

# 化学选修 4 化学反应与原理

## 第一章 化学反应与能量

### 一、焓变 反应热

1. 反应热：一定条件下，一定物质的量的反应物之间完全反应所放出或吸收的热量
2. 焓变( $\Delta H$ )的意义：在恒压条件下进行的化学反应的热效应(1). 符号： $\Delta H$ (2). 单位：kJ/mol

3. 产生原因：化学键断裂——吸热      化学键形成——放热  
放出热量的化学反应。(放热>吸热)  $\Delta H$  为“-”或 $\Delta H < 0$   
吸收热量的化学反应。(吸热>放热)  $\Delta H$  为“+”或 $\Delta H > 0$

- ☆ 常见的放热反应：① 所有的燃烧反应      ② 酸碱中和反应  
③ 大多数的化合反应      ④ 金属与酸的反应  
⑤ 生石灰和水反应      ⑥ 浓硫酸稀释、氢氧化钠固体溶解等
- ☆ 常见的吸热反应：① 晶体  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$       ② 大多数的分解反应  
③ 以  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}$  为还原剂的氧化还原反应      ④ 铵盐溶解等

### 二、热化学方程式

书写化学方程式注意要点：

- ①热化学方程式必须标出能量变化。
- ②热化学方程式中必须标明反应物和生成物的聚集状态(g, l, s 分别表示固态, 液态, 气态, 水溶液中溶质用 aq 表示)
- ③热化学反应方程式要指明反应时的温度和压强。
- ④热化学方程式中的化学计量数可以是整数, 也可以是分数
- ⑤各物质系数加倍,  $\Delta H$  加倍; 反应逆向进行,  $\Delta H$  改变符号, 数值不变

### 三、燃烧热

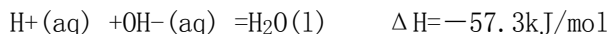
1. 概念：25  $^{\circ}\text{C}$ , 101 kPa 时, 1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的化合物时所放出的热量。燃烧热的单位用 kJ/mol 表示。

※注意以下几点：

- ①研究条件：101 kPa
- ②反应程度：完全燃烧, 产物是稳定的氧化物。
- ③燃烧物的物质的量：1 mol
- ④研究内容：放出的热量。(  $\Delta H < 0$ , 单位 kJ/mol )

### 四、中和热

1. 概念：在稀溶液中, 酸跟碱发生中和反应而生成 1mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 这时的反应热叫中和热。
2. 强酸与强碱的中和反应其实质是  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  反应, 其热化学方程式为：



3. 弱酸或弱碱电离要吸收热量, 所以它们参加中和反应时的中和热小于 57.3 kJ/mol。
4. 中和热的测定实验

### 五、盖斯定律

1. 内容：化学反应的反应热只与反应的始态(各反应物)和终态(各生成物)有关, 而与具体反应进行的途径无关, 如果一个反应可以分几步进行, 则各分步反应的反应热之和与该反应一步完成的反应热是相同的。

## 第二章 化学反应速率和化学平衡

### 一、化学反应速率

#### 1. 化学反应速率 (v)

- (1) 定义：用来衡量化学反应的快慢，单位时间内反应物或生成物的物质的量的变化
  - (2) 表示方法：单位时间内反应浓度的减少或生成物浓度的增加来表示
  - (3) 计算公式： $v = \Delta c / \Delta t$  (u: 平均速率,  $\Delta c$ : 浓度变化,  $\Delta t$ : 时间) 单位: mol/ (L·s)
  - (4) 影响因素:
    - ① 决定因素 (内因): 反应物的性质 (决定因素)
    - ② 条件因素 (外因): 反应所处的条件
- 2.

### 外因对化学反应速率影响的变化规律

条件变化		活化分子的量的变化	v变化
反应物的浓度	增大	单位体积里总数目增多, 百分数不变	增大
	减小	单位体积里总数目减少, 百分数不变	减小
气体反应物的压强	增大	单位体积里总数目增多, 百分数不变	增大
	减小	单位体积里总数目减少, 百分数不变	减小
反应物的温度	升高	百分数增大, 单位体积里总数目增多	增大
	降低	百分数减少, 单位体积里总数目减少	减小
反应物的催化剂	使用	百分数剧增, 单位体积里总数目剧增	剧增
	撤去	百分数剧减, 单位体积里总数目剧减	剧减
其他		光, 电磁波, 超声波, 固体反应物颗粒的大小, 溶剂等	有影响

※注意: (1)、参加反应的物质为固体和液体, 由于压强的变化对浓度几乎无影响, 可以认为反应速率不变。

(2)、惰性气体对于速率的影响

①恒温恒容时: 充入惰性气体→总压增大, 但是各分压不变, 各物质浓度不变→反应速率不变

②恒温恒体时: 充入惰性气体→体积增大→各反应物浓度减小→反应速率减慢

### 二、化学平衡

(一) 1. 定义:

化学平衡状态: 一定条件下, 当一个可逆反应进行到正逆反应速率相等时, 更组成成分浓度不再改变, 达到表面上静止的一种“平衡”, 这就是这个反应所能达到的限度即化学平衡状态。

#### 2、化学平衡的特征

逆 (研究前提是可逆反应)

等 (同一物质的正逆反应速率相等)

动 (动态平衡)

定 (各物质的浓度与质量分数恒定)

变 (条件改变, 平衡发生变化)

