

普通高中

化 学

HUA XUE

教学参考资料

选择性

必修1

化学反应原理

上海科学技术出版社

普通高中

化 学
教学参考资料

选择性必修 1 化学反应原理

上海科学技术出版社

主 编：麻生明 陈 寅

副 主 编：竺际舜 余方喜

编写人员：(以姓氏笔画为序)

包慧敏 朱 康 刘永梅 江 顺 李启翔 钱林平 徐雪峰 魏晓芳

图书在版编目(CIP)数据

普通高中化学教学参考资料·选择性必修1 化学反应原理 / 上海市中小学(幼儿园)课程改革委员会组织编写 ; 麻生明, 陈寅主编. -- 上海 : 上海科学技术出版社, 2023.1(2025.1重印)
ISBN 978-7-5478-6037-3

I. ①普… II. ①上… ②麻… ③陈… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G633.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2022)第235929号

责任编辑：孙 伟 王美淞

封面设计：诸梦婷

普通高中 化学 教学参考资料 选择性必修1 化学反应原理

上海市中小学(幼儿园)课程改革委员会组织编写

出 版 上海世纪出版(集团)有限公司 上海科学技术出版社

(上海市闵行区号景路159弄A座9F~10F 邮政编码201101)

发 行 上海新华书店

印 刷 上海中华印刷有限公司

版 次 2023年1月第1版

印 次 2025年1月第3次

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 16.5

字 数 418千字

书 号 ISBN 978-7-5478-6037-3/G · 1148

定 价 49.00元

● 目录 ●

第1章 化学反应的热效应 1

本章概述	1
1.1 化学反应与能量变化	4
1.2 反应热的测量和计算	11
1.3 燃料的合理利用	18
本章教学案例	22
本章教学问题讨论与教学资源链接	32
本章习题分析与答案	49

第2章 化学反应的方向、限度和速率 51

本章概述	51
2.1 化学反应的方向	55
2.2 化学反应的限度	60
2.3 化学反应的速率	68
2.4 工业合成氨	73
本章教学案例	80
本章教学问题讨论与教学资源链接	91
本章习题分析与答案	104

第3章 水溶液中的离子反应与平衡 107

本章概述	107
3.1 水的电离和溶液的酸碱性	112
3.2 弱电解质的电离平衡	117
3.3 酸碱中和与盐类水解	122

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡	130
本章教学案例	136
本章教学问题讨论与教学资源链接	143
本章习题分析与答案	170

第4章 氧化还原反应和电化学 172

本章概述	172
4.1 氧化还原反应	176
4.2 原电池和化学电源	180
4.3 电解池	189
4.4 金属的电化学腐蚀与防护	197
本章教学案例	201
本章教学问题讨论与教学资源链接	212
本章习题分析与答案	239

《化学练习部分》参考答案 242

第1章 化学反应的热效应

本章概述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

地球上每时每刻都发生着包括许多化学反应在内的各种各样的变化,这才有了千姿百态、丰富多彩的自然界。这些化学反应的原理是怎样的?化学反应发生时又遵循怎样的规律?教材将从化学的视角来揭示其中的奥秘。通过高中化学必修部分的学习,学生已能够基于化学键初步定性解释某些化学反应的热效应,知道化学反应可以实现化学能与其他形式能量的转化,能从物质及能量变化的角度评价燃料的使用价值。这些为选择性必修部分更专业地学习和研究奠定基础。

本章主要学习内能、焓变等重要概念和反应热的测量方法,学会用化学用语表达化学反应的热效应。本章将在原来定性分析的基础上从定量的视角来进一步认识化学反应中的热量变化规律,拓宽化学研究途径,为燃料的合理利用以及实现“碳达峰”“碳中和”等国家能源发展战略和人们的健康生活提供更科学的参考依据。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称《课程标准》)“课程内容”中“选择性必修课程”的“主题1:化学反应与能量”中的“体系与能量”和“化学反应与热能”。本章的具体内容要求和学业要求见表1-1。

表1-1 第1章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
体系与能量	认识化学能可以与热能等其他形式能量之间相互转化,能量的转化遵循能量守恒定律。知道内能是体系内物质的各种能量的总和,受温度、压强、物质的聚集状态的影响。	1. 能辨识化学反应中的能量转化形式。能解释化学反应中能量变化的本质。 2. 能举例说明化学在解决能源危机中的重要作用,能分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响。 3. 能综合考虑化学变化中的物质变化和能量变化来分析、解决实际问题,如煤炭的综合利用等。

内容要求		学业要求
化学反应与热能	认识化学能与热能的相互转化,恒温恒压条件下化学反应的反应热可以用焓变表示,了解盖斯定律及其简单应用。	1. 能进行反应焓变的简单计算。 2. 能用热化学方程式表示反应中的能量变化。 3. 能运用反应焓变合理选择和利用化学反应。 4. 能举例说明化学在解决能源危机中的重要作用,能分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响。

本章学习主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等方面的化学学科核心素养的发展,具体要求如下:

- 能从宏观与微观、定性与定量等多角度对物质变化中的能量变化进行分析和表征。在养成“宏观辨识与微观探析”素养的同时感受化学“变化观念”的丰富内涵和思想。
- 能依据反应热效应测量实验的需要,选择合适的实验仪器和试剂,完成相关测定实验,初步学习定量实验中如何做到“精准”的要求。培养严谨的科学探究精神。
- 理解盖斯定律并建构对化学反应中热效应相关定量分析的认知模型。
- 能运用化学变化中的热效应相关知识分析和讨论生产生活中简单的能量利用问题,认识化学反应中的能量变化与燃料的充分利用及自然资源和环境保护之间的密切关联。培养科学态度与社会责任。

三、教材的内容结构

本章内容主要包括化学反应热效应的本质、规律及其分析应用等,从能量变化的角度来认识化学反应规律。教材编写的内容结构如图 1-1 所示。

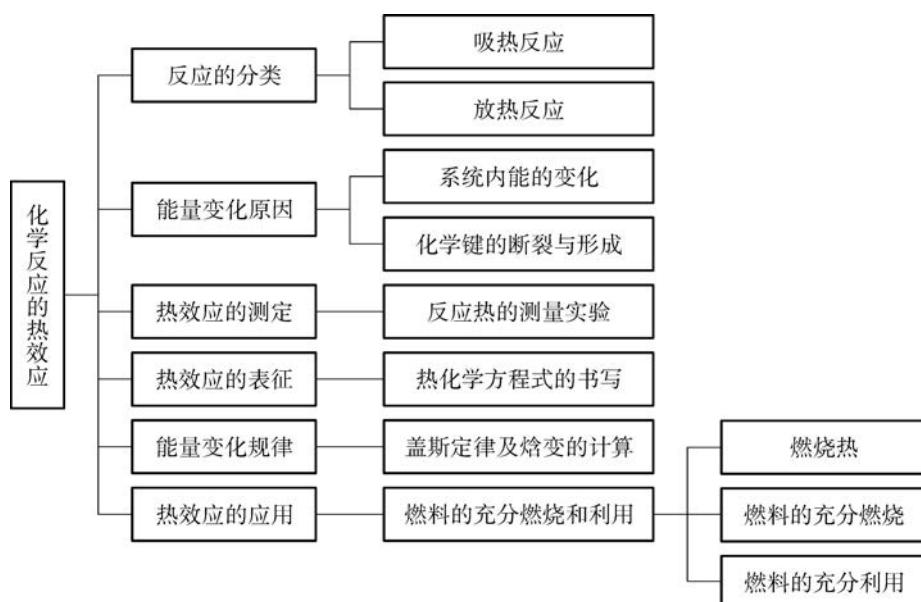


图 1-1 第 1 章内容结构

从整体看,本章知识内容较多,但学生在教材必修二已认识了吸热反应和放热反应,也从化学反应中化学键的变化以及反应物和生成物总能量的变化角度,初步定性地了解了反应热产生的原因。本章更多地突出从定量的角度来讨论化学反应中的热效应,引导学生从定性描述走向定量分析,拓宽化学研究途径和视角,促进学生学科思维品质的提升。通过燃烧热的学习引导学生进一步思考燃料的充分燃烧和利用等问题,提升学生的社会责任意识。

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

本章的学科逻辑关系是由浅入深、层层递进地展开,由反应热概念引入焓变的学习,并进一步学习反应热的测定,为热化学方程式的学习奠定基础。盖斯定律和热化学方程式又为学生学习焓变的计算提供了有力的支持。在初步学会对化学反应的热效应进行定量分析的基础上,学生进一步学习思考燃料的充分燃烧和热能的充分利用等社会热点问题。

如果说必修部分主要引导学生学会宏观辨识吸热反应和放热反应,那么现在则更多从微观角度探析化学反应中能量变化的本质原因,并从定量的角度来测量、表征和计算反应的热效应,建构宏观、微观和符号三重表征模型,形成化学学科表征的一般思路。同时,了解工农业生产中能量的利用以及能量转化的过程,感受充分利用能源对于国家发展和社会进步的重要性,树立社会责任感,更好地理解“碳达峰”“碳中和”的意义所在,促进绿色资源和环保意识的形成。

在教学上,从定性走向定量,必然涉及有关定义、条件、规则等多重因素,对学生来说,学习难度必然加大。在设计和开展相关教学时,教师要秉持循序渐进的原则,在保证科学性的前提下,可以结合学生身边的实例通过深入浅出、通俗易懂的方式激发学习兴趣,引领学生理解相关概念的内涵和外延。例如,第1章第2节引入焓变与起点和终点有关的抽象概念时,用了通俗易懂的搭乘地铁的例子。在反应热的测量过程中感受定量实验中指向“精准”的实验设计和操作要求,引导学生初步学习测定反应热的基本原理和方法,提高学生动手及分析解决问题的能力。因此,教师在进行本章教学时要注意引导学生回归化学本源,充分利用学生身边的生活案例开发教学资源,激发学习兴趣,通过多样化的学生活动培养学生的学科核心素养。

二、课时建议

1.1 化学反应与能量变化	1 课时
1.2 反应热的测量和计算	3 课时
1.3 燃料的合理利用	1 课时

1.1 化学反应与能量变化

教学目标

1. 知道内能概念,认识物质内能与物质的聚集状态、所处环境的温度和压强等因素的关系。能用相关知识解释生活中的一些现象,感受化学与生产生活的紧密联系。
2. 知道焓和焓变,认识焓变与反应热的关系,理解并能绘制相关化学反应的焓变示意图。
3. 理解化学反应热效应的微观本质原因,能够根据相关数据进行一些简单的分析和计算。
4. 初步形成从能量变化的视角认识化学反应的研究思路。

教材解析

一、教材设计思路

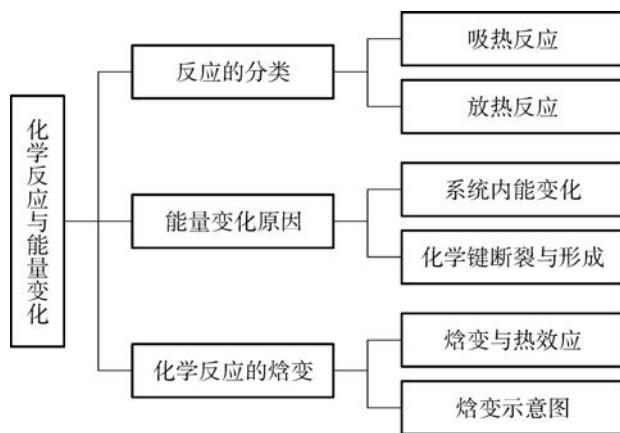
在必修部分,教材通过铝热反应等典型实例让学生感受化学反应中存在吸热和放热现象,从宏观上辨识这两类化学反应,初步介绍了化学反应热效应产生的原因,让学生对化学反应的热效应有了初步的定性认识。本节内容引入内能、焓变等概念的学习,以深化学生对化学反应热效应本质原因的认识,为后面定量分析化学反应的热效应奠定基础。教材分为两个部分。

第一部分,系统的内能。通过对“系统”和“环境”一组概念的学习,让学生明确研究对象的辩证性,也为后面内能概念的学习做好铺垫。为方便学生理解,教材以水为例,结合水的三种不同状态,引导学生理解物质的内能与温度、压强、物质的聚集状态等之间的密切联系。并能从能量变化的角度认识和解释一些生活现象。

第二部分,化学反应的焓变。教材的“实验探究”以碳酸氢钠与柠檬酸反应的热效应为例,让学生体验化学反应的热效应,化学反应中反应物断键吸热,形成生成物时成键放热,从微观视角思考化学反应的热效应产生的本质原因。并由此引出焓变概念,对等压条件下的化学反应热效应进行表征,让学生认识焓变示意图并学会用其表达化学反应的热效应。“书写表达”(教材第4页)通过生活中例子,让学生体会到热量的吸收或释放。“想一想”(教材第5页和第7页)和“实验探究”则引导学生更好地理解化学能与热能之间的转化以及化学反应的热效应主要与化学键重组时键能的变化有关。

“资料库”(教材第3页和第4页)“拓展视野”“链接学科”帮助学生进一步扩展知识面、开阔视野,更加全面地认识化学这门学科,让学生更好地感受化学的魅力,体会“从自然走向化学,从化学走向应用”。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.1

化学反应与能量变化

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

系统的内能

系统和环境是研究化学反应能量变化的先导概念，教师可结合实例简单介绍敞开系统、封闭系统等，并指出在系统中包含哪些物质，什么是该系统所对应的环境。

内能是物质的一种属性，由于化学反应的内能变化不涉及与核反应相关的能量，因此物质的内能由其所处的状态决定。

“想一想”：注意在比较不同系统的内能大小时，需要有限定的条件。

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

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

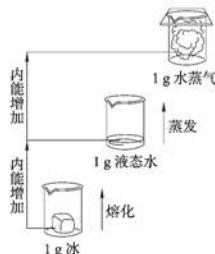


图 1.1 水发生状态变化时内能的变化

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

学习聚焦

- ✓ 理解能量守恒定律在化学反应中的应用
- ✓ 知道内能的含义
- ✓ 知道化学反应中的能量转化形式

了解反应焓变与反应热的关系

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

资料库

热与功

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



1. 本章主要学习热化学的相关内容，故第 1 节中引入系统、环境、内能等基本概念，教师可逐步让学生体会引入这些概念的目的、内涵和意义，在后续的教学中还要不断运用这些概念解决实际问题。
2. 在“内能及其影响因素”的教学中，教师主要帮助学生理解化学反应能量变化的根源在于物质内能的变化，不需要对内能概念本身过度拓展。

资料库

热容和比热容

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

利用下式可以计算一定质量的物质在温度上升或降低时所需吸收或释放的热量。

$$Q = cm\Delta T$$

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

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

书写表达

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

通过外界的变化来测定或计算状态函数的变化值，这就是热力学解决实际问题时常用的方法，内能差 ΔU 就是这一思想的典型实例。

“书写表达”：让学生在问题情境中通过简单计算，感受测定、计算热效应时所涉及的物理量——热容，从物质传热的角度，认识化学反应伴随着热效应。

拓展视野

热力学第一定律

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

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

$$\Delta U = Q + W$$

“拓展视野”：让学生从热力学视角再认识能量守恒定律，有助于进一步理解和掌握系统与环境、热与功等概念，为后续学习做铺垫。

贴士

内能的值与系统内物质的物质的量成正比，内能的值也决定于系统的状态，故内能是具有容量性质的状态函数。教学中，教师要提醒学生在研究和讨论能量变化时，往往需要注明和注意状态。

化学反应的焓变

注意反应热的适用条件,即当反应物和生成物的温度相同,且反应过程中没有非体积功(如电功、机械功等)。

反应热符号 Q 的正、负号分别对应系统从环境吸热、环境从系统吸热。根据学生的情况也可提及功(W)的正、负号,分别对应环境对系统做功、系统对环境做功。

“实验探究”:要求学生列举必修部分中所学化学反应的热效应,并进行简单归纳。

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



燃放烟花时,能量主要以哪几种形式释放出来?这些能量是从哪里来的呢?

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

实验探究



碳酸氢钠与柠檬酸反应的热效应



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

现象记录:_____。

实验结论:_____。

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

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

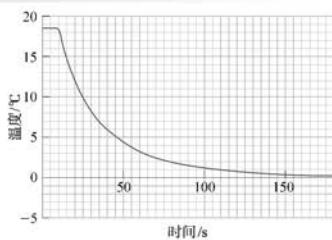


图 1.2 碳酸氢钠与柠檬酸反应的系统温度变化

5



以“碳酸氢钠与柠檬酸反应的热效应”实验为例,教师可带领学生感受和体验不同化学反应的热效应,对于热效应明显的反应可以观察,如氢氧化钡固体与氯化铵固体反应吸热使系统温度明显下降,铝热反应放热显著等;对于热效应不明显的反应可以通过温度计、温度传感器等仪器进行测量。

焓(H)是一种与内能有关的物理量。系统状态发生变化,焓也随之改变。

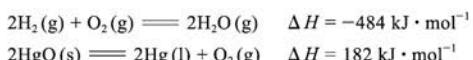
在科学研究与生产实践中,大多数化学反应是在等压或接近等压的条件下进行,此时的反应热称为等压反应热,用符号 Q_p 表示。人们常用系统的焓的变化,即焓变(ΔH)来表示在等压、只做体积功条件下的反应热,单位常用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,此时:

$$\Delta H = Q_p$$

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

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

当 $\Delta H < 0$ 时,为放热反应;当 $\Delta H > 0$ 时,为吸热反应。如以下两个反应:



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

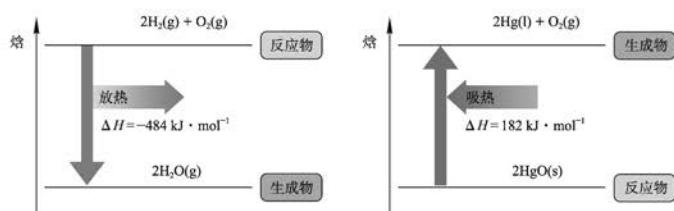
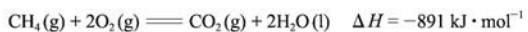


图1.3 化学反应中的焓变示意图

书写表达

画出下列化学反应中的焓变示意图。



1. 进行“焓变”概念教学时,需要把握要点:①反应系统不做非体积功时,等压反应的反应热等于反应的焓变;
②反应焓变 ΔH 的正、负号,分别对应吸热反应、放热反应。
2. 利用教材中的图1.3,帮助学生明确反应系统中物质的焓变可以描述与特定条件下反应热有关的能量变化。

不引导学生追究“焓”这一概念,而应将认识聚焦在“焓变”这一概念上。

可引导学生认识:科学中会用 ΔX 表示经过一个化学或物理变化过程后,某物理量 X 的变化,常用变化后的该物理量减去变化前的该物理量来表示。例如,受热后某系统的温度发生了改变,该温度变化可表示为:

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

式中 T_1 、 T_2 分别表示系统始态和终态的温度。

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

“想一想”：选用了一组完全是气态物质参与的反应，并提供了它们的键焓。对于任意反应的反应热不是都能用键焓来计算的，注意键焓适用的条件为在温度 T 与标准压强时，气态分子断开 1 mol 化学键的焓变。

“链接学科”：引导学生从热力学、化学热力学、热化学等层次来逐步认识本节所学内容，帮助学生明确所学知识的层级结构。

想一想

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

链接学科

化学热力学

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

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



1. 在宏观层面，用焓变示意图引导学生认识反应热产生的原因是化学反应前后系统的内能发生变化；在微观层面，结合物质结构的知识，帮助学生理解化学键的断裂与生成，以及综合效应决定了反应是放热还是吸热。
2. 教学中，从“宏”（化学反应能量变化），“微”（从断键和成键的视角）和“符”（ ΔH ）三重表征维度共同认识反应热，帮助学生逐步厘清认识新概念的一般思路。

1.2 反应热的测量和计算

教学目标

1. 理解中和反应反应热的测定原理,能根据实验测定的数据计算反应热。
2. 理解热化学方程式的意义,能正确书写热化学方程式。
3. 理解盖斯定律的含义,认识化学反应的反应热与反应途径无关。能利用盖斯定律计算反应热。体会反应热与反应条件、物质状态的密切联系。
4. 通过反应热的测定实验及反应热的相关计算,促进科学探究精神的养成。

教材解析

一、教材设计思路

如果说,必修部分还只是对化学反应热效应进行定性分析,本节内容则引导学生从实验测量到符号表征再到相关计算,引导学生从定量的角度对化学反应的热效应逐步深入进行分析。教材主要包含三个部分。

第一部分,反应热的测量。教材的“实验探究”以盐酸和氢氧化钠的中和反应为例,用简易热量计测量中和反应的反应热。这个实验探究和以往的化学实验不同,化学实验本身很简单,初中就已经学习过酸碱中和反应,但是如何测量反应热?测量原理涉及相关物理知识的运用,这种多学科知识的综合运用对学生能力有一定要求。因此教材把详细的实验操作步骤都明确写出来,教师要引导学生理解相关实验、装置和操作的原理。学生要清楚影响这个定量实验“精准”的因素有哪些,如何尽量减少实验误差,如何应用相关物理概念处理实验数据,并通过计算获得该中和反应的反应热。这些定量测定问题都需要教师引导学生分析理解透彻。教材还在“拓展视野”栏目介绍了弹式热量计,开阔学生视野,感受科学技术进步对实验研究水平和社会发展所带来的影响。

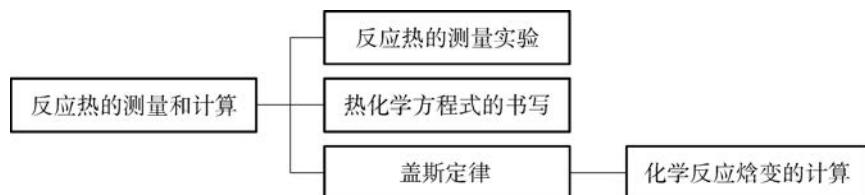
第二部分,热化学方程式。这部分内容主要介绍了热力学规定的描述方法——热化学方程式,引导学生学会定量描述一个反应的反应热。通过学习热化学方程式的书写规则,再一次让学生理解化学反应的热效应与物质的聚集状态、物质的量等多重因素的密切关系。

第三部分,化学反应焓变的计算。教材选用上海地铁的票价实例浅显易懂地阐述了化学反应的热效应只与反应的起点和终点密切相关,而与反应途径无关,由此引入盖斯定律的学习。这样的编排既降低了学生的学习难度,也有利于激发学生的学习兴趣。教材选用铜的氧化及碳的氧化两个化学反应作为例子,让学生运用所学盖斯定律计算、解决实际问题,让学生感受运用盖斯定律可以帮助人们获得一些很难控制的反应的热效应数据,体会化学反应规律对于促进人们认识和改造世界的重要作用。

本节“资料库”指出焓变单位中“ mol^{-1} ”的化学意义,有利于学生对更深层次的“反应进度”的理解。

“书写表达”一方面通过练习来巩固热化学方程式的书写要求；另一方面，通过反应方向及物质计量数的改变，焓变的数值也随之发生变化，加深学生对化学反应中的焓变与热化学方程式书写形式之间关系的理解。“学习指南”则用例题导引的形式让学生学会相关计算，巩固对盖斯定律的理解。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.2

反应热的测量和计算

学习聚焦

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

知识回放

- 焓变
- 酸碱中和反应

实验探究



用简易热量计测定中和反应的反应热



在测定中和反应的反应热时，应该测量哪些数据？如何根据测得的数据计算反应热？

按下列实验步骤测量酸碱中和反应的反应热。

- (1) 用量筒量取 50 mL 0.50 mol·L⁻¹ 盐酸，倒入简易热量计中，用温度传感器测量盐酸的温度，记录数据。
- (2) 用量筒量取 50 mL 0.55 mol·L⁻¹ NaOH 溶液，倒入烧杯中，调节其温度，使之与热量计中盐酸的温度相同。
- (3) 把搅拌磁子放入热量计中，盖好杯盖（图 1.4）。启动应用程序，打开磁力搅拌器，开始采集数据。
- (4) 打开杯盖上的橡胶塞，将 NaOH 溶液沿漏斗迅速全部倒入热量计中，塞紧橡胶塞。待温度平稳后，停止采集，温度变化如图 1.5 所示，将起始温度和最高温度的数据记录在表格中。再重复实验步骤 (1)~(4) 两次。



图 1.4 测定中和反应反应热的实验装置

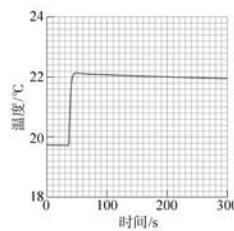


图 1.5 温度变化图

10

“实验探究”：若条件允许，教师可将强碱替换为弱碱，或将强酸替换为弱酸，使学生计算后发现，结果比相同条件下强酸与强碱反应放出的热要少，为以后学习弱电解质的电离打下基础。



引导学生做好实验探究“用简易热量计测定中和反应的反应热”，初步学习测定反应热的基本原理和方法，增强学生学习兴趣，以及动手操作和解决问题能力。

“实验探究”：注意数据计算时所做的近似处理：①忽略热量计的比热容；②认为混合液的比热容等于水的比热容；③认为热容不随温度的变化而改变。

“拓展视野”：引导学生认识等容反应热 Q_v ，开阔视野，但不做学业要求。

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

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

问题：为了提高测定的准确度，应该采取哪些措施？

拓展视野

弹式热量计

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

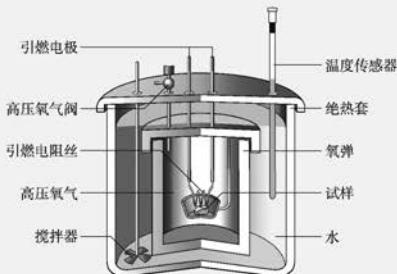


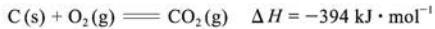
图 1.6 弹式热量计示意图



本实验属于定量实验，教师可先组织学生讨论实验原理，然后对如何提高实验的准确性开展讨论，引导学生自主提出实验操作时的关键点，并体会“碳酸氢钠与柠檬酸反应的热效应”与“用简易热量计测定中和反应的反应热”两组实验在目的、性质和操作上的异同。

热化学方程式

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

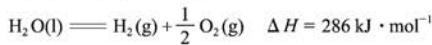
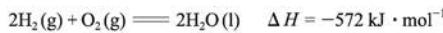
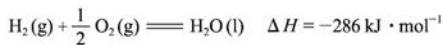


书写热化学方程式时应注意：

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

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

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



注意正确书写热化学方程式的要点，但是不必向学生解释这些注意事项背后的深层次原因。

注意物质状态改变时也有焓的变化，但不要将其过度拓展。



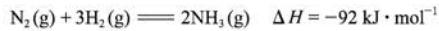
资料库

ΔH 单位中的“ mol^{-1} ”

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

书写表达

在 298 K 和 100 kPa 时，合成氨反应的热化学方程式为：



试写出相同条件下反应 $\text{NH}_3\text{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2\text{(g)} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{(g)}$ 的热化学方程式。



热化学方程式是本节的重点之一，教师应先让学生理解热化学方程式的意义，然后围绕书写热化学方程式的注意事项设计相关问题。在解决问题后，使学生达到准确并熟练书写热化学方程式的目地，为盖斯定律的学习打下基础。

化学反应焓变的计算

利用生活中熟悉的地铁计费实例，使学生理解只要化学反应的始态与终态相同，该反应的焓变总是相同的，这与途径无关。教师也可举登山的实例，使学生认识到登山的路径与人的势能变化无关，势能变化只与始态和终态的海拔差有关。

理解 ΔH 取决于状态，与此状态是如何达到的无关。

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

路线 1：乘地铁 12 号线沿途经过 2 个车站。

路线 2：乘地铁 1 号线沿途经过 4 个车站。

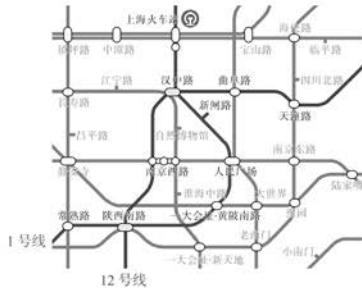


图 1.7 上海地铁线路（局部）

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

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

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

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

我们以铜与氧气化合生成氧化铜为例。这个反应可以按以下两条路线来进行：

路线 A: $2\text{Cu(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{CuO(s)}$, 反应的焓变为 ΔH_{1°

路线 B: 先按反应 $2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)}$ 生



教师应引导学生理解盖斯定律的意义和价值，包括盖斯定律的发现和应用这两个主要阶段。教学中，教师还可通过若干具体实例，让学生自主发现盖斯定律。

成氧化亚铜，再按反应： $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CuO}(\text{s})$ 生成氧化铜，以上两步的焓变分别为 ΔH_2 、 ΔH_3 。

因为焓变跟路径无关，无论是一步反应，还是多步反应，始态都是 $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，终态都是 $2\text{CuO}(\text{s})$ ，路线 A 和路线 B 的焓变应该相等（图 1.8）。

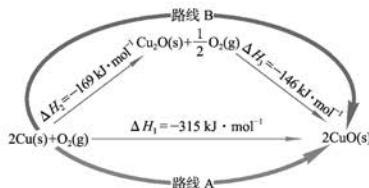
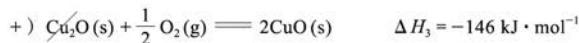
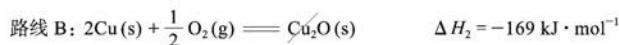
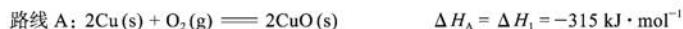


图 1.8 总反应的 ΔH 等于各分步反应的 ΔH 之和



$$\begin{aligned} 2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) &\rightleftharpoons 2\text{CuO}(\text{s}) & \Delta H_B &= \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &&&= -169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &&&(-146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &&&= -315 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

在科学的研究中，科学家可以利用各种类型的热量计精确测量许多化学反应的反应热。但并不是所有的反应热

都可通过实验直接测量，例如， $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的反应热就不能由实验直接测得，因为反应过程中很难控制副产物 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成。对于这些反应，我们就可利用一些已知反应的焓变数据来计算得到。

教材中给出的两条制备 $\text{CuO}(\text{s})$ 的路线，展现了利用盖斯定律计算反应焓变的方法和详细步骤。



教师在开展“盖斯定律”教学时，应注意：①重视热化学方程式的变换技巧，包括加和、拆分热化学方程式的能力，并需要提高学生对焓变的计算能力；②重视例题的教学，引导学生关注解题的步骤、程序和规范。

1.3 燃料的合理利用

教学目标

1. 认识燃烧热、热值等概念。
2. 能够根据燃烧热、热值等相关数据,合理选择燃料。
3. 感受化学对指导实际生产生活的作用和意义,培养绿色环保意识和社会责任感。

教材分析

一、教材设计思路

对火的使用促进了人类的进化与社会的进步,可以说,对燃料的选择开发以及热能的利用伴随着人类文明的发展。在学习了化学反应的热效应相关知识的基础上,如何运用所学知识来指导人们的生产生活?教材顺势而为,结合当前日益严重的能源危机,提出了人们迫切需要解决的课题:如何合理利用燃料?如何充分利用热能?

要合理利用燃料,对各种物质燃烧的热效应首先得有统一的衡量标准,教材引入燃烧热和热值等概念就是解决这个标准问题。在这个标准的衡量比较下,各种燃料燃烧的热效应可以为燃料的选择提供合理的参考。结合热能的充分利用问题,有利于培养学生的社会责任感,进一步理解党中央作出实现“碳达峰”“碳中和”重大战略决策的意义。

教材通过“书写表达”“想一想”等栏目引导学生采用比较学习法,感受化学对生产生活的指导意义和重要贡献。同时也便于教师教学时适当拓展,引导学生关注能源危机等热点问题,培养学生的科学态度和社会责任意识。

二、本节内容结构



三、教材分析

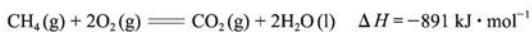
1.3

燃料的合理利用

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

燃烧热

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



上述反应的 ΔH 就是 CH_4 的燃烧热。 CH_4 完全燃烧后生成的稳定产物是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。物质的燃烧热都为负值，通常可以通过实验测得。

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

学习表达

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

学习聚焦

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

知识回放

- 燃烧反应
- 放热反应
- 化石燃料
- 一次能源与二次能源

燃烧热(焓)是反应

热的一种很有价值的应用。此外，中和焓、溶解焓等都是表示某些过程的焓变的方法。

表1.1 一些物质的燃烧热

物质	燃烧热 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2(\text{g})$	-286
C(金刚石)	-395
C(石墨)	-394
$\text{CO}(\text{g})$	-283
$\text{CH}_4(\text{g})$	-891
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1 561
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2 220
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-2 878
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-5 470
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-727
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$	-1 367
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2 803

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

物质燃烧后生成的稳定产物是指所含有的碳元素变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、氢元素变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、氮元素变为 $\text{N}_2(\text{g})$ 等。

17



1. 本节体现了盖斯定律在燃料选择中的应用，教师应帮助学生认识到放热反应在提高能源利用率，开发高能燃料等方面所起到的作用。
2. 教学中，教师应引导学生不要机械地记忆燃烧热的数值，而是要通过对数据的分析，认识随着碳原子数增加，含碳燃料燃烧热的变化规律。

引导学生认识热值与燃烧热在概念定义、应用场景等方面的不同。

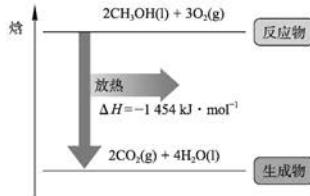
生活中使用的各种燃料，如煤气、液化气、汽油等都是混合物，相同质量的燃料因物质组分不同，完全燃烧后放出的热量也不相等，人们通常会用热值来表示放出的热量。100 kPa时，单位质量或单位体积的燃料完全燃烧所放出的热量叫做该燃料的热值。热值是燃料质量优劣的重要参数（表1.2）。

表1.2 一些燃料的组分及热值

燃料	主要成分	热值
天然气	CH ₄	50 MJ·kg ⁻¹
管道煤气	H ₂ 、CO	16 MJ·m ⁻³
液化气	烃的混合物（碳原子数为3~4）	47 MJ·kg ⁻¹ 或109 MJ·m ⁻³
汽油	烃的混合物（碳原子数为5~11）	46 MJ·kg ⁻¹
柴油	烃的混合物（碳原子数为15~18）	43 MJ·kg ⁻¹
煤	碳	29 MJ·kg ⁻¹

“想一想”：通过图中反应物 CH₃OH 的化学计量数及所对应的焓变，提示学生注意燃烧焓的定义。

观察图1.9，指出甲醇（CH₃OH）的燃烧热。

图1.9 CH₃OH 燃烧反应的 ΔH (298 K, 100 kPa)

结合 CH₄(g)、CH₃OH(l) 的燃烧热、储量、生产等因素，对它们作为生活燃料的可行性进行分析。



教学中，教师可引导学生形成选择燃料的思路框架，即从燃料的燃烧热或热值、燃料的成本（包括开采、加工、制备等）、燃料的运输与储存、燃料与产物的安全性等角度综合考虑。

燃料的充分燃烧和利用

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

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

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

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

引导学生列举日常生活中提高热交换效率的方法，理论联系实际，学以致用。



图 1.10 热交换器示意图

通过热交换器工作原理的学习，体会化工生产中利用热交换原理提高热能利用率的方法与技术。

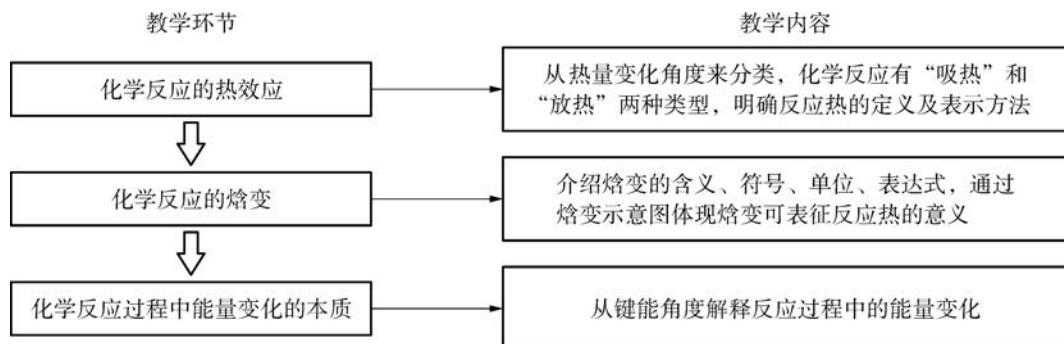


教学中，通过对燃料的充分燃烧、热能的充分利用等内容的学习，帮助学生树立节约资源、保护环境的可持续发展意识，并从自身做起，形成简约适度、绿色低碳的生活方式。

本章教学案例

化学反应的焓变

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图																		
<p>【情境】2022北京冬奥会火炬燃烧过程中，在物质变化的同时也存在能量变化，这说明化学能与其他形式的能量可以相互转化。</p> <p>【问题】燃烧过程中能量转化的主要形式是什么？</p>	<p>【回答】化学能转化为热能。</p>	<p>引出反应热的学习。</p>																		
<p>【过渡】化学反应中能量的转化主要是化学能与热能之间的转化。</p> <p>【实验活动】分别将试剂Ⅰ和试剂Ⅱ加入烧杯中(其中向实验1的烧杯中再注入少量蒸馏水并搅拌)，观察现象。待反应平缓后小心触摸烧杯壁，感受温度变化。</p> <table border="1"><thead><tr><th>编号</th><th>试剂Ⅰ</th><th>试剂Ⅱ</th><th>实验现象</th></tr></thead><tbody><tr><td>1</td><td>10 g 碳酸氢钠</td><td>10 g 柠檬酸</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>0.24 g 镁条</td><td>10 mL 稀盐酸</td><td></td></tr></tbody></table> <p>【任务】实验并回答：① 化学反应过程中化学能与热能的相互转化有几种情况？② 系统能量分别发生了什么变化？</p> <p>【归纳】一定温度下化学反应过程中吸收或释放的热称为化学反应的热效应，也称反应热，用符号Q表示，Q有正负之分。如下表所示：</p> <table border="1"><thead><tr><th>物理量</th><th>放热反应</th><th>吸热反应</th></tr></thead><tbody><tr><td>反应热(Q)</td><td>$Q<0$</td><td>$Q>0$</td></tr></tbody></table>	编号	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	实验现象	1	10 g 碳酸氢钠	10 g 柠檬酸		2	0.24 g 镁条	10 mL 稀盐酸		物理量	放热反应	吸热反应	反应热(Q)	$Q<0$	$Q>0$	<p>【实验操作】</p> <p>【回答】① 有两种情况：一种是化学能转化为热能；一种是热能转化为化学能。② 当化学能转化为热能时，系统对环境放热，系统能量降低；当热能转化为化学能时，系统从环境吸热，系统能量升高。</p>	<p>学生通过两组对比实验感受不同类型的热效应，明确反应热的定义和表示方法。</p>
编号	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	实验现象																	
1	10 g 碳酸氢钠	10 g 柠檬酸																		
2	0.24 g 镁条	10 mL 稀盐酸																		
物理量	放热反应	吸热反应																		
反应热(Q)	$Q<0$	$Q>0$																		

教师活动	学生活动	设计意图																					
<p>【问题】化学反应为什么会伴随着热量变化?</p> <p>【复习】热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$, 化学反应系统与环境可以以热和功两种形式进行能量交换。</p> <p>【问题】反应过程中若系统只做体积功, 且是等容过程($\Delta V = 0$), 即 $W = 0$, 你能得出什么结论?</p> <p>【问题】若一定量的氢气在敞口容器中燃烧, 体系压强可以近似看作不变, 体系变化过程产生体积功, 即 $W \neq 0$, 你能得出什么结论?</p> <p>【过渡】在等压条件下, 化学反应过程中可能伴随着系统体积的改变而产生体积功, 因此等压条件下的反应热(Q_p)不一定等于反应前后系统内能的变化。</p> <p>【概念】科学家定义了一种新的物理量——焓, 用符号 H 表示。焓是与内能有关的物理量。</p> <p>【过渡】由于物质内能的绝对值无法通过理论计算或实验测定而确定, 因此焓的绝对值也无法确定。</p> <p>【概念】人们采用系统焓的变化, 即焓变(ΔH)来表示等压条件下, 系统不做非体积功时的反应热 $\Delta H = Q_p$, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。</p> <p>【归纳】</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">物理量</th> <th style="text-align: center;">表达式</th> <th style="text-align: center;">放热反应</th> <th style="text-align: center;">吸热反应</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">ΔU</td> <td style="text-align: center;">$\Delta U = \sum U(\text{生成物}) - \sum U(\text{反应物})$</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">ΔH</td> <td style="text-align: center;">$\Delta H = \sum H(\text{生成物}) - \sum H(\text{反应物})$</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>【说明】在科学研究与生产实践中, 多数化学反应是在等压或近似等压条件下进行的, 因此焓变更具有实用价值。</p>	物理量	表达式	放热反应	吸热反应	ΔU	$\Delta U = \sum U(\text{生成物}) - \sum U(\text{反应物})$			ΔH	$\Delta H = \sum H(\text{生成物}) - \sum H(\text{反应物})$			<p>【倾听】</p> <p>【回答】等容条件下体系只做体积功时, 其内能变化等于反应热 $\Delta U = Q_v$。</p> <p>【思考与回答】该情况下的反应热不等于反应前后系统内能的变化。</p> <p>【倾听与思考】</p> <p>【填空】</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">物理量</th> <th style="text-align: center;">放热反应</th> <th style="text-align: center;">吸热反应</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">ΔU</td> <td style="text-align: center;"><0</td> <td style="text-align: center;">>0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">ΔH</td> <td style="text-align: center;"><0</td> <td style="text-align: center;">>0</td> </tr> </tbody> </table>	物理量	放热反应	吸热反应	ΔU	<0	>0	ΔH	<0	>0	<p>从热力学第一定律出发复习系统与环境之间的能量交换, 为引出焓及焓变概念做准备。</p> <p>以真实情境为例介绍“焓”概念引出的背景和目的。</p> <p>以内能变化迁移理解焓变概念, 进一步明确焓变概念的内涵和适用条件。</p>
物理量	表达式	放热反应	吸热反应																				
ΔU	$\Delta U = \sum U(\text{生成物}) - \sum U(\text{反应物})$																						
ΔH	$\Delta H = \sum H(\text{生成物}) - \sum H(\text{反应物})$																						
物理量	放热反应	吸热反应																					
ΔU	<0	>0																					
ΔH	<0	>0																					
<p>【补充】由于焓受物质聚集状态的影响, 如图所示:</p>  <p>用焓变(ΔH)表征反应热时, 应注明反应各组分的状态。</p>	<p>【倾听与思考】</p>	<p>为后续反应热的描述和应用奠定基础。</p>																					

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【任务】结合前面两组实验结果,请完成:</p> <p>① $\text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在焓变示意图的横线上分别填写反应物和生成物。</p> <p>② $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -467 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 画出该反应的焓变示意图。</p>	<p>【填写反应物和生成物】</p> <p>【作图】</p>	<p>分析焓变、应用焓变,逐级发展学生对能量变化示意图的模型认知、以“ΔH”为符号表征化学反应热效应的学科核心素养。</p>						
<p>【问题】我们已经知道,反应热的产生是由于化学反应前后体系内能发生了变化。那么反应热的产生与反应物、生成物结构的变化有没有关系?</p> <p>【问题】以“飞扬”火炬中氢气和氧气燃烧反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -484 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为例,思考: ① 在 H_2 与 O_2 反应生成 H_2O 的过程中, 反应物 H_2 和 O_2 的化学键发生了怎样的变化? 生成 H_2O 时 H 和 O 之间又形成了怎样的化学键? ② 在此过程中伴随着化学键的变化,能量发生了怎样的变化?</p> <p>【归纳】化学反应的本质是化学键的断裂和形成,在旧键断裂和新键形成过程中伴随着能量变化。</p> <p style="text-align: center;">$\xrightarrow[\text{吸热}]{\text{断键}} \text{反应物} \xrightarrow{\text{成键}} \text{单个原子} \xrightarrow[\text{放热}]{\text{成键}} \text{生成物}$</p> <p>【问题】此反应焓变小于 0 说明什么?</p> <p>【归纳】化学反应的热效应取决于化学键重组过程中吸收和放出热量的相对大小。</p>	<p>【猜测】反应热与物质结构变化应该有关。</p> <p>【思考与交流】① 反应过程中, H_2、O_2 断裂共价键成为氢原子、氧原子,两种原子以共价键重新结合形成水分子。② 断键吸收能量,成键释放能量。</p> <p>【回答】反应物断键时吸收的总能量小于生成物成键时放出的总能量。</p>	<p>在宏观辨识化学反应能量变化与系统内能变化关系的基础上,引导学生从微观探析化学反应能量变化的原因。进一步形成关于物质变化与能量变化的科学观念。</p> <p>从微观角度解释反应过程中能量变化的原因,理解反应热的形成。</p>						
<p>【任务】结合前面两组实验,完成下表。</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">NaHCO₃与柠檬酸反应</td> <td style="padding: 5px;">镁条与稀盐酸反应</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">反应物的焓 ____ 生成物的焓</td> <td style="padding: 5px;">反应物的焓 ____ 生成物的焓</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">断键时吸热 ____ 成键时放热</td> <td style="padding: 5px;">断键时吸热 ____ 成键时放热</td> </tr> </table> <p>【任务】① 完成教材第 7 页“想一想”。② 尝试计算该反应的焓变(ΔH)。</p> <p>【归纳】① 化学键断裂和形成时的能量变化是化学反应中能量变化的主要原因。 ② 一般来说,反应 $\text{AB}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ 所需要的能量用 $E_{\text{A-B}}$ 来表示,则有 $\Delta H = \sum E_{\text{AB}}(\text{反应物}) - \sum E_{\text{A+B}}(\text{生成物})$。</p> <p>【小结】梳理反应热的宏观表征、微观表征、符号表征,深化对焓变概念内涵价值的认识。</p>	NaHCO ₃ 与柠檬酸反应	镁条与稀盐酸反应	反应物的焓 ____ 生成物的焓	反应物的焓 ____ 生成物的焓	断键时吸热 ____ 成键时放热	断键时吸热 ____ 成键时放热	<p>【计算、书写及表达】</p> <p>【倾听与思考】</p>	<p>以宏观微观结合的视角分析反应热、描述反应热。</p> <p>分别从定性和定量角度不断深化对化学反应过程中能量变化本质的认知,完成三重表征模型的建构。</p> <p>提炼主题思想,为后续反应热(中和热)的测定及反应热(燃烧热)的应用做准备。</p>
NaHCO ₃ 与柠檬酸反应	镁条与稀盐酸反应							
反应物的焓 ____ 生成物的焓	反应物的焓 ____ 生成物的焓							
断键时吸热 ____ 成键时放热	断键时吸热 ____ 成键时放热							

教学设计说明

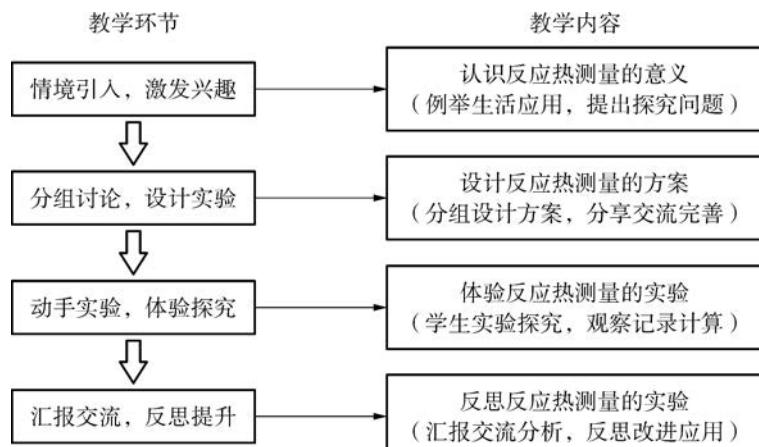
本目教学内容选自教材开篇的第1节。该节内容包含2目,其中“化学反应的焓变”不仅是联系宏观世界与微观世界的重要内容,而且跨越了初中、高中必修与选择性必修部分,开始涉及化学热力学的相关内容,具有一定的挑战性。焓变概念是本节教学内容中的难点,此概念本身具有一定的抽象性和理论性,其应用为后续“热化学方程式”“化学反应的方向”等内容起到了奠基作用。重点在于让学生在焓变概念的认知基础上,从反应热的测定、计算等定量角度能够更加深入地认识化学反应的热效应,进一步感受反应热在生产生活和科学中的广泛应用,体会反应热的重要价值。

基于本目内容综合、理论抽象的特点,案例设计过程中以“问题链”形式构建教学内容,帮助学生设置支架、延伸思维;以“情境线”和“任务线”串联目标体系,充分发挥情境和任务的教学功能,帮助学生搭建从知识存储跃迁到知识运用的桥梁。例如,本案例以三个主干问题为导引,分支问题为辅助,帮助学生厘清概念的来龙去脉,理解概念的内涵以及如何应用概念解决问题。以北京冬奥会火炬燃烧为“情境线索”,以对 NaHCO_3 固体与柠檬酸、镁条与盐酸反应的反应热的观察、分析和应用为“任务线索”,以实验为载体感知反应热,发展“变化观念”的学科核心素养。在宏观层面(系统内能的变化)引导学生认识反应热的产生,通过符号(ΔH)表征反应过程的吸热或放热情况,再到微观层面(化学键的断裂和形成)理解化学反应中能量变化的主要原因,引导学生建构宏观-微观-符号三重表征模型。

案例提供者:上海市金山区教育学院 李岩

反应热的测量

教学流程



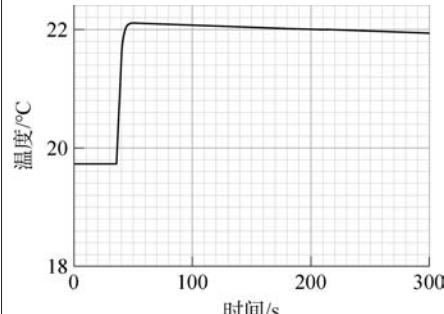
教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
【提出问题】生活中往往用到反应热,你能举例吗? 【生活实例】暖宝宝、天然气燃烧	【思考回答】	从生活情境引入,体会测量反应热的意义,激发学生兴趣,提升学生“科学态度与社会责任”核心素养。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【提出问题】大家初中就学习过中和反应，中和反应是否放热呢？如果你是科学工作者，你会如何通过实验来测量中和反应的反应热呢？</p>	<p>【思考讨论】</p>	
<p>【思考与讨论】</p> <ol style="list-style-type: none"> 初中物理中，如何计算热量？ 中和反应放出的热量也可以据此进行计算，那么需要测定哪些数据？ <p>【展示学习支架1】数据库</p> <ol style="list-style-type: none"> 水的比热容 $c = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 稀溶液的比热容与水相近（略比水高），为了计算方便，可把稀溶液的比热容近似看成 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$。 稀酸、稀碱溶液的密度与水相近 为计算方便，可把小于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和小于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液的密度都看成 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$。 	<p>【回忆回答】 $Q = cm\Delta T$</p> <p>【讨论回答】需要的数据包括：反应前后的温度，酸溶液和碱溶液的质量 ($m = \rho V$)。</p>	从物理计算公式迁移到化学反应热的计算，以旧引新，跨学科融合。
<p>学习探究活动</p> <p>【提出问题】</p> <ol style="list-style-type: none"> 实验方案包括哪些方面？ 定量实验的关键是什么？ <p>【引导】围绕反应热测量的精准性，对实验对象、测定仪器、操作步骤有什么具体要求呢？下面我们分组，分别选择一个感兴趣的实验要素进行讨论设计，并填写“学习任务单”。</p>	<p>【思考回答】</p> <ol style="list-style-type: none"> 实验方案包括实验试剂、仪器、操作步骤、计算、误差分析等。 定量实验的关键是精准性。 <p>【组建小组】选择感兴趣的实验要素进行讨论设计。</p>	从计算公式出发，围绕定量实验的精准性，引出实验的几个部分作为小组学习的研究目标，学会分析问题。
<p>【引导探究】鼓励学生质疑，启发思考，引导探究，补充评价，完善实验方案。</p> <p>【组1】选择实验对象</p> <ol style="list-style-type: none"> 强弱选择：选择强酸、强碱，还是弱酸、弱碱？ 溶液浓度：浓还是稀？多大浓度比较适宜？ 试剂用量：恰好反应，还是某一反应物过量？ 	<p>【分组交流】质疑讨论、互评反思，优化实验方案。</p> <p>【组1】选择实验对象：稀的强酸、强碱</p> <ol style="list-style-type: none"> 不用弱酸、弱碱（部分电离，要吸热）。 浓度：$0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜（太稀，热量少；太浓，离子要水合放热）。 NaOH 稍过量（增加离子碰撞反应，确保盐酸完全反应）。 	以小组学习的方式，分别探讨反应热测量实验的几个关键要素。
<p>【组2】测定仪器如何选择、组装</p> <ol style="list-style-type: none"> 测温装置：温度计、温度传感器（优缺点比较） 反应装置： <p>对比：烧杯、保温杯、隔热套杯、热量计。 评价装置。</p>	<p>【组2】设计测定装置</p> <ol style="list-style-type: none"> 温度传感器测量溶液温度（鼓励学生质疑：不是水温、室温，有差异）。 保温装置，减少对环境放热（可用保温杯、隔热套杯、简易热量计）。 	【组2】对装置的灵敏度、测定范围、保温效果等进行研究。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图																	
<p>【组 3】实验操作关键步骤</p> <ol style="list-style-type: none"> 如何减少环境温度的影响? 如何确保反应尽快完成? (逐滴加入还是快速加入) 如何选择混合反应的搅拌方式? 对比评价几种搅拌方式: 振荡、玻璃棒、环形玻璃棒、搅拌子。 如何减少偶然误差? 	<p>【组 3】设计实验步骤</p> <ol style="list-style-type: none"> 持续稳定地测量一段时间的温度; 反应过程中做好保温。 快速加入。 搅拌(用搅拌子或者环形玻璃棒; 不宜直接振荡反应, 溶液易黏附壁上; 玻璃棒搅拌效果不佳)。 多次实验取平均值, 以减少偶然误差。 	<p>【组 3】结合实验精确度, 对操作关键步骤进行探讨。</p>																	
<p>【思考与讨论】为了提高测定的准确度, 可以采取哪些措施?</p>	<p>【评价小结】保温、隔热、快速、定量</p>	<p>小结评价, 学会总结。</p>																	
<p>【展示实验步骤】</p> <ol style="list-style-type: none"> 用量筒量取 50 mL 0.50 mol · L⁻¹ 盐酸, 倒入简易热量计中, 用温度传感器测量盐酸的温度, 记录数据。 用量筒量取 50 mL 0.55 mol · L⁻¹ NaOH 溶液, 倒入烧杯中, 调节其温度, 使之与热量计中盐酸的温度相同。 把搅拌子放入热量计中, 盖好杯盖。启动应用程序, 打开磁力搅拌器, 开始采集数据。 打开杯盖上的橡皮塞, 将 NaOH 溶液沿漏斗迅速全部倒入热量计中, 塞紧橡皮塞。待温度平稳后, 停止采集, 将起始温度和最高温度的数据记录在表格中。重复实验步骤 1~4 两次。 为计算简便, 我们近似认为混合液的比热容等于水的比热容, 并忽略热量计的比热容, 根据反应过程中溶液温度的变化值, 计算该中和反应的反应热。 	<p>【阅读】教材第 10 页“实验探究” 【分组实验】用简易热量计测定中和反应的反应热</p>  <p>【分析读图】记录数据</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">编号</th> <th colspan="2">溶液温度/℃</th> </tr> <tr> <th>t(起始)</th> <th>t(最高)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>平均值</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	编号	溶液温度/℃		t(起始)	t(最高)	1			2			3			平均值			<p>分组动手实验, 体验科学探究。学会分析读图, 提升“证据推理”的学科核心素养。</p>
编号	溶液温度/℃																		
	t(起始)	t(最高)																	
1																			
2																			
3																			
平均值																			
<p>【展示学习支架 2】计算公式</p> <ol style="list-style-type: none"> 盐酸、氢氧化钠 $m_1 = m_2 = \rho V = 50 \text{ g}$ 盐酸 $n_1 = cV = 0.025 \text{ mol}$ 反应放热 $Q = cm\Delta T = 4.18 \times (0.05 + 0.05) \times (T_2 - T_1)$ 中和热 $\Delta H = \frac{-0.418(T_2 - T_1)}{0.025} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 	<p>【计算】反应热和相对误差。</p>	<p>利用计算公式计算反应热和相对误差。</p>																	

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【实验展示评价】</p> <p>【展示概念】中和热的定义：在稀溶液中，强酸跟强碱发生中和反应生成 1 mol 液态水时的反应热叫做中和热，理论值为 $-57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。</p> <p>【思考与讨论】</p> <ol style="list-style-type: none"> 为什么必须是酸和碱的稀溶液？ 如果换成弱酸、弱碱，中和热的值会如何变化？ 计算的基准是生成几摩尔水？ 中和热的理论值是 $-57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，请分析实验测量误差产生的原因可能有哪些？最主要的原因是什么？可以如何改进实验？ 	<p>【小组交流】分享实验结果 【相互质疑评价】</p> <p>【讨论回答】</p> <ol style="list-style-type: none"> 浓酸溶液和浓碱溶液在相互稀释时会放热。 强酸和强碱都是完全电离的。弱酸和弱碱都是部分电离的，弱酸和弱碱反应释放的中和热会小于强酸和强碱反应释放的中和热。 以生成 1 mol 水为基准。 <p>【反思评价】反思实验并分析误差：本实验 ΔH 为负值，若测量值(所释放的热量)偏少，可能因为① 装置保温性能差，热量散失；② 实验忽略了仪器吸收的热量；③ 计算时溶液的比热容、密度都近似处理为水。主要原因是装置保温性能差。</p> <p>【优化实验设计】</p>	通过小组分享、交流实验结果，反思实验误差，更好地改进实验设计、加深认识测量反应热的实验原理。
<p>【拓展应用】</p> <ol style="list-style-type: none"> 采用相同实验方法，如果把盐酸换成同浓度的醋酸，测出的反应热 ΔH 一样吗？ 如果要测定燃烧热，应该如何改进实验装置呢？ 	<p>【思考回答】</p> <p>【阅读】教材第 11 页“拓展视野”：弹式热量计</p>	<p>迁移思考，通过对比加深理解中和热。</p> <p>拓展应用，鼓励实验改进，激发求知欲。</p>

教学设计说明

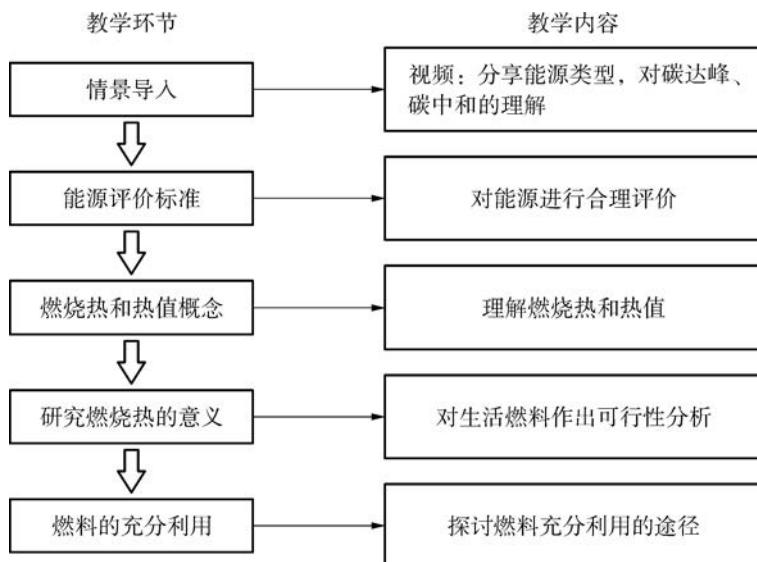
本案例属于第 1 章第 2 节第 1 目的内容。了解反应热的测量实验有助于学生理解反应热原理，定量实验——反应热的测量也是培养学生科学探究与创新意识的重要载体，其重点是设计反应热测量的实验方案，难点是实验方案的设计与计算。学生在本章第 1 节及教材必修二第 5 章第 3 节中对化学反应中的能量变化有了一定认识，在初中物理的学习中掌握了能量计算的公式，但学生的定量意识、实验设计和动手能力比较薄弱。

根据教材要求及学情，为了帮助学生更好地理解反应热的测量实验，本案例采用小组学习的方式，突破实验重点和方案设计难点。通过分组合作设计实验方案，从定量实验的“精准性”需求出发，将实验关键要素分解为实验对象、仪器、操作等三个方面，逐步引导学生在质疑、设计、实验、评价、反思中，以层层递进的相关系列问题，探究影响反应热测量“精准”的相关因素，激励学生好奇、好问、好思、探究，注重启发、探究、合作学习，提升学生“科学探究与创新意识”素养。对计算难点采用支架式导学的教学策略，以初中物理公式跨学科融合、唤醒旧知经验，提供数据支持和计算公式 2 个学习支架，引导学生突破难点，提升学生“证据推理”素养。总体来说，本案例通过分组学习、问题探究、支架导学，鼓励学生在质疑提问、实验设计、交流分享和动手体验的合作学习中感受定量实验精准之美，提升分析问题和解决问题的能力。

案例提供者：上海市奉贤中学 张莉

燃料的合理利用

教学流程



教学活动

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】① 播放冬奥会宣传短片《绿意正当时》； ② 课前查阅资料分享。</p> <p>【过渡】如何合理选择燃料、充分利用燃料，树立绿色环保的能源意识？</p>	<p>【感悟】随着社会经济的发展，人类对能源的需求大幅增长，燃料燃烧放出的热是人类生产、生活所需能量的重要来源。我们可以通过燃烧反应的焓变来认识燃料的燃烧效率。 【分享】① 同学们所了解的各种能源。② 新的替代能源：太阳能、氢能、风能、生物能等。可以突出介绍每年 10 月 8 日被定为“世界氢能日”，上海探索氢能在交通与物流等典型场景中的应用。③ 对“碳达峰”“碳中和”的理解。</p>	通过奥运短片，让学生从化学角度认识、感悟能源是国民经济和社会发展的重要物质基础，其中燃料燃烧是能量的重要来源。分享查找到的资料，这样开始本节课容易激发学生对本节内容学习的兴趣。
<p>【任务】能源的评价标准 【问题】哪种燃料好？为什么？如何评价？ 评价标准：燃烧热值、价格、储存条件、是否环保等。</p>	<p>【交流表达】 汽油：加油方便、快捷，相对安全； 天然气：价格低，比汽油环保； 氢气：低碳环保、来源丰富。</p>	从实际生活的使用入手，讨论得出燃料的评价标准，提高学生综合分析能力。
<p>【任务】燃烧热和热值的概念 【问题】何为燃烧热？ 指定温度和 100 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定产物时所放出的热量叫做该物质的燃烧焓，习惯上又称为该物质的燃烧热，单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。 强调燃烧热： 研究条件：298 K、100 kPa； 反应程度：完全燃烧，生成稳定的产物 $\text{CO}_2(\text{g})$、$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$；</p>	<p>【阅读】教材第 17 页表 1.1 “一些物质的燃烧热”。 【书写表达】 根据表 1.1 计算：在等物质的量、等质量两种情况下，H_2、CO、CH_4 完全燃烧生成稳定产物时放出的热量。讨论计算结果对指导生产、生活实践的作用和意义。 【阅读】 教材第 18 页表 1.2 “一些燃料的组分及热值”。 结论：热值是评价燃料质量优劣的重要参数。</p>	在学习过程中理解、认识燃烧热概念并得出计算结果，用定量的方法收集不同燃料的燃烧热和热值的证据，从定量的角度推测得出合理的结论，理解燃烧热和热值对生产指导、生产实践的作用和意义；

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图																					
<p>燃烧物的物质的量：1 mol； 研究内容：放出的热量($\Delta H < 0$, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。</p> <p>【过渡】生活中使用的很多燃料，如煤气、液化气、汽油等都是混合物，相同质量的燃料因物质组分不同，完全燃烧后放出的热量也不相等。 100 kPa 时，单位质量或单位体积的燃料完全燃烧所放出的热量叫做该燃料的热值。</p> <p>【问题】反应热和燃烧热有何区别？</p>	<p>【小结表达】</p> <p style="text-align: center;">反应热和燃烧热的比较</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>项目</th> <th>反应热</th> <th>燃烧热</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>概念</td> <td>在化学反应过程中放出或吸收的热量</td> <td>在 100 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧的反应热</td> </tr> <tr> <td>能量的变化</td> <td>放热或吸热</td> <td>放热</td> </tr> <tr> <td>ΔH 的大小</td> <td>放热时, $\Delta H < 0$；吸热时, $\Delta H > 0$</td> <td>$\Delta H < 0$</td> </tr> <tr> <td>反应条件</td> <td>一定压强下</td> <td>100 kPa</td> </tr> <tr> <td>反应物的量</td> <td>不限</td> <td>1 mol 纯物质</td> </tr> <tr> <td>生成物</td> <td>不限</td> <td>指定稳定产物</td> </tr> </tbody> </table>	项目	反应热	燃烧热	概念	在化学反应过程中放出或吸收的热量	在 100 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧的反应热	能量的变化	放热或吸热	放热	ΔH 的大小	放热时, $\Delta H < 0$ ；吸热时, $\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$	反应条件	一定压强下	100 kPa	反应物的量	不限	1 mol 纯物质	生成物	不限	指定稳定产物	同时对概念对比分析,提高学生对化学概念掌握的能力。
项目	反应热	燃烧热																					
概念	在化学反应过程中放出或吸收的热量	在 100 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧的反应热																					
能量的变化	放热或吸热	放热																					
ΔH 的大小	放热时, $\Delta H < 0$ ；吸热时, $\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$																					
反应条件	一定压强下	100 kPa																					
反应物的量	不限	1 mol 纯物质																					
生成物	不限	指定稳定产物																					
<p>【任务】研究燃烧热的意义</p> <p>【问题】如何分析哪种燃料更有优势？ 选用何种物质作为燃料，不仅取决于其热值大小，还与燃料的稳定性、来源、价格、运输条件、对环境的影响、使用的安全性等多方面因素有关，应加以综合考虑。</p>	<p>【想一想】教材第 18 页 结合 $\text{CH}_4(\text{g})$、$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧热、储量、生产等因素，对它们作为生活燃料的可行性进行分析。</p> <p>【分析表达】 甲烷是一种优质的燃料，其优点有：① 使用和运输方便；② 无毒；③ 热值高；④ 清洁。它存在于天然气中。已探明的天然气矿藏有限，这是人们所担心的。现已发现海底存在大量可燃冰，其储量约是已探明的化石燃料的 2 倍。如果找到了适用的开采技术，将大大缓解能源危机。 甲醇可以利用农牧业废料、高产作物（如甘蔗、高粱、甘薯、玉米等）、速生树木等，经过发酵或高温热分解制得。制造甲醇的原料是生物质，可以再生，甲醇作为生活燃料可持续，有发展前景。</p>	运用燃烧热知识分析和探讨，通过分析表达的方法，解决生产生活中燃料使用的问题，权衡利弊、作出合理的分析，树立正确的科学态度和社会责任意识。																					
<p>【任务】燃料充分利用的途径</p> <p>【过渡语】通过燃烧反应的焓变来认识燃料的燃烧效率，从而合理地选择燃料，充分地利用燃料，树立绿色环保、节约能源的意识，提升社会责任感，促进社会的可持续发展。</p> <p>【问题 1】当今能源的研究热点有哪些？ 两大热点：① 寻求新的替代能源； ② 提高能源的综合利用效率。</p> <p>【问题 2】采取哪些措施来提高燃料利用率？</p> <p>【回顾】引导学生结合教材必修二化学反应速率和化学平衡中硫酸工业生产等工业生产思考。</p>	<p>【讨论交流】</p> <ol style="list-style-type: none"> 燃料充分燃烧方面： 工业上常把固体燃料粉碎，把液体燃料喷成雾状，以增加燃料跟空气的接触面积，使燃料尽可能充分燃烧。 燃料充分燃烧过程中要有足量的空气。当然，空气也不是越多越好，因为通入过多的空气会带走一部分热能，造成能量损失。 热能的充分利用： 改进设备（接触室中装有热交换器等） 	通过对燃料的充分燃烧和热能的充分利用等内容的学习，树立节约资源、保护环境的可持续发展意识，从自身做起，形成简约适度、绿色低碳的生活方式。																					

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
学以致用 【问题】同学们,你们能不能对奥运村的供暖方式提出一些建议? 【讨论】说说你选择的供暖方式的优点是什么?	【交流】 集中供暖、电供暖、地热供暖、太阳能供暖。 集中供暖: 能源利用率高; 氢气供热供电: 非常清洁; 太阳能供暖: 价廉、环保。	从化学走向生活、学生灵活应用所学知识,学有所用,增强社会责任感。

教学设计说明

在本节的学习中需要了解常见物质的燃烧热,学会燃烧热的简单计算并结合评价标准甄选燃料。重难点是燃烧热和热值的概念,通过燃烧热来认识燃料燃烧的效率,从而合理地选择燃料,充分地利用燃料,树立绿色环保、节约能源的意识,提升社会责任感,促进社会可持续发展。

教学设计时以燃烧热为主线,回顾燃烧反应、放热反应、化石燃料等之前所学过的相关知识。教师通过问题引导学生查阅资料、书写、交流、表达,让学生理解燃烧热的含义、评价和研究燃烧热的意义、了解燃料的充分燃烧和热能充分利用的常见途径,从而强化节约能源、保护环境的可持续发展意识,从自身做起,形成简约适度、绿色低碳的生活方式。

结合教材资料、网络查阅等方式收集燃料燃烧热的证据,通过定量分析推出合理的结论,提升学生证据推理的素养;运用所学知识分析探讨燃料充分燃烧和热能充分利用的途径,形成与环境和谐共处、合理利用自然资源的观念,以及为了开发新能源而努力学习的责任感和使命感,进一步提升科学态度和社会责任的素养。

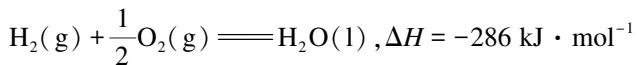
案例提供者: 上海市奉贤中学 印梅芬

本章教学问题讨论与教学资源链接

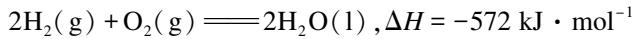
▶ 教学问题讨论

1. 热化学方程式 ΔH 的单位中“ mol^{-1} ”的含义

在第1章第2节的“资料库”里涉及了反应进度。反应进度以化学方程式整体作为一个特定组合单元来表示反应进行的程度。反应焓变单位中的“ mol^{-1} ”指反应进度为1 mol时,各种反应物消耗的物质的量和各种生成物生成的物质的量,在数值上均等于热化学方程式中各自的化学计量数(各物质化学式前的系数),而不是指每摩尔某物质。例如:



ΔH 单位中的“ mol^{-1} ”指在298 K下,反应进度为1 mol时,1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成1 mol H_2O (l)放出286 kJ热量。若将热化学方程式写成:



ΔH 单位中的“ mol^{-1} ”指在298 K下,反应进度为1 mol时,2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放出572 kJ热量。所以化学反应的反应热 ΔH 不仅与反应物和生成物的聚集状态、温度、压强等有关,还与反应进度有关。

ΔH 的单位中“ mol^{-1} ”的含义,可以向学生进行简单解释,但不要求学生掌握。物质的量既可以表示巨大数目的微粒集合,也可以像反应进度那样表示巨大数目的微粒组合。

若需深入理解反应进度,可参阅本章“教学资源链接”的“6. 化学反应热与反应进度”。

2. 焓变取决于始态和终态的举例

第1章第2节引入焓变与始态和终态有关的抽象概念时,利用了通俗易懂、形象直观的搭乘地铁计费的例子。在上海搭乘地铁时,无论你选择哪条路线,只要起点站(始点)和终点站(终点)相同,经过闸机时,你所付的车费是一样的。这个例子是为了便于学生理解所作的通俗比喻。不过,如果不是在上海,某城市不同的线路是由不同的公司经营的话,所付的车费就会不一样了。所以这是一种人为规定的计算方式。建议教学中可以补充这样的例子:当人们去商场购物时,需要从一楼到五楼,往往有多条路径可以选择。比如坐直升电梯、手扶电梯或走楼梯,但无论选择哪条路径从一楼到五楼,人的势能变化是一样的。也可举登山的事例,登山时往往有多条路径可以选择,但不论选择哪条路径从山脚爬到山顶,人的势能变化是一样的。也就是说,在给定条件下,一个化学反应的焓变只取决于反应体系的始态和终态,与反应途径无关。

3. 应用盖斯定律计算未知化学反应的焓变的举例

第1章第2节应用盖斯定律可以由已知化学反应的焓变求得未知化学反应的焓变。课堂例题的选择

尤为重要。例如,可举如下“会放屁的甲虫”的情境例题:

有一种名为“投弹手”的小甲虫,一旦遇到危险就会“放屁”,从它的尾部喷射出近100℃的爆炸性排泄物作为防卫措施。因此,碰到这种甲虫,千万不要用手去抓,这样很危险。据测定,这种甲虫“屁”的主要成分是苯醌,所涉及的化学反应是对苯二酚(氢醌)被过氧化氢氧化生成苯醌和水,化学方程式如下:

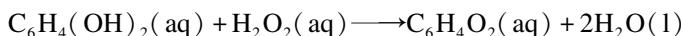
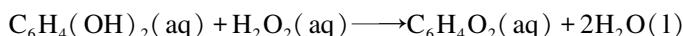


图1-2 正在“放屁”的小甲虫

根据下列提供的热化学方程式计算上述反应的 ΔH 。

① $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_1 = 177.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
② $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\Delta H_2 = -191.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
③ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_3 = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
④ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(1)$	$\Delta H_4 = -44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: (③+④)×2-②+①得:



$$\text{所以}, \Delta H = (\Delta H_3 + \Delta H_4) \times 2 - \Delta H_2 + \Delta H_1$$

$$= \{ [-241.8 + (-44.0)] \times 2 - (-191.2) + 177.4 \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -203.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这样的例题能引发学生的兴趣和好奇心,激发探究精神。“放屁”反应在小甲虫体内是怎么实现的?通过查阅资料得知,“屁”的主要成分是苯醌,合成苯醌的“工厂”位于腹部的后半部分,由贮液室和反应室构成。贮液室在腹部中央,成囊状;反应室位于腹部末端,通过一个瓣膜结构的“阀门”与贮液室相连,通过贮液室外壁肌肉的收缩产生压力控制“阀门”的开启。贮液室里腺体细胞可以产生对苯二酚和过氧化氢,这两种化合物原本相安无事,当它们通过“阀门”被挤入反应室时剧烈的反应就发生了:过氧化氢酶催化过氧化氢分解为氧气和水,氧气在酶的催化下把对苯二酚氧化为苯醌,最后和剩余的氧气从尾部一起被喷射出体外,喷射出近100℃的有毒喷雾。学生经过“好奇→好问→好思→探究”的过程,通过查阅资料,主动地跨学科学习,科学素养得以提升的同时也更能显示化学学科的魅力。

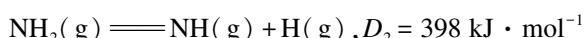
建议根据本章“教学资源链接”的“8. 火箭化学推进剂的研究”内容,选编有关航空航天燃料方面的课堂例题。

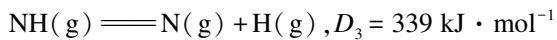
4. 键能与键的解离能的区别

第1章第1节的“化学反应的焓变”中指出“化学能储存在物质的化学键中”“化学反应的本质是化学键的断裂和形成”。那么这里的键能和键的解离能有没有区别?

