

经全国中小学教材审定委员会
2004年初审通过

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修4

化学反应原理

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



人民教育出版社

普通高等教育化学专业教材

化学

第 2 版

化学反应原理

王 强 主编
王 强 王 强 王 强 王 强 王 强



普通高中课程标准实验教科书

化学

选修4

化学反应原理

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



人民教育出版社

主 编：宋心琦

副 主 编：王 晶 李文鼎

本册主编：宋心琦 何少华

编写人员：宋心琦 何少华 金仲鸣 冷燕平（按编写顺序）

责任编辑：冷燕平

美术编辑：李宏庆

摄 影：朱 京 金仲鸣

绘 图：李宏庆

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 4

化学反应原理

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心 编著

*

人民教育出版社出版发行

网址：<http://www.pep.com.cn>

人民教育出版社印刷厂印装 全国新华书店经销

*

开本：890 毫米×1 240 毫米 1/16 印张：6.25 插页：1 字数：100 000

2004 年 5 月第 1 版 2005 年 11 月第 11 次印刷

ISBN 7-107-17645-5 定价：5.25 元
G·10734（课）

著作权所有·请勿擅用本书制作各类出版物·违者必究

如发现印、装质量问题，影响阅读，请与出版科联系调换。

（联系地址：北京市海淀区中关村南大街 17 号院 1 号楼 邮编：100081）



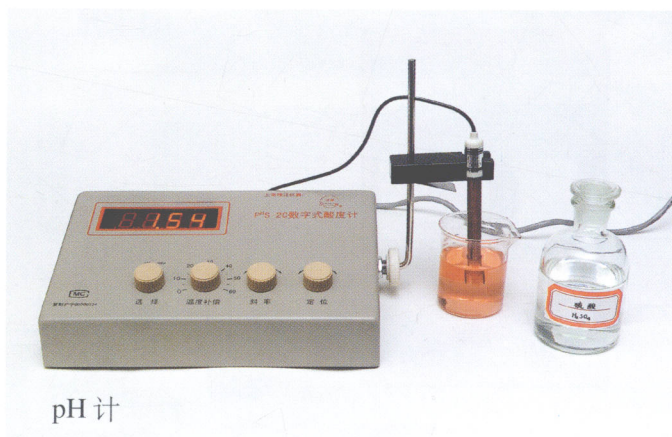
燃料电池汽车



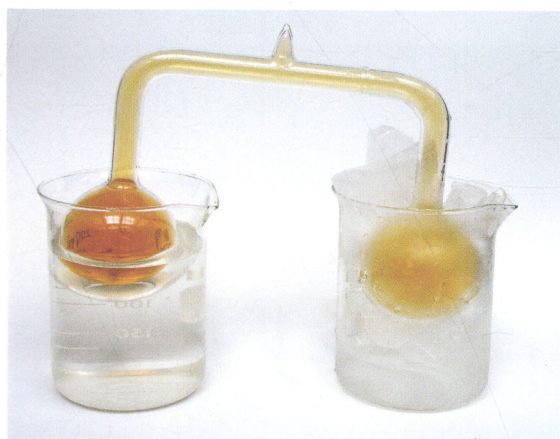
焰火



催化剂对反应速率的影响
(见实验 2-4)



