

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

化学实验的启示与科学思维的训练



内容提要

本书作者任教于北京大学化学系，现总结其多年从事大学一年级无机化学教学的经验，并综合了在全国十余个省市分别举办的中学化学教师辅导讲座的内容，经加工整理成此书。

全书共分为三部分。第一部分从中学生已有的化学知识出发，对列举的数十个实验展开深入的讨论，使读者逐步学会从比学实验中得到更多的启示（包括判断主产物的组成和结构、化学反应的条件和机理等），培养良好的实验素质。第二部分以常见元素的典型性质为例，从具体现象、问题着手进行分析，探究其中蕴含的普遍性，使读者在接受具体化学知识的同时，得到科学思维的训练。第三部分则是通过几种简单的图例，说明如何把图例的教学含义与其表达的某种化学过程或物理过程的含义联系起来。

本书适合中学初三以上各年级学生及化学化工类中专学生阅读，也适宜具有中等文化水平的青年及非化学专业的大学生自学之用，尤其适于作为大学、中专及中学化学教师的教学参考书。

化学实验的启示与科学思维的训练

第一章 化学实验的启示

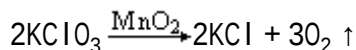
化学上的规律、理论都源于实践并在实践中接受检验。因此，离开了实验就不成其为化学，也就谈不上学习化学。

著名化学家戴安邦教授认为：“实验室是培养全面化学人才最好的场所”。他认为智力包含着 7 种能力，这 7 种能力是：**动手** 常说百闻不如一见，科学学习中是百见不如一练，练就是动手。**观测** 凭感官或借助于仪器进行有目的、有计划的观察，以求知事物的特点。常加以测量，以得定性而且是定量的知识。**查阅** 个人亲自得到的知识有限，大部分是阅读获得间接知识，需查阅。**记忆** 对经验过的事物或阅读过的资料能够记住，以后需要时可重现。**思维** 在知觉、感性知识基础上抽象、分析、概括、判断、推理过程，是各种智力因素的核心，就是在动手做实验时也要思考。**想象** 以感性事物为基础，创造事物新形象。想象是创新性最重要的智力因素。**表达** 语言和文字是表达思想和进行交流的工具。思维和表达的联系是智力因素的核心最明显的表现。

以上论点阐明了如何进行实验及怎样培养能力。本章将以上述论点为据，对熟悉的实验内容展开讨论，并列出部分有关的参考资料。

1.1 氯酸钾热分解反应

以 MnO_2 为催化剂催化 KClO_3 热分解 是实验室制备 O_2 的反应



1820 年 Dobernien 首次利用 MnO_2 催化 KClO_3 分解的方法制备 O_2 气体。同时指出气体产物有异常的气味，当时曾认为是含 Cl_2 、 O_3 所致。证实气体产物中异物的一种实验装置如图 1—1 所示。

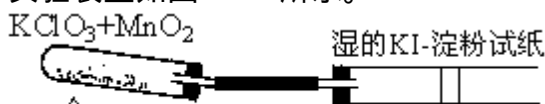


图 1-1

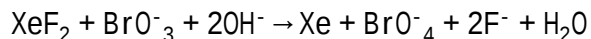
已知一般情况下， O_2 不可能氧化 KI ，但在实验中湿的 KI - 淀粉试纸却变色，表明产物中必含有氧化性比 O_2 强的物质。在 *J.Chem.Educ.* (美，化学教育) 上，1962 年、1963 年先后发表过 2 篇文章讨论 KClO_3 的热分解产物。

实验 1 把热分解生成的气体导入水中，然后取出少量水溶液，用 HNO_3 酸化并滴入 AgNO_3 溶液，得白色沉淀。表示有 Cl^- 。

实验 2 使气体通过 KI 溶液，再用已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 。表示含有氧化性的气体。根据 KClO_3 用量及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗量知 $\text{KClO}_3(\text{MnO}_2)$ 热分解气态产物中含有 < 3% (体积) 的非 O_2 的氧化性气体；进而对气体进行质谱分析，得知其中含有 ClO_2 。

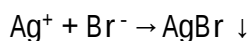
到目前为止，已确证 $\text{KClO}_3(\text{MnO}_2)$ 热分解生成的气体中含有 (除 O_2 外) Cl_2 、 ClO_2 及 HCl (文献中未列出各物的具体含量)。

化学上认为 $\text{KClO}_3(\text{MnO}_2)$ 的热分解是“极为完全的反应”。实验事实表明：“极完全反应”中尚且有“副反应”，可见，“完全的反应”并不见得是“唯一的反应”。也可以说，有副反应是化学反应的一个普遍特点。一般书上给出的是某化学作用的主要反应式，而不是全部反应式。需要强调，主要反应并不都是转化率很高的反应，也有转化率很低的主要反应。如，用 XeF_2 (二氟化氙) 氧化 KBrO_3 为 KBrO_4 是目前制备 KBrO_4 的一个有效的方法，但 KBrO_3 的转化率仅为 ~ 20%。

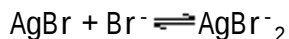


为了加深副反应具有普遍性的印象，再举一个实例。

实验 3 把 AgNO_3 液滴入 KBr 液中发生了主要反应的方程式为



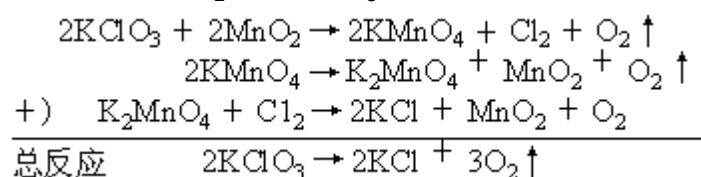
其副反应的方程式为



生产感光胶片的一种方法，恰好是利用了生成溶解度略大 (于 AgBr) 的 AgBr_2^- 的副反应，以加速 (按上式进行的) 沉淀溶解平衡，使 AgBr 颗粒较快地长大，并长得较有规则，以提高胶片的感光性能。

顺便把有关 $\text{KClO}_3(\text{MnO}_2)$ 热分解的资料介绍于后。

(1)早期文献 认为 MnO_2 催化 KClO_3 热分解的历程



在实验中发现，把 1g KClO_3 和 $<0.04\text{g}$ MnO_2 混匀加热，在 KClO_3 未完全分解前，冷却混合物并把它倒入冷水中，可观察到 MnO_4^- 的特征颜色(如加热“过了头”，就看不到紫红色)。

看到了特征的紫红色是否就证实了上述催化过程是正确，而且是唯一正确的呢？按说这个历程基于有 MnO_4^- 和 Cl_2 存在提出的，大体说来是可信的(习惯上，不把可信的过程理解为唯一正确的历程，除非有确切的证据)。然而这个实验结果并不能排除，看到的紫红色是由“ MnO_4^{2-} ”(绿色)在水中发生自氧化还原反应所生成的



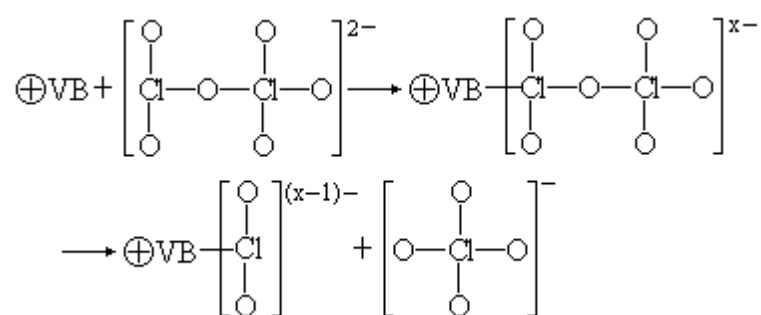
(2)曾试验过多种氧化物作为 KClO_3 热分解反应的催化剂，并测定了它们(作为催化剂)的活化能