共价键的强弱可以用键能数值的大小来衡量。一般规定,在298.15 K和100 kPa下的气态物质中,断开单位物质的量的化学键而生成气态原子,所需要的能量叫做键的解离能,以符号D表示。

例如, NH_3 中3个N—H键的解离能分别为:





而 N—H 键的键能 E 则为键的解离能的平均值：

$$E_{(\text{N-H})} = \frac{D_1 + D_2 + D_3}{3} = 391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

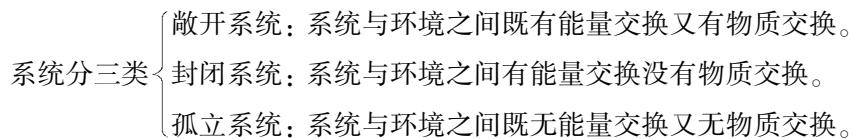
可见键能和键的解离能是有区别的，而在教学中往往会被混为一谈。只有当双原子分子的化学键是单键时，键能和键的解离能在数值上是相同的。

5. 化学热力学的几个要点

(1) 系统与环境

系统：人为划分出来被研究的对象。

环境：在系统周围与系统密切相关的部分。

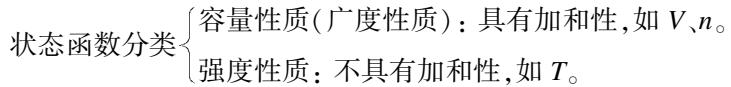
系统分三类 

- 敞开系统：系统与环境之间既有能量交换又有物质交换。
- 封闭系统：系统与环境之间有能量交换没有物质交换。
- 孤立系统：系统与环境之间既无能量交换又无物质交换。

(2) 状态和状态函数

状态：表征系统性质的物理量所确定的系统存在形式。

状态函数：确定系统状态的物理量。

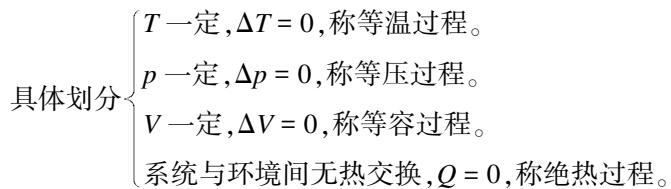
状态函数分类 

- 容量性质(广度性质)：具有加和性，如 V, n 。
- 强度性质：不具有加和性，如 T 。

状态函数的特点：状态函数有特征，状态一定值一定，殊途同归变化等，周而复始变化零。热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、自由能 G 均是状态函数，是系统的容量性质。

(3) 过程与途径

过程：系统状态的变化。

具体划分 

- T 一定, $\Delta T = 0$, 称等温过程。
- P 一定, $\Delta P = 0$, 称等压过程。
- V 一定, $\Delta V = 0$, 称等容过程。
- 系统与环境间无热交换, $Q = 0$, 称绝热过程。

途径：完成一个过程经过的不同具体路线或具体步骤。

(4) 热力学第一定律

$$\Delta U_{\text{系统}} = Q + W$$

ΔU ：系统热力学能改变量。

Q (热)：系统从环境中吸热, Q 为正值；系统放热给环境, Q 为负值。

W (功)：系统对环境做功, W 为负值；环境对系统做功, W 为正值。

Q 和 W 不是状态函数，其数值大小与过程有关。

(5) 焓(H)

封闭系统,系统对环境不做非体积功,等容条件下:

$$\Delta U = Q_V \quad (Q_V \text{ 为等容热})$$

封闭系统,系统对环境不做非体积功(只做体积功),等压条件下:

$$\Delta H = Q_p \quad (Q_p \text{ 为等压热})$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

(6) 熵(S)

熵是系统混乱度的量度,系统的混乱度越大,熵值越大。0 K 时,任何物质排列整齐的完美晶体,其熵值为零。熵与焓、热力学能、自由能不同,可以得到绝对值。

(7) 吉布斯自由能(G)

在一定温度和压强下,凡是系统自由能减少的过程都能自发进行。

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

化学反应方向判据:等温、等压下,

$\Delta G < 0$	反应自发
$\Delta G > 0$	反应非自发
$\Delta G = 0$	反应处于平衡态,反应达到最大限度

(8) 标准压强

国际单位制规定标准压强为 1 atm,即 101.325 kPa。考虑到使用方便,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议使用 1×10^5 Pa(100 kPa),由于两者相差不大,一般不加区分。

▶ 教学资源链接

1. 系统(system)和环境(environment)

在科学的研究中,被划定的研究对象称为系统或体系。该系统始终包含一定量的物质,并由实验中控制的特定参数来描述。环境可理解为是系统以外的,与系统密切相关的,可能与系统存在物质交换或能量交换的其他部分。系统与环境之间有确定的边界,这个边界既可以是真实的,也可以是想象的;可以是无法渗透的,或是有渗透性;可以是隔热材料,也可以是理想导体。

根据系统和环境之间能量和物质交换的不同情况,可以把系统分为三种:系统与环境之间既可以有物质交换也可以有能量交换的为敞开系统(open system);没有物质交换但可以有能量交换的为封闭系统(closed system);既没有物质交换也没有能量交换的为孤立系统(isolated system),也称隔离系统。

2. 性质(properties, thermodynamic variable, state parameter)、状态(state)、过程(process)和状态函数

在热力学研究中,描述系统状态的宏观、可测的物理量,称为系统的热力学性质或宏观性质。系统的宏观性质分为两类:强度性质和广度性质。温度、压强、密度等,其数值大小取决于系统自身性质,与系统

中物质的量无关,不具有加和性,这类宏观性质称为强度性质。而体积、质量、内能等,其数值大小与系统的物质的量成正比,具有加和性,这类性质称为广度性质,也叫容量性质。

系统状态就是系统所有宏观性质的综合表现。“系统处于一定状态”,通常是指系统处于某一热力学平衡状态,此时,系统的宏观性质不随时间改变,可以用一组直接测量的、有确定数值的宏观性质来(定量)描述系统的状态。

系统从一个平衡态(或状态)向另一个平衡态(或状态)的变化(或经过)称为过程。相变、化学反应都是热力学过程。在热力学中,常见的过程有等温过程、等压过程、等容过程、可逆过程等。完成一个热力学过程所经历的具体步骤称为途径或路径。

系统的某些性质称为状态函数,其变化与路径无关,是由系统的热力学状态唯一决定的。系统状态一定,状态函数就有唯一的确定值,如体积、温度、压强和内能 U 等都是状态函数。所以 ΔU (或 $\Delta V, \Delta T$) 的值只取决于系统的始态和终态,而与从始态到终态的变化路径无关。只要系统的始态和终态一定,无论走哪条路径,状态函数的变化值都相等。

系统的宏观性质、状态性质、状态函数、热力学函数、状态变量、状态参数等这些名词经常出现在不同的教材中,都是系统的热力学性质的不同表达,本质上无区别。

3. 内能(internal energy)

一个封闭系统的总能量包括整体运动的动能、系统在外力场中的势能和系统内部的能量。从系统外部的坐标来看,系统具有与其运动或位置相关的宏观能量,如动能和势能(如重力势能),也叫机械能(mechanical energy)。另一方面,构成系统的各种微观粒子(如分子、原子、电子等)具有无序运动的动能(如平动能、转动能、振动能、电子和核运动的能量等)和粒子间相互作用的势能(如气体或液体分子间的吸引能、排斥能,固体中的晶格能和储存在化学键中的化学能等),它们构成了系统内部的能量。在热力学中,系统内部能量的总和称为热力学能,也叫内能,用符号 U 表示,单位为 J 或 kJ。

内能是状态函数,具有广度性质。内能的大小除了与物质的种类、数量、聚集状态有关,还与系统的温度、压强有关。

系统所含的内能取决于许多因素,其中一些因素还没有被完全了解。因此,系统内能的绝对值无法确定。与内能的绝对值相比,人们对热力学过程中内能的变化更感兴趣。对于封闭系统,当其状态发生变化时,系统和环境有能量的交换,即有热或功的传递,我们可以由环境的能量变化来测量或计算系统内能的变化,即 $\Delta U = Q + W$,这也是解决热力学实际问题的基本方法。

4. 焓及焓变

大多数化学反应是在等压(大气压)的条件下进行的,在热力学数据表中,几乎都用化学反应焓变来表示等压反应热。那么什么是焓变?为什么等压反应热能用化学反应的焓变来表示?下面从热力学第一定律和焓的定义出发来推导两者的关系。

当一个封闭系统由状态 1 变到状态 2 时,由热力学第一定律,其内能的变化为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1)$$

若在变化过程中,系统压强 p 保持不变,且始终与外部压强相等,并且系统对环境只做体积功,即 $W = -p\Delta V$,那么式(1)可写成

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_p - p\Delta V \\ Q_p &= \Delta U + p\Delta V\end{aligned}\tag{2}$$

因为 p 是常数, $p\Delta V = \Delta(pV)$, 式(2) 变为

$$Q_p = \Delta(U + pV)$$

在热力学中, 把 $U + pV$ 定义为焓 H , 即

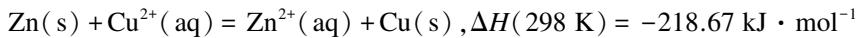
$$\begin{aligned}H &= U + pV \\ Q_p &= \Delta(U + pV) = \Delta H\end{aligned}\tag{3}$$

因为 U 、 p 和 V 都是状态函数, 所以焓(H)也是状态函数。 $Q_p = \Delta H$, 意味着系统吸收的热量全部用来增加它的焓; 或者说, 系统焓的减少, 全部以热的形式释放。

化学反应也是热力学过程, 通常化学反应是在等压下进行的, 等压反应热 Q_p 就等于系统的焓变 ΔH (也称反应焓)。因为焓是系统的状态函数, 它的变化只取决于系统变化过程的始态和终态, 将反应物看成系统的始态, 将生成物看成是系统的终态, 当化学反应结束时, 反应物完全转化为生成物, 这个化学反应的 ΔH 就等于生成物焓的总和减去反应物焓的总和, 所以

$$Q_p = \sum H(\text{生成物}) - \sum H(\text{反应物}) = \Delta H$$

一定要注意, 一个化学反应吸收或放出的热量, 只有在等温等压且系统不做非体积功这个特定条件下, 才等于反应的焓变 ΔH 。如果化学反应在不同条件下进行, 只要反应的始态和终态都相同, 那么反应的焓变就相同。反应条件不同, 如系统有其他功存在, 化学反应吸收或释放的热量就不相等。比如金属 Zn 与 CuSO₄溶液在常温、常压下发生氧化还原反应:



反应在敞开的烧杯中进行, 反应放热为 Q_1 , 反应的焓变为 ΔH_1 ; 如果安排上述反应在原电池中进行, 该过程产生电流, 反应放热为 Q_2 , 焓变为 ΔH_2 。上述两个反应尽管进行的途径不同, 但只要始态和终态相同, 焓变就相等, 即 $\Delta H_1 = \Delta H_2$, 但反应释放的热量却不同, 即 $Q_1 \neq Q_2$ 。

焓是与内能相关的状态函数, 因内能的绝对值无法确定, 所以焓的绝对值也无法确定。焓有能量的量纲, 但没有确切的物理意义, 是为解决实际问题而人为定义的一个物理量。引入焓能让我们更准确和方便地处理热力学以及相关的化学问题。

在现实世界中, 气化、溶解、升华等相变过程和很多化学反应都是在恒定的大气压下发生, 研究等压热效应就具有特别重要的意义。在实验和工程技术中, 焓往往比内能更有实用价值。很多时候, Q_p 较容易测定, 由此获得的焓变可以用于求其他热力学状态函数(比如内能)的变化值。在没有特殊说明的情况下, 习惯于用化学反应的焓变 ΔH 表示等压反应热 Q_p 。

如果我们将上述式(2)与式(3)关联, 便可得:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

由此可知, 等压过程且系统只做体积功时, 系统的焓变 ΔH 就等于系统内能的变化 ΔU 和等压体积功(环境做功)之和。只要了解一个化学反应前后物质的聚集状态及计量关系, 就可以由已知的焓变 ΔH 求

其内能的变化 ΔU , 或者由已知内能的变化 ΔU 求焓变 ΔH 。例如, 对于有气体参与的反应, 若将气体近似为理想气体, 那么 $p\Delta V = \Delta nRT$ (其中 Δn 等于化学方程式中气态生成物计量数之和与气态反应物的计量数之和的差值), 所以 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ 。一般化学反应的摩尔反应热在几十到几百千焦的数量级, 而通常 ΔnRT 项也只是几个千焦, 因此多数化学反应的 ΔH 和 ΔU 差值很小。对于没有气体参与, 或反应前后气体计量系数不变的反应, ΔH 和 ΔU 往往只相差万分之几或十万分之几, 所以可以认为这些反应的 ΔH 和 ΔU 基本相等。

5. 计算反应焓变的几种方法

经验表明, 热是影响化学反应程度的最重要因素。热会促使一些反应完成, 但也会阻碍或减缓其他反应的进展。

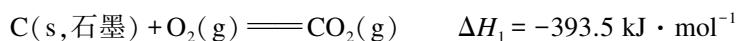
化学反应热是很重要的、常用的热力学数据, 反应热及其大小与实际生产中生产条件的选择、机械设备的设计和使用、热能的综合利用及经济效益等密切相关。化学反应热在反应平衡常数的计算及其他热力学数据的计算和测定等方面非常有用。此外, 在探究分子结构的变化规律时, 反应热的数据也给人们带来很大的启发。

直接测定化学反应的焓变是热化学的一项基本任务。通常, 在等温等压、系统不做非体积功的条件下测量化学反应的热效应, 就能得到反应的焓变 ΔH 。但是, 由于一些化学反应很慢, 或一些反应过程中的副反应较为复杂, 我们不能直接测定所有化学反应的反应热。此外, 化学反应成千上万, 要记录所有已知化学反应 ΔH 的值将是一项巨大而无休止的任务。所以, 间接求算反应热也是热化学的一项基本任务。

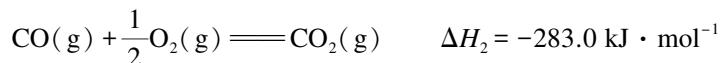
(1) 用热化学方程式计算化学反应的焓变

1840 年, 俄国化学家盖斯在大量实验基础上指出: 一个化学反应若能分几步完成, 则总反应的反应热等于各分步反应热的数值和。盖斯定律也叫反应热加和定律, 这表明, 反应热效应只取决于系统变化的始态和终态而与过程无关。这样可以使热化学方程式像普通代数式那样进行加减运算, 从而可以利用已知的反应热, 计算难于测量或暂时不能测量的反应热。因此, 盖斯定律是利用热化学方程式计算反应热的理论基础。

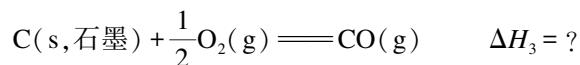
例如: 在 25℃ 和 100 kPa 的条件下, 碳(石墨)在氧气中燃烧生成二氧化碳的反应焓变很容易用热量计测量:



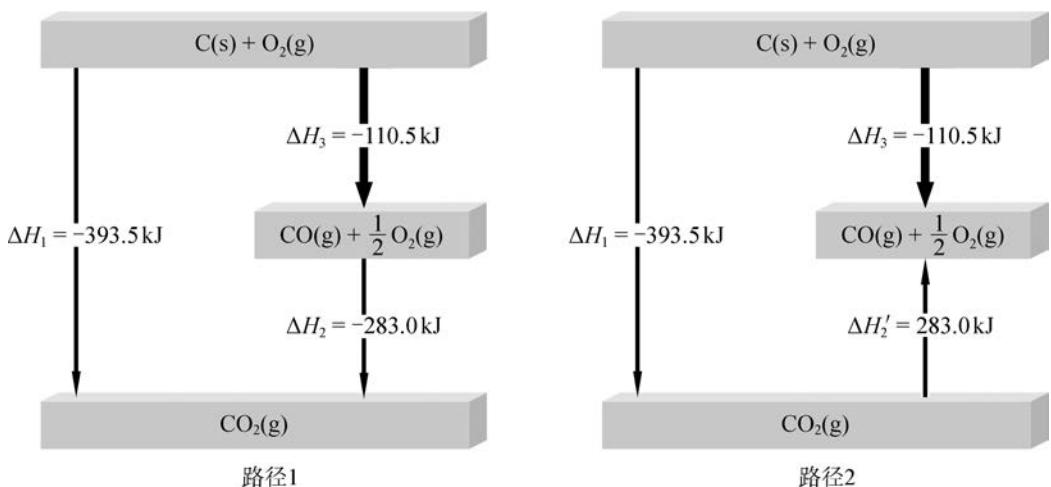
同样条件下, CO 与 O₂ 完全反应生成二氧化碳的反应焓变也能测量:



而石墨在氧气中不完全燃烧生成一氧化碳的反应热无法在实验室中测量。那么, 用以上数据如何获得该反应的焓变?

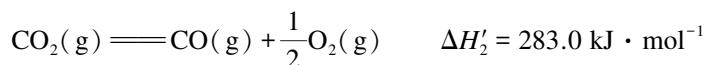


焓是一种状态函数, 由系统的始态和终态决定, 与中间过程无关。化学反应过程也服从这个规律。我们可以设计合适的反应路线(图 1-3), 将已知的反应及焓变(细箭头)包括在内, 应用盖斯定律来计算不能测量的反应焓变(粗箭头)。

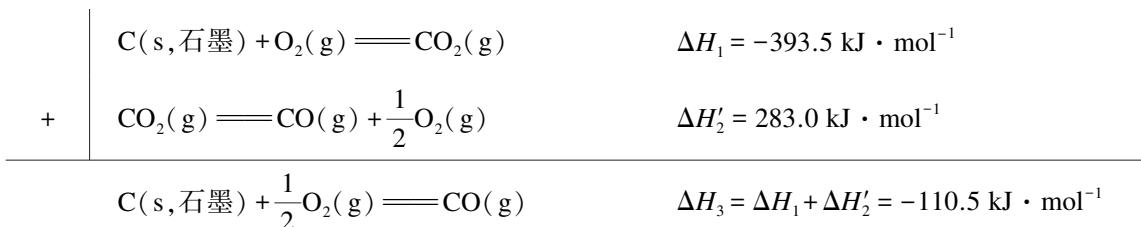


路径 1 与教材第 15 页中“例题导引”的路线一致,分析和计算方法也相同。

在路径 2 中,我们将 CO_2 分解为 CO 和 O_2 ,这个很难在实验室中进行的假设过程添加到该路径中。化学反应的方向相反,则焓变的符号也相反,所以 $\Delta H'_2 = 283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。反应 2' 逆反应的热化学方程式为:



从图中的路径 2 可以看出, ΔH_3 (粗箭头) 是 ΔH_1 与 $\Delta H'_2$ 两个已知焓变 (细箭头) 的总和, $-393.5 \text{ kJ} + 283.0 \text{ kJ} = -110.5 \text{ kJ}$ 。为了更清楚地看到这一点,将反应如下列式计算:



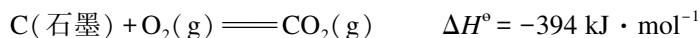
所求的焓变是将碳转化为二氧化碳的焓变和将二氧化碳转化为一氧化碳和氧气的焓变之和。

由于内能 U 和焓 H 都是状态函数,所以盖斯定律是热力学第一定律的必然结果。

(2) 用标准摩尔生成焓 (enthalpy of formation) 计算化学反应的焓变

由单质形成化合物的反应叫做化合物的生成反应,该类反应的焓变称为化合物的生成焓。在标准态 (100 kPa) 和指定温度(通常为 298 K)下,由最稳定的单质生成 1 mol 某种物质(化合物或其他形式的物种)的焓变,称为该物质的标准生成焓,记为 $\Delta_f H_m^\circ$,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,简称生成焓,也叫生成热(heat of formation)。右上标“ \circ ”表示标准态。

例如,石墨与氧气在 298 K 下反应:



反应生成 1 mol CO_2 ,放热 $394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以该反应的反应热就是 CO_2 的标准生成焓,即 $\Delta_f H_m^\circ = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

按规定,稳定单质本身的 $\Delta_f H_m^\circ$ 应为零。一种元素可能有几种结构性质不同的单质,如碳有石墨和金刚石两种单质,石墨是稳定单质,而金刚石不是。石墨的 $\Delta_f H_m^\circ = 0$,金刚石的 $\Delta_f H_m^\circ = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。磷有红磷、白磷之分,白磷的 $\Delta_f H_m^\circ = 0$,红磷的 $\Delta_f H_m^\circ = -17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\circ = 0$, $\text{O}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\circ = 143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

所以,物质的标准摩尔生成焓只是一种特定的 ΔH ,是将标准状态下最稳定单质的标准生成焓定为零的前提下的一种相对值。有些生成焓是实验测定的,有些化合物,特别是有机化合物,不能直接由稳定相态的单质合成,它们的标准生成焓数据多半是通过引入辅助反应,利用盖斯定律计算而来的。

任何一个反应的标准摩尔反应焓变等于生成物生成焓之和减去反应物生成焓之和:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum n_i \Delta_f H_m^\circ(\text{生成物}) - \sum n_j \Delta_f H_m^\circ(\text{反应物})$$

式中, n_i 、 n_j 分别表示化学反应中各生成物和反应物的计量系数, $\Delta_f H_m^\circ$ 的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

利用表册能够查到很多物质的标准生成焓,按照上述公式就可以求出任一化学反应的标准反应焓。例如 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 是工业制氢的重要反应,通过生成焓数据可以求该反应在 298 K 时的反应焓 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

查表已知, $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ &= [\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, \text{g})] - [\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] \\ &= [(-394 + 0) - (-111 - 242)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

正确使用化学化工手册或热力学数据表中物质生成焓的数据和盖斯定律,可计算许多化学反应的焓变。

(3) 用标准摩尔燃烧焓(enthalpy of combustion)计算化学反应的焓变

在标准态(100 kPa)、反应温度为 T 时,1 mol 可燃物质在氧气中完全燃烧生成稳定产物时所放出的热量,称为该物质的标准摩尔燃烧焓(standard molar enthalpy of combustion),用符号 $\Delta_c H_m^\circ$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

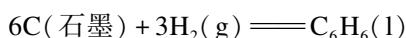
完全燃烧生成的稳定产物通常是: $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1)$, $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$, $\text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$, $\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$,金属→游离态等。根据规定,助燃剂氧气和完全氧化生成的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(1)$ 等所有稳定产物在任何温度 T 时的标准摩尔燃烧焓均为零。所以,物质的标准摩尔燃烧焓也是一种相对值,是相对于氧气和所有稳定产物的标准燃烧焓为零时的值。

有机化合物难于从单质直接合成,其标准摩尔生成焓不易测得,但有机物易燃,其燃烧焓的数据可以通过实验测定。根据盖斯定律可导出任一等压反应的反应焓变与物质燃烧焓的关系为:

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum n_i \Delta_c H_m^\circ(\text{反应物}) - \sum n_j \Delta_c H_m^\circ(\text{生成物})$$

即化学反应的标准焓变等于反应物的标准摩尔准燃烧焓的总和减去产物的标准摩尔燃烧焓的总和。式中, n_i 、 n_j 分别表示化学方程式中各反应物和生成物的计量系数。

例如,在 298 K 和标准压强下,计算如下反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

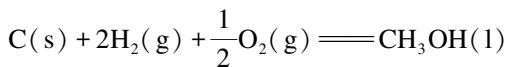


查表已知: $\Delta_c H_m^\circ(C, \text{石墨}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(H_2, g) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(C_6H_6, l) = -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= 6 \times \Delta_c H_m^\circ(C, \text{石墨}) + 3 \times \Delta_c H_m^\circ(H_2, g) - \Delta_c H_m^\circ(C_6H_6, l) \\ &= [6 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (-3267.6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 49.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

只有可燃的物质才有燃烧焓数据。但物质燃烧焓数值一般都很大,由两个大数据相减得一个小数据,产生的误差较大。所以用燃烧焓计算反应焓的误差往往大于由生成焓计算的反应焓。

用燃烧焓还可以计算某些不能由单质直接合成的有机物的标准摩尔生成焓。例如在 298 K 和标准压强下的反应:



这个反应很难直接进行,转化率很低。上述反应的标准反应焓恰好是 $CH_3OH(l)$ 的标准摩尔生成焓。

查表已知: $\Delta_c H_m^\circ(C, \text{石墨}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(H_2, g) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\circ(CH_3OH, l) = -726.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ = \Delta_c H_m^\circ(C, \text{石墨}) + 2 \times \Delta_c H_m^\circ(H_2, g) - \Delta_c H_m^\circ(CH_3OH, l) \\ &= [(-393.5) + 2 \times (-285.8) - (-726.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -239.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(4) 用键焓 (Bond Enthalpy) 估算化学反应焓

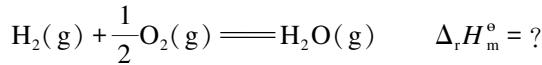
对于缺少生成焓和燃烧焓数据的反应,还可以由键焓来估算化学反应的焓变。

键焓是指在温度 T 与标准压强下,断开(或拆散)1 mol 气态分子的化学键生成气态原子或原子团过程中发生的焓变,通常用缩写 BE 代表键焓。键焓越大,表示原子间结合力越强,断开这种键时需吸收的热量越多;反之,键焓越小,原子间结合力越弱,断开这种键时需吸收的热量越小。

发生化学反应时,断键需要吸收热量,生成新键会释放热量,所以一个化学反应的热效应(反应焓)就等于生成物成键放出的热量和反应物断键吸收热量的代数和:

$$\begin{aligned}\Delta H &= - \sum \text{BE(生成物)} + \sum \text{BE(反应物)} \\ &= - [\sum \text{BE(生成物)} - \sum \text{BE(反应物)}]\end{aligned}$$

利用现成的键焓数据可以估算化学反应的焓变,如:



查表可得: $\text{BE}(H-H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{BE}(O=O) = 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{BE}(H-O) = 463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。代入数据后得到:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ &= \Delta_r H_m^\circ = -[2 \times \text{BE}(H-O) - \text{BE}(H-H) - \frac{1}{2} \text{BE}(O=O)] \\ &= (-2 \times 463 + 436 + 0.5 \times 495) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -242.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

查表可知: $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准生成焓为 $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与键焓计算结果很接近。

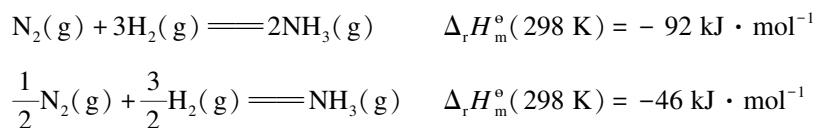
借助键焓我们可以从微观角度去理解宏观反应热的实质。但我们要认识到, 当一个原子从分子中分裂出去以后, 留下的各原子之间的结合力会发生变化; 键和键之间有相互影响, 不同分子中的同一种键不会完全相同, 所以断开不同化合物中的相同的键的焓变也略有差别。参考书附录或手册所提供的常见化学键的键焓, 是一种平均近似值, 不是直接的实验结果。在缺乏数据且要求不严格的场合下, 可用化学键的键焓来估算化学反应焓。

我们能从化学化工手册或热力学数据表中查到几千种常见纯物质的标准生成焓、可燃物的燃烧焓和常见化学键的键焓, 这为我们计算化学反应热提供巨大的帮助。正确地使用这些数据, 借助盖斯定律, 便可间接计算或估算许多化学反应的焓变。

化学是以实验为基础的学科, 热化学是在大量实验测量的基础上建立的, 化学反应焓变的计算确实给我们带来了诸多方便, 但计算是否准确依然要靠实验来证实。

6. 化学反应热与反应进度

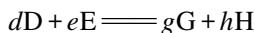
我们知道, $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 时, 其 $\Delta_r H_m^\circ$ 与化学方程式的书写有关, 比如:



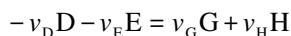
也就是说, 同一反应体系中各物质的物质的量不同时, 其摩尔焓变不同。不仅如此, 对于同一反应体系, 当选择不同的物质(如 N_2 或 H_2)发生 1 mol 变化为基准时, 其摩尔焓变也不一定相同。

为了处理化学反应的焓变, 化学中引入了反应进度(extent of reaction)。反应进度是描述化学反应进展程度的物理量, 符号为 ξ , 单位是 mol。

对任一反应:



国家标准规定, 化学方程式中各物质的系数称为化学计量数(stoichiometric number), 以 v 表示各物质所对应的化学计量数, 反应物的 v 为负值, 产物的 v 为正值。



在化学反应进行时, 反应物的减少和生成物的增加都是按照化学计量数之比进行的。上式可写成如下简式:

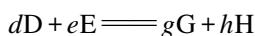
$$\sum_{\text{R}} (-v_{\text{R}}\text{R}) = \sum_{\text{P}} (v_{\text{P}}\text{P}) \quad (1)$$

式中, R 代表反应物(reactant), P 代表生成物(product), 把式(1)移项得:

$$0 = \sum_{\text{B}} v_{\text{B}}\text{B} \quad (2)$$

式中, B 代表反应物和生成物, v_{B} 为物质 B 的化学计量数。式(2)适用于任意化学反应。

对于一个任意的反应:



起始时,反应进度 $\xi = 0$,各物质的物质的量(初始量)分别为 $n_D(0)$ 、 $n_E(0)$ 、 $n_G(0)$ 、 $n_H(0)$ 。反应开始后,反应进度 $\xi = \xi$ 时,各物质的物质的量分别为 $n_D(\xi)$ 、 $n_E(\xi)$ 、 $n_G(\xi)$ 、 $n_H(\xi)$,则其有如下关系:

$$\xi = \frac{n_D(\xi) - n_D(0)}{v_D} = \frac{n_E(\xi) - n_E(0)}{v_E} = \frac{n_G(\xi) - n_G(0)}{v_G} = \frac{n_H(\xi) - n_H(0)}{v_H}$$

一般写为:

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{v_B} \quad (3)$$

$$n_B(\xi) = n_B(0) + v_B \xi \quad (4)$$

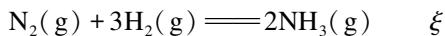
式(3)和式(4)均为反应进度 ξ 的定义式。反应进度 ξ 与物质的量具有共同的量纲,单位为 mol。式(4)中 $n_B(0)$ 和 $n_B(\xi)$ 分别表示反应进度 $\xi = 0$ 和 $\xi = \xi$ 时的物质的量。在反应未开始时 $n_B(0)$ 为初始量,由于热力学中物理量的变化量习惯用终态和始态之差表示,则

$$\Delta\xi = \xi - 0$$

所以式(3)可写为

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{v_B}$$

对于如下反应:



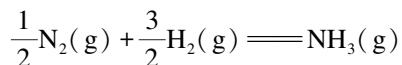
开始时	n_B/mol	3.0	10.0	0	0
t 时	n_B/mol	2.0	7.0	2.0	ξ

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\Delta n(N_2)}{v(N_2)} = \frac{\Delta n(H_2)}{v(H_2)} = \frac{\Delta n(NH_3)}{v(NH_3)} \\ &= \frac{(2.0-3.0) \text{ mol}}{-1} = \frac{(7.0-10.0) \text{ mol}}{-3} = \frac{(2.0-0) \text{ mol}}{2} = 1.0 \text{ mol} \end{aligned}$$

$\xi = 1.0 \text{ mol}$ 时,表明按该化学反应计量式进行了 1.0 mol 反应,即表示 1.0 mol N_2 和 3.0 mol H_2 反应并生成了 2.0 mol NH_3 。从上面的简单计算可以看出,无论用反应物和生成物中的任何物质的变化量 Δn_B 来计算反应进度 ξ ,结果都是相同的。因为反应焓变单位中的“ mol^{-1} ”指反应进度为 1 mol,所以



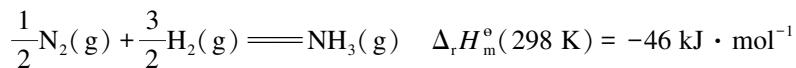
要特别指出的是,反应进度 ξ 与化学反应计量式相匹配。若化学方程式中的计量数改变, Δn_B 不变时, ξ 不同。如果将上述合成氨反应写成



则 t 时

$$\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{v(N_2)} = \frac{(2.0-3.0) \text{ mol}}{-\frac{1}{2}} = 2.0 \text{ mol}$$

由于上述反应的 $\xi = 2.0 \text{ mol}$, 所以



反应进度实际上是以化学方程式整体作为一个特定组合单元来表示反应进行的程度。当按所给化学方程式的化学计量数进行了一个单位的化学反应时, 反应进度 ξ 就等于 1 mol , 即进行了 1 mol 化学反应, 简称摩尔反应。引入反应进度的最大优势是, 在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或生成物来表示反应进行的程度, 且所得的值总是相等的。

7. 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\circ(T)$

焓是容量性质, 系统的焓变 ΔH 与物质的量成正比。一般来说 ΔH 的单位是 kJ , 但在热化学方程式中, 反应热 ΔH_m 的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这里的下标 m 和单位中“ mol^{-1} ”的含义都表示“ 1 mol 反应”, 而不是指 1 mol 某反应物或某生成物。“ 1 mol 反应”是把已配平的“完整的化学方程式”看成是一个整体单元, 当相应的物质完全按化学计量关系进行一个单元的化学反应时, 就完成了“ 1 mol 反应”, 或者说反应进度 ξ 等于 1 mol 。这样, 方程式中的计量系数不同, 其对应的 ΔH_m 值就不同。正因为如此, 在用到摩尔反应热力学函数时, 一定要与化学方程式对应。例如:



2个化学反应完全相同, 由于方程式中各物质的化学计量系数不同, 则每摩尔反应所表示的各物质的物质的量的变化值就不相同, 与此对应的反应焓变值亦不相等。

物质焓 H 的绝对值无法确定, 只能测量和计算焓的变化 ΔH 。而 ΔH 会随条件(如温度、压强、物质的聚集状态及浓度等)的不同而不同。为了研究和比较反应, 化学家建立了一套称为标准态的特定条件。目前采用的压强标准态是 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$, 各物质的标准态分别是:

- 固体和液体(单质或化合物): 标准压强和指定温度下的纯固体和纯液体。
- 气体: 标准压强和指定温度下, 表现出理想气体行为的纯气态物质。
- 溶解性物质(或水溶液中的物质): 溶质浓度为 1 M ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 稀溶液也可为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

如果没有明确指出具体温度, 则“指定温度”通常为 298.15 K (即 25°C)。

在指定温度下, 当参与反应的所有反应物和生成物都处于各自的标准态时, 完成 1 mol 化学反应的焓变就称为该反应的标准摩尔反应焓, 用符号 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 表示。 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 为按照所给定的化学方程式完全反应且反应进度 $\xi = 1.0 \text{ mol}$ 时的焓变。如没有具体说明, 大多数热力学数据表中列出的标准反应焓或其他热力学函数都是 298.15 K 时的数据。上标“ \circ ”是标准态的符号。在 Δ 和 H 之间的下标“ r ”是 ΔH 的描述信息, 代表“reaction、反应”。在中学教材中, 标准摩尔反应焓的符号多简写为 ΔH 。我们还会看到其他焓的描述信息, 如 f 代表“formation、生成”, c 代表“combustion、燃烧”, fus 代表“fusion、融化”, vap 代表“vaporization、汽化”等。

标准摩尔反应焓是热化学中的核心工具, 因为它提供了一种系统方法来比较不同反应中由于键的重排而引起的能量变化。为了便于计算标准摩尔反应焓, 科学家又规定并采用了一些相对值, 引入了标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓的概念, 再结合盖斯定律, 就可以计算标准摩尔反应焓。

8. 火箭化学推进剂的探究

火箭是目前能够让人类摆脱地球束缚,实现宇宙飞行的工具。火箭的推力是由火箭发动机产生的,与蒸汽发动机、汽车往复式汽油发动机、煤油发动机不同,火箭的推进是一种喷气式推进,通过喷射工作流体而产生推力。火箭推进中最常见的能量源于化学物质的燃烧,此外,核反应堆和太阳辐射也可为其提供能量。与此对应的推进装置分别为化学推进、核推进和太阳能推进。

在化学推进中,参加化学反应的全部组分统称为化学推进剂。化学推进剂是当今各国火箭发动机中最主要的能量来源。化学推进剂在火箭发动机燃烧室里燃烧,生成大量气体,同时放出大量的热。高温、高压的热气体在流经火箭发动机喷管时膨胀加速,并以极高的速度从火箭尾部喷出时,对火箭产生巨大的反作用力,从而推动火箭沿气体喷射的相反方向前进。火箭发动机工作时,推进剂的化学能经燃烧转化为燃气的热能,再通过喷管膨胀而转化为喷气动能。

化学推进剂的主要成分是燃料和氧化剂,主要涉及 C、H、O、F、N、Cl、Al、Mg、B 等元素。化学推进剂是火箭发动机的动力源,其性能的优劣直接影响火箭发动机的性能。选择推进剂要考虑的影响因素很多,如反应热、反应速度、推进剂的密度、燃烧产物的平均分子量、毒性、维护和储存方法以及成本、技术等。

火箭在飞行中需要克服自身重力,因此选择燃料时需要考虑单位质量的燃料反应放出的热量。重量轻、放热量大的燃料,能减轻火箭的重量,产生更大的推力。

根据质量守恒定律,化学反应前后,生成物和反应物质量相等。相同质量的不同推进剂在发动机中燃烧,燃烧产物的平均分子量越低,生成的气体量就越大,越有利于形成高压喷射。所以,燃烧产物平均分子量低的推进剂具有优势。

此外,推进剂燃烧时反应速率要快,以保证能量瞬间释放。随着人身安全和环保意识的提升,使用低毒或无毒推进剂是当今世界发展的趋势。其实,很难有一种推进剂能同时具备以上所有条件,因此需要根据实际应用综合衡量。

根据化学推进剂在使用条件下所呈现的物理状态可分为液体推进剂、固体推进剂、固液推进剂(凝胶推进剂)。到目前为止,实际使用的主要液体推进剂和固体推进剂。

(1) 液体推进剂

液体火箭具有较大比冲,推力可调,能多次点火启动和推力易控制等优点,多用于(运载火箭)发射卫星和空间飞行器,我国的长征一号、二号、三号、四号以及五号火箭均属于液体火箭。液体推进剂中常用的液体燃料主要有偏二甲肼、煤油、液氢等。氧化剂主要有硝酸、过氧化氢、四氧化二氮、液氧等,其中,液氧是大型运载火箭中最常用的氧化剂。液体推进剂包括肼和过氧化氢等简单的单元推进剂,四氧化氮和一甲基肼组合的可储存自燃推进剂、液氧和煤油组合的性能好且便宜的低温推进剂以及液氧和液氢组合的性能最高的低温推进剂等。

与低温推进剂不同,可储存推进剂是指在地球环境条件特有的温度范围内是液体的推进剂,可储存性通常意味着损失性能,以换取更高的可用性。偏二甲肼是人类航天探测早期使用的燃料,常与四氧化二氮或硝酸配合使用,两者在常温下都能保持液态,易于储存,价格低,相比固体推进剂有着优秀的比冲。我国传统运载火箭都采用这种推进剂,由于技术成熟,火箭发射中安全性、可靠性高,执行运载神舟飞船任务的长征二号 F 运载火箭,使用的就是偏二甲肼、四氧化二氮组合的推进剂。然而,这类推进剂毒性大,会对人体及周边环境带来危害,它的使用正在减少。

用煤油、液氧做推进剂,成本低廉,无毒环保,性能较高,美国的“土星5号”(登月用)、苏联的“联盟号”和我国长征五号、长征七号都采用了这种推进剂。

除核燃料之外,氢的热值是所有化石燃料、化工燃料、生物燃料和目前使用的任何航空燃料中最高的,为 $142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,是甲烷的2.5倍,煤油的3倍,早期燃料甲醇的4.5倍。液氢、液氧组合是目前最佳的火箭推进剂,显著的优点是能量密度高(比冲可达465 s)、无毒、无污染、零排放,是世界各地许多运载火箭的首选燃料。但由于氢气的密度小,沸点低(-253℃),储存、运输、加注比其他液体燃料更为困难,运行成本更高,对发动机的制造要求也更高。我国长征三号第三级发动机、长征五号一、二级主发动机均采用了液氢、液氧推进剂。

使用液氢、液氧组合为推进剂的长征“五号”运载火箭的成功发射,填补了我国大推力无毒无污染液体火箭的空白,标志着我国运载火箭实现了升级换代,大幅提升了我国自主进入空间的能力,是我国由航天大国迈向航天强国的重要标志。

甲烷是最简单的碳氢化合物。液态甲烷的密度几乎是液氢的六倍,成本远低于液氢。液态甲烷的沸点为-162℃,比液氢(-253℃)高得多,这意味着隔热和冷却要求更少。液氧和液态甲烷的沸点分别为-183℃和-162℃,比较接近,便于空间长期贮存,贮箱间无需特殊的绝热结构。液态甲烷、液氧推进剂无毒、环境友好,基本无结焦和积碳问题,使得发动机重复使用变得可能。液态甲烷、液氧推进剂的性能远低于液氢、液氧,与煤油、液氧相比也不具优势,但液态甲烷的各种优点依然可使其作为未来各种火箭及空间飞行器的理想燃料。

(2) 固体推进剂

固体推进剂起源于中国古代黑火药,经历了漫长的发展过程,小到烟花,中到火炮、导弹,大到航天飞机的助推器,应用非常广泛。

固体推进剂按配方组成可分为双基推进剂、复合推进剂、改性双基推进剂等;按特征信号分为有烟、微烟和无烟推进剂。固体推进剂还根据具体应用进行定制和分类,如运载火箭助推器推进剂、战术导弹推进剂、气体发生器推进剂等,每种推进剂都有特定的化学成分、不同的燃烧速率、不同的物理性质和使用性能。

双基推进剂是硝酸纤维素与硝化甘油及少量添加剂组成的均相混合物,主要用于弹道导弹和战术导弹。随着军方越来越重视弹药装置的安全性,双基推进剂的使用目前正在减少。复合推进剂是最常用的一类推进剂,它是由氧化剂晶体、金属燃料粉末、高分子黏合剂及少量添加剂(如增塑剂、固化剂、催化剂等)组成的非均相固态混合物,在导弹和运载火箭发动机中广泛应用。

氧化剂在固体复合推进剂配方中的含量超过50%。理想高能氧化剂为氧氮含量高、氢含量高、氧碳比高、生成焓高和密度高的化合物,它对推进剂能量贡献主要取决于它与黏合剂及金属燃料氧化反应产生的热量和气体量的大小。用于固体推进剂的氧化剂主要有高氯酸铵(NH_4ClO_4 , AP)、硝酸铵(NH_4NO_3 , AN)、二硝酰胺铵[$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, ADN]、叠氮化物等。其中,高氯酸铵具有理想的特性,包括良好的热稳定性、与推进剂各组分的相容性好、令人满意的质量和均匀性以及低成本等。同时,高氯酸根负离子与推进剂配方中的其他物质几乎不发生化学反应,这些优点使它一直在固体氧化剂领域占据主导地位。但美中不足的是,所有的高氯酸盐氧化剂在与燃料反应时都会生成气态氯化氢,使燃气的平均分子质量增加;与此同时,还会带来环境问题,比如,来自大型固体发动机的氯化氢云可以与水蒸气结合,在发射台附近形成酸雨。

在其他氧化剂中,AN的应用最多。虽然AN的能量不如AP,但它的成本非常低,燃烧产物不含氯化氢,排气无烟且相对无毒,主要用于低燃烧率、低性能的火箭和气体发生器。

ADN 是近几年来研究较为广泛的新型高能氧化剂之一,与传统氧化剂 AP 相比,用 ADN 制备的推进剂比冲更高,由于不含氯,其燃烧产物中无氯化氢,燃烧气体产物的平均相对分子质量更小,可用于低特征信号和环境友好的战术和战略导弹用推进剂。

黏合剂是复合推进剂中另一重要组分,一般含量占 10%~15%。它将氧化剂固体颗粒和金属粉末牢牢地黏合在一起,使推进剂成为一个能承受物理冲击的均匀药柱,使其能承受在操作、贮存及飞行期间因温度变化和加速度所受的载荷,同时也作为推进剂中的燃料。在整个固体推进剂发展的过程中,黏合剂是贯穿其中的主线,也被认为是推进剂更新换代的重要标志。现代复合推进剂都用黏合剂进行命名。常见的黏合剂有多硫化物(PS)、聚醚聚氨酯(PEPU)、聚丁二烯-丙烯腈(PBAN)、端羧基聚丁二烯(CTPB)、端羟基聚丁二烯(HTPB)、硝酸酯增塑聚醚(NEPE)和缩水甘油叠氮醚(GAP)等。目前,最常用的黏合剂是端羟基聚丁二烯(HTPB)和聚丁二烯-丙烯腈(PBAN),其中,HTPB 的性能最佳,是当今世界应用最广的黏合剂。

除了高聚物之外,人们还发现往固体推进剂内添加一些金属粉末能极大地提升推进剂的能量密度。所以,金属燃料也是现代固体推进剂的重要组分之一。可用的金属燃料有铝、镁、硼、铍(硼虽然是非金属,但行业内根据其应用范围通常也将其归类为金属燃料)等。金属燃料在燃烧中可释放出很高的热量,这些轻金属燃料的能量水平从大到小为 Be、B、Al、Mg。虽然铍具有极高的质量热值,但铍及其氧化物(BeO_x)的严重毒性使其不太可能在地球上有任何应用。硼是一种比铝轻且熔点高(2 304℃)的高能燃料,由于硼的点火温度高,燃烧需氧量大等因素,使硼的点火比较困难。此外,硼的氧化物 B_2O_3 熔点低而沸点高,在燃烧过程中会以液膜形式包裹在硼颗粒表面,使其在燃烧室中很难实现高效燃烧。另外,硼的燃烧产物在火箭发动机的喷管中会凝结成固体,在常规固体推进剂中应用还比较困难。铝粉及铝镁混合物是目前应用最广的金属燃料。

与液体火箭相比,固体火箭结构简单。固体推进剂密度大、稳定,可以在燃烧室中储存数年。所以,固体火箭运输灵活,操纵方便,能够满足应急发射的需要。缺点是比冲小、工作时间短、加速度大,导致推力不易控制、重复起动困难等。固体火箭推进剂广泛用于中小型火箭、导弹和火箭炮中,是战略/战术导弹火箭的主要动力,在航天发射中常用于大型或重型捆绑式运载火箭的助推器。

使用液体推进剂的火箭具有优比冲高(250~500 s)、推力范围大、推力易于调节和控制、工作时间较长、能多次起动等优点,但结构复杂、推进剂不能在火箭中长期贮存、发射前操作较为麻烦。目前,世界各国发射近地轨道卫星、星际探测器和星际飞船等采用的大推力运载火箭,都以液体推进剂为主。其中液氢/液氧以及煤油/液氧作为推进剂已成为目前火箭的主流。当然,从优势互补出发,多级运载火箭可能会在不同部位采用液体发动机和固体发动机。

推进剂的选择不仅要权衡推进剂性能、经济因素、物理化学性质、点火及燃烧特性等与发动机自身相关因素,还需要综合考虑推进剂对运载器有效载荷、结构质量以及使用维护费用的影响。目前,推进剂的研究是一项国际关注的热门课题。

表 1-2 主要火箭推进剂及应用

推进剂主要成分 (燃料/氧化剂)	推进剂 状态	特点	应用举例
偏二甲肼/硝酸 $[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2/\text{HNO}_3]$	液体	常温下液体,易储存,剧毒	我国长征一号

(续表)

推进剂主要成分 (燃料/氧化剂)	推进剂 状态	特点	应用举例
偏二甲肼/四氧化二氮 [(CH ₃) ₂ NNH ₂ /N ₂ O ₄]	液体	常温下液体,易储存,技术成熟,剧毒	我国长征二号、三号、四号系列
煤油/液氧	液体	技术成熟,价格低廉,无毒,性能较高,可用于大推力发动机	我国长征五号助推器、长征六号、七号(全液氧煤油火箭)
液氢/液氧(H ₂ /O ₂)	液体	能量密度高、无毒、无污染、零排放、安全性好;昂贵,储存、运输、加注、发动机制造要求更高,可用于大推力火箭发动机	我国长征五号一二级主发动机、长征三号第三级发动机
液体甲烷/液氧(CH ₄ /O ₂)	液体	价格低廉,容易空间储存	未来航天推进剂
聚丁二烯[—CH ₂ CH=CHCH ₂ —] _n	固体	稳定,可以在燃烧室中储存数年	我国长征十一号 HTPB 固体推进剂

参考文献

- [1] 金若水,王韵华,芮承国. 现代化学原理: 上册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [2] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖. 普通化学原理: 第 4 版 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2013.
- [3] 沈文霞,王喜章,许波连. 物理化学核心教程: 第 3 版 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [4] 竺际舜.无机化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] 竺际舜.无机化学习题精解: 第 3 版 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [6] 田德余, 刘剑洪. 化学推进剂计算能量学 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1999.
- [7] 鹿现永. 化学元素与航空航天 [J]. 化学教育, 2019, 40(5) : 1 - 8.
- [8] 王新德. 化学推进剂及相关重要原材料发展回顾与展望 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(3) : 1 - 7.
- [9] 李东,王珏,李平岐. 长征五号中国新一代运载火箭的旗舰 [J]. 中国航天, 2021, 6.
- [10] 李文龙,李平,邹宇. 烃类推进剂航天动力技术进展与展望未来 [J]. 宇航学报, 2015, 36(3) : 243 - 252.
- [11] 雷晴,卢艳华,何金选. 固体推进剂高能氧化剂的合成研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2019, 42(2) : 175 - 185.
- [12] 刘建忠,梁导伦,周禹男,周俊虎. 硼颗粒点火燃烧特性研究进展 [J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5) : 573 - 582.

本章习题分析与答案

1.1 化学反应与能量变化

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	能量形式转化	B
2	内能	A
3	焓变	A
4	焓变,三态变化的能量变化	$\Delta H < -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 放热更多
5	焓变与物质的焓及化学键的关系	放热反应: 大于 小于 吸热反应: 小于 大于

1.2 反应热的测量和计算

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)																
1	热化学方程式	D																
2	热化学方程式	C																
3	中和热	<table border="1"><thead><tr><th>数据名称</th><th>对应物理量的符号</th><th>反应热的数学表达式</th></tr></thead><tbody><tr><td>盐酸浓度/(mol · L⁻¹)</td><td>c(HCl)</td><td rowspan="6">$Q = \frac{cm(t_2 - t_1)}{c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}$</td></tr><tr><td>盐酸体积/L</td><td>V(HCl)</td></tr><tr><td>初始温度/°C</td><td>t₁</td></tr><tr><td>终止温度/°C</td><td>t₂</td></tr><tr><td>反应溶液总质量/kg</td><td>m</td></tr><tr><td>水比热容/(kJ · K⁻¹ · kg⁻¹)</td><td>c</td></tr></tbody></table>	数据名称	对应物理量的符号	反应热的数学表达式	盐酸浓度/(mol · L ⁻¹)	c(HCl)	$Q = \frac{cm(t_2 - t_1)}{c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}$	盐酸体积/L	V(HCl)	初始温度/°C	t ₁	终止温度/°C	t ₂	反应溶液总质量/kg	m	水比热容/(kJ · K ⁻¹ · kg ⁻¹)	c
数据名称	对应物理量的符号	反应热的数学表达式																
盐酸浓度/(mol · L ⁻¹)	c(HCl)	$Q = \frac{cm(t_2 - t_1)}{c(\text{HCl}) V(\text{HCl})}$																
盐酸体积/L	V(HCl)																	
初始温度/°C	t ₁																	
终止温度/°C	t ₂																	
反应溶液总质量/kg	m																	
水比热容/(kJ · K ⁻¹ · kg ⁻¹)	c																	
4	盖斯定律	以下为该反应的焓变的理论推导: ① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1$ ② $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2$ ①-②, 可得目标反应 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$																

1.3 燃料的合理利用

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	燃烧热	D
2	燃烧热	C
3	提高燃料利用率的途径	使液体燃料喷成雾状,增加与氧气的接触面积

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	燃料的充分利用	C
2	盖斯定律,三态变化的能量变化,吸热反应	B
3	放热和吸热反应,焓变示意图	A
4	热交换器,二氧化硫的催化氧化	D
5	焓变示意图,催化剂与焓变的关系	D
6	盖斯定律	C
7	盖斯定律	C
8	燃料的充分利用	(1) 天然气 增大 燃烧不充分,且产生 CO (2) 沸点较高的烷烃(如丁烷)会在低温下液化,而与空气接触不充分
9	燃烧反应原理	(1) 仅仅关注了可燃物本身,而忽略了燃烧的另一要素:支持燃烧的助燃剂(氧化剂);同时,当时并未提出质量守恒,也自然没有人注意到金属燃烧是增重的,而不可能是扣减燃素 (2) 在加热条件下,汞和氧气反应(生成氧化汞),氧气消耗完,则密闭装置内气压减小,在外界大气压作用下,右侧钟罩内液面升高,气体体积减小约 $\frac{1}{5}$;将生成的产物进一步升温加热,将产生的气体导入右侧钟罩,钟罩内液面恢复原状。从而发现汞的燃烧是与氧气发生反应,提出了燃烧的氧化学说
10	常温自发反应与焓变	(1) 酸碱中和,甲烷燃烧,生石灰与水化合等 (2) 这类反应往往 $\Delta H < 0$,为放热反应;但焓变不是唯一依据,只是占据了优势地位,有一些吸热反应也可以在常温下自发,如八水合氢氧化钡和氯化铵固体混合反应

第2章 化学反应的方向、限度和速率

本 章 概 述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

本章从化学热力学中的化学反应方向和限度、化学动力学中的化学反应速率等角度继续深入研究化学反应的规律,理解反应条件对化学反应方向、限度和速率的影响,并利用这些规律,结合工业生产实际综合选择工业生产的适宜条件。本章内容是教材必修二第6章化学反应速率和化学平衡知识的拓展与深化,有助于学生深化必修部分所学的元素化合物及化学反应的有关知识;同时,本章知识对后续第3章水溶液中的离子反应与平衡内容的学习有指导作用,并与大学相关内容有较好的衔接。

本章可以帮助学生从方向、限度、速率、历程、调控等角度形成更为全面认识和研究化学反应的思路,进一步认识化学变化所遵循的基本原理,从定性和定量、感性与理性、理论和实践、宏观与微观等层面进一步提升学生对化学学科认识的深度和广度,也是感受化学变化规律性、理论联系实际、形成物质变化科学观念、发展化学学科核心素养的重要载体。

二、《课程标准》要求

本章内容与《课程标准》中“选择性必修课程”的“主题2: 化学反应的方向、限度和速率”直接对应。本章的具体内容要求和学业要求见表2-1。

表2-1 第2章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
化学反应的方向和限度	知道化学反应是有方向的,知道化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关。认识化学平衡常数是表征反应限度的物理量,知道化学平衡常数的含义。了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向间的联系。通过实验探究,了解浓度、压强、温度对化学平衡状态的影响。	1. 能书写平衡常数表达式,能进行平衡常数、转化率的简单计算,能利用平衡常数和浓度商的关系判断化学反应是否达到平衡及平衡移动的方向。 2. 能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律,推测平衡移动方向及浓度、转化率等相关物理量的变化,能讨论化学反应条件的选择和优化。

内容要求		学业要求
化学反应速率	知道化学反应速率的表示方法,了解测定化学反应速率的简单方法。通过实验探究,了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响。知道化学反应是有历程的,认识基元反应活化能对化学反应速率的影响。	1. 能进行化学反应速率的简单计算,能通过实验探究分析不同组分浓度改变对化学反应速率的影响,能用一定的理论模型说明外界条件改变对化学反应速率的影响。 2. 能运用温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律解释生产、生活、实验室中的实际问题,能讨论化学反应条件的选择和优化。
化学反应的调控	认识化学反应速率和化学平衡的综合调控在生产、生活和科学研究中的重要作用。知道催化剂可以改变反应历程,对调控化学反应速率具有重要意义。	针对典型案例,能从限度、速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。
学生必做实验	探究影响化学平衡移动的因素。	能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律,推测平衡移动方向,能讨论化学反应条件的选择和优化。

本章学习主要为促进学生“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等方面的化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下。

- 能从化学反应方向、限度、快慢和历程等角度认识化学反应,丰富对化学反应的认识角度。
- 认识反应条件对化学反应速率和化学平衡的影响,发展化学变化是有条件的观念。
- 能运用化学实验方法进行科学探究,发展运用变量控制思想设计、实施实验的能力。能从定性和定量角度收集证据,能通过定性分析和定量计算推出合理的结论。
- 建立相应认知模型,解释化学反应方向、化学平衡的移动、外界因素对化学反应速率的影响等问题,并解决典型的化工生产中适宜生产条件选择的问题。
- 能结合生产和生活中的实际问题和情境,说明调控反应条件等的重要作用。能从调控反应速率、提高反应物转化率等方面综合分析反应的条件,提出有效控制反应条件的措施,形成调控化学反应的思路。能从能耗、原料利用率、反应条件、设备、环保等角度进一步认识化工生产。

三、教材内容结构

本章包括以下四个部分的内容:第一部分,化学反应的方向,属于化学热力学范畴。着重介绍化学反应的方向与反应的焓变和熵变有关,并简要介绍了如何利用反应的焓变和熵变判断反应的方向。第二部分,化学反应的限度,也属于化学热力学范畴。着重介绍如何利用化学平衡常数定量描述化学反应的限度,如何利用浓度商与平衡常数的关系判断化学反应是否达到平衡以及平衡移动的方向,如何通过实验探究压强等对化学平衡移动的影响,结合浓度、温度对化学平衡移动的影响归纳出勒夏特列原理。第三部分,化学反应速率,属于化学动力学范畴,在必修部分的基础上,通过介绍基元反应、反应历程、有效碰撞、活化分子和活化能等概念,借助碰撞理论、过渡态理论等要点从微观角度解释浓度、温度以及催化剂等外界条件对化学反应速率的影响,使学生了解化学反应是有历程的。第四部分,工业合成氨,针对这一典型案例,以化学反应速率和化学平衡理论为指导,结合工业生产实际,探讨化工生产条件选择的一般思

路和方法,认识综合调控在生产、生活和科学中的重要作用,体现研究化学反应的视角在实际生产问题解决中的应用。本章教材的内容结构如图 2-1 所示。

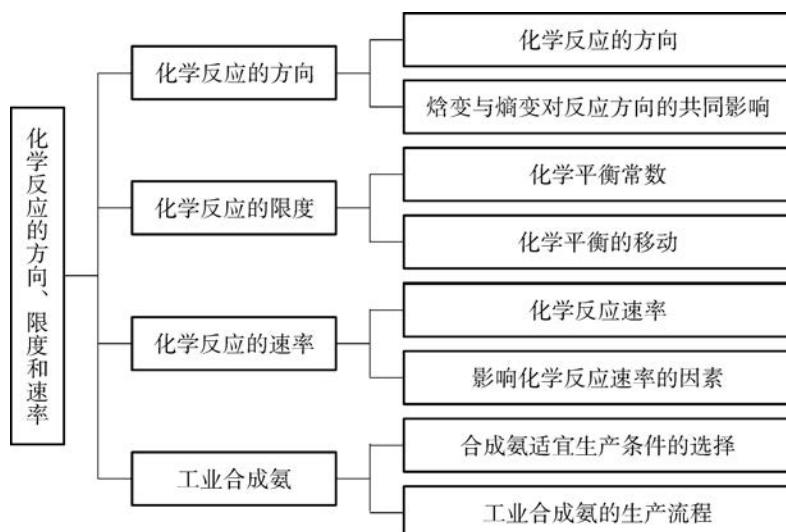


图 2-1 第 2 章内容结构

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

1. 合理处理抽象概念或理论,降低学习难度

本章内容理论性强,概念较多,有些内容较抽象、深奥。主要体现在有关化学反应的方向、反应速率和平衡理论的解释,这些对学生来说是全新的,有些问题涉及大量微观粒子的宏观状态和变化,学生只能凭想象,有一定的学习难度。但本章内容与生产生活中大量鲜活的事实有联系,是抽象理论知识的直观化,同时可以利用教材提供的丰富的数据、图表、实验和图示等资源引发学生思考,从而降低学习难度。教学中要力求从学生熟悉的事实出发,用浅显的语言分析其物理意义,尽量避免繁杂的数学推导或不讲过程只给出结论的做法。例如,自发反应的教学不宜引导学生细究概念本身,不讨论一般的自发过程,只讨论化学反应的自发与否。化学反应方向的判断涉及反应的自由能变化,要用到焓变和熵变等知识,涉及自发反应、熵、熵变等概念,难度比较大。为降低学习难度,力求使知识浅显易懂,教材列举了一些典型的化学反应,分别从焓变、熵变的角度对这些反应进行了分析,让学生了解化学反应的方向与焓变和熵变有关。用反应的焓变和熵变综合判断反应方向的定量关系,只要求学生利用定量关系式进行定性分析讨论和简单的运算,不要求推导该定量关系。可从粒子微观运动状态来帮助学生进一步了解熵与无序程度的关系,应尽量避免深究熵的定义,重点关注在化学变化中的熵变。化学平衡常数概念的教学则可以结合数据分析,引导学生经历化学平衡常数概念建构的过程。再如简单碰撞理论和过渡态理论中涉及的概念比较多,如基元反应、反应历程(反应机理)、有效碰撞、活化分子、活化能、过渡态等,这些概念均立足于微观世界,比较抽象。很多概念只要学生知道即可,不必深入讨论。

2. 注重与必修部分教学内容的有机衔接

本章内容与教材必修二“第6章 化学反应速率和化学平衡”内容既紧密关联又有较大提升,教学中应注重与必修部分相关内容的衔接,进一步夯实学习基础,降低学习难度,节约教学时间。例如,学习化学反应的限度,可引导学生复习可逆反应、化学平衡状态、化学平衡的移动、浓度和温度对化学平衡移动的影响等学过的知识;学习化学反应速率,可引导学生复习化学反应速率的概念、变量控制方法、影响化学反应速率的因素等内容。新授课则关注化学反应的方向、定量讨论限度及其影响因素、化学反应速率、反应历程、化学反应的综合调控等,聚焦核心知识促进学生学习进阶和认识提升。例如,学习化学反应的限度,可关注平衡常数概念的建构、化学平衡常数的判据功能、化学平衡的移动等核心内容。化学反应速率则主要引导学生从微观层面探讨“化学反应发生的本质是什么”这一化学动力学研究的最基本问题,帮助学生从本质上理解为什么化学反应的速率会千差万别,为今后学习打下初步的理论基础。学习工业合成氨,则可联系教材必修二第6章第3节有关工业制硫酸原料选择、生产过程、热能利用以及反应条件控制等知识,这些都有利于学生对工业合成氨适宜生产条件的选择以及生产流程的理解。

3. 注重帮助学生形成认识或解决问题的思路和方法

核心知识具有重要的认识功能和认识方式发展的价值,促进知识结构化和功能化是知识转化为能力和素养的关键。教材内容选取紧扣课程标准,且安排有序,教学中应注意揭示这种逻辑,帮助学生实现知识内容、认识思路和化学观念的结构化。如本章各节之间的关系恰好体现了认识和研究化学反应的思路:面对一个新的化学反应,一般先是分析化学反应的方向,判断反应发生的可能性;然后分析化学反应的限度,认识该反应在一定条件下进行的程度;再分析化学反应的速率;在全面认识化学反应后,分析在生产生活中应用具体化学反应的条件。再如化学反应的方向,通过对问题的分析,帮助学生建立化学反应存在方向、化学反应的方向由反应体系的某些物理量决定、等温等压及除了体积功以外不做其他功条件下化学反应的方向由反应的焓变和熵变共同决定等基本思想。化学平衡的移动可引导学生建立依据 K 与 Q 的关系判断平衡移动方向的思维模型,并运用这个模型解决浓度、温度、压强对化学平衡移动的影响。可以把勒夏特列原理的应用、 K 与 Q 的关系结合起来,发展学生定性和定量解决化学平衡问题的思维。在用碰撞理论和过渡态理论解释浓度、温度和催化剂对化学反应速率的影响过程中,帮助学生建立对应的分析模型。工业合成氨适宜生产条件的选择,要帮助学生最终形成工业生产中选择适宜温度、压强、催化剂的思路和方法。本章单元复习过程中可设计项目研究,如汽车尾气中CO和NO的处理方法等,引导学生从分析反应、调控反应和应用反应等角度开展系统复习,关注方法的形成和思路的建构。

二、课时建议

2.1 化学反应的方向	2 课时
2.2 化学反应的限度	3 课时
2.3 化学反应的速率	2 课时
2.4 工业合成氨	2 课时
学生必做实验 探究影响化学平衡移动的因素	1 课时

2.1 化学反应的方向

教学目标

1. 知道化学反应是有方向的;认识研究化学反应方向的理论价值和现实意义。
2. 知道化学反应自发进行的方向与反应的焓变和熵变有关。能运用相关的模型解决特定条件下化学反应方向的判断问题。
3. 在探究化学反应方向的过程中,体会到事物的发展变化常常受到多种因素的制约,形成全面分析问题的意识。

教材解析

一、教材设计思路

教材首先明确研究化学反应方向的意义。接着通过列举自然界中一些学生熟悉的自发变化的实例,引出自发反应的初步概念。通过“想一想”(教材第27页),引出如何判断反应方向的问题。从自然界许多自发进行的物理过程都是朝着能量降低的方向发生的,引出早期科学家通过分析化学反应的焓变,归纳出放热反应(焓减的方向)可以自发进行,吸热反应不可以自发进行,似乎可以通过焓变判断自发反应的方向。紧接着教材通过碳酸钙分解这一吸热反应在高温条件下也能自发进行的反例,得出焓变只是影响反应能否自发进行的一个因素,不能只依据焓变判断化学反应的方向。

从水的三态变化以及蔗糖的溶解等学生熟悉的现象和实例引出体系有自发向着混乱度增加的方向转变的倾向。并通过“想一想”(教材第28页)引导学生归纳三个吸热的自发反应都向着系统内分子运动混乱度增大的方向进行,引出熵和熵变的概念,通过“资料库”介绍熵和熵变的一些规律。又举出两个熵增的自发反应实例,并通过设问以及两个熵减的反应在一定条件下也能自发进行的例子,明确指出熵变也只是反应能否自发进行的一个影响因素,不是化学反应能否自发进行的独立判据。

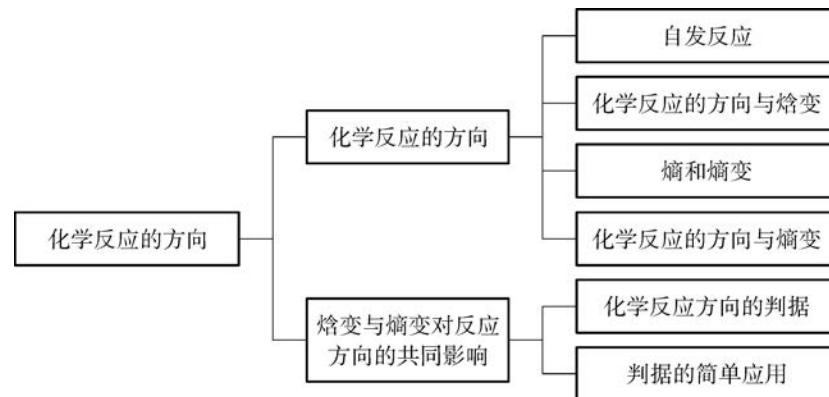
教材接着让学生明确化学反应的方向是反应的焓变和熵变共同影响的结果,判断反应自发进行的方向必须综合考虑焓变和熵变。阐明了在温度和压强一定条件下,非体积功为零时,焓变和熵变共同决定化学反应自发进行的方向,并且服从于一个定量关系,并简要解释了如何利用这个关系分析化学反应自发进行的方向。结合汽车行驶产生尾气这一在温度高时自发进行的吸热和熵增反应会产生空气污染的实例,表明研究化学反应自发进行的方向具有现实意义。

“例题导引”则通过工业合成氨反应,引导学生学会根据焓变和熵变判断这一反应的自发性,为第4节“工业合成氨”学习提供准备知识,并让学生理解:尽管化学反应的方向是反应的焓变和熵变共同影响的结果,但两者不是等量齐观的,往往其中一个因素占主导地位。

教材试图通过上述内容的介绍,让学生体会到事物的发展、变化常常受到多种因素的制约,解决实际

问题时让学生学会形成全面分析问题的意识，教师要在教学中要加强引导。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.1

化学反应的方向

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

化学反应的方向

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

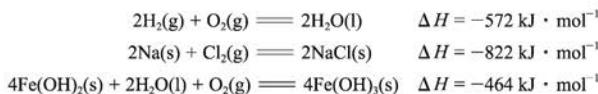
化学反应也具有方向性。例如，氢氧化钠与硫酸能反应生成硫酸钠和水，而硫酸钠和水不会自发地生成氢氧化钠和硫酸。暴露在潮湿空气中的铁会生锈，但在相同条件下铁锈却不能自发地变成铁。在给定条件下，能“自己”进行的化学反应称为自发反应。



自发反应有何共同特点？如何判断化学反应是否会自发地进行？

1. 化学反应的方向与焓变

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



运用贴近学生生活和已学习过的化学反应的实例，引出化学反应是有方向的。这里的“自己”进行，就是自动进行，不需要外加功。

通过多组实验数据验证：放热反应有利于反应的自发进行。

27



1. 在引入教学过程中，可以通过学生熟悉的生活案例，引发学生学习兴趣。
2. 注意讲课的难度和深度，不深究自发反应的定义。
3. 讲解化学反应的方向与焓变关系时，可选择生活中的案例，如类比物理变化中，物体自发向重力势能减小和弹性势能减小的方向变化，引出化学反应一般也向放热方向自发进行。

可补充碳酸钙常温下反应的焓变数据。与高温条件相比,焓变数据区别不大,突出焓变是化学反应方向影响因素之一。

通过生活中的例子说明,混乱度增大有利于反应自发进行。

“想一想”:引导学生分析并得出结论,气体的分子数增加、混乱度增加,有利于反应自发进行。

熵是描述大量粒子组成的系统的混乱或无序程度,但是教材中主要讨论的是熵变,而非熵本身。

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



显然,反应的焓变是反应能否自发进行的一个因素,但不是唯一的因素。

2. 化学反应的方向与熵变

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



已知下列吸热反应在指定条件下均为自发反应,思考这三个自发反应有何共同之处?

- (1) 高于 621 K: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
- (2) 高于 324 K: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$
- (3) 常温下: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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

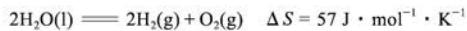
对于一个由大量粒子组成的系统,科学家运用熵这个物理量来描述系统的混乱或无序程度,用符号 S 表示。熵值越大,系统混乱程度越大。系统的状态发生变化,熵值也随之变化,变化前后熵的差值称为熵变,用 ΔS 表示,单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

化学反应也存在着熵变,反应过程的 ΔS 等于生成物

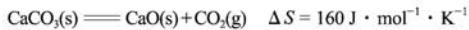


1. 可以补充氢氧化钡晶体与氯化铵固体反应的实验,通过实验现象说明这是一个常温下自发进行的焓增反应。
2. 熵的变化概念较为抽象,可结合学生熟悉的生活案例说明熵增有利于反应的自发进行。
3. 注意课程难度的把握,只讨论熵变,不展开对熵本身定义的讨论。

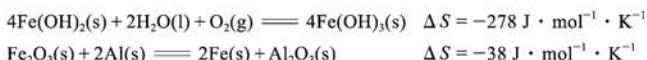
的熵与反应物熵的差值。 $\Delta S > 0$ 为熵增反应， $\Delta S < 0$ 为熵减反应，如水的分解就是熵增反应。



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



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



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

资料库

熵和熵变的一些规律

- 同种物质的 $S(\text{g}) > S(\text{l}) > S(\text{s})$ ；同类物质的摩尔质量越大，熵越大，如甲烷的熵小于乙烷。
- 对于有气体参加的反应，若反应后气体分子数增加，该反应的 $\Delta S > 0$ ；若反应后气体分子数减少，该反应的 $\Delta S < 0$ ；若反应前后气体分子数不变，该反应的 ΔS 变化很小。

本部分可以按照以下顺序展开：

① 化学反应总有熵变；

② 熵增有利于反应自发进行；

③ 熵减的反应也可能自发进行。

通过反应前后气体计量数的增减推测系统混乱程度的变化，进而判断熵变的规律。不要求具体展开讨论熵变的原理。

焓变与熵变对反应方向的共同影响

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

$$\begin{aligned}\Delta H - T\Delta S < 0 &\quad \text{反应能自发进行} \\ \Delta H - T\Delta S = 0 &\quad \text{反应达到平衡状态} \\ \Delta H - T\Delta S > 0 &\quad \text{反应不能自发进行}\end{aligned}$$

如果反应的焓变小于零，反应的熵变大于零，那么在任何温度下 $\Delta H - T\Delta S$ 都小于零，因此反应能自发进行。如果反应的焓变大于零，反应的熵变小于零，那么在任何温度下 $\Delta H - T\Delta S$ 都大于零，所以反应不能自发进行。当焓变和熵变的影响相当时，如吸热和熵增的反应或放热和熵减的反应，化学反应自发进行的方向，则与给定

在温度和压强一定的条件下，当非体积功为零时，焓变和熵变共同决定反应方向，该关系式是对化学反应自发进行方向判断依据最高程度的总结。



- 讲课过程中，可以通过绘制微粒模型解释熵变规律，发展学生“宏观辨识与微观探析”的核心素养。
- 可以补充部分化学反应的数据实例，说明焓变和熵变共同决定反应方向。
- 教材中判断化学反应方向依据的前提条件为等温、等压及除了体积功外不做其他功。

2.2 化学反应的限度

教学目标

- 理解化学平衡常数的含义,能进行平衡常数和转化率的简单计算。能利用化学平衡常数和浓度商的关系判断化学反应是否达到平衡以及平衡移动的方向,提升从定量角度认识化学平衡的水平。
- 通过实验探究与模型分析,定量和定性相结合理解压强、浓度、温度对化学平衡移动的影响,培养“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”等核心素养。
- 理解勒夏特列原理,能分析条件变化后平衡移动方向以及浓度、转化率等相关物理量的变化,能结合具体问题讨论化学反应条件的选择和优化,体会理论对实践的指导作用。

教材解析

一、教材设计思路

教材在基于学生已有的对化学平衡状态基本认识的前提下,在节引言中直接指出,从定量角度认识化学平衡状态对工农业生产和科学研究具有重要意义。本节教材主要围绕化学平衡常数这一概念,强化化学平衡常数在定量研究有关化学平衡问题中的价值。同时也在学生积累一定感性认识的基础上,介绍了勒夏特列原理。

在介绍化学平衡常数时,教材首先明确化学平衡状态是一定条件下可逆反应可进行的最大限度。再通过“当一个可逆反应达到化学平衡状态时,有多少反应物转化成了生成物,反应物和生成物之间又有怎样的定量关系”等设问,引入对达到化学平衡状态时反应中各物质浓度之间定量关系的讨论。接着以表格的形式给出了相同温度下5个1L密闭容器中不同物质的量的H₂、I₂和HI反应达到平衡时3种物质平衡浓度的数据,引导学生对平衡浓度进行分析,找到一个只与温度有关的常数,得出化学平衡常数的概念和意义。通过化学平衡常数一般式以及具体表达式的书写、K值大小的含义、平衡常数与温度的关系,帮助学生进一步理解化学平衡常数。为弥补平衡常数表示反应限度不够直观的不足,教材引入了实际生产中常用的平衡转化率,并引导学生将化学平衡常数与反应物的平衡转化率加以比较,加深理解。

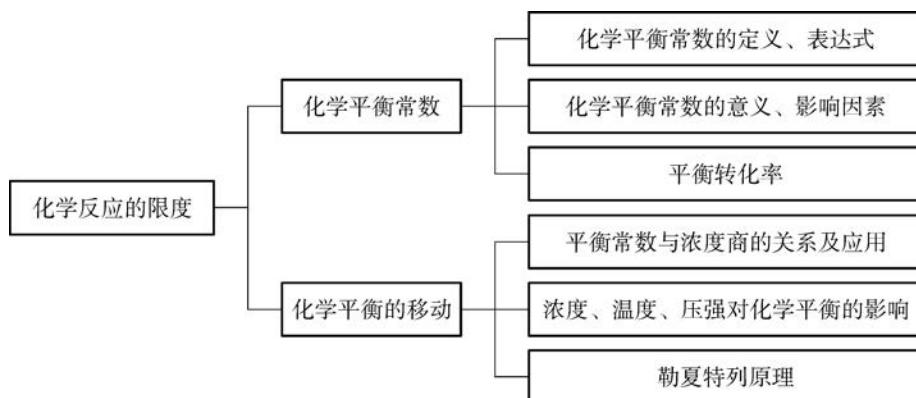
研究化学平衡的目的在于从理论上认识化学平衡及其影响因素,以便在科学实验和生产实践中调控化学反应,使化学平衡向人们需要的、有利的方向移动,这是研究化学平衡移动的实际意义。教材首先介绍浓度商的概念,从定量角度揭示依据浓度商与平衡常数的大小关系可以判断化学反应是否达到平衡以及平衡移动的方向。然后举例说明了如何利用浓度商变化与平衡常数的关系判断合成氨反应移动方向的问题。关于温度对化学平衡移动的影响,教材指出温度对化学平衡的影响在于改变了平衡常数。温度升高,化学平衡向吸热方向移动;温度降低,化学平衡向放热方向移动。定性中包含着定量,并为后续勒夏特列原理的形成提供铺垫。

在教材必修二“化学平衡的移动”实验的基础上,教材设置了“压强对化学平衡的影响”数字化实验。通过压强改变后体系吸光度的变化曲线,引发学生思考得出压强对化学平衡移动影响的结论。最后归纳出勒夏特列原理,并说明这一原理的应用价值。通过“想一想”(教材第37页),学生可以认识到催化剂不能使化学平衡发生移动,但可缩短达到化学平衡的时间。并设置“化学史话”简介勒夏特列原理产生的过程。

“例题导引”则主要通过具体示例引导学生利用浓度商和平衡常数的关系判断平衡移动方向,以及利用平衡常数开展有关计算。

本节注重概念的建构、模型方法的运用以及定性和定量的有机结合。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.2 化学反应的限度

学习聚焦

- 认识化学平衡常数是表征化学反应限度的物理量
- 知道化学平衡常数的意义

- 了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向之间的联系
- 了解浓度、压强和温度对化学平衡的影响

知识回放

- 可逆反应
- 化学反应的熵变
- 化学平衡状态

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

化学平衡常数

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

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

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

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

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

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

32



1. 可以选择生活中或实验室中的化学平衡状态变化，引导学生思考并讨论化学反应限度的重要性。
2. 关于化学平衡常数的教学过程可以按照以下顺序展开：① 认识化学平衡常数；② 理解化学平衡常数；③ 应用化学平衡常数。
3. 化学平衡常数是基于教材必修二中关于化学平衡状态的相关知识而深入展开的，是学生从定性到定量认知转化的过程。

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

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

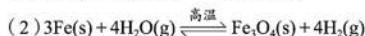
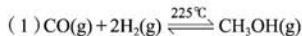
对于一般的可逆反应: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, 一定温度下的平衡常数可表示为:

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

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

书写表达

写出下列反应的平衡常数表达式。



根据 K 的大小, 可以推断反应进行的程度, K 越大, 表示正向反应进行的程度越大, 反之越小。一般来说, 如果一个反应的平衡常数大于 10^5 , 通常认为该反应可以进行得较完全; 相反, 如果一个反应的平衡常数小于 10^{-5} , 则认为这个反应进行的程度非常小。

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

^① 以其化学计量数为幂。

化学平衡常数为经验平衡常数, 不是热力学平衡常数。

“书写表达”: 诊断学生对化学平衡常数表达式书写的掌握情况。

平衡常数反映反应系统中生成物与反应物浓度的比例关系, 数值越大, 反应越完全。



- 本部分教学内容的要求: ① 培养学生对数据分析和处理的能力; ② 明确对某一具体反应, 且化学计量数确定时, 温度是化学平衡常数的唯一影响因素。同一温度下, 平衡常数具有唯一性。
- 平衡常数学习的重点是通过数据计算建立数学模型, 经过抽象概括形成函数曲线或常数, 即先归纳后演绎。

“想一想”：诊断学生对化学反应平衡常数的应用能力，此处可以补充介绍两个化学反应条件的差别。

“想一想”：重点强调平衡常数与平衡转化率之间的联系。

此处可以补充课后例题，练习化学反应平衡常数和平衡转化率的计算。

在教学中强调，改变固体或纯液体的用量，不影响化学平衡的移动。



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

表 2.2 化学反应与平衡常数

化学反应	平衡常数
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$K(298 \text{ K}) = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 5.6 \times 10^5$
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$	$K(298 \text{ K}) = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 1.9 \times 10^{-31}$



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

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



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



化学平衡的移动

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

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

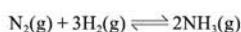


1. 教学中可结合教材必修二的内容，复习化学平衡移动的影响因素。
2. 关于平衡常数和平衡转化率计算的要求要强调：① 答题的规范性；② 解题思路的完整性；③ 与实际生活、生产结合的综合运用。
3. 不强调计算过程中的有效数字。
4. 可以补充实际工业生产中的数据，简单分析提高一种反应物浓度对另一反应物平衡浓度的影响，为后续讨论化学平衡移动的影响因素做铺垫。

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

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

例如，合成氨的反应：



反应达到平衡时， N_2 、 H_2 、 NH_3 的平衡浓度依次为 $[\text{N}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 和 $[\text{NH}_3]$ ，平衡常数和反应物、生成物的平衡浓度之间的关系为：

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

如果此时在反应体系内再增加氮气，使其浓度达到平衡时的 2 倍，即 $c(\text{N}_2) = 2 [\text{N}_2]$ ，其他物质的浓度保持不变，

于是 $Q = \frac{1}{2}K$ ，所以 $Q < K$ ，平衡向正反应方向移动。

书写表达

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

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

那么，如果反应体系的压强发生变化，又会如何影响化学平衡呢？

需要强调平衡常数和浓度商表达式的区别以及各物理符号的意义。

通过浓度商的计算，讨论浓度对化学平衡移动的影响。



- 浓度商适用的是多因素改变后的体系，便于判断平衡状态。
- 此处注重发展学生演绎推理、系统假设等思维能力。因此可在教学中按照先系统假设，后引导思考的顺序展开。可提出问题：哪些条件会影响化学平衡状态？怎样影响？最后设计验证方案并实施。
- 讨论温度对化学平衡状态的影响时需考虑到物质状态可能改变，要综合思考。
- 可尝试引导学生完成“温度对化学平衡的影响”的实验设计，原理可参考“压强对化学平衡的影响”的实验。

实验探究



压强对化学平衡的影响



“实验探究”：设计数字化实验，有利于增强学生的直观感知、解析教学疑难点与强化知识的巩固，提高学生的实践探究能力与创新意识。

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

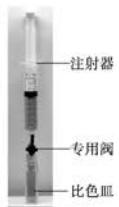
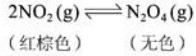


图 2.1 反应装置



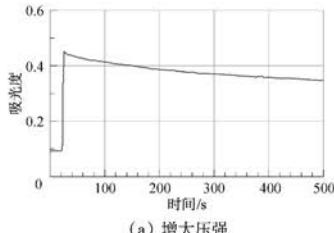
相应波长吸收情况反映了气体颜色的深浅，吸光度越大表示气体的颜色越深。从曲线上看，迅速加压后，气体的颜色迅速加深，随后变浅，重新平衡后的颜色较原颜色深 [图 2.3 (a)]；压强降低后，气体的颜色迅速变浅，随后加深，重新平衡后的颜色较原颜色浅 [图 2.3 (b)]。



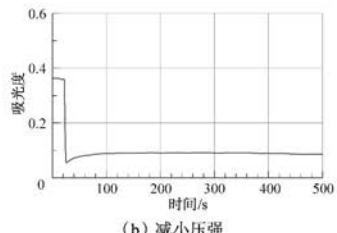
(a) 用注射器推进气体



(b) 用注射器吸入气体

图 2.2 色度传感器测 NO_2 和 N_2O_4 混合气体吸光度

(a) 增大压强



(b) 减小压强

图 2.3 压强改变后混合气体吸光度的变化

问题：增大或减小压强时，混合气体的颜色为何会如此变化？



- 通过数字化实验，引导学生思考从定性到定量的差别，认识到目视比色法的局限性。
- 结合数据图像，可以解读勒夏特列原理中“削弱”一词的含义。

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

拓展视野

一氧化碳中毒的急救

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



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



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



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

“拓展视野”：运用现实生活中的案例，解释同一可逆反应在高压和常压时的差别，体验化学与生活的紧密联系。

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

注意勒夏特列原理的难度把控，仅作温度、压强、反应物浓度等因素对平衡状态影响的判断。



加入催化剂对化学平衡移动是否会有影响？

?