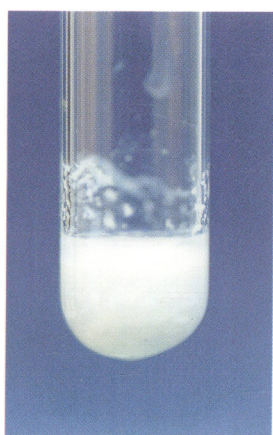
pH 计



温度对化学平衡的影响

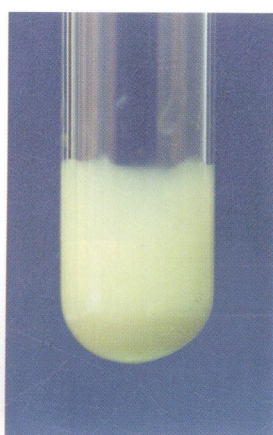


pH 试纸

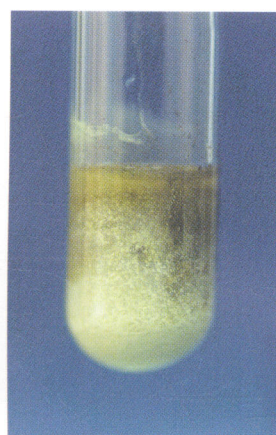


AgCl

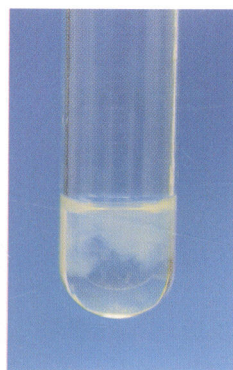
KI →



Na₂S →

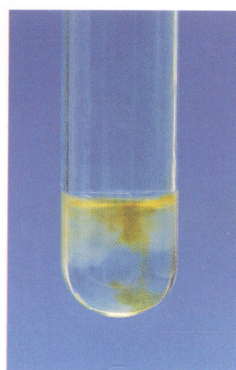


(见实验 3-4)

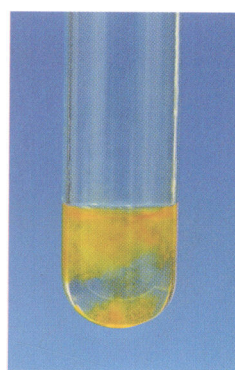


Mg(OH)₂

FeCl₃ →

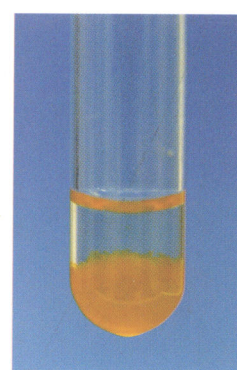


→

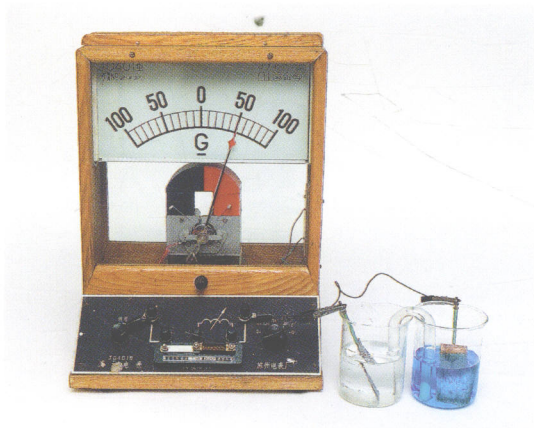


Fe(OH)₃

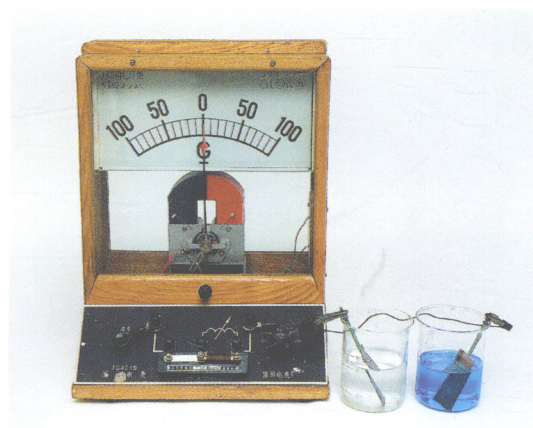
静置 →



(见实验 3-5)



→

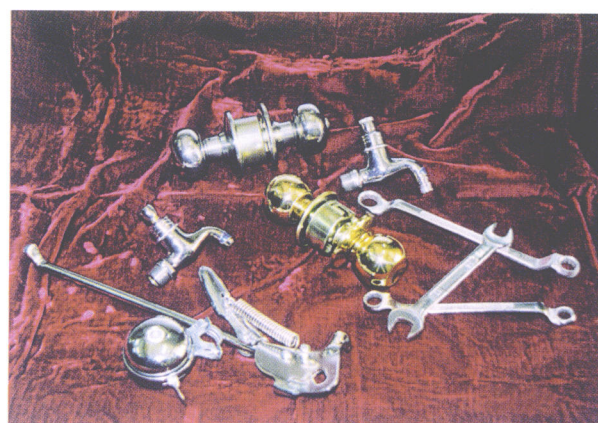


原电池

(见实验 4-1)



锂离子电池



电镀制品

《普通高中课程标准实验教科书 化学》

化学 1 (必修)

化学 2 (必修)

化学与生活 (选修 1)

化学与技术 (选修 2)