反应物组成 (1 : 1)	$\text{KClO}_3 + \text{NiO}$	$\text{KClO}_3 + \text{NiO}$ + 1% Li_2O	$\text{KClO}_3 + \text{NiO}$ + 1% Cr_2O_3	$\text{KClO}_3 + \text{CuO}$
分解温度/K	630 - 638	603 - 643	603 - 643	603 - 673
活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	148.5	107.1	152.7	196.7
反应物组成 (1 : 1)	$\text{KClO}_3 + \text{MgO}$	$\text{KClO}_3 + \text{ZnO}$	$\text{KClO}_3 + \text{TiO}_2$	
分解温度/K	738 - 773	733 - 773	733 - 773	
活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	219.7	200.0	198.7	

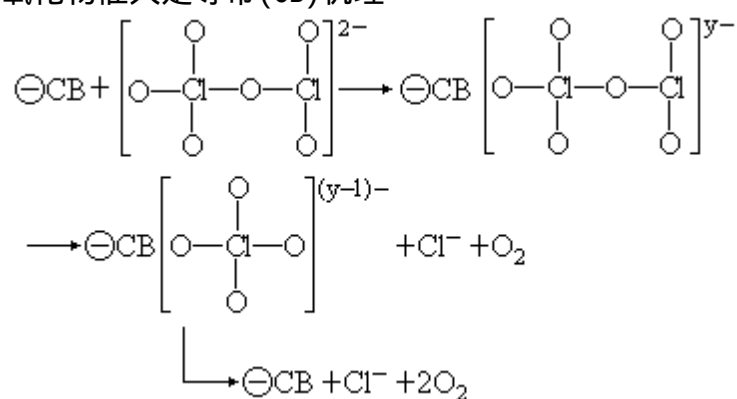
基于这些氧化物的结构，目前认为 p 型氧化物(NiO 和 CuO)的催化性能较强，n 型氧化物(ZnO 、 TiO_2)和绝缘体(MgO)的催化性能较差。它们的催化机理是：

- p 型氧化物和氯酸根形成化学键(VB) MClO_4 的分解温度高于 MClO_3 ，但“ ClO_2^- ”盐却极易分解(式中 $\oplus$ 表示缺电子， $x < 2$)。

文献报道，加 0.2% (相当于 KClO_3 质量) MnO_2 作催化剂，将被 KClO_3 氧化成 KMnO_4 。又， MnO_2 作为催化剂，其活性取决于对它的预处理；若 MnO_2 和 10% (MnO_2 质量的 10%) Fe_2O_3 混合，则是比 MnO_2 更强的催化剂。



· n 型氧化物催化是导带(CB)机理



(式中 $\ominus$ 表示多电子, $y > 2$)

这两种催化剂的不同点是反应始于催化剂和 ClO_3^- 中的 Cl 或 O 相连。显然, 这两个机理比上述生成 KMnO_4 中间物过程更进了一步。

1.2 酚酞在不同条件下的颜色

酚酞在酸性溶液中为无色，在碱性溶液中为紫红色是读者熟知的现象。现在进行以下两个实验。

实验 1 把酚酞溶液滴入 NaOH 溶液(浓度 $> 2\text{mol/l}$)，显现红色，在振荡过程中溶液退成无色。为了验证这个退色现象是否系空气中 CO_2 溶解所造成的(就像用 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液以酚酞为指示剂，当呈现浅红色时表示滴定已达终点，后因 CO_2 的溶解，溶液退成无色)，往无色液中再滴加酚酞。如果现象是：呈无色液，示原先退色是 CO_2 溶解之故；若呈紫红色，表明溶液仍为碱性(即使有 CO_2 溶解问题)。实验现象是，再次滴入酚酞，溶液呈现红色，振荡过程中又退成无色。若再滴入酚酞，溶液再现紫红色，振荡……表明酚酞在稍浓($> 2\text{mol/l}$)些 NaOH 溶液中为无色。

酚酞在不同溶液中呈现的颜色

浓 H_2SO_4	酸性液	碱性液	NaOH(浓度 $>2\text{mol/l}$)
橙色	无色	紫红色	无色

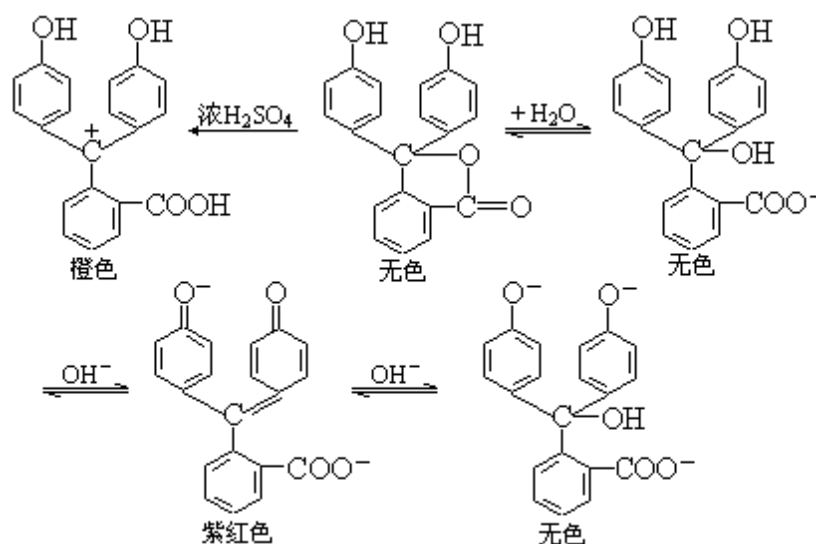


图1-2

实验 2 把酚酞液滴入浓 H_2SO_4 ，呈现橙色，不论振荡多长时间，其颜色不变。若把橙色液倒入大量水中，得无色液。

其实酚酞在不同的条件下，因结构的改变而呈现 4 种相应的颜色(见图 1 - 2)。

通过酚酞颜色随条件而变的事实是想强调：在一定条件下所呈现的现象，当条件改变时，现象可能有相应的改变。为了加深这个印象，再进行一个实验。

实验 3 取少量 I_2 置于蒸发皿中微热，预先用两根玻璃棒分别用水“粘住”淀粉试纸和碘化钾淀粉试纸，置于 I_2 蒸气中。现象是：碘化钾淀粉试纸先显色，而且颜色比淀粉试纸呈现的颜色要深些。表明碘和淀粉的显色反应

和有无 KI 有关。现已证实：在有 I^- 时，将和 I_2 形成 I_3^- 、 I_n^- ($n=5, 7, \dots$)，较易进入淀粉的结构 而显色。

条件变了，性质(现象)可能随之而变，在化学上是很普遍的。一般化学实验中的条件指：试剂的浓度，溶液的酸碱性，试剂的相对用量，加试剂的先后顺序，温度及是否加催化剂等。下面分别讨论。

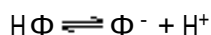
1.3 酸碱指示剂

众所周知，在碱性环境中酚酞呈紫红色，甲基橙呈黄色；在酸性溶液中酚酞无色，甲基橙呈红色。现进行以下实验。

实验 1 往 NaHCO_3 或 KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 混合液中分别滴加酚酞和甲基橙液。滴入酚酞的溶液呈无色(示为酸性)，而甲基橙呈黄色(示为碱性)。然而， NaHCO_3 液、 KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 混合液的 $\text{pH} > 7$ 却是事实。这个现象是由酚酞、甲基橙变色 pH 间隔不同造成的。

(I)指示剂的变色 pH 间隔

酚酞本身是一种弱酸，以 $\text{H}\Phi$ 表示，其电离平衡为



当酚酞主要以 $\text{H}\Phi$ 型体存在时呈无色，主要以 Φ^- 型体存在时呈红色(所谓主要是指 90% 以上，不是 100%)。由电离平衡常数可知

$$\frac{[\text{H}^+][\Phi^-]}{[\text{H}\Phi]} = K \quad \text{即} \quad \frac{[\Phi^-]}{[\text{H}\Phi]} = \frac{K}{[\text{H}^+]}$$

