分离和精制，铀、钍、钚的提取和纯化，有色金属、稀有金属、贵重金属的提取和分离，抗生素、有机酸、生物碱的提取，以及废水处理等。

萃取的应用目前仍在发展中。元素周期表中绝大多数的元素，都可用萃取法提取和分离。萃取剂的选择和研制、工艺和操作条件的确定，以及流程和设备的设计，都是开发萃取操作的课题。

思考题 18d

1. 判断以下说法是否正确。

（1）萃取剂的选择性是选择萃取剂时首先要考虑的因素。（　　）

（2）进行萃取操作时，应使溶质的分配系数大于 1。（　　）

（3）向碘水中滴加四氯化碳，振荡、静置后分层，上层呈紫红色。（　　）

2. 现有 200 mL 碘水，其中含有 0.020 g 碘，若用四氯化碳按两种方法萃取：第一种方法用 50 mL 四氯化碳萃取一次；第二种方法是分两次萃取，每次用 25 mL 四氯化碳。求两种情况下碘水中残余的碘的质量，并指出哪种方法效果好。（已知 $K = \frac{s_{CCl_4}}{s_{H_2O}} = 85$）

18.7 溶液的浓度

感知生活

图 18-26 人工喷洒药水

图 18-27 飞机喷洒农药

对农作物或树木喷洒农药时，药液太稀不能杀死害虫和病菌，药液太浓又会毒害农作物或树木。试举出生活中溶液浓度的高低会带来影响的例子。

_____

如何判断溶液浓度的大小？对于有色溶液来说，根据颜色的深浅可以判断溶液是浓还是稀。但是这种方法比较粗略，不能准确地知道一定量的溶液里究竟含有多少溶质。在科学研究和生产、生活中，我们经常需要准确知道溶液的组成及浓度。例如，在施用农药时，需要比较准确地知道一定量的药液里所含农药的量。

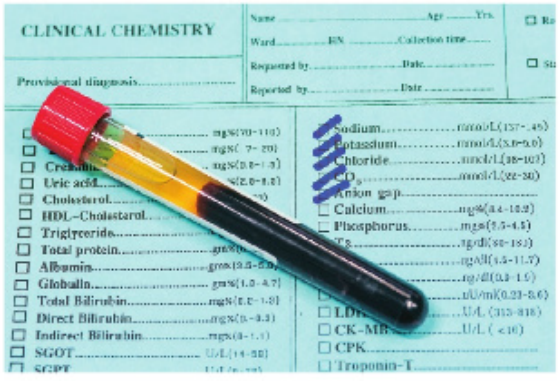


图 18-28 血液分析报告

所谓溶液的**浓度**（concentration），就是指溶质的量与溶剂或溶液的量之间的比值。表示溶液浓度的方法有很多，大致可分为两大类：一类是用溶质与溶液的相对量来表示；另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量来表示。

相应的，浓度的单位也有很多，如 g L^{-1}、mol L^{-1}、μmol L^{-1}、mmol L^{-1}等，在接下来的学习中会进一步介绍。例如，血液分析报告（图 18-28）中，血液中钠元素的正常含量为 137 ～ 145 mmol L^{-1}，氯化物的正常含量为 98 ～ 107 mmol L^{-1}，二氧化碳的正常含量为 22 ～ 30 mmol L^{-1}。

18.7.1　质量百分比浓度

感知生活

临床上常用的生理盐水，是与血浆渗透压相等且消过毒的氯化钠溶液。因为它的渗透压与正常人的血浆、组织液大致一样，所以可用于医疗。人们平常输液用的氯化钠注射液浓度一般为 0.9%。你知道浓度 0.9%的含义吗？

图 18-29　0.9%的生理盐水

用溶质的质量占全部溶液质量的百分比表示的溶液浓度叫作**质量百分比浓度**（mass percentage concentration）。这种溶液浓度的表示方法非常简单，在生产上经常使用。

溶液的质量百分比浓度反映的是溶质的质量与溶液质量之间的关系，它与物质的溶解度不一样，与温度和压强无关，与溶液是否饱和也没有关系。

用字母 B 表示溶质，质量百分比浓度（ω_B）、溶质的质量（m_B）、溶液的总质量（m_T）之间存在如下关系：

$$质量百分比浓度（\%）= \frac{m_{溶质}}{m_{溶液}} \times 100\% = \frac{m_{溶质}}{m_{溶质}+m_{溶剂}} \times 100\%$$

即

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_T} \times 100\% \qquad (18.2)$$

例 5 8.00 g 氢氧化钠溶于 50.0 g 水中，求所得溶液的质量百分比浓度。

解：溶液的质量百分比浓度为：

$$\frac{8.00\ \text{g}}{(50.0+8.00)\ \text{g}}\times 100\% = 13.8\%$$

答：所得溶液的质量百分比浓度为 13.8%。

例 6 将 50.0 g 98%的硫酸稀释成 20%的溶液，需要加入多少克水？

解：50.0 g 98%的硫酸中溶质的质量在稀释前后是不变的。

设稀释后溶液的质量为 x g。

$50.0\times 98\% = x\times 20\%$

$$x = \frac{50.0\times 98\%}{20\%} = 245$$

需要水的质量为：

$245\ \text{g} - 50\ \text{g} = 195\ \text{g}$

答：需要加入 195 g 水。

问题解决

1. 实验室现有 200 g 质量百分比浓度为 20% 的氢氧化钠溶液及少量氢氧化钠固体，但小明做实验需要 40% 的氢氧化钠溶液。如何帮助小明将这瓶氢氧化钠溶液的浓度增大到 40%？
2. 如果你到医院的药剂房实习，需要你来配制 500 g 质量百分比浓度为 0.9% 的生理盐水，你将如何操作？请写出操作步骤。

思考题 18e

1. 某温度时，蒸干 35 g 氯化钾饱和溶液，得到 10 g 氯化钾，求该温度下饱和溶液中溶质的质量百分比浓度。
2. 某工厂化验室需要配制 5 000 g 20% 的盐酸，需要 38% 的盐酸（密度是 1.19 g cm^{-3}）多少毫升？
3. 现有 50 g 质量百分比浓度为 10% 的氢氧化钠溶液，再加入多少克 30% 的氢氧化钠溶液，才能配成 20% 的氢氧化钠溶液？

资料链接

体积百分比浓度

对于溶液来说，量取体积比称量质量要方便得多，所以液—液型溶液大多使用体积百分比浓度。用溶质体积占全部溶液体积的百分比来表示的溶液浓度，叫作**体积百分比浓度**（volume percentage concentration）。例如，10%的酒精溶液，就是 100 mL 酒精溶液中含有 10 mL 纯酒精，其浓度的表示方法为 10% *V*/*V*。

例如，某葡萄酒（图 18-30）标签标注 14.5% vol，表示酒精含量为 14.5% *V*/*V*。又如，某啤酒（图 18-31）的酒精度为 4.5% vol，表示酒精含量为 4.5% *V*/*V*。

图 18-30　该葡萄酒的酒精含量为 14.5% *V*/*V*

图 18-31　该啤酒的酒精含量为 4.5% *V*/*V*

18.7.2 物质的量浓度

在工业生产和科学研究中，经常要对溶液进行定性分析、定量计算。这时，往往需要知道一定体积的溶液中所含溶质的物质的量。因此，化学中除了使用溶质的质量百分比浓度外，还经常用物质的量浓度来表示溶液的组成。

用每升溶液中所含溶质（用字母 B 表示）的物质的量来表示的溶液浓度叫作**物质的量浓度**（amount-of-substance concentration），用符号 c_B 表示，常用单位为 mol L^{-1}。

溶质的物质的量浓度（c_B）、溶质的物质的量（n_B）、溶液的体积（V）之间存在如下关系：

$$物质的量浓度（\mathrm{mol\,L^{-1}}）=\frac{溶质的物质的量（\mathrm{mol}）}{溶液的体积（\mathrm{L}）}$$

即

$$c_B=\frac{n_B}{V} \qquad (18.3)$$

例 7 为了配制与人体血液盐度相同的溶液，需要每升溶液中含 8.190 g 氯化钠。人体血液中氯化钠的物质的量浓度是多少？

解：$n_{NaCl}=\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}}=\frac{8.190\ \mathrm{g}}{58.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}=0.140\ \mathrm{mol}$

$c_{NaCl}=\frac{n_{NaCl}}{V}=\frac{0.140\ \mathrm{mol}}{1.0\ \mathrm{L}}=0.140\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$

答：人体血液中氯化钠的物质的量浓度为 0.140 mol L^{-1}。

问题解决

配制体积为 250 mL、浓度为 0.200 mol L^{-1} 的氯化钠溶液，需要多少克氯化钠固体？

交流分享

将 0.10 mol 氯化钠固体溶于 1.0 L 水中，配成的氯化钠溶液的物质的量浓度是 0.10 mol L^{-1} 吗？请说出你的理由。

_____

在配制一定物质的量浓度的溶液时，需要注意三个物理量：溶液的浓度、溶质的质量和溶液的总体积。实验室使用天平（图 18-32）来称量溶质的质量，使用容量瓶（图 18-33）来控制溶液的最终体积。

图 18-32　分析天平

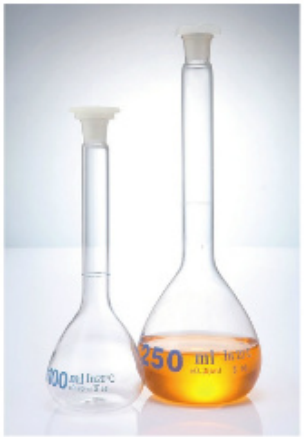


图 18-33　容量瓶

容量瓶上标有规格（常见规格有 50 mL、100 mL、250 mL、500 mL 等）、温度（一般标注的温度为 20℃），容量瓶颈上有一条刻度线。在容量瓶所标记的温度下，当溶液的液面正好与刻度线相切时，容量瓶中溶液的体积即为容量瓶所标记的体积。

问题解决

根据下列实验步骤配制体积为 500 mL、浓度是 0.150 mol L^{-1} 的氯化钠溶液。

（1）计算：配制体积为 500 mL、浓度是 0.150 mol L^{-1} 的氯化钠溶液，需要氯化钠固体的质量为_____ g。

（2）称量：用分析天平或托盘天平准确称取氯化钠固体。

（3）溶解：将氯化钠固体放入 100 mL 烧杯中，用适量的蒸馏水溶解，恢复至室温。

（4）转移：将溶液沿着玻璃棒慢慢转移到 500 mL 容量瓶中。

（5）洗涤：用少量蒸馏水洗涤烧杯内壁和玻璃棒 2～3 次，并将每次洗涤的溶液也注入容量瓶中。

（6）定容：缓缓将蒸馏水注入容量瓶中，直到液面接近刻度线 1～2 cm 处，改用胶头滴管滴加蒸馏水至溶液的液面正好与刻度线相切。

（7）摇匀：塞紧容量瓶的瓶塞，将容量瓶反复上下颠倒，摇匀。最后把所配溶液装入试剂瓶中。

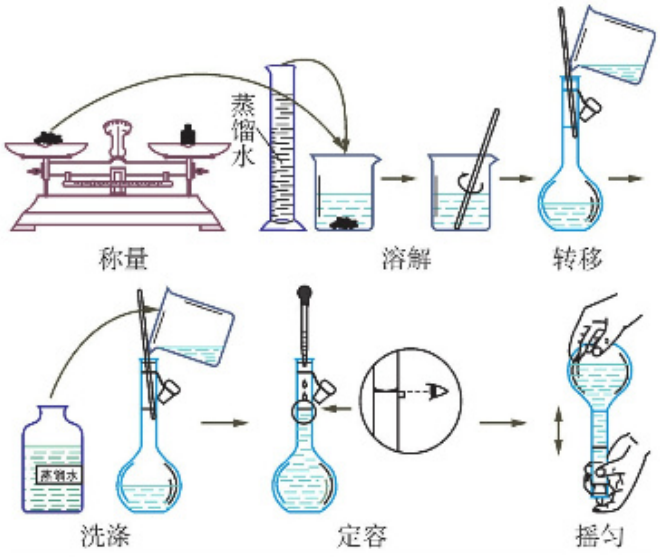


图 18-34　配制一定物质的量浓度的溶液

交流分享

如何配制体积为 1.0 L、浓度是 1.50 mol L^{-1} 的葡萄糖（化学式为 $C_6H_{12}O_6$）溶液？归纳准确配制一定物质的量浓度溶液时的注意事项。

_____

_____

_____

例 8　将 20 g 氢氧化钠溶于水中配成 250 mL 的溶液，计算所得溶液的物质的量浓度。

解：$n_{NaOH} = \dfrac{20\ g}{40\ g\ mol^{-1}} = 0.5\ mol$

$c_{NaOH} = \dfrac{n_{NaOH}}{V} = \dfrac{0.5\ mol}{0.25\ L} = 2\ mol\ L^{-1}$

答：所得溶液的物质的量浓度为 2 mol L^{-1}。

例 9　实验室为确定一瓶氢氧化钠溶液的浓度，用 0.100 mol L^{-1} 的稀盐酸中和 25.00 mL 该碱，当酸与碱恰好完全反应时，消耗稀盐酸 24.50 mL。求该氢氧化钠溶液的物质的量浓度。

解：24.50 mL 稀盐酸中所含的 HCl 的物质的量为：

$$n_{HCl} = c_{HCl} \times V = 0.100\ \text{mol L}^{-1} \times 24.50 \times 10^{-3}\ \text{L} = 2.450 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

1 mol　　1 mol

n_{NaOH}　　2.450×10^{-3} mol

$$n_{NaOH} = \frac{2.450 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 1\ \text{mol}}{1\ \text{mol}} = 2.450 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

该氢氧化钠溶液的物质的量浓度为：

$$c_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V} = \frac{2.450 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{2.500 \times 10^{-2}\ \text{L}} = 0.098\,0\ \text{mol L}^{-1}$$

答：该氢氧化钠溶液的物质的量浓度为 0.098 0 mol L^{-1}。

问题解决

为了测定某 Na_2SO_4 溶液的浓度，取 25.00 mL 待测液，向其中加入过量的 $BaCl_2$ 溶液，充分反应后过滤并干燥，得到 $BaSO_4$ 沉淀的质量是 1.165 g。该 Na_2SO_4 溶液的物质的量浓度是多少？

思考题 18f

1. 在配制一定物质的量浓度的某溶液时，下列错误的操作方法会引起什么样的实验误差？（填“偏大”、“偏小”或“无影响”）
   （1）溶解溶质所用的烧杯没有洗涤：_____。
   （2）容量瓶洗涤后留有少量蒸馏水：_____。
   （3）定容时眼睛俯视容量瓶刻度线：_____。
   （4）溶质溶解后没有冷却到室温就转移到容量瓶中定容：_____。
2. 质量百分比浓度为 36.5%、密度为 1.19 g mL^{-1} 的盐酸的物质的量浓度是多少？推导溶液的质量百分比浓度与物质的量浓度之间的关系。

18.7.3 质量摩尔浓度

用每千克溶剂中所含溶质（用字母 B 表示）的物质的量来表示的溶液浓度叫作**质量摩尔浓度**（molality），用符号 m_B 表示，它的单位为 mol kg^{-1}。例如，氯化钠的摩尔质量是 58.5 g mol^{-1}，若将 58.5 g 氯化钠溶于 1 kg 水中，所得溶液的质量摩尔浓度是 1 mol kg^{-1}。

溶质的质量摩尔浓度（m_B）、溶质的物质的量（n_B）、溶剂的质量（m_A）之间存在如下关系：

$$\text{质量摩尔浓度（mol kg}^{-1}\text{）} = \frac{\text{溶质的物质的量（mol）}}{\text{溶剂的质量（kg）}}$$

即

$$m_B = \frac{n_B}{m_A} \qquad (18.4)$$

例 10 计算 40% 的硫酸的质量摩尔浓度。

解：设 40% 的硫酸有 100 g，则溶质 H_2SO_4 有 40 g，溶剂水为 60 g。

已知 H_2SO_4 的摩尔质量 M 为 98 g mol^{-1}，

则 H_2SO_4 的物质的量为：

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{40\ \text{g}}{98\ \text{g mol}^{-1}} = 0.41\ \text{mol}$$

40% 的硫酸的质量摩尔浓度为：

$$m_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{m_{H_2O}} = \frac{0.41\ \text{mol}}{0.06\ \text{kg}} = 6.8\ \text{mol kg}^{-1}$$

答：40% 的硫酸的质量摩尔浓度为 6.8 mol kg^{-1}。

问题解决

将 9 g 葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）加入 200 g 水中，所形成的溶液的质量摩尔浓度是多少？

思考题 18g

1. 要将多少克硝酸钾加入 250 g 水中，才能制成质量摩尔浓度为 0.2 mol kg^{-1} 的硝酸钾溶液？
2. 计算质量摩尔浓度为 3.0 mol kg^{-1}的氢氧化钠溶液的质量百分比浓度。

18.8　理想溶液

● 理想溶液的概念和特征

为了更方便地研究溶液的性质，人们引入了**理想溶液**（ideal solution）的概念（就像在研究气体时需要建立“理想气体”的模型一样）。

什么是理想溶液呢？

假设溶液是由两种物质 A 和 B 组成的（一种是溶质，一种是溶剂）。如果在 AB 溶液中分子（或其它微粒）A 和 B 之间的作用力等于分子 A 和 A 及 B 和 B 之间的作用力，那么这种溶液就称为理想溶液。也就是说，溶液中的 A 分子不论是部分还是全部被 B 分子包围，它所处的环境与它在纯态时完全相同。即它所受到的作用力与纯态时并无差别，只是由于有 B 分子的存在，减小了溶液中 A 分子的摩尔分数。

除此之外，理想溶液还必须具有以下特征：

①组成溶液的各个成分在量上无论按什么比例都能互相溶解。

②形成溶液时没有热效应（即在溶解时没有吸热或放热现象）。

③溶液的体积是各组成部分单独存在时的体积总和。

④在任何组成时，各组成部分的蒸气压与液相中组成的关系必须符合拉乌尔定律（有关拉乌尔定律的内容，见 18.9 节中的有关内容）。

● 真实溶液与理想溶液的偏差

根据理想溶液的特征，可以想象出真实溶液是很难具备这些条件的。因为在真实溶液中，不同分子之间的作用力是不同的。不过，真实溶液在下面两种情况下还是可以接近于理想溶液的：

①当真实溶液无限稀时，它接近于理想溶液。

②由化学成分和物理性质相似的物质所组成的溶液（例如苯和甲苯），也接近于理想溶液。

倘若分子之间的作用力不同或分子之间存在缔合、解离或化合等作用，都会使溶液远离理想状态。

18.9 稀溶液的依数性

在物质溶于水的过程中，通常发生两种过程：一种是溶质分子（或离子）的扩散过程，这个过程需要吸收热量，是物理过程；另一种是溶质分子（或离子）与水分子作用，形成**水合分子**（hydrated molecule）［或**水合离子**（hydrated ion）］的过程，这个过程放出热量，是化学过程。因此，溶解的结果是使溶质和溶剂的某些性质发生了一定的变化。所以，溶液的性质既不同于溶质，也不同于溶剂。导致从溶剂性质过渡到溶液性质发生的原因有两个：

①是由溶质的本性所决定的性质。例如，溶液的颜色、导电性、密度、表面张力等都可能与溶剂的这些性质不同，因而造成了溶剂性质和溶液性质的不同。

②是由溶质在溶液中的浓度所决定的性质。即只与单位体积内溶质微粒的数目有关，而与溶质本身的性质关系不大。例如，溶液蒸气压的下降、沸点的上升、凝固点的下降以及溶液渗透压的变化等。由于这些性质的变化与浓度的关系只适用于稀溶液，因此又称为稀溶液的**依数性**（colligative properties）。

这两个原因使得真实溶液相对于理想溶液产生了偏差。

理想溶液遵循一条总的规律，即**拉乌尔定律**（Raoult' s law）。让我们先来讨论一下拉乌尔定律，然后再讨论某些具有理想溶液性质的稀溶液的依数性。

18.9.1 拉乌尔定律

法国物理学家拉乌尔（F. M. Raoult，1830—1901）从大量的实验事实中发现，一种含有非挥发性、非电解质溶质的稀溶液，其蒸气压往往比同温时纯溶剂的蒸气压低。拉乌尔总结出一条规律——拉乌尔定律。**拉乌尔定律指出，在一定温度下，一种含有非挥**

发性、非电解质溶质的稀溶液，其蒸气压（p_1）等于纯溶剂的蒸气压（$p_1°$）乘溶液中溶剂的摩尔分数（x_1）：

$$p_1 = p_1° x_1 \qquad (18.5)$$

如果某溶液只含有一种溶质，而溶质的摩尔分数为 x_2，则式（18.5）可写成：

$$p_1 = p_1°（1 - x_2）$$

$$p_1 = p_1° - p_1° x_2$$

$$p_1° - p_1 = p_1° x_2$$

$$\Delta p = p_1° x_2 \qquad (18.6)$$

从式（18.6）可以看出，溶液的蒸气压下降量（Δp）与溶液中溶质的摩尔分数成正比。

又因为：

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

（n_1 为溶剂的物质的量，n_2 为溶质的物质的量）

在极稀薄的溶液中，n_2 很小，所以（$n_1 + n_2$）的值近似于 n_1，则：

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta p \approx \frac{n_2}{n_1} p_1°$$

因为在一定温度下，一定量的溶剂中，$p_1°$ 和 n_1 都是常数，于是 $\Delta p \propto n_2$，也就是说，溶液蒸气压的下降量与溶液的质量摩尔浓度成正比。

溶液蒸气压下降的原因是溶质溶于水后，溶液的总体积有一部分被溶质占据着，因此，在单位时间内从溶液表面逸出的溶剂分子数目比纯溶剂中逸出的溶剂分子数目少，从而降低了溶液的蒸气压。

例 11　已知在 25℃时，纯水的蒸气压为 3.17 kPa。计算浓度为 0.1 mol kg^{-1} 的蔗糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）溶液在 25℃时蒸气压的下降值。

分析：题中给出了纯水在 25℃时的蒸气压，求 0.1 mol kg^{-1} 的蔗糖溶液在 25℃时蒸气压的下降值，就必须求出溶液中水的摩尔分数，而求水的摩尔分数，则应首先假定一个溶剂的量。根据题目所给的条件，可以假定水的质量为 1 kg。

解：在 0.1 mol kg^{-1} 的蔗糖溶液中，溶剂水的物质的量为：

$$n_1 = \frac{1\,000\ \text{g}}{18\ \text{g mol}^{-1}} = 55.6\ \text{mol}$$

水的摩尔分数为：$x_1 = \dfrac{55.6\ \text{mol}}{(55.6 + 0.1)\text{mol}} = 0.998$

溶液在25℃时的蒸气压为：

$$p_1 = p_1^\circ x_1$$
$$= 3.17\ \text{kPa} \times 0.998$$
$$= 3.16\ \text{kPa}$$
$$\Delta p = p_1^\circ - p_1$$
$$= 3.17\ \text{kPa} - 3.16\ \text{kPa}$$
$$= 0.01\ \text{kPa}$$

答：浓度为 0.1 mol kg^{-1} 的蔗糖溶液在25℃时蒸气压的下降值为 0.01 kPa。

例 12 已知纯水在50℃时的蒸气压为 12.3 kPa。将 19.1 g $CO(NH_2)_2$ 溶解在 100 g 50℃的水中，测得溶液蒸气压下降值为 0.667 kPa。假设形成的溶液为理想溶液，求 $CO(NH_2)_2$ 的相对分子质量。

分析：溶液蒸气压的下降值与溶液中溶质的物质的量有关，通过溶质的质量和物质的量可以求出溶质的摩尔质量，进而求出溶质的相对分子质量。因此，解题的关键是求出 $CO(NH_2)_2$ 的摩尔质量。

解：设 $CO(NH_2)_2$ 的摩尔质量为 M g mol^{-1}。

溶液中 $CO(NH_2)_2$ 的物质的量为：

$$n_1 = \frac{19.1\ \text{g}}{M\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{19.1}{M}\text{mol}$$

溶液中水的物质的量为：

$$n_2 = \frac{100\ \text{g}}{18\ \text{g mol}^{-1}} = 5.56\ \text{mol}$$

根据拉乌尔定律：

$$\Delta p = p_1^\circ x_2$$
$$0.667\ \text{kPa} = 12.3\ \text{kPa} \times \frac{\frac{19.1}{M}\text{mol}}{5.56\ \text{mol} + \frac{19.1}{M}\text{mol}}$$
$$M = 59.9$$

因为物质的摩尔质量在数值上等于该物质的相对分子质量，所以 $CO(NH_2)_2$ 的相对分子质量为 59.9。

答：$CO(NH_2)_2$ 的相对分子质量为 59.9。

问题解决

1. 已知在 20℃时，水的蒸气压为 2.33 kPa。将 114 g 蔗糖溶于 1 kg 水中时，溶液的蒸气压降低 0.014 kPa，求蔗糖的相对分子质量。
2. 设尿素[$CO(NH_2)_2$]的水溶液为理想溶液。在 25℃时，质量百分比浓度为 20% 的 $CO(NH_2)_2$ 溶液的蒸气压约为多少？（25℃时纯水的蒸气压是 3.17 kPa）

如果溶液是由两种挥发性物质组成的，则根据道尔顿分压定律，溶液的总蒸气压是各成分蒸气分压的总和。

$$p_T = p_A + p_B$$

每一成分的蒸气分压可由拉乌尔定律求得，即：

$$p_A = p_A^\circ x_A$$

$$p_B = p_B^\circ x_B$$

所以，

$$p_T = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B \qquad (18.7)$$

我们用苯和甲苯组成的溶液来说明上述现象。图 18-35 显示 80℃时，在苯和甲苯组成的溶液中，苯和甲苯的摩尔分数与它们的蒸气分压的关系。当 $x_{苯} = 0.6$ 时，$x_{甲苯} = 0.4$，从图 18-35 可以看出，$p_{苯} = 5.8\times10^4$ Pa，$p_{甲苯} = 1.6\times10^4$ Pa，将两者相加，可得：

$$\begin{aligned} p_T &= p_{苯} + p_{甲苯} \\ &= 5.8\times10^4\ \text{Pa} + 1.6\times10^4\ \text{Pa} \\ &= 7.4\times10^4\ \text{Pa} \end{aligned}$$

我们可以发现，这个数据与图 18-35 中的实线所得的 $p_T = 7.4\times10^4$ Pa 是相符的。图中虚线是根据拉乌尔定律计算而得，实线为实验测得值。

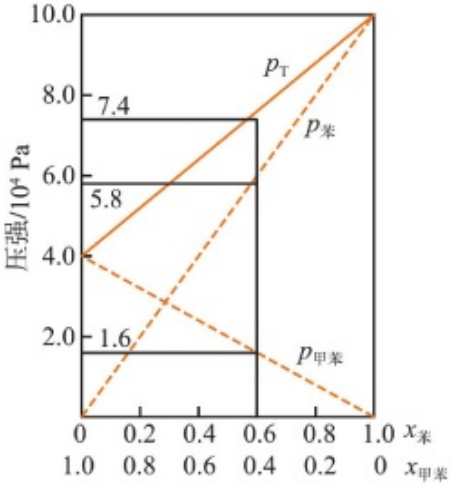


图 18-35　苯与甲苯的摩尔分数与它们的蒸气分压的关系

因此，苯和甲苯组成的溶液为理想溶液。但大多数的溶液都不是理想溶液，它们与拉乌尔定律会产生如图 18-36 所示的两种偏差。

假设一种真实溶液是由分子 A 和分子 B 组成的。在第一种情况中（图 18-36 甲），分子 A 与分子 B 之间的作用力小于分子 A 与分子 A 和分子 B 与分子 B 之间的作用力，造成分子 A 和分子 B 比理想

溶液中的分子易飞出液面。因此，真实溶液的蒸气压大于拉乌尔定律所预测的结果而成正偏差。

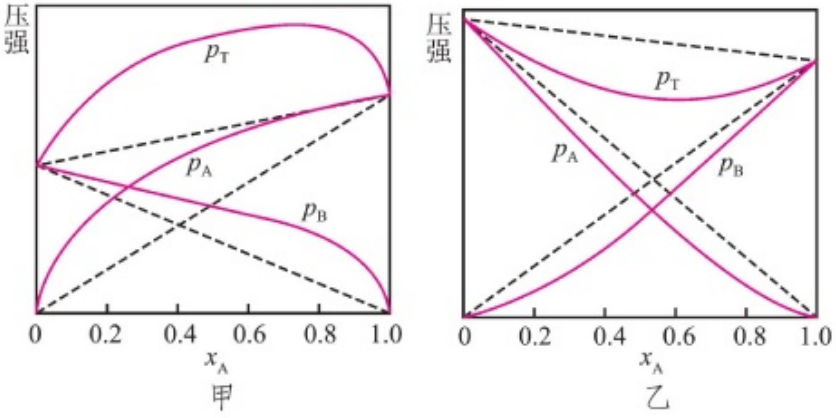


图 18-36　非理想溶液对拉乌尔定律产生的两种偏差

在第二种情况中（图 18-36 乙），分子 A 与分子 B 之间的作用力大于分子 A 与分子 A 和分子 B 与分子 B 之间的作用力，产生的蒸气压小于拉乌尔定律所预测的结果而成负偏差。

18.9.2　溶液的沸点上升和凝固点下降

● 溶液的沸点上升

感知生活

在烹饪食物时，使用高压锅不仅能缩短烹饪时间，而且烹饪出来的食物口感酥软。在海拔高的地方，食物不容易煮熟。你知道其中的原因吗？

_____

_____

_____

图 18-37　高压锅

当液体沸腾时，其内部所形成的气泡中的饱和蒸气压必须与外界压强相等，气泡才有可能变大并上升，所以沸点也就是液体的饱和蒸气压等于外界压强时的温度。液体的沸点跟外部压强有关。当液体所受的压强增大时，它的沸点升高；压强减小时，沸点降低。

例如，当水的温度为 100℃时，它的蒸气压是 1.01×10^5 Pa，如果外界的大气压也是 1.01×10^5 Pa，那么水就沸腾。因此，水的沸点在 1.01×10^5 Pa 时是 100℃。

根据拉乌尔定律，在水中溶入少量的非挥发性、非电解质溶质后，溶液的蒸气压下降了。这样在 100℃时，溶液的蒸气压一定低于 1.01×10^5 Pa，也就是说，要使溶液的蒸气压等于 1.01×10^5 Pa，温度必然高于 100℃，即溶液的沸点上升了。图 18-38 可以说明这一点。

如图 18-38 所示，因为溶液的蒸气压下降，所以溶液的蒸气压曲线必然位于水的蒸气压曲线以下。在表示蒸气压的纵轴上画一条蒸气压为 1.01×10^5 Pa 的水平线，分别与水和溶液的两条蒸气压曲线相交于 B 点和 A 点。图中实线属于水的，虚线属于溶液的（图没有按照比例）。在压强为 1.01×10^5 Pa 时，水的沸点是 100℃，凝固点是 0℃；而溶液的沸点比水高，凝固点比水低。从图 18-38 可以看出，溶液的沸点（T_b）大于纯水的沸点（$T_b°$），它们的差 ΔT_b，即溶液的沸点上升（boiling point elevation），可表示为：

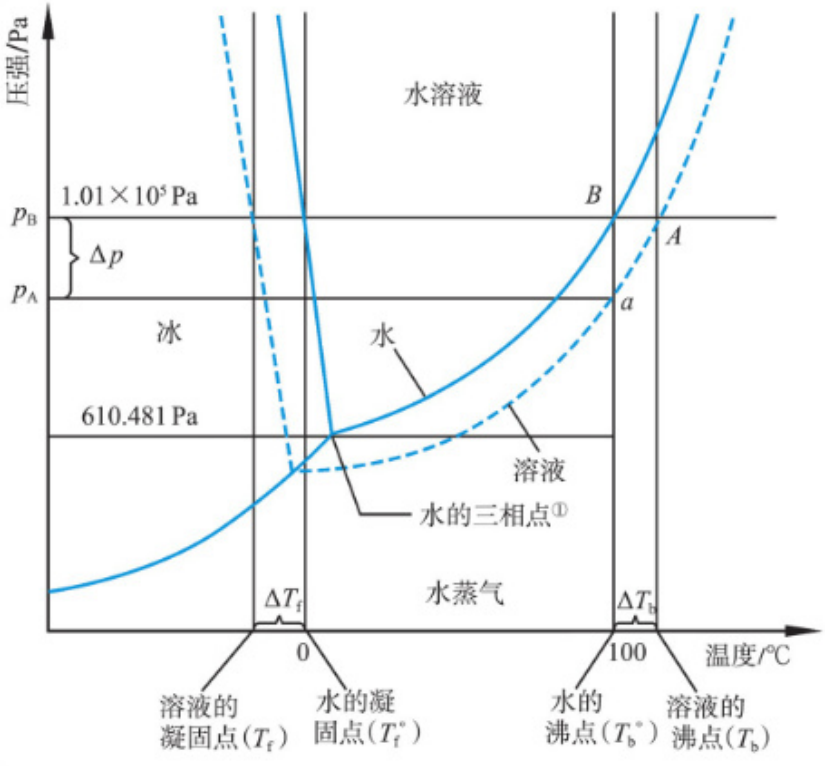


图 18-38　说明溶液沸点上升与凝固点下降的相图

①三相点（triple point）是指物质三个相平衡共存时的状态点。水的三相点是指水、冰和水蒸气三相共存的点，其温度是 0.01℃，压强是 610.481 Pa。

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ \qquad (18.8)$$

在式中，

ΔT_b = 沸点上升值

T_b = 溶液的沸点

T_b° = 纯溶剂的沸点

从 B 点向表示温度的横轴作垂线，与溶液的蒸气压曲线相交于 a 点，与 a 点相对应的溶液的蒸气压为 p_a，与 B 点相对应的纯溶剂的蒸气压为 p_B。从图 18-38 中可以看出，对于很稀的溶液来说（溶液越稀，溶液的蒸气压曲线与水的蒸气压曲线越靠近），ΔT_b 与 Δp 成正比，因此 ΔT_b 也近似与溶液的质量摩尔浓度成正比，即：

$$\Delta T_b = K_b m \qquad (18.9)$$

在式中，

K_b = 沸点上升常数

m = 溶液的质量摩尔浓度

K_b 是当溶液的质量摩尔浓度为 1 mol kg^{-1} 时溶液沸点上升的度数，它是溶剂的一个特征常数，与溶质的性质无关。表 18-3 列出了三种常见溶剂的沸点上升常数。

表18-3　三种常见溶剂的沸点上升常数

溶剂	沸点/℃	沸点上升常数（K_b）/℃ kg mol^{-1}
水（H_2O）	100.0	0.52
苯（C_6H_6）	80.15	2.61
三氯甲烷（$CHCl_3$）	60.19	3.82

● 溶液的凝固点下降

感知生活

冬天，在一些寒冷的地区，道路容易结冰，从而影响人们出行。在结了冰的道路上撒盐，可以使冰更快地融化。在飞机表面喷洒用防冻剂乙二醇配制的水溶液，可以除去表面的冰块。在汽车水箱中添加防冻剂，除了可以防止水箱

中的水结冰外，还可以减少水的损失。这些都包含了怎样的科学原理？

图 18-39　在结冰的道路上撒盐

图 18-40　在飞机表面喷洒防冻剂

物质的凝固点是在一定的压强下，该物质的固相蒸气压与液相蒸气压相等时的温度，也就是物质的固相和液相共存时的温度。在 1.01×10^5 Pa 时，水的凝固点（冰点）是 0℃，即在 0℃时，水的蒸气压与冰的蒸气压是相等的，两者可以平衡共存。溶液的凝固点是溶液（液相）与固态溶剂（固相）互相平衡时的温度。对于水溶液来说，它的凝固点就是溶液的蒸气压与冰的蒸气压相等时的温度。

从图 18-38 可以看出，溶液的凝固点（T_f）小于纯水的凝固点（$T_f°$），它们的差 ΔT_f，即溶液的凝固点下降（freezing point depression），可表示为：

$$\Delta T_f = T_f° - T_f \qquad (18.10)$$

在式中，

ΔT_f = 凝固点下降度数

$T_f°$ = 纯溶剂的凝固点

T_f = 溶液的凝固点

同样的，对于稀溶液来说，其凝固点的降低也近似与溶液的质量摩尔浓度成正比，即：

$$\Delta T_f = K_f m \qquad (18.11)$$

在式中，

K_f = 凝固点下降常数

m = 溶液的质量摩尔浓度

K_f 是当溶液的质量摩尔浓度为 1 mol kg^{-1} 时溶液凝固点下降的度数，它是溶剂的一

个特征常数，与溶质的性质无关。表 18-4 列出了三种常见溶剂的凝固点下降常数。

表18-4　三种常见溶剂的凝固点下降常数

溶剂	凝固点/℃	凝固点下降常数（K_f）/℃ kg mol^{-1}
水（H_2O）	0	1.86
苯（C_6H_6）	5.48	5.12
三氯甲烷（$CHCl_3$）	−63.5	4.68

在溶液中，溶质的浓度越大，即溶液中溶质粒子所占的比例越大，溶液的凝固点就下降得越多。离子化合物溶液的凝固点降低程度要比共价化合物明显，这是因为前者电离出了离子，产生了更多的溶质粒子。例如，物质的量均为 1 mol 的离子化合物氯化钠和共价化合物蔗糖相比，水溶液的凝固点低（图 18-41），因为 1 mol NaCl 在溶液中形成了 2 mol 溶质粒子，而 1 mol 蔗糖在溶液中只形成了 1 mol 溶质粒子，所以离子化合物对溶液凝固点下降的影响要比共价化合物明显。

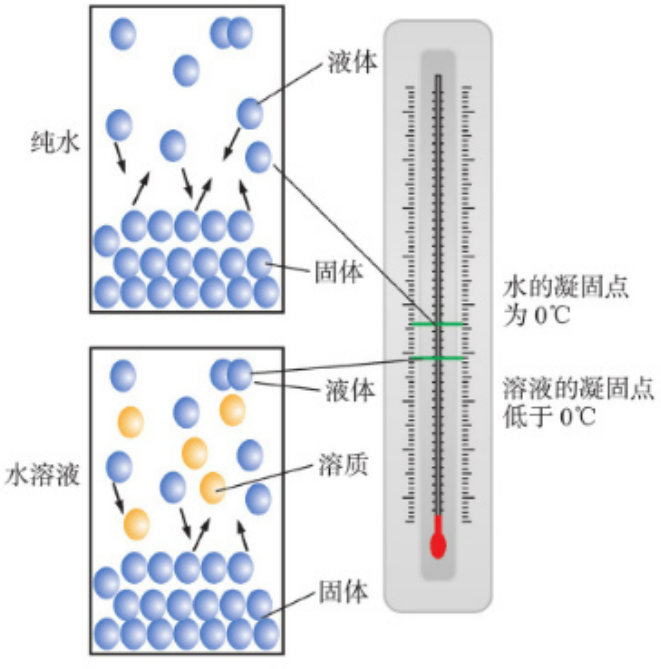


图 18-41　凝固点降低示意图

利用式（18.9）及式（18.11），可以根据溶液沸点上升或凝固点下降的度数，计算溶质的相对分子质量。

例 13　在 200 g 水中溶解 10 g 葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$），求此溶液在 1.01×10^5 Pa 时的沸点上升值。

解：$C_6H_{12}O_6$ 的摩尔质量为 180 g mol^{-1}。10 g $C_6H_{12}O_6$ 溶于 200 g 水中形成的溶液的质量摩尔浓度为：

$$m=\frac{\dfrac{10\ \text{g}}{180\ \text{g mol}^{-1}}}{0.2\ \text{kg}}=0.278\ \text{mol kg}^{-1}$$

溶液的沸点上升值为：

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b m\\ &= 0.52\,℃\ \text{kg mol}^{-1}\times 0.278\ \text{mol kg}^{-1}\\ &= 0.145\,℃\end{aligned}$$

答：在 200 g 水中溶解 10 g $C_6H_{12}O_6$ 所形成的溶液在 1.01×10^5 Pa 时的沸点上升值是 0.145℃。

例 14　将 10 g 某物质溶解在 100 g 水中，所形成溶液的沸点为 100.98℃。计算该物质的相对分子质量。

解：设该物质的摩尔质量为 M g mol^{-1}。

此溶液的沸点比溶剂水的沸点上升了 0.98℃。

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$0.98\,℃ = 0.52\,℃\ \text{kg mol}^{-1}\times\frac{\dfrac{10\ \text{g}}{M\ \text{g mol}^{-1}}}{0.1\ \text{kg}}$$

$$M = 53$$

因为物质的相对分子质量在数值上等于其摩尔质量，所以该物质的相对分子质量即为 53。

答：该物质的相对分子质量为 53。

例 15　将 15 g 某物质溶解在 150 g 水中，形成的溶液的凝固点下降了 1.2℃，求该物质的相对分子质量。

解：设该物质的摩尔质量为 M g mol^{-1}。

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$1.2℃ = 1.86℃\ \text{kg mol}^{-1} \times \frac{\frac{15\ \text{g}}{M\ \text{g mol}^{-1}}}{0.15\ \text{kg}}$$

$$M = 155$$

因为物质的相对分子质量在数值上等于其摩尔质量，所以该物质的相对分子质量即为 155。

答：该物质的相对分子质量为 155。

交流分享

1. 冬天，为了使道路上结的冰融化得更快，人们往往在道路上撒些盐。请解释其原理。

_____

2. 为什么某些溶质，如乙二醇，能防止汽车散热器中的水沸腾？

_____

3. 为什么煮沸的汤比沸水的温度高，更容易烫伤舌头？

_____

思考题 18h

1. 多少克葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）溶于100 g 水中，才会使溶液的沸点变成 100.20℃？
2. 化合物 A 由碳、氢、氧三种元素组成。当 1 g A 完全燃烧后，生成 1.47 g CO_2 和 0.6 g H_2O。当 0.5 g A 溶于 50 g 苯中，溶液的凝固点下降 0.848℃。求化合物 A 的化学式。

本章知识梳理

- 溶液
  - 溶质的溶解过程
    - 离子化合物的溶解过程
    - 共价化合物的溶解过程
  - 相似相溶
  - 不饱和溶液
  - 饱和溶液
  - 过饱和溶液
  - 有关溶解度的计算
  - 溶质的浓度
    - 质量百分比浓度：$\omega=\frac{m_{溶质}}{m_{溶质}+m_{溶剂}}\times100\%$
    - 物质的量浓度：$c=\frac{溶质的物质的量(n)}{溶液的体积(V)}$
    - 质量摩尔浓度$=\frac{溶质的物质的量(n)}{溶剂的质量(m)}$
  - 理想溶液
  - 稀溶液的依数性
    - 拉乌尔定律
    - 沸点上升
    - 凝固点下降

本章重要概念

1. 不饱和溶液：在一定温度下，一定量的溶剂里还能再溶解某种溶质的溶液。
2. 饱和溶液：在一定温度下，一定量的溶剂里不能继续溶解某种溶质的溶液。
3. 过饱和溶液：在一定温度下，当溶液中溶质的量已超过该温度下溶质的溶解度，而溶质仍不析出的现象叫过饱和现象，此时的溶液称为过饱和溶液。
4. 萃取：利用物质在互不相溶的两种溶剂中溶解度的不同，将物质从一种溶剂转移到另一种溶剂中，从而实现分离的方法。
5. 分配定律：溶质在两种互不相溶的溶剂中按溶解度之比分配的关系。
6. 质量百分比浓度：用溶质的质量占全部溶液质量的百分比表示的溶液浓度。
7. 物质的量浓度：用每升溶液中所含溶质的物质的量表示的溶液浓度。
8. 质量摩尔浓度：用每千克溶剂中所含溶质的物质的量来表示的溶液浓度。

练 习 题

一、选择题

1. 下列体系中，属于溶液的是_____。

   A. 水泥和沙子的混合物　　B. 碘酒

   C. 植物油与水的混合物　　D. 牛奶

2. 下列关于饱和溶液的叙述，正确的是_____。

   A. 饱和溶液一定是浓溶液

   B. 饱和溶液在温度降低时一定有晶体析出

   C. 在相同条件下，同种物质的饱和溶液的浓度一定大于不饱和溶液的浓度

   D. 饱和溶液在降温时析出晶体，结果溶液浓度不变

3. 下列物质中，溶解度随温度升高而减小的是_____。

   A. 硝酸钾　　B. 氢氧化钙　　C. 硫酸铜（Ⅱ）　　D. 氯化钠

4. 下列事实不能用“相似相溶”原理解释的是_____。

   A. 大理石难溶于水　　B. 酒精与水可以任意比例互溶

   C. 氯气易溶于有机溶剂四氯化碳　　D. 极性分子氯化氢极易溶于水

5. 下列因素中，与固体物质的溶解度无关的是_____。

A. 温度的高低　　B. 溶剂的种类

C. 溶质的种类　　D. 溶质和溶剂的多少

6. 在 10℃时，10 g 水中溶解了 2.1 g 硝酸钾，恰好饱和。下列关于硝酸钾溶解度的说法，正确的是_____。

A. 硝酸钾的溶解度为 21 g/100 g 水

B. 10℃时硝酸钾的溶解度为 21 g/100 g 水

C. 硝酸钾的溶解度为 2.1 g/100 g 水

D. 10℃时硝酸钾的溶解度为 2.1 g/100 g 水

7. 在 20℃时，5 g X 溶于 20 g 水中达到饱和；在 30℃时，10 g Y 溶于 40 g 水中达到饱和。X、Y 的溶解度大小关系为_____。

A. X＞Y　　B. X＜Y　　C. X＝Y　　D. 无法比较

8. 在 20℃时，向一定量的某物质的不饱和溶液中加入 5 g 该物质，或蒸发掉 32.3 g 水，都可以将溶液变为饱和溶液。该物质在 20℃时的溶解度为_____。

A. 13.4 g　　B. 14.3 g　　C. 15.5 g　　D. 16.7 g

9. 在 t ℃时，将 300 g X 溶液蒸发 20 g 水，析出了 6 g X；再蒸发 20 g 水，又析出了 8 g X。t ℃时，X 的溶解度为_____。

A. 30 g　　B. 35 g　　C. 40 g　　D. 45 g

10. 在 20℃时，甲、乙两杯硝酸铵饱和溶液的质量分别为 200 g 和 300 g。在下列条件下，析出晶体质量相同的是_____。

A. 甲、乙两杯都蒸发掉 20 g 水

B. 甲杯的温度降至 10℃，乙杯的温度降至 9℃

C. 甲、乙两杯的温度都降低 10℃

D. 甲杯蒸发掉 30 g 水，乙杯蒸发掉 20 g 水

11. 将 t_1 ℃的饱和硝酸钾溶液的温度降低至 t_2 ℃时，溶液中保持不变的是_____。

A. 溶剂的质量　　B. 溶质的质量

C. 溶液的质量百分比浓度　　D. 溶液的质量

12. 现有 x g 浓度为 10%的某溶液，若要使其质量百分比浓度增大一倍，可以采用的方法是_____。

A. 将溶剂蒸发掉一半　　B. 将溶质的质量增加一倍

C. 蒸发溶剂的质量为溶液质量的一半　　D. 将溶质的质量减少一半

13. 在 20℃时，氯化钠的溶解度为 36 g，此温度下氯化钠饱和溶液的质量百分比浓度_____。

A. 等于 36%　　B. 小于 36%　　C. 大于 36%　　D. 无法计算

14. 将一定量的 12%的氯化钾溶液蒸发掉 120 g 水后，溶液的浓度增大了一倍，则原溶液中所含氯化钾的质量为_____。

A. 12 g　　B. 14 g　　C. 24 g　　D. 28.8 g

15. 若要将 50 g 4%的氯化铵溶液的浓度增大到 20%，应向溶液中再加入氯化铵的质量为_____。

A. 4 g　　B. 5 g　　C. 10 g　　D. 20 g

16. 下列关于萃取的说法，错误的是_____。

A. 酒精可以萃取溴水中的溴

B. 根据分配定律，等量的萃取剂，多次萃取比一次萃取分离效果好

C. 萃取是一种分离物质的实验方法

D. 萃取和分液操作可以在分液漏斗中进行

17. 下列关于 0.1 mol L^{-1} 硝酸钾溶液的叙述，正确的是_____。

A. 在 1 L 该溶液中含有 101 g 硝酸钾

B. 在 100 mL 该溶液中含有 0.01 mol 硝酸钾

C. 从 1 L 该溶液中取出 500 mL 后，剩余溶液的浓度为 0.05 mol L^{-1}

D. 在 1 L 水中溶解 0.1 g 硝酸钾即可配成 0.1 mol L^{-1}的硝酸钾溶液

18. 下列溶液中，硝酸根离子浓度最大的是_____。

A. 500 mL 1.00 mol L^{-1} 的硝酸钾溶液

B. 500 mL 1.00 mol L^{-1} 的硝酸钡溶液

C. 500 mL 0.50 mol L^{-1} 的硝酸镁溶液

D. 500 mL 0.50 mol L^{-1} 的硝酸铁（Ⅲ）溶液

19. 使 1 mol Al 完全反应，需要 1 mol L^{-1} 的硫酸的体积为_____。

A. 1 L　　B. 1.5 L　　C. 2 L　　D. 2.5 L

20. 下列关于溶液性质的说法，错误的是_____。

A. 液体物质的沸点是指该物质本身所产生的蒸气压等于外界大气压时的温度

B. 溶液的凝固点总是比相应的纯溶剂的凝固点低

C. 溶液可分为不饱和溶液、饱和溶液和过饱和溶液

D. 乙二醇能防止汽车散热器中的水沸腾，是因为向水中加乙二醇，溶液的沸点会降低

21. 在下列溶液的性质中，不属于溶液的依数性的是_____。

A. 凝固点　　B. 沸点　　C. 渗透压　　D. 颜色

22. 将 1 mol 不挥发性的非电解质溶于 2 mol 溶剂时，溶液的蒸气压是纯溶剂蒸气压的_____。

A. $\frac{1}{3}$　　B. $\frac{1}{2}$　　C. $\frac{2}{3}$　　D. $\frac{3}{4}$

23. 将 1.00 g 某非电解质溶于 20.0 g 水中配成的溶液，在−0.50℃ 时凝固。这种非电解质的相对分子质量为_____。

A. 0.186　　B. 1.86　　C. 18.6　　D. 186

二、作答题

1. 若在 25℃的条件下配制出饱和的氯化钾溶液，然后把它加热到 50℃，所得的溶液是饱和溶液、不饱和溶液还是过饱和溶液？请说明理由。
2. 如何配制过饱和溶液？
3. 在 20℃时，将 54 g 氯化钠溶解在 150 g 水中，溶液恰好达到饱和。计算 20℃时氯化钠的溶解度。
4. 将 315 g 60℃的硝酸钾饱和溶液蒸干后，可以得到 165 g 硝酸钾晶体。计算 60℃时硝酸钾的溶解度。
5. 在 20℃时，将 63.2 g 硝酸钾溶解在多少克水中才能配成硝酸钾的饱和溶液？（硝酸钾在 20℃时的溶解度为 31.6 g/100 g 水）
6. 将 240 g 饱和硝酸银溶液的温度从 20℃降到 0℃时，析出 74.5 g 硝酸银晶体。计算硝酸银在 20℃时的溶解度。（硝酸银在 0℃时的溶解度为 122 g/100 g 水）
7. 现有 30℃的饱和硫酸铵溶液 89 g。计算：（硫酸铵在 30℃时的溶解度为 78 g/100 g 水，在 10℃时的溶解度为 73 g /100 g 水）

   （1）将饱和溶液蒸发掉 25 g 水后，使溶液的温度仍保持在 30℃，可析出多少克硫酸铵晶体？

   （2）将蒸发掉 25 g 水后的饱和溶液温度降至 10℃，可析出多少克硫酸铵晶体？
8. 在一定温度下，将体积为 30 mL、质量为 36.2 g 的硫酸铜（Ⅱ）饱和溶液蒸干后，可得到 10.2 g 的五水合硫酸铜（Ⅱ）晶体。计算：

   （1）原硫酸铜（Ⅱ）溶液的质量百分比浓度和物质的量浓度。

   （2）在该温度下硫酸铜（Ⅱ）的溶解度。

9. 在一定温度下，向 11.74 g 氯化钾饱和溶液中加入 200 g 3.4%的硝酸银溶液，恰好使溶液中的 Cl^-全部沉淀。计算氯化钾在该温度时的溶解度。

10. 将 25 mL 某浓度的盐酸与 24 mL 某浓度的氢氧化钠溶液充分反应，恰好完全中和。现先用 0.95 g 碳酸钙与 25 mL 该浓度的盐酸反应，再加入 7.4 mL 上述氢氧化钠溶液完全中和剩余的盐酸。计算盐酸和氢氧化钠溶液的物质的量浓度。

11. 将 100 g A 物质的溶液的温度从 60℃降至 30℃时，有 10 g A 物质析出，此时溶液的浓度为 20%。计算：

（1）A 物质在 30℃时的溶解度。

（2）在晶体析出前，A 物质溶液的质量百分比浓度。

12. 在 40℃时，向 300 g 的碳酸氢钾饱和溶液中加入密度为 1.4 g mL^{-1}、质量百分比浓度为 63%的硝酸，直至恰好完全反应。上述反应的化学方程式为：

$$KHCO_3(aq) + HNO_3(aq) \longrightarrow KNO_3(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

已知碳酸氢钾在 40℃时的溶解度为 45.4 g/100 g 水；硝酸钾在 40℃时的溶解度为 63.9 g/100 g 水，在 10℃时为 20.9 g/100 g 水。计算：

（1） 反应所需硝酸的体积。

（2） 将反应后的溶液温度降至 10℃时，析出晶体的质量。

（3） 若要完全吸收反应中放出的气体，消耗 4 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液的体积。

13. 将足量澄清石灰水加入 500 mL 碳酸钠溶液中，过滤、干燥后得到 20.0 g 沉淀。求此碳酸钠溶液的物质的量浓度。

14. 当 0.946 g 的果糖溶解在 150 g 水中时，测得所得溶液的凝固点为 −0.065℃。计算果糖的相对分子质量。（水的凝固点下降常数为 1.86℃ kg mol^{-1}）

15. 在 20℃时，纯水的蒸气压为 2.338 kPa。计算此温度下在每升水中溶解 50 g $C_6H_{12}O_6$ 所形成的溶液的蒸气压。

16. 在 30℃时，苯的蒸气压为 15.73 kPa，甲苯的蒸气压为 4.800 kPa。在该温度下，将苯和甲苯组成溶液。在此溶液中，苯的摩尔分数为 0.4，求此溶液的蒸气压。

17. 将 0.45 g 的 $CO(NH_2)_2$ 溶解在 22.5 g 水中所形成的溶液的沸点为 100.17℃。计算水的沸点上升常数。

第19章

化学反应和能量

学习目标

1. 认识化学反应放出的能量对人类生产、生活的重要意义。
2. 通过实验体验吸热反应和放热反应，了解常见的吸热反应和放热反应。
3. 知道焓变的概念，了解反应热与焓变的关系。
4. 知道热化学方程式的含义，掌握热化学方程式的书写。
5. 了解几种反应热：生成热、燃烧热和中和热。
6. 通过实验了解中和热的测定方法及原理。
7. 了解黑斯定律的内容及其应用。

在化学反应中，反应物转化为生成物的同时，伴随着能量的变化。有些反应可以放出能量，反应中的化学能转化为热能、电能、光能等，如煤炭、天然气的燃烧；有些反应则需要吸收能量，外界的热能、光能、电能等转化成化学能，提供化学反应所需的能量，如电解水、植物的光合作用等。

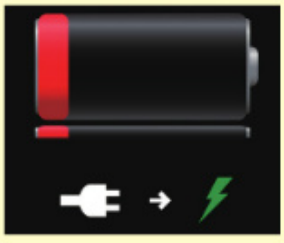
感知生活

请你说说下列能量转化的形式。你还能列举其它一些能量转化的实例吗？

风能涡轮机

太阳能热水器

煤气的燃烧



电池充电、放电

闪电时产生氮氧化物

图 19-1　几种能量的转化

19.1　化学反应中的热量变化

在远古时代，人类利用篝火来取暖、照明、烧烤食物。到了近代，煤炭、石油、天然气等能源不断被开发出来，这些化石燃料燃烧放出的热能，可用来发电，开动火车、汽车和飞机，以及烹饪、取暖等。到了现代，随着科学技术的不断发展，更多的新型能源被开发利用。

化学反应过程中既有物质的变化，又有能量的变化，释放或吸收热量是化学反应中能量变化的主要形式之一。研究化学反应中的热量变化，有助于我们更好地利用化学反应，为生产和生活服务。

铝热反应

焊接金属

火山喷发

图 19-2　化学反应中的热量变化

活动探究 1

活动 1　向一支试管中放入用砂纸打磨光亮的镁条，加入 5 mL 2 mol L^{-1} 的盐酸，用手触摸试管外壁，有什么感觉？

_____

活动 2　在塑料袋里加入约 20 g 经研磨粉碎的氢氧化钡晶体［$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$］（图19-3），然后加入约10 g 氯化铵晶体，排净空气，扎紧袋口，揉搓使之充分反应，用手触摸，有什么感觉？

_____

图 19-3　氢氧化钡晶体与氯化铵晶体

根据上述实验现象，联系生活实际和所学的化学知识，谈谈你对化学反应中热量变化的看法。

_____

在化学反应中，凡是有热量放出的化学反应称为**放热反应**（exothermic reaction），例如炭或氢气的燃烧、金属与酸的反应都是放热反应。凡是吸收热量的化学反应称为**吸热反应**（endothermic reaction），例如制水煤气、氢氧化钡与氯化铵的反应是吸热反应。

交流分享

根据你的生活经验和所学的化学知识，举出一些放热反应和吸热反应的例子，并判断下列反应是放热反应还是吸热反应。

（1）酒精燃烧：_____。

（2）盐酸与氢氧化钠溶液反应：_____。

（3）高温煅烧石灰石：_____。

（4）金属钠与水反应：_____。

（5）铁与稀盐酸反应：_____。

为什么化学反应总伴随着能量的变化？研究表明，物质发生化学反应时，需要断开反应物中的化学键，并形成生成物中的化学键。断开化学键需要吸收能量，形成化学键则会放出能量。若反应过程中断开化学键所吸收的能量小于形成化学键所放出的能量，则反应过程中放出能量；若反应过程中断开化学键所吸收的能量大于形成化学键所放出的能量，则反应过程中吸收能量。

资料链接

键　能

原子形成分子的过程中会放出能量。反之，要使气态分子中彼此结合的原子分开，即使共价键断裂，则要吸收能量。拆开 1 mol 气态物质中某种共价键需要吸收的能量，就是该共价键的键能（bond energy）。共价键的键能越大，该共价键越牢固。

表19-1　某些共价键的键能

共价键	键能/kJ mol^{-1}	共价键	键能/kJ mol^{-1}
H—H	436.4	C—C	347.7
Cl—Cl	242.7	H—Cl	431.8
H—O	462.8	N≡N	941.7

交流分享

利用表 19-1 中的数据判断，化学反应 $H_2(g)+Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ 是放热反应还是吸热反应？

根据表 19-1 可知，断开 1 mol 氢气中的 H—H 键需要吸收 436.4 kJ 的能量，断开 1 mol 氯气中的 Cl—Cl 键需要吸收 242.7 kJ 的能量，生成 1 mol 氯化氢中的 H—Cl 键需要放出 431.8 kJ 的能量（图 19-4）。当 1 mol 氢气与 1 mol 氯气完全反应生成 2 mol 氯化氢气体时，反应过程中共吸收能量 436.4 kJ + 242.7 kJ = 679.1 kJ，共放出能量 431.8 kJ×2 = 863.6 kJ，放出的能量大于吸收的能量，因此反应最终放出能量 863.6 kJ − 679.1 kJ = 184.5 kJ。

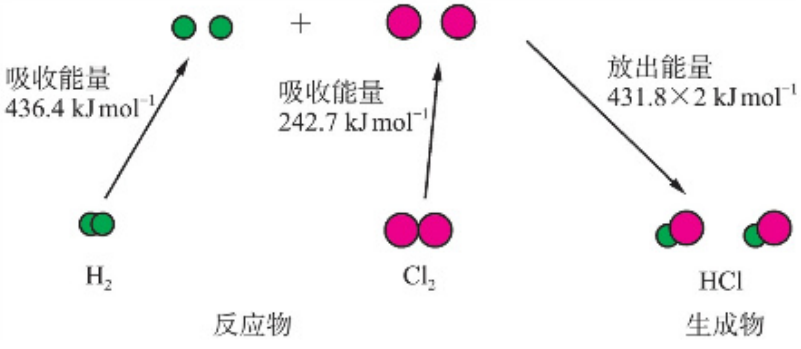


图 19-4　氢气与氯气反应生成氯化氢过程中的能量变化

问题解决

已知断裂 1 mol 氢气中的 H—H 键需要吸收 436.4 kJ 的能量，断裂 1 mol 氧气中的 O═O 键需要吸收 498 kJ 的能量，生成水中的 1 mol H—O 键可放出 462.8 kJ 的能量。试计算氢气燃烧生成 1 mol 气态水所放出的能量。

研究发现，任何物质中都蕴藏着能量，物质转化过程中伴随着能量的变化。在反应过程中是放出能量，还是吸收能量，取决于反应物的总能量和生成物的总能量的相对大小。若反应物的总能量大于生成物的总能量，则反应过程中放出能量（图 19-5 甲）；若反应物的总能量小于生成物的总能量，则反应过程中吸收能量（图 19-5 乙）。

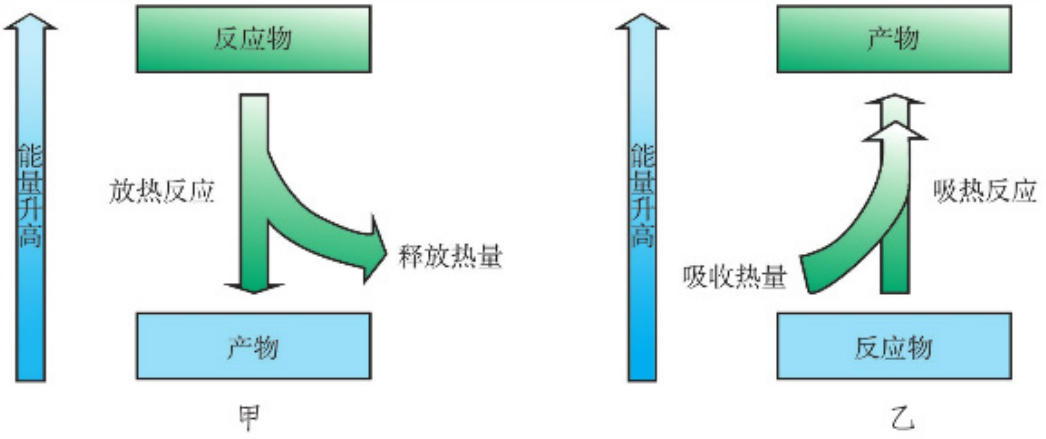


图 19-5　放热反应与吸热反应

资料链接

热力学第一定律

科学家在研究化学反应前后反应物和生成物的质量关系时，发现了质量守恒定律（即物质不灭定律）。随后，科学家研究各种能量的互相转化，包括化学反应前后能量的变化，发现了热力学第一定律(the first law of thermodynamics)(即能量守恒定律)。这个定律可以用不同的说法来表述，例如：

①能量不能被创造或被消灭。在任何变化过程中，只有不同形式的能量转化，而不能产生或消灭能量。

②在一个隔离体系（不能从外部获得能量或向外部失去能量的体系）中，能量的总和不变。

③当某一形式的能量消失后，等量的另一形式的能量将会产生。例如，在电池反应中，化学能转化为电能；在电解过程中，电能转化为化学能。

以上不同的说法是从不同的角度来表述热力学第一定律的内容，它们的含义是一致的。

历史上曾有不少人企图制造永动机，即不需要燃料或从外界输入能量就能够永久运转的机器，结果都失败了。例如，有人尝试让水从高处流下冲击水轮机，水轮机带动抽水机将水再提升到高处，幻想这样能循环往复，不停地运转。但是，由于机械有摩擦，不断产生热，热散发到环境中，使体系内水的势能和动能减少，机器运转逐渐停止。永动机的失败，根本原因是它违反了热力学第一定律。

思考题 19a

1. 下列关于吸热反应与放热反应的说法，不正确的是_____。

   A. 需要加热才能发生的反应一定是吸热反应

   B. 化学反应中的能量变化通常表现为热量的变化

   C. 反应物和生成物分别具有的总能量决定了反应是放热还是吸热

   D. 化学键的断裂和形成是化学反应中能量变化的主要原因

2. 有一种“即食即热”型快餐，非常适合外出旅行时食用。其内部是用铝箔包裹的已加工好的真空包装食品，外层则是两包相互隔离的化学物质，使用时拉动预留在外的拉线，使这两包化学物质发生反应，便可对食物进行加热。这两包化学物质最合适的是_____。