#### 3、判断平衡的依据

### 判断可逆反应达到平衡状态的方法和依据

例举反应	$mA(g)+nB(g) \rightleftharpoons pC(g)+qD(g)$	
混合物体系中各成分的含量	①各物质的物质的量或各物质的物质的量的分数一定	平衡
	②各物质的质量或各物质质量分数一定	平衡
	③各气体的体积或体积分数一定	平衡
	④总体积、总压力、总物质的量一定	不一定平衡
正、逆反应速率的关系	①在单位时间内消耗了 $m \text{ molA}$ 同时生成 $m \text{ molA}$ ，即 $v(\text{正})=v(\text{逆})$	平衡
	②在单位时间内消耗了 $n \text{ molB}$ 同时消耗了 $p \text{ molC}$ ，则 $v(\text{正})=v(\text{逆})$	平衡
	③ $v(A):v(B):v(C):v(D)=m:n:p:q$ ， $v(\text{正})$ 不一定等于 $v(\text{逆})$	不一定平衡
	④在单位时间内生成 $n \text{ molB}$ ，同时消耗了 $q \text{ molD}$ ，因均指 $v(\text{逆})$	不一定平衡
压强	① $m+n \neq p+q$ 时，总压力一定（其他条件一定）	平衡
	② $m+n = p+q$ 时，总压力一定（其他条件一定）	不一定平衡
混合气体平均相对分子质量 $M_r$	① $M_r$ 一定时，只有当 $m+n \neq p+q$ 时	平衡
	② $M_r$ 一定时，但 $m+n = p+q$ 时	不一定平衡
温度	任何反应都伴随着能量变化，当体系温度一定时（其他不变）	平衡
体系的密度	密度一定	不一定平衡
其他	如体系颜色不再变化等	平衡

#### (二) 影响化学平衡移动的因素

1、浓度对化学平衡移动的影响 (1) 影响规律：在其他条件不变的情况下，增大反应物的浓度或减少生成物的浓度，都可以使平衡向正方向移动；增大生成物的浓度或减小反应物的浓度，都可以使平衡向逆方向移动

(2) 增加固体或纯液体的量，由于浓度不变，所以平衡\_不移动\_

(3) 在溶液中进行的反应，如果稀释溶液，反应物浓度\_减小\_，生成物浓度也\_减小\_， $v_{\text{正}}$ \_减小\_， $v_{\text{逆}}$ 也\_减小\_，但是减小的程度不同，总的结果是化学平衡向反应方程式中化学计量数之和\_大\_的方向移动。

2、温度对化学平衡移动的影响

影响规律：在其他条件不变的情况下，温度升高会使化学平衡向着\_吸热反应\_方向移动，温度降低会使化学平衡向着\_放热反应\_方向移动。

3、压强对化学平衡移动的影响

影响规律：其他条件不变时，增大压强，会使平衡向着\_体积缩小\_方向移动；减小压强，会使平衡向着\_体积增大\_方向移动。

注意：(1) 改变压强不能使无气态物质存在的化学平衡发生移动

(2) 气体减压或增压与溶液稀释或浓缩的化学平衡移动规律相似

4. 催化剂对化学平衡的影响：由于使用催化剂对正反应速率和逆反应速率影响的程度是等同的，所以平衡\_不移动\_。但是使用催化剂可以影响可逆反应达到平衡所需的\_时间\_。

5. 勒夏特列原理（平衡移动原理）：如果改变影响平衡的条件之一（如温度，压强，浓度），平衡向着能够减弱这种改变的方向移动。

### 三、化学平衡常数

(一) 定义：在一定温度下，当一个反应达到化学平衡时，\_生成物浓度幂之积与反应物

浓度幂之积的比值是一个常数\_\_\_\_比值。 符号：\_\_K\_\_

(二) 使用化学平衡常数 K 应注意的问题：

- 1、表达式中各物质的浓度是\_\_变化的浓度\_\_，不是起始浓度也不是物质的量。
- 2、K 只与\_\_温度 (T) \_\_有关，与反应物或生成物的浓度无关。
- 3、反应物或生产物中有固体或纯液体存在时，由于其浓度是固定不变的，可以看做是“1”而不代入公式。
- 4、稀溶液中进行的反应，如有水参加，水的浓度不必写在平衡关系式中。

(三) 化学平衡常数 K 的应用：

- 1、化学平衡常数值的大小是可逆反应\_\_进行程度\_\_的标志。K 值越大，说明平衡时\_\_生成物\_\_的浓度越大，它的\_\_正向反应\_\_进行的程度越大，即该反应进行得越\_\_完全\_\_，反应物转化率越\_\_高\_\_。反之，则相反。 一般地， $K > 10^5$  时，该反应就进行得基本完全了。
- 2、可以利用 K 值做标准，判断正在进行的可逆反应是否平衡及不平衡时向何方进行建立平衡。(Q: 浓度积)

$Q < K$ : 反应向正反应方向进行;

$Q = K$ : 反应处于平衡状态 ;