当 $\text{pH} < \text{pK}$ 时，溶液中以 $\text{H}\Phi$ 型体为主(若 $\text{pH} = \text{pK} - 1.0$ ，则 $[\text{H}\Phi]$ 知为 $[\Phi^-]$ 的 10 倍)； $\text{pH} = \text{pK}$ 时，溶液中 $\text{H}\Phi$ 和 Φ^- 型体各占一半； $\text{pH} > \text{pK}$ 时，溶液中以 Φ^- 型体为主(若 $\text{pH} = \text{pK} + 1.0$ ，则 $[\Phi^-]$ 是 $[\text{H}\Phi]$ 的 10 倍)。

pH 介于 $\text{pK} - 1.0$ 和 $\text{pK} + 1.0$ 之间，为酚酞的变色间隔。从另一个角度看，可由指示剂变色的 pH 间隔知道指示剂电离常数的约值。由于人们对颜色敏感程度不同，酸碱指示剂变色 pH 间隔往往不是 2.0(一般为 1.6—1.8)，如酚酞变色间隔 pH 为 8.2—9.8(其电离常数 $\text{pK} = 9.0$)。

甲基橙是弱碱，在溶液中发生弱碱电离平衡，其 $\text{pK} = 10.54$ 。显然，其 pOH 变色间隔介于 $\text{pOH} = \text{pK} \pm 1.0$ ，即 9.54—11.54 之间。因 $\text{pH} = 14.00 - \text{pOH}$ ，甲基橙变色 pH 间隔为 3.46—5.46 之间。其实际变色间隔 pH 为 3.1(红)—4.4(黄)。和甲基橙相似的甲基红的变色 pH 间隔为 4.4(红)—6.2(黄)，由两者 pH 间隔差值可知甲基红具有比甲基橙稍强的碱性，其 $\text{pK} = 9.00$ 。

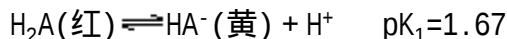
总之，酸碱指示剂本身就是弱酸或弱碱，其变色 pH 间隔和电离常数的关系是

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.0$$

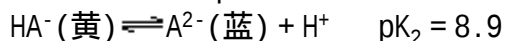
$$\text{pOH} = \text{pK} \pm 1.0 \text{ (或 } \text{pH} = 14.0 - \text{pK} \pm 1.0 \text{)}$$

绝大多数弱酸、碱指示剂的 pK 明显偏离 7.0，因此变色 pH 间隔或大于或小于 7.0，所以就有可能出现对于某种溶液因选用不同指示剂而“同时”显现酸性或(和)碱性。 HCO_3^- 液、 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 混合液的 $\text{pH} \sim 8$ ，此 pH 值小于酚酞变色 pH 间隔(呈无色)；另一方面 pH 大于甲基橙变色 pH 间隔(呈黄色)。这个实验现象恰好能说明酸、碱指示剂的变色 pH 间隔明显偏离 7。

如果弱酸、碱指示剂是多元弱酸、多元弱碱，而且其不同型体呈现各异的颜色，则该指示剂有 2 个变色 pH 间隔分别相应于它们的分步电离常数 pK_1 和 pK_2 。如百里酚蓝指示剂是二元弱酸，现以 H_2A 表示其组成，相应电离平衡常数及变色 pH 间隔为



变色 pH 间隔 1.2—2.8



变色 pH 间隔 8.0—9.6

若指示剂的某个 pK 值过小(酸或碱性较强)或过大(酸或碱性较弱),其变色 pH(或 pOH)间隔相应较小或较大,表明它们能指示较强或很弱酸(碱)溶液 pH 的改变,一般较少用它们指示酸、碱水液的 pH 改变。如甲酚红的第二级电离常数 $pK_2 = 8.25$,作为指示剂时,只用它的二级电离,变色 pH 间隔为 7.0(黄)—8.8(紫红);又如茜素红 S 的第二、三级电离常数分别为 $pK_2=5.5$, $pK_3 = 11.0$,相应变色 pH 间隔为 3.7(黄)—5.2(紫), 10.0(紫)—12.0(淡黄)。

(2)双指示剂和混合指示剂

实验中还常用双指示剂和混合指示剂。两者的共同点是都使用了一种以上的指示剂。但其实验目的不同,双指示剂常是为了使溶液在两个不同的变色 pH 间隔里变色;而混合指示剂常是为了缩小变色 pH 间隔,即对 pH 改变更为灵敏。

实验 2 用 HCl 滴定某溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的含量时,用酚酞和甲基橙为双指示剂。先加几滴酚酞指示剂,当 CO_3^{2-} 和 HCl “完全转化”为 HCO_3^- 时, $H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$ 溶液由红色变为无色;加入甲基橙,继续用 HCl 滴定,待溶液颜色由黄色转变为橙色,表明 $H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3$ 反应已经“完成”。根据先后两次 HCl 量,可知 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的含量。

混合指示剂的一个实例是:以等体积混合酚酞和百里酚酞[弱酸,变色 PH 间隔为 9.3(无)—10.5(紫)]。混合指示剂在酸性条件下呈无色,在碱性液中为紫色(是酚酞红色和百里酚酞蓝色的混合色),于 $PH = 9.6$ 时为玫瑰色, $PH = 10$ 时呈紫色,变色点的 $PH = 9.9$ 。如果按一定比例把若干种指示剂配成混合指示剂溶液,它们具备在不同 PH 条件下呈现各异颜色为特征。若把纸浸入这种混合指示剂溶液,取出凉干,就是可在相应 PH 间隔内使甲的 PH 试纸。如含有甲基红、甲基橙、溴百里酚蓝和酚酞的溶液,在 $PH = 3$ 时呈红色, $PH = 5$ 时为橙色, $PH = 6$ 显黄色, $PH = 8$ 是蓝绿色, $PH = 9$ 呈紫色。

酸碱指示剂本身是弱酸、弱碱。这里强调“弱”是为了说明滴定时,强酸(碱)首先和被滴定的碱(酸)反应,而后过量的酸(碱)和弱酸(碱)指示剂作用而变色。显然,指示剂酸碱性(与被滴定的酸、碱相比)较弱,则中和反应越完全;如若指示剂的酸碱性和被滴定酸、碱的强度相近,则滴定或无法进行或误差很大。

(3)氧化还原滴定指示剂

把上述结论推广可知:氧化还原滴定的一类指示剂应该是(相对而言)较弱的氧化剂、还原剂。如当用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} 时,所用的指示剂是具有还原性的邻二氮菲亚铁(红紫色),当有过量(只需半滴) $K_2Cr_2O_7$ 时,把指示剂氧化成邻二氮菲铁(浅蓝色)。显然,邻二氮菲亚铁是比 Fe^{2+} 为弱的还原剂,否则将不可能波用作该滴定的指示剂。

(4)沉淀滴定指示剂

沉淀滴定反应所用的一类指示剂本身就是一种沉淀剂。显然,滴定剂和指示剂生成沉淀的溶解度要比滴定剂和被滴定物质生成沉淀的溶解度明显大,否则不可能用这种指示剂。如用 $AgNO_3$ 液滴定溶液中 Cl^- 含量时,以 CrO_4^{2-} 为指示剂。这是因为 $AgCl$ 比 Ag_2CrO_4 更难溶解之故。在滴定过程中,当 $AgCl$ “完全”沉淀后,过量的 Ag^+ 才和 CrO_4^{2-} 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀。其实难溶

银的化合物有的是，显然，溶解度小于 AgCl 的 AgBr ， AgI ， Ag_2S 中的 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 不能被用作指示剂。那么，溶解度大于 AgCl 的难溶银盐是否都能被用作 AgNO_3 滴定 Cl^- 时的指示剂呢？被用作沉淀滴定的指示剂必须具备的条件是

- 明显的颜色(以和被滴定物质，如白色 AgCl 区别)便于观察。
- 溶解度要小，但又要和 AgCl 有明显的差值。所谓“明显差值”是为了强调在 Cl^- (被滴定物质)基本沉淀后，滴定剂(Ag^+)才和指示剂生成沉淀；滴定剂和指示剂生成的沉淀，其溶解度要小，是强调有略过量滴定剂时即能和指示剂形成有特征颜色的沉淀。

(5) 配位滴定指示剂

配位滴定的一类指示剂本身就是配位体，它和被滴定的离子的配位能力不同于滴定剂(配位体)和该离子的配位能力。如用乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐滴定 La^{3+} 时用二甲酚橙作指示剂，指示剂和 La^{3+} 配位的配离子显红色，用 EDTA 滴定过程就是从红色配离子中夺取 La^{3+} ，滴定终点呈黄色(二甲酚橙的颜色)。