   A. 浓硫酸与水　　B. 生石灰与水　　C. 熟石灰与水　　D. 氯化钠与水

19.2　反应热、焓变

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

①严格地讲，焓变是指在恒温、恒压的条件下，体系仅做体积功、不做其它功（如电功等）的变化过程中的热量变化。

放热反应的 $\Delta H<0$，吸热反应的 $\Delta H>0$（图 19-6）。

$$\Delta H=\text{生成物的总焓}-\text{反应物的总焓}$$

即：

$$\Delta H=H_{\text{生成物}}-H_{\text{反应物}} \qquad (19.1)$$

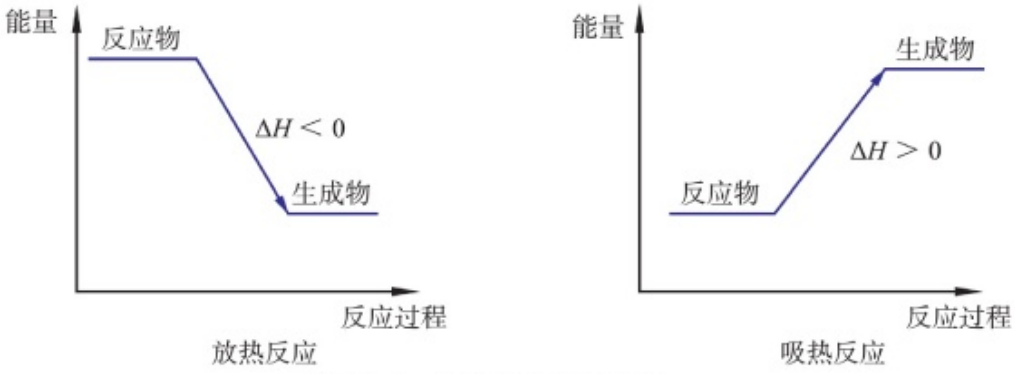


图 19-6　化学反应中的焓变

交流分享

1. 请观察下列表示氢气在氧气中燃烧生成水的热量变化的化学方程式，分析其在书写上与化学方程式有什么不同。

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

$2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g)$　　$\Delta H=-483.6\ \text{kJ mol}^{-1}$

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

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

2. 从上面四个化学方程式可找出什么隐藏的信息？

能够表示反应热的化学方程式叫作**热化学方程式**（thermochemical equation），书写热化学方程式时要注明物质的状态，用“g”表示气体，“l”表示液体，“s”表示固体，“aq”表示水溶液，一般书写在化学式的后面，以标明物质的聚集状态。用 ΔH 标明反应放出或吸收的热量，放热反应的 $\Delta H < 0$，吸热反应的 $\Delta H > 0$。物质化学式前面的系数表示物质的量，可以是整数或简单分数。

在热化学方程式中，如果没有特殊说明，反应条件一般是指温度为 25℃（298 K）、压强为 1.01×10^5 Pa，此即为热化学的标准状态（standard state）。

例 1　已知煅烧 1 g 碳酸钙固体完全生成氧化钙和二氧化碳气体，需要吸收 1.785 kJ 的热量，写出该反应的热化学方程式。

解：碳酸钙煅烧的化学方程式为：

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

设 1 mol 碳酸钙煅烧需要吸收的热量为 x，则：

$1\ g : 100\ g = 1.785\ kJ : x$

$x = 178.5\ kJ$

故该反应的热化学方程式为：

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H = +178.5\ kJ\ mol^{-1}$$

问题解决

请写出下列反应的热化学方程式。

（1）氮气与氢气反应生成 17 g 氨气，放出 46.1 kJ 的热量。

_____

（2）1 g 甲烷气体完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水，放出 55.6 kJ 的热量。

_____

（3）36 g 石墨与足量的水蒸气反应生成一氧化碳气体和氢气，吸收 393.9 kJ 的热量。

_____

（4）稀硫酸与稀的氢氧化钾溶液反应，生成 18 g 水，放出 57.3 kJ 的热量。

_____

资料链接

提供能量的食物

为了维持生命活动，人需要不断地补充能量。人体所需的能量主要依靠糖类、脂肪、蛋白质这三大营养物质来提供。

人们从食物中摄入多糖（例如淀粉），淀粉在体内淀粉酶的作用下发生复杂的反应，最终水解成葡萄糖。葡萄糖在人体中发生缓慢氧化，放出热量，提供生命活动所需的能量。

$$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)\longrightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l) \qquad \Delta H=-2\,804\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

人体所需要的能量，70% 左右由糖类提供。大米、小麦、甘蔗、甜菜、蜂蜜、水果等均富含糖类物质。

脂肪在人体内氧化后变成二氧化碳和水，放出热量。脂肪所产生的热量约为等量的蛋白质的 2.2 倍。脂肪是热值最高的营养物质。核桃、芝麻、花生、油炸食品、肥肉、动物内脏、奶油制品等都属于高脂肪食物。

蛋白质在人体内水解为氨基酸的过程中放出能量。鸡蛋、牛奶、黄豆、牛肉、花生等富含高蛋白。

表19-2　三大营养物质的热值

物质	糖类	脂肪	蛋白质
热值/kJ g^{-1}	约17	约39	约17

热力学第二定律简介

我们周围的物质世界不断地变化。哪些变化能自发地进行，哪些不能呢？人们经过长期的实践，发现物质能量降低的变化能够自发地进行。例如，水从高处向低处流，压紧的弹簧能自动放松，高压的气体向低压的容器流动，等等。后来人们发现，在少数变化过程中，物质的能量有所增加，但也能自发进行。例如，冰融化为水，硝酸铵固体溶于水，两者都要吸收一定的热量，但都能自发进行。经过研究发现，这些物质变化过程中，体系的混乱度都增大了。例如，

冰是有规则的晶体，水是液体，液体相比于晶体，混乱度增大；硝酸铵是晶体，它溶于水后，混乱度也增大了。

瀑布

冰融化

零乱的火柴

图 19-7　变化的自发性

再举一个日常生活中的例子，把一盒火柴由高处落下，火柴散乱地铺在地上，下落后势能降低，散乱意味着混乱度增大，故这个过程能自发进行，而它的逆过程（即火柴整齐地进入盒内，火柴盒上升到高处）是不可能自发进行的。根据能量的变化（用焓来表示）和混乱度［用熵（entropy）来表示］来判断变化过程能否自发进行，就是热力学第二定律的主要内容。

化学反应能否自发进行，也可用热力学第二定律来判断。大多数放热反应（焓减少）是能自发进行的，而且放热越多，反应越剧烈。少数吸热反应在一定条件下也能自发进行。例如，炭在灼热时与水蒸气接触能自发反应生成一氧化碳和氢气（水煤气），就是因为固态的炭变成了气态生成物，混乱度增大了。

思考题 19b

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

A. $2C_2H_2(g)+5O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)$　　$\Delta H=-389.9\ kJ\ mol^{-1}$

B. $2C_2H_2(g)+5O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)$　　$\Delta H=-2\,899.2\ kJ\ mol^{-1}$

C. $C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l)$　　$\Delta H=-1\,299.6\ kJ\ mol^{-1}$

D. $2C_2H_2(g)+5O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)$　　$\Delta H=+1\,299.6\ kJ\ mol^{-1}$

2. 生产液晶显示器的过程中使用的化学清洁剂三氟化氮（NF_3）是一种温室气体，分子结构中只存在 N—F 键，其存储的能量是二氧化碳的 12 000～20 000 倍，在大气中的寿命可长达 740 年之久。以下是几种化学键的键能：

化学键	N≡N	F—F	N—F
键能/kJ mol^{-1}	942	157	283

请根据以上信息写出氮气与氟气反应生成三氟化氮气体的热化学方程式：_____

_____。

19.3 反应热的种类

我们知道，一切化学反应实际上都是原子或原子团的重新组合，在旧键破裂和新键形成的过程中就会有能量变化，这就是化学反应的热效应。根据反应类型的不同，反应热可以分为不同的类型。

19.3.1 生成热

在恒压下，由稳定状态的单质生成 1 mol 某物质的反应热，就叫作这种物质的**生成热**（heat of formation），用符号 ΔH_f 表示。

在标准状态下测得的生成热，叫作**标准生成热**（standard heat of formation），用符号 ΔH_f°表示。

交流分享

许多元素的单质不止一种，例如金刚石和石墨、O_2 和 O_3、红磷和白磷、斜方硫和单斜硫等。这些由同种元素形成的单质，本身所具有的能量是否都相同？单质的稳定性与单质的能量高低是否有关？

_____

_____

自然界普遍存在的规律是物质的能量越低越稳定，越稳定的物质，通常也越常见。因此，稳定状态的单质一般是指比较常见、能量较低的单质，并规定稳定状态的单质的生成热为零。例如，氧的稳定单质为氧气，氧气的生成热为零，由氧气转化为臭氧的反应热称为臭氧的生成热。碳的稳定单质是石墨；硫的稳定单质是斜方硫；等等。

但是少数元素的稳定单质并非热力学上最稳定的单质。例如，红磷比白磷更稳定，而人们指定白磷的生成热为零，原因是白磷结构简单，容易得到纯净物，红磷结构复杂，难以得到纯净物作为基准物质。

一些单质的标准生成热见表 19-3。

表19-3　一些单质的标准生成热

单质	标准生成热 ΔH_f°/kJ mol^{-1}	单质	标准生成热 ΔH_f°/kJ mol^{-1}
C(石墨)	0	O_2(g)	0
C(金刚石)	+1.9	O_3(g)	+142.7
Br_2(l)	0	S_B(斜方硫)	0
Br_2(g)	+30.9	S_B(单斜硫)	+0.33

在标准状态下，1 mol 石墨生成二氧化碳的反应热为－393.5 kJ mol^{-1}，即二氧化碳的 ΔH_f°为－393.5 kJ mol^{-1}。表 19-4 是一些化合物的标准生成热。

表19-4　一些化合物的标准生成热

化学反应	生成物	标准生成热 ΔH_f°/kJ mol^{-1}
$C(s)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)$	二氧化碳	－393.5
$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(g)$	水蒸气	－241.8
$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$	水	－285.8
$S(s)+O_2(g)\longrightarrow SO_2(g)$	二氧化硫	－296.8
$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow NO(g)$	一氧化氮	+90.3
$\frac{1}{2}N_2(g)+O_2(g)\longrightarrow NO_2(g)$	二氧化氮	+33.9
$C(s)+2H_2(g)\longrightarrow CH_4(g)$	甲烷	－74.8
$S(s)+H_2(g)\longrightarrow H_2S(g)$	硫化氢	－20.6

续表

化学反应	生成物	标准生成热 ΔH_f°/kJ mol^{-1}
$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}I_2(g)\longrightarrow HI(g)$	碘化氢	+26.5
$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}F_2(g)\longrightarrow HF(g)$	氟化氢	−271.1
$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\longrightarrow HCl(g)$	氯化氢	−92.3
$S(s)+H_2(g)+2O_2(g)\longrightarrow H_2SO_4(l)$	硫酸	−810.9
$Na(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\longrightarrow NaCl(s)$	氯化钠	−411.1

观察思考

观察表 19-4 中的一些化合物的标准生成热，思考稳定单质生成化合物时的能量变化情况，比较稳定单质与化合物的能量高低，思考标准生成热和化合物稳定性之间的关系。

生成热一般为负值，生成热为正值的化合物较少，如一氧化氮、碘化氢等。标准生成热的负值越大，化合物的能量越低，物质越稳定。例如，氯化钠的 ΔH_f°的负值很大，它很稳定，加强热也不易分解。

化合物的标准生成热负值较小，或者标准生成热为正值，说明化合物能量较高，通常都不稳定。例如，硫化氢的 ΔH_f°为 − 20.6 kJ mol^{-1}，不稳定，受热时就完全分解。碘化氢的 ΔH_f°为 + 26.5 kJ mol^{-1}，是一种无色的气体，但室温下看到的碘化氢呈紫色，这是因为在室温下少量碘化氢分解产生了碘蒸气。

问题解决

在下列各组物质中，哪种物质较稳定？试分析其原因。

表19-5　几种物质的标准生成热

组别	物质	ΔH_f°/kJ mol^{-1}
1	石墨	0
	金刚石	+1.9
2	氟化氢	−271.1
	氯化氢	−92.3
	碘化氢	+26.5

例 2　将 1 g 钠在足量氯气中充分反应，生成氯化钠晶体并放出 17.87 kJ 的热量（标准状态下），求氯化钠的标准生成热。

解：设 1 mol 钠与氯气反应生成氯化钠放出的热量为 Q。

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

1g　　17.87 kJ

23 g　　Q

$$\frac{1\ g}{23\ g} = \frac{17.87\ kJ}{Q}$$

$$Q = 411\ kJ$$

标准状态下，1 mol 钠与氯气反应生成 1 mol 氯化钠放出的热量为 411 kJ，即氯化钠的标准生成热为 411 kJ mol^{-1}。

答：氯化钠的标准生成热 ΔH_f°为 − 411 kJ mol^{-1}。

思考题 19c

1. 工业上用氯气和氢气直接反应制取氯化氢，其热化学方程式为：

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

（1）求 HCl（g）的生成热。

（2）在标准状态下，10 m^3 氯气与足量氢气完全化合时，放出多少热量？

2. 燃烧 1 g 硫放出 9.275 kJ 的热量（标准状态下），求二氧化硫的标准生成热。

19.3.2 燃烧热

燃料是人类生活和生产中的重要能源。燃料的种类繁多，如煤、石油、天然气、酒精、氢气等。人类的活动离不开各种各样的燃料。

不同的燃料完全燃烧时，产生的热效应也不同。人们通常用燃烧热来衡量燃料燃烧时放出热量的大小。

在一定温度和压强下，1 mol 物质完全燃烧的反应热叫作该物质在此条件下的**燃烧热**（heat of combustion），用符号 ΔH_c 表示。燃烧反应过程总是放热的，因此燃烧热必为负值。

有些物质在燃烧时能生成不同的氧化物，一般燃烧热都是指生成最稳定的氧化物的反应热。例如，碳元素转化为二氧化碳，氢元素转化为水，硫元素转化为二氧化硫。

如果在 1.01×10^5 Pa 和 25℃时进行燃烧反应，其燃烧热叫作**标准燃烧热**（standard heat of combustion），用符号 ΔH_c°表示。表 19-6 是一些物质的标准燃烧热。

表19-6　一些物质的标准燃烧热

物质	化学式	ΔH_c°/kJ mol^{-1}	物质	化学式	ΔH_c°/kJ mol^{-1}
氢气	$H_2(g)$	−285.8	甲烷	$CH_4(g)$	−890.3
石墨	C(s)	−393.5	乙醇	$C_2H_5OH(l)$	−1 366.8
金刚石	C(s)	−395.0	蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−5 640.9

交流分享

1. 查阅表 19-6，比较相同条件下，相同质量的氢气和甲烷完全燃烧所放出的热量大小。

_____

2. 在一定条件下，1 g 物质完全燃烧所放出的热量叫作该物质的热值，单位为 $kJ\ g^{-1}$。表 19-7 为几种物质的热值。

表19-7　几种物质的热值

物质	煤	石油	天然气	氢气	乙醇
热值/$kJ\ g^{-1}$	约33	约48	约56	143	29.7

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

（1）氢能被称为绿色能源的原因是_____。

（2）根据表 19-7 提供的数据，说说氢气作为能源的优点。

_____

（3）你认为用氢气作为气体燃料，应解决哪些问题？

_____

例 3　酒精的标准燃烧热 $\Delta H_c^\circ = -1\ 366.8\ kJ\ mol^{-1}$。在标准状态下，1 kg 酒精（$C_2H_5OH$）充分燃烧后，能放出多少热量？

解：酒精的摩尔质量是 $46\ g\ mol^{-1}$。

$$1\ kg\ 酒精的物质的量 = \frac{1\ 000\ g}{46\ g\ mol^{-1}} = 21.74\ mol$$

$$1\ kg\ 酒精燃烧后放出的热量 = 1\ 366.8\ kJ\ mol^{-1} \times 21.74\ mol = 2.971 \times 10^4\ kJ$$

答：1 kg 酒精充分燃烧后放出的热量为 2.971×10^4 kJ。

资料链接

能源危机与化石燃料

随着社会的发展，人们对能源的需求越来越多，但是地球资源是有限的，因此能源危机是当今世界面临的主要问题之一。煤、石油、天然气等化石燃料仍然是当今世界使用最多的能源，但它们是不可再生的能源，最终将会枯竭。据 2017 版《BP 世界能源统计年鉴》公布，至 2016 年底，按照已经探明的储量，世界石油储量可供人类使用 50.6 年，天然气可使用 52.5 年，煤可使用 153 年。化石燃料有限，且利用效率不高。例如，在发电厂，燃料燃烧放出的热量只有大约 $\frac{1}{3}$ 转化为电能。化石燃料燃烧时，还存在以下问题：

①煤和石油燃烧时，燃烧不完全，排放大量烟尘和一氧化碳气体。

②有些煤中灰分含量大，水分多，热效率较低。

③某些化石燃料燃烧时排放的废气中含有二氧化硫和氮氧化物，会造成环境问题。

化学的发展，对提高燃料的利用效率、减少污染物的排放、改善环境、寻找可替代能源等有积极的促进作用。化学工作者研究的课题涉及以下方面：

①研究化石燃料完全燃烧的条件和减少燃料燃烧时的热量损耗的技术，研究提高燃料利用率的措施。

②研究怎样防止燃料燃烧造成的环境污染。

③通过化学方法把石油、煤等化石燃料转化为洁净燃料。

④开发氢能、核能、太阳能等洁净、高效的新能源。

交流分享

用天然气、煤气代替煤炭作为民用燃料，是改变民用燃料结构的重大举措，具有十分重大的意义。请分析其优点，并将你的观点与同学交流讨论。

_____

思考题 19d

1. 下列说法错误的是_____。

   A. 燃料的燃烧反应都是放热反应

   B. 一定量的燃料完全燃烧放出的热量比不完全燃烧放出的热量多

   C. 放热反应的逆反应一定是吸热反应

   D. 吸热反应没有应用价值

2. 乙炔（C_2H_2）气体在氧气中完全燃烧时放出大量热，形成高温火焰（氧炔焰），可以用来焊接或切割钢板。当焊接时，氧气只供乙炔燃烧。当用来切割钢板时，氧气用量加大，除维持乙炔燃烧外，还可使熔化的钢板氧化，便于把钢板切开。已知乙炔气体在氧气中完全燃烧的热化学方程式是：

   $$2C_2H_2(g)+5O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)\qquad \Delta H=-2\,599.2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

   1 kg 乙炔在氧气中完全燃烧放出多少热量？

19.3.3　中和热

酸和碱在日常生活中非常常见，酸和碱作用生成盐和水的反应叫作**中和反应**（neutralization reaction）。例如：

$$HCl(aq)+NaOH(aq)\longrightarrow NaCl(aq)+H_2O(l)$$

酸碱中和反应的实质是酸电离出的 H^+和碱电离出的 OH^-结合生成水。离子方程式可以表示成：

$$H^+(aq)+OH^-(aq)\longrightarrow H_2O(l)$$

化学反应总是伴随着能量的变化，中和反应过程是放热还是吸热呢？

活动探究 2

在烧杯中加入 50 mL 0.5 mol L^{-1} 的盐酸，放入一支温度计测量盐酸的温度，再迅速加入 50 mL 0.5 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液，注意观察温度计示数的变化并记录。

表19-8　盐酸与氢氧化钠溶液中和过程中的热量变化

预测现象	
实验现象	
实验结论	

中和反应是放热反应。在稀溶液中，强酸和强碱反应生成 1 mol 水所产生的反应热叫作**中和热**（heat of neutralization）。

实验测得盐酸与氢氧化钠反应的中和热约等于 −57.3 kJ mol^{-1}。

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -57.3\ kJ\ mol^{-1}$$

或者：$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -57.3\ kJ\ mol^{-1}$$

酸碱的中和热可用图 19-8 所示的简易量热器来测定。

活动探究 3

活动 3　请按照下列步骤测定盐酸与氢氧化钠溶液的反应热。

①按图示装好简易量热器装置。

②用一个量筒量取 50 mL 0.50 mol L^{-1} 的盐酸，倒入小烧杯中，并用温度计测量盐酸的温度（t_1），记入表19-9中。然后把温度计上的酸用水冲洗干净。

③用另一个量筒量取 50 mL 0.55 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液，并用温度计测量氢氧化钠溶液的温度（t_2），记入表19-9中。

④把套有盖板的温度计和环形玻璃搅拌棒放入小烧杯的酸中，并把量筒中的氢氧化钠溶液迅速倒入小烧杯（注意不要洒到外面），迅速盖好盖板。用环形玻璃搅拌棒不断搅拌，观察温度计的温度变化，准确读出反应体系的最高温度（t_3），记入表19-9中。重复实验步骤 2～4 次，记录数据。

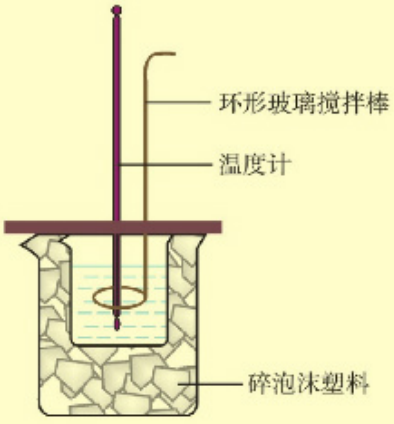


图 19-8　简易量热器

（1）假设溶液的比热与水的比热相等（水的比热为 4.18 J g^{-1} ℃$^{-1}$，溶液的密度与水的密度相等），根据溶液温度升高的数值，计算该反应的反应热。

表19-9　酸碱中和反应热的测量

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

（2）使用简易量热器测量出来的中和热与实际的中和热是否有偏差？试分析原因。

_____

_____

_____

交流分享

1. 如果用 1 L 1 mol L^{-1} 的氢氧化钾溶液中和 1 L 1 mol L^{-1} 的硝酸，放出的热量是否也约为 57.3 kJ？为什么？

_____

2. 如果用 1 L 1 mol L^{-1} 的氢氧化钾溶液中和 1 L 1 mol L^{-1} 的醋酸，放出的热量还是 57.3 kJ 吗？为什么？

_____

强酸与强碱反应的中和热相等，弱酸与强碱、弱碱与强酸、弱酸与弱碱的中和热并不是定值。弱酸与弱碱在水溶液中不完全电离，在反应过程中，电离进一步被促进。因此，整个反应的反应热，还要考虑弱酸或弱碱的电离热（heat of ionization）。

例 4 200 mL 0.1 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液和 200 mL 0.1 mol L^{-1} 的硫酸混合反应后，放出多少热量？

解：$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

$n_{OH^-} = [OH^-] \times V_{OH^-}$

$= 0.1\ mol\ L^{-1} \times 0.2\ L$

$= 0.02\ mol$

$H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$n_{H^+} = [H^+] \times V_{H^+}$

$= 0.2\ mol\ L^{-1} \times 0.2\ L$

$= 0.04\ mol$

$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -57.3\ kJ\ mol^{-1}$

1 mol H^+ 和 1 mol OH^- 反应生成 1 mol H_2O，放出 57.3 kJ 热量；0.04 mol H^+ 与 0.02 mol OH^- 反应，生成 0.02 mol H_2O。因此，该中和反应放出的热量为 0.02 mol × 57.3 kJ mol^{-1} = 1.146 kJ。

答：该中和反应放出 1.146 kJ 热量。

思考题 19e

1. 含有 11.2 g 氢氧化钾的稀溶液与 1 L 0.1 mol L^{-1} 的硫酸溶液反应，放出 11.46 kJ 的热量。表示该反应中和热的热化学方程式为_____。

   A. $KOH(aq)+\frac{1}{2}H_2SO_4(aq)\longrightarrow\frac{1}{2}K_2SO_4(aq)+H_2O(l)$　　$\Delta H=-11.46\ kJ\ mol^{-1}$

   B. $2KOH(aq)+H_2SO_4(aq)\longrightarrow K_2SO_4(aq)+2H_2O(l)$　　$\Delta H=-11.46\ kJ\ mol^{-1}$

   C. $2KOH(aq)+H_2SO_4(aq)\longrightarrow K_2SO_4(aq)+2H_2O(l)$　　$\Delta H=-114.6\ kJ\ mol^{-1}$

   D. $KOH(aq)+\frac{1}{2}H_2SO_4(aq)\longrightarrow\frac{1}{2}K_2SO_4(aq)+H_2O(l)$　　$\Delta H=-57.3\ kJ\ mol^{-1}$

2. 在如图19-8所示的简易装置中进行中和反应，通过测定反应过程中所放出的热量，可计算中和热。请回答下列问题：

   (1) 为何要将量筒中的氢氧化钠溶液迅速倒入盛有盐酸的简易量热器中，立即盖上盖板，并用环形玻璃搅拌棒不断搅拌？_____。

   (2) 环形玻璃搅拌棒能否用环形铁质搅拌棒代替？_____（填“能”或“不能”），其原因是_____。

   (3) 已知在稀溶液中，强酸和强碱发生中和反应生成 1 mol 液态水时，放出 57.3 kJ 的热量，则上述反应的热化学方程式为_____。

19.3.4　黑斯定律

在科学研究中，科学家常用量热计（图 19-9）来测定反应热，尽量保证反应物能充分反应，同时减少与外界的热交换，以减小实验误差。目前，科学家已经用实验方法精确地测定了许多反应的反应热。

但是，并不是所有的反应热都可以通过实验直接测定。例如：

$$C(s，石墨)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CO(g)$$

该反应的反应热就不能由实验直接测得，因为在反应中总会有 CO_2 生成。可见，

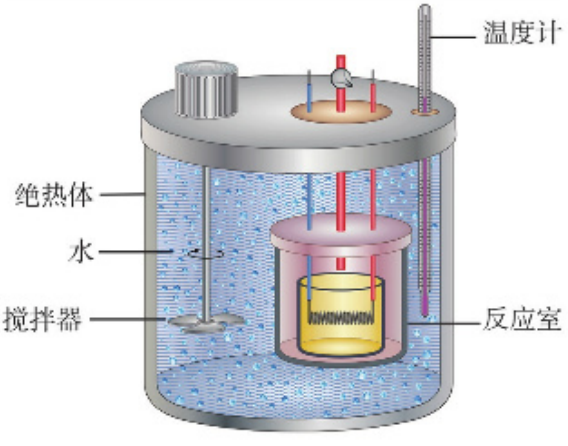


图 19-9　量热计

获得那些不易直接测得的反应热，是一项很有意义的研究工作。

1840 年，俄国化学家黑斯（G. H. Hess，1802—1850）在分析了许多化学反应的热效应的基础上，总结出一条规律：一个化学反应，不论是一步完成，还是分几步完成，其总的热效应是完全相同的。这个规律被称为**黑斯定律**（Hess' s law）。黑斯定律表明，一个化学反应的焓变（ΔH）仅与反应的起始状态和最终状态有关，而与反应的途径无关，如图 19-11 所示。

图 19-10　黑斯

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

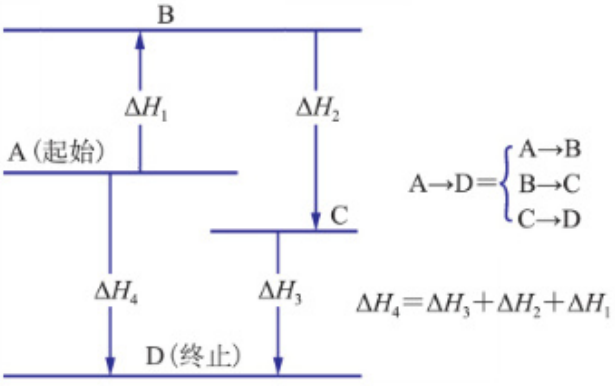


图 19-11　黑斯定律的图示

例 5　已知在 298 K 时，C（石墨）、CO（g）完全燃烧的热化学方程式如下：

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

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

请运用黑斯定律计算反应 $C(s, 石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$ 的焓变 ΔH_3。

解：C（石墨）与 O_2（g）生成 CO_2（g）的反应可以一步完成（反应焓变为 ΔH_1），也可以分两步完成，即先生成 CO（g）（反应焓变为 ΔH_3），CO（g）再与 O_2（g）反应生成 CO_2（g）（反应焓变为 ΔH_2）。根据黑斯定律可以得到 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$（图 19-12），则反应 $C(s, 石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$ 的焓变 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$。

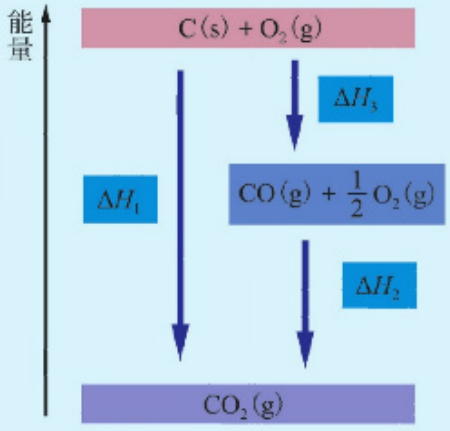


图 19-12　石墨与氧气反应的能量变化

由①式：　$C(s)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$　　$\Delta H_1=-393.5\ kJ\ mol^{-1}$

②式反写：　$CO_2(g) \longrightarrow CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$　　$\Delta H_2=+283.0\ kJ\ mol^{-1}$

两式相加得：　$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$　　$\Delta H_3=-110.5\ kJ\ mol^{-1}$

答：反应 $C(s,石墨)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$的焓变 $\Delta H_3=-110.5\ kJ\ mol^{-1}$。

例 6　已知 $C_2H_2(g)$、$C_6H_6(l)$的燃烧热依次是 $-1305.4\ kJ\ mol^{-1}$、$-3284.4\ kJ\ mol^{-1}$，并且 $C_2H_2(g)$的生成热为 $226.8\ kJ\ mol^{-1}$，求 $C_6H_6(l)$的生成热。

解：由题目可知：

① $C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l)$

$\Delta H=-1305.4\ kJ\ mol^{-1}$

② $C_6H_6(l)+\frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g)+3H_2O(l)$

$\Delta H=-3284.4\ kJ\ mol^{-1}$

③ $2C(s)+H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$　　$\Delta H=+226.8\ kJ\ mol^{-1}$

要计算 $6C(s)+3H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ 的 ΔH_f：

①式×3：　$3C_2H_2(g)+\frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g)+3H_2O(l)$

$\Delta H=-3916.2\ kJ\ mol^{-1}$

②式反写： $6CO_2(g)+3H_2O(l) \longrightarrow C_6H_6(l)+\frac{15}{2}O_2(g)$

$\Delta H=+3\,284.4\ kJ\ mol^{-1}$

③式 ×3： $6C(s)+3H_2(g) \longrightarrow 3C_2H_2(g)$

$\Delta H=+680.4\ kJ\ mol^{-1}$

三式相加得： $6C(s)+3H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$

$\Delta H=+48.6\ kJ\ mol^{-1}$

答：$C_6H_6(l)$的生成热是 48.6 kJ mol^{-1}。

问题解决

实验中不能直接测出由石墨和氢气生成甲烷的反应热，但可通过测出甲烷、石墨和氢气的燃烧热，求出石墨生成甲烷的反应热。

已知：$CH_4(g)+2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta H_1=-890.3\ kJ\ mol^{-1}$

$C(s,石墨)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_2=-393.5\ kJ\ mol^{-1}$

$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\Delta H_3=-285.8\ kJ\ mol^{-1}$

则：$C(s,石墨)+2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$ $\Delta H_4=$ _____

思考题 19f

1. 已知：$2H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ $\Delta H=-483.6\ kJ\ mol^{-1}$，计算下列反应的焓变。

（1）氢气与氧气反应，生成 1 mol 水蒸气。

（2）水蒸气分解生成 1 mol 氢气和 0.5 mol 氧气。

2. 根据下列反应的焓变，计算 C（石墨）与 H_2（g）反应生成 1 mol C_2H_2（g）的焓变。

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

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

$2C_2H_2(g)+5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta H_3=-2\,599.2\ kJ\ mol^{-1}$

19.4　能量的充分利用

人类自从懂得了用火，便以木材、秸秆等作为燃料，利用燃料燃烧释放出来的热量从事各种活动。煤、石油、天然气等化石燃料仍然是当今社会的主要能源，为人们的生活和生产提供了重要基础。

从地底下开采出来的煤

海上石油钻井平台

输送天然气的管道

图 19-13　三大化石燃料

但是，化石燃料在地球上的蕴藏量是有限的，且不可再生，最终将会枯竭。因此，提高燃料的燃烧效率对于节约能量十分重要。

交流分享

水煤气是通过化学的方法由煤转化而来的清洁能源。煤转化为水煤气的主要化学方程式为：$C(s)+H_2O(l) \longrightarrow CO(g)+H_2(g)$。已知石墨、一氧化碳、氢气的燃烧热分别为 $-393.5\ kJ\ mol^{-1}$、$-283.0\ kJ\ mol^{-1}$、$-285.8\ kJ\ mol^{-1}$。

有同学根据 1 mol 一氧化碳和 1 mol 氢气燃烧放出的热量之和比 1 mol 石墨燃烧放出的热量多，认为“煤炭燃烧时加些水，可以放出更多的热量”。

（1）你认为他的观点正确吗？试利用已学过的黑斯定律说说你的看法。

_____

_____

（2）用水煤气代替煤作为日常生活中常用的燃料有哪些优点？将你的想法与同学交流讨论。

_____

_____

（3）根据你的生活经验，列举生活中人们提高燃料利用率的事例。

_____

_____

开发和利用清洁、高效的新能源，成为人类共同关注的重大课题。目前，科学家正在研究和开发太阳能、氢能、地热能、风能、海洋能、生物质能等新能源。

地球上最基本的能源是太阳能（solar energy）。太阳能以光和热的形式传送到地面。人们可以直接利用太阳辐射获得光和热。绿色植物通过光合作用（photosynthesis）吸收太阳能，动物食用植物体内的淀粉、纤维素和蛋白质而间接利用太阳能，化石燃料蕴藏的能量也是来自远古时期生物体所吸收利用的太阳能。这些被吸收的太阳能通过各种形式的化学反应转化为化学能，物质中的化学能又可以通过各种形式的化学反应转化为热能、光能或电能释放出来。

图 19-14　植物的光合作用

交流分享

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的可再生能源，对环境不产生任何污染，既经济又环保。太阳能的利用对解决能源和环境问题具有重要意义。目前，人们用哪些方法利用太阳能？请将你所知道的填写在表 19-10 中，并与同学交流讨论。

表 19-10　太阳能的利用

太阳能利用的实例	能量转化方式

资料链接

太阳能的利用

太阳能有着普遍、无害、巨大、长久等优点，但同时也存在着分散、不稳定、效率低和成本高的缺点，因此目前太阳能的利用还不是很普及。下面是几种常见的太阳能利用方式：

图 19-15　太阳能路灯

一、光热转换

它的基本原理是将太阳辐射能收集起来，通过与物质的相互作用转换成热能加以利用。例如太阳能热水器、太阳能干燥器、太阳能整流器、太阳能采暖（太

阳房）、太阳能温室等。

二、太阳能发电

未来太阳能的大规模利用是用来发电。利用太阳能发电的方式有多种，已使用的主要有以下两种。

1. 光—热—电转换。这是利用太阳辐射所产生的热能发电。一般是用太阳能集热器将水变为水蒸气，然后由蒸汽驱动汽轮机，带动发电机发电。前一过程为光—热转换，后一过程为热—电转换。

2. 光—电转换。其基本原理是利用光电效应将太阳辐射能直接转换为电能，它的基本装置是太阳能电池。

三、太阳能光化利用

这是一种利用太阳辐射能直接分解水制氢的光—化转换方式。它包括光合作用、光电化学作用、光敏化学作用及光分解反应。光化转换就是因吸收光辐射导致化学反应而转换为化学能的过程。其基本形式有植物的光合作用和利用物质发生化学变化储存太阳能的光化反应。

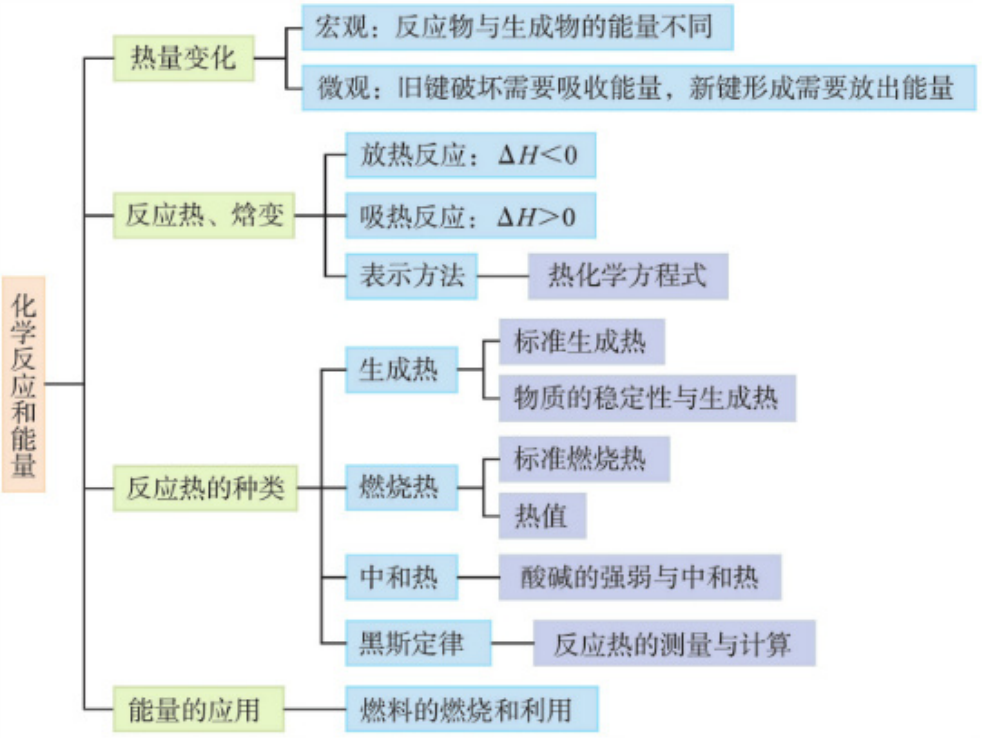
四、太阳能燃油

欧盟从 2011 年 6 月开始，利用太阳能，以水和二氧化碳作为原材料，致力于“太阳能”燃油的研制和生产。目前，研发团队已在世界上首次成功实现实验室规模的可再生燃油全过程生产，其产品完全符合欧盟的飞机和汽车燃油标准，无须对飞机和汽车发动机进行任何调整和改动。

思考题 19g

1. 请查看自己家及邻居家所使用的主要燃料，并总结采取什么措施可提高家用燃料的燃烧效率。
2. 查阅资料，了解目前在节能方面有哪些新技术。

本章知识梳理



本章重要概念

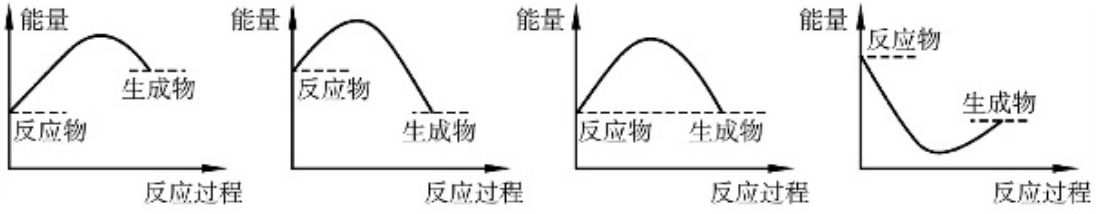
1. 放热反应：有热量放出的化学反应。
2. 吸热反应：吸收热量的化学反应。
3. 焓变：在恒温、恒压的条件下，化学反应过程中放出或吸收的热量。
4. 热化学方程式：表示化学反应中热量变化的化学方程式。
5. 标准生成热：在标准状态下，由稳定状态的单质生成 1 mol 某化合物的反应热，就叫作这种化合物的标准生成热，用符号 ΔH_f° 来表示。
6. 标准燃烧热：在标准状态下，1 mol 物质完全燃烧的反应热叫作该物质的标准燃烧热，用符号 ΔH_c° 来表示。

7. 中和热：在稀溶液中，酸和碱反应生成 1 mol 水所产生的反应热叫作中和热。
8. 黑斯定律：一个化学反应，不论是一步完成，还是分几步完成，其总的热效应是完全相同的。
9. 新能源：又称非常规能源。是指传统能源之外的各种能源形式（刚开始开发利用或正在积极研究、有待推广的能源）。

练 习 题

一、选择题

1. 下列图象表示的反应属于吸热反应的是_____。



A. B. C. D.

2. 下列说法正确的是 _____。
   A. 在化学反应过程中，发生物质变化的同时不一定发生能量变化
   B. 生成物全部化学键形成时所释放的能量大于破坏反应物全部化学键所吸收的能量时，该反应为吸热反应
   C. 生成物的总能量大于反应物的总能量时，反应吸热，$\Delta H>0$
   D. ΔH 的大小与热化学方程式中的系数无关
3. 已知反应 X＋Y⟶M＋N 为放热反应，下列说法正确的是_____。
   A. X 的能量一定高于 M
   B. Y 的能量一定高于 N
   C. X 和 Y 的总能量一定高于 M 和 N 的总能量
   D. 因为该反应是放热反应，所以不必加热反应就可发生
4. “摇摇冰”是一种即用即冷的饮料。吸食时将饮料罐隔离层中的物质和水混合后摇动即可制冷。该物质是_____。
   A. 氯化钠　　B. 硝酸铵　　C. 氢氧化钠　　D. 生石灰

5. 下列变化过程需要吸收能量的是_____。

A. $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

B. $NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$

C. $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$

D. $H_2 \longrightarrow H + H$

6. 下列热化学方程式的书写正确的是_____。

A. $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$　　$\Delta H = -196.6\ kJ\ mol^{-1}$

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

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

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

7. 下列有关热化学方程式 $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g) \longrightarrow HI(g)$　$\Delta H = +26.5\ kJ\ mol^{-1}$的叙述，正确的是_____。

A. 1 mol 氢气和 1 mol 碘蒸气完全反应，需要吸收 26.5 kJ 的热量

B. 1 个氢分子和 1 个碘分子完全反应，需要吸收 53 kJ 的热量

C. 1 mol H_2（g）与 1 mol I_2（g）完全反应生成 2 mol 的 HI 气体，需吸收 53 kJ 的热量

D. 1 mol H_2（g）与 1 mol I_2（g）完全反应，放出 26.5 kJ 的热量

8. 氢气燃烧的热化学方程式如下：

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$　　$\Delta H^\circ = -483.6\ kJ\ mol^{-1}$

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

氢的标准燃烧热是_____。

A. $\Delta H_c^\circ = -483.7\ kJ\ mol^{-1}$　　B. $\Delta H_c^\circ = -571.6\ kJ\ mol^{-1}$

C. $\Delta H_c^\circ = -241.8\ kJ\ mol^{-1}$　　D. $\Delta H_c^\circ = -285.8\ kJ\ mol^{-1}$

9. 已知 $C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$　$\Delta H^\circ = -393.5\ kJ\ mol^{-1}$。如果 1 mol 碳和 2 mol 氧气反应，那么反应热应该是_____。

A. $-787.0\ kJ\ mol^{-1}$　　B. $-393.5\ kJ\ mol^{-1}$

C. $+196.7\ kJ\ mol^{-1}$　　D. $+590.2\ kJ\ mol^{-1}$

10. 已知下列物质的标准生成热：

$CO(g)$　　$\Delta H_f^\circ = -111\ kJ\ mol^{-1}$

$H_2O(g)$　　$\Delta H_f^\circ = -242\ kJ\ mol^{-1}$

则反应 $H_2O(g) + C(s) \longrightarrow H_2(g) + CO(g)$ 的 ΔH 等于_____。

A. $-353\ kJ\ mol^{-1}$　　B. $-131\ kJ\ mol^{-1}$

C. $+131\ kJ\ mol^{-1}$　　D. $+353\ kJ\ mol^{-1}$

11. 已知 $C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)\longrightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$　$\Delta H=-2\ 400\ kJ\ mol^{-1}$。60 g $C_6H_{12}O_6(s)$完全燃烧后，ΔH等于_____。

A. $+400\ kJ\ mol^{-1}$　　B. $-400\ kJ\ mol^{-1}$

C. $-800\ kJ\ mol^{-1}$　　D. $-2\ 400\ kJ\ mol^{-1}$

12. 下列变化中，属于吸热过程的是_____。

①铁生锈　②水蒸发　③氢氧化钠溶于水　④碳酸钙加热生成生石灰

A. ①②　　B. ①③　　C. ②③　　D. ②④

13. 20 mL 2 mol L^{-1}的 KOH 溶液和 20 mL 1 mol L^{-1}的 H_2SO_4溶液混合后，放出的热量为_____。

A. 1.146 kJ　　B. 2.292 kJ　　C. 4.584 kJ　　D. 57.3 kJ

14. 下列两组物质中，最稳定的物质分别是_____。

① $H_2S(g)$　　$\Delta H_f^\circ=-20.6\ kJ\ mol^{-1}$

$HCl(g)$　　$\Delta H_f^\circ=-92.3\ kJ\ mol^{-1}$

$HI(g)$　　$\Delta H_f^\circ=+26.5\ kJ\ mol^{-1}$

② $O_2(g)$　　$\Delta H_f^\circ=0\ kJ\ mol^{-1}$

$O_3(g)$　　$\Delta H_f^\circ=+142.7\ kJ\ mol^{-1}$

A. H_2S、O_3　　B. HI、O_2

C. HI、O_3　　D. HCl、O_2

15. 下列说法正确的是_____。

A. 反应热的数据一般是在 0℃、1.01×10^5 Pa 的条件下测得的

B. 反应中放出或吸收的热量都属于反应热

C. 物质燃烧时放出的热量叫燃烧热

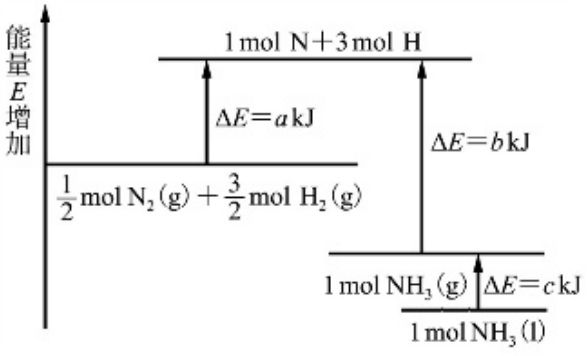
D. 书写热化学方程式时，只要在化学方程式的右边标出吸收的热量或放出的热量就可以了

16. 燃烧下列物质各 1 g，放出热量最多的是_____。

（已知 H_2、CO、CH_4、C_2H_2的标准燃烧热分别是 $-285.8\ kJ\ mol^{-1}$、$-283.0\ kJ\ mol^{-1}$、$-890.3\ kJ\ mol^{-1}$和 $-299.6\ kJ\ mol^{-1}$）

A. CO　　B. H_2　　C. CH_4　　D. C_2H_2

17. 化学反应 $N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 的能量变化如下图所示，该反应的热化学方程式是_____。



A. $N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(1)$　　$\Delta H=2(a-b-c)\ \text{kJ mol}^{-1}$

B. $N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$　　$\Delta H=2(b-a)\ \text{kJ mol}^{-1}$

C. $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(1)$　　$\Delta H=(b+c-a)\ \text{kJ mol}^{-1}$

D. $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$　　$\Delta H=(a+b)\ \text{kJ mol}^{-1}$

二、作答题

1. 举例说明研究化学反应与能量关系的重要性。

2. 已知：

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(1) \qquad \Delta H=-285.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

那么 $H_2O(1) \xrightarrow{\text{电解}} H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 的反应热是多少？

3. 测定碳的标准燃烧热时：

（1）为什么选择石墨作为碳单质？

（2）为什么选择二氧化碳作为生成物？

（3）碳的质量为什么选定 12 g？

（4）为什么选择 25℃和 1.01×10^5 Pa 作为条件？

4. 为什么强酸和强碱的中和热接近常数，而弱酸和弱碱的中和热差别较大？

5. 什么是黑斯定律？它有什么应用？

6. 已知下列物质的标准生成热：

$CH_4(g)$　　$\Delta H_f^\circ=-74.8\ \text{kJ mol}^{-1}$

$CO_2(g)$　　$\Delta H_f^\circ=-393.5\ \text{kJ mol}^{-1}$

$H_2O(l)$　　$\Delta H_f^\circ = -285.8\ kJ\ mol^{-1}$

计算下面反应的反应热：

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

7. 已知石墨和金刚石的标准燃烧热分别是$-393.5\ kJ\ mol^{-1}$、$-395.0\ kJ\ mol^{-1}$，计算由1 mol石墨制成金刚石的反应热。

8. 分别燃烧1 kg氢气（生成液态水）和碳（生成二氧化碳气体），哪一个放出的热量较多？（已知氢气和碳的标准燃烧热分别是$-285.8\ kJ\ mol^{-1}$、$-393.5\ kJ\ mol^{-1}$）

9. 已知下列物质的反应热：

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

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

$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$　　$\Delta H = -2\ 599.2\ kJ\ mol^{-1}$

计算乙炔（C_2H_2）的标准生成热。

第20章

化学反应速率

学习目标

1. 了解化学反应速率的意义，以及表示平均化学反应速率的方法。
2. 了解物质的性质与化学反应速率的关系。
3. 了解固体表面积与化学反应速率的关系。
4. 知道反应物浓度与化学反应速率的关系。
   （1）了解化学反应速率方程式。
   （2）学会用碰撞学说解释反应物浓度对化学反应速率的影响。
   （3）了解反应机理和反应级数的含义，并知道它们能由实验结果推导。
5. 知道反应温度与化学反应速率的关系。
6. 知道活化分子和活化能的意义。
7. 了解催化剂的意义与作用，知道催化剂的特征及其对化学反应速率的影响。

化学反应除有新物质生成外，还伴随有能量的变化。不同的化学反应有快慢之分，反应进行的程度也不相同。研究化学反应通常从两个角度着手，即化学反应的快慢和化学反应的程度。本章将研究化学反应速率的问题，第 21 章研究的是化学平衡问题。了解化学反应的有关规律，有助于我们有效地控制和合理地利用化学反应。

20.1 化学反应速率的意义及其表示法

感知生活

锈迹斑斑的铁索

绚丽多彩的烟花

怪石嶙峋的溶洞

爆炸反应

图 20-1　速率各异的化学反应

在自然界或生产、生活中存在很多化学变化，它们的快慢各异，例如绚丽多彩的烟花稍纵即逝，爆炸反应瞬间完成，而钢铁的生锈可能一两周才能看到明显的现象，溶洞的形成则需要上百年甚至更久的时间。

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

可见，我们研究化学反应速率对发展生产及处理生活中的实际问题，都具有重要的意义。那么，化学反应速率如何表示？究竟哪些因素会影响化学反应速率呢？

对于有些反应，可以通过观察生成物增加的快慢或反应物减少的快慢来比较化学反应的快慢。例如，氢气与氧气的爆鸣反应、酸碱溶液的中和反应等在瞬间就能完成，但有的化学反应（如有机物的聚合）要按小时计，室温下普通塑料的老化速率甚至按年计，

石油的形成则需要经过亿万年，在有限的时间里难以觉察。为了更精确地描述化学反应的快慢，人们通常用化学反应速率来表示。

图 20-2　中和反应与橡胶的老化

那么，如何来描述化学反应速率的大小呢？

观察思考

活动 1　在两支装有少量大理石的试管中分别加入10 mL 1 mol L^{-1}的盐酸和10 mL 1 mol L^{-1}的醋酸，观察现象并解释原因。

_____

我们观察到，在加入盐酸的试管中，大理石与盐酸迅速反应，有大量气泡产生；而在加入醋酸的试管中，反应则比较缓慢，只有少量气泡产生。

活动探究 1

活动 2　盐酸与镁条反应生成氢气，通过测量一定时间内产生氢气的体积，可测定该反应的速率。请完成下列反应速率的测定实验。

（1）如图 20-3 所示，在锥形瓶中放入 2 g 去掉表面氧化膜的镁条，加入 20 mL 1 mol L^{-1} 的盐酸。用排水法收集气体，每隔 10 s 观测滴定管中气体的体积，将实验数据记录到表 20-1 中。

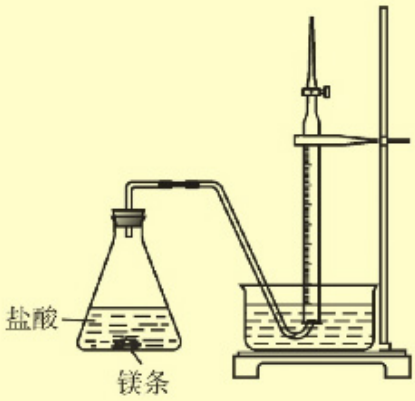


图 20-3　镁条与盐酸反应的实验装置

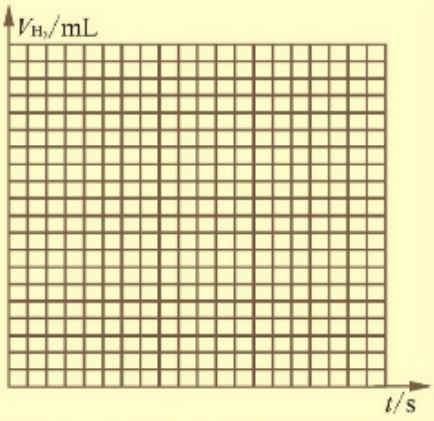


图 20-4　氢气体积与反应时间的关系

表20-1　盐酸与镁条反应的实验数据

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

（2）以“mL s^{-1}”作为化学反应速率的单位，计算每 10 s 间隔内的化学反应速率，将计算结果填入表 20-1。

（3）以反应时间为横坐标，产生气体的体积为纵坐标，绘制氢气体积—反应时间的曲线图。

（4）你还可以根据化学反应速率相关量的哪些变化来测定该反应的速率？

_____

化学反应速率（rate of chemical reaction）是用来衡量化学反应进行的快慢，通常用单位时间内反应物浓度（常用物质的量浓度）的减小或者生成物浓度的增大来表示。反应物（或生成物）的物质的量浓度单位可用 mol L^{-1} 表示，反应时间的单位可用 s、min 或 h 等表示。化学反应速率的单位常用 mol L^{-1} s^{-1} 或 mol L^{-1} min^{-1} 或 mol L^{-1} h^{-1} 来表示。

对于化学反应：

$$aA + bB \longrightarrow cC$$

若以 R 表示化学反应速率，Δ[　] 表示反应物或生成物的物质的量浓度的变化（即

末值－初值），Δt 表示一定的时间间隔，化学反应速率可分别用 A、B、C 三种物质的物质的量浓度变化来表示。

$$R_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ 或 } R_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \text{ 或 } R_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

例 1　2 L 的密闭容器中充有 0.1 mol 氮气和 0.3 mol 氢气，在一定条件下反应生成氨气，10 min 后，容器中余下了 0.22 mol 氢气。求氢气的平均反应速率。

解：氢气的起始浓度 $= \frac{0.3\ \text{mol}}{2\ \text{L}} = 0.15\ \text{mol L}^{-1}$

10 min 后氢气的浓度 $= \frac{0.22\ \text{mol}}{2\ \text{L}} = 0.11\ \text{mol L}^{-1}$

$$R_{H_2} = -\frac{0.11\ \text{mol L}^{-1} - 0.15\ \text{mol L}^{-1}}{10\ \text{min}} = 0.004\ \text{mol L}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

答：氢气的平均反应速率是 0.004 mol L^{-1} min^{-1}。

值得注意的是，根据上述公式求得的反应速率只是某段时间内的平均反应速率。瞬时速率则可以由物质的浓度随时间的变化曲线，通过数学方法得到。

问题解决

将 0.9 mol 气体 A、0.5 mol 气体 B 置于体积为 2 L 的密闭容器中，反应发生如下：

$$4A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$$

（1）反应进行到 4 s 末，测得 A 为 0.5 mol，B 为 0.4 mol，C 为 0.2 mol，则：

①用生成物 C 浓度的增大来表示该反应的速率应为_____。

②用反应物 A 浓度的减小来表示该反应的速率应为_____。

③用反应物 B 浓度的减小来表示该反应的速率应为_____。

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

_____。

资料链接

瞬时反应速率

上面研究的都是平均反应速率，如果要表示某个瞬间的反应速率，即瞬时反应速率，那么我们就要用数学课里学习的微积分来表示。设 R 为反应在 t 时的速率。

$$A + B \longrightarrow C$$

在 t 时各物质的浓度：　　[A]　[B]　　[C]

那么 $R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$

我们研究一下镁跟稀盐酸溶液的反应，测量氢气释出的速率。

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

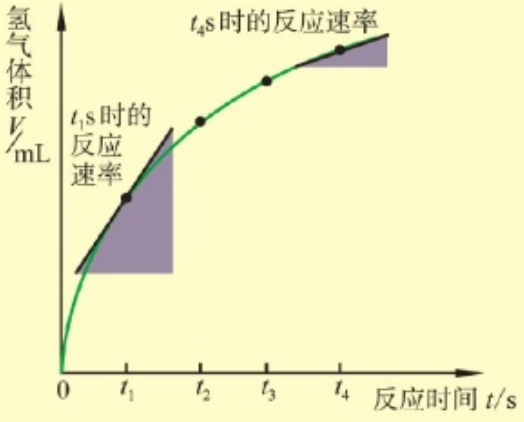


图 20-5　镁条与 0.1 mol L^{-1} 盐酸反应时，氢气释出速率的曲线

图中曲线上每一点的 $\frac{dV}{dt}$ 就代表氢气释出的速率。从图中可以看出，t_1 s 时的斜率 > t_4 s 时的斜率，即 t_1 s 时的反应速率 > t_4 s 时的反应速率。从图中也可看出，反应的瞬时速率开始时大，然后逐渐减小。

化学反应速率的大小可通过实验测定。要测定不同反应时刻反应物或生成物的浓度，可通过观察和测量体系中的某一物质（反应物或生成物）的相关性质，再进行适当的转换和计算。例如，盐酸与碳酸钙反应有气体生成，可以测量在一定条件下（温度、压强）释放出来的气体的体积。

分光光度计

有些反应物（或生成物）有颜色，随着反应的进行，溶液的颜色不断变化，可以用比色的方法测定溶液颜色的深浅，再根据溶液颜色与反应物浓度（或生成物浓度）的关系，换算成反应物（或生成物）在不同反应时刻的浓度。

分光光度计（spectrophotometer）采用一个可以产生多个波长的光源，通过系列分光装置，从而产生特定波长的光源，光线透过待测试的样品后，部分光线被吸收，可计算样品的吸光值，然后转化成样品的浓度。样品的吸光值与样品的浓度成正比。

图 20-6　用于比色分析的分光光度计

化学动力学的发展

自 1850 年以威廉米（L. F. Wilhelmy，1812—1864）测定蔗糖水解反应速率作为化学动力学（chemical kinetics）研究的开始到现在，化学动力学的理论和实验研究技术取得了重大进展。其研究对象不但涉及一般的反应，还涉及聚合反应、催化反应、爆炸反应、生化反应、光化学反应以及化学振荡反应等。20 世纪 40 年代，基元反应速率理论提出后，化学动力学的研究开始深入到微观领域。由于闪光光解技术的应用，寿命短暂的自由基相继被发现。至 20 世纪 70 年代，闪光光解技术的时间分辨率达到 10^{-9} s（纳秒，ns）和 10^{-12} s（皮秒，ps）的水平。而激光技术的应用，又使化学动力学的研究进入了分子动态学的领域。自 20 世纪 80 年代初产生了 6×10^{-15} s（飞秒，fs）的超短光脉冲以来，许多化学家和物理学家利用飞秒激光研究超快速化学、物理和生物过程的动力学。其中，具有埃及和美国双重国籍的化学家、物理学家泽维尔（A. H. Zewail，1946—2016）在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面取得了开拓性的进展，做出了杰出的贡献，并因此获得 1999 年的诺贝尔化学奖。

思考题 20a

1. 反应 A＋3B⟶2C＋2D 在四种不同情况下的反应速率分别为：

①$R_A = 0.15\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$　　②$R_B = 0.6\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

③$R_C = 0.4\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$　　④$R_D = 0.45\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

该反应进行的快慢顺序为_____。

A. ②>④>③>①　　B. ④>③=②>①

C. ①=②=③=④　　D. 无法判断

2. 在 2 L 的密闭容器中加入 1 mol 氮气和 3 mol 氢气，使其发生反应：

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

在 2 s 末，测得容器中含有 0.4 mol 氨气，求该反应的化学反应速率。

20.2　影响化学反应速率的因素

感知生活

图 20-7　冰箱里的食物

图 20-8　壁炉

图 20-9　面粉厂的禁火标志

生产、生活中的很多现象包含了一定的化学原理。你知道为什么要把食物保存在冰箱里？为什么往火炉里鼓入空气可以使火烧得更旺？为什么面粉加工厂要严禁烟火？

_____

20.2.1　反应物的本性和表面积大小与化学反应速率

不同的化学反应进行的快慢不同。有机物参加的反应，其反应速率一般比较慢。例如，淀粉发酵生成酒精是一个缓慢的反应，发酵过程需要几天的时间才能完成。

$$\underset{\text{淀粉}}{(C_6H_{10}O_5)_n(1)} + n\,H_2O(1) \longrightarrow 2n\,C_2H_5OH(1) + 2n\,CO_2(g)$$

乙酸跟乙醇作用生成乙酸乙酯的反应，如果不加催化剂的话，也是缓慢地进行的。

$$\underset{\text{乙酸}}{CH_3COOH(1)} + \underset{\text{乙醇}}{CH_3CH_2OH(1)} \rightleftharpoons \underset{\text{乙酸乙酯}}{CH_3COOC_2H_5(1)} + H_2O(1)$$

无机化合物之间的反应，一般来说进行得很快。例如，在氯化钠溶液中加入硝酸银溶液，立刻可以见到有乳白色的氯化银沉淀产生，离子方程式为：

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

酸碱中和反应也是极快的反应，在 10^{-7} s 内就完成 99%。

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(1)$$

溶液中的反应几乎都是瞬间完成的。

交流分享

为什么有机物参加的反应，其速率一般较慢，而无机化合物之间，特别是气体之间或溶液中的反应，其速率一般很快？影响化学反应速率的主要因素是什么？

影响化学反应速率的主要因素是反应物的本性。反应物的本性（性质）差异取决于其结构的不同。

化合物可分为离子化合物和共价化合物两大类。在一个化学反应中，有些化学键被破坏，同时一些新的化学键会形成。破坏化学键需要能量，而形成化学键则要释放出能量。

共价键是一种强的化学键，破坏这种键需要较多的能量。多数有机物属于共价化合物，所以像淀粉发酵生成酒精这样由有机物参加的反应，其速率一般比较慢。

在气体和溶液中的反应，反应物呈分子或离子状态，它们相互充分接触，因此反应速率较快。那么，对于固体反应物，其反应速率又跟什么有关呢？

活动探究 2

活动 3 如图 20-10 所示，在两个大小相同的气球中各放入 5.0 g 铁片和铁粉。取两只同样大小的锥形瓶，各加入 50 mL 6 mol L^{-1}的盐酸，然后在锥形瓶瓶口套上两个气球，将锥形瓶倾斜，使铁片和铁粉同时滑入锥形瓶中，观察并比较气球膨胀的快慢。

图 20-10 铁与酸反应

表20-2 铁与酸的反应

你的预测	
实验现象	
实验结论	

实验表明，对于固体参加的反应，其速率跟它们相互接触的表面积大小有关。固体分散得越细，它们相互接触的表面积就越大，化学反应速率就越大。例如，在硫酸工业中，硫铁矿在焚烧前先用粉碎机粉碎，以增大矿石与氧气的接触面积，加快燃烧。又如，在生活中，把大块的煤炭粉碎成粉状或做成蜂窝状，以加快煤炭的燃烧。

