

《化学反应原理》模块若干学科专业问题的探讨

◎ 三明市第一中学 福建省人才培养模式创新实验区 严业安

2012年10月,三明市严业安名师工作室积极开展活动,并以《化学反应原理》为载体,从学科知识拓展的角度,对化学反应速率、化学平衡和电化学的一些基本概念与知识进行专题研讨。现将工作室成员提出的部分问题以及笔者一些不成熟的解答整理如下,供广大中学化学教师在平时备课研讨时参考。

问题1:增大反应物的浓度,正反应速率是否一定增大?

严业安:山东科技版《化学反应原理》第58页强调:“必须指明的是一个化学反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系式是实验测定的结果,不能随意根据反应的化学方程式直接写出”。也就是说,不能根据质量作用定律直接写出非基元反应的速率方程。书中列举了三个反应的实验速率方程,并说明它们的形式与由质量作用定律写出的不同,但同时又引发出一个新的问题:“对于 $\text{CO}+\text{NO}_2\rightleftharpoons\text{CO}_2+\text{NO}$, $v=k_2(\text{NO}_2)$,反应速率只与 NO_2 浓度有关。当只改变 CO 浓度时,反应速率是否改变呢?如果反应速率改变,则与速率方程不符合;如果反应速率不变,平衡不应发生移动,而根据平衡常数判断该平衡应正向移动。”

这一矛盾的产生源于大学和中学教材中通常只给出正反应的实验速率方程,而很少给出逆反应的速率方程。我们可以做如下推断:

(1)由实验测得 $v_+=k_2(\text{NO}_2)$,

(2)假定达平衡时该速率方程仍然成立,有 $v_-=v_+=k_1[\text{NO}_2]^2$

(3)该反应的平衡常数表达式为 $K=\frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]}$

(4)上式移项得 $[\text{NO}_2]^2=\frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{K[\text{CO}]}$

(5) $v_-=k_1[\text{NO}_2]^2=k_1\left\{\frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{K[\text{CO}]}\right\}^2=\frac{k_1[\text{NO}]}{K^2}\left\{\frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}]}\right\}^2$

由 v_- 的速率方程表达式可以分析,当增大 CO 浓度时,虽然正反应速率没有变化,但逆反应速率却减小了,因此平衡正向移

动,与借助平衡常数进行的推断没有矛盾。

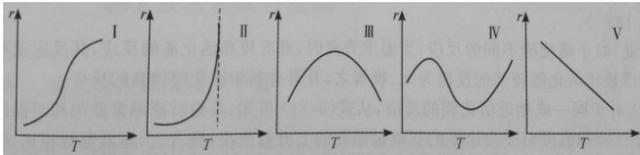
借助逻辑推理,我们可以认为,“若只增大某反应物的浓度,在不能引起正反应速率增加时,必定会引起逆反应速率的减小,以使平衡正向移动。”

问题2:升高温度,化学反应速率一定增大吗?

严业安:山东科技版《化学反应原理》第60页指出:“阿伦尼乌斯(Arrhenius)在大量实验事实的基础上,提出了反应速率常

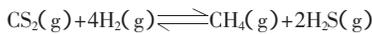
数与温度之间关系的经验公式: $k=Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ 。该经验公式表明,当 $E_a>0$ 时,升高温度,反应速率常数增大,化学反应速率随之增大。一般化学反应速率随温度的升高而加快,但是, $2\text{NO}+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的反应速率却随温度的升高而下降,如何解释这一事实?

实际上,各种化学反应的速率随温度的变化关系是比较复杂的,除满足Arrhenius公式的反应外,还存在着其他类型的反应速率与温度的依赖关系。大致可分为如下图所示的几种情况。第一类类型的反应速率随温度的升高而逐渐加快,它们之间呈指数关系,符合Arrhenius公式,这类反应最为常见。第二类类型的反应,在低温时反应速率较慢,基本符合Arrhenius方程。但当温度到达某一临界值时,反应速率迅速增大,反应以爆炸的方式极快地进行。在第三类类型中,在温度不太高时,速率随温度的升高而加快,但到达某一温度后,速率反而下降。这类反应常见于多相催化反应和酶催化反应。第四类类型的反应,速率随温度升到某一高度后下降,但在某一温度后再升高温度,速率则又迅速上升,此时可能发生了副反应。第五类类型的反应是反常的情况,即随着温度升高速率反而下降。这种类型很少, NO 氧化成 NO_2 的反应属于此种类型。文献表明, $2\text{NO}+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的反应不是基元反应,总反应的活化能为 $-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若根据Arrhenius公式,当 $E_a<0$ 时,随着温度的升高, k 值减小。也就是说,上述反应的速率随温度的升高而下降。



问题 3 : 增大反应物浓度 , 平衡一定向正反应方向移动吗 ?