前述 4 种滴定反应的指示剂本身就是弱酸、弱碱，弱氧化剂、弱还原剂，溶解度稍大的难溶物，配位能力不同的配位体，它们的共同性是显而易见的。但绝不是说：只能按上述原则来选用指示剂。如用 KMnO_4 溶液滴定 H_2O_2 溶液，过量半滴 KMnO_4 就能使溶液显浅紫红色，就是说过量半滴 KMnO_4 本身就是这个滴定反应的指示剂。

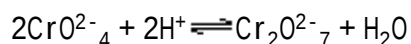
1.4 关于化学平衡及平衡移动的几个简单实验

一个化学反应达到平衡时，其体系中既有反应物，又有生成物，它们的浓度之间维系着一定的关系。改变作用于平衡体系的某个因素，平衡将有相应的移动。如果反应物或(和)生成物为有色物或是沉淀物，就能根据颜色的改变、沉淀量的多寡，“观察”到平衡的移动。

(1) 甲基橙在酸液中呈红色，在碱液中呈黄色，其过渡色为橙色

实验 1 取 6 支试管分别注入 0.1mol/l HAc 溶液 5ml 和 2 滴甲基橙。然后往 2—6 号试管中依次加入 0.2mol/l NaAc 溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5ml 并混匀，1 号试管留作比较。可观察到由 1—6 号试管中溶液的颜色由红色，经由橙色(过渡色)而黄色。橙色表明溶液中既有红色型体也有黄色型体。颜色系列变化是平衡及其移动的表现。进而言之，可以想象在红色或黄色溶液中也应该有黄色或红色型体存在。

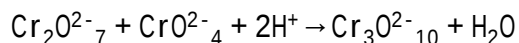
(2) 橘红色 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和黄色 CrO_4^{2-} 通过 H^+ 联系而达平衡



实验 2 取 6 支试管各加入 3ml 0.1mol/l K_2CrO_4 溶液，接着往 2—6 号试管中依次滴加 2、4、8、12、16 滴 1mol/l H_2SO_4 并混匀，1 号试管留作比较。可观察到 1—6 号试管内溶液由黄色向橘红色过渡。由过渡色可“觉察”到溶液中兼有 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 两种型体。同时，也很容易想象，在黄色(或橘红色)液中必含有少量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (或 CrO_4^{2-})型体的存在。此外，有一个简单实验可确证 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液中含有少量 CrO_4^{2-} 型体。

实验 3 把 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 液分别加入 K_2CrO_4 液得黄色 BaCrO_4 、 PbCrO_4 沉淀。若往 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液中滴加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 液也能得到两种黄色沉淀 BaCrO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-10}$)、 PbCrO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-13}$)。这后两个实验就是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液中含有 CrO_4^{2-} 的明证。生成黄色沉淀后，平衡发生移动，再加 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 又生成黄色沉淀，平衡再移动……证实这个平衡移动的另一个实验事实是：产生沉淀的同时，溶液的 pH 相应减小(可用 pH 试纸测试)。显而易见，由于在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 液中 CrO_4^{2-} 含量不会很多，浓度不大，因此只能满足较难溶的铬酸盐沉淀要求，而不能满足溶解度不很小的铬酸盐沉淀(如 SrCrO_4 , $K_{\text{sp}} \sim 10^{-5}$)的要求。

实验 4 若把浓 HNO_3 滴加到 K_2CrO_4 液中时，溶液由黄色变成橘红色($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)，接着向更深的橘红色方向转化。这后一种颜色的改变，表明必发生了一个新的反应，即生成 $\text{Cr}_3\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_7^{2-}$ (叫三铬酸根、四铬酸根)……之故



显然，此时溶液中 CrO_4^{2-} 的含量就更低了，即使加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 也得不到沉淀了。也可以把后一个实验理解为： BaCrO_4 、 PbCrO_4 黄色沉淀均能溶解于较浓($\geq 3\text{mol/l}$) HNO_3 。

以上是有颜色型体为例来说明平衡移动。化学平衡及其移动是一个普遍规律，其型体是否有特征颜色并不重要。为此，再举几个实例。

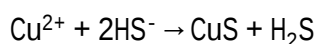
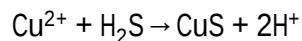
实验 5 把 BaCl_2 溶液滴入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液(0.1mol/l)中可得白色 BaC_2O_4 沉

淀；把 CuSO_4 溶液加到饱和 H_2S 溶液 ($\sim 0.1\text{mol/l}$) 即得黑色 CuS 沉淀。这两个实验现象似乎均表明原先溶液中就有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 S^{2-} ，否则怎能生成沉淀，尤其是后者的实验现象是立即生成沉淀呢？

由计算可知： 0.1mol/l 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 液和 H_2S 液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 S^{2-} 浓度分别为：(略小于) 10^{-5} 和 $\sim 10^{-13}\text{mol/l}$ 。因此， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 液遇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 液即可生成白色 BaC_2O_4 ($K_{\text{sp}} \sim 10^{-7}$)，即理论估算和实验事实相符。在讨论生成 CuS 沉淀时就出现了新问题。在滴加 CuSO_4 前， H_2S 液中 S^{2-} 浓度仅为 10^{-13}mol/l ，就算是加入 CuSO_4 时立即产生沉淀反应，也只有极微量 CuS ($K_{\text{sp}} \sim 10^{-36}$) 生成。然而实验现象是：当把 CuSO_4 滴入饱和 H_2S 液时立即有明显量 CuS 生成。原溶液中 S^{2-} 量是如此之少，而生成 CuS 沉淀的速度如此之快且沉淀量明显。这个貌似矛盾的问题可能从两个方面来讨论。

● H_2S 和 HS^- 的电离速度极快(已有实验证实)，因此当原有极少量 S^{2-} 被沉淀后， H_2S 、 HS^- 又极快地电离生成 S^{2-} 补充、消耗、再补充……均在瞬间完成。

● 生成沉淀的反应过程可能是



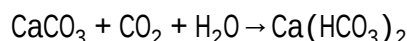
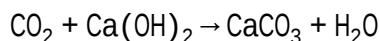
也可能两者兼而有之。

生成 CuS 、 BaC_2O_4 沉淀的过程，溶液 pH 相应减小，因此溶液中 S^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度逐渐降低。若沉淀的溶解度足够小，则 pH 的减小不足以抑制沉淀反应继续进行(如 CuS)，否则沉淀反应将是不完全的(如 BaC_2O_4)，或者说后者“易”溶于酸，而前者“不溶”。

1.5 把二氧化碳通入饱和石灰水溶液实验中的问题

(1)问题的提出

一般教科书上断言,把 CO_2 持续通入饱和石灰水溶液的现象是:开始通入 CO_2 , 即有 CaCO_3 沉淀生成使溶液变浑浊, 兹后浑浊度加重, 而后又逐渐变成澄清液。其反应式为



如果上述实验现象属实, 则可由饱和石灰水所含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量知生成 CaCO_3 量及 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的量。由反应式知 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的摩尔是相同的。由手册中查得 293K $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度为 0.165g, 则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度(mol/l) (因饱和石灰水是稀溶液, 可设其密度为 1.00g/ml) 为

$$0.165 \times \frac{1000}{100} \div 74 = 0.022\text{mol/l}$$

1 升饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将与 CO_2 生成 0.022mol CaCO_3 或 0.022mol $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。 CaCO_3 的摩尔质量为 100g/mol , 则 CaCO_3 的再次溶解量为 2.2g/l 或 $0.22\text{g}/0.1$ 升 $\sim 0.22\text{g}/100\text{g}$ 水。

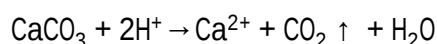
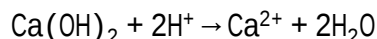
由手册上查得在 101325Pa CO_2 压力下 CaCO_3 的溶解度见下表。这些数据均明显小于 $0.22\text{g}/100\text{g}$ H_2O 。如果深信手册上