$Q > K$ : 反应向逆反应方向进行

- 3、利用 K 值可判断反应的热效应

若温度升高，K 值增大，则正反应为\_\_吸热\_\_反应

若温度升高，K 值减小，则正反应为\_\_放热\_\_反应

#### \* 四、等效平衡

- 1、概念：在一定条件下（定温、定容或定温、定压），只是起始加入情况不同的同一可逆反应达到平衡后，任何相同组分的百分含量均相同，这样的化学平衡互称为等效平衡。

#### 2、分类

(1) 定温，定容条件下的等效平衡

第一类：对于反应前后气体分子数改变的可逆反应：必须要保证化学计量数之比与原来相同；同时必须保证平衡式左右两边同一边的物质的量与原来相同。

第二类：对于反应前后气体分子数不变的可逆反应：只要反应物的物质的量的比例与原来相同即可视为二者等效。

(2) 定温，定压的等效平衡

只要保证可逆反应化学计量数之比相同即可视为等效平衡。

#### 五、化学反应进行的方向

- 1、反应熵变与反应方向：

(1) 熵: 物质的一个状态函数，用来描述体系的混乱度，符号为 S. 单位:  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

(2) 体系趋向于有序转变为无序，导致体系的熵增加，这叫做熵增加原理，也是反应方向判断的依据。

(3) 同一物质，在气态时熵值最大，液态时次之，固态时最小。即  $S(g) > S(l) > S(s)$

- 2、反应方向判断依据

在温度、压强一定的条件下，化学反应的判读依据为：

$\Delta H - T \Delta S < 0$  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

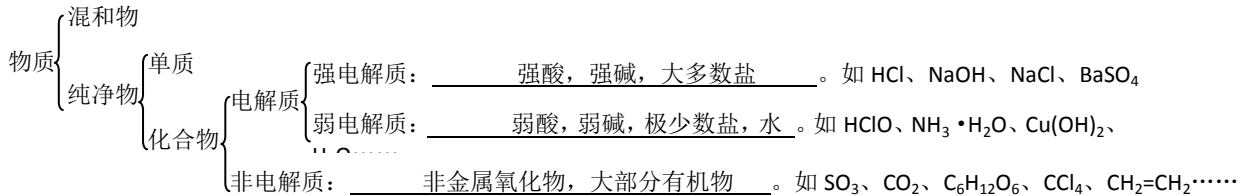
注意：(1)  $\Delta H$  为负， $\Delta S$  为正时，任何温度反应都能自发进行

(2)  $\Delta H$  为正， $\Delta S$  为负时，任何温度反应都不能自发进行

### 第三章 水溶液中的离子平衡

## 一、弱电解质的电离

- 1、定义：电解质： 在水溶液中或熔化状态下能导电的化合物,叫电解质。  
非电解质： 在水溶液中或熔化状态下都不能导电的化合物。  
强电解质： 在水溶液里全部电离成离子的电解质。  
弱电解质： 在水溶液里只有一部分分子电离成离子的电解质。



### 2、电解质与非电解质本质区别：

电解质——离子化合物或共价化合物    非电解质——共价化合物

注意：①电解质、非电解质都是化合物                      ②SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub> 等属于非电解质

③强电解质不等于易溶于水的化合物(如 BaSO<sub>4</sub> 不溶于水, 但溶于水的 BaSO<sub>4</sub> 全部电离, 故 BaSO<sub>4</sub> 为强电解质)——**电解质的强弱与导电性、溶解性无关。**

3、电离平衡：在一定的条件下, 当电解质分子电离成 离子的速率 和离子结合成时, 电离过程就达到了 平衡状态, 这叫电离平衡。

### 4、影响电离平衡的因素：

A、温度：电离一般吸热, 升温有利于电离。

B、浓度：浓度越大, 电离程度 越小; 溶液稀释时, 电离平衡向着电离的方向移动。

C、同离子效应：在弱电解质溶液里加入与弱电解质具有相同离子的电解质, 会 减弱 电离。

D、其他外加试剂：加入能与弱电解质的电离产生的某种离子反应的物质时, 有利于电离。

### 9、电离方程式的书写：用可逆符号    弱酸的电离要分布写(第一步为主)

10、电离常数：在一定条件下, 弱电解质在达到电离平衡时, 溶液中电离所生成的各种离子浓度的乘积, 跟溶液中未电离的分子浓度的比是一个常数。叫做电离平衡常数, (一般用 K<sub>a</sub> 表示酸, K<sub>b</sub> 表示碱。)

表示方法： $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$      $K_i = [A^+][B^-]/[AB]$

### 11、影响因素：

a、电离常数的大小主要由物质的本性决定。

b、电离常数受温度变化影响, 不受浓度变化影响, 在室温下一般变化不大。

c、同一温度下, 不同弱酸, 电离常数越大, 其电离程度越大, 酸性越强。如：  
H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>HF>CH<sub>3</sub>COOH>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>S>HClO

## 二、水的电离和溶液的酸碱性

1、水电离平衡： $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

水的离子积：K<sub>w</sub> = c[H<sup>+</sup>] · c[OH<sup>-</sup>]

25℃时, [H<sup>+</sup>]=[OH<sup>-</sup>]=10<sup>-7</sup> mol/L ; K<sub>w</sub> = [H<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] = 1\*10<sup>-14</sup>

注意：K<sub>w</sub> 只与温度有关, 温度一定, 则 K<sub>w</sub> 值一定  
K<sub>w</sub> 不仅适用于纯水, 适用于任何溶液(酸、碱、盐)

2、水电离特点：(1) 可逆 (2) 吸热 (3) 极弱

### 3、影响水电离平衡的外界因素：

①酸、碱：抑制水的电离    K<sub>w</sub> < 1\*10<sup>-14</sup>

②温度：促进水的电离（水的电离是吸热的）

③易水解的盐：促进水的电离  $K_w > 1 \cdot 10^{-14}$

#### 4、溶液的酸碱性和 pH:

(1)  $pH = -\lg c[H^+]$

(2) pH 的测定方法:

酸碱指示剂——甲基橙、石蕊、酚酞。

变色范围：甲基橙 3.1~4.4（橙色） 石蕊 5.0~8.0（紫色） 酚酞 8.2~10.0（浅红色）

pH 试纸 —操作玻璃棒蘸取未知液体在试纸上，然后与标准比色卡对比即可。

注意：①事先不能用水湿润 PH 试纸；②广泛 pH 试纸只能读取整数值或范围

#### 三、混合液的 pH 值计算方法公式

1、强酸与强酸的混合：（先求 $[H^+]_{混}$ ：将两种酸中的  $H^+$ 离子物质的量相加除以总体积，再求其它）  $[H^+]_{混} = ([H^+]_1V_1 + [H^+]_2V_2) / (V_1 + V_2)$

2、强碱与强碱的混合：（先求 $[OH^-]_{混}$ ：将两种碱中的  $OH^-$ 离子物质的量相加除以总体积，再求其它）  $[OH^-]_{混} = ([OH^-]_1V_1 + [OH^-]_2V_2) / (V_1 + V_2)$ （注意：不能直接计算 $[H^+]_{混}$ ）

3、强酸与强碱的混合：（先据  $H^+ + OH^- = H_2O$  计算余下的  $H^+$ 或  $OH^-$ ，① $H^+$ 有余，则用余下的  $H^+$ 数除以溶液总体积求 $[H^+]_{混}$ ； $OH^-$ 有余，则用余下的  $OH^-$ 数除以溶液总体积求 $[OH^-]_{混}$ ，再求其它）

#### 四、稀释过程溶液 pH 值的变化规律:

1、强酸溶液：稀释  $10^n$  倍时， $pH_{稀} = pH_{原} + n$ （但始终不能大于或等于 7）

2、弱酸溶液：稀释  $10^n$  倍时， $pH_{稀} < pH_{原} + n$ （但始终不能大于或等于 7）

3、强碱溶液：稀释  $10^n$  倍时， $pH_{稀} = pH_{原} - n$ （但始终不能小于或等于 7）

4、弱碱溶液：稀释  $10^n$  倍时， $pH_{稀} > pH_{原} - n$ （但始终不能小于或等于 7）

5、不论任何溶液，稀释时 pH 均是向 7 靠近（即向中性靠近）；任何溶液无限稀释后 pH 均接近 7

6、稀释时，弱酸、弱碱和水解的盐溶液的 pH 变化得慢，强酸、强碱变化得快。

#### 五、强酸（pH1）强碱（pH2）混和计算规律

1、若等体积混合

$pH_1 + pH_2 = 14$  则溶液显中性  $pH = 7$

$pH_1 + pH_2 \geq 15$  则溶液显碱性  $pH = pH_2 - 0.3$

$pH_1 + pH_2 \leq 13$  则溶液显酸性  $pH = pH_1 + 0.3$

2、若混合后显中性

$pH_1 + pH_2 = 14$   $V_{酸} : V_{碱} = 1 : 1$

$pH_1 + pH_2 \neq 14$   $V_{酸} : V_{碱} = 1 : 10^{(14 - (pH_1 + pH_2))}$

#### 六、酸碱中和滴定:

##### 1、中和滴定的原理

实质： $H^+ + OH^- = H_2O$  即酸能提供的  $H^+$ 和碱能提供的  $OH^-$ 物质的量相等。

##### 2、中和滴定的操作过程:

(1) 仪②滴定管的刻度，0 刻度在上，往下刻度标数越来越大，全部容积大于它的最大刻度值，因为下端有一部分没有刻度。滴定时，所用溶液不得超过最低刻度，不得一次滴定使用两滴定管酸（或碱），也不得中途向滴定管中添加。②滴定管可以读到小数点后一位。

(2) 药品：标准液；待测液；指示剂。

(3) 准备过程:

准备: 检漏、洗涤、润洗、装液、赶气泡、调液面。(洗涤: 用洗液洗→检漏: 滴定管是否漏水→用水洗→用标准液洗(或待测液洗)→装溶液→排气泡→调液面→记数据 V(始)

(4) 试验过程

### 3、酸碱中和滴定的误差分析

误差分析: 利用  $n \text{ 酸 } c \text{ 酸 } V \text{ 酸} = n \text{ 碱 } c \text{ 碱 } V \text{ 碱}$  进行分析

式中:  $n$ ——酸或碱中氢原子或氢氧根离子数;  $c$ ——酸或碱的物质的量浓度;

$V$ ——酸或碱溶液的体积。当用酸去滴定碱确定碱的浓度时, 则:

$$c_{\text{碱}} = \frac{n \cdot c \cdot V}{n \cdot V}$$

上述公式在求算浓度时很方便, 而在分析误差时起主要作用的是分子上的  $V_{\text{酸}}$  的变化, 因为在滴定过程中  $c_{\text{酸}}$  为标准酸, 其数值在理论上是不变的, 若稀释了虽实际值变小, 但体现的却是  $V_{\text{酸}}$  的增大, 导致  $c_{\text{酸}}$  偏高;  $V_{\text{碱}}$  同样也是一个定值, 它是用标准的量器量好后注入锥形瓶中的, 当在实际操作中碱液外溅, 其实际值减小, 但引起变化的却是标准酸用量的减少, 即  $V_{\text{酸}}$  减小, 则  $c_{\text{碱}}$  降低了; 对于观察中出现的误差亦同样如此。综上所述, 当用标准酸来测定碱的浓度时,  $c_{\text{碱}}$  的误差与  $V_{\text{酸}}$  的变化成正比, 即当  $V_{\text{酸}}$  的实测值大于理论值时,  $c_{\text{碱}}$  偏高, 反之偏低。