问题解决

请应用化学反应速率的有关知识解释下列现象：

（1） 将大小相等的镁条和铁片投入相同浓度的稀盐酸中，前者产生氢气的速率明显大于后者。

_____

（2）氢气能在空气中安静地燃烧，氢气与空气的混合气体点燃后却会发生爆炸。

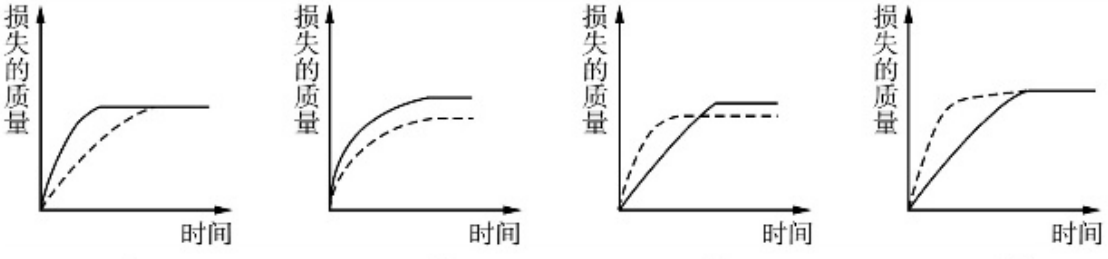
（3）燃烧煤炭时通常把煤块粉碎，且鼓入足量的空气，可以使其燃烧得更旺。

（4）面粉车间的墙壁上有醒目的“禁止烟火”标志。

对于同一化学反应，反应物的本性是内在的不变因素，外界因素除固体表面积的大小外，还有浓度、温度、催化剂及反应物所处的环境等，都会影响化学反应速率。

思考题 20b

1. 将 a g 块状碳酸钙跟足量盐酸反应，反应物损失的质量随时间的变化对应下图中的实线。在相同条件下，将 b g（$a>b$）粉末状碳酸钙与同浓度的盐酸反应，则相应的曲线（图中虚线所示）正确的是_____。



2. 下列关于化学反应速率的说法，不正确的是_____。

A. 化学反应速率是衡量化学反应进行快慢程度的物理量

B. 在其它条件不变的情况下，增大反应物的量，化学反应速率一定增大

C. 决定化学反应速率的主要因素是反应物本身的性质

D. 燃烧煤炭时通常把煤块粉碎，且鼓入的空气量越多越好

20.2.2 反应物浓度与化学反应速率

对于很多反应来说，增大反应物的浓度可以提高化学反应速率。例如，在空气中加热铁丝，铁丝只能变得红热，而将铁丝在充满氧气的集气瓶中点燃，则可以剧烈燃烧，火星四射。

活动探究 3

活动 4 取两支试管，各加入 4 mL 0.01 mol L^{-1}的酸性高锰酸钾溶液，然后向其中一支试管中加入 2 mL 0.1 mol L^{-1}的草酸溶液，记录溶液褪色所需的时间；向另一支试管中加入 2 mL 0.2 mol L^{-1}的草酸溶液，记录溶液褪色所需的时间。实验中发生了如下反应：

$$2KMnO_4(aq)+5H_2C_2O_4(aq)+3H_2SO_4(aq)\longrightarrow K_2SO_4(aq)+2MnSO_4(aq)+10CO_2(g)+8H_2O(l)$$

表20-3 反应物浓度对化学反应速率的影响

加入试剂	0.1 mol L^{-1} 草酸溶液	0.2 mol L^{-1} 草酸溶液
实验现象		
褪色时间		
实验结论		

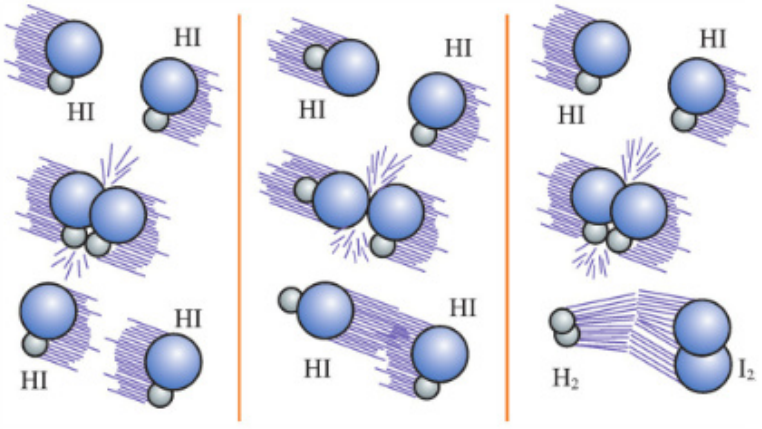
实验表明，加入较浓的草酸溶液的试管中溶液褪色更快些。

许多实验证明，在其它条件相同时，增大反应物的浓度，化学反应速率增大；减小反应物的浓度，化学反应速率减小。

● 碰撞学说

碰撞学说认为，反应物分子间的相互碰撞是发生化学反应的必要条件，反应物分子间的碰撞频率越高，那么它们发生化学反应的概率就越高，化学反应速率就越大。提高单位体积内反应物分子的数目，也就是增大反应物的浓度，将增加反应物分子的碰撞频率。但并不是每一次的碰撞都能发生反应。能发生反应的碰撞称为**有效碰撞**（effective collision）。

有效碰撞必须满足两个条件：一是发生碰撞的分子具有足够高的能量，二是分子在一定的方向上发生碰撞，如图 20-11 所示。



能量不足　　碰撞取向不好　　活化分子的有效碰撞

图 20-11　分子之间的碰撞

在化学反应中，能量较高、有可能发生有效碰撞的分子称为**活化分子**（activated molecule）。活化分子具有的最低能量与所有分子的平均能量之差称为**活化能**（activation energy）。当增大反应物的浓度时，单位体积内反应物的活化分子数目增多，反应物发生有效碰撞的次数增加，所以化学反应速率增大。

问题解决

请解释下列现象：

（1）带余烬的木枝在空气里不能复燃，但在纯氧中却可以复燃。

_____

（2）在一密闭容器中充入 1 mol 氢气和 1 mol 碘，并在一定温度和压强下使其发生反应：

$$H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta H<0$$

①保持容器的体积不变，向其中加入 1 mol 氢气，化学反应速率会增大吗？

_____

②保持容器的体积不变，向其中加入不参加反应的氦气，化学反应速率会增大吗？请用碰撞学说加以解释。

_____

_____

交流分享

在 298 K 时，实验测得溶液中的反应 $H_2O_2(aq)+2HI(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)+I_2(s)$ 在不同浓度时的化学反应速率，如表 20-4 所示。

表 20-4　$H_2O_2(aq)+2HI(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)+I_2(s)$ 在不同浓度时的化学反应速率

实验序号	1	2	3	4	5
$[HI]/mol\ L^{-1}$	0.100	0.200	0.300	0.100	0.100
$[H_2O_2]/mol\ L^{-1}$	0.100	0.100	0.100	0.200	0.300
$R/mol\ L^{-1}\ s^{-1}$	0.007 60	0.015 3	0.022 7	0.015 1	0.122 8

请找出化学反应速率与 H_2O_2 及 HI 的浓度之间的关系，并尝试写出相应的数学表达式：_____。

从上述实验数据可以发现，当 HI 的浓度一定时，H_2O_2 的浓度每增大一倍，化学反应速率就增加一倍；当 H_2O_2 的浓度一定时，HI 的浓度每增大一倍，化学反应速率也增加一倍。上述关系可表示为：

$$R=k[H_2O_2][HI]$$

式中的比例系数 k 称为**反应速率常数**（rate constant of reaction），它表示单位浓度下的化学反应速率，与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面积等因素的影响。通常，反应速率常数越大，反应进行得越快。

根据化学反应速率与反应物浓度的关系式，可以清楚地判断反应物浓度的改变对反应速率的影响。但必须明确的是，一个反应的化学反应速率与反应物浓度的关系式是实验测定的结果，而不是根据反应的化学方程式直接写出的。对于很多反应，关系式中浓度的指数与化学方程式中的系数并无确定关系（见表 20-5）。

表20-5　化学反应速率与反应物浓度的关系

化学反应	化学反应速率与反应物浓度的关系式
$2NO(g)+2H_2(g) \longrightarrow N_2(g)+2H_2O(g)$	$R=k[NO]^2[H_2]$
$H_2(g)+Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$	$R=k[H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$
$CO(g)+NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g)+NO(g)$	$R=k[NO_2]$

由 A、B 反应生成 C 的反应：$aA + bB \longrightarrow cC$，在温度、压强保持不变的情况下，$R$ 与反应物的某个方次的浓度的乘积成正比：

$$R = k[A]^m[B]^n \text{（}m\text{、}n\text{ 由实验测定）} \qquad (20.1)$$

上述式子叫作**反应速率方程式**（reaction rate equation）。若该反应为**基元反应**（elementary reaction），即一步完成的反应，反应速率方程式可表示为 $R = k[A]^a[B]^b$（a、b 分别为化学方程式中 A、B 的系数）。这就是**质量作用定律**（law of mass action）：假设浓度以外的条件不变，化学反应速率与各反应物浓度的系数次幂的乘积成正比。质量作用定律只适用于基元反应，非基元反应的速率方程式需要根据实验数据来写。

● 反应机理

什么是**反应机理**（reaction mechanism）？反应机理与反应速率又有怎样的关系呢？

反应机理是指反应物变成生成物的过程。反应物可能经过一个简单的步骤变成生成物，也可能是经过几个复杂的步骤才能转变成生成物。反应机理只能从实验结果推导而得。下面的例子可以说明这一点。

在 827℃时，一氧化氮跟氢气反应时，生成氮气和水蒸气。

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

经观测所得的结果如表 20-6 所示。

表20-6　一氧化氮与氢气反应时氢气消失的速率

实验序号	反应物浓度/mol L^{-1}		H_2 消失的速率 /mol L^{-1} s^{-1}
	H_2	NO	
1	1.00	6.00	1.76×10^{-4}
2	2.00	6.00	3.52×10^{-4}
3	3.00	6.00	5.28×10^{-4}
4	6.00	1.00	0.29×10^{-4}
5	6.00	2.00	1.16×10^{-4}
6	6.00	3.00	2.61×10^{-4}

由实验 1、2、3 可知，当[NO]固定时，速率与[H_2]成正比。由实验 4、5、6 可知，当[H_2]固定时，速率与[NO]^2 成正比。因此，其反应速率为：

$$R \propto [NO]^2[H_2]$$

根据表 20-6 的结果和其它实验的证据，人们发现一氧化氮和氢气的反应是经过三

个步骤才变成氮气和水蒸气的。

$$① 2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)\text{（慢的步骤）}$$

$$\left.\begin{array}{l} ② N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \\ ③ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \end{array}\right\}\text{（快的步骤）}$$

在这个反应机理中，步骤①是决定反应速率的关键步骤。由于步骤②和③是迅速的（当产生 N_2O 时，它立刻分解为 N_2 和 O_2），因此整个反应的速率基本上不受它们的影响。决定整个反应速率的，主要是反应慢的那个步骤的反应速率。

一个反应的速率方程式要根据实验数据来写，而不能简单依据平衡的化学方程式写出。

根据反应机理的不同，化学反应可分为：

①简单反应——指一个步骤完成的反应。

②复杂反应——指两个或两个步骤以上完成的反应。

● 反应级数

反应速率方程式中各浓度的指数称为相应物质的**反应级数**（order of reaction），它们之和称为总反应级数，在不发生混淆的情况下，也可简称为反应级数。

对于下面的反应：

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

根据实验结果，上述反应的反应速率方程式是：

$$R = k[N_2O_5]$$

五氧化二氮分解的速率与五氧化二氮浓度的一次方成正比，我们说上述反应的级数是一级，或者说这个反应为**一级反应**（first-order reaction）。

对于下面的反应：

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

根据实验结果，上述反应的反应速率方程式是：

$$R = k[CH_3COOC_2H_5][NaOH]$$

对 $CH_3COOC_2H_5$ 而言，它属于一级反应；对氢氧化钠而言，它也属于一级反应；对总反应而言，因反应物浓度的指数之和是 2，所以是**二级反应**（second-order reaction）。

对于下面的反应：

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

根据实验结果，上述反应的反应速率方程式是：

$$R = k[NO]^2[O_2]$$

对 NO 而言，它属于二级反应；对 O_2 而言，它属于一级反应；对于总反应而言，它是**三级反应**（third-order reaction）。

还有一种反应叫作**零级反应**（zero-order reaction）。所谓零级反应，是指反应速率与反应物浓度无关的反应。例如，氯酸钾的分解反应就属于零级反应：

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

其反应速率方程式是：

$$R = k[KClO_3]^0 = k$$

反应级数不一定是整数。例如，反应 $CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$ 的反应速率方程式是：

$$R = k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$$

上述反应的反应级数为 1.5。反应级数完全根据实验结果来确定。反应级数可以作为推测反应的微观变化过程的依据，还可用来计算和控制化学反应速率。

例 2　反应 $2HgCl_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cl^- + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$ 的实验数据如表 20-7。

表 20-7　反应 $2HgCl_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cl^- + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$ 的实验数据

序号	开始时的浓度/mol L^{-1}		Hg_2Cl_2的生成速率/mol L^{-1} min^{-1}
	$[HgCl_2]$	$[C_2O_4^{2-}]$	
1	0.083 6	0.202	0.26×10^{-4}
2	0.083 6	0.404	1.04×10^{-4}
3	0.041 8	0.404	0.52×10^{-4}

（1）请写出该反应的反应速率方程式。

（2）求总反应的级数。

（3）求速率常数 k 的值。

解：（1）设该反应的反应速率方程为 $R = k[HgCl_2]^x[C_2O_4^{2-}]^y$。

比较序号 2 与 1 可得：

$$\frac{k(0.083\,6)^x(0.404)^y}{k(0.083\,6)^x(0.202)^y} = \frac{1.04\times10^{-4}}{0.26\times10^{-4}}$$

$$2^y = 4$$

$$y=2$$

比较序号 2 与 3 可得：

$$\frac{k(0.0836)^x(0.404)^y}{k(0.0418)^x(0.404)^y}=\frac{1.04\times10^{-4}}{0.52\times10^{-4}}$$

$$2^x=2$$

$$x=1$$

将求得的 x、y 值代入反应速率方程式得：$R=k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2$。

（2）这是一个三级反应。

（3）$R=k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2$

将序号 1 的资料代入，得：

$$0.26\times10^{-4}\,mol\,L^{-1}min^{-1}=k(0.0836\,mol\,L^{-1})(0.202\,mol\,L^{-1})^2$$

$$k=\frac{0.26\times10^{-4}\,mol\,L^{-1}\,min^{-1}}{0.0836\,mol\,L^{-1}\times(0.202\,mol\,L^{-1})^2}$$
$$=7.62\times10^{-3}\,mol^{-2}\,L^2\,min^{-1}$$

答：（1）该反应的速率方程式为 $R=k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2$。

（2）这是一个三级反应。

（3）速率常数 k 为 $7.62\times10^{-3}mol^{-2}L^2min^{-1}$。

反应速率方程式是实验测量后的经验归纳，反应速率方程式中的反应速率常数、各反应物的反应级数和总反应级数只能通过实验来确定。

问题解决

由 A和B 反应生成 C 的反应 $aA+bB\longrightarrow cC$ 的实验数据如表 20-8：

表20-8　反应 $aA+bB\longrightarrow cC$ 的实验数据

实验序号	开始时的浓度/mol L^{-1}		C 的生成速率/mol L^{-1} s^{-1}
	[A]	[B]	
1	0.20	0.20	3.0×10^{-4}
2	0.60	0.60	81.0×10^{-4}
3	0.60	0.20	9.0×10^{-4}

试求：

（1）反应速率方程式。

（2）总反应的级数。

（3）速率常数 k 的值。

思考题 20c

在 600 K 时，反应 $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ 的实验数据如下表：

初始浓度 /mol L^{-1}		初始速率 /mol L^{-1} s^{-1}
[NO]	[O_2]	
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.010	0.020	5.0×10^{-3}
0.030	0.020	4.5×10^{-2}

试写出反应速率方程式和总反应级数。

20.2.3　反应温度与化学反应速率

活动探究 4

活动 5　酸性高锰酸钾溶液与草酸溶液发生如下反应：

$$2KMnO_4(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2MnSO_4(aq) + 10CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

取 3 支试管，向试管中分别加入 2 mL 0.01 mol L^{-1}的酸性高锰酸钾溶液，再向试管中分别加入 2 mL 0.01 mol L^{-1} 的草酸溶液。将其中一支试管放入冰水中，另一支试管放入约 80℃的热水中，还有一支试管置于室温下。你认为能观察到什么现象？三种情况下反应的实验现象会有什么差异？请用实验检验你的预测。

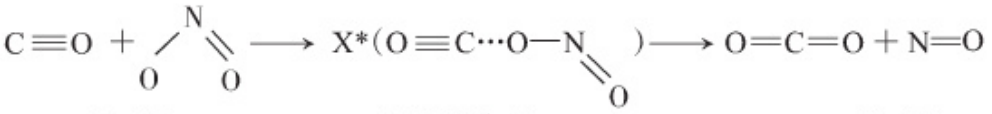
表20-9　温度对化学反应速率的影响

你的预测	
实验现象	
实验结论	

实验表明，当其它条件相同时，升高温度，化学反应速率增大；降低温度，化学反应速率减小。

为什么升高温度能增大化学反应速率呢？

在化学反应中，反应物分子碰撞后，形成不稳定的活化分子或活化络合物（activated complex），这个过程需要吸收能量，所需的最低能量值，即为该反应的活化能，符号为 E_a。以 CO 与 NO_2 的反应为例：



反应过程中的能量变化如图 20-12 所示。从图中可以看出，不论是吸热反应还是放热反应，都有一个活化过程，分子都要吸收活化能进入活化状态，成为活化分子，然后才能转化为生成物。

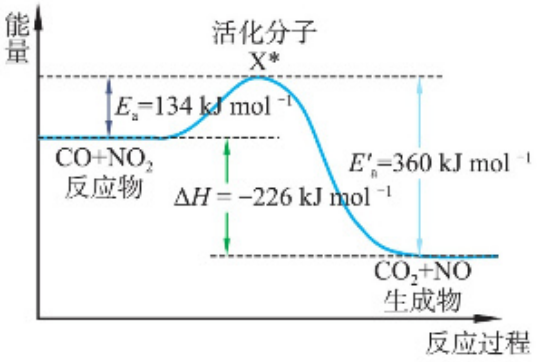


图 20-12　一氧化碳与二氧化氮反应的活化过程示意图

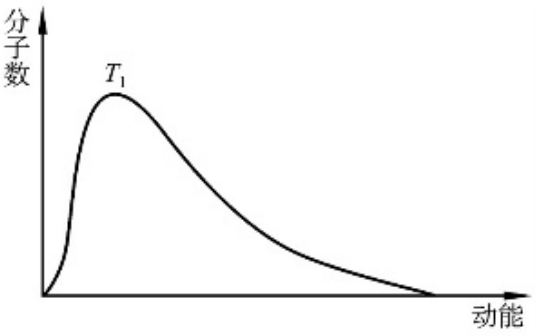


图 20-13　温度为 T_1 时某分子的动能分布曲线

分子从普通状态进入活化状态所需要的时间决定一个化学反应的反应速率。不同的分子需要不同的活化能。一般来说，分子的活化能越高，其反应速率越小，因为分子的活化能高，普通分子变为活化分子不容易，这就降低了反应物分子中活化分子的百分比，化学反应速率自然就小。相反，分子的活化能越低，其反应速率就越大。

在一定温度下，各种气体分子具有一定的平均动能，但并非所有的分子都具有相等的动能。由图 20-13 可知，能量甚小或甚大的分子仅占少数，而大多数分子的能量居中。

温度不同，动能分布曲线就不同。由图 20-14 可知，温度升高，曲线向右移，显示具有高动能的分子数增加。

分子欲进行有效碰撞，具有的能量必须大于 E_a。图 20-15 显示，随温度升高，能量超过 E_a 的分子相对含量显著增大。

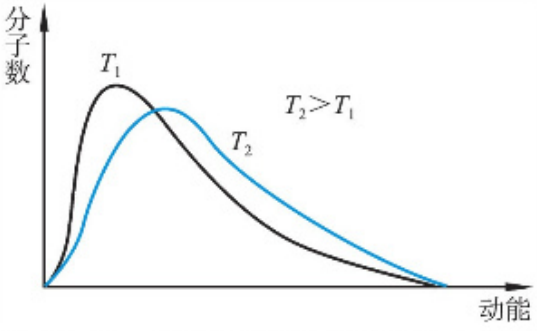


图 20-14　不同温度时的分子动能分布曲线

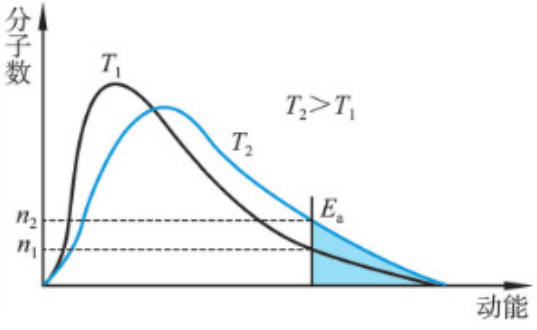


图 20-15　温度升高，能量超过 E_a 的分子数增加

不论是吸热反应还是放热反应，随着温度升高，反应物的分子动能增大，活化分子数目增多，同时分子运动加快，单位体积内活化分子碰撞的次数增加，化学反应速率增大。据测定，许多反应体系的温度每升高 10℃，反应速率可增大到原来的 2 倍左右。在实验室或工业生产中，常采用加热的方法使化学反应在较高的温度下进行，以提高化学反应速率。

问题解决

某乳制品在 4℃时保质期为 7 天，估计在常温下可保存多久？

思考题 20d

1. 请回答下列问题：

（1） 升高某化学反应体系的温度，其反应的活化能是否发生改变？

（2） 速率常数 k 会随温度改变吗？

（3） 活化能的大小对速率常数 k 和化学反应速率 R 有什么影响？

2. 已知 $C(s)+CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$（正反应为吸热反应）的化学反应速率为 R_1，$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$（正反应为放热反应）的化学反应速率为 R_2。当温度升高时，R_1 和 R_2 的变化情况为_____。

A. 都减小　　B. 都增大

C. R_1 增大，R_2 减小　　D. R_1 减小，R_2 增大

20.2.4 催化剂与化学反应速率

人们通过实验得知，有些物质能改变化学反应的速率，而其本身的化学组成和质量在反应前后均保持不变，这类物质叫作**催化剂**（catalyst），也叫作触媒。现在，我们通过实验来探究催化剂与化学反应速率的关系。

观察思考

活动 6 向 A、B、C 三支试管中分别加入等体积的 10% 过氧化氢溶液，再向试管中分别加入 2～3 滴洗涤剂。向试管 A 中加入 2～3 滴氯化铁(Ⅲ)溶液，向试管 B 中加入少量二氧化锰粉末，试管 C 留作对照用。观察、比较三支试管中发生的实验现象，并试着分析导致实验差异的原因。

表20-10　过氧化氢分解反应的实验现象

试管序号	A	B	C
实验现象			
实验结论			

实验表明，催化剂对化学反应速率有显著影响。这种影响常用过渡态理论来解释。过渡态理论认为，反应物转化为生成物的过程中要经历能量较高的过渡状态，处于过渡状态的分子具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差就是该反应的活化能。前文提及的活化络合物，其实就是处于过渡状态的分子。

不同的催化剂能够增大反应速率的原因并不完全一样。但是一般认为，催化剂能够降低反应的活化能，从而使更多的反应物分子成为活化分子，单位体积内反应物活化分子的百分比大大增加，因而化学反应速率增大。如图 20-16 所示，E_{a1} 为有催化剂存在时反应的活化能，E_{a2} 为无催化剂存在时反应的活化能。这好比人们爬坡，爬上坡顶很费劲，能上去的人不多，如果在山腰修建一条路，走这条路就容易些，能过坡的人就多一些，如图 20-17 所示。

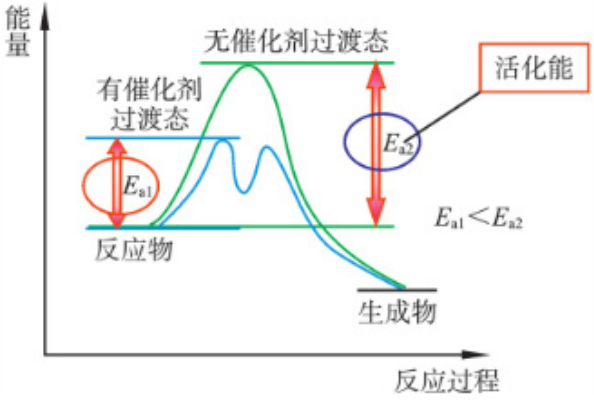


图 20-16　催化剂对反应活化能的影响

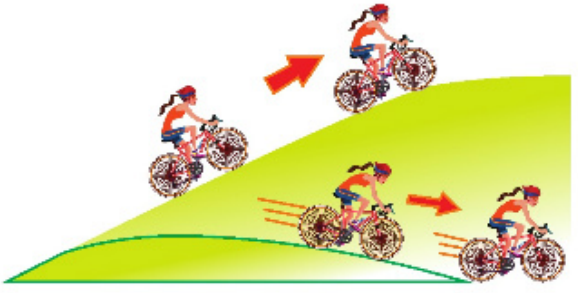


图 20-17　催化剂可降低反应的活化能

催化剂具有以下几个特征：

①催化剂的量与其催化作用不成正比，往往少量的催化剂就足以大大地提高反应速率。例如，氯酸钾受热分解的反应，若加入少量二氧化锰作为催化剂，将显著加快其分解速率：

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[\triangle]{MnO_2} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

②催化剂有特殊的选择性。不同的化学反应需要不同的催化剂。同一物质在不同的催化剂作用下可以产生不同的主要生成物。例如，乙醇在不同的催化剂作用及不同的反应条件下转化为不同的物质：

$$\underset{\text{乙醇}}{C_2H_5OH} \xrightarrow[200\sim500℃]{Cu} \underset{\text{乙醛}}{CH_3CHO} + H_2$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[350\sim360℃]{Al_2O_3} \underset{\text{乙烯}}{C_2H_4} + H_2O$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[140℃]{浓H_2SO_4} \underset{\text{乙醚}}{C_2H_5OC_2H_5} + H_2O$$

③某一不可能进行的化学反应，就是加了催化剂，这个反应也不能进行。

④催化剂不能改变一个化学反应的反应热。对可逆反应来说，催化剂对正反应和逆反应具有相同程度的催化作用。

思考题 20e

1. 列举生活中的实例，说明影响化学反应速率的因素。

2. 草酸与高锰酸钾在酸性条件下能够发生如下反应：

$2MnO_4^-(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(g) + 8H_2O(l)$

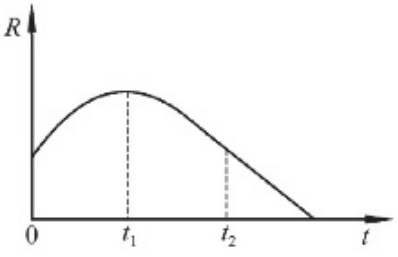
用 4 mL 0.001 mol L^{-1} 的高锰酸钾溶液与 2 mL 0.01 mol L^{-1} 的草酸溶液，研究不同条件对化学反应速率的影响。改变的条件如下表：

组别	10%硫酸的体积/mL	温度/℃	其它物质
Ⅰ	2	20	
Ⅱ	2	20	10 滴饱和$MnSO_4$溶液
Ⅲ	2	30	
Ⅳ	1	20	1 mL 蒸馏水

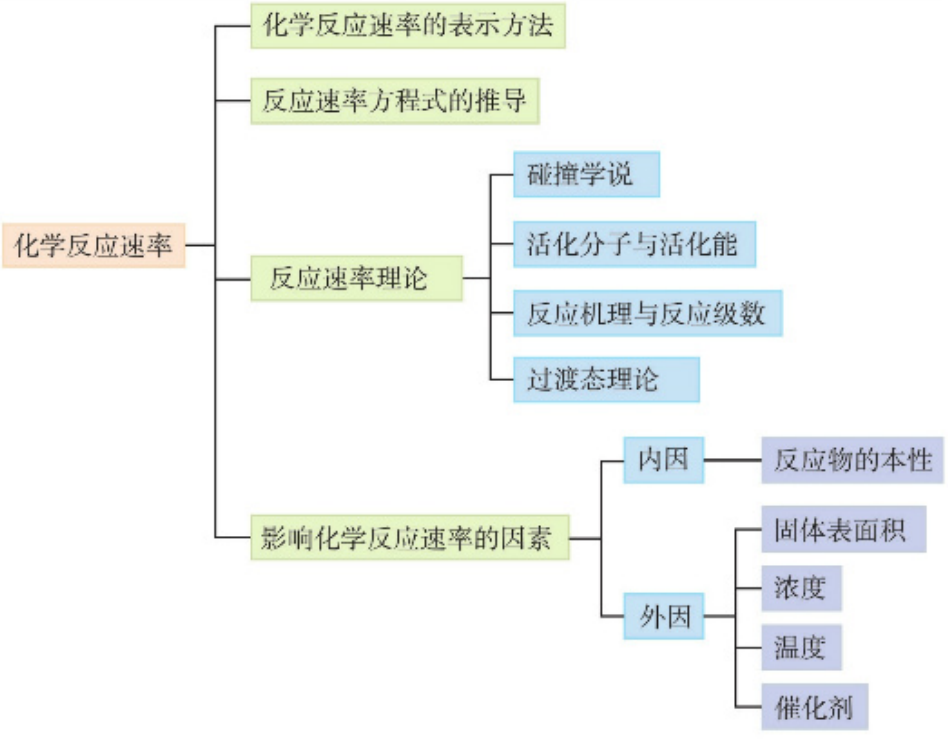
（1）要研究催化剂对化学反应速率的影响，应选用实验_____和_____（填组别，下同）；要研究温度对化学反应速率的影响，应选用实验_____和_____。

（2）对比实验Ⅰ和Ⅳ，可以研究_____对化学反应速率的影响。实验Ⅳ中加入 1 mL 蒸馏水的目的是_____。

3. 把除去氧化膜的镁条放入盛有稀盐酸的试管中，发现 H_2 产生的速率（R）与时间（t）的关系如右图所示。其中，0～t_1 时间段速率变化的主要原因是_____；t_1～t_2 时间段速率变化的主要原因是_____。



本章知识梳理



本章重要概念

1. 化学反应速率：通常用单位时间内反应物浓度（常用物质的量浓度）的减小或者生成物浓度的增大来表示。
2. 有效碰撞：能引发化学反应的碰撞称为有效碰撞。
3. 活化分子：在化学反应中，能量较高、有可能发生有效碰撞的分子称为活化分子。
4. 活化能：活化分子具有的最低能量与所有分子的平均能量之差称为活化能。
5. 反应速率常数：表示单位浓度下的化学反应速率，常用 k 表示。
6. 反应速率方程式：在温度、压强保持不变的情况下，R 与反应物的某个方次的浓度的乘积成正比。
7. 反应级数：反应速率方程式中各反应物浓度的指数称为相应物质的反应级数，它们之和称为总反应级数。

练 习 题

一、选择题

1. 不同的化学反应有不同的反应速率，决定化学反应速率的主要因素是_____。

A. 温度　　B. 浓度　　C. 催化剂　　D. 反应物的本性

2. 下列化学反应中，反应速率最慢的是_____。

A. 木炭燃烧　　B. 金属与酸反应放出氢气

C. 铁在潮湿的空气中生锈　　D. 酸和碱的中和反应

3. 下列化学反应中，反应速率最快的是_____。

A. $H_2O(l)+Cl_2(g)\longrightarrow HCl(aq)+HClO(aq)$

B. $Ag^+(aq)+Cl^-(aq)\longrightarrow AgCl(s)$

C. $Fe(s)+S(s)\longrightarrow FeS(s)$

D. $S(s)+O_2(g)\longrightarrow SO_2(g)$

4. 对于反应 $2A+B\rightleftharpoons 3C+4D$，化学反应速率最快的是_____。

A. $R_A=0.5\ mol\ L^{-1}s^{-1}$　　B. $R_B=0.3\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

C. $R_C=0.8\ mol\ L^{-1}s^{-1}$　　D. $R_D=1\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

5. 已知反应 $A(g)+3B(g)\rightleftharpoons 2C(g)+D(g)$在某段时间内以 A 的浓度变化表示的化学反应速率为 $1\ mol\ L^{-1}min^{-1}$，则此段时间内以 C 表示的化学反应速率为_____。

A. $0.5\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$　　B. $1\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

C. $2\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$　　D. $3\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

6. 下列措施对增大化学反应速率明显有效的是_____。

A. Al 在氧气中燃烧生成 Al_2O_3，将铝粉改为铝片

B. Fe 与稀硫酸反应制取 H_2 时，改用质量百分比为 98.3% 的浓硫酸

C. Zn 与稀硫酸反应时，适当升高溶液的温度

D. Na 与水反应时增大水的用量

7. 反应 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，刚开始时 N_2 的浓度为 $3\ mol\ L^{-1}$，H_2 的浓度为 $5\ mol\ L^{-1}$，3 min 后测得 NH_3 的浓度为 $0.6\ mol\ L^{-1}$，则此段时间内，下列反应速率表示正确的是_____。

A. $R_{NH_3}=0.2\ mol\ L^{-1}s^{-1}$　　B. $R_{N_2}=1.0\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

C. $R_{H_2}=1.67\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$　　D. $R_{H_2}=0.3\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}$

8. 对于化学反应 $3W(g)+2X(g) \rightleftharpoons 4Y(g)+3Z(g)$，下列反应速率关系式中，正确的是_____。

A. $R_W=3R_Z$　　B. $2R_X=3R_Z$

C. $2R_X=R_Y$　　D. $3R_W=2R_X$

9. 已知氧气的密度为 1.28 g L^{-1}。在实验室中用氯酸钾制氧气，生成氧气的平均速率为 0.01 mol L^{-1} min^{-1}，则制取 500 mL 氧气需要的时间为_____。

A. 1 min　　B. 2 min　　C. 3 min　　D. 4 min

10. 下列各组实验中，溶液最先变浑浊的是_____。

实验序号	加入试剂			反应温度/℃
	$Na_2S_2O_3$ 溶液	H_2SO_4 溶液	H_2O	
A	0.1 mol L^{-1}，5 mL	0.1 mol L^{-1}，5 mL	20 mL	10
B	0.1 mol L^{-1}，5 mL	0.1 mol L^{-1}，5 mL	20 mL	15
C	0.15 mol L^{-1}，10 mL	0.15 mol L^{-1}，10 mL	10 mL	30
D	0.2 mol L^{-1}，10 mL	0.2 mol L^{-1}，10 mL	10 mL	30

二、作答题

1. 分析下列实例，根据已有的知识和经验填写下表。

实例	影响反应速率的因素	如何影响
粉末状的碳酸钙与盐酸反应比块状的碳酸钙与盐酸反应快	反应物颗粒的大小（或反应物接触面积的大小）	反应物的颗粒越小（或反应物接触面积越大），反应速率越快
夏天食物容易变质		
硫在氧气中燃烧比在空气中快		
双氧水与二氧化锰混合可快速产生氧气		
工业合成氨通常要在高压下进行		

2. 在一定温度下，下列反应是一步完成的，请写出反应速率方程式。

（1） $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

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

（3） $2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(s)$

（4） $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$

3. 反应 $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ 的反应速率方程式是 $R = k[NO]^2[O_2]$。

（1） 写出反应速率常数 k 的单位。

（2） 在下列情况下，该反应的速率将如何变化？

①O_2 的压强加倍（NO 的压强不变）。

②O_2 和 NO 的压强同时加倍。

③混合气体的体积加倍。

4. 将等物质的量的 A、B 混合于 2 L 的密闭容器中，发生如下反应：

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

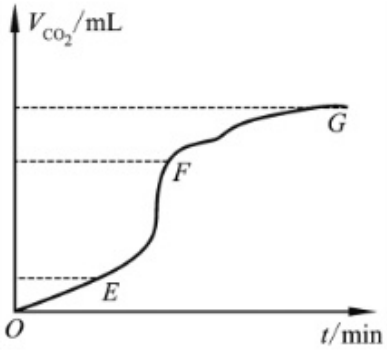
经过 5 min，测得 D 的浓度为 0.5 mol L^{-1}，[A]：[B]＝3：5，B 的平均反应速率是 0.1 mol L^{-1} min^{-1}。请回答下列问题：

（1） 5 min 内 A 的平均反应速率为_____ mol L^{-1} min^{-1}。

（2） x 的值为_____。

（3） 开始时 B 的浓度为_____ mol L^{-1}。

5. 用纯净的碳酸钙与稀盐酸反应制取二氧化碳气体，生成二氧化碳的体积与时间的关系如右图所示。请回答：



（1）据图可判断，_____段化学反应速率最大，_____段收集的二氧化碳气体最多。

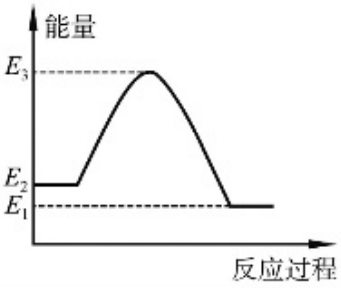
（2）图中三个时间段的化学反应速率不同，可能的原因是（该反应是放热反应）：_____。

（3）为了减缓上述反应的速率，欲向溶液中加入下列物质，其中可行的是_____。

A. 蒸馏水　　B. 氯化钠固体

C. 氯化钠溶液　　D. 浓盐酸

6. 可逆反应 A(g) $\rightleftharpoons$ B(g)，其反应过程中的能量变化如右图所示，则该反应是_____(填“放热”或“吸热”)反应；该反应的 ΔH =_____，该反应的 E_a(正)=_____；使用催化剂后，该反应的 ΔH 将_____(填“变大”、“变小”或“不变”)。



7. 反应 $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$ 在 5 L 的密闭容器中进行，半分钟后，NO 的物质的量增加了 0.3 mol，则用 NO 表示的反应速率为_____，用 NH_3 表示的反应速率为_____，用 O_2 表示的反应速率为_____。

8. 为什么增加反应物分子中的活化分子百分比能够增大化学反应速率？用哪些方法可以增加反应物分子中活化分子的百分比？

9. 为什么催化剂能使反应速率加快？

10. 如果温度每升高 10℃，化学反应速率增大到原来的 2 倍，那么在其它条件保持不变的情况下，55℃时的化学反应速率是 25℃时的多少倍？

第21章

化学平衡的移动

学习目标

1. 知道化学平衡的概念，通过模型建构化学平衡的观念。
2. 了解很多化学反应都存在一定的限度。
3. 知道化学平衡状态及其特征。
4. 知道化学平衡定律、化学平衡常数、平衡转化率的意义及表示方法，并能进行简单的计算。
5. 掌握浓度、压强、温度、催化剂等对化学平衡的影响。
6. 了解勒沙特列原理及其在合成氨工业生产中的应用。

在化学研究和化工生产中，只考虑化学反应速率是不够的，还需要考虑化学反应所能达到的最大限度。例如，在合成氨工业中，除了要考虑使氮气和氢气尽可能快地转变为氨气外，同时还需要考虑使混合气体尽可能多地转变为氨气，即化学反应进行的程度问题，也就是化学平衡问题。化学平衡主要研究可逆反应的规律，如反应限度以及各种条件对反应限度的影响等。

21.1 化学平衡是动态平衡

感知生活

当人们在跑步机上锻炼时，人向前跑步的平均速率和跑步机履带向后运动的平均速率基本相等，所以人们可以在跑步机上原地跑步。在这种情况下，我们就说人与跑步机处于动态平衡。

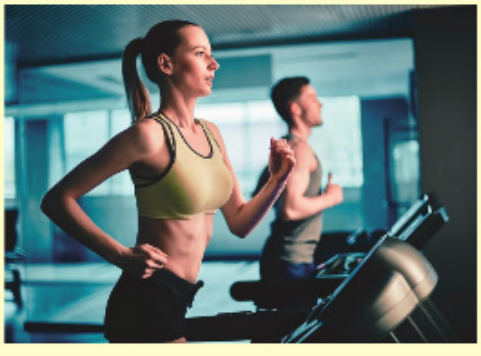


图 21-1　人与跑步机处于动态平衡

在第 18 章中我们提到，在饱和食盐水中再加食盐，一方面，食盐颗粒不断离开食盐表面扩散到水里；另一方面，溶解在水里的食盐不断地在未溶解的食盐表面聚集成为晶体，这两个相反的过程速率相等，在该温度下溶解达到了最大限度。这也是一种**动态平衡**（dynamic equilibrium），虽然食盐不断溶解和结晶，但食盐溶液的浓度保持不变。

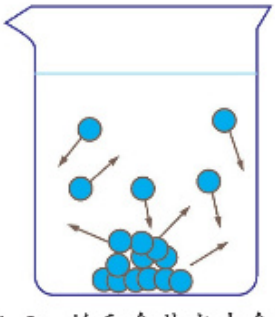


图 21-2　饱和食盐水中食盐的溶解和析出

你还能再举出日常生活中存在的动态平衡实例吗？与大家分享一下。

化学反应是否也存在一定的限度呢？

实验表明，有些化学反应进行得极为完全，如氢氧化钠溶液与盐酸反应生成氯化钠和水等，在进行有关计算时，一般不考虑反应是否进行到底的问题。

活动探究 1

活动 1 已知氯化铁（Ⅲ）溶液和硫氰化钾溶液能发生如下反应：

$$FeCl_3(aq) + 3KSCN(aq) \longrightarrow Fe(SCN)_3(aq) + 3KCl(aq)$$

根据下列实验步骤进行实验，记录实验现象并得出结论。

表21-1　$FeCl_3$溶液与 KSCN 溶液的反应

实验步骤	实验现象	实验结论
取 5 mL 0.01 mol L^{-1} 的$FeCl_3$溶液，滴加几滴 0.01 mol L^{-1}的 KSCN 溶液		
将上述溶液分成两份，其中一份滴加几滴 1 mol L^{-1} 的$FeCl_3$ 溶液，另一份留作对比		

上述实验中，氯化铁（Ⅲ）溶液与硫氰化钾溶液反应生成血红色的硫氰化铁（Ⅲ）溶液，再向反应后的溶液中滴加几滴氯化铁（Ⅲ）溶液，溶液的红色加深，说明氯化铁（Ⅲ）与硫氰化铁（Ⅲ）反应没有完全进行到底，该反应有一定的限度。

事实上，许多化学反应都难以进行到底，属于可逆反应。在相同条件下，可逆反应既可以向正反应方向进行，同时又可以向逆反应方向进行，反应物不能完全转化为生成物。因此，研究化学反应需要关注反应进行的限度。

交流分享

高炉炼铁的反应为：

$$Fe_2O_3(s)+3CO(g)\longrightarrow 2Fe(s)+3CO_2(g)$$

一个多世纪以前，在英国发生了这样一件事：某炼铁厂的一位工程师，发现从炼铁炉口排出的尾气中含有一定量的一氧化碳，于是认为这是由于一氧化碳与铁矿石接触时间不够、反应不完全的缘故。

为了使一氧化碳与铁矿石的反应进行得完全，这位工程师经过反复推敲，建议将炉身加高，增加上升的一氧化碳与下落的铁矿石接触的机会。但是，使工程师感到意外的是，加高后的炼铁炉的尾气中，一氧化碳的体积百分比并未减少。结果，这项建议反而造成了浪费。

这位工程师的建议为什么没有获得预期的效果呢？

_____

_____

问题解决

在恒温恒容的密闭容器中进行合成氨反应：$3H_2(g)+N_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，实验测得各组分的浓度随时间的变化如表21-2所示。

表21-2　合成氨反应中各组分浓度随时间的变化

时间/min	0	2	4	6	10	12
N_2 浓度/mol L^{-1}	2.0	1.5	1.2	1.1	1.0	1.0
H_2 浓度/mol L^{-1}	6.0	4.5	3.6	3.3	3.0	3.0
NH_3 浓度/mol L^{-1}	0	1.0	1.6	1.8	2.0	2.0

（1）以横坐标表示合成氨反应的时间，纵坐标表示各组分的浓度，在图21-3所示的坐标系中画出各组分浓度随时间的变化图象。

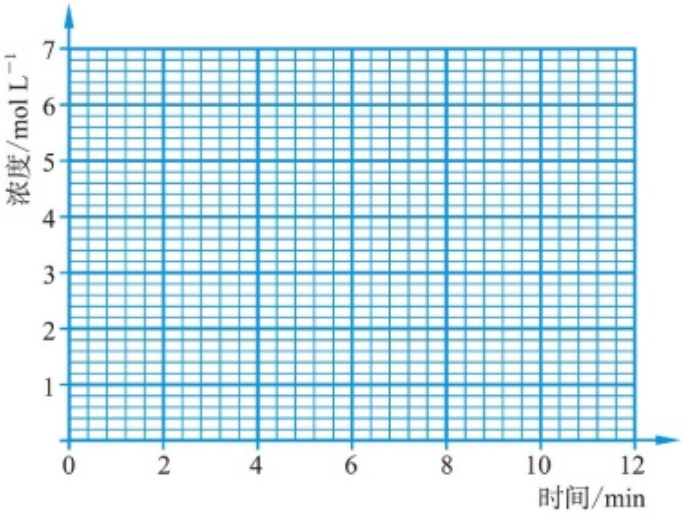


图 21-3　合成氨反应中各组分浓度随时间的变化

（2）随着反应的进行，反应物和生成物的浓度如何变化？正、逆反应速率如何变化？

（3）当反应进行足够长时间后，反应物和生成物的浓度是否发生变化？正、逆反应速率是否发生变化？

（4）以横坐标表示反应时间，纵坐标表示反应速率，在图 21-4 所示的坐标系中画出合成氨反应中正、逆反应速率随时间变化的曲线。

（5）当反应进行足够长时间后，是否意味着反应就停止了？

图 21-4　可逆反应的反应速率随时间的变化

对任何一个可逆反应而言，在反应物转化为生成物的瞬间，逆反应就开始进行了。由于初期生成物浓度很小，所以逆反应速率也很小，开始时正反应速率最大。随着反应的进行，生成物的浓度不断增大，反应物的浓度不断减小，正反应速率随着反应物浓度的减小而减小，逆反应的速率随着生成物浓度的不断增大而增大。最终，正反应速率等于逆反应速率，反应物和生成物的浓度不再发生变化，反应达到**化学平衡状态**（chemical equilibrium state）。

化学平衡是一种动态平衡。在化学平衡状态下化学反应仍在进行，但各物质的浓度保持不变。当外界条件改变时，原化学平衡被破坏，一段时间后会达到新的平衡状态。

当一个化学反应达到平衡时，它有三个特征：

①如果条件不变，化学平衡体系中各物质的浓度也不改变。

②化学平衡是动态平衡，在化学平衡体系中，各物质的浓度随外界因素（如浓度、压强、温度等）变化而发生变化。

③化学平衡状态可以通过两个相反的途径来实现。因为能够达到平衡的化学反应必然是可逆反应，所以既可以从正反应开始，也可以从逆反应开始。

思考题 21a

1. 在一定条件下，使一氧化氮和氧气在一密闭容器中进行反应，下列说法不正确的是_____。

   A. 反应开始时，正反应速率最大，逆反应速率为零

   B. 随着反应的进行，正反应速率逐渐减小，最后为零

   C. 随着反应的进行，逆反应速率逐渐增大，最后不变

   D. 随着反应的进行，正反应速率逐渐减小，最后不变

2. 在一定温度下，可逆反应 $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 达到平衡的标志是_____。

   A. C 的生成速率与 C 的分解速率相等

   B. 单位时间内生成 n mol A 的同时生成 $3n$ mol B

   C. A、B、C 的浓度不再发生变化

   D. A、B、C 的物质的量之比为 1∶3∶2

21.2 化学平衡的定量研究

化学平衡状态是一定条件下可逆反应进行的最大限度。在科学研究和生产中，人们常常需要知道，当一个可逆反应达到化学平衡状态时，有多少反应物转化为生成物，反应物和生成物的浓度之间又有怎样的定量关系。例如，为了预防和控制汽车尾气中的氮氧化物对空气的污染，研究人员要测量汽车在安装尾气转化装置前后，汽车尾气中一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳等有害气体的浓度变化。

图 21-5　处理汽车尾气的催化转化器

21.2.1　化学平衡定律

对于一个可逆反应来说，当达到化学平衡时，体系中各物质的浓度有怎样的关系？

假设有一个可逆反应：

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

又设该反应中的正反应、逆反应都是一步完成的简单反应，即基元反应，根据质量作用定律，正反应、逆反应的速率分别为：

$$R_{正} = k_1[A]^a[B]^b \qquad (21.1)$$

$$R_{逆} = k_2[C]^c[D]^d \qquad (21.2)$$

式中 k_1 和 k_2 为反应速率常数，a、b、c、d 分别为化学方程式中物质 A、B、C 和 D 的系数。

当上述反应体系处于平衡状态时，$R_{正} = R_{逆}$，所以在平衡状态下：

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$或\ K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (21.3)$$

上式是化学平衡定律的数学表达式，式中 K_c 为平衡常数。

可逆反应无论从正反应开始，还是从逆反应开始，也不管反应物起始浓度是多少，最后都会达到平衡状态。在一定温度下，可逆反应达到平衡时，各生成物浓度的系数次幂的乘积除以各反应物浓度的系数次幂的乘积所得的比值是一个常数，这个关系称为**化学平衡定律**（law of chemical equilibrium）。上述常数通常用 K_c 表示，叫**化学平衡常数**（chemical equilibrium constant），简称**平衡常数**。

如果参加化学反应的各物质是气体，则气体物质的浓度可用其分压［p_A、p_B、p_C、p_D］表示，而平衡常数 K_p 叫作**压强平衡常数**（pressure equilibrium constant）。

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \qquad (21.4)$$

交流分享

表21-3　部分可逆反应的平衡常数表达式

化学方程式	平衡常数表达式
$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$	$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$
$\frac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$	$K_c = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	$K_c = [CO_2]$
$Br_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + Br^-(aq) + HBrO(aq)$	$K_c = \frac{[H^+][Br^-][HBrO]}{[Br_2]}$

分析表 21-3，总结书写平衡常数表达式的注意事项。

_____

_____

体系的平衡往往可以用不同的化学方程式来表示，因此，书写平衡常数表达式时必须严格与化学方程式相对应。如果化学反应涉及固体或纯液体（如水溶液中的溶剂水），则固体、纯液体的浓度可视为定值，不列入平衡常数表达式中。

问题解决

1. 已知在某温度时，反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 的平衡常数为 49，写出下列化学方程式在该温度下的平衡常数的值，并分析对于同一反应，平衡常数与化学方程式写法的关系。

（1）$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

（2）$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g) \rightleftharpoons HI(g)$

2. 已知 H_2 和 I_2 蒸气的反应是一个可逆反应：

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

如果用不同起始浓度的反应物，加热到 445 ℃进行反应，平衡后得到以下实验数据。

表21-4　反应体系中各物质的物质的量浓度（445 ℃）

起始浓度/mol L^{-1}			平衡浓度/mol L^{-1}			平衡常数 K_c
$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	
0.01	0.01	0	0.002 2	0.002 2	0.015 6	
0	0	0.01	0.001 1	0.001 1	0.007 8	
0	0.009 9	0.034 9	0.001 7	0.011 6	0.031 5	

请根据表 21-4 中的已知数据填写空格，并总结归纳平衡常数 K_c 与反应物的起始浓度是否有关。

从表 21-4 中可以看出，在一定温度下，平衡常数 K_c 与反应物的起始浓度无关。大量的实验事实说明，在温度相同的情况下，对于某一可逆反应，无论反应物的起始浓度是多少，当可逆反应达到平衡时，平衡常数 K_c 是一个定值。

平衡常数 K_c（K_p）的大小能说明反应进行的程度（也叫反应的限度）。K_c（K_p）值越大，表示反应进行得越完全；K_c（K_p）值越小，表示反应进行得越不完全。

表21-5　几个常见化学反应的平衡常数 K_c

化学方程式	平衡常数 K_c
$F_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons 2HF(g)$	6.5×10^{95}
$Cl_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$	2.57×10^{33}
$Br_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$	1.91×10^{19}
$I_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	8.67×10^{2}

一般来说，如果一个反应的平衡常数大于 10^5，通常认为反应可以进行得较为完全；如果一个反应的平衡常数小于 10^{-5}，则认为这个反应很难进行。

交流分享

表21-6 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的平衡常数与温度的关系

T/℃	100	200	300	400	500
K_c	3.35×10^9	1.00×10^7	2.45×10^5	1.88×10^4	2.99×10^3

阅读分析表 21-6，总结可逆反应平衡常数的使用条件。

_____

_____

平衡常数随反应温度的变化而变化，因此在使用平衡常数时应注明温度。

思考题 21b

1. 某温度下，反应 $mA(g)+nB(g) \rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$ 的平衡常数为 K_c。下列说法正确的是_____。

   A. K_c 越大，达到平衡时，反应进行的程度越小

   B. K_c 越小，达到平衡时，反应物的转化率越大

   C. K_c 随反应物浓度的改变而改变

   D. K_c 随温度的改变而改变

2. 写出下列可逆反应的平衡常数表达式。

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

   (2) $Cl_2(aq)+H_2O(l) \rightleftharpoons HCl(aq)+HClO(aq)$

   (3) $Fe_2O_3(s)+3CO(g) \rightleftharpoons 2Fe(s)+3CO_2(g)$

3. 已知下列反应的平衡常数分别是 K_{c1}、K_{c2}、K_{c3}，请建立它们之间的等量关系。

   (1) $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ K_{c1}

   (2) $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ K_{c2}

   (3) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$ K_{c3}

21.2.2　有关化学平衡的计算

利用平衡常数可预测一个可逆反应在一定温度和一定起始浓度下反应进行的限度。根据平衡常数可以计算反应物或生成物的平衡浓度。

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

$$\text{转化率} = \frac{\text{该反应物的起始浓度} - \text{该反应物的平衡浓度}}{\text{该反应物的起始浓度}} \times 100\% \qquad (21.5)$$

反应的平衡转化率能表示在一定温度和一定起始浓度下反应进行的限度。

例 1　在某温度下，向 10 L的真空容器中注入 1.00 mol $H_2(g)$ 和 1.00 mol $I_2(g)$，反应达到平衡状态后 $I_2(g)$ 的浓度为 0.020 mol L^{-1}。试求该温度下反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 的平衡常数。

解：根据题意可知，起始时 $[H_2] = [I_2] = \frac{1.00\ \text{mol}}{10\ \text{L}} = 0.100\ \text{mol L}^{-1}$。

设达到平衡时转化的 H_2 的物质的量浓度为 x mol L^{-1}。

	$H_2(g)$	$+\ I_2(g)$	$\rightleftharpoons 2HI(g)$
起始浓度/mol L^{-1}	0.100	0.100	0
转化浓度/mol L^{-1}	x	x	$2x$
平衡浓度/mol L^{-1}	0.020	0.020	$2x$

$$0.100 - x = 0.020$$

$$x = 0.080\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.160)^2}{(0.020)^2} = 64.00$$

答：平衡常数为 64.00。

例 2　在一个密闭容器中，$CO(g)$ 与 $H_2O(g)$ 的混合物加热到 800 ℃达到如下平衡：

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 1.00$$

若反应开始时 CO 和 $H_2O(g)$ 的浓度均为 0.200 mol L^{-1}，求：

（1）达到平衡时生成物 H_2 的浓度。

（2）达到平衡时 CO 转化为 CO_2 的转化率。

解：（1）设达到平衡时转化的 CO 的物质的量浓度为 x mol L^{-1}。

	$CO(g)$	$+H_2O(g)$	$\rightleftharpoons CO_2(g)$	$+H_2(g)$
起始浓度/mol L^{-1}	0.200	0.200	0	0
转化浓度/mol L^{-1}	x	x	x	x
平衡浓度/mol L^{-1}	$0.200-x$	$0.200-x$	x	x

$$K_c=\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}=\frac{x^2}{(0.200-x)(0.200-x)}=1.00$$

解方程式得 $x=0.100$，即平衡时 $[H_2]=0.100$ mol L^{-1}。

（2）达到平衡时 CO 转化为 CO_2 的转化率为：

$$\frac{0.100\ \text{mol L}^{-1}}{0.200\ \text{mol L}^{-1}}\times 100\%=50.0\%$$

答：（1）达到平衡时生成物 H_2 的浓度为 0.100 mol L^{-1}。

（2）达到平衡时 CO 转化为 CO_2 的转化率为 50.0%。

平衡转化率对控制化学工艺的条件、提高化工生产的效益有直接的指导意义。

问题解决

850 K 时，在密闭反应器中充入一定量的 SO_2 和 O_2，反应达到平衡后，测得 SO_2、O_2 和 SO_3 的浓度分别为 6.0×10^{-3} mol L^{-1}、8.0×10^{-3} mol L^{-1} 和 4.4×10^{-2} mol L^{-1}。计算：

（1）该温度下反应 $2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 的平衡常数。

（2）达到平衡时 SO_2 的转化率。

思考题 21c

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

2. 在某温度下，将 H_2 和 I_2 各 0.1 mol 的气态混合物充入 10 L 的密闭容器中，充分反应，达到平衡后，测得 $[H_2] = 0.008\ 0\ mol\ L^{-1}$。

（1）求该反应的平衡常数。

（2）在上述温度下，若反应开始时 H_2 和 I_2 蒸气各为 0.2 mol，试求达到平衡状态时各物质的浓度。

21.3　影响化学平衡移动的因素

感知生活

生命过程与化学平衡移动密切相关。例如，在人体利用氧气的过程中，血红蛋白（Hb）与氧气结合生成氧合血红蛋白（HbO_2）就涉及化学平衡的移动。当人体吸入新鲜空气时，由于氧气的浓度增大，化学平衡正向移动，生成氧合血红蛋白，随血液流经全身组织，释放出氧气，供给人体全身组织用氧。

$$Hb + O_2(g) \rightleftharpoons HbO_2$$

图 21-6　血红蛋白分子示意图

化学平衡状态只有在一定条件下才能保持。当平衡体系条件改变，正、逆反应速率不相等时，原有的平衡状态被破坏，一段时间后会达到新的平衡状态。

我们研究化学平衡的目的，并不是希望保持某一个平衡状态不变，而是要研究如何利用外界条件的改变，使旧的化学平衡被破坏，并建立新的较理想的化学平衡。例如，使转化率不高的化学平衡被破坏，而建立新的转化率较高的化学平衡，从而提高产量。我们把可逆反应中旧的化学平衡的破坏、新的化学平衡的建立过程叫作化学平衡的移动。

交流分享

1914 年，德国化学家哈伯（F. Haber，1868—1934）将 N_2 和 H_2 直接化合合成了氨气。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92.4\ kJ\ mol^{-1}$$

这是一个放热反应，但当产生少量氨气后，反应就达到了平衡状态。哈伯和他的合作者希望通过影响化学平衡移动的方法来增加平衡时氨气的产量。他们研制出一套切实可行的系统合成氨气的方法，人们称该过程为合成氨工艺或哈伯工艺。如今，合成氨工艺成为最重要的人工固氮途径，用该工艺制造的氮肥使全球数以亿计的人免于饥饿。表 21-7 的实验数据是不同温度和压强下，达到平衡时混合物中 NH_3 含量的变化情况。

表21-7　达到平衡时混合物中 NH_3 的含量（体积百分比）（$V_{N_2}:V_{H_2}$ = 1:3）

压强/MPa NH_3含量 温度/℃	0.1	10	20	30	60	100
200	15.3%	81.5%	86.4%	89.9%	95.4%	98.8%
300	2.2%	52.0%	64.2%	71.0%	84.2%	92.6%
400	0.4%	25.1%	38.2%	47.0%	65.2%	79.8%
500	0.1%	10.6%	19.1%	26.4%	42.2%	57.5%
600	0.05%	4.5%	9.1%	13.8%	23.1%	31.4%

根据表中数据，你认为平衡状态下氨气的体积百分比与温度、压强存在怎样的关系？

21.3.1　浓度对化学平衡的影响

活动探究 2

已知重铬酸根（$Cr_2O_7^{2-}$）和铬酸根（CrO_4^{2-}）之间存在如下平衡：

$$Cr_2O_7^{2-}(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}(aq)+2H^+(aq)$$

橙色　　黄色

完成以下实验，记录实验现象，并分析改变反应物的浓度对化学平衡移动的影响。

活动 2　向一支试管中加入 3 mL 0.1 mol L^{-1} 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液，再滴入 3～5 滴 6.0 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液，观察溶液颜色的变化。

活动 3　将上述溶液分成两份，向其中一份滴加浓硝酸数滴，观察溶液颜色的变化，并与另一份溶液进行对比。

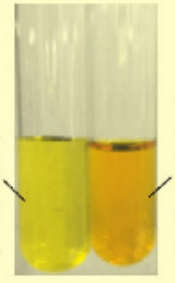


图 21-7　重铬酸钾溶液和铬酸钾溶液的颜色

表21-8　实验现象记录及实验分析

	实验现象	实验结论
活动2		
活动3		
结论		

大量的实验研究表明，在其它条件不变的情况下，增大反应物的浓度或减小生成物的浓度，都可以使化学平衡向正反应方向移动；减小反应物的浓度或增大生成物的浓度，都可以使化学平衡向逆反应方向移动。

交流分享

浓度的改变本质上是改变了该物质的化学反应速率，使可逆反应的正反应速率或逆反应速率发生变化，导致两者不相等，从而引起化学平衡的移动。请你运用浓度对化学反应速率的影响等知识，解释反应物或生成物浓度的改变对化学平衡的影响。

可逆反应达到化学平衡时，正、逆反应速率相等。如果某时刻增大反应物浓度，则正反应速率瞬间增大，随后逐渐减小；而逆反应速率开始时不变，但随着反应的进行，逆反应速率逐渐增大，但整个过程中正反应速率大于逆反应速率，平衡向正反应方向移动。一段时间后，可逆反应达到新的平衡。除增大反应物浓度外，减小生成物的浓度也会使平衡向正反应方向移动。因为这时虽然正反应速率并未增大，但逆反应速率减小了，同样也使正反应速率大于逆反应速率，平衡向正反应方向移动。反之，如果增大生成物浓度或降低反应物浓度，则平衡向逆反应方向移动。

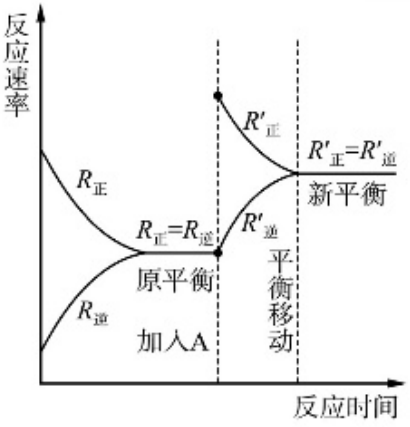


图 21-8　浓度对化学平衡的影响

观察思考

参观硫酸或合成氨生产企业。试根据相关原理解释：在硫酸工业中，使二氧化硫转化成三氧化硫的过程中，为什么常通入过量的空气？在合成氨工业中，为什么采用将生成的氨气液化并从反应体系中分离出来的工艺？

21.3.2　压强对化学平衡的影响

处于化学平衡状态的反应混合物中，不管是反应物还是生成物，只要有气态物质存在，那么改变压强也常常会使化学平衡移动。

交流分享

根据表 21-7 的实验数据说明：改变体系压强将如何影响合成氨的平衡移动？

_____

大量实验研究表明，对反应前后气体总体积发生变化的化学反应，在其它条件不变的情况下，增大压强，会使化学平衡向着气体体积缩小的方向移动；减小压强，会使化学平衡向着气体体积增大的方向移动。

但是，对于反应前后气体的总体积没有变化的可逆反应，例如：

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

（2 体积）　（1 体积）（1 体积）

在这种情况下，增大或减小压强都不能使化学平衡移动。

固体物质或液体物质的体积受压强的影响很小，可以忽略不计。因此，如果平衡混合物都是固体或液体，可以认为改变压强不能使化学平衡移动。

我们从平衡常数表达式的角度也可以分析对于有气体参与的化学反应，改变体系的压强对平衡的影响。

问题解决

请写出下列可逆反应的平衡常数表达式，并利用反应物和生成物浓度的变化来分析：通过增大或减小反应容器的体积，以改变体系的压强，对平衡有何影响？

表21-9　压强变化对平衡移动的影响

可逆反应	平衡常数表达式	改变压强对平衡的影响	
		增大压强	减小压强
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$			
$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$			
$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$			

若有气体参加的可逆反应简单地表示成：$aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$

则平衡常数可表示为：$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$

通过改变容器体积的方法增大压强，反应物的浓度和生成物的浓度将同时增大。分析体系压强的改变对物质浓度的影响，不难发现：

若 $a > b$，即正反应方向是气体分子数减少的反应，增大压强，平衡正向移动。

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

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

21.3.3 温度对化学平衡的影响

活动探究 3

活动 4 已知在 NO_2 气体中存在如下平衡：

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H = -24.2\ kJ\ mol^{-1}$$

按照图 21-9 所示，两个连通的烧瓶里盛有 NO_2 和 N_2O_4 达到平衡的混合气体。然后用夹子夹住橡皮管，把一个烧瓶放进热水中，把另一个烧瓶放进冰水中，观察实验现象，并记录在表 21-10 中。