37

“想一想”：促进学生进一步加深对化学平衡常数的理解。



贴士

1. 引导学生整理各影响因素对化学平衡状态的影响，体会勒夏特列原理中“削弱”一词的意义。
2. 可布置开放性作业，学生通过查阅资料，了解化学平衡原理在实际生产中的应用，为合成氨的学习做铺垫。

2.3 化学反应的速率

教学目标

1. 知道化学反应速率的定量表示方法,了解测定化学反应速率的实验方法。
2. 知道化学反应是有历程的,认识基元反应的活化能对化学反应速率的影响。
3. 了解碰撞理论和过渡态理论的要点,知道反应条件改变对化学反应速率的影响,提升模型认知素养。

教材解析

一、教材设计思路

教材必修二已经介绍了化学反应速率的概念、实验测定以及影响因素。学生知道除反应物的性质等内因外,浓度、温度、压强、催化剂、颗粒大小等反应条件也可以影响化学反应速率,但不清楚化学反应速率的定量表示方法以及反应条件为什么会影响化学反应速率。

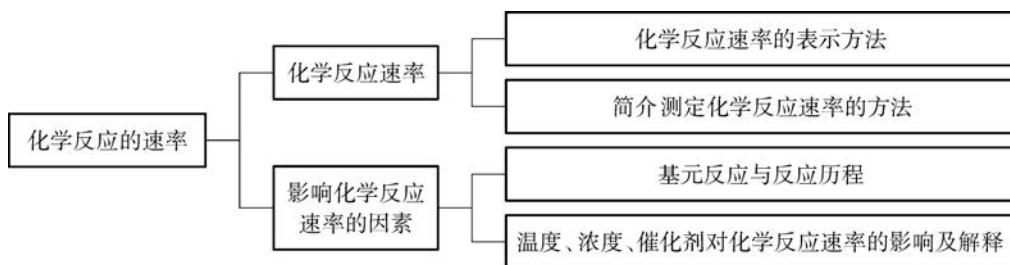
节引言首先以汽车尾气转化反应为例,阐明这是一个常温常压下的自发反应,且反应正向进行的限度大。但在一般条件下反应速率极慢,常温常压下几乎不能反应,提高化学反应速率是关键。这样既引导学生对一个化学反应要从方向、限度和速率角度全面认识,也揭示了研究化学反应速率的重要意义。

教材在回忆化学反应速率概念基础上,引出化学反应速率的定量表示方法,并指出目前所学的反应速率实际上是某段时间间隔内的平均反应速率。同时指出,化学反应速率常常是通过实验测定的,并简单介绍了测定物质浓度的基本方法和思路。

为帮助学生理解浓度、温度、压强和催化剂等反应条件对化学反应速率的影响,教材首先介绍了基元反应、非基元反应以及反应历程的概念,揭示化学反应速率与反应历程有关、条件不同导致反应历程和化学反应速率不同。接着介绍了碰撞理论的要点,给出了有效碰撞、活化分子、活化能的概念以及碰撞取向与化学反应的关系。利用这些知识围绕“增加反应物中活化分子数(或活化分子百分数)→增加有效碰撞次数→增大反应速率”的线索,解释了增大反应物的浓度以及提高反应的温度会加快化学反应速率的原因。在解释催化剂为何会加快反应速率时,教材通过图示和文字介绍了过渡态理论的要点:有催化剂时,化学反应的历程发生改变,反应所需要的活化能相对降低,相应地增加了单位体积内活化分子的百分数,从而提高了反应速率。图示和文字也进一步明确指出:催化剂可同等程度地提高正、逆反应速率,但不改变化学平衡常数和平衡转化率。最后,通过“想一想”联系节引言中汽车尾气转化速率慢的问题,引导学生根据所学提出加快该反应速率的方法。

“链接学科”则介绍了分子反应动态学,拓展学生视野,供学有余力学生参考。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.3 化学反应的速率

通过处理汽车尾气的案例，引导学生思考学习化学反应速率的意义。

根据化学反应方向的判据，我们可以判定确定条件下反应自发进行的方向。但是仍不能确定化学反应速率的大小，而化学反应只有达到一定的反应速率，才有实际意义。例如，NO 和 CO 是汽车尾气中的两种有毒气体，可发生反应： $2\text{NO(g)} + 2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{CO}_2\text{(g)}$ ，根据反应方向的判据，该反应在常温常压下可以自发进行，而且反应可以进行得很完全 ($K = 2.5 \times 10^{60}$)。但该条件下的反应速率极慢，以至于反应几乎不发生，如果能设法提高该反应的反应速率，就可减弱汽车尾气对环境的污染。那么如何来衡量化学反应速率？人们又是如何通过改变反应条件来调控反应速率的呢？

化学反应速率

人们是用化学反应速率来定量地描述化学反应的快慢的。通常，化学反应速率用单位时间内反应物浓度的减小量或生成物浓度的增加量来表示。例如，化学反应

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \text{ 的反应速率，可以用 } v(\text{A}) = \frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t}$$

或 $v(\text{D}) = \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}$ 来表示，其中 Δc 取正值。如果化学方程

式中物质的反应系数不等，用不同物质的浓度变化表示的速率是不相等的，所以可统一将化学反应速率表示为：

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

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

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

学习聚焦

知道化学反应速率的表示方法

了解测定化学反应速率的简单方法

知道化学反应是有历程的，认识基元反应和活化能

了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响

知识回放

- 化学反应快慢的定量描述
- 影响化学反应速率的因素

资料库

瞬时速率

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

“资料库”：此处化学反应速率指的是平均反应速率。时间间隔越短，平均反应速率则越接近瞬时速率。

41



1. 在实际生活或生产中，有着丰富的化学反应速率应用的案例，可选择合适的例子在课程中提供给学生，以渗透科学思想、科学研究方法。
2. 在教学中强调研究化学反应的三个维度：方向、限度、速率，不是只局限于对速率的讨论，在实际生产中需要综合多因素考虑。

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

影响化学反应速率的因素

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

研究表明，绝大多数化学反应并不是一步完成的，而是分几步完成的。例如， $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的反应分以下几步完成：

- ① $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ （快速平衡）
- ② $2\text{I} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ （慢）

当然也有些反应确实是一步完成的，例如反应： $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，这种由反应物只经一步就转化成生成物的反应，称为基元反应。由多步完成的称为非基元反应或复杂反应，其中的每一步都是一个基元反应。化学反应所经过的步骤，称为反应历程或反应机理。反应历程是用一系列的基元反应来描述的，而我们平时所写的化学方程式只能表示出反应物和生成物之间的化学计量关系。化学反应速率与反应历程有关，相同的反应，条件不同反应历程不同，化学反应速率也不同。

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

碰撞理论认为化学反应中旧键的断裂和新键的形成都是通过反应物分子的相互碰撞来实现的。反应物分子间的相互碰撞是反应发生的前提条件。在一定温度下，气体分

数字化仪器的应用，拓展了对于传统化学反应研究的局限性，不再局限于试管、烧杯作为反应器。

提出化学反应存在“历程”，是学生正确认识动力学的基础。

速率控制步骤，又称为限速步骤，简称速控步，或叫做决速步，是反应速率最慢的一个步骤，决定总反应的速率。



为了促进学生对于概念的理解，教师可以补充相关资料和数据，通过事实激发学生的学习兴趣。在讲解中，也可以引入形象的类比，解释基元反应的概念。

此处教学的基本逻辑为：单位体积内活化分子数目增多→单位时间内有效碰撞次数增多→化学反应速率增大。

改变温度和改变反应物浓度均会影响单位体积内活化分子数目，最终影响化学反应速率。

引入催化剂，降低反应活化能，增加单位体积内活化分子数目，加快化学反应速率。

子的平均能量是一定的，但每个气体分子的能量并不相同，只有那些能量足够高，并满足一定方向要求的分子的碰撞，才能发生化学反应，我们把能发生化学反应的碰撞称为有效碰撞。发生有效碰撞的分子必须具有足够的能量，我们把这种分子叫做活化分子。活化分子的平均能量和反应物分子的平均能量的差值称为活化能(E)。事实上，在亿万次的碰撞中，只有活化分子在有合适取向时的碰撞才能够发生化学反应。例如，二氧化氮与一氧化碳的反应：



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

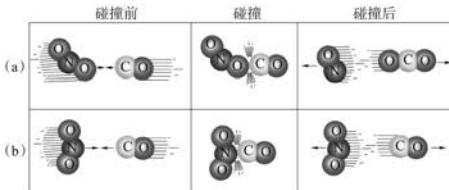


图 2.4 碰撞取向和化学反应

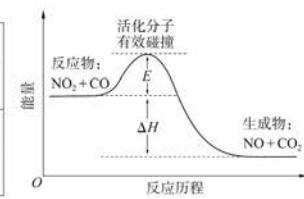


图 2.5 反应历程示意图

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

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

那么，加入合适的催化剂，可以提高反应速率的原因是什么呢？过渡态理论认为，从反应物到生成物的变化过程中，必须要经过一个中间状态，这个中间状态被称为过渡态。具



- 了解碰撞理论和过渡态理论的要点，运用碰撞理论简单解释浓度和温度对化学反应速率的影响，要注重分析模型的建立，强调分析时要确保其他条件相同。
- 为了增加知识的可理解性，可结合催化反应历程的微观示意图，通过绘制催化剂降低反应活化能、改变反应历程的示意图，加深学生对于知识点的理解。
- 可补充少量关于化学反应速率常数 k 、速率方程的介绍。
- 反应速率的碰撞理论或过渡态理论是针对基元反应的，在总反应层次上应用是不恰当的，教师在讲解时需注意上述理论的应用范围。

2.4 工业合成氨

教学目标

- 通过对工业合成氨适宜条件的分析,认识化学反应速率和化学平衡理论在生产、生活和科学研究中的重要作用。
- 在合成氨适宜生产条件的确定中,形成多角度分析化学反应和化工生产条件的思路和方法,体会实际生产条件的选择与理论分析之间的差异。
- 知道工业合成氨的主要步骤和生产流程,进一步认识化工生产。

教材解析

一、教材设计思路

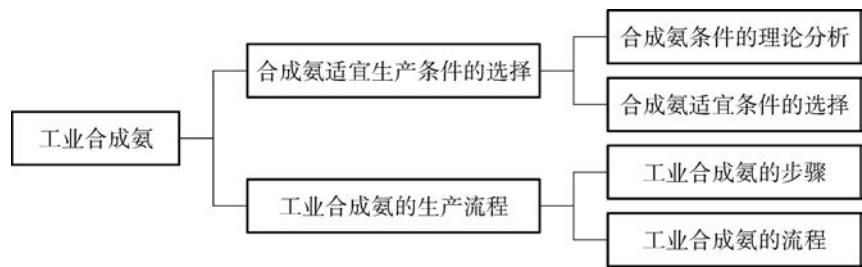
化学反应速率和化学平衡的综合调控在生产、生活和科学的研究中具有重要作用。工业合成氨是人类科学技术的一项重大突破,合成氨工业对化学工业、国防工业和我国实现农业现代化都具有重要意义。本节围绕工业合成氨这个化学反应调控的成功案例,从速率和平衡两个方面展开,引导学生讨论化学反应条件的选择和优化,进一步体会理论的指导意义,加深对所学知识的理解。

教材必修二在工业制硫酸的基础上,指出合成氨反应是自发反应,常温下反应的限度大,由于没有催化剂,反应的活化能高,反应速率缓慢。以“提高合成氨的化学反应速率和平衡混合物中氨的含量”问题为统领,首先通过“想一想”(教材第46页)引导学生分析合成氨反应的特点,并运用化学平衡和化学反应速率等原理知识分别预测合成氨的反应条件,从而得出实现目标既有一致性的一面也有矛盾性的一面的结论。在此基础上,教材结合催化剂的选择与活性温度、材料的强度和设备的制造要求以及反应物和生成物浓度的影响等生产的实际情况逐一分析,引导学生得出适合的工业合成氨生产条件。在此基础上,设置“想一想”(教材第48页)让学生通过总结形成选择适宜生产条件的基本思路。

“工业合成氨的生产流程”让学生知道工业生产中除了考虑生产条件外,还必须考虑原料、能源、设备等技术问题,加深对化工生产的整体认识。介绍了合成氨工业生产的主要步骤:原料气的制备、原料气的净化以及氨的合成。结合合成氨工业生产流程图介绍了如何使原料气达到高压、高温,如何实现氨的分离与未反应原料气的循环、如何利用反应放出的热量等。最后简单介绍了合成氨的发展前景。

“例题导引”则引用利用醋酸二氨合铜溶液对合成氨原料气中的微量CO进行脱除以及再生的情境,引导学生巩固本节所学知识和方法,为这一化工生产选择适宜条件,并进一步拓展了学生对工业合成氨生产过程的认识。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.4

工业合成氨

学习聚焦

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

知识回放

- 化学反应速率
- 化学反应的限度
- 工业制硫酸

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

合成氨适宜生产条件的选择

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

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

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



根据合成氨反应的特点，思考如何来提高化学反应速率和平衡时氨的含量？

根据有关化学平衡的知识，可以得出：在温度一定时，增大压强有利于提高平衡混合物中氨的含量；在压强一定时，降低温度有利于提高平衡混合物中氨的含量。根据有关化学反应速率的知识，可以得出：升高温度、增大压强及使用催化剂等都可以使合成氨的化学反应速率增大。由此可见，合成氨生产中，达到高转化率与高反应速率所需要的条件既有一致性的一面，也有相互矛盾的一面。

氮肥需求的迅速增长和粮食问题推进了合成氨反应的研究，同时硝酸工业等也对合成氨有极大需求。

合成氨反应是自发反应，但由于活化能太大，反应速率太慢。

“想一想”：分别从动力学、热力学的视角讨论合成氨反应，引导学生思考选择工业生产条件时需兼顾化学反应的方向、限度、速率。

46



1. 以工业合成氨为例探究优化化学反应条件的方法，体现化学反应的方向、限度、速率等理论在优化选择化学反应条件时起到的作用，提升学生对化学学科价值的认识，将化学反应原理应用于实际的工业生产，发展“科学精神与社会责任”的学科核心素养。
2. 合成氨适宜生产条件选择的教学过程可以安排为：运用学过的理论讨论适宜条件→综合考虑成本，结合反应动力、材料、设备等因素寻找最佳条件→讨论未来研究方向，拓展视野。

由于合成氨反应的活化能过大,寻找合适的催化剂最重要,该催化剂须符合多个条件。

催化剂的选择不仅需要讨论物质种类,还需要考虑提高催化效率、降低成本、增大催化剂的比表面积等因素。

提高氨日产量的方法有:在反应器中加入过量N₂;采用合适的催化剂和适宜的温度;在高压条件下进行等。

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

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

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

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

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

^① 比表面积是单位质量固体的总表面积,单位常以m²·g⁻¹表示。

资料库

铁催化剂

铁催化剂的组成一般为:Fe₂O₃ 54%~68%、FeO 29%~36%、Al₂O₃ 2%~4%、K₂O 0.5%~0.8%、CaO 0.7%~2.5%,此外还含有SiO₂、MnO₂等。催化剂的催化能力叫催化活性。催化剂都具有一定的温度适用范围,铁催化剂在400~500℃时的活性较高。

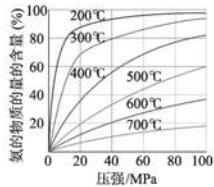


图2.7 反应条件对合成氨含量的影响(氢氮比为3)



1. 可以引导学生将反应条件的影响因素,通过表格的方式整理呈现,更清晰地理解合成氨反应条件选择的依据。
2. 教师可在教学中补充工业合成氨的催化历程,并通过图示法解释限速步骤。

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

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

化学史话

氨的工业合成

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

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

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

“化学史话”：通过介绍合成氨工业研究的发展，引导学生思考该反应研究的难度，了解化学理论和实际工业生产结合需要经历的复杂过程。

根据合成氨工业的生产条件，思考如何选择化工生产中适宜的生产条件？

“想一想”：通过总结化工生产适宜的生产条件，总结本章所学的相关知识。



1. 指导学生在讨论解决实际问题的过程中，加深对所学理论的理解。引导学生从理论（平衡移动理论、反应速率理论）和实际生产（高压条件、材料成本、催化剂活性）等角度思考对生产条件的选择。教师指导学生思考时需兼顾成本和效能两个方面，综合讨论生产条件的选择。
2. 教学时注意把握难度，不要求学生独立找到最佳条件，但可以要求学生根据数据分析，评判不同反应条件的效能，选择出一组最合理的反应条件的路线。

“拓展视野”：提供与催化剂研究相关的表面化学知识，拓展学生对于催化剂研究前沿知识的了解。

拓展视野

表面化学研究合成氨反应的催化机理

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

工业合成氨的生产流程

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

合成氨的工业生产主要包括造气、净化与合成三个步骤。

1. 造气

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

49



“催化与表界面化学”是一项综合多学科知识的研究领域(图 2-2)。可参阅本章“教学资源链接”中“8. 合成氨机理研究中，铁表面氮原子的获取”和第 4 章“教学问题讨论与教学资源链接”的相关内容。

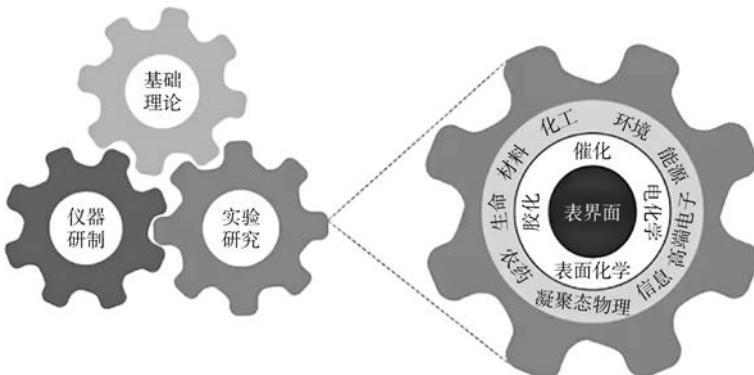


图 2-2 催化与表界面化学研究领域



2. 净化

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

3. 合成

工业合成氨的生产流程如图 2.8 所示。

除去杂质气体，是为了防止催化剂中毒而降低其效能。

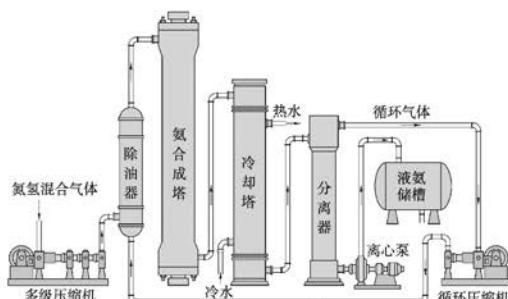


图 2.8 合成氨工业生产流程图

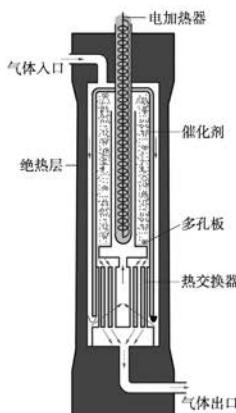


图 2.9 氨合成塔内部结构示意图

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

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

有效利用热交换器，使热能尽可能被循环使用，充分利用反应产生的所有能量。

图 2.9 中蓝色箭头表示常温（或温度不太高）的气体，红色箭头表示高温气体。

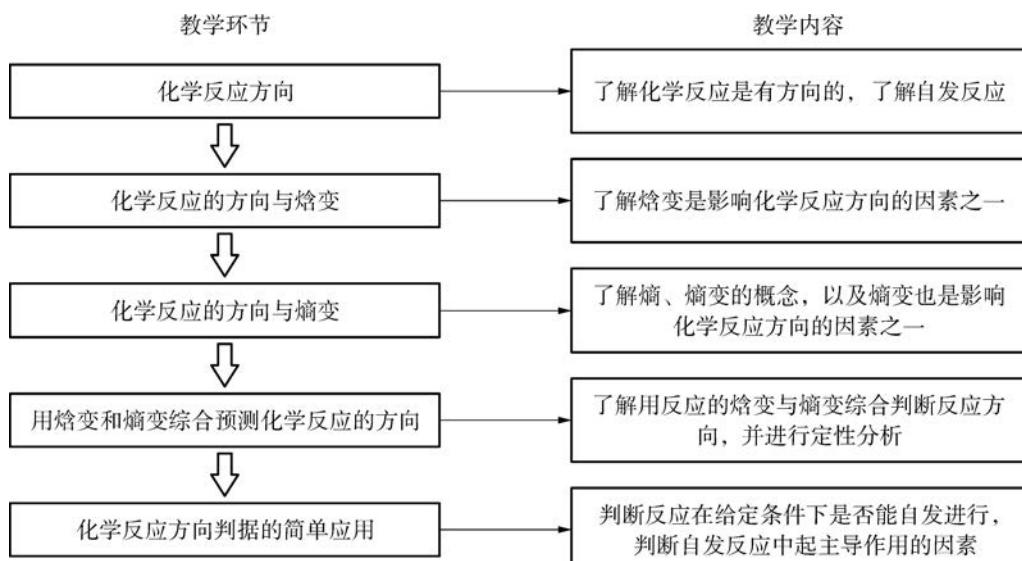


- 教师在教学中可以补充催化剂中毒的相关知识，讲解时可以类比生物酶的催化效应。
- 在教学中，可以介绍我国合成氨工业的发展，多维度渗透德育和思政教学，实现教书与育人的统一。
- 另外，可以补充介绍合成氨工业未来的研究方向。引导学生思考合成氨反应中对化石燃料大量使用造成的环境问题，包括加重碳排放导致的后果。最终指导学生思考并讨论如何优化反应条件，以实现合成氨反应过程中的“碳平衡”。
- 教师在教学中可参阅教参必修二中第 6 章“教学资源”的“3. 现代合成氨工业中的节能减排”。

本章教学案例

化学反应的方向

教学流程



教学过程

片段一：化学反应的方向

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】我们看到瀑布从高处落下,室温下冰会熔化,热从高温物体向低温物体传递,这些自然变化都是自发进行的,具有方向性。你还可以举出哪些例子?</p> <p>【讲述】相应的,化学反应也具有方向性。例如氢氧化钠会和硫酸反应生成硫酸钠和水,而硫酸钠和水不会自发地生成氢氧化钠和硫酸。在给定条件下,能“自己”进行的化学反应称为自发反应。</p>	<p>【讨论并回答】食盐溶解、花香四溢、物体坠落等。</p>	通过类比,感悟化学反应是有方向的。
<p>【问题】对于反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, 怎么判定它们在一定条件(温度、压强)下能自发进行?</p>	<p>【回忆并讨论】化学反应条件以及实验事实证实反应能够发生。</p>	发展学生基于已有经验或证据的推理能力。
<p>【引导】在实际生产活动中,如果不能准确地判断一个化学反应发生的方向,会有什么后果?</p> <p>【讲述】判定化学反应在指定条件下能否发生或在什么条件下有可能按预期的方向发生,具有重要理论价值和现实意义。</p> <p>化学反应的方向是我们认识化学反应的新视角。</p>	<p>【讨论并回答】盲目生产,浪费原料、时间等。</p>	使学生产生“学习的需求”,认识理论对实验和实践的指导作用。

片段二：化学反应的方向与焓变

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】自然界中许多自发进行的物理变化均伴随着能量的变化。</p> <p>【问题】下列反应在一定条件下都能自发进行,请从能量变化的角度分析这些自发反应。</p> <p>【展示】</p> $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $2\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NaCl}(\text{s}) \quad \Delta H = -822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $4\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Fe(OH)}_3 \quad \Delta H = -464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	<p>【回答】都是放热反应,在一定条件下(点燃、加热或室温),均能自发进行。</p>	由自然界许多自发进行的物理过程都伴随能量变化,引出化学反应的方向与焓变的关系。
<p>【问题】过去,科学家曾认为决定化学反应能否自发进行的因素是反应的焓变,即放热反应可以自发进行,而吸热反应不能自发进行。大家能举出反例吗?</p> <p>【展示】</p> $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H(1200 \text{ K}) = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>【讲述】以上事例说明,反应的焓变是反应自发进行的因素之一,而不是唯一因素。</p>	<p>【回忆并回答】碳酸钙吸热分解、碳酸氢钠与柠檬酸的反应、氧化汞的分解等。</p>	学生通过列举学习过的,在一定条件下也自发进行的吸热反应为反例,认识到焓变只是影响反应能否自发进行的因素之一。

片段三：化学反应的方向与熵变

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】观察以下自发的变化,有何共同点?</p> <p>【演示】品红滴入水中</p> <p>【视频】冰→液态水→水蒸气变化过程中水分子运动的动画</p> <p>【引导】品红滴入水中,逐步扩散开来,该过程中系统的混乱程度增大。冰中的水分子排列很有秩序,液态水中分子在液体体积范围内做无序运动,水蒸气中的水分子则可以在更大的空间内运动。因此可以认为相较于冰和水,水蒸气的混乱程度最大。</p> <p>接下来,我们从体系混乱程度变化的角度研究化学反应。</p> <p>【实验】八水合氢氧化钡与氯化铵的反应,观察实验现象。</p> <p>【问题1】大家尝试根据实验现象,分析反应产物,写出化学方程式。并分析反应前后气体分子数变化。</p> <p>【问题2】类似上述反应,以下两个吸热反应在指定条件下均为自发反应,分析这三个自发反应有何共同之处?</p> <p>高于 621 K: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$</p> <p>高于 324 K: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$</p>	<p>【观看并思考】微粒做无规则运动、从有序到无序、变混乱了……</p> <p>【观察】温度降低,红色石蕊试纸变蓝。</p> <p>【书写并回答】方程式略,反应前后气体分子数增加。</p> <p>【讨论并回答】因为气态分子能在更大的空间范围内运动,所以反应后气态生成物的分子数增加都导致系统内分子运动的混乱程度增大。</p>	从物理变化中的混乱程度变化为切入口,引导学生关注化学反应前后系统混乱程度的变化。
<p>【讲述】对于一个由大量粒子组成的系统,科学家运用熵这个物理量来描述系统的混乱或无序程度,用符号 S 表示。熵值越大,系统混乱程度越大。系统的状态发生变化,熵值也随之变化,变化前后熵的差值称为熵变,用 ΔS 表示,单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。</p> <p>化学反应中也存在着熵变, $\Delta S = S(\text{生成物}) - S(\text{反应物})$, $\Delta S > 0$ 为熵增反应, $\Delta S < 0$ 为熵减反应。</p> <p>【引导】阅读教材第 29 页“资料库”,据此判断下列自发反应的熵变情况,并说明理由。</p>	<p>【倾听】</p>	把体系混乱程度定量化表示,用具体案例进一步提升学生对熵变的认识;列举熵增和熵减的自发反应实例,明确熵变也只是反应能否自发进行的一个影响因素,不是化

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>① $2\text{H}_2\text{O}(1) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ② $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ③ $4\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(1) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ ④ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_5(\text{s})$ $\Delta S = -38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> <p>【讲述】以上事例都说明,熵变是反应自发进行的又一个因素,但也不能作为化学反应方向的独立判据。</p>	<p>【讨论并回答】 ①和②反应后气体分子数增加,所以 $\Delta S > 0$,是熵增反应。③反应后气体分子数减少,所以 $\Delta S < 0$,是熵减反应。④$\Delta S < 0$,是熵减反应。</p>	学反应能否自发进行的独立判据。

片段四：用焓变和熵变综合预测反应方向

教师活动	学生活动	设计意图															
<p>【讲述】仅利用 ΔH 或 ΔS 的数据,都不能判断某一反应是否自发进行。判断反应自发进行的方向必须综合考虑焓变与熵变。 科学家经研究后指出,在温度和压强一定的条件下,可以将两个因素以能量的形式组合在一起,当非体积功为零时,可以用 $\Delta H - T\Delta S$ 来判断化学反应自发进行的方向。 $\Delta H - T\Delta S < 0$,反应能自发进行; $\Delta H - T\Delta S = 0$,反应达到平衡状态; $\Delta H - T\Delta S > 0$,反应不能自发进行。 【问题】根据上述定量关系,分析 ΔH 和 ΔS 的正负与化学反应方向的关系。</p>	<p>【书写并回答】</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ΔH</th> <th>ΔS</th> <th>反应方向</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-</td> <td>+</td> <td>均自发</td> </tr> <tr> <td>+</td> <td>-</td> <td>均不自发</td> </tr> <tr> <td>+</td> <td>+</td> <td>(低温)不自发 (高温)自发</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>-</td> <td>(低温)自发 (高温)不自发</td> </tr> </tbody> </table>	ΔH	ΔS	反应方向	-	+	均自发	+	-	均不自发	+	+	(低温)不自发 (高温)自发	-	-	(低温)自发 (高温)不自发	从模型的角度分析焓变与熵变对化学反应方向的影响,强化学生在判断反应自发进行的方向时,必须综合考虑焓变和熵变的意识。
ΔH	ΔS	反应方向															
-	+	均自发															
+	-	均不自发															
+	+	(低温)不自发 (高温)自发															
-	-	(低温)自发 (高温)不自发															

片段五：化学反应方向判据的应用

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题 1】 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$, $\Delta H = 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。试根据判据判断该反应能否自发进行。若能,请说明条件。 【讲述】该反应为吸热和熵增反应,通常情况下不自发,但处于汽油在发动机内燃烧产生的高温条件下时,该反应能自发进行,产生 NO,污染空气。 【问题 2】 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。该反应的焓变和熵变随温度变化很小,可视作常数。试解释为何工业上生产石灰时,碳酸钙分解温度需要控制在 850℃ 以上。 【问题 3】 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -198 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。该反应的焓变和熵变随温度变化很小,可视作常数。 (1) 判断反应在室温下能否自发进行? (2) 室温下推动该反应自发进行的主要因素是熵变还是焓变? (3) 工业生产中,反应条件是什么? 【讲述】事实上,在室温下这个反应进行很慢,要用催化剂、高温、高压来加快反应。即过程的自发性只能用于判断过程的方向,不能说明在该条件下反应能否实际发生和实际发生的速率。</p>	<p>【回答 1】因为反应的 $\Delta H > 0$、$\Delta S > 0$,所以在常温下 $\Delta H - T\Delta S > 0$,反应不发生;高温下 $\Delta H - T\Delta S < 0$,反应可以自发进行。 【回答 2】反应的 $\Delta H > 0$、$\Delta S > 0$,所以在常温下 $\Delta H - T\Delta S > 0$,反应不发生;850℃的高温下,根据 $\Delta H - T\Delta S = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.16 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1123 \text{ K} = -0.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,反应可以自发进行。 【回答 3】 (1) $\Delta H - T\Delta S = -92 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 198 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,所以该反应在室温下能自发进行。 (2) 合成氨反应是一个放热和熵减的反应,所以室温下推动该反应自发进行的主要因素是反应的焓变。 (3) 高温、高压、催化剂。</p>	<p>用具体案例进一步体会化学反应方向判据对研究化学反应自发进行的方向的现实意义。</p> <p>向学生指明,复合判据指出的是给定条件下的化学反应自发进行的趋势,即可能性,并不能说明在该条件下反应能否实际发生,即现实性。</p>

教学设计说明

了解化学反应的方向是认识化学反应的新视角之一,对提升学生对化学反应的认识以及科学的研究和生产实践都具有十分重要的意义。教材首先讨论化学反应的方向,再讨论化学反应的限度和化学反应速率,既符合知识的逻辑顺序,也有助于学生形成和建立分析化学反应的思路和方法。

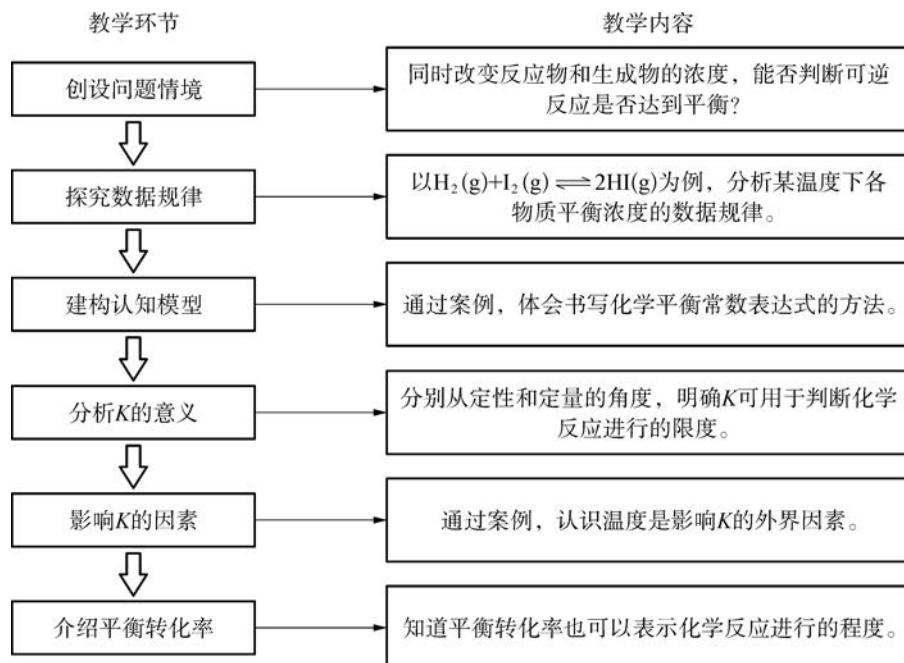
通过类比、归纳与例证等手段,借助化学变化中的物理量(状态函数),从宏观和微观、定性和定量层面解决化学反应自发进行的方向问题,有助于发展学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养,让学生体会事物的发展和变化常常受到多种因素的制约,形成全面分析问题的意识。

化学反应的方向与焓变、熵变的关系既是教学的重点,也是教学的难点。在探索化学反应方向的教学过程中先以自然界中物理变化的自发过程为主线,引导学生认识化学反应也是有方向的。再分别以物理变化过程中的能量变化和熵变为起点,带领学生从宏观认识自发反应的焓变、从微观认识自发反应的熵变。最后揭示化学反应的方向与反应的熵变、焓变等的关系,上升到定量的层次,形成对化学反应方向的判据与理论模型的认识。同时,注重设计问题与情境,激发学生兴趣,启发学生思维。例如,解释碳酸钙分解需要高温、汽车尾气中有一氧化氮、氨气与氧气能否自发反应等。运用理论模型,挖掘所学知识对生产实践的重要作用,让学生认识研究化学反应方向的理论价值和现实意义。

案例提供者:上海市松江二中 李宇风

化学平衡常数的建立和意义

教学流程



教学过程

教师活动						学生活动	设计意图																																																						
【问题】对于 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, 在容积为 1 L 的密闭容器加入一定量的 $H_2(g)$ 和 $I_2(g)$, 在温度不变的情况下充分反应, 怎样判断该反应已达平衡?						【回忆并讨论】化学平衡状态的判断依据。	复习化学平衡的概念。																																																						
【问题】上述反应达到平衡后, 如果只增大 $c(H_2)$, 该反应是否仍处于平衡状态? 如果同时增大的 $c(H_2)$ 和 $c(HI)$, 能否判断该反应是否平衡?						【回答】前者一定不平衡, 后者无法判断。	使学生产生“学习的需求”。																																																						
【过渡】通过本节课的学习, 我们就可以解决刚才的困惑。																																																													
【讲述】化学平衡是一定条件下可逆反应进行的最大限度, 那么怎么定量描述呢? 让我们通过一个案例进行数据分析。 【引导】分别向五个 1 L 密闭容器中通入不同物质的量的 H_2 、 I_2 和 HI , 发生反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, 在 457.6°C 下分别达到平衡后, 测得如下数据, 请大家重点关注平衡浓度。 【呈现】																																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">编 号</th> <th colspan="3">起始时各物质浓度 (mol · L⁻¹)</th> <th colspan="3">平衡时各物质浓度 (mol · L⁻¹)</th> <th rowspan="2"></th> </tr> <tr> <th>$c(H_2)$</th> <th>$c(I_2)$</th> <th>$c(HI)$</th> <th>$[H_2]$</th> <th>$[I_2]$</th> <th>$[HI]$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1.197×10^{-2}</td> <td>6.944×10^{-3}</td> <td>0</td> <td>5.617×10^{-3}</td> <td>5.936×10^{-4}</td> <td>1.270×10^{-2}</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>1.228×10^{-2}</td> <td>9.964×10^{-3}</td> <td>0</td> <td>3.841×10^{-3}</td> <td>1.524×10^{-3}</td> <td>1.687×10^{-2}</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>1.201×10^{-2}</td> <td>8.403×10^{-3}</td> <td>0</td> <td>4.580×10^{-3}</td> <td>9.733×10^{-4}</td> <td>1.486×10^{-2}</td> <td></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1.520×10^{-2}</td> <td>1.696×10^{-3}</td> <td>1.696×10^{-3}</td> <td>1.181×10^{-2}</td> <td></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>3.777×10^{-2}</td> <td>4.213×10^{-3}</td> <td>4.213×10^{-3}</td> <td>2.934×10^{-2}</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								编 号	起始时各物质浓度 (mol · L ⁻¹)			平衡时各物质浓度 (mol · L ⁻¹)				$c(H_2)$	$c(I_2)$	$c(HI)$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	1	1.197×10^{-2}	6.944×10^{-3}	0	5.617×10^{-3}	5.936×10^{-4}	1.270×10^{-2}		2	1.228×10^{-2}	9.964×10^{-3}	0	3.841×10^{-3}	1.524×10^{-3}	1.687×10^{-2}		3	1.201×10^{-2}	8.403×10^{-3}	0	4.580×10^{-3}	9.733×10^{-4}	1.486×10^{-2}		4	0	0	1.520×10^{-2}	1.696×10^{-3}	1.696×10^{-3}	1.181×10^{-2}		5	0	0	3.777×10^{-2}	4.213×10^{-3}	4.213×10^{-3}	2.934×10^{-2}	
编 号	起始时各物质浓度 (mol · L ⁻¹)			平衡时各物质浓度 (mol · L ⁻¹)																																																									
	$c(H_2)$	$c(I_2)$	$c(HI)$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$																																																							
1	1.197×10^{-2}	6.944×10^{-3}	0	5.617×10^{-3}	5.936×10^{-4}	1.270×10^{-2}																																																							
2	1.228×10^{-2}	9.964×10^{-3}	0	3.841×10^{-3}	1.524×10^{-3}	1.687×10^{-2}																																																							
3	1.201×10^{-2}	8.403×10^{-3}	0	4.580×10^{-3}	9.733×10^{-4}	1.486×10^{-2}																																																							
4	0	0	1.520×10^{-2}	1.696×10^{-3}	1.696×10^{-3}	1.181×10^{-2}																																																							
5	0	0	3.777×10^{-2}	4.213×10^{-3}	4.213×10^{-3}	2.934×10^{-2}																																																							
【问题】 $[H_2]$ 、 $[I_2]$ 、 $[HI]$ 组合成怎样的关系式才能得到一个常数? 如果这个常数用 K 表示, 请写出这个表达式。						【讨论】构造可能的关系式。 【分组探究】现以如下三种关系, 分三个学习小组计算, 每组尝试一种:	通过数据分析寻找规律。引导学生科学探究, 同时培养合作意识。																																																						
						$\frac{[HI]}{[H_2][I_2]}$ 、 $\frac{2[HI]}{[H_2][I_2]}$ 、 $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	通过 K 的表达式的书写, 完成化学平衡常数概念的初步建构。																																																						
						【发现】第三种表达式的结果分别为 48.37、48.62、49.54、48.49、48.50, 平均值 48.70。																																																							
						【书写】 $K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ 。																																																							

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【思考】</p> <p>(1) 这个常数与反应中各物质起始浓度大小有关系吗? (2) 这个常数与平衡正向建立还是逆向建立有关系吗?</p>	<p>【回答】</p> <p>(1) 无关。 (2) 无关,即与平衡建立的过程无关。</p>	让学生知道浓度对 K 没有影响。						
<p>【引导】对于一定温度下的可逆反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$,你能根据刚才的研究过程,写出 K 的一般表达式吗? 并且给化学平衡常数 K 下个定义。</p>	<p>【书写】 K 的表达式:</p> $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$	建立认知模型,通过不同形式的表达巩固对 K 的认识。						
<p>【练习】书写下列反应平衡常数的表达式。</p> <p>(1) $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g)$ (2) $3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g)$ (3) $\text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(aq) + \text{OH}^-(aq)$</p>	<p>【讨论并书写】</p>	通过案例,体会 K 的表达式的书写要领。						
<p>【探究】已知某温度下, $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ 的平衡常数为 K_1, 在相同温度下, $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$ 的平衡常数为 K_2, $\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g)$ 的平衡常数为 K_3,</p> <p>(1) 写出 K_1 和 K_2 的关系式_____。 (2) 写出 K_2 和 K_3 的关系式_____。</p>	<p>【讨论并书写】</p> <p>(1) $K_1 = K_2^2$ (2) $K_2 = \frac{1}{K_3}$</p>	通过案例,体会 K 也与化学方程式的书写形式有关。						
<p>【总结】</p> <p>(1) 化学平衡常数的表达式必须与化学方程式对应。 (2) 书写时,把生成物浓度幂的乘积写在分子上,把反应物浓度幂的乘积写在分母上。 (3) 固体或液体纯物质不列入平衡常数的表达式中。</p>	<p>【倾听并体会】</p>	完善化学平衡常数的认知模型。						
<p>【过渡并引导】让我们再回到化学平衡常数的表达式。对于一定温度下的可逆反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$, 达到平衡时,存在着 $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, 请大家根据表达式分析,如果 K 很大,反应正向进行的程度是大还是小?</p>	<p>【回答】如果 K 很大,则其一般表达式的分子与分母的比值很大,所以反应正向进行的程度大。</p>	从数学的角度分析 K 的意义。						
<p>【呈现】HF 和 HI 生成反应的平衡常数:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>化学方程式</th> <th>25℃时的 K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\text{F}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HF}(g)$</td> <td>$6.5 \times 10^{95}$</td> </tr> <tr> <td>$\text{I}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$</td> <td>$8.67 \times 10^2$</td> </tr> </tbody> </table>	化学方程式	25℃时的 K	$\text{F}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HF}(g)$	6.5×10^{95}	$\text{I}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$	8.67×10^2		
化学方程式	25℃时的 K							
$\text{F}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HF}(g)$	6.5×10^{95}							
$\text{I}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$	8.67×10^2							
<p>【问题】根据你过去对卤素与氢气反应的理解,再结合上表数据,描述 K 的意义。</p>	<p>【讨论并回答】 K 的大小反映了化学反应可能进行的程度, K 越大,说明反应进行得越完全。</p>	结合经验和 K 的表达式,认识 K 的意义。						

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图												
<p>【讲述】一般来说,如果一个反应的 K 大于 10^5,通常认为该反应可以进行得较完全;相反,如果 K 小于 10^{-5},则认为这个反应很难进行。</p> <p>【呈现】</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>化学反应</th> <th>K</th> <th>反应可能进行的程度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$2\text{NO(g)} + 2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ (570 K)</td> <td>约为 10^{59}</td> <td>正反应可接近完全</td> </tr> <tr> <td>$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (1 073 K)</td> <td>约为 1</td> <td>正、逆反应相当</td> </tr> <tr> <td>$2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (300 K)</td> <td>约为 10^{-33}</td> <td>正反应几乎不发生</td> </tr> </tbody> </table>	化学反应	K	反应可能进行的程度	$2\text{NO(g)} + 2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ (570 K)	约为 10^{59}	正反应可接近完全	$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (1 073 K)	约为 1	正、逆反应相当	$2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (300 K)	约为 10^{-33}	正反应几乎不发生	从定量的角度进一步体会 K 的意义。	把“反应限度”定量化,用具体案例让学生进一步体会反应限度。
化学反应	K	反应可能进行的程度												
$2\text{NO(g)} + 2\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ (570 K)	约为 10^{59}	正反应可接近完全												
$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (1 073 K)	约为 1	正、逆反应相当												
$2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (300 K)	约为 10^{-33}	正反应几乎不发生												
<p>【思考】下表是合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 在不同温度下的平衡常数,请分析数据规律并给出你的解释。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>温度/℃</th> <th>200</th> <th>300</th> <th>400</th> <th>500</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>K</td> <td>1.00×10^7</td> <td>2.45×10^5</td> <td>1.88×10^4</td> <td>2.99×10^3</td> </tr> </tbody> </table>	温度/℃	200	300	400	500	K	1.00×10^7	2.45×10^5	1.88×10^4	2.99×10^3	<p>【讨论并回答】合成氨反应是放热反应,温度升高,平衡向逆反应方向移动,K 减小。</p>	通过平衡移动,体会温度是影响 K 的外界因素。		
温度/℃	200	300	400	500										
K	1.00×10^7	2.45×10^5	1.88×10^4	2.99×10^3										
<p>【思考】化学反应有的是放热反应,有的是吸热反应,你能否根据平衡移动的知识,总结出 K 与温度的关系?</p> <p>【练习】对于 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$, 升高温度,$K$ 增大,则该反应是放热反应还是吸热反应?</p>	<p>【讨论】放热反应,升高温度,K 减小;吸热反应,升高温度,K 增大。</p> <p>【回答】吸热反应。</p>	通过逻辑分析得出结论,使用案例加深理解。												
平衡转化率(略)														

教学设计说明

化学平衡是化学学科的核心概念之一,化学平衡常数是化学平衡的定量表达。化学反应不仅有能否发生、反应快慢的问题,也有反应限度的问题,这是研究化学反应的一个新的视角。同时,平衡的思想也具有很高的科学价值和人文价值,是一种具有普遍意义的理念,它的本质是哲学上的对立统一。

通过教材必修二的学习,学生已经知道可逆反应进行到一定程度后即达到化学平衡状态,实际上这是从化学动力学的角度初步认识了化学平衡。通过对上一节“化学反应的方向”的学习,学生又从化学热力学的角度重新认识化学平衡。在这些知识的基础上,如果上升到定量研究的层次,便是化学平衡常数。化学平衡常数的学习,能提升学生对化学平衡的认识水平,同时对后续的电离平衡、沉淀溶解平衡等知识的学习也有指导作用。

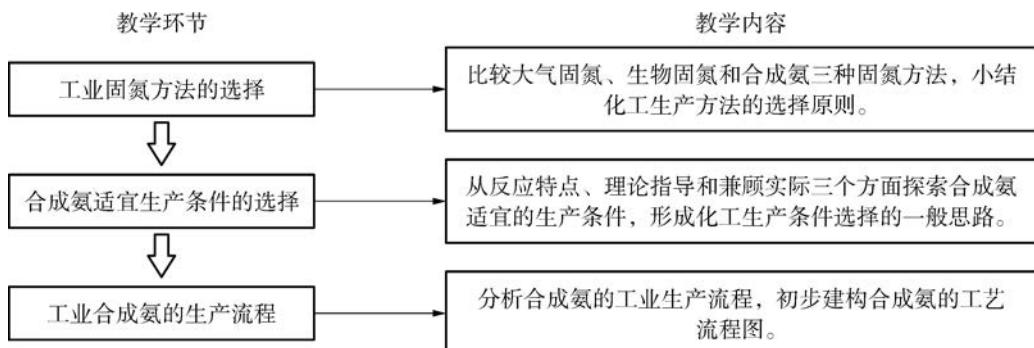
“化学平衡常数的建立”是教学难点,“化学平衡常数的意义”是教学重点。在高中化学中,我们不可能基于热力学理论引入化学平衡常数,因此,通过对数据规律进行分析预测成了突破这一难点的方法。由于化学平衡常数较为抽象,所以在学习的过程中,多次使用案例教学,通过数据分析、经验回顾等方法,

分别从定性和定量的角度,化抽象为具体,逐渐完善学生对化学平衡常数概念的理解,体会化学平衡常数的意义。

案例提供者:上海市松江二中 范汝广

工业合成氨

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图													
<p>【展示】环节 1: 工业固氮方法的选择</p> <p>【讲述】为了满足人类对氮肥、硝酸等含氮化合物的需要,人们想方设法将大气中的氮固定下来。</p> <p>【提问】结合表中平衡常数数据,思考以下固氮方法哪一种最适合进行工业化生产?</p> <table border="1"><thead><tr><th>反应</th><th>$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$</th><th>$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$</th></tr></thead><tbody><tr><th>温度/℃</th><td>25</td><td>2 000</td><td>25</td><td>400</td></tr><tr><th>K</th><td>1.9×10^{-31}</td><td>0.1</td><td>5.6×10^5</td><td>0.507</td></tr></tbody></table> <p>方法 I: 模仿大气固氮 方法 II: 模拟生物固氮 方法 III: 工业合成氨</p> <p>【讨论小结】化工生产方法(反应原理)的选择原则。</p>	反应	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	温度/℃	25	2 000	25	400	K	1.9×10^{-31}	0.1	5.6×10^5	0.507	<p>【思考、交流、分析】 师生共同小结:</p> <ol style="list-style-type: none">25℃ 大气固氮合成 NO, 进行程度很小, 利用该原理进行工业生产, 产率很小, 没有实际意义; 2 000℃ 高温电弧条件, 成本太高, 经济效益低。模拟生物固氮技术目前尚未突破。工业合成氨反应温度越低, 平衡常数越大, 反应的转化率越高, 比较适合工业化生产。 <p>【思考、交流】 师生共同小结: 可行性; 经济性; 安全性等。</p>	通过几种方法的比较, 学会利用平衡常数进行可行性分析, 并在分析过程中初步形成节约成本的观念和安全意识等。 通过讨论交流, 初步形成“绿色化学”思想。
反应	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$													
温度/℃	25	2 000	25	400											
K	1.9×10^{-31}	0.1	5.6×10^5	0.507											
<p>【展示】环节 2: 合成氨适宜生产条件的选择</p> <p>【提问】问题 1: 合成氨反应具有什么样的反应特点?</p> <p>【板书】一、反应特点</p> $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ <p>298 K 时, $\Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = -198 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。</p>	<p>【思考、交流、分析】 师生共同小结:</p> <ol style="list-style-type: none">分析反应的焓变和熵变数据, 可知 298 K 时合成氨反应能自发进行。合成氨反应的特点: ① 可逆反应; ② 反应后气体体积缩小; ③ 正反应是放热反应。	知道进行反应条件的选择, 首先要从分析反应特点入手。													

教师活动	学生活动	设计意图																				
<p>【提问】问题 2：要实现合成氨又快又多，理论上应该从哪些角度去分析和研究？</p> <p>【板书】二、理论指导</p> <p>【呈现】表格示例（说明：给出表格仅供参考，也可以自行设计表格。）</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>反应条件的改变</th><th>对反应速率的影响</th><th>对化学平衡的影响</th><th>两者综合考虑</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr> </tbody> </table>	反应条件的改变	对反应速率的影响	对化学平衡的影响	两者综合考虑																	<p>4人一小组讨论交流，设计、完善分析表格，填写表格。</p>	<p>通过设计、完善、填写表格，理解工业生产中选择反应条件的依据，初步形成从多方面综合思考、分析问题的意识。</p>
反应条件的改变	对反应速率的影响	对化学平衡的影响	两者综合考虑																			
<p>【展示】</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>反应条件的改变</th><th>对反应速率的影响</th><th>对化学平衡的影响</th><th>两者综合考虑</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>升高温度</td><td>加快</td><td>逆向</td><td>不一致，选择适宜温度</td></tr> <tr><td>增大压强</td><td>加快</td><td>正向</td><td>增大压强</td></tr> <tr><td>使用催化剂</td><td>加快</td><td>无</td><td>使用催化剂</td></tr> <tr><td>增大反应物浓度</td><td>加快</td><td>正向</td><td>增大反应物浓度</td></tr> </tbody> </table> <p>【讲述】温度越低、压强越大，该反应的平衡体系中氨含量越高；温度越高、压强越大，该反应速率越大。显然，从快与多的角度，温度的选择出现了矛盾。</p> <p>【提问】问题 3：合成氨生产中，温度如何选择？</p> <p>【讲述】通过以上理论分析和实验室研究，验证了合成氨有工业化生产的可行性。但要真正从实验室研究转化为实际生产不容易，还有很多具体问题需要解决。</p> <p>【提问】问题 4：讨论分析实现工业化生产还要面临哪些实际问题？</p> <p>【板书】三、兼顾实际：</p> <p>【阅读】引导学生阅读教材第 47 页的内容，然后通过讨论交流解决上述问题。</p>	反应条件的改变	对反应速率的影响	对化学平衡的影响	两者综合考虑	升高温度	加快	逆向	不一致，选择适宜温度	增大压强	加快	正向	增大压强	使用催化剂	加快	无	使用催化剂	增大反应物浓度	加快	正向	增大反应物浓度	<p>【观察，体会】</p> <p>【思考、交流、分析】</p> <p>师生共同小结： 要保持较快的速率，其中，合适的催化剂将起到关键作用，若使用催化剂，其他因素对速率影响都变为次要，温度的选择以催化剂的活性最大为主要考虑的因素。</p> <p>【阅读、思考、讨论、交流】</p> <p>师生共同小结：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 选择合适的催化剂（铁催化剂、活性温度 500℃左右）。 2. 考虑动力、设备、材料成本（20~50 MPa）。 	<p>通过温度的选择，学会把握主要矛盾、统筹兼顾解决问题的思路与方法。</p>
反应条件的改变	对反应速率的影响	对化学平衡的影响	两者综合考虑																			
升高温度	加快	逆向	不一致，选择适宜温度																			
增大压强	加快	正向	增大压强																			
使用催化剂	加快	无	使用催化剂																			
增大反应物浓度	加快	正向	增大反应物浓度																			

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【小结】工业合成氨条件(写在方程式上)。给一点时间重温这一过程是如何来的。</p>	<p>3. 由于氮气在催化剂上的吸附活化是总反应中的控速步骤,适当提高氮气的浓度有利于合成氨反应的进行。所以实际生产中维持氢氮浓度的比值为 2.8~2.9。 4. 液化分离氨,并循环没有反应的 N₂ 和 H₂。</p> <p>【思考、感悟】</p>	<p>引导学生要重视教材,利用好教材。</p> <p>感悟反应条件是通过大量实验探索和综合各方面因素才筛选出来的。</p>
<p>【展示】环节 3: 合成氨的工业生产流程 【讲述】在工业合成氨中,如何满足反应条件、如何解决实际生产过程中原料、能源、设备等技术问题是合成氨工业化生产必须考虑的。 【提问】问题 1: 合成氨工业主要包括哪些步骤? 如何获得原料气? 原料气为什么要净化? 【阅读】引导学生阅读教材第 49、50 页的内容,然后通过讨论交流解决上述问题。</p> <p>【展示】合成氨的生产设备流程和合成塔内部结构图。(见教材第 50 页) 【提问】问题 2: 观察合成塔内部结构示意图,你能解读图中蓝色和红色箭头的含义吗?</p> <p>【提问】问题 3: 通过合成氨工业的设备流程图,你能否建构合成氨工业的工艺流程图?</p> <p>【展示】</p> <pre> graph LR A[原料气的制备] --> B[净化] B -- "(防止催化剂中毒)" --> C[压缩] C --> D[合成] D -- "N2, H2" --> E[分离] E -- "液氨" --> F </pre> <p>【读图,感悟】</p>	<p>【阅读、思考、讨论、交流】结合教材内容,师生共同小结。</p> <p>【思考、交流、分析】 师生共同小结: 合成氨反应是放热反应,可通过热交换器有效利用此反应放出的热量来预热原料气 H₂ 和 N₂,降低成本。蓝色箭头表示冷原料气的走向,红色箭头表示预热后的气体走向。</p> <p>【思考、讨论、交流、建构】</p>	<p>引导学生要重视教材,利用好教材。</p> <p>继“硫酸工业”之后再次体会热交换器的作用,形成充分利用能源的观念。</p> <p>读图,获取信息,初步学会运用信息建构合成氨的生产工艺流程图。</p> <p>引导学生关注循环的操作。</p>
<p>【小结】如今世界各国科学家为提高氨的产量并降低能耗做着各种有益的探索。你觉得合成氨未来工艺改进的重点会是哪些方面?</p>	<p>【讨论、交流、回答】 寻找低温、高效、抗中毒的催化剂,探索常温常压合成氨的方法等。</p>	<p>增强社会责任意识。</p>

教学设计说明

本节是对前三节知识的综合应用。合成氨工业是近代化学工业发展的基础，在人类的科学技术史上具有重要的地位，同时它也是学生熟悉的、典型的平衡体系。因此，本节选择合成氨工业作为研究对象，引导学生解释、分析合成氨工业生产条件的选择和优化，体会化学理论对生产实践的指导作用。

合成氨工业适宜条件的探索是本节的重点。一个化学原理上可行的反应，要实现工业化生产，不仅要理论指导，还要兼顾实际，从而形成化工生产条件选择的一般思路，发展理论联系实际的观念，提升社会责任意识。建构合成氨的工艺流程图是本节的难点，通过引导学生阅读教材，观察合成氨化工生产流程图，分析提取加工信息进行初步建构，培养学生“证据推理与模型认知”的素养。

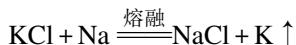
在教学中，要注意引导学生思考、讨论和交流，注意问题设置的难度和梯度，逐步引导学生从理论到实践、形成多角度分析化学反应和化工生产条件的思路和方法。基于以上分析，对本节的内容进行了一定程度的整合，把教学过程分为三个环节：工业固氮方法的选择、合成氨适宜生产条件的选择、合成氨的工业生产流程。通过系列问题的解决，帮助学生逐步形成理论联系实际的观念和绿色化学思想。

案例提供者：上海市松江二中 李孔敏

本章教学问题讨论与教学资源链接

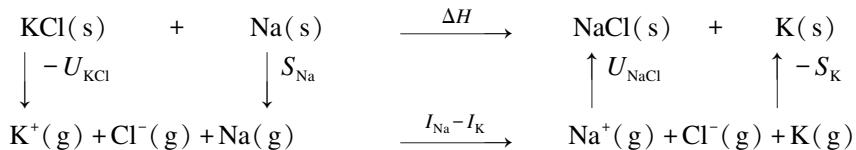
教学问题讨论

1. 钾($I_1 = 425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比钠($I_1 = 502 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)活泼,为什么利用金属置换法,钠可以置换出钾?



该问题可用于第2章第1节的教学探究。电离势和标准电极电势虽都能衡量金属活泼性大小,但并不是等同的。标准电极电势是金属在水溶液中形成正离子趋势大小的标志;而电离势的大小是孤立原子结构稳定性的定量量度,只能衡量气态原子失去电子变成气态正离子的难易程度,两者有一定的联系,又有区别。本题在该状态下衡量金属活泼性大小必须用第一电离势 I_1 。

反应能否发生主要取决于该反应的 ΔG 。将熔融状态的离子化合物近似地看作晶格能略变小的离子晶体。利用玻恩—哈伯循环:



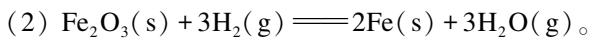
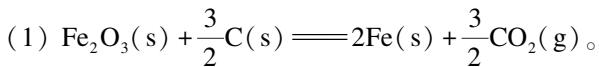
U 、 S 和 I 分别代表相应物种的晶格能、升华能及电离势。

$$\begin{aligned} \Delta H &= (U_{\text{NaCl}} - U_{\text{KCl}}) + (S_{\text{Na}} - S_{\text{K}}) + (I_{\text{Na}} - I_{\text{K}}) \\ &= [-777.8 - (-708.8) + (89.1 - 77.4) + (502 - 425)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由以上计算可知, ΔH 为不太大的正值。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 而钾的沸点(1 047 K)比钠的沸点(1 156 K)低, 若控制反应温度在两沸点之间, 则此时钾为气态, 而 NaCl、KCl 和 Na 保持在液态, ΔS 变大, 有利于 $T\Delta S$ 项变大, 最终导致 $\Delta G < 0$, 有利于反应正向进行。此外, 当钾形成蒸气, 设法让其不断地离开体系, 降低其在反应体系中的分压, 有利于反应正向进行。这样, 利用金属置换法, 钠可以置换出钾。

2. 一道学生易错题

由铁矿石生产铁有两种可能的途径:



试通过热力学计算说明上述哪个反应可以在较低温度下进行。

某学生通过热力学计算得到:

途径(1):

$$\Delta H_1 = 231.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_1 = 276.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta H_1 - T\Delta S_1 = 149.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

途径(2)：

$$\Delta H_2 = 96.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_2 = 138.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta H_2 - T\Delta S_2 = 55.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

他认为途径(2)的 $\Delta H - T\Delta S$ 小于途径(1)的 $\Delta H - T\Delta S$, 所以说明途径(2)可以在较低温度下进行。对该学生的解答进行评述, 如果不对, 请给出正确的答案。

该学生解答的理由不妥。 $\Delta H - T\Delta S$ 只能说明 298 K 时反应的自发趋势。不能说明反应能在什么温度下可以自发进行。当反应由不自发变为自发时, $\Delta H - T\Delta S$ 由大于 0 变为小于 0, 在 $\Delta H - T\Delta S = 0$ 时可求出转向温度, 必须通过计算结果, 才能给出正确的答案:

$$T_1 = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} = \frac{231.93 \times 10^3}{276.32} \text{ K} = 839 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{\Delta H_2}{\Delta S_2} = \frac{96.71 \times 10^3}{138.79} \text{ K} = 697 \text{ K}$$

$T_1 > T_2$, 可见途径(2)的反应可以在较低温度下进行。碰巧的是该学生的解答与计算结果正好一致。

此外, 需要提醒学生注意使用 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 计算时, 容易出现 ΔH 的单位 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 ΔS 的单位 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 不统一就相除的错误。

3. 化学动力学的几个要点

对任一反应 $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$,

$$\text{反应速率 } v = \frac{1}{a} \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{dc_B}{dt} \right) = \frac{1}{d} \cdot \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{e} \cdot \frac{dc_E}{dt}.$$

同一反应以不同组分的浓度变化表示反应速率时, 其反应速率比等于各自计量系数之比。反应速率可由实验测定。画出 $c \sim t$ (浓度~时间) 曲线, 曲线上任一点切线斜率的绝对值即为该时刻的真实速率。

影响反应速率的因素包括浓度、温度、催化剂等。

(1) 浓度的影响

定性讨论: 增加反应物浓度, 单位体积内活化分子数增多, 反应速率加快。

定量讨论:

① 对复杂反应(非基元反应), 要根据实验数据写出速率方程。例如:



根据反应物起始浓度和初速率数据得

$$v = kc(\text{H}_2)c^2(\text{NO})$$

反应级数: 速率方程中反应物浓度的指数。

以上反应对 H_2 是一级反应, 对 NO 是二级反应, 反应总级数是三。

反应级数的确定:

根据 $v = kc_A^m c_B^n$, 整理得:

$$\lg v = m \lg c_A + n \lg c_B + \lg k$$

保持 c_B 不变, 以 $\lg v$ 对 $\lg c_A$ 作图, 直线斜率为 m ;

保持 c_A 不变, 以 $\lg v$ 对 $\lg c_B$ 作图, 直线斜率为 n 。

k : 速率常数。表示各反应物浓度都是单位浓度时的反应速率。 k 大小与浓度无关, 温度越高, k 值越大。 k 有量纲, 其单位取决于反应总级数, 如表 2-2 所示。因此, 可以根据 k 的单位推断反应的总级数。

表 2-2 反应总级数与 k 的单位

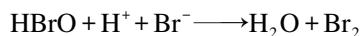
反应总级数	速率方程	k 的单位
1	$v = k \cdot c_A$	s^{-1}
$\frac{3}{2}$	$v = k \cdot c_A^{\frac{3}{2}}$	$(L \cdot mol^{-1})^{\frac{1}{2}} \cdot s^{-1}$
2	$v = k \cdot c_A^2$	$(L \cdot mol^{-1}) \cdot s^{-1}$
3	$v = k \cdot c_A^2 \cdot c_B$	$(L \cdot mol^{-1})^2 \cdot s^{-1}$
n	$v = k \cdot c_A^n$	$(L \cdot mol^{-1})^{n-1} \cdot s^{-1}$

对任一反应 $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$,

$$\frac{1}{a}k_1 = \frac{1}{b}k_2 = \frac{1}{d}k_3 = \frac{1}{e}k_4$$

② 对基元反应(一步完成), 可由质量作用定律写出速率方程。

质量作用定律: 在恒温下, 基元反应(包括复杂反应任一基元步骤)的化学反应速率与各反应物浓度乘积成正比, 其中各反应物浓度的指数就是各相应物质的计量系数。例如:



已知该反应是基元反应, $v = kc(HBrO)c(H^+)c(Br^-)$ 。

反应分子数: 基元反应或基元步骤发生反应需要的微粒(原子、分子、离子、自由基等)数目。

上述基元反应为三分子反应。

(2) 温度的影响

定性讨论: 大多数化学反应随着温度升高, 活化分子百分数增大, 反应速率加快。

定量计算: 1889 年, 阿伦尼乌斯提出:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad ①$$

或 $\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad ②$

或 $\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad ③$

式中: R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; A 为频率因子(指前因子); T 为热力学温度; E_a 为反应活化能(指活化分子平均能量与反应物分子平均能量之差), 单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于给定的反应, A 和 E_a 一般不随温度变化而变化。

指数项 $\frac{E_a}{RT}$ 无量纲, A 的单位与 k 相同。

根据②式,以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,其斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$,截距为 $\lg A$,可求得 E_a 和 A 。

若 E_a 为正反应活化能; E'_a 为逆反应活化能,有:

$$E_a - E'_a = \Delta_r H_m$$

$E_a > E'_a, \Delta_r H_m > 0$, 正反应吸热;

$E_a < E'_a, \Delta_r H_m < 0$, 正反应放热。

(3) 催化剂的影响

机理: 催化剂参与化学反应,改变反应途径,降低反应活化能,使活化分子的百分数增加,反应速率加快。

特征:

- ① 通过改变反应机理改变反应速率。
- ② 对于可逆反应,同等程度改变正、逆反应速率,只缩短达到平衡的时间,不改变平衡状态。
- ③ 只改变反应途径,不改变反应方向。热力学上非自发的反应,催化剂不能使其变成自发的。
- ④ 催化剂有特殊选择性。

4. 两个教学趣味小实验

配合第2章第1节第2目“焓变与熵变对反应方向的共同影响”的教学,两个相关的趣味小实验可供参考(教学视频资料参阅本章“参考文献”[3])。

晶体化学暖袋

实验目的: 体验过饱和溶液中晶体析出时的放热效应。

实验原理: 晶体析出时,溶质在溶液中形成结晶中心(晶核),原来无秩序运动的溶质质点按照这种晶体的晶格次序排列起来。不同的物质实现这种有规则排列的难易程度不一样,有些晶体要经过相当长的时间才能自行产生结晶中心,因此这些物质的过饱和溶液比较稳定。当过饱和溶液处于不平衡的状态(亚稳状态)时,在过饱和溶液中,投入一小粒溶质晶体(或晶形相同的其他物质),可使过量的溶质在短时间内结晶出来,成为饱和溶液。过饱和溶液中析出晶体的过程一般是放热过程。这时虽然熵减少了,熵变(ΔS)为负值,但形成晶体时的晶格能对焓变的影响大,焓变(ΔH)为负值,且 $\Delta H - T\Delta S < 0$,因此析出晶体的过程能自发进行。用力振荡、充分搅动过饱和溶液或摩擦容器的器壁也可以达到相同目的。市场上销售的俗称“暖手宝”的暖袋里装的液体是乙酸钠过饱和溶液。

仪器和药品: 铁架台、铁圈、陶土网、酒精灯、玻璃棒、量筒(100 mL)、烧杯(200 mL)、漏斗、乙酸钠固体、去离子水等。

实验内容:

- (1) 称取 175 g 乙酸钠,放入烧杯中,再注入 50 mL 去离子水,用玻璃棒搅匀。
- (2) 加热至近沸点,尽量使烧杯中乙酸钠全部溶解;如有固体残留物,趁热过滤。
- (3) 静置该溶液并缓慢冷却至室温,用玻璃棒摩擦烧杯内壁,或投入几小粒乙酸钠颗粒。立即有大

量晶体析出，烧杯内物质的温度随之升高。

(4) 如反复加热、溶解、冷却，析出晶体的放热现象可反复出现。

注意事项：

(1) 热水中固体一定要全部溶解，否则在冷却过程中会不断有晶体析出。

(2) 固体溶解后，要等溶液完全冷却后再引发结晶。

(3) 热溶液不能放在冷水浴中冷却，不然也会有晶体提前析出，一定要进行自然冷却。

(4) 在较高温度下配成的上述饱和溶液，冷却时已变为过饱和溶液。硫酸钠、乙酸钠、硫代硫酸钠等均会产生这一状况。

熵变引发的冷胀热缩——橡皮筋的胀缩

实验目的：了解一个关于熵变(ΔS)的简易小实验

实验原理：橡皮筋收缩的过程在吸热条件下能自发进行，这时焓变(ΔH)虽然为正值，但熵增加了，使 $T\Delta S > \Delta H$ 。橡胶是一种由大量异戊二烯单元组成的长链高分子化合物。当橡胶被拉长、拉紧时，杂乱而纠缠在一起的大分子链就趋向平行，使排列变得比较有秩序，于是熵随之减少；反之，将橡胶放松，则混乱程度就增大，也就是说，这时熵就增加了。

由异戊二烯单元组成的长链高分子结构如图 2-3 所示。

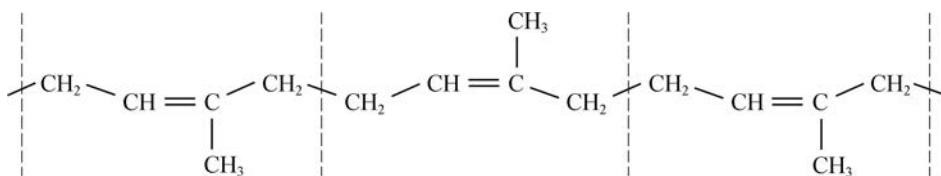


图 2-3 异戊二烯单元组成的长链高分子结构

仪器和药品：电吹风、橡皮筋、砝码、挂钩等。

实验内容：

(1) 把 3~5 根橡皮筋双股串成一串，将其一端挂在固定在墙上的挂钩上，在另一端系上一个砝码，放手后使重物把橡皮筋拉长到原来长度的 3~4 倍。待重物稳定后，用笔在墙上作重物高度的标记。

(2) 打开电吹风，将电吹风上下移动，用热风使被拉紧的橡皮筋均匀受热升温(图 2-4)。片刻后橡皮筋由于受热升温而变短了些，即遇热的橡皮筋会收缩变短而把砝码位置提高。再冷却至室温，橡皮筋又恢复到原来长度。

(3) 还有一个更容易做的实验：取一段橡皮筋或一个橡皮圈，将其拉长后，使之与嘴唇接触，然后慢慢让其自动收缩，这时，嘴唇上感到有些凉意。这也说明橡皮筋收缩时会吸热。

注意事项：

如果没有电吹风，可选用水蒸气加热等其他方法。但不宜用火直接加热。

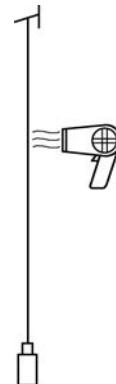


图 2-4
电吹风使橡皮筋
受热升温

5. CO 中毒的化学成因

第 2 章第 2 节通过“拓展视野”介绍了生活常识——一氧化碳中毒的急救。我们需要从化学的角度

来理解一氧化碳中毒的成因。 O_2 和CO都能在血红蛋白的第六配位上与Fe(Ⅱ)结合。由于它们的电子结构不同,在一个孤立的血红素中,Fe(Ⅱ)与氧分子之间形成角度为 121° 的弯形角。而CO是强场配体,CO与Fe(Ⅱ)之间形成直线构型。这样,CO与Fe(Ⅱ)的结合能力要比O₂大25 000倍[图2-5(a)]。但从血红蛋白结构上看,Fe(Ⅱ)第六配位附近有E7组氨酸(远位)的影响,使CO偏离直线构型,也呈结合力弱得多的弯曲形[图2-5(b)]。因而CO与Fe(Ⅱ)的结合力只比O₂大200多倍,CO的结合优势降到了原来的1%以下,不难想象这一点对于人类有多么重要。如果血红蛋白结构上没有E7组氨酸的话,那么CO与血红素的结合能力将变得极强,人类将只能生活在极其纯净的空气中了。否则,只要空气中的CO体积含量达到0.1%左右,就可使血液中半数血红蛋白与一氧化碳结合,从而造成人体缺氧,甚至死亡。

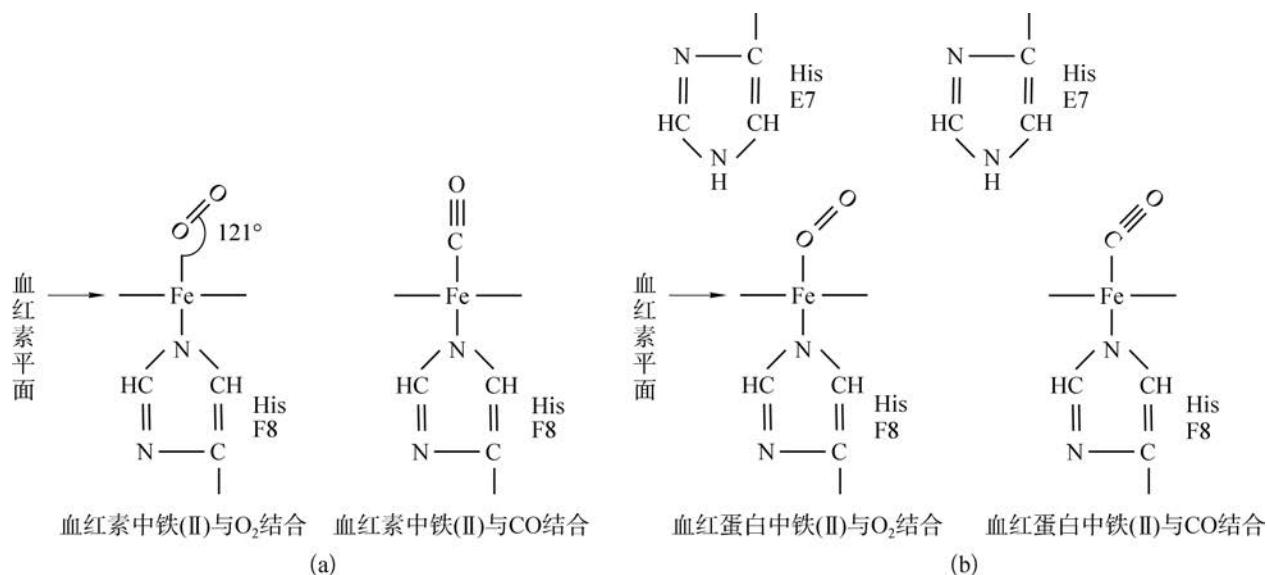
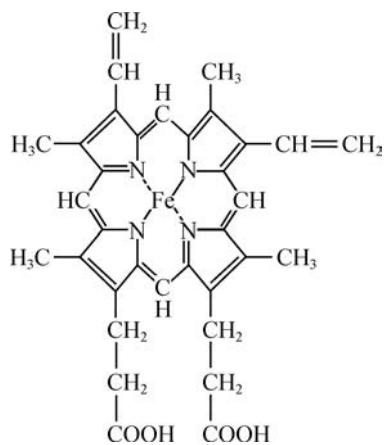


图2-5 血红蛋白中Fe(Ⅱ)与O₂和CO结合的示意图



从血红蛋白的氧合作用机理来看,血红蛋白(Hb)是以血红素b(图2-6)为辅基的结合蛋白质,存在于血液(红细胞)中,是输送O₂的工具。血红蛋白除载氧功能外还可运送CO₂。

血红素中Fe(Ⅱ)与O₂相连是在卟啉环平面的另一侧。具体地说,在血红素的两侧各有一个组氨酸残基(F8和E7),其中F8的位置距血红素很近,称为近位组氨酸。血红素中的Fe(Ⅱ)与F8组氨酸咪唑基的N原子之间形成配位键;E7组氨酸距血红素很远,称为远位组氨酸,与血红素没有直接联系,但起着“血红素袋”门户作用。

氧分子是顺磁性物质,有两个未配对的单电子。O₂的分子轨道可表

图2-6 血红素b(亚铁原卟啉) 示为:

$$O_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1]$$

通过测定磁化率可知:脱氧Hb中血红素辅基也是顺磁性的,有效磁矩为 $5.44\mu_B$ ($\mu_B = \sqrt{n(n+2)} B.M.$, n为单电子数),说明脱氧Hb中Fe(Ⅱ)(3d⁴4s²)为高自旋态,有4个单电子。高自旋的Fe(Ⅱ)半径为78 pm,在Hb血红素辅基中Fe-N键距为218 pm,比卟啉环平面中心到吡咯N原子的距离204 pm大。

因此处于距卟啉环平面以外平均距离 75 pm 处,此时 Fe(Ⅱ) 为五配位(图 2-7)。当 Hb 中 Fe(Ⅱ) 在第六配位位置上结合 O₂后,由于配位场增强,使 Fe(Ⅱ) 由高自旋态变为低自旋态。HbO₂分子中无单电子存在,为逆磁性,有效磁矩为 0,体系能量下降。Fe(Ⅱ) 半径减小为 61 pm,Fe-N 键距降低到 201 pm,稍小于卟啉环空穴半径,使 Fe(Ⅱ) 的位置下降到卟啉环平面内,从而使整个体系更趋稳定(图 2-8)。

从脱氧 Hb 到氧合 Hb,血红素辅基中 Fe(Ⅱ) 的氧化态没有改变,这是血红蛋白可逆氧化过程的重要结构特征。

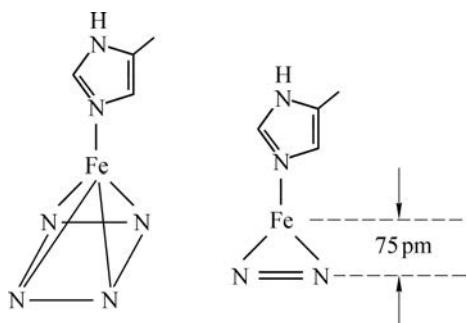


图 2-7

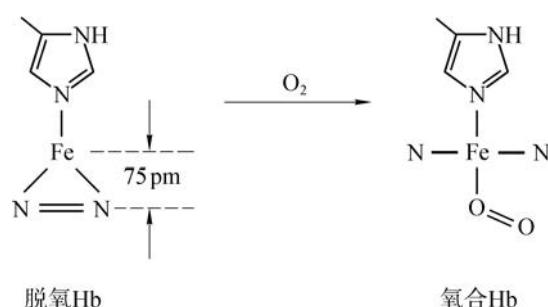


图 2-8

6. 色度传感器

第 2 章第 2 节“实验探究”介绍的数字化实验“压强对化学平衡的影响”中使用了检测溶液透光度(T)的色度传感器。色度传感器的基本工作原理(图 2-9):光源发出的光透过滤光片变为单色光(光强度为 I_0),入射单色光通过装有溶液样品的比色皿,一部分入射光被溶液吸收,透射光(光强度为 I)被光电二极管检测,从而计算出该溶液的透光度 $T = I/I_0$ 。常用的吸光度为透光度倒数的对数,用 A 表示,即 $A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I)$ 。

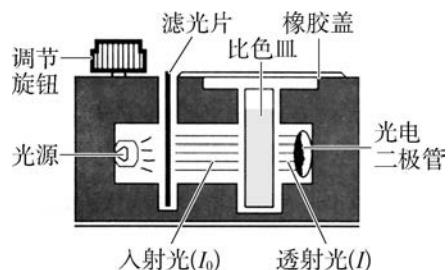


图 2-9 色度传感器的工作原理示意图

教学视频提供者:华东师范大学附属东昌中学 唐增富

教学资源链接

1. 化学平衡

(1) 化学平衡特点

- ① 等温和封闭系统是可逆反应平衡建立的前提。
- ② $v(\text{正}) = v(\text{逆})$ 是平衡建立的条件。
- ③ 各物质浓度不再随时间的改变而改变是平衡建立的标志。
- ④ 平衡态是封闭系统可逆反应的最大限度。
- ⑤ 化学平衡是动态平衡。

(2) 实验平衡常数(经验平衡常数) K

对任一可逆反应:



T 一定,达平衡时,有

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

式中 K_c 称为(浓度)平衡常数。

对任一气相可逆反应:



T 一定,达平衡时,有

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

式中 K_p 称为压强平衡常数。

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (d + e) - (a + b)$$

平衡常数与物质初始浓度无关,与压强变化无关,与反应开始进行的方向无关。

由实验数据得到的实验平衡常数 K_c 、 K_p 是有量纲的物理量。 K_c 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{\Delta n}$, K_p 的单位为 $(\text{kPa})^{\Delta n}$ 、 $(\text{Pa})^{\Delta n}$ 或 $(\text{atm})^{\Delta n}$ 。

$$K_p (\text{Pa})^{\Delta n} = K_p (\text{atm})^{\Delta n} \times (1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{atm}^{-1})^{\Delta n}$$

(3) 热力学平衡常数(标准平衡常数) K°

可逆反应达到平衡时,若以相对浓度或相对分压表示平衡常数关系式,则得到热力学平衡常数。

相对浓度 $= \frac{[X]}{c^\circ}$, $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有:

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{[D]}{c^\circ}\right)^d \left(\frac{[E]}{c^\circ}\right)^e}{\left(\frac{[A]}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^\circ}\right)^b}$$

对于气相反应,相对分压 $= \frac{p_i}{p^\circ}$, $p^\circ = 100 \text{ kPa} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$, 有:

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^d \left(\frac{p_E}{p^\circ}\right)^e}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^b}$$

K_c 与 K° 相比,它们的数值相等,但 K_c 有单位, K° 无单位。

K_p 与 K° 比较, p_i 以 atm 为单位时, K_p 与 K° 数值相等,但 K_p 有单位, K° 无单位。 p_i 以 kPa 或 Pa 为单位时,若 $\Delta n \neq 0$,数值也不相等。

书写化学平衡关系式时,只包括气态物质平衡分压和溶液中各溶质的平衡浓度。固体、纯液体、溶剂本身作为反应物或产物,其浓度基本不变,不写在平衡关系式中。

同一反应以不同化学反应方程式表示时, K 不同。

(4) 多重平衡规则

如果反应 3 = 反应 1 + 反应 2，则 $K_3 = K_1 K_2$ 。

如果反应 3 = 反应 1 - 反应 2，则 $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$ 。

平衡常数与浓度商(分压商)的关系为：

$K^\circ > Q$, 正向反应自发进行;

$K^\circ = Q$, 反应达平衡态;

$K^\circ < Q$, 逆向反应自发进行。

2. ΔG 作为化学反应自发进行方向的判据

(1) 吉布斯自由能(G)

热力学第二定律(其中一种表述)：等温、等压下，凡是系统自由能减少的过程都能自发进行。自由能 $G \equiv H - TS$ 是系统的一个重要的热力学性质，也是状态函数。可以用自由能的变化值(ΔG)作为等温、等压条件下化学反应自发性的判据，即当 $\Delta G < 0$ 时，反应自发进行； $\Delta G > 0$ 时反应非自发进行； $\Delta G = 0$ 时，反应处于平衡状态。

(2) 吉布斯—亥姆霍兹公式

因为 $G \equiv H - TS$ ，所以等温时， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，这就是吉布斯—亥姆霍兹公式。根据这个公式，可以将焓变、温度和熵变三个因素综合起来作为化学反应进行方向的判据，如表 2-3 所示。

表 2-3 利用 ΔG 判据化学反应进行的方向

类型	ΔH	ΔS	ΔG		评述
1	-	+	-		任何温度下均自发
2	+	-	+		任何温度下非自发
3	-	-	低温	-	低温下自发
			高温	+	高温下非自发
4	+	+	高温	-	高温下自发
			低温	+	低温下非自发

ΔG 作为化学反应自发进行方向的判据的前提条件是：封闭系统、等温、等压、系统只做体积功。

3. 温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与浓度或压强对化学平衡的影响有本质的区别。改变浓度或压强能使平衡点改变。而温度的变化，却可导致平衡常数的值改变。对一个给定的平衡体系，有：

