

《化学反应原理》中常见教学疑难问题解析*

耿 磊

(东北师范大学附属中学 吉林 长春 130021)

文章编号:1002-2201(2021)05-0091-02

中图分类号:G632.4

文献标识码:B

《化学反应原理》是高中化学中的教学重点和难点,在高考中占据的分量也比较大。《化学反应原理》的内容是必修教材在知识点上的升华,有助于加深理解以前所学的元素化合物知识和化学反应。从教材的角度来看,整个编排过程符合学生的认知规律,循序渐进,螺旋式上升。教材中涉及许多抽象的概念和原理。这些概念的准确理解,不仅对学生,而且对大部分高中教师也是极大的挑战。因此,教师若能更准确地认识和把握这些概念和原理,并合理适度地引导、启发学生思考,我想对学生认识化学反应的本质、提高分析问题和解决问题的能力是有很大帮助的。由于部分内容理解起来难度较大,且涉及大学无机、分析及物化等知识,笔者在平时教学中发现一部分同仁对一些知识的传授存在严重的科学性错误,按照多年的教学经验把知识点讲得太“死”,从而限制学生的思维发展。本文立足于《化学反应原理》内容,基于笔者自身多年的化学竞赛教学经验,谈一谈对一些问题的认识,希望能引起广大同仁的共鸣。

一、什么是活化能? 活化能的大小与温度是否有关?

活化能的概念最早是阿伦尼乌斯提出来的。他发现反应速率常数 k 与温度 T 符合如下经验式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中的 E_a 被定义为活化能。活化能的本质是什么? 不同理论有不同的解释。碰撞理论认为,对双分子反应来说,只有当碰撞的两分子沿中心连线的相对平动能等于或大于某一临界值 E_c (又称阈值) 时,该碰撞才是有效的。经理论推算, E_a 与 E_c 的关系如下:

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT \quad (2)$$

一般情况下, E_c 远远大于 $\frac{1}{2}RT$ 。所以按碰撞理论,

活化能的本质主要是克服分子碰撞时相对平动能的阈值。

过渡态理论^{[1]102}认为,反应物分子变成生成物分子的过程中,要先经过一种过渡态——活化络合物。活化络合物分子的势能高于反应物分子的势能,其差值称为势能垒 E_b 。经理论推算, E_a 与 E_b 的关系如下:

$$E_a = E_b + mRT \quad (3)$$

式中的 m 为经验参数,由实验确定,不同反应 m 不同。一般情况下, m 较小, E_b 远远大于 mRT 。所以,按过渡态理论,活化能的本质主要是克服这个势能垒。

活化能与温度的关系,可从上面的讨论中看出。 E_c 是发生有效碰撞时反应物分子具有的相对最低平动能; E_b 是活化络合物分子与反应物分子的势能差,而势能大小只取决于质点间的相对位置,与质点运动速度无关。因此 E_c 和 E_b 均与温度无关。但从式(2)和式(3)不难看出, E_a 却与 T 有关。不过在一般情况下, E_c 远远大于 $\frac{1}{2}RT$, E_b 远远大于 mRT (E_c 和 E_b 一般超过 60 kJ/mol, 而 RT 项往往只有 1~2 kJ/mol), 因此 $E_a \approx E_c$, $E_a \approx E_b$ 。所以我们可以认为 E_a 与 T 无关。

二、温度越高,反应速率一定加快吗?

对基元反应来说,反应速率总是随温度升高而加快。但是对非基元反应就不一定总是如此。因为非基元反应是由几个基元反应组成的,其中有些反应处于平衡状态,由于情况的复杂性,就可能造成总反应的反应速率随温度升高而降低。下面让我们用具体例子来说明这个问题。

例如, $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, 其反应机理为



由反应(1)得其平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{NO}_3)}{c(\text{NO})c(\text{O}_2)}$ 。

* 吉林省教育学会“十三五”科研规划课题“化学高效课堂与有效教学模式研究”(课题编号:2020G10005)研究成果。

由反应(2)得 $v = k_2 c(\text{NO}_3) c(\text{NO}) = k_2 K_1 c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2) = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$ (令 $k = k_2 K_1$)。

该速率方程式中的速率常数 k 就会随温度升高而减小。因 $k = k_2 K_1$, 虽然 k_2 是反应(2)的速率常数, 它肯定会随温度升高而增大, 但是 K_1 是反应(1)的平衡常数。对放热反应来说, 温度升高 K 减小。反应(1)是一个如此强烈的放热反应(注意: NO 的 $\Delta_f H$ 是较大的正值), 它的 K_1 随温度升高而减小的幅度超过了 k_2 增加的幅度, 因而造成 $K_1 k_2$ 的乘积随温度升高而减小。这就是该反应随温度升高反应速率减小的原因。

三、难溶电解质的溶解度都能根据 K_{sp} 直接计算得到吗?