图 21-9 温度对化学平衡的影响实验装置

表21-10 温度对化学平衡 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 的影响实验

改变的条件	气体颜色的变化	平衡移动的方向
热水		
冰水		
结论		

由此可见，在其它条件不变的情况下，温度升高，会使化学平衡向吸热反应的方向移动；温度降低，会使化学平衡向放热反应的方向移动。

21.3.4　催化剂对化学平衡的影响

催化剂可以影响化学反应速率，但不影响可逆反应的平衡移动。其原因是催化剂在化学反应中的作用，主要是降低反应的活化能，使反应速率加快。在可逆反应中，催化剂同时影响着正反应和逆反应的速率，而且对两者的影响程度也是相等的。因此，如果在可逆反应体系中加入催化剂，就能够大大地缩短反应达到平衡所需的时间，而不会影响平衡的移动，也就是说不能改变平衡体系中各组分的比例。

思考题 21d

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

   A. 增大反应物浓度　　B. 减小反应容器的体积

   C. 增大生成物浓度　　D. 升高反应体系的温度

2. 反应 $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$　$\Delta H<0$ 达到平衡后，将反应体系的温度降低，下列叙述正确的是_____。

   A. 正反应速率增大，逆反应速率减小，平衡向正反应方向移动

   B. 正反应速率减小，逆反应速率增大，平衡向逆反应方向移动

   C. 正反应速率和逆反应速率都减小，平衡向正反应方向移动

   D. 正反应速率和逆反应速率都减小，平衡向逆反应方向移动

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

   A. A 是气体，C 是固体　　B. A、C 均为气体

   C. A、C 均为固体　　D. A是固体，C 是气体

21.4 勒沙特列原理及应用

浓度、压强、温度对化学平衡的影响可以概括为**平衡移动原理**（balance movement principle），也叫**勒沙特列原理：设一个体系已达到平衡，如果改变任何一个可以影响平衡的因素（如浓度、压强或温度），则反应将向可削弱这种外来影响的方向进行，也就是说平衡将向削弱外来影响的方向移动。**

资料链接

勒沙特列简介

勒沙特列（Le Chatelier，1850—1936）是一位精力旺盛的法国科学家，他研究过水泥的煅烧和凝固、陶器和玻璃器皿的退火、磨蚀剂的制造以及燃料、玻璃和炸药的发展等问题。他对乙炔的研究，使他发明了氧炔焰，并用于焊接。

图 21-10　勒沙特列

勒沙特列特别感兴趣的是科学与工业之间的关系，以及怎样从化学反应中得到最高的产率。他于 1888 年发现了“勒沙特列原理”，从而闻名于世。

勒沙特列原理的应用可以使某些工业生产过程的转化率达到或接近理论值，同时也可以避免一些并无实效的方案（如高炉加高的方案），其应用非常广泛。

问题解决

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

$$N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H=-92.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

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

（1）向反应器中注入过量的 N_2。

（2）采用适当的催化剂。

（3）在高压下进行反应。

（4）在较高温度下进行反应。

（5）不断将氨液化，并移去液氨。

现以工业合成氨为例，来研究平衡移动原理的应用问题。

已知氮气和氢气合成氨的反应是一个可逆反应，其热化学方程式为：

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

合成氨的工艺流程如图 21-11 所示。在工业生产中，可以通过以下途径来提高合成氨的产率。

压强：氨的合成是一个体积缩小的反应，增大压强，平衡向合成氨的方向移动。施加高压的另一目的是为了便于氨气液化并及时分离。但是压强越大，对材料的强度和设备制造要求也越高。从综合情况看，一般合成氨厂采用的压强是 $1.3\times10^7 \sim 3\times10^7$ Pa。

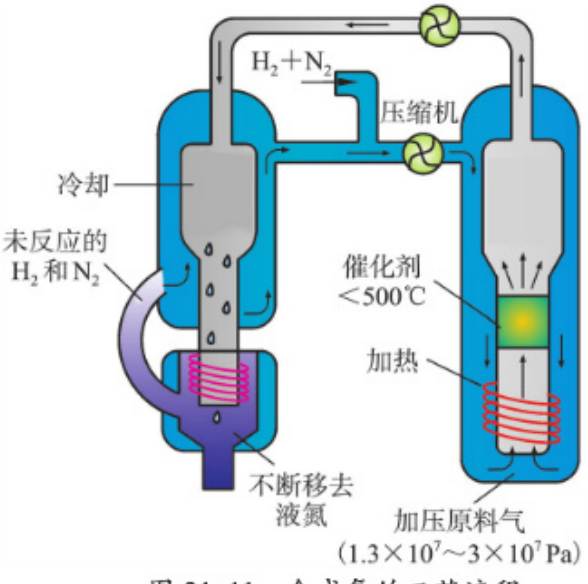


图 21-11　合成氨的工艺流程

温度：合成氨反应是放热反应，升高温度，平衡向吸热反应（逆反应）的方向移动，平衡体系中的氨含量降低。因此，从反应的理想条件来看，合成氨的反应在较低的温度下进行比较有利。但是温度过低，反应速率很慢，这在工业生产上是很不经济的。因此，在实际生产中，合成氨反应是在 500℃左右的温度下进行的（选择 500℃左右，还有一个原因是催化剂在此温度下活性最大）。

浓度：要提高合成氨的产量，从浓度因素考虑，有以下两种方法：

①增大 N_2 和 H_2 的浓度，即不断地通入 N_2 和 H_2，使平衡向 N_2 和 H_2 浓度减小的方向移动，即向生成 NH_3 的方向移动。

②降低 NH_3 的浓度，即不断地将生成的 NH_3 从混合气体中分离出来，并使 N_2 和 H_2 流回反应室，使平衡向生成 NH_3 的方向移动。

催化剂：N_2 和 H_2 是极不容易化合的，即使是在高压、高温下，虽然可使反应速率加快一些，但仍然十分缓慢。为了加快反应速率，通常加入催化剂，使反应物在较低温度下能较快地进行反应。

从上述讨论中可以看出，勒沙特列原理对生产实践有重要的意义。如果掌握了这个原理，就可以利用它选择最有利的条件，使可逆反应朝我们希望的方向进行，并进行得更彻底些。

思考题 21e

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

（1）请写出该反应的平衡常数表达式：_____。

（2）请说明改变下列条件时，平衡如何移动。

①保持压强不变，升高温度：_____。

②保持温度不变，缩小容器的体积：_____。

③保持体积不变，通入氢气：_____。

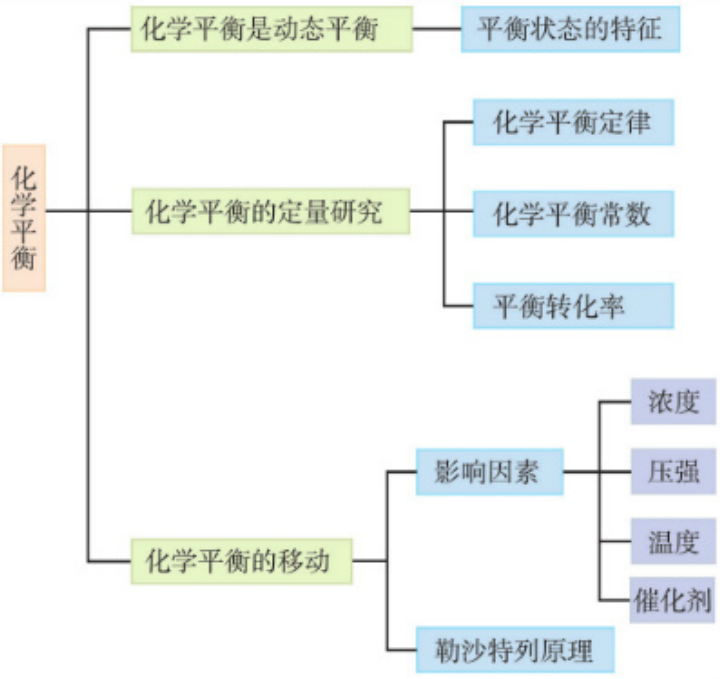
2. 在硫酸工业中有如下反应：$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$　$\Delta H<0$。请回答以下问题：

（1）为什么在生产上要通入过量的空气？

（2）为什么要使用催化剂？

（3）为什么不在高温下进行反应？

本章知识梳理



本章重要概念

1. 化学平衡状态：可逆反应在一定条件下进行到一定程度时，正反应速率和逆反应速率相等，反应物和生成物的浓度不再发生变化，反应处于动态平衡状态。
2. 化学平衡定律：可逆反应达到平衡时，各生成物浓度的系数次幂的乘积除以各反应物浓度的系数次幂的乘积所得的比值是一个常数，这个关系称为化学平衡定律。
3. 化学平衡常数：化学平衡定律中的这个常数，称为化学平衡常数，用 K_c 表示。如果参加反应的各物质是气体，则气态物质的浓度可用其分压代表，此时的平衡常数 K_p 叫作压强平衡常数。
4. 平衡转化率：可逆反应在一定条件下达到平衡时，某一反应物的转化率等于该物质在反应中已转化的量与该物质总量的比值。某一反应物的平衡转化率可表示为：

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

5. 影响化学平衡的因素有浓度、压强和温度。

6. 勒沙特列原理：一个体系已达到平衡，如果改变任何一个可以影响平衡移动的因素（如浓度、压强或温度等），则平衡将向能够减弱这种改变的方向移动。注意：勒沙特列原理只适用于平衡体系，而不适用于非平衡体系。

练 习 题

一、选择题

1. 某可逆反应达到化学平衡状态的标志是_____。

A. 逆反应停止进行　　B. 反应物与生成物的浓度相等

C. 正反应与逆反应停止进行　　D. 正反应和逆反应的速率相等

2. 可逆反应 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的正、逆反应速率可用各反应物或生成物浓度的变化来表示。下列关系中，能说明反应已达到平衡状态的是_____。

A. $3R_{正}(N_2)=R_{正}(H_2)$　　B. $R_{正}(N_2)=R_{逆}(NH_3)$

C. $2R_{正}(H_2)=3R_{逆}(NH_3)$　　D. $R_{正}(N_2)=3R_{逆}(H_2)$

3. 恒温的密闭容器中，反应 $2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 已经达到平衡的标志是_____。

A. 容器中 SO_2、O_2、SO_3 共存

B. 容器中 SO_2 和 SO_3 的浓度相同

C. 容器中 SO_2、O_2、SO_3 的物质的量之比为 2∶1∶2

D. 容器中的压强不随时间而改变

4. 改变下列各组因素时，对于反应：$CO_2(g)+C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$　$\Delta H>0$，能使平衡向右移动的是_____。

A. 加压、升温　　B. 加压、降温

C. 减压、降温　　D. 减压、升温

5. 对于反应：$4HCl(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+2Cl_2(g)$　$\Delta H=-113\ kJ\ mol^{-1}$，下列方法可增大平衡时 $Cl_2(g)$ 浓度的是_____。

A. 升高反应容器的温度　　B. 增大 HCl 的浓度

C. 增大反应容器的体积　　D. 加催化剂

6. 当密闭容器中的合成氨反应 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 达到平衡后，容器内的压强为 p。如果温度保持不变，将容器的体积压缩为原来的一半，达到新平衡时，与原平衡相比较，压强_____。

A. 等于 $2p$　　B. 等于 p　　C. 大于 $2p$　　D. 小于 $2p$

7. 下列反应中，体积压缩，平衡向右移动的是_____。

A. $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g)+O_2(g)$　　B. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

C. $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$　　D. $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

8. 某温度下，$H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$　$\Delta H>0$ 在带有活塞的密闭容器中达到平衡。下列说法不正确的是_____。

A. 恒温，压缩体积，平衡不移动，混合气体颜色加深

B. 恒压，充入 HI（g），开始时正反应速率减小

C. 恒容，升高温度，正反应速率减小

D. 恒容，充入 $H_2(g)$，$I_2(g)$ 的体积百分比降低

9. 将等物质的量的气体 X、Y 充入一个密闭容器中，在一定条件下发生如下反应并达到平衡：$X(g)+Y(g) \rightleftharpoons 2Z(g)$　$\Delta H<0$。当改变某个条件并达到新平衡后，下列叙述正确的是_____。

A. 升高温度，X 的体积百分比增大

B. 增大压强（缩小容器的体积），Z 的浓度不变

C. 保持容器的体积不变，充入稀有气体，Y 的浓度减小

D. 保持容器的体积不变，充入一定量的 Z，X 的摩尔分数增大

二、作答题

1. 用如下反应制取甲醇：$CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$　$\Delta H<0$。当温度升高或容器体积缩小时，CH_3OH（g）的平衡浓度分别有什么变化？

2. 在下列各平衡体系中加入试剂或改变条件，对各组分的平衡浓度有何影响？

反应	加入的试剂或改变的条件
$C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g)+C_2H_4(g)$	$C_2H_6(g)$
$Ag^+(aq)+Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$	$AgCl(s)$
$Fe^{3+}(aq)+SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$	加压
$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	加催化剂

3. 对下列平衡体系做相应的变化，平衡向哪一端移动？平衡常数是否改变？

（1） $NO_2(g)+CO(g) \rightleftharpoons NO(g)+CO_2(g)$（减小反应容器的体积）

（2） $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H=-92\ kJ\ mol^{-1}$（升高温度）

（3） $Pb^{2+}(aq)+2I^-(aq) \rightleftharpoons PbI_2(s)$［加入$PbI_2(s)$］

（4） $2NO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$（减小压强）

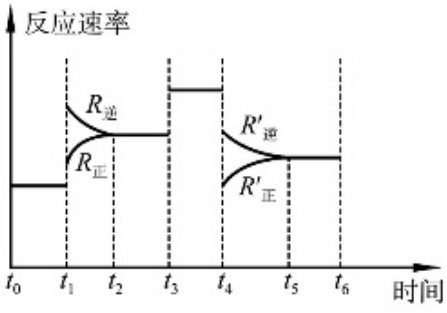
4. 写出下列反应的平衡常数表达式。

（1） $2CO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$

（2） $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)+2F^-(aq)$

（3） $Cu(s)+2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq)+2Ag(s)$

5. 一密闭体系中发生如下反应：$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H<0$，下面是某一时间段反应速率与反应进程的关系图。回答下列问题：



（1）处于平衡状态的时间段是_____。

（2）t_1、t_3、t_4时刻体系中分别是什么条件发生了变化？_____、_____、_____。

（3）下列时间段，氨的百分含量最高的是_____。

A. $t_0 \sim t_1$　　B. $t_2 \sim t_3$　　C. $t_3 \sim t_4$　　D. $t_5 \sim t_6$

6. 在一定条件下，反应 $2A \rightleftharpoons B+C$ 达到平衡：

（1） 若增加 C 或减少 C，平衡均不移动，则 C 为_____态。

（2） 若 B为气态，增大压强，平衡不移动，则 A为_____态，C为_____态。

（3） 若 A、B、C 均为气态，增大 B 的浓度，则 A 的物质的量和 C 的物质的量之比将_____；增大 A 的浓度，则 A 的转化率将_____。

7. 在某一容器中，反应物 A 和 B 的起始浓度各为 0.8 mol L^{-1}，反应慢慢进行而生成 C 和 D：

$$A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)+D(g)$$

当反应达到平衡时，C 为 0.6 mol L^{-1}，计算上述可逆反应的平衡常数。

8. 在 445℃ 时，可逆反应 $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 的平衡常数 $K_c=50$。计算在 445℃ 时下面反应的平衡常数：$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g)+I_2(g)$。

9. 在一定温度下，2 mol $COCl_2$ 在 1 L 的密闭容器中分解，达到平衡时，测得已有 50% 的 $COCl_2$ 分解成 CO 和 Cl_2。

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

求该温度下这一反应的平衡常数。

10. 在 1 L 的密闭容器中装有 3 mol NO_2，在一定温度下进行如下反应：

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

反应的平衡常数 $K_c=7.15$，计算在平衡时该容器中 NO_2 的物质的量。

11. 在密闭容器中将 NO_2 加热到某温度时，发生如下反应：

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)+O_2(g)$$

达到平衡时，各物质的浓度是：$[NO_2]=0.06\ mol\ L^{-1}$，$[NO]=0.24\ mol\ L^{-1}$，$[O_2]=0.12\ mol\ L^{-1}$。计算此温度下的平衡常数 K_c 和反应开始时 NO_2 的浓度。

12. 在 2 L 的密闭容器中充入 1 mol N_2 和 3 mol H_2，在一定条件下反应，2分钟后达到平衡状态。相同温度下，测得平衡时混合气体的压强是反应前混合气体压强的 $\frac{4}{5}$，则：

（1） 平衡时混合气体中三种气体的物质的量之比为_____。

（2） N_2 的转化率为_____。

（3） 2 分钟内，NH_3 的平均反应速率为_____。

13. 已知二氧化硫与氧气的反应在某温度下达到平衡状态，此时各物质的浓度是：$[SO_2]=0.1\ mol\ L^{-1}$，$[O_2]=0.1\ mol\ L^{-1}$，$[SO_3]=0.4\ mol\ L^{-1}$，如果保持平衡混合物的温度不变，将体积缩小一半，使混合物的压强增大一倍，试通过计算说明平衡移动的方向。

第22章

水溶液中的离子平衡

学习目标

1. 理解电解质和非电解质的概念。
2. 了解难溶电解质在水溶液中存在溶解平衡。
3. 知道溶度积常数（K_{sp}），了解溶度积常数和溶解度的关系。
4. 掌握有关 K_{sp} 的计算：① K_{sp} 与溶解度的换算；②同离子效应；③沉淀的预测和选择。
5. 初步运用溶解平衡原理分析溶解平衡影响因素，进行沉淀预测和选择。

在第 18 章，我们研究了稀溶液的一些性质与溶液浓度之间的关系，得出了一些有关稀溶液的定律。这些定律对于那些溶质与溶剂都是以分子形式存在的稀溶液是适用的。但是，并非所有的物质在溶液中都以分子的形式存在，有些物质在溶液中是以离子的形式存在的。如果溶质在溶液中不是以分子的状态存在，稀溶液有关性质的一些计算数值相对于实际值就会产生较大的偏差。那么，哪些物质在水溶液中以分子形式存在？哪些物质在水溶液中以离子形式存在呢？以离子形式存在的溶质有些易溶于水，有些难溶于水。本章主要讨论难溶电解质在水中的行为。

22.1 难溶电解质的溶解平衡

22.1.1 电解质与非电解质

感知生活

你知道这些生活常识吗？

（1）为什么用湿手接触正在工作的电器容易触电？

_____

（2）为什么雷雨天气不能在室外游泳？

_____

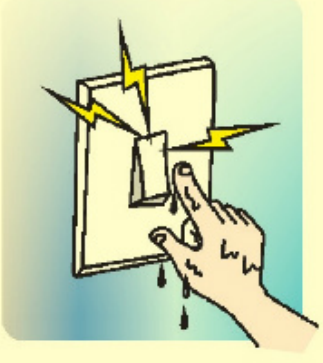


图 22-1　湿手易触电

图 22-2　雷雨天不宜在室外游泳

活动探究 1

活动 1　如图 22-3 所示的实验装置，在烧杯 A、B 中分别加入 0.05 mol L^{-1} 的氯化钠溶液和葡萄糖溶液，接通电源，将实验现象及其解释填入表 22-1 中。

表22-1　导电性实验

物质	氯化钠溶液	葡萄糖溶液
现象		
原因		

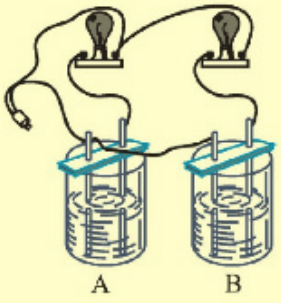


图 22-3　导电性实验装置

有些物质的水溶液能导电，如氯化钠等；有些物质的水溶液不能导电，如葡萄糖等。物质能导电是因为存在能自由移动的显电性的微粒。HCl、NaOH 和 NaCl 等物质溶于水后，在水分子的作用下产生了能够自由移动的水合离子，从而使溶液具有导电性。NaOH 和 NaCl 等固体加热至熔融，也会产生自由移动的离子，具有导电性。这些**在水溶液中或熔融状态下能产生自由移动的离子而导电的化合物叫作电解质**（electrolyte）。酸、碱、盐大多是电解质。电解质在水溶液中或熔融状态下离解成自由移动的离子的过程称为电离。

葡萄糖、酒精等化合物，无论是在水溶液中还是在熔融状态下，均以分子形式存在，无法导电。这些**在水溶液中和熔融状态下都不能导电的化合物叫作非电解质**（nonelectrolyte），如二氧化碳、甲烷、蔗糖等。

电解质的电离可以用**电离方程式**（ionization equation）表示。虽然电解质在水溶液中离解成水合离子，但为了方便表示，与熔融状态下一样，常用其简单离子形式表示。电离方程式如：

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$NaCl(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

思考题 22a

1. 下面是一些生产和生活中常见的物质，哪些是电解质，哪些是非电解质？

氯化钠　酒精　葡萄糖　铜　氢氧化钠溶液　冰醋酸　碘酒　硫酸钡　石墨　氯化铵

（1）属于电解质的是_____。

（2）属于非电解质的是_____。

（3）既不是电解质也不是非电解质的是_____。

2. 写出 HCl、Na_2SO_4、$Ba(OH)_2$ 的电离方程式。

22.1.2　溶解平衡原理

感知生活

图 22-4　水垢的形成

图 22-5　美丽的溶洞

家里的水壶使用时间久了，就会产生水垢。水垢的一种主要成分是 $CaCO_3$。而地下石灰石中难溶的 $CaCO_3$ 在地下水的长期溶蚀下，却形成了奇特壮观的溶洞。物质的溶解和沉淀是生活中非常常见的现象，这其中蕴含了哪些科学奥秘呢？

_____

_____

观察思考

将外形不规则的硫酸铜（Ⅱ）晶体悬挂在饱和的硫酸铜（Ⅱ）溶液中（图 22-6），数天后，发现硫酸铜（Ⅱ）晶体质量没有发生变化，但外形发生了变化。思考硫酸铜（Ⅱ）晶体形状发生变化的原因。

_____

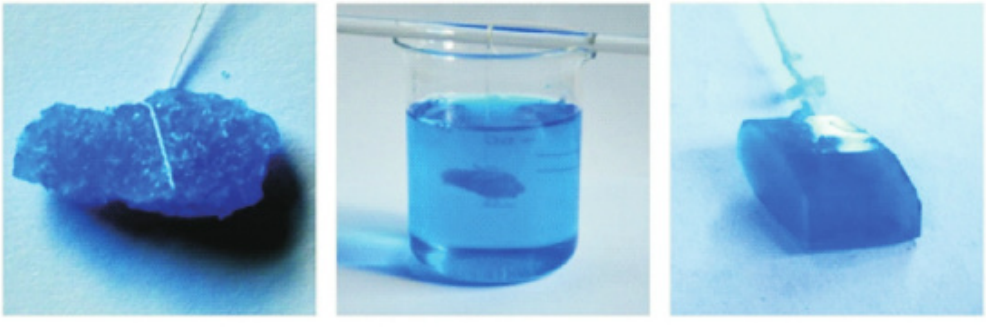


图 22-6　硫酸铜（Ⅱ）晶体培养

固态溶质溶解时，同时进行着溶解和结晶两个过程。当溶解的速率和结晶的速率相等时，形成饱和溶液。在饱和溶液中，溶解和结晶同时进行，并没有停止，结晶和溶解达到平衡，这种平衡称为**溶解平衡**（dissolution equilibrium）。

那么，难溶盐在水溶液中是否也存在类似的溶解平衡？

交流分享

我们曾根据物质的溶解度将物质分为易溶、可溶、微溶、难溶等。例如，AgCl、$BaSO_4$ 就属于难溶物。那么，它们在水中是否完全不溶解？请查阅资料加以说明。

_____

_____

不同的电解质在水中的溶解性不同，习惯上将溶解度小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。应当说，不存在完全不溶的电解质。难溶电解质的溶解度很小，但在水中仍有极少量溶解。例如，常温下，1 L 水中能溶解 1.33×10^{-5} mol AgCl。在有 AgCl 沉淀的溶液中，在水分子作用下，AgCl 表面少量的 Ag^+、Cl^- 电离进入溶液中而溶解，同时溶液中的 Ag^+、Cl^- 受 AgCl 表面阴、阳离子的吸引回到 AgCl 表面而析出沉淀，在一定温度下，溶解速率和沉淀速率相等时，AgCl 溶液处于饱和状态，沉淀和溶解处于平衡状态，这就是 AgCl 的溶解平衡。

一定温度下，在有未溶解的固体电解质的溶液中，电解质溶于水电离产生离子，同时离子结合生成沉淀，当电解质溶解电离速率和沉淀速率相等时，达到溶解平衡状态，这种平衡即难溶电解质的溶解平衡。例如，AgCl 的溶解平衡可表示如下：

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

AgCl 沉淀溶解处于平衡时，溶液中 Ag^+、Cl^-的物质的量浓度的乘积是一个常数，这一常数即为难溶电解质 AgCl 的溶解平衡常数，称为难溶电解质的**溶度积常数**，简称**溶度积**（solubility product），用 K_{sp} 表示。

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

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

在一定温度下，对于难溶电解质的溶解平衡：

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

其溶度积常数表示为：

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n \qquad (22.1)$$

例如：

$$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$$

$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \qquad K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

由此可见，溶度积常数是难溶电解质的饱和溶液中各离子浓度幂的乘积。溶度积常数与其它平衡常数一样，只与难溶电解质的本性和温度有关。溶液中离子浓度的变化能影响难溶电解质溶解平衡的移动，但不能改变溶度积常数。表 22-2 中列举了一些常见的难溶电解质的溶度积常数。

表22-2　常见难溶电解质的溶度积常数（25℃）

难溶电解质	K_{sp}	难溶电解质	K_{sp}
AgCl	1.77×10^{-10}	$BaSO_4$	1.07×10^{-10}
AgBr	5.35×10^{-13}	$CaCO_3$	4.96×10^{-9}
AgI	8.51×10^{-17}	$BaCO_3$	2.58×10^{-9}
PbI_2	8.49×10^{-9}	$MgCO_3$	6.82×10^{-6}
CuS	1.27×10^{-36}	$Fe(OH)_3$	2.64×10^{-39}
$CaSO_4$	7.10×10^{-5}	$Mg(OH)_2$	5.61×10^{-12}

问题解决

已知碳酸钙是一种难溶物，在水中只有极少量溶解。

（1）碳酸钙的溶度积常数表达式为_____。

（2）在常温下，将少量碳酸钙加入水中，充分搅拌后仍有碳酸钙固体存在。此时溶解过程是否停止？请说明理由。

_____

_____

_____

（3）请设计方案，使沉淀溶解平衡向碳酸钙溶解的方向进行。

_____

_____

_____

22.1.3 溶度积与溶解度的关系

溶度积和溶解度都是衡量物质溶解能力的定量标志。溶解度一般用于表示易溶物质，溶度积则一般用于表示难溶物质。虽然物质的溶解度和溶度积都可以通过实验进行测定，但根据溶度积的表达式，也可以利用溶解度计算溶度积或利用溶度积计算溶解度。

交流分享

根据表 22-2 中难溶电解质的溶度积常数，计算饱和 AgCl、AgBr、AgI 溶液的物质的量浓度，比较 AgCl、AgBr、AgI 在水中的溶解能力，思考溶度积常数与难溶电解质溶解能力的关系，并将自己的思考与同学分享。

_____

_____

AgCl、AgBr、AgI 都是难溶电解质，难溶电解质饱和溶液的物质的量浓度体现了难溶电解质在水中的溶解能力，可视为难溶电解质的溶解度。根据表 22-2 中难溶电解质的溶度积常数，如果 AgCl 溶于水形成饱和溶液，物质的量浓度用 [AgCl] 表示，则：

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

$$[AgCl] \qquad [Ag^+] \qquad [Cl^-]$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [AgCl]^2 = 1.77\times10^{-10}$$

$$[AgCl] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.77\times10^{-10}}$$

$$= 1.33\times10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

同理，饱和 AgBr 溶液的物质的量浓度为：

$$[AgBr] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{5.35\times10^{-13}}$$

$$= 7.31\times10^{-7}\ mol\ L^{-1}$$

饱和 AgI 溶液的物质的量浓度为：

$$[AgI] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8.51\times10^{-17}}$$

$$= 9.22\times10^{-9}\ mol\ L^{-1}$$

难溶电解质的 K_{sp} 大小，反映了难溶电解质在水中的溶解能力。根据难溶电解质的

K_{sp} 数值，可以计算难溶电解质饱和溶液的浓度和溶解度。对同类型的难溶电解质（如 AgCl、AgBr、AgI）而言，K_{sp} 越小，其在水中的溶解能力也越弱。

对于 AB 型的难溶电解质（如 AgCl 等），设其在水中的溶解度为 s mol L^{-1}，由于它在水中是完全电离的，因此溶液中的阳离子或阴离子的浓度均为 s mol L^{-1}。即：

$$AB(s) \rightleftharpoons \underset{s}{A^+(aq)} + \underset{s}{B^-(aq)}$$

根据平衡常数表达式，将其离子浓度代入，得下式：

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [A^+][B^-] \\ &= s \times s \\ &= s^2 \end{aligned}$$

这个式子还可以写为：

$$s = \sqrt{K_{sp}} \qquad (22.2)$$

对于 AB_2 型的难溶电解质［如 $Mg(OH)_2$ 等］，设其在水中的溶解度为 s mol L^{-1}。同样，由于它是完全电离的，因此溶液中的阳离子浓度为 s mol L^{-1}，而阴离子的浓度则为 $2s$ mol L^{-1}。即：

$$AB_2(s) \rightleftharpoons \underset{s}{A^{2+}(aq)} + \underset{2s}{2B^-(aq)}$$

根据平衡常数表达式，将其离子浓度代入，得到：

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [A^{2+}][B^-]^2 \\ &= s \times (2s)^2 \\ &= 4s^3 \end{aligned}$$

这个式子还可以写为：

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \qquad (22.3)$$

需要指出的是，将溶解度与溶度积按式（22.2）和（22.3）进行相互换算是有条件的：

①只适用于溶解度很小的难溶电解质。对于溶解度较大的难溶电解质（如 $CaSO_4$、$CaCrO_4$ 等），由于离子的浓度较大，利用上述方法进行换算时会产生较大的误差。同时还要求离子在溶液中不发生任何其它的反应。

②只有当难溶电解质的溶解部分完全电离时才有效。对于像 Hg_2Cl_2 等共价性较强的物质，由于溶液中存在已溶解了的分子，因此利用上述方法进行换算时也会产生较大的误差。

例 1 已知常温下 $Mg(OH)_2$ 的溶度积为 5.61×10^{-12}，求常温时 $Mg(OH)_2$ 饱和溶液的物质的量浓度，并估算 100 g 水中最多能溶解的 $Mg(OH)_2$ 的质量。

解：$Mg(OH)_2$ 饱和溶液中存在平衡：

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

假设常温时 $Mg(OH)_2$ 饱和溶液的物质的量浓度为 a mol L^{-1}，根据电离方程式，溶液中 Mg^{2+} 的物质的量浓度为 a mol L^{-1}，OH^- 的物质的量浓度为 $2a$ mol L^{-1}，由常温时 $Mg(OH)_2$ 的 K_{sp} 为 5.61×10^{-12}，可得：

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Mg^{2+}][OH^-]^2 \\ &= a\times(2a)^2 \\ &= 4a^3 \\ a &= \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{5.61\times10^{-12}}{4}} \\ &= 1.1\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1} \end{aligned}$$

常温时 $Mg(OH)_2$ 饱和溶液的物质的量浓度为 1.1×10^{-4} mol L^{-1}，即每1L $Mg(OH)_2$ 饱和溶液中含 $Mg(OH)_2$ 的物质的量为 1.1×10^{-4} mol。$Mg(OH)_2$ 饱和溶液的浓度极稀，溶液的密度近似等于水的密度，即 1 g mL^{-1}，溶剂的质量近似等于溶液的质量。1 L $Mg(OH)_2$ 饱和溶液的质量为 1 000 g，其中溶剂的质量近似等于 1 000 g。假设每 100 g 水中溶解的 $Mg(OH)_2$ 的质量为 m g，则：

$$\frac{1.1\times10^{-4}\ \text{mol}\times58\ \text{g mol}^{-1}}{1\ 000\ \text{g}} = \frac{m}{100\ \text{g}}$$

$$m = 6.38\times10^{-4}\ \text{g}$$

答：常温时 $Mg(OH)_2$ 饱和溶液的物质的量浓度为 1.1×10^{-4} mol L^{-1}，100 g 水中最多能溶解 6.38×10^{-4} g 的 $Mg(OH)_2$。

例 2　已知 $BaSO_4$ 在 25℃时的溶解度为 2.42×10^{-4} g/100 g 水，求 $BaSO_4$ 在此温度下的溶度积。

解：$BaSO_4$ 饱和溶液浓度极稀，溶液密度近似为 1 g mL^{-1}。$BaSO_4$ 的摩尔质量为 233.4 g mol^{-1}，假设 25℃时其饱和溶液的物质的量浓度用 $[BaSO_4]$ 表示，则：

$$[BaSO_4]=\frac{\dfrac{2.42\times10^{-4}\ \text{g}}{233.4\ \text{g mol}^{-1}}}{0.1\ \text{L}}=1.04\times10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned}K_{sp}&=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\\&=[BaSO_4]^2\\&=(1.04\times10^{-5})^2\\&=1.08\times10^{-10}\end{aligned}$$

答：25℃时 $BaSO_4$ 的 K_{sp} 为 1.08×10^{-10}。

思考题 22b

1. 25℃时，$K_{sp}(Ag_2CO_3)=8.10\times10^{-12}$，求 Ag_2CO_3 在该温度时的溶解度（以物质的量浓度表示）。
2. 常温时，1 L 水中可溶解 0.035 g $PbSO_4$，求：
   （1）$PbSO_4$ 的溶解度（以物质的量浓度表示）。
   （2）$PbSO_4$ 的 K_{sp}。
3. 25℃时，$BaSO_4$ 的溶度积为 1.07×10^{-10}，此温度下 $BaSO_4$ 饱和溶液中 Ba^{2+}的物质的量浓度是多少？足量 $BaSO_4$ 溶于 0.5 mol L^{-1} 的 Na_2SO_4溶液中，所得溶液中 Ba^{2+}的物质的量浓度是多少？

22.2 影响难溶电解质溶解的因素

感知生活

利用 X 射线对钡的穿透能力较差的特性，医学上在进行消化系统的 X 射线透视时，常使用 $BaSO_4$ 作为内服造影剂，这种透视俗称钡餐透视。由于 Ba^{2+} 有剧毒，因此水溶性钡盐不能用作钡餐。$BaCO_3$ 与 $BaSO_4$ 都是难溶于水的，由它们的溶度积可知，它们在饱和溶液中电离出的 Ba^{2+} 的浓度相差并不是很大，但是 $BaCO_3$ 不可用作钡餐，$BaSO_4$ 则可以，这是为什么呢？

图 22-7 钡餐透视

难溶电解质的溶解平衡也是动态平衡，同样可以通过改变条件使平衡移动，从而使溶液中的离子转化为沉淀，或沉淀转化为溶液中的离子。

交流分享

在一定温度下，碳酸钙在纯水、浓碳酸钠溶液、氯化钙溶液中的溶解度是否一样？请说明理由。

碳酸钙溶于纯水形成饱和溶液，建立沉淀溶解平衡：

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (aq) + CO_3^{2-}\ (aq)$$

$K_{sp}(CaCO_3) = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$，溶液中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度相同。当温度一定

时，加入碳酸钠，因碳酸钠易溶于水，电离产生 CO_3^{2-}，使溶液中的 CO_3^{2-}浓度增大，故 $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] > K_{sp}(CaCO_3)$，平衡破坏，$CaCO_3$ 沉淀溶解平衡向左移动，$CaCO_3$ 的溶解度降低，$CaCO_3$ 沉淀析出。当溶液中的 Ca^{2+}浓度减小到 $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp}(CaCO_3)$ 时，$CaCO_3$ 沉淀和溶解建立新的平衡。在新平衡中，Ca^{2+}的浓度小于原 $CaCO_3$ 饱和溶液中的 Ca^{2+}浓度，CO_3^{2-}的浓度则要比原 $CaCO_3$ 饱和溶液中的 CO_3^{2-}浓度大。同理，$CaCO_3$ 溶液中如果加入 $CaCl_2$ 等可溶性钙盐，由于 Ca^{2+}对 $CaCO_3$ 沉淀溶解平衡的影响，同样会使 $CaCO_3$ 的溶解度降低。这种由于溶液中存在与难溶电解质相同的离子，使难溶电解质溶解度降低的情况，称为**同离子效应**（common-ion effect）。

难溶电解质的溶度积在温度一定时是一个常数，根据 K_{sp} 可以通过计算知道一定温度下的同离子效应对难溶电解质溶解度的影响。

例如，在 25℃时，$K_{sp}(CaCO_3) = 4.96\times10^{-9}$，在 $CaCO_3$ 饱和溶液中，存在如下溶解平衡：$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$，$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$，则：

$$K_{sp}(CaCO_3) = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}]^2$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{K_{sp}(CaCO_3)} = \sqrt{4.96\times10^{-9}}$$

$$= 7.04\times10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

相同温度下，在 0.1 mol L^{-1} 的 Na_2CO_3 溶液中，由于同离子效应，$CaCO_3$ 溶解后电离出的 CO_3^{2-}浓度远小于 Na_2CO_3 电离出的 CO_3^{2-}浓度，溶液中的 CO_3^{2-}浓度近似为 Na_2CO_3 溶液中的 CO_3^{2-}浓度，则：

$$[CO_3^{2-}] = 0.1\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp}(CaCO_3)$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}(CaCO_3)}{[CO_3^{2-}]}$$

$$= \frac{4.96\times10^{-9}}{0.1}$$

$$= 4.96\times10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

通过计算可知，在 0.1 mol L^{-1} 的 Na_2CO_3 溶液中，$CaCO_3$ 的溶解度为 4.96×10^{-8} mol L^{-1}，远小于同温度时纯水中的溶解度。

另外，难溶电解质溶解的过程中存在热效应，有些难溶电解质的溶解是吸热的，而有些难溶电解质的溶解是放热的。因此，温度改变，难溶电解质的溶解平衡会发生移动，难溶电解质的 K_{sp}、溶解度也随之改变。

对溶解过程吸热的溶解平衡：$AB(s) \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq)$，升高温度，平衡朝

吸热的正方向移动，K_{sp} 增大，电解质的溶解度增大。

对溶解过程放热的溶解平衡：$AB(s) \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq)$，升高温度，平衡朝吸热的逆方向移动，$K_{sp}$ 减小，电解质的溶解度减小。

问题解决

在进行胃部透视时，为了取得良好的检查效果，需要在检查之前服用钡餐。钡餐的主要成分是硫酸钡。在 25℃时，1 L 水中约能溶解 2.4×10^{-3} g 硫酸钡。

（1）计算 25℃时硫酸钡的溶度积 K_{sp}。

（2）Ba^{2+}是一种有毒的重金属离子，当人体中的 Ba^{2+} 浓度达到 2×10^{-3} mol L^{-1}时，就会对健康产生危害，请说明为什么可以用硫酸钡作为钡餐。

（3）在 25℃时，1 L 水中约能溶解 0.018 g 碳酸钡，已知胃液呈酸性，能否用碳酸钡代替硫酸钡作为钡餐的主要成分？

难溶电解质在水中的溶解度，除了受温度、同离子效应等因素影响外，还受到其它一些因素的影响，如离子浓度、其它溶质等。

资料链接

影响难溶电解质溶解度的其它因素

根据同离子效应，AgCl 在稀盐酸中的溶解度小于在纯水中的溶解度。但并非溶液中的 Cl^-浓度越大，AgCl 的溶解度就越小，因为过多的 Cl^-会与 Ag^+发生络合反应。

$$Ag^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl_2^-(aq)$$

$$AgCl(s) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl_2^-(aq)$$

过多的 Cl^- 与 Ag^+ 发生络合反应，使溶液中的 Ag^+ 浓度降低，AgCl 沉淀溶解平衡向正方向移动，沉淀溶解，溶解度增大。像这种由于发生络合反应，使难溶电解质溶解度增大的情况，称为络合效应（complex effect）。

此外，过量的试剂还会因增大了溶液中电解质的总浓度而使沉淀的溶解度增大。例如，$BaSO_4$ 和 AgCl 的溶解度都随着溶液中的 KNO_3 浓度的增大而增大，KNO_3 既不会与 $BaSO_4$ 或 AgCl 发生任何化学反应，也不存在它们的同离子，是什么影响了 $BaSO_4$ 和 AgCl 的溶解度呢？科学家认为，溶液中由于盐的存在，使溶液的电性发生变化，即 KNO_3 溶液电离出的带电荷的离子改变了溶液的电性，使 $BaSO_4$ 和 AgCl 的溶解度增大。由于溶液中盐的存在，使难溶电解质的溶解度增大的效应叫作盐效应（salt effect）。并且，加入的盐的浓度越大，盐效应也就越明显。

思考题 22c

1. 溶洞里美丽的石笋、钟乳石和石柱是大自然创造的奇迹。石灰岩中的 $CaCO_3$ 与水及二氧化碳反应能转化为微溶的 $Ca(HCO_3)_2$。溶有 $Ca(HCO_3)_2$ 的水从溶洞顶部向溶洞底部滴落时，由于水分蒸发、二氧化碳压强减小以及温度变化，二氧化碳溶解度减小，从而析出 $CaCO_3$ 沉淀，这些沉淀经过千百万年的积聚，渐渐形成了钟乳石、石笋等。请写出上述过程中所涉及的反应的化学方程式，并从溶解平衡的角度进行解释。
2. 已知 $K_{sp}(PbBr_2)=8.9\times10^{-6}$。求 $PbBr_2$ 在下列液体中的溶解度（以物质的量浓度表示）：
   （1）纯水。
   （2）0.2 mol L^{-1} 的 KBr 溶液。
   （3）0.2 mol L^{-1} 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液。

22.3　沉淀的预测和选择

难溶电解质的溶解平衡在生产、科研和环保等领域有着许多应用。溶解平衡是一个动态平衡，当条件发生改变时，平衡也会相应地发生移动。我们可以根据平衡移动原理，

选择适当的条件，使平衡朝着需要的方向移动。我们还可以根据平衡移动原理，对沉淀进行预测和判断，并通过选择适当的条件控制沉淀，为生产、生活、科研等服务。

感知生活

含氟牙膏能有效预防龋齿；用氯气杀菌消毒后的自来水中的氯离子含量，可用一定浓度的硝酸银溶液进行测定；在处理污水时，可以向其中加入FeS固体，以除去Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}等重金属离子；如果误食可溶性钡盐，造成钡离子中毒，应尽快用5.0%的硫酸钠溶液给患者洗胃。生产、生活中的这些知识，都蕴含了溶解平衡原理。

图 22-8　含氟牙膏

交流分享

硝酸银是一种易溶于水的无色晶体，是中学化学中常用的试剂。实验室需要配制浓度为0.1 mol L^{-1}的硝酸银溶液。某同学直接用自来水配制，发现溶液出现浑浊。经检测后发现实验室的自来水中Cl^-的浓度为2.5×10^{-6} mol L^{-1} [$K_{sp}(AgCl)=1.77\times10^{-10}$]。

（1）在100 mL的自来水中溶解0.01 mol $AgNO_3$晶体，计算此溶液中Cl^-和Ag^+的起始浓度的乘积，并与$K_{sp}(AgCl)$比较，思考：该同学配制的硝酸银溶液为何会出现浑浊？

（2）与同伴分享你计算和思考的结果，讨论如何利用溶度积判断难溶电解质的沉淀情况。

对于电解质 AB，存在溶解平衡：$AB(s) \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq)$。

若$[A^+][B^-] = K_{sp}(AB)$，溶液达到饱和，沉淀与溶解处于平衡状态。

若$[A^+][B^-] > K_{sp}(AB)$，这时溶液是过饱和的，体系处于非平衡状态，将有更多的 AB(s)从溶液中沉淀出来。

若$[A^+][B^-] < K_{sp}(AB)$，这时溶液是不饱和的，体系处于非平衡状态，溶液还可以溶解更多的 AB(s)。

这个规律叫作溶度积原理。利用溶度积原理，可以判断溶液是否处于饱和状态，知道沉淀和溶解是否处于平衡状态，可以判断沉淀的产生或溶解。

同一种离子可能会与多种不同离子反应生成沉淀，当溶液中同时存在能与同一种离子反应生成沉淀的多种离子时，加入这一离子，沉淀反应如何进行呢？

活动探究 2

活动 2　取 20 mL$[Cl^-]$为 5.0×10^{-3} mol L^{-1} 和$[CrO_4^{2-}]$为 1.0×10^{-2} mol L^{-1} 的混合溶液放入锥形瓶中，逐滴加入 0.1 mol L^{-1} 的 $AgNO_3$ 溶液，观察并记录实验现象，分析实验结论。

表22-3　实验记录表

实验现象	结论和离子方程式

已知常温时，$K_{sp}(AgCl) = 1.77\times10^{-10}$，$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 9.0\times10^{-12}$。根据各物质的溶度积，分析上述实验现象产生的原因。

AgCl 和 Ag_2CrO_4 都是难溶物，溶液中同时存在 Cl^- 和 CrO_4^{2-} 时，加入硝酸银可能会产生 AgCl 和 Ag_2CrO_4 沉淀。难溶物是否产生沉淀，可以根据溶度积原理判断。

上述实验中，根据溶度积原理，生成 AgCl 沉淀时所需 $[Ag^+]$ 为：

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{5.0 \times 10^{-3}} = 3.54 \times 10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

生成 Ag_2CrO_4 沉淀时所需 $[Ag^+]$ 为：

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 3.0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

在 $[Cl^-]$ 为 5.0×10^{-3} mol L^{-1} 和 $[CrO_4^{2-}]$ 为 1.0×10^{-2} mol L^{-1} 的混合溶液中，生成 AgCl 沉淀所需的 $[Ag^+]$ 比生成 Ag_2CrO_4 沉淀所需的 $[Ag^+]$ 要小得多。因此，在该溶液中逐滴加入硝酸银溶液，溶液中的 Ag^+ 浓度不断增大，达到生成 AgCl 沉淀所需的 $[Ag^+]$ 时，白色的 AgCl 先沉淀出来。当溶液中的 $[Ag^+]$ 达到 3.0×10^{-5} mol L^{-1} 时，砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀才开始出现。生产中就是利用这一原理和现象来检测自来水中的 Cl^- 浓度。

同一种离子可能会与多种不同离子反应生成沉淀，当溶液中有多种离子同时存在时，由于各难溶物的 K_{sp} 不同，生成沉淀时所需离子浓度也不同。在溶液中，离子浓度幂的乘积首先达到 K_{sp} 的难溶电解质先沉淀出来，后达到的就后沉淀出来。这种先后分次生成沉淀的现象叫作**分步沉淀**（fractional precipitation）。分步沉淀在实际生产和科学实验中有着广泛的应用。

问题解决

1. 大部分金属氢氧化物都是难溶的，不同的金属阳离子生成氢氧化物沉淀所需的 OH^- 浓度不同，可以通过调节溶液的酸碱度，控制 OH^- 浓度，实现对不同金属阳离子的沉淀和分离。某溶液中含有 Fe^{3+} 和 Mg^{2+}，其中 $[Fe^{3+}]$ 为 1×10^{-3} mol L^{-1}，$[Mg^{2+}]$ 为 5×10^{-2} mol L^{-1}，往溶液中逐滴加入 0.1 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液，哪种沉淀先生成？当溶液中的 $[Fe^{3+}]$ 为 1×10^{-6} mol L^{-1} 时，Mg^{2+} 的浓度约为多少？
2. 某工厂排放的废水中含有重金属离子 Pb^{2+}，若直接排放会污染环境，因此废水排放前需要除去其中的 Pb^{2+}。根据表 22-4 所给的几种物质的溶度积和溶解度思考，选择含哪种离子的试剂才能使废水中的 Pb^{2+} 更加完全地沉淀？

表22-4　$PbCl_2$、$PbSO_4$ 与 PbS 的溶度积与溶解度

物质	K_{sp}	溶解度/mol L^{-1}
$PbCl_2$	2.4×10^{-4}	3.91×10^{-2}
$PbSO_4$	1.6×10^{-8}	1.26×10^{-4}
PbS	3.4×10^{-28}	1.84×10^{-14}

运用溶度积原理和分步沉淀的规律，可以根据具体情况适当地控制条件，达到测定某些离子的含量以及离子分离的目的，并指导人们科学地选择试剂。

思考题 22d

0.100 mol L^{-1} 的 $MgCl_2$ 溶液与等体积的 0.200 mol L^{-1} NaOH 溶液混合，通过计算确定是否会生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀。已知 $K_{sp}[Mg(OH)_2]=5.61\times10^{-12}$。

22.4　沉淀的转化

活动探究 3

活动 3　取一支试管，向其中滴加 2 mL 氯化钠溶液，然后向其中逐滴加入硝酸银溶液并振荡，观察实验现象，再向上述试管中逐滴滴加 KI 溶液并振荡，观察实验现象，分析现象产生的原因。

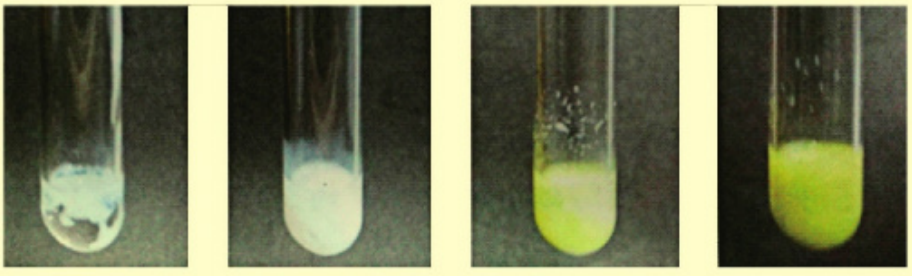


图 22-9　AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀

在 AgCl 的饱和溶液中存在下面的溶解平衡，加入 KI 溶液后，溶液中的 I^- 与 Ag^+ 结合生成了更难溶的 AgI：

$$\begin{array}{c} AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \\ + \\ KI(aq) \longrightarrow I^-(aq) + K^+(aq) \\ \Downarrow \\ AgI(s) \end{array}$$

溶解度大的沉淀可以转化为溶解度小的沉淀，溶解度小的沉淀也可以转化为溶解度大的沉淀。例如，虽然 $BaSO_4$ 比 $BaCO_3$ 更难溶于水，但当溶液中的 CO_3^{2-} 浓度较大时，$BaSO_4$ 溶解并电离出来的 Ba^{2+} 浓度和 CO_3^{2-} 浓度的乘积大于 $BaCO_3$ 的溶度积，则生成 $BaCO_3$ 沉淀，$BaCO_3$ 沉淀后，溶液中的 Ba^{2+} 浓度减小，促进 $BaSO_4$ 溶解，则 $BaSO_4$ 转化为 $BaCO_3$。充分反应后，再更换饱和 Na_2CO_3 溶液，如此反复多次，就能使大部分 $BaSO_4$ 转化为 $BaCO_3$。通过这种方法，可以利用难溶的 $BaSO_4$ 制备其它钡化合物。

$$\begin{array}{c} BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \\ + \\ Na_2CO_3(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + 2Na^+(aq) \\ \Downarrow \\ BaCO_3(s) \end{array}$$

沉淀的相互转化，实质就是溶解平衡的移动。难溶电解质存在溶解平衡，选择适当的条件，控制平衡移动，可以实现沉淀转化。

问题解决

锅炉水垢既会降低燃料的利用率，造成能源浪费，也会影响锅炉的使用寿命，还可能造成安全隐患，因此要定期除去锅炉水垢。水垢中含有 $CaSO_4$，可先用 Na_2CO_3 溶液处理，使之转化为疏松、易溶于酸的碳酸钙，而后用酸除去。请你分析其中沉淀转化的原理，并写出总反应的离子方程式。

资料链接

含氟牙膏的作用

龋齿是常见的口腔疾病，也是人类最普遍的疾病之一，世界卫生组织已将其与肿瘤和心血管疾病并列为人类三大重点防治疾病。目前普遍认为龋齿是由于食物紧紧贴附于牙面，在适宜温度下，由于细菌作用，在牙齿表面形成一层齿斑（或称菌斑），齿斑深层产生有机酸，长时间侵袭牙齿，使牙齿表面的矿物质——羟基磷灰石［$Ca_5(PO_4)_3(OH)$］溶解而流失，进而破坏有机质，产生龋洞。

20 世纪四五十年代，科学家研究发现，氟化物具有防止龋齿的作用。含氟牙膏的面世和广泛使用，使龋齿得到了有效的防治。含氟牙膏中的 F^- 会与羟基磷灰石发生反应，生成更难溶的氟磷灰石［$Ca_5(PO_4)_3F$］。含氟牙膏中的 F^- 能抑制口腔细菌产生酸，并且生成的氟磷灰石比羟基磷灰石更难溶于酸，对牙齿起到了一定的保护作用。

思考题 22e

1. $Cu(OH)_2$ 在水中存在如下溶解平衡：$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$，在常温下 $K_{sp} = 2.0\times10^{-20}$。某 $CuSO_4$ 溶液中，$[Cu^{2+}] = 0.02\ mol\ L^{-1}$，在常温下如果要生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀，溶液中 OH^- 的物质的量浓度应不低于_____。

   A. $1.0\times10^{-6}\ mol\ L^{-1}$　　B. $1.0\times10^{-7}\ mol\ L^{-1}$

   C. $1.0\times10^{-8}\ mol\ L^{-1}$　　D. $1.0\times10^{-9}\ mol\ L^{-1}$

2. 试利用平衡移动原理解释下列事实：

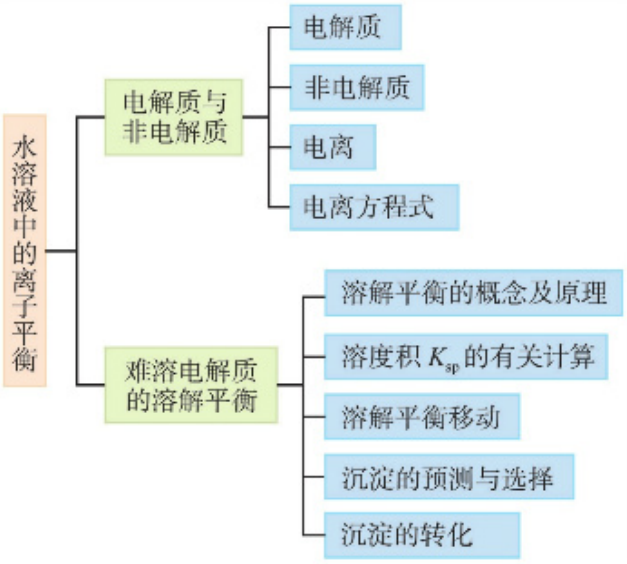
   （1）FeS 不溶于水，但能溶于稀盐酸。

   （2）$CaCO_3$ 难溶于水，但能溶于醋酸。

   （3）分别用等体积的蒸馏水和 $0.010\ mol\ L^{-1}$ 的稀硫酸洗涤 $BaSO_4$ 沉淀，用水洗涤造成 $BaSO_4$ 的损失量大于用稀硫酸洗涤的损失量。

   （4）使用含氟牙膏对龋齿能起到有效的防治作用。

本章知识梳理



本章重要概念

1. 电解质：在水溶液中或熔融状态下能产生自由移动的离子而导电的化合物叫作电解质。
2. 非电解质：在水溶液中和熔融状态下都不能导电的化合物叫作非电解质。
3. 电离：电解质在水溶液中或熔融状态下离解成自由移动的离子的过程称为电离。
4. 溶解平衡：一定温度下，难溶电解质形成饱和溶液，溶解速率和沉淀速率相等，体系达到平衡，这种平衡即为难溶电解质的溶解平衡。
5. 同离子效应：由于溶液中存在与难溶电解质相同的离子，使难溶电解质溶解度降低的情况，称为同离子效应。
6. 溶度积常数：沉淀在溶液中达到溶解平衡状态时，各离子浓度保持不变，其离子浓度幂的乘积为一个常数，这个常数称为溶度积常数，简称溶度积。
7. 盐效应：由于溶液中盐的存在，使难溶电解质的溶解度增大的效应叫作盐效应。
8. 分步沉淀：同一种离子可能会与多种不同离子反应生成沉淀，当溶液中多种离子同时存在时，由于各难溶物的 K_{sp} 不同，生成沉淀时所需的离子浓度也不同。在溶液中，离子浓度幂的乘积首先达到 K_{sp} 的难溶电解质先沉淀出来，后达到的就后沉淀出来。这种先后分次生成沉淀的现象叫作分步沉淀。

练 习 题

一、选择题

1. 下列物质中，属于电解质的是_____。

A. 金属钠　　B. 食盐水　　C. 碳酸钠　　D. 乙醇

2. 将 200 mL 0.10 mol L^{-1} 的 $BaCl_2$ 溶液加入 100 mL 0.30 mol L^{-1} 的 Na_2SO_4 溶液中，充分反应后，沉淀出的 $BaSO_4$ 的物质的量为（$BaSO_4$ 的 $K_{sp}=1.07\times10^{-10}$）_____。

A. 0.10 mol　　B. 0.02 mol

C. 0.03 mol　　D. 0.20 mol

3. 已知 $PbCO_3$ 的溶度积为 1.0×10^{-12}，在 $[CO_3^{2-}]=0.2$ mol L^{-1} 的溶液中，Pb^{2+} 的平衡浓度为_____。

A. 1.0×10^{-12} mol L^{-1}　　B. 5.0×10^{-12} mol L^{-1}

C. 2.0×10^{-11} mol L^{-1}　　D. 1.0×10^{-6} mol L^{-1}

4. As_2S_3 的溶度积表达式为_____。

A. $K_{sp}=[As_2^{3+}][S_3^{2-}]$　　B. $K_{sp}=[As^{3+}][S^{2-}]$

C. $K_{sp}=[As^{3+}]^3[S^{2-}]^2$　　D. $K_{sp}=[As^{3+}]^2[S^{2-}]^3$

5. 已知某盐的化学式为 MX_2。此盐的溶解度 s 与 K_{sp} 的关系式为_____。

A. $s=K_{sp}$　　B. $s^2=K_{sp}$

C. $2s^3=K_{sp}$　　D. $4s^3=K_{sp}$

6. 利用沉淀反应由 Rb_2SO_4 制备纯净的 RbCl，所用的试剂为_____。

A. $BaCl_2$　　B. $BaSO_4$　　C. NaCl　　D. RbCl

7. 欲分离某混合溶液中含有的 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}，向此溶液中加入 NaOH 溶液、H_2S 气体、HCl 气体的顺序为_____。

A. HCl、H_2S、NaOH　　B. H_2S、HCl、NaOH

C. HCl、NaOH、H_2S　　D. NaOH、H_2S、HCl

8. 在一定温度下的 $Cr(OH)_3$ 饱和溶液中，$[OH^-]=6.3\times10^{-8}$ mol L^{-1}，则 $Cr(OH)_3$ 的物质的量浓度为_____。

A. 2.1×10^{-8} mol L^{-1}　　B. 6.3×10^{-8} mol L^{-1}

C. 4.0×10^{-15} mol L^{-1}　　D. 4.3×10^{-28} mol L^{-1}

9. PbI_2是一种难溶电解质，25℃时其溶度积为8.49×10^{-9}。下列说法正确的是_____。

A. 过量PbI_2溶于水形成饱和溶液后，剩余的PbI_2则停止溶解，不再变化

B. PbI_2的溶度积表达式为$K_{sp}=[Pb^{2+}][I^-]$

C. 饱和PbI_2溶液的物质的量浓度约为1.29×10^{-3} mol L^{-1}

D. 溶度积是定值，不会随温度变化而变化

10. 向含有AgCl(s)的饱和AgCl溶液中加水，下列叙述正确的是_____。

A. AgCl的溶解度增大　　B. AgCl的溶解度、K_{sp}均不变

C. K_{sp}(AgCl)增大　　D. AgCl的溶解度、K_{sp}均增大

11. 在100 mL 0.01 mol L^{-1}的KCl溶液中加入1 mL 0.01 mol L^{-1}的$AgNO_3$溶液，下列说法正确的是（AgCl的$K_{sp}=1.77\times10^{-10}$）_____。

A. 有AgCl沉淀析出　　B. 无AgCl沉淀

C. 无法确定　　D. 有沉淀，但不是AgCl

12. 已知$CaSO_4$的$K_{sp}=7.10\times10^{-5}$，在下列溶液中$CaSO_4$溶解得最多的是_____。

A. 1.0 mol L^{-1}的H_2SO_4溶液　　B. 2.0 mol L^{-1}的$CaCl_2$溶液

C. H_2O　　D. 0.5 mol L^{-1}的Na_2SO_4溶液

13. 向$FeCl_3$溶液中加入过量NaOH溶液，振荡后静置一段时间。下列关于该体系的说法，不正确的是_____。

A. 生成了$Fe(OH)_3$沉淀

B. 体系中存在着$Fe(OH)_3$的溶解平衡

C. 溶液中不再存在Fe^{3+}

D. 加入少量盐酸，溶液中的Fe^{3+}浓度会上升

14. 把$Ca(OH)_2$溶于水，一段时间后达到平衡：$Ca(OH)_2(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$。下列做法能使$Ca(OH)_2$的溶解度降低的是_____。

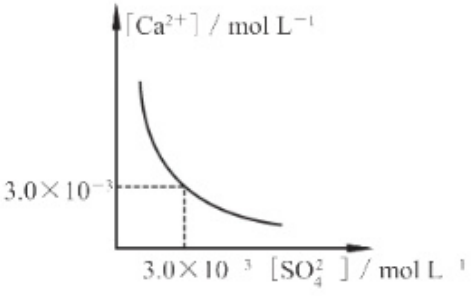
A. 加入少量$MgCl_2$固体

B. 加入少量Na_2CO_3固体

C. 加入少量KCl固体

D. 加入少量$Ba(OH)_2$固体

15. 已知某温度时，$CaSO_4$在水中的溶解平衡曲线如右图所示，向100 mL该条件下的$CaSO_4$饱和溶液中加入400 mL 0.01 mol L^{-1} Na_2SO_4溶液，下



列叙述正确的是_____。

A. 溶液中析出 $CaSO_4$ 固体沉淀，最终溶液中的[SO_4^{2-}]比原来大

B. 溶液中无沉淀析出，溶液中的[Ca^{2+}]和[SO_4^{2-}]都变小

C. 溶液中析出 $CaSO_4$ 固体沉淀，溶液中的[Ca^{2+}]和[SO_4^{2-}]都变小

D. 溶液中无沉淀析出，但最终溶液中的[SO_4^{2-}]比原来大

16. 已知 $K_{sp}(AgCl)=1.77\times10^{-10}$，$K_{sp}(AgI)=8.51\times10^{-17}$。下列关于不溶物之间转化的说法，错误的是_____。

A. AgCl 不溶于水，也不能转化为 AgI

B. 两种不溶物的 K_{sp} 相差越大，不溶物就越容易转化为更难溶的不溶物

C. AgI 比 AgCl 更难溶于水，所以 AgCl 可以转化为 AgI

D. AgI 比 AgCl 更难溶于水，但 AgI 沉淀在一定条件下也可能转化为 AgCl 沉淀

17. 当把固体 AgCl 放入较浓的 KI 溶液中并振荡时，部分 AgCl 转化为 AgI，其原因是_____。

A. AgI 比 AgCl 稳定　　B. 氯的非金属性比碘强

C. I^- 的还原性比 Cl^- 强　　D. AgI 的溶解度比 AgCl 小

18. 下表是五种银盐的溶度积 K_{sp}（25℃），下列说法不正确的是_____。

化学式	AgCl	Ag_2SO_4	Ag_2S	AgBr	AgI
溶度积	1.77×10^{-10}	1.4×10^{-5}	6.3×10^{-50}	5.35×10^{-13}	8.51×10^{-17}

A. 五种物质在 25℃时溶解度（单位：$mol\ L^{-1}$）最大的是 Ag_2SO_4

B. 在氯化银的悬浊液中加入 Na_2S 溶液，可以生成黑色的 Ag_2S

C. 25℃时，AgCl 固体在等物质的量浓度的 NaCl、$CaCl_2$ 溶液中的溶度积和溶解度都相同

D. 沉淀溶解平衡的建立是有条件的，外界条件改变时，平衡也会发生移动

二、作答题

1. 在室温下，100 mL 水中能溶解 0.003 3 g Ag_2CrO_4，计算 Ag_2CrO_4 在此条件下的溶度积。

2. 在 25℃时，$K_{sp}(BaCO_3)=2.58\times10^{-9}$。求：

（1）$BaCO_3$ 在纯水中的溶解度。

（2）1 mL $BaCO_3$ 饱和溶液中 Ba^{2+}的质量。

3. 已知25℃时，$BaSO_4$、CaF_2和Ag_2CO_3的K_{sp}分别为1.07×10^{-10}、3.92×10^{-11}、6.15×10^{-12}，比较三者在纯水中的溶解度大小。