严业安 : 我们先看一道习题 , “在一个装有可移动活塞的容器内进行如下化学反应 :



反应达到平衡后 , 保持容器内的温度和压强不变 , 向反应混合物中加入少量 CS_2 气体 , 平衡将向哪一个方向移动 ? ”

对于这个问题 , 认为平衡将向右移动的人不在少数。我们来分析一下 , 在恒温恒压条件下 , 向反应混合物中加入少量 CS_2 气体 , 容器的总体积将增大 , 这样尽管 CS_2 的浓度将增大 , 但 H_2 、 CH_4 和 H_2S 的浓度将减小。可见利用勒夏特列原理是无法判断平衡移动方向的。

$$\text{上述反应达平衡时 } K = \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4} = \frac{\left[\frac{n(\text{CH}_4)}{V}\right]\left[\frac{n(\text{H}_2\text{S})}{V}\right]^2}{\left[\frac{n(\text{CS}_2)}{V}\right]\left[\frac{n(\text{H}_2)}{V}\right]^4} =$$

$$\frac{n(\text{CH}_4) \cdot n^2(\text{H}_2\text{S}) \cdot V^2}{n(\text{CS}_2) \cdot n^4(\text{H}_2)}$$

$$Q = \frac{n(\text{CH}_4)c^2(\text{H}_2\text{S})}{n(\text{CS}_2)c^4(\text{H}_2)} = \frac{\left[\frac{n(\text{CH}_4)}{V'}\right]\left[\frac{n(\text{H}_2\text{S})}{V'}\right]^2}{\left[\frac{n'(\text{CS}_2)}{V'}\right]\left[\frac{n'(\text{H}_2)}{V'}\right]^4} = \frac{n(\text{CH}_4) \cdot n^2(\text{H}_2\text{S}) \cdot (V')^2}{n'(\text{CS}_2) \cdot n^4(\text{H}_2)}$$

由于 CS_2 的物质的量和体系的总体积同时增大 , 因此平衡移动的方向取决于上述表达式中的比值。如果 $\frac{(V')^2}{n'(\text{CS}_2)} < 2$, 则 $Q > K$, 平衡将向左移动 ; 如果 $\frac{(V')^2}{n'(\text{CS}_2)} > 2$, 则 $Q < K$, 平衡将向右移动。所以平衡移动的方向受原混合物成分的影响。

问题 4 : 为什么温度改变时总是吸热方向反应速率变化程度更大呢 ?

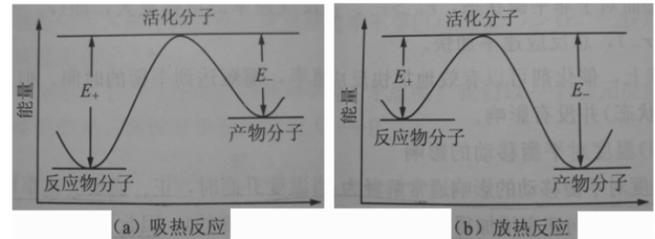
严业安 : 温度对化学平衡移动的影响通常解释为 : 当温度升高时 , 正、逆反应速率均增大 , 但由于吸热方向速率增加程度更大 , 因此平衡向吸热方向移动 ; 温度降低时 , 正、逆反应速率均减小 , 但吸热方向速率减小程度更大 , 因此平衡向放热的方向移动。

为什么温度改变时总是吸热方向反应速率变化程度更大呢 ? 根据 Arrhenius 公式 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, 温度升高 , $\frac{E_a}{RT}$ 减小 , 速率常数增大 , 因此反应速率增大 , 反之速率减小。但是 , 温度变化对正、逆反应速率的影响程度是不同的。假设活化能不随温度变化而变化 , 当温度由 T_1 变化到 T_2 时 , 则

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} = \frac{(T_2 - T_1)E_a}{RT_1 T_2} = \frac{\Delta T E_a}{RT_1 T_2}$$

基元反应的 $E_a > 0$, 总反应的 E_a 一般大于 0。温度升高 , $\Delta T >$

0 k_2 增大 , 反应速率增大 ; 速率增大的程度受 E_a 的影响 , E_a 越大 , 速率增大的幅度越大。温度降低 , $\Delta T < 0$ k_2 减小 , 反应速率减小 ; E_a 越大 , 速率减小的幅度越大。总之 , 活化能大的反应的反应速率受温度影响变化显著。



由上图可以看出 , 不管对于吸热反应还是放热反应 , 吸热方向 [(a) 的正向或 (b) 的逆向] 的活化能总是较高 , 温度改变对该方向速率的影响较大。例如 , 对于放热反应 , $E_a < E_-$, 因此温度改变对逆反应 (吸热方向) 速率影响显著。升高温度 , 逆反应速率增加得快 , 平衡向逆向 (吸热方向) 移动 ; 降低温度 , 逆反应速率减小得快 , 平衡向正向 (放热方向) 移动。对于吸热反应可用同样方法分析。

问题 5 : 催化剂为什么能改变化学反应速率 , 却不能改变化学平衡状态 ?