物质结构与性质 (选修 3)

化学反应原理 (选修 4)

有机化学基础 (选修 5)

实验化学 (选修 6)

发生的化学现象，思考和建议进行模拟或实验(2、3、5)来理解新物质生成，验证猜

绪 言

我们已经学过很多化学反应，也做过不少化学实验，对于什么是物质和物质的化学变化有了基本的认识。化学反应中涉及的物质，通常是组成和结构一定的纯净物(单质或化合物)，而化学变化则意味着物质的组成和结构发生变化，也就是说变成了新的物质。

不知大家是否想过这样一个问题，如果把两种或多种本来应当发生化学反应的物质放在一起(如氢气和氧气混合)，它们并不一定会发生反应，有时能够持续长时间稳定地共同存在(如氢气和氧气的混合物放在洁净的容器中，在室温条件下，可以存放数百年)，以至于我们常常要用加热或提高反应物浓度等方法来促进反应的发生。这种现象很普遍吗？是的，非常普遍。大量能够与氧发生反应的物质(如木材、棉布、纸张、塑料，还有钢铁、铝材，等等)在大气中的稳定存在和能够安全地长期使用，都是有利的例证。而其中易燃物的着火(有时可以演变成为火灾)和我们记忆犹新的铁丝在纯氧中的燃烧实验，说明这些体系所表现出来的稳定不是绝对的，而是有条件的。有的反应可以瞬时完成，有的即使采用了加热、加催化剂等方法仍然极其缓慢。有的反应物在反应中可以完全转变为产物，有的却难以跨越某个限度(如氮气和氢气合成氨的反应)。物质的这种“化学性质”乍看起来，好像十分复杂，难以把握，而实际上是有规律可循的。这正是化学的精髓所在，也是化学的魅力所在。

本书所讨论的是最基本的化学反应原理，包括反应速率、反应方向及限度等问题。还将从理论的高度来认识酸、碱和盐的本质及其在溶液中的反应。对于大家已经熟知的化学反应与能量的关系，将以反应热与反应物的物质的量之间的定量关系为主。以化学能和电能的相互转化为基础的电化学过程和装置，如电池、电冶金和金属腐蚀等，是富有时代气息和应用广泛的一个领域。作为化学原理应用于实际的每个事例，都是那样的有趣和富有启发性。书中的一些实验、活动建议，对于大家来说显然是不够的。如果你们能够经常注意观察在自己周围发生的化学现象，思考和设法进行模拟或实验，大自然将成为

无所不在的大课堂。

在学习上面所提到的一些化学反应原理之前，我们先来介绍几个经过简化的概念模型。合理简化的概念模型，是学习和研究化学反应原理的基础。有了这些基础，就可以初步掌握探究化学反应的基本方法和思路。对于酸、碱、盐在水溶液中的反应，可以在认识上实现由现象到本质的飞跃。如果有兴趣继续在这个领域探索，就会发现，那些复杂的用来表述化学反应过程的数学模型，其基础仍然是这里介绍的概念模型，只不过后者更为精确、更为细致罢了。

简化后的有效碰撞模型 气体是人们所熟悉的，气体分子之间通常存在着比气体分子本身的体积要大得多的空间。因此，在常温常压下，可以认为气体分子的运动是自由的，因而，它们之间的碰撞可以视为是随机的。在这样的前提下，我们所要考虑的影响因素比较少，概念模型最重要的内涵也更加突出，更容易掌握。

如果在一个洁净的容器中，混有物质的量比率为 2 : 1 的氢气和氧气。根据计算，在常温、常压下，每个氢分子和氧分子自身或它们之间每秒钟平均碰撞 2.355×10^{10} 次，如果每一次碰撞都能够引发反应，那么整个容器中的氢气和氧气将在极短的时间内全部变成水。把这个结论推广到其他反应体系，包括气体和液体、固体，液体和液体、固体，甚至固体和固体等体系，虽然它们之间在碰撞频率方面有所不同，但是结论都是一致的，那就是这些反应都将在瞬间完成，快到即使用现在已有的最先进的分辨技术(可以短至 10^{-15} s)也无法跟踪的地步。如果是这样，整个物质世界都会迅速地改变着，那将会是一种什么样的景象？即使用“洞中方一日，世上已千年”来形容，也会感到太慢了。可是现实的世界并不是这样，因此，我们只能得出这样的结论：并不是所有的碰撞都是有效的。于是有了“有效碰撞”的概念。所以，反应物之间如果发生反应，首先要满足反应物分子之间能够发生碰撞的前提，它们不能够分隔在两个容器之中。但是，这只是发生化学反应的必要条件。