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ$$

忽略温度对 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$ 的影响, 将二式合并后可得:

$$\ln K^\circ = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (1)$$

设某一可逆反应在温度 T_1 时, 平衡常数为 K_1° ; 温度 T_2 时, 平衡常数为 K_2° , 则

$$\ln K_1^\circ = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (2)$$

$$\ln K_2^\circ = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} \quad (3)$$

将式(3)减式(2), 得

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} &= -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \text{或 } \ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} &= \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)表明了温度对平衡常数的影响。如果是放热反应, $\Delta_r H_m^\circ$ 为负值, 温度升高 ($T_2 > T_1$), 则 $K_2^\circ < K_1^\circ$, 即平衡常数随温度的升高而减小; 如果是吸热反应, $\Delta_r H_m^\circ$ 为正值, 温度升高 ($T_2 > T_1$), 则 $K_2^\circ > K_1^\circ$, 即平衡常数随温度升高而增大。

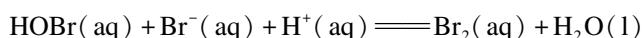
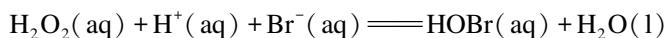
由此可见, 升高温度, 平衡向吸热方向移动; 降低温度, 平衡向放热的方向移动。温度对化学平衡的影响与浓度或压强对化学平衡的影响不同, 前者通过改变常数 K 使平衡发生移动, 而后者是通过改变反应的浓度商 Q 来使化学平衡发生移动。

4. 温度对反应速率的影响

大多数化学反应速率(k)总是随着温度升高而加快。一般温度每升高 10°C , 反应速率翻倍。然而情况并非都是如此, 大致可以分为五类。第一类: 反应速率随着反应温度升高平稳增大。第二类: 燃烧和爆炸反应, 一开始反应速率随反应温度上升平稳增大, 到燃点附近反应速率急剧增大。第三类: 催化反应, 这类反应一开始反应速率随反应温度上升而增大, 到一定温度后催化剂失去催化活性, 反应速率随之下降。第四类: 烃类氧化反应, 低温时反应速率随反应温度上升而增大, 到一定温度后反应速率随温度上升而下降, 当达到一定高温时反应速率重新随温度上升而增加。第五类是 NO 和 O_2 化合为 NO_2 的反应, 其反应速率随温度上升而缓慢地减小, 这种情况比较少见。所以, 温度对反应速率的影响十分复杂, 这是因为对于复杂反应, 温度对不同的基元反应有不同的影响。

5. 反应机理

一个反应的化学方程式只描述反应物和最终产物之间的计量关系, 仅仅从化学方程式是看不出反应物怎样变为最终产物的。实际的过程很复杂, 许多反应要经过好几步才能形成最终产物, 如过氧化氢在水溶液中把溴化氢氧化为溴单质的反应, 要经过以下两个步骤:



一个复杂反应所经历的每一个简单步骤通常称为基元反应。基元反应是一些最简单的反应，它们都是通过分子、原子或者离子间的直接碰撞一步形成产物，因而不可能有比基元反应更简单的反应了。基元反应中互相碰撞的粒子数称为基元反应的分子性，基元反应常根据反应的分子性进行分类，常见的基元反应有单分子反应、双分子反应和三分子反应。

总反应的级数要通过实验测定，而基元反应的反应级数与反应分子计量系数相等。

一个分子通过内部原子的重排转变为另一种分子或者一个分子分裂为几个更小的分子的反应为单分子反应。

两个分子碰撞直接转变为各种产物的基元反应为双分子反应。

三个分子碰撞直接转变为各种产物的基元反应为三分子反应。

一个反应的全部基元反应按一定顺序排列的总和，就称为该反应的反应机理。

6. 反应速率理论

阿伦尼乌斯公式是一个经验公式：

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中 k 是温度为 T 时反应的速率常数， R 是摩尔气体常数， A 是指前因子， E_a 是反应活化能。其中指前因子和活化能的定义一开始是不清楚的。为了揭示阿伦尼乌斯公式的本质，人们对基元反应的反应速率做了大量的理论研究。至今，这方面的研究仍远落后于实际需要。目前，有两个比较主要的理论，碰撞理论和过渡态理论。前者是在气体分子运动论的基础上形成的，后者是在统计力学和量子力学的基础上建立起来的。

碰撞理论是由英国科学家路易斯在 1918 年提出的。在研究双分子碰撞问题时，可以把 A、B 两个分子的相对运动看成质量为 μ 的质量中心的运动， μ 称为两个分子的折合质量，它和 A、B 两个分子的质量

之间的关系为 $\mu = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}$ 。因此一个 A 分子和全部 B 分子的碰撞频率为：

$$\nu_{AB} = 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \sqrt{\frac{\pi k T N_B}{\mu V}} = 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \sqrt{\frac{\pi (m_A + m_B) k T N_B}{m_A m_B V}} = 2\sqrt{2} d_{AB}^2 \sqrt{\frac{\pi (M_A + M_B) R T N_B}{M_A M_B V}}$$

式中， d_{AB} 是 A 分子和 B 分子的碰撞直径，即两个分子的碰撞半径之和， $d_{AB} = r_A + r_B$ ； $\frac{N_B}{V}$ 为单位体积内 B 分子的个数； M 为摩尔质量。

如果两个分子一碰撞就发生反应，双分子反应的速率和碰撞频率相等，这显然与事实不符。

然而，按照分子运动论，在不同温度下分子的能量有分布规律。根据阿伦尼乌斯只有具有活化能 E_a 的分子才能发生反应的观念，可以按照玻尔兹曼能量分布律，导出在一定温度下全部分子中平动能超过活化能 E_a 的分子数为：

$$\frac{dN_{E>E_a}}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

所以，碰撞理论认为：只有平动能超过活化能 E_a 的分子互相碰撞，才是可能导致反应的有效碰撞。而分子间有效碰撞频率应当是碰撞频率和能量超出活化能的分子数的乘积，反应速率则应当和分子间的

有效碰撞频率相等。

由此可见,在碰撞理论中阿伦尼乌斯指前因子和分子间的碰撞频率有关,称为频率因子;而活化能是分子能发生反应所必须具有的最小平动能。温度在两方面影响着反应速率,温度升高既使活性分子数增加,又增加了分子间的碰撞频率,两方面的影响都有利于增加反应的速率。

事实上,分子间碰撞是否能反应,还要考虑碰撞方位的影响,这种影响称为方位效应。后来,人们对碰撞理论作了进一步修正,认为阿伦尼乌斯的指前因子中还应当包含一项方位因子 P 。

过渡态理论认为,不互相碰撞,分子间当然不会反应。但是在碰撞理论中,分子是没有结构的刚性球,什么分子都一样,就难以说明不同分子在性质上的差异。化学反应总是伴随着旧键的断裂和新键的形成,而键的断裂和形成与分子结构有关,碰撞理论缺乏这方面的内容。直到 20 世纪 30 年代,美国化学家艾林提出并发展了过渡态理论。

过渡态理论也叫活化络合物理论或绝对反应速率理论。这种理论的基本思路是:分子间反应总要在两种分子间形成一种活化络合物作为反应的过渡态,然后再由活化络合物分解为产物。过渡态理论认为,双分子反应的速率决定于活化络合物的分解速率,而活化络合物的分解速率既和它的浓度有关又和分解时要断裂的那个键的振动频率有关。振动频率越高,单位时间内分解活化络合物也越多。总之,过渡态理论中反应的活化能与活化焓接近;在指前因子中除与振动频率有关的频率因子外,还出现了一个跟活化熵有关的项,这一项和分子间碰撞的方位密切相关。活化熵为正值时,活化络合物的无序度比原来的分子大,它们难以在碰撞时形成。

7. 飞秒化学与超快化学反应动力学

宏观化学反应速率可能很快,也可能很慢,这取决于整个体系中发生反应的分子数目的多少。但在微观层次上,化学反应中化学键的断裂与形成过程总是很快的,其时间尺度大约在皮秒(ps, 10^{-12} s, 即百万分之一秒)量级。要观察和研究这样短的分子反应过程中发生化学反应的分子内部状态和结构的变化,以及与该分子相互作用的环境分子的变化,需要使用比化学键断裂和形成、分子内部振动或转动更快的探测工具。这正是飞秒化学和超快化学反应动力学研究的基本内容。

在飞秒化学中,化学家采用飞秒(fs, 10^{-15} s, 即千分之一皮秒)数量级的超快(或超短)光脉冲来触发和跟踪微观化学反应过程中分子断键、成键及分子之内和分子之间的相互作用过程。这些光脉冲就像超高速照相机中的快门一样,能够将皮秒尺度上的超快化学反应和变化过程的图像以若干飞秒的时间间隔一幅一幅地拍下来进行研究。人类在对化学反应过程不同时间尺度上的观测,经历了漫长的过程,但在过去一百多年中取得了惊人的进步。飞秒化学与超快化学反应动力学的发展直接得益于超快激光技术和灵敏光电检测技术的发明和进步,已经成为现代化学研究的主要前沿研究领域。美国科学家泽维尔(Ahmed H. Zewail)因飞秒化学的研究于 1999 年获得了诺贝尔化学奖。

8. 合成氨机理研究中,铁表面氮原子的获取

第 2 章第 4 节“拓展视野”介绍了表面化学的研究方法。2007 年度诺贝尔化学奖获得者德国科学家格哈德·埃特尔(Gerhard Ertl)设计了一个模型实验:把表面吸附了氮原子的清洁的铁单晶放在真空装置中,然后一边向体系中不断通入氢气,一边用光谱测量铁表面氮原子的浓度。如果氮原子的浓度不随氢气的通入而变化,则参与反应的就应该是氮分子;反之就是氮原子。实验发现,通入的氢气越多,铁表面氮原子的浓度越低,从而证实了参与反应的是氮原子。

在氮气、氢气合成氨的机理研究过程中,为了获得比较准确、可靠的信号,需要在超高真空(压强低于 2×10^{-10} Torr, 1 Torr = 133.322 Pa)下进行,同时检测系统配备低能电子衍射谱、俄歇电子能谱检测器。比如Fe(100)表面吸附氮原子的获得:从铁的单晶棒上切取一片样品,通过专门样品室送入超高真空系统(图2-10、图2-11),铁单晶表面通过反复的惰性气体溅射、刻蚀,清除微量的C、S、O等杂质。通过俄歇电子谱检测样品表面的清洁程度。当铁单晶表面的清洁程度达到要求后,控制压力引入适量的氨气,加热至670 K,氨气热分解生成的氮原子会吸附在Fe(100)表面(控制较低的覆盖度),并与表面的铁原子结合,以 Fe_4N 的形式存在,而较高温度下,分解氨气得到的H原子会从铁表面脱附。

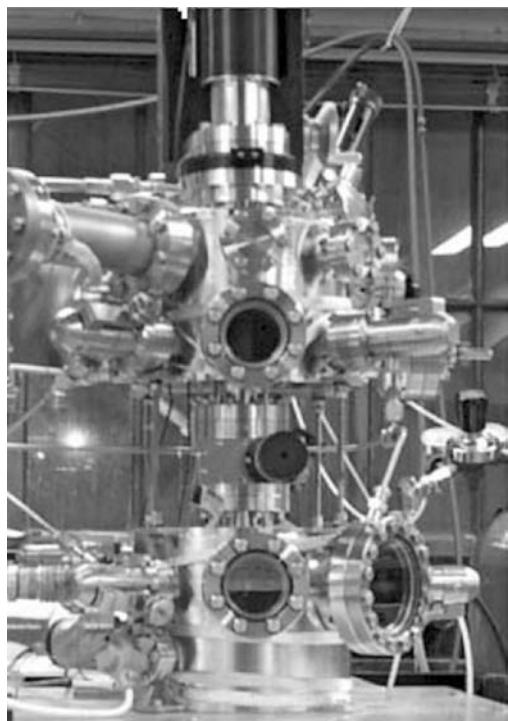


图2-10 超高真空检测系统

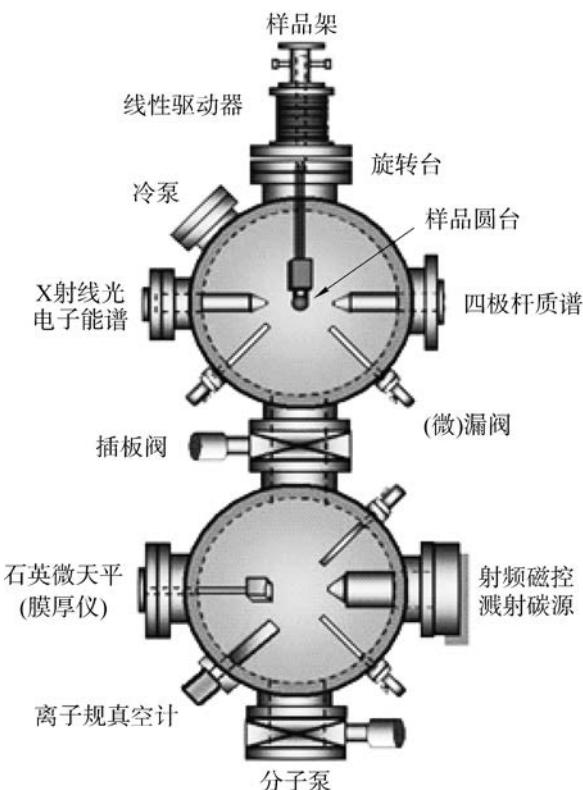


图2-11 超高真空系统示意图

参考文献

- [1] 金若水,王韵华,芮承国. 现代化学原理[M]. 北京:高等教育出版社,2003.
- [2] 王世华. 无机化学教程[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [3] 竺际舜. 化学探究性小实验[M]. 北京:科学出版社,2018.
- [4] 竺际舜. 无机化学 [M]. 北京:科学出版社,2008.
- [5] 竺际舜. 无机化学习题精解:第3版[M]. 北京:科学出版社,2019.

本章习题分析与答案

2.1 化学反应的方向

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	化学反应的方向	A
2	利用图像、物质的转化判断焓变和熵变	C
3	熵变的判断	A
4	化学反应自发进行方向的影响因素	C
5	化学反应的方向与焓变、熵变的关系	(1) 错误。化学反应自发进行的方向可以用 $\Delta H - T\Delta S$ 来判断, $\Delta H - T\Delta S < 0$ 反应能自发进行。放热反应的 $\Delta H < 0$, 若某放热反应的 $\Delta S < 0$, 在温度较高时, $\Delta H - T\Delta S$ 可能大于 0, 则该反应不一定能自发进行。 (2) 正确。冰融化为水是一个吸热($\Delta H > 0$)和熵增($\Delta S > 0$)的过程, 所以室温下推动该过程自发进行的主要因素是熵增。 (3) 错误。放热和熵减的反应, 在较低温度下也可以自发进行。

2.2 化学反应的限度

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	平衡常数的表达	(1) $K = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$ (2) $K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$ (3) $K = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{Se}]$
2	利用浓度商和平衡常数的相对大小判断反应方向	$Q = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)} = \frac{1^2}{2 \times 2} = \frac{1}{4} < K$, 反应向正反应方向进行。
3	影响化学平衡移动的因素	该反应的正反应方向为气体分子数减小的反应, 根据勒夏特列原理, 增大压强, 平衡将向气体分子数减小的方向移动。因此, 增大压强, 该平衡向正反应方向移动。 根据勒夏特列原理, 增大反应物的浓度, 平衡将向反应物浓度减小的方向移动。因此, 增大 O_2 浓度, 该平衡向正反应方向移动。 根据勒夏特列原理, 减小生成物的浓度, 平衡将向生成物浓度增大的方向移动。因此, 减小 NO_2 浓度, 该平衡向正反应方向移动。 该反应的正反应方向为放热反应, 根据勒夏特列原理, 升高温度, 平衡将向吸热反应的方向移动。因此, 升高温度, 该平衡向逆反应方向移动。

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
4	影响化学平衡移动的因素	(1) 根据勒夏特列原理,降低温度,平衡将向放热反应的方向移动。根据题意,降低温度,平衡向正反应方向移动,因此正反应是放热反应。 (2) 根据勒夏特列原理,增大压强,平衡将向气体分子数减小的方向移动。根据题意,增大压强,平衡向正反应方向移动,因此 $a+b>c$ 。
5	化学平衡常数的计算	$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{0.006 \times 0.006}{(0.01 - 0.006)(0.01 - 0.006)} = 2.25$
6	化学平衡的计算	$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \frac{1.6^2}{0.5 \times 0.1} = 51.2$ $c(\text{H}_2) = 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Br}_2) = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 化学反应的速率

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	研究化学反应速率的意义	加快化学反应速率可以提高工厂生产效率,尽快生产出更多的产品;加快化学反应速率,可以加快废弃物、垃圾、污染物等分解,避免污染环境;钢铁生锈、塑料老化、食物腐败、机体衰老等,最大限度地降低其反应速率,以减少损失。
2	反应速率的计算	$\nu(\text{CO}) = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $\nu(\text{H}_2) = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
3	催化剂对化学反应速率的影响	催化剂能够改变反应的历程、降低反应的活化能、增加单位体积内活化分子的百分数,从而加快化学反应速率。
4	化学反应速率的测量、计算和影响因素	(1) ① 通过测定单位时间内 H_2O_2 浓度的变化来测量反应速率;② 通过测定单位时间内产生氧气的体积或生成单位体积的氧气所需要的时间来测量反应速率;③ 通过测定溶液体系的质量变化来测量反应速率。 ②③比较方便,其中③最方便。 (2) 0~20 min: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 20~40 min: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 40~60 min: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 60~80 min: $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。 (3) 化学反应速率逐渐降低。原因:随着反应的进行,反应物不断被消耗,反应物 H_2O_2 的浓度降低,化学反应速率降低。

2.4 工业合成氨

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	勒夏特列原理的应用	C
2	合成氨工业条件的选择	D
3	合成氨工业生产主要步骤	B

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
4	查阅资料,了解合成氨工业的进展	双活性催化剂催化氨的低温合成原理为:①N ₂ 在过渡金属(TM)表面解离吸附生成TM-N物种;②LiH与TM-N作用使N原子从过渡金属活性中心向LiH转移生成Li-N-H物种,再生TM活性位;③Li-N-H物种加氢放氨再生LiH活性位。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	自发反应与非自发反应	C
2	化学平衡状态的判断	B
3	绿色化学,化学键与化学反应中的能量变化,催化剂	D
4	平衡常数的表达,利用浓度商和平衡常数的相对大小判断反应方向	(1) $K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$ 。 (2) 减小,减小。 (3) 未处于。 $Q = \frac{0.025}{0.1} = 0.25 < K$, 反应正向进行,因此 $\nu(\text{正}) > \nu(\text{逆})$ 。
5	反应的焓变,化学反应方向的判断,金属性与非金属性判断的依据	(1) 放热反应。 (2) 因为反应 $\text{H}_2 + \text{Te} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}$, $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, 因此该反应的 $\Delta H - T\Delta S > 0$, 不能自发进行。 (3) 能。
6	合成氨工业条件的选择	(1) 200℃、100 MPa。 (2) 放热反应。 (3) 500℃时催化剂有较大的活性,加快反应速率;压强太低,反应速率慢,且平衡向逆反应方向移动,不利于氨的合成;压强大,需要的动力越大,对材料的强度和设备的制造水平要求越高,这将会大大增加生产成本,降低综合效益,因此受动力、材料、设备等条件的限制,采用 20~50 MPa。 (4) 通过降温使氨气液化。

第3章 水溶液中的离子反应与平衡

本章概述

本章地位和内容结构

一、本章地位

本章主要学习水的电离、溶液的酸碱性与 pH、弱电解质的电离平衡、酸碱中和滴定、盐类水解平衡、难溶电解质的沉淀溶解平衡及其相关应用。本章内容理论和实践相结合,电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡等体现了化学平衡理论的指导作用,pH的应用、盐类水解的应用、沉淀溶解平衡的应用等体现了理论知识在生产生活中的应用价值;酸碱中和滴定既体现了水溶液中离子反应的应用,也是培养思维能力和实验技能的有效载体。本章内容是上一章化学平衡理论知识的巩固和拓展,既是高中化学的重要内容,也是整个中学化学学习的难点之一。

通过本章学习,可以帮助学生了解电解质在水溶液中的存在形式及其行为,进一步认识水溶液中离子反应的本质和规律,并运用水溶液中的离子反应及其平衡原理,解决生产、生活中的实际问题,感悟电解质溶液中各种微粒之间相互依存、相互制约的辩证关系,发展学生的微粒观、平衡观和守恒观,提升“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养。

二、《课程标准》要求

本章内容与《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程”中的“主题3：水溶液中的离子反应与平衡”直接对应。本章的具体内容要求和学业要求见表3-1。

表3-1 第3章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
电解质在水溶液中的行为	从电离、离子反应、化学平衡的角度认识电解质水溶液的组成、性质和反应。	1. 能用化学用语正确表示水溶液中的离子反应与平衡,能通过实验证明水溶液中存在的离子平衡,能举例说明离子反应与平衡在生产、生活中的应用。 2. 能从电离、离子反应、化学平衡的角度分析溶液的性质,如酸碱性、导电性等。
电离平衡	认识弱电解质在水溶液中存在电离平衡,了解电离平衡常数的含义。认识水的电离,了解水的离子积常数,认识溶液的酸碱性及pH,掌握检测溶液pH的方法。	

内容要求		学业要求
水解平衡	认识盐类水解的原理和影响盐类水解的主要因素。	
沉淀溶解平衡	认识难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡,了解沉淀的生成、溶解与转化。	3. 能进行溶液 pH 的简单计算,能正确测定溶液 pH,能调控溶液的酸碱性。能选择实例说明溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的重要作用。 4. 能综合运用离子反应、化学平衡原理,分析和解决生产、生活中有关电解质溶液的实际问题。
离子反应与平衡的应用	了解水溶液中的离子反应与平衡在物质检测、化学反应规律研究、物质转化中的应用。了解溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的应用。	
学生必做实验	强酸与强碱的中和滴定。盐类水解的应用。	1. 能根据不同类型实验的特点,设计实验。能运用实验基本操作实施实验方案。 2. 能观察并如实记录实验现象和数据,进行分析和推理,得出合理结论。 3. 能与同学合作交流,对实验过程和结果进行反思。

本章主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下:

- 通过水的电离、弱电解质的电离平衡、盐类水解、沉淀的溶解与转化等内容的学习,在溶液组成、宏观现象等宏观角度与微粒行为、微粒种类、微粒数量等微观角度之间建立关联,进一步发展微粒观。
- 应用平衡思想来分析溶液中的水的电离、弱电解质的电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡等具体平衡问题,并在一般化学平衡的基础上,系统分析溶液体系中的多个平衡以及平衡间的相互影响,并在调控各种反应平衡的过程中,进一步发展变化观念和平衡思想。
- 系统分析实际溶液的物质组成与可能的变化,基于现象、信息、数据和概念原理等开展证据推理。建立认识水溶液中离子反应与平衡的基本思路以及从微观、动态以及定量角度系统认识溶液组成、性质和变化的认知模型。

三、教材内容结构

本章包括以下三个部分。第一部分为水的电离、溶液的酸碱性与弱电解质的电离平衡,首先分析水这种特殊弱电解质的电离平衡及其移动,给出溶液酸碱性的成因和测定方法。然后拓展到水溶液中的弱电解质,介绍了弱电解质的电离平衡、电离平衡的移动以及电离常数等,揭示了其他弱电解质和水之间的相互影响。第二部分为酸碱中和滴定与盐类水解。酸碱中和滴定涉及中和滴定的原理、滴定终点的判断、滴定操作等内容,突出运用定量实验方法研究溶液中的酸碱反应。盐类水解涉及盐和水之间的相互作用,应用化学平衡理论的知识认识盐类水解的实质和规律,了解水解平衡的移动及应用。第三部分为难溶电解质的沉淀溶解平衡。了解难溶电解质的沉淀溶解平衡以及沉淀的生成、溶解与转化,涉及多相体系的平衡。本章内容结构如图 3-1 所示。

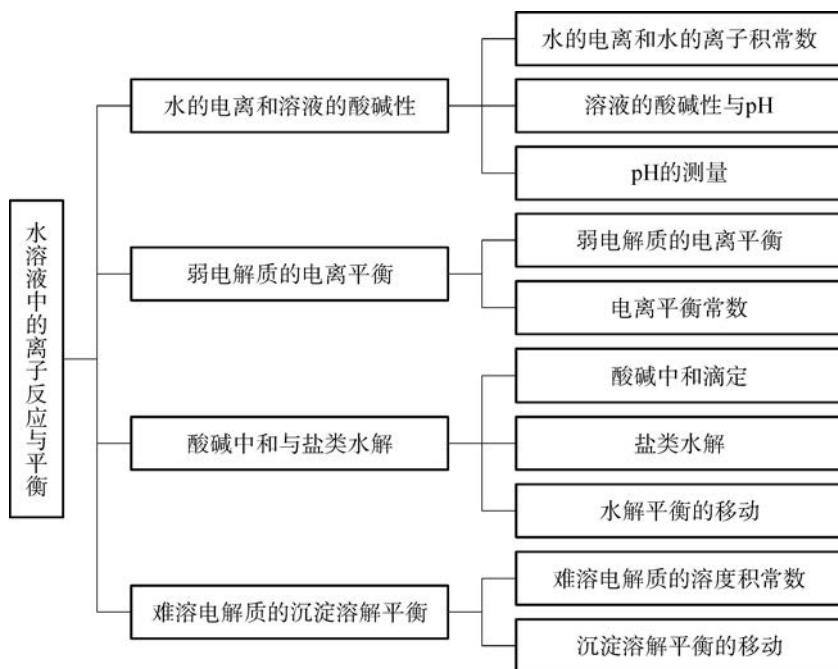


图 3-1 第 3 章 内容结构

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

1. 注重帮助学生形成认识水溶液中离子反应及平衡的思路

本章以最常见、最典型的水溶液体系引导学生运用所学知识分析物质在水溶液中的行为。将溶剂水、弱电解质的电离平衡、盐类水解平衡、沉淀溶解平衡等内容有机整合，精心构建本章知识体系。设计了从溶剂自身到单一溶质行为，到溶质与溶剂的相互作用，再到不同溶质之间的相互作用的内容。从简单到复杂、从单一物质到多种物质、从单相到多相体系，逐步引导学生系统认识水溶液体系。教学中要引导学生认识这一进阶，让学生体会溶液体系研究的一般思路和方法。

水的电离、弱电解质在溶液中的存在形态、溶液的酸碱性和 pH 等问题是各种溶液体系都需要关注的基本问题。教学中不仅要引导学生从宏观上关注溶质、溶剂、电解质的强弱、溶液的酸碱性与 pH 等，还要发展学生将宏观表现与微观上的微粒种类、微粒数量等建立关联，形成从宏观与微观角度系统认识溶液的基本思路和方法。如对盐溶液酸碱性的认识，不仅要让学生能总结归纳盐溶液的酸碱性与组成该盐的酸和碱强弱之间的关系，还要使学生从微观层面理解盐溶液呈现不同酸碱性的本质，形成思维模型。

酸碱中和滴定的教学不仅要使学生认识中和滴定的原理和所需仪器、掌握中和滴定实验操作、学会记录并处理数据以及学会用平均值的方法减小实验误差等，还要注重引导学生关注中和滴定其实就是水溶液中的离子反应及其应用，其原理就是利用反应中的定量关系来测定未知量，是用定量的方法研究化学反应。对于滴定曲线，教学中可以通过数字化实验现场展示，也可以直接利用教材中的图，教学重点应放在对曲线变化趋势的解释上，让学生从微观视角完整地分析反应过程中溶液微粒种类和数量的变化情况，结合溶液 pH 的变化，科学选择酸碱指示剂，通过酸碱指示剂的变色判断滴定终点，既体现了定量测定

实验中“精准”的思想,也很好地体现了水溶液中离子反应的实际应用。

2. 充分发挥化学平衡理论的指导作用

本章内容是在第2章“化学反应的方向、限度和速率”的基础上,探讨水溶液中离子间的相互作用。本章更多的是直接运用化学平衡理论知识来具体分析水的电离、弱电解质的电离平衡、盐类水解平衡、沉淀溶解平衡这几种典型溶液体系中的平衡问题,体现了化学平衡思想对溶液中具体平衡的指导作用。教学中要充分利用这一点,通过类比迁移、逻辑推理等方法降低理论学习的难度,加深学生理解。

一是要充分发挥化学平衡移动原理的指导作用。如教材中讨论水的电离后,直接提出“酸、碱溶液中水电离的程度是否发生变化?”的问题,其实就是运用化学平衡原理认识水的电离平衡移动问题。在第2节“弱电解质的电离平衡”中,教材给出弱电解质电离平衡概念以及电离方程式后,告诉学生电离平衡也是动态平衡,化学平衡移动原理也适用于电离平衡。并设置“想一想”(教材第64页下部),以醋酸的电离平衡为例,让学生思考分别加入适量水、氢氧化钠溶液、醋酸钠固体等,对醋酸电离平衡有何影响并说明理由,这就是把化学平衡移动原理迁移到弱电解质的电离平衡移动之中。在盐类水解中,教材不仅运用平衡移动原理从微观层面分析盐溶液呈现酸碱性原因,揭示了水的电离平衡与弱电解质的电离平衡之间的相互影响;而且还进一步讨论了盐类水解平衡的移动。沉淀的溶解和转化等也是化学平衡移动原理在沉淀溶解平衡中的应用。

二是充分发挥平衡常数在定量认识平衡方面的作用。本章讨论几大平衡时,都注重定量思维,如水的电离定义了水的离子积常数,把稀溶液中氢离子和氢氧根离子对立统一关系揭示出来,为溶液酸碱性和pH的学习奠定基础。在学习弱电解质电离平衡时,引入电离常数并介绍了电离度,让弱电解质的相对强弱有了定量的判断标准。沉淀溶解平衡首先引入溶度积常数来衡量难溶电解质在水中溶解趋势以及生成沉淀的难易程度,在此基础上类比化学平衡,通过难溶电解质离子积与溶度积的大小关系帮助学生判断沉淀的溶解与生成。水解平衡尽管没有引入平衡常数,但也揭示了盐类水解倾向、酸碱性强弱与对应酸或碱电离常数的关系。

3. 注重理论知识与实际应用的有机结合

本章涉及的化学理论比较多,教学中应避免从理论到理论,影响学生学习的兴趣。教学中应注重理论与实际的联系,激发学生化学学习的兴趣。教材编写中充分注意到这一点,在介绍理论时联系应用的内容比较丰富,呈现方式多样,在章图、章引言、节引言、正文、想一想、资料库、拓展视野、书写表达、链接职业、体验·分享等栏目中均有体现。如章图就是喀斯特地貌的形成,与沉淀溶解平衡关联;章引言中则呈现了生产生活中各种物质的pH;第1节通过“资料库”呈现了正常人体体液的pH范围,让学生体会到pH有关知识有非常重要的应用价值。第2节“弱电解质的电离平衡”通过“想一想”(教材第64页上部),从学生熟悉的盐酸和醋酸与镁反应的实验入手,引出强弱电解质的不同。第3节“酸碱中和与盐类水解”中,在描述酸碱中和滴定原理之后,叙述了酸碱中和滴定广泛应用于科学研究、医疗卫生和工农业生产。盐类水解中有关碳酸钠为何俗称纯碱、硫化钠为何俗称臭碱、热的纯碱为何去污效果好、铝盐为何能净水、油条的传统制作过程中为何常添加碳酸钠和明矾、泡沫灭火器的原理等都是盐类水解知识的实际应用。碳酸钙的溶解、喀斯特地貌的成因、含氟牙膏预防龋齿等都是沉淀溶解平衡理论的实际应用。学生必做实验之一的“盐类水解的应用”突出了重视真实任务情境、强调知识应用的特点。

教学中要充分利用好教材提供的素材,引导学生将所学原理应用于实际问题的解决,既能激发学生

学习的兴趣,又能体现化学理论知识的应用价值。在教学中若能创设更多更好的真实问题情境,引导学生运用所学知识解决问题,在问题解决过程中发展学生收集、加工、使用与传播信息的能力和探究能力,实现知识结构化,形成科学方法,发展学科思想或观念,则可以更好提升学生化学学科核心素养。如根据中和滴定在生产实际中的应用,可进行烧碱和纯碱等许多工业产品纯度的测定;也可进行钢铁及某些原料中碳、硫、磷等元素含量的测定,某些医药工业中原料、中间产物和成品的分析等。单元复习中倡导开展“碳酸氢铵与硫酸亚铁溶液反应制备碳酸亚铁”等问题解决式学习,或“揭秘索尔维制碱法和侯氏制碱法”等项目化学习,进一步培养学生发现问题、综合运用所学知识分析复杂溶液体系以及解决实际问题的能力,更好引导学生用动态平衡的观点来考察、分析化学反应,提升对知识的功能价值以及知识应用领域的认识。

二、课时建议

3.1 水的电离和溶液的酸碱性	2 课时
3.2 弱电解质的电离平衡	2 课时
3.3 酸碱中和与盐类水解	3 课时
3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡	2 课时
学生必做实验 强酸与强碱的中和滴定	1 课时
盐类水解的应用	1 课时

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

教学目标

1. 能从平衡的视角理解水的电离以及水的离子积常数，并认识到溶液中水的电离平衡客观存在。
2. 从对立统一、宏观与微观、定性与定量角度认识溶液的酸碱性与 pH 的关系，会计算溶液的 pH。
3. 掌握溶液 pH 的多种检测方法，了解调控溶液 pH 的意义。

教材解析

一、教材设计思路

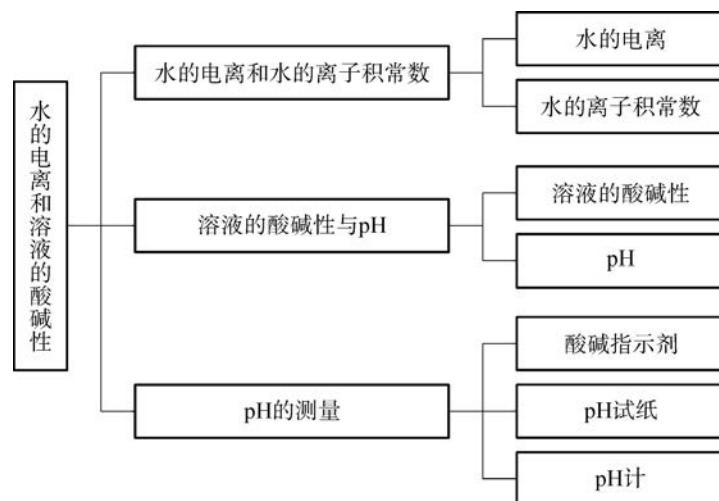
节引言首先明确研究溶液酸碱性的重要作用，其与水溶液中的离子反应和平衡直接关联，而溶液的酸碱性离不开水的电离，揭示本节将学的核心内容。

第一部分是水的电离和水的离子积常数。教材首先介绍了水的电离程度以及水的电离过程，指出水的电离达到平衡时，也存在电离常数，就是水的离子积常数。水的离子积既可以通过实验测定，也可通过理论计算求得。水的电离是吸热过程，温度影响水的电离和水的离子积，表格给出了不同温度下水的离子积常数。

在学习了纯水的电离之后，教材第二部分介绍溶液的酸碱性与 pH。首先通过“想一想”中前两个问题把水的电离客观存在以及水的离子积常数拓展到稀溶液，让学生认识到水溶液体系中总是存在溶剂水分子的电离产物，为学生提供了水溶液体系的研究起点，也为揭示溶液酸碱性本质奠定了坚实基础；通过第三个问题完善了学生对加酸或加碱影响水的电离平衡的认识。接下去，教材直接给出了溶液酸碱性与 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 之间的相对大小关系，揭示了溶液酸碱性的实质以及对立统一规律。并引出溶液 pH 定义，以及室温下水溶液的酸碱性与 $[H^+]$ 、pH 的关系和对照图示。

第三部分主要介绍了 pH 的三种测量方法：酸碱指示剂、pH 试纸和 pH 计。三种方法体现了 pH 测定的不同精度要求，并为后续学习打下基础。教材还通过“资料库”介绍了正常人体体液的 pH 范围，体现了化学与人类健康的密切关系。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

明确研究溶液酸碱性的重要作用,且为学生提供了水溶液体系的研究起点。

从微粒种类和数量的视角分析水的电离程度,并用电离方程式表征水的电离,帮助学生形成微粒观。

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

水的电离和水的离子积常数

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

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

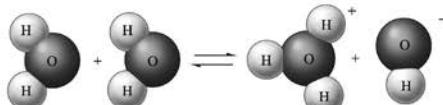


图3.1 水的电离示意图

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



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

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

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

59

引导学生从平衡常数的角度理解 K_w 的含义及其在稀溶液中的适用性, K_w 推导过程不要求学生掌握。



1. 教学中,可以通过引入“纯水能否导电”等真实问题,引导学生关注纯水中存在的微粒及微粒的数量,并基于“纯水微弱电离”和“电离程度受温度影响”两个特点,推测纯水中存在电离平衡,发展学生证据推理意识。
2. 教学中要引导学生从平衡的视角理解水的电离以及水的离子积常数的含义,体会平衡思想对于水溶液中的电离平衡的指导作用。
3. 水的离子积常数揭示了稀溶液中氢离子和氢氧根离子对立统一关系,为溶液酸碱性和pH学习奠定基础。

表 3.1 不同温度下水的离子积常数

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

溶液的酸碱性与 pH



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

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

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

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ，溶液呈中性。

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

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

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

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

室温时，水溶液的酸碱性与 $[\text{H}^+]$ 、pH 的关系为：

中性溶液： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ 。

酸性溶液： $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} < 7$ 。

碱性溶液： $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} > 7$ 。



- 教师在教学中可以提供学生室温下一些溶液的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ ，利用 K_w 进行离子浓度的简单计算，也便于引导学生从平衡观念和溶液酸碱性微观本质等角度认识酸、碱对水的电离平衡的影响，让学生发现规律并重新认识溶液酸碱性。
- 教学中若指导学生进行有关溶液 pH 的简单计算时，只要求学生掌握强酸、强碱稀溶液的 pH 计算和强酸、强碱稀释或混合后溶液的 pH 计算。

可从温度对电离平衡的影响角度组织学生对教材中的表 3.1 展开讨论，使用 K_w 表达稀溶液中 H^+ 和 OH^- 的浓度关系时，教师要注意引导学生关注溶液的温度。

“想一想”：为本节的教学提供了驱动性问题。教师在教学过程中可以将该栏目中的内容拆开使用。

学生此前习惯于利用 pH 判断溶液的酸碱性，此处教师可引导学生认识常温下 pH 判据和 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 相对大小判据的一致性，以及在非常温条件下 pH 判据的局限性，发展学生对溶液酸碱性判断的认识。

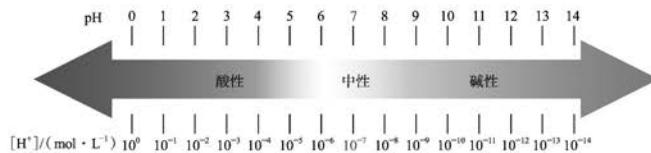


图 3.2 水溶液的酸碱性与氢离子浓度和 pH 的关系

“资料库”：人类的生活和健康与溶液的酸碱性有密切关系。让学生感悟测试和调控溶液的 pH，对工农业生产、科学的研究，以及日常生活和医疗保健等方面的重要意义。

各种指示剂的变色范围是由实验测得的，指示剂的颜色变化是在一定的 pH 范围内发生的。教师可视学生学情适当拓展酸碱指示剂的作用原理。

pH 的测量

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

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

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

资料库

表 3.2 正常人体体液的 pH 范围

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

指示剂	变色范围	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
甲基橙	3.1~4.4		■									
甲基红	4.4~6.2			■	■							
石蕊	4.5~8.3				■	■	■	■	■	■	■	
酚酞	8.0~10.0							■	■			

图 3.3 酸碱指示剂的变色范围和颜色

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



- 建议教学中提供学生检测一些溶液 pH 的实验活动，并指导学生注意所用测量方法的精度要求和使用的规范。比如，pH 试纸使用前不能用水润湿，应先将试纸放在表面皿或玻璃片上，然后用干燥洁净的玻璃棒蘸取试液滴在试纸上，迅速和标准比色卡对比。pH 计的结构复杂，不同 pH 计的操作方法也有较大差别。使用 pH 计之前应仔细阅读说明书，熟悉操作方法，再严格按照要求操作。
- 在条件许可的情况下，教师可利用 DIS（数字化信息系统）连续测定并实时绘图的优点，测定并展示酸和碱反应的 pH 变化情况，进一步体会技术发展对化学实验的影响，也为后续酸碱中和滴定的学习做铺垫。

3.2 弱电解质的电离平衡

教学目标

1. 在类比迁移中建构弱电解质的电离平衡、电离平衡常数等概念。
2. 理解弱电解质电离平衡常数的意义,能运用化学平衡移动原理解决电离平衡移动问题。
3. 进一步树立平衡思想和定量意识,体会宏观与微观相联系的思维方式。

教材解析

一、教材设计思路

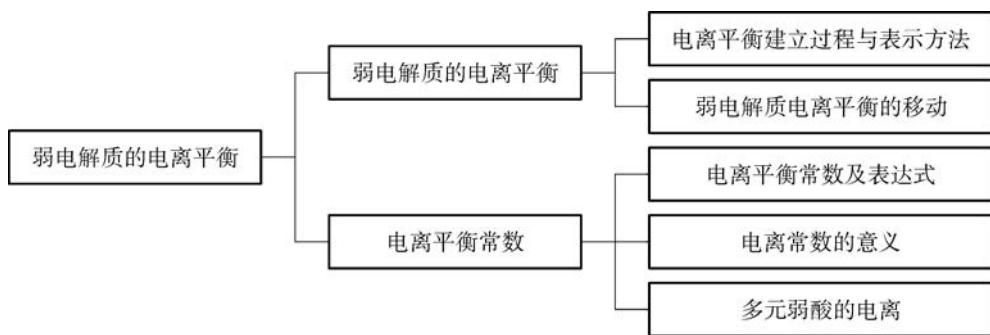
节引言首先回顾了教材必修一所学的电解质的电离以及强电解质、弱电解质概念,并引出本节主要关注弱电解质在溶液中的电离过程、电离程度及其影响因素。

第一部分弱电解质的电离平衡,包含电离平衡及其建立过程、电离方程式、影响电离平衡的因素等内容。教材首先通过“想一想”(教材第64页上部)引发学生思考强电解质和弱电解质电离程度差异的原因在于弱电解质电离不完全,弱电解质在溶液中存在两个相反的、同时发生的过程。当电离速率等于结合速率时,弱电解质的电离就达到了平衡状态,并用示意图描述了弱电解质电离平衡的建立过程。阐述了弱电解质电离方程式的书写方法以及电离平衡也是动态平衡,遵循化学平衡移动原理。设计“想一想”(教材第64页下部)让学生思考电离平衡移动问题。

第二部分电离平衡常数,主要介绍电离平衡常数的概念、表达式、弱酸和弱碱的电离平衡常数及其意义、多元弱酸的电离及分步电离平衡常数。首先借助化学平衡常数的概念定义了电离平衡常数的概念。以醋酸和一水合氨为例示例了一元弱酸和一元弱碱电离平衡常数表达式。给出了电离平衡常数的意义,以及部分弱酸和弱碱的电离平衡常数,并通过“书写表达”巩固电离平衡常数表达式及意义。以碳酸为例示例了多元弱酸的分步电离以及每一步的电离平衡常数表达式及数值,从定量角度阐述了多元弱酸主要以第一步电离为主。电离平衡常数与化学平衡常数很相似,但也有差异,表现在电离平衡常数受温度影响较小。

最后通过“拓展视野”给出了电离度的概念以及电离度的意义和影响因素。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.2

弱电解质的电离平衡

学习聚焦

认识弱电解质在水溶液中的电离平衡

了解电离平衡常数的意义

知识回放

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

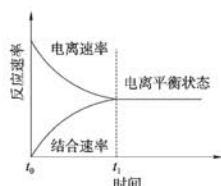


图 3.5 弱电解质电离平衡的建立过程示意图

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

弱电解质的电离平衡

想一想

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

强酸、强碱和大多数盐是强电解质，弱酸、弱碱和水均为弱电解质。

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

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



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

想一想

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

“想一想”：引导学生分析两种酸在水中电离行为的差异以及由此导致的微粒种类、数量（浓度）的变化，帮助学生从微观角度分析宏观现象的差异，巩固强弱电解质概念。

引导学生从化学平衡出发学习弱电解质的电离平衡，发挥化学平衡理论的指导作用。

“想一想”：组织学生利用勒夏特列原理进行讨论，引导学生分析外界条件的变化对电离平衡产生的影响。



- 在进行加水稀释等外界条件对电离平衡的影响教学时，建议教师通过实验探究活动，让学生先预测实验现象，之后进行实验，组织学生利用化学平衡移动的一般规律进行讨论，最终得出结论，渗透证据推理意识的培养。
- 在分析电离平衡的影响因素时，注意弱电解质在水中的电离平衡受两方面的影响。
 - 内因：电离程度的大小首先由弱电解质本身的结构和性质决定。
 - 外因：温度、浓度的变化或外加电解质使电离平衡移动。
- 教学时可以引导学生从多角度设计实验证明“醋酸（或一水合氨）是一种弱电解质”，发展学生运用概念解决问题的能力。

电离平衡常数

引导学生将化学平衡常数的相关知识迁移到弱电解质的电离平衡常数学习中。

可引导学生分析“表 3.3”中的数据，得出结论：(1) 相同温度下， K_a (K_b) 越大，弱酸(弱碱)的酸性(碱性)相对越强；(2) 多元弱酸是分步电离的，每一级电离都有相应的电离平衡常数，且 $K_{a1} \gg K_{a2}$ ；(3) 弱电解质电离的部分只是电解质分子总数的极小一部分，溶液中主要存在的微粒仍然是弱电解质分子。

“书写表达”：学会用电离平衡常数表达式表示电离平衡，认识用电离平衡常数能够定量评价弱电解质的电离能力。

对一元弱酸或弱碱来说，在一定温度下达到电离平衡时，溶液中电离形成的各种离子浓度的乘积与未电离的分子浓度之比是一个常数，这个常数称为电离平衡常数，简称电离常数。例如，醋酸的电离平衡常数表达式为：

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

在 25℃ 时醋酸的电离平衡常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。由此可知醋酸的电离程度很小，大部分醋酸仍以醋酸分子的形式存在。

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

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

在 25℃ 时 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离平衡常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 。电离平衡常数的大小，反映了弱酸、弱碱的相对强弱。

表 3.3 常见弱酸、弱碱的电离平衡常数 (25℃)

一元弱酸或弱碱	K_a 或 K_b	多元弱酸	K_{a1} 和 K_{a2}
HCOOH (甲酸)	1.8×10^{-4}	H_2CO_3	$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$
HNO ₂	7.2×10^{-4}		
HF	5.6×10^{-4}	H_2SO_3	$K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$
CH ₃ COOH	1.8×10^{-5}		
HCN (氢氰酸)	4.0×10^{-10}	$COOH$ $COOH$ (草酸)	$K_{a1} = 5.6 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$
$NH_3 \cdot H_2O$	1.8×10^{-5}		

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

书写表达

- 写出表 3.3 中甲酸、亚硝酸、氢氟酸和氢氰酸的电离常数表达式。
- 写出上述四种一元弱酸的酸性强弱顺序。



- 一般来说，多元弱电解质的各级电离平衡常数相差很大。各级电离平衡常数的大小由各级解离能决定：解离能越大，电离平衡常数越小。
- 教学中教师可以通过理论分析或实验活动等方式促进学生学会运用电离平衡常数解决问题。比如，通过设计“弱酸制更弱酸”的实验活动及对实验现象的分析帮助学生得出“电离平衡常数的大小，反映了弱酸的相对强弱”的结论，同时发展对复分解反应的认识。

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



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

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

电离平衡常数受温度影响，但影响较小。一般可以忽略温度对电离平衡常数的影响。

拓展视野

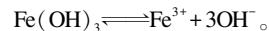
电离度

电离度（常用 α 表示）是指在一定条件下，当弱电解质在溶液中达到电离平衡时，已电离的分子数占总分子数（包括已电离的和未电离的）的百分数，

$$\text{即: 电离度 } (\alpha) = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{总分子数}} \times 100\%.$$

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

多元弱碱的电离和多元弱酸的电离情况相似，中间过程很复杂。通常多元弱碱的电离可写成一步，如：



“拓展视野”：电离度也是定量评价弱电解质电离能力的一种方法，但要注意电离平衡常数与电离度的区别与联系。此内容不做要求。



例题导引

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



1. 电离平衡常数与其他化学平衡常数一样，只受温度的影响，浓度改变并不改变电离平衡常数。
2. 事实上大多数弱电解质电离过程是吸热的，但没有特别明显的热量变化，这就意味着温度对电离程度虽有影响，但影响较小。

3.3 酸碱中和与盐类水解

教学目标

1. 理解酸碱中和滴定的原理,能通过酸碱中和滴定的方法测定酸或碱的浓度,发展科学探究能力和实验技能。
2. 通过宏观与微观相结合的方式认识盐类水解原理及其规律,发展模型认知素养。
3. 在类比迁移中认识盐类水解平衡移动,能运用水解平衡解决生产生活中的实际问题,体会化学原理的应用价值。

教材解析

一、教材设计思路

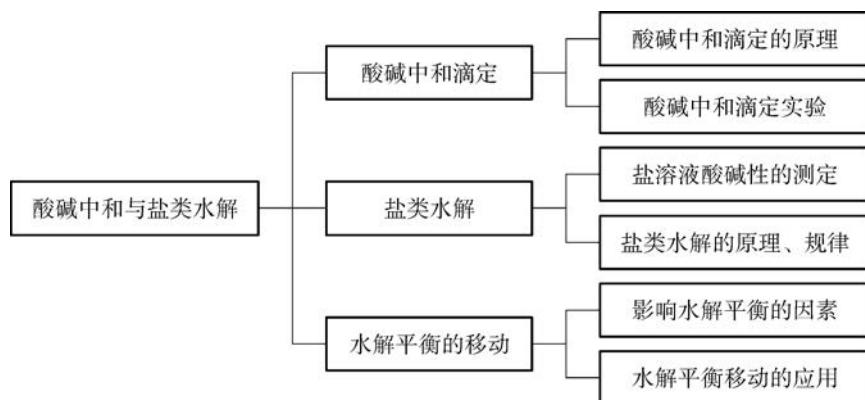
节引言通过“盐”把本节主要内容酸碱中和与盐类水解有机联系起来。

第一部分酸碱中和滴定。教材首先通过中和反应及其实质引出酸碱中和滴定原理以及有关概念。通过详细的文字描述和滴定曲线阐述了酸碱中和滴定过程中溶液 pH 的变化以及滴定终点的判断方法,简要说明了酸碱中和滴定的优点和应用。通过“强酸与强碱的中和滴定”实验探究,示例了滴定管的使用(规格和精度、使用前的准备以及读数方法)以及中和滴定的实验操作(溶液的准备、滴定的操作、滴定终点的判断等)。

第二部分盐类水解。首先通过“盐溶液酸碱性的测定”实验探究,让学生动手实验测定不同盐溶液的 pH 并分析盐的类型,从宏观上认识盐溶液的酸碱性并初步建立盐溶液的酸碱性与盐的类型之间的联系。通过分析盐类水解的本质,引发学生思考盐溶液呈现酸性或碱性的原因。以氯化铵和醋酸钠溶液为例,从电离过程以及微粒间相互作用角度呈现了强酸弱碱盐溶液呈酸性、强碱弱酸盐溶液呈碱性的分析模型,给出水解的离子方程式,增进学生从微观角度理解盐类水解的原理。在此基础上定义了盐类水解的概念,总结了盐类水解的规律。示例了多元弱酸根离子和金属离子水解的离子方程式以及特点。通过“书写表达”进一步巩固盐类水解的原理。

第三部分水解平衡的移动。通过类比迁移,介绍了影响水解平衡的外界因素以及外界条件改变对水解平衡移动的影响。通过两个事实和一个“想一想”、一个“拓展视野”介绍了盐类水解在日常生活和工农业生产中的应用,引导学生运用盐类水解相关知识解释有关现象、解决实际问题。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.3

酸碱中和与盐类水解

学习聚焦

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

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

知识回放

- 水的电离
- 弱电解质的电离
- 化学平衡移动原理
- 离子方程式

酸碱中和滴定

酸与碱作用生成盐和水的反应称为酸碱中和反应，比如：



酸碱中和反应中 H^+ 和 OH^- 按照 1:1 的计量比进行反应：

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$$

$$\text{即： } c(\text{H}^+)V(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)V(\text{OH}^-)$$

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

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

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

图 3.6 表示滴定过程中溶液 pH 的变化。滴定前，溶液的 pH 取决于盐酸的浓度，pH 为 1.0。随着氢氧化钠溶液的滴入，盐酸被逐渐中和， H^+ 浓度减少，pH 升高。当滴加的氢氧化钠溶液与盐酸的物质的量恰好相同时，达到化学计量点，此时溶液的 pH 等于 7.0。当滴定到盐酸还有 0.02 mL（约半滴）未被中和时，溶液为酸性（pH=4.3）；当滴加的氢氧化钠溶液过量 0.02 mL 时，溶液为碱性（pH=9.7），

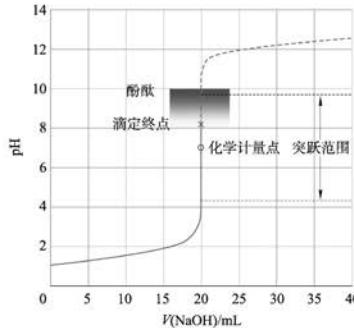


图 3.6 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液滴定 20.00 mL $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸的滴定曲线

68

对于滴定曲线，教学中可以通过数字化实验现场展示，也可以直接利用教材中的图，教学重点应放在对曲线变化趋势的解释上，让学生从微观视角完整地分析反应过程中溶液微粒种类和数量的变化情况。



1. 酸碱中和反应是典型的离子反应，中和滴定是水溶液中的离子反应及其应用。建议教师能够引导学生设计实验方案，思考“如何利用反应中的定量关系推断未知量”，并体会如何从“原理可行”到“实际可做”，培养“实验探究与创新意识”的化学学科核心素养。
2. 传感器只是辅助实验的工具，简化绘制曲线的过程，不必强调传感器的原理和使用，教学重心要围绕滴定的原理，比如如何找到滴定终点、指示剂的作用、可能产生误差的实验操作等问题进行讨论。

溶液的 pH 发生了突变, 该 pH 范围也就是滴定突跃范围。我们可以根据滴定突跃范围来选择酸碱指示剂。这里选用酚酞做指示剂, 当溶液从无色突变为浅红色时, 达到滴定终点。

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

实验探究



强酸与强碱的中和滴定

以氢氧化钠标准溶液滴定未知浓度的盐酸为例。

1. 滴定管的使用

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

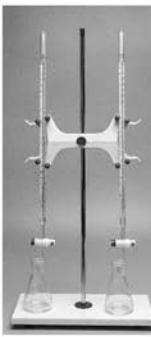
滴定管的准备: 滴定管清洗干净后, 注入少量水检查活塞是否漏液。图 3.7 滴定装置 将滴定管用蒸馏水洗涤后, 再分次用少量氢氧化钠标准溶液润洗滴定管 2~3 次, 每次润洗液均从下端活塞放出。注入氢氧化钠标准溶液, 打开活塞放出少量液体, 赶尽活塞下端管内气泡使其充满液体, 再慢慢调节滴定管内液面在“0”刻度处或“0”以下位置。

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

2. 滴定的操作

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

滴定的操作: 滴定时, 一手控制滴定管活塞, 另一只手用拇指、食指和中指捏住锥形瓶颈部轻轻摇动, 如图 3.9 所示。图 3.9 滴定操作



注意中和滴定不能用石蕊作指示剂。

石蕊的变色范围($\text{pH} = 4.5 \sim 8.3$)太宽, 并且到达滴定终点时颜色变化不明显, 不易观察。

“实验探究”: 教学中可以围绕以往实验中使用的量筒、胶头滴管等常规仪器和本实验中的新仪器滴定管的作用以及仪器精度、读数方法的差异展开讨论, 体会实验技术的创新。

做定量实验时要求每一步都要按照正确的实验方法进行规范操作, 如滴定管使用前的准备、滴定的操作、滴定终点的判断等。教学中可引导学生分析可能引起实验误差的因素, 并尝试提出可行的解决措施, 形成严谨求实的科学态度。



- 在理解酸碱中和滴定的原理和方法的基础上, 掌握定量分析的一般过程、常用定量分析仪器的使用方法, 以及如何记录和处理实验数据, 如何书写定量分析实验报告等。感受学习化学的目的是应用化学知识解决实际问题, 同时感悟严谨求实的科学态度对定量实验的重要性。
- 教学中可以根据学情, 拓展中和滴定在实际生产中的应用, 如烧碱、纯碱等许多工业产品纯度的测定, 钢铁及某些原料中碳、硫、磷等元素含量的测定, 某些医药工业中原料、中间产物和成品的分析等内容, 帮助学生理解如何利用不同离子反应中的定量关系推断未知量, 进一步巩固测定未知离子(或物质)浓度的思路。

指导学生掌握滴定终点的判断、数据分析与处理的方法,培养学生定量研究的意识,感悟“精确”是定量实验的精髓。

“实验探究”:在宏观层面上将盐的组成与溶液的酸碱性进行关联,也为分类讨论盐类的水解奠定基础。

引导学生从微观层面理解盐溶液呈现不同酸碱性的本质,形成思维模型。

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

计算待测盐酸的浓度。

盐类水解

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

实验探究



盐溶液酸碱性的测定

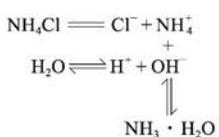


在室温下用pH计或pH试纸测定下列 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的pH并填入下表。

盐溶液	pH	盐的类型
NaCl		
CH_3COONa		
Na_2CO_3		
NH_4Cl		
AlCl_3		

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

我们以 NH_4Cl 为例来分析它的水溶液呈酸性的原因。
 NH_4Cl 溶液中存在着下列电离过程:



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

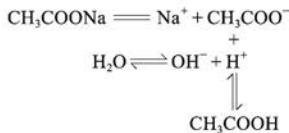


教学中建议从“实验探究”栏目入手,引导学生自主完成实验后归纳盐溶液的酸碱性与盐的类型的关系。教师可以提供溶液中微观粒子的动态图片或视频,让学生观察并思考溶液的酸碱性取决于哪些因素,并引导学生从电离平衡的角度加以分析和解释。

由于 NH_4^+ 和 OH^- 结合生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 消耗了溶液中的 OH^- , 使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动, 导致溶液中 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, 所以 NH_4Cl 溶液呈酸性。上述作用的总反应可以表示为:



同样, CH_3COONa 溶液中存在着下列电离过程:



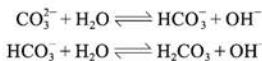
CH_3COO^- 和 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH , 消耗了溶液中的 H^+ , 使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动, 导致溶液中 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, 所以 CH_3COONa 溶液呈碱性。上述作用的总反应可以表示为:



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

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

多元酸根离子的水解是分步进行的, 例如碳酸钠的水解反应为:



一般第二步水解的程度很小, 可以忽略。

有些金属离子也是分步水解的, 但这类离子的水解反应一般比较复杂, 通常以总反应表示。例如, 氯化铁的水解反应可以表示为:



大多数金属离子水解反应进行的程度很小, 无明显沉淀或气体生成。

资料库

盐的分类

根据成盐的酸、碱的强弱
不同可以将盐进行分类。例如:

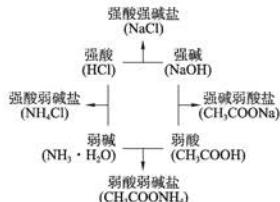


图 3.10 盐的分类

“资料库”: 分类的方法是对前面“实验探究”栏目内表格中“盐的类型”的补充说明。

资料库

水溶液中 Fe^{3+} 的颜色

Fe^{3+} 在水溶液中以水合三价铁离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形式存在, 呈淡紫色, 而我们看到的却是黄棕色, 甚至红棕色的。这主要是因为三价铁盐溶于水后发生水解。 $\text{pH}=1$ 时, 开始水解; pH 为 2~3 时, 水解趋势明显, Fe^{3+} 主要以羟基水合离子形式存在, 溶液颜色为黄棕色; 随着 pH 继续升高, 溶液由黄棕色逐渐变为红棕色, 最后形成红棕色的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。

“资料库”: 让学生体会有些金属离子因水解程度不同会呈现不同的颜色。



- 建议教师从电离过程以及微粒间相互作用的角度先详细分析氯化铵的水解, 示范分析角度和思路, 进而让学生以此为参照, 自己尝试着分析醋酸钠的水解过程, 再归纳盐类水解的本质和水解规律, 增强学生从微观角度对盐类水解原理的理解。
- 建议教师通过实验数据(不同盐溶液 pH)或相应的弱酸或弱碱的电离平衡常数让学生认识不同的盐水解程度不同, 其水解程度与对应的弱酸或弱碱的电离能力有关。水解平衡常数不作为教学基本要求。

“书写表达”：有些物质的俗称和性质有紧密关联，此设问引导学生建构“宏观-微观-符号”三重表征的思维方式。

建议结合实验探究活动，从反应条件出发，探究影响水解平衡的因素。

引导学生应用水解平衡及其移动原理解决一些生产生活中的实际问题，体会盐类水解的应用价值。

“想一想”：面对真实的比较复杂的混合液体系，引导学生从溶液中微粒的种类和数量、微粒的变化、微粒间或平衡间的相互作用角度进行系统分析。

72

书写表达

为什么 Na_2CO_3 俗名纯碱， Na_2S 俗名臭碱？试解释原因，并写出 Na_2CO_3 和 Na_2S 水解的化学方程式。

水解平衡的移动

与其他平衡一样，盐类水解也会受外界条件的影响，溶液的温度、外加酸或碱等条件的改变会引起盐类水解平衡的移动。

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

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

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

铝盐或铁盐在水溶液中会发生水解，例如俗称明矾的十二水合硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ，在水中可以完全解离成 K^+ 、 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 等离子。 Al^{3+} 离子发生下列水解反应：



利用水解产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体吸附水中的杂质，可用 来净水。

想一想

?

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



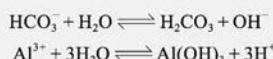
- 在研究外因对盐类水解平衡的影响时，教师可以设计实验探究活动。比如，探究影响 FeCl_3 水解平衡的因素，先列举影响 FeCl_3 水解平衡的因素，再依据勒夏特列原理预测水解平衡移动的方向及实验现象，之后再进行实验，并运用盐类水解的分析模型解释观察到的实验现象，发展平衡思想和证据推理能力。
- 两种离子水解的相互促进是溶液中多平衡间相互影响的具体表现。溶液中多平衡间的相互影响是一个复杂的问题，溶液中主要发生的变化是什么，需要学生结合实验现象或相关信息去推断。

拓展视野

泡沫灭火器

人们利用水解反应产生二氧化碳气体设计出泡沫灭火器，如图 3.11 所示。塑料内筒中装有浓 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，内外筒之间装有 NaHCO_3 浓溶液。使用时将灭火器倒置，两溶液混合后发生剧烈反应，产生的大量气体和沉淀一起以泡沫形式喷出，覆盖在燃烧物的表面以隔绝氧气，从而达到灭火的效果。

NaHCO_3 溶液和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中分别存在以下水解平衡：



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

此时发生的总反应可以表示为：



图 3.11 泡沫灭火器

“拓展视野”：联系生活，引导学生运用动态平衡的观点，认识水解相互促进是多平衡间相互影响的具体表现，提升对知识的功能价值以及应用领域的认知。



学习指南

例题导引

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

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



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

73



贴士

- 教师酌情处理“拓展视野”，如果学生水平较高，可以尝试将此栏目内容开发为学生对本节所学内容进行总结的材料，形成系统认识溶液组成、性质和变化的认知思路。
- 传统泡沫灭火器一般以硫酸铝和碳酸氢钠为主剂，以水解蛋白为辅剂。后改进为以氟碳表面活性剂或复合表面活性剂为辅剂，其发泡性和流动性更好，灭火性能得到了提升。

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

教学目标

1. 理解沉淀溶解平衡的概念和溶度积常数的含义。
2. 能运用离子积和溶度积常数大小的关系定量判断沉淀的生成和溶解。
3. 能基于平衡移动的观点以及多平衡间的相互影响,分析沉淀的生成、溶解和转化,并能解释生产生活中的实际问题。

教材解析

一、教材设计思路

节引言开篇就明确难溶电解质在水中存在沉淀溶解平衡,本节主要讨论沉淀溶解平衡及其移动规律,并运用这一规律解决实际问题。

第一部分为难溶电解质的溶度积常数。首先界定了难溶的一般标准。在已有化学平衡、电离平衡和水解平衡相关知识的基础上,教材接着以难溶电解质氯化银为例,直接定义了沉淀溶解平衡以及溶度积常数 K_{sp} 。通过“资料库”,介绍了沉淀溶解平衡的一般式和溶度积常数表达式。再通过表3.4列举了一些常见难溶电解质的溶度积常数。揭示了溶度积常数 K_{sp} 的意义以及溶度积常数 K_{sp} 的影响因素。

第二部分为沉淀溶解平衡的移动。教材聚焦离子浓度变化对难溶电解质沉淀溶解平衡移动的影响,类比化学平衡中浓度商和化学平衡常数的关系,提出了可用难溶电解质的离子积 Q 和 K_{sp} 的大小关系来判断沉淀是否生成或溶解的认知模型,为定量讨论沉淀溶解平衡的移动提供了思维支架。教材通过沉淀法除去废水中 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的示例说明沉淀完全的基本判断标准,并列举了一些金属离子沉淀物的颜色。在此基础上,围绕沉淀的溶解和沉淀的转化讨论沉淀溶解平衡的移动问题。在沉淀溶解中,从平衡移动角度定性讨论了碳酸钙加入盐酸后,沉淀溶解的过程。归纳了实际生产中使沉淀溶解的一般方法。在沉淀转化中,教材首先通过“氯化银与碘化银沉淀的转化”实验,让学生从宏观实验现象上感悟难溶物间的转化关系,再引导学生运用离子积 Q 和 K_{sp} 的大小关系进行分析,并给出微观分析过程,帮助学生认识沉淀的生成和溶解均是沉淀溶解平衡移动的结果,并总结出沉淀转化的一般规律。最后通过“书写表达”围绕喀斯特地貌的形成,巩固沉淀溶解平衡的移动并呼应本章的章图及其内容。“拓展视野”栏目讨论了含氟牙膏预防龋齿的化学原理,并提出牙膏加氟需要注意的问题。

二、本节内容结构



三、教材分析

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

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

学习聚焦

认识难溶电解质的沉淀溶解平衡

了解沉淀的生成、溶解以及转化的本质和条件

知识回放

- 化学平衡移动原理
- 复分解反应及其发生的条件

难溶电解质的溶度积常数

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



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

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

表3.4中列出了一些常见难溶电解质的溶度积常数。

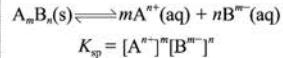
表3.4 常见的难溶电解质的溶度积常数(25℃)

化学式	K _{sp}	化学式	K _{sp}
AgCl	1.8×10^{-10}	CaCO ₃	2.8×10^{-9}
AgI	8.5×10^{-17}	Mg(OH) ₂	5.6×10^{-12}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	Ag ₂ S	6.3×10^{-50}
AgBr	5.4×10^{-13}	CaSO ₄	4.9×10^{-5}
Al(OH) ₃	1.3×10^{-33}	Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}
BaCO ₃	2.6×10^{-9}	ZnS	1.6×10^{-24}

资料库

溶度积常数

对于沉淀溶解平衡：



固体纯物质不列入溶度积常数表达式。

“资料库”：K_{sp}表达式中的离子浓度代表一定温度下饱和溶液中的离子浓度。使用“表3.4”中的数据比较难溶电解质的溶解能力时，相同类型的难溶电解质，K_{sp}越大，溶解能力越大；当难溶电解质类型不同时，不能直接比较。



- 教师可以从一些真实的自然情境实例(如喀斯特地貌的形成)或实验引入，让学生形成对沉淀溶解平衡的认识。
- 教学中可以运用化学平衡的理论处理沉淀溶解平衡的问题，从分析平衡问题的一般思路出发，引出沉淀溶解平衡、溶度积常数、K_{sp}与电解质溶解能力的关系等教学内容。建议教师采用启发讲授和学生小组讨论相结合的教学方式，鼓励学生多思考、多讨论，进而得出结论。

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

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

沉淀溶解平衡的移动

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

$Q > K_{\text{sp}}$ ，溶液中有沉淀析出，直至达到平衡状态。

$Q = K_{\text{sp}}$ ，沉淀与溶解处于平衡状态。

$Q < K_{\text{sp}}$ ，溶液中无沉淀析出。

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

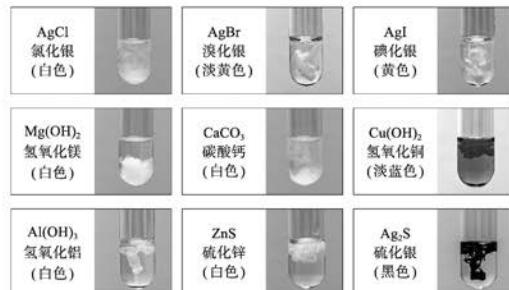


图 3.12 部分金属离子沉淀物的颜色

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

与其他化学平衡常数一样， K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关，而与沉淀的量无关。

此判据为定量讨论沉淀溶解平衡的移动提供了思维支架，建议教学时类比化学平衡中浓度商和化学平衡常数的关系进行讨论。

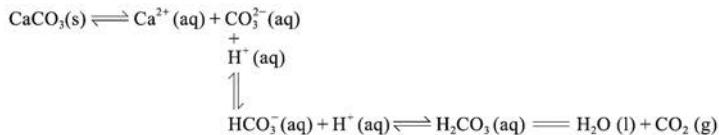
通过沉淀法除去废水中 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的示例说明沉淀完全的基本判断标准。



1. 在沉淀溶解平衡的移动应用的教学中，可以结合工业生产、环保工程和科学研究所中的一些流程图，引导学生从平衡的移动、 K_{sp} 与 Q 的关系来理解沉淀的生成与溶解。
2. 生成沉淀是分离或提纯物质的重要方法之一。由于难溶电解质溶解平衡的存在，在合理选用沉淀剂的同时，有时还需要考虑溶液的 pH 和温度的调控等因素。

从学生熟悉的化学反应入手，引导学生基于沉淀溶解平衡特征及移动建立分析模型，揭示此类反应的本质。

CaCO_3 沉淀加入盐酸可促进溶解：



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

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

“实验探究”：这是一个典型的、现象明显的沉淀转化的实验，让学生从宏观实验现象上感悟难溶物间的转化关系，再引导学生运用离子积 Q 和 K_{sp} 的大小关系进行分析，巩固微观分析模型，并总结出沉淀转化的一般规律。

实验探究



AgCl 与 AgI 沉淀的转化



1. 取一支试管，加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液，然后向试管中滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液，至不再有白色沉淀生成，观察并记录现象；再向其中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液，观察并记录现象。

2. 再取一支试管，加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液。先向试管中滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液，再向其中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液，观察并记录现象。

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

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

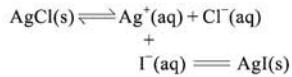
这是因为银元素的两种难溶盐的溶度积差距很大， $K_{sp}(\text{AgI})$ 远小于 $K_{sp}(\text{AgCl})$ ，当向 AgCl 沉淀中加入 KI 溶液时， Ag^+ 浓度与 I^- 浓度的离子积 Q 大于 $K_{sp}(\text{AgI})$ ，开始产

77

贴士

- 使难溶电解质溶解的方法在实际生产中有很多，教材中提到的这些反应都是离子反应，教学中可促使学生关注生成弱电解质、氧化还原反应等情况，体会离子反应的共同点，同时也引导学生体会离子反应的多样性。
- 沉淀的转化是指由一种难溶物转化为另一种难溶物的过程，其实质是沉淀溶解平衡的移动。教学中可引导学生从“动态平衡”和“平衡间存在相互影响”的角度对水溶液中的变化进行反思，认识多平衡体系中的“竞争”导致一种沉淀可以转化为另一种更难溶的沉淀，并发展学生对复分解反应发生条件的认识。

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



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

书写表达

我国拥有世界上规模最大、最壮观的喀斯特地貌。究其原因是难溶的 CaCO_3 和微溶的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 随着环境的变化而变换形式, 经过漫长岁月的积聚、溶蚀而产生的钟乳石奇景。请写出上述过程中涉及的化学方程式, 并从沉淀溶解平衡的角度进行解释。

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

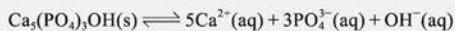
沉淀的转化反应从所涉及平衡的角度看, 是一个平衡向沉淀溶解的方向移动和另一个平衡向沉淀生成的方向移动、两个平衡相互影响的结果。

“书写表达”: 巩固沉淀溶解平衡的移动并呼应本章的章图及其内容。从沉淀溶解平衡的角度揭示反应的本质和规律。

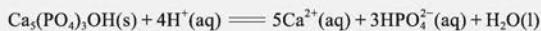
拓展视野

牙膏里的学问

牙齿表面覆盖的牙釉质是人体中最坚硬的部分, 起着保护牙齿的作用, 其主要成分为羟基磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ 。在牙齿表面存在如下平衡:



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



“视野拓展”: 讨论了含氟牙膏预防龋齿的化学原理, 并提出牙膏加氟需要注意的问题, 引导学生体会沉淀的转化在科研和生产中的应用价值。

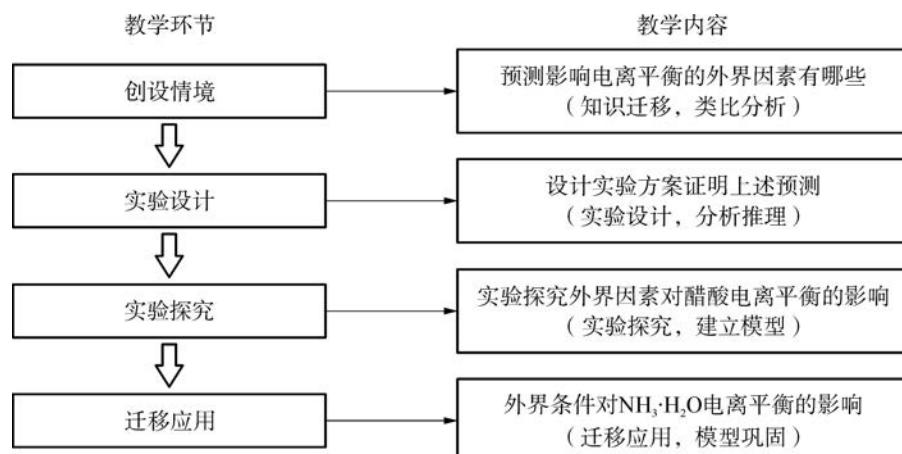


- 教师在本节教学中可以引导学生从以下平衡问题的一般思路进行概括整合: ① 平衡过程的建立; ② 平衡常数 (K_{sp} 、 K_{sp} 与溶解能力的关系); ③ 平衡的移动(根据 K_{sp} 和 Q 的大小判断沉淀的溶解、生成与转化)。
- 对于 K_{sp} 相差不大的难溶电解质, K_{sp} 较小的难溶电解质在一定条件下也可以转化为 K_{sp} 较大的难溶电解质。

本章教学案例

外界条件对电离平衡的影响

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【引入】在化学平衡中,我们已经知道当外界条件改变时,化学平衡就会被打破,一段时间后,在新的条件下,又会建立起新的平衡。那么影响化学平衡的外界条件对电离平衡是否有影响?会怎样影响?你的依据是什么?</p>	<p>【学生回顾】 温度、浓度有影响,压强没有影响。 【学生回答、预测】 压强一般对有气体参与的反应影响较大,电解质的电离是在水溶液中进行的,所以压强对电离平衡的影响应该不明显。 温度升高,平衡正向移动。 浓度增大,平衡正向移动。 依据是化学平衡移动原理。</p>	引导学生利用已有知识解决新问题,学会类比、推理,提升知识迁移能力。
<p>【过渡】是不是如大家的预测呢?如何设计实验验证我们的预测? 研究对象: 0.1 mol · L⁻¹醋酸</p> <p>实验 1: 给 0.1 mol · L⁻¹醋酸微微加热,观察加热前后溶液 pH 的变化。 实验 2: 向 0.1 mol · L⁻¹醋酸中加冰醋酸,观察加入前后溶液 pH 的变化。(说明: 冰醋酸是纯净的醋酸,熔点 16.6℃,低于 16.6℃会形成像冰一样的固体,故称冰醋酸。常温下,一般为液体。) 实验 3: 向 0.1 mol · L⁻¹醋酸中加入醋酸钠晶体,观察加入前后溶液 pH 的变化。</p>	<p>【学生讨论】 设计实验方案,交流共享 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$</p> <p>【学生记录现象】 实验 1: 微热后溶液的 pH 减小。 实验 2: 加入冰醋酸后,溶液的 pH 减小。 实验 3: 溶液的 pH 增大。</p>	引导学生宏观和微观、定量和定性相结合收集证据,从不同视角分析问题,推出合理的结论。

教师活动	学生活动	设计意图									
<p>【问题】能否利用所学知识解释原因?</p> <p>【追问】为什么加入冰醋酸后,溶液的电离程度减小?</p> <p>【追问】</p> <p style="text-align: center;">25℃时,不同浓度醋酸的pH</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>$c/(mol \cdot L^{-1})$</th><th>pH</th><th>$c(H^+)/(mol \cdot L^{-1})$</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1</td><td>2.9</td><td>1.259×10^{-3}</td></tr> <tr> <td>0.001</td><td>3.9</td><td>1.259×10^{-4}</td></tr> </tbody> </table> <p>这组数据说明了什么?为什么?</p> <p>【再次追问】若向 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ 醋酸中加水稀释,对醋酸的电离平衡会造成什么影响呢?</p> <p>【追问】若向 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ 醋酸中加入 NaOH 溶液、盐酸对醋酸的电离平衡又会造成什么影响呢?</p>	$c/(mol \cdot L^{-1})$	pH	$c(H^+)/(mol \cdot L^{-1})$	0.1	2.9	1.259×10^{-3}	0.001	3.9	1.259×10^{-4}	<p>【学生思考讨论】回答:</p> <p>实验1: 微热后溶液的pH减小,说明溶液中 $c(H^+)$ 增大,这是因为电离是一个吸热过程,温度升高,电离平衡正向移动,醋酸分子的电离程度增大。</p> <p>实验2: 加入冰醋酸后,溶液的pH减小,说明溶液中 $c(H^+)$ 增大,这是因为增大了醋酸的浓度,平衡正向移动。但此时醋酸的电离程度减小。</p> <p>【学生思考讨论】回答:</p> <p>溶液中醋酸的浓度增大,导致溶液中离子的浓度增大,离子间碰撞结合成分子的机会增多,所以醋酸分子的电离程度减小。</p> <p>【学生思考讨论】回答:</p> <p>醋酸浓度稀释100倍,但溶液中 $c(H^+)$ 却只减小为原来的十分之一。说明加水稀释,醋酸分子的电离程度增大了,平衡向电离的方向移动。</p> <p>【学生思考讨论】回答:</p> <p>加入NaOH溶液,平衡向电离的方向移动,电离程度增大。</p> <p>加入盐酸, $c(H^+)$ 增大,平衡向结合成分子的方向移动,电离程度减小。</p>	引导学生能将化学事实和理论模型进行关联和合理匹配,并运用于理论模型的解释。在学生思考讨论交流的过程中,不断将学生的思维引向纵深,提升学生的高阶思维能力。
$c/(mol \cdot L^{-1})$	pH	$c(H^+)/(mol \cdot L^{-1})$									
0.1	2.9	1.259×10^{-3}									
0.001	3.9	1.259×10^{-4}									
<p>【归纳总结】</p> <p>影响电离平衡的因素</p> <ol style="list-style-type: none"> 本质因素: 弱电解质本身的结构和性质。 外界因素: 温度、浓度、加入含相同离子的强电解质。 	<p>【学生】</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 温度升高,平衡向电离的方向移动,电离程度增大(越热越电离)。 (2) 浓度减小,平衡向电离的方向移动,电离程度增大(越稀越电离)。 (3) 加入含相同离子的强电解质,如 CH_3COONH_4、CH_3COONa,平衡会向结合成分子的方向移动,电离程度减小。 	反思归纳,模型建构。									
<p>如果我们将醋酸换成 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液,改变以下外界条件对 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电离平衡又有怎样的影响呢?</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 微热; (2) 加入NaOH固体; (3) 加入 NH_4Cl 晶体; (4) 加水; (5) 通入 HCl 气体; (6) 通入 NH_3。 	迁移应用	巩固应用,实现知识迁移,真正理解所学知识。									

教学设计说明

弱电解质的电离平衡既是对化学平衡移动原理的应用、延伸和拓展，也是教材对水这一极弱电解质研究后的归纳和总结，有助于学生全面认识电解质在水溶液中的行为，发展学生将宏观表现与微观上的微粒种类、微粒数量建立关联的能力，形成从宏观和微观、定性和定量角度系统认识溶液的基本思路和方法。