严业安 : 山东科技版《化学反应原理》第 61 页指出 : “催化剂通过参与改变反应历程、降低反应的活化能来提高化学反应速率。需要注意的是 , 催化剂不能改变化学反应的平衡常数 , 不能改变平衡转化率。”加入催化剂对平衡移动没有影响 , 通常解释正、逆反应速率得到同等程度地加快 , 因此正、逆反应速率相等 , 平衡不发生移动。

化学反应速率应为正、逆反应速率之差 ($v_0 = v_+ - v_-$)。催化剂可以加快总反应速率 , 即正、逆反应速率之差要增大 ($v > v_0$) , 须使正反应速率的增幅 (Δv_+) 大于逆反应速率的增幅 (Δv_-) 才能实现。这样如果在平衡状态时引入催化剂则使正、逆反应速率不等 [$(v_+ + \Delta v_+) > (v_- + \Delta v_-)$] , 平衡不就发生移动了吗 ?

为了解决这个问题 , 我们以一个基元反应为例进行简要的推理。对于基元反应 $\text{O} \rightarrow \text{P}$:

$$v_+ = k_+ \cdot c(\text{O}) = A_+ \cdot e^{-\frac{E_+}{RT}} \cdot c(\text{O})$$

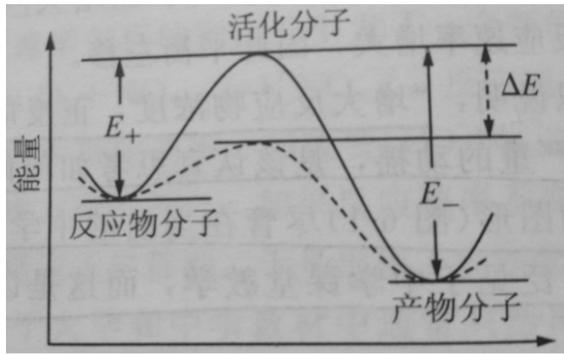
$$v_- = k_- \cdot c(\text{P}) = A_- \cdot e^{-\frac{E_-}{RT}} \cdot c(\text{P})$$

由于任一基元反应的逆反应具有相同 (但反向进行) 的反应路径 , 所以当加入催化剂时 , 正、逆反应活化能的下降均相等 (都为 ΔE) , 所以正反应活化能为 $E_+ - \Delta E$, 逆反应活化能为 $E_- - \Delta E$, 如下图所示。

加入催化剂后正、逆反应速率分别为 :

$$v_+' = A_+ \cdot e^{-\frac{(E_+ - \Delta E)}{RT}} \cdot c(\text{O}) = A_+ \cdot e^{-\frac{E_+}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot c(\text{O}) = v_+ \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} > v_+$$

$$v_-' = A_- \cdot e^{-\frac{(E_- - \Delta E)}{RT}} \cdot c(\text{P}) = A_- \cdot e^{-\frac{E_-}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \cdot c(\text{P}) = v_- \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} > v_-$$



可见,引入催化剂通过降低活化能确实能够加快反应速率,而且正、逆反应速率得到同等倍数的增大。对于平衡状态, $v_+ = v_-$, 正、逆反应速率的增幅相同,正、逆反应速率仍然相等,即 $v'_+ = v'_-$, 反应仍处于平衡状态。而对于非平衡状态, $v_+ > v_-$, 正反应速率的增幅更大,即 $(v'_+ - v_+) = (v'_- - v_-)$, 总反应速率加快。

总之,催化剂可以有效地加快反应速率,缩短达到平衡的时间,但对平衡状态没有影响。

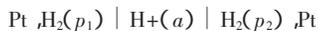
问题 6: 什么是浓差电池? 浓差电池有几种?