活化分子和活化能 根据我们对于分子的认识，不难想到，一种分子要转变为另一种分子，首先应当破坏或者减弱分子内原子之间的化学键。而且也已经知道，原子之间在形成化学键时要放出能量，所以分子的能量通常比组成它的原子的能

有效碰撞 effective collision

活化分子 activated
molecule

活化能 activation energy

反应热 heat of reaction

量之和要低,或者说分子比较稳定。因此,有效碰撞应当是那些本身具有较高能量(可以通过吸收外界提供的能量,或者分子之间在碰撞时能量的不均衡交换而产生)的分子之间的碰撞^①。有效碰撞可以认为是发生化学反应的充分条件。

为了把“有效碰撞”概念具体化,人们把能够发生有效碰撞的分子叫做活化分子,同时把活化分子所多出的那部分能量称作活化能。图1上的 E_1 是反应的活化能, E_2 是活化分子变成生成物分子放出的能量,能量差 $E_2 - E_1$ 是反应热。从这个图式中可以看出,活化能的大小虽然意味着一般分子成为活化分子的难易,但是却对这个化学反应前后的能量变化并不产生任何影响。就像一个人在办公司时,通常先要从银行贷款,公司启动后,还了贷款(假设不计贷款利息),公司的赢利或亏损通常只表现为收入与支出之差一样。

也许有同学会问,有没有活化能为0的化学反应?乍一看来,这个问题与上面介绍过的有效碰撞理论是矛盾的。但是实验事实告诉我们,这种反应是存在的。我们很熟悉的离子反应就是一个例证: H^+ 和 OH^- 、 Ag^+ 和 Cl^- 在水溶液中混合时,反应几乎都是在瞬间内完成的。应当认为它们不需要活化能来推动它们之间的反应。还有一个人们不太熟悉的例子,那就是距离地面约50~85 km的大气层,平均温度只有 $-50\text{ }^\circ\text{C}$,但是存在于其中的大量自由原子之间的反应,却不需要活化能的推动。善于思考和分析问题的同学可能已经发现,上面讲的这两类反应不需要活化能的原因,是因为它们在反应之前已经成为自由的离子或原子,不再需要用来破坏或减弱化学键以便启动化学反应的“活化能”的缘故。有趣的是,这从另一个侧面证实了有效碰撞理论模型的合理性。

化学反应的活化能可以用实验方法测定,它对于人们了解化学反应速率和影响化学反应速率的因素很有帮助。遗憾的是,到目前为止,人们还没有完全掌握计算或推测化学反应活化能的理论方法。这个工作可能要留给今后的化学家们去完成了。

催化剂 催化剂的研究是化学反应原理中的一个重要领域。就近年来化学工业过程与技术的发展趋势而言,催化剂往往成为技术改造和更新的关键。人们对催化作用已经研究多年,发现和发明了很多种对某些化学过程极为有效的催化剂,对催化剂的制备、筛选和应用都已取得不少成功的经验(近年

① 更加细致的理论模型,还要求考虑互相碰撞的分子之间的相对取向和由作用物变成产物过程中起重要作用的那些中间状态。

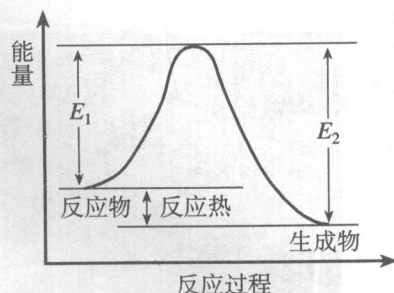


图1 化学反应体系中反应物、产物的能量和活化能的关系

催化剂 catalyst

酶 enzyme

在实验室，我们常利用过氧化氢（ H_2O_2 ）分解来制取氧气。过氧化氢在常温下分解很慢，如果加入少量的二氧化锰（ MnO_2 ），分解速度就会大大加快。这里，二氧化锰就起到了催化作用。