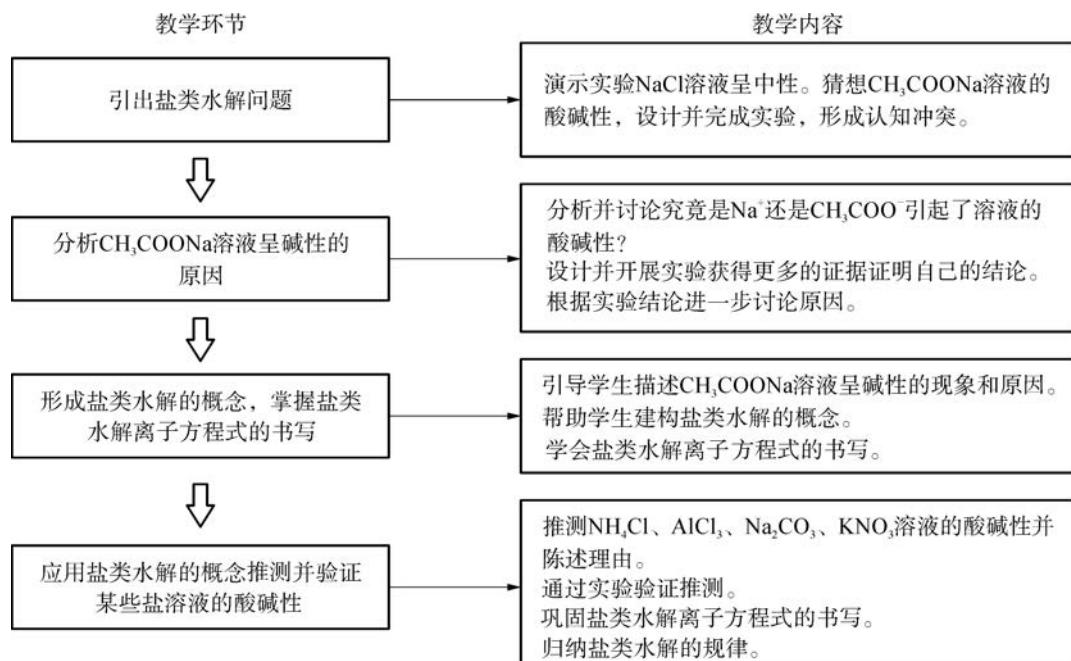
在学习本案例时，学生已具备化学平衡及影响因素、化学平衡移动原理、水的电离等相关知识，所以教学时可采用类比、推理、迁移的教学策略，以学生的活动为先导，逐步达成教学目标。比如，在组织学生开展外界因素对电离平衡影响的实验探究活动时，可引导学生进行实验前的分析预测和对实验现象的分析解释，让学生经历“假设预测、实验方案设计、实验结论分析”等完整论证过程，从而发展学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养，提升高阶思维能力。

本案例是“弱电解质的电离平衡”（第一课时）的教学重点之一，该教学片段的教学难点有两个：①在稀醋酸中加入冰醋酸，平衡向电离的方向移动，而电离程度却减小；②加水稀释，平衡向电离的方向移动，醋酸电离程度增大。教学中可采用动画模拟来突破难点。

案例提供者：上海市松江一中 王灿

盐类水解的原理

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
[提问] 请同学们说出常温下氯化钠溶液的酸碱性如何。 [演示实验] 室温下,取0.1 mol·L ⁻¹ 的氯化钠溶液,用pH试纸测其酸碱性。 [提问] 为什么氯化钠溶液呈中性?	[回答] 中性。 [观察] 氯化钠溶液呈中性。 [回答] 氯化钠在水中既不电离出H ⁺ 也不电离出OH ⁻ ,H ⁺ 和OH ⁻ 的浓度仍然相等。	(1) 激活学生已有的认知,回顾水溶液呈酸碱性的本质原因。 (2) 展示实验操作,为后续探究活动的有序开展打下基础。

教师活动	学生活动	设计意图
[提问] 请同学们预测常温下醋酸钠溶液的酸碱性如何。为什么? [过渡] 室温下,用pH试纸测0.1 mol·L ⁻¹ 醋酸钠溶液的酸碱性。	[预测] 中性。 [回答] 醋酸钠在水中既不电离出H ⁺ 也不电离出OH ⁻ ,H ⁺ 和OH ⁻ 的浓度仍然相等。 [实验] 测醋酸钠溶液的pH。 [观察] 醋酸钠溶液呈碱性。	从学生已有经验出发得出结论,进而通过化学实验与原有认知产生强烈的冲突,引发学生深度思考。
[追问] 醋酸钠在水中电离出Na ⁺ 和CH ₃ COO ⁻ ,与氯化钠一样,也不能电离出H ⁺ 或OH ⁻ ,那么醋酸钠溶液显碱性是Na ⁺ 还是CH ₃ COO ⁻ 引起的?	[生1] 是Na ⁺ ,Na ⁺ 结合水中的OH ⁻ 形成NaOH呈碱性。 [生2] 是CH ₃ COO ⁻ ,原因未知,肯定不是Na ⁺ ,Na ⁺ 结合水中的OH ⁻ 没有依据。 [生3] 氯化钠溶液呈中性,说明不是Na ⁺ 。	(1)引导学生基于宏观现象,尝试从微观离子的角度去解释。 (2)引发学生争论,在辩论和自证中发展学生的逻辑思维。
[任务] 如何设计实验获得更多的证据证明自己的结论?	[设计实验] 常温下,测0.1 mol·L ⁻¹ 醋酸钾、氯化钾溶液的酸碱性。 [实验结果] 醋酸钾溶液呈碱性,氯化钾溶液呈中性。 [生] 结合氯化钠、氯化钾溶液呈中性,醋酸钠、醋酸钾溶液呈碱性说明溶液中K ⁺ 、Na ⁺ 、Cl ⁻ 均不能使溶液呈碱性,造成溶液呈碱性的是CH ₃ COO ⁻ 。	(1)能宏观和微观结合收集证据,并能依据证据从不同视角分析问题,推出合理结论,培养学生证据推理与模型认知的能力。 (2)培养学生通过讨论,根据推理和想象提出假设,制定实验方案、完成实验、收集证据,并根据实验现象进行分析并得出结论,最后交流自己的研究成果。
[追问] 那么CH ₃ COO ⁻ 是怎么使水溶液呈碱性的呢?水电离产生的H ⁺ 和OH ⁻ 是相等的啊。 [板书] H ₂ O=H ⁺ +OH ⁻ [追问] CH ₃ COO ⁻ 为什么能结合水电离产生的H ⁺ 生成CH ₃ COOH分子呢? [板书] CH ₃ COO ⁻ +H ⁺ →CH ₃ COOH	[小组讨论] 互相质疑,得出结论。 [生] CH ₃ COO ⁻ 结合水电离产生的H ⁺ 生成CH ₃ COOH分子,水的电离平衡正向移动,造成H ⁺ 浓度比OH ⁻ 小,溶液呈碱性。 [生] 因为这个反应倒过来就是CH ₃ COOH的电离,CH ₃ COOH的电离是可逆的。	(1)通过小组合作学习,在相互质疑、争论中突破难点。在对话中培养学生的逻辑思维能力,使知识产生迁移。 (2)激活学生在前一节所学的“弱电解质的电离平衡”,建立新旧知识间的联系。 (3)在微观分析的基础上引导学生运用化学符号表征化学反应,帮助学生逐步理解盐类水解离子方程式的书写。
[组织] 组织学生描述现象和分析结论。 [引导] 帮助学生建立盐类水解的概念。 [板书] 规范掌握盐类水解离子方程式的书写:CH ₃ COO ⁻ +H ₂ O→CH ₃ COOH+OH ⁻ [讲解] 盐类水解离子方程式的书写规则。	[描述] 醋酸钠溶液电离生成的CH ₃ COO ⁻ 与水电离生成的H ⁺ 生成弱电解质CH ₃ COOH,使水的电离平衡正向移动,H ⁺ 浓度减小,OH ⁻ 浓度增大,溶液呈碱性。 [形成概念] 形成盐类水解的概念:在溶液中由盐电离生成的离子与水电离生成的H ⁺ 或OH ⁻ 结合成弱电解质的反应,叫做盐类水解反应。	(1)在交流中规范学生的表达,帮助其辩证看待物质的宏观表现,从微粒的视角理解电解质溶液中的平衡移动,学会从实验的宏观现象和微观分析中解释化学变化的规律。 (2)能运用化学符号说明化学变化的本质规律,从宏观—微观—符号的角度理解盐类水解的科学本质。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
[提问] 请你推测 NH_4Cl 、 AlCl_3 、 Na_2CO_3 、 KNO_3 溶液的酸碱性, 说明理由。 [任务] 请设计实验证实或证伪你的推测。	[讨论] 小组讨论。 [回答] NH_4Cl 、 AlCl_3 溶液呈酸性, Na_2CO_3 溶液呈碱性, KNO_3 溶液呈中性。 NH_4^+ 和 Al^{3+} 与水电离产生的 OH^- 结合成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 使水的电离平衡正向移动, OH^- 浓度减小, H^+ 浓度增大, 溶液呈酸性。 Na_2CO_3 溶液的情况与 CH_3COONa 溶液相似。 [学生实验] 分组实验: 用 pH 试纸测 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 、 AlCl_3 、 Na_2CO_3 、 KNO_3 溶液的 pH。 [实验结果] 交流实验结果。 [书写] 书写 NH_4Cl 、 AlCl_3 、 Na_2CO_3 溶液水解的离子方程式: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	(1) 让学生运用类比的方法进行推测, 形成假设。 (2) 培养学生的规范表达能力, 加深学生的理解。 (3) 通过分组讨论、设计实验来证实或证伪各自的推测, 培养学生“科学探究与创新意识”核心素养。 (4) 巩固盐类水解离子方程式的书写规律。
[提问] 请你根据 NaCl 、 CH_3COONa 、 CH_3COOK 、 KCl 、 NH_4Cl 、 AlCl_3 、 Na_2CO_3 、 KNO_3 溶液的酸碱性总结盐类水解的规律。	[讨论] 小组讨论。 [回答] 强碱强酸盐不发生水解, 溶液呈中性; 强酸弱碱盐水解, 溶液呈酸性; 强碱弱酸盐水解, 溶液呈碱性。	培养学生通过现象归纳出普遍性规律的能力, 培养学生不完全归纳推理的能力。

教学设计说明

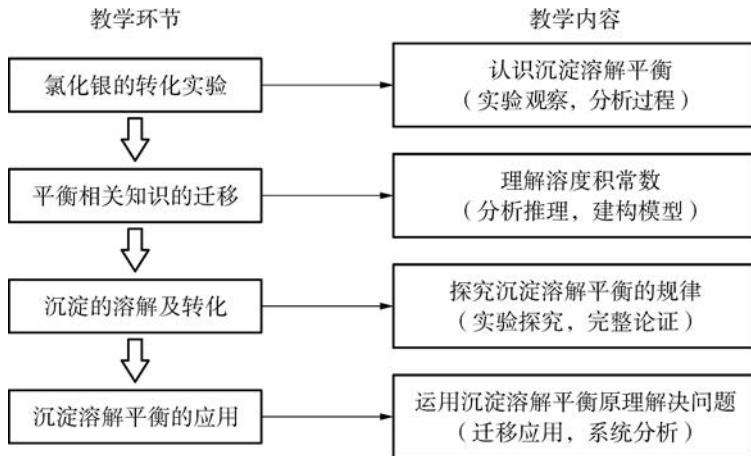
本案例在学习了水的电离和溶液酸碱性、弱电解质的电离平衡的基础上深入研究盐在水溶液中的行为, 涉及溶质盐与溶剂水之间的相互作用。通过对盐类水解的原理以及盐类水解平衡移动的学习进一步丰富学生认识盐类水解的基本思路和方法, 有助于学生深入体会化学知识的应用价值。构建完整的水溶液中离子反应与平衡的知识体系。

本案例教学的重难点在于如何从微粒视角理解盐类水解的原理。教学中从氯化钠、醋酸钠水溶液等具体宏观物质出发, 在推测和验证中引发认知冲突, 并引导学生关注溶液中的离子反应; 在排除干扰因素后, 进而发现某些盐溶液呈现酸碱性的本质原因和规律; 学会运用化学符号来表示盐类水解的过程, 建立盐溶液中“宏观符”相结合的思维模型, 从而化解重难点。初步建立盐类水解的概念之后, 对其他盐溶液通过“推测→验证→交流”的探究式学习, 归纳盐类水解的规律, 培养学生的科学思维能力。在本案例的教学中, 通过探究盐类水解的原理逐步引导学生树立微粒观、平衡观和守恒观, 养成“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养。

案例提供者: 上海市松江一中 杨健

难溶电解质的沉淀溶解平衡

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】实验：取一支试管，加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液，向试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液，至不再有白色沉淀生成，再向其中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液。观察并记录现象。</p> <p>【问题】通过上述实验，对 Cl^- 和 Ag^+ 的反应有新的认识吗？分析 AgCl 饱和溶液中存在哪些过程？</p>	<p>【感悟】观察、记录并描述沉淀颜色变化。</p> <p>【分析】Ag^+ 和 Cl^- 的反应无法进行到底。AgCl 并非绝对不溶，其饱和溶液中存在溶解与沉淀过程。</p>	从宏观实验现象出发，感悟沉淀的饱和溶液中的溶解与沉淀过程，建立难溶电解质沉淀溶解平衡的概念。
<p>【任务】沉淀溶解平衡含义</p> <p>① 回顾：难溶电解质在水中的沉淀溶解平衡和化学平衡、电离平衡一样，合乎平衡的基本特征，满足平衡变化的基本规律，那么沉淀溶解平衡的特征有哪些？</p> <p>② 思考：沉淀溶解的速率和沉淀生成的速率相等还是不相等，有哪些宏观表现？</p>	<p>【回顾、迁移并交流】沉淀溶解平衡的特征：等、动、定、变。</p> <p>【迁移】分析沉淀的溶解与生成速率对宏观性质的影响。</p>	通过迁移、分析、归纳的方法初步获得概念，再由任务引出新的问题，思考并加深认识。落实“变化观念与平衡思想”等核心素养。
<p>【任务】溶度积 K_{sp}</p> <p>① 示范书写 AgCl 沉淀溶解平衡的表示方法，并与其电离方程式相对比，便于学生区分。</p> <p>② 讲述溶度积常数 K_{sp} 的含义、表示及影响因素。</p> <p>③ 学生类比书写 ZnS、BaSO_4、CaCO_3 的溶度积常数表达式。</p>	<p>【对比】比较沉淀溶解平衡表示方法与其电离方程式的区别。</p> <p>【倾听】聆听、体会。</p> <p>【书写】简单类比书写。</p>	在学习过程中理解、认识模型，同时对比分析、强化记忆，及时的练习有助于快速掌握。
<p>【问题】对于平衡：$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$，若改变条件：① 加少量 $\text{NaCl}(s)$、② 少量 $\text{AgNO}_3(s)$，对其有何影响？</p>	<p>【分析】迁移分析浓度对沉淀溶解平衡的影响。</p>	应用平衡的影响因素，关注难溶物和溶液体系中微粒种类和数量的变化。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】“沉淀的转化”探究</p> <p>① 本节课的起始实验说明了 AgCl 沉淀可以转化为 AgI 沉淀,那么 AgI 沉淀是否可以转化为 AgCl 沉淀?通过实验进行探究。</p> <p>实验:取一支试管,加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液。先向试管中滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液,再向其中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。</p> <p>② 根据观察到的现象,利用平衡移动原理和两种沉淀溶度积常数的差别进行解释,梳理沉淀溶解平衡的溶度积常数规则。</p> <p>③ 结合以上实验及教材表 3.4 数据,已知 CaSO_4 可转化为 CaCO_3,AgBr 可转化为 AgI,找出这类反应的特点,并小结 K_{sp} 的大小与沉淀转化的关系。</p>	<p>【感悟】观察、记录并描述沉淀颜色变化。</p> <p>【分析】初步建立难溶电解质的离子积 Q 和溶度积常数 K_{sp} 的大小关系来判断沉淀是否生成或溶解的认知模型。得出 K_{sp} 的大小与沉淀转化的关系。</p>	通过观察、探究的方法分析问题,从“动态平衡”和“平衡间存在相互影响”的角度对水溶液中的沉淀转化进行分析,认识沉淀的生成、溶解和转化。过程中落实“宏观辨识与微观探析”“科学探究”“科学态度”等核心素养。
<p>【应用】“沉淀的转化”应用</p> <p>① 应用一:牙齿上的牙釉质主要由矿物羟基磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ 组成,是人体最坚硬的物质。已知羟基磷酸钙在水中存在如下溶解平衡:</p> $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ <p>氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 比羟基磷酸钙溶解度更小,质地更坚固。请结合沉淀溶解平衡移动的影响因素解释使用加氟牙膏为什么能帮助减少龋齿(蛀牙)。</p> <p>② 应用二:我国拥有世界上规模最大、最壮观的喀斯特地貌。在喀斯特地貌中,难溶的 CaCO_3 和微溶的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 随着环境的变化而相互转化,经过漫长岁月的积聚、溶蚀产生了钟乳石奇景。请写出上述过程中涉及反应的化学方程式,并从沉淀溶解平衡的角度进行解释。</p>	<p>【阐述】据题意,从“平衡间存在相互影响”的角度,分析浓度对沉淀溶解平衡的影响。</p> <p>【书写表达】回顾 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 相互转化的化学方程式。据 CaCO_3 沉淀溶解平衡大致解释。</p>	从实际问题出发,运用离子积和溶度积常数的大小关系定量判断沉淀的生成和溶解,同时用沉淀溶解平衡知识对相关实验的现象和相关问题进行解释。

教学设计说明

“难溶电解质的沉淀溶解平衡”是化学平衡的延伸与拓展,是对中学化学平衡理论体系的进一步丰富和完善。沉淀溶解平衡有助于学生更全面、更系统地认识水溶液中的离子反应与平衡,丰富多相体系中多个平衡以及平衡间相互作用的认识,体会化学理论在生产生活中的指导作用。

本案例聚焦沉淀溶解平衡的概念以及溶度积常数的含义,引导学生基于平衡移动的观点以及多平衡间的相互影响,从宏观和微观、定性和定量角度分析沉淀的生成、溶解和转化,并运用这一规律解释自然现象,对生产、生活中的真实问题进行分析并做出正确的价值判断,有助于进一步发展学生的变化观和平衡观。

本节教学设计注重学习和发展的需要,努力为学生构建有意义学习的经历。一方面,创设“氯化银沉淀的生成以及与碘化银沉淀的转化”的实验情境,贯穿整个案例。先引导学生建立沉淀溶解平衡的概念、表示方法以及溶度积常数的概念,通过与化学平衡相类比,从定性角度分析沉淀溶解平衡的移动。在此基础上再引导学生分析氯化银和碘化银沉淀转化的原因,发展学生逻辑分析及得出规律的能力。另一方面,设计问题启发思维,例如加氟牙膏为什么能帮助减少龋齿、钟乳石形成原因的讨论分析等,感悟沉淀溶解平衡的应用价值。

案例提供者:上海市松江区教育学院 席云芳

本章教学问题讨论与教学资源链接

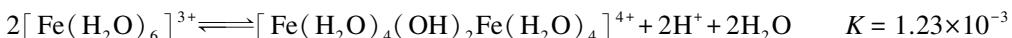
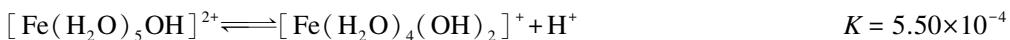
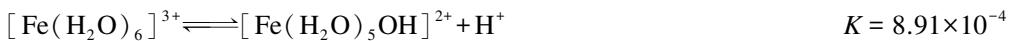
教学问题讨论

1. 水溶液中 Fe^{3+} 的颜色

第3章第3节介绍氯化铁的水解反应时,通过“资料库”提出了水溶液中 Fe^{3+} 的颜色有多种。在教材中三价水合铁离子常被描述为黄棕色,其实三价水合铁离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 颜色是淡紫色(或近于无色)的($\text{pH}<0$)。

在许多可溶性铁(Ⅲ)盐的水溶液中,铁离子以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在,是高自旋态,电子的 $d-d$ 跃迁是自旋禁阻的,光吸收很弱,所以其颜色是淡紫色(或近于无色的),例如从溶液中得到的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

既然 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是淡紫色的,为什么平常我们看到的其溶液却是黄棕色,甚至红棕色的呢?这主要是因为铁(Ⅲ)盐溶于水后,当溶液的 $\text{pH} \geq 1$ 时即发生水解。



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ 为双聚体,其结构式如图 3-2 所示。

当溶液的酸性较强时($\text{pH}<0$),上述水解平衡向左移动, Fe^{3+} 主要以淡紫色的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在;当 pH 提高到 $2 \sim 3$ 时,水解趋势明显,聚合倾向增大, Fe^{3+} 主要以羟基水合离子形式存在,溶液颜色为黄棕色,随着 pH 继续升高,溶液由黄棕色逐渐变为红棕色,最后析出红棕色的胶体 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

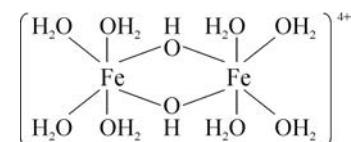


图 3-2

由 Fe (Ⅲ)紫外可见吸收光谱可以得出, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和各种羟基水合离子的吸收峰的位置是不同的。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收峰波长比较宽而弱,溶液呈现淡紫色(近于无色),而羟基水合离子吸收峰尾部进入了可见光的短波区,所以显黄色。

因此,我们通常所见到的铁(Ⅲ)盐水溶液的黄色是由铁(Ⅲ)离子的水解产物所致,并非真正的三价铁的水合离子的颜色。只要创造强酸性条件,抑制其水解,使 pH 在 0 附近,就能看到 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 真正的淡紫色(或近于无色)。

不过,一般在学生实验中,由于条件所限,看到的铁(Ⅲ)盐水溶液是黄棕色的。

需要说明的是,溶液的颜色是吸收光的补色,如果吸收在紫外区,不影响可见光的吸收,当然溶液是无色的了。三价铁的水合离子的吸收光谱比较复杂,它还和负离子的种类有关,负离子不同,吸收光谱会有差异,如图 3-3、图 3-4 所示。

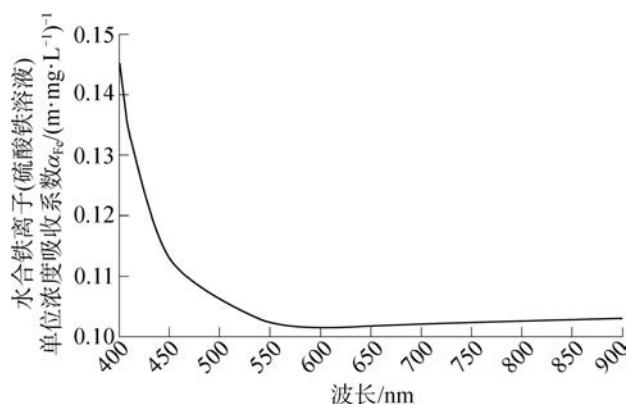


图 3-3 水合铁离子(硫酸铁溶液)单位浓度吸收系数光谱曲线

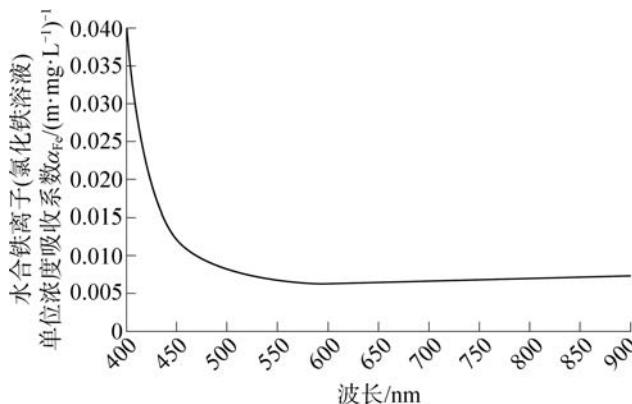
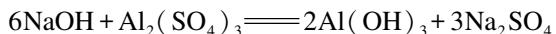


图 3-4 水合铁离子(氯化铁溶液)单位浓度吸收系数光谱曲线

2. 为什么用传统方法制作的油条常常会铝含量超标?

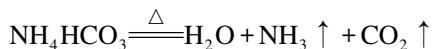
第3章第3节通过“想一想”引导学生运用平衡移动的原理,以传统方法的油条制作为实例,对添加的苏打(Na_2CO_3)和明矾两种物质,常常会导致铝含量超标的原因进行探究。用传统方法制作油条时,面团里除了加入少量酵母外,还有一些苏打(Na_2CO_3)和明矾[$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]。

明矾是常用的复合膨松剂中的酸性剂,水解后溶液呈酸性。和面时,碱性膨松剂 Na_2CO_3 水解产生 NaOH ,因碱性增大会导致食品品质下降和对消化道的影响。而明矾水解后能中和部分 NaOH 的碱性,生成弱碱性的 Al(OH)_3 溶胶,高温下形成凝胶而固化,使食品组织致密化,食品更酥脆。



由此可见,加入的明矾越多,其中和 NaOH 的能力越强, Na_2CO_3 的水解平衡越向右移动,产生的 NaHCO_3 越多,高温时分解出的 CO_2 气体越多,炸出来的油条又大又脆、口感好,但常常会导致铝含量超标(国家标准为小于等于 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,即 100 ppm)。

“非矾”油条用碳酸氢铵做膨松剂,虽然避开了铝,但口感欠佳。



过量摄入铝可能会引起以下疾病:骨骼病变、骨软化症、神经失调、铝脑病、阿尔兹海默症,小红细胞低色素贫血症,透析性铝脑病(透析治疗肾功能衰竭者而致)。国家有关部门规定,从2014年7月1日开始,馒头、发糕等面制品(除油炸面制品、挂浆用的面糊、裹粉、煎炸粉外)不能添加含铝膨松剂硫酸铝钾和硫酸铝铵,膨化食品中严禁使用任何含铝食品添加剂。

建议可通过“想一想”引导学生查阅相关资料,尝试对铝超标风险比较大的海蜇开展“海蜇中铝元素含量的测定”的探究性课题研究。

3. 溶洞形成与水滴石穿

第3章第4节在“书写表达”中涉及了喀斯特地貌的形成原因。在石灰岩地质地带,流水可以雕琢出绚丽的溶洞。这是由于空气中的二氧化碳溶于水形成碳酸,弱酸性的溶液可以溶解岩石中的碳酸钙,使

岩石局部溶解并流失。“水滴石穿”也是自然界存在的另一个很好的例子。在钙离子随溶液流动的过程中,由于外界条件的变化(受热、压强变化或水分蒸发),碳酸氢钙又会发生分解,生成碳酸钙重新沉积下来,形成钟乳石、石笋,使溶洞形貌多样。溶洞的形成过程中存在如下平衡:



唐代诗人杜甫在《客从》中写道:“客从南溟来,遗我泉客珠。珠中有隐字,欲辨不成书。缄之箧笥久,以俟公家须。开视化为血,哀今征敛无。”

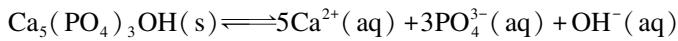
杜甫的诗描述了珍珠消失了,而珍珠消失是实实在在的化学反应。我们不妨分析一下:珍珠的主要成分是碳酸钙,以及少量有机质。碳酸钙难溶于水,但在潮湿环境中会与空气中的二氧化碳和水发生反应。杜甫居室漏雨潮湿,炭火取暖,竹箱无防潮性能,珍珠中的碳酸钙遇到空气中的二氧化碳和水,就变成了碳酸氢钙水溶液。溶液中混有红色物质可能与垫布或垫纸的红色染料有关,故而会形成类似血水的红色液体。杜甫那个年代不具备这些化学知识,所以才会疑惑不解。

4. 为什么使用加氟牙膏能帮助减少龋齿(蛀牙)?

第3章第4节通过“拓展视野”介绍了牙膏里的学问。那么,为什么使用加氟牙膏能帮助减少龋齿呢?我们不妨通过下面的例题,让学生获得深刻的理解。

例题:人牙齿表面的珐琅质(釉质)由羟基磷酸钙(又称羟基磷灰石) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($K_{\text{sp}}^{\circ} = 6.8 \times 10^{-37}$)组成,其羟基易受 H^+ 的侵蚀而形成蛀牙。(1)试计算 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 饱和溶液中的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 。(2)为什么使用加氟牙膏能帮助减少龋齿?[已知 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的 $K_{\text{sp}}^{\circ} = 1.0 \times 10^{-60}$]

解:(1)设溶解度^{*}为 $S(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。



$$\text{平衡浓度}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 5S \quad 3S \quad S$$

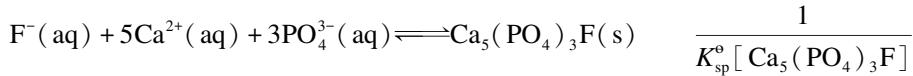
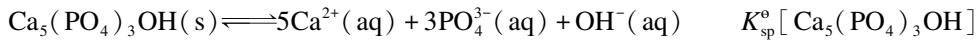
$$K_{\text{sp}}^{\circ} = 6.8 \times 10^{-37} = [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = (5S)^5 (3S)^3 S = 84.375 S^9$$

$$S = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)羟基磷酸钙可与 F^- 反应: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) + \text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, K° 。

该反应可看作由下列两反应相加而成:



$$K^{\circ} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ} [\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]}{K_{\text{sp}}^{\circ} [\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]} = \frac{6.8 \times 10^{-37}}{1.0 \times 10^{-60}} = 6.8 \times 10^{23}$$

使用含氟牙膏时,在牙膏表面生成了更难溶的氟磷酸钙(又称氟磷灰石) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,该反应 K° 值很

* 在涉及沉淀溶解平衡的计算时,常以物质饱和溶液的浓度表示其溶解度。

大。 F^- 是比 OH^- 更弱的碱 [$K_a(HF) = 6.8 \times 10^{-4}$, $K_w(H_2O) = 1.0 \times 10^{-14}$] , 所以 $Ca_5(PO_4)_3F$ 不易与酸反应。从而使牙齿有较强的抗酸能力,有利于防止龋齿。但氟并非多多益善,氟安全使用的范围很窄(饮用水中为 $0.5\sim1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。过量摄入氟,将导致氟斑牙、氟骨症等。茶叶含氟量高,经常喝浓茶会患氟斑牙,使牙齿变黄,用加氟牙膏只能雪上加霜,越刷越黄。氟中毒只能预防,无法治愈。进餐后,口腔中的细菌分解食物产生酸,特别是糖果、冰淇淋和含糖饮料等高糖食物产生的酸最多。防止龋齿的最好方法是吃低糖食物和坚持饭后立即刷牙。

5. 溶度积常数(K_{sp})与溶解度(S)的关系

溶度积常数的大小反映了难溶电解质溶解能力的大小。对于同类型的难溶电解质来说,溶度积常数越大,溶解度就越大,如表3-2所示。

表3-2 不同类型难溶强电解质的溶度积和溶解度

难溶电解质类型	AB型		AB ₂ 型		A ₂ B型	
难溶电解质	AgCl	CaSO ₄	PbCl ₂	Mg(OH) ₂	Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ CrO ₄
溶度积常数 K_{sp}	1.8×10^{-10}	4.9×10^{-5}	1.6×10^{-5}	5.6×10^{-12}	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-12}
溶解度 $S/(mol\cdot L^{-1})$	1.3×10^{-5}	7.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}	1.1×10^{-4}	1.4×10^{-2}	6.5×10^{-5}

不同类型的难溶电解质之间,不能直接用溶度积常数比较溶解能力的大小。必须通过计算,求得溶解度后才能进行比较。例如,由表3-3可知 Ag_2CrO_4 的溶度积常数小于 $AgCl$,而其溶解度却比 $AgCl$ 大。所以直接用溶度积常数比较物质溶解能力的大小,只适合于同类型的难溶电解质。

6. 为什么钠、钾的碳酸盐的溶解度反常地大于其碳酸氢盐? 同样都是碳酸氢盐,为什么钙盐的溶解度比钠盐大呢?

钠和钾碳酸盐及碳酸氢盐的溶解度如表3-3所示。

表3-3 钠和钾碳酸盐及碳酸氢盐的溶解度

物质	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	KHCO ₃	K ₂ CO ₃
溶解度(20°C) [$\text{g}\cdot(\text{100 g水})^{-1}$]	9.6	21.5	93.6	110.5

钠、钾碳酸氢盐中的 HCO_3^- 通过氢键形成双聚离子(图3-5),降低了碳酸氢盐的溶解度(工业上用此法提纯 Na_2CO_3 和 K_2CO_3)。

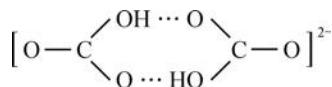


图3-5 HCO_3^- 的双聚离子

那么同样都是酸式碳酸盐,为什么钙盐的溶解度比钠盐大呢? $Ca(HCO_3)_2$ 和 $NaHCO_3$ 虽都有分子间氢键,但比较 $Ca(HCO_3)_2$ 的水合热($-1666\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 $NaHCO_3$ 的水合热($-442.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), $Ca(HCO_3)_2$ 溶于水所释放的能量比 $NaHCO_3$ 多得多。因此,从能量的角度来看,对 $Ca(HCO_3)_2$ 的溶解更为有利,故其溶

解度大于 NaHCO_3 。

7. 从热力学角度讨论一些氢化物在水溶液中的酸碱性

表 3-4 某些非金属二元氢化物在水溶液中的 $pK_a(298\text{ K})^*$

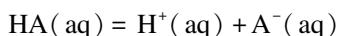
NH_3	39	H_2O	15.74	HF	3.15	↓ 酸强度增加
PH_3	27	H_2S	6.89	HCl	-6.3	
AsH_3	≤ 23	H_2Se	3.7	HBr	-8.7	
		H_2Te	2.6	HI	-9.3	

→ 酸强度增加

* 数据引自 L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, 1984, p.177。

对于表 3-4 中各物质的酸强度变化规律, 可以从能量角度来加以分析。

分子型氢化物在水溶液中酸性的强弱, 取决于下列反应 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的大小:



氢化物 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为负值时, 其绝对值越大, 按 $\Delta_f G_m^\ominus = -RT\ln K_a$ 公式计算出来的 K_a 越大, 酸性越强。

$\Delta_f G_m^\ominus$ 可按 $\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T\Delta_f S_m^\ominus$ 公式计算。 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $\Delta_f S_m^\ominus$ 有关, 其中 $\Delta_f H_m^\ominus$ 又涉及许多能量项, 例如氢卤酸(HX)的电离过程可设计为如图 3-6 所示的热力学循环。

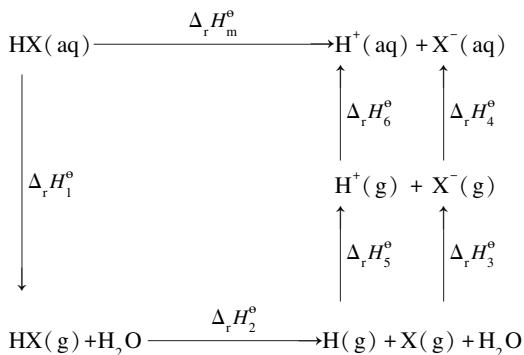


图 3-6 氢卤酸(HX)电离过程的热力学循环

该电离过程的总焓变 $\Delta_f H_m^\ominus$ 是上述循环各分步焓变的总和(相应的焓变数据如表 3-5 所示)。

表 3-5 298 K 时 $\text{HX}(\text{aq})$ 电离过程的热力学数据^{*}

热力学函数		HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_f H_m^\ominus$	$\text{HX}(\text{aq}) \rightarrow \text{HX}(\text{g})$	48	18	21	23
	$\text{HX}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$	567	431	366	298
	$\text{X}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$	-334	-355	-331	-302
	$\text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-(\text{aq})$	-524	-378	-348	-308

(续表)

热力学函数		HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_f H_m^\circ$	$H(g) \longrightarrow H^+(g) + e^-$	1 318	1 318	1 318	1 318
	$H^+(g) \longrightarrow H^+(aq)$	- 1 091	- 1 091	- 1 091	- 1 091
	$HX(aq) \longrightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$	- 16	- 57	- 65	- 62
$S_m^\circ(H^+, aq)$		0	0	0	0
$S_m^\circ(X^-, aq)$		- 14	57	83	107
$S_m^\circ(HX, aq)$		88	92	96	96
$\Delta_f S_m^\circ$		- 102	- 35	- 13	11
$T\Delta_f S_m^\circ$		- 30	- 10	- 4	3
$\Delta_f G_m^\circ$		14	- 47	- 61	- 65
K_a (计算值)		3.5×10^{-3}	10^8	10^{10}	10^{11}
K_a (实验值)		3.53×10^{-4}			

* 数据引自 W. E. Dasent, *Inorganic Energetics*, 1982, p.218。单位: $\Delta_f G_m^\circ$ 和 $\Delta_f H_m^\circ$: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, S_m° 和 $\Delta_f S_m^\circ$: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由表 3-5 有关数据分析可知: $HX(aq)$ 电离反应的 $\Delta_f H_m^\circ$ 均为负值, 即都是放热过程, 但 HF 所放出的热量比其他三种氢卤酸要少得多。这是因为 F^- 的水合能比其他卤离子高得多, HF 的键能及 HF(aq) 的脱水能比其他氢卤酸大得多, 同时 $F_2(g)$ 的电子亲和能反比 $Cl_2(g)$ 要小, 比 HBr、HI 也大得不多, 从而导致 HF(aq) 电离反应总焓变的负值的绝对值最小。

$\Delta_f H_m^\circ$ 不是决定 $\Delta_f G_m^\circ$ 的唯一因素, 还需考虑熵的变化。HF(aq) 电离反应的 $\Delta_f S_m^\circ$ 的负值的绝对值很大, 其 $\Delta_f H_m^\circ$ 的负值的绝对值又是氢卤酸中最小的, 共同导致 HF(aq) 解离时, $\Delta_f G_m^\circ$ 成为最大的正值, 致使 K_a 的指数为负值, 所以 HF 为弱酸。而其他三种氢卤酸的熵减程度不大, 甚至 HI 还是熵增, 再加上 $\Delta_f H_m^\circ$ 的负值的绝对值较大, 导致它们解离时的 $\Delta_f G_m^\circ$ 变为负值, K_a 为很大的正值, 成为强酸。

为什么 HF(aq) 电离过程的 $\Delta_f S_m^\circ$ 的负值的绝对值最大? 这是因为电离过程的熵变与离子溶剂化有关, 离子溶剂化程度越大, 熵减程度越大。HF 和 F^- 能与溶剂(水)形成强的氢键, 溶剂化程度最大, 因而熵减最明显。

8. 酸碱理论

表 3-6 酸碱电离理论、酸碱质子理论和酸碱电子理论的对比

酸碱理论	电离理论	质子理论	电子理论
提出时间	1887 年	1923 年	1923 年
创建者	阿伦尼乌斯	布伦斯惕和劳里	路易斯

(续表)

定义	酸	在水溶液中电离出的正离子全部是H ⁺ 的物质(HCl)	凡能给出质子的物质(HCl)	凡能接受电子对的物质(H ⁺)
	碱	在水溶液中电离出的负离子全部是OH ⁻ 的物质(NaOH)	凡能接受质子的物质(Cl ⁻)	凡能给出电子对的物质(OH ⁻)
实质	H ⁺ +OH ⁻ ====H ₂ O	两个共轭酸碱对之间的质子传递	形成配位键,生成酸碱配合物	
			1. 酸+碱→酸碱配合物 H ⁺ +OH ⁻ ====H ₂ O 2. 酸取代: 酸1 碱配合物+酸2→酸1+酸2 碱配合物 Al(OH) ₃ +3H ⁺ ====Al ³⁺ +3H ₂ O 3. 碱取代: 酸1 碱1配合物+碱2→碱1+酸1 碱2配合物 [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ +2OH ⁻ ====4NH ₃ +Cu(OH) ₂ 4. 双取代: 酸1 碱1配合物+酸2 碱2配合物→酸1 碱2配合物+酸2 碱1配合物 NaOH+HCl====NaCl+H ₂ O	
酸碱反应	类型	1. 酸+碱→盐+水 HCl+NaOH====NaCl+H ₂ O 2. 酸1+盐1→酸2+盐2 2HCl+Na ₂ S====H ₂ S+2NaCl 3. 碱1+盐1→碱2+盐2 2NaOH+CuCl ₂ ====Cu(OH) ₂ +2NaCl	酸1+碱2→碱1+酸2 HCl+NH ₃ ====Cl ⁻ +NH ₄ ⁺ HAc+H ₂ O====Ac ⁻ +H ₃ O ⁺ NH ₄ ⁺ +H ₂ O====NH ₃ +H ₃ O ⁺	
理论缺陷	酸碱限于含H ⁺ 、OH ⁻ 物质,且仅限于水溶液中才表现出酸碱性	酸碱限于质子的放出和接受	认识过于笼统,酸碱特征不明显	

9. 设计实验——酱油中氯化钠含量的分析

本章的“体验·分享”建议查阅相关资料,尝试开展“设计实验——酱油中氯化钠含量的分析”的研究。以下资料供教师指导时参考。

设计实验——酱油中氯化钠含量的分析

一、准备与设计

1. 引言

世界卫生组织推荐成年人食盐的总摄入量为每天5 g以下。我国居民膳食指南建议,正常成年人食盐的总摄入量不超过每天6 g。但实际调查显示,大多数居民的食盐摄入量已经高达每天10.5 g。食盐的主要成分是氯化钠(NaCl),是一种钠盐。现代人普遍口味过重,钠盐摄入过多,会打破血液中的钠钾平衡,造成血压升高。每年的5月17日为“世界高血压病日”。我国六成的高血压患者都属于“盐敏感性高血压”,高血压又会引发多种心脑血管疾病。体内多余的钠离子都是由肾脏排出,摄入的钠盐越多,肾脏的负担越大,钠盐在升高血压的同时也在损伤肾脏。临床发现,大多数高血压患者都伴有肾脏疾病。为维持钠钾平衡,可多吃些含钾丰富的食物,如香蕉、葡萄、西瓜、草莓、柑橘、芹菜、冬瓜、南瓜、大葱、黄豆制

品等,也可适量食用低钠盐。

浓油赤酱是上海菜(本帮菜)的一大特色,响油鳝糊、油酱毛蟹、红烧圈子、八宝辣酱等本帮菜,在烹调时都需要用到酱油来红烧。酱油中含有大量的食盐,因此计算食盐摄入量时不要疏漏了酱油中的食盐!本实验将帮助你了解酱油中食盐含量的测定方法,并进行老抽和薄盐生抽中氯化钠的含量测定与比较。

2. 准备知识

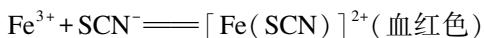
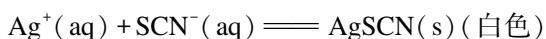
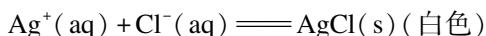
(1) 食盐的主要成分是氯化钠(NaCl),其中钠元素的含量用化学方法测定比较困难,因此常通过测定氯的含量来计算氯化钠的含量。氯化钠中的氯以离子的形态存在,测定氯的含量就归结为氯离子含量的测定。氯离子与金属离子形成的化合物大多可溶,不溶的仅AgCl和Hg₂Cl₂,PbCl₂属微溶。利用AgCl的不溶性,可设计出一类测定Cl⁻含量的定量分析法——沉淀滴定法。

(2) 沉淀滴定法简介

沉淀滴定法是指利用沉淀反应来进行滴定的一类定量分析方法。例如用标准AgNO₃溶液来滴定样品中的Cl⁻,从而测得试样中Cl⁻的含量。

用于沉淀滴定的反应必须具备以下条件:①沉淀的组成要固定,即被测离子与沉淀剂之间要有明确的化学计量关系;②沉淀的溶解度要小,即反应必须是完全的、定量的;③沉淀反应的速率要快,且不生成过饱和溶液(或可采取措施防止生成过饱和溶液);④要有适当的指示剂指示滴定终点等。要同时满足以上条件的沉淀反应不多,银离子与卤离子的反应符合以上条件,故可用来测定氯离子。滴定过程需要指示剂来指示其终点,指示剂通常是能与稍微过量的沉淀剂形成带色化合物的物质。

(3) 与沉淀滴定法测定Cl⁻有关的一些反应



已知上述三种沉淀溶解度的相对大小关系为S(Ag₂CrO₄)>S(AgCl)>S(AgSCN)。[Fe(SCN)]²⁺是有色配离子,不形成沉淀。

(4) 沉淀生成的先后顺序

如果某种沉淀剂可以与溶液中多种离子形成沉淀,则沉淀往往按溶解度由小到大的顺序逐个生成,这种沉淀现象称为分步沉淀。例如:在含有Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、CrO₄²⁻等离子的混合溶液中加入AgNO₃溶液,此时沉淀生成由先到后的顺序是:

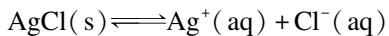


上述物质的溶解度依次为:9.1×10⁻⁹mol·L⁻¹、7.0×10⁻⁷mol·L⁻¹、1.1×10⁻⁶mol·L⁻¹、1.3×10⁻⁵mol·L⁻¹、1.3×10⁻⁴mol·L⁻¹。

(5) 难溶物沉淀的转化规律

世界上没有绝对不溶的物质,因此从溶液中析出的难溶电解质总是跟溶液中的离子间存在着沉

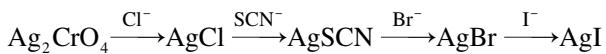
沉淀一离子的溶解平衡。以氯化银为例,当它从溶液中析出时,在沉淀与溶液间必定存在着以下的溶解平衡:



正因为有这样的平衡存在,若在此溶液中加入一种能生成更难溶物质的沉淀剂(如 Br^-),它就能与溶液中的离子生成更难溶的沉淀(如 Br^- 能与溶液中残余的 Ag^+ 生成比 AgCl 更难溶的 AgBr)。此时溶液中 Ag^+ 浓度下降导致原溶解平衡朝着生成离子的方向移动,使沉淀(AgCl)部分溶解。若继续加入沉淀剂,将使平衡继续向着沉淀溶解的方向移动。可见,只要加入的沉淀剂(Br^-)数量足够,将使原来的沉淀(AgCl)完全溶解,而转变为一种更难溶的沉淀(AgBr)。这就是沉淀的转化:



由上述讨论可知,在一种沉淀中,加入一种能生成更难溶物质的沉淀剂,即可使原来的沉淀转化为一种更难溶的新沉淀。以下是从 Ag_2CrO_4 到 AgI 的一系列转化:



这一系列转化之所以能实现,是由于这五种沉淀的溶解度存在着以下的大小关系:



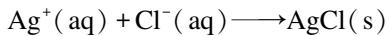
3. 实验方案设计

请根据上述资料设计两个沉淀滴定法测定酱油中氯化钠含量的实验方案。(要求简述方案的原理及步骤)

二、操作与实践

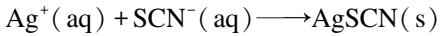
1. 实验原理

沉淀滴定法测定溶液中 Cl^- 的含量常用莫尔(Mohr)法和佛尔哈德(Volhard)法。前者是以 K_2CrO_4 溶液为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液滴定试样溶液,反应如下:



当滴至 Cl^- 全部沉淀并且 AgNO_3 标准溶液稍微过量(半滴)时,过量的 AgNO_3 立即与 K_2CrO_4 指示剂作用生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,此种颜色变化显示滴定终点已经到达。根据耗去的 AgNO_3 标准溶液的量,即可计算出试样溶液中氯化钠的含量。

佛尔哈德法首先在试样溶液中精确地加入过量的 AgNO_3 标准溶液,使 Cl^- 全部沉淀。滤去 AgCl 沉淀后,滤液(包括洗涤沉淀的洗涤液)中过量的 AgNO_3 在 Fe^{3+} 离子(指示剂)存在下用 KSCN 标准溶液进行返滴,反应如下:



当溶液中出现淡红色维持10 s不消退时 $\{\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}\}$ 表明终点已经到达。通过返滴过程中 KSCN 标准溶液的消耗量可以算出第一步反应中过量 AgNO_3 的物质的量。而在 AgNO_3 消耗的总

物质的量中扣除过量 AgNO_3 的物质的量, 即为作用于 Cl^- 的 AgNO_3 的物质的量:

$$n(\text{AgNO}_3, \text{作用于 Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3, \text{总}) - n(\text{AgNO}_3, \text{作用于 KSCN})$$

由此可计算试样中氯化钠的含量。本次实验我们采用莫尔法。

2. 仪器和试剂

(1) 仪器: 电子天平、移液管(10 mL)、烧杯(100 mL)、锥形瓶(250 mL)、容量瓶(250 mL)、酸式滴定管(50 mL)、量筒(10 mL、100 mL)、洗瓶(盛蒸馏水)、橡皮吸球、胶头滴管、药匙、玻璃棒、滴定管夹、铁架台、称量纸等。

(2) 试剂: AgNO_3 标准溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 KSCN 标准溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 K_2CrO_4 溶液(5%)、 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 蒸馏水等。

(3) 试样: 酱油 A 和酱油 B。

3. 实验步骤

(1) 将酱油 A 试样配成待测液

a. 将 250 mL 容量瓶、10 mL 移液管按定量分析的要求洗净。

b. 用移液管准确吸取 10 mL 酱油 A 试样, 转移到 250 mL 容量瓶中, 加入蒸馏水稀释、定容, 配得待测液。

(2) 酱油 A 待测液中 NaCl 浓度的测定

a. 用洁净的移液管准确吸取 10 mL 待测液, 转移到洁净的锥形瓶中。加入 100 mL 蒸馏水稀释后, 再加入 5% K_2CrO_4 溶液 1 mL, 用 AgNO_3 标准溶液滴定至终点。

b. 另取 10 mL 待测液重复一次。

(3) 空白实验

用蒸馏水代替试样, 在同样的条件下, 按照相同的操作步骤所进行的分析实验。

空白实验的目的是校正某些因素对分析结果的影响。例如, 本实验理论上当 Cl^- 被全部沉淀后, 过量的半滴 AgNO_3 溶液就能使溶液改变颜色(生成了 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀), 但实际上由于受人们视力和辨色能力的限制以及溶液本身颜色干扰等因素的影响, 这微小的颜色变化我们根本不能觉察, 必须等到生成 Ag_2CrO_4 沉淀足够多时这种颜色变化才能被分辨出来。这样就导致滴定终点的滞后, 使测定的结果产生不能容许的误差, 而且这种误差因人而异(每个人的视力和辨色能力有差别, 实验条件等也有差异)。因此在分析方案中有必要设置一个“空白实验”, 测出因终点滞后带来的误差(空白实验中消耗的 AgNO_3 溶液的体积基本上等于每次分析滴定中 AgNO_3 溶液过量的体积), 计算时将过量的体积扣除, 终点滞后造成的误差就可大致消除。

本实验的空白实验只要将步骤(2)a 中“吸取 10 mL 测定液”改为“吸取 10 mL 蒸馏水”, 其他一切照旧。空白实验只要求做一次。

(4) 计算: 算出酱油 A 中 NaCl 的含量, 以“ $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$ ”表示之。

(5) 对酱油 B 试样进行以上(1)~(4)的实验步骤。

4. 实验报告(数据记录和处理)

(1) AgNO_3 溶液的标定

测定顺序	$m(\text{NaCl})/\text{g}$	$V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	$V(\text{AgNO}_3, \text{空白})/\text{mL}$
第一次			
第二次			

$$c(\text{AgNO}_3) = \text{_____} \text{ (列式)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{AgNO}_3, \text{第一次}) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{AgNO}_3, \text{第二次}) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{AgNO}_3, \text{均值}) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 酱油 A 待测液中 NaCl 浓度的测定

测定顺序	$V(\text{酱油 A 待测液})/\text{mL}$	$V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	$V(\text{AgNO}_3, \text{均值})/\text{mL}$
第一次			
第二次			

$$c(\text{NaCl, 均值}) = \text{_____} \text{ (列式)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$\text{酱油 A 中氯化钠的含量} = \text{_____} \text{ (列式)} \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$$

$$= \text{_____} \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$$

(3) 酱油 B 待测液中 NaCl 浓度的测定

测定顺序	$V(\text{酱油 B 待测液})/\text{mL}$	$V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	$V(\text{AgNO}_3, \text{均值})/\text{mL}$
第一次			
第二次			

$$c(\text{NaCl, 均值}) = \text{_____} \text{ (列式)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$\text{酱油 B 中氯化钠的含量} = \text{_____} \text{ (列式)} \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$$

$$= \text{_____} \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$$

5. 问题

(1) 如果要知道酱油中氯化钠的质量分数, 还须测定哪种数据? 若以符号“ Q ”代表这个数据, 写出氯化钠质量分数的计算式。

(2) 按本测定方案通过实验测得的结果存在着一个非人为的误差, 此误差是如何产生的? 如何消除这种误差?

(3) 如果滴定过程中不伴随着剧烈振荡, 测定结果将会产生怎样的误差(“正误差”或“负误差”)? 为什么?

6. 讨论

- (1) 如果酱油的颜色较深怎么办?
- (2) 请对本设计实验提出改进建议;对你在本次设计实验中的表现作一个自我评价(优点、缺点、心得体会等)。
- (3) 现在人们的口味越来越重,随着生活水平的提高和工作的快节奏,常常会在外聚餐或依赖于外卖,食盐摄入量普遍超标。根据本次实验结果,请对上海菜“浓油赤酱”的烹调方法提出改进建议。
- (4) 想一想,在你喜爱的食品中还有哪些可能会导致食盐摄入量超标?你准备采取哪些措施? {提示:除了方便面、酱菜、各种调味酱、咸饼干、薯片、盐焗坚果等的钠含量一般为 $500\sim 2000 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 的食品外,特别要关注那些不咸食品中“隐形钠”的摄入。例如话梅[约 $500\sim 1000 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]、甜饼干[约 $400 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]和蛋糕[约 $500 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]、没有什么特别味道的白面包[约 $200 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]都是含钠的大户,甚至冰激凌、甜饮料这些看似和盐完全搭不上关系的食品也含有一定量的钠。我国有关标准中规定食品中的钠含量不高于 $120 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 或 $120 \text{ mg} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$ 时,可标示为“低钠”食品。}

三、参考答案

1. “准备与设计”部分

(1) 方案一:

原理:取一定量试样配成溶液,在 K_2CrO_4 指示剂存在下,用 AgNO_3 标准溶液滴定试样的溶液,当滴定到溶液中生成砖红色沉淀并10 s不消退时,表明试样中的 Cl^- 已全部沉淀,并且 AgNO_3 标准溶液已稍微过量,即滴定终点已到达。因 $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Cl}^-)$,故根据 AgNO_3 标准溶液的消耗量即可算出 Cl^- 的含量。

步骤:

- a. 将 AgNO_3 标准溶液注入已洗净并已用 AgNO_3 标准溶液润洗过的酸式滴定管中,驱赶掉活塞下端尖嘴内的空气,调节好液面的高度。
- b. 用移液管精确取出一定量酱油试样,转移到容量瓶中,加入一定量蒸馏水稀释、定容。
- c. 取出一定量稀释液,加入一定量5% K_2CrO_4 指示剂。
- d. 用 AgNO_3 标准溶液滴定上述溶液,直至溶液内出现砖红色沉淀并10 s不消退为止,此即滴定终点。
- e. 根据 $n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$,算出酱油中氯化钠的含量。

(2) 方案二:

原理:取一定量试样配成溶液,精确加入过量的 AgNO_3 标准溶液(此用量要记录)使 Cl^- 全部沉淀。将 AgCl 沉淀过滤、洗涤后弃之。滤液和洗涤液合并后加入 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(指示剂),其中过量的 AgNO_3 用 KSCN 标准溶液返滴之。当滴至溶液呈现淡红色($[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$)并10 s不消退,则达到滴定终点。因为 $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Cl}^-) + n(\text{KSCN})$,则 $n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN})$ 。利用此式即可计算出氯化钠的含量。

步骤:

- a. 将 KSCN 和 AgNO_3 标准溶液分别注入已洗净并已分别用 KSCN 和 AgNO_3 标准溶液润洗过的酸式滴定管中,调节好液面高度。
- b. 用移液管精确取出一定量酱油试样,转移到容量瓶中,加入一定量蒸馏水稀释、定容。
- c. 精确取出一定量酱油稀释液,注入锥形瓶。用滴定管在其中精确加入过量的 AgNO_3 溶液,使 Cl^- 全部沉淀。

- d. 搭建过滤装置, 将含 AgCl 沉淀的溶液过滤。AgCl 沉淀用蒸馏水洗涤三次, 洗涤液与滤液合并。
- e. 溶液中加入 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 指示剂后, 用 KSCN 标准溶液滴定至溶液中出现淡红色, 并维持 10 s 不褪色为滴定终点。
- f. 根据 $n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN})$, 算出酱油中氯化钠的含量。
2. “操作与实践”部分

实验报告(数据记录和处理)

(1) AgNO_3 溶液的标定

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{\frac{m(\text{NaCl})}{58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{V(\text{AgNO}_3) - V(\text{AgNO}_3, \text{空白})} \times 10^{-3}$$

(2) 酱油 A 测定液中 NaCl 浓度的测定

$$c(\text{NaCl, 均值}) = [V(\text{AgNO}_3, \text{均值}) - V(\text{AgNO}_3, \text{空白})] \times \frac{c(\text{AgNO}_3, \text{均值})}{10.00}$$

$$\text{酱油 A 中的氯化钠} = c(\text{NaCl, 均值}) \times (250 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100}{10}$$

(3) 酱油 B 测定液中 NaCl 浓度的测定

$$c(\text{NaCl, 均值}) = [V(\text{AgNO}_3, \text{均值}) - V(\text{AgNO}_3, \text{空白})] \times \frac{c(\text{AgNO}_3, \text{均值})}{10.00}$$

$$\text{酱油 B 中的氯化钠} = c(\text{NaCl, 均值}) \times (250 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100}{10}$$

3. 问题

(1) 还须测定酱油的密度。

$$w(\text{NaCl}) = \frac{1 \text{ L} \times c(\text{NaCl}) \times 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \times Q} \times 100\%$$

(2) 食盐中通常含有氯化镁、氯化钙等杂质, 因此 $n(\text{Na}^+) < n(\text{Cl}^-)$, 而本实验却按“ $n(\text{Na}^+) = n(\text{Cl}^-)$ ”计算氯化钠的含量, 故测得的氯化钠含量偏高。

应先测出钙、镁离子的含量, 计算出 Na^+ 含量, 再按 Na^+ 含量计算氯化钠的含量。

(3) 如果不剧烈振荡, AgCl 将强烈地吸附 Cl^- , 使溶液中 Cl^- 浓度偏低, 导致 Ag_2CrO_4 沉淀提前出现, 即造成滴定终点提前, 故测得氯化钠含量偏低(负误差)。

* 10. 创新课题——稻壳基有序介孔分子筛的制备

在本章的“体验·分享”中建议查阅相关资料, 尝试开展创新课题——“稻壳基有序介孔分子筛的制备”的研究。以下资料供教师指导时参考。

创新课题研究

(1) 走进新材料——分子筛

分子筛是一类具有立方晶格的硅铝酸盐化合物, 由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥相连接而形成

的三维硅铝酸盐的晶体。它具有规则而整齐的孔道,每一种分子筛都具有相对均一的孔径,其大小随分子筛种类的不同而异,大致相当于分子的大小,有筛分分子的功能,因此命名为分子筛。其化学通式可表示为 $\text{Me}_2\text{O}_n \cdot \frac{x}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$,式中 Me 代表正离子,n 代表原子价数,m 代表结晶水分子数,x 和 y 代表化学式中的原子配对数。

分子筛孔径规则均匀,一般为 2~50 nm。分子筛的孔穴能把比其孔径小的分子吸附到孔穴内部,能把极性程度不同的分子、直径大小不同的分子等有选择地分离开来,所以被称为分子筛。

分子筛不仅可用于废水处理、空气净化、土壤改良等环境治理方面,还可应用于化工、生物和医药等领域,具有极其广泛的应用前景。

分子筛按孔径大小,主要可分为微孔(孔径小于 2 nm)、介孔(孔径在 2~50 nm)和大孔(孔径在 50 nm 以上)分子筛三个组别。与微孔分子筛相比,介孔分子筛具有较好的扩散性能,适用于较大分子的吸附去除。介孔分子筛可以采用水热合成等方法来合成。

(2) 分子筛在洗涤剂工业中的应用

以三聚磷酸钠(STPP)作为辅助剂的传统洗涤使水富磷、过营养化,导致水质严重污染。自 20 世纪 70 年代以来,为了保护水资源和生态平衡,世界各国相继立法限磷或禁磷。分子筛由于独特的结构和外形、较高的离子交换能力、分散性强、不沉淀、无毒、生产成本低等优点,被认为是三聚磷酸钠的最佳替代品。近年来,随着世界洗涤剂无磷化的迅速发展,以 4A 分子筛为辅助剂的洗涤剂产品日趋增多,合成分子筛的用量急剧增加。目前世界洗涤剂行业的分子筛消耗量已达到 250 万吨。为了适应国际洗涤剂行业的发展和保护水资源及生态环境,4A 分子筛的国内发展潜力巨大。

创新课题——稻壳基有序介孔分子筛的制备(供参考)

我国年产稻壳约 4 000 万吨。稻壳的主要成分为无定形二氧化硅、纤维素和木质素,其中二氧化硅的含量在 20% 左右,这正是分子筛的重要成分。然而,目前我国对稻壳的利用率非常低,仅有约 20% 的稻壳被循环利用,其余皆被丢弃或焚烧。我们能否将“废弃物资源化”,探索稻壳资源新的利用途径,用稻壳为原料来制备有序介孔分子筛呢?让我们来探究“创新课题——稻壳基有序介孔分子筛的制备”,制备以稻壳为原料的有序介孔分子筛,探索并且优化制备的条件和方法,考察制备得到的稻壳基分子筛对于污染物的吸附能力。

1. 实验原理

稻壳基有序介孔分子筛的制备分为稻壳二氧化硅的提取以及利用稻壳基二氧化硅合成分子筛两大步骤。利用高温煅烧法,将在稀酸中煮沸干燥后的稻壳放于马弗炉中煅烧得到二氧化硅。以从稻壳中提取的二氧化硅为硅源,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,在酸性或碱性条件下,分别以不同的反应物物质的量比进行反应,再经过一系列水热处理、洗涤、干燥、煅烧等过程后,可得到介孔分子筛材料(图 3-7)。

2. 实验仪器和药品

稻壳、蒸馏水、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、NaOH 固体、CTAB、马弗炉、水浴锅、pH 计。

3. 实验步骤

(1) 将稻壳清洗、干燥后粉碎过 60 目筛,取粉碎后的稻壳在 600°C 下煅烧 4 h,得到稻壳灰。

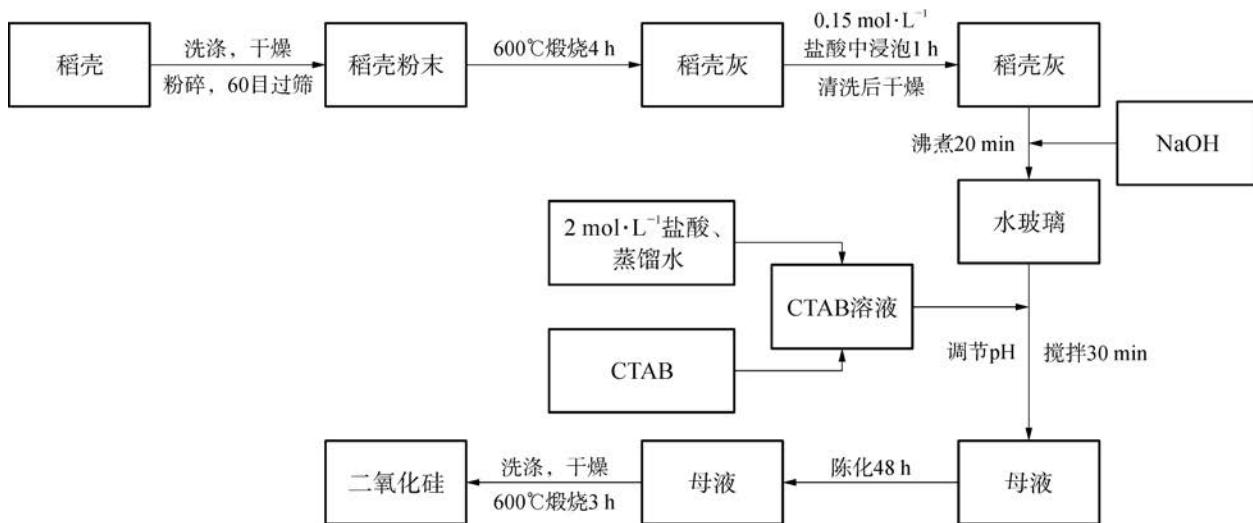


图 3-7 制备流程图

- (2) 将稻壳灰在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中搅拌、浸泡 1 h, 反复离心水洗至洗脱液为中性为止, 干燥备用。
- (3) 取 5 g 干燥后的稻壳灰与 2.048 g NaOH 溶于 100 mL 蒸馏水中, 加热保持沸腾状态一定时间。随后对混合物抽滤, 并用沸水洗涤滤渣, 收集到的滤液即为水玻璃溶液。
- (4) 将 35 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、150 mL 蒸馏水和 0.9 g CTAB 在烧杯中混合、静置。
- (5) 待 CTAB 完全溶解后, 在搅拌的状态下加入水玻璃溶液, 迅速用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸或饱和 NaOH 溶液调节反应混合物的 pH 为 3。
- (6) 持续搅拌 30 min 后, 室温下静置陈化 48 h。离心陈化后的样品, 再用蒸馏水洗至洗脱液呈中性为止。(在沉淀过程中, 待沉淀完全后, 将初生成的沉淀与母液一起放置一段时间, 这个过程称为“陈化”)
- (7) 收集滤饼, 在 60°C 下干燥, 轻轻研磨干燥后的固体至呈粉末状。
- (8) 将该固体粉末放入马弗炉中加热去除模板, 加热速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 600°C, 并保持 3 h。

4. 实验记录

$m(\text{稻壳灰})/\text{g}$				
$m(\text{CTAB})/\text{g}$				
搅拌时间/min				
陈化时间/h				
煅烧时间/h				
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)				
保持温度/ $^{\circ}\text{C}$				

5. 讨论

- (1) 不同的试剂用量、不同的反应时间和温度是否对于得到的产品质量有影响?
- (2) 如何判断制备得到的分子筛的性能?

6. 一般要求

- (1) 制定实验计划,探索稻壳基分子筛的最佳制备条件。
- (2) 依据实验中的观察和记录,完成一份实验报告。
- (3) 对实验进行反思并提出改进设想。
- (4) 查阅资料,了解制备稻壳基分子筛的其他方法。

7. 进阶要求

- (1) 对制备得到的稻壳基分子筛进行表征以及污染物处理性能考察。
- (2) 完成小论文。

8. 知识拓展

20世纪90年代初期兴起的新型纳米结构材料——有序介孔分子筛材料正迅速发展为跨学科的研究热点。有序介孔分子筛的出现不仅带来了一类具有大且均匀的孔径(2~50 nm)、高有序度的纳米孔道、大比表面积和液晶模板结构的新材料,而且提出了设计周期排列的有机/无机复合体纳米阵列的概念。经过20年的发展,相关理论、研究方法与技术得到了长足的进步,新型介孔分子筛材料不断涌现,其研究和应用由原来的催化、吸附分离等传统领域,向生物、光电、传感器等高新技术领域拓展,人们对介孔分子筛合成化学中的诸多现象与规律有了进一步的认识,特别是对结构—功能—合成的关系规律有了更加系统与深入的研究。

2021年1月9日,复旦大学成立了“功能介孔材料基础科学中心”。瞄准国际基础科学前沿和国家重大战略需求,以原创性、前瞻性和交叉性为特点,以功能介孔材料精准合成、功能设计、结构调控为基础,以发展新一代介孔分子筛工业催化材料、实用高性能介孔储能材料、新型生物医药功能材料等相关应用为出口,中心致力于通过从理论研究到新材料创制,再到实用工业化应用技术研究的一体化研究队伍的建立,完成功能介孔材料理论、合成与应用知识体系建设,持续提升我国在功能介孔材料基础和应用领域的领先水平。

9. 参考文献

赵东元,万颖,周午纵. 有序介孔分子筛材料[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.

教学资源链接

1. 酸碱理论的发展

人们对于酸碱的认识经历了一个漫长的过程。最初,人们从物质表现出的性质上来区分酸和碱。认为具有酸味、能使石蕊试液变红的物质是酸;有涩味、滑腻感、使红色石蕊变蓝的就是碱;酸和碱能反应生成盐和水。1684年英国化学家波义耳(Robert Boyle)记载肥皂溶液是碱,能使遇酸变红的蔬菜恢复颜色。之后人们试图从物质的组成上来定义酸碱,1777年法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier)提出所有的酸都含有氧元素。从发现盐酸不含氧的事实出发,1810年英国化学家戴维(Humphry Davy)提出酸中的共同元素是氢,不是氧。随着人们认识的不断深化,促进了现代酸碱理论的不断发展。

(1) 酸碱电离理论: 19世纪末瑞典化学家阿伦尼乌斯(S. Arrhenius)根据电解质溶液理论建立了酸碱电离理论。酸碱电离理论认为在水溶液中能电离出H⁺的物质是酸,能电离出OH⁻的物质是碱。同时,按照强弱电解质的概念,根据酸碱在水中的电离程度不同,认为在水中全部电离的酸碱为强酸和强碱,如

盐酸、高氯酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钙等；在水中部分电离的酸碱为弱酸和弱碱，如亚硝酸、磷酸、一水合氨等。酸碱电离理论是人类对酸碱的认识从现象到本质的一次飞跃，其局限在于它把酸碱仅限于水溶液，而不能解释许多物质在非水溶液（不能电离出 H^+ 和 OH^- ）中也表现出酸碱性质。

(2) 酸碱溶剂理论：1905年富兰克林(Franklin)提出溶剂自电离理论，根据溶质能否电离出与溶剂相同的正离子和负离子来定义酸碱。如在液氨中 NH_4Cl 为酸， $NaNH_2$ 为碱。它的适用范围更广，能够解释非水溶剂中物质的行为，局限是仅限于能电离的溶剂中的酸碱反应。

(3) 酸碱质子理论：1923年丹麦化学家布朗斯特(J. N. Bronsted)和英国化学家劳莱(T. M. Lowry)分别提出酸碱质子理论，认为凡能释放质子的为酸，能结合质子的为碱。该理论大大拓展了酸碱的范围，但是受限于质子的传递，不能解释没有质子传递的酸碱反应。

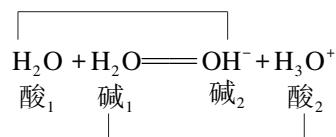
(4) 酸碱电子理论：美国化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了酸碱电子理论，认为凡是能接受电子对的物质为酸，能给出电子对的物质是碱。酸碱反应的实质是碱提供电子对与酸形成酸碱配合物，其中碱是亲核试剂，酸是亲电试剂。该理论进一步扩大了酸碱的范围，路易斯酸不仅是质子(含氢物质)，也包括了金属离子或原子，以及缺电子的中性分子。该理论是目前应用最为广泛的理论，缺点是对于酸碱的认识太过笼统，不易掌握酸碱特征，不同类型反应之间的界限被基本消除，最主要的是不易确定酸碱的相对强度。

(5) 软硬酸碱理论：1963年美国化学家皮尔逊(Person)在前人的基础上提出了软硬酸碱理论，根据路易斯酸碱对外层电子吸引的强弱程度，即保持价电子能力的强弱，将酸碱分为软硬酸碱，并提出“软亲软，硬亲硬，软硬结合不稳定”的经验规则，广泛应用于无机化学、有机化学、催化和化学键理论等诸多方面。

2. 酸碱质子理论

酸碱质子理论在酸碱理论中应用最为广泛。

(1) 酸碱质子理论：凡是能给出质子的分子或者离子称为酸，凡是能接受质子的分子或者离子称为碱。既能给出质子又能获得质子的分子或者离子称为两性物质。水是具有两性的典型例子，它能给出质子变成它的共轭碱 OH^- ，又能获得质子变成它的共轭酸 H_3O^+ ：



酸给出质子后转化为碱，这对酸碱称为共轭酸碱对(conjugate acid-base pairs)。如 HAc/Ac^- , NH_4^+/NH_3 , H_2CO_3/HCO_3^- , HCO_3^-/CO_3^{2-} 都是共轭酸碱对。

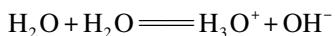


由上可见，①酸、碱可以是中性分子，也可以是离子；②酸给出质子的同时必须有碱来接受质子，反之亦然；③既可以得质子，又可以失质子的物质为两性物质；④共轭酸碱对之间得失一个质子；⑤酸碱反应的本质是质子的传递；⑥通常所说的酸或碱在水中的电离，也都是质子传递的结果，如弱酸 HA 的电离

就是 HA 给出质子转化为其共轭碱 A^- , 同时 H_2O 接受质子转化为其共轭酸 H_3O^+ 。

(2) 酸碱的强弱: 酸或碱在水中的强弱可用平衡常数进行定量描述, 如酸在水中的电离常数 K_a 越大, 表示其酸性越强, 即该酸在水中给出质子的程度越大。同样, 碱的 K_b 越大, 表示其碱性越强。对于共轭酸碱对, K_a 和 K_b 的乘积等于 K_w , 即共轭酸越强, 其共轭碱就越弱。

(3) 水的两性: 水是两性物质, 既能给出质子又能接受质子, 水分子之间可以发生质子传递, 也就是水的质子自递反应:



该反应的平衡常数称为水的质子自递常数 (autoprolysis constant) 或水的离子积常数, 用 K_w 表示, 在 25°C 时 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

(4) 拉平效应和区分效应: 在水溶液中 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 作为酸给出质子, 此时 H_2O 作为碱接受质子。因为水可以结合上述酸电离出的全部质子形成 H_3O^+ , 即四种酸在水中全部电离, 没有差异, 这一作用称为水的拉平效应 (leveling effect)。

当以上四种酸在醋酸溶液中时, 由于 CH_3COOH 得质子的能力较弱, 它们给出质子的能力就显示出差异, 其中 HClO_4 酸性最强可以完全给出质子, 生成溶剂化质子 $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, H_2SO_4 次之, HCl 和 HNO_3 酸性最弱。实验证明, 酸性由强到弱的顺序为 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 。这种溶剂能区分酸碱强弱的作用叫作区分效应 (differentiating effect)。

(5) 酸碱质子理论的评价: 按照酸碱质子理论, 酸碱电离理论中的电离、中和、水解等反应, 都属于酸碱质子传递反应。酸碱质子理论扩大了酸碱的范围, 它不仅适用于水溶液中的反应, 同样适用于非水体系和无溶剂体系的酸碱反应。例如, 液氨是常见的非水溶剂, 液氨的自偶解离过程也是质子传递反应。酸碱质子理论的缺陷是把酸仅限于含氢的物质, 把酸碱只限于质子的给予和接受, 不能解释没有质子传递的酸碱反应。

3. 电解质理论

根据溶质在溶液中的电离程度, 可将其分为强电解质和弱电解质。通常, 当溶质的电离程度达到 99.9% 时认为其完全解离, 该溶质是强电解质。弱电解质又有着不同的电离程度。当然这里的强弱没有严格的界限, 决定电解质强弱的因素很多, 一种物质在不同条件下电离程度不同。下面我们从离子的“水化作用”和“离子氛”模型两方面来认识溶液中离子的性质和行为。

(1) 离子的水化作用: 在水溶液中, 电解质发生电离产生带电离子, 水分子具有极性会接近离子, 形成水合离子 (图 3-8)。水减弱了离子之间的静电力, 促使正、负离子分开。例如, 氯化钠溶于水时, 带正电的钠离子吸引水分子的氧原子形成水化钠离子, 带负电的氯离子吸引水分子的氢原子形成水化氯离子, 从而减弱了晶体中离子间的静电吸引力, 在水中以水合离子的形式存在。

离子的水化作用理论提出金属离子在水溶液中以水合离子的形式存在, 水化分为初级水化作用和次级水化作用。和离子直接结合并随它一起运动的那些水分子, 称为初级水化分子。配位化学指出, 大多数金属离

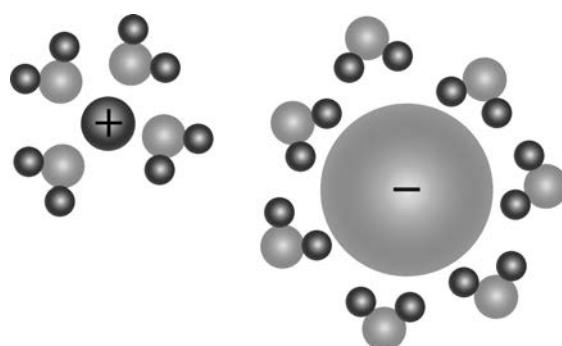


图 3-8 水溶液中正离子和负离子的水合示意图

子与一定数目的水分子是直接结合的,而且每一个金属离子直接结合的最高分子数与该金属离子的最高配位数相等。一般认为,金属离子的初级水化分子数即水化数。

利用热力学方法可以计算水化热,证明水化作用确实存在。由此,可以解释有些电解质溶液溶解时吸热,如硝酸钾、氢氧化钙;有些电解质溶解时会放热,如浓硫酸、氢氧化钠。

(2) “离子氛”模型(图3-9):1923年德拜和休克尔提出了强电解质的溶液理论,认为强电解质溶液与理想溶液的偏差主要是由于正、负离子之间的静电引力引起的。静电引力使离子倾向于规则排列,但是热运动导致离子无序分布。强电解质溶液的“离子氛”模型认为:在一个正离子周围,负离子出现的概率比正离子大;同理,一个负离子周围,正离子出现的概率比负离子大。每一个离子都作为“中心离子”,被带有相反电荷的离子氛包围;同时每个离子又作为中心离子的外围离子。在没有外电场作用时,离子氛球形对称地分布在中心离子周围,离子氛的总电量与中心离子的电量相等。

4. 常见的非水溶剂

除了常见的水溶剂,还有液氨、冰醋酸其他有机物(如甲醇、乙腈、苯)等非水溶剂。溶质在不同溶剂中会体现出酸碱性、导电性强弱等性质上的差异。

液氨是应用非常广泛的非水溶剂,其介电常数小,对于非极性分子,液氨是比水更好的溶剂。类似于水,液氨存在自电离作用,可产生质子自递平衡:



冰醋酸也是常用的非水溶剂,其介电常数小,HBr、HCl、HNO₃在水中均为强酸(拉平效应),但是在醋酸溶剂中三者有明显的强弱差别,具有很好的区分效应。

5. 影响平衡的因素

不论是弱酸弱碱的电离平衡、难溶电解质的沉淀溶解平衡,还是盐类的水解平衡,都是动态平衡。在一定条件下,反应最终会达到平衡。当条件改变时,平衡就会被破坏,发生平衡移动,直至建立新的平衡。下面我们从温度和浓度两个方面来讨论它们对平衡的影响。

(1) 温度的影响

温度改变可以影响反应速率,一般情况下,升高温度会加快反应速率,帮助反应迅速达到平衡,这是反应动力学的范畴。同时,平衡常数的大小与温度有关,温度改变时平衡常数发生改变,反应由前一个平衡状态向新的平衡状态移动。这是反应热力学研究的范畴。

水存在自电离,水的电离平衡常数,也就是水的离子积,可用 K_w 表示。在不同温度下,水的离子积常数如表3-7所示。

表3-7 不同温度下水的离子积常数

温度/°C	0	10	20	25	35	40	50	90	100
离子积常数($\times 10^{-14}$)	0.11	0.29	0.68	1.0	2.1	2.9	5.5	38	55

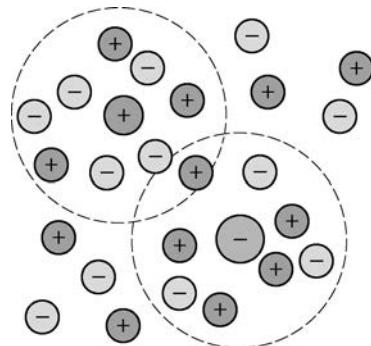


图3-9 “离子氛”的模型示意图

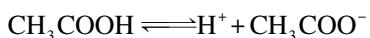
对于弱酸弱碱的电离平衡,由于常温下温度变化对平衡常数的影响很小,因此,可认为温度对电离平衡没有影响。

对于不同反应,温度改变对反应平衡影响的程度和方向不同。中和反应是放热反应,水解反应是吸热反应,故常常采用加热的方法促进水解。例如,加热 FeCl_3 稀溶液时,可以看到溶液颜色变深,最后可以析出红褐色的 Fe(OH)_3 沉淀,这也是我们制备氢氧化铁胶体方法的原理。

(2) 浓度的影响

根据勒夏特列原理,我们知道改变反应物或产物的浓度会引起反应平衡的移动,最终走向新的平衡。需要注意的是,浓度变化可以改变平衡移动的方向,但是不改变平衡常数的大小,也就是反应进行的程度不变。

例 1: 对于醋酸这样一个中等强度的弱酸($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$),溶液中存在如下解离平衡:



增加溶液中 H^+ 的浓度,电离平衡会向左移动,醋酸的电离受到抑制,加入醋酸钠同样也会抑制醋酸的电离。如果加入碱,则会消耗醋酸电离出的 H^+ , H^+ 浓度的降低会促进醋酸进一步电离。

例 2: Mg(OH)_2 的溶度积常数 $K_{sp} = 5.6 \times 10^{-12}$,有以下沉淀溶解平衡:



当利用沉淀反应来分离或者除去溶液中的 Mg^{2+} 离子时,通过加入过量的强碱,实现完全沉淀以除去溶液中的 Mg^{2+} 。在一般情况下,溶液中离子浓度低于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,就可以认为沉淀完全了。我们可以估算 Mg^{2+} 完全沉淀时溶液 pH:

$$K_{sp} = 5.6 \times 10^{-12} = 1 \times 10^{-5} \times [\text{OH}^-]^2, \text{得 } [\text{OH}^-] = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 10.87$$

即参考计算结果,调节溶液 pH 到 11 左右可以完全沉淀溶液中的 Mg^{2+} 。

6. 同离子效应和盐效应

盐效应产生的原因是加入强电解质后,溶液中总离子浓度增大,从而使离子间的静电作用增大,相互牵制作用增强,离子有效浓度下降。即溶液的离子强度 I 增大,导致离子活度系数减小。

例 1: 在醋酸中加入 NaCl 溶液后,离子结合为分子的机会减少,降低了结合的速率,表现为平衡向电离方向移动,醋酸的电离度增加。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸电离度为 1.3%,加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液后电离度增加到 1.68%。

假设我们将强电解质换为等浓度的 CH_3COONa 或者盐酸,这时存在同离子效应和盐效应的两种影响。事实上,同离子效应发生的同时,必然伴随着盐效应。需要指出的是,同离子效应的影响要比盐效应大得多。比如,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液后,其电离度将减小到 0.018%,表现为溶液酸性减弱,溶液的 pH 由 2.9 升高到 4.8。

例 2: 难溶盐 AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10} ,溶解度 S 为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若向 AgCl 溶液中加入电解质 KNO_3 ,其溶解度会增加,且 KNO_3 的浓度越大, AgCl 的溶解度也越大。

为什么加入电解质后 AgCl 的溶解度会增加呢? AgCl 溶液中加入 KNO_3 后,在 Ag^+ 的周围有更多的负离子,主要是 NO_3^- ;同样, Cl^- 周围有更多的正离子,主要是 K^+ ,形成所谓的“离子氛”,使 Ag^+ 和 Cl^- 受到

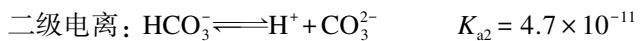
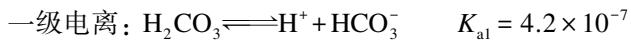
较强的牵制作用,降低了它们的有效浓度,在单位时间内降低了它们与沉淀表面碰撞的次数,形成沉淀的过程减慢,溶解速度比沉淀速度快,表现为平衡向溶解方向移动。当建立新的平衡后,难溶电解质的溶解度就增加了。

7. 溶液中多种平衡及转化

化学反应大多是在水溶液中进行的,溶液中物质的存在形式可以是正离子、负离子、离子团,也可以是分子。一种物质进入溶液,会有多种存在形式,不同的存在形式参与多重平衡;一种离子也可能参与多个不同的反应。物质溶于水会有多种存在形式,不同形式也会参与多种平衡,所以溶液中存在多种平衡,互相影响,相互关联。

(1) 酸的分步电离

碳酸作为二元弱酸,其电离过程分为两步:



作为二元弱酸,碳酸在溶液中有三种存在形式: H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。室温下,饱和碳酸溶液的浓度大约为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 约为 3.9。此时,上述三种存在形式的平衡浓度从大到小依次为 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}]$ 。当溶液的 pH 发生变化,上述平衡会发生移动,若酸度增加,两步电离都会向左移动,此时溶液中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 增加, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 减小。

硫酸是强酸,它的一级电离完全发生,二级电离仅部分发生,二级电离平衡常数 K_a 为 1.1×10^{-2} 。因此,硫酸在溶液中只有两种存在形式: HSO_4^- 和 SO_4^{2-} ,后者为主。

(2) 分步沉淀及沉淀转化

溶液中往往含有多种离子,当加入某种沉淀剂时可能会有多个离子发生沉淀反应,沉淀反应将如何进行? 如何才能选择性地先沉淀某一种离子,再沉淀另一种离子? 在实际应用中,离子分离、物质纯化都是十分重要的问题。

若溶液中含有等浓度的 Cl^- 和 I^- ,当慢慢滴入 AgNO_3 稀溶液时,首先看到的稳定存在的黄色 AgI 沉淀,继续滴加 AgNO_3 最终会看到白色的 AgCl 沉淀。先产生 AgI 后产生 AgCl 的原因在于 AgI 的 K_{sp} (8.5×10^{-17}) 远远小于 AgCl 的 K_{sp} (1.8×10^{-10})。对同一类型的难溶电解质(如 AgCl 和 AgI),根据溶度积常数可以判断沉淀产生的先后;对于不同类型的难溶电解质[如 Fe(OH)_3 和 Mg(OH)_2],可以通过计算沉淀剂的用量,来判断沉淀产生的先后,以及能否分步得到沉淀。

海水晒盐得到的苦卤中含有大量的 Mg^{2+} ,如何将 Mg^{2+} 从溶液中分离出来? 常用的办法就是加入碱,形成 Mg(OH)_2 沉淀之后分离。实际应用中常采用石灰法,即加入熟石灰与 Mg^{2+} 生成难溶的 Mg(OH)_2 沉淀:



这里利用 Mg(OH)_2 比 Ca(OH)_2 更难溶,即达到平衡时溶液中的 OH^- 浓度更低。总的来看,就是在两个沉淀溶解平衡中,倾向于转化为更难溶的沉淀。

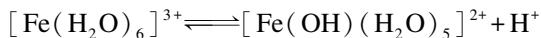
利用大部分重金属离子可以和 S^{2-} 形成更加难溶的硫化物沉淀,所以常用 FeS 沉淀污水中的很多重

金属离子,从而降低可溶性重金属离子的含量。

8. 金属离子的水解

FeCl_3 溶液会发生部分水解,呈现棕黄色。三价铁离子在水中并不是“裸露”的,是以水合离子的形式存在的,表示为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。水分子作为配体与金属结合,水分子中氧原子的孤对电子与金属离子形成配位键,这削弱了水分子中 O—H 键,导致 O—H 键断裂,释放出 H^+ ,配体变为 OH^- ,这就是金属离子的水解过程。

例如三价铁离子第一步水解的实质为:



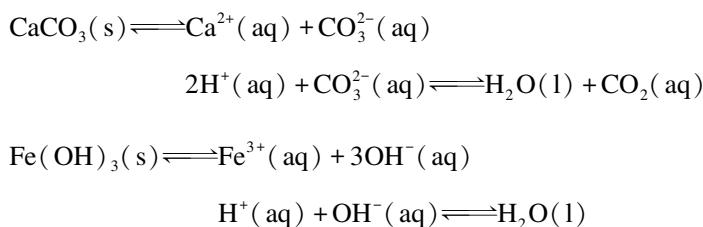
水解过程也是分步进行的,若加入适量的碱,可促进水解反应发生,最终我们可以观察到红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。若要得到稳定的 FeCl_3 溶液,可以在 FeCl_3 溶液中加入适量的酸,抑制水解的发生。若在沸水中加入 FeCl_3 溶液促进其水解,可以制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体。同样, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体也是 Al^{3+} 在一定条件下水解的结果。

由此我们可以理解,金属离子在水溶液中呈现的颜色事实上是其水合离子的颜色,通式为 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$,主族金属离子的配位数 n 较小,过渡金属离子的配位数 n 较大($n=6$ 较为常见)。比如,我们看到硫酸铜溶液呈蓝色,是因为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 是蓝色。若将铜的化合物溶于 1:1 盐酸中,我们看到溶液呈黄绿色(黄色和蓝色的混合色),原因是在该条件下溶液中存在蓝色的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和黄色的 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 。为了进一步验证,可将该溶液逐渐加水稀释,会看到溶液会从黄绿色到绿色,再到蓝色的转变,随着水的加入 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的比例增加,溶液颜色的变化也就不难理解了。

9. 沉淀的溶解

(1) 酸性溶解

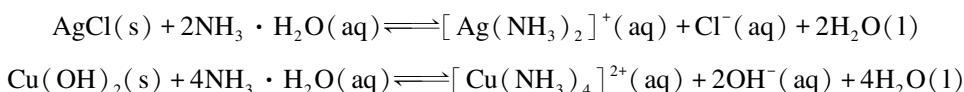
难溶碳酸盐和氢氧化物沉淀,在酸性条件下能够溶解。反应如下:



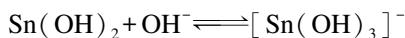
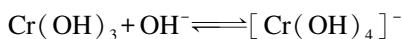
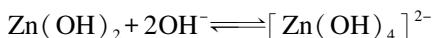
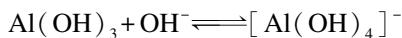
(2) 配位溶解

许多难溶电解质在配位剂的存在下能形成可溶性配合物,由于配位平衡更加稳定,拉动了沉淀平衡向溶解方向移动。

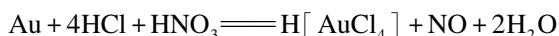
例 1: 氯化银沉淀能溶于氨水;蓝色的氢氧化铜沉淀加入氨水中,沉淀会溶解生成深蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液:



例 2: 有些金属的氢氧化物,如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等,它们不仅能溶于酸,也能溶于一定浓度的强碱,形成羟基配合物:

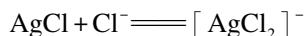
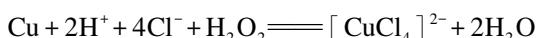


例3：金的化学性质非常稳定，但能溶于王水（浓盐酸和浓硝酸体积比3:1混合的溶液）：



其实质是由于高浓度氯离子可以和Au(III)形成配合物(Au \rightarrow [\text{AuCl}_4] $^-$)，降低了还原电对的电位，使氧化还原反应得以发生，硝酸可以氧化单质金。如果只有浓硝酸，该反应将不能发生。

将金属铜加入1:1盐酸和过氧化氢的混合溶液中，可以溶解得到绿色溶液；向氯化银沉淀中加入一定浓度的过量Cl $^-$ 也会出现沉淀的溶解：

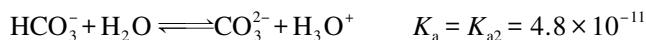


综上，我们知道氨水、羟基、Cl $^-$ 、CN $^-$ 、SCN $^-$ 等都是常用的配离子，能够和中心离子形成稳定的配合物。

10. 盐溶液的酸碱性

盐溶液都呈中性吗？多元酸与碱反应会形成酸式盐，为什么它们的水溶液有的呈酸性（如HSO $_4^-$ ），而有的呈碱性（如HCO $_3^-$ ）？酸式盐溶液的酸碱性该如何判断，它们的pH又该怎么计算呢？

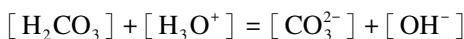
我们以NaHCO $_3$ 为例，根据酸碱质子理论，NaHCO $_3$ 在水溶液中的主要存在形式是HCO $_3^-$ ，它既可以给出质子也可以接受质子，属于酸碱两性物质：



NaHCO $_3$ 溶液的酸碱性与两个方向的电离程度有关，因为K $_b > K_a$ ，HCO $_3^-$ 的碱性更强，则溶液呈碱性。

那么，酸式盐溶液的pH如何计算呢？我们以0.1 mol·L $^{-1}$ NaHCO $_3$ 溶液为例作简要介绍。

溶液中HCO $_3^-$ 和H $_2$ O，可以分别接受一个质子生成H $_2$ CO $_3$ 和H $_3$ O $^+$ ，也可以分别给出一个质子生成CO $_3^{2-}$ 和OH $^-$ ，根据得失质子数守恒的原则，则有如下关系：



上式也称质子条件式。将物质各种存在形式的平衡浓度，用平衡常数K、[H $^+$]和主成分[HCO $_3^-$]表示，得到精确计算式：

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

最后，为方便计算对精确式做近似处理，这里采用5%近似的原则。由于HCO $_3^-$ 向两个方向的电离

($K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$, $K_{b2} = 2.4 \times 10^{-8}$)都不大, 所以 $[HCO_3^-] \approx 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则有

$$\frac{[H_3O^+]c}{K_{a1}} + [H_3O^+] = \frac{K_{a2}c}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\text{即 } [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c + K_w)}{c + K_{a1}}}$$

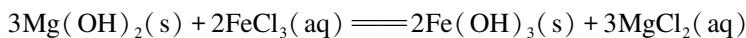
又因为 $K_{a2}c > 20K_w$, $c \gg K_{a1}$, 则有

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 4.8 \times 10^{-11}} = 4.5 \times 10^{-9}, \quad pH = 8.4$$

故上述 NaHCO_3 溶液呈碱性。

11. 难溶化合物之间的转化

一定条件下, 白色的氢氧化镁沉淀可以转化为红褐色的氢氧化铁沉淀, 反应如下:



在溶液中, 氢氧化镁的溶解和沉淀是连续的动态过程, 溶液中 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 满足 $K_{sp} = 5.6 \times 10^{-12}$ 。当溶液中加入 Fe^{3+} 时, 它可以和 OH^- 形成更难溶的氢氧化铁($K_{sp} = 2.8 \times 10^{-39}$)。此时, 氢氧化铁的沉淀溶解平衡向生成沉淀方向移动, 拉动氢氧化镁的沉淀溶解平衡向溶解方向移动, 最终出现了我们观察到的现象, 白色的沉淀转化成棕褐色。

难溶化合物之间可以相互转化, 根据溶度积常数可以初步判断沉淀转化的方向, 计算平衡常数可以帮助判断沉淀转化进行的程度。

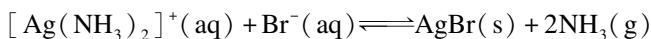
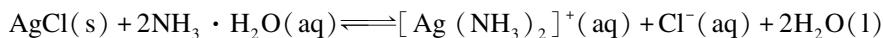
如我们所熟悉的卤化物沉淀的转化, 向含有 AgCl 沉淀($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$)的溶液中加入少量的 NaI 溶液, 可以看到沉淀由白色变为黄色, 生成了更难溶的 AgI 沉淀($K_{sp} = 8.5 \times 10^{-17}$), 过程中发生了平衡移动:



$$K = \frac{K_{\text{AgCl}}}{K_{\text{AgI}}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{8.5 \times 10^{-17}} = 2.1 \times 10^6$$

根据溶度积常数计算转化反应的平衡常数, 由于 AgI 和 AgCl 的溶度积相差较大, 该转化平衡常数大于 10^5 , 判断 AgCl 沉淀可以完全转化为 AgI 。

再如向含有 AgCl 沉淀的溶液中加入氨水, 可以观察到沉淀的溶解; 再加入 NaBr 溶液又可以看到浅黄色沉淀的生成, 发生反应如下:



综上, 难溶化合物的转化是沉淀溶解(进入溶液)和沉淀析出(脱离溶液)的平衡过程。这个过程中, 可以发生沉淀溶解平衡和另一个沉淀溶解平衡的转化, 也可以是沉淀溶解平衡、酸碱平衡和配位平衡之间的转化。

12. 沉淀溶解平衡和酸碱平衡之间的转化

物质在溶液中大多以离子或者分子的形式存在,往往参与多重平衡,比如酸碱平衡、沉淀溶解平衡、配位平衡和氧化还原平衡。

锅炉水垢的除垢原理,就是利用 CaCO_3 在强酸中的溶解反应:



该反应涉及 CaCO_3 的沉淀溶解平衡以及碳酸的电离平衡,向着生成 H_2O 和 CO_2 气体的方向移动,最终实现难溶弱酸盐在强酸(盐酸、硝酸)中的溶解。

我们也可以通过计算上述反应的平衡常数,判断反应进行的方向和程度。

$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{(K_{\text{a1}} K_{\text{a2}})} = \frac{2.6 \times 10^{-9}}{[(4.2 \times 10^{-7}) \times (4.8 \times 10^{-11})]} = 1.3 \times 10^8,$$

故 CaCO_3 在强酸中几乎全部溶解。

如果将强酸换成弱酸 CH_3COOH ,总反应为:



该反应包含以下沉淀溶解平衡和酸解离平衡:



计算总的平衡常数

$$K = \frac{K_{\text{sp}} \cdot K_a^2}{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}} = \frac{2.8 \times 10^{-9} \times (1.8 \times 10^{-5})^2}{2.0 \times 10^{-16}} = 0.005,$$

故 CaCO_3 在醋酸中能够溶解,同等条件下其反应程度不及强酸。

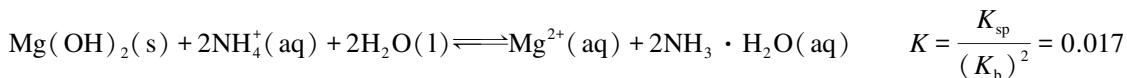
已知 Mg(OH)_2 在弱酸 NH_4Cl 溶液中的溶解度会增加,试计算 Mg(OH)_2 在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 水溶液中的溶解度。

水中 Mg(OH)_2 溶解度 S 的计算:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 5.6 \times 10^{-12}$$

$$S = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mg(OH)_2 在 NH_4Cl 溶液中的总反应如下,设溶解度为 S :



起始浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.00

平衡浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $1.00 - 2S$

S

$2S$

$$\frac{S \cdot (2S)^2}{(1.00-2S)^2} = 0.017$$

即 $\frac{(2S)^2}{(1.00-2S)^2} = \frac{0.017}{S}, S = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

故难溶氢氧化物在弱酸中的溶解度明显增加。

13. 沉淀法治理水污染

水资源是人类社会持续发展的基础,中国被联合国列为水资源紧缺国家,我国七大水系水质变化显示水污染趋势的恶化。污水处理技术可以分为物理法、化学法和生物法。化学法是通过化学反应改变污染物的性质,实现分离、去除污染。其中通过生成不溶于水或者难溶于水的化合物,再析出沉淀使水质得到净化的方法是化学沉淀法。

化学沉淀法可分为氢氧化物沉淀法和硫化物沉淀法:(1) 氢氧化物沉淀法常用的沉淀剂有石灰、碳酸钠、苛性钠等,可以和除了碱金属和部分碱土金属外的大部分金属形成氢氧化物沉淀。最常用的是石灰法。(2) 硫化物沉淀法常用沉淀剂有 NaHS 、 Na_2S 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等,硫化物的 K_{sp} 通常很小,加入可溶性硫离子可以去除 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等重金属离子。

14. 酸碱滴定曲线

在用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸的过程中,我们用 pH 计实时测量溶液的 pH,记录消耗 NaOH 溶液的过程,数据和滴定曲线分别如表 3-8 和图 3-10 所示。

表 3-8

NaOH 的体积/ mL	pH
0.00	1.00
10.00	1.48
18.00	2.28
19.80	3.00
19.98	4.30
20.00	7.00
20.02	9.70
20.20	10.70
22.00	11.68
40.00	12.52

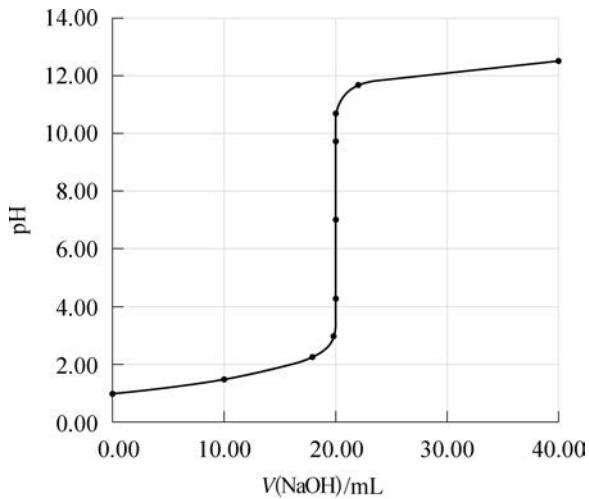


图 3-10 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 等浓度盐酸溶液的滴定曲线

参考文献

[1] 华彤文,王颖霞,卞江,陈景祖. 普通化学原理: 第 4 版 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2003.

- [2] 金若水,王韵华,芮承国. 现代化学原理[M]. 北京: 高等教育出版社,2003.
- [3] 吴性良,孔继烈. 分析化学原理: 第2版[M]. 北京: 化学工业出版社,2010.
- [4] 竺际舜. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社,2008.
- [5] 竺际舜. 无机化学习题精解: 第3版[M]. 北京: 科学出版社,2019.
- [6] 吴星. 中学化学学科理解疑难问题解析[M]. 上海: 上海教育出版社,2020.

本章习题分析与答案

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	温度对水的离子积的影响	D
2	pH 与氢离子浓度的对应关系	A
3	溶液酸碱性判断	B
4	溶液 pH 的计算	(1) 1.3 (2) 12.7

3.2 弱电解质的电离平衡

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	醋酸电离平衡的移动	D
2	强弱电解质的导电能力	醋酸与氨水均是弱电解质溶液,由于电离出的离子的浓度比较小,所以溶液的导电性较差,因此灯光暗。混合后醋酸与氨水发生反应产生醋酸铵,该盐是强电解质,完全电离,所以电离出的离子的浓度比较大,于是溶液的导电能力增强,因此灯光变明亮。
3	氨水的电离平衡	氨水中 1 000 个一水合氨分子只有 13 个发生电离;水分子极微量的发生电离。所以最少是氢离子,最多是一水合氨分子。
4	弱电解质的判断	各取等体积酸液先用 pH 试纸分别测一下 pH,用蒸馏水稀释相同倍数(如 100 倍),然后再用 pH 试纸分别测其 pH,pH 变化大的那瓶是强酸。

3.3 酸碱中和与盐类水解

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	水的电离平衡的移动;盐溶液酸碱性	B
2	盐溶液酸碱性及水解平衡的移动	(1) 酸性 (2) 增强 (3) 减小 减弱 (4) Fe_2O_3

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
3	水的离子积	A
4	盐类水解的应用	C
5	盐类水解应用 平衡移动原理	<p>AlCl_3溶液加热蒸干后再灼烧的最终产物是 Al_2O_3。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$溶液加热蒸干后再灼烧的最终产物是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$。理由如下：</p> $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_3 + 3\text{HCl}$ <p>该水解反应吸热, 加热后水解平衡会向右移动, 而所得产物 HCl 受热易挥发, 所以加热蒸干过程中 HCl 气体从体系中逸出, 因此蒸干后得到固体的成分是 Al(OH)_3, 又因为 Al(OH)_3 受热易分解成 Al_2O_3, 故最终产物是 Al_2O_3。</p> $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ <p>虽然加热后上述水解平衡也会向右移动, 但所得产物 H_2SO_4 难挥发, 这样温度不断升高, 最终还是水蒸气从体系中挥发出去, 所以蒸干后所得固体为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 受热难分解, 因此最终产物是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$。</p>

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	由 K_{sp} 分析溶解度大小	A
2	溶解平衡影响因素	C
3	从溶解平衡角度分析溶解度大小	①④②③
4	溶解平衡的移动	$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, 胃酸中的盐酸会与 CO_3^{2-} 反应产生 CO_2 , 从而使上述平衡右移, 大量可溶性的钡离子会使病人中毒。 而硫酸钡不溶于水和盐酸。因此硫酸钡可做钡餐。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	醋酸电离平衡的移动	A
2	离子大量共存的判断	D
3	溶解平衡影响因素	D
4	电离平衡与水解平衡	(1) $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ (2) 开始无色, 滴入 NaOH 溶液一段时间后显红色, $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5	强酸与弱酸比较 强弱电解质的比较	(1) $c_3 > c_1 > c_2$ (2) $V_3 > V_1 = V_2$ (3) $V_3 < V_1 = V_2$

第4章 氧化还原反应和电化学

本章概述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

学生在初中已经从得失氧的角度初步学习了氧化还原反应,教材必修一进一步发展了氧化还原反应概念,学生认识了氧化还原反应的特征和本质并能据此辨识氧化剂和还原剂。在教材必修二中,学生已经学习了化学反应的能量变化,知道吸热反应和放热反应,知道化学反应中的能量变化与反应物和生成物总能量的变化、化学键的变化密切关联。也初步知道化学能与热能、电能等不同形式能量之间的转化,知道铜锌原电池原理。

本章承接教材必修一的学习基础,进一步介绍了氧化还原反应的半反应及其表达式,从微观角度分别呈现氧化反应与还原反应中电子的得失情况,让学生明白氧化反应和还原反应这对矛盾统一体是如何互为辩证依存的,也为电化学相关学习奠定基础。教材还介绍了氧化产物、还原产物等概念,并结合氧化还原反应自发进行的方向比较相关物质氧化性、还原性强弱。根据氧化还原反应中电子得失守恒规律,介绍了氧化还原反应方程式的配平方法。从这里可以看出,对氧化还原反应的认识经历了从定性认识到定量分析与表达的逐步深化过程。

本章的电化学部分从教材必修二的铜锌原电池拓展到其他原电池反应,在氧化还原反应半反应等知识系统学习的基础上学习电极反应,使学生建构起原电池认知模型,并扩展到其他化学电源。教材通过介绍铅酸蓄电池、锂电池和氢燃料电池等典型电池,拓宽学生眼界,建立能量转化效率意识,树立绿色清洁能源观念。教材必修一中电解饱和食盐水让学生初步接触了电解池,限于学生学习能力,当时还没有从更本质的电解原理给学生进行解释,本章电解池部分引导学生应用氧化还原半反应来理解电解池相关原理并拓展到在工业生产中的应用。氧化还原反应和电化学相关知识的学习助推学生对金属的锈蚀与防护原理的理解,通过实例激发学生学习兴趣,并感悟化学与生产生活的紧密联系,运用所学化学知识解决实际问题,促进“科学态度和社会责任”素养的养成。

无论是氧化还原反应还是电化学内容,在必修部分和选择性必修部分中都有不同程度的呈现,这是根据学生学习能力的发展情况,落实螺旋式上升的学习策略。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程”的“主题1: 化学反应与能量”中的“化学

反应与电能”。本章的具体内容要求和学业要求见表 4-1。

表 4-1 第 4 章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
氧化还原反应	认识氧化产物和还原产物。能比较相关物质氧化性还原性强弱。能够正确书写半反应式。能够正确配平氧化还原反应方程式。	1. 能辨识氧化产物和还原产物。 2. 能比较物质氧化性还原性的强弱,理解其与氧化还原反应发生方向的关系。 3. 能正确书写氧化还原反应的半反应式。 4. 能正确配平氧化还原反应方程式。
化学反应与电能	认识化学能与电能相互转化的实际意义及其重要应用。了解原电池及常见化学电源的工作原理。了解电解池的工作原理,认识电解在实现物质转化和储存能量中的具体应用。了解金属发生电化学腐蚀的本质,知道金属腐蚀的危害,了解防止金属腐蚀的措施。	1. 能分析、解释原电池和电解池的工作原理,能正确书写相关电极反应式。 2. 能列举常见的化学电源,并能利用相关信息分析化学电源的工作原理。 3. 能利用电化学原理解释金属腐蚀现象,选择并设计防腐措施。
学生必做实验	简单的电镀实验 制作简单的燃料电池	

本章主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等方面的化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下:

- 能从宏观与微观、定性与定量等角度对氧化还原反应进行分析和表征。提升“宏观辨识与微观探析”素养。
- 从半反应角度理解氧化还原反应的本质,理解氧化还原反应中电子守恒思想,建立对氧化还原反应的认知模型。
- 知道原电池、电解池的构成,通过实验探究理解原电池和电解池的原理,建构原电池和电解池的认知模型。
- 能够运用相关原理分析“电镀”“电冶金”等工业生产,理解金属的腐蚀原理并能设计防护措施,培养“科学态度和社会责任”意识。

三、教材内容结构

本章内容包括氧化还原反应、原电池和化学电源、电解池及金属的腐蚀与防护等知识,教材编写的内容结构如图 4-1 所示。

学生前面已经学习过氧化还原反应的特征,了解氧化还原反应的本质,也初步了解原电池和电解池。本章将介绍氧化还原反应的半反应,进一步阐述氧化反应和还原反应中电子的转移情况,使学生不仅能从宏观特征上辨识氧化还原反应,更能从微观上理解电子的转移,并进一步引出电子得失守恒、氧化性还原性强弱、氧化还原反应发生方向等氧化还原反应规律,为氧化还原反应方程式的配平及其应用奠定基础。

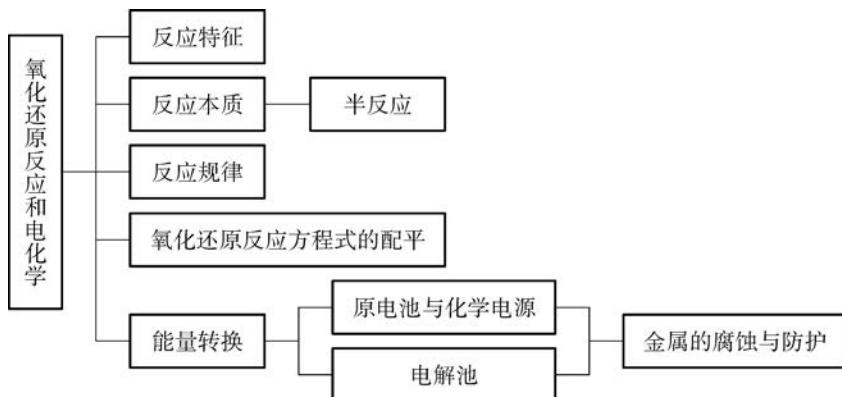


图 4-1 第 4 章内容结构

本章的第二部分是电化学,既是氧化还原反应内容的延伸,也是继第 1 章之后再一次从能量转化的角度对氧化还原反应的进一步认识,让学生明晰氧化还原反应中化学能与电能的相互转化。一些化学电源、工业电解及金属腐蚀与防护等电化学的应用让学生深化学科认知,同时感受化学与生产生活的紧密联系,理解氢能等绿色新能源的开发意义,感受化学对社会发展的重要贡献。

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

开展氧化还原反应教学时可在复习必修部分所学内容的基础上,引导学生从电子得与失的角度复习氧化剂和还原剂,引出还原产物和氧化产物的概念,顺势介绍电子得失守恒的氧化还原反应规律。学习过程建议多举实例让学生分析理解,避免学生产生死记硬背。可以通过追问启发学生思考氧化剂和还原剂分别发生的反应,从而引出半反应及半反应式的书写。结合氧化还原反应发生方向介绍氧化性、还原性强弱的比较方法。结合电子守恒规律学习氧化还原反应方程式的配平,并通过实例鼓励学生练一练,通过氧化还原方程式的配平进一步理解电子转移守恒的规律,同时体验成功带来的快乐。

充分利用铜锌双液原电池、铅蓄电池、氢燃料电池、电解熔融氯化钠和电解饱和食盐水等案例素材,结合自制燃料电池的实验探究活动,组织学生开展分析解释、设计评价等学习活动,发展学生对原电池和电解池工作原理的认识,建立对电化学过程的系统分析思路,提高学生对电化学本质的认识。介绍电镀、电冶金等工业生产,激发学生学习兴趣,也让学生感受化学与工业生产的紧密联系、化学使生活更美好。

结合生活中金属的锈蚀现象引导学生探究相关原理,知道条件不同腐蚀原理不同,学会辨析析氢腐蚀和吸氧腐蚀,学会用化学方法进行金属的防护。在这节中可以搜集一些数据,介绍金属的冶炼和锈蚀消耗情况,让学生感受到金属防护的必要性,促进社会责任意识的养成。

二、课时建议

4.1 氧化还原反应	2 课时
4.2 原电池和化学电源	2 课时

4.3 电解池	2 课时
4.4 金属的电化学腐蚀与防护	1 课时
学生必做实验 简单的电镀实验	1 课时
制作简单的燃料电池	1 课时

4.1 氧化还原反应

教学目标

1. 进一步理解氧化还原反应的本质,能辨识氧化产物和还原产物。
2. 知道氧化还原反应中电子得失守恒规律,能运用此规律正确配平氧化还原反应方程式。
3. 能比较物质的氧化性、还原性强弱,理解其与氧化还原反应发生方向的关系。
4. 能分析氧化还原反应的半反应并正确书写半反应式。
5. 通过氧化还原反应的深入学习,进一步树立对立统一的辩证思想。

教材解析

一、教材设计思路

教材首先从氧化还原反应的特征出发复习必修部分所学相关知识,引导学生初步形成对立统一的辩证认识。由电子的转移引入氧化剂和还原剂、氧化产物和还原产物等概念。结合实例分析理解氧化还原反应中电子得失守恒的反应规律。

由氧化还原反应的本质启发学生思考氧化剂和还原剂分别发生的得、失电子的反应,引出半反应概念及半反应式的书写,促进学生进一步理解氧化还原反应的本质。

在氧化还原反应方程式的配平板块,教材首先复习初中所学观察法,结合氧化还原反应中电子守恒规律,引出氧化还原反应方程式特有的配平方法,通过示例逐步分解配平步骤,使学生学会氧化还原反应方程式的配平方法,反过来也促进学生对氧化还原反应相关规律的认识和理解。

教材中的“书写表达”有利于学生巩固对氧化还原反应相关概念及反应本质的理解。“拓展视野”栏目选用了科学研究素材,让学生了解氧化还原反应机理方面的新的研究成果,在拓宽学生眼界的同时也促进学生更深入地认识氧化还原反应的本质。“学习指南”以过氧化氢为例,让学生从元素的化合价以及物质结构角度理解过氧化氢的性质,结合半反应式的书写和氧化还原反应方程式的配平巩固所学氧化还原反应的相关知识。

二、本节内容结构



三、教材分析

4.1

氧化还原反应

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

氧化反应和还原反应

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

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



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

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

书写表达

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

学习聚焦

知道氧化剂和还原剂

的相对强弱

知道氧化半反应和还

原半反应

知道氧化还原反应方

程式的配平

知识回放

● 氧化还原反应

● 钠与氯气的反应

通过必修部分积累的实例，认识常见氧化剂和还原剂对应的还原产物和氧化产物。

氧化性和还原性的强弱仅限于比较氧化还原反应自发进行的方向。例如，不适合比较电解饱和食盐水反应中氯离子和氢气的还原性。

85



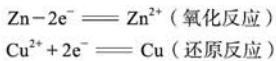
1. 因物质的氧化性还受溶液浓度、酸碱性等环境的影响，所以物质氧化性、还原性强弱只适用于具体反应，不宜扩大适用范围。
2. 建议通过模型建立氧化还原反应物质及其变化的关联，为后续从半反应视角认识氧化还原反应奠定基础。如还原反应：氧化剂→得电子→还原产物。

半反应

通过氧化还原反应实例，练习书写半反应式有助于理解电化学中的电极反应。

要从电子转移、半反应等的视角，深入认识氧化还原反应的本质。

氧化还原反应的本质是反应物之间的电子转移，任何氧化还原反应都可以拆成一种物质失去电子而另一种物质获得电子的氧化反应和还原反应。这两个反应分别是氧化还原反应的一半，称为半反应。例如， $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ 可以拆成如下两个半反应：



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

书写半反应式时，除了应该考虑在反应中存在电子转移的元素所在的物质得失电子的情况外，还必须考虑这些元素形成的物质在溶液中的主要存在形式，应该遵循离子方程式的书写要求。

拓展视野

氧化还原反应中的电子转移

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

氧化还原反应化学方程式的配平

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



- 需要注意电解质溶液的酸碱性等对半反应的影响。半反应式也可通过查阅化学手册及相关大学教材获得，这些书的标准电极电势附录里的“电极反应”，一般以半反应式的形式书写。
- 通过“拓展视野”了解科学家一直致力于氧化还原反应机理的研究和探索，激励学生保持“持之以恒”的态度。

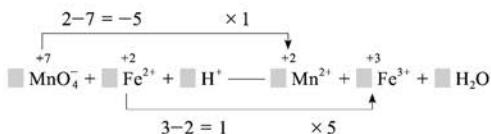
则是氧化剂和还原剂得失电子的总数相等，具体表现为元素的化合价升高和降低的总数相等。

示例：配平以下离子方程式。



配平步骤：

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



- ② 配平氧化剂、还原剂、还原产物和氧化产物。



- ③ 配平其他物质。



练习氧化还原反应方程式的配平，仅限元素化合价一升一降的反应。

除了通过元素化合价升降法配平外，建议使用通过半反应和得失电子守恒配平氧化还原反应。



例题导引

问题：• 过氧化氢 (H_2O_2) 被认为是一种绿色氧化剂。

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

分析：• (1) 过氧化氢中氢的化合价为 +1，化合物里各元素的正负化合价代数和等于零，因此氧的化合价为 -1。

- (2) 过氧化氢的氧与氧、氧与氢分别共用一对电子，其电子式如下：

87



1. 书写半反应式的一般顺序：先配平 H、O 以外元素的原子数，然后配平 H、O 原子数，最后配平得失电子数。在酸性介质中配平的半反应式不应出现 OH^- ；在碱性介质中配平的半反应式不应出现 H^+ ；在中性介质中的配平不作教学要求。

2. 配平半反应式 H、O 原子数的法则如表 4-2 所示。

表 4-2 半反应式配平 H、O 原子数的法则

介质类型	一方	另一方
酸性介质	多 O 缺 H 时，多 n 个 O 加 2n 个 H^+ ，缺 n 个 H 加 n 个 H^+	加相应的 H_2O
碱性介质	多 H 缺 O 时，多 n 个 H 加 n 个 OH^- ，缺 n 个 O 加 2n 个 OH^-	加相应的 H_2O

3. 半反应式中出现的气体一般不加“↑”符号。

4.2 原电池和化学电源

教学目标

- 通过对铜锌双液原电池的分析,进一步理解原电池的工作原理,形成原电池的认知模型。
- 了解几种重要的化学电源,能利用原电池模型解释一些化学电池的工作原理。
- 从能量转化的角度进一步感受化学学科对生产生活的重要影响。

教材解析

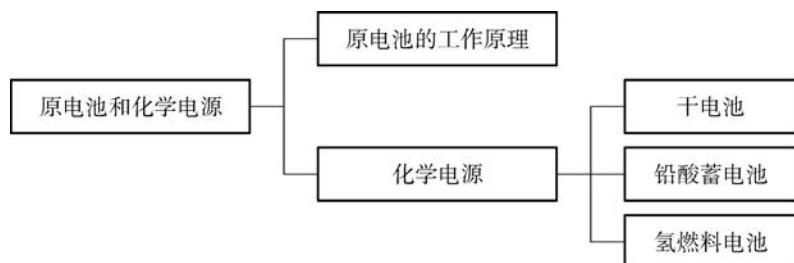
一、教材设计思路

学生已经在必修部分初步学习过铜锌原电池的工作原理,了解正极与负极。与必修部分不同的是,本节教材第 89 页的“实验探究”包含两个内容,首先通过数字化实验让学生感受到锌与硫酸铜溶液反应的温度变化,知道该氧化还原反应是放热反应,化学能转化为热能。然后再以铜锌双液电池为例,实现了化学能向电能的转化。引导学生从电极半反应的角度进一步深入学习原电池的工作原理,在此基础上形成原电池的认知模型。

教材以干电池、铅酸蓄电池和氢燃料电池为例,引导学生用原电池模型来分析这些化学电池的装置构成和工作原理,丰富学生对电池的认识,发展学生应用原电池认知模型分析复杂化学电池的能力。第 96 页的“实验探究”设计自制燃料电池的活动进一步深化对化学电源的理解,通过对绿色新能源的学习促进学生关注能源转换效率问题,养成绿色环保意识,培养社会责任感。

教材“资料库”(教材第 89 页)介绍了盐桥的制作和作用,促进学生对铜锌双液电池构成的理解。“想一想”(教材第 91 页)引导学生联系氧化还原反应的机理,促进对铜锌双液电池工作原理的理解。本节有两个“拓展视野”,分别介绍了原电池产生电流的微观机理和锂离子电池的知识,深化学生对原电池原理的认识,教师可以介绍 2019 年诺贝尔化学奖授予三位化学家在开发锂离子电池方面的卓越贡献,结合相关工作机理的介绍激发学生学习兴趣,也让学生感受到化学对生产生活的重要贡献。

二、本节内容结构



三、教材分析

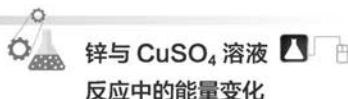
4.2

原电池和化学电源

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

原电池的工作原理

实验探究



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

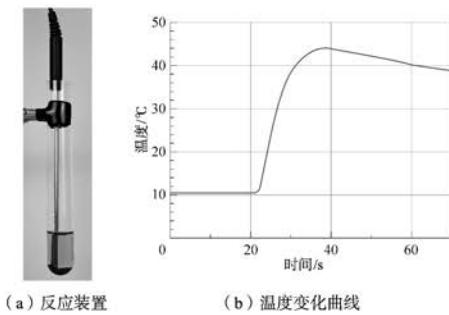


图 4.1 用传感器测量锌与 CuSO_4 溶液反应中的温度变化

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

学习聚焦

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

知识回放

- 氧化还原反应
- 铜锌原电池
- 氢氧燃烧反应

“实验探究”：

第 1 步也可以将铜片、锌片、硫酸铜溶液组成单液原电池, 通过判断是否能够形成原电池, 复习原电池的构成要素; 通过负极的实验异常现象, 推断化学能未完全转化为电能, 测定负极附近的温度变化, 知道化学能还能转化为热能。

在饱和氯化钾溶液中浸泡过的滤纸条或者用脱脂棉堵住盛满饱和氯化钾溶液的 U 形管都可以作为盐桥使用。

资料库

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

89



1. 教学时, 可以回顾必修部分中铜片、锌片、稀硫酸原电池的工作原理, 讨论负极的气泡对能量转化、电流稳定性等的影响, 激发学生的探究兴趣。
2. 由于盐桥会增大双液原电池的内阻, 建议使用微电流传感器测定电流, 为后续比较单液原电池和双液原电池的优劣提供实验证据, 也为讨论商品电池中盐桥的设计留下空间。

“实验探究”：

建议从如何解决铜锌单液原电池电流不稳定、能量转化效率不高等问题入手，启发学生尝试改进实验装置，初步形成设计双液原电池的一般思路：电池反应→电极反应→电极材料→离子导体。

建议客观地分析单、双液原电池的优劣，引导学生思考未来电池的改进方向，为分析商品电池奠定基础。

通过实验明确物质的氧化性、还原性与溶液浓度、电流强度的关系；还可以设计活动改变电极材料、电极表面等，测定原电池的电流或电压，结合生活中常见的电池，引导学生思考商品电池的电极材料、形状等选择的依据。



图 4.2 铜锌原电池的实验装置图

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

问题：上述实验现象说明了化学反应中发生了哪些能量形式之间的转化？

在上述第一个实验中，金属锌与 CuSO_4 之间发生了如下的氧化还原反应：

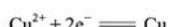


反应中锌原子将电子传递给了 Cu^{2+} ，该反应将化学能转化为热能，溶液的温度升高。

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



Cu^{2+} 在正极获得电子，生成的铜在电极上析出：



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



1. 学生对于铜锌双液原电池实验中 Zn 和 CuSO_4 溶液不接触却能发生反应的现象较难理解，建议从构成要素的角度判断装置是否能够形成原电池？围绕实验现象，分析推理实验现象背后的电极反应、电池反应等，逐级实现对铜锌双液原电池的工作原理的理解，形成对原电池工作原理的一般分析思路：实验现象→电极反应→微粒流向→电池反应。
2. 为了便于学生观察铜锌双液原电池的实验现象，建议要给实验留足时间。

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



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

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

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

注意半电池和半反应的区别，不能混淆概念。

想一想：增加生成物 $ZnSO_4$ 的浓度或减小反应物 $CuSO_4$ 的浓度，化学平衡都会向逆反应的方向移动，灵敏电流计指针偏转的幅度会减小。建议让学生从电化学的角度分析其中的原因。

电极类型不要求拓展。

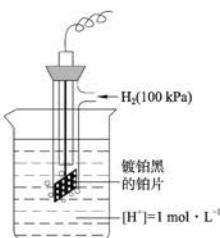
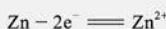


图 4.3 标准氢电极

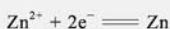
拓展视野

原电池是怎样产生电流的

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



同时溶液中的 Zn^{2+} 受到锌片表面电子吸引而沉积到锌片表面：



“拓展视野”：供学有余力的同学从电极电势和电势差的角度，理解原电池是如何产生电流的，帮助学生理解铜锌双液原电池中 Zn 和 $CuSO_4$ 溶液不接触却可以实现电子转移的原因。



1. 盐桥及离子导体中正、负离子移动的方向，仅限于具体实例，不宜总结成一般规律。
2. 建议增加利用自发的常见氧化还原反应，运用双液原电池设计的一般思路，设计成双液原电池的学生活动，如将 $2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$ 设计成双液原电池，掌握电极材料、离子导体选择的方法。
3. 对惰性电极的认识，体现在后续“氢燃料电池”的教学内容中。

结合图 4.4 可以帮助学生理解氧化还原反应本质上是两个半反应之间竞争电子的反应。

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

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

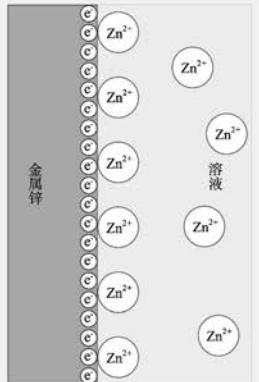


图 4.4 锌片与溶液之间电荷分布示意图

化学电源——电池

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

1. 干电池

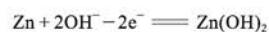
日常生活中一次电池的品种比较多，经常用到的锌锰干电池有两种——普通锌锰干电池和碱性锌锰干电池，两者的差别在于电解质溶液的不同。普通干电池的电解质溶液为氯化铵和氯化锌，碱性干电池的电解质溶液为氢氧化钾。碱性干电池比普通干电池性能好，单位质量所输出的电能多且储存时间长，适用于大电流和连续放电，是普通干电池的升级换代产品。



- 有条件的学校，建议通过拆解不同的干电池，了解干电池内部构造，建议从学生熟悉的电极为切入口，对照双液原电池的结构，找到对应的构成要素，分析电池反应和电极反应。
- 可以就“干电池中有盐桥吗？”“盐桥材质是什么？”“为什么使用盐桥将干电池包裹成圆柱形？”等问题展开讨论，用实例说明盐桥对商品电池的重要性。

碱性干电池的负极是 Zn，正极是 MnO₂，电解质溶液是 KOH 溶液，构造如图 4.5 所示，电极反应为：

负极：



正极：



总反应：



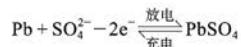
碱性锌锰干电池的电压为 1.5 V，在生产、生活中应用非常广泛，如作为手电筒、遥控器、玩具汽车、电动剃须刀、钟表等的工作电源。但废弃电池中的化学品会污染环境，在垃圾分类中应作为“有害垃圾”处置。

2. 铅酸蓄电池

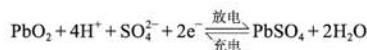
铅酸蓄电池是由两组栅状极板交替排列而成（图 4.6），正极上覆盖有 PbO₂，负极上覆盖有 Pb，电解质溶液是硫酸。

铅酸蓄电池的电极反应如下：

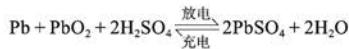
负极：



正极：



总反应：



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



图 4.5 碱性锌锰干电池的构造

干电池和铅酸蓄电池的电极反应和电池反应的教学，要在充分运用氧化还原反应半反应式经验的基础上进行，建议以电池反应为线索，运用半反应式书写的方法，切忌让学生生硬记忆。

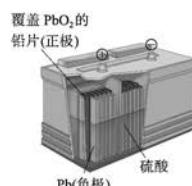


图 4.6 铅酸蓄电池的构造

铅酸蓄电池电池反应的可逆符号仅表示充放电方向，不表示该反应为可逆反应。

^① 参与电极反应的单位质量的电极材料放出电能的大小称为电池的比能量。



贴士

1. 化学电源是原电池原理的应用，建议以不同商品电池为情境，逐步学会利用信息（电池反应或实验现象）分析化学电源工作原理的思路。
2. 建议将学习干电池和铅酸蓄电池形成的电池工作原理分析思路，拓展到根据相关信息分析镍氢、银锌等电池的结构及工作原理。

拓展视野

锂离子电池

锂离子电池种类很多,建议从工作原理上丰富学生对二次电池的认识,不宜拓展。可以通过锂电池与诺贝尔奖的案例,感受化学可以创造美好生活价值。

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

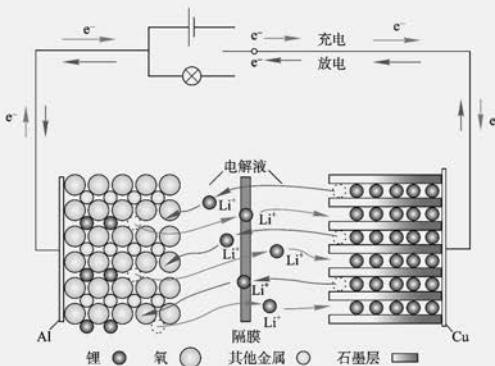


图 4.7 锂离子电池工作原理示意图

3. 氢燃料电池

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

我国的氢燃料电池汽车已进入了实用化阶段。这种新能源汽车的“心脏”是质子交换膜氢燃料电池。



1. 燃料电池的燃料与氧化剂分别在电极表面发生氧化反应和还原反应,需要明确燃料的氧化反应并不需要燃烧条件。
2. 常规的二次电池是一种可逆的电化学储能装置。燃料电池可以理解为是一种能量转换装置。

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

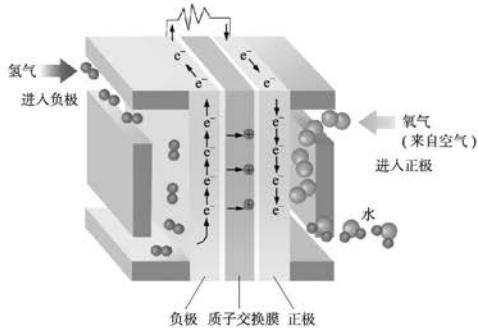
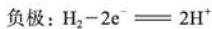
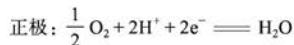


图4.8 氢燃料电池的工作原理示意图

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

从正极区通入的O₂（来自空气）在铂电极表面被吸附，催化解离为氧原子并得到电子和H⁺反应生成H₂O：



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

为助力实现碳达峰碳中和目标，构建清洁低碳、安全高效的能源体系，上海市制定了《上海市氢能产业发展中长期规划（2022—2035年）》，加快氢燃料电池在交通领域的商业应用。氢燃料电池汽车加的是氢气，排放的是水，几乎可称为真正意义上的“零排放、零污染”的新能源车。

资料库

氢分子在铂表面的

吸附与解离

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

根据图示原理分析氢燃料电池的工作原理，需要提醒正极电极反应的书写规则。

提醒学生注意电极材料均为Pt（作为惰性电极），纠正电极材料须不同或参与反应等错误认识，完善对电极材料表面的吸附和催化的认识。



- 建议在氢燃料电池的基础上，更换燃料、离子导体或氧化剂，理解不同环境对电极反应的影响。
- 了解氢燃料电池在助力实现“双碳”目标等方面的重要价值，也要知道绿氢的获取是突破氢燃料电池的关键技术之一。



?

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

实验探究



自制燃料电池



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

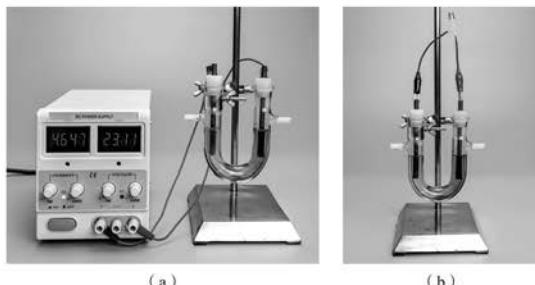


图 4.9 自制燃料电池的实验装置图

问题：放电时发生的电极半反应和总反应分别是什么？

学习指南

例题导引

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

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



制作简单的燃料电池是《课程标准》规定的必做实验。建议实验前，根据所提供的材料，应用设计原电池的一般思路画出氢燃料电池的装置图，讨论完善设计方案再实施。

4.3 电 池

教学目标

- 通过对氯化铜溶液电解体系的分析,理解电解和电解池的概念,能够正确判断阴极和阳极,理解电解原理,建构电解池的认知模型。
- 了解并能分析电解原理在电镀、电冶金等方面的一些典型应用。
- 感受电解对人类社会的重要贡献,体会化学与人类生产生活的密切联系。

教材解析

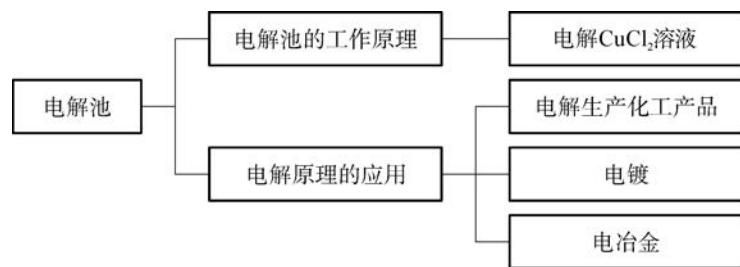
一、教材设计思路

学生在必修部分已经学习过电解饱和食盐水,对电解有了初步的认识。因此,本节开门见山,“实验探究”直接引入电解氯化铜溶液的实验,建立电解概念,明确电解池的构成。通过对该实验现象的分析进一步学习电解原理和电极半反应,从而构建对电解的认知模型。

电解又有哪些应用呢?首先,教材选取几个典型的电解应用做了介绍,比如电解饱和食盐水。因必修部分已接触过电解饱和食盐水的实验,本节主要是介绍该过程的工业化生产工艺。离子交换膜的学习使学生对工业生产中的一些重要问题也有所了解。在此基础上,引导学生对原电池和电解池从装置构成到反应原理等多角度进行比较,深化电化学认知层次,也使学生对氧化还原反应的实质是电子转移这一认识得到进一步提升。其次,教材介绍了电镀生产过程,通过电镀锌的“实验探究”活动(教材第104页)让学生体验电镀的趣味过程,同时加深对电解原理的理解。教材巧妙借用电镀的教学顺势引出“铜上镀铜”——电解精炼铜,让学生较轻松地理解两者在电解原理上的一致性,也明晰了电镀及电解精炼铜对装置构成的特殊要求。最后,作为电解冶铜的进一步深化和提升,学习电冶金相关知识,引导学生提炼出工业上活泼金属的一种重要冶炼方法。通过学习这些典型的电解生产,引导学生感受化学与生产的紧密联系,领悟化学对人类社会发展的重要贡献。

教材“链接学科”栏目介绍了电化学在社会生产活动中的重要作用,让学生感受化学对生产生活的重要影响,激发学生的学习兴趣和社会责任感。“书写表达”栏目通过列表比较的方式引导学生在辨析原电池和电解池原理的同时学习巩固相关概念,学会电极反应式的书写表达,有利于化学学科宏微符三重表征的建构。“资料库”介绍了混合盐在电解工业上的应用,拓宽了学生知识视野,促进学生对电冶金工艺中节能减碳重要性的认识。

二、本节内容结构



4.3 电解池

学习聚焦

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

知识回放

- 二次电池充电
- 电解饱和食盐水
- 氧化还原反应

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

电解池的工作原理

实验探究



电解 CuCl₂ 溶液



在 U 形管中注入 0.4 mol·L⁻¹ CuCl₂ 溶液，分别插入两根石墨棒电极，按图 4.11 和图 4.12 所示连接直流电源，接通电源。用注射器收集产生的气体，并通入盛有淀粉碘化钾溶液的试管中，观察实验现象并做好记录。

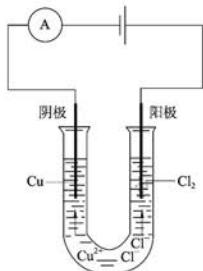


图 4.11 CuCl₂ 溶液电解示意图

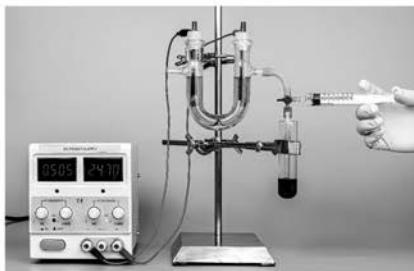


图 4.12 电解 CuCl₂ 溶液的实验装置

三、教材分析

学生已经积累一定的电解实例，如电解水、电解法制备金属 Al、电解饱和食盐水等，所以接受电解概念不难，建议教学中借助电解池的工作原理解释相关事实。

“实验探究”：设计学生活动预测氯化铜溶液通电时可能的实验现象，调动学生对已有电解知识的复习回顾。



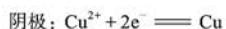
建议根据电解氯化铜溶液的实验，模仿原电池画出电解池的工作原理示意图，构建电解的认知模型。

建议带领学生分析溶液中有哪些离子，分析离子导体中离子的移动方向。根据实验现象推理电极上发生反应的离子，从氧化性和还原性的角度解释铜离子和氢离子、氯离子和氢氧根离子得失电子能力，不宜过早地将放电顺序作为识记知识给出。

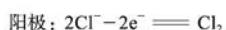
提醒：氯化铜溶液浓度不宜过大，否则阴极会产生黑色沉淀。

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

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

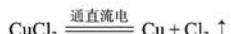


而在阳极上， Cl^- 和水电离产生的 OH^- 都有可能被氧化，但 Cl^- 更易失去电子而发生氧化反应生成 Cl_2 。



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

CuCl_2 溶液电解反应总的化学方程式为：



电解不仅可以在溶液中进行，还可以在熔融电解质中进行。

链接学科

电化学

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



1. 建议说明电化学中阴、阳极的规定，帮助学生理解电化学腐蚀的名称。
2. 认识电解过程中并不是所有离子均发生反应，但是不发生反应的离子也会影响电解的效率。

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

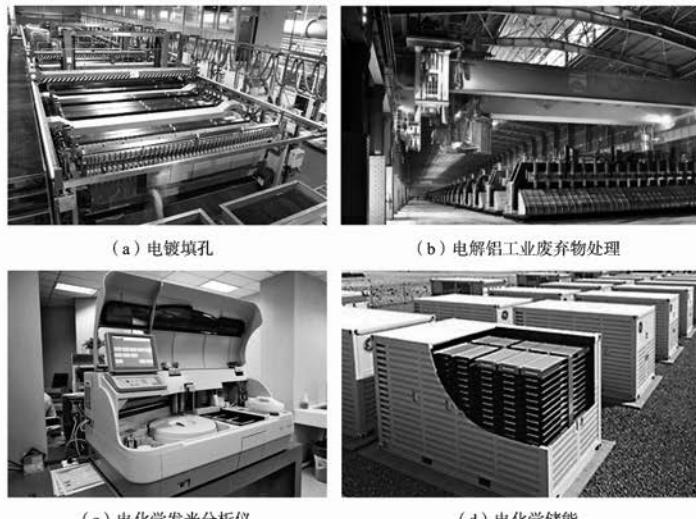


图 4.13 电化学的应用

可以布置任务让学生查阅、交流电化学在生产、生活中的重要应用，增强化学学科价值的体现。

电解原理的应用

1. 电解生产化工产品

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

电解饱和食盐水的反应：

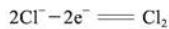
102



建议介绍电化学在与其他学科交叉领域的发展潜力，以及在人类可持续发展过程中的重要价值。

注意电解饱和食盐水阴极的电极反应，根据半反应书写规则，难电离、难溶等物质要写成分子式，这样也能促进学生理解为什么生成的碱是阴极区产物。

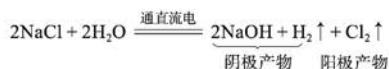
阳极：



阴极：



总反应：



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

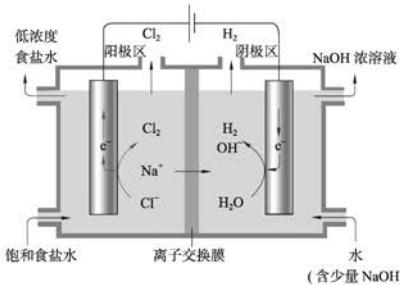


图 4.14 工业电解饱和食盐水的装置示意图

“书写表达”：通过比较原电池和电解池的差异，帮助学生分清两者在装置、原理等方面的区别，同时两者又有大量的联系，这些联系可以帮助学生从原电池认知模型向电解池认知模型迁移，也为形成整体的电化学模型奠定基础。

名师表达

根据所学知识，比较原电池与电解池的差别，请举例完成下表。

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

103



电解饱和氯化钠溶液的实验虽然是学生较熟悉的，但是学生只知道电解的产物，要在充分利用已有经验的基础上，分析溶液中离子的移动方向及离子放电能力强弱，逐步形成分析电解池工作原理的一般思路，常见离子的放电也可以通过实例总结形成，但是要提醒学生注意离子的浓度、溶液的酸碱性等都会影响离子的氧化性和还原性，具体情况要根据实验现象分析。

2. 电镀

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

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

实验探究



电镀锌



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

现象记录：_____

_____。

实验结论：_____。

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

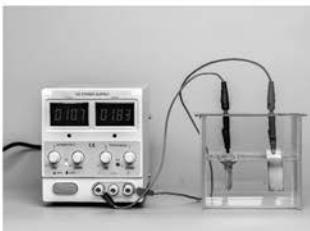


图 4.15 电镀锌的简易实验装置图

提高电镀质量的讨论再次提醒离子浓度和酸碱性等因素对离子放电的影响。因为氯化铵、醋酸钠等物质具有良好的酸碱缓冲性能，可以调控电镀液的酸碱度，所以常在电镀液中添加这些固体物质。

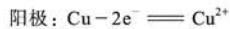
电镀是《课程标准》要求的必做实验，建议分组实施实验，总结选择镀件、电镀液等的一般规律。



贴士

- 可以在电解氯化铜溶液的基础上改进电镀装置，实现镀件镀锌的目的，通过分析离子放电顺序及金属电极参与反应的实例，完善电解认识模型，形成设计电解装置的一般思路。
- 通过钥匙镀锌实例，提醒师生注意影响离子放电顺序的因素除电极电势外，也包括离子浓度，需要根据实际情况分析。对离子放电顺序的讲授不要超出教学要求。

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



粗铜



精铜

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

3. 电冶金

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

目前，Li、Na、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、稀土金属及某些高熔点金属都可用熔盐电解法生产，建议可以结合教材必修二中电解铝工业中使用冰晶石做助熔剂的实例，从降低熔化温度、电解产率、电解速率、产物溶解性等方面介绍混合盐的优势。

熔融氯化钠作为简单的离子导体，没有干扰离子，所以较容易运用电解原理及氧化还原反应解释。

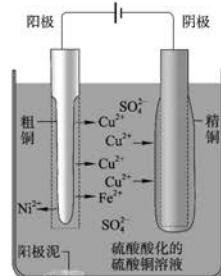


图 4.16 电解法精炼铜示意图

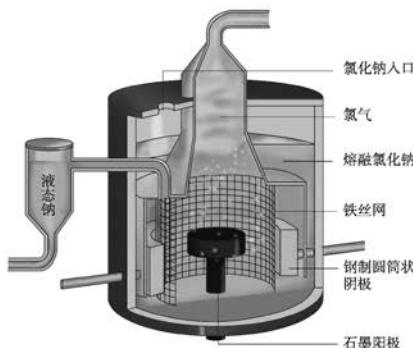


图 4.17 电解熔融氯化钠的装置示意图

通电后， Na^+ 在阴极得到电子，被还原成金属钠：



 **资料库**
混合盐
在电解熔融氯化钠的实际生产中，常采用氯化钠和氯化钙的混合盐为原料。氯化钠的熔点为1074 K，加入助熔剂后，混合盐的熔化温度降低到约873 K，不仅降低了电解温度，也防止了金属钠的挥发。也有采用氯化钠、氯化钙和氯化钡的混合盐为原料的。

105



精炼铜是在电解氯化铜溶液和电镀的基础上的应用，能够展示化学学科的魅力。建议围绕重点问题“粗铜中的杂质是如何除去的？”展开讨论。

4.4 金属的电化学腐蚀与防护

教学目标

1. 了解金属腐蚀的危害,理解电化学腐蚀的化学原理。
2. 了解一些金属防护措施及其化学原理。
3. 感受化学与生产生活的密切联系,培养社会责任感。

教材解析

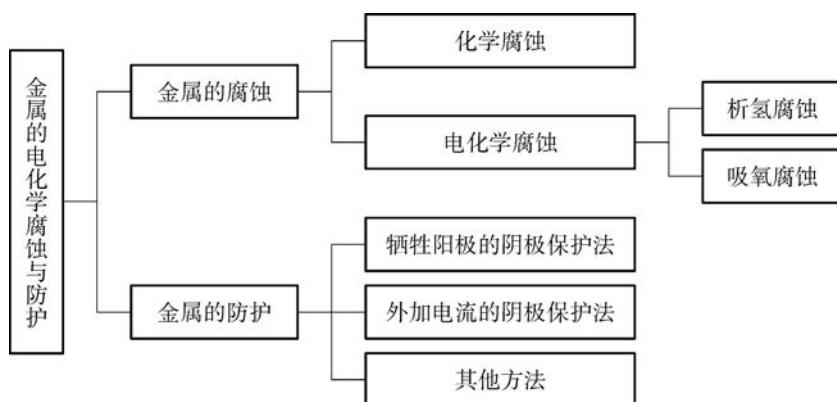
一、教材设计思路

教材首先介绍常见的金属腐蚀现象,教师可以搜集一些数据进行补充说明,让学生体会金属防护的意义所在。金属发生腐蚀的原因很多,教材设计了模拟钢铁腐蚀的“实验探究”,对比不同情况下金属发生腐蚀的现象,在激发学习兴趣的同时也让学生认识电化学腐蚀。

各种电化学腐蚀的原理是什么?又该如何防护?前面已经学习过原电池和电解池的构成及相关工作原理,建立了电化学的认知模型。本节内容是原电池和电解池原理的应用。通过分析一些实例,学习金属电化学腐蚀的化学原理,并据此理解一些金属防护措施的化学原理。

本节教材设计了两个“想一想”栏目,分别结合学生身边的电化学腐蚀以及金属腐蚀的防护实例引导学生学会观察和思考,学会用化学的视角来认识生活现象,促进科学态度和社会责任的养成。“学习指南”栏目引导学生用电化学知识理解化学反应速率等理论问题,打破了各个知识板块之间的壁垒,使学生学会将所学知识融会贯通,更深刻地理解学科知识,促进中学化学知识体系结构的优化。

二、本节内容结构



三、教材分析

4.4

金属的电化学腐蚀与防护

建议通过数据、图表等方式，展示钢铁腐蚀造成的严重损失，加深学生对金属腐蚀危害的认识，增强学生的学习兴趣及激发学好化学的责任感和使命感。

“实验探究”：建议使用纯度较高的铁片，对比更加明显。通过对对照实验感受不同腐蚀类型的异同，结合原电池的工作原理及合金知识，解释为什么电化学腐蚀是金属腐蚀的主要方式。

学习聚焦

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

知识回放

- 氧化还原反应
- 铜锌原电池
- 电解的工作原理

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

金属的电化学腐蚀

实验探究



模拟钢铁腐蚀



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

比较两个实验中铁棒的腐蚀速度。

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

金属腐蚀是指金属与周围环境中的物质发生氧化还原反应而产生损耗的现象。金属腐蚀一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种。化学腐蚀是指金属与其他物质直接发生氧化还原反应而引起的腐蚀。电化学腐蚀是指不纯的金属或合金与电解质溶液接触，发生原电池反应，使比较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。上述实验2中铁与碳构成原电池，铁易失去电子被氧化，而碳棒附近的H⁺得到电子被还原，产生H₂，可以观察到实验2中的铁棒比实验1中的铁棒更易被腐蚀。

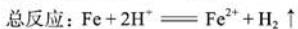
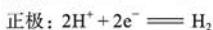
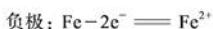
钢铁制品在潮湿的空气里易生锈，也是由电化学腐蚀造成的。在潮湿的空气中钢铁表面会形成一个薄层水膜，水膜中溶解了一些来自大气的CO₂、SO₂等酸性气体，使水膜呈

108



有条件的学校还可以使用氧气传感器，测定铁粉在不同环境下发生腐蚀时氧气浓度的变化情况。

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



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

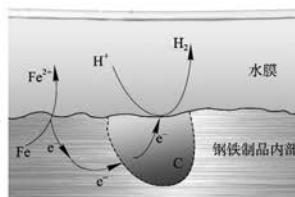
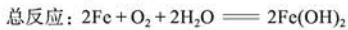
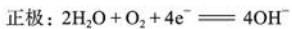
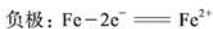


图 4.18 析氢腐蚀的原理示意图

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



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

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



为什么在海边、酸雨以及铁与铜、铅等接触的环境中会加速铁制品的生锈呢？

需要提醒同学注意钢铁发生电化学腐蚀时，铁为负极，通常是失去两个电子生成二价亚铁离子。

微观示意图形象地展示了铁发生析氢腐蚀的原理，便于学生理解，但是要注意电子通路。



- 需要注意吸氧腐蚀正极的电极反应，溶液中都有溶解氧及氢离子，不同酸碱环境、物质浓度等都会影响氧气和氢离子氧化性的强弱，用实例回应氧化还原反应中的提醒。
- 引导学生从溶液中离子浓度、溶液酸碱性、电极材料等原电池构成要素角度思考，归纳金属电化学腐蚀的本质是形成原电池。

金属的电化学防护

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

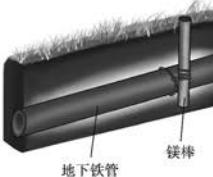


图 4.19 牺牲阳极的阴极保护法保护地下铁管示意图

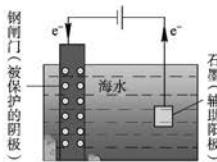


图 4.20 外加电流阴极保护法保护钢闸门示意图

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

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

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



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

“想一想”：建议通过图片、视频等形式展示常见金属材料的使用场景，通过分析不同环境下金属材料可能发生的腐蚀类型，采取相应的措施阻断腐蚀或改变腐蚀对象。

110

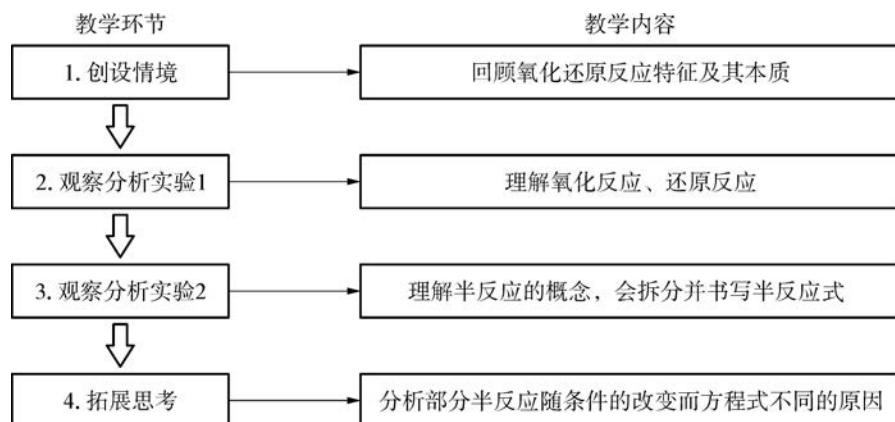


建议抓住金属腐蚀的本质，根据金属腐蚀的类型采取不同的防腐措施：化学腐蚀要阻断金属与氧化剂的直接接触；电化学腐蚀要根据原电池的工作原理，从电极反应类型分析，避免待保护金属发生氧化反应。

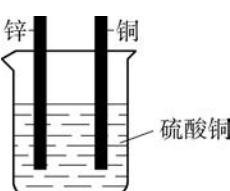
本章教学案例

氧化反应、还原反应、半反应

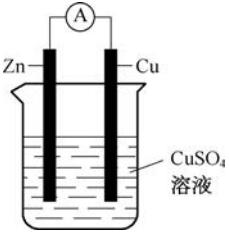
教学流程



教学过程

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【引入】歌曲《青花瓷》中“帘外芭蕉惹骤雨，门环惹铜绿”，其中的“铜绿”即铜锈，它的化学成分是$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$（碱式碳酸铜）。铜在潮湿空气中生锈的化学反应为$2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$，请同学们判断该反应属于哪种反应类型？</p> <p>【提问】为什么认为此反应是氧化还原反应？</p> <p>【过渡】元素化合价升降是氧化还原反应的判断依据，那导致元素化合价升降的原因是什么呢？还原剂失去电子，化合价升高，生成了氧化产物；氧化剂得到电子，化合价降低，生成了还原产物。</p>	<p>【回顾】化合反应、氧化还原反应</p> <p>【分析】有元素化合价变化的反应是氧化还原反应。 在一个氧化还原反应中，还原剂失去电子，化合价升高，生成了氧化产物； 氧化剂得到电子，化合价降低，生成了还原产物。</p>	以学生喜欢的流行歌曲引入更能激发学生的学习兴趣。 复习已学知识，为下面的学习做好铺垫。
<p>【实验 1】把铜片插入盛有硫酸铜溶液的烧杯中，观察现象；把锌片平行插入（两金属不接触）盛有硫酸铜溶液的烧杯中，观察现象。</p> 	<p>【观察、回答】铜片插入盛有硫酸铜溶液的烧杯中，无明显现象；锌片插入盛有硫酸铜溶液的烧杯中，锌片表面有红色物质产生。</p>	通过观察实验，激发学生积极思维，培养学生科学的学习方法以及提出问题、分析问题、解决问题的能力。

(续表)

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【提问】请同学们从氧化还原反应的角度分析反应中的氧化剂和还原剂各是什么物质。并用离子方程式表示。</p> <p>【小结】在锌与硫酸铜的反应中,硫酸铜是氧化剂,铜离子得电子,化合价降低,发生还原反应,金属铜是还原产物;单质锌是还原剂,化合价升高,发生氧化反应,硫酸锌是氧化产物:</p> $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ <p>氧化还原反应中,氧化剂发生了还原反应,还原剂发生了氧化反应。</p>	<p>【讨论、分析、回答】硫酸铜是氧化剂,铜离子得电子,化合价降低,发生还原反应,金属铜是还原产物;单质锌是还原剂,化合价升高,发生氧化反应,硫酸锌是氧化产物。</p> $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	
<p>【实验 2】在上述实验中,用一根导线和电流表把锌片和铜片连起来,观察现象,并从氧化还原反应角度解释原因。</p>  <p>【小结】金属锌的化学性质比铜活泼,锌失去电子后生成锌离子,电子沿着导线传递到铜片上,溶液中铜离子在铜片表面得到电子生成金属铜。</p> <p>【提问】分别写出两种金属上发生反应的离子方程式,并指出氧化反应和还原反应。</p> <p>氧化反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$</p> <p>还原反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$</p> <p>总反应: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$</p> <p>【小结】氧化还原反应的本质是反应物之间的电子转移,任何氧化还原反应都可以拆成一种物质失去电子,而另一种物质获得电子的氧化反应和还原反应。</p> <p>【练习】在实验室制氯气的反应中氧化反应式和还原反应式分别是什么?</p>	<p>【观察、分析、讨论、回答】电流表指针偏转,显示电子由锌片流向铜片;锌片不断减少,铜片上覆盖一些红色的物质,原因是锌失去电子后生成锌离子,电子沿着导线传递到铜片上,溶液中铜离子在铜片表面得到电子生成金属铜。</p> <p>氧化反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; 还原反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$。</p> <p>【思考、书写】 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ (氧化反应); $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$ (还原反应)。</p>	加深学生对知识的理解。
<p>【过渡】从上面实验得出 $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$(氧化反应), $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$(还原反应),这两个反应分别是氧化还原反应的一半,化学上称为半反应。</p> <p>在电池中,氧化反应和还原反应是在两个电极分别进行的。电极发生失去电子的变化——氧化,或是发生获得电子的变化——还原。在电极上进行的半反应称为电极反应。</p>		引导学生理解氧化还原反应,树立“对立与统一”等辩证唯物主义观点。

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【练习】</p> <p>1. 书写反应 $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$ 的两个半反应式。把极少量氯气通入 NaBr 和 NaI 的混合溶液中, 此时的两个半反应式是什么? 为什么?</p> <p>2. 【拓展】在发生还原反应时, 高锰酸钾分别在酸性、碱性条件下发生的半反应如下: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$(溶液呈绿色)</p> <p>(1) 从上述两个半反应式中可以看出高锰酸根离子被还原的产物受溶液的 _____ 影响。</p> <p>(2) 将 SO_2 通入高锰酸钾溶液中, 发生氧化还原反应的离子方程式为 _____。</p> <p>(3) 将 PbO_2 投入酸性 MnSO_4 溶液中搅拌, 溶液变为紫红色。下列说法正确的是 _____。</p> <p>(A) 氧化性: $\text{PbO}_2 > \text{KMnO}_4$</p> <p>(B) 还原性: $\text{PbO}_2 > \text{KMnO}_4$</p> <p>(C) MnSO_4 溶液可以用盐酸酸化</p>	<p>【思考、书写】</p> $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ (氧化反应) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ (还原反应) <p>【思考、书写】</p> $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ (氧化反应) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ (还原反应) <p>因为 I^- 还原性强于 Br^-, Cl_2 的氧化性强于 Br_2 和 I_2。</p> <p>【思考、讨论、回答】</p> <p>(1) 酸碱性</p> <p>(2) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$</p> <p>(3) A</p>	加深对知识的理解。

教学设计说明

本案例主要学习氧化反应、还原反应及半反应的概念。以实验承载化学核心知识, 基于已有知识分析氧化剂、还原剂、氧化产物、还原产物以及对氧化性、还原性的比较。通过一定的逻辑关系合理串联, 有助于学生实现知识有意义地建构, 并借助实验以化学学科思维能力发展为核心, 落实学科核心素养。

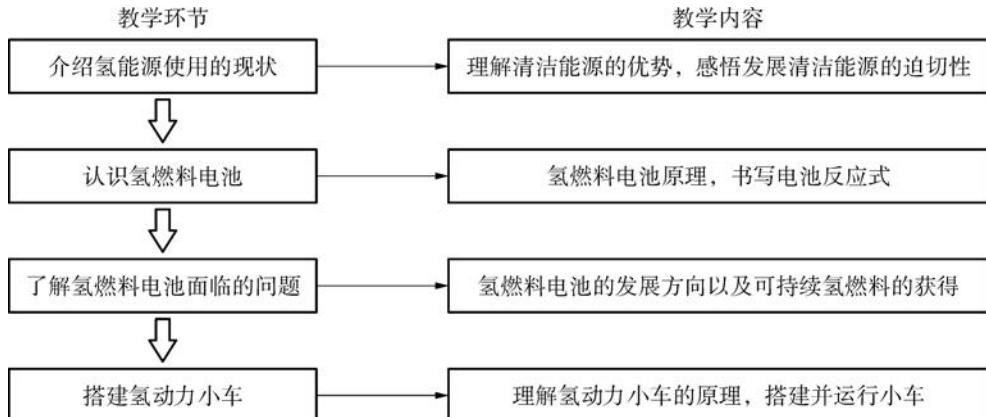
本案例的重点是从电子转移的角度分析氧化还原反应; 难点是以实验为载体从微观角度引导学生学习氧化还原反应的本质, 掌握氧化反应、还原反应的概念, 并通过对实验现象思考, 宏微结合, 探索出两种金属表面发生反应的本质, 从而得出半反应的概念。建议本内容设计要做到宏观上能够从实验现象和化合价升降来判断氧化还原反应; 微观上能分析电子转移情况; 符号表征上能书写半反应式来准确表征电子转移情况。

本案例的特点是概念多、抽象、理论性强。因此在教学上基于建构主义等学习理论, 从以前学习的知识点搭建学习的支架, 结合具体的化学实验实例, 通过实验从宏微结合的视角用“实验观察→推理论证”的方式认识氧化反应、还原反应的概念及其本质。在实验 1 的基础上加一根导线连接锌片和铜片得出本节课另一个概念——半反应。以氧化还原反应概念的发展过程为线索, 从宏观视角的元素到微观视角的电子, 由表及里, 环环相扣, 揭示氧化还原反应的本质, 引导建构氧化还原反应的认知模型, 为以后学习原电池和电解知识打下坚实的基础。