同理, 用标准碱来滴定未知浓度的酸时亦然。

### 七、盐类的水解(只有可溶于水的盐才水解)

1、盐类水解: 在水溶液中盐电离出来的离子跟水电离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  结合生成弱电解质的反应。

2、水解的实质: 水溶液中盐电离出来的离子跟水电离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  结合, 破坏水的电离, 是平衡向右移动, 促进水的电离。

3、盐类水解规律:

①有 弱 才水解, 无弱不水解, 越弱越水解; 谁 强 显谁性, 两弱都水解, 同强显中性。

②多元弱酸根, 浓度相同时正酸根比酸式酸根水解程度大, 碱性更强。(如:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ )

4、盐类水解的特点: (1) 可逆(与中和反应互逆) (2) 程度小 (3) 吸热

5、影响盐类水解的外界因素:

①温度: 温度越 高 水解程度越大(水解吸热, 越热越水解)

②浓度: 浓度越小, 水解程度越 大(越稀越水解)

③酸碱: 促进或抑制盐的水解( $\text{H}^+$  促进 阴离子 水解而 抑制 阳离子水解;  $\text{OH}^-$  促进阳离子水解而抑制阴离子水解)

6、酸式盐溶液的酸碱性:

①只电离不水解: 如  $\text{HSO}_4^-$  显 酸 性

②电离程度 > 水解程度, 显 酸 性(如:  $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )

③水解程度 > 电离程度, 显 碱 性(如:  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ )

7、双水解反应:

(1) 构成盐的阴阳离子均能发生水解的反应。双水解反应相互促进, 水解程度较大, 有的甚至水解完全。使得平衡向右移。

(2) 常见的双水解反应完全的为:  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{HCO}_3^-$ )、 $\text{S}^{2-}$ ( $\text{HS}^-$ )、 $\text{SO}_3^{2-}$ ( $\text{HSO}_3^-$ );  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{HCO}_3^-$ ) 与  $\text{NH}_4^+$  其特点是相互水解成沉淀或气体。双水解完全的离子方程式配平依据是两边电荷平衡, 如:  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} == 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

### 8、盐类水解的应用：

水解的应用	实例	原理
1、净水	明矾净水	$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(\text{胶体}) + 3H^+$
2、去油污	用热碱水洗油污物品	$CO_3^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons{\Delta} HCO_3^- + OH^-$
3、药品的保存	①配制 $FeCl_3$ 溶液时常加入少量盐酸	$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$
	②配制 $Na_2CO_3$ 溶液时常加入少量 NaOH	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
4、制备无水盐	由 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 制无水 $MgCl_2$ 在 HCl 气流中加热	若不然，则： $MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightleftharpoons{\Delta} Mg(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O$ $Mg(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} MgO + H_2O$
5、泡沫灭火器	用 $Al_2(SO_4)_3$ 与 $NaHCO_3$ 溶液混合	$Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$
6、比较盐溶液中离子浓度的大小	比较 $NH_4Cl$ 溶液中离子浓度的大小	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ $c(Cl^-) > c(NH_4^+) > c(H^+) > c(OH^-)$

### 9、水解平衡常数 ( $K_h$ )

对于强碱弱酸盐： $K_h = K_w / K_a$  ( $K_w$  为该温度下水的离子积， $K_a$  为该条件下该弱酸根形成的弱酸的电离平衡常数)

对于强酸弱碱盐： $K_h = K_w / K_b$  ( $K_w$  为该温度下水的离子积， $K_b$  为该条件下该弱碱根形成的弱碱的电离平衡常数)

#### 电离、水解方程式的书写原则

- 多元弱酸（多元弱酸盐）的电离（水解）的书写原则：分步书写  
注意：不管是水解还是电离，都决定于第一步，第二步一般相当微弱。
- 多元弱碱（多元弱碱盐）的电离（水解）书写原则：一步书写

#### 八、溶液中微粒浓度的大小比较

☆☆基本原则：抓住溶液中微粒浓度必须满足的三种守恒关系：

- 电荷守恒：任何溶液均显电中性，各阳离子浓度与其所带电荷数的乘积之和 = 各阴离子浓度与其所带电荷数的乘积之和
- 物料守恒：（即原子个数守恒或质量守恒）  
某原子的总量(或总浓度) = 其以各种形式存在的所有微粒的量(或浓度)之和
- 质子守恒：即水电离出的  $H^+$  浓度与  $OH^-$  浓度相等。

#### 九、难溶电解质的溶解平衡

- 难溶电解质的溶解平衡的一些常见知识



(1) 溶解度 小于 0.01g 的电解质称难溶电解质。

(2) 反应后离子浓度降至  $1 \times 10^{-5}$  以下的反应为完全反应。如酸碱中和时  $[H^+]$  降至  $10^{-7} \text{mol/L} < 10^{-5} \text{mol/L}$ , 故为完全反应, 用 “=”, 常见的难溶物在水中的离子浓度均远低于  $10^{-5} \text{mol/L}$ , 故均用 “=”。

(3) 难溶并非不溶, 任何难溶物在水中均存在溶解平衡。

(4) 掌握三种微溶物质:  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

(5) 溶解平衡常为吸热, 但  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为放热, 升温其溶解度减少。