4. 在一定温度下，$PbCl_2$饱和溶液的浓度为1.6×10^{-2} mol L^{-1}。

（1）计算$PbCl_2$的K_{sp}。

（2）将足量的$PbCl_2$固体加入2.0 mol L^{-1}的NaCl溶液中，充分反应后，溶液中Pb^{2+}的平衡浓度是多少？

5. 在$Zn(OH)_2$的饱和溶液中，$[OH^-]=4.0\times10^{-6}$ mol L^{-1}。计算：

（1）$Zn(OH)_2$的K_{sp}。

（2）$Zn(OH)_2$在此条件下的溶解度。

6. 已知某固体样品由$MgSO_4$和NaCl两种物质组成，用足量的$BaCl_2$溶液处理含有0.750 g该样品的水溶液时，生成了0.930 g $BaSO_4$沉淀。计算原样品中$MgSO_4$的质量百分比。

7. 已知在0.1 mol L^{-1}的$Pb(NO_3)_2$溶液中，$PbBr_2$的溶解度为3.4×10^{-3}mol L^{-1}。计算$PbBr_2$的溶度积。

8. 将0.002 mol L^{-1}的$CaCl_2$溶液与0.001 mol L^{-1}的$AgNO_3$溶液等体积混合，是否产生AgCl沉淀？[已知$K_{sp}(AgCl)=1.77\times10^{-10}$]

9. 将足量的$BaCO_3$分别加入①30 mL水、②10 mL 0.2 mol L^{-1} Na_2CO_3溶液、③50 mL 0.01 mol L^{-1}氯化钡溶液、④100 mL 0.01 mol L^{-1}盐酸中，直至溶液饱和。各溶液中Ba^{2+}的浓度由大到小的顺序为_____。

10. 在含有Cl^-、Br^-、I^-的溶液中，已知各离子的浓度均为0.1 mol L^{-1}，而AgCl、AgBr、AgI的溶度积分别为1.77×10^{-10}、5.35×10^{-13}、8.51×10^{-17}。若向混合溶液中逐滴加入$AgNO_3$溶液，首先析出的沉淀是_____，最后析出的沉淀是_____。当AgBr沉淀开始析出时，溶液中的Ag^+浓度为_____。

11. 在含有Pb^{2+}和Fe^{2+}的溶液中，$[Fe^{2+}]=2.5\times10^{-2}$ mol L^{-1}。若要使溶液中的Pb^{2+}生成PbS且沉淀完全，而Fe^{2+}留在溶液中以达到分离的目的，溶液中S^{2-}的浓度应该控制在什么范围？已知25℃时，$K_{sp}(PbS)=9.04\times10^{-29}$，$K_{sp}(FeS)=1.59\times10^{-19}$。（当溶液中的离子浓度小于$1.0\times10^{-6}$ mol L^{-1}时，可认为该离子沉淀完全）

第23章

酸 碱 盐

学习目标

1. 了解酸碱的基本理论，知道阿仑尼乌斯酸碱理论的酸碱定义，了解酸碱质子理论和电子理论的酸碱定义。
2. 了解电离度的概念，并能根据电离度来比较弱电解质的相对强弱。
3. 知道弱酸、弱碱的水溶液中存在着电离平衡。
4. 知道电离常数的概念，能根据 K_a 或 K_b 来比较弱酸或弱碱的相对强弱。
5. 知道电离度与电离常数的关系，能运用电离常数进行有关计算。
6. 理解水的电离平衡和水的离子积。
7. 理解氢离子浓度、pH 值与溶液酸碱性的关系，并能进行溶液 pH 值的有关计算。
8. 理解酸碱滴定的原理。
9. 了解酸碱指示剂的作用原理，知道甲基橙、甲基红、石蕊、酚酞等常用指示剂的变色范围。
10. 知道酸碱滴定过程中溶液 pH 值的变化，知道根据滴定曲线选择指示剂的原理。
11. 掌握酸碱滴定的计算依据，并能进行酸碱滴定的有关计算。
12. 了解盐的定义。
13. 理解盐类水解的实质，知道强碱弱酸盐、强酸弱碱盐和弱酸弱碱盐的水解，知道强酸强碱盐不发生水解。
14. 了解缓冲溶液的定义、组成及其应用。

酸、碱、盐是生产、生活中常见的物质。人们对酸、碱、盐有怎样的认识？酸、碱、盐在人们的生产、生活中发挥着怎样的作用？它们与人体的健康又存在什么关系？这些问题都与本章所学的知识有关。

23.1 酸碱的基本理论

感知生活

图 23-1 食醋呈酸性

图 23-2 肥皂水呈碱性

在生活中，我们经常会接触到一些酸和碱。联系你所熟悉的一些酸和碱，谈谈对酸碱的认识，并把你的想法与同伴交流。

酸(acid)和碱(base)是两类重要的化合物。在生产、生活中，酸和碱随处可见。例如，胃液中含有的盐酸、食醋中含有的醋酸、碳酸饮料中含有的碳酸、果实中含有的柠檬酸等都是酸。而工业生产中常用到的烧碱、作为建筑材料的熟石灰、用来中和胃酸的药物氢氧化铝等都是碱。酸和碱与我们的生产、生活密切相关，需要我们更深入地认识酸和碱。

图 23-3　柑橘中含有柠檬酸

图 23-4　碳酸饮料中含有碳酸

图 23-5　氢氧化钠（烧碱、火碱）

图 23-6　中和胃酸的药物氢氧化铝

资料链接

认识酸碱的发展过程

人们对酸和碱的认识经历了漫长的历史过程，许多科学家对酸和碱进行了研究，并做出了杰出的贡献，促进了人类对酸和碱认识的发展。

早在 17 世纪前，人们通常凭感观来判断酸碱，认为酸是具有“酸味”的一类物质，而碱是有苦涩味的、在水中具有肥皂似的滑腻感的一类物质。

17 世纪末，英国化学家波义耳根据实验提出酸和碱的新定义。他认为，水溶液能溶解某些金属，能使石蕊试剂变红的物质是酸；水溶液具有腐蚀性，能使石蕊试剂变蓝的物质是碱。

1787 年，法国化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier，1743—1794）提出，一切非金属氧化物溶于水后生成的物质是酸，一切金属氧化物溶于水后生成的物质是碱。这种说法概括性强，很快被接受。

经过长期不懈的努力，人们对酸碱的认识不断深入，先后提出了各种酸碱理论。其中，最具代表性的有阿仑尼乌斯的酸碱理论、布朗斯特—劳莱的酸碱理论和路易斯酸碱理论等。

23.1.1 阿仑尼乌斯的酸碱理论——电离理论

图 23-7 阿仑尼乌斯

1887 年，瑞典科学家阿仑尼乌斯（S. A. Arrhenius，1859—1927）提出了他的**酸碱电离理论：凡是在水溶液中电离时产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物叫作酸；在水溶液中电离时产生的阴离子全部是 OH^- 的化合物叫作碱。**

例如，HCl、H_2SO_4、CH_3COOH 在水溶液中电离出的阳离子全部是 H^+，电离方程式如下：

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

因此，它们都属于酸，并具有酸的通性。例如，它们能使蓝色石蕊试液变成红色，能与碱发生中和反应，能与活泼金属发生置换反应生成氢气，等等。

又如，NaOH、$Ca(OH)_2$、$NH_3 \cdot H_2O$ 在水溶液中电离出的阴离子全部是 OH^-，电离方程式如下：

$$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

因此，它们都属于碱，并具有碱的通性。例如，它们能使红色石蕊试液变成蓝色，能与酸发生中和反应，能与酸性氧化物如 CO_2 等反应生成盐和水，等等。

阿仑尼乌斯的酸碱理论揭示了酸碱在水溶液中的本质特征，明确了酸的特征是在水溶液中电离出 H^+，碱的特征是在水溶液中电离出 OH^-，酸碱中和反应的实质是 H^+ 和 OH^- 反应生成 H_2O。

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

交流分享

根据阿仑尼乌斯的酸碱理论，$HClO_4$、H_2SO_3、H_2CO_3、$NaHSO_4$、KOH、$Ba(OH)_2$、Na_2CO_3、NH_3 这几种物质中，哪些是酸，哪些是碱？请说明理由。

_____

阿仑尼乌斯的酸碱理论能成功解释很多水溶液酸碱性的问题，如酸碱的相对强弱取决于它们在水溶液中电离出 H^+或 OH^-的难易，是一种重要的理论。酸碱电离理论提高了人们对酸碱的认识，对化学的发展起到了很大的作用，至今仍普遍适用。但阿仑尼乌斯酸碱理论也有其局限性，例如无法解释 Na_2CO_3 溶液、氨气为什么呈碱性等问题，另外该理论把酸碱仅仅局限于水溶液中，无法说明物质在非水溶液中的酸碱性问题。

23.1.2　布朗斯特—劳莱的酸碱理论——质子理论

为了弥补阿仑尼乌斯酸碱理论的不足，丹麦化学家布朗斯特（J. N. Bronsted，1879—1947）和英国化学家劳莱（T. M. Lowry，1874—1936）于 1923 年分别提出了酸碱质子理论，也叫布朗斯特—劳莱酸碱理论。

质子理论认为，H^+是一个带正电荷的质子，在化学反应中，凡能给出质子（H^+）的物质都是酸；凡能接受质子的物质都是碱。例如，HCl、H_2SO_4、NH_4^+等都是酸，因为它们都能给出质子；Cl^-、HSO_4^-、NH_3 等都是碱，因为它们都能接受质子。为了区别于阿仑尼乌斯酸碱，也把质子理论中的酸碱称为布朗斯特酸碱。

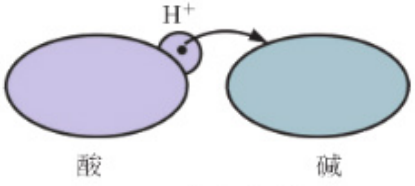


图 23-8　布朗斯特酸碱

交流分享

下列转化中，哪些是布朗斯特酸，哪些是布朗斯特碱？相互转化的酸碱之间是否存在对应关系？布朗斯特酸碱转化存在什么规律？

（1）$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

（2）$NH_4^+(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NH_3(g)$

（3）$HCl(aq) + NH_3(g) \longrightarrow Cl^-(aq) + NH_4^+(aq)$

由布朗斯特—劳莱酸碱理论可知，酸给出质子后变成对应的碱，这时的碱称为该酸的**共轭碱**（conjugate base），而碱接受质子后变成对应的酸，这时的酸就是该碱的**共轭酸**（conjugate acid）。酸和碱都不是孤立的，它们存在共轭关系，相互对应的酸碱称为**共轭酸碱对**（conjugate acid-base pair）。即：酸 $\rightleftharpoons$ 碱＋质子，式子中的酸碱称为共轭酸碱对。

例如，酸 HCl 给出质子后变成对应的碱 Cl^-，那么 Cl^-就是 HCl 的共轭碱，而 HCl 则是 Cl^-的共轭酸，HCl 和 Cl^-就是一对共轭酸碱对。

由此也可知，布朗斯特酸碱之间的转化或反应本质上是共轭酸碱对之间的质子传递或转移。电离理论中的酸碱中和反应生成的盐和水，在质子理论中还是酸或碱。例如反应：

$$\overset{H^+}{\longrightarrow}$$

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$\text{酸 1} + \text{碱 2} \longrightarrow \text{碱 1} + \text{酸 2}$$

酸 HCl 给出质子生成碱 NaCl，它们是一对共轭酸碱对；碱 NaOH 接受质子生成酸 H_2O，它们也是一对共轭酸碱对。

问题解决

在下列反应中，哪个是布朗斯特酸，哪个是其共轭碱？哪个是布朗斯特碱，哪个是其共轭酸？

(1) $H_3O^+(aq) + NO_2^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + HNO_2(aq)$

(2) $H_2CO_3(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + HSO_4^-(aq)$

酸碱质子理论扩大了酸和碱的范围，不仅适用于水溶液，而且适用于非水溶液。但该理论的不足之处是，对于没有质子参加的反应，就无法说明。

23.1.3 路易斯酸碱理论——电子理论

在酸碱质子理论提出的同时，美国物理化学家路易斯（G. N. Lewis，1875—1946）结合酸碱的电子结构，提出了**路易斯酸碱理论：凡是可以接受电子对（electron pair）的物质叫作酸；凡是可以给出电子对的物质叫作碱。**

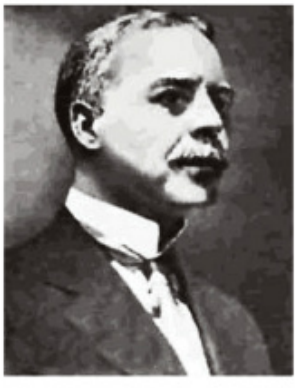


图 23-9 路易斯

根据这个理论，酸碱反应就是由路易斯碱提供电子对，为酸碱双方所共用。反应的结果是形成以配位键结合的酸碱配位化合物。例如，氢离子和氢氧根结合生成水。

$$H^+ + :O—H \rightleftharpoons H—O—H$$

氢离子接受电子对，因此是酸；氢氧根提供电子对，因此是碱。

交流分享

根据路易斯酸碱理论，指出下列反应中的酸和碱。

（1）$NH_3(g)+HCl(aq)\longrightarrow NH_4Cl(aq)$

（2）$Fe^{3+}(aq)+3OH^-(aq)\longrightarrow Fe(OH)_3(s)$

（3）$SO_3(g)+H_2O(l)\longrightarrow H_2SO_4(aq)$

酸碱电子理论根据反应过程中接受和给出电子对这一实质，使所有缺电子物质都可以表现为路易斯酸，所有富电子物质都可以表现为路易斯碱，因此较其它理论更为全面，不局限于某种离子或元素，也不受溶剂限制，能概括更多的化学反应。但另一方面，由于酸碱概念过于笼统，我们通常所说的一些经典酸碱的特征无法体现，反而不易掌握其酸碱的特征。

在中学化学里，由于主要研究在水溶液中进行的反应，因此应用最多的仍为阿仑尼乌斯酸碱理论。

思考题 23a

1. 下列生活中常见的物质能使无色酚酞试液变红的是_____。

A. 食醋　　B. 柠檬汁　　C. 食盐水　　D. 肥皂水

2. 下列各项中，不属于阿仑尼乌斯酸的通性的是_____。

A. 能使紫色石蕊试液变红　　B. 能与氢氧化钠反应

C. 能与铜反应置换出氢气　　D. 水溶液中电离出的阳离子全部是 H^+

3. 根据酸碱质子理论，指出下列物质中的酸和碱，并分别写出对应的共轭碱和共轭酸。

H_2O　　NH_4^+　　HNO_3　　F^-　　CO_3^{2-}　　HCO_3^-

4. 根据酸碱质子理论，指出下列反应中的酸和碱，并写出对应的共轭碱和共轭酸。

（1）$H_2O(l)+H_2O(l)\longrightarrow H_3O^+(aq)+OH^-(aq)$

（2）$NH_3(l)+NH_3(l)\longrightarrow NH_4^+(aq)+NH_2^-(aq)$

5. 根据酸碱电子理论，指出下列反应中的酸和碱。

（1）$Na_2CO_3(aq)+HCl(aq)\longrightarrow NaCl(aq)+NaHCO_3(aq)$

（2）$CaO(s)+CO_2(g)\longrightarrow CaCO_3(s)$

23.2 电离度和电离常数

23.2.1 弱电解质的电离平衡

我们已经知道，根据在水溶液中或熔融状态下能否电离产生自由移动的离子，可以将化合物分为电解质和非电解质。例如，酸、碱、盐一般都是电解质，葡萄糖、乙醇、二氧化碳等是非电解质。电解质在水溶液中能电离出自由移动的离子，那么不同的电解质在水溶液中的电离程度是否相同呢？

活动探究 1

活动 1 根据图 23-10 所示的实验装置，在 5 只相同的烧杯中分别加入浓度均为 0.1 mol L^{-1}的氯化钠溶液、氢氧化钠溶液、氨水、盐酸、醋酸溶液，接通电源，观察实验现象，完成表 23-1。

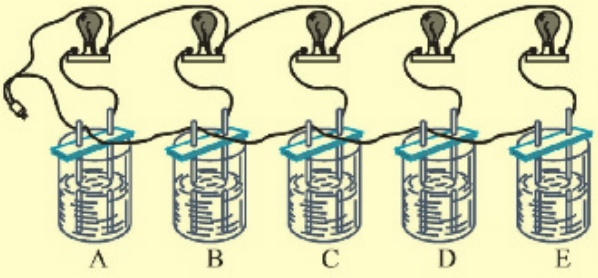


图 23-10 导电性实验装置

表23-1 导电性强弱比较实验

物质	氯化钠溶液	氢氧化钠溶液	氨水	盐酸	醋酸
现象					
结论					

相同物质的量浓度的溶液，醋酸溶液和氨水的导电能力比盐酸和氢氧化钠溶液的导电能力要弱。一般而言，溶液中的离子浓度越大，导电能力越强。精确的实验表明，HCl、NaOH 溶于水后完全电离成离子，而醋酸和氨水在水溶液中仅有极少量电离成离子，大部分仍以分子形式存在。例如在 25℃时，1 mol L^{-1} 醋酸中电离出来的氢离子浓度仅为 0.004 mol L^{-1}。因此等浓度时，盐酸、氢氧化钠溶液中的离子浓度比醋酸和氨水溶液中的离子浓度大，导电能力强。

在水溶液中能完全电离的电解质，称为强电解质（strong electrolyte）。强酸、强碱以及绝大多数的盐都是强电解质。**在水溶液中不能完全电离的电解质称为弱电解质**（weak electrolyte），如弱酸、弱碱等。

弱电解质不能完全电离，电离方程式中用“$\rightleftharpoons$”代替“$\longrightarrow$”。

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

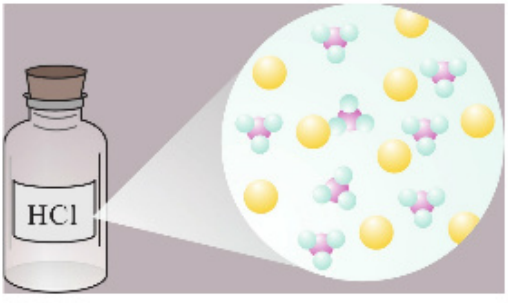


图 23-11　HCl 在水中的电离示意图

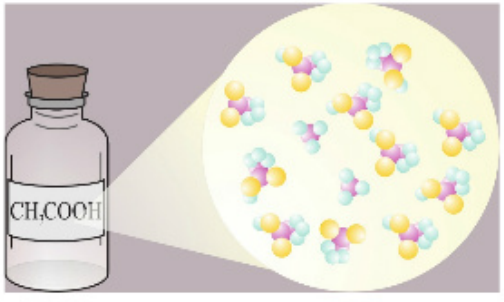


图 23-12　CH_3COOH 在水中的电离示意图

问题解决

1. 醋酸与盐酸是常见的两种酸，根据你的经验，你认为它们的电离程度有无差异？请说出你的理由。

_____

2. 你能设计实验验证你的猜想吗？请在表 23-2 中写出实验方案，并与同学交流。

表23-2　醋酸与盐酸电离程度比较

实验方案	你预测的结果
方案1：	
方案2：	

交流分享

醋酸是一种弱电解质，在水中的电离是一个动态的可逆过程。请根据化学平衡的相关原理思考下列问题，并与同学交流讨论。

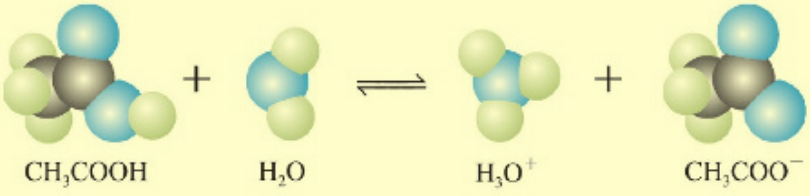


图 23-13　醋酸分子在水中电离的示意图

当醋酸溶于水后，在水分子的作用下，除存在醋酸分子电离成 H^+ 和 CH_3COO^- 的过程外，是否同时存在 H^+ 和 CH_3COO^- 结合成 CH_3COOH 的过程？这两个过程的速率如何变化？溶液中各离子及分子的浓度如何变化？

弱电解质溶于水时，在水分子的作用下，弱电解质分子电离出离子，而离子又重新结合成分子。因此，弱电解质的电离过程是可逆的。这个可逆的电离过程也与可逆的化学反应一样，它有相反的两种趋向，最终也将达到平衡。**在一定条件（如温度、浓度）下，当电解质分子电离成离子的速率和离子重新结合成分子的速率相等时，溶液中电解质分子和离子的浓度不再发生变化，电离达到最大程度，即处于电离平衡状态，这就是电离平衡**（ionization equilibrium）。电离平衡的建立可用图 23-14 表示。

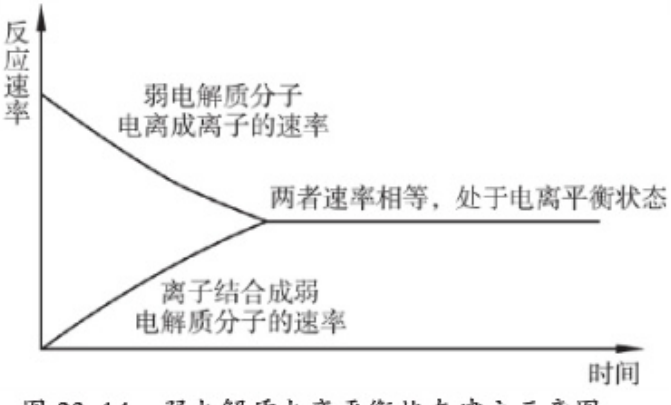


图 23-14　弱电解质电离平衡状态建立示意图

例如，在 CH_3COOH 溶液中，只有一部分 CH_3COOH 分子发生电离，溶液中既有 CH_3COO^- 和 H^+，又有 CH_3COOH 分子，离子和分子之间存在着电离平衡。氨水的情况也类似，它们的电离方程式可表示如下：

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$$

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

多元弱酸的电离是分步进行的，因此存在多个电离平衡。如 H_2CO_3 的电离：

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

多元弱酸溶液的酸性主要由第一步电离所决定。

多元弱碱的电离与多元弱酸不同，是一步完成的。如 $Fe(OH)_3$ 的电离：

$$Fe(OH)_3(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$$

与化学平衡一样，电离平衡也是动态平衡。平衡时，单位时间内电离的分子数和离子重新结合生成的分子数相等，也就是说，溶液中离子的浓度和分子的浓度都保持不变。

化学平衡原理也适用于电离平衡，当外界条件改变时，弱电解质的电离平衡也会发生移动。

交流分享

在氨水中分别通入一定量的 HCl 气体、加入一定量的 NaOH 固体或 NH_4Cl 固体，对 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离平衡各有什么影响？请简要说明理由。

_____

_____

_____

在氨水中存在电离平衡：$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$。往氨水中通入 HCl 气体，HCl 会与氨水中的 OH^- 反应，使溶液中的 OH^- 浓度减小，电离平衡向正方向移动，氨水的电离程度增大。往氨水中加入 NaOH 固体，溶液中的 OH^- 浓度增大，电离平衡向逆方向移动；加入 NH_4Cl 固体，NH_4^+ 浓度增大，电离平衡向逆方向移动，氨水的电离程度减小。

23.2.2 电离度和电离常数

不同的电解质在水溶液中的电离程度是不同的。当弱电解质在水溶液中达到电离平衡时，就是其电离的最大程度。弱电解质的电离程度可用**电离度**（degree of ionization）来表示。**电离度就是当弱电解质在溶液中达到电离平衡时，溶液中已经电离的电解质分子数占电解质原来总分子数的百分比。**电解质的电离度常用符号 α 表示。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有电解质的分子总数}} \times 100\% \qquad (23.1)$$

观察思考

1. 表 23-3 列出了几种常见弱电解质的电离度，根据表中数据，你得到了哪些信息？把你的结论与同学交流分享。

表23-3　25℃ 时 0.1 mol L^{-1} 溶液中某些电解质的电离度

名称	化学式	电离度
氢氟酸	HF	8.00%
甲酸	HCOOH	4.24%
醋酸	CH_3COOH	1.33%
氢氰酸	HCN	0.007 86%
氨水	$NH_3 \cdot H_2O$	1.33%

2. 表 23-4 列出了 25℃时不同浓度的醋酸溶液的电离度。根据表中数据，你能得出什么结论？请用碰撞理论加以解释。

表23-4　25℃ 时不同浓度的醋酸溶液的电离度

醋酸浓度/mol L^{-1}	0.2	0.1	0.01	0.001
电离度	0.948%	1.33%	4.19%	12.4%

从表 23-3 可以看出，弱电解质的电离程度都较小，相同条件下，不同弱电解质的电离度不同。电离度的大小可以表示弱电解质的相对强弱。例如，氢氟酸的电离度比醋酸大，即同浓度的氢氟酸的酸性比醋酸强。

从表 23-4 可以看出，电离度不仅跟电解质的本性有关，还跟溶液的浓度有关。同一弱电解质，通常是浓度越稀，离子互相碰撞而结合成分子的机会越少，电离度就越大。

此外，温度对电解质的电离度也有影响。弱电解质的电离是一个吸热过程，因此，升高温度会促使电离平衡向电离的方向移动，电离度也随之增大。因此，在描述电离度时，应该指出该电解质溶液的浓度和温度。如果没有注明温度，通常指 25℃。

交流分享

表 23-5 是实验测定的醋酸电离达到平衡时各微粒的浓度，请将表格填写完整，并将你的结论与同学交流讨论。

表23-5　醋酸电离达到平衡时各微粒的浓度（25℃）

初始浓度/mol L^{-1}		1.00	0.100
平衡浓度/mol L^{-1}	CH_3COOH		
	CH_3COO^-	4.21×10^{-3}	1.34×10^{-3}
	H^+	4.21×10^{-3}	1.34×10^{-3}
$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$			

在一定温度下，像醋酸这样的弱电解质在水中达到电离平衡时，溶液中各种离子浓度的乘积，跟未电离分子的浓度的比值是一个常数。这个常数称为**电离平衡常数**，简称**电离常数**（ionization constant）。

通常用 K_a 表示弱酸的电离常数，用 K_b 表示弱碱的电离常数。

以醋酸为例：$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (23.2)$$

从表 23-5 中的数据可以看出：在一定温度下，对于同一弱电解质来说，电离常数跟化学平衡常数一样，不随浓度的变化而变化。但由于弱电解质的电离是一个吸热过程，因此升高温度会促使电离平衡向电离的方向移动，电离常数也随之增大。

弱酸、弱碱的电离常数能反映出弱酸、弱碱的酸碱性的相对强弱。在一定温度下，电离常数越大，弱酸的电离程度就越大，当弱酸浓度相同时，溶液中的氢离子浓度也越大。因此，我们常用电离常数来表示弱酸的相对强弱，电离常数越大，弱酸的酸性相对越强。

表23-6　几种弱酸和弱碱的电离常数（25℃）

名称	化学式	电离常数
氢氟酸	HF	3.53×10^{-4}
醋酸	CH_3COOH	1.76×10^{-5}
次氯酸	HClO	2.95×10^{-8}
氢氰酸	HCN	4.93×10^{-10}
氨水	$NH_3\cdot H_2O$	1.77×10^{-5}

问题解决

请写出弱碱氨水（$NH_3\cdot H_2O$）的电离方程式和电离平衡常数 K_b 的表达式，并求出 25℃时 1 mol L^{-1} 氨水中的 OH^- 浓度。

与醋酸等一元酸不同，H_2CO_3、H_3PO_4 等多元弱酸在水中的电离是分步进行的，每一步都存在电离平衡，有对应的电离常数，各步的电离常数用 K_{a1}、K_{a2}、K_{a3} 等表示。例如，二元弱酸 H_2SO_3 分两步电离，有两个相应的电离常数，分别表示了两步电离的难易程度。

$$H_2SO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = 1.54\times10^{-2}$$

$$HSO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]} = 1.02\times10^{-7}$$

从电离常数可以看出，多元弱酸溶液的酸性主要由第一步电离所决定。

表23-7　几种多元弱酸的电离常数（25℃）

多元弱酸	电离常数	多元弱酸	电离常数
H_2S	$K_{a1}=9.10\times10^{-8}$ $K_{a2}=1.10\times10^{-15}$	H_2CO_3	$K_{a1}=4.30\times10^{-7}$ $K_{a2}=5.61\times10^{-11}$
H_3PO_4	$K_{a1}=7.52\times10^{-3}$ $K_{a2}=6.23\times10^{-8}$ $K_{a3}=2.20\times10^{-13}$	$H_3C_6H_5O_7$ （柠檬酸）	$K_{a1}=7.10\times10^{-4}$ $K_{a2}=1.68\times10^{-6}$ $K_{a3}=4.10\times10^{-7}$

资料链接

有机弱酸和有机弱碱

有机弱酸在生活中非常常见。例如，水果中富含的柠檬酸、抗坏血酸（维生素 C）等就是有机弱酸；当我们被蚂蚁叮咬之后，会产生红疹，这主要是由于蚂蚁体液内含有甲酸（HCOOH，也叫蚁酸）；当我们剧烈运动后会感觉腿部酸胀，是因为人体在运动过程中产生了乳酸。

图 23-15　许多水果中含有机酸

图 23-16　许多药品中含有机碱

胺类物质（$R—NH_2$）是我们日常生活中常见的一类有机弱碱。许多式量较小的胺具有让人很不舒服的刺激性气味。胺类的性质与氨水相似，溶于水后显弱碱性：

$$R—NH_2(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons R—NH_3^+(aq)+OH^-(aq)$$

思考题 23b

1. 在弱电解质的电离过程中，随着电离的进行，弱电解质分子电离成离子的速率逐渐_____，同时离子结合成分子的速率逐渐_____，当两者的速率_____时，就达到了_____状态。

2. CH_3COOH 溶液中存在如下平衡：$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$。改变外界条件，$CH_3COOH$ 的电离平衡和平衡时物质的浓度有何变化？将结果填入下表。

改变条件 / 结果 / 变量	加入冰醋酸	加入 NaOH固体	加入 CH_3COONa固体	降低溶液温度
$[CH_3COOH]$				
$[CH_3COO^-]$				
$[H^+]$				
电离平衡移动方向				

3. 判断下列说法是否正确，并说明理由。

（1） 强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液强。

（2） 中和等体积、等物质的量浓度的盐酸和醋酸溶液，盐酸所需氢氧化钠多于醋酸。

（3） 物质的量浓度相同的磷酸钠溶液和磷酸溶液中所含 PO_4^{3-} 的浓度相同。

4. 相同温度下，100 mL 0.01 mol L^{-1}的醋酸溶液与 10 mL 0.1 mol L^{-1}的醋酸溶液相比较，下列数值前者大于后者的是_____。

A. 中和时所需 NaOH 的量　　B. 电离度

C. H^+ 的物质的量　　D. 电离平衡常数

5. 下列关于电离平衡常数的说法，正确的是_____。

A. 在一定温度下，相同浓度时电离平衡常数越大，表示弱电解质的电离程度越大

B. 电离平衡常数与电解质的浓度及温度有关

C. 不同浓度的同一弱电解质，浓度越大，电离平衡常数越小

D. 多元弱酸各步电离平衡常数的大小关系为 $K_{a1} < K_{a2} < K_{a3}$

23.2.3 电离常数的计算

电离常数和电离度都可以表示弱电解质的相对强弱，那么它们之间究竟有怎样的定量关系？让我们以醋酸为例来加以说明。

设醋酸的起始浓度为 c mol L^{-1}，电离度为 α，则溶液中有 $c\alpha$ mol L^{-1} 的 CH_3COOH 电离，生成的 H^+ 和 CH_3COO^- 的浓度为 $c\alpha$ mol L^{-1}。

	$CH_3COOH(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$CH_3COO^-(aq)$
起始浓度 / mol L^{-1}	c	0	0
转化浓度 / mol L^{-1}	$c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$
平衡浓度 / mol L^{-1}	$c-c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}=\frac{(c\alpha)^2}{c-c\alpha}=\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

对弱电解质来说，当 K_a 或 K_b 很小（$<10^{-4}$）时，α 值也很小，所以 $1-\alpha\approx1$。

$$K_a=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}=\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}\approx c\alpha^2$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{c}} \qquad (23.3)$$

在一定温度下，电离常数 K_a 是不随浓度改变而改变的。因此，由式（23.3）可知，当溶液的浓度 c 改变时，电离度 α 也随之改变，浓度越大，电离度越小。

我们可以运用电离度和电离常数来进行一些简单的计算。

例 1 在 25℃时，0.10 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液中，H^+ 的物质的量浓度为多少？（已知 CH_3COOH 的 $K_a=1.76\times10^{-5}$）

解：已知 $K_a=1.76\times10^{-5}$，$c=0.10$ mol L^{-1}。

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{c}}=\sqrt{\frac{1.76\times10^{-5}}{0.10}}=1.33\times10^{-2}$$

$$[H^+]=c\alpha=0.10\ \text{mol L}^{-1}\times1.33\times10^{-2}=1.33\times10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

答：H^+ 的物质的量浓度为 1.33×10^{-3} mol L^{-1}。

例 2 在 1 L 0.125 mol L^{-1}的 CH_3COOH 溶液中加入 0.1 mol NaOH 固体，充分反应后，溶液中 H^+的物质的量浓度为多少？（假设反应前后溶液的体积不变，已知 25℃时，CH_3COOH 的 $K_a = 1.76\times10^{-5}$）

解：已知 $n_{NaOH} = 0.1$ mol，$n_{CH_3COOH} = 0.125$ mol。

根据化学方程式：

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

0.1 mol　　0.1 mol　　0.1 mol

可知：0.1 mol NaOH 可中和 0.1 mol CH_3COOH，生成 0.1 mol CH_3COONa。

0.1 mol CH_3COONa 电离生成 0.1 mol CH_3COO^-。

设反应后的溶液中 $[H^+] = x$ mol L^{-1}。

	$CH_3COOH(aq)$	$\rightleftharpoons H^+(aq)$	$+ CH_3COO^-(aq)$
起始浓度 / mol L^{-1}	0.025	0	0.1
转化浓度 / mol L^{-1}	x	x	x
平衡浓度 / mol L^{-1}	$0.025-x$	x	$0.1+x$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.1+x)x}{0.025-x} = 1.76\times10^{-5}$$

由于与 0.1 和 0.025 相比较，x 的值很小，所以计算时可省略。上式可变为：

$$K_a = \frac{(0.1+x)x}{0.025-x} \approx \frac{0.1x}{0.025} = 1.76\times10^{-5}$$

$$x = 4.4\times10^{-6}$$

答：反应后溶液中 H^+的物质的量浓度为 4.4×10^{-6} mol L^{-1}。

问题解决

已知在 25℃时，1.0 mol L^{-1} 氨水中 $NH_3\cdot H_2O$ 的电离度为 0.42%，求 $NH_3\cdot H_2O$ 的电离常数。

思考题 23c

1. 某溶液中含有 0.1 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 和 0.1 mol L^{-1} NH_4NO_3，求此溶液中 OH^- 的浓度。（$NH_3 \cdot H_2O$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$）
2. 测得 1.0 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液中的 H^+浓度为 4.2×10^{-3}mol L^{-1}。
   （1）求其电离度 α 与电离常数 K_a。
   （2）求相同温度下，0.1 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液中 CH_3COOH 的电离度。

23.3 水的电离和溶液的pH值

感知生活

溶液的酸碱性对生产、生活有着十分重要的影响。许多化工生产需要在一定 pH 值的溶液中进行；人体体液的 pH 值必须保持在一定范围内才能保证人体健康，如血液的 pH 值必须保持在 7.35～7.45，超出这个范围就会导致生理功能的失调，甚至引发疾病；植物的生长也需要适宜的 pH 值范围。

表23-8 人体体液与代谢产物的正常 pH 值范围

血液	7.35～7.45	粪便	4.60～8.40
骨髓液	7.30～7.50	尿液	4.80～8.40
唾液	6.50～7.50	胆汁	7.10～8.50
胃液	0.80～1.50	胰液	8.00～8.30
十二指肠液	4.20～8.20	—	—

23.3.1 水的电离

要研究溶液的酸碱性，从本质上认识溶液的酸碱性，需要了解水的电离情况。

实验表明，纯水具有导电性，这说明纯水中存在能够自由移动的离子。

精确的实验表明，水是一种极弱的电解质，能够微弱地电离，生成 H_3O^+ 和 OH^-：

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

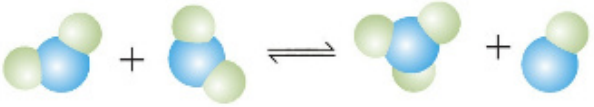


图 23-17 水的电离过程示意图

水合氢离子（H_3O^+）是水分子结合氢离子生成的，为了简便，常用 H^+ 表示。上式可表示为：

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

水的电离常数可表示为：

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

在一定温度下，纯水和稀溶液中的 $[H_2O]$ 可视为定值，因此有：

$$K_w = K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

K_w 称为**水的离子积常数**（ion-product constant for water），简称水的离子积。

从纯水的导电实验测得，在 25℃时，1 L 纯水中只有 1×10^{-7} mol H_2O 分子电离，因此纯水中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 均等于 1×10^{-7} mol L^{-1}。所以有：

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1\times10^{-14} \qquad (23.4)$$

交流分享

25℃时，水的 K_w 为 1×10^{-14}；而在 100℃时，水的 K_w 为 5.5×10^{-13}。已知常温下水电离的 $\Delta H = +57$ kJ mol^{-1}。试解释不同温度下 K_w 值出现差异的原因。

_____

水的电离过程是一个吸热过程，所以当温度升高时，电离平衡正向移动，电离平衡常数也随之增大。

由于水的电离平衡的存在，不仅在纯水中，在酸性或碱性的稀溶液中，$[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的乘积始终是一个常数。

23.3.2　pH 值

交流分享

已知在 25℃时，水的离子积常数 $K_w=[H^+][OH^-]=1\times10^{-14}$，请分别计算浓度均为 0.01 mol L^{-1} 的盐酸、氯化钠溶液、氢氧化钠溶液中 H^+ 及 OH^- 的浓度，并思考 H^+ 与 OH^- 浓度的相对大小与溶液酸碱性的关系，填入表 23-9。

表23-9　H^+ 及 OH^- 的浓度及其与溶液酸碱性的关系

溶液	$[H^+]$/mol L^{-1}	$[OH^-]$/mol L^{-1}	$[H^+]$ 与 $[OH^-]$ 大小比较	溶液的酸碱性
0.01 mol L^{-1} 盐酸				
0.01 mol L^{-1} 氯化钠溶液				
0.01 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液				

25℃时，溶液的酸碱性与溶液中的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 有如下关系：

酸性溶液：$[H^+]>[OH^-]$，$[H^+]>1\times10^{-7}$ mol L^{-1}，$[H^+]$ 越大，酸性越强。

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

碱性溶液：$[H^+]<[OH^-]$，$[H^+]<1\times10^{-7}$ mol L^{-1}，$[OH^-]$ 越大，碱性越强。

在稀溶液中，用 H^+ 浓度及 OH^- 浓度来表示溶液的酸碱性，有时数值非常小，使用很不方便。因此，化学上常用 pH 值来表示溶液的酸碱性。pH 值即为 H^+ 浓度的负对数：

$$pH=-\log[H^+] \qquad (23.5)$$

问题解决

根据水的离子积常数和溶液的 pH 值与 H^+、OH^- 浓度的关系填写表 23-10。

表23-10　溶液的 pH 值与 H^+、OH^- 浓度的关系（25℃）

溶液	$[H^+]$ /mol L^{-1}	$[OH^-]$ /mol L^{-1}	pH值
溶液1	1×10^{-4}		
溶液2		1×10^{-7}	
溶液3			11

25℃时，溶液的 pH 值与溶液中 H^+ 浓度的关系可用图 23-18 表示。

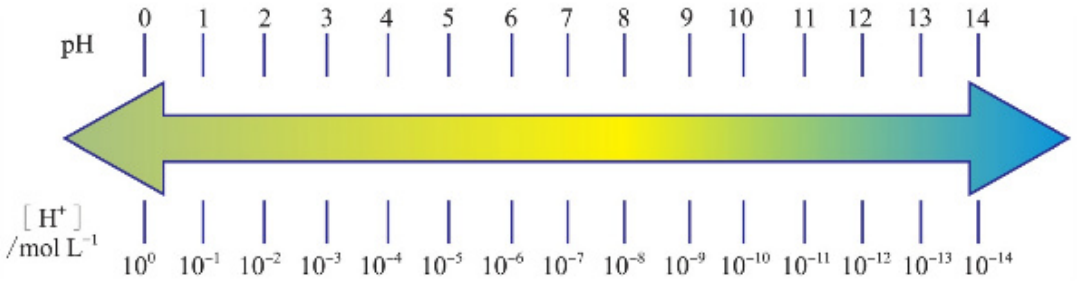


图 23-18　溶液的 $[H^+]$ 与 pH 值

在酸性溶液中，$[H^+] > 1\times10^{-7}$ mol L^{-1}，pH < 7，酸性越强，pH 值越小。

在中性溶液中，$[H^+] = 1\times10^{-7}$ mol L^{-1}，pH = 7。

在碱性溶液中，$[H^+] < 1\times10^{-7}$ mol L^{-1}，pH > 7，碱性越强，pH 值越大。

同样的，pOH 值为 $[OH^-]$ 的负对数。

$$pOH = -\log[OH^-] \qquad (23.6)$$

由于在 25℃时，溶液的 pH 值和 pOH 值有以下的关系：

$$pH + pOH = 14 \qquad (23.7)$$

所以，一般用 pH 值就可表示溶液的酸碱性。

当溶液的 H^+ 或 OH^- 的浓度大于 1 mol L^{-1} 时，用 pH 值表示溶液酸碱性的强弱并不简便，如表 23-11 所示。

表23-11 酸溶液中的 $[H^+]$ 大于1 mol L^{-1}时的 pH 值

$[H^+]$	2 mol L^{-1}	4 mol L^{-1}	6 mol L^{-1}
pH值	−0.3	−0.6	−0.78

所以当溶液中的 H^+浓度大于 1 mol L^{-1} 时，一般不用 pH 值表示溶液的酸碱性，而是直接用 H^+的浓度来表示。

了解溶液的 pH 值有重要的实际意义。例如，在化工生产中，许多反应必须在一定 pH 值的溶液里才能进行。在农业生产中，作物一般适宜在 pH ＝ 7 或接近 7 的土壤里生长。在 pH 值小于 4 的酸性土壤或 pH 值大于 8 的碱性土壤里，作物一般难以生长。另外，通过测定人体的体液和代谢产物的 pH 值（见表 23-8），也可以了解人体的健康状况。

资料链接

表23-12 一些食物的近似 pH 值

食物	pH值	食物	pH值	食物	pH值
醋	2.4~3.4	啤酒	4.0~5.0	卷心菜	5.2~5.4
李、梅	2.8~3.0	番茄	4.0~4.4	白薯	5.3~5.6
苹果	2.9~3.3	香蕉	4.5~4.7	面粉、小麦	5.5~6.0
草莓	3.0~3.5	辣椒	4.6~5.2	马铃薯	5.6~6.0
柑橘	3.0~4.0	南瓜	4.8~5.2	豌豆	5.8~6.4
桃	3.4~3.6	甜菜	4.9~5.3	谷物	6.0~6.5
杏	3.6~4.0	胡萝卜	4.9~5.3	牡蛎	6.1~6.6
梨	3.6~4.0	萝卜	5.2~5.6	牛奶	6.3~6.6
葡萄	3.5~4.5	菠菜	5.1~5.6	饮用水	6.5~8.0

溶液的酸碱性或溶液的 pH 值可以通过酸碱指示剂（紫色石蕊试液、酚酞试液、甲基橙等）、pH 试纸或 pH 计等测定。除此之外，我们还可以通过计算的方式确定溶液的 pH 值。

资料链接

pH 试纸和 pH 计

pH 试纸是将试纸用多种酸碱指示剂的混合液浸透，经晾干后制成的。它在不同 pH 值的溶液中能快速显示不同的颜色，因此可用来粗略地测定溶液的 pH 值。pH 试纸有广范 pH 试纸和精密 pH 试纸两种（图 23-19）。广范 pH 试纸的测量范围为 1 ～ 14，但测量精密度较差；精密 pH 试纸的测量范围较窄，但测量精密度比广范 pH 试纸高。

pH 计（又叫酸度计）是一种用来精确测定溶液 pH 值的仪器。pH 计的精确度较高，测量时可以从仪器上直接读出溶液的 pH 值。pH 计的结构较复杂，不同的 pH 计，操作方法也有较大差别。因此，在使用 pH 计之前应仔细阅读说明书，熟悉操作方法，严格按要求操作。

图 23-19　pH 试纸

图 23-20　pH 计

问题解决

经检验，某地的酸雨中除 H^+ 和 OH^- 外，还含有 Na^+、Cl^-、NH_4^+、SO_4^{2-} 等离子，其中：$[Na^+] = 7.0\times10^{-6}\ mol\ L^{-1}$，$[Cl^-] = 3.5\times10^{-5}\ mol\ L^{-1}$，$[NH_4^+] = 2.3\times10^{-5}\ mol\ L^{-1}$，$[SO_4^{2-}] = 2.5\times10^{-6}\ mol\ L^{-1}$，则该地酸雨的 pH 值是多少？

例 3 已知在 25℃时，1 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离度约为 0.4%，求其 pH 值。

解：$NH_3 \cdot H_2O$ 的电离方程式：

	$NH_3 \cdot H_2O(aq)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$ +	$OH^-(aq)$
起始浓度 / mol L^{-1}	1	0	0
转化浓度 / mol L^{-1}	$1\times0.4\% = 4\times10^{-3}$	4×10^{-3}	4×10^{-3}
平衡浓度 / mol L^{-1}	$1-4\times10^{-3}$	4×10^{-3}	4×10^{-3}

根据信息，得出 $[OH^-] = 1\ mol\ L^{-1} \times 0.4\% = 4\times10^{-3}\ mol\ L^{-1}$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1\times10^{-14}}{4\times10^{-3}} = 2.5\times10^{-12}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2.5\times10^{-12}) = 11.6$$

答：1 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 的 pH 值为 11.6。

例 4 pH = 3 和 pH = 5 的盐酸等体积混合，求混合溶液的 pH 值（混合后溶液体积的变化忽略不计）。

解：$[H^+] = \dfrac{10^{-3}V + 10^{-5}V}{2V} = 5.05\times10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(5.05\times10^{-4}) = 3.3$$

答：混合溶液的 pH 值为 3.3。

例 5 99 mL 0.5 mol L^{-1} 的硫酸与 101 mL 1 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液混合后，求溶液的 pH 值（混合后溶液体积的变化忽略不计）。

解：$n_{H^+} = 0.5\ mol\ L^{-1} \times 2 \times 0.099\ L = 0.099\ mol$

$n_{OH^-} = 1\ mol\ L^{-1} \times 0.101\ L = 0.101\ mol$

将两种溶液混合后：

$$[OH^-] = \frac{(0.101-0.099)\ mol}{(0.099+0.101)\ L} = 0.01\ mol\ L^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1\times10^{-14}}{0.01} = 1\times10^{-12}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(1\times10^{-12}) = 12$$

答：溶液的 pH 值为 12。

思考题 23d

1. 25℃时，将 pH＝1 的 HCl 溶液与 pH＝12 的 NaOH 溶液等体积混合，求混合后溶液的 pH 值（混合后溶液体积的变化忽略不计）。
2. 25℃时，将 pH＝2 的 HCl 溶液与 pH＝13 的 NaOH 溶液等体积混合，求混合后溶液的 pH 值（混合后溶液体积的变化忽略不计）。

23.4 酸碱中和滴定

感知生活

“橘生淮南则为橘，生于淮北则为枳”，是指淮河以南的橘子树，移植到淮河以北就变为枳树了。比喻环境变了，事物的性质也变了。农作物在适宜的环境中才能茁壮成长，不同农作物对土壤酸碱性的要求不同，有不同的最适宜生长的 pH 值范围（见表 23-13）。

表23-13　一些农作物最适宜生长的 pH 值范围

农作物	pH值范围	农作物	pH值范围
水稻	6～7	生菜	6～7
小麦	6.3～7.5	薄荷	7～8
玉米	6～7	苹果	5～6.5
大豆	6～7	香蕉	5.5～7
油菜	6～7	草莓	5～7.5
棉花	6～8	水仙花	6～6.5
马铃薯	4.8～5.5	玫瑰	6～7
洋葱	6～7	烟草	5～6

在农业生产过程中，人们常用酸碱中和反应来改良土壤；在环保领域，酸性废水（或碱性废水）也是通过投入碱性物质（或酸性物质）进行中和的方法进行处理。因此，测定和控制溶液的酸碱性，对生产、生活和科学研究等都具有重要意义。

我们研究物质时，常常需要鉴定物质是由哪些成分组成的，这在化学上叫作**定性分析**（qualitative analysis）；当知道了物质的组成成分以后，又常常需要测定物质中各组成成分的含量，这在化学上叫作**定量分析**（quantitative analysis）。在定量分析中，如果是采用量度溶液体积的方法来进行分析的就叫作**容量分析**（volumetric analysis）。具体地讲，容量分析是将一种已知准确浓度的溶液——**标准溶液**（standard solution），滴加到被测物质的溶液中去［整个过程称为**滴定**（titration）（图 23-21）］，直到反应完毕，然后根据标准溶液的浓度和体积，来计算被测物质含量的一种定量分析方法。当滴入的标准溶液与被测物质定量反应完全时，叫作**等当点**（equivalence point）。等当点常常借助指示剂的颜色变化来测定，指示剂发生颜色变化的转变点叫作**滴定终点**（end point）。滴定终点与等当点不一定恰好吻合，因而会造成分析上的误差，这种误差叫作**滴定误差**（end point error）。

容量分析简便、快速，并且具有足够的准确度，因此在工农业生产和科学研究中具有很大的实用价值。

在测定酸碱溶液浓度的酸碱中和滴定中，溶液的 pH 值变化是判断滴定终点的依据。

酸碱中和滴定（acid-base titration）是利用已知浓度的酸（或碱）去滴定一定体积的未知浓度的碱（或酸），通过测定反应完全时消耗已知浓度的酸（或碱）的体积，从而推算出未知浓度的碱（或酸）的浓度的方法。酸碱中和滴定的仪器如图 23-21 所示。

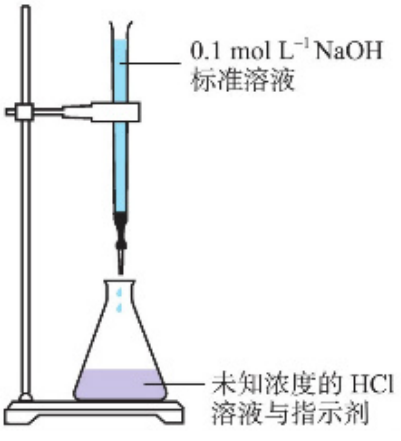


图 23-21 用 NaOH 标准溶液滴定未知浓度的 HCl 溶液

问题解决

1. 取 25.00 mL 待测的 HCl 溶液，用 0.100 0 mol L^{-1} 的 NaOH 标准溶液来滴定，恰好完全反应时，用去 NaOH 溶液 25.20 mL，则待测盐酸的浓度是多少？

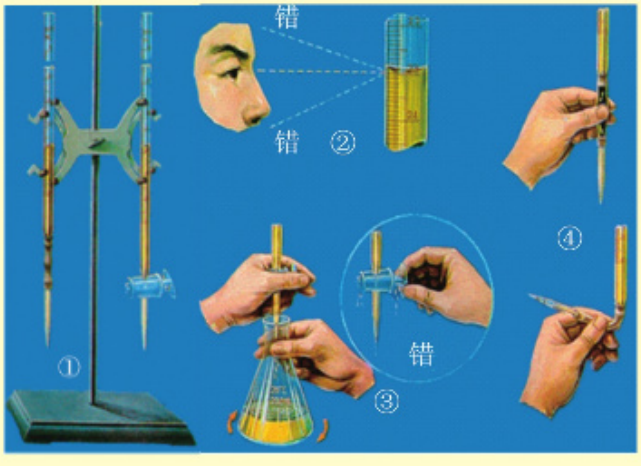
2. V_a mL 未知浓度(c_a)的某一元强酸，用已知浓度(c_b)的一元强碱标准溶液来滴定，恰好完全反应后，用去一元强碱 V_b mL。请写出 c_a、c_b、V_a、V_b 的关系式：_____。

资料链接

酸式滴定管和碱式滴定管

在酸碱中和滴定实验中，滴定管分为酸式滴定管和碱式滴定管两种。一般来说，酸式滴定管用来盛装酸性溶液或中性溶液，碱式滴定管用来盛装碱性溶液。

滴定管容量一般为 50 mL 或 25 mL。刻度的每一大格为 1 mL，每一大格又分为 10 小格，故每一小格为 0.1 mL，精确度是百分之一，即可精确到 0.01 mL。滴定管为细长的管状容器，一端具有活栓开关。一般上部的刻度示数较小，底部的示数较大。



①滴定管架上的滴定管(左边是碱式滴定管、右边是酸式滴定管)。②读数：视线与凹液面相平。③酸式滴定管的使用：右手拿住锥形瓶，朝同一方向转动；左手控制活塞，控制滴加速度。④碱式滴定管的使用：左手挤压玻璃球处的橡皮管，使液体逐滴滴加。如果管内有气泡，要先排尽气泡。

图 23-22　滴定管及其使用

在使用滴定管时，应注意以下几点：

①在使用滴定管前，应检查活塞是否漏水，在确保滴定管不漏水后方可使用。

②在加入酸、碱溶液之前，洁净的酸式滴定管和碱式滴定管应分别用所要盛装的酸、碱溶液润洗内壁 2～3 次。方法是：从滴定管上口加入 3～5 mL 所要盛装的酸或碱溶液，倾斜着旋转滴定管，使液体润湿滴定管内壁；然后，一手控制酸式滴定管的活塞或轻轻挤压碱式滴定管的玻璃球，将液体从滴定管下部放入预置的烧杯中。

③注入所要盛装的酸、碱溶液至滴定管零刻度以上 2～3 mL，用滴定管夹固定好滴定管。轻轻转动酸式滴定管的活塞或轻轻挤压碱式滴定管的玻璃球，使滴定管的尖嘴部分充满溶液、无气泡，调整管中液面至零刻度或零刻度以下，记录读数 V_0。

④滴定过程中滴加溶液的速率不能太快，一般以每秒 3～4 滴为宜。滴加溶液完毕后记录读数 V_1，则反应消耗溶液的体积为 V_1-V_0。

23.4.1 酸碱指示剂的变色原理

酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱。它们的变色原理是由于其分子和电离出来的离子的结构不同，因此分子和离子的颜色也不同。在不同 pH 值的溶液中，由于分子浓度和离子浓度的比例不同，因此显示出来的颜色也不同。例如，石蕊是一种有机弱酸，它是由地衣制得的一种蓝色色素。如果用 HIn 代表石蕊分子，HIn 在水中发生如下电离：

$$\underset{\text{红色（酸色）}}{HIn(aq)} \rightleftharpoons H^+(aq) + \underset{\text{蓝色（碱色）}}{In^-(aq)}$$

在酸性溶液中，由于 $[H^+]$ 增大，根据平衡移动原理可知，平衡将向逆反应方向移动，使 $[HIn]$ 增大，因此溶液呈现红色（酸色）。在碱性溶液中，由于 $[OH^-]$ 增大，OH^- 与 HIn 电离生成的 H^+ 结合生成更难电离的 H_2O，使石蕊的电离平衡向正反应方向移动，于是 $[In^-]$ 增大，因此溶液呈现蓝色（碱色）。如果 $[HIn]$ 和 $[In^-]$ 相等，则呈现紫色。

$$\begin{array}{c} HIn(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + In^-(aq) \\ + \\ OH^-(aq) \\ \Downarrow \\ H_2O(l) \end{array}$$

指示剂的颜色变化是在一定的 pH 值范围内的，我们把指示剂发生颜色变化的 pH 值范围叫作指示剂的变色范围。各种指示剂的变色范围是由实验测得的。表 23-14 列出了一些常用酸碱指示剂的变色范围。

表23-14　常用酸碱指示剂的变色范围

指示剂	pH值变色范围	酸色	碱色
甲基橙	3.1 $\xrightarrow{\text{橙色}}$ 4.4	红色（pH<3.1）	黄色（pH>4.4）
甲基红	4.4 $\xrightarrow{\text{橙色}}$ 6.2	红色（pH<4.4）	黄色（pH>6.2）
石蕊	5.0 $\xrightarrow{\text{紫色}}$ 8.0	红色（pH<5.0）	蓝色（pH>8.0）
酚酞	8.2 $\xrightarrow{\text{粉红色}}$ 10.0	无色（pH<8.2）	红色（pH>10.0）

23.4.2　滴定曲线

当酸溶液不断地滴加到碱溶液（或碱溶液不断地滴加到酸溶液）中时，溶液的 pH 值不断地发生变化。我们可以用一种曲线来表示这种变化，这种曲线叫作**滴定曲线**(titration curve)。在等当点附近，加入一滴酸（或碱），就可以使溶液的 pH 值发生明显的变化，这叫作突跃，并在相应的滴定曲线上就会出现一个滴定的突跃范围。根据测得的这个突跃范围，就可以确定等当点以及选择合适的指示剂来指示滴定终点。

● 强酸—强碱的滴定

活动探究 2

活动 2

（1）向酸式滴定管中注入 0.100 0 mol L^{-1} 盐酸，取 25.00 mL 盐酸至锥形瓶中，再滴加 2 滴酚酞试液，用 pH 计测定其 pH 值，并记录在表 23-15 中。

（2）向碱式滴定管中注入 0.100 0 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液。通过碱式滴定管向盐酸中滴加氢氧化钠溶液，并不断振荡。滴定过程中要测定锥形瓶内溶液的 pH 值，并记录在表 23-15 中。反应开始时测定和记录的 pH 值间隔可稍大些，反应终点附近测定和记录的 pH 值间隔要小，每加一滴溶液，测定并记录一次数据[可参考下列滴加溶液的间隔(单位：mL)：0、5.00、10.00、15.00、20.00、24.00、24.95、25.00、25.05、26.00、30.00、35.00、40.00]。

表23-15　氢氧化钠溶液滴定盐酸的实验

$V_{NaOH溶液}$/mL							
pH值							
$V_{NaOH溶液}$/mL							
pH值							

（3）根据表 23-15 的数据，以氢氧化钠溶液的体积为横坐标，pH值为纵坐标，绘制滴定曲线（图 23-23）。

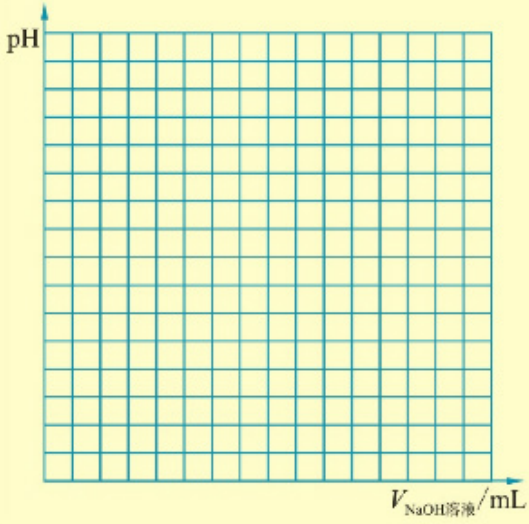


图 23-23　酸碱中和滴定曲线

问题解决

用 0.100 0 mol L^{-1} NaOH 溶液滴定 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液，计算随着 NaOH 溶液的滴入，滴定过程中溶液 pH 值的变化，填入表 23-16。

表23-16　0.100 0 mol L^{-1} NaOH 溶液滴定 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液的 pH 值变化（25℃）

$V_{NaOH溶液}$/mL	0	5.00	10.00	15.00	20.00	24.00	24.95
pH值							
$V_{NaOH溶液}$/mL	25.00	25.05	26.00	30.00	35.00	40.00	—
pH值							—

根据表 23-16 的数据，以氢氧化钠溶液的体积为横坐标，pH 值为纵坐标，绘制酸碱滴定曲线（图 23-24）。

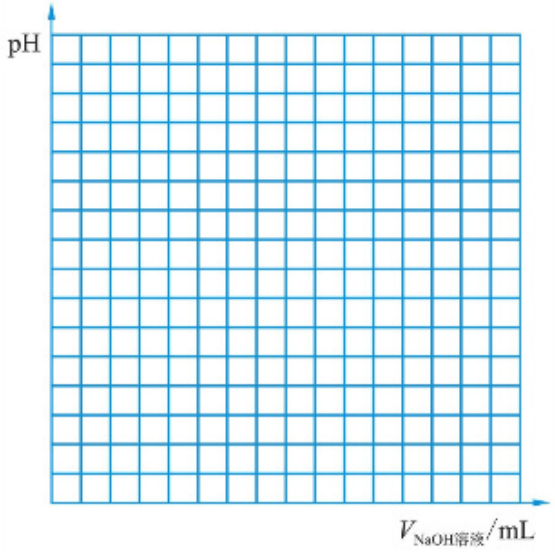


图 23-24　酸碱滴定曲线

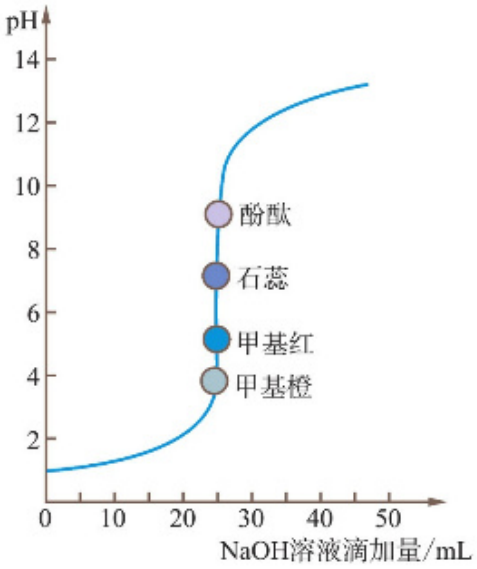


图 23-25　0.100 0 mol L^{-1} NaOH 溶液滴定 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液的滴定曲线

绝大多数酸碱中和反应无明显现象，因此在滴定过程中必须选用恰当的指示剂来指示反应的终点。对于不同的酸碱反应，我们需要根据实际情况选用指示剂，指示剂的选择可根据中和滴定曲线来确定。

理论上讲，当强酸和强碱完全反应时，溶液的 pH 值应为 7，因此滴定时应选择在 pH = 7 时刚好变色的指示剂，但从上述数据及图中不难看出，当 NaOH 溶液的体积从 24.95 mL 变为 25.05 mL 时，溶液的 pH 值从 4.00 突跃至 10.00。因此，只要选择在这一范围内变色的指示剂，就不会造成较大的误差（如图 23-25）。

活动探究 3

活动 3　测定 NaOH 溶液的物质的量浓度。

药品：0.100 0 mol L^{-1} 盐酸、未知浓度的 NaOH 溶液、蒸馏水、酚酞试液。

仪器：酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶。

步骤：

①向碱式滴定管中注入未知浓度的 NaOH 溶液，调节溶液液面，记录读数 V_1。

②取一只洁净的锥形瓶，从碱式滴定管中放出 20 mL NaOH 溶液至锥形瓶中，记录读数 V_2。

③向酸式滴定管中注入 0.100 0 mol L^{-1} 盐酸，调节溶液液面，记录读数 V_1'。

④向盛有 NaOH 溶液的锥形瓶中滴加 2 滴酚酞试液，用酸式滴定管向锥形瓶中慢慢滴加盐酸，边滴加边振荡锥形瓶，至溶液恰好褪为无色且半分钟内不变色，记录滴定管的读数 V_2'。

⑤重复以上实验，并将数据填入表 23-17。

表23-17 测定 NaOH 溶液的物质的量浓度的实验

实验序号	NaOH溶液的体积/mL			盐酸的体积/mL			NaOH溶液的浓度/mol L^{-1}	
	V_1	V_2	V_2-V_1	V_1'	V_2'	$V_2'-V_1'$	[NaOH]	平均值
1								
2								
3								

⑥求三次测定数值的平均值，计算 NaOH 溶液的物质的量浓度。当某组测定结果误差较大时，应将这一组数据舍弃。

● 强酸—弱碱的滴定

例如，HCl 溶液和 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的滴定：

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq) + H_2O(l)$$

图 23-26 的滴定曲线代表用 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液滴定 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的 pH 值变化过程。该滴定适用的指示剂有甲基红。酚酞不适合作该滴定的指示剂，其滴定终点不接近等当点。