温度/K	282	298	308
CaCO_3 溶解度/(g/100g 水)	0.130	0.094	0.0765

据(虽各种手册上的数据略有不同), 就只能对上面叙述提出疑问。为此再进行下列实验。

实验 1 把 6ml/l HCl 和块状 CaCO_3 分别置于气体发生器中, 使生成的 CO_2 经过水洗(用一个洗气瓶就够了)后导入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液。实验现象是: 溶液出现混浊, 混浊度加浓, 而后混浊度减轻, 但(无论如何)得不到澄清液。

实际现象和书上记载的并不相同, 而实际现象与估算结果相符。在实验时, 用水洗 CO_2 是为了除去其中的 HCl , 这样 CaCO_3 与 CO_2 作用不会受 HCl 影响。如果是生成的 CO_2 未经水洗即导入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 即有明显量 HCl 参与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 的反应, 部分 CaCO_3 的溶解是和 HCl 作用之故。



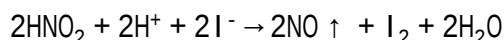
顺便提及, 有人根据 CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应, 自然而然认为在把 SO_2 气体导入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液时, 也将出现: (首先是)清液转为浊液, 浊液又变清液。然而实验事实是: 不容易看到形成浊液的过程。这是因为: CaSO_3 仅是微溶物($K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-4}$, 而 CaCO_3 的 K_{sp} 为 2.5×10^{-9}), H_2SO_3 的酸性比 H_2CO_3 强, 以及 SO_2 的水溶度(可达 $\sim 1\text{mol/l}$) 明显大于 H_2CO_3 (约 $0.03\text{—}0.04\text{mol/l}$)

之故。

(2)用化学方法制备的气体中可能含有杂质

不经水洗 CO_2 中所含明显量的 HCl ，可用湿 pH 试纸检试其 pH 值，然后用同法检试经水洗过的 CO_2 的 pH 值。其结果是：前者的 pH 值明显小于后者。这个事实表明，必须注意用化学方法制备的气体中可能含有杂质及除去杂质的措施。如 Zn 和 H_2SO_4 生成的 H_2 中含有 H_2S 和 AsH_3 (是 Zn 中含有 As 所致)，可使之经过 KMnO_4 溶液而被洗去； Cu 和中等浓度 HNO_3 作用制得 NO 中的 NO_2 (沸点：294.4K) 可通过冷却而被除去。总之，为了制取纯净的气体必须经过除杂过程。现以制取纯 NO 为例。

实验 2 把 50% H_2SO_4 慢加入 KNO_2 (4mol/l) 和 KI (1mol/l) 溶液式中，反应式为



使逸出的气体依次通过 90% H_2SO_4 (除 H_2O)，50% KOH (除 NO_2)，冷却 (- 75) 及通过 P_2O_3 。若操作正常，所得 NO 中只含 $\leq 0.0008\%$ (mol) 杂质。

(3)除去气体中杂质的方法

用水洗去水溶性杂质 H_2S 、 CO_2 中的水溶性杂质如 HCl 、 NH_3 可用水洗去，只造成 H_2S 、 CO_2 在水中部分溶解。

用浓 H_2SO_4 脱除酸性气体中的 H_2O 如果气体中含水量较多，则用 ~ 90 % H_2SO_4 作脱水剂，一般不用浓 H_2SO_4 ，因后者遇水发热量较大。若制取气体时的一种反应物是浓 H_2SO_4 (如浓 H_2SO_4 和 HCOOH 反应生成 CO)，则产物中只含极少量的 H_2O ；有时浓 H_2SO_4 还被用来除 NH_3 。

用 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 脱除酸性杂质 用固态 NaOH 脱除 CO_2 ，反应需少量 H_2O 为“催化剂” (虽然反应也生成 H_2O ， $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)，所以要把脱 CO_2 装置放在脱 H_2O 装置之前。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液常被用来脱除气体中的 CO_2 、 SO_2 ，因 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的溶解度较大及碱性较强 [相对于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而言]，所以用饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液吸收 CO_2 、 SO_2 的效率更高 (当然，钡化合物的价格明显高于相应钙化合物)。此外，碱液还被用来脱除 Cl_2 、 Br_2 。

各种杂质均有相应脱除的方法，这些方法不外乎是利用了酸碱性、溶解性、氧化还原性、脱水、冷却，不赘述。

(4)再讨论 CO_2 和饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应

可能有人会提出：我们的实验，最终确实得到澄清液。做法是：从储存饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液大瓶中取出溶液，通入经过水洗的 CO_2 ，最终得澄清液，这又是为什么？把饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液贮存于大瓶中，在备用过程中其表面常形成一层硬盖——是 CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用生成的 CaCO_3 盖，消耗了部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，表明已经是不饱和溶液了。放置时间越长，贮存过程中取用次数过多，溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度越稀 (甚至出现石灰水失效的情况)，所以出现了变得澄清的现象。从另一个角度看，用 4—5 倍水稀释饱和石灰水，在通 CO_2 后可得澄清液。

最后还要提请读者注意 2 个问题。

碳酸钙有沉淀碳酸钙、方解石及霏石 (文石) 3 种，它们的水溶度各不相

同。此外，它们在其他盐溶液中的溶解度也不同于它们在纯水中的溶解度。

碳酸钙的溶解度(g/100g 水)

温度 T/K	291	299	307
沉淀碳酸钙	0.0021	0.0027	0.0030
方解石	0.0020	0.0028	0.0032
霏石	0.0024	0.0031	0.0039

碳酸钙在氯化钠(%)溶液中的溶解度

	无 CO ₂ (298K)				PCO ₂ =101325Pa(298K)			
NaCl 浓度	1.60	5.18	9.25	11.48	1.49	5.69	1.06	15.83
CaCO ₃ 溶解度								
(g/100g 液)	0.0079	0.0086	0.0094	0.0104	0.150	0.160	0.174	0.17

列出有关数据是为了说明：

- 固态物质的水溶度因结构不同而异。有时颗粒大小也会影响到溶解度(略有不同，往往是细颗粒溶得多些)。

- 通常溶解度是指在一定温度下，溶质在一定量溶剂中的溶解量。溶质溶于一定浓度的其他盐的溶液时，其溶解度可能比它在纯溶剂中的大或小或相近。因此不能用溶质的水溶度来预测它在一定浓度其他盐溶液的溶解度。为此下面举出 3 个有实际意义的实例。

配制只含极少量 Na₂CO₃ 的 NaOH 溶液的一种方法是：配制常温下 NaOH 的浓溶液，因 Na₂CO₃(原先混杂在 NaOH 中或在配 NaOH 溶液时空气中 CO₂ 溶解所致)在浓 NaOH 溶液中的溶解量很小而以沉淀析出。取出上层清液用不含 CO₂ 的水稀释到所需浓度；隔膜法电解 NaCl 溶液，由阴极室流出的是 NaCl (~200g/l)和 NaOH(~100g/l)的混合液，在对混合液蒸浓的过程中，因 NaCl 在浓 NaOH 溶液中溶解度小而析出(在 50%NaOH 溶液中 NaCl 的浓度仅为 0.9%)，得到仅含小量 NaCl 的 NaOH；常温下，NaHCO₃ 的水溶度超过 8g(~1mol/l)，但它在浓 NaCl 溶液中溶得很少(288K 时，在 6.06mol/l NaCl 中，NaHCO₃ 溶解量为 0.12mol/l)。生产上就是利用这个性质从 NaCl 溶液(还有其他物质，如 NH₄⁺)得到 NaHCO₃ 晶体。如果不注意实际情况将得出“NaHCO₃ 溶解度不大”的错误结论。

1.6 卤化银和氨水的反应——浓度对平衡移动的影响

实验 1 AgNO_3 溶液分别和酸性 NaCl 、 NaBr 、 NaI 溶液作用得 AgCl 、 AgBr 及 AgI 沉淀。试验 3 种卤化银和氨水的作用。结果列于下表。除 AgI “不溶”外，随 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度增大， AgCl 、 AgBr