(6) 溶解平衡存在的前提是: 必须存在沉淀, 否则不存在平衡。

## 2、溶解平衡方程式的书写

注意在沉淀后用(s)标明状态, 并用 “ $\rightleftharpoons$ ”。如:  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$

## 3、沉淀生成的三种主要方式

(1) 加沉淀剂法:  $K_{\text{sp}}$  越小 (即沉淀越难溶), 沉淀越完全; 沉淀剂过量能使沉淀更完全。

(2) 调 pH 值除某些易水解的金属阳离子: 如加  $\text{MgO}$  除去  $\text{MgCl}_2$  溶液中  $\text{FeCl}_3$ 。

(3) 氧化还原沉淀法:

(4) 同离子效应法

## 4、沉淀的溶解:

沉淀的溶解就是使溶解平衡正向移动。常采用的方法有: ①酸碱; ②氧化还原; ③ 沉淀转化。

## 5、沉淀的转化:

溶解度大的生成溶解度小的, 溶解度小的生成溶解度 更小 的。

如:  $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}$  (白色沉淀)  $\rightarrow \text{AgBr}$  (淡黄色)  $\rightarrow \text{AgI}$  (黄色)  $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$  (黑色)

## 6、溶度积 ( $K_{\text{sp}}$ )

1、定义: 在一定条件下, 难溶电解质溶解成离子的速率等于离子重新结合成沉淀的速率, 溶液中各离子的浓度保持不变的状态。

2、表达式:  $\text{AmBn}(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$

$$K_{\text{sp}} = [c(\text{A}^{n+})]^m \cdot [c(\text{B}^{m-})]^n$$

## 3、影响因素:

外因: ①浓度: 加水, 平衡向溶解方向移动。

②温度: 升温, 多数平衡向溶解方向移动。

## 4、溶度积规则

$Q_{\text{c}}$  (离子积)  $> K_{\text{sp}}$  有沉淀析出

$Q_{\text{c}} = K_{\text{sp}}$  平衡状态

$Q_{\text{c}} < K_{\text{sp}}$  未饱和, 继续溶解

# 第四章 电化学基础

## 第一节 原电池

### 原电池:

1、概念: 化学能转化为电能的装置叫做原电池

2、组成条件: ①两个活泼性不同的电极 ② 电解质溶液 ③ 电极用导线相连并插入电解质构成闭合回路

3、电子流向: 外电路: 负 极——导线——正 极

内电路: 盐桥中 阴 离子移向负极的电解质溶液, 盐桥中 阳 离子移向正极的电解质溶液。

4、电极反应：以锌铜原电池为例：

负极： 氧化 反应：  $\underline{\text{Zn}-2\text{e}=\text{Zn}^{2+}}$                      （较活泼金属）

正极： 还原 反应：  $\underline{2\text{H}^{+}+2\text{e}=\text{H}_2\uparrow}$                      （较不活泼金属）

总反应式：  $\underline{\text{Zn}+2\text{H}^{+}=\text{Zn}^{2+}+\text{H}_2\uparrow}$                      

5、正、负极的判断：

(1) 从电极材料：一般较活泼金属为负极；或金属为负极，非金属为正极。

(2) 从电子的流动方向 负极流入正极

(3) 从电流方向 正极流入负极

(4) 根据电解质溶液内离子的移动方向 阳离子流向正极，阴离子流向负极

(5) 根据实验现象① 溶解的一极为负极 ② 增重或有气泡一极为正极

## 第二节 化学电池

1、电池的分类：化学电池、太阳能电池、原子能电池

2、化学电池：借助于化学能直接转变为电能的装置

3、化学电池的分类：           一次电池          、           二次电池          、           燃料电池          

### 一、一次电池

1、常见一次电池：碱性锌锰电池、锌银电池、锂电池等

### 二、二次电池

1、二次电池：放电后可以再充电使活性物质获得再生，可以多次重复使用，又叫充电电池或蓄电池。

2、电极反应：铅蓄电池

放电：负极（铅）：  $\underline{\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-}-2\text{e}^{-}=\text{PbSO}_4\downarrow}$                      

正极（氧化铅）：  $\underline{\text{PbO}_2+4\text{H}^{+}+\text{SO}_4^{2-}+2\text{e}^{-}=\text{PbSO}_4\downarrow+2\text{H}_2\text{O}}$                      

充电：阴极：  $\underline{\text{PbSO}_4+2\text{H}_2\text{O}-2\text{e}^{-}=\text{PbO}_2+4\text{H}^{+}+\text{SO}_4^{2-}}$                      

阳极：  $\underline{\text{PbSO}_4+2\text{e}^{-}=\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-}}$                      

两式可以写成一个可逆反应：  $\underline{\text{PbO}_2+\text{Pb}+2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4\downarrow+2\text{H}_2\text{O}}$

3、目前已开发出新型蓄电池：银锌电池、镉镍电池、氢镍电池、锂离子电池、聚合物锂离子电池

### 三、燃料电池

1、燃料电池： 是使燃料与氧化剂反应直接产生电流的一种原电池

2、电极反应：一般燃料电池发生的电化学反应的最终产物与燃烧产物相同，可根据燃烧反应写出总的电池反应，但不注明反应的条件。负极发生氧化反应，正极发生还原反应，不过要注意一般电解质溶液要参与电极反应。以氢氧燃料电池为例，铂为正、负极，介质分为酸性、碱性和中性。