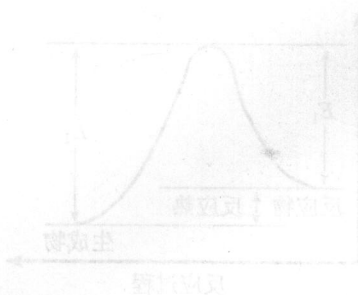


图 1-1 过氧化氢分解速率与时间的关系图

来，在有机合成和化工生产中还引入了生物催化剂）。神秘而有趣的催化作用和它所带给化学工业的巨大经济效益，使得人们对于催化剂和催化作用的研究热情一直是有增无减。做过 MnO_2 对 H_2O_2 催化分解实验和知道酶对生命过程的催化作用的同学，应当会认同科学家们的这种热情。

在实验室，我们常利用过氧化氢（ H_2O_2 ）分解来制取氧气。过氧化氢在常温下分解很慢，如果加入少量的二氧化锰（ MnO_2 ），分解速度就会大大加快。这里，二氧化锰就起到了催化作用。

在有机合成和化工生产中还引入了生物催化剂。神秘而有趣的催化作用和它所带给化学工业的巨大经济效益，使得人们对于催化剂和催化作用的研究热情一直是有增无减。做过 MnO_2 对 H_2O_2 催化分解实验和知道酶对生命过程的催化作用的同学，应当会认同科学家们的这种热情。

目 录

绪言	1
第一章 化学反应与能量	1
第一节 化学反应与能量的变化	2
第二节 燃烧热 能源	6
第三节 化学反应热的计算	10
归纳与整理	15
第二章 化学反应速率和化学平衡	16
第一节 化学反应速率	17
第二节 影响化学反应速率的因素	20
第三节 化学平衡	25
第四节 化学反应进行的方向	34
归纳与整理	37
第三章 水溶液中的离子平衡	39
第一节 弱电解质的电离	40
第二节 水的电离和溶液的酸碱性	45
第三节 盐类的水解	53
第四节 难溶电解质的溶解平衡	59
归纳与整理	67
第四章 电化学基础	69
第一节 原电池	70
第二节 化学电源	73
第三节 电解池	79
第四节 金属的电化学腐蚀与防护	84
归纳与整理	89
附录 部分酸、碱和盐的溶解性表(20 ℃)	91

第一章

化学反应与能量



焰火

化学反应过程中，不仅有物质的变化，还有能量的变化，这种能量变化常以热能、电能、光能等形式表现出来。当能量变化以热的形式表现时，我们把反应分为放热反应和吸热反应。大家比较熟悉放热反应，可以举出很多实际的例子来，如燃料的燃烧反应，酸碱中和反应，等等。我们接触过的吸热反应其实也不少，但是由于吸热过程往往不很直观，可能会使你一时举不出很多实例来。实际上，许多金属氧化物的还原反应（如用氢气还原三氧化钨来制取钨）和许多分解反应（如从石灰石烧制石灰）都是吸热反应，只是因为有时放热反应也要先加热才能发生，而吸热过程又无法直接观察到，再加上我们当时在实验中的主要注意力放在反应产物上，所以常常忽略了与反应伴生的吸热过程。

既然化学反应过程中同时存在着物质和能量的变化，而且我们也已经知道质量守恒和能量守恒是两条基本定律，那么它们在化学反应体系及其变化中是如何体现的呢？质量和能量虽然属于两个不同的范畴，但是它们是密切相关的。因为在化学反应中，能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，二者密不可分，但以物质为主。能量的多少则以反应物和产物的质量为基础。这是我们学习化学反应与能量这一章时必须把握住的一个基本思想。至今我们还没有观察到由能量直接转变为物质的事例，给我们留下的仍然是一些有趣的悬念。

放热反应 exothermic reaction 吸热反应 endothermic reaction

① 化学实验和化工生产中，通常遇到的反应是在敞口容器中进行的，反应系统的压力与外界压力(大气压)相等。也就是说，反应是在恒压条件下进行的，此时反应的热效应就是焓变。

一、反应热 焓变

化学反应过程中所释放或吸收的能量，都可以热量(或换算成相应的热量)来表述，叫做反应热，又称为“焓变”①，符号用 ΔH 表示，单位常采用 kJ/mol (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。许多化学反应的反应热可以通过实验直接测量。