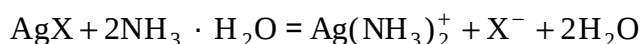
氨水浓度 溶解情况	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度增大 $\longrightarrow$ $\sim 0.1\text{mol/l}$ $1-2\text{mol/l}$ $6-8\text{mol/l}$ 浓氨水			
AgI	不容	不溶	不容	不容
AgBr	不溶	溶解不明显	溶解明显	溶解
AgCl	溶解不明显	溶解	溶解	溶解

溶解量相应增大。符合于反应物浓度增大，平衡向着生成物方向移动的规律。

对于上述实验至少可以提出 2 个问题：所谓“溶”、“不溶”的标准是什么？为什么改变 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对 AgCl 、 AgBr 溶解量的影响明显，而对 AgI 溶解量的影响“不明显”？这些都是需要从量的方面来理解的问题。

化学实验中所用试剂浓度通常在 10^0-10^{-2}mol/l 之间，如若溶质的摩尔质量为 $\sim 100\text{g/mol}$ ，则上述浓度相当于 10^2-10^0g/l ，其中 10^0g/l 相当于 $10^{-1}\text{g}/100\text{g}$ 水。定性分析上规定，若“溶解”物质浓度 $\geq 10^{-2}\text{mol/l}$ 的叫做可溶物， $\leq 10^{-3}\text{mol/l}$ 者是难溶物。这是因为用肉眼很难观察到 1 升中不足 0.1g 的溶质（相当于 10^{-3}mol/l ）。

3 种卤化银的溶解度随卤素原子量增大而减小，即 AgI 最难溶于水或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。



$$K = K_{\text{ap}}(\text{AgX}) \times \beta_2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{X}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

当 X^- 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 时， K 值依次为 $\sim 10^{-3}$ 、 10^{-5} 、 10^{-9} 。

若按定性分析规定，设 AgX 溶解后的浓度为 $10^{-1} - 10^{-2}\text{mol/l}$ ，即把 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{X}^-] = 10^{-1} - 10^{-2}\text{mol/l}$ 代入以上平衡关系式，可求得

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{-2}\text{mol/l} \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{-1}\text{mol/l}$$

对于 AgCl ，相应 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 0.3\text{mol/l}$ $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 3\text{mol/l}$

对于 AgBr ，相应 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 3\text{mol/l}$ $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 30\text{mol/l}$

对于 AgI ，相应 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 300\text{mol/l}$ $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \sim 3000\text{mol/l}$

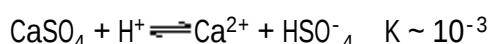
要求 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] > 30\text{mol/l}$ 是不可能的，而浓度为 0.3、3 则是可以达到的。计算结果和实验事实基本相符。

改变体系中某物浓度导致平衡发生移动是绝对的，只是平衡移动有能被观察到和观察不到（如 AgI 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的溶解量虽然明显大于它的水溶度，但仍观察不到）之分；而平衡移动明显程度又和浓度可能改变的幅度有关。一般实验中物质浓度的改变范围在 $10^0 - 10^{-2}\text{mol/l}$ 之间，若以 10^{-1}mol/l 为“基准”，多数情况下是：浓度增大 10 倍（达 10^0mol/l ）或

减少成原先的 $\frac{1}{10}$ 倍（达 10^{-2}mol/l ）。当把浓度改变值局限于 10 倍或 $1/10$ 倍时，

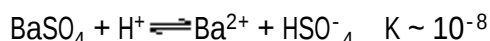
则对那些极完全的反应(K 很大, 如 $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$ 的 $K \sim 10^{16}$)和极不易进行的反应(K 很小, 如 AgI 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 间的作用), 肯定将导致有关平衡的移动, 但往往观察不到相应的现象改变。然而对于那些不很完全的反应(K 值不很大也不很小, 如 AgCl 、 AgBr 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 间的反应), 改变体系中某物浓度, 将对平衡移动起决定性的作用, 能观察到相应现象。为进一步了解平衡移动规则, 再进行一个实验。

实验 2 取少量石膏粉置于 $\geq 1\text{mol/l}$ HCl 或 HNO_3 溶液中, 振荡, CaSO_4 明显溶解; 而在 $\leq 0.1\text{mol/l}$ HCl 、 HNO_3 溶液中, CaSO_4 溶解不明显。此时, HCl 、 HNO_3 的浓度只改变了 10 倍, 就能凭肉眼观察到平衡的移动。可见, 它不是一个完全的反应



当 $[\text{H}^+]$ 为 1mol/l 和 10^{-1}mol/l 时, 相应 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HSO}_4^-]$ 分别为 $3 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 和 $\sim 10^{-2}\text{mol/l}$ (CaSO_4 在纯水中的溶解浓度仅为 $3 \times 10^{-3}\text{mol/l}$)。显然前者可被直接观察到。

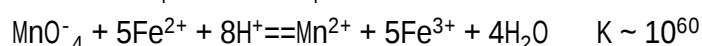
BaSO_4 ($K_{\text{sp}} \sim 10^{-10}$) 和 H^+ 是极难进行的反应



与 $[\text{H}^+] = 1\text{mol/l}$ 平衡的 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4}\text{mol/l}$, 可认为 BaSO_4 不溶于 1mol/l 的强酸。然而 $\sim 10^{-4}\text{mol/l}$ 这个浓度却比 BaSO_4 在水中的溶解浓度 $\sim 10^{-5}\text{mol/l}$ 大了 10 倍。

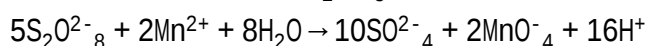
再如, $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$ 。是一个不完全的反应, K 接近 10^4 。因此, 若增大生成物 Fe^{2+} 的浓度可抑制 Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应。如混合 Fe^{3+} (10^{-2}mol/l)、 I^- (10^{-2}mol/l) 及 Fe^{2+} (1mol/l) 的溶液, 则看不到明显的 I_2 的颜色; 另一方面, 如用 CCl_4 代替上实验中的 Fe^{2+} , 振荡后可观察到 CCl_4 层显现碘的颜色。(室温下, 碘在 CCl_4 和 H_2O 中的分配比约为 80)

在酸性介质中 KMnO_4 氧化 FeSO_4 是极完全的反应



对于此反应, 即使用最浓的 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} , 也不可能明显抑制氧化还原反应的进行。

又如, 在酸性介质中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 是一个极



完全的反应。增加酸的浓度(请注意: 生成物中 H^+ 的系数为 16)也不可能明显抑制反应发生。

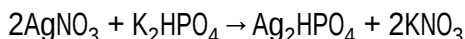
总之, 改变浓度对“不那么完全的反应”才有明显的影响(此处明显与否是以能否观察到为前提的)。

1.7 硝酸银和可溶性酸式磷酸盐作用生成何种沉淀 ——要重视反应过程中溶液酸度的改变

(1)问题的提出

把 AgNO_3 液滴入 K_2HPO_4 液即得黄色沉淀。沉淀为何物？从参考书上查得 Ag_2HPO_4 和 Ag_3PO_4 均为黄色沉淀，只是 Ag_2HPO_4 的颜色略浅些，因此不能简单地根据颜色深浅来断定沉淀是何物。用什么方法才能作出正确的判断呢？

- 如若滴加 AgNO_3 液时得到的沉淀是 Ag_2HPO_4



在滴加 AgNO_3 并生成 Ag_2HPO_4 的过程中，溶液中尚未参加反应的 K_2HPO_4 浓度逐渐变稀。因此可把滴加 AgNO_3 液过程看成是 K_2HPO_4 浓度减小的过程 (K_2HPO_4 溶液的 $\text{pH} \sim 9.4$)，溶液 pH 值将由 > 9 逐渐下降为 ~ 7 。在“ HPO_4^{2-} 完全沉出时”，是 KNO_3 的溶液，其 pH 值不可能明显小于 7。

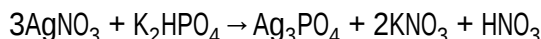
- 若生成的黄色沉淀是 Ag_3PO_4

则在生成沉淀的同时释出 H^+ (是原先 HPO_4^{2-} 中的)，它将导致溶液 pH 下降，甚至降到 7 以下。因此，在滴加 AgNO_3 液的同时测定混合液 pH 值的改变，若最终 $\text{pH} \sim 7$ ，则黄色物为 Ag_2HPO_4 ；若 pH 明显小于 7，黄色沉淀则是 Ag_3PO_4 。