严业安: 浓差电池是指电池内物质变化仅由一物质自高浓度向低浓度转变且伴随着吉布斯自由能转变成电能的一类电池。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地实现的。由于负极和正极反应性质相同,故任意浓差电池的标准电动势 E^0 皆为零。根据产生浓差的物质,浓差电池可分为电极浓差电池和电解质浓差电池。

(1) 电极浓差电池。电极浓差电池由两个材料相同但浓度不同的金属电极或气压不同的气体电极构成,电解质溶液中相应离子的浓度相同。

a. 气体电极构成的浓差电池

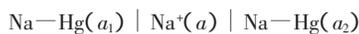
两个负载有不同压力的氢气的 Pt 片插入一定浓度的酸性介质中构成的浓差电池:



电池反应: $\text{H}_2(p_1) \rightarrow \text{H}_2(p_2)$ 。对于自发进行的电池反应, $p_1 > p_2$, 表观上,高浓度氢气(p_1)转化为低浓度氢气(p_2)而产生电动势。

b. 金属汞齐电极构成的浓差电池

两个浓度不同的金属钠汞齐材料插入一定浓度的 Na^+ 溶液中也构成的浓差电池:



电池反应: $\text{Na}(a_1) \rightarrow \text{Na}(a_2)$ 。对于自发进行的浓差电池反应, $a_1 > a_2$, 表观上,高浓度钠汞齐(a_1)转化为低浓度钠汞齐(a_2)而产生电动势。

(2) 电解质浓差电池。电解质浓差电池由两个材料和浓度相同的金属或金属微溶盐,或两个材料和气压皆相同的惰性金属,插入浓度不同的相同电解质溶液中构成。

a. 金属电极构成的电解质浓差电池

如 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag}$ 。电池反应为: $\text{Ag}^+(a_2) \rightarrow \text{Ag}^+(a_1)$ 。对于自发进行的电池反应, $a_2 > a_1$, 表观上,高浓度电解质离子 $\text{Ag}^+(a_2)$ 转化为低浓度电解质离子 $\text{Ag}^+(a_1)$ 而产生电动势。称该浓差电池为阳离子可逆的浓差电池。

b. 金属微溶电极构成的电解质浓差电池

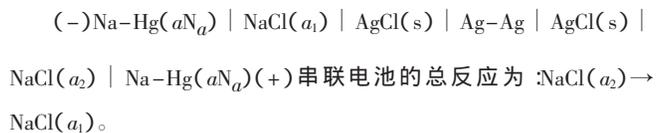
如 $\text{Ag} | \text{AgCl}(s) | \text{HCl}(a_1) || \text{HCl}(a_2) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$ 。电池反应为: $\text{Cl}^-(a_1) \rightarrow \text{Cl}^-(a_2)$ 。 $a_1 > a_2$ 时, 电池反应自发进行, $E > 0$ 。称该浓差电池为阴离子可逆的浓差电池。

c. 气体电极构成的电解质浓差电池

如 $\text{Cl}_2(p) | \text{Cl}^-(a_1) || \text{Cl}^-(a_2) | \text{Cl}_2(p)$ 。电池反应: $\text{Cl}^-(a_1) \rightarrow \text{Cl}^-(a_2)$ 。 $a_1 > a_2$ 时, 电池反应自发进行, $E > 0$ 。该电池也是对阴离子可逆的浓差电池。

在物理模型上,电极浓差电池为“单液浓差电池”,而电解质浓差电池为“双液浓差电池”。对于双液电解质浓差电池,如果两电解质不通过盐桥相联,则浓差电池的总电动势为浓差电池电动势与液接电势的代数和。可以用盐桥减小液接电势,也可以通过两个电池的反接形成浓差电池,同时又避免液接电势。

例如,要构成金属微溶盐电极的电解质浓差电池,可以用两个金属微溶盐电极分别与钠汞齐电极构成电池,然后将两个电池反向串联:



问题 7: 浓差电池的电能是如何产生的?

严业安: 根据热力学关系有: $\Delta_r G_m^0 = -zFE^0$, 根据吉布斯方程式: $\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T\Delta_r S_m^0$ 。两式合并得: $zFE^0 = -\Delta_r H_m^0 + T\Delta_r S_m^0$ 。

可见,原电池电功的能量来自两个方面: 其一是电池反应的热效应,即系统本身的能量变化; 其二是来自系统的熵变与温度的乘积,这部分是环境与系统的相互作用而产生的。如果 $\Delta_r S_m^0 > 0$, 环境向系统提供能量,系统的能量增加; 若 $\Delta_r S_m^0 < 0$, 环境向系统吸收能量,系统的能量减少。

凡净结果由一物质从高浓度状态转入低浓度状态产生的 ΔG 而获得电动势的电池称为浓差电池,其标准电动势 $E^0 = 0$ 。在浓差电池中,虽然反应热效应 $\Delta_r H_m^0 = 0$,但是由于电解质离子从浓度大向浓度小的方向扩散,是自发的熵增加过程($\Delta_r S_m^0 > 0$),随着离子的扩散,系统不断从环境吸收能量,同时用它作电功。

浓差电池只是一种概念上的化学电池,它至多只能产生几百毫伏的电动势,与普通化学电池相比要小得多,因此不能构成实用的化学电池。

以上问题及解答,定有不周之处,望化学同仁不吝赐教。