化学反应过程中为什么会有能量变化？我们可以从微观角度来讨论这个问题。

实验测得 1 mol H_2 与 1 mol Cl_2 反应生成 2 mol HCl 时放出 184.6 kJ 的热量，这是该反应的反应热。任何化学反应都有反应热，这是由于在化学反应过程中，当反应物分子间的化学键断裂时，需要克服原子间的相互作用，这需要吸收能量；当原子重新结合成生成物分子，即新化学键形成时，又要释放能量。就上述反应来说，当 1 mol H_2 与 1 mol Cl_2 在一定条件下反应生成 2 mol HCl 时，1 mol H_2 分子中的化学键断裂时需要吸收 436 kJ 的能量，1 mol Cl_2 分子中的化学键断裂时需要吸收 243 kJ 的能量，而 2 mol HCl 分子中的化学键形成时要释放 $431 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} = 862 \text{ kJ}$ 的能量，如图 1-1 所示。

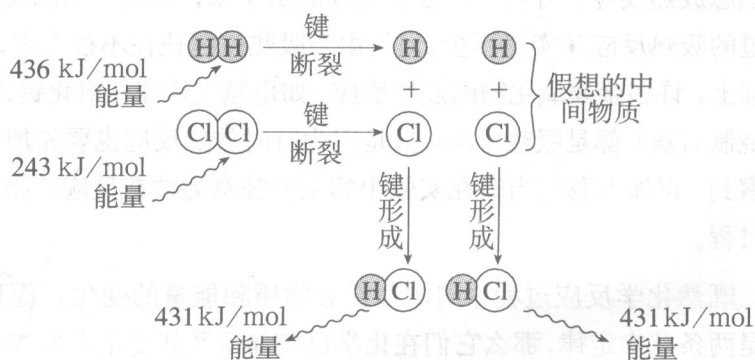


图 1-1 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 反应的能量变化示意图

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热，应等于生成物分子形成时所释放的总能量(862 kJ/mol)与反应物分子断裂时所吸收的总能量(679 kJ/mol)的差，即放出 183 kJ/mol 的能量。显然，分析结果与实验测得的该反应的反应热(184.6 kJ/mol)

很接近(一般用实验数据来表示反应热)。

这说明该反应完成时,生成物释放的总能量比反应物吸收的总能量大,这是放热反应。对于放热反应,由于反应后放出热量(释放给环境)而使反应体系的能量降低。因此,规定放热反应的 ΔH 为“-”,即上述反应的反应热为:

$$\Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$$

反之,对于吸热反应,由于反应通过加热、光照等吸收能量(能量来自环境),而使反应体系的能量升高。因此,规定吸热反应的 ΔH 为“+”。例如,1 mol C 与 1 mol 水蒸气起反应,生成 1 mol CO 和 1 mol H_2 ,需要吸收 131.5 kJ 的热量,即该反应的反应热为:

$$\Delta H = +131.5 \text{ kJ/mol}$$

综上所述,

当 ΔH 为“-”或 $\Delta H < 0$ 时,为放热反应;

当 ΔH 为“+”或 $\Delta H > 0$ 时,为吸热反应。

化学变化过程中的能量变化如图 1-2 所示。

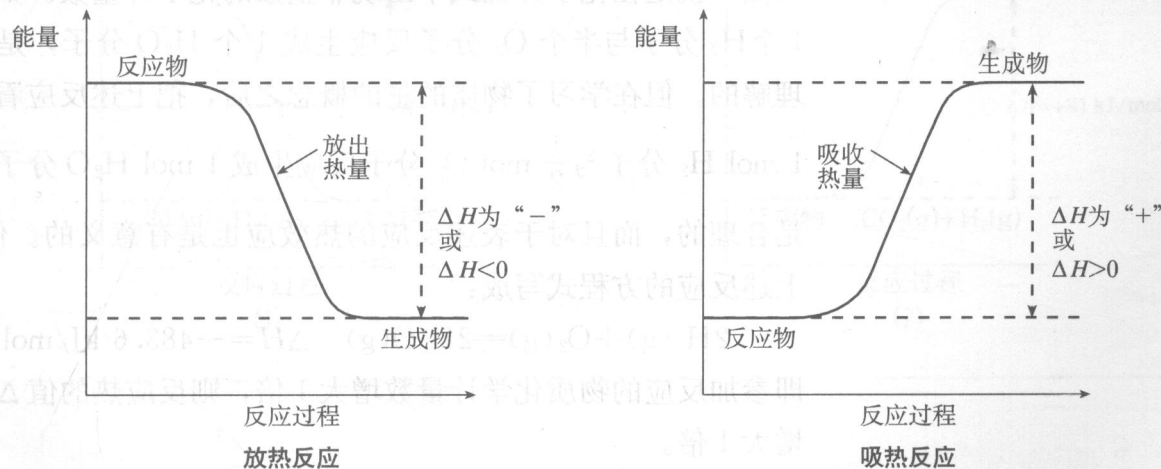
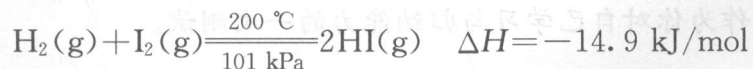