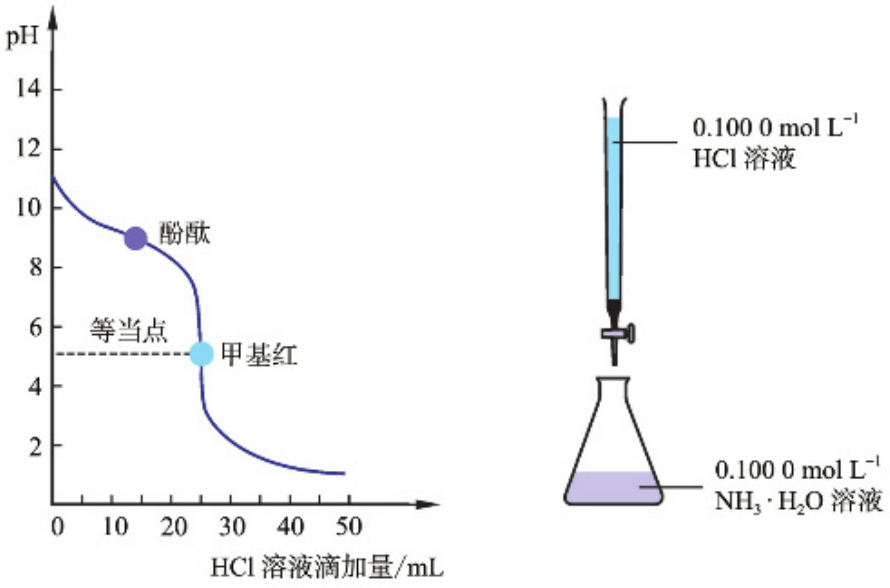


图 23-26　0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液滴定 0.100 0 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的滴定曲线

需要 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液才能中和 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液，pH 值的突跃范围为 8 ～ 4。凡在此突跃范围内变色的指示剂都可以用于这类酸碱滴定。

● 弱酸—强碱的滴定

例如，CH_3COOH 溶液和 NaOH 溶液的滴定：

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

如果用 0.100 0 mol L^{-1} NaOH 的溶液滴定 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液，则将得到图 23-27 所示的滴定曲线。该滴定适用的指示剂是酚酞。

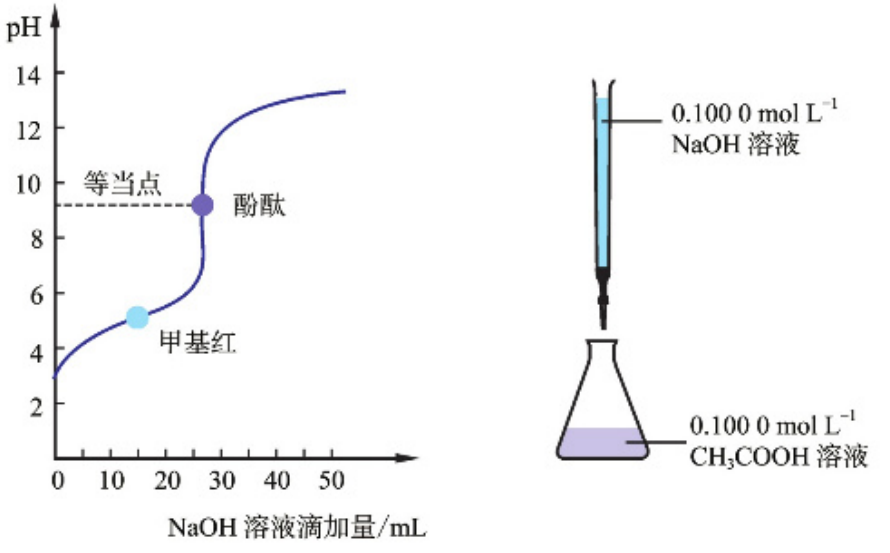


图 23-27　0.100 0 mol L^{-1} NaOH 溶液滴定 0.100 0 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液的滴定曲线

需要 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} NaOH 溶液才能中和 25.00 mL 0.100 0 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液，其 pH 值的突跃范围在 6 ～ 10。凡在该突跃范围内变色的指示剂都可用于弱酸和强碱的滴定。

对于弱酸—弱碱的滴定来说，要比较 K_a 和 K_b 的大小，若酸比碱弱，则等当点处于碱性范围内；若碱比酸弱，则等当点处于酸性范围内。弱酸和弱碱滴定的 pH 值突跃范围很小，所以这一类滴定将不易得到明显的滴定终点。

由上述几类酸碱中和滴定可以知道，酸碱滴定的等当点，其 pH 值不一定等于 7，这取决于发生中和反应的酸和碱的强弱。有关这部分内容，将在下一节“盐类的水解”中进一步介绍。

问题解决

用 0.103 2 mol L^{-1} 的盐酸滴定未知浓度的 NaOH 溶液，重复三次，实验数据如表 23-18 所示，计算所测 NaOH 溶液的物质的量浓度。

表23-18 用 0.103 2 mol L^{-1}的盐酸滴定未知浓度的NaOH溶液的实验

实验序号	0.103 2 mol L^{-1}的盐酸体积/mL	待测NaOH溶液的体积/mL
1	27.84	25.00
2	27.83	25.00
3	27.85	25.00

思考题 23e

1. 酸和碱恰好完全中和时，它们起反应的_____一定相等。

A. 质量　　B. 物质的量

C. 物质的量浓度　　D. H^+ 和 OH^-的物质的量

2. 物质的量浓度相同的一元强酸和一元强碱相互反应时，溶液_____。

A. 呈酸性　　B. 呈碱性

C. 呈中性　　D. 酸碱性无法判断

3. 现有不同地区取得的 5 种土壤样品 A、B、C、D、E，分别用蒸馏水混合搅拌后过滤，测得它们的 $[H^+]$ 依次为 6.3×10^{-5} mol L^{-1}、7.2×10^{-6} mol L^{-1}、8.5×10^{-7} mol L^{-1}、5.6×10^{-8} mol L^{-1} 和 2.1×10^{-8} mol L^{-1}。

（1）计算这 5 种土壤的 pH 值，并根据表 23-13 所提供的资料确定其适宜种植的农作物。

（2）设计一个表格，将所有这些信息汇集在其中。

（3）对于不适宜种植农作物的土壤，请提出改良建议。

23.5 盐类的水解

感知生活

热的纯碱溶液常被用来清洗器皿上的油污；碳酸氢钠被称作食用碱；明矾的水溶液可以作净水剂。你知道其中的原理吗？

图 23-28　热碱溶液

图 23-29　食用碱

图 23-30　明矾晶体

活动探究 4

活动 4

（1）把少量 CH_3COONa、Na_2CO_3、NH_4Cl、$Fe_2(SO_4)_3$、$NaCl$、Na_2SO_4 的固体分别加入 6 支盛有蒸馏水的试管中。振荡试管使之溶解，然后分别用 pH 试纸测定溶液的 pH 值，并判断溶液的酸碱性，将结果填入表 23-19。

表23-19 溶液 pH 值的测定

物质	CH_3COONa	Na_2CO_3	NH_4Cl	$Fe_2(SO_4)_3$	$NaCl$	Na_2SO_4
溶液的pH值						
水溶液的酸碱性						
盐的类型						

（2）根据形成盐的酸和碱的强弱，将表中的盐按强酸强碱盐、强酸弱碱盐、弱酸强碱盐、弱酸弱碱盐分类。

（3）由上述实验结果分析，盐溶液的酸碱性与该盐的类型之间有什么关系？

_____

_____

_____

（4）试从平衡的角度分析盐溶液酸碱性的原因。

_____

_____

_____

实验结果表明，CH_3COONa、Na_2CO_3 的水溶液呈碱性，NH_4Cl、$Fe_2(SO_4)_3$ 的水溶液呈酸性，$NaCl$、Na_2SO_4 的水溶液呈中性。不同类型的盐，其水溶液的酸碱性不一定相同。盐的水溶液的酸碱性与盐的类型有关，通常强酸强碱盐，如 $NaCl$、Na_2SO_4、KNO_3 等，其水溶液呈中性；强酸弱碱盐，如 NH_4Cl、$Fe_2(SO_4)_3$、$Cu(NO_3)_2$ 等，其水溶液呈酸性；弱酸强碱盐，如 Na_2CO_3、CH_3COONa、$NaHCO_3$ 等，其水溶液呈碱性。

溶液的酸碱性取决于溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的相对大小。不同类型的盐，其水溶液的酸碱性不同，说明其水溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 存在差异，那么是什么原因引起盐溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的差异？

23.5.1 强碱弱酸盐的水解

交流分享

思考：CH_3COONa 溶液中含有哪些微粒，存在哪些平衡？结合水溶液酸碱性的本质，试分析 CH_3COONa 溶液呈碱性的原因。

_____

_____

水是一种很弱的电解质，水中存在电离平衡：$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$，$H^+$ 和 OH^- 的浓度相等，并处于动态平衡。

CH_3COONa 是强碱 $NaOH$ 与弱酸 CH_3COOH 中和所生成的盐，它是强电解质，它的水溶液中存在着下面几种电离：

$$H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H^+(aq)$$

$$+$$

$$CH_3COONa(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$\Downarrow$$

$$CH_3COOH(aq)$$

由于 CH_3COO^- 与水电离产生的 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH，消耗了溶液中的 H^+，从而破坏了水的电离平衡。随着溶液中 $[H^+]$ 的减小，水的电离平衡向右移动，于是 $[OH^-]$ 随之增大，直到建立新的平衡。结果，溶液中 $[OH^-] > [H^+]$，从而使溶液呈碱性，

上述反应可以表示如下：

$$CH_3COONa(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + NaOH(aq)$$

$$或\ CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

这种**在水溶液中，盐电离产生的阴离子或阳离子结合了水电离产生的 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质的反应，称为盐类的水解**（hydrolysis of salts）。

从物质转化来看，水解反应是盐和水反应生成酸和碱的过程，是中和反应的逆过程。

$$酸 + 碱 \rightleftharpoons 盐 + 水$$

Na_2CO_3 的水解情况与 CH_3COONa 类似，但由于 H_2CO_3 是二元酸，所以 Na_2CO_3 的水解反应复杂一些，是分两步进行的。

第一步是 Na_2CO_3 在水溶液中电离出来的 CO_3^{2-} 发生水解。

$$\begin{array}{ccccc} & & H_2O(l) & \rightleftharpoons & OH^-(aq) + H^+(aq) \\ & & & & + \\ Na_2CO_3(aq) & \longrightarrow & 2Na^+(aq) & + & CO_3^{2-}(aq) \\ & & & & \Updownarrow \\ & & & & HCO_3^-(aq) \end{array}$$

离子方程式是：$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$。

第二步是生成的 HCO_3^- 进一步发生水解。

离子方程式是：$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$。

由此可见，Na_2CO_3 电离出的 CO_3^{2-} 与 H_2O 电离出的 H^+ 结合生成 HCO_3^-，HCO_3^- 又与 H^+ 结合生成 H_2CO_3，促使水继续电离，使溶液中的 $[OH^-]$ 增大，所以溶液呈碱性。但 Na_2CO_3 第二步水解的程度很小，平衡时溶液中 H_2CO_3 的浓度很小，不会放出 CO_2 气体。其它的强碱弱酸盐，如 K_2CO_3、Na_2S、Na_3PO_4 等的水解也属于这种类型。

23.5.2　强酸弱碱盐的水解

NH_4Cl 是强酸弱碱盐，它是强电解质，在水溶液中的水解过程如下：

$$\begin{array}{ccccc} & & H_2O(l) & \rightleftharpoons & H^+(aq) + OH^-(aq) \\ & & & & + \\ NH_4Cl(aq) & \longrightarrow & Cl^-(aq) & + & NH_4^+(aq) \\ & & & & \Updownarrow \\ & & & & NH_3 \cdot H_2O \end{array}$$

由于 NH_4^+ 与水电离产生的 OH^- 结合生成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$，从而破坏了水的电离平衡。随着溶液中 $[OH^-]$ 的减小，水的电离平衡向右移动，于是 $[H^+]$ 随之增大，直至建立新的平衡，结果使溶液中 $[H^+] > [OH^-]$。其它的强酸弱碱盐，如 $Cu(NO_3)_2$、$Al_2(SO_4)_3$、$(NH_4)_2SO_4$ 等的水解也属于这种类型。

23.5.3 弱酸弱碱盐的水解

由弱酸和弱碱所生成的盐在水溶液中也会发生水解。例如，CH_3COONH_4 是由弱酸（CH_3COOH）和弱碱（$NH_3 \cdot H_2O$）所生成的盐：

$$CH_3COOH(aq) + NH_3 \cdot H_2O(aq) \longrightarrow CH_3COONH_4(aq) + H_2O(l)$$

它在水中的水解过程可表示如下：

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COONH_4(aq) & \longrightarrow & CH_3COO^-(aq) & + & NH_4^+(aq) \\ & & + & & + \\ H_2O(l) & \rightleftharpoons & H^+(aq) & + & OH^-(aq) \\ & & \Updownarrow & & \Updownarrow \\ & & CH_3COOH(aq) & & NH_3 \cdot H_2O(aq) \end{array}$$

上述反应可用离子方程式表示如下：

$$CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + NH_3 \cdot H_2O(aq)$$

可以很清楚地看到，由于这种盐的弱酸根离子和弱碱根离子能分别与水中的 H^+ 和 OH^- 结合生成弱电解质 CH_3COOH 和 $NH_3 \cdot H_2O$，破坏了水的电离平衡，从而使水的电离平衡向右移动。至于这类盐的水解使溶液显酸性、碱性还是中性，要取决于所生成的弱酸和弱碱的电离常数的相对大小。如果弱酸的 K_a 大，那么溶液显酸性；如果弱碱的 K_b 大，那么溶液显碱性；如果两者的电离常数相等，即 $K_a = K_b$，那么溶液呈中性。

上述这三类盐能够发生水解，其实质是由于这些类型的盐在溶液中电离出来的离子能跟水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合形成弱电解质，使溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的相对大小发生改变，从而使溶液显示出不同的酸碱性。

强酸和强碱生成的盐如 NaCl 等，由于它们电离生成的阴、阳离子都不与溶液中的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质，所以水中的 H^+ 浓度和 OH^- 浓度保持不变，没有破坏水的电离平衡，因此这种由强酸与强碱中和生成的盐不发生水解。

问题解决

1. 判断 $CuSO_4$ 溶液和 NaF 溶液的酸碱性，说明判断依据，并写出这两种盐发生水解反应的化学方程式和离子方程式。

2. 分析 $NaHCO_3$ 溶液中存在哪些平衡，并解释 $NaHCO_3$ 溶液显碱性的原因。

3. 请完成下表。

盐的种类	例子	发生水解的离子	溶液的pH值
由强酸和强碱生成的盐	NaCl、KI、KNO_3、Na_2SO_4、$BaCl_2$ 等		
由强酸和弱碱生成的盐	NH_4Cl、NH_4NO_3、$Cu(NO_3)_2$、$CuSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$ 等		
由弱酸和强碱生成的盐	CH_3COONa、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、KNO_2、Na_2S、Na_3PO_4 等		
由弱酸和弱碱生成的盐	CH_3COONH_4、NH_4CN、NH_4NO_2 等		

23.5.4　影响盐类水解的因素

我们已经知道，化学平衡会受浓度、温度等因素影响。盐类水解平衡会受哪些因素影响呢？这些因素又是如何影响水解平衡的呢？

活动探究 5

活动 5　设计实验探究浓度、温度、溶液酸碱性对 $Fe_2(SO_4)_3$ 水解的影响，记录实验现象，分析归纳浓度、温度、溶液酸碱性对盐类水解的影响。

实验步骤：

①在小烧杯中加入 20 mL 0.1 mol L^{-1} 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液，用 pH 计测量该溶液的 pH 值。

②另取小烧杯，加入 20 mL 的 0.01 mol L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液，用 pH 计测量该溶液的 pH 值。

③在 A、B、C 三支试管中加入等体积的 0.1 mol L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液。将 A 试管用酒精灯加热至沸腾，向 B 试管中加入 3 滴 6 mol L^{-1} 的硫酸，观察比较 A、B、C 三支试管中溶液的颜色。

表23-20　$Fe_2(SO_4)_3$的水解实验

实验步骤	实验现象	结论与解释
①		
②		
③		

活动 6　已知 HClO、CH_3COOH、HNO_2 都是弱酸，其电离常数 K_a 分别为 2.95×10^{-8}、1.76×10^{-5}、4.60×10^{-4}。用 pH 计分别测量 0.1 mol L^{-1} 的 NaClO 溶液、CH_3COONa 溶液和 $NaNO_2$ 溶液的 pH 值。比较相同浓度的这三种盐溶液的 pH 值及水解程度，思考盐类水解的规律。

盐溶液的浓度、温度和溶液的酸碱性都会影响盐类的水解平衡。盐溶液的浓度越小，水解程度越大；酸性溶液能抑制强酸弱碱盐的水解，碱性溶液能抑制强碱弱酸盐的水解；水解反应是中和反应的逆反应，水解是一个吸热过程，升高温度能促进盐类的水解。

盐的种类不同，其水解程度也不一定相同。弱酸盐水解生成的弱酸越难电离，则弱酸盐越容易水解，水解程度就越大。同理，弱碱盐水解生成的弱碱越难电离，则弱碱盐越容易水解，水解程度就越大。

问题解决

请思考下列问题，并把你的观点与同学交流分享。

（1）比较相同物质的量浓度的碳酸钠和碳酸氢钠溶液的碱性强弱，并说明理由。

（2）为了加快固体溶解速率，常用热水配制硫酸铜（Ⅱ）溶液，但会产生浑浊，这是为什么？怎样才能用热水配制出澄清的硫酸铜（Ⅱ）溶液？

（3）为什么纯碱溶液可以去油污？为增强其去污能力，可以采取哪些措施？

23.5.5　盐类水解的应用

人们在日常生活和生产实践中常常用到盐的水解反应。例如，人们常用硫酸铝钾或硫酸铝作净水剂，利用的就是 Al^{3+} 的水解反应，生成的 $Al(OH)_3$ 胶体可以吸附水中的悬浮物，加速悬浮物的沉降，从而起到净水作用。又如，利用加热促进水解的原理，常使用热纯碱溶液来清洗厨房的油污。再如，制备物质和配制溶液时也常常需要考虑盐的水解反应。实验室配制 $FeCl_3$ 溶液时，Fe^{3+} 容易水解致使溶液浑浊，向其中滴加几滴盐酸，就可以抑制 Fe^{3+} 的水解，得到澄清的 $FeCl_3$ 溶液。

资料链接

泡沫灭火器的原理

根据二氧化碳既不能燃烧，也不能支持燃烧的性质，人们研制了各种各样的二氧化碳灭火器，有泡沫灭火器、干粉灭火器及液体二氧化碳灭火器。

化学泡沫灭火器的灭火原理如下：

$$Al_2(SO_4)_3(aq) + 6NaHCO_3(aq) \longrightarrow 3Na_2SO_4(aq) + 2Al(OH)_3(s) + 6CO_2(g)$$

化学泡沫灭火器（如图 23-31）内有两个容器，分别盛放两种液体，它们是 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液和 $NaHCO_3$ 溶液，分别放置在内筒和外筒，内筒为 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，外筒为 $NaHCO_3$ 溶液，两种溶液互不接触，当需要用到泡沫灭火器时，把灭火器倒立，使两种溶液混合在一起，就会产生大量的二氧化碳气体。

除了两种反应物外，灭火器中还加入了一些发泡剂。发泡剂能使泡沫灭火器在打开开关时喷射出大量二氧化碳以及泡沫，黏附在燃烧物品上，使燃着的物质与空气隔离，并降低温度，达到灭火的目的。

图 23-31　泡沫灭火器

思考题 23f

1. 在农业生产中，施加肥料促进庄稼的生长十分必要，常见的肥料有氮肥、磷肥、钾肥等。但并不是所有的肥料都能任意混合使用。例如，铵态氮肥就不能和草木灰（主要成分是碳酸钾）混合使用，请运用盐类水解的原理分析其中的原因。
2. 盐碱地（含较多的 NaCl、Na_2CO_3）不利于作物生长，施加适量的石膏可以降低土壤的碱性。试用化学方程式表示盐碱地呈碱性的原因：_____，以及用石膏降低其碱性的反应原理：_____。

23.6　缓冲溶液

感知生活

人体血液的正常 pH 值为 7.35 ～ 7.45，这一 pH 值范围最适合细胞代谢及整个机体的生存。但是人体在进行新陈代谢过程中会产生酸、碱，这些酸、碱进入血液后，为什么不会显著地改变血液的 pH 值呢？

_____

活动探究 6

活动 7 不同的溶液，加入酸或碱后，pH 值的变化是否一样？结合下列实验，记录实验结果，分析讨论原因。

实验 1：测定蒸馏水的 pH 值，在 1 L 蒸馏水中加入 2 滴 1.0 mol L^{-1} 的盐酸，测定溶液的 pH 值；另取 1 L 蒸馏水，加入 2 滴 1.0 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液，测定溶液的 pH 值。

实验 2：取 0.1 mol 的醋酸钠和 0.1 mol 的醋酸溶于水配成 1 L 溶液，取该溶液 100 mL，测定 pH 值，在该溶液中加入 2 滴 1.0 mol L^{-1} 的盐酸，再测定溶液的 pH 值；另取上述溶液 100 mL，加入 2 滴 1.0 mol L^{-1} 的氢氧化钠溶液，测定溶液的 pH 值。

表23-21 实验记录表

蒸馏水			醋酸钠和醋酸的混合溶液		
加酸前 pH 值	加酸后 pH 值	pH 变化值	加酸前 pH 值	加酸后 pH 值	pH 变化值
加碱前 pH 值	加碱后 pH 值	pH 变化值	加碱前 pH 值	加碱后 pH 值	pH 变化值

一般的水溶液，当加入少量的酸、碱或加水稀释时，溶液的 pH 值会发生显著的变化。但是，用醋酸（CH_3COOH）和醋酸钠（CH_3COONa）配成的混合溶液，其溶液的 pH 值不会因加入少量酸、碱或稀释而发生显著的改变。这种能**抵消外加少量酸、碱或稀释的影响，而其 pH 值不发生显著变化的作用叫作缓冲作用**（buffer action），具有缓冲作用的溶液叫作**缓冲溶液**（buffer solution）。

23.6.1 缓冲溶液的组成

缓冲溶液之所以具有缓冲作用，是因为这种溶液中有足够多的抗酸成分和抗碱成分，能抵消外来的酸和碱的影响。

例如，醋酸（CH_3COOH）和醋酸钠（CH_3COONa）的混合溶液中存在足够多的 CH_3COO^-与 CH_3COOH。当向这种溶液中加入少量强酸时，强酸电离产生的 H^+基本上被 CH_3COO^-消耗，所以溶液的 pH 值几乎不变；当加入少量强碱时，OH^-虽然中和 H^+，但溶液中的 CH_3COOH 分子会电离补充 H^+，所以 pH 值的变化很小。

根据抗酸成分和抗碱成分的不同，缓冲溶液可分为三类：

①由弱酸和该弱酸与强碱反应生成的盐所组成的缓冲溶液。例如，CH_3COOH 和 CH_3COONa 所组成的缓冲溶液：

$$CH_3COOH——CH_3COONa$$

（抗碱成分）（抗酸成分）

②由弱碱和该弱碱与强酸反应生成的盐所组成的缓冲溶液。例如，$NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 组成的缓冲溶液：

$$NH_3 \cdot H_2O——NH_4Cl$$

（抗酸成分）（抗碱成分）

③多元酸的酸式盐和其对应的次级盐组成的缓冲溶液。例如，NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 组成的缓冲溶液。

在缓冲溶液中加入少量的强酸或强碱，其溶液的 pH 值变化不大，但若加入较多的强酸或强碱时，缓冲溶液就失去了它的缓冲作用。这说明缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。

问题解决

试解释 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 及 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 两种缓冲溶液的缓冲作用原理。

23.6.2 缓冲溶液的重要意义

缓冲溶液的应用很广，也非常常见。例如，无论是酸性土壤还是碱性土壤，一般均含有碳酸和碳酸盐、土壤腐殖酸及其盐类等组成的缓冲体系，所以土壤溶液是很好的缓冲溶液，具有比较稳定的 pH 值，有利于微生物的正常生理活动和农作物的生长发育。人体的代谢过程也要保持酸碱平衡，如人体的血液中因为有多种缓冲体系共存，因此能够自动控制 pH 值在 7.35 ～ 7.45 。只有在这个 pH 值范围内，人体才能保持正常的生理活动。如果 pH 值降到 7.0 以下或升至 7.8 以上，人就会感到不适，甚至死亡。

资料链接

人体血液的缓冲体系

人体血液的正常 pH 值能维持在 7.35～7.45 之间，这是因为人体的血液也是缓冲溶液。人体血液中存在着许多种缓冲体系，主要有 $H_2CO_3-NaHCO_3$、$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$、血浆蛋白—血浆蛋白盐、血红蛋白—血红蛋白盐等。在人体血液中，$H_2CO_3-NaHCO_3$ 是一种重要的缓冲体系。

CO_2 溶于水可以生成 H_2CO_3：

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

当血液中的 OH^- 浓度增大时，H_2CO_3 就会与之反应使 OH^- 浓度减小，阻止 pH 值升高；当 H^+ 浓度增大时，HCO_3^- 就会与 H^+ 反应，阻止 pH 值降低。

OH^- 浓度增大时：

$$H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

H^+ 浓度增大时：

$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

血液中的 CO_2 与 HCO_3^- 的浓度由呼吸作用来控制。如果血液中的 H^+ 浓度增大，就会结合 HCO_3^- 生成大量 H_2CO_3，使 H^+ 浓度降低。血液中过多的 H_2CO_3 分解转化为 CO_2，就可以通过肺的呼吸作用排出体外，打哈欠就是人体除去多余的 CO_2 的方法。

深呼吸能增加血液中的氧气含量，从而使 CO_2 的含量降低。当一个人紧张或者害怕时，会不自觉地快速深呼吸。在这种情况下，肺部呼吸作用加快，会排出更多的 CO_2。血液中的 CO_2 浓度下降，可使其中的 H_2CO_3 浓度减小，从而使血液的 pH 值上升。如果不采取措施调整呼吸，就可能会出现呼吸性碱中毒，严重时会影响生命安全。

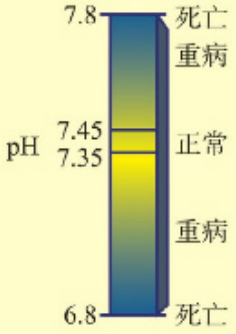


图 23-32　人体血液的 pH 值

对于过度呼吸的人，需要平静下来，调整呼吸，以尽快恢复正常呼吸。也可用一个纸袋罩住鼻子和嘴巴，使吸入的空气中的 CO_2 浓度上升，这样就会有更多的 CO_2 进入血液，血液的 pH 值就会恢复正常。

思考题 23g

通过本节内容的学习，请你列举一个生活中的缓冲现象，并说说缓冲溶液在生活中的重要意义。

本章知识梳理

- 酸碱盐
  - 酸碱的基本理论
    - 电离理论
    - 质子理论
    - 电子理论
  - 弱电解质的电离
    - 弱电解质的电离平衡
    - 影响电离平衡的因素
      - 浓度
      - 温度
    - 电离度
    - 电离常数
  - 氢离子浓度和 pH 值
    - 水的电离
      - 水的电离平衡
      - 水的离子积 K_w
    - 溶液的酸碱性
      - $[H^+]$和$[OH^-]$的相对大小与溶液酸碱性的关系
      - 溶液的 pH 值
        - $pH=-\log[H^+]$
      - pH 值的测定
        - pH 试纸
        - pH计
  - 酸碱滴定
    - 酸碱滴定原理和方法
    - 滴定曲线
    - 酸碱指示剂
  - 盐类的水解
    - 盐类水解的本质
    - 影响盐类水解的因素
      - 盐的性质
      - 浓度
      - 温度
      - 溶液的酸碱性
    - 盐类水解的应用
  - 缓冲溶液
    - 缓冲溶液的组成
    - 缓冲溶液的应用

本章重要概念

1. 酸碱电离理论：凡是在水溶液中电离时产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物叫作酸；在水溶液中电离时产生的阴离子全部是 OH^- 的化合物叫作碱。
2. 酸碱质子理论：氢离子（H^+）是一个带正电荷的质子。在化学反应里，凡能给出质子（H^+）的物质都是酸；凡能接受质子的物质都是碱。
3. 酸碱电子理论：凡是可以接受电子对的物质叫作酸；凡是可以给出电子对的物质叫作碱。
4. 强电解质：在水溶液中能完全电离的电解质。强酸、强碱和绝大多数盐类都属于强电解质。
5. 弱电解质：在水溶液中只能部分电离的电解质。如弱酸、弱碱属于弱电解质。
6. 电离平衡：在一定温度下，当弱电解质在水溶液中电离达到最大程度时，弱电解质分子电离成离子的速率与离子结合成弱电解质分子的速率相等，溶液中各分子和离子的浓度都不再发生变化。
7. 电离度：当弱电解质在溶液中达到电离平衡时，溶液中已经电离的弱电解质分子数占弱电解质原来总分子数的百分比。
8. 电离常数：在一定温度下，弱电解质在水中达到电离平衡时，溶液中各种离子浓度的乘积，跟未电离的弱电解质分子的浓度的比值。
9. 水的离子积常数：水溶液中$[H^+]$与$[OH^-]$的乘积，通常用 K_w 表示。
10. pH 值：化学上常用 H^+浓度的负对数来表示溶液的酸碱性。
11. 滴定终点：酸碱滴定过程中，指示剂发生颜色变化的转变点。
12. 酸碱指示剂：借助颜色变化来指示溶液 pH 值的物质叫作酸碱指示剂。
13. 滴定曲线：在坐标图中表示的酸碱中和滴定过程中溶液的 pH 值随标准溶液的滴加而发生变化的曲线。
14. 盐类水解：在溶液中，盐的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质的反应，叫作盐类的水解。
15. 缓冲溶液：能抵消外加少量酸、碱或稀释的影响，而其 pH 值不发生显著变化的作用叫作缓冲作用，具有缓冲作用的溶液叫作缓冲溶液。

练 习 题

一、选择题

1. 下列物质中，属于非电解质的是_____。

A. Na　　B. CH_3COOH　　C. $CaCO_3$　　D. CH_3CH_2OH

2. 下列有关酸的说法，正确的是_____。

A. 它们能与所有的金属反应产生氢气　　B. 它们的 pH 值越小，酸性越弱

C. 它们的溶液能使石蕊试液变成红色　　D. 它们的 pH 值都大于 7

3. 如果在浓度为 2 mol L^{-1}的 A_2X_3 溶液中，只有 50%的 A_2X_3 电离，则该盐溶液中 X^{2-} 的浓度是_____。

A. 1 mol L^{-1}　　B. 2 mol L^{-1}

C. 3 mol L^{-1}　　D. 6 mol L^{-1}

4. 0.1 mol L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液的 pH 值比 0.1 mol L^{-1} 的 HCl 溶液的 pH 值大，这是因为 CH_3COOH_____。

A. 较难溶于水　　B. 相对分子质量较大

C. 分子中含有的氢原子较多　　D. 电离度较小

5. 将 10 mL 0.1 mol L^{-1} 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液与 12 mL 0.1 mol L^{-1} 的 HCl 溶液混合后，溶液中各种离子的物质的量浓度由大到小的顺序是_____。

A. $[Cl^-]>[NH_4^+]>[OH^-]>[H^+]$

B. $[Cl^-]>[NH_4^+]>[H^+]>[OH^-]$

C. $[H^+]>[OH^-]>[Cl^-]>[NH_4^+]$

D. $[H^+]>[Cl^-]>[NH_4^+]>[OH^-]$

6. 48 mL 0.1 mol L^{-1} 的 HNO_3 溶液中加入 12 mL 0.4 mol L^{-1} 的 KOH 溶液时，所得的溶液呈_____。

A. 弱酸性　　B. 强酸性　　C. 强碱性　　D. 中性

7. 下列物质的稀溶液，加热时其 pH 值增大的是_____。

A. Na_2CO_3　　B. NaOH　　C. Na_2SO_4　　D. $Al_2(SO_4)_3$

8. 90℃时水的离子积$K_w=3.8\times10^{-13}$，该温度下纯水的 pH 值_____。

A. 小于 7　　B. 大于 7　　C. 等于 7　　D. 无法确定

9. 物质的量浓度相同、体积也相同的一元酸和一元碱发生中和反应时，溶液_____。

A. 呈酸性　　B. 呈碱性

C. 呈中性　　D. 酸碱性无法判断

10. 将 90 mL HCl 溶液加入 110 mL NaOH 溶液中，所得溶液的 pH 值为12。如果混合前 HCl 溶液和 NaOH 溶液的物质的量浓度相同，它们的浓度是_____。

A. 0.05 mol L^{-1}　　B. 0.5 mol L^{-1}

C. 0.1 mol L^{-1}　　D. 1 mol L^{-1}

11. 物质的量浓度均为 1 mol L^{-1} 的①H_2SO_4、②$NaHCO_3$、③NH_4Cl、④NaCl、⑤HCl、⑥NaOH溶液，按 pH 值依次升高的顺序排列，正确的是_____。

A. ⑤①④③②⑥　　B. ①⑤③④②⑥

C. ⑥②③④①⑤　　D. ⑥②④③⑤①

12. 下列说法正确的是_____。

A. 在 Na_3PO_4 溶液中，$[Na^+]=3[PO_4^{3-}]$

B. pH=3 的稀 HCl 溶液中，$[H^+]$ 是 pH=1 的稀 HCl 溶液中 $[H^+]$ 的 3 倍

C. 0.1 mol L^{-1} KOH 溶液和 0.1 mol L^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的 $[OH^-]$ 相等

D. 在 25℃时，不管是酸性、碱性还是中性溶液，其 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的乘积都等于 1×10^{-14}

13. 下列物质在水中能形成缓冲溶液的是_____。

A. $(NH_4)_2SO_4$ 和 H_2SO_4　　B. CH_3COOH 和 HCl

C. CH_3COOH 和 CH_3COONa　　D. NaCl 和 HCl

二、作答题

1. 如果用浓醋酸溶液来做导电性实验，显示导电能力强弱的灯光很暗；如果改用浓氨水来做导电性实验，灯光也很暗；但如果将上述两种溶液混合起来做实验，灯光却十分明亮。这是为什么？

2. 在温度不变的条件下，向 0.1 mol L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液中分别加入等体积的水、等体积的 0.1 mol L^{-1} HCl 溶液以及少量固体无水 CH_3COONa，试分析它们对 CH_3COOH 的电离度、电离常数、溶液中 $[H^+]$ 的影响，并填入下表（填“增大”、“减小”或“不变”）。

加入的物质	等体积的水	等体积 0.1 mol L^{-1} HCl 溶液	少量固体无水 CH_3COONa
CH_3COOH 的电离度			
CH_3COOH 的 K_a			
溶液中的 $[H^+]$			

3. 25℃时，氢氰酸（HCN）的 $K_a=4.93\times10^{-10}$，计算 0.01 mol L^{-1} 氢氰酸的电离度。

4. 在某温度下，0.1 mol L^{-1} CH_3COOH 溶液的电离度是1.32%，求该温度下：

（1）CH_3COOH 的 K_a。

（2）该 CH_3COOH 溶液中的 $[H^+]$。

5. 在实验室里，用酸碱滴定的方法测定某 NaOH 溶液的浓度，实验数据如下表所示。试确定该 NaOH 溶液的物质的量浓度。

实验序号	待测 NaOH 溶液的体积/mL	滴入的 0.100 0 mol L^{-1} HCl 溶液的体积/mL
1	20.00	21.76
2	20.00	21.84
3	20.00	21.80

6. 通过酸碱滴定实验测得，22.70 mL 未知浓度的 H_2SO_4 溶液，恰好与 23.80 mL 0.42 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液完全中和，计算 H_2SO_4 溶液的物质的量浓度。

7. 怎样用最简单的方法区别 NaCl 溶液、NH_4Cl 溶液和 Na_2CO_3 溶液？

8. 如果要使 $FeCl_3$ 的水解进行得较为完全，可以采取哪些措施？

9. 写出下列几种盐发生水解反应的离子方程式，并说明其溶液的酸碱性。

（1）NH_4NO_3　（2）CH_3COOK　（3）$FeSO_4$　（4）NH_4CN

10. 有的泡沫灭火器里盛有 $Al_2(SO)_4$ 和 $NaHCO_3$ 溶液，为什么把它们混合后可以用来灭火？发生了哪些反应？

11. NaCl 溶液和 CH_3COONH_4 溶液都呈中性，但它们呈中性的原因却有着本质的区别，试加以说明。

12. 强电解质在水溶液中能完全电离，弱电解质在水溶液中不能完全电离。HCl 是强电解质，CH_3COOH 是弱电解质，请你设计实验，证明 CH_3COOH 在水溶液中不能完全电离。

第24章

电化学

学习目标

1. 尝试通过化学能与电能转化的探究活动，了解原电池的构造特点及工作原理，能正确判断电极的正负极。
2. 联系氧化还原反应了解氧化还原电对的组成，了解电极电势的概念，以及影响电极电势的因素。
3. 了解标准氢电极及电极电势的测定方法。
4. 理解电极电势的某些应用：①判断氧化剂和还原剂的相对强弱；②判断氧化还原反应进行的方向。
5. 了解生活中常见化学电源的种类及其工作原理，认识化学能转化为电能的实际意义。
6. 了解电解池的构造及工作原理，知道常见阳离子和阴离子的电化学顺序。
7. 理解电解原理的应用：①氯碱工业的原理及应用；②电解精炼铜的反应及其原理；③电镀的反应原理。
8. 知道铅蓄电池的构造及原理。
9. 掌握电解定律，并能够用电解定律进行有关计算。

在生产、生活中，化学能与电能的转化是能量转化的重要形式之一，如用来供电的各种电池，用于工业制备物质的电解、电镀等。化学能与电能的相互转化必须通过一定的装置才能实现。研究化学能与电能相互转化的装置、过程和效率的科学，叫作**电化学**(electrochemistry)。

24.1 原电池

电池在我们日常生活中随处可见，如交通运输工具需要配备电池，人造卫星、宇宙飞船必须携带电池，我们日常使用的电子产品如手机、计算器、电子手表等都需要电池。因此，认识和研究化学能与电能相互转化的原理和遵循的规律具有重要的意义。

24.1.1 原电池的工作原理

图 24-1 各种电池

活动探究 1

完成下列实验，将观察到的实验现象和得到的结论填写在表 24-1 中。

活动 1 将一块锌片和一块铜片平行地插入盛有稀硫酸的烧杯里（图 24-2 甲），观察实验现象。

活动 2 用导线把活动 1 中的锌片和铜片连接起来（图 24-2 乙），观察实验现象。

活动 3 在导线中间连接一个灵敏电流计（图 24-3），观察实验现象。

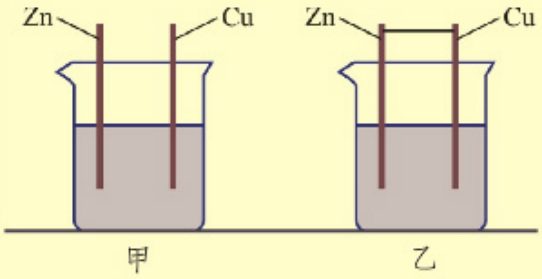


图 24-2　金属与酸反应

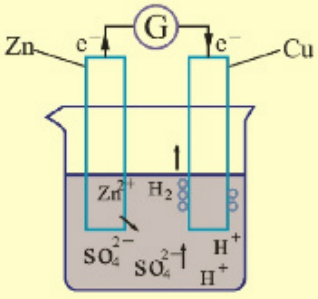


图 24-3　原电池示意图

表24-1　化学能转化为电能的实验

序号	实验现象	实验结论
活动 1		
活动 2		
活动 3		

在活动 3 中我们发现，锌片不断溶解，铜片上有气泡产生，电流计指针发生偏转。这说明利用该装置能将化学能转化为电能，这样的装置我们称之为**原电池**（primary cell）。

在锌片上，锌失去电子形成锌离子进入溶液：$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$，电子经锌电极流向导线，我们将电子流出的一极称为**负极**（negative electrode）。

流出锌电极的电子经导线通过电流计流入铜电极，铜片附近的氢离子通过铜电极获得电子还原成氢气：$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$，我们将电子流入的一极称为**正极**（positive electrode）。

上述化学能转化为电能的总反应可表示为：

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

在原电池中，负极流出电子，发生氧化反应。电子从原电池的负极经导线流向正极，正极附近溶液中的离子得到电子，发生还原反应。原电池就是这样通过化学反应实现化学能向电能转化的。

资料链接

伏特与伏特电池

意大利波洛尼亚大学的解剖学教授伽伐尼（L. Galvani，1737—1798）经常利用电击研究生物反应。1780 年秋天，他无意间发现，即使没通电源，剥掉表皮的青蛙腿也会发生痉挛的现象，后来经过 10 多年的研究，于 1791 年发表成果。他一直认为这是一种由动物本身的生理现象所产生的电，故称之为动物电，由此开启了一个新的分支科学——电生理学的研究，同时也带动了电流的研究，促使了电池的发明。

意大利帕维亚大学的物理学教授伏特（A. Volta，1745—1827）反复重做伽伐尼的实验时发现，只要有两种不同的金属相互接触，中间隔以湿的硬纸、皮革或其它海绵状的东西，不管有没有蛙腿，都有电流产生，从而否定了动物电的观点。伏特认识到，蛙腿收缩只是放电过程的一种表现，两种不同金属的接触才是电流现象产生的真正原因。

1799 年，伏特把一块锌板和一块银板浸在盐水里，发现连接两块金属的导线中有电流通过。于是，他就在许多锌片与银片之间垫上浸透盐水的绒布或纸片，并将其平叠起来。用手触摸两端时，会感到强烈的电流刺激。伏特用这种方法成功地制作了世界上第一个电池——伏特电堆。这个伏特电堆实际上就是串联的电池组。

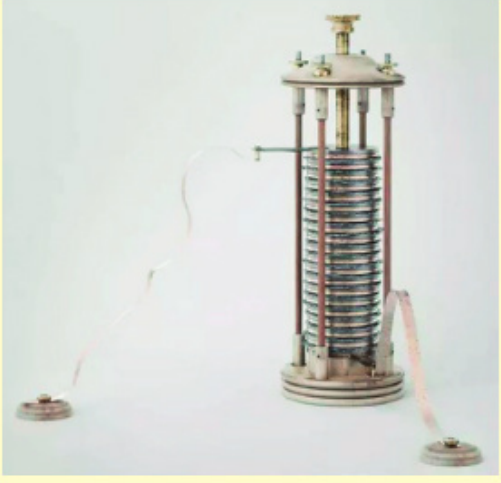


图 24-4　伏特电堆

活动探究 2

活动 4 图 24-5 所示的是另一种形式的铜锌原电池。

按图组装好仪器，向两只烧杯中分别加入 30 mL 1.0 mol L^{-1} 硫酸铜（Ⅱ）溶液和 30 mL 1.0 mol L^{-1} 硫酸锌溶液，将连接导线和电流计的锌片和铜片分别插入硫酸锌溶液和硫酸铜（Ⅱ）溶液中，将盐桥（盐桥中通常装有含 KCl 饱和溶液的琼脂，离子在盐桥中能移动）插入两只烧杯内的电解质溶液中，观察实验现象。取出盐桥，观察实验现象。完成表 24-2 及相关问题。

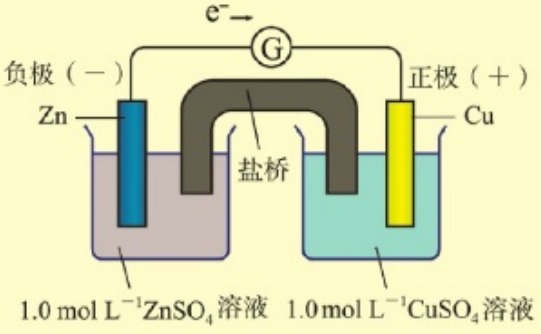


图 24-5　铜锌原电池装置及示意图

表24-2　化学能转化成电能的实验

实验步骤	实验现象	实验结论
①组装好仪器，将盐桥插入两只烧杯内的电解质溶液中		
②取出盐桥		

（1）与图 24-3 所示的原电池相比，上述原电池具有什么特点？

_____

（2）通过本次活动，你对原电池有了哪些新的认识？

_____

图 24-5 所示的铜锌原电池中，锌片为负极，失去电子，被氧化成 Zn^{2+} 进入硫酸锌溶液中，锌片逐渐溶解：$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$，发生氧化反应。

铜片为正极，锌片上释放出的电子经过导线流向铜片，硫酸铜（Ⅱ）溶液中的 Cu^{2+} 从铜片上得到电子，被还原成金属铜并沉积在铜片上：$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$，发生还原反应。

原电池由两个**半电池**（half cell）组成，分别包括电极材料和电解质溶液，两个隔离

的半电池通过盐桥连接起来。它的作用是使烧杯内的离子保持通路，同时在反应中，盐桥中的 Cl^- 移向硫酸锌溶液，K^+ 移向硫酸铜（Ⅱ）溶液，使两电解质溶液均保持电中性，氧化还原反应得以继续进行。此外，也可以用一块多孔隔板将含有 Zn^{2+} 的溶液与含有 Cu^{2+} 的溶液分隔开，避免溶液混合而使氧化还原反应直接进行，如图 24-6 所示。

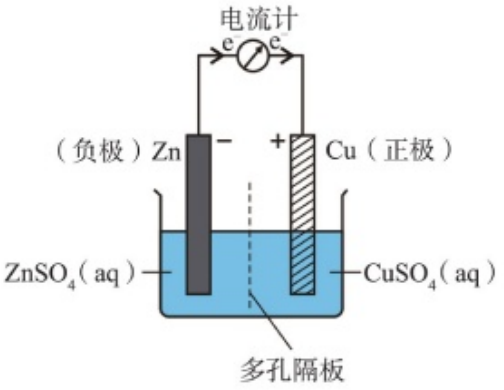


图 24-6　用多孔隔板连通的 Zn-Cu 原电池

两个电极上所发生的反应叫作**半电池反应**（half-cell reaction），也叫作**电极反应**（electrode reaction）。

从半电池反应来看，每个半电池都是由两类物质组成。一类是可以作为还原剂的物质，叫作还原态物质，如 Zn 半电池中的 Zn 和 Cu 半电池中的 Cu；另一类是可以作为氧化剂的物质，叫作氧化态物质，如上述两个半电池中的 Zn^{2+} 和 Cu^{2+}。

原电池的组成可以用电池符号来表示。例如，Zn-Cu 原电池的电池符号为：

$$Zn|Zn^{2+}(c_1)\|Cu^{2+}(c_2)|Cu$$

其中，“|”表示固相和溶液之间的一个界面，“‖”表示溶液之间用盐桥连接；c 表示溶液的浓度。进行氧化反应的电极（负极）写在盐桥的左边，Zn 原子被氧化成 Zn^{2+}；进行还原反应的电极（正极）写在盐桥的右边，Cu^{2+} 被还原成 Cu。

在原电池中，正极上得电子的数目和负极上失电子的数目相等。原电池的两个电极反应组成电池的总反应，这个总反应叫作**电池反应**（cell reaction）。

问题解决

请根据化学反应 $Cu(s)+2AgNO_3(aq)\longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq)+2Ag(s)$ 设计一个原电池，并与同学讨论后回答下列问题：

（1）请画出原电池构造示意图并进行实验，指出正、负极（参照图 24-5）。

（2）写出上述原电池的电极反应及电池反应。

负极：_____。

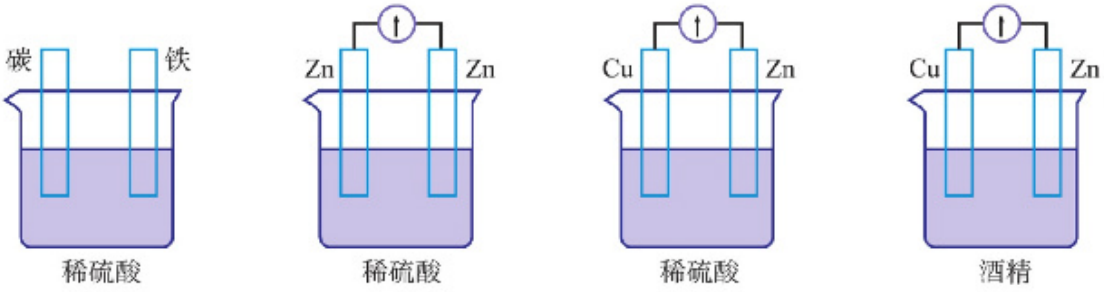
正极：_____。

电池反应：_____。

（3）你还能设计其它原电池吗？将你的设计方案与同学交流。

思考题 24a

1. 下列装置中，能构成原电池的是_____。



A.　　B.　　C.　　D.

2. 利用反应 $Cu(s)+2FeCl_3(aq) \longrightarrow CuCl_2(aq)+2FeCl_2(aq)$，设计一个原电池。

（1）画出装置图（在图中标出电极材料、正负极、电解质溶液）。

（2）写出电极反应：

负极：_____。

正极：_____。

24.1.2　常用的化学电源

感知生活

人们应用原电池原理制作了多种电源，如干电池、蓄电池、充电电池、高能电池，以满足不同的需要。在现代生活、生产和科学技术研究中，电池发挥着越来越重要的作用，大至飞机、轮船、宇宙飞船、人造卫星、空间电视转播站，小至电脑、收音机、照相机、电话、电子手表等，都离不开各种各样的电池。

图 24-7　生活中各种使用电池的产品

化学电源有一次电池与二次电池之分。一次电池用过之后不能复原，例如锌锰干电池、银锌纽扣电池等。二次电池充电后能继续使用，也就是说可以再生（regeneration）的，例如铅蓄电池（lead storage battery）。

实用电池一般具有以下特点：能产生稳定的电流；安全、耐用且便于携带；便于回收处理，不污染环境或对环境产生的影响较小。

下面简单介绍几种常见的电池和新型电池。

● 锌锰干电池

普通锌锰干电池是最早进入市场的实用电池，其构造如图 24-8 所示。电池的金属锌外壳为负极，中间的碳棒为正极；在锌外壳和碳棒之间是二氧化锰、氯化铵及石墨等的糊状混合物。其电池反应为：

$$Zn(s)+2MnO_2(s)+2NH_4Cl(aq) \longrightarrow Mn_2O_3(s)+2NH_3(aq)+ZnCl_2(aq)+H_2O(l)$$

负极：$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq)+2e^-$

正极：$2MnO_2(s)+2NH_4^+(aq)+2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s)+2NH_3(aq)+H_2O(l)$

这种电池具有原料丰富、价格低廉、易于制造、携带方便等特点，但缺点是放电时间短、放电后电压下降较快，电池的外壳很容易变软、破损等。

碱性锌锰干电池比普通锌锰干电池性能优越，能提供较大的电流并连续放电。碱性锌锰干电池的构造如图 24-9 所示。

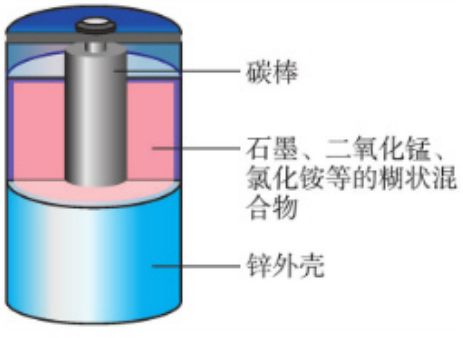


图 24-8　普通锌锰干电池的构造示意图

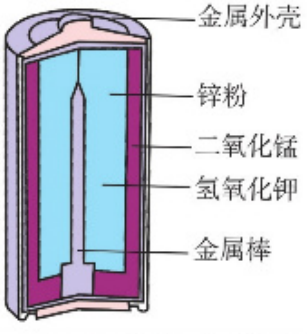


图 24-9　碱性锌锰干电池的构造示意图

问题解决

目前在很多国家，碱性锌锰干电池正在逐渐取代普通锌锰干电池。其电池反应为：

$$Zn(s)+2MnO_2(s)+2H_2O(l) \longrightarrow 2MnO(OH)(s)+Zn(OH)_2(s)$$

请根据所学的原电池原理，指出上述电池的正、负极材料，并写出负极的电极反应。

正极材料：_____。

负极材料：_____。

负极的电极反应：_____。

资料链接

银锌纽扣电池

银锌纽扣电池以其小巧、放电平稳、电流大等特点，被广泛应用于手表、照相机、助听器等小型电子产品中，其构造如图 24-11 所示，电极分别是 Ag_2O 和 Zn，电解质溶液为 KOH 溶液，发生氧化还原反应后生成 Ag 和 $Zn(OH)_2$。

图 24-10　电子手表中的银锌纽扣电池

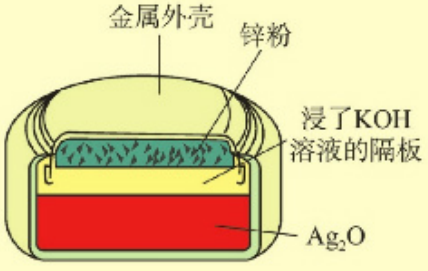


图 24-11　银锌纽扣电池的构造示意图

氢氧燃料电池

燃料电池是很有发展前途的新型动力电源，一般以氢气、甲醇、煤气等燃料作为负极的还原剂，用空气中的氧气作为正极的氧化剂。燃料电池的燃料和空气不是全部储存在电池内，而是在工作时不断从外界输入，同时将电极反应产物不断排出电池。

氢氧燃料电池是以氢气为燃料、氧气为氧化剂的燃料电池，其工作原理如图 24-12 所示（电解质呈碱性）。氢气、氧气分别在多孔电极上发生氧化、还原反应，其电极反应和电池反应可表示如下：

负极：$2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

正极：$O_2 + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

电池反应：$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

除氢气外，甲烷、甲醇、煤气等都可以作为燃料电池的燃料。燃料电池具有转化效率高、容量大、不用充电等优点，但由于成本高，仅限于一些特殊用途，如飞船、潜艇、军事、电视中转站、灯塔和浮标等。

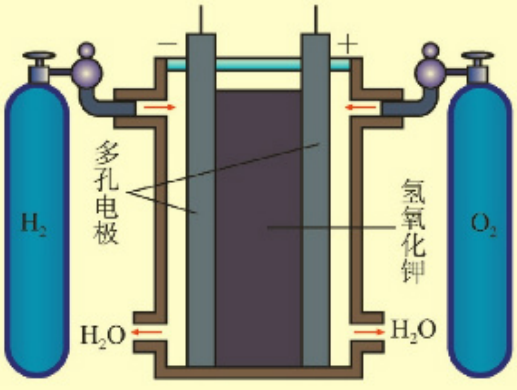


图 24-12　氢氧燃料电池

● 铅蓄电池

铅蓄电池是最常见的二次电池。由于铅蓄电池的性能优良、价格低廉、安全可靠，又可以循环使用，所以在生产中广泛使用，如汽车等机动车辆大多数都使用这种蓄电池。铅蓄电池的缺点是比能量低，废弃电池会污染环境等。

铅蓄电池的构造是由两组平行排列的栅状铅合金板作为主架，正极板上覆盖 PbO_2，负极板上覆盖 Pb，电解质是硫酸（图 24-13）。

图 24-13　汽车里的铅蓄电池

铅蓄电池在放电时的电极反应如图 24-14 甲所示。

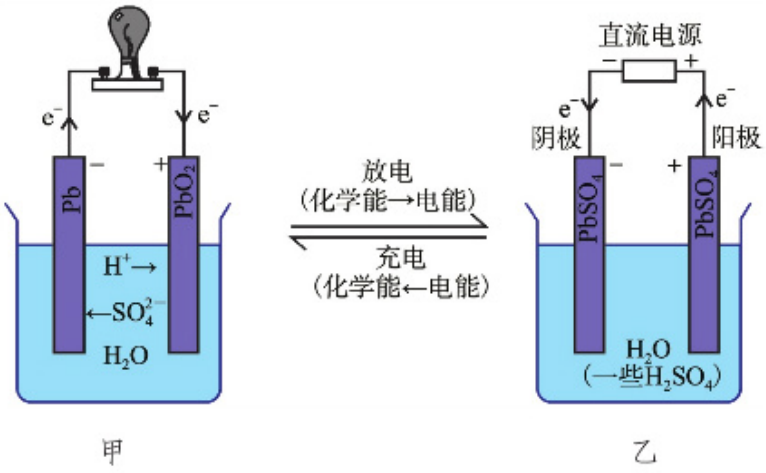


图 24-14　铅蓄电池的操作过程。甲：放电过程，是产生电能的自发反应——电池；乙：充电过程，是消耗电能的非自发反应——电解

铅蓄电池的放电反应是原电池反应，其电极反应和电池反应为：

负极：$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

正极：$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

电池反应：$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

铅蓄电池的充电反应是上述反应的逆反应：

阴极：$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$

阳极：$PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^-$

总反应：$2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$

目前，市场上还有镍镉电池、镍氢电池等充电电池，它们各有特点，适用于不同的场合。

思考题 24b

1. 充电电池与一次电池相比有何优点？如何科学、合理地使用充电电池？请与同学交流分享。
2. 以铝—空气—海水电池为能源的新型海水标志灯，以海水为电解质溶液，靠空气中的氧气使铝不断氧化而产生电流，只要把灯放入海水中数分钟，就会发出耀眼的闪光，其能量比干电池高 20～50 倍。用原电池原理推测两极可能发生的反应：负极：_____；正极：_____。

24.2 电极电势

24.2.1 标准电极电势

当我们将 Zn-Cu 原电池中的两个电极用导线连接起来时，有电流产生。这种现象说明在两个电极之间存在着**电势差**（potential difference）。这种电势差又叫作**电动势**（electromotive force）。电势差的产生，表明两个电极具有不同的**电极电势**（electrode potential）。为什么不同的电极会有不同的电极电势呢？它是如何产生的呢？

我们知道，在金属中存在着金属离子和自由电子。当把金属放入它的盐溶液中时，从表面上看好像没有发生任何变化，但实际上金属和它的离子之间存在着一种动态的平衡。一方面，金属表面的金属离子与极性较大的水分子相互吸引，有脱离金属表面而以水合离子的形式进入溶液的倾向，金属越活泼，或溶液越稀，这种倾向就越大。另一方面，盐溶液中的金属水合离子又有从金属表面获得电子而沉积在金属表面的倾向，金属越不活泼，或溶液越浓，这种倾向就越大。这两种对立着的倾向在一定的条件下可以达到平衡。

$$M(\text{金属}) \rightleftharpoons M^{n+}(aq) + ne^-$$

在某一给定浓度的溶液中，若金属离子进入溶液的倾向大于金属离子沉积到金属表面的倾向，则达到平衡时，金属带负电，而靠近金属表面的溶液带正电，如图 24-15 所示。这时在金属和盐溶液之间就会产生电势差，这种产生在金属和其盐溶液之间的电势差就叫作金属的电极电势，单位是伏特（V）。

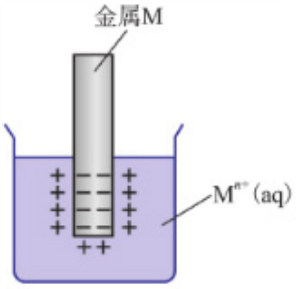


图 24-15　金属离子在金属表面的溶解和沉积过程同时存在

金属的电极电势与金属的本性、温度、介质和金属离子的浓度等因素有关。在外界条件一定时，金属的电极电势取决于金属的活动性。

电极电势有两种表示方法：若将半电池反应写成还原形式，电势就叫作**还原电势**（reduction potential）；若将半电池反应写成氧化形式，电势就叫作**氧化电势**（oxidation potential）。还原电势与氧化电势的数值相等，但符号相反。

在半电池中，还原态物质和氧化态物质共同组成氧化还原电对，氧化还原电对可以用元素符号来表示，我们通常将氧化态物质的元素符号写在斜线前，将还原态物质的元素符号写在斜线后。

在 Zn-Cu 原电池中，Zn 和 Cu 这两种金属的活动性不同，因此它们具有不同的电极电势。Zn 比 Cu 活泼，所以 Zn^{2+}/Zn 电对的电极电势比 Cu^{2+}/Cu 电对的电极电势要小。当用导线连接时，电子就会从 Zn 电极流向 Cu 电极。

金属电极电势的大小，反映出金属在其盐溶液中得失电子趋势的大小。若能定量地测出电极电势，则有助于判断氧化剂和还原剂的相对强弱。由于无法单独测定半电池反应的电极电势的值，只能选定某种电极作为标准，其它电极与之比较，求得电极电势的相对值。目前，我们采用的**标准电极**（standard electrode）是氢电极，叫作**标准氢电极**（standard hydrogen electrode），如图 24-16。

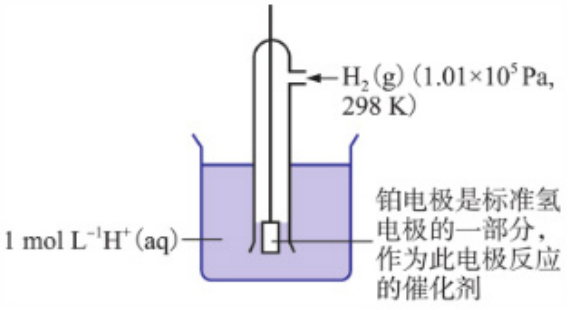


图 24-16　标准氢电极电势

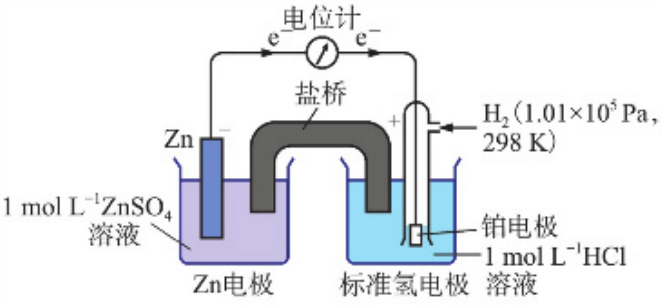


图 24-17　测定 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极电势

用标准氢电极与其它标准状态下的电极组成原电池，测得这些电池的电动势，就是各种电极的**标准电极电势**（standard electrode potential）。所谓标准状态，是指组成电极的离子浓度为 1 mol L^{-1}，气体的分压为 1.01×10^5 Pa，液体和固体都是纯净物质时的状态，通常选择的温度是 298 K。标准电极电势用符号（E°）表示。例如，Zn 电极的标准电极电势是将标准 Zn 电极和标准氢电极组成原电池进行测定的，如图 24-17。

我们用电位计（potentiometer）可以测得这个电池的标准电动势（E°_{cell}）为 0.76 V，从电位计指针的偏转方向可以得知电子是从 Zn 电极流向氢电极，所以氢电极为正极，Zn 电极为负极。电池反应为：

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \xrightarrow{2e^-} Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

原电池的电动势（E_{cell}）等于正极的还原电势与负极的还原电势之差：

$$\begin{array}{ccc} (-) & & (+) \\ Zn \mid Zn^{2+}(c_1) & \| & H^+(c_2) \mid H_2 \end{array}$$

$$E_{cell} = E_+(\text{右，被还原物质的还原电势}) - E_-(\text{左，被氧化物质的还原电势}) \quad (24.1)$$

式（24.1）中的 E_+ 表示正极的还原电势，E_- 表示负极的还原电势。若电极都是标

准电极，则测得的电势就是标准电极电势。根据上式可以计算 Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极电势。

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{+} - E^\circ_{-}$$

$$0.76\ V = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0\ V - 0.76\ V$$

$$= -0.76\ V$$

以上所测得的是 Zn^{2+}/Zn 的标准还原电势，即：

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ = -0.76\ V$$

用同样的方法也可以测出 Cu 电极的标准还原电势（E°）为 0.34 V。利用这种方法不仅可以测定金属的电极电势，也可以测定非金属及其离子或相同金属的不同价态的离子所构成的电对的标准电极电势。

表24-3和表24-4中列出了一些常用的标准还原电势的数值。E° 只应用在标准状态下。

表24-3　标准还原电势（25℃的酸性溶液中）

电极反应	E° / V
氧化态 $+ne^- \longrightarrow$ 还原态	
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.92
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.76
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.38
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.03
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.23
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.08
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.49
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1.77
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

氧化剂强度渐增 ↓

还原剂强度渐增 ↑

交流分享

1. 从表 24-3 中找出标准电极电势与金属活动性之间的关系，并与同学分享。

_____

_____

2. 哪些因素会影响金属的电极电势？

_____

_____

由此可见，金属越活泼，越容易失去电子，其标准电极电势的数值越小。温度、压强和离子浓度都会影响电极电势。对于金属电极来说，当金属离子的浓度增大时，其电极电势变大。

利用这种方法不仅可以测定金属的电极电势，还可以测定非金属及其离子或相同金属的不同价态的离子构成的电对的标准电极电势。

表24-4　标准还原电势（25℃的碱性溶液中）

电极反应	$E°$ / V
氧化态$+ne^-$ ⟶ 还原态	
$ZnO_2^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(aq)$	−1.22
$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Fe(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-(aq)$	−0.56
$S(s) + 2e^- \longrightarrow S^{2-}(aq)$	−0.51
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) + 2OH^-(aq)$	−0.22
$CrO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5OH^-(aq)$	−0.12
$NO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow NO_2^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.01
$Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$	+0.34
$ClO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.36
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$ClO_3^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 6OH^-(aq)$	+0.62
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.90