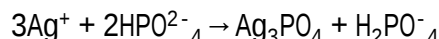
实验事实是：随着 AgNO_3 液的滴入，溶液的 pH 值逐渐降低，最终降为 3—4。可见黄色沉淀是 Ag_3PO_4 。

(2)根据实验结果书写反应方程式

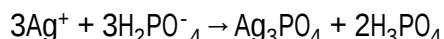
在滴加 AgNO_3 液到 K_2HPO_4 溶液的过程中，可认为是 Ag^+ 不足量而 P(V) 是过量的。若把反应式写成



反应式表明在生成 Ag_3PO_4 的同时释出了 H^+ 。如果这个写法是正确的话，那么溶液的 pH 将由 ~ 9 很快地降为 3—4。然而实验事实是“ pH 值是逐渐下降”的。两者的矛盾发生在：释出的 H^+ 将和溶液中过量的 (即尚未参与反应的) HPO_4^{2-} 结合成 H_2PO_4^- ，因此正确的反应式是



pH 值改变表明：在滴加 AgNO_3 液过程中，部分 HPO_4^{2-} 生成沉淀，另一部分 HPO_4^{2-} 和 (沉淀时) 释出的 H^+ 结合成 H_2PO_4^- 。即滴加 AgNO_3 液生成 Ag_3PO_4 的过程就是另一部分 HPO_4^{2-} 转化为 H_2PO_4^- 的过程。当加入 AgNO_3 液“恰好导致”溶液中 HPO_4^{2-} “全部转化”为 H_2PO_4^- 后，如果再滴加 AgNO_3 液，继续发生的反应将是 AgNO_3 和 H_2PO_4^- 生成沉淀的问题了 (不论我们是否意识到这一点，但这是确定无疑的事实)。此时在生成 Ag_3PO_4 过程中，释出的 H^+ (“原先” H_2PO_4^- 中的) 将和溶液中的 H_2PO_4^- 结合成 H_3PO_4 ，反应方程式是

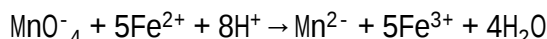


当在生成沉淀的同时溶液中的 H_2PO_4^- 基本上转化为 H_3PO_4 后，继续滴入 AgNO_3 液，将是它能否和 H_3PO_4 发生反应。如若仍能生成黄色 Ag_3PO_4 沉淀，此时释出的 H^+ 就只能以 H^+ 存在 (相当于强酸溶液中的 H^+)， pH 可降到 ~ 2 。然而实验事实是最终 pH 为 3—4。这就表明： Ag^+ 不可能和 H_2PO_4^- 生成沉淀。取 1—

2cm³0.1mol/l H₃PO₄液和 1ml 0.1mol/l AgNO₃混合, 未见沉淀。由此可知: 过量 AgNO₃液和 HPO₄²⁻液反应的产物是 Ag₃PO₄和 H₃PO₄。

(3)由实验和讨论得到的结论

●测定溶液 pH 值的改变, 有助于对实验进行的情况及完全程度作出判断(水溶液中进行的、绝大多数的化学反应都伴随着 pH 的改变); 从另一个角度看, 为了确保某反应能够顺利进行, 常需维持一定的 H⁺浓度。维持方法是加缓冲溶液, 或加适当过量的酸或碱溶液。后者如在酸性溶液中进行 MnO₄⁻和 Fe²⁺的反应时, 若有 1mol MnO₄⁻参与反应将消耗 8mol H⁺, 为此需加

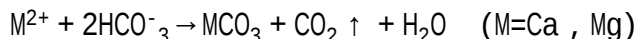


过量的 H₂SO₄。如若不加过量的酸, 则在反应进行了一段时间(是消耗 H⁺的过程)后, 因 H⁺浓度下降而 MnO₄⁻可能被还原为 MnO₂。那么, 如何掌握适当过量呢? 如实验过程中消耗了 20cm³0.02mol/l MnO₄⁻, 则同时消耗的 H⁺量为 0.02 × 0.02 × 8 = 3.2 × 10⁻³mol。若用 2mol/l H₂SO₄来维持溶液中的 H⁺, 起码需 H₂SO₄溶液的量为 x

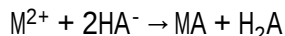
$$2 \times 2(1\text{mol H}_2\text{SO}_4 \text{ 中有 } 2\text{mol H}^+) \times x = 3.2 \times 10^{-3}$$

x = 8 × 10⁻⁴l, 即 0.8cm³。一般在作此实验前加 4—6ml (远远超过 0.8ml) 2mol/l 来维持溶液的 H⁺, 这样就可认为自始至终这个反应是在 H⁺的浓度较为恒定的溶液中进行(请看, 估计加酸量很容易)。

●以酸式根为沉淀剂生成正盐沉淀的反应甚多。读者熟悉的实例有: Ca²⁺、Mg²⁺和 HCO₃⁻生成碳酸盐沉淀的反应式为(就是暂时硬水软化的方程式):

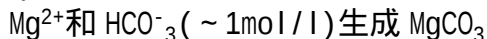


它们的共同特点是: 沉淀时释出的 H⁺和酸式根结合成含 H⁺较多的酸式根或多元弱酸。兹以 HA⁻表示酸式根, 讨论它们和 M²⁺的反应(生成 MA 沉淀)的一般规律

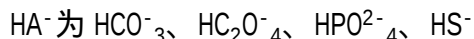


(注: 除 HSO₄⁻、HSeO₄⁻ 酸式根外, HA⁻表示所有多元酸的酸式根。)当反应进行了一段时间后, 溶液中 HA⁻“全转化”为 H₂A(如 H₂CO₃、H₂CO₄、H₂PO₄⁻……), 继续滴加的 M²⁺是它能否和 H₂A 应的问题。显然, H₂A 溶液中 A²⁻浓度明显低于 HA⁻(在 H₂A 和 HA⁻浓度相近时)中的 A²⁻, 就是说 H₂A 中的 [A²⁻] 只能满足溶解度更小的 MA 沉淀的要求。如若不然, 沉淀反应将在中部“停止”。现将常见的酸式盐和 Mⁿ⁺作用生成正盐的实例写在下面。

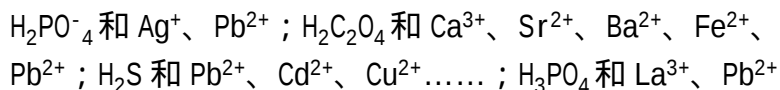
需很浓(10⁰mol/l)的沉淀剂才能得到正盐沉淀的实例:



能和一般浓度 HA⁻生成正盐 MA 沉淀的反应:



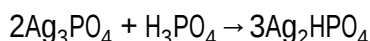
能和 H₂A(包括 H₂PO₄⁻、H₃PO₄)生成正盐 MA 沉淀的实例:



由上述实验事实可知：在正磷酸盐沉淀中， LaPO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶解度低于 Ag_3PO_4 ，而 Ag_3PO_4 又低于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ；在碳酸盐沉淀中， MgCO_3 的溶解度比 CaCO_3 的大 (K_{sp} 分别为 10^{-5} 、 10^{-9})；又 MgC_2O_4 溶解度大于 FeC_2O_4 ；硫化物中也有类似情况，不赘述。

(4) HA^- 和 M^{2+} 生成 $\text{M}(\text{HA})_2$ 沉淀实例

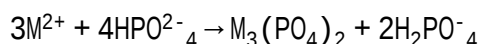
多数情况下，酸式盐的溶解度大于相应正盐，因此需用一定的 H^+ (为了调整液中 A^{2-} 和 HA^- 浓度间的比值)。如制备 Ag_2HPO_4 沉淀的方法是：使 AgNO_3 和 H_3PO_4 混合加热，蒸发得 Ag_2HPO_4 。