当电解质溶液呈酸性时：

负极：  $2\text{H}_2-4\text{e}^{-} = 4\text{H}^{+}$     正极：  $\text{O}_2+4\text{e}^{-}+4\text{H}^{+} = 2\text{H}_2\text{O}$

当电解质溶液呈碱性时：

负极：  $\underline{2\text{H}_2+4\text{OH}^{-}-4\text{e}^{-}=4\text{H}_2\text{O}}$                       正极：  $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^{-}=4\text{OH}^{-}$

另一种燃料电池是用金属铂片插入 KOH 溶液作电极，又在两极上分别通甲烷 燃料 和氧气 氧化剂 。电极反应式为：

负极： $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- = +7\text{H}_2\text{O}$ ;

正极： $4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 8\text{e}^- = 8\text{OH}^-$ 。

电池总反应式为： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

3、燃料电池的优点：能量转换率高、废弃物少、运行噪音低

#### 四、废弃电池的处理：回收利用

### 第三节 电解池

#### 一、电解原理

1、电解池：把电能转化为化学能的装置也叫电解槽

2、电解：电流(外加直流电)通过电解质溶液而在阴阳两极引起氧化还原反应(被动的不是自发的)的过程

3、放电：当离子到达电极时，失去或获得电子，发生氧化还原反应的过程

4、电子流向：

(电源) 负极—(电解池) 阴极—(离子定向运动) 电解质溶液—(电解池) 阳极—(电源) 正极

5、电极名称及反应：

阳极：与直流电源的正极相连的电极，发生氧化反应

阴极：与直流电源的负极相连的电极，发生还原反应

6、电解  $\text{CuCl}_2$  溶液的电极反应：

阳极： $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$  (氧化)

阴极： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$  (还原)

总反应式： $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$

7、电解本质：电解质溶液的导电过程，就是电解质溶液的电解过程

☆规律总结：电解反应离子方程式书写：

放电顺序：

阳离子放电顺序

$\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$  (指酸电离的)  $> \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$

阴离子的放电顺序

是惰性电极时： $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  (等含氧酸根离子)  $> \text{F}^- (\text{SO}_3^{2-} / \text{MnO}_4^- > \text{OH}^-)$

是活性电极时：电极本身溶解放电

注意先要看电极材料，是惰性电极还是活性电极，若阳极材料为活性电极 (Fe、Cu) 等金属，则阳极反应为电极材料失去电子，变成离子进入溶液；若为惰性材料，则根据阴阳离子的放电顺序，依据阳氧阴还的规律来书写电极反应式。

电解质水溶液点解产物的规律

类型	电极反应特点	实例	电解对象	电解质浓度	pH	电解质溶液复原
分解电解质型	电解质电离出的阴阳离子分别在两极放电	HCl	电解质	减小	增大	HCl
		CuCl <sub>2</sub>			---	CuCl <sub>2</sub>
放H <sub>2</sub> 生成碱型	阴极：水放H <sub>2</sub> 生碱 阳极：电解质阴离子放	NaCl	电解质和水	生成新电解质	增大	HCl

	电					
放氧生酸型	阴极: 电解质阳离子放电 阳极: 水放 O <sub>2</sub> 生酸	CuSO <sub>4</sub>	电解质和水	生成新电解质	减小	氧化铜
电解水型	阴极: 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> == 2H <sub>2</sub> ↑ 阳极: 4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> == O <sub>2</sub> ↑ + 2H <sub>2</sub> O	NaOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	水	增大	增大 减小 不变	水

上述四种类型电解质分类:

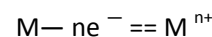
- (1) 电解水型: 含氧酸, 强碱, 活泼金属含氧酸盐
- (2) 电解电解质型: 无氧酸, 不活泼金属的无氧酸盐 (氟化物除外)
- (3) 放氢生碱型: 活泼金属的无氧酸盐
- (4) 放氧生酸型: 不活泼金属的含氧酸盐

## 二、电解原理的应用

### 1、电解饱和食盐水以制造烧碱、氯气和氢气

- (1)、电镀应用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的方法
- (2)、电极、电解质溶液的选择:

阳极: 镀层金属, 失去电子, 成为离子进入溶液



阴极: 待镀金属 (镀件): 溶液中的金属离子得到电子, 成为金属原子, 附着在金属表面



电解质溶液: 含有镀层金属离子的溶液做电镀液

镀铜反应原理

阳极(纯铜):  $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ , 阴极(镀件):  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ ,

电解液: 可溶性铜盐溶液, 如 CuSO<sub>4</sub> 溶液

- (3)、电镀应用之一: 铜的精炼

阳极: 粗铜; 阴极: 纯铜 电解质溶液: 硫酸铜

### 3、电冶金

(1)、电冶金: 使矿石中的 金属阳离子 获得电子, 从它们的化合物中还原出来用于冶炼活泼金属, 如钠、镁、钙、铝

- (2)、电解氯化钠:

通电前, 氯化钠高温下熔融:  $NaCl == Na^+ + Cl^-$

通直流电后: 阳极:  $2Cl^- - 2e^- == Cl_2 \uparrow$

阴极:  $2Na^+ + 2e^- == 2Na$

☆规律总结: 原电池、电解池、电镀池的判断规律

(1) 若无外接电源, 又具备组成原电池的三个条件。①有活泼性不同的两个电极; ②两极用导线互相连接成直接插入连通的电解质溶液里; ③较活泼金属与电解质溶液能发生氧化还原反应 (有时是与水电离产生的 H<sup>+</sup> 作用), 只要同时具备这三个条件即为原电池。