氧化剂强度渐增 ↓　　↑ 还原剂强度渐增

24.2.2 电极电势的应用

交流分享

请根据表 24-3、表 24-4，分析并总结微粒的氧化性、还原性与标准电极电势之间的关系。如何根据电极电势的数值判断氧化剂、还原剂的相对强弱？

_____

_____

电极电势的大小，反映了电对中氧化态和还原态得失电子的倾向，即反映了电极氧化、还原能力的强弱。标准电极电势越大，物质的氧化态越容易被还原。以 Zn-Cu 原电池中的两个电对为例，Zn^{2+}/Zn 的 E° 值比较小，其还原态（Zn）容易失去电子，因此 Zn 为较强的还原剂；Cu^{2+}/Cu 的 E° 值比较大，其氧化态（Cu^{2+}）容易得到电子，因此 Cu^{2+} 为较强的氧化剂。

交流分享

当 Cl_2 和 Br_2 分别加入含有 KCl 和 KBr 的溶液中，将有何自发反应发生？写出其化学方程式，并结合表 24-3 中相应物质的电极电势，分析氧化还原反应与电极电势之间的关系。

_____

_____

氧化还原反应总是在得电子的氧化剂与失电子的还原剂之间发生。判断氧化还原反应的具体方法是：将某一氧化还原反应分为两个电极反应，并将两个电极组成原电池，计算这个原电池的 E°_{cell}。

若 $E^{\circ}_{cell} > 0$，反应可以按指定的方向自发地进行。

若 $E^{\circ}_{cell} < 0$，反应不能按指定的方向自发地进行，而是向相反的方向进行。

例如，在判断反应 $Cu(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$ 能否向右进行时，首先将这个氧化还原反应分为两个电极反应，查出它们的标准还原电势：

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0.77\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ = +0.34\ V$$

再将两个电极组成原电池。在这个原电池中，正、负极分别为：

氧化（负极）

$$Cu(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

还原（正极）

电池的标准电动势为：

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{+} - E^\circ_{-} = 0.77\ V - 0.34\ V = 0.43\ V$$

因为 $E^\circ_{cell} > 0$，所以这个氧化还原反应可以自发地向右进行。

必须注意的是，当半反应式乘任何一个数时，其 E°_{cell} 值并不因此而改变。这是因为标准电极电势只与反应物的本性及反应进行的方向有关，而与反应物的质量无关。

上面所举的例子，是利用标准电极电势判断氧化还原反应进行的方向。但是，事实上参与反应的物质的浓度或分压并不都是处于标准状态。可是，在大多数情况下，用标准电极电势判断反应进行的方向时，结论一般还是正确的。这是因为一般遇到的氧化还原反应，如果组成原电池，电池的电动势都比较大，一般要大于 0.2 V。在这种情况下，浓度的变化虽然对电极电势有影响，但一般不会使电池的电动势改变符号。

问题解决

根据表 24-3 的数据，判断在酸性条件下 MnO_4^- 与 H_2O_2 的氧化性强弱，并写出在酸性条件下该反应的化学方程式。

思考题 24c

1. 根据表 24-3 提供的数据，分析在酸性环境中下面的反应能否自发进行。

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$$

2. 通过查阅表 24-3 的数据，说一说将 $KMnO_4$ 溶液酸化时一般加硫酸而不加盐酸的原因。

24.3 电解

24.3.1 电解原理

我们可以利用氧化还原反应来产生电流(electrical current)，将化学能转化成电能。反过来，我们也可以将电能转化成化学能，促使氧化还原反应的发生，这个过程称为电解。电解对于化工生产、金属冶炼、实验室研究以及人们的日常生活都具有十分重要的意义。

金属钠与氯气在常温下就可以发生氧化还原反应生成氯化钠，同时放出大量的热：

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

若以氯化钠为原料制备金属钠，则需要外界提供能量（如电能）。在生产实践中，人们是如何通过提供电能使氯化钠分解而制得金属钠的？

● 电解原理

交流分享

工业上可以用电解熔融氯化钠的方法生产金属钠，如图 24-18 所示。容器中盛有熔融状态的氯化钠，两侧分别插入石墨片和铁片作为电极材料，两个电极分别与电源的正极和负极相连。

1. 请分析通电前后 Na^+ 与 Cl^- 的运动状态。

   通电前：_____。

   通电后：_____。

2. 通电后，电极表面分别发生了什么化学反应？用电极反应式表示。

   阴极：_____。

   阳极：_____。

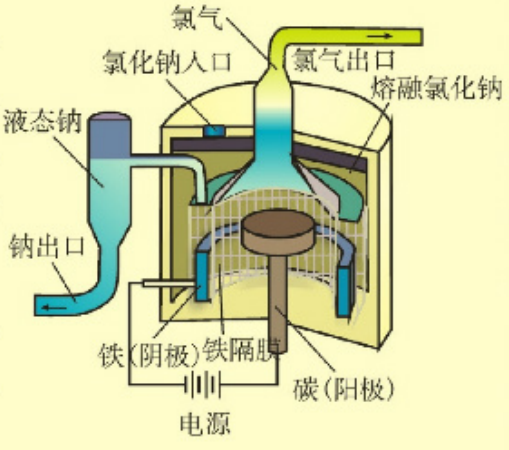


图 24-18　电解熔融氯化钠

熔融氯化钠中存在自由移动的 Na^+和 Cl^-，未通电时，Na^+和 Cl^-的移动是无规则的；通电后，在电场的作用下，Na^+和 Cl^-立刻开始做有规则的定向运动，分别移向与直流电源负极和正极相连的电极。电子从直流电源的负极流出，Na^+移向与电源负极相连的电极（阴极），在该电极上得到电子，被还原成钠原子；Cl^-移向与电源正极相连的电极（阳极），将电子转移给该电极，有电子流出，Cl^-被氧化成氯原子，进而结合成氯气分子，电子流入直流电源的正极。其电极反应和电解反应可表示为：

阴极：$2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l)$（还原反应）

阳极：$2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$（氧化反应）

电解反应：$2NaCl(l) \xrightarrow{电解} 2Na(l) + Cl_2(g)$

这种让直流电通过电解质溶液或熔融的电解质，使其在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫作**电解**（electrolysis）。电解时，电源向反应体系提供电能，电能转化为化学能“储存”在反应物中。这种将电能转化为化学能的装置叫作**电解池**(electrolytic cell)。图 24-18 所示的是电解熔融氯化钠的电解池。电解池由直流电源、固体电极材料以及电解质溶液或熔融电解质组成。

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

活动探究 3

活动 5　按图 24-19 所示连接好装置，在 U形管中加入氯化铜（Ⅱ）溶液，用石墨棒作电极，接通电源，电解数分钟后，观察阴极表面的颜色，用湿润的淀粉—碘化钾试纸检验阳极产生的气体，并填写表 24-5。

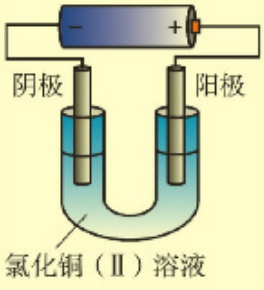


图 24-19　电解氯化铜（Ⅱ）溶液

表24-5　电解氯化铜（Ⅱ）溶液

电极	阴极	阳极
现象		
电极反应		

在氯化铜（Ⅱ）溶液中，存在着溶质 $CuCl_2$ 完全电离出来的 Cu^{2+} 和 Cl^-，以及溶剂水部分电离出来的 H^+ 和 OH^-。请根据实验事实指出，在直流电的作用下，这四种离子如何定向移动？哪些离子优先在电极上发生反应？

电解氯化铜（Ⅱ）溶液时，溶液中存在着 Cu^{2+}、H^+、Cl^-、OH^- 四种离子，在直流电的作用下，阳离子 Cu^{2+} 和 H^+ 向阴极移动，Cu^{2+} 优先于 H^+ 从电极上获得电子发生反应，生成铜。

阴极：$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$（还原反应）

同理，阴离子 Cl^- 和 OH^- 在直流电作用下向阳极移动，Cl^- 优先于 OH^- 失去电子，生成 Cl_2。

阳极：$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$（氧化反应）

所以电解反应式是：$CuCl_2(aq) \xrightarrow{电解} Cu(s) + Cl_2(g)$

交流分享

1. 电解氯化铜（Ⅱ）溶液时，为什么 Cu^{2+} 优先于 H^+ 得到电子，Cl^- 优先于 OH^- 失去电子呢？（从标准还原电势的角度思考）

_____

2. 请你分别归纳出常见阳离子（K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}、H^+、Cu^{2+}、Ag^+、Au^{3+}）、阴离子（F^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、Br^-、I^-、OH^-、S^{2-}）的放电顺序。（假设各离子的浓度相等）

阳离子放电顺序：_____。

阴离子放电顺序：_____。

3. 电解水时，为了加快电解速率，可以加入适量的氢氧化钠溶液或硫酸，这是为什么？

_____

_____

从标准还原电势来看，Cu^{2+}的标准还原电势为＋0.34 V，H^+的标准还原电势为 0 V，所以 Cu^{2+}得电子的能力要比 H^+强，且溶液中 Cu^{2+}的浓度也远大于 H^+的浓度，因此 Cu^{2+}首先从阴极上获得电子，成为 Cu 原子沉积在阴极上。

同理，从标准还原电势来看，Cl^-的标准还原电势为＋1.36 V，OH^-的标准还原电势为＋0.40 V，似乎应该是 OH^-首先失去电子，但是由于 Cl^-的浓度比 OH^-的浓度大得多，因此 Cl^-首先在阳极上放出电子生成 Cl_2，从阳极上释出。

● 电化序

在惰性电极上，阴、阳离子失去电子或得到电子的难易程度可排列成一个次序，即**电化序**（electrochemical series）：

阳离子		阴离子	
K^+	越易得到电子 ↓	F^-	越易失去电子 ↓
Ca^{2+}		SO_4^{2-}	
Na^+		NO_3^-	
Mg^{2+}		Cl^-	
Al^{3+}		Br^-	
Zn^{2+}		I^-	
Fe^{2+}		OH^-	
Sn^{2+}		S^{2-}	
Pb^{2+}			
(H^+)			
Cu^{2+}			
Ag^+			
Au^{3+}			

问题解决

如图 24-20 所示的是制备金属铝的霍尔—埃鲁（Hall-Hèroult）电解池，它的阴极是周边的碳隔板，阳极是悬挂着的碳棒，碳棒插在混有冰晶石的液态氧化铝中。

在提炼铝时，先是加热铝土矿，除去其中的水分，获得较纯的氧化铝。纯的氧化铝的熔点是 2054℃，但冰晶石（Na_3AlF_6）可将氧化铝的熔化温度降低至 1000℃左右。然后，将熔融的氧化铝放在大型电解槽中。

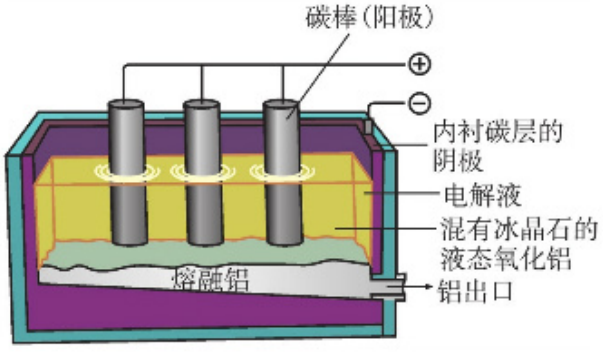


图 24-20　电解熔融氧化铝

请写出两个电极反应和电解反应。

阴极：_____。

阳极：_____。

电解反应：_____。

用霍尔—埃鲁电解法冶炼铝，需要消耗大量的电能，成本较高。从废弃的铝制品中回收利用铝，可以减少对电解铝的依赖，降低能源消耗，如图 24-21 所示。通过回收利用铝制易拉罐生产铝，消耗的能量只占电解耗能的 7%。

图 24-21　铝的循环利用

问题解决

按图 24-22 所示连接好装置，在烧杯中加入硫酸铜（Ⅱ）溶液，用铜棒作电极，接通电源，电解数分钟后，观察阴极表面的颜色，将湿润的淀粉—碘化钾试纸放在阳极附近，观察试纸颜色的变化，填写表 24-6。

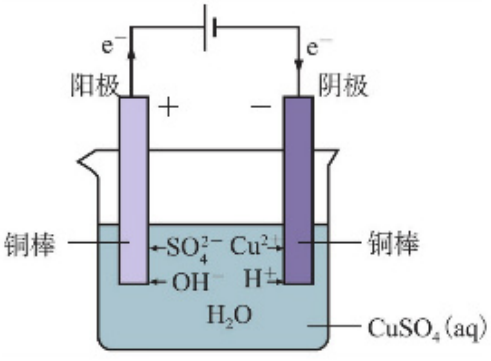


图 24-22　电解硫酸铜（Ⅱ）溶液

表24-6　电解硫酸铜（Ⅱ）溶液

电极	阴极	阳极
现象		
电极反应		

阴极区由于 Cu^{2+} 得电子能力强于 H^+，因此析出铜；阳极区铜棒失去电子的能力强于溶液中的 OH^-、SO_4^{2-} 而逐渐溶解。

溶液中各种离子的电极电势的大小、离子浓度、电极材料的种类等对电解产物有重要的影响。电极电势越大的阳离子越容易得到电子，电极电势越小的阴离子越容易失去电子。溶液中的离子浓度可以改变离子的电极电势，因此浓度越大，越有利于放电。用石墨、铂等作为电极时，只起导电作用而不发生电极反应，这种电极叫作**惰性电极**（inert electrode）；另一类电极参与反应，叫作**活泼电极**（active electrode），如大部分的金属电极。人们从电解的经验中，也总结出一些电解的规律，如表 24-7 所示。

表24-7　一些电解质溶液的电解规律

电解质	特点	化学方程式
无氧酸溶液 例：HCl（aq）	无氧酸本身的电解	阴　极：$2H^+(aq)+2e^- \longrightarrow H_2(g)$ 阳　极：$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$ 总反应：$2HCl(aq) \longrightarrow H_2(g)+Cl_2(g)$
含氧酸溶液 例：H_2SO_4（aq） 可溶性碱溶液 例：NaOH（aq） 活泼金属的含氧酸盐溶液 例：Na_2SO_4（aq）	它们的电解实际上是水的电解	阴　极：$4H^+(aq)+4e^- \longrightarrow 2H_2(g)$ 阳　极：$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g)+2H_2O(l)+4e^-$ 总反应：$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g)+O_2(g)$
活泼金属的无氧酸盐溶液 例：NaCl（aq）	阴极有单质析出，一般是H_2，同时伴随着阴极区域呈碱性。在阳极区往往析出非金属单质	阴　极：$2H^+(aq)+2e^- \longrightarrow H_2(g)$ 阳　极：$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$ 总反应：$2NaCl(aq)+2H_2O(l) \longrightarrow Cl_2(g)+H_2(g)+2NaOH(aq)$ 阳极区　阴极区
不活泼金属的无氧酸盐溶液 例：$CuCl_2$（aq）	该盐发生电解	阴　极：$Cu^{2+}(aq)+2e^- \longrightarrow Cu(s)$ 阳　极：$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$ 总反应：$CuCl_2(aq) \longrightarrow Cu(s)+Cl_2(g)$
活泼性比氢弱或中等活泼的金属的含氧酸盐 例：$CuSO_4$（aq）	在阴极有金属析出，在阳极得到O_2，阳极区的酸性增强	阴　极：$Cu^{2+}(aq)+2e^- \longrightarrow Cu(s)$ 阳　极：$2OH^-(aq) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g)+H_2O(l)+2e^-$ 总反应：$CuSO_4(aq)+H_2O(l) \longrightarrow Cu(s)+H_2SO_4(aq)+\frac{1}{2}O_2(g)$

● 电解池与原电池的差别

从前面所述的电解例子可以看出，电解过程的实质是利用直流电来使电解质发生氧化还原反应，在电解过程中不断地将电能转变为化学能。这与原电池的反应恰好是相反的，原电池是将化学能转变为电能。表 24-8 和图 24-23 说明了电解池与原电池的差别。

表24-8　电解池与原电池的比较

	电解池		原电池	
电子流动方向	由阳极流向阴极		由负极流向正极	
电极名称	阴极 （与电源负极相连）	阳极 （与电源正极相连）	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
装置作用	电能转变为化学能，需在外电流作用下被迫进行		化学能转变为电能，可自发进行	

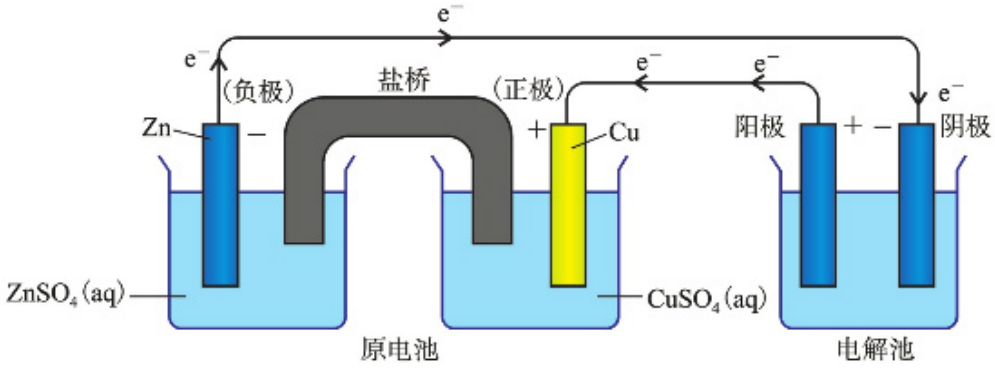


图 24-23　电解池与原电池的差别

思考题 24d

1. 下面是日常生活中常见的能量转化实例，请找出它们的对应关系，用线连起来。

A. 干电池	a. 化学能转变为光能
B. 燃气热水器	b. 化学能转变为电能
C. 电解水	c. 光能转变为电能
D. 太阳能电池	d. 光能转变为化学能
E. 光合作用	e. 化学能转变为热能
F. 可燃物燃烧用于照明	f. 电能转变为化学能

2. 工业上采用电解的方法来制取活泼金属铝。主要的电极反应为：

阴极：$4Al^{3+}(l) + 12e^- \longrightarrow 4Al(l)$

阳极：$6O^{2-}(l) \longrightarrow 3O_2(g) + 12e^-$

总反应：$2Al_2O_3(l) \longrightarrow 4Al(l) + 3O_2(g)$

由于阳极生成的氧气全部与石墨电极反应生成二氧化碳气体，因此在电解过程中，碳电极需要不断补充。问：

（1）生产 1 吨金属铝，转移电子的物质的量是多少？

（2）工业生产中，生产 1 吨铝，阳极损失的石墨质量为多少？

24.3.2 电解原理的应用

感知生活

电解技术广泛应用于化工原料的生产制备，也常用于电镀、污水处理和矿物中的金属提炼。生活中各种精致优美的电镀产品随处可见。

图 24-24　既美观又耐腐蚀的电镀产品

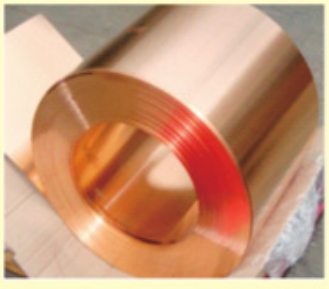


图 24-25　精炼得到的高纯度铜

电解是一种强有力的氧化还原手段，用一般氧化剂或还原剂难以实现的氧化还原反应，在工业生产上都必须用电解的方法来实现。例如，活泼金属 Al 是电解熔融氧化铝制得的，用电解熔融盐还可以制得活泼金属 Na、Ca、Mg 等。另外，用电解的方法还可以对一些金属进行精炼，对物品进行电镀，等等。

● 氯碱工业

活动探究 4

活动 6　海水晒盐得到的食盐除去杂质后，不仅可作调料，还可作为化工原料。图 24-26 是电解饱和食盐水的装置，根据所学知识判断两极产物，并设计实验方案加以验证。

表24-9　电解饱和食盐水

电极	电极反应式	产物	实验方案
阴极			
阳极			

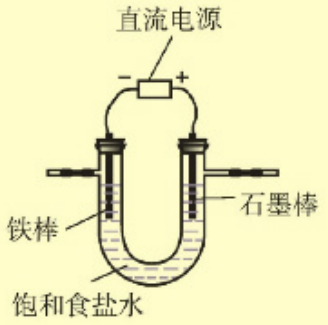


图 24-26　电解饱和食盐水

实验表明，电解饱和食盐水可以得到黄绿色的氯气，同时生成氢气和氢氧化钠溶液，所发生反应的化学方程式为：

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{电解} 2NaOH(aq) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

以电解饱和食盐水为基础制取氯气等产品的工业称为“氯碱工业”，它是目前化学工业的重要支柱之一。

资料链接

氯碱工业

电解饱和食盐水生成的氯气与氢气、氢氧化钠溶液都会发生反应，导致产品不纯甚至发生事故。因此，工业上电解食盐水使用的是离子交换膜电解槽，装置如图 24-27 所示。

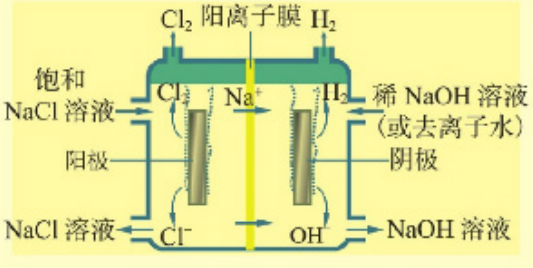


图 24-27　离子膜电解槽示意图

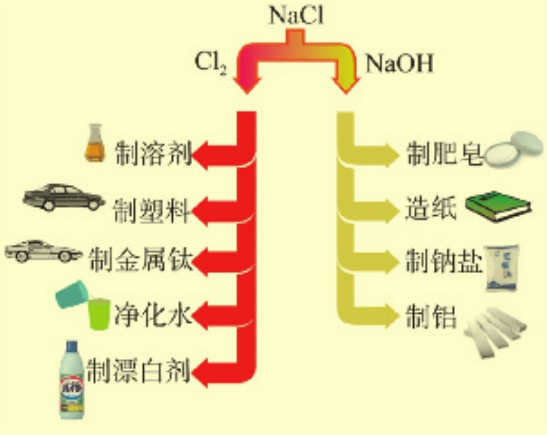


图 24-28　氯碱工业的应用

电解时，经过除杂后的食盐水不断送入阳极室，向阴极室不断加入稀NaOH溶液（或去离子水）。阳离子交换膜只允许阳离子透过。在阳极室，Cl^-失去电子形成Cl_2，溶液中的Na^+、H^+透过阳离子交换膜进入阴极室。与此同时，在阴极室，水电离出的H^+得到电子生成H_2，剩余的OH^-与从阳极室渗入的Na^+形成NaOH，产生的NaOH溶液纯度较高，浓度可达32%～35%。

● 铜的精炼

工业上主要采用高温冶炼黄铜矿的方法获得铜，用这种方法冶炼得到的粗铜中往往含有Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、Ag、Au等杂质。为了把粗铜提纯为精铜，在工业生产上以粗铜为电解池的阳极，纯铜为阴极，并以$CuSO_4$的酸性溶液作为电解质溶液进行**电解精炼**(electrolytic refining)。

表24-10　金属的标准电极电势

$E^\circ_{Au^{3+}/Au}=+1.42\ V$
$E^\circ_{Ag^+/Ag}=+0.80\ V$
$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}=+0.34\ V$
$E^\circ_{Ni^{2+}/Ni}=-0.23\ V$
$E^\circ_{Sn^{2+}/Sn}=-0.14\ V$
$E^\circ_{Pb^{2+}/Pb}=-0.13\ V$
$E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}=-0.44\ V$
$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}=-0.76\ V$

从金属的标准电极电势可以看出，当外加电压略大于+0.34 V时，作为阳极的粗铜就会不断地溶解，这时金属Cu被氧化为Cu^{2+}进入电解质溶液中。粗铜中比Cu活泼的金属杂质，如Fe、Ni、Sn、Pb等，其标准电极电势均小于+0.34 V，因此它们比Cu更容易被氧化，变成相应的金属离子进入溶液中。但是，粗铜中所含的Ag、Au等杂质，因为其标准电极电势均大于+0.34 V，所以当外加电压控制在+0.80 V以下时，它们都不会转变为相应的金属离子。当粗铜溶解时，这些贵金属杂质便沉积在电解池的底部，形成所谓的阳极泥（anode slime）。

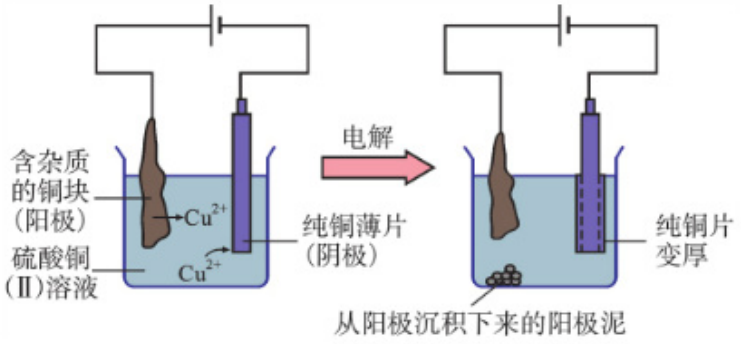


图24-29　铜的电解精炼示意图

图24-30　铜的电解精炼车间

在阳极溶解的同时，阴极附近的 Cu^{2+}不断地被还原成金属 Cu 沉积在阴极的表面。而溶液中的 Fe^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}等金属离子则没有被还原，仍然留在电解质溶液中。粗铜经过电解精炼，可以成为纯度大于 99.9%的精铜。

电解精炼铜的电极反应为：

阳极：$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

阴极：$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

● 电镀

电子元件、餐具及一些工艺制品常需要在其表面镀一层金属，以增强材料的抗腐蚀能力、美观性以及表面硬度，这个过程就是**电镀**（electroplating）。

问题解决

很多餐具为了美观，都会镀上一层不易被腐蚀的银。请你将其工作原理示意图（图24-31）补充完整，并与同学讨论下列问题：

（1）指出电镀过程中发生的能量转化形式。

（2）试分析电镀过程中电子、离子的流向。

（3）写出电镀银时阴极和阳极的电极反应式。

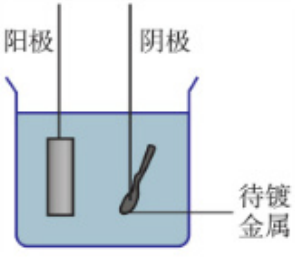


图 24-31　电镀装置

对金属材料进行电镀时，通常将待镀金属作为阴极，镀层金属作为阳极，用含有镀层金属离子的溶液作为电解质溶液。镀层金属在电解过程中失去电子，形成阳离子进入溶液中；在待镀金属制品表面，镀层金属离子得到电子，被还原成金属，形成镀层。

除了可以对金属制品进行电镀以外，还可以对塑料进行电镀。但是，由于塑料是非导体，不能直接进行电镀，因此在电镀前要对塑料的表面进行处理，除去塑料表面的油渍和杂质，然后在洁净的塑料表面再沉积一层可以导电的金属膜。经过这样处理以后，就可以将其作为阴极进行电镀了。

思考题 24e

1. 电解食盐水、精炼铜和镀铜都应用了电解原理，请比较它们的装置、电极反应的异同。
2. 在烧杯中加入电镀液［含 $Cu(NO_3)_2$ 的溶液］，用铜片作阳极，待镀的铁制品（即镀件）作阴极。接通直流电源几分钟后就可以看到镀件表面镀上了一层铜。请分析电镀过程中 Cu^{2+}的移动与放电情况，以及电镀液浓度是否发生变化，并写出电极反应式。

24.3.3 电解定律

1834 年，英国科学家法拉第在研究电解时归纳实验结果，发现“电解所产生的物质的量 n，必定与通过的电量（quantity of electricity）Q 成正比，而与其它因素无关”，由此得出了**电解定律**（laws of electrolysis）。该定律至今仍然指导着电沉积技术，是电化学中最基本的定律。

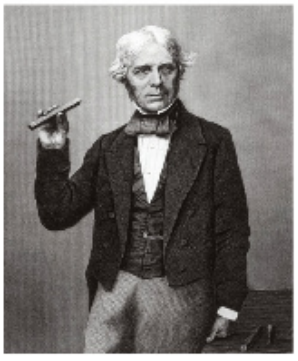


图 24-32　法拉第

每摩尔电子所带的电量为 96 500 C，称为法拉第常数（Faraday's constant），用符号 F 表示，即 $F = 96\,500\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$。

$$n = \frac{Q}{F}$$

在电解定律的关系式中，Q 与通过电解池的电流 I 和时间 t 的关系如下：

$$Q = I \times t$$

其中电流 I 的单位为安培（A），时间 t 的单位为秒（s），则电量 Q 的单位为库伦（C）。

从电极的半反应式，我们可以知道电解得到 1 mol 物质所需的电量，例如：

表24-11　电解 1 mol 物质所需的电量

半反应式	产物的量	转移电子的量	所需的电量
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	1 mol Ag = 108 g Ag	1 mol e^-	$1\,F = 96\,500$ C
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	1 mol Cu = 63.5 g Cu	2 mol e^-	$2\,F = 193\,000$ C
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	1 mol Au = 197 g Au	3 mol e^-	$3\,F = 289\,500$ C

由此可知，每通过 $1\,F$（96500 C）的电量，可析出 1 mol Ag，或 $\frac{1}{2}$ mol Cu，或 $\frac{1}{3}$ mol Au。

例 1　某学习小组要在铁钥匙上镀银，如果使用 0.5 A 的电流，通电半小时，则铁钥匙表面将镀上多少克银？

解：$Q = I \times t = 0.5\ \mathrm{A} \times (30 \times 60)\ \mathrm{s} = 900\ \mathrm{C}$

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{900\ \mathrm{C}}{96\,500\ \mathrm{C\ mol^{-1}}} = 9.33 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

$$m_{Ag} = n \times M_{Ag} = 9.33 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol} \times 108\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 1\ \mathrm{g}$$

答：铁钥匙表面将镀上 1 g 银。

例 2　用 5.0 A 的电流电解 1 000 mL 浓度为 1.0 mol L^{-1} 的 $CuSO_4$ 溶液，阴极析出 0.635 g 铜时，问：

（1）需要通电多少时间？

（2）在标准状况下，阳极产生的气体体积是多少升？

解：（1）阴极：$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

$$n_{Cu} = \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}} = \frac{0.635\ g}{63.5\ g\ mol^{-1}} = 0.01\ mol$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{n \times F}{I} = \frac{0.01\ mol \times 2 \times 96\ 500\ C\ mol^{-1}}{5.0\ A} = 386\ s$$

（2）阳极：$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$

根据得失电子守恒：$n_{O_2} = 0.01\ mol \times 2 \div 4 = 0.005\ mol$

$V_{O_2} = 22.4\ L\ mol^{-1} \times 0.005\ mol = 0.112\ L$

答：（1）需要通电 386 s。

（2）在标准状况下，阳极产生的气体体积为 0.112 L。

例 3　某化工厂利用电解饱和食盐水的方法生产氢氧化钠。若使用 100 个电解池，通过每个电解池的电流为 2.20×10^4 A，则电解 24 小时最多可生产多少千克氢氧化钠？

解：$$n = \frac{Q}{F} = \frac{I \times t}{F} = \frac{2.20 \times 10^4\ A \times 24 \times 60 \times 60\ s}{96\ 500\ C\ mol^{-1}} = 1.97 \times 10^4\ mol$$

根据电解饱和食盐水的化学方程式：

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{电解} 2NaOH(aq) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

可知每转移 2 mol e^-，生成 2 mol NaOH。

$n_{NaOH} = n_{e^-} = 1.97 \times 10^4\ mol \times 100 = 1.97 \times 10^6\ mol$

$m_{NaOH} = n_{NaOH} \times M_{NaOH} = 1.97 \times 10^6\ mol \times 40\ g\ mol^{-1} = 7.88 \times 10^4\ kg$

答：电解 24 小时最多可生产 7.88×10^4 kg 氢氧化钠。

交流分享

1. 要在一块钱币上镀上 0.61 g 黄金，若将 0.2 A 的电流通入含 $[Au(CN)_2]^-$ 的溶液中，需要通电多少时间？（已知 $M_{Au}=197\ g\ mol^{-1}$）
2. 电解金属 M 的硫酸盐（MSO_4）溶液时，在标准状况下，阳极上产生 0.448 L 氧气，阴极增重 2.56 g，求 M 的相对原子质量。

思考题 24f

用惰性电极电解某金属的硫酸盐溶液时，阴极析出 a g 金属，同时阳极放出 0.8 g 气体。若该金属的相对原子质量为 b，则其化合价是_____。

A. ab　　B. $\frac{b}{a}$　　C. $\frac{20b}{a}$　　D. $\frac{b}{10a}$

24.4 金属的腐蚀与防护

感知生活

日常生活中，我们经常能发现铁制品生锈，铜制品表面出现铜绿，铝制品表面产生白斑……这些都属于金属腐蚀（corrosion）现象（图 24-33）。你知道这些金属制品为什么会腐蚀吗？请与同学交流。

生锈的铁车轮

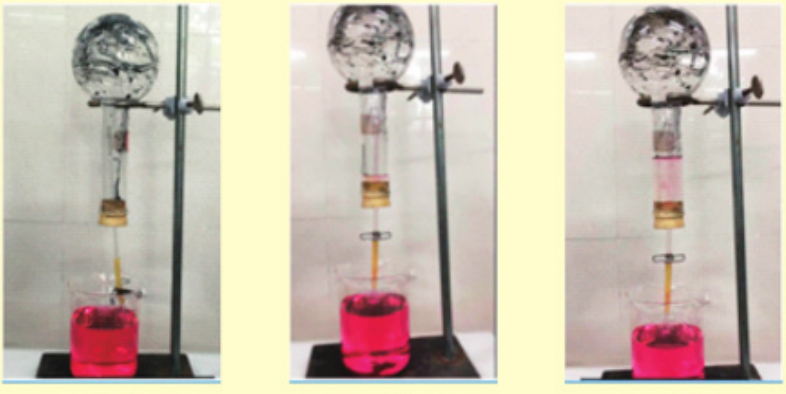
铜币上的铜绿

图 24-33　金属腐蚀

金属的腐蚀可分为化学腐蚀与电化学腐蚀两种。**化学腐蚀**（chemical corrosion）是指金属与其它物质直接接触发生氧化还原反应而引起的腐蚀。例如，铁丝在高温下直接跟氧气发生反应，铜片与浓硫酸反应，铝片与氢氧化钠溶液反应，等等。**电化学腐蚀**（electrochemical corrosion）是指不纯的金属或合金发生原电池反应，使较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。钢铁在潮湿的空气中生锈就是最典型的电化学腐蚀。在现实生活中，电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象严重得多。

活动探究 5

活动 7　向还原铁粉中加入少量的炭粉，混合均匀后，撒入内壁用氯化钠溶液润湿过的圆底烧瓶中，按图 24-34甲组装好仪器。几分钟后，打开止水夹，隔一段时间观察导管内的液面变化（在烧杯内的水中滴加几滴红墨水，便于观察）。思考下列问题：



甲　　乙　　丙

图 24-34　钢铁的吸氧腐蚀

（1）向还原铁粉中加入炭粉的作用是什么？

_____

（2）导管中液面上升的原因是什么？

_____

_____

在潮湿的空气中，钢铁的表面会吸附一层薄薄的溶有氧气的水膜，与钢铁中的铁和碳形成了原电池。因此，这些钢铁制品的表面就形成了无数微小的原电池。

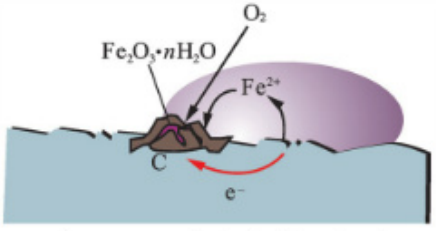


图 24-35　钢铁生锈示意图

在这些原电池中，铁是负极，碳是正极。

负极：$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$（氧化反应）

正极：$O_2(g) + 4e^- + 2H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(aq)$（还原反应）

总反应：$2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2Fe(OH)_2(s)$

$Fe(OH)_2$ 进一步被空气中的氧气氧化生成 $Fe(OH)_3$，$Fe(OH)_3$ 脱去一部分水生成 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$，它就是铁锈的主要成分。

$$4Fe(OH)_2(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4Fe(OH)_3(s)$$

上述过程通常叫作金属的吸氧腐蚀。一般来说，钢铁表面吸附的水膜酸性很弱或者呈中性时，发生吸氧腐蚀。

如果钢铁表面水膜的酸性较强，则铁是负极，碳是正极，电极反应和总反应如下：

负极：$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$（氧化反应）

正极：$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$（还原反应）

总反应：$Fe(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$

随着 H_2 的析出，水膜的 pH 值上升，Fe^{2+}与 OH^-结合生成 $Fe(OH)_2$，$Fe(OH)_2$ 继续与空气中的 O_2 作用，生成 $Fe(OH)_3$，进而形成铁锈。

上述过程通常叫作金属的析氢腐蚀。一般来说，钢铁在酸性较强的溶液中发生析氢腐蚀。

金属腐蚀的现象非常普遍，像金属制成的日常用品、生产工具、机器部件、船只外壳等，若保养不好就会受到腐蚀，造成大量金属的损失。至于因设备腐蚀损坏而引起的停工减产、环境污染、对人体健康的危害，以及可能引起的严重事故所造成的损失，则是难以估计的。因此，了解金属腐蚀的原因，掌握防止金属腐蚀的方法，具有十分重要的意义。

交流分享

1. 在日常生产、生活中，为了减少金属的腐蚀，人们采取了多种金属防腐的措施。请通过实地调查、参观走访、查阅资料等多种方式，了解人们在生产、生活中采用的防止金属腐蚀的方法，分析这些方法能防腐的原因，并将你获取的信息与同学讨论后填入表 24-12。

表24-12　金属防腐措施及其原理

防止金属腐蚀的措施	防止金属腐蚀的原理
在金属制品表面镀一层保护层	

2. 下面是常见的金属防腐措施，你知道这些方法是如何防止金属腐蚀的吗？

_____

_____

图 24-36　往金属上喷漆

图 24-37　塑料刀鞘

在金属表面覆盖致密的保护层，从而使金属制品与周围的氧气、水等物质隔离开来，这是一种非常普遍的方法。

以钢铁为例，根据保护层成分的不同，可以在钢铁的表面涂矿物性油脂，喷油漆，覆盖搪瓷、塑料或有机高分子薄膜等。例如，船壳、车体、水桶的表面常喷有一层油漆，枪炮常涂有矿物性油脂等。也可以用电镀、热镀、喷镀等方法，在金属表面镀上一层不易被腐蚀的金属，如锌、铬、镍等。这些金属都能跟氧气发生反应而形成一层致密的氧

化物薄膜，从而阻止空气和水等对钢铁的腐蚀。例如，在日常生活中常用的白铁就是在钢板的表面热镀一层锌；做罐头盒用的马口铁就是在薄钢板上热镀一层锡；而自行车车轮的钢圈则是用电镀的方法镀上一层铬或镍。此外，还可以用化学方法使钢铁的表面生成一层致密的氧化物薄膜。例如，在工业上，常利用一些物质的氧化作用，使机器零件、精密仪器、枪炮等钢铁制品的表面形成一层致密的 Fe_3O_4 薄膜。

图 24-38　给船体喷漆

图 24-39　电镀的自行车钢圈

交流分享

镀锡（马口铁）和镀锌（白铁皮）是常见的防止铁生锈的方法，当马口铁和白铁皮上的金属镀层损坏时，镀层金属和铁在潮湿的空气中就会形成原电池。上述两种原电池，哪一种情况下铁不容易被腐蚀？为什么？

_____

_____

除了可以利用上述方法阻止金属的腐蚀之外，我们还可以利用电化学的原理进行金属的防护。

问题解决

1. 出海远洋轮船的船壳的主要成分是钢铁，轮船在大海中航行一段时间后，会发生严重的腐蚀，造成一定的经济损失，甚至危及船上人员的生命安全。你能否用所学的电化学知识解释这一现象？若你是轮船工程师，你会想出什么办法来防止钢铁的腐蚀？

2. 20 世纪 70 年代以前，美国钢筋混凝土桥面板顶面受到化冰盐的侵蚀，造成了严重的钢筋锈蚀破坏，之后人们采用外加电流的方式，有效地减缓了钢筋混凝土的腐蚀。请应用你所学的电化学知识，解释这一原理。

在钢铁上连接比铁更活泼的金属，则更活泼的金属（如镁、锌等）作负极（阳极），不断被腐蚀，且可定期更换，而作为正极（阴极）的铁就能不被腐蚀而得到保护。这种利用原电池原理保护金属的方法被称为**牺牲阳极的阴极保护法**（cathodic protection）。此法常用来保护海轮外壳及石油管道等。

将被保护的钢铁设备作为阴极，另一附加惰性电极作为阳极，两者都处在电解质溶液中，外接直流电源。通电后，大量的电子被强制流向需要保护的钢铁设备，使得钢铁的表面产生负电荷的积累。这样就抑制了钢铁失去电子，从而防止了钢铁的腐蚀。这种方法被称为**外加电流的阴极保护法**，主要用来防止土壤、海水及河水中的金属设备的腐蚀。

除了用电化学方法防止金属腐蚀外，也可以采用改变金属的内部组织结构的方法。例如，把铬、镍等金属加入普通钢中制成合金钢，就可以大大地增强钢铁的抗腐蚀能力。

思考题 24g

1. 下列说法不正确的是_____。
   A. 金属的电化学腐蚀比化学腐蚀更普遍
   B. 用铝制铆钉铆接铁板，铁板易被腐蚀
   C. 钢铁在干燥的空气中不易被腐蚀
   D. 可用牺牲锌块的方法来保护船身
2. 2000 年 5 月，中国保利集团在香港拍卖会上花费3000 多万元港币购回在火烧圆明园时流失的国宝——铜铸的牛首、猴首和虎首。普通铜器时间稍久容易出现铜绿，其主要成分是［$Cu_2(OH)_2CO_3$］，而这三件于1760 年用铜铸造的国宝在 240 年后看上去

却仍然熠熠生辉。其原因最可能是_____。

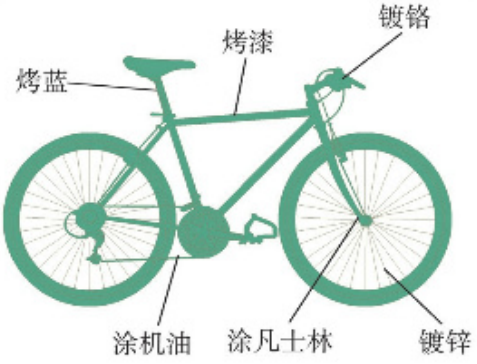
A. 它们的表面都电镀上了一层耐腐蚀的黄金

B. 环境污染日趋严重，它们表面的铜绿被酸雨溶解洗去

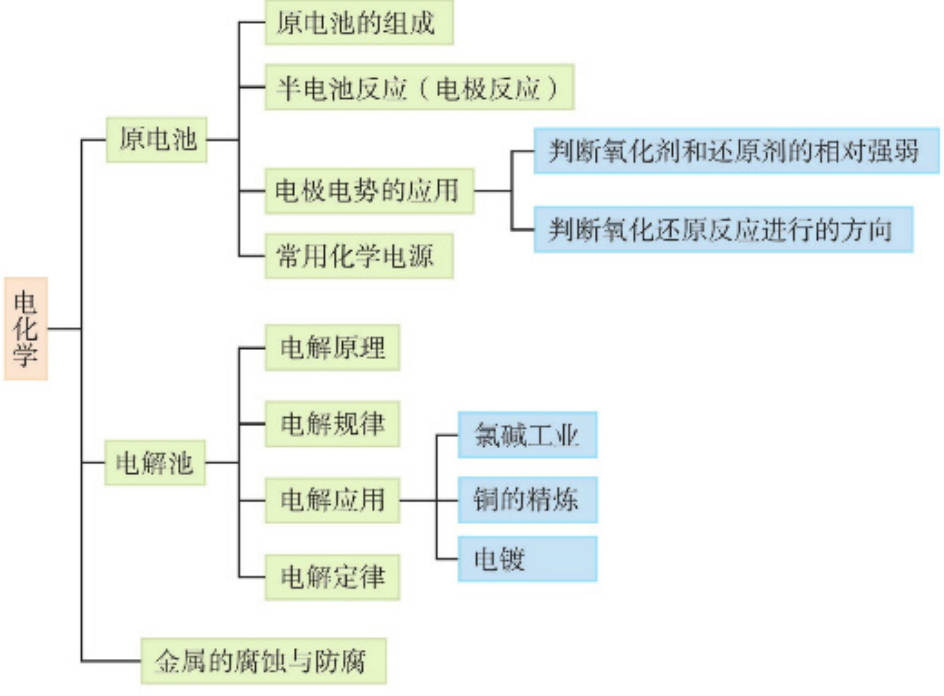
C. 铜的金属活动性比氢小，因此不易被氧化

D. 它们是含有一定比例的金、银、锡、锌的铜合金

3. 请你对照下图说一说，自行车的金属部件分别采用了哪些防腐措施？



本章知识梳理



本章重要概念

1. 电化学：研究化学能与电能相互转化的装置、过程和效率的科学。
2. 原电池：将化学能转化为电能的装置。
3. 负极：电池中向外电路输出电子的一极。
4. 正极：电池中从外电路输入电子的一极。
5. 电极电势：金属浸于电解质溶液中显示出电的效应，金属的表面与溶液间产生电势差，这种电势差称为金属在此溶液中的电势或电极电势。
6. 阳极：与直流电的正极相连的电极。
7. 阴极：与直流电的负极相连的电极。
8. 电解：在直流电的作用下，在两电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程。
9. 电解池：将电能转化为化学能的装置。
10. 惰性电极：只起导电作用而不发生电极反应的电极，如石墨、铂电极等。
11. 活泼电极：参与反应的电极。
12. 电解精炼：利用不同元素在阳极溶解或阴极析出难易程度的差异而提纯金属的技术。
13. 电镀：应用电解原理在某些金属或非金属材料表面镀上一层其它金属或合金的过程。
14. 金属腐蚀：金属跟周围的物质发生化学反应而损耗的过程。
15. 化学腐蚀：金属与其它物质直接接触发生氧化还原反应而引起的腐蚀。
16. 电化学腐蚀：不纯的金属或合金发生原电池反应，使较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。

练 习 题

一、选择题

1. 下列有关原电池的说法，正确的是_____。

A. 使化学能直接转变为热能的装置

B. 使化学能直接转变为机械能的装置

C. 使化学能直接转变为电能的装置

D. 使电能直接转变为化学能的装置

2. 下列化学反应的化学能可直接转变成电能的是_____。

A. $2FeCl_3(aq) + Cu(s) \longrightarrow CuCl_2(aq) + 2FeCl_2(aq)$

B. $AlCl_3(aq) + 3NH_3 \cdot H_2O(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3NH_4Cl(aq)$

C. $2Fe(OH)_3(s) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + 3H_2O(l)$

D. $Na_2O(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$

3. 在利用 Zn-Cu 原电池产生电流时，电池中的阴、阳离子的移动方向是_____。

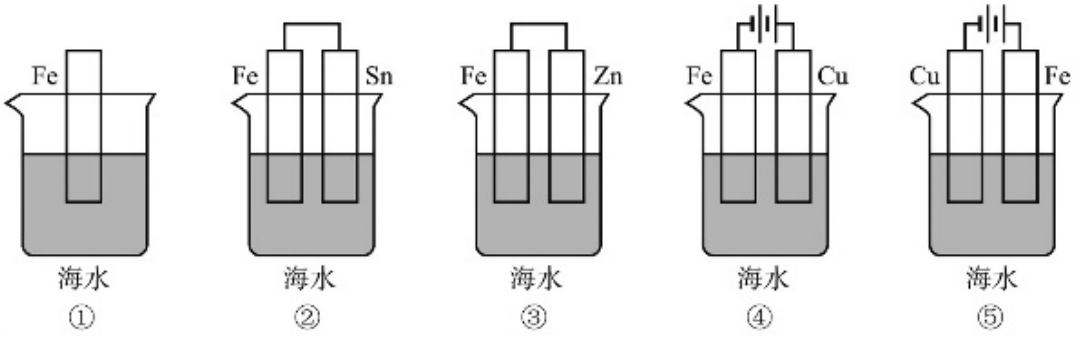
A. 阳离子移向 Zn 极，阴离子移向 Cu 极

B. 阳离子移向 Cu 极，阴离子移向 Zn 极

C. 阴、阳离子都移向 Zn 极

D. 阴、阳离子都移向 Cu 极

4. 下列情况下，铁片腐蚀由快到慢的顺序是_____。



A. ①②③④⑤　　B. ⑤②①③④

C. ④②①③⑤　　D. ⑤③①②④

5. 为了防止钢铁锈蚀，下列方法正确的是_____。

A. 在精密机床的铁床上安装铜螺钉

B. 在排放海水的钢铁阀门上用导线连接一块石墨，一同浸入海水中

C. 在海轮舷上用铁丝系住锌板并浸在海水里

D. 在地下输油的铸铁管上接直流电源的正极

6. 已知下列半电池的标准电极电势为：

Mn^{2+}/Mn　$E^\circ = -1.19\ V$

Ag^+/Ag　$E^\circ = +0.80\ V$

那么由 Mn^{2+}/Mn 和 Ag^+/Ag 组成的电池的标准电动势为_____。

A. 3.18 V　　B. 1.99 V

C. 1.48 V　　D. 0.95 V

7. Cl_2 和 Cu^{2+} 的标准电极电势分别为＋1.36 V 和＋0.34 V，反应：$Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cl_2(g)$ 的 E°_{cell} 值是_____。

A. －2.38 V　　B. －1.02 V　　C. －1.70 V　　D. ＋1.70 V

8. 已知下列反应的 E°_{cell} 值为正值：

$$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s)$$

$$A(s) + C^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + C(s)$$

在标准浓度时，关于 B 与 C 之间的反应，下列说法正确的是_____。

A. 可以自发进行　　B. 不能自发进行

C. 处于平衡状态　　D. 无法肯定能否自发进行

9. 某电池内的反应如下：

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

若要增大此电池的电压，必须增加的是_____。

A. Zn^{2+}的浓度　　B. Cu^{2+}的浓度

C. Zn 电极的尺寸　　D. Cu 电极的尺寸

10. 镍镉（Ni-Cd）可充电电池在现代生活中有广泛的应用，它的充放电反应按下式进行：

$$Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s) \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Cd(s) + 2NiO(OH)(s) + 2H_2O(s)$$

由此可知，该电池放电时的负极材料是_____。

A. $Cd(OH)_2$　　B. $Ni(OH)_2$

C. Cd　　D. NiO(OH)

11. 现有 X、Y、Z、M 四种金属。将 X 和 Y 用导线连接后浸在稀硫酸中，在金属 X 上放出 H_2，而 Y 逐渐溶解；当电解 X 和 Z 两种金属的可溶性盐时，在阴极产生金属 Z；将 M 放入 Y 的硝酸盐溶液中时，在 M 的表面有 Y 析出。根据上述反应现象可以判断，这四种金属的还原性由强到弱的顺序是_____。

A. X＞Y＞Z＞M　　B. M＞Z＞Y＞X

C. M＞Y＞X＞Z　　D. M＞Y＞Z＞X

12. 下列反应式中，可以用来表示电解熔融 $MgCl_2$ 时的阳极反应的是_____。

A. $Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$

B. $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

C. $2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

D. $MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$

13. 在用电解法提纯铜时，应将纯铜作为_____。

A. 阳极　　B. 阴极

C. 阳极和阴极　　D. 两极都不用纯铜

14. 如果在电解含有 Ag^+ 的溶液时，析出 108 g Ag 需要 x 个电子，那么在电解含有Al^{3+}的溶液时，析出 9 g Al 时所需的电子数目是_____。

A. x 个　　B. $2x$ 个

C. $3x$ 个　　D. $4x$ 个

15. 对某金属盐进行电解，若析出 1 mol 该金属需要 $3\times9.65\times10^4$ C 的电量，则该金属为_____。

A. Zn　　B. Pb　　C. Na　　D. Al

16. 在用 Pt 作电极电解 $AgNO_3$ 溶液时，阴极产生的物质是_____。

A. Ag　　B. N_2　　C. NO_2　　D. O_2

17. 铅蓄电池充电时，下列有关电极产物 PbO_2 的说法正确的是_____。

A. 在阳极生成　　B. 在阴极生成

C. 在两个电极上均生成　　D. 从两个电极上除去

18. 电子表所用的某种纽扣电池的电极材料为 Zn 和 Ag_2O，电解质溶液是 KOH 溶液，电池总反应式为：$Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2Ag(s)$。下列有关说法错误的是_____。

A. 该电池的正极是 Zn，负极是 Ag_2O

B. 该电池负极的电极反应式为：$Zn(s) + 2OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$

C. 理论上该电池工作一段时间后，溶液中 KOH 的浓度不变

D. 该电池工作时，电解质中的阴离子向负极移动

二、作答题

1. 查阅表 24-3 和表 24-4 中的有关数据，确定下列电对组成的原电池的正负极，指出电子流动的方向，并写出电极反应式和原电池反应式。

（1）$Zn(NO_3)_2/Zn$—$Sn(NO_3)_2/Sn$

（2）$Sn(NO_3)_2/Sn$—$Cu(NO_3)_2/Cu$

（3）$Cu(NO_3)_2/Cu$—$AgNO_3/Ag$

2. 在酸性介质中，可以发生如下氧化还原反应：

$$K_2Cr_2O_7(aq) + 6FeSO_4(aq) + 7H_2SO_4(aq) \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3(aq) + 3Fe_2(SO_4)_3(aq) + K_2SO_4(aq) + 7H_2O(l)$$

试用这个反应设计一个原电池，并写出该电池的电池符号。

3. 将镁片和铁片分别浸在浓度均为 1 mol L^{-1} 的镁盐和铁（Ⅱ）盐的溶液中，并组成一个化学电池。写出这个电池正负极上发生的电极反应和电池符号。

4. 利用下面的氧化还原反应设计一个原电池。

$$Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$$

（1）用烧杯和盐桥描绘此电池的装置简图。

（2）注明此电池的正极和负极。

（3）注明外电路中电子的流向。

（4）写出两个电极上的半反应。

（5）根据表 24-3 和表 24-4 中的有关数据，计算此电池的 E°_{cell} 值。

5. 现有下列物质：$KMnO_4$、$CuCl_2$、$FeCl_3$、I_2、Br_2、Cl_2、F_2，在酸性介质中它们都可以作为氧化剂。根据标准电极电势数据，将上述物质按氧化能力递增的顺序排列，并写出相应的还原产物。

6. 现有下列物质：$FeCl_2$、$SnCl_2$、H_2、KI、Mg、Al，在酸性介质中它们都可以作为还原剂。根据标准电极电势数据，将上述物质按还原能力递增的顺序排列，并写出相应的氧化产物。［$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$　$E^{\circ} = +0.13$ V］

7. 根据标准电极电势判断下列反应能否进行。

（1）$Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$

（2）$2Br^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + Br_2(l)$

（3）$I_2(s) + 2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq)$

（4）$Sn^{2+}(aq) + Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + Hg(l)$

（5）$2Ag(s) + Zn(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Zn(s) + 2AgNO_3(aq)$

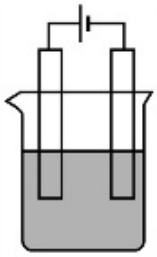
8. 用标准电极电势判断，将铁片投入 $CuSO_4$ 溶液中后，氧化产物是 Fe^{2+} 还是 Fe^{3+}？

9. 在配制铁（Ⅱ）盐溶液时通常要加入少量的铁丝，为什么？试根据电极电势加以说明。

10. H_2O_2 在碱性介质中可将 $Cr(OH)_3$ 氧化为 CrO_4^{2-}，而在酸性介质中却能将 $Cr_2O_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+}。写出这两个反应的离子方程式，并用有关电极电势的概念加以说明。

11. 运用有关电极电势的概念说明在制作印刷电路板时，用 $FeCl_3$ 溶液来溶解铜箔的工艺原理，并写出有关反应的离子方程式。

12. 右下图表示一个电解池。电解池中的电解液为 $CuCl_2$ 溶液，阳极是石墨电极，阴极是铜。



（1）在图中注明阴极和阳极。

（2）在图中注明 Cu^{2+}、Cl^- 的流动方向。

（3）当电解进行时，阳极和阴极的产物分别是什么？

（4）写出各电极上发生的半反应。

13. 电解 Na_2SO_3 溶液时，在阳极上发生的反应为：

$$2H_2O(l) \longrightarrow 4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^-$$

如果将 2.4 A 的电流通过电解液 1 小时，计算在 25℃和 1.01×10^5 Pa 下放出的干燥氧气的体积。

14. 当 4 800 C 的电量通过一个盛有铂盐溶液的电解池时，析出了 2.44 g Pt。假定在阴极上只发生 Pt 的还原反应，计算电解液中铂离子的电荷数。

15. 电解 Al_2O_3 制 Al 时，如果一个电解槽每天析出 1.0 kg Al，假定电流效率为 100%，计算：

（1）通过电解槽的电流大小。

（2）一天通过电解槽的电子数。

第25章

核化学

学习目标

1. 了解自然界中存在的天然放射性元素。
2. 知道放射线的种类和性质。
3. 了解放射线检测的几种方法及检测原理。
4. 了解放射性元素的衰变及衰变类型。
5. 了解半衰期及 ^{14}C 同位素测年代的原理。
6. 知道放射性同位素的应用。
7. 了解人工核反应的有关概念和应用。
8. 了解核能的开发和利用。
9. 了解放射性辐射的来源、危害和预防。

在本章之前，我们学习的都是原子核外电子重新排列所引起的化学反应。本章将介绍原子核内质子和中子的转变及重新组合所引起的反应——**核反应**（nuclear reaction）。研究核反应的化学叫作**核化学**（nuclear chemistry）。从 1896 年科学家在偶然的情况下发现了铀（uranium，U）的放射性现象迄今，核化学已经成为科学领域的一个重要部分。它研究的不仅仅是原子弹、氢弹等核武器，从医学上的癌症治疗、考古学上的年代推算、农业上的放射育种到核能发电等等，核化学都发挥了重要作用。本章主要介绍核反应的一些基本知识及其在科研、生产和生活中的一些应用。

感知生活

图 25-1 中的木头历经沧桑，早已风化成石头，变成了化石。科学家通过测量化石中的放射性同位素 ^{14}C，就可以推算出它的年龄。你知道其中的科学原理吗？

图 25-1　化石

25.1　天然放射性元素的发现

25.1.1　天然放射性元素的发现

感知生活

1896 年 1 月 20 日，法国物理学家贝克勒尔（A. H. Becquerel，1852—1908）发现，铀矿物不需要外界能量的参与，就能够自行发出看不见的射线，这种射线具有类似于 X 射线的性质，可以穿透黑色纸使照相底片感光而变黑（如图 25-3、图 25-4）。究竟是什么促使铀发出射线？

图 25-2　贝克勒尔

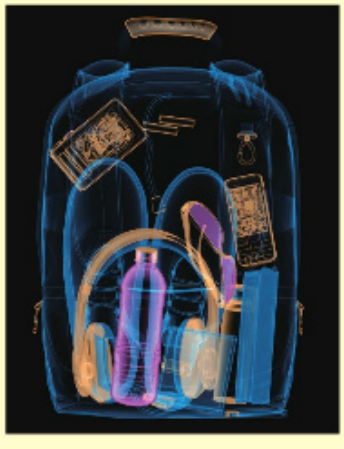


图 25-3　行李通过安检

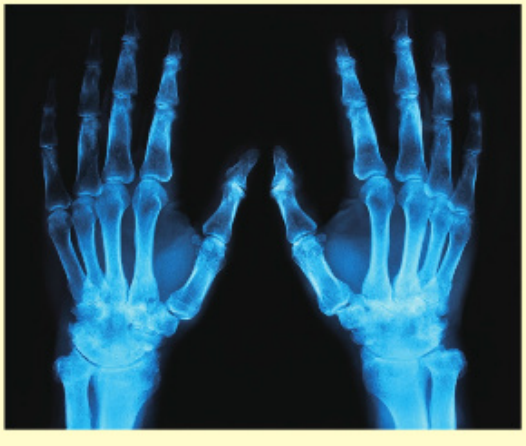


图 25-4　用 X 射线进行医学造影

贝克勒尔与玛丽·居里（Marie Curie，1867—1934）、皮埃尔·居里（Pierre Curie，1859—1906）共同探讨了这个问题，他们得出的结论是铀原子里面发生了核反应。玛丽·居里把这种由不稳定原子核自发地发出射线的性质命名为**放射性**（radioactivity）。

居里夫妇继续研究物质的放射性，1898 年从沥青铀矿中分离出一种新元素——钋（polonium，Po，居里夫人为纪念其祖国波兰而命名），它比铀具有更强的放射性。接着，

他们历时 4 年，在几十吨的沥青铀矿中提取出 0.1 g 氯化镭，并分离出一种比钋更强的放射性元素——镭（radium，Ra）。

图 25-5　居里夫妇在实验室

自此之后，人们对天然放射性元素的研究便有了快速的发展。目前，已经确认有 50 种以上的天然放射性同位素。科学家也渐渐知道放射现象发生在原子破裂之时，并知道原子并非不能被破坏，它们不仅可以分解，还会变成其它种类的原子。

居里夫妇的卓越贡献使他们在 1903 年和贝克勒尔共同获得诺贝尔物理学奖。1911 年，居里夫人又获得诺贝尔化学奖，成为第一个获得两次诺贝尔奖的科学家。

思考题 25a

1. 试比较核反应与化学反应的区别。
2. 查阅资料，了解天然放射性元素有哪些。

25.1.2　放射线的种类和性质

天然放射性元素放射出来的肉眼看不见的射线是由什么物质组成的？它们具有什么特性？在开展了广泛的研究后，这两个问题终于在卢瑟福（E. Rutherford，1871—1937）的一个实验中得以解决。卢瑟福把一小块镭盐放在有开口的厚铅块中，在铅块开口前放一块荧光板。当把整个装置放到电场或磁场中时，荧光板上出现了三个闪光点，这说明放射性物质所放出的射线有三种。从各射线在电场或磁场中的偏转可知，这三种射线中，一种带正电荷，一种带负电荷，一种不带电荷，分别称为 α 射线、β 射线及 γ 射线。

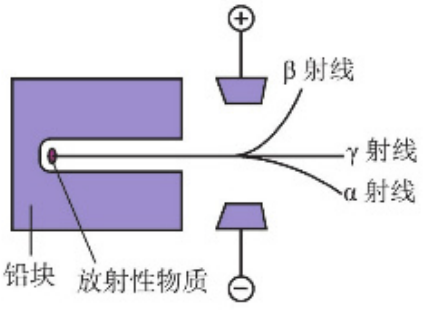


图 25-6　放射性元素三种射线在电场中的效应

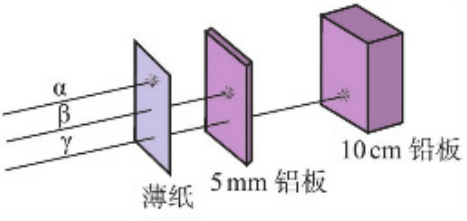


图 25-7　三种射线穿透物质能力的比较示意图

● α 射线

α 射线（α ray）就是 α 粒子流。α 粒子（α particle）带两个单位的正电荷，其质量是氢原子质量的 4 倍。α 粒子就是氦原子核（$^{4}_{2}He^{2+}$）。α 射线穿透物质的能力是三种射线中最弱的，在空气中它只能飞行几厘米，一张薄纸就可将它挡住，但它有很强的电离作用，很容易使空气电离。

● β 射线

β 射线（β ray）就是 β 粒子流。β 粒子（β particle）的性质与电子（$^{0}_{-1}e$）完全相同，带一个单位的负电荷。因为电子的质量很小，所以 β 射线在电场中的偏转远大于 α 射线。β 射线穿透物质的能力较 α 射线强，它可在空气中飞行约 1 m，但可被厚约 5 mm 的铝板挡住。β 射线的电离作用较 α 射线弱。