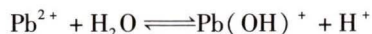
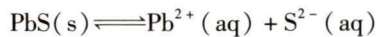
不少参考书包括高中习题中都介绍了难溶电解质的溶解度 S 与 K_{sp} 之间的换算关系。例如, AB 型(如 AgCl , BaSO_4) 的 $S = \sqrt{K_{sp}}$, AB_2 型[如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Ag_2CrO_4] 的 $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$, 但是这种换算关系只适用于为数不多的难溶电解质, 更多的难溶电解质不能这样换算, 主要原因:

(1) 难溶电解质往往具有固有溶解度。

固有溶解度指的是以中性分子或离子对的形式溶于水的部分。虽然固有溶解度一般不大(约 $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$)^{[2]290}, 但对 K_{sp} 极小的难溶盐来说, 它对溶解度的贡献就凸现出来了。例如, HgS 溶于水中的部分既有中性分子 $\text{HgS}(\text{aq})$, 也有离子 Hg^{2+} 和 S^{2-} 。所以 HgS 的溶解度为 $S = c(\text{HgS}) + c(\text{Hg}^{2+}) = c(\text{HgS}) + \sqrt{K_{sp}(\text{HgS})}$, $c(\text{Hg})$ 约为 10^{-9} mol/L , $\sqrt{K_{sp}(\text{HgS})}$ 约为 10^{-27} mol/L 。所以 HgS 的实际溶解度比从 K_{sp} 算得的溶解度大得多。同样的情况 25°C 时 HgCl_2 在水中的实际溶解度为 0.25 mol/L , 而按照 HgCl_2 的溶度积(2×10^{-14}) 计算, 其溶解度仅为 $1.35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ^{[2]290-291}。

(2) 离子发生离解反应。

难溶电解质溶于水后离解出正、负离子, 其中正离子可能会发生酸式离解, 负离子可能会发生碱式离解。这也是溶解度偏离 K_{sp} 计算值的最主要原因。例如, PbS 溶于水后的有关平衡式:



所以 PbS 的溶解度 $S = c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + c[\text{Pb}(\text{OH})_2] = c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$, 以上解离作

用可使 PbS 的溶解度增大数千倍。

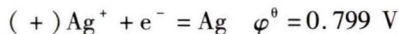
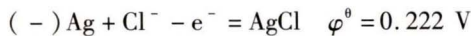
通过上述分析, 只有那些难溶性的强电解质, 并且溶解后的离子在溶液中不发生其他行为的难溶电解质才可以通过 K_{sp} 准确计算。

四、只有氧化还原反应才能设计成原电池吗?

根据公式 $\Delta_r G_m = -zFE$, 原则上任何 $\Delta G < 0$ 的过程都可以设计成原电池。常见的有如下几种情况:

(1) 沉淀反应。

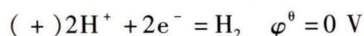
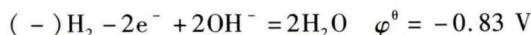
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ 可设计成如下原电池:



$$E^\ominus = 0.799 \text{ V} - 0.222 \text{ V} = 0.577 \text{ V}$$

(2) 酸碱中和反应。

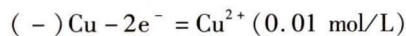
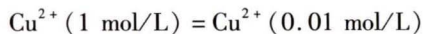
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 可设计成如下原电池:



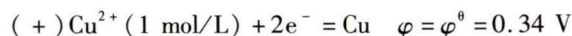
$$E^\ominus = 0 \text{ V} - (-0.83 \text{ V}) = 0.83 \text{ V}$$

(3) 浓度差异的扩散作用。

如 1.0 mol/L CuSO_4 向 0.01 mol/L CuSO_4 溶液中扩散, 也可以设计成原电池:



$$\text{根据能斯特方程 } \varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})} = 0.28 \text{ V}$$



$$E = 0.34 \text{ V} - 0.28 \text{ V} = 0.06 \text{ V}$$

这种电池称为浓差电池。表观上浓差电池是一种物质转移的物理过程, 但这种物质转移是通过电极反应间接实现的。

本文对《化学反应原理》中一些常见疑难问题做了解析, 其中一些内容已经超出了高中生的认知水平, 希望为广大教师在教学中提供一些理论帮助, 更好地促进《化学反应原理》中相关内容的教学。因此笔者希望高中教师在平时教学中要把握好度, 不能把知识点讲“死”。科学教育应该从结论和事实的掌握, 转变到过程和思维的培养。因此, 在平时教学中我们作为教师应该更多地去培养学生分析问题的思维能力。

参考文献

- [1] 宋天佑. 无机化学(上册)[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 武汉大学. 分析化学(上册)[M]. 6版. 北京: 高等教育出版社, 2016.