案例提供者: 上海市奉贤区曙光中学 丁飞

氢能的应用——氢燃料电池

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】播放介绍“碳达峰”“碳中和”概念的短视频。</p> <p>【问题】通过视频我们了解了实现“碳达峰”“碳中和”的国家战略。那么我们应当如何做呢？</p> <p>【任务】大部分同学都想到了最直接的方法，就是开发新的能源来替代化石能源。可见开发低碳、无污染、可持续的新能源是非常迫切的。同学们知道的新能源有哪些？</p> <p>【情境】介绍干热岩等地热能。同时介绍国际能源形势，如俄罗斯“北溪-2”项目、美国对新能源的态度等。氢能源的优势是零碳、无污染，被视为21世纪最具发展潜力的清洁能源。</p> <p>【应用】氢燃料电池的使用现状：作为汽车动力。</p>	<p>【观看、思考】</p> <p>【回答】减少煤和石油的使用、植树造林、开发新能源等。</p> <p>【回答】太阳能、风能、氢能等。</p>	<p>从当今社会面临的突出问题引入，提高学生的认识，培养学生的科学态度和社会责任感。</p> <p>了解氢能源结构，拓宽学生对能源的眼界，也感受到不同地区对能源的开发程度存在不同，激发学生学习热情，促进社会责任意识的养成。</p> <p>引入时政，激发能源危机意识，也落实立德树人的教育思想。</p>
<p>【设问】氢气的化学能是如何直接转化为电能的？使用原电池原理！</p> <p>【任务】使用氢气等可燃物作为负极反应物的电池，称为燃料电池。燃料电池的电极材料通常用铂等金属，兼有催化剂的功能。投影出氢燃料电池的示意图，介绍电池构成要素。</p> <p>同学们能否写出燃料电池的半反应式？</p> <p>书写酸性及碱性溶液中的半反应式。</p> <p>【情境】以质子交换膜燃料电池为例，展示燃料电池的工作原理（视频演示）。</p> <p>【问题】燃料电池有何优点？</p> <p>【任务】结合学过的电解水原理，设计利用产生的氢气和氧气制作的燃料电池（详见活动卡）</p>	<p>【倾听、思考】常规的二次电池是一种可逆的电化学储能装置；燃料电池也可以理解为是一种能量转换装置。</p> <p>【书写】半反应式</p> <p>【观察、思考、回答】能量转化效率高、污染少、使用方便。</p> <p>【活动】在老师的指导下，利用材料搭建装置。</p>	<p>以前面所学的原电池为基础，通过新情境引出问题，并利用所学知识解决新问题。</p> <p>通过学生的观察、思考，建构氢燃料电池的认知模型。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】氢燃料电池既然这么好,那么为什么在我们生活中还比较少见,可能是什么原因限制了其发展?介绍氢气在储存、运输方面的技术发展以及氢能制备的发展。</p> <p>【问题】燃料电池以贵金属铂作为催化剂,价格高昂、资源稀缺。你能否提出既不降低性能,又能节约成本的设想或方案?</p> <p>【情境】质子交换膜在燃料电池中非常重要,以全氟磺酸质子交换膜为例,介绍质子交换膜的工作原理。我国在氢燃料电池技术上取得的成绩与面临的问题。</p>	<p>【思考、回答】 氢气的储存、运输; 电极铂很贵、加氢站建设。 【思考、倾听】 【思考、讨论】 开发廉价金属电极;制作含铂的合金;电极回收循环使用。</p>	通过问题的引入和分析,培养学生分析、总结、归纳的能力,并培养解决问题的能力。落实“科学探究与创新意识”的核心素养。
<p>【任务】氢动力小车的各个模块及功能。 说明氢动力小车的工作原理。 组装氢动力小车(视频演示)。</p> <p>【问题】目前新能源汽车主要以充电电池为能量来源,根据刚才所搭建的氢动力小车,比较充电电池汽车与氢燃料电池汽车各自具有的优势以及不足。</p>	<p>【观察】 【思考、倾听】 【活动】分组搭建氢能源小车,并开动测试。 【讨论】从能量来源、便捷程度、安全性等各方面进行讨论。</p>	通过动手验证,培养学生理论结合实际的能力,落实“科学态度与社会责任”的核心素养。
<p>【小结】氢能源是一种环保的新能源。可以利用风能、光能等电解水制氢气(绿氢),氢气再通过燃料电池转换能量,同时产生水。因此氢气是一种可持续的燃料,值得大力发展和应用,对于实现“碳达峰”以及“碳中和”的目标有着重要的意义。交通领域(公交、重卡、特种车辆等)将是我国氢能发展的突破口。 为实现“碳达峰”和“碳中和”两大目标,氢能作为清洁无碳的新能源的重要性日益凸显。北京冬奥会上氢燃料电池汽车进行了大规模示范运行。燃料电池汽车加的是氢气,排放的是水,几乎可称为真正意义上的“零排放、零污染”的新能源车。 相信在不久的将来,氢能源将成为我们日常生活中的一种重要能源。</p>	<p>【倾听、思考、总结】</p>	通过氢能源的可持续性分析,培养学生的可持续发展认识和绿色化学观念。

教学设计说明

我国计划到 2030 年和 2060 年将分别实现“碳达峰”和“碳中和”两大宏伟目标,清洁能源的开发和使用显得尤为重要。氢能作为清洁无碳的二次能源的重要性日益凸显。2022 年北京冬奥会上近千辆氢燃料电池汽车进行了大规模示范运行。本内容以燃料电池实现氢能的充分利用为主题,从学生已有经验出发,让他们在新能源、汽车动力等比较熟悉的社会热点问题中学习化学,使学生从科学技术与社会发展间相互关系的角度认识化学学科的内在价值,提升化学素养。

本教学活动内容主要包括氢燃料电池的原理、应用、优势及所面临的问题。教学重点是氢能源的使用现状、优势及氢燃料电池的工作原理,其中氢燃料电池的工作原理也是教学难点所在。这些内容侧重于化学知识和原理的实际应用,是在学习原电池反应的基础之上,对其在生产生活中应用的拓展。学习中,学生通过了解能源问题,建立合理的能源观念,培养良好的科学态度和社会责任。使用原电池的原理实现从氢能到电能的转化,从原理到实践,在这过程中,能够培养学生的证据推理和模型认知能力。从氢燃料电池目前所面临的问题中,学生可以通过充分的思考,感受到从知识到应用的过程,激发其科学探究

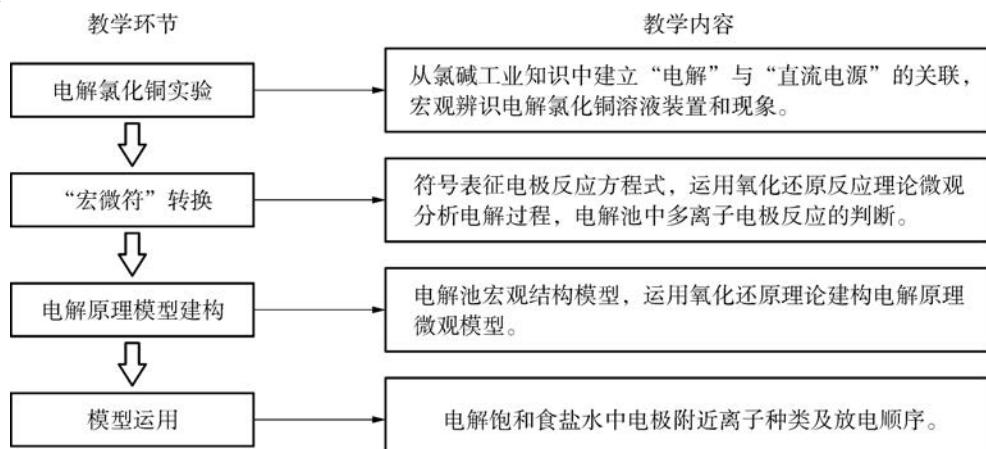
的兴趣以及不断进步的创新意识，并进一步感悟化学学科的重要社会价值，提升独立分析问题和解决实际问题的能力。

本教学设计注重在真实情境中学习化学，为学生构建一次体验式的学习。在学生已经掌握原电池原理的基础上，将教学环节分为四个部分。首先从我们现今面临的能源和环境问题入手，介绍了氢能源现状、前景以及氢燃料电池的优势。其次从原电池原理的角度认识和学习氢燃料电池的结构组成和应用原理，并感悟燃料电池的优点。接着介绍了目前氢燃料电池的发展应用及面临的问题，如安全储氢，零碳制氢、贵金属电极等，并进一步认识我国在氢能源领域的发展。最后小组活动，组装氢动力小车并测试，体会从电解到燃料电池的理论应用于实践的全过程。

案例提供者：复旦大学附属中学 吴学良

电解的工作原理

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>环节一：“旧知识、新实验”引思 【引入】上海天原电化、天盛陶瓷、天利氯气等天字号化工企业的创办人吴蕴初，20世纪30年代带领他的团队改进了氯碱工业，为振兴民族工业做出卓越贡献。氯碱工业产品用于造纸、玻璃、肥皂、纺织、农药等。 【问题1】写出氯碱工业中涉及化学反应的化学方程式。 【对问题1的评价反馈】常温下放置食盐水，有显著的气体产生等现象吗？ 【问题2】从能量转化角度看，“通直流电”的作用是什么？ 【对问题2的评价反馈】原电池反应实现了哪种能量的转化？ 工业上获得高纯度铜的方法是电解氯化铜溶液，即电解法，我们可在实验室模拟工业制法。 【实验活动】完成电解氯化铜实验，观察实验装置、记录实验现象。</p> <p>【问题1应答预设】 预设①：反应物、生成物大部分缺失。 预设②：反应物、生成物完整，缺少条件“通直流电”。 【问题2应答预设】 预设①：无应答。 预设②：通电，使一个其他条件下不发生的反应发生。 预设③：电能转化为化学能。</p>		<p>借力（必修部分知识），发力（选择性必修部分的学习），初步认识到电解与直流电的关联。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>环节二：“宏微符转换”导思</p> <p>【问题3】从装置和现象两个方面描述实验。</p> <p>【对问题3的评价反馈】观察该装置的特殊之处？你认为，什么是直流电源，生活中常用的电源中有直流电源吗？</p> <p>【教师归纳】生活中的直流电源包括干电池、蓄电池，简单说，是有正负极区别的电源。</p> <p>【问题4-1】氯化铜溶液中有哪些离子？从两电极上的产物推测，两电极附近分别聚集哪种离子？</p> <p>【问题4-2】从电极附近离子和产物，推测两电极附近发生了哪种反应？</p> <p>【问题4-3】尝试用化学方程式表示两电极附近发生的反应。</p> <p>【对问题4整体评价反馈】对系列问题4的学生应答展开师生、生生充分讨论。讨论中引导学生抓住氧化还原反应电子得失、电池正负极电子流向、电解质溶液中离子在正负极电场中的运动方向（限于氯化铜溶液）等这些核心知识点。</p> <p>【对问题4-1评价反馈】你认为，在两个炭棒周围分别聚集的离子是否只有Cu^{2+}和H^+呢？</p> <p>【师生讨论】在正负极附近分别聚集负离子和正离子，多离子在电极附近发生反应是有顺序的。</p> <p>【问题5】请你尝试运用氧化还原电子得失理论归纳整理电解氯化铜溶液反应的微观过程。</p> <p>【对问题5的评价反馈】给学生充分的机会表达对上述过程的理解，教师及时纠正概念或表达不专业的用语。</p>	<p>【问题3应答预设】</p> <p>预设①：现象之一。</p> <p>预设②：两个现象，并有氯气生成的判断。</p> <p>预设③：完整描述现象，并指出直流电源。</p> <p>【问题4应答预设】</p> <p>预设①：从实验现象推测Cu^{2+}、Cl^-分别在两电极附近发生了还原反应和氧化反应。</p> <p>预设②：从微观角度，对电池正负极中电子的流向分析解释，Cu^{2+}、Cl^-分别在两电极附近发生了还原反应和氧化反应。</p> <p>预设③：不仅能从电池正负极电子运动角度解释，还能够提出溶液中正离子、负离子分别向两极移动，并且H^+、OH^-在两极可能发生电极反应。</p> <p>预设④：用各种学生自己理解的方式书写两电极反应。</p> <p>【问题5应答预设】学生的归纳整理需要包括4个方面的内容：电池正负极电子流向、电解池中电解质溶液正离子和负离子的运动方向、多离子得失电子能力比较（限于氯化铜溶液中的离子）、电解的两极反应与氧化还原反应的关联。</p>	引导学生抓住电解氯化铜溶液的装置和现象（宏观辨识），充分运用氧化还原理论，借助学生对原电池电极反应的掌握，正确书写电极反应式（符号表征）。通过系列问题4逐步建构电解的微观模型（微观解析）。
<p>环节三：“电解（池）原理”宏观/微观模型建构</p> <p>【师讲】上述装置中，在外加直流电作用下，电解质溶液在两电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程称为电解，装置称为电解池，其中与电源正极相连的是阳极，与负极相连的是阴极。</p> <p>【问题6-1】请绘制电解池装置，标明电极和直流电源，指出电极反应与氧化还原反应得失电子的关系。</p> <p>【问题6-2】在上述电解池中，表示微观上直流电源、电解质溶液中带电粒子的运动方向。</p> <p>【问题6-3】在多离子的电解池中，阴极和阳极反应是如何判断的？</p>	<p>【问题6应答预设】</p> <p>预设①：对电极反应的归纳不能密切关联氧化还原反应。</p> <p>预设②：不能完成从电子流向、离子运动角度的微观分析。</p> <p>预设③：没有意识到多离子在电极附近有得失电子的先后顺序。</p>	问题6是学生建模的过程，教师同时提出三个问题，学生依自己对本节课知识的理解进行作答。
<p>环节四：模型表征与应用</p> <p>【问题7】以电解氯化铜溶液为例绘制电解池的宏观结构，并描述微观离子，写出电解反应方程式和电极反应方程式。</p> <p>【对问题7的评价反馈】汇总错误，即时纠正。</p> <p>【问题8】以炭棒为电极电解饱和食盐水，电极附近存在的离子有哪些？</p>	<p>【问题7应答预设】</p> <p>用化学用语描述电解（池）原理模型，出现化学用语上的各种错误。</p>	

教学设计说明

本节内容在原电池之后,不仅是对能量转化形式的再认识,也是强化氧化还原理论运用的典型知识。学生在教材必修一学习了氧化还原理论,并从海水资源利用角度认识了电解饱和食盐水,但仅学习了电解饱和食盐水实验和电解(总)反应方程式。学生在教材必修二从能量转化角度认识了原电池,了解了化学能可以转化为电能,学习了铜锌原电池总反应方程式。

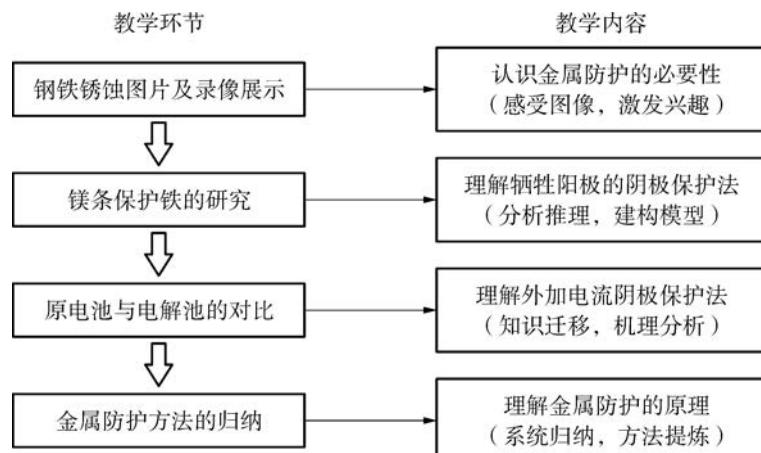
在必修部分,部分学生可能未认识到电解与通直流电的关系。从《课程标准》上看,不要求学生从氧化还原理论微观认识原电池和电解池,也没有要求建立电化学知识模型。因此。选择性必修部分,本课时的教学重点是电解氯化铜溶液宏观现象、电解方程式和电极反应式的正确书写,知道(部分)多离子体系得失电子有顺序。难点是微观分析电解过程,(部分)多离子在电极附近反应顺序的判断。基于必修部分的基础,本课时采取问题教学法,对于难点处又设计了系列问题,搭建思维阶梯引导、辅助学生理解并构建电解宏观和微观模型。

从氧化还原角度认识电解(池)是对电化学知识的本质分析,学生在本课时从宏观辨识电解氯化铜溶液和微观解析电极反应的发生,构建电解(池)原理模型,是指导学生掌握化学领域建模方法的典型知识。学生用化学用语描述宏观现象和微观解析,体会宏微符转换的化学学科特征,提升学生“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等学科核心素养。

案例提供者: 上海市奉贤中学 卫泽敏

金属的电化学防护

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【展示】我们前面学习了钢铁的电化学腐蚀,全世界每年由于电化学腐蚀而损耗的钢铁约占全年产量的十分之一。我国就有大约1亿吨,经济损失达到几千亿元。(图片)</p> <p>【问题】钢铁主要发生什么腐蚀?能否说明其腐蚀原理?</p>	<p>【倾听、思考】</p> <p>【回答】吸氧腐蚀,描述吸氧腐蚀原理。</p>	通过图片、数据,学生切实感受防止金属腐蚀的必要性。激发学生学习的热情与社会责任感。

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【情境】介绍被誉为跨海桥梁之最的港珠澳大桥的短视频。</p> <p>【问题】港珠澳大桥的设计寿命 120 年,其长期处于低氧高盐度的海洋环境。一般海水的 pH 为 8.0~8.5,大桥中的钢铁可能发生什么腐蚀而影响它的使用寿命?</p> <p>【提问】如果你是港珠澳大桥建造者,肯定要考虑防护措施,根据你生活中的观察,防止钢铁生锈的方法有哪些?</p> <p>【情境】播放港珠澳大桥的防护举措的短视频。</p>	<p>【观看、思考】</p> <p>【回答】大桥中的钢铁吸氧腐蚀生锈。</p> <p>【回答】用不锈钢,给钢铁刷油漆等。</p> <p>【观看、思考】</p>	<p>创设真实的情境,感受国家发展的喜人成就,增强民族自豪感的同时用所学化学知识对大桥安全提供帮助。让学生感受生活中处处有化学,提升学生“科学态度与社会责任”核心素养。</p>
<p>【问题】通过视频我们了解到桥体采用镁铝锌等金属来防止钢铁桥体被海水和海泥腐蚀。以镁为例,镁可以防止钢铁被腐蚀,猜测镁在海水中发生什么反应?为什么镁条可以防止钢铁腐蚀?</p> <p>【展示】用 DIS 实验测得镁粉、铁粉在氯化钠溶液体系中的氧气含量随时间变化的曲线。</p> <p>【活动】设计实验证实镁条确实能保护铁。 提供物品:镁条、铁条、食盐水、铁氰化钾、电流计、导线等。 提供资料:铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ 遇到 Fe^{2+} 能生成蓝色沉淀。</p> <p>【问题】镁条的确与氧气发生氧化反应,发生类似于铁的“吸氧腐蚀”。能否书写该腐蚀的半反应与总反应方程式?</p> <p>【叙述】在这种铁的保护中,让活泼金属优先腐蚀被牺牲,我们称为牺牲阳极的阴极保护法。将被保护金属作为阴极(原电池的正极),把比它还原性强的金属作为阳极(原电池的负极)。</p> <p>【问题】能否利用电化学的知识分析牺牲阳极的阴极保护法的防护原理?思考活泼金属能否使用钠?</p> <p>【展示】介绍这种防护措施在轮船船体、地下管道、锅炉内壁等地方的广泛应用。你还能在哪些地方找到这种防护方法的应用?</p>	<p>【回答】镁条被氧化,将氧气反应掉,代替钢铁被腐蚀。</p> <p>【观察】得出氧气减少,镁条的确实发生氧化反应的结论。</p> <p>【活动】在教师的指导下利用材料搭建装置并交流展示。</p> <p>【书写】半反应方程式与总反应方程式。</p> <p>【倾听、思考】</p> <p>【回答】活泼金属失电子能力比铁强,失去的电子流到铁表面抑制铁失电子被氧化。钠太活泼,与水快速反应完,抑制铁失电子时间过短,所以不可以使用。</p> <p>【倾听、感悟、回答】</p>	<p>通过分析初步建立电化学防护模型,得出活泼的镁与氧气发生氧化还原反应,可以防止钢铁腐蚀。</p> <p>通过实验进一步体会活泼的镁确实可以防止钢铁腐蚀。同时培养和提升学生解决实际问题的能力,通过实践活动落实“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”核心素养。</p> <p>通过方程式的书写以及电子的得失,分析理解防护原理,落实“宏观辨识与微观探析”核心素养。</p> <p>联系生活中的场景,体会该化学保护法在生活生产中的广泛应用。提升学生“科学态度与社会责任”核心素养。</p>
<p>【引导】金属电化学腐蚀是原电池反应,原电池反应中正极从外电路得到电子,发生还原反应;负极向外电路提供电子,发生氧化反应。</p> <p>【提问】牺牲阳极的阴极保护法的防护原理是原电池中电子流到铁表面抑制铁失电子被氧化,那是否也能在电解池中使电子流到铁表面,抑制铁失电子被氧化从而也实现铁的保护呢?</p> <p>电解池中有哪些电极,它们分别发生什么反应?</p> <p>【活动】应该如何设计该电解池呢?请画出保护铁闸门的简易设计示意图。</p>	<p>【倾听、思考】</p> <p>【回答】可以,与电源负极相连的阴极发生还原反应,与电源正极相连的阳极发生氧化反应。</p> <p>【活动】设计防护方案,画出简易设计图,交流设计方案。</p>	<p>运用知识迁移的方法设计防护示意图,在活动中不断体验并感悟防护的机理。落实“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”核心素养。</p>

(续表)

教师活动	学生活动设想	设计意图
<p>【叙述】这种铁的保护中外加了直流电源,我们称为外加电流阴极保护法。外加电流阴极保护法是将被保护的金属作为阴极,惰性电极作为辅助阳极,置于电解质溶液中,外接直流电源的方法。用该方法保护铁时,铁与电源负极相连,强力抑制铁失电子被氧化。电源正极连接惰性电极以免电极溶解而减少保护时间。</p>	<p>【倾听、感悟】</p>	
<p>【叙述】港珠澳大桥使用了双相不锈钢钢筋。它比传统的不锈钢抗腐蚀能力更强,更适用于低氧高盐度的海洋环境。</p> <p>【思考】刚才视频中提到港珠澳大桥防护中还采用了涂层技术(相当于我们平时的油漆)。能否表述涂层法的防护原理?</p> <p>【讨论】钢铁的防护中使用了添加保护层、牺牲阳极的阴极保护法、外加电流阴极保护法等,能否从铁吸氧腐蚀原理的角度分析这些方法是如何达到防护目的?能否整理金属防护的一般思路?</p> <p>【总结】金属的防护就是不让金属失电子发生氧化反应。可以给金属表面加上保护层达到物理阻断,将金属与外界隔开来防止金属腐蚀;还可以通过化学方法提供得电子的环境,如前述两种阴极保护法。</p> <p>【叙述】港珠澳大桥的防护中使用了不锈钢钢筋、涂层、牺牲阳极的阴极保护法等措施,可以保证大桥120年的安全。但是只要金属存在着腐蚀,我们都将研究金属防护。我们应当致力于去研发更耐腐蚀的新材料、新技术,这个任务就落在了大家的身上,努力吧少年。</p> <p>【课外活动】大家课后可以利用所学知识去模拟一下大桥的防护,看看谁的防护方案最好。</p>	<p>【倾听、思考】</p> <p>【回答】隔绝了氧气和海水,切断了原电池的闭合回路,所以钢铁不易腐蚀。</p> <p>【回答】都是不让钢铁氧化反应发生。有些是想办法物理阻断原电池的构成,有些是电化学防护。电化学防护都是使铁处于得电子的环境中,这些电子可以来自其他活泼金属,也可以来自直流电源的负极。</p>	<p>感受钢铁防护除了电化学方法,还有其他的方法,感受解决问题的多样性。</p> <p>通过提炼出防止钢铁腐蚀的基本思路提升学生透过现象看本质的能力。在整理金属防护一般思路的过程中培养学生学会思考、学会学习的能力。感受化学学习可以应用于实践,体会化学的美好与生产生活的紧密联系。</p> <p>通过最后的课外活动,巩固学科知识,进一步提升学生“科学探究与创新意识”核心素养。</p>

教学设计说明

本课是教材选择性必修1第4章第4节“金属的电化学腐蚀与防护”中金属电化学防护的相关内容。通过金属防护的研究使学生在面临与化学有关的社会问题的挑战时能够做出更加理智、更加科学的决策。学生通过本课学习后能够从微观电子得失的视角出发在本质上认识金属的腐蚀及其防护措施的原理。过程中可以让学生学会学习、学会思考,更有利于学生的可持续发展。

本节课金属的防护是社会生活与生产中重要的课题,完成金属防护的教学任务有利于落实“科学态度与社会责任”的核心素养。本课重点介绍并解释钢铁电化学防护的两种方法,通过实验活动、小组讨论等环节讲解重点知识的同时有效落实“证据推理与模型认知”核心素养。通过书写半反应、总反应方程式、对电子流向的分析、防止金属腐蚀的思路设计等环节,在突破本节课的难点金属防护原理的同时落实“宏观辨识与微观探析”核心素养。

本课以国人引以为豪的港珠澳大桥为情境将金属防护的相关内容逐步展开。对于牺牲阳极的阴极

保护法,利用叙述、图像呈现、动手实验等环节让学生感受活泼金属代替不活泼金属参与反应从而使金属得到防护。对于外加电流阴极保护法,采用原电池与电解池电极反应的对比分析,设计保护钢铁闸门的简易示意图来掌握该防护法。最后分析得出金属防护的两条思路:一条是阻断原电池的构成;另一条是寻找电子的替代源。整节课巩固学生对原电池和电解池的模型认知,同时利用这些模型来指导实践,在活动中感受化学对生产生活的重要贡献。

案例提供者:上海市奉贤中学 金琰

本章教学问题讨论与教学资源链接

教学问题讨论

1. 半反应式的书写要求

第4章第1节介绍半反应时,特别强调了半反应式的书写要求。

氧化还原反应方程式的配平,主要有两种方法:氧化数法和离子—电子法。氧化数法适用于水溶液、非水溶液、高温体系等,原则是还原剂氧化数升高数与氧化剂氧化数降低数相等。离子—电子法适用于水溶液中,依据的是标准电极电势,原则是得电子数等于失电子数。离子—电子法的关键是半反应式的书写,一般顺序为:先配平H、O以外元素的原子数,然后配平H、O原子数,最后配平得失电子数。氧化还原反应通常在一定的酸、碱介质中进行,半反应式配平H、O原子数的法则如表4-2所示。

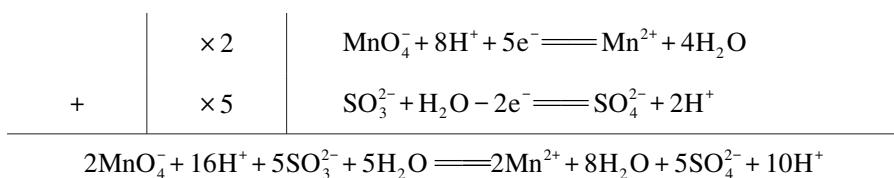
在酸性介质中配平的半反应式里不应出现 OH^- ,在碱性介质中配平的半反应式中不应出现 H^+ 。在中性介质中的配平不作教学要求。半反应式中的气体一般不加“↑”符号。

例1:配平在酸性介质中的反应: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 。

解:
 $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ (左侧多4个O)

$\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ (右侧多1个O)

对半反应配平及合并得:



整理得:

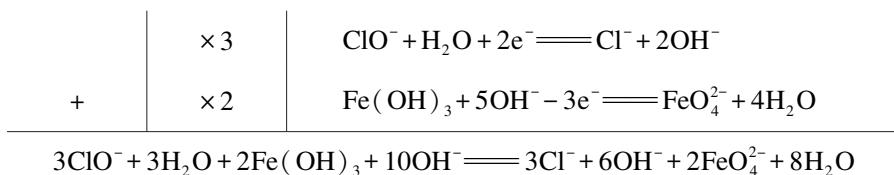


例2:配平在碱性介质中的反应: $\text{ClO}^- + \text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{FeO}_4^{2-}$ 。

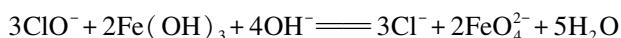
解:
 $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$ (右侧缺1个O)

$\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ (左侧多3个H,缺1个O)

对半反应配平及合并得

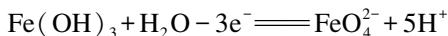


整理得:



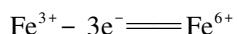
在配平时要注意以下几点：

(1) 在酸性介质中进行的氧化还原反应,半反应式不能用 OH^- 配平,反之亦然。例如,已知 $\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ 在碱性介质中进行,因此配平时不能写成:

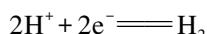


(2) 氧化剂或还原剂本身以沉淀、弱电解

质、原子团、配离子等形式存在时,不应写成简单的离子来配平。例如,不能将上式写成如下形式:



例如,电解饱和食盐水时(图 4-2),阴极反应中的 H^+ 是由水电离产生的,水是弱电解质,且阴极区溶液呈弱碱性,不能写成:



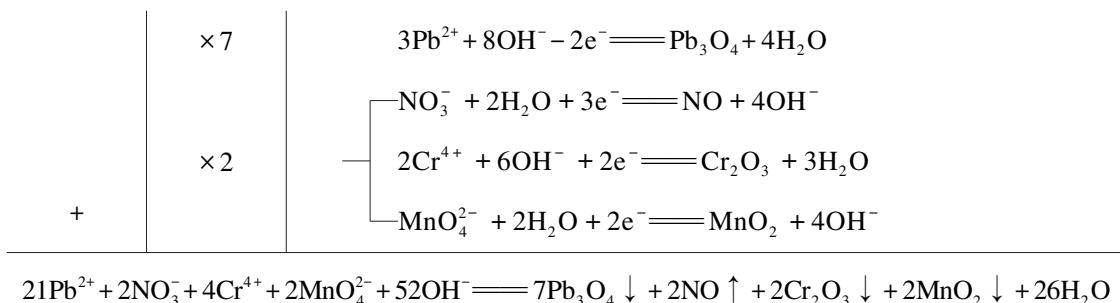
而应该写成:



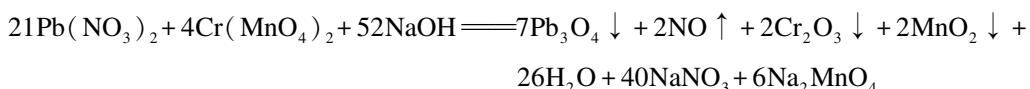
(3) 有的氧化还原反应式用氧化数法不易配平,可用离子—电子法配平后,再复原回原始反应式。

例 3: 配平反应式: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}(\text{MnO}_4)_2 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{Pb}_3\text{O}_4 \downarrow + \text{NO} \uparrow$ (碱性溶液)。

解: 上述反应在碱性溶液中进行,分子内一部分原子为氧化剂,另一部分原子为还原剂,化学式前系数不好添加,所以用离子—电子法配平较容易。



整理得:



2. 为什么同族元素中 Li 的 I_1 最大,而 $\varphi^\circ(M^+/M)$ 最低?

同族元素中 Li 的第一电离势 I_1 最大($520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),金属活泼性不如 Cs 强,然而 Li 的标准电极电势 $\varphi^\circ(Li^+/Li)$ (-3.045 V) 比 Cs(-2.923 V) 低得多,是水溶液中最强的还原剂。

标准电极电势与热力学函数有如下关系:

$$-nFE^\circ = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

通常情况下,同类型反应相比较时,由于 $T\Delta S^\circ$ 差别较小,可忽略,近似从 ΔH° 因素来考虑。

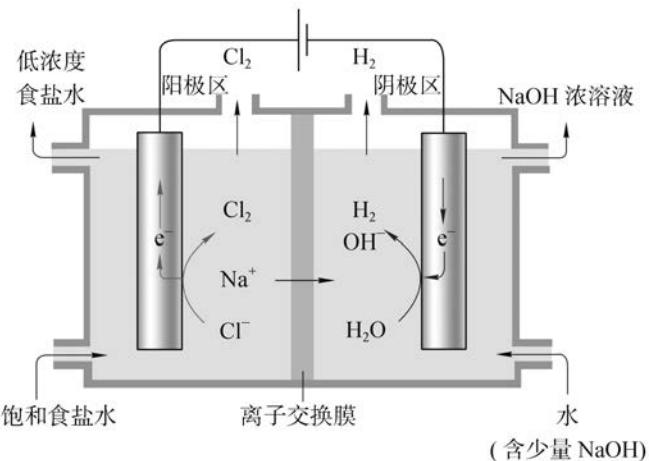
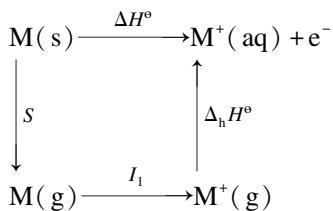


图 4-2 工业电解饱和食盐水的装置示意图

从电离过程的热化学循环可知：



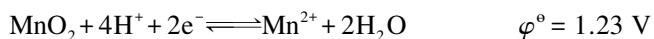
电离是个复杂的过程，其能量变化 $\Delta H^\circ = S + I_1 + \Delta_h H^\circ$ 与金属的升华热、电离势及金属离子的水合热有关，电离势仅是其中一项。

	$\Delta H^\circ = S + I_1 + \Delta_h H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)
Li	166 161 520 -515
Cs	190 78 376 -264

显然 Li 的 S 和 I_1 较高，但由于 Li^+ 半径特别小，水合热 $\Delta_h H^\circ$ 特别大，在总能量中贡献大，最终导致 Li 在水溶液中形成 Li^+ 所需能量最小， $\varphi^\circ(M^+/M)$ 最低。

3. 分析 $MnO_2 + 4HCl(\text{浓}) \rightleftharpoons MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$ 反应能进行的原因

MnO_2 和 Cl_2 的标准电极电势为



表面上看，正反应似乎不能进行 ($E^\circ < 0$)，但用到的浓盐酸起到了一举两得的作用，既提高了 MnO_2/Mn^{2+} 电对的电势，又降低了 Cl_2/Cl^- 电对的电势。当 $[H^+] = [Cl^-] = 10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[Mn^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $p(Cl_2) = 100 \text{ kPa}$ 时：

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) - \varphi^\circ(Cl_2/Cl^-) - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[Mn^{2+}] \cdot P_{Cl_2}/p^\circ}{[H^+]^4 [Cl^-]^2} \\
 &= -0.13 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{10^6} \approx 0.048 \text{ (V)}
 \end{aligned}$$

反应能进行。

有人认为，虽然 $E > 0$ ，若考虑到 Cl_2 的超电位（约加 0.5 V），理论上此反应仍难以进行。那么，为什么实际上该反应能顺利进行呢？这是因为能斯特方程中浓度项严格意义上应该是活度 a ($a = f c / c^\circ$)。当溶液浓度由稀变浓时，活度因子 f 先变小（小于 1），但溶液浓度足够大时（尤其是某些浓的酸碱溶液）， f 将变得特别大。浓盐酸中， H^+ 和 Cl^- 的活度很大，导致 $\varphi(MnO_2/Mn^{2+})$ 大幅度上升， $\varphi(Cl_2/Cl^-)$ 大幅度下降，最终上述反应能顺利进行。

4. 金属表面的吸附作用

第 4 章第 2 节通过“资料库”介绍了氢分子在铂表面的吸附与解离。我们来了解一下吸附作用的基本原理。

吸附 (adsorption) 是指气相中的原子或分子（统称为粒子）聚集到固体表面上的非均匀分布现象，按吸

附作用力强弱分为物理吸附和化学吸附。当一些外来粒子入射到一个固体表面上,把原有的动能 E_k 传给衬底点阵原子,若入射粒子不与衬底原子形成较强的化学键,而只是形成很弱的范德华键,这些外来粒子就停留在表面上,在吸附能(吸附热)为 E_p 的势阱中进行平衡振荡,这就是物理吸附。在物理吸附的过程中,不产生电荷转移或者电子结构的强烈扰动,所以吸附能比较低,不需要或者需要很小的活化能,而且是可逆的。

化学吸附(chemisorption)是一种比物理吸附强很多的吸附,可以看成一种形成某种表面化合物的化学反应,在这个过程中伴随着原子或分子间的电荷转移。表面化学吸附过程中,表面原子的电子结构和吸附原子的电子结构有关,所以具有择优取向性。一般来说需要一定的激活能,少数不需要,实际情况中吸附既可能是物理吸附也可能是化学吸附。

在吸附作用中,被吸附到固体表面的物质称为吸附质,能够附着吸附质的物质称为吸附剂。

吸附剂为什么能产生吸附作用呢?其本质是有吸附作用力的存在。如图 4-3 所示,固体中的原子受到周围原子的影响,产生作用力。处在固体内部的原子 A,其作用力在各个方向上相等,合力为零;处在固体表面的原子 B,其作用力不对称,存在剩余力场,其合力指向固体内部。碰撞到固体表面的气体分子或液体分子在剩余力场作用下被吸附在固体表面。

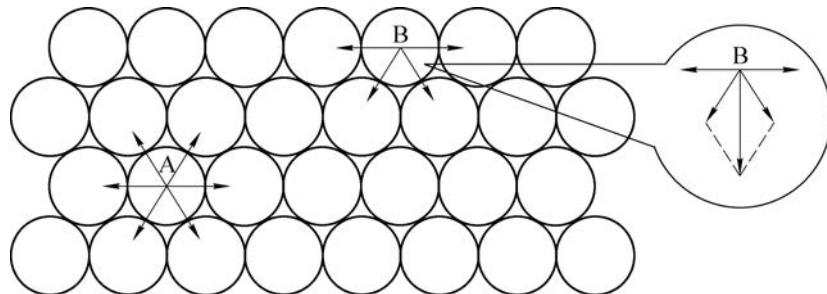


图 4-3 吸附剂中原子受力示意图

物理吸附通常是可逆的,吸附速率也较快,能够较快地达到吸附平衡。而化学吸附通常在吸附过程中形成化学键,具有较高的吸附热。物理吸附和化学吸附一些主要的差别如表 4-3 所示。

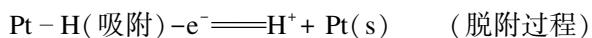
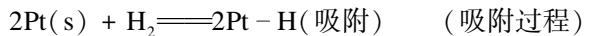
表 4-3 物理吸附和化学吸附的比较

参数	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	近似于液化热,一般为 $10\sim30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	近似于化学反应热,一般为 $50\sim960 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
选择性	一般现象,无选择性	特定的或有选择性
吸附稳定性	不稳定,易解吸	比较稳定,不易解吸
分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附温度	通常在较低温度下发生	通常在较高温度下发生

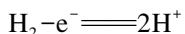
若需深入了解氢分子在铂表面的吸附过程,请参阅本章“教学资源链接”的“6. 吸附氢”。

目前,质子交换膜燃料电池最常用的催化剂为金属 Pt。催化剂的作用主要是降低电极反应的活化能。通常,反应气体 H_2 在 Pt 催化剂表面反应的动力学过程非常快,因此负极反应过程中控制步骤一般为

扩散过程。在使用酸性电解质的质子交换膜燃料电池中,当H₂靠近负极的Pt表面时,发生物理吸附和化学吸附,H₂在Pt催化剂表面的反应可表示为



式中,Pt(s)为Pt催化剂表面的活性位点;Pt-H(吸附)为一个H原子吸附在Pt的活性位点上。将上两式合并,即为负极的半反应:



5. 燃料电池电堆

教材第4章第2节通过图4.8的燃料电池单元介绍了氢燃料电池的工作原理。燃料电池单元电压太低,功率太小,必须提高电压和功率才能应用于燃料电池车。图4-4为氢燃料电池车的基本结构示意图。

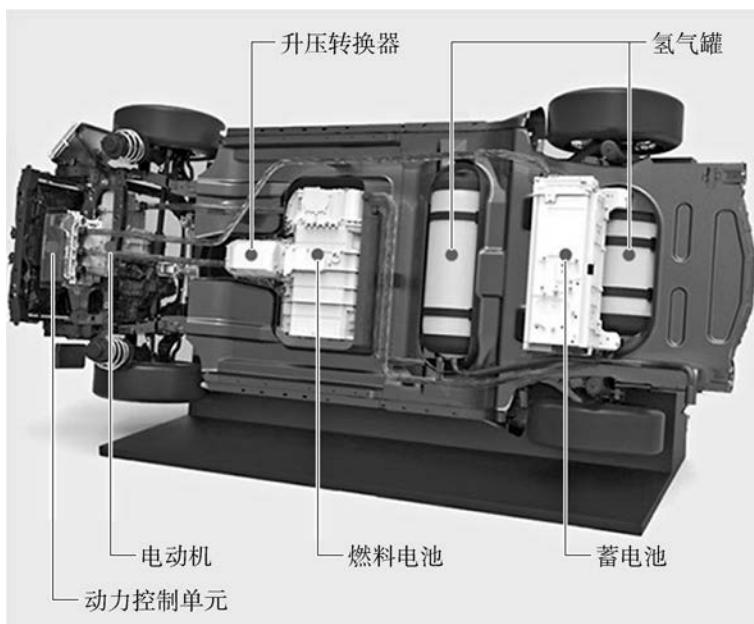


图4-4 氢燃料电池车的基本结构示意图

在车身后桥部分放置着一个镍氢动力电池组和前后两个高压储氢罐,加满5 kg氢气(只要3 min时间)就可以连续跑上650 km。上例的燃料电池电堆是由370片薄片燃料电池单元组成,可输出114千瓦的发电功率。由于燃料电池电堆中每片电池发电的电压大约在0.6~0.8 V之间,整体电压也不会超过300 V,所以为了更好驱动电动机,还需要安装一个升压器,将电压提升到650 V。

6. 质子交换膜

如果将化学反应释放的热量,以热机形式对外做功,由于热机效率受卡诺循环的限制,整个过程的能量转换率一般会小于50%。而燃料电池不以热机形式工作,通过电池反应将燃料的化学能直接转换成电能,能量转换率可达60%~80%。因此,燃料电池具有效率高、污染少、噪声小,以及可循环利用、应用场景广泛等优势,被世界各国高度重视。

燃料电池的应用与商业化始于航天飞行器动力源的研发。一般而言,化学电池较重,而太阳能电池

的价格昂贵且功率密度低,核能则太不安全。相较之下,燃料电池比较适合作为功率要求在1~10 kW、飞行时间在30天内的载人飞船的主电源。20世纪60年代,碱性燃料电池为阿波罗登月飞船提供了动力,随后质子交换膜技术取得了重大突破,质子交换膜燃料电池与碱性燃料电池相比,具有更安全、寿命更长、质量更轻、可靠性更高等优点。

教材在第4章第2节中介绍了氢燃料电池中的质子交换膜,那么,为什么质子交换膜能够提供只允许H⁺通过的离子通道呢?

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell,缩写PEMFC)也称为固体聚合物燃料电池,质子交换膜就是该燃料电池的固体电解质(即离子导体)。质子交换膜既是一种隔膜材料,也是电解质和电极活性物质(电催化剂)的基底,主要起传导质子、分隔氧化剂与还原剂的作用,因此也属于一种选择透过性膜材料。PEMFC的核心元件是膜电极组件(Membrane Electrode Assembly,缩写MEA),它由质子交换膜、催化层、扩散层等组成(图4-5)。在整个膜电极中,质子交换膜、催化剂层和气体扩散层的厚度分别为0.05~0.1 mm、0.03 mm和0.2~0.5 mm。催化剂层通常由负载贵金属催化剂(如铂)的碳纸组成(铂纳米颗粒分散到碳粉载体上);气体扩散层通常由防水材料聚四氟乙烯与碳材料(碳纤维纸、碳纤维编织布及炭黑纸等)构成;双极板又叫流场板,是电堆中的“骨架”,与膜电极层叠装配成电堆,在燃料电池中起到支撑、收集电流、为冷却液提供通道、分隔氧化剂和还原剂等作用。燃料电池的电极是氧化还原反应发生的场所,是一个位于电解质与极板之间负载催化剂的薄层,通常具有多孔的气体扩散层与催化剂层。膜电极作为质子交换膜的核心技术,其与正、负极板共同组成燃料电池的基本单元——燃料电池单体电池。

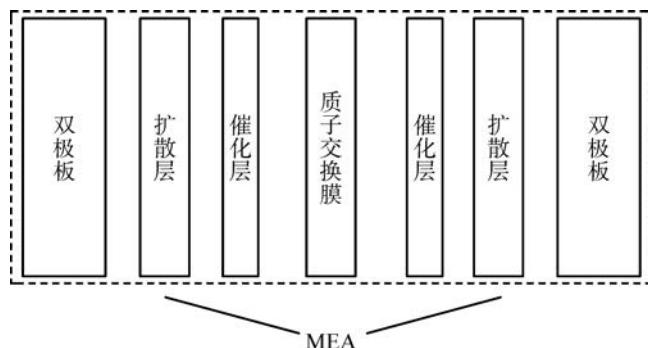
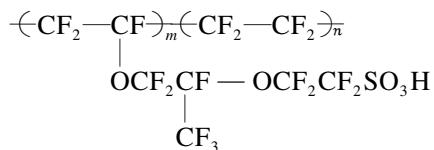


图4-5 膜电极组件

酚醛树脂磺酸型膜、聚苯乙烯磺酸型膜、全氟磺酸型膜等材料都曾作为PEMFC的质子交换膜,其中全氟磺酸型膜是如今最广泛使用的质子交换膜。下面以一种典型的全氟磺酸质子交换膜的结构为例,其主链的基本骨架为聚四氟乙烯,支链为氟代的醚基,末端带有磺酸基,结构简式可表示为:



由于C—F的键能为485 kJ·mol⁻¹,与C—H键(键能为414 kJ·mol⁻¹)相比,键能更高,更稳定。而且氟原子的半径(64 pm)比氢原子半径(37 pm)大,在一定程度上可形成屏障,阻挡其他原子对C—C键的进攻。因此,全氟磺酸质子交换膜具有较好的热稳定性和化学稳定性。

当全氟磺酸质子交换膜被水润湿后,亲水性的磺酸基— SO_2OH ,使膜溶胀变松,形成细微的通道。磺酸基— SO_2OH 还可电离出 H^+ ,而带负电荷的— SO_2O^- 基团留在通道外侧的膜体上。由于磺酸基负离子的排斥作用使负离子不能迁移,而电离出的 H^+ (以水合离子的形式)可在通道中移动(在外电场作用下进行定向移动),故形成只允许 H^+ 通过的离子通道。正因为如此,全氟磺酸质子交换膜便有了离子选择透过性(图 4-6)。全氟磺酸质子交换膜还可用于双向反应,例如通直流电时能电解水制取氢气。

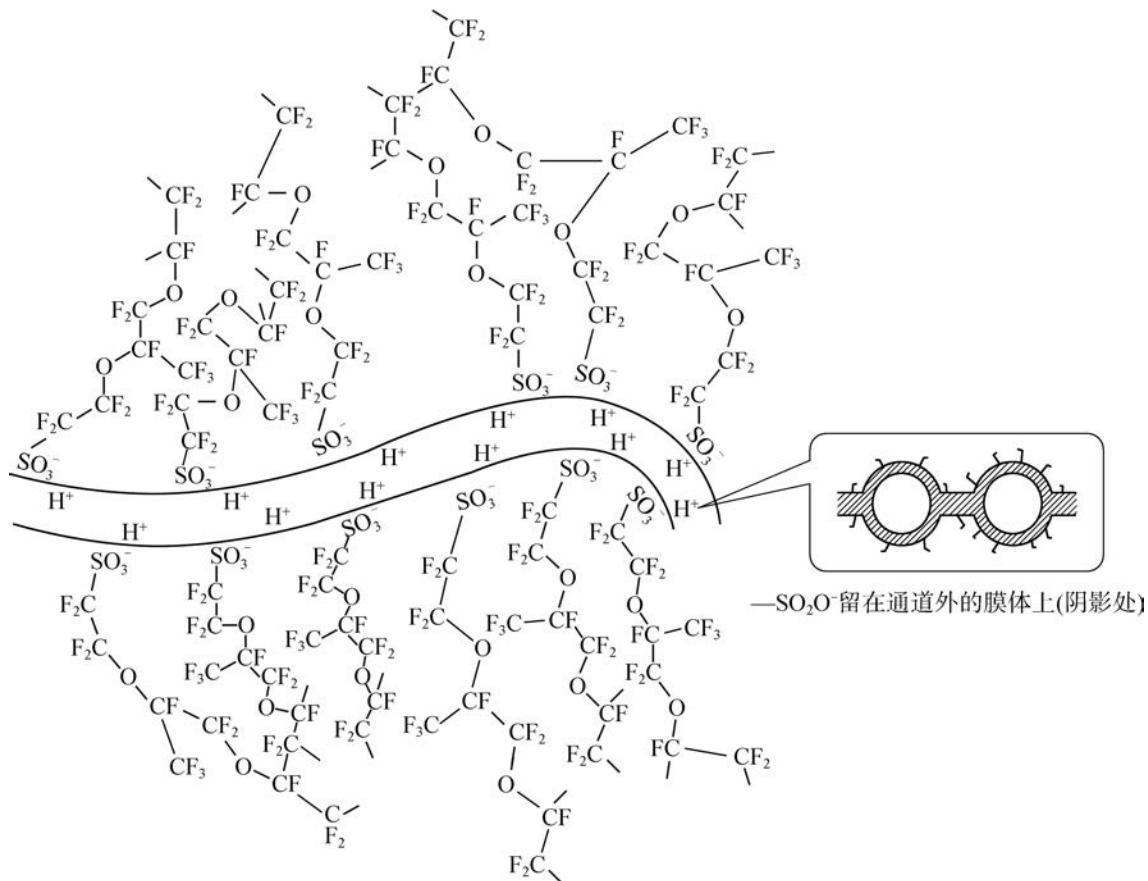


图 4-6 全氟磺酸质子交换膜中质子通道的局部示意图

值得注意的是,尽管全氟磺酸质子交换膜具有很高的质子电导率,但是这些质子通常以水合离子的形式存在。因此,质子传输能力比较依赖含水量,含水量较低时,膜的导电性能会明显下降,当然水也不能太多,太多的水又会影响气体扩散且带入杂质离子。此外,膜的质子传输能力受温度影响较大,如高温环境易导致膜内失水,使膜的质子电导率大幅度降低。总之,全氟磺酸质子交换膜内的含水量应严格控制,当相对湿度低于 30% 时 H^+ 传输能力严重下降,当相对湿度低于 15% 时几乎成为绝缘体。

由于全氟磺酸质子交换膜的膜内必须有水,但当电池处于 0℃ 以下时水结冰会破坏膜,通常需要预热再运行。因此,大力开发成本低、性能优异和稳定性良好的质子交换膜已成为当前的研究热点。目前,主要的研究方向是对全氟磺酸质子交换膜进行改性处理和研发性能优异的新型膜材料作为替代品。

7. 原料氢的零碳制取

根据制氢技术,原料氢可分为零碳制取的“绿氢”、低碳制取的“蓝氢”和高碳制取的“灰氢”。

原料氢要逐步实现“绿电”制“绿氢”,即零碳制取,比如利用光伏、风电、微水电等水解制氢(图

4-7), 实现“碳净零排放”。2022年北京冬奥会为我们作了很好的示范。2021年11月, 我国首个万吨级光伏绿氢示范项目由中国石化在新疆库车启动建设。与此同时, 首套质子交换膜制氢示范站在北京燕山启动建设, 为兆瓦级质子交换膜电解水制氢设施国产化奠定了坚实基础。2017年6月, 国内首个风电制氢工业应用项目河北沽源风电制氢站开工建设。制氢站规划建设容量为10 MW电解水制氢系统及氢气综合利用系统。项目建成后, 可实现年产纯度为99.999%的氢气1 752万立方米。一期4 MW建设已完成, 并为北京冬奥会赛区氢燃料电池公交车和崇礼赛区全区清洁供热提供清洁能源。上海正在加快推动光伏制氢的示范应用, 探索光伏发电—制氢—热电联供的综合试点应用, 积极培育“光伏发电+氢储能”一体化应用模式, 探索开展海上风电制氢示范应用。将绿氢制备作为未来海上风电项目多功能融合发展的重要方向之一。

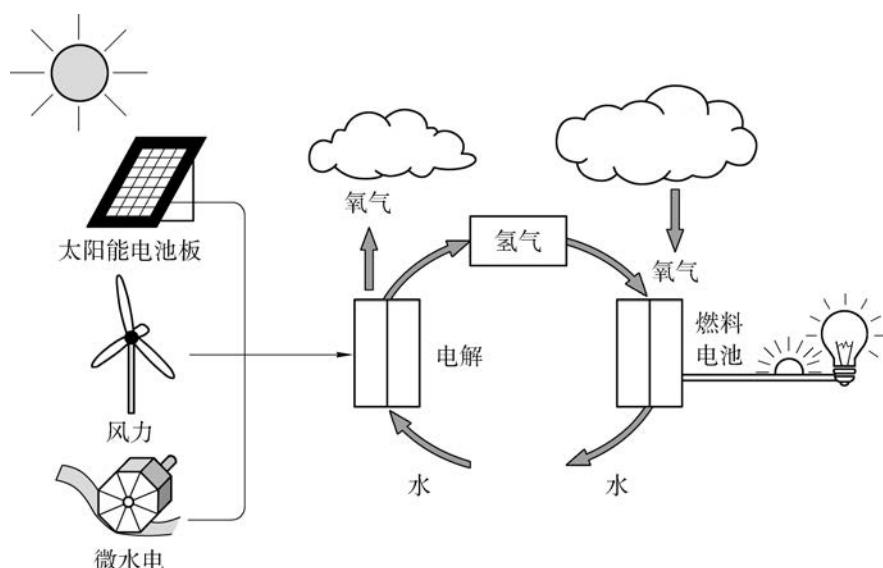


图4-7 氢燃料电池原料氢的零碳制取示意图

8. 熔盐电解法

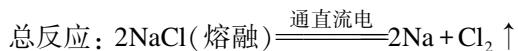
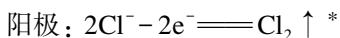
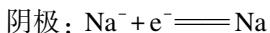
第4章第3节通过“资料库”介绍了电解熔融氯化钠制备金属钠的混合盐法。混合盐法又称熔盐法。教材中介绍的电解氯化钠制钠的工业方法早在1921年已实现了。熔盐最早应用于陶器的上釉、玻璃的生产以及金属冶炼过程中的造渣。到19世纪, 先后发明了熔盐(包括某些金属的氧化物和氢氧化物)电解冶炼K、Na、Al等的方法, 熔盐化学得到了进一步的发展。20世纪50年代以来, 由于原子能工业等现代科学技术的需要, 熔盐电解法制取某些高熔点金属得到更快的发展。目前, Li、Na、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、稀土金属及某些高熔点金属都可用熔盐电解法生产。

在熔盐中可以溶解的溶质种类很多, 如某些金属单质、某些金属氧化物和氢氧化物、某些盐类、某些非金属单质以及一些由共价键形成的化合物。熔盐作为溶剂, 有一系列独特的性质。在熔盐中进行化学反应时, 能达到的温度范围很广(100~1 000℃), 因此选择余地较大。在熔盐中进行化学反应时, 产物的产率往往很高(可接近100%), 且由于反应温度往往较高, 反应速率一般较大。

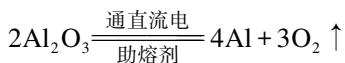
许多熔盐性质稳定, 甚至能抵抗强氧化剂如F₂和强还原剂如Na的化学作用, 因此F₂和Na分别都可用熔盐电解法制取。而在水溶液体系中, F₂和Na分别与水强烈反应, 是不可能存在的。

以电解熔融NaCl(熔点为801℃)制取钠为例, 在二元电解质NaCl(42%)和CaCl₂(58%)(熔点为505℃)或三元电解质NaCl(21%~34%)、BaCl₂(26%~70%)、CaCl₂(剩余百分数)(熔点可降至450℃)

中,钠在其中的溶解度较小,跟电解槽炉衬以及氧的作用较弱,但电解时的电流效率却较高,利用这些特点可以制备金属钠。不仅降低了电解温度,也防止了金属钠的挥发。由于金属钠的密度比熔融混合物小,电解析出的金属钠浮于面上。国内冶金厂从20世纪80年代起都基本采用了这种高效节能的方法。反应如下:



在教材必修二里我们已经学习过,金属铝是用电解熔融氧化铝的方法制得的,但氧化铝熔点高,很难直接熔融电解。工业上用冰晶石(Na_3AlF_6)作为助熔剂,使氧化铝熔融的温度大大降低,然后通直流电制取。



这就是用熔盐电解法由高熔点金属氧化物制取金属的一个实例。

那么,能否模仿“混合盐法制取钠”的方法,使电解熔融氧化铝制备铝进一步节能降碳呢?建议引导学生查阅资料进行科学探究。(提示:先将氧化铝与氯气和焦炭反应生成氯化铝,控制氯化温度为700~900℃)

9. 氧化还原反应的规律性(电极电势 φ 的应用)

以下仅考虑热力学因素。

(1) 用标准电极电势 φ° 判断氧化剂、还原剂的强弱



氧化剂的氧化性与 φ° 呈平行关系,还原剂的还原性与 φ° 呈反平行关系。

(2) 判断氧化还原反应的可能性

$$E = \varphi(\text{氧化型电对}) - \varphi(\text{还原型电对})$$

氧化还原反应进行的条件: $E > 0$, 即 $\varphi(\text{氧化型电对}) > \varphi(\text{还原型电对})$ 。

$E^\circ > 0.2 \text{ V}$, 反应正向进行; $E^\circ < -0.2 \text{ V}$, 反应逆向进行。

$-0.2 \text{ V} < E^\circ < 0.2 \text{ V}$, 必须用 φ 来判断。

此外,还可根据 $\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$ 来判断。若 $n = 2, \Delta_r G_m^\circ < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应正向进行; $\Delta_r G_m^\circ > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应逆向进行。

当 φ° 相差不多时,电对的氧化型或还原型形成难溶电解质、配合物、弱酸或弱碱以及酸度的变化可改变反应的方向。

* 在高温且非水系统中的反应,半反应式的气体后需加“↑”符号。该条件下金属活泼性大小的依据是电离势,不是标准电极电势。

(3) 判断氧化还原反应的顺序

当有多种氧化剂、还原剂存在时,优先进行 E° 最大的反应,即 $\Delta_r G_m^\circ$ 越小,反应倾向越大($\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$)。

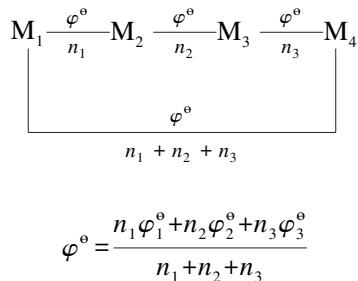


(4) φ° 的适用条件

标准电极电势 φ° 的数据是标准状态下在水溶液中测得的,对非水体系、高温、固相反应或水溶液中离子浓度与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相差很大时, φ° 值不适用。

(5) 判断元素价态的稳定性

将同一元素不同氧化态按由高到低的顺序从左到右排列,并标出相应电对的标准电极电势,构成元素电势图:



判断某价态的稳定性可以从三方面考虑。

① 是否歧化? 条件为 $\varphi_{\text{右}}^\circ > \varphi_{\text{左}}^\circ$ 。

② 在酸性介质中, $\varphi^\circ < 0$, 电对中低价态可被 H^+ 氧化, 此时高价态稳定。

③ 还要考虑空气中 O_2 的影响。

例如, 酸性介质中: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^\circ = 1.23 \text{ V}$ 。

若 $\varphi^\circ < 1.23 \text{ V}$, 电对中的低价态易被空气中 O_2 氧化成高价态, 则低价态不稳定, 高价态稳定。

若 $\varphi^\circ > 1.73 \text{ V}$ (考虑到动力学因素, 约加 0.5 V 超电位), 电对中高价态易氧化水, 则高价态不稳定, 低价态稳定。

而在碱性介质中: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$, $\varphi^\circ = 0.401 \text{ V}$ 。

若 $\varphi^\circ < 0.401 \text{ V}$, 电对中低价态易被空气中 O_2 氧化成高价态, 则低价态不稳定, 高价态稳定。

若 $\varphi^\circ > 0.901 \text{ V}$ (考虑到动力学因素, 约加 0.5 V 超电位), 电对中高价态易氧化 OH^- , 则高价态不稳定, 低价态稳定。

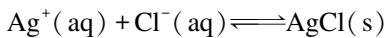
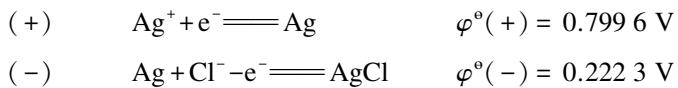
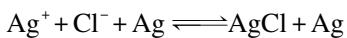
(6) 判断氧化还原反应进行的程度——计算平衡常数

$$\lg K^\circ = \frac{nE^\circ}{0.0592}$$

式中 n 为氧化还原反应中的电子转移数。 $E^\circ = \varphi^\circ(+) - \varphi^\circ(-)$, 这里的 $\varphi^\circ(+)$ 与 $\varphi^\circ(-)$ 必须按照反应方程式, 故 $\varphi^\circ(+)$ 不一定大于 $\varphi^\circ(-)$ 。

上式也可扩展用于求非氧化还原反应的 K° 。

例如, 已知 $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$, $\varphi^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2223 \text{ V}$, 求 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ 的 K° 和 K_{sp}° 。此时, 只要在方程式两边各加 Ag , 即可把非氧化还原反应转化为氧化还原反应。



$$\lg K^\circ = \frac{n[\varphi^\circ(+) - \varphi^\circ(-)]}{0.0592}$$

代入数据后

$$K^\circ = 5.65 \times 10^9 \quad K_{\text{sp}}^\circ = \frac{1}{K^\circ} = 1.77 \times 10^{-10}$$

(7) 金属活动顺序

中学阶段一般认为金属活动顺序如下：

$$\xrightarrow{\text{K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, (H), Cu, Hg, Ag, Pt, Au}} \text{金属活动性减弱}$$

该顺序与 $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ 的 φ° 大小顺序是一致的。在标准状态下，排在前面的金属可将排在后面的金属从其水溶液中置换出来，但这种置换关系在非标准状态下是有出入的。例如，将 Sn 片插入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 溶液中时 [此时 $\varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.155 \text{ V}$]，Sn 不能将 Pb^{2+} 从水溶液中置换出来。金属活动顺序也不适用于固相、气相及非水系统的反应，而且金属活动顺序也与置换反应速率无关。

10. 设计与体验—简易氢燃料电池

根据本章的“体验·分享”内容，建议查阅相关资料，设计简易氢燃料电池，并体验组装氢动力小车，测试小车行驶效果，加深对水的电解和燃料电池工作原理的理解。以下资料供老师指导时参考。

设计与体验——简易氢燃料电池

一、准备与设计(设计简易氢燃料电池)

1. 引言

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

本实验应用氢燃料电池的工作原理，设计一个简易的氢燃料电池小实验并完成氢燃料电池模型车的组装与测试等。

2. 准备知识

我国计划到 2030 年和 2060 年将分别实现“碳达峰”和“碳中和”两大宏伟目标，氢能作为清洁无碳的二次能源的重要性日益凸显。交通领域(公交、重卡、特种车辆等)将是氢能发展的突破口，如氢燃料电池汽车。我国的氢燃料电池汽车进入了实用化阶段，已在上海、北京、武汉、成都、郑州、佛山、苏州张家港、张家口等地建立了氢燃料电池公交线路。2022 年北京冬奥会期间，近千辆氢燃料电池汽车进行大规模的示范应用。在极寒环境下，通过低温启动技术实现了 -30°C 低温启动、 -40°C 低温存放。这种新能源

汽车的“心脏”是氢燃料电池。

这种氢燃料电池以氢气为燃料,氧气(来自空气)为氧化剂,铂金属(碳载铂)作电极,质子交换膜(只允许H⁺通过的有机高聚物)作电解质,提供离子通道。

如图4-8所示,电池在工作时,氢气燃料通入负极区,在电极表面上被吸附,催化解离为氢原子,进而失去电子成为H⁺:

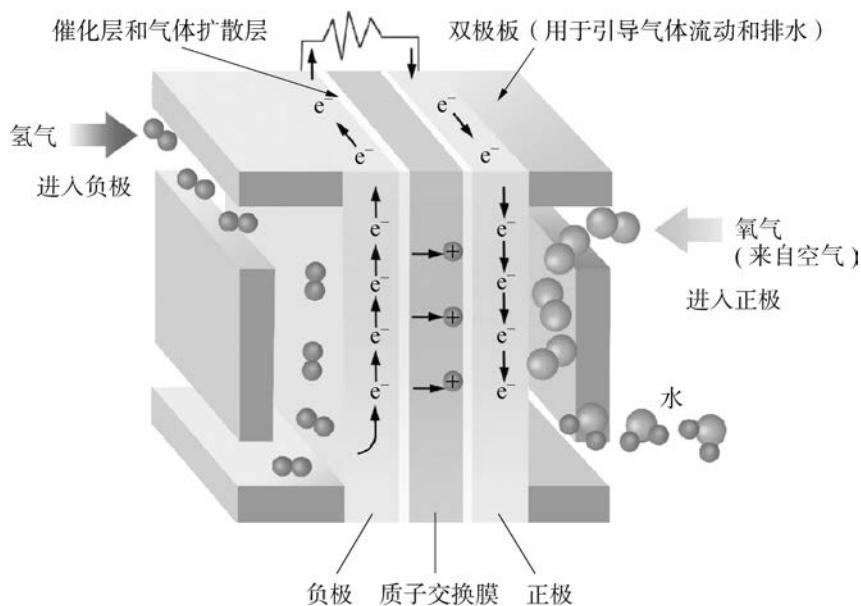
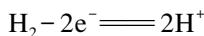
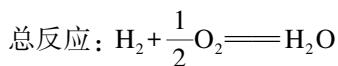
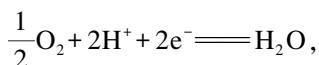


图4-8

负极产生的H⁺可通过质子交换膜,进入正极。正极区通入O₂(来自空气),O₂在电极表面上被吸附,催化解离为氧原子并得到电子,再和H⁺反应生成H₂O:



全氟磺酸型膜是目前最实用的一种质子交换膜。当全氟磺酸质子交换膜被水润湿后,氟代磺酸基(—SO₂F)水解为亲水性的磺酸基(—SO₂OH),使膜溶胀变松,形成细微的通道。磺酸基(—SO₂OH)还可电离出H⁺,带负电荷的基团—SO₂O⁻则留在通道外侧的膜体上。电离出来的H⁺可以在通道中移动(在外电场作用下进行定向移动),而由于磺酸基负离子的排斥作用,负离子则不能迁移,这样质子交换膜就具有了离子选择透过性(图4-9)。

C—F键(485 kJ·mol⁻¹)与C—H键(键能为414 kJ·mol⁻¹)相比,键能高,更稳定。而且氟原子的半径(64 pm)比氢原子半径(37 pm)大,在一定程度上可以形成屏障,阻挡其他物质对C—C键的进攻。因此,全氟磺酸质子交换膜具有较好的热稳定性和化学稳定性。而且可用于双向反应,通直流电时,能电解水制氢。但是,它的质子传输能力强烈依赖于含水量,而有水时会影响气体扩散和带入杂质离子,且受温度的影响较大。在含水量较低或温度较高时,导电性能会明显下降。膜内水量也要严格控制,膜内相对

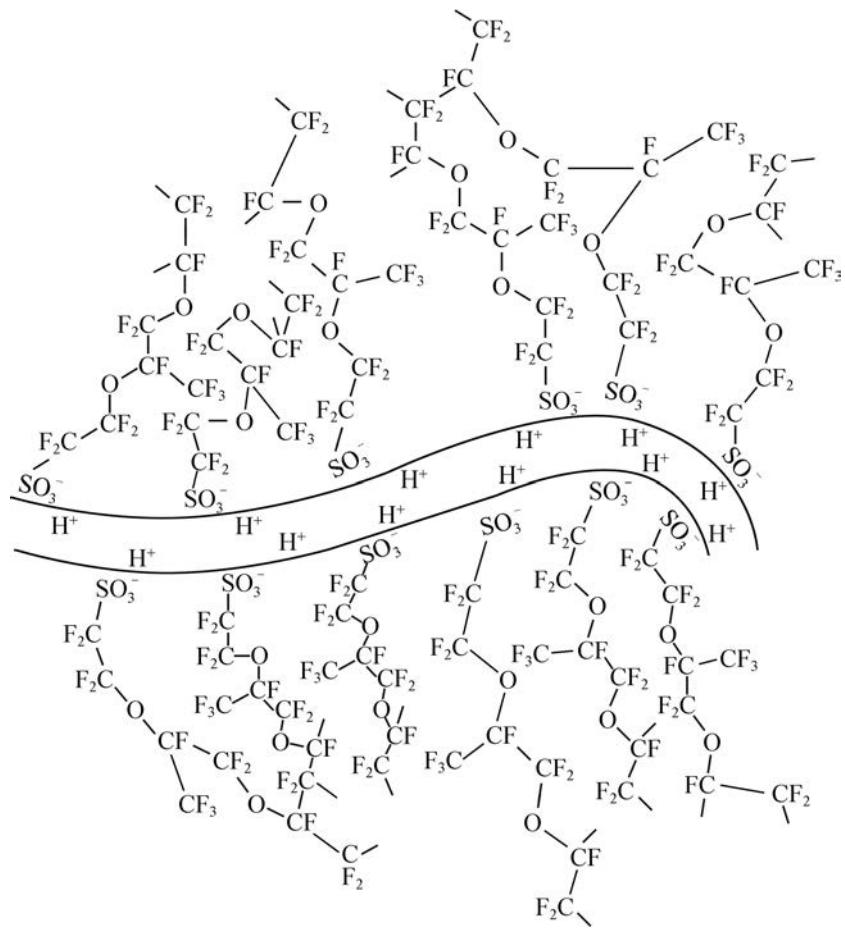


图 4-9

湿度为 30% 时 H^+ 导电率严重下降, 15% 相对湿度时已成绝缘体; 由于膜内必须有水, 电池处于 0℃ 以下时水结冰会破坏膜。此外, 它的成本也较高, 因此, 提高全氟磺酸质子交换膜的使用温度范围, 开发性能优、成本低的质子交换膜已成为当前的研究热点。

此外, 燃料电池以贵金属铂作为催化剂, 价格高昂、资源稀缺, 且一氧化碳不耐受。因此, 寻找价廉物美的替代材料也是当前的研究热点。

燃料电池除氢气外, 甲烷、甲醇、乙醇、肼、氨等都可以作为燃料。燃料电池由于是将化学能直接转换成电能, 能量转换效率(可达 60% ~ 80%)远高于内燃机(约 30%), 是高效、环境友好的发电装置, 因此具有广阔的发展前途。燃料电池汽车加的是氢气, 排放的是水, 几乎可称为真正意义上的“零排放、零污染”的新能源车。

请应用氢燃料电池的工作原理, 设计一个简易的氢燃料电池小实验。

3. 实验室提供的仪器和试剂

(1) 仪器: 普通炭棒(已灼烧处理过)、烧杯(250 mL)、发光二极管(1.7 V, 0.6 mA)、直流电源(3~6 V)、鳄鱼夹、导线、小开关(能分别控制通直流电和放电)等。

(2) 试剂: 2 mol · L⁻¹ 硫酸或 2 mol · L⁻¹ NaOH 溶液等。

(3) 其他: 蒸馏水等。

4. 实验方案设计

请你根据“准备知识”中的资料, 结合“实验室提供的仪器和试剂”, 设计一个简易的氢燃料电池小实

验方案(要求简述:① 方案的原理;② 写出具体的实验步骤;③ 画出实验装置图;④ 写出碱性电解质溶液中放电时的电极反应和总反应式)。

二、操作与实践(体验氢动力小车的组装与测试)

1. 实验材料

小车底盘、储水杯、储气罐、电解与燃料电池组件(简称燃料电池)、注射器、插头线、硅胶管、塞子、AA(5号)电池及电池盒(替代光伏、风电、水电等)、太阳能电池板(光照充足时用)、纯净水或蒸馏水、剪刀等。

(1) 先在图 4-10 的方框中填写组件名称,再按图组装。

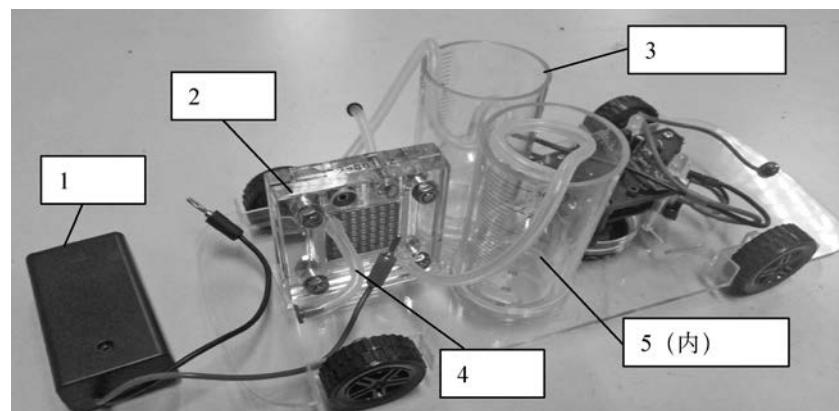


图 4-10

(2) 燃料电池电极和质子交换膜的双向反应(阅读后完成填空)。

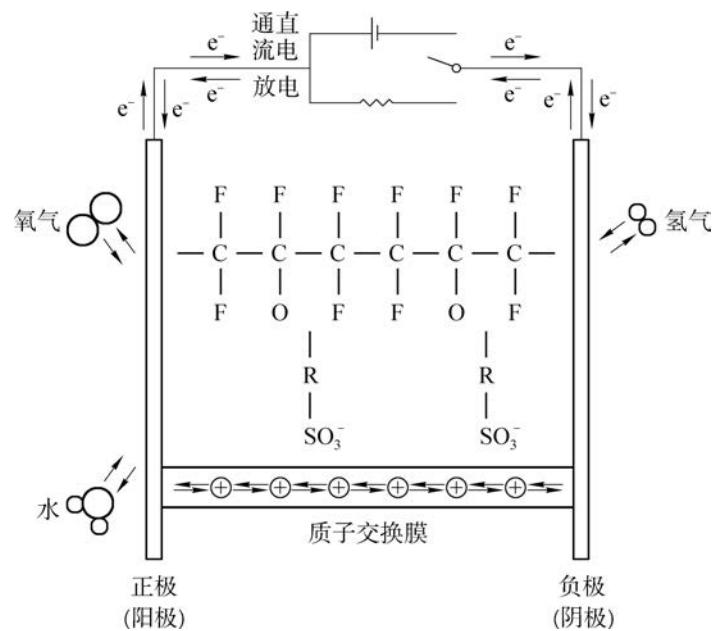


图 4-11 小车的电解与燃料电池工作原理示意图

如图 4-11 所示,在小车的电极上附着碳纸和催化剂(碳载铂),通过特殊的催化和质子交换膜双向反应,外加电压时可直接电解水生成氢气,撤去外加电压后可将生成的氢气转化为电能。当外加电压时,发生水的电解反应,阳极在催化剂作用下发生的反应为: _____, 阴极在催化剂作用下发生的反应为: _____。作为燃料电池时,在质子交换膜的一侧通入氢气,另

一侧通入氧气,此时通入氧气端为电池的正极,氢气端为电池的负极。负极在催化剂作用下发生的反应为: _____,正极在催化剂作用下发生的反应为: _____,反应物氧气和氢气经电化学反应后,产生水及少量热。

2. 实验步骤

(1) 取出硅胶管,剪取 2 根(各约 4 cm 长),取出红黑塞头,分别塞入硅胶管的一头。剩余的硅胶管剪为等长的两段。

(2) 用螺丝刀拧下电池盒上的螺丝,取下盖子,置入 2 节 AA(5 号)电池(注意正负极),盖上盖子,拧上螺丝。

(3) 把带黑色塞头的硅胶管与电解与燃料电池组件(简称燃料电池)氢侧下方气嘴相连,带红色塞头的硅胶管与氧侧下方气嘴相连。

(4) 把燃料电池嵌入车底盘的卡槽,注意标有 H₂ 和 O₂ 的一端朝上。

(5) 把氢侧和氧侧储水杯分别嵌入车底盘的卡槽。

(6) 取下燃料电池氧侧的红色塞头,将装有水的注射器连接硅胶管,慢慢向氧侧注水,直至水从上面的气嘴流出,然后塞上塞头。

(7) 注水至氢、氧储水杯的“0”刻度。在储气罐嘴上连接上长硅胶管后置入储水杯中,储气罐上的卡槽要对应储水杯底部上的进水槽,确保没有空气在储气罐里,水位位于“0”刻度。

(8) 将长硅胶管的另一头分别对应连接燃料电池氢侧和氧侧的气嘴。

(9) 将电池盒黑色端子插入燃料电池氢侧插座,红色端子插入燃料电池氧侧插座。注意红对红,黑对黑,不可搞混。拨动开关至“ON”。

(10) 电解作用使氢气和氧气开始产生,并被收集在各自的储气罐里。当有气泡从氢侧储气罐中冒出,说明氢气已收集完成。两储水杯的水位有变化吗?为什么?

(11) 拔下红黑线,断开电池盒(并关闭开关)的连接。

(12) 小电动机的红黑色端口确保分别插入燃料电池的红黑色插座,小车立刻被启动(图 4-12)。

(13) 重复产氢程序:拔下燃料电池氢氧侧硅胶管上的红黑塞头,水会回到储气罐里并恢复至“0”刻度。然后重新塞上塞头,小电动机红黑线连接电池,开始电解产氢。重要提醒:燃料电池用毕需放密封袋保存。为什么?

3. 实验报告(数据记录和处理)

组装时间: _____。

第一次电解用时: _____。

第二次电解用时: _____。

第一次续行时间: _____。

第二次续行时间: _____。

4. 问题

(1) 根据下列数据计算,1 mol水分解需要吸收多少能量?

(H—O 键能: 463 kJ · mol⁻¹; H—H 键能: 436 kJ · mol⁻¹;

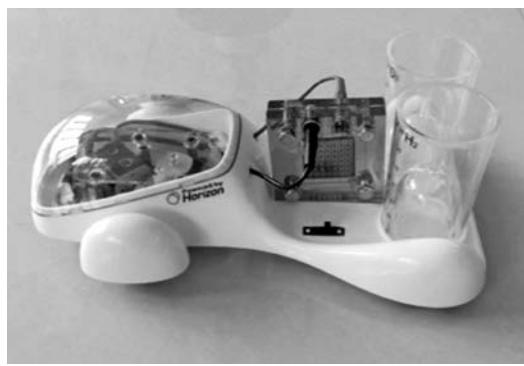


图 4-12 组装后的氢动力小车实物图

$O=O$ 键能: $496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。1 mol 液态水气化需要吸收 44 kJ 热量)

(2) 有人说氢燃料电池的总反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ 的 $\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 你认为呢?

(3) 你认为当前氢燃料电池所面临的发展瓶颈在哪里? 你对如何突破有哪些设想或方案?