● γ 射线

γ 射线（γ ray）是波长极短的电磁波，它的性质与 X 射线非常相似，只是它的穿透能力很强。它可在空气中飞行几千米，能贯穿几厘米厚的铅板，但它的电离作用却很弱。α、β、γ 射线的性质比较如表 25-1。

表25-1　α、β、γ 射线的性质比较

射线 / 性质	α 射线	β 射线	γ 射线
本质	氦原子核（$^{4}_{2}He^{2+}$）	电子（$^{0}_{-1}e$）	高频率电磁波
电性	每个粒子带 2 个单位的正电荷	每个粒子带 1 个单位的负电荷	不带电
电场中的效应	向负极偏转	向正极偏转	不偏转
穿透物质的相对能力	1	100	10 000

放射性元素的辐射有以下两个特点：

①一种单独的放射性元素不能从原子核中同时放射 α 粒子和 β 粒子，而只能放射两者中的一种。如果出现 α 粒子和 β 粒子同时放射的情况，则放射源中通常是有一种以上的放射性元素存在。

②γ 射线则是常伴随着 α 射线或 β 射线一起产生的。这是由于放射性元素的原子核在放射 α 粒子或 β 粒子后，所产生的新原子核常处于不稳定的激发状态（高能量状态），这时

它就会发出γ射线而变成基态。当然，这并不代表放出α射线或β射线时一定放出γ射线。

资料链接

放射线的检测

人体无法直接感知到放射线，但它却遍布自然界和生产、生活的各个领域。例如核工业生产，农业育种，蔬菜、水果保鲜，粮食贮存，医疗诊断和治疗，科研用的各种加速器、射线发生器及电子显微镜，等等。

1911 年，英国物理学家威尔逊（Wilson，1869—1959）首先用云雾室（Wilson chamber）观察到了α粒子和β粒子的径迹并用照相记录了下来。云雾室内有过饱和水蒸气，当α粒子或β粒子通过云雾室时，它们使气体分子电离成离子，带电离子会成为凝聚小水滴的核心，小水滴形成的路径即为放射粒子的运动轨迹。威尔逊云雾室是研究射线的重要仪器。

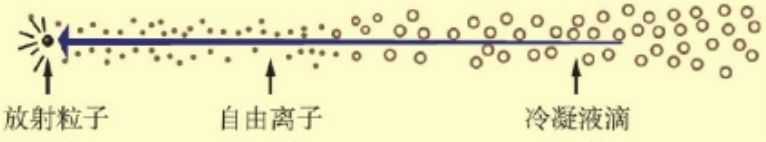


图 25-8　威尔逊观察到的云雾现象

放射线的检测需要借助专门的仪器和设备，目前已广泛应用于生产、生活中。

照相底片是一种既简单又方便的放射性物质检测工具。底片上有感光物质，当放射粒子经过底片时，感光物质分解，经显影处理后能显示出放射粒子的径迹，因此可以用来检测环境中的辐射强度。但只有当放射源比较近时，胶片才能进行有效检测。

图 25-9　照相底片的使用

闪烁计数器，是指利用射线或粒子引起闪烁体发光，并通过光电器件记录射线强度和能量的探测装置。闪烁体材料是受到射线照射时能够发光的物质，当射线通过闪烁体时，闪烁体被射线电离、激发，并产生光子，产生的光子被光电器件记录并放大，形成闪烁。通过记录闪烁情况，可检测放射强度。

图 25-10　闪烁计数器

图 25-11　盖格—弥勒计数器

盖格—弥勒计数器（Geiger-Müller counter）是应用放射线使气体电离的效应来检测放射线的。仪器中的电池组与充满气体的管状电离室之间连接成一个断开的电路。当放射线通过管状电离室时，气体产生电离，短暂地接通了整个电路，形成一个脉冲电流，从而使电路中的发声装置发出声响，并被计数器记录。单位时间里发出声响的次数和计数器上的示数，反映出放射线的强度。

思考题 25b

1. 放射线有哪些种类以及各自的性质如何？
2. 列举一种放射线检测的方法并阐述其原理。

25.2 放射性元素的衰变

原子序数大于 83 的所有天然存在的元素，它们的原子核都是不稳定的，具有放射性。也有一些原子序数小于 83 的天然存在的元素具有放射性。原子核的稳定性（stability）与核内的中子数和质子数的比值（$\frac{n}{p}$ 值）有关。

25.2.1 核的稳定性

原子核是由质子（p）和中子（n）构成的。质子带正电，中子不带电，因此核内的正电斥力必然很大，原子核应极不稳定。科学家认为，核内必定有一种力存在，才能将质子与中子结合在一起，他们把这种力叫作**核力**（nuclear force）。

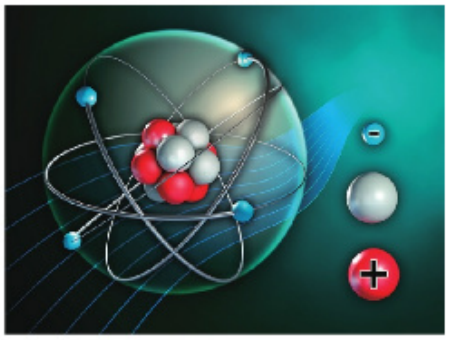


图 25-12　原子模型

交流分享

自然界中存在着约 280 种稳定的核素，其原子序数在 1 ～ 83 之间。将这些核素的中子数和质子数对应到坐标图上，可得到如图 25-13 所示的稳定带（belt of stability）。思考分析：稳定核素的中子数和质子数的比值存在什么规律？

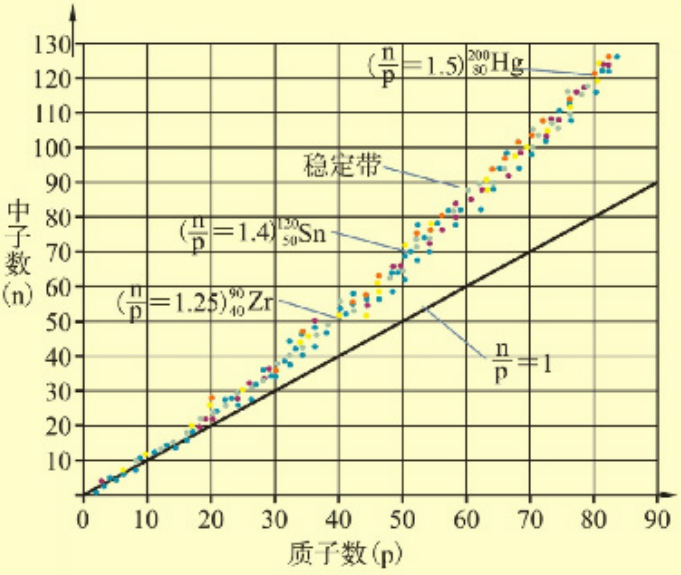


图 25-13　稳定核素的中子数与质子数的比值

科学家通过大量的数据分析，得出核素的稳定性与相应的质子数与中子数的关系：对于原子序数比较小的元素（质子数≤ 20），当质子数等于中子数时，核最稳定，例如 $^{4}_{2}He$、$^{16}_{8}O$、$^{20}_{10}Ne$、$^{24}_{12}Mg$ 等；原子序数为 20 ～ 83 时，原子序数越大，稳定核的 $\frac{n}{p}$ 值从 1 增大到 1.5 左右，即中子数多于质子数，原子核才会稳定；原子序数大于 83 的原子核都不稳定，都具有放射性。

在一定的实验条件下，用适当能量的粒子轰击某些稳定核，也能使稳定核转变成具有放射性的原子核。居里夫妇的女儿伊伦·居里（Irene Curie，1897—1956）和她的丈夫约里奥·居里（Joliot Curie，1900—1958）用 α 粒子轰击铝箔时，第一次发现了人工放射性同位素 $^{30}_{15}P$，开启了人工合成放射性核素的新时代。目前，用人工核反应制造的放射性同位素已超过 1 800 种。不稳定的原子核能自发地发射某种射线，直至变成稳定的原子核。

资料链接

人工放射性核素的发现

早在 1919 年，卢瑟福发现当 α 粒子射入氮气时，会产生氧的一种同位素 $^{17}_{8}O$ 和质子，这是人工核反应的最早报道。1934 年，居里夫妇的女儿伊伦·居里和她的丈夫约里奥·居里在用强钋源的 α 粒子轰击铝箔时，第一次发现了人工放射性同位素 $^{30}_{15}P$。由于对人工放射性元素的研究成绩卓越，他们于 1935 年共同获得诺贝尔化学奖。

图 25-14　约里奥·居里夫妇在实验室

利用核化学，科学家可以将一种元素变成另一种元素，甚至可以人工合成一些元素。那么，这些元素是如何实现人工合成的呢？一部分元素是核反应堆中的副产物。但

是，大部分的人工合成元素是用高速运动的微粒轰击原子核得到的。这个过程称为**蜕变**(transmutation)。

资料链接

人工合成放射性元素仪器

这里主要介绍三种人工合成放射性元素仪器，如图 25-15 所示。

回旋加速器和粒子发生器

串联式级联加速器

锝-99m 发生器

图 25-15　人工合成放射性元素仪器

在正电子发射断层扫描（简称 PET）中使用的大部分放射性同位素，就是在大型而又昂贵的回旋加速器中合成的。串联式级联加速器比回旋加速器的体积小，价格便宜，使用成本也较低。锝-99m 发生器中含有放射性同位素钼-99，它可衰变成锝-99m。因为锝-99m 的半衰期很短，所以医院在需要用它来诊断的时候，就现配现用。

人工放射性的发现，为人类开辟了一个新领域，拓宽了放射性同位素的应用。从此，科学家不必再只依靠自然界的天然放射性物质来进行研究，这大大推动了核化学的发展。

思考题 25c

1. 查阅资料，了解现有的元素周期表中哪些元素是人工合成的放射性元素。
2. 为什么碳的同位素中 ^{12}C 无放射性，而 ^{14}C 有放射性？

25.2.2　核衰变的种类

在核稳定带以外的所有原子核都具有放射性。这些不稳定核（天然的或人造的）都会自发地放出某种射线，使能量降低而趋近稳定带。不稳定的原子核发出射线的过程，叫作原子核的**衰变**（nuclear decay）。这些放射性元素的原子核是不稳定的，但并非所有不稳定的原子核都以同一模式进行衰变。不同种类的同位素，所释放的能量不同或者是形式不同。

● α 衰变

当发生 α 衰变（α decay）时，发生衰变的原子核失去 2 个中子和 2 个质子，使得新产生的原子与原先的原子相比，原子序数减少 2，质量数减少 4，在元素周期表中的位置向左移 2 格。

^{238}U 的自发衰变包括一系列步骤，第一步就是 α 衰变。当 ^{238}U 释放出一个 α 粒子时，U 原子便失去 2 个质子和 2 个中子。失去质子后，U 元素变成另一种元素——Th，如图 25-16 所示。

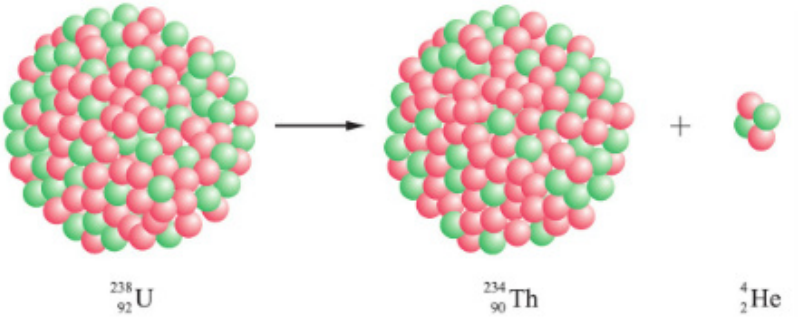


图 25-16　^{238}U 发生 α 衰变

上述核反应可以用核反应式来表示：

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

● β 衰变

β 衰变（β decay）产生 β 射线。由 β 衰变产生的电子，并非原子的核外电子，而是在中子转变为质子和电子的过程中产生的。

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{0}_{-1}e$$

当发生 β 衰变时，元素的质量数保持不变，核电荷数增加 1，因此元素的种类会发生变化，原子序数比原先增加 1，在元素周期表中的位置向右移 1 格。如 ^{14}C 的衰变如下：

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

● γ 衰变

γ 衰变（γ decay）产生 γ 射线，衰变时不改变原子的质量数和质子数，仅释放出能量，因此严格意义上 γ 衰变不属于原子核衰变，在衰变方程中常常略去不写。γ 衰变一般不会独立发生，往往伴随着其它类型的衰变发生。例如，^{238}U 发生 α 衰变转变为 Th 时，同时发生了 γ 衰变。

$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He + \gamma$$

问题解决

配平下列核反应式：

（1）$^{212}_{84}Po \longrightarrow ^{208}_{82}Pb + X$

（2）$^{137}_{55}Cs \longrightarrow ^{137}_{56}Ba + Y$

（3）$^{40}_{19}K \longrightarrow Z + ^{0}_{-1}e$

● β^+ 衰变

原子核放射正电子（即正子，positron，符号为 $^{0}_{1}e$，其质量与电子相同，电量也相同，只是电性相反）的现象发生在人工放射性元素的放射过程中，叫作 β^+ 衰变。正子是原子核内一个质子转变成中子时释出的：

$$^{1}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{0}n + ^{0}_{1}e$$

质子　中子　正子

放射正子后，原子核的质量数不变，原子序数减少 1，元素在周期表中的位置向左移 1 格。例如：

$$^{12}_{6}C \longrightarrow ^{12}_{5}B + ^{0}_{1}e$$

● 电子俘获

这种衰变也是发生在人工放射性元素的放射现象中。**电子俘获**（electron capture）是原子核从核外电子壳层（通常是内层）中俘获一个电子的过程，结果使核内一个质子变成中子。最内层（K 壳层）的电子最容易被俘获，叫作 K 层俘获。

$$^{1}_{1}H + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{1}_{0}n$$

质子　电子　中子

在俘获电子后，原子核的质量数不变，原子序数减少 1，元素在周期表中的位置向左移 1 格。例如：

$$^{59}_{28}Ni + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{59}_{27}Co$$

在以上几种衰变类型中，β 衰变降低 $\frac{n}{p}$ 值，而 β^+ 衰变与电子俘获则增加 $\frac{n}{p}$ 值，这三种衰变都使不稳定核趋向稳定带，形成稳定核。如图 25-17，在稳定带以上的原子核进行 β 衰变，在稳定带以下的原子核进行 β^+ 衰变或电子俘获。原子序数 83 以上的元素因含有太多的质子而不稳定，进行 α 衰变。α 衰变是失去质子最快、最直接的方法。

思考题 25d

配平下列核反应式：

（1）$^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{20}Ca +$ _____

（2）$^{20}_{11}Na \longrightarrow ^{20}_{10}Ne +$ _____

（3）$^{37}_{18}Ar +$ _____ $\longrightarrow ^{37}_{17}Cl$

（4）$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{15}P +$ _____

（5）$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{11}_{6}C +$ _____

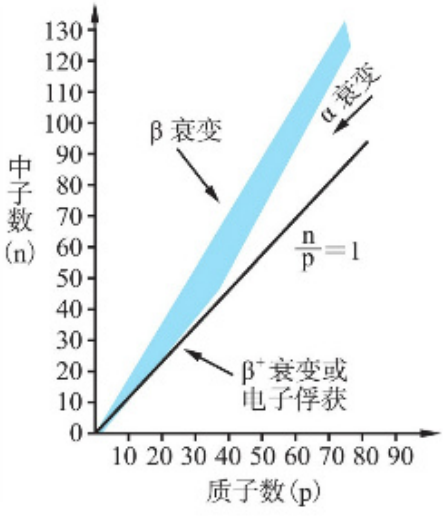


图 25-17　各类型衰变使不稳定核的 $\frac{n}{p}$ 值改变，趋向稳定带

交流分享

如何判断某放射性元素衰变时发生了哪种类型的衰变？请说说你的观点并与同学交流。

_____

不同类型的衰变，原子的核电荷数和质量数的变化也往往不同，据此可以判断衰变反应的类型。如果质子数和质量数都减少，则发生 α 衰变；如果质量数不变而质子数增加，则发生 β 衰变；如果质子数和质量数都不变，则发生 γ 衰变。

复杂的核反应往往同时伴随着一种以上的衰变。在一些反应中，一种原子核衰变为另一种原子核，进而又衰变为第三种原子核，再继续下去，直到产生稳定的原子核。例如，^{238}U 的衰变过程有 α 衰变，也有 β 衰变，历经 14 个步骤，直到变成稳定的 ^{206}Pb。

资料链接

放射系

前面我们学过，当 $^{238}_{92}U$ 放射出 α 粒子后转变为 $^{234}_{90}Th$，$^{234}_{90}Th$ 又可放射出 β 粒子转变为 $^{234}_{91}Pa$，这种现象实际上并未停止，而是继续进行新的衰变，直至生成稳定的原子核。这种由母体放射性元素的原子核与一系列子体放射性元素的原子核组成的系列叫作**放射系**（radioactive series）。在自然界里，已知存在着三种天然放射系——铀系、钍系和锕系。还有一种人工放射系——镎系。

铀系是由 $^{238}_{92}U$ 开始，至稳定的 $^{206}_{82}Pb$。

钍系是由 $^{232}_{90}Th$ 开始，至稳定的 $^{208}_{82}Pb$。

锕系是由 $^{235}_{92}U$ 开始，至稳定的 $^{207}_{82}Pb$。

镎系是由人工合成的 $^{237}_{93}Np$ 开始，至稳定的 $^{209}_{83}Bi$。

$^{238}_{92}U$ 经过 8 次 α 衰变和 6 次 β 衰变，转变成 $^{206}_{82}Pb$。伴随着 α 粒子或 β 粒子的放出，时常还有 γ 射线放射出来。在铀系中，$^{218}_{84}Po$ 和 $^{214}_{83}Bi$ 既能发生 α 衰变，又能发生 β 衰变，但是，是在该元素的不同原子核中进行不同类型的衰变，而不是在同一原子核中同时放射出 α 粒子及 β 粒子。

思考题 25e

1. $^{40}_{19}K$ 发生衰变，形成 $^{40}_{20}Ca$。请写出该核反应式，并确定其衰变类型。
2. 指出下列粒子具有的电荷数与质量数。

粒子	中子	质子	电子	正电子	α 粒子	β 粒子
符号	$^{1}_{0}n$	$^{1}_{1}p$	$^{0}_{-1}e$	$^{0}_{1}e$	$^{4}_{2}He$	$^{0}_{-1}e$

3. 书写并配平 $^{226}_{88}Ra$ 衰变为 $^{222}_{86}Rn$ 的核反应式，并指出其衰变类型。
4. 书写并配平 $^{23}_{10}Ne$ 衰变为 $^{23}_{11}Na$ 的核反应式，并指出其衰变类型。

25.2.3　半衰期

化学反应速率受许多因素影响，如温度、压强、浓度等，但自发的核衰变的速率并不受这些因素的影响。尽管单个原子核的衰变是一个随机事件，我们无法预测某一特定的原子核是否会发生衰变，但是对于大量的原子来说，衰变的速率是一个常数。凭借这个常数，就可以预测给定比例的样品发生衰变所要花费的时间。

不同的放射性原子，衰变速率不同。同一放射性原子，数目每减少一半，所需的时间总是相等的。例如，^{14}C 原子数目每减少一半，所需的时间为 5 730 年，而 ^{131}I 原子数目每减少一半，所需的时间约为 8 天。**放射性元素的原子核衰变到原来一半数量所需要的时间叫作半衰期**（half-life），用 $T_{\frac{1}{2}}$ 表示。

半衰期是放射性元素的一个特性常数，一般不受外界因素影响。有些放射性元素的半衰期很长，有的却很短，如 $^{209}_{83}Bi$ 的半衰期长达 2.7×10^{17} 年，而 $^{135}_{55}Cs$ 的半衰期仅为 2.8×10^{-10} s。

● 放射性衰变的速率

放射性元素的原子核不是一下子全部衰变掉的。假设某放射性元素的样品在开始时（$t=0$）有 N_0 个原子核，经过时间 t 后，衰变剩下 N 个原子核，则其衰变的速率（通常叫作**衰变率**，decay rate）与 N 成正比，这个规律叫作**衰变定律**（decay law），可表示如下：

$$衰变率 = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (25.1)$$

λ 为**衰变常数**（decay constant），是某一放射性元素的特征常数，表示核衰变速率的大小。

将式（25.1）积分后得：

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \qquad (25.2)$$

再取对数，得：

$$\log\frac{N_0}{N} = \frac{\lambda t}{2.30} \qquad (25.3)$$

放射性元素核衰变的快慢，不仅可以用 λ 表示，也可以用半衰期表示，即当 $N=\frac{N_0}{2}$ 时，$t=T_{\frac{1}{2}}$，代入式（25.3）得：

$$\log 2 = \frac{\lambda T_{\frac{1}{2}}}{2.30}$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda} \qquad (25.4)$$

将式（25.4）代入式（25.3）得：

$$t = 3.32\, T_{\frac{1}{2}} \log\frac{N_0}{N} \qquad (25.5)$$

半衰期和衰变常数都不受外界温度、压强以及化学变化的影响。图 25-18 表示放射性元素原子核数与时间的关系。

● 有关放射性衰变的计算

由图 25-18 可以看出，当

$t = T_{\frac{1}{2}}$ 时，$N = \frac{1}{2}N_0$

$t = 2T_{\frac{1}{2}}$ 时，$N = \frac{1}{4}N_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 N_0$

$t = 3T_{\frac{1}{2}}$ 时，$N = \frac{1}{8}N_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 N_0$

$t = nT_{\frac{1}{2}}$ 时，$N = \left(\frac{1}{2}\right)^n N_0$

即 $\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$，$n =$ 半衰期个数 $= \frac{t}{T_{\frac{1}{2}}}$

即 $$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{\frac{1}{2}}}} \qquad (25.6)$$

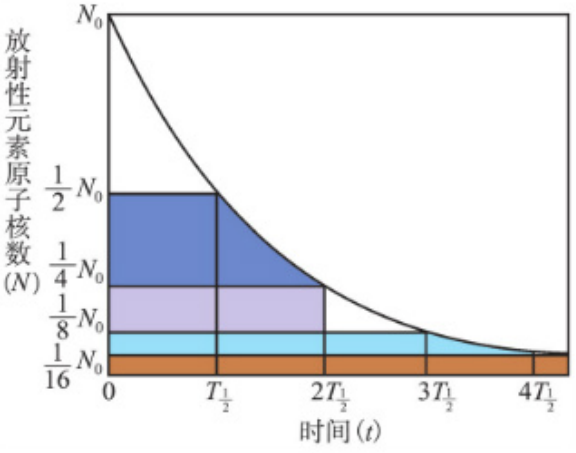


图 25-18　放射性元素原子核数随时间变化的曲线

由式（25.5）和式（25.6）可进行有关放射性衰变的计算。

例 1　通过分析测定某岩石发现，有 1 mg $^{238}_{92}U$ 就有 0.257 mg $^{206}_{82}Pb$，已知 $^{238}_{92}U$ 的半衰期为 4.5×10^9 年，计算此岩石的年龄。

解：假设分析测定时，该岩石中 $^{238}_{92}U$ 的质量是 1 mg，那么岩石中原来铀的总质量为 1 mg 加上衰变为 $^{206}_{82}Pb$ 的铀的质量。

$$m_{^{238}_{92}U} = 1.000\ \text{mg} + \frac{238}{206}\times 0.257\ \text{mg}$$
$$= 1.297\ \text{mg}$$

代入式（25.5）进行计算：

$$t = 3.32\ T_{\frac{1}{2}}\log\frac{N_0}{N}$$
$$= 3.32\times4.5\times10^9\times\log\frac{1.297}{1.000}$$
$$= 3.32\times4.5\times10^9\times0.113$$
$$= 1.7\times10^9\ \text{年}$$

答：此岩石的年龄为1.7×10^9年。

资料链接

^{14}C 年代测定法

^{14}C 年代测定法被广泛用来测定化石的年龄。所有生物体内都含有碳元素，植物中的碳来自大气中的二氧化碳，动物体内的碳则来自它们所消耗的植物或动物。在生物体内，绝大多数碳元素是以 ^{12}C 和 ^{13}C 的形式存在的，每 100 万个碳原子中只有 1 个是放射性同位素 ^{14}C。只要生物体进行新陈代谢，细胞里大约每 100 万个碳原子中就存在 1 个 ^{14}C 原子。当一些 ^{14}C 原子衰变成氮原子和 β 粒子后，生物体又会从环境中摄取新的 ^{14}C 原子。一旦生物体死后，它将不再摄取碳原子，所以 ^{14}C 在生物遗体的碳原子总量中所占的比例将会越来越小。

在 ^{14}C 年代测定法中，测出骨头、牙齿一类样品中所含 ^{14}C 的比例，再将这个数据与现代样品中的 ^{14}C 含量相比，就可以估计出化石的年龄了。例如，如果化石样品每分钟 ^{14}C 的衰变次数恰好是现代样品的一半，那么说明它经历了一个半衰期，也就是说，这块化石有 5 730 年的历史了。如果化石样品每分钟 ^{14}C 的衰变次数是现代样品的 $\frac{1}{4}$，则说明它经历了 2 个半衰期，也就是说这块化石有 11 460 年的历史了。与许多化石和地质形成的历史相比，^{14}C 的半衰期——5 730 年显得有些短暂。例如，60 000 年前的物品，就因为 ^{14}C 的含量过低而无法准确测量。

思考题 25f

1. 某碱土金属元素具有放射性，它及其子元素在衰变时相继放射出三个 α 粒子，则生成的元素应位于_____族。
2. 放射性同位素 ^{131}Sr 的半衰期为 30 年，经过 10 年时间，此时同位素还剩下百分之几？
3. 在一次火山喷发中，一棵大树被摧毁，并成为一块木化石。该化石中 ^{14}C 的含量是现今存活的相同粗细的树木中 ^{14}C 含量的 6.25%。请问：这次火山喷发大约发生在什么时候？

25.3 放射性同位素的应用

放射性元素本身有着特殊的性质，容易被仪器探测。衰变时辐射出的射线，具有较强的穿透能力，能帮助人们观察到一些物体的内部结构。并且，射线具有很高的能量，作用于物质时，可能会引发一些物理、化学和生物变化，也可能会促进或抑制某些物理、化学、生物过程的变化。因此，放射性元素在工农业、医疗卫生、地质考古、科学技术以及人们日常生活中有着广泛的应用。

25.3.1 放射育种与杀菌

感知生活

在农业上利用放射线照射种子，使种子发生变异，可以培育出高产、早熟、抗病等优良品种。这种方法称为辐射育种。

图 25-19　射线育种

图 25-20　射线杀菌

大量的辐射也可以使某些害虫发生变异，从而抑制某些害虫的繁衍，以达到灭虫的目的。一定剂量的射线照射能杀死寄生在食品表面及内部的微生物和害虫。适当剂量的照射，能抑制农畜产品的生命活动，从根本上消除食品的腐烂变质。

利用放射性同位素发出的射线彻底灭菌，是射线杀伤力的一种最直接的利用。例如，人们经常利用射线对医疗器械进行灭菌消毒。

交流分享

在生产和科研中用到射线时，用的都是人造放射性同位素。你知道为什么人造放射性同位素的应用比天然放射性物质的应用更广泛吗？

_____

_____

25.3.2　放射性同位素示踪

一种放射性同位素的原子核跟该元素其它同位素的原子核具有相同的质子，它们具有相同的化学性质。我们可以利用放射性同位素来制成各种化合物，含放射性同位素的化合物跟普通的化合物一样参与所有化学反应，但是却带有“放射性标记”，用仪器可以探测出来，这种原子叫作示踪原子。

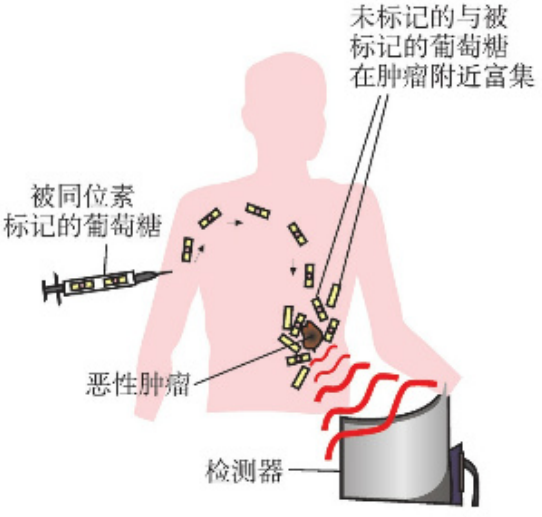


图 25-21　同位素示踪病灶

在医疗技术上，由于人体不同组织对不同元素的吸收率不同，可将用放射性同位素制成的药物注入人体，用探测器探测示踪原子在人体组织中的放射强度，将这些数据经过电脑分析后，病人体内的情况就转化成影像显示出来，从而可以诊断它们的病变，如图 25-21 所示。

在诊断和治疗中，放射性同位素是非常有用的工具。利用它们，医生可以更早地发现病情并采取积极的治疗手段。

人体摄取的碘大部分会进入甲状腺。在甲状腺中，碘通过合成甲状腺激素调节人体新陈代谢和生长发育。如果注射碘的放射性同位素 ^{131}I，然后定时用探测器测量甲状腺及邻近组织的放射强度，就可以获得有关甲状腺

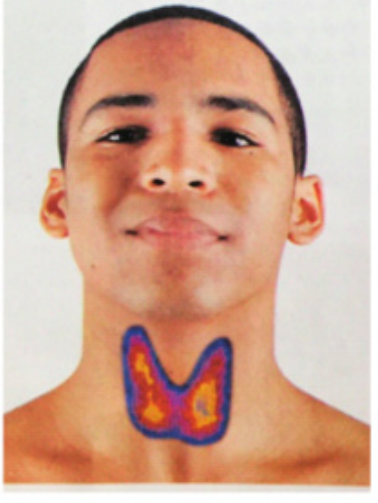


图 25-22　正常的甲状腺

的大小、形状以及活动情况的图片，有助于诊断甲状腺的功能性疾病。图 25-22 为正常的甲状腺。

正电子发射断层扫描（简称 PET）利用的是能发射正电子的半衰期短的放射性同位素。正电子与电子的质量相同，只是所带的电荷与电子恰好相反。当正电子与电子碰撞时，会产生两条反向的 γ 射线。在 PET 检测中，包围病人的是高灵敏度的环形检测器，可以检测人体中放射性物质的分布。在电脑的协助下，经 PET 技术扫描后可形成一系列有关某器官的二维图像。含不同放射性同位素的化合物可分别用来检测体内不同生理过程的速率，如葡萄糖代谢、血液流动等。

图 25-23　PET 扫描

图 25-24　放射疗法

放射疗法（简称放疗）是一种利用放射线治疗肿瘤的方法，是目前治疗恶性肿瘤的主要手段之一。^{60}Co 产生的放射线可用来杀灭肿瘤细胞，因为肿瘤细胞的分裂速度快，细胞内的 DNA 对放射线的破坏作用更敏感。放疗时，使 ^{60}Co 放射源在人体周围移动，并始终将放射线对准肿瘤。这样操作，可以保证肿瘤周边的正常组织只接受很少剂量的放射线，而肿瘤却接受大剂量的放射线。

资料链接

射线探伤和测厚

γ 射线因其贯穿本领强的特点，可用来探伤和测厚，而且是无接触的。当 γ 射线穿过或照射物质时，该物质的密度越大，射线强度减弱得越多，射线穿透该物质的强度就越小。γ 射线探伤仪体积小、质量轻、穿透力和耐用性强，尤其适合厚壁管接口处和狭窄空间的探伤。

图 25-25　检查牙齿裂缝

图 25-26　控制纸张厚度

另外，在制造纸张、金属箔及轮胎等产品时，可用射线测厚仪来控制产品的厚度。在产品的一侧放置放射源，另一侧用探测器计数，并将信号反馈给压辊，从而控制它的压力大小。

射线电离技术

射线的电离作用除了用于射线探测技术外，还应用于其它方面。例如，α 射线具有电离作用强的特点，可以用来消除机器在运转中因摩擦而产生的有害静电。

又如，辐射式避雷针（图 25-27）利用放射源在避雷针的尖端附近产生大量离子，有雷电时可以加快放电过程。同位素避雷针上的放射源大多是 ^{241}Am，它放射 α 射线，所产生的电离电流要比普通避雷针高 10 000 倍以上。避雷针上的放射性物质是被严格密封起来的，其发射的射线作用距离很短，对建筑物下面的人没有丝毫危害，是安全的。

图 25-27　辐射式避雷针

图 25-28　辐射式报警器

辐射式报警器（图 25-28）常安装在办公室、酒店和工厂的天花板上，用来报告火警。它的探测器盒子分为两个小室，一个是密闭的，另一个是开放的。

放射源置于盒子的中央，它会使两室中的空气电离，相同的电压加在两个小室上，两室中的电流相等。发生火警时，烟雾进入开放小室，辐射源使其中的离子浓度增大，两个小室的电流就会失去平衡，报警器中的警铃被触发报警。

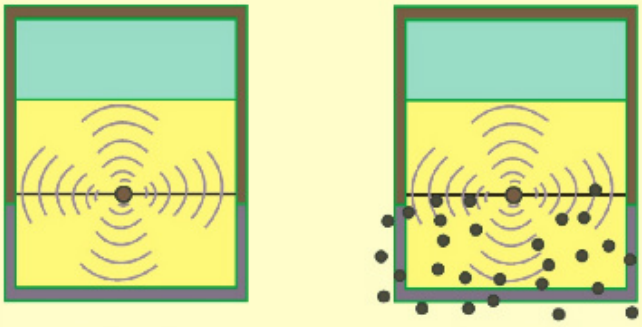


图 25-29　辐射式报警器工作原理示意图

此外，还可以通过测定含碳物体中 ^{14}C 的放射性来确定物体的年代，可以精确到 200 年。目前，^{14}C 纪年法已广泛应用于地质年龄测定以及气候学、生态学、考古学和地理学等方面。

思考题 25g

1. 查阅资料，再列举几例有关放射性同位素的应用，并与同学交流分享。
2. 在人工合成牛胰岛素的过程中掺入放射性同位素 ^{14}C 的用途是_____。

   A. 作为催化剂　　B. 作为介质　　C. 作为示踪原子　　D. 作为组成元素
3. 请写出放射性同位素的三种应用。

25.4　核能

感知生活

核能（nuclear energy）是原子核发生变化时释放出来的能量。美国、俄罗斯、中国都利用核反应给太空中的人造卫星提供能量。离地球不远处就有一个巨大的核反应堆，它就是太阳。在太阳这个巨大的反应炉中，原子核间相互作用，释放出大量的能量。人类的许多活动都依赖于太阳能，如太阳能发电、太阳能热水器……正如人类已认识到的那样，如果没有太阳，地球上的生命都可能不复存在。那么，在地球上，是否能复制太阳里发生的反应，从而制造出强大的发电机进行发电呢？

图 25-30　核电站

与化学反应相比，核反应可释放出巨大的能量。例如，1 g 煤完全燃烧时放出的能量约为 30 kJ，而 1 g ^{235}U 裂变却能放出 8×10^{7} kJ 的能量。在这些能量中，有一部分来自原子核的质量损失。爱因斯坦首先意识到了这种蕴藏于物质中的巨大潜能。而且，他还发现质量与能量间遵循下面的关系式：

$$E = mc^2$$

在这个方程式中，E 代表能量，m 代表质量，c 代表光速（$3\times10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$）。

25.4.1　核裂变

放射性同位素不稳定，能自发地衰变，不仅如此，当放射性原子受到其它微粒轰击的时候，可能会发生原子核破裂。

研究发现，当用一个中子轰击一个重原子核（如 ^{235}U）时，该原子核会分裂成较小的核，并释放出几个中子。这个过程叫作**核裂变**（nuclear fission）。核裂变时会释放出巨大的能量。

核裂变过程中会发生复杂的变化，存在多种分裂方式。例如，^{235}U 典型的铀核裂变反应如下：

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{92}_{36}Kr + ^{141}_{56}Ba + 3^{1}_{0}n$$

在核裂变中释放出的中子可能再去轰击别的重核原子，引起重核原子发生新的核裂变，进而又释放出中子轰击新的重核原子，再引起新的核裂变（图 25-31），这就形成了一连串的核裂变反应。这种连续不断的核裂变过程叫作**核链式反应**（nuclear chain reaction）。

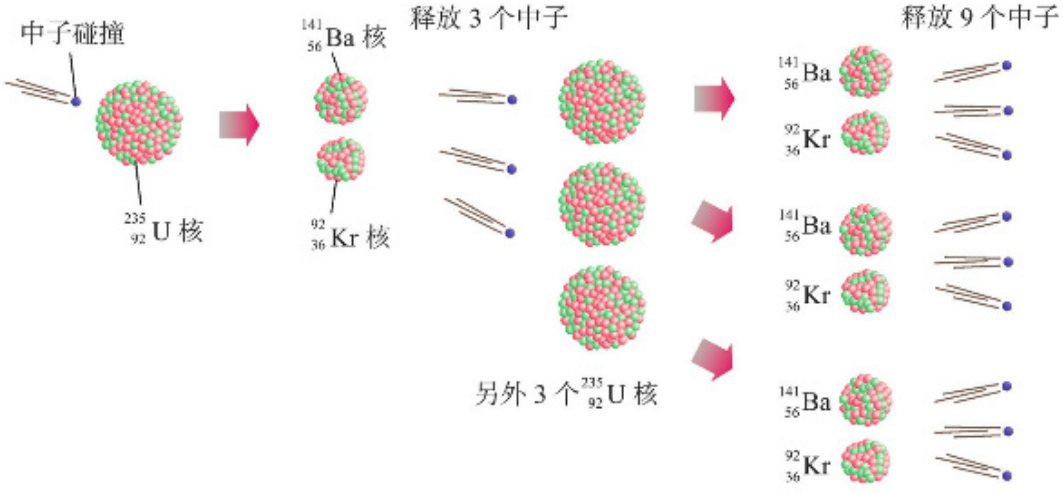
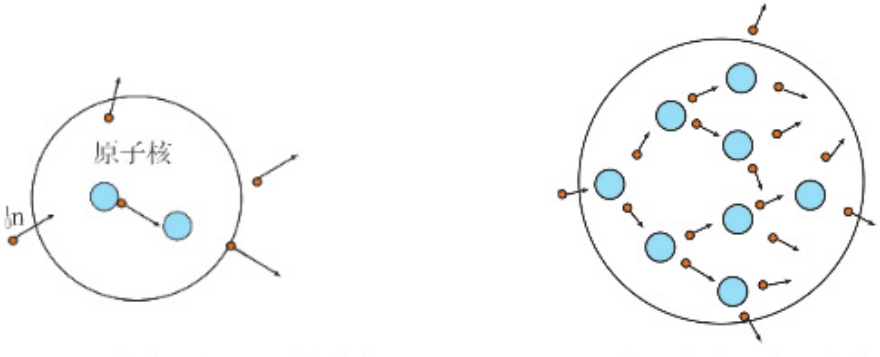


图 25-31　核裂变的链式反应

要引发链式反应，^{235}U 的体积或质量要足够大，以使绝大多数中子在其内部被俘获，如果 ^{235}U 的体积太小，所产生的中子大部分会从表面逃走而使反应中断（图 25-32）。能维持链式反应所需的 ^{235}U 的最小质量叫作**临界质量**（critical mass）。



临界质量以下，链式反应无法持续进行　　临界质量以上，链式反应可持续进行

图 25-32　临界质量示意图

原子发生核裂变的链式反应，能在极短的时间内放出巨大的能量，如果链式反应不受控制，就会引起爆炸。原子弹的制造原理就是核裂变的链式反应。

使核裂变链式反应在受控制的情况下进行，平稳地释放能量而不引起爆炸，这种装置称为核反应堆（nuclear reactor）。人们成功地利用核反应堆进行发电。目前大部分的核反应堆中，富含 ^{235}U 的铀矿是最常用于发电的。因此，^{235}U 的浓缩在整个发电过程中是非常重要的一步。图 25-33 介绍了核反应堆的大致工作情况。

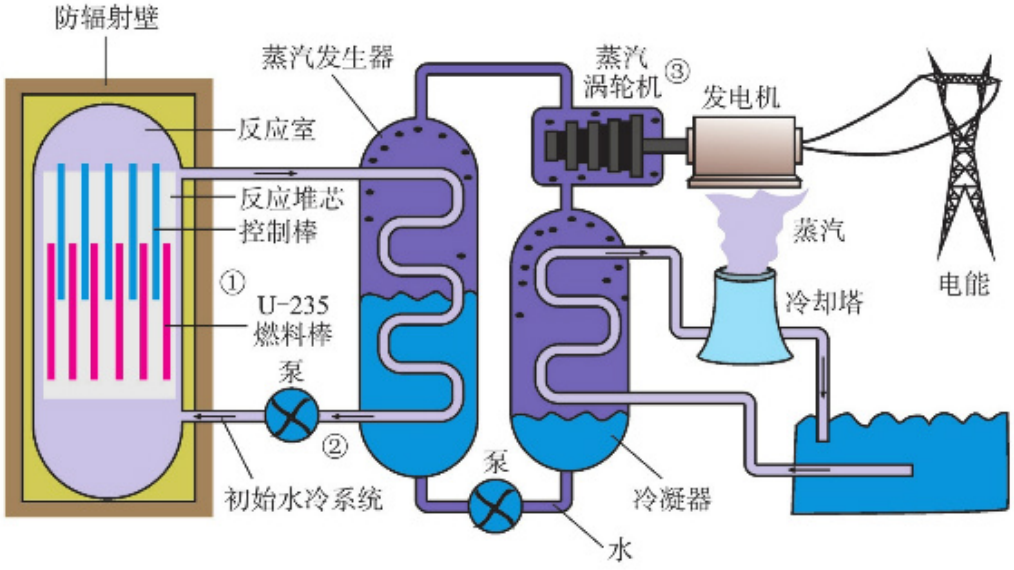


图 25-33　核裂变发电站的工作流程

资料链接

核反应堆

在适当人工控制下，可使 ^{235}U 或 ^{239}Pu 在不爆炸的情况下进行链式反应，这种装置叫作核反应堆。常用的核反应堆是由巨大的石墨砖堆组成的，周围用厚水泥墙包围以防止放射线外泄。石墨是作为中子减速剂，用以减低在裂变过程中产生的中子的速度。水和重水也是良好的中子减速剂。现在的发电核反应堆大多用水作为减速剂，所以又叫作轻水反应堆。在石墨砖中插有核燃料如铀棒（约含有 3% 的 ^{235}U）和用镉或硼制成的控制棒（control rod）。控制棒可吸收中子，当核分裂速度太快时，控制棒就进入反应堆吸收中子使反应减速。在反

应堆中还有传热液体（如水、液态钠）或高压气体，用以将反应堆中心的热量导出。反应堆产生的能量可用于发电、建筑物供热采暖、钢铁冶炼、轮船推动等。20 世纪 50 至 60 年代，世界上第一座核电站在苏联建成。

资料链接

丽赛 · 迈特纳简介

在 1938 年以前，所有已发现的核反应都涉及放射粒子的运动，如 α 粒子、β 粒子。这些粒子可以是衰变的原子核释放或吸收的。第二次世界大战前夕，德国化学家奥托 · 哈恩（Otto Hahn，1879—1968）发现一个奇怪的现象，用中子轰击铀，生成的钡的质量只有铀的质量的 60%。他请另一位物理学家丽赛 · 迈特纳（Lise Meitner，1878—1968）帮忙解释这个现象。迈特纳判断，在用中子轰击铀时，会分裂产生两个核。她将这种现象描述为核裂变。当核裂变发生时，原子核会分裂成两个或更多的碎片。

图 25-34　丽赛 · 迈特纳

迈特纳是一位杰出的物理学家。为了躲避纳粹的迫害，她逃离了自己的祖国奥地利。迈特纳最先描述了核裂变的过程。核裂变释放出的能量远远大于放射性衰变放出的能量。

思考题 25h

1. 核反应的能量来自哪里？
2. 与化石燃料（煤、石油、天然气）燃烧产生能量相比，核裂变产生能量的过程有什么优缺点？

25.4.2　核聚变

还有一种类型的核反应，它的反应过程与核裂变反应恰好相反，也能释放出大量的能量，我们将其命名为**核聚变**（nuclear fusion）。在核聚变过程中，两个或更多的原子核结合形成一个更大的原子核。核聚变释放的能量比重核裂变时大得多。恒星（如太阳）所释放的能量就来自核聚变。在太阳内部，最典型的核聚变反应是氢原子聚合形成氦原子，如图 25-35 所示。这一反应过程为地球上所有的生命提供了能量。

在一种普通的核聚变反应中，氢的两种同位素结合，形成一个氦核和一个中子，有如下形式的变化：

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}p$$

由于氢核均带正电荷，相互间排斥力较大，因而核聚变反应只有在极高的温度条件下才能进行，通常所需温度在 1 亿摄氏度以上，故核聚变反应也称为热核反应。

人工的核聚变目前只能在氢弹爆炸或由加速器产生的高能粒子碰撞中实现。氢弹实际上是由原子弹引爆后产生高温，从而引发氢原子核发生剧烈而不可控制的聚变反应。核聚变放出更大的能量，发生更剧烈的爆炸。氢核聚变产生的能量是同等质量的铀经核裂变产生的能量的 20 倍。

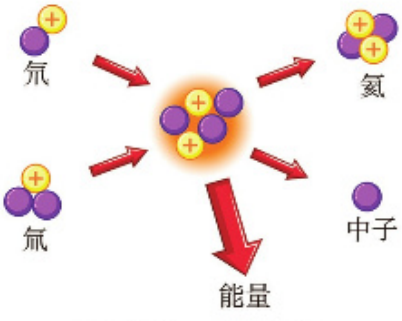


图 25-35　氢核聚变

资料链接

原子弹

核裂变最早发现于第二次世界大战时期。美国陆军部于 1942 年 6 月开始实施利用核裂变反应来研制原子弹的计划，亦称曼哈顿计划。该工程集中了当时西方国家最优秀的核科学家，动员了 10 万余人参加这一工程，历时 3 年，耗资 20 亿美元，于 1945 年 7 月 16 日成功进行了世界上第一次核爆炸，并按

计划制造出两颗实用的原子弹。同年 8 月 6 日和 9 日，美国分别在日本的广岛和长崎投下原子弹，随着巨大蘑菇云的腾空，整座城市在刹那间沦为火海，残骸遍地。核裂变产生的巨大能量引发人们的重视与思考。人们除了将核裂变用于制造原子弹外，更努力研究利用核裂变产生的巨大能量为人类造福，让核裂变始终在人们的控制下进行。

图 25-36　原子弹爆炸

核能的和平利用

核能是巨大的，$^{235}_{92}U$ 裂变产生的能量相当于燃烧等质量煤的 250 万倍，核聚变产生的能量更大。由于其它能源如煤、石油、天然气等日益减少，因此和平利用核能成为当前一些国家解决能源危机的有效办法。

目前利用核能的普遍形式是通过铀裂变产生的核能发电。至今，世界上已有 30 多个国家约 500 座核电站在运行中。到 2016 年，各国核电占总发电量最高的是法国，达 75%，其它如乌克兰 49%，日本 29%，德国 26%，美国 20%，英国和俄罗斯 18%，中国 2%，等等。但是，核裂变所需的铀矿储量有限，而且核裂变废料有放射性，处理困难。因此，科学家转向研究利用核聚变。

核聚变原料丰富，海洋中含有 2.34×10^5 亿吨氘，足够人类使用几十亿年；核聚变发电后的废料几乎没有核辐射，核废料较易处理，因此核聚变能是一种取之不尽的清洁能源。但是，利用核聚变能比利用核裂变能困难得多，现在的研究表明等离子体是最有希望实现核聚变的介质，它可能被加热到核聚变反应所需的点火温度（上亿摄氏度）。目前，世界各地建造的实验性核聚变反应堆正是使用氘和氚两种氢同位素构成的等离子体燃料，在极高温度下发生核聚变反应。受控核聚变技术尚处于研究阶段，2017 年，中国科学院等离子体物理研究所研究建设的 EAST 装置实现了稳定的 101.2 s 稳态长脉冲高约束等离子体运行，创造了新的世界纪录。科学家预计，到 2050 年前后，受控核聚变发电可望实现。另外，有的国家还在开展冷聚变的研究。

思考题 25i

查阅资料，写一篇关于世界上核能利用的调查报告，并与同学交流。

25.4.3　辐射对人类的危害及其防护

在发现放射性元素后的这 100 多年里，人类对放射性的认识日益清晰。在所有已知的大约 2 000 种同位素中，大部分同位素是不稳定的，会发生核衰变。幸运的是，这些同位素绝大多数在自然条件下并不存在，只有通过人工合成才能得到。我们周围存在的常见元素的同位素都是最稳定的，所以不用担心会接收到超剂量的放射。

● 放射线的来源

我们的身体经常接受小剂量的辐射，这些辐射是自然界中普遍存在的，称作本底辐射。它的放射源有很多，有些来自太空，有些则来自地球上的物体。太空中的微粒进入地球，有些会形成宇宙射线。在地球上，存在小剂量辐射的元素几乎随处可见：房屋中的木头、砖块，衣服的布料，日常的饮食，甚至我们的身体。如果房屋下的岩层中含有铀，就有可能产生放射性的氡，从而引发健康问题。图 25-37 展示了不同来源的放射性物质。

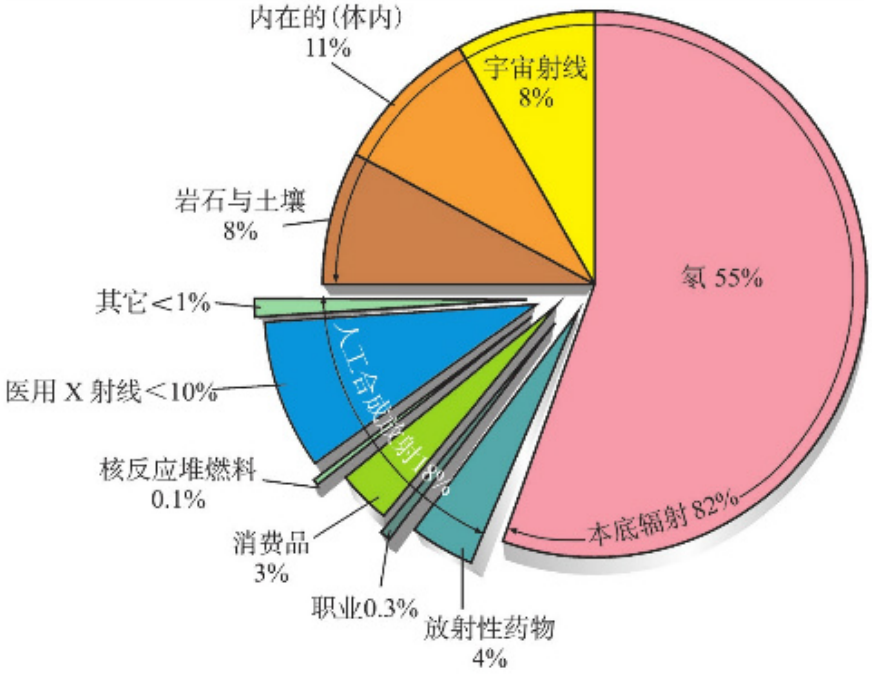


图 25-37　放射线的来源

长期暴露于放射性元素中，对身体是有害的。因为这些射线的强度较大，当碰到中性物质时，它们有足够的能量撞击原子，使电子脱离原子形成离子。因为这个过程生成了离子，所以这种原子核放射又叫作电离辐射。与之不同的是，大部分的电磁辐射，如可见光，它们并没有足够的能量使中性物质电离，因此是非电离性的。只有像宇宙射线和 X 射线等射线，才有足够的能量产生离子。因此，射线的这种电离能量才是放射性元素的危险所在。

● 辐射的危害与预防

放射线能破坏单细胞的部分结构，甚至能导致细胞死亡。而对 DNA 的破坏，其影响却是深远的，因为 DNA 是生物的遗传物质。当一个细胞的 DNA 被破坏时，那么由这个细胞分裂而成的子细胞都将含有这个已经遭到破坏的 DNA。当这种破坏发生在卵子或精子中时，损坏或变异的 DNA 就会遗传给后代。放射能量越多，放射性物质的危险就越大。用来衡量辐射对生物体的伤害的单位通常用希沃特（sievert，Sv）表示，它可明确表示生物体实际吸收的辐射量。不同剂量的射线对生物体可能造成的危害如表 25-2 所示。

表25-2　单位剂量辐射对人体的影响

剂量/Sv	危害
0～0.25	没有直接影响
0.25～0.50	白细胞的数量会暂时减少
0.50～1.0	白细胞的数量会大量减少，容易发生病变
1.0～2.0	恶心，掉发
2.0～5.0	出血，有生命危险
＞5.0	照射 30 天，死亡率可能达到 50%

自然条件下的电离辐射，每人每年实际吸收的辐射剂量为 0.003 Sv。有些政府机构建议，除了本底辐射外，每人每年吸收的辐射剂量应控制在 0.005 Sv 之内。核电站的工作人员被容许每年吸收 0.05 Sv 的辐射剂量。这些剂量都远低于 20 ～ 50 Sv 的致命剂量。对于绝大多数不从事放射性工作的人来说，除了本底辐射外，主要的辐射源是 X 射线。做胸透时，X 射线的剂量大约为 0.000 5 Sv；牙科的 X 射线大约为 0.000 2 Sv。因此，与 X 射线潜在的诊断效果相比，大多数人往往可忽略它的轻微危害。

人类要想完全隔绝辐射，几乎是不可能的。呼吸空气、进食、饮水、吸烟、带夜光手表、乘飞机等的同时，我们已经被辐射了，但量很微小，不会造成太大的伤害。只有核爆炸或核电站事故泄漏的放射性物质才能大范围地对人造成伤亡。

对于加工利用放射性同位素的工作者来说，周全的预防措施是很重要的。放射性同位素的半衰期可以长达几千年，所以储放含放射性同位素的废品时要非常小心。

资料链接

放射性废弃物的处理

你可能会将放射性废弃物与核反应堆直接联系起来，但实际上，有 80% 的此类废弃物是在医院里产生的。应当怎样处理这些危险的废弃物，从而不让它们危害人类或其它生物呢？医院里产生的放射性废弃物，其中的放射性同位素的半衰期比较短。这类废弃物的处理方法比较简单，只需将它们简单储存，直到放射性同位素的衰变降到正常水平即可。

由核反应堆产生的放射性废弃物，它的数量虽然比医院产生的少，但它的危害更大。例如，在核反应堆中，高速运动的微粒与核燃料原子或反应堆的内壁相撞，产生半衰期长短不一的放射性同位素。这些燃料柱通常储放在核反应的地方，等过了几十年，半衰期短的同位素才能衰变完全。接下来的问题是，我们应当如何隔离半衰期长的放射性同位素呢？现在公认的比较安全的做法是，将这些不稳定的原子核插入类似于玻璃的稳定材料中，再用钢筋混凝土将其包裹起来制成储藏罐，最后将这些储藏罐埋入较深的岩石下，埋藏地大多选在干燥、偏远的地方。

核电站的安全性

核能发电已经历 60 多年发展，目前全世界投入运行的核电站约 500 座。除了 1979 年 3 月美国的三英里岛核事故、1986 年 4 月苏联的切尔诺贝利核事故和 2011 年 3 月的日本福岛核事故外，核电站的安全运行记录一直很好。三

英里岛核事故，在经济上损失很大，对当时人们的心理也有很大影响，但事故本身并没有对居民造成危害，核电站周围的水、空气、牛奶中的放射性物质含量仍然大大低于国家规定的标准；受辐射最严重的几个维修人员只受到相当于做一次 X 射线透视的剂量，更没有一人死亡。研究表明，燃煤电厂的职业危险比核电站大 6 倍多，可以说核电是一种安全的能源。当然，我们仍必须从核电站事故中吸取教训，进一步改进核电站的设计和运行。随着科技的进步，人们一定能采取更加有效的手段来控制核电站可能造成的放射性污染，使核电更好地为人类服务。

图 25-38　苏联（现乌克兰）切尔诺贝利核电站

图 25-39　中国秦山核电站

辐射的危害

人们暴露在强度很高的辐射中，会患上辐射病或急性放射性综合征。对疑有放射性核素经呼吸道吸入的人员，应尽快去除上呼吸道内沉积的核素，如用棉签拭去鼻腔内的污染物，剪去鼻毛，向鼻、咽部喷血管收缩剂，然后用生理盐水反复冲洗鼻腔和咽喉部等。对疑有放射性核素经消化道摄入的人员，应尽可能在暴露后 1 小时内根据不同的情况采取催吐等措施，防止放射性核素进入血液。有条件的话，应马上做核辐射状况的检查。

源于核弹、核电厂的核污染让大家严阵以待，可是生活中可能受到的放射性侵袭却往往被人们所忽视。当然，绝大部分辐射对人体的影响都可以忽略不计，但医疗辐射和装修辐射值得重视。

在人体的各脏器中，肺是最容易受到损害的。在人群中，对电离辐射最敏感的是儿童和年轻女性，其中年轻女性的乳腺对辐射最为敏感。另外，辐射对于孕妇的危害更大，它不仅仅体现在母亲身上，腹中胎儿更会受到射线的影响。

CT 检查、X 射线透视不能“想做就做”，因为随意地、频繁地接受 X 射线的照射会对人体造成永久的伤害。

天然石材（如花岗石、大理石等）的放射性污染引起的一系列健康问题，轻则会让人感到身体不适，重则会导致疾病，甚至有致癌的危险。这些天然的石材大多数具有放射性物质，其中含有的放射性元素镭可以衰变出氡气并进入室内。而氡气是一种具有放射性的惰性气体，无色无臭。氡气释放到空气中后容易被呼吸系统截留，并在局部区域不断积累而诱发肺癌。

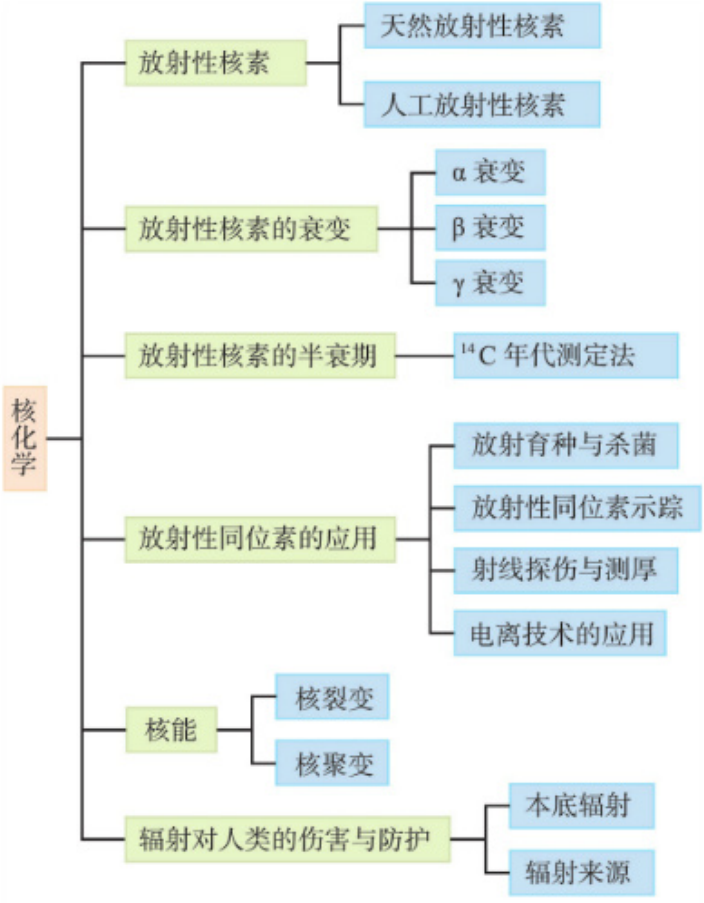
另外，地砖、瓷砖、混凝土等居室装修中的必选建筑材料，它们的放射性水平也同样不容忽视，其原因是它们的制作原料可能是由矿业废渣、煤渣、钢渣或工业副产品组成，而这些副产品里面常常含有浓缩的放射性核素，从而导致制成的建筑材料放射性水平很高。

其实，人类居住的地球本身就是一个放射源。此外，我们还要遭受来自宇宙空间的射线（宇宙射线）“袭击”。可见，放射线无处不在，只是剂量大小的问题。我们对核辐射保持警惕是必要的，但也不要过分恐慌。

思考题 25j

1. 通过本节的学习，请你谈谈对辐射的认识，并与同学交流。
2. 辐射对人体有哪些危害？应如何防护？

本章知识梳理



本章重要概念

1. 核反应：原子核内质子和中子的转变及重新组合所引起的反应。
2. 放射性：由不稳定原子核自发地发出射线的性质。
3. 天然放射性元素：天然存在的放射性同位素，能够从不稳定的原子核自发地放出射线。
4. α 衰变：放射性核素放射出 α 粒子后变成另一种核素。
5. β 衰变：放射性核素放射出 β 粒子后变成另一种核素。
6. γ 衰变：处于激发态的核通过放射出 γ 射线而跃迁到基态或较低能态的现象。
7. 半衰期：放射性元素的原子核衰变到原来一半数量所需要的时间。
8. 本底辐射：自然界中普遍存在的辐射。
9. 核裂变：重原子核分裂成两个或多个质量较小的原子核。
10. 核聚变：两个或多个轻原子核（如氢核、氦核或锂核）结合成较重的原子核。

练 习 题

一、选择题

1. 天然放射现象表明_____。

A. 原子不是单一的基本粒子　　B. 原子核不是单一的基本粒子

C. 原子内部大部分是空的　　D. 原子有一定的能阶

2. α 射线的本质是_____。

A. 电子流　　B. 高速电子流

C. 光子流　　D. 高速氦核流

3. 下列关于放射性元素衰变的描述，错误的是_____。

A. 原子核放出电子后，它的质量数不变，核电荷数也不变

B. 核衰变时放出的射线都是由带电粒子组成的

C. 半衰期表示放射性元素衰变的快慢，它与外界的温度、压强无关

D. γ 衰变不改变元素在周期表中的位置

4. A、B 两种放射性元素，它们的半衰期分别为 10 天和 30 天。若 60 天后测得两种放射性元素的质量相等，则它们原来的质量之比为_____。

A. 3∶1　　B. 48∶63

C. 1∶16　　D. 16∶1

5. 关于放射性元素原子核的衰变，下列叙述错误的是_____。

A. γ 射线是伴随 α 射线或 β 射线而发射出来的

B. 半衰期的大小不随化学状态、温度等的变化而变化

C. 某原子核放出一个 β 粒子或 α 粒子后，都变成一种新元素的原子核

D. 若原来有某种放射性元素的原子核 10 个，则经过一个半衰期后，一定有 5 个原子核发生了衰变

6. 放射性同位素可作为示踪原子，在医学上可以确定肿瘤的位置。现有四种不同的放射性同位素 R、P、Q、S，它们的半衰期分别为半年、38 天、15 天和 2 天，则我们应选用的同位素是_____。

A. S　　B. Q

C. P　　D. R

7. 下列应用是把放射性同位素作为示踪原子的是_____。

A. γ 射线探伤仪

B. 利用放射线进行育种

C. 利用^{60}Co治疗肿瘤等疾病

D. 给农作物施加含有放射性元素的肥料，用检测放射性的办法确定放射性元素在农作物体内的转移和分布情况，找出合理施肥的规律

8. 科学家常用中子轰击原子核，这是因为中子_____。

A. 质量较小　　B. 质量较大　　C. 能量较大　　D. 显电中性

9. 聚变与裂变相比，下列说法错误的是_____。

A. 聚变比裂变产能效率高

B. 目前，使原子核聚变要比裂变容易

C. 原子弹的燃料是 235U

D. 氢弹的原理为核聚变，需由原子弹来引爆

二、作答题

1. $^{235}_{92}U$的质子数为_____，中子数为_____，核电荷数为_____，核外电子数为_____，质量数为_____。

2. 请完成下列核反应式：

（1）$^{40}_{18}Ar + ^{4}_{2}He \longrightarrow$ _____ $+ ^{1}_{0}n$

（2）$^{28}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{15}P +$ _____

3. 某原子核的中子数为 138，经过 5 次 α 衰变和 4 次 β 衰变后，中子数变为_____。

4. 已知 ^{12}C 原子的质量是 m kg，某 W 原子中有 a 个中子，且 W 原子的质量是 n kg，求 W 原子的质子数。

5. 某放射性元素的质量为 M，测得每分钟放出 1.2×10^{4} 个 β 粒子，21 天后再测，发现每分钟放出 1.5×10^{3} 个 β 粒子。该放射性元素的半衰期是多少？

6. $^{232}_{90}Th$ 经过一系列 α 衰变和 β 衰变，变成 $^{208}_{82}Pb$。问：经过多少次 α 衰变？经过多少次 β 衰变？