图 1-2 化学反应过程中的能量变化

二、热化学方程式

能够表示化学反应热效应的化学方程式应该怎样书写?我们可以从下面几个例子的讨论中自己得出结论。

【例 1】 在 200 °C、101 kPa 时,1 mol H_2 与碘蒸气作用生成 HI 的反应,科学文献上表示为:



资料

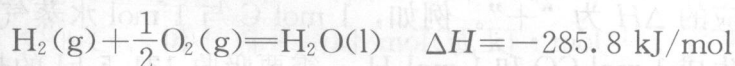
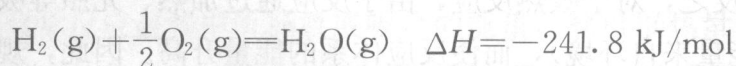
体系与环境

被研究的物质系统称为体系,体系以外的其他部分称为环境。例如,研究物质在水溶液中的反应,溶液就是体系,而盛溶液的烧杯和溶液上面的空气等便是环境。

① 对于 25 ℃、101 kPa 时进行的反应，可以不注明。

细心的同学会发现，这个化学方程式和我们以前熟悉的化学方程式有些不同。首先，指明了反应时的温度和压强^①；其次，方程式中所有的反应物和产物都用括号注明了它们在反应时的状态。这样做的理由从例 2 的讨论中就可以知道。

【例 2】 在 25 ℃、101 kPa 时，有两个由 H₂ 和 O₂ 化合成 1 mol H₂O 的反应，一个生成气态水，一个生成液态水，其化学方程式可表示为：

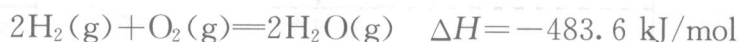


二者的产物同样是 1 mol H₂O，而释放出的能量却不同。这是由于液态水蒸发为气态水时要吸收能量。



现在，你应理解在热化学方程式中对参加反应的物质都要注明状态的原因了。

你是否注意到上述化学方程式中有一种以前没有出现过的写法，就是在化学方程式中出现非整数的化学计量数。如果说 1 个 H₂ 分子与半个 O₂ 分子反应生成 1 个 H₂O 分子，是难以理解的。但在学习了物质的量的概念之后，把上述反应看成是 1 mol H₂ 分子与 $\frac{1}{2}$ mol O₂ 分子反应生成 1 mol H₂O 分子，却是合理的，而且对于表述反应的热效应也是有意义的。例如，上述反应的方程式写成：



即参加反应的物质化学计量数增大 1 倍，则反应热的值 ΔH 也增大 1 倍。

上述能表示参加反应物质的量和反应热的关系的化学方程式，叫做热化学方程式。正确地书写热化学方程式对于计算化学反应热有重要意义。

思考与交流

热化学方程式与普通化学方程式有什么区别？正确书写热化学方程式应当注意哪几点？

请将你的结论与本章的“归纳与整理”比较，比较的结果可以作为你對自己学习与归纳能力的一次测试。

热化学方程式
thermochemical equation

习 题

1. 举例说明什么叫反应热，它的符号和单位是什么？

2. 用物质结构的知识说明为什么有的反应吸热，有的反应放热。

3. 依据事实，写出下列反应的热化学方程式。

(1) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{H}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，放出92.2 kJ热量。

(2) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ ，吸收68 kJ热量。

(3) 1 mol $\text{Cu}(\text{s})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{CuO}(\text{s})$ ，放出157 kJ热量。

(4) 1 mol $\text{C}(\text{s})$ 与适量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收131.3 kJ热量。

(5) 卫星发射时可用肼(N_2H_4)作燃料，1 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧，生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出622 kJ热量。

(6) 汽油的重要成分是辛烷(C_8H_{18})，1 mol $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧，生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出5 518 kJ热量。

4. 根据下列图式，写出反应的热化学方程式。