5. 讨论

(1) 反思自己的实验过程, 对影响续行时间的因素进行分析。

(2) 请对你在本次实验中的表现作一个自我评价(优点、缺点、心得体会等)。

三、参考答案

1. “准备与设计”部分

实验方案设计:

(1) 原理

燃料电池是一种不经过燃烧, 连续地将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能的化学电源。氢氧燃料电池以氢气为燃料, 氧气为氧化剂, 普通炭棒(已灼烧处理过)作电极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸或 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液作电解质, 主要产物为水。

(2) 实验步骤

a. 取两根普通炭棒, 将其置于高温火焰上灼烧到发红, 立即投入冷水中使其表面变得粗糙多孔(以利其在电解水时可吸附较多的氢气和氧气)。

b. 取一只烧杯, 注入大半杯 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸或 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。

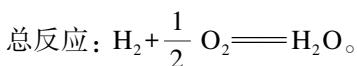
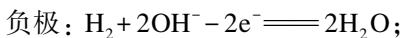
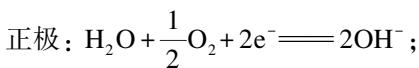
c. 准备发光二极管($1.7 \text{ V}, 0.6 \text{ mA}$)、 $3\sim 6 \text{ V}$ 直流电源、小烧杯、鳄鱼夹、导线等。如图所示装好实验装置, 两根炭棒分别接通电源的正、负极。通电约 $15\sim 30 \text{ s}$ 后两根炭棒都会明显产生气泡。

d. 断开直流电源, 将炭棒上断开的两导线接通发光二极管, 二极管即被点亮, 灯亮时间可维持 $1\sim 2 \text{ min}$ 。

注意: 发光二极管灯脚有正、负极之分, 长脚为正极, 短脚为负极。如不能识别, 可直接用燃料电池接试, 如不发光, 说明接反了, 交换一下电极即可。

(3) 实验装置图(图 4-13)

(4) 反应式



2. “操作与实践”部分

(1) 实验材料

a. 方框中组件名称: 1. 电池盒; 2. 燃料电池; 3. 储水杯; 4. 硅胶管; 5. 储气罐。

b. 反应式: $H_2O - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$; $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ 。

(2) 实验步骤

氧储水杯的水位下降约是氢储水杯的 2 倍, 因为水的分解反应为 $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$, 在氢

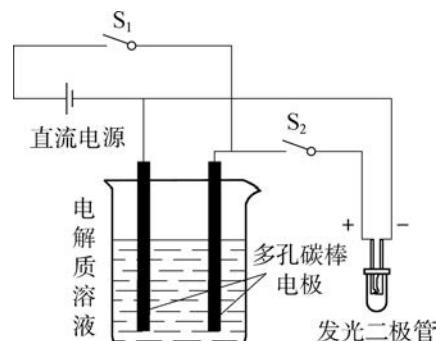


图 4-13

储气罐里产生的气体体积是氧储气罐的2倍,所以氢储水杯的水位下降少。

质子交换膜需保持湿润,干燥时失效。铂电极一氧化碳不耐受(易中毒)。

(3) 问题

a. $286.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

b. $\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{电能} + \text{放热}$ 。

c. 当前氢燃料电池所面临的发展瓶颈主要是实现“碳净零排放”;贵金属铂作为催化剂成本高;隔膜材料成本高,使用寿命短;储氢技术不完善;安全运输困难;加氢站建设成本高等。建议原料氢要逐步实现“绿电”制“绿氢”,即零碳制取,比如利用光伏电、风电、水电等电解制氢,实现“碳净零排放”;高分散的碳载铂纳米微粒催化剂,可大大增加催化剂的比表面积;将铂同其他更为廉价的金属结合形成合金,在降低催化剂价格的前提下,保持催化性能基本不降低;核壳结构铂基催化剂(Pd, Ru 等贵金属纳米粒子表面附着一层Pt壳结构)使得铂原子的利用率和成本都大大优于目前的催化剂产品;研发生物基材料负载钯催化剂和介孔材料限域的钯催化剂等新型催化剂;对全氟磺酸质子交换膜进行改性处理和研发性能优异的新型膜材料作为替代品;甲醇常温常压下是液体,是很好的液体储氢、运氢载体,甲醇站可以用已有的液体加油站改装;发展油氢合建站等。

案例和教学视频提供者:复旦大学附属中学 杨海艳

教学资源链接

1. 电极电势

电池的两极有电势差,存在的电势差称为电池电势。这个电势差即为两个电极界面双电层的电势之差。实验测定电极表面双电层电势的绝对值比较困难,但电池电势是可以由实验测定的。选择一个合适的电极作基准,把其他电极同它构成电池,通过测量这些构成的电池电势,就可以获得各种电极的电极电势的相对值。

电极表面的半反应达平衡时,界面电势才会有确定的数值,而半反应的平衡点及电极电势,同样受温度、溶液中的离子活度以及气体的压强等因素的影响,因而需要一个统一的标准条件。热力学中统一的标准条件是温度为298.15 K,气体压强为100 kPa,溶液中溶质的活度为1(在浓度较低时,活度近似等于浓度,也可以说标准浓度: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。人们把在此标准条件下获得的电极电势称为标准电极电势,用符号 φ° 表示。

从实际应用角度看,我们需要选定一种电极作为标准,并把它的电极电势定义为零,便可确定各种电极的标准电极电势的相对值。按IUPAC规定,选择“标准氢电极”作为理想的标准电极,并将它的电极电势定义为零。即把压强为100 kPa的氢气、活度为1的 H^+ 水溶液和金属铂(铂黑)片所构成的标准氢电极的电极电势定为0,作为考察标准电极电势的相对的基准,如图4-14所示。

以标准氢电极的电极电势为0,把任何一个标准非氢电极和标准氢电极构成一个电池,电池电势的实验值就是非氢电极的标准电极电势,如果非氢电极在电池中起正极的作用,它的电极电势就为正值;如果非氢电极在电池中起负极作用,它的电极电势就为负值。因此,其他任何电极即使处于非标

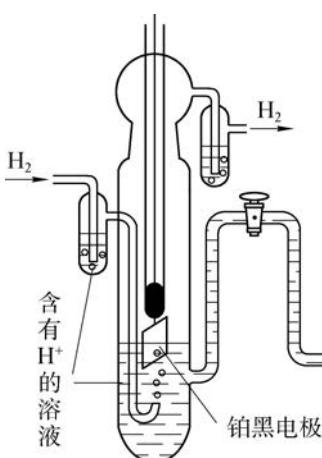


图4-14 氢电极结构示意图

准状态下,只要与标准氢电极组成电池,当测定电池的电动势之后,就可确定该电极的电势。

严格地讲,标准氢电极(气体电极)只是一种理想的电极,实际并不容易实现;氢气不易携带,而且所用的铂黑电极又具有极强的吸附性,极易被干扰,需要严苛的工作条件。在实际测量电极电势时总是采用已精确测定而且又十分稳定的电极作为相比较的电极。电化学实验室使用的电位标定工具,称为参比电极,是测量电极电势时作参照比较的电极。常用的参比电极是由金属和金属难溶盐或金属氧化物组成的固体电极,如银/氯化银电极、汞/甘汞电极。

银/氯化银参比电极是由覆盖着氯化银层的金属银浸在氯化钾溶液或盐酸中组成的,如图 4-15 所示,常用符号 $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ (溶液)表示。电极反应为:



一般采用银丝或镀银铂丝在盐酸中通过阳极氧化法制备,银/氯化银电极的电极电势与溶液中 Cl^- 活度和所处温度有关。所用电解质可以是饱和氯化钾、饱和氯化钠或质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液 ($0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 使用时应注意所用银/氯化银电池的电位值。银/氯化银电极的优点是具有较高的精确度并且耐用,缺点是必须浸于溶液中,否则 AgCl 层会因干燥而剥落。另外, AgCl 遇光会分解,因此银/氯化银电极不易长久保存。

由汞、甘汞(Hg_2Cl_2)和含 Cl^- 的溶液组成的电极称为甘汞电极,常用符号 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ 表示。电极内,汞上有一层汞和甘汞的均匀糊状混合物,用铂丝与汞接触作为导线,如图 4-16 所示。电极反应为:

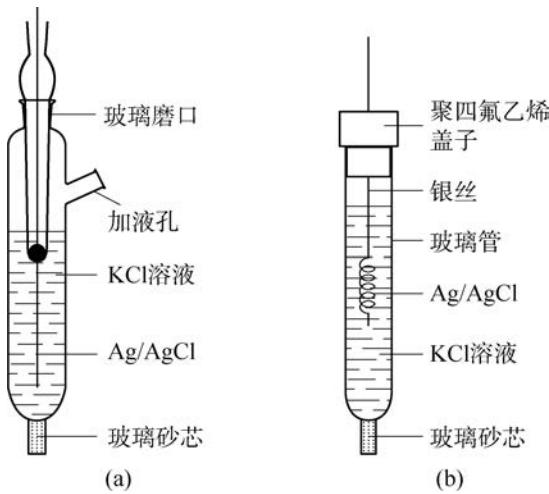
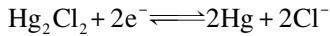


图 4-15 银-氯化银电极

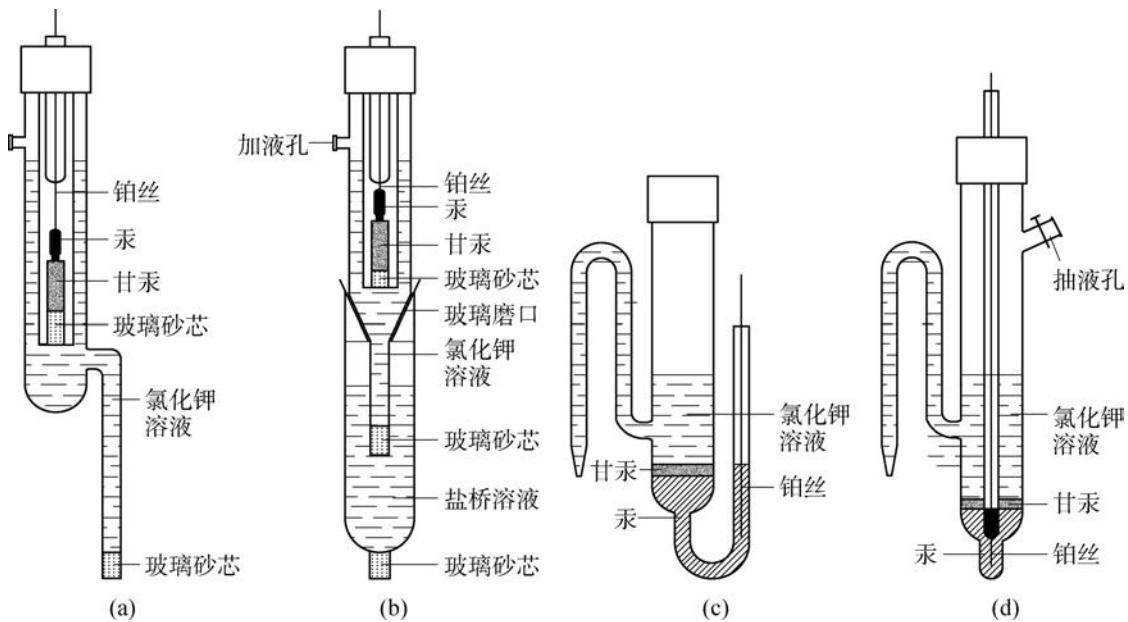


图 4-16 甘汞电极(a,b 为市售电极,c,d 为实验室制备电极)

电解液一般采用氯化钾溶液,用饱和氯化钾溶液的甘汞电极称为饱和甘汞电极,这是最常用的参比电极;用其他浓度氯化钾溶液的甘汞电极则称为当量甘汞电极,通常使用的氯化钾溶液的浓度有

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。甘汞电极的电极电势取决于 Cl^- 的活度,与氯化钾溶液浓度和所处温度有关,在较高温度时性能较差。

2. 电化学反应中微观粒子的运动状态——盐桥的原理及作用

在 Zn—Cu 原电池中(教材图 4.2),锌片插入装有硫酸锌溶液的烧杯中,装有硫酸铜溶液的另一个烧杯中插入了一块铜片,两只烧杯间架一座含 KCl 或 NH_4NO_3 溶液的盐桥,用导线连接两块金属片和灵敏电流计。整个过程中,锌离子与接触面的水分子结合成水合锌离子溶入水中,同时电子离开锌片,通过导线流向铜片,与铜片—硫酸铜溶液接触面上的水合铜离子反应,使铜离子变为金属铜,在铜片表面析出。此时,导线中的电子不断从锌片流向铜片,产生了电流。电池反应要持续进行,沟通两杯溶液的盐桥起着重要作用。从图 4-17 可以看出,若两杯溶液无盐桥沟通,导线接通两片金属后,两片金属和溶液接触面上可能发生瞬间的氧化还原反应,与锌片接触的硫酸锌溶液中锌离子增加,同时与铜片接触的溶液中硫酸根离子也开始剩余;与金属接触的两个溶液中正、负电荷的积累会阻止电子由锌片向铜片流动,从而使氧化还原反应终止。盐桥沟通后,两个溶液接触面上形成的正、负离子就可以通过盐桥做相对运动,可消除两个溶液与金属接触面上的电荷积累,使整个溶液保持电中性,确保氧化还原反应的持续进行。如果说导线起着沟通两片金属,使电子能在两者之间传递的作用,那么盐桥就起着沟通两个溶液,使正、负离子能在两个溶液间迁移的作用。因此,盐桥也是一条使化学电池持续地工作,沟通两片金属和沟通两个溶液的液态“导线”,不可缺少。否则就不可能在化学电池内外形成一个使电流持续流动的回路。

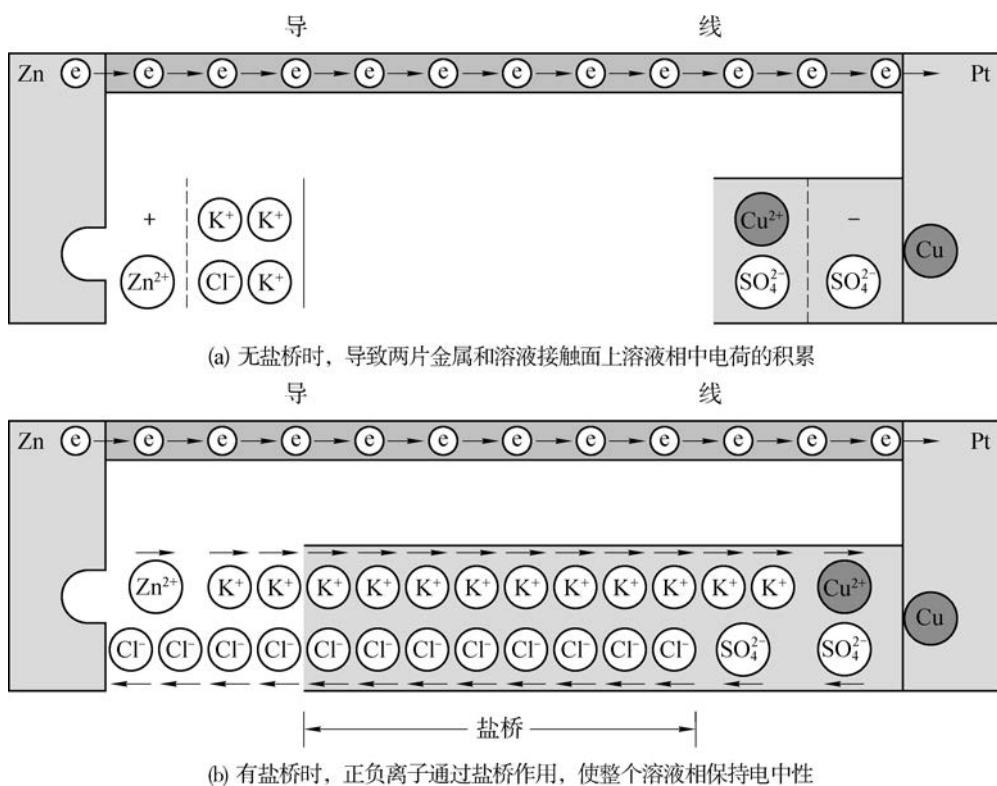


图 4-17 盐桥的作用示意图

微粒处于永不停歇的无规则运动。在原电池中,溶液中的离子在放入电极之前是随机运动的;放置电极后,由于电极处发生反应,在负极处产生正离子,在正极处负离子剩余。正离子产生和负离子剩余,破坏了原始电解质溶液中离子的移动,此时,电解质溶液中的原始负离子移动到原电池的负电极,正离子

向正电极移动。在电解池(电解氯化铜溶液)中,通电之前电解质溶液中离子在做无规则运动;通电之后,连接到电源的正极,它带有正电荷,称为阳极,会吸引带负电的负离子;连接到电源的负极,它具有负电荷,称为阴极,会吸引带正电的正离子。因此电源的电子从负极流向阴极,正离子移动到阴极以获得电子;而负离子移动到阳极,失去电子,丢失的电子沿着导线回流到电源的正极。

3. 新型电池

(1) 钠离子电池

通过教材第 94 页关于锂离子电池的拓展视野的内容,可引导学生自主探究工作原理相似的新型电池——钠离子电池。

在过去的几十年里,锂离子电池作为移动电话、笔记本电脑、电动汽车等的便携式电源取得了巨大成功。然而,锂在地壳中的含量约为 0.006 5%,锂资源的短缺阻碍了锂离子电池的进一步发展和应用。钠元素在元素周期表上与锂元素相邻,有着很多与锂相似的化学性质,并且钠在地壳中的含量约为 2.5%,资源非常丰富。因此,科研人员一直致力于钠离子电池的开发。

钠离子电池与锂离子电池一样都是二次电池,主要依靠钠离子在正极、负极之间移动来工作,具有相似的“摇椅式”工作机理,如图 4-18 所示,图中显示了钠离子电池的组成和钠离子运动。在电池循环(充电/放电)的初始阶段,通常在负极表面形成多层钝化膜,称为固体电解质界面(SEI)膜,起着阻止电解液和电极材料发生反应的作用。充电时, Na^+ 从正极脱嵌,借助电解液穿过表面钝化膜嵌入负极,正极电势增加,负极电势减小,储存电能;放电时, Na^+ 从负极脱嵌,穿过表面钝化膜,借助电解液嵌入正极,释放电能。这样,钠离子电池借助钠离子移动来实现存储和释放电能。

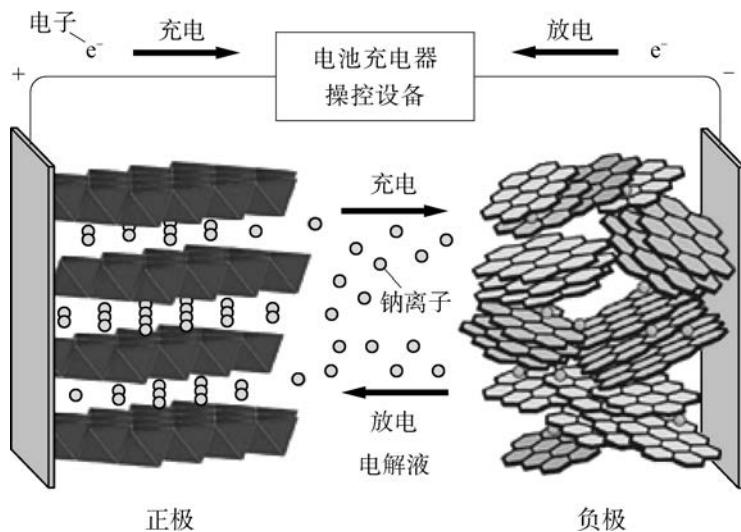


图 4-18 钠离子电池工作示意图

钠与锂位于同一主族,拥有许多相似的电化学性质,具有小的相对原子质量、高的理论比容量、低的标准电势等。钠的标准电势比锂高 330 mV,适合分解电压更低的电解质,对电解质的选择范围更宽,安全性更高。钠、锂相似的物理、化学特性,相同的电池储能机理,有效地保证了钠离子电池的理论可行性。钠离子电池系统可以在很大程度上模拟锂离子电池系统,可借鉴锂离子电池行业的材料与工业设计成功经验,加快实现商业化。

锂在地壳中的自然储量为 1 100 万吨,可开采储量 410 万吨,属于少量元素,且主要分布在南美洲,这

对锂资源贫乏的我国是严峻的挑战。稀缺的锂资源和巨大的市场需求造就了锂高昂的价格,且价格持续上涨。而钠是地壳中第六丰富的元素,储量巨大。

相比于锂离子电池,钠离子与铝箔不会形成合金,电池组装过程中可以采用铝箔替换传统的铜箔作为集流体,将进一步降低钠离子电池的成本和重量。另外,由于钠盐特性,同等浓度电解液钠盐电导率高于锂盐,可以采用低浓度的电解液。因此,钠离子电池凭借资源丰富、价格低廉和导电性好等优势,有望成为下一代大规模的储能器件。

但是钠离子电池开发利用也面临着挑战。钠离子半径(0.102 nm)大于锂离子半径(0.076 nm),所以钠离子性能远不及锂离子,锂离子电池的负极可以是石墨,但钠离子几乎不能在石墨中脱嵌/嵌入,容量很小。其他处理过的碳材料容量可以达到 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但与理想状态下的容量($>530 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)仍有较大的差距。此外,钠离子在正极的容量也很小,钠离子在正负极中嵌入/脱嵌阻力大,可逆性也较差。

(2) 燃料电池

燃料电池整合了热机和蓄电池的优点,消除了热机转化效率低以及蓄电池无法长时间运行等缺点。与蓄电池不同的是:燃料电池不需要充放电,只要有燃料和氧化剂供给,它就会产生电能。燃料电池由正极、负极和隔离正负极的电解质构成。以氢燃料电池为例,氢气进入燃料电池的负极,氧气进入燃料电池的正极。在催化剂的存在下,氢原子转化为质子和电子,电子通过外电路到达正极,质子通过电解质到达正极。在正极,电子、质子和氧分子反应形成水分子。当燃料电池含有燃料重整器时,所能够利用的燃料种类大大增加,其燃料范围可扩展至各种碳氢燃料,从天然气到甲醇,甚至汽油。

可依据工作温度、燃料来源、电解质类型及传导离子不同对燃料电池进行分类。按照工作温度,燃料电池可分为低、中、高三类,低温燃料电池(工作温度一般低于 100°C),包括碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池;中温燃料电池(工作温度一般在 $100\sim300^\circ\text{C}$),包括碱性燃料电池和磷酸燃料电池;高温燃料电池(工作温度一般在 $600\sim1000^\circ\text{C}$),包括熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池。按燃料来源,燃料电池可分为直接式燃料电池(如甲醇燃料电池)、间接式燃料电池(如将甲醇通过重整器产生氢气,然后以氢气为燃料)。按电解质类型,燃料电池可分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池和质子交换膜燃料电池等五种类型(图 4-19)。

碱性燃料电池(Alkaline fuel cell, AFC)以氢氧化钾或氢氧化钠等碱性溶液为电解质,电解液渗透于多孔而惰性的基质隔膜材料中,导电离子为 OH^- ,催化剂选择范围很广泛,包括贵金属、过渡金属、合金以及金属氧化物等,能量的转化效率高达 70%,电池的运行温度在 70°C 左右。碱性燃料电池所使用的燃料一般是纯氢气,由于 CO_2 会和电极中的碱液(通常为 KOH)发生反应生成碳酸盐(K_2CO_3)而导致电池失效,因此即使空气中含有少量的 CO_2 也会对电池的运行造成损害,碱性燃料电池的输出功率一般为 $300 \text{ W} \sim 5 \text{ kW}$ 。碱性燃料电池目前最成功的应用是 1973 年阿波罗登月飞船,但这种电池造价太贵,目前难以商业化应用。

磷酸燃料电池(Phosphoric acid fuel cell, PAFC)作为目前最成熟的燃料电池系统,已经商业化。燃料为天然气、汽油、甲醇等,氧化剂为空气,电解质通常使用高浓度的磷酸(浓度高达 100%),采用碳化硅基材。与其他酸相比,磷酸具有较高的稳定性,可在 $150\sim200^\circ\text{C}$ 工作温度下运行。这类电池耐 CO_2 ,但对 CO 敏感,因为负极和正极的电极催化剂都用到铂。现有的磷酸燃料电池的输出功率可高达 200 kW 。

熔融碳酸盐燃料电池(Molten carbonate fuel cell, MCFC)使用碱金属(Li、Na、K)碳酸盐作为电解质,使用多孔 Ni/Al/Cr 作负极,NiO 为正极。由于要维持熔融碳酸盐良好的传导性,因此需要比较高的运行

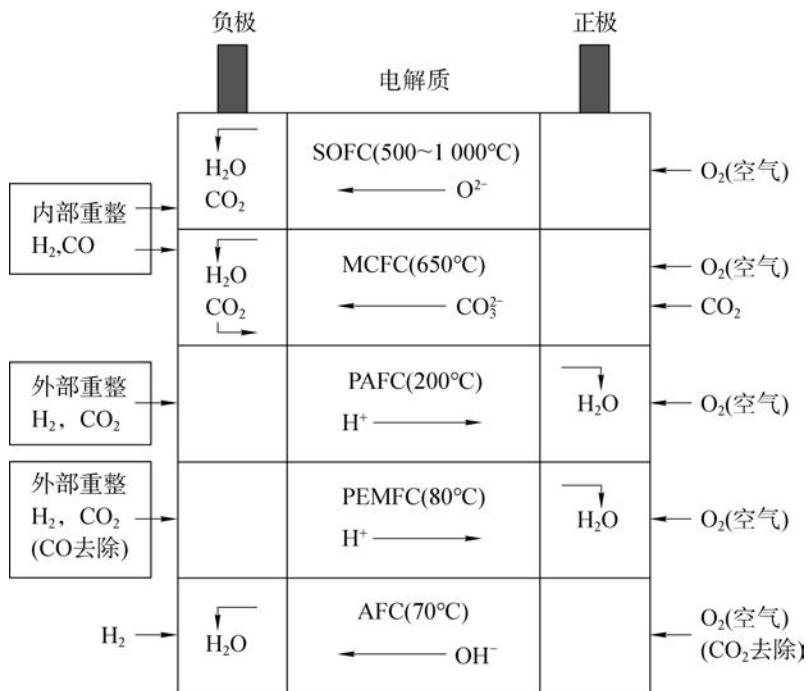


图 4-19 燃料电池的分类

温度(约为650℃)。电解质成熔融态,电荷移动快,在正、负极处电化学反应快,因此可不用昂贵的贵金属作催化剂。这类电池具有效率高、可用催化剂廉价以及燃料适用广等优势,但较高的工作温度易带来装置腐蚀等问题。

固体氧化物燃料电池(SOFC)又称高温燃料电池,是大功率、民用型燃料电池。电解质为 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$,负极为 $\text{Ni} + \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$,正极为 Sr/LaMnO_3 。电解质允许氧离子自由通过,但不允许氢离子和电子通过,低温时电阻很大,需要较高的工作温度。燃料为天然气、甲醇、煤气等,氧化剂为氧气,极板材料为不锈钢,电解质没有腐蚀性。它是一种燃料气和氧化剂气体通过离子导电的氧化物发生电化学结合而产生电能的全固态能量转化装置。与其他类型的燃料电池相比,SOFC 具有很多优点: SOFC 是全固体的电池结构,不会产生使用液态电介质所带来的腐蚀和电解液流失等问题;电池排出的高质量的余热可充分利用,既可用于取暖也可与蒸汽轮机联用进行循环发电;燃料适用范围广,可以用 H_2 、 CO 等燃料,也可直接以天然气(甲烷)、煤气和其他碳氢化合物作为燃料来发电。

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)具有理论比能量高、能量转化效率高、无污染、可在室温下快速启动等优点。质子交换膜燃料电池的单电池由膜电极组(membrane electrode assembly, MEA)、流场板、集流板和端板组成,MEA 包括质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)、负极(和正极)催化层以及负极(和正极)扩散层。PEMFC 以氟磺酸型或非氟磺酸型质子交换膜为固体电解质。目前 PEMFC 所用的负极催化剂多为铂系金属及其合金,正极催化剂包括铂系催化剂和过渡金属化合物等,双极板多用导电导热的薄金属板或石墨材料制备。质子交换膜燃料电池以天然气、甲醇等作为燃料,空气为氧化剂,电解质没有腐蚀性。工作温度低,最佳工作温度为80℃左右,在室温也可以正常运行,且启动速度快,适宜于需要频繁启动的场合,但发生反应时,需对反应物加湿。其功率密度较其他类型燃料电池高,且续航里程比蓄电池和锂电池高,可作为飞船、电动车、潜艇等的移动电源。目前制约 PEMFC 发展的问题主要来自催化剂及电解质膜: 催化剂对 CO 非常敏感,易中毒从而导致活性降低; 电

解质膜的机械强度不高以及密封不好等。

质子交换膜燃料电池还可以直接使用甲醇作为燃料,而不需要重整,这种类型的质子交换膜燃料电池又称为直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell,DMFC),直接甲醇燃料电池也被视为小型的理想移动电源,可用于相机、电脑、手机等其他移动电子设备。熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池适合中、大容量发电装置,并有可能同燃气轮机发电装置或汽轮机发电装置组成高效发电系统。

4. 化学传感器

传感器是一种能够感知被测物信息,并能将感知的信息转换为电信号或其他所需形式输出的检测装置。得益于微加工技术工艺的发展,传感器与其一起工作的其他组件越来越小型化,并被设计成一个个简单的设备,可进行多站点的测量以及信号转换。按照信息的传递方式可分为直接传感器和间接传感器。在直接传感器中,被测物质已经具有导电性或具有可直接转换成电能的其他形式能量;间接传感器需要先将被测物质转换成另一种能量,再将其转换成电信号。传感器的另一重要类型是化学传感器。化学传感器是由化学敏感层(识别系统)和物理转换器(转换系统)结合而成的传感器件。在检测过程中化学传感器能够选择性地将分析对象的化学信息(如化学成分、浓度等)转变为分析仪器容易测量的物理信号,以该物理信号与目标分析物之间的关系实现对被检测物的分析测定。电化学传感器的检测原理是制备的电极导体材料与被检测物质反应,并将检测到的信号按照明确的规则转化为电流、电压或电导。电化学传感器就依靠这种线性关系实现对被测物质的定性或定量测量。

(1) 化学传感器的发展

1906年克里默首次发现了玻璃膜电极中的氢离子有选择性应答现象,发明了历史上第一支化学传感器,用于测定氢离子浓度。1930年,玻璃薄膜的pH传感器已进入了实用阶段。1961年,蓬戈尔发现了卤化银薄膜的离子选择性应答现象。1962年,日本学者清山哲郎发现了氧化锌对可燃气体的选择性应答现象,研制出了第一只氧化锌半导体薄膜气体敏感元件。此后化学传感器不断发展,转换信号由电信号拓展到光信号、热信号以及质量信号等,出现了相应的电化学传感器、光化学传感器、热化学传感器和质量化学传感器等。

(2) 化学传感器的分类

根据不同的分类标准化学传感器可分为不同的类别。按照传感方式可将化学传感器分为接触式和非接触式化学传感器;按照检测对象可将化学传感器分为湿度传感器、气体传感器、离子传感器以及生物传感器等;按照转换器工作原理可将化学传感器分为电化学传感器、光化学传感器、质量化学传感器以及热化学传感器等。电化学传感器又可以分为电位型传感器、电流型传感器和电导型传感器等三类。电化学传感器由于选择性好、灵敏度高等优点一直被人们关注。

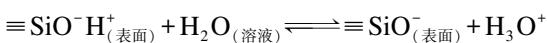
5. pH 玻璃薄膜电极、酶电极

(1) pH 玻璃薄膜电极

pH 玻璃薄膜电极是具有氢离子专属性的典型离子选择性电极。各种离子选择性电极的构造随薄膜不同而略有不同,但一般都由薄膜及其支持体、内参比溶液(含有与待测溶液相同的离子)、内参比电极($\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ 电极)等组成。用于测量溶液pH的玻璃电极构造如图4-20所示,玻璃泡的下半部为特殊的玻璃薄膜[摩尔分数为 $x(\text{Na}_2\text{O}) = 22\%$, $x(\text{CaO}) = 6\%$, $x(\text{SiO}_2) = 72\%$],膜厚 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 。在玻璃泡中装有pH一定的溶液(内参比溶液,或称内部溶液,通常为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸),其中插入一根银-氯化银

电极作为内参比电极。用离子选择性电极测定有关离子，一般都是基于内部溶液与外部溶液之间产生的电位差，即膜电位。

膜电位的形成主要是溶液中的离子与电极膜上离子之间发生交换的结果。玻璃电极的玻璃膜浸入水溶液中时，形成一层很薄($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mm)的溶胀的硅酸层。其中Si与O构成的骨架是带负电荷的，与此平衡的离子是碱金属离子M⁺。当玻璃膜与水溶液接触时，其中M⁺(Na⁺)为氢离子所交换，因为硅酸结构与H⁺所键合的强度远大于与M⁺的键合，此时膜表面的点位几乎全为H⁺所占据而形成=SiO⁻H⁺。膜内表面与内部溶液接触时，同样形成水化层。若内部溶液与外部溶液的pH不同，则将影响=SiO⁻H⁺的解离平衡：



这导致膜内、外的固-液界面上的电荷分布是不同的，跨越膜的两侧具有一定的电位差，这个电位差称为膜电位。

若膜的内外侧水化层与溶液间的界面电位分别为E_内及E_试，膜两边溶液的H⁺活度为a_{H⁺,内}及a_{H⁺,试}，而a'_{H⁺,内}及a'_{H⁺,试}是接触两侧溶液的每一个水化层中的H⁺活度，则膜电位ΔE_M应为：

$$\Delta E_M = E_{\text{试}} - E_{\text{内}}$$

根据热力学，界面电位与H⁺活度应符合如下关系：

$$E_{\text{试}} = k_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{试}}}{a'_{\text{H}^+, \text{试}}},$$

$$E_{\text{内}} = k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{内}}}{a'_{\text{H}^+, \text{内}}}.$$

假定玻璃膜两侧的水化层完全对称，则k₁=k₂，a'_{H⁺,试}=a'_{H⁺,内}。此时，

$$\Delta E_M = E_{\text{试}} - E_{\text{内}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{试}}}{a_{\text{H}^+, \text{内}}}.$$

由于a_{H⁺,内}为一常数，故可改为：

$$\Delta E_M = K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+, \text{试}} = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}}.$$

实际上，当内、外溶液活度一样时，膜电位ΔE_M并不等于零，跨越玻璃膜仍存在一定的电位差，这种电位差称为不对称电位(ΔE_{不对称})，是由于玻璃膜内外表面的情况不完全相同而产生的。它与玻璃的组成、膜的厚度、吹制条件和温度有关。除了玻璃电极的不对称电位影响外，还存在液接电位ΔE_L。这种电位差是由于浓度或组成不同的两种电解质溶液接触时，在它们的相界面上正负离子扩散速度不同，破坏了界面附近原来溶液正负电荷分布的均匀性而产生的，这种电位也称为扩散电位。

当用玻璃电极作指示电极，与外参比电极构成原电池，电动势E为：

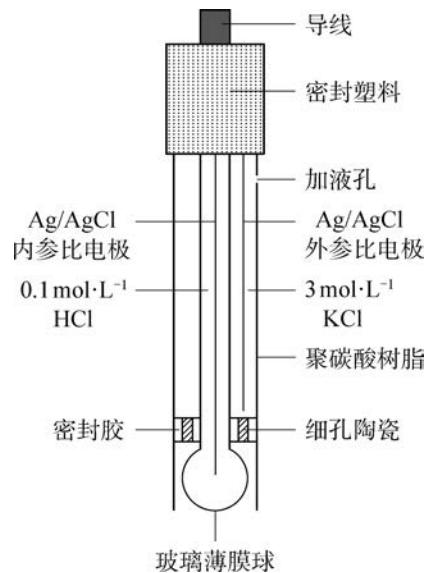


图 4-20 pH 玻璃薄膜电极
结构示意图

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{外参}} - E_{\text{玻璃}} + \Delta E_{\text{不对称}} + \Delta E_L \\
 &= E_{\text{外参}} - E_{\text{AgCl/Ag}} + \Delta E_{\text{不对称}} + \Delta E_L - K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \\
 &= K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}}
 \end{aligned}$$

K' 在一定条件下为一常数,故原电池的电动势与溶液的 pH 之间呈直线关系,其斜率为 $\frac{2.303RT}{F}$,此值

与温度有关,25℃时为 0.059 16 V。因此,25℃时有:

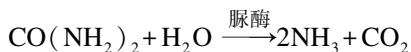
$$\text{pH}_{\text{试}} = \frac{E - K'}{0.059}$$

K' 无法测量与计算,实际测定中试样的 pH 是同已知 pH 的标准缓冲溶液相比求得的。先用标准缓冲溶液定位 $\text{pH}_{\text{标}}$ (对应测得值为 $E_{\text{标}}$),然后直接在 pH 计上读出 $\text{pH}_{\text{试}}$ (对应测得值为 E),pH 标度公式如下:

$$\text{pH}_{\text{试}} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{E - E_{\text{标}}}{2.303RT/F}$$

(2) 酶电极

酶电极是一种基于界面反应敏化的离子电极,此处的界面反应是酶催化的反应。酶电极是将生物酶涂布在离子选择性电极或气敏电极的敏感膜上,由感受器(如固定化酶)和转换器(如离子选择性电极)组成的一种分析装置,如图 4-21 所示。酶是具有特殊生物活性的催化剂,它的催化反应选择性强、催化效率高,而且大多数催化反应可在常温下进行。催化反应的产物如 CO_2 、 NH_3 、 NH_4^+ 、 CN^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 I^- 、 NO_2^- 等大多数离子可被现有的离子选择性电极所响应。如尿素在脲酶的催化下发生如下反应:



用氨气敏电极或中性载体铵离子电极检测生成的氨可测定尿素的浓度。

目前已有高纯生物酶商品供应,但价格昂贵,且寿命较短,导致应用受到限制。

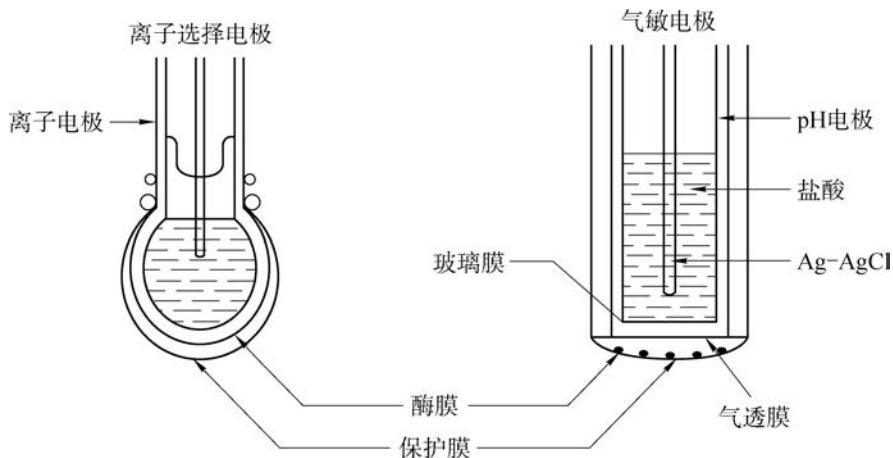


图 4-21 酶电极示意图

6. 吸附氢

教材第4章第2节通过“资料库”介绍了氢分子在铂表面的吸附与解离。

图4-22描绘了吸附系统的势能 $E(Z)$ 与吸附物(H)和衬底金属表面(假定为铂)的距离 Z 之间的关系。其中 E_{ad} 是H在铂金属表面的化学吸附能(解离吸附热), Q_{dis} 是H在气相中的分解能, E_A 是H吸附的化学激活能, E_{des} 是2H的脱附能。

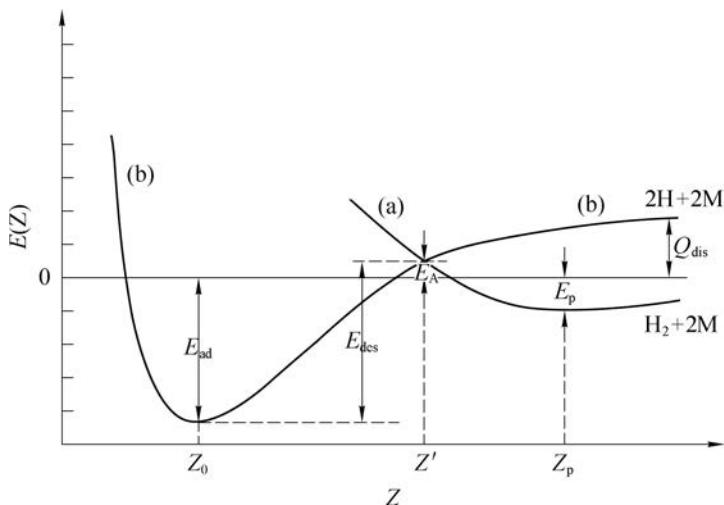


图4-22 H_2 在金属表面上的物理吸附和化学吸附的势能曲线

图中曲线(a)对应于物理吸附,(b)对应于化学吸附。取氢分子与表面无穷远处为零势面,第一,如果吸附物在很远处已分解(解离)成两个原子(解离能为 Q_{dis}),那么就会产生化学吸附,沿着能量曲线(b)变化,在距离表面的高度 Z_0 处稳定吸附, E_{ad} 为化学吸附能;第二,如果未分解分子接近表面进行吸附,这个过程会存在两种可能:①如果气体分子热运动小于 E_A ,只能产生物理吸附,对应于曲线(a),在 Z_p 处吸附,物理吸附能是 E_p 。②如果气体分子具有大于 E_A 的额外能量,那么当氢分子到达 Z' 时,就会自动分解产生化学吸附(E_A 称为化学激活能),接下来按曲线(b)变化,所以物理吸附常常被称为化学吸附的前驱态。

一个氢分子分离为两个原子所需的分离能是 Q_{dis} ,而如果在化学吸附的过程中,通过表面的金属原子催化作用与氢原子结合而把氢分子分解只需很少的能量 E_A 就可以了,这时被吸附的氢分子发生了化学变化,氢分子分解后的氢原子吸附在金属表面形成新物质Pt-H。

参考文献

- [1] 金若水,王韵华,芮承国. 现代化学原理: 上册[M]. 北京: 高等教育出版社,2003.
- [2] 复旦大学,物理化学实验: 第3版[M]. 北京: 高等教育出版社,2004.
- [3] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11636–11682.
- [4] Steele B C H, Heinze A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 345–352.
- [5] You T, Niwa O, Tomita M, et al. Characterization of platinum nanoparticle-embedded carbon film

electrode and its detection of hydrogen peroxide [J]. Analytical Chemistry , 2003 , 75(9) : 2080 – 2085.

[6] Zhou M, Zhai Y, Dong S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide [J]. Analytical Chemistry , 2009 , 81(14) : 5603 – 5613.

[7] 朱明华. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社,2001.

[8] Klinke II D J, Broadbelt L J. A theoretical study of hydrogen chemisorption on Ni (111) and Co (0001) surfaces [J]. Surface Science , 1999 , 429(1 – 3) : 169 – 177.

[9] 竺际舜.无机化学 [M]. 北京: 科学出版社,2008.

[10] 王世华. 无机化学教程 [M]. 北京: 科学出版社,2000.

[11] 竺际舜.无机化学习题精解: 第 3 版 [M]. 北京: 科学出版社,2019.

[12] 牛志强.燃料电池科学与技术 [M].北京: 科学出版社,2021.

[13] 李婷,杜坤,谢光有.燃料电池质子交换膜概述 [J].东方电气评论,2015,29(03).

本章习题分析与答案

4.1 氧化还原反应

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	化合物中硫元素的化合价	A
2	氯气的性质	A
3	氧化还原方程式的书写、半反应	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
4	氧化还原方程式的配平	(1) 2 4 2 2 2 1 (2) 1 1 2 2 2 (3) 1 1 2 1 1 2
5	氧化还原方程式的书写	$2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 高温下, $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{NO}$, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 火箭尾部喷出的棕红色的“烟雾”主要是反应生成的氮气被氧化生成的二氧化氮, 此外可能还有与肼没有完全反应的二氧化氮。

4.2 原电池和化学电源

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	原电池的工作原理	C
2	化学电源的工作原理	C
3	原电池原理的应用, 燃料电池	B(解析: 由生物燃料电池的示意图可知, 左室电极为燃料电池的负极, MV^+ 在负极失电子发生氧化反应生成 MV^{2+} , 电极反应式为 $\text{MV}^+ - \text{e}^- \rightarrow \text{MV}^{2+}$, 放电生成的 MV^{2+} 在氯化酶的作用下与 H_2 反应生成 H^+ 和 MV^+ , 反应的方程式为 $\text{H}_2 + 2\text{MV}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{MV}^+$; 右室电极为燃料电池的正极, MV^{2+} 在正极得电子发生还原反应生成 MV^+ , 电极反应式为 $\text{MV}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{MV}^+$, 放电生成的 MV^+ 与 N_2 在固氮酶的作用下反应生成 NH_3 和 MV^{2+} , 反应的方程式为 $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{MV}^+ \rightarrow 6\text{MV}^{2+} + 2\text{NH}_3$ 。电池工作时, 氢离子通过质子交换膜由负极向正极移动。相比现在的工业合成氨, 该方法选用酶作催化剂, 条件温和, 同时利用 MV^+ 和 MV^{2+} 的相互转化, 将化学能转化为电能。故正确选项为 B。)
4	原电池的工作原理、电极方程式的书写	(1) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; 亚铁离子具有强还原性, 高锰酸根具有强氧化性, 高锰酸根得电子, 被还原, 发生还原反应。 (2) 溶液由浅绿色变为棕黄色 $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (3) 电子由右侧碳电极经导线流向左侧碳电极 (4) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
5	原电池原理的应用	<p>正极: $C_n[AlCl_4] + e^- \rightarrow AlCl_4^- + C_n$ 负极: $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$ 电池反应: $Al + 3C_n[AlCl_4] + 4AlCl_4^- \rightarrow 4Al_2Cl_7^- + 3C_n$ {解析: 该电池的负极为金属铝, 正极为 $C_n[AlCl_4]$, 式中 C_n 表示石墨; 电解质为烃基取代咪唑正离子(R^+)和负离子($AlCl_4^-$)组成的离子液体。电池放电时, 在负极附近形成双核配合物。充放电过程中离子液体中的正离子始终不变。}</p>

4.3 电解池

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	$CuSO_4$ 溶液的电解	C
2	$CuSO_4$ 溶液的电解	A
3	电镀原理	C
4	氯化钠溶液的电解	(1) H_2 工业制氨气的原料 (2) Cl_2 碳电极B释放 O_2 , 极稀 $NaCl$ 溶液中, Cl^- 浓度下降, 其还原性降低, 水电离出的 OH^- 与之竞争放电, 此时 $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$

4.4 金属的电化学腐蚀与防护

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	电化学腐蚀	D
2	原电池原理	镀锌铁皮更易发生腐蚀。 镀锌铁皮破损后, 与电解质溶液形成原电池, 此时, 锌作负极, 铁作正极, 锌失去电子, 铁被保护, 该方法为牺牲负极的正极保护法。镀锡铁皮破损后, 与电解质溶液形成原电池, 此时, 铁作负极, 锡作正极, 铁失电子, 加快腐蚀。
3	电化学防护的原理, Na 的性质	不可以。 钠非常活泼, 遇水直接发生反应: $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 \uparrow$, 不能起到保护铁质船壳的作用。
4	原电池原理	用铝质铆钉时, 铝质铆钉与铁板构成原电池, 铝质铆钉作为负极, 铁板作为正极, 铁受到保护, 不易生锈。用铜质铆钉时, 铜质铆钉与铁板构成原电池, 铜作正极, 铁作负极, 加快铁的腐蚀, 铁易生锈。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	氧化还原反应的判断	B
2	常见的氧化还原反应	D
3	金属的腐蚀和防护、电解原理	D
4	金属的腐蚀和防护	A
5	原电池的原理	B
6	电解原理	(1) 碳电极 X 上气泡放出, Y 上有红色固体析出。原因: X 电极为阳极, OH ⁻ 失电子生成 O ₂ , Y 电极为阴极, Cu ²⁺ 得电子生成单质铜。 (2) 碳电极 X 极为阳极: 4OH ⁻ - 4e ⁻ = 2H ₂ O + O ₂ 碳电极 Y 极为阴极: Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu (3) 稀 CuSO ₄ 溶液浓度逐渐降低, Cu ²⁺ 不断被消耗, 浓度降低, 溶液蓝色变浅、酸性增强, 最终会转化为稀硫酸。X 电极为阳极, OH ⁻ 失电子, Y 电极为阴极, Cu ²⁺ 得电子, 最终溶液剩下大量的氢离子和硫酸根, 电解的总反应方程式为 2CuSO ₄ + 2H ₂ O = 2Cu + O ₂ ↑ + 2H ₂ SO ₄ 。 (4) 稀 CuSO ₄ 溶液不变。当 X、Y 电极均为铜电极时, X 电极上的电极反应为 Cu - 2e ⁻ = Cu ²⁺ , Y 电极上的电极反应为 Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu, 铜离子浓度不变。

《化学练习部分》参考答案

第1章 化学反应的热效应

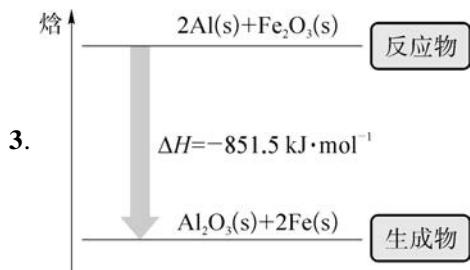
1.1 化学反应与能量变化

系统的内能

1. C 2. 各种能量 U 内能 压强 物质的聚集状态(合理即可) 随之改变 ΔU
3. C 4. 300 J 5. $0.39 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

化学反应的焓变

1. 内能 焓 ΔH 反应热 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 2. B



1.2 反应热的测量和计算

反应热的测量

1. 无法 可以 实验 热量计 2. D

热化学方程式

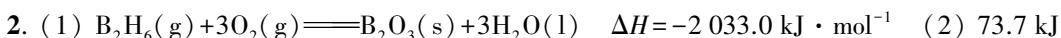
1.

编号	化学方程式	热化学方程式
①	$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$	$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
②	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
③	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 含义为: 在 298 K 时, 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 3 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 2 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 放热 92 kJ。

2. D 3. $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -486 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (合理即可)

化学反应焓变的计算

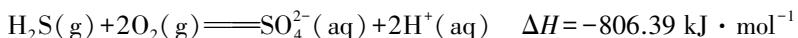
1. 最初状态 最终状态 中间步骤



3. 124.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 4. (1) 在 298 K 时, 2 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 2.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 和 3 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 放热 452.5 kJ (2) $(-905-6a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



证据与推理



1.3 燃料的合理利用

燃烧热

1. 1 mol 物质 放出(或释放) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 2. (1) 气体燃烧效率更高, 便于管道运输 (2) 131 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

燃料的充分燃烧和利用

1. D 2. (1) 化学 (2) 吸热 BC (3) 不变 (4) 74.8



生活与社会

要点:

(1) 氢气燃烧或利用后的主要产物是水, 对环境友好。

(2)

物质的化学式	热值/($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{H}_2(\text{g})$	142.9
$\text{CO}(\text{g})$	10.1
$\text{CH}_4(\text{g})$	55.6

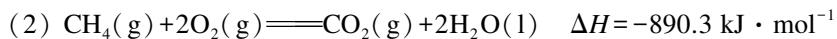
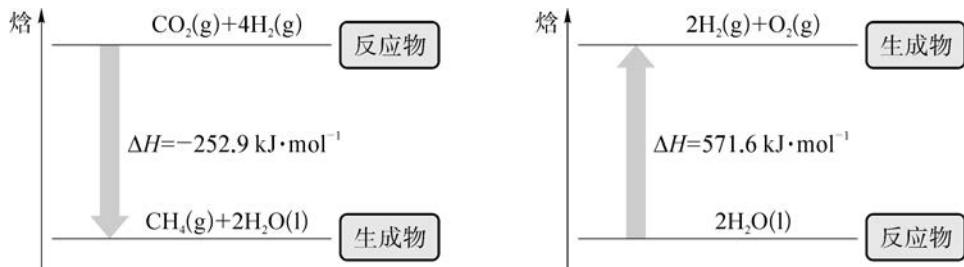
根据物质的热值可知, 燃烧等质量的 H_2 、 CO 和 CH_4 时, H_2 燃烧放出的热比 CO 、 CH_4 更多。

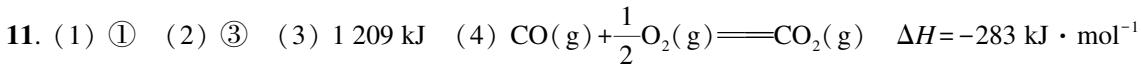
(3) 氢气的储存、运输和使用时的安全性等。

本章测试

一、1. B 2. B 3. C 4. D 5. B 6. A 7. A 8. D 9. A

二、10. (1)





12. (1) 等于 (2) 小于 吸收 (3) $2b=c+d-2a$

第2章 化学反应的方向、限度和速率

2.1 化学反应的方向

化学反应的方向

1. 方向性 方向性 自发反应 焓变 熵变 2. A 3. (1) 大于 大于 (2) 大 小于 (3) 大
4. C

焓变与熵变对反应方向的共同影响

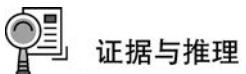
- | | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| 1. (1) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ | • (A) 高温下能自发进行, 低温下不能 |
| (2) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ | • (B) 低温下能自发进行, 高温下不能 |
| (3) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ | • (C) 任意温度下均不能自发进行 |
| (4) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ | • (D) 任意温度下均能自发进行 |

2. A

3.

变化过程	ΔH	ΔS	方向性
$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$	>0	>0	不能自发进行
$\text{CaO(s)} + \text{SO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CaSO}_3\text{(s)}$	<0	<0	能自发进行
$\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)}$	>0	>0	不能自发进行
$\text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl(s)}$	<0	<0	能自发进行

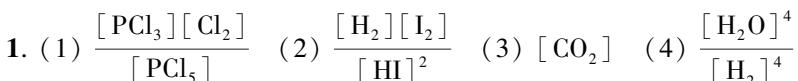
4. C



要点: 根据 $\Delta H - T\Delta S < 0$, 反应自发进行, 若式①要自发进行, 则 $180.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot 61.6 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$, 可得 $T > 2.94 \times 10^3 \text{ K}$, 只有当反应温度大于 2940 K , 反应才能发生, 条件非常苛刻。而式②的 $\Delta H < 0, \Delta S > 0$, 因此 $\Delta H - T\Delta S$ 一定小于 0, 即在任意温度下, 反应均能自发进行, 因此可用于制备 TiCl_4 。

2.2 化学反应的限度

化学平衡常数



2. C 3. B 4. (1) 9 (2) $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 60%

化学平衡的移动

1. B 2. D 3. (1) 向正反应方向 (2) 向正反应方向 (3) 向逆反应方向 (4) 不 4. C 5. C



实践与制作

$$(1) K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

(2) 黄 橙 (3) 正反应 产生黄色沉淀,溶液颜色变浅

(4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性条件下氧化性较强



生活与社会

(1) 两个反应放热均较大,即有利于 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 低温、低压

(2) 不是 该反应为放热反应,产率应该随温度升高而降低

(3) 1.0 该比例下丙烯腈产率最高,而副产物丙烯醛产率最低 1 : 7.5 : 1

2.3 化学反应的速率

化学反应速率

1. A 2. (1) 3 (2) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 3. D

影响化学反应速率的因素

1. (1) 增大 (2) 增大 (3) 增大 (4) 减小 2. D 3. B 4. D

5. (1) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

反应速率逐渐变小 随着反应的进行, H_2 的浓度逐渐减小,活化分子浓度变低,有效碰撞的概率减小,因此反应速率逐渐减小

(2) 0.5 33.3% (3) 升高温度 增大压强 $K = K_2 > K_1$



实践与制作

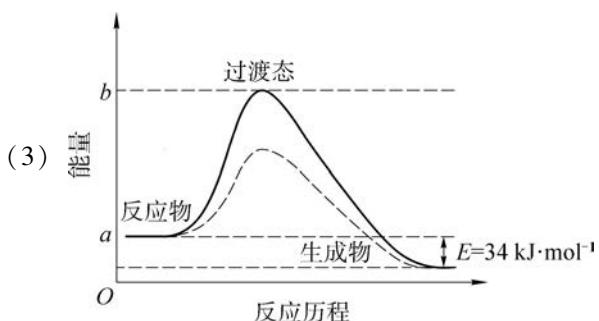
(1) a (2) ① 下层溶液呈紫红色 ② 在水溶液中 I_2 的浓度降低 B 试管中产生气泡速率没有明显减小 I_2

(3) ① Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对 H_2O_2 的分解均有催化作用,且 Fe^{3+} 比 Cu^{2+} 的催化效果好 对比实验,证明 Na^+ 和 Cl^- 对 H_2O_2 的分解均没有催化作用 ② 通过实验Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ证明 Cl^- 在 Cu^{2+} 存在时,对 H_2O_2 的分解有催化作用,且 Cl^- 浓度越大,催化效果越强 对比实验, Na^+ 和 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的分解均没有催化作用



证据与推理

(1) C (2) $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = -34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$





课题与研究

要点：(1) 相同点：改变化学反应速率，本身几乎不被消耗；只能催化已存在的化学反应；可以加快化学反应速率，缩短达到平衡时间，但无法改变反应物的平衡转化率；反应原理为降低活化能，使化学反应速率加快；都会出现催化剂中毒现象。

(2) 不同点在于酶催化反应具有：极高的催化效率；对反应环境的高度不稳定；高度专一性；反应条件较温和等无机催化剂一般不具备的特点。

2.4 工业合成氨

合成氨适宜生产条件的选择

1. C 2. D 3. D 4. 原料气中 N₂ 相对易得，适度过量有利于提高 H₂ 的转化率；N₂ 在含铁催化剂上的吸附是整个反应的决定速率步骤，适度过量有利于提高整体反应速率

工业合成氨的生产流程

1. ①③②④ 2. 合成塔 N₂、H₂ 3. (1) 增大压强，使平衡向生成 NH₃ 的方向移动 (2) 液氨 将产品氨与未反应的氢气、氮气分离，使化学反应平衡向右移动，提高 N₂、H₂ 的平衡转化率



证据与推理

工艺条件	对反应速率的影响	对化学平衡的影响
温度	温度越高，反应速率越快	温度越高，反应物转化率越低
	催化剂活性最大的温度(400~500℃)	
压强	压强越大，反应速率越快	压强越大，反应物转化率越高
	在400~500℃时，增大压强对 SO ₂ 转化率的提高影响不显著；且压强越大，成本越高。故选择常压条件	
原料气配比	反应物浓度越高，反应速率越快	SO ₂ 有毒，且成本较高
	n(SO ₂) : n(O ₂) 略小于 2 : 1, O ₂ 略过量；及时从产物中分离出反应物循环使用	



课题与研究

要点：资料来源可靠，无科学性错误。可讨论主题：合成氨与世界人口的关系；合成氨原理；合成氨的未来发展。

本章测试

一、1. B 2. A 3. C 4. D 5. B 6. C 7. A 8. B 9. B 10. C 11. C 12. B 13. C

二、14. $\Delta H - T\Delta S = -113.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-143.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 10^{-3} = -70.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ ，所以该反应在此条件下，能自发进行。

15. (1) 0.4 mol · L⁻¹ 0.4 mol · L⁻¹ (2) 0.4 mol · L⁻¹ · min⁻¹ (3) 66.7%

16. (1) $\frac{1}{[\text{CO}_2]}$ 0.005 mol · L⁻¹ · min⁻¹

(2) ① 放热 ② $a=b$, 因为反应温度不变, 平衡常数 K 不变, 所以 CO_2 浓度不变, 即 $a=b$

17. (1) 增大压强 从反应体系移走 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (2) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (3) BC (4) 要点: 在封闭的玻璃管一端放入粗镍, 控制温度在 50°C , 通入 CO 气体, 一段时间后在玻璃管的另一端加热至 230°C , 即可在该端获得纯净的镍。

第3章 水溶液中的离子反应与平衡

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

水的电离和水的离子积常数

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (或简写为 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ 水的离子积常数 1×10^{-14} 1×10^{-7}

2. C 3. D

4. (1) > (2) 水的电离是一个吸热过程, 所以升高温度有利于水的电离, 水的离子积常数增大 (3) 碱



证据与推理

要点: (1) 在水溶液中, 除了溶质以外, 还存在着溶剂水。水是一种极弱的电解质, 能微弱的电离出氢离子和氢氧根离子, 所以在水溶液中一定同时存在氢离子和氢氧根离子。

(2) ① 盐酸中的 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$; 氯化钠溶液中的 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; 氢氧化钠溶液中的 $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ 。
② 在 25°C 时, 上述各种溶液中的 $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ 的乘积都等于水的离子积常数 (1×10^{-14}) (或其他合理答案)。

溶液的酸碱性与 pH

1. 酸 6.3

2. C 3. D 4. C

5. (1)

体系	纯水	pH=3 的硫酸	pH=11 的 NaOH 溶液
$[\text{H}^+]$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$[\text{OH}^-]$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
水自电离的 $[\text{H}^+]$	—	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
水自电离的 $[\text{OH}^-]$	—	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) pH=3 的硫酸中的 OH^- 都来自水的电离, $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 远小于室温时纯水中的 $[\text{OH}^-]$, 所以硫酸中水的电离程度减小。这是因为稀硫酸中 H_2SO_4 本身电离出来的 H^+ 抑制了水的电离; pH=11 的 NaOH 溶液中的 H^+ 都来自水的电离, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 也远小于室温时纯水中的 $[\text{H}^+]$, 所以 NaOH 溶液中水的电离程度也减小。这是因为 NaOH 本身电离出来的 OH^- 抑制了水的电离 (3) C

6. (1) ②①③⑤④ (2) ④⑤ (3) 12.3 1.7 (4) 11.7

pH 的测量

1. B 2. C 3. C 4. D

5.

加入试剂	pH=12 的 Ba(OH) ₂ 溶液	蒸馏水	0.05 mol·L ⁻¹ NaOH 溶液	0.05 mol·L ⁻¹ BaCl ₂ 溶液
pH	7	2.3	12.3	2.3
溶液颜色	黄色	红色	黄色	红色



生活与社会

要点：(1) pH 试纸或 pH 计都仅用于测定稀溶液的 pH。常用的 pH 试纸有广范 pH 试纸和精密 pH 试纸。广范 pH 试纸可以识别的 pH 差值约为 1, 精密 pH 试纸可以判别 0.2 或 0.3 的 pH 差值。注意 pH 试纸不能用于测定具有漂白性试剂的 pH。使用前不能润湿, 操作时先将试纸放在表面皿或玻璃片上, 然后用干燥洁净的玻璃棒蘸取试液滴在试纸上, 迅速和标准比色卡对比。精确测定溶液 pH 的方法是用 pH 计, 先用标准缓冲溶液校准后使用, 测量前要用蒸馏水清洗并吸干。按照仪器使用说明书规范操作。

(2)

物品	醋	酱油	酒	护发素	“84”消毒液	洗发液	洁厕灵	洗衣液	柔软剂
pH	5.5	6.5	7.0	3.5	12.0	7.5	1.7	8.2	6.0

注：不同品牌、不同生产厂家、不同批次的物品测出的 pH 会有差异。



证据与推理

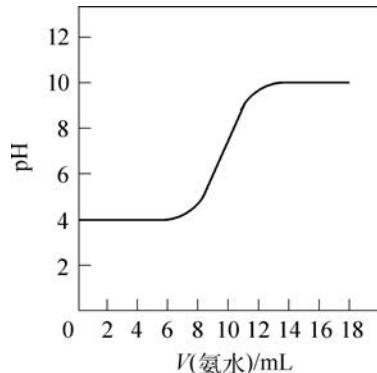
要点：(1) 当溶液中[H⁺] 较大时, 即体系呈较强酸性时, HIn 的电离平衡逆向移动, 蓝色的 In⁻浓度降低, 而红色的 HIn 浓度升高, 石蕊溶液呈红色; 当溶液中[OH⁻] 较大时, 即体系呈较强碱性时, HIn 的电离平衡正向移动, 蓝色的 In⁻浓度升高, 而红色的 HIn 浓度降低, 石蕊溶液呈蓝色。

(2)

指示剂	颜色			变色的 pH 范围
	HIn	过渡	In ⁻	
石蕊	红色	紫色	蓝色	4.5~8.3
甲基橙	红色	橙色	黄色	3.1~4.4
甲基红	红色	橙色	黄色	4.4~6.2
酚酞	无色	粉红	红色	8.0~10.0



课题与研究



(1) 所测溶液的 pH 起始时为 4, 所测土壤呈酸性 (2) $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3) 9 mL

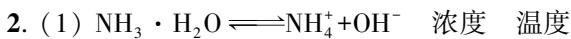
3.2 弱电解质的电离平衡

弱电解质的电离平衡

1. (1) 弱 $\text{pH}=3.0$ 说明 $[\text{H}^+]$ 约为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而溶液中醋酸的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 CH_3COOH 没有完全电离, 因此是弱电解质



(3) 醋酸的电离是一个吸热过程, 升高温度促进醋酸的电离, $[\text{H}^+]$ 增大, pH 减小

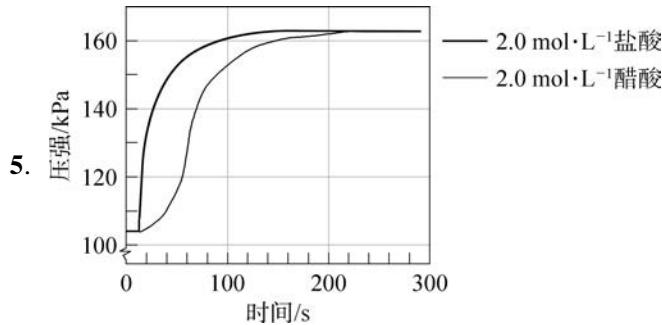


(2) 将 $\text{pH}=11$ 的氨水稀释 100 倍后, 测 $\text{pH}>9$

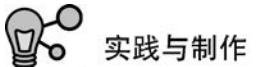
(3)

加入的物质	电离平衡移动方向	电离程度	$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{OH}^-]$
H_2O	正向移动	增大	减小	减小
$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	逆向移动	减小	增大	减小
NaOH(s)	逆向移动	减小	增大	增大
浓盐酸	正向移动	增大	减小	减小
$\text{NH}_3(\text{g})$	正向移动	减小	增大	增大

3. A 4. D



6. (1) II (2) > (3) = (4) >



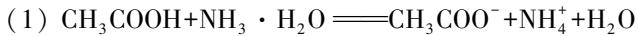
实践与制作

【实验一】同意 由表中数据可知, 醋酸中 CH_3COOH 的浓度由 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变成 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶质的浓度稀释到原来的 $\frac{1}{100}$, 而其相应的 pH 变化仅为 1。所以随着溶液中 CH_3COOH 浓度的减小, CH_3COOH 的电离程度增大(或其他合理答案)

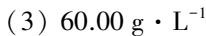
【实验二】(1) 冰醋酸中不存在自由移动的离子 (2) a c (3) 向 b 点对应的溶液中加入碳酸钠固体或金属锌等(或其他合理答案)



课题与研究



(2) 醋酸为弱电解质,在水中微弱电离,开始时离子浓度很小,导电性很弱;随着氨水的滴加,反应生成的醋酸铵是强电解质,在水中完全电离,离子浓度逐渐增大;当恰好完全反应时离子浓度最大,导电性最强;继续滴入氨水,溶液体积变大,离子浓度减小,导电性又逐渐减弱



电离平衡常数

1. (1) $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$

(2) HF 25℃时 HF 的电离平衡常数比 HCOOH 大

(3) 不一定 不知道两种酸的物质的量浓度大小



(2) $\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$ $\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$ 草酸作为二元弱酸分两步电离,其中第二步电离比第一步

电离难得多,故溶液的酸性主要由第一步电离决定



(4) 加水稀释;加入碱;加热等(或其他合理答案)

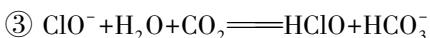
3. D 4. D 5. B

6. 要点:饱和 H_2S 溶液中存在电离平衡($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$),第二步电离产生的 $[\text{S}^{2-}]$ 很小,因此没有沉淀。加入氨水后,促进 H_2S 的电离, $[\text{S}^{2-}]$ 增大,遂与 Zn^{2+} 结合产生 ZnS 沉淀。



证据与推理

(1) ① ✓ ② ✓ ③ ✓ ④ ✗



(3) 向新制氯水中适量加入碳酸钙或碳酸氢钠以稍提高次氯酸的浓度(或其他合理答案)

3.3 酸碱中和与盐类水解

酸碱中和滴定

1. 标准溶液 待测溶液 化学计量 指示剂颜色的变化 滴定终点 突跃范围

2. B 3. C

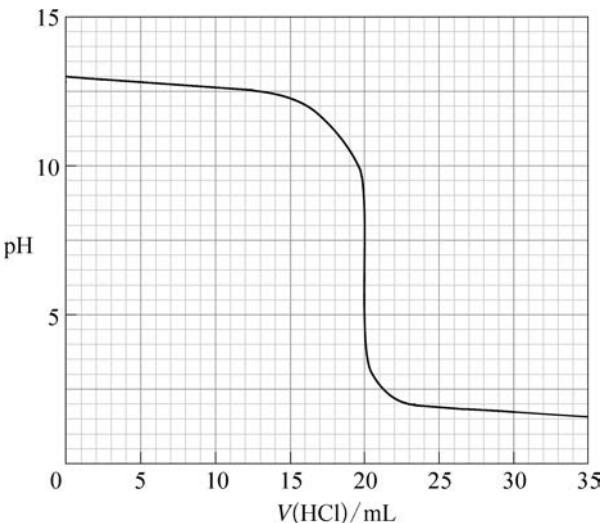
4. (1) BDCEAF (2) 滴定管(或移液管) (3) 确保盐酸标准溶液的浓度不被稀释

(4) 偏大 (5) 当滴入最后半滴溶液恰好使溶液由黄色变成橙色,且 30 s 内不变色

5. (1) 电子天平、250 mL 容量瓶、滴定管,还可用移液管 (2) 0.953



证据与推理



实践与制作

- (1) ① 偏大 NaOH 标准溶液被管内附着的水稀释导致浓度减小,滴定时消耗的体积增大,结果偏大
 ② 偏大 滴定前尖嘴部分有气泡导致初读数减小,滴定气泡后消失,所以标准溶液消耗的体积增大,结果偏大
 ③ 偏小 待测液损失使得消耗的 NaOH 标准溶液体积减小,结果偏小 (2) 减小实验误差
 (3) 0.188 5



课题与研究

- (1) 除去蒸馏水中溶解的氧气 (2) 作指示剂,并指示滴定终点 当溶液蓝色刚好褪去,30 s 不变色时说明 I₂ 和硫代硫酸钠恰好反应完全 (3) 0.950

盐类水解

1. 强碱弱酸 CH₃COO⁻ + H⁺ 弱 < 碱 水解
2. (1) 碱性 ClO⁻ + H₂O ⇌ HClO + OH⁻
 (2) 酸性 Al³⁺ + 3H₂O ⇌ Al(OH)₃ + 3H⁺
 (3) 中性 不水解
 (4) 碱性 S²⁻ + H₂O ⇌ HS⁻ + OH⁻, HS⁻ + H₂O ⇌ H₂S + OH⁻
 (5) 酸性 Cu²⁺ + 2H₂O ⇌ Cu(OH)₂ + 2H⁺

强酸强碱盐溶液呈中性;强酸弱碱盐溶液呈酸性;强碱弱酸盐溶液呈碱性

3. C 4. B 5. A 6. C 7. A 8. C 9. A 10. C

11. (1) HY + OH⁻ ⇌ Y⁻ + H₂O (2) 呈中性的点: B 和 D; 恰好完全反应的点: B 和 E (3) [Na⁺] > [Y⁻] > [OH⁻] > [H⁺] (4) 1×10⁻⁵ mol · L⁻¹



证据与推理

- (1) 离子: Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、OH⁻、H⁺; 分子: H₂O、H₂CO₃

- (2) $[Na^+] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$
 (3) $[Na^+] = 2[CO_3^{2-}] + 2[HCO_3^-] + 2[H_2CO_3]$ (4) 呈中性

水解平衡的移动

1. C 2. D 3. A 4. D 5. D 6. B 7. B 8. B 9. D



实践与制作

1. 要点：滴入酚酞后溶液变红，逐滴滴加氯化钡溶液时产生白色沉淀，溶液红色逐渐变浅直至无色。

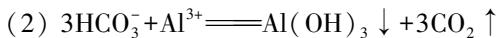
原因是纯碱溶液中存在水解平衡： $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ ，溶液呈碱性使酚酞变红。滴加氯化钡溶液时， CO_3^{2-} 和 Ba^{2+} 结合生成碳酸钡沉淀， $c(CO_3^{2-})$ 减小，水解平衡逆向移动，碱性减弱，红色变浅直至无色。

2. 要点：(1) 将 $SbCl_3$ 固体溶解在较浓的盐酸中，再加水稀释到所需浓度 (2) 将 $SbCl_3$ 溶于大量水中的目的是降低 $SbCl_3$ 的浓度，促使水解平衡向正反应方向移动，从而产生较多的 Sb_2O_3 ；反应后期加入少量氨水的目的是中和水解生成的 HCl ，使水解平衡继续向正反应方向移动，以此产生更多的 Sb_2O_3 。



生活与社会

(1) $NaHCO_3$ 溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液中分别存在以下水解平衡： $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ 、 $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$ 。两者混合后， Al^{3+} 和 HCO_3^- 水解分别产生的 H^+ 和 OH^- 反应生成了水，促进了两个水解平衡不断向右移动，直至水解完全



(3) 不能 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液呈酸性会腐蚀铁制容器



课题与研究

(1) 水解是吸热反应，温度升高，水解程度增大

(2) 将加热之后的 $NaHCO_3$ 溶液冷却至10℃。若pH明显超过8.3，则说明肯定有假设二的因素；若pH接近8.3，则假设一合理（或其他合理答案）

(3) 溶液冷却后pH反而增大，说明温度升高有 $NaHCO_3$ 分解成 Na_2CO_3 。 Na_2CO_3 的水解程度比 $NaHCO_3$ 的水解程度大，故应有假设二的因素

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

难溶电解质的溶度积常数

1. (1) $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$ (2) $K_{sp} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$ (3) 否 溶解和沉淀两个过程仍同时发生，且处于平衡状态

2. C 3. D 4. B 5. C 6. B

7. (1) 3.3 (2) 4.0 (3) $4.0 > pH \geq 3.3$

沉淀溶解平衡的移动

1. (1) 溶度积 K_{sp} 与离子积 Q (2) 碳酸钙在水中存在沉淀溶解平衡： $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ ，

盐酸的 H^+ 与 CO_3^{2-} 结合生成 CO_2 , 由于 CO_2 气体的生成和逸出, 平衡体系中 CO_3^{2-} 浓度不断减小, 平衡向沉淀溶解的方向移动 (3) 黄 $AgCl + I^- \rightleftharpoons AgI + Cl^-$ 常温下 AgI 的溶度积 K_{sp} 比 $AgCl$ 小得多

2. C 3. D 4. D 5. D 6. B 7. B



证据与推理

要点: (1) 由于胃酸的酸性比较强(pH 为0.9~1.5), 如果 $BaCO_3$ 入胃, 胃酸可与 CO_3^{2-} 反应生成二氧化碳和水, 使 CO_3^{2-} 的浓度降低, 使 $BaCO_3$ 的沉淀溶解平衡向溶解方向移动, 使 Ba^{2+} 浓度增大而导致人体中毒。所以, $BaCO_3$ 不能用作钡餐。而 SO_4^{2-} 是强酸的酸根离子, 在溶液中难以与 H^+ 结合成硫酸分子, 胃液中高浓度的 H^+ 对 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡基本没有影响, Ba^{2+} 浓度可以保持在安全浓度范围内, 因此 $BaSO_4$ 可用作钡餐。

(2) 若5%的 Na_2SO_4 溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度近似为 $0.35\text{ mol} \cdot L^{-1}$, 当反应达到 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡时, 由 $K_{sp}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ 可得: $[Ba^{2+}] = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.35} = 3.1 \times 10^{-10}\text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。由计算可知, 在这种情况

下误食的 Ba^{2+} 可充分转化为 $BaSO_4$ 沉淀。因此用5%的 Na_2SO_4 溶液洗胃能有效除去误食的 Ba^{2+} 。



生活与社会

要点: 珊瑚周围藻类植物的生长消耗 CO_2 , 促使 $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ 平衡右移, 促进 $CaCO_3$ 的生成; 人口增多、人类大规模砍伐森林、燃烧煤和其他化学燃料等因素, 都导致空气中 CO_2 增多, 从而使海水中 CO_2 浓度增大, 促使 $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ 平衡左移, 将珊瑚虫的外壳($CaCO_3$)溶解, 从而干扰珊瑚虫的生长, 甚至造成珊瑚虫死亡。



课题与研究

(1) 要点: 常温下 $K_{sp}(ZnS) = 1.6 \times 10^{-24}$, $K_{sp}(CuS) = 1.3 \times 10^{-36}$, 由此可知 ZnS 溶解度比 CuS 大。相同条件下 ZnS 产生的 S^{2-} 浓度比 CuS 的大, S^{2-} 和足量的 H^+ 结合可生成 H_2S , S^{2-} 浓度减小又促进 ZnS 沉淀的溶解; 而 CuS 的溶解度太小, S^{2-} 浓度太低, 故 CuS 不能溶解。

(2) 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 双氧水、氧气等(或其他合理答案)

(3) 使用弱碱氨水来调节溶液的 pH , 避免 Fe^{3+} 完全沉淀的同时生成 Zn^{2+} 沉淀

(4) 硫酸铵 可用于生产化肥等(或其他合理答案)

本章测试

一、1. B 2. B 3. D 4. B 5. B 6. C 7. D 8. C 9. B 10. C 11. C 12. B 13. C 14. C
15. A 16. C

二、17. (1) $H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$ $HO_2^- \rightleftharpoons H^+ + O_2^{2-}$ (2) $2H_2O_2 \rightleftharpoons H_3O_2^+ + HO_2^-$

(3) 稀氨水中滴入酚酞试液再加醋酸铵晶体, 溶液红色变浅 (4) 配制一定浓度的氯化铵溶液, 滴入石蕊显红色

18. (1) 草酸 大于 (2) 当少量酸性物质进入血液中, 平衡向右移动, 使 H^+ 浓度变化较小, 血液中

的 pH 基本不变;当少量碱性物质进入血液中,平衡向左移动,使 H⁺浓度变化较小,血液的 pH 基本不变

(3) ① $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ ② CaSO_4 在水中存在沉淀溶解平衡,加入 Na_2CO_3 溶液后, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaCO_3 沉淀, Ca^{2+} 浓度减小,使 CaSO_4 向溶解方向移动,生成溶度积小得多的碳酸钙沉淀

19. (1) $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ (2) > $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ (3) $\text{OH}^-, \text{HA}, \text{H}^+$ $[\text{OH}^-] = [\text{HA}] + [\text{H}^+]$ (4) $[\text{A}^-] / [\text{HA}] = 0.1$

20. (1) 变大 (2) ① < HSO_3^- 同时发生电离平衡 ($\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) 和水解平衡 ($\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$), 其电离程度大于水解程度 ② =

第 4 章 氧化还原反应和电化学

4.1 氧化还原反应

氧化反应和还原反应

1. D 2. B 3. A

半反应

1. 还原反应: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ 氧化反应: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

2. 还原反应: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 氧化反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$

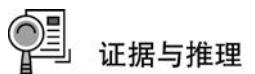
离子方程式: $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2 \uparrow$

3. 还原反应: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ 氧化反应: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

离子方程式: $4\text{Fe} + 10\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

氧化还原反应化学方程式的配平

1. B 2. 3 2 4 3 2 5 3. C 4. D



证据与推理

- (1) 排出装置中的空气,防止干扰
- (2) NaOH 溶液
- (3) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
- (4) 乙丙

4.2 原电池和化学电源

原电池的工作原理

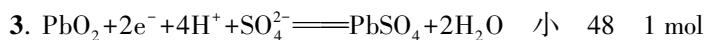
1. B 2. D

3. (1) ① $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$ $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ② FeCl_3 CuCl_2 ③ 正

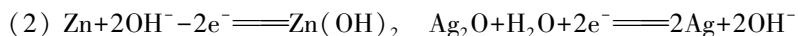
(2) $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

化学电源——电池

1. C 2. D



4. (1) 锌粉 Ag_2O KOH 溶液



4.3 电解池

电解池的工作原理

1. D 2. B 3. C

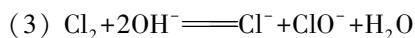
4. (1) 正 负 (2) 阳 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$ 氧化 阴 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 还原



电解原理的应用

1. B 2. C 3. C

4. (1) 负 正 (2) Cl_2 H_2 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$



5. (1) 正 (2) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ (合理即可) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}$ (3) CuO 4.0 (合理即可)



实践与制作

1. 铁制镀件溶解,铜片上析出铜单质。阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 阳极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

2. 硫酸铜溶液的浓度,电压的选择,电流的稳定性等因素都会影响电镀质量(或其他合理答案)

4.4 金属的电化学腐蚀与防护

金属的电化学腐蚀

1. B 2. B 3. B

金属的电化学防护

1. A 2. C 3. D

4. (1) ① $2\text{Fe} - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ ② $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (2) 吸氧

(3) 析氢 锌(或其他比 Fe 活泼的合适金属)



生活与社会

(1) 与铁屑、 NaCl 溶液构成原电池,加快铁屑的氧化反应

(2) NaCl 可形成电解质溶液,增强体系导电性

(3) $2\text{Fe} - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (或其他合理答案)

(4) $\text{O}_2 + 2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_2$, $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$, $2\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$



课题与研究

(1) 2 (2) 0 0.2 (3) ABC

本 章 测 试

一、1. A 2. C 3. A 4. D 5. B 6. C 7. D 8. B 9. D 10. C

二、11. (1) $S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^-$ (2) $Cl_2 + S^{2-} \rightarrow 2Cl^- + S \downarrow$ (3) 否 (4) 得到 降低 还原

(5) 2 3 1 6 (6) C

12. (1) 锌片逐渐溶解,铜片上有红色物质析出,电流表指针发生偏转 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

(2) 负 正 (3) 离子 正极区(或 $CuSO_4$ 溶液)

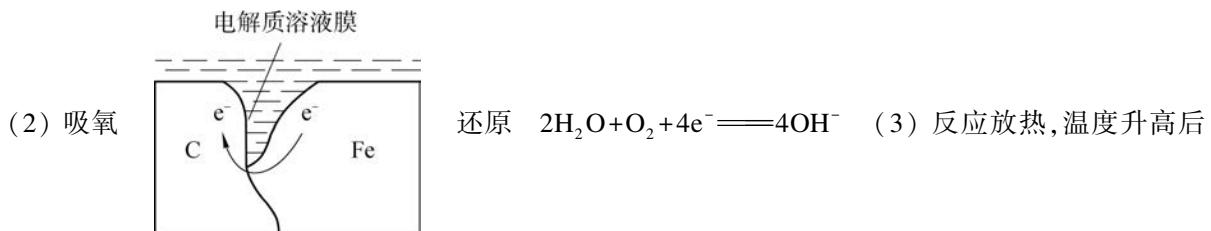
13. (1) A B (2) ① $4Li + 4OH^- - 4e^- \rightarrow 4LiOH$ ② $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ③ $4Li + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4LiOH$ (3) 否 金属锂能与水反应,电解质中不能含有水

14. (1) 镀层 镀件 电镀液 (2) $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (3) 镀一层红色的铜 不断溶解 (4) 基本不变

15. (1) 负 阳 (2) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ $NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{通直流电}} NaClO + H_2 \uparrow$

16. (1)

编号	实验目的	碳粉/g	铁粉/g	醋酸(%)
②			2.0	
③	碳粉质量的影响			



致使气体压强增大

说 明

本书根据教育部颁布的《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》和高中化学教科书编写,经上海市中小学教材审查委员会审查准予使用。

编写过程中,上海市中小学(幼儿园)课程改革委员会专家工作委员会、上海市教育委员会教学研究室、上海市课程方案教育教学研究基地、上海市心理教育教学研究基地、上海市基础教育教材建设研究基地、上海市化学教育教学研究基地(上海高校“立德树人”人文社会科学重点研究基地)及基地所在单位复旦大学给予了大力支持。在此表示感谢!

欢迎广大师生来电来函指出书中的差错和不足,提出宝贵意见。出版社电话:021-64848025。

声明 按照《中华人民共和国著作权法》第二十五条有关规定,我们已尽量寻找著作权人支付报酬。著作权人如有关于支付报酬事宜可及时与出版社联系。

经上海市中小学教材审查委员会审查
准予使用 准用号 II-GJ-2023002



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5478-6037-3

A standard EAN-13 barcode representing the ISBN number.

9 787547 860373 >

定价：49.00 元