(2) 若有外接电源, 两极插入电解质溶液中, 则可能是电解池或电镀池; 当阴极为金属, 阳极亦为金属且与电解质溶液中的金属离子属同种元素时, 则为电镀池。

(3) 若多个单池相互串联, 又有外接电源时, 则与电源相连接的装置为电解池或电镀池。若无外接电源时, 先选较活泼金属电极为原电池的负极 (电子输出极), 有关装置为原电

池，其余为电镀池或电解池。

☆

## 原电池，电解池，电镀池的比较

性质 \ 类别	原电池	电解池	电镀池
定义 (装置特点)	将化学能转变成电能的装置	将电能转变成化学能的装置	应用电解原理在某些金属表面镀上一侧层其他金属
反应特征	自发反应	非自发反应	非自发反应
装置特征	无电源，两级材料不同	有电源，两级材料可同可不同	有电源
形成条件	活动性不同的两极 电解质溶液 形成闭合回路	两电极连接直流电源 两电极插入电解质溶液 形成闭合回路	1 镀层金属接电源正极，待镀金属接负极；2 电镀液必须含有镀层金属的离子
电极名称	负极：较活泼金属 正极：较不活泼金属（能导电非金属）	阳极：与电源正极相连 阴极：与电源负极相连	名称同电解，但有限制条件 阳极：必须是镀层金属 阴极：镀件
电极反应	负极：氧化反应，金属失去电子 正极：还原反应，溶液中的阳离子的电子或者氧气得电子（吸氧腐蚀）	阳极：氧化反应，溶液中的阴离子失去电子，或电极金属失电子 阴极：还原反应，溶液中的阳离子得到电子	阳极：金属电极失去电子 阴极：电镀液中阳离子得到电子
电子流向	负极→正极	电源负极→阴极 电源正极→阳极	同电解池
溶液中带电粒子的移动	阳离子向正极移动 阴离子向负极移动	阳离子向阴极移动 阴离子向阳极移动	同电解池
联系	在两极上都发生氧化反应和还原反应		

☆☆原电池与电解池的极的得失电子联系图：

阳极(失)  $\xrightarrow{e^-}$  正极(得)  $\xrightarrow{e^-}$  负极(失)  $\xrightarrow{e^-}$  阴极(得)

## 第四节 金属的电化学腐蚀和防护

### 一、金属的电化学腐蚀

- (1) 金属腐蚀内容：
- (2) 金属腐蚀的本质：都是金属原子 失去 电子而被氧化的过程
- (3) 金属腐蚀的分类：

化学腐蚀—金属和接触到的物质直接发生化学反应而引起的腐蚀

电化学腐蚀—不纯的金属跟电解质溶液接触时，会发生原电池反应。比较活泼的金属失去电子而被氧化，这种腐蚀叫做电化学腐蚀。

#### 化学腐蚀与电化腐蚀的比较

	电化腐蚀	化学腐蚀
条件	<u>不纯金属或合金与电解质溶液接触</u>	<u>金属与非电解质直接接触</u>
现象	<u>有微弱的电流产生</u>	<u>无电流产生</u>
本质	<u>较活泼的金属被氧化的过程</u>	<u>金属被氧化的过程</u>
关系	<u>化学腐蚀与电化腐蚀往往同时发生，但电化腐蚀更加普遍，危害更严重</u>	

#### (4)、电化学腐蚀的分类:

析氢腐蚀——腐蚀过程中不断有氢气放出

①条件: 潮湿空气中形成的水膜,酸性较强(水膜中溶解有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等气体)

②电极反应: 负极:  $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

正极:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

总式:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$

吸氧腐蚀——反应过程吸收氧气

①条件: 中性或弱酸性溶液

②电极反应: 负极:  $2\text{Fe} - 4\text{e}^- = 2\text{Fe}^{2+}$

正极:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$

总式:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

离子方程式:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  被空气中的  $\text{O}_2$  氧化,生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  脱去一部分水就生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (铁锈主要成分)

规律总结:

金属腐蚀快慢的规律: 在同一电解质溶液中,金属腐蚀的快慢规律如下:

电解原理引起的腐蚀 > 原电池原理引起的腐蚀 > 化学腐蚀 > 有防腐措施的腐蚀

防腐措施由好到坏的顺序如下:

外接电源的阴极保护法 > 牺牲负极的正极保护法 > 有一般防腐条件的腐蚀 > 无防腐条件的腐蚀

## 二、金属的电化学防护

### 1、利用原电池原理进行金属的电化学防护

#### (1)、牺牲阳极的阴极保护法

原理: 原电池反应中,负极被腐蚀,正极不变化

应用: 在被保护的钢铁设备上装上若干锌块,腐蚀锌块保护钢铁设备

负极: 锌块被腐蚀; 正极: 钢铁设备被保护

#### (2)、外加电流的阴极保护法

原理: 通电,使钢铁设备上积累大量电子,使金属原电池反应产生的电流不能输送,从而防止金属被腐蚀

应用: 把被保护的钢铁设备作为阴极,惰性电极作为辅助阳极,均存在于电解质溶液中,接上外加直流电源。通电后电子大量在钢铁设备上积累,抑制了钢铁失去电子的反应。

2、改变金属结构: 把金属制成防腐的合金

3、把金属与腐蚀性试剂隔开: 电镀、油漆、涂油脂、表面钝化等