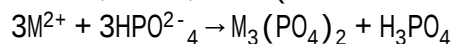
顺便提及， Ag_2HPO_4 沉淀在有明显水量存在时，易发生下列分解反应



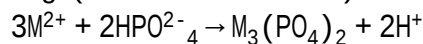
因此，在以上把 AgNO_3 滴入 HPO_4^{2-} 得到 Ag_3PO_4 的实验中，究竟是一开始就生成 Ag_3PO_4 的呢，还是生成 Ag_2HPO_4 遇水分解为 Ag_3PO_4 ？无法判定。即使从溶液 pH 改变考虑，也得不到相应结论。幸好化学反应方程式只表示反应的起始态(初态)和最终生成物(终态)的物种，一般不表示反应的历程。为此，把过量阳离子和 HPO_4^{2-} 反应的方程式写在下面



M^{2+} 为 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} (溶解度不很小的沉淀)



M^{2+} 为 Ag^+ (溶解度较小的沉淀)

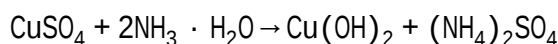
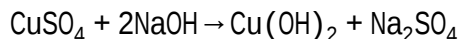


M^{2+} 为 Pb^{2+} 、 La^{3+} 、镧系元素(溶解度最小)

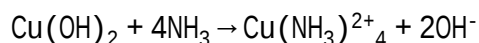
1.8 氢氧化铜和氨水的反应——生成弱电解

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 是读者所熟知的反应。教材上断言：这个反应很容易进行。事实究竟如何？

实验 1 现用两种沉淀剂， NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CuSO_4 反应制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2$



再往两种含有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的溶液中加入适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，发生下列反应



实验中发现，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 较易和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应得到澄清的深蓝色溶液；而用 NaOH 作沉淀剂生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，不易和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，即使是用了过量 5—6 倍 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，仍不能得到澄清的溶液。这又是什么原因？

仔细研究以上几个反应式发现，用 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的同时溶液中残留了 Na^+ 、 NH_4^+ 及 SO_4^{2-} ，而在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 时又释出 OH^- 。会否是刚释出的 OH^- 和原先在溶液中的 NH_4^+ 结合成弱电解质， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 促进平衡移动呢（ Na^+ 和 OH^- 间不可能发生结合）？为了验证上述看法是否符合事实，特进行以下实验。

实验 2 既然是 NH_4^+ 和 OH^- 结合成弱电解质，那么往那份不澄清的溶液（即用 NaOH 作沉淀剂的那份）中加 NH_4^+ ，就有可能因为生成弱电解质导致平衡移动，使溶液变得澄清。为此，把不澄清液分盛于 4 支试管，往其中 3 支试管里依次加少量浓 NH_4Cl 液、 NH_4NO_3 液、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 液，另一支试管则留作比较。实验现象是：3 支试管中的溶液都变得澄清了，表明确实是 NH_4^+ 起了作用。从化学平衡移动规则考察此实验，只要有 NH_4^+ 和 OH^- 就会结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，而不必考虑 NH_4^+ 是原先就存在于溶液中的还是外加的。

有人可能会提：在加 NH_4^+ 盐时，其阴离子是否也在起作用呢？根据上述 3 个加铵盐的实验，对此问题可提出两种看法：阴离子在反应中均未起明显的作用；阴离子均起了作用，并且 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 所起的作用相近（否则，无法说明加少量浓铵盐液时，得到同样的结果）。由于原先溶液中就有 SO_4^{2-} （由 CuSO_4 液带入），如果 SO_4^{2-} 起着明显的作用，为什么在未加铵盐时，其效应发挥不出来呢？而在加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后，实验现象却和加浓 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 又为什么相同呢？这就从问题的另一面说明了在上述反应中 3 种阴离子均未起明显作用（显然，不能把“不明显”理解为根本不起作用）。为了验证后一个结论，可往不澄清溶液中（第四管）加其他浓铵盐液，如 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，也很容易观察到澄清的深蓝色溶液。

实验 3 既然是 NH_4^+ 在起作用，那么如果降低 CuSO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应体系中 NH_4^+ 的含量 [用水洗涤 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀即达目的] 后，再滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，其现象应该是不容易得到澄清液。取 CuSO_4 和适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合得 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，离心分离，用蒸馏水洗涤沉淀 3—4 次 [此举即使不能洗净 NH_4^+ ，但可使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中 NH_4^+ 量明显下降是确定无疑的]，而后往沉淀上加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，不

易得到澄清液。此时，若再加入铵盐，溶液又变得澄清了。

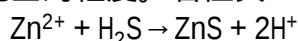
由实验 2—3 现象可确知，有无足量 NH_4^+ 将对 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 间反应起“决定性”作用(顺便提及：无机合成中制备氨络离子常需加适量铵盐，应该说和这个因素有关)。

由这个实验可以得到下述启示。

(1)如果在反应过程中生成弱电解质，那么它将对平衡移动发生明显的作用。“生成弱电解质”包括：一开始就生成弱电解质的反应，如 HCl 和 Na_2CO_3 生成 CO_2 ；也包括在反应过程中生成弱电解质的实例(如上实验)。两者的区别仅仅是后者不那么一目了然而已，为此再举几个实例。

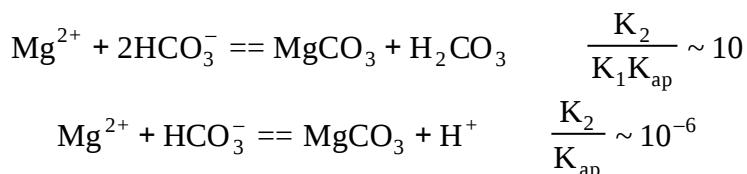
●把 CO_2 分别通入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ——两者浓度(mol/l)相同，配制溶液时均不含外加酸——在盛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液的容器中得到 PbCO_3 白色沉淀(这是制备纯 PbCO_3 的一种方法)；但在盛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 容器中却得不到 PbCO_3 沉淀。在 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 液中所生成 PbCO_3 ，应该是和 H^+ 与 CH_3COO^- 生成 CH_3COOH 有关。为了验证这个看法是否可信，往上面通 CO_2 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 澄清溶液中加入浓 CH_3COONa 溶液，确能观察到白色 PbCO_3 沉淀的生成。可见，以上看法可信。

●把 H_2S 通入 ZnSO_4 溶液，生成白色 ZnS 沉淀。反应中生成的 H^+ 抑制 H_2S 电离而使沉淀反应达不到完全的程度。若往其



中加 NaCH_3COO ，因 CH_3COO^- 与 H^+ 结合成 CH_3COOH ，使沉淀作用趋于完全。

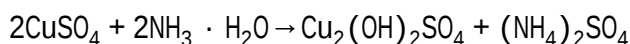
●把 H_3PO_4 溶液分别加入到等浓度(mol/l) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液(配制时未另外加酸)中，可观察到在一种容器中的沉淀量较多于另一容器中的沉淀量。显然这是产物 H^+ 和 CH_3COO^- 结合成 CH_3COOH 促进平衡移动的又一实例。总之，在反应体系中有 H^+ (不论是原先加入的或反应过程中生成的)和弱酸根时，必须考虑生成弱电解质的倾向。同理，在有 OH^- (原先的或反应生成的)和弱碱离子时，应考虑生成弱碱对平衡移动的影响。其实，前述在 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的反应中，沉淀时释出的 H^+ 和 HCO_3^- 结合成 H_2CO_3 ，也是生成弱电解质促进沉淀的生成。如若不然，则 Mg^{3+} 不可能和 HCO_3^- 产生沉淀



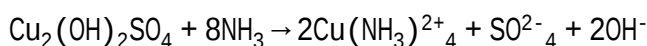
(2)从平衡移动和浓度的关系看，生成弱电解质实质上是 OH^- 或 H^+ 浓度下降的过程。(如上述 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{H} + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{COOH}$)那么，这种浓度下降和一般实验中浓度的改变又有什么区别呢？一般实验中浓度改变的幅度有限，如比原先浓度增大 10 倍或降为原先浓度的 $1/10$ 倍，很难遇到和原先浓度相差 10^2 或 10^{-2} 以上的情况。而生成弱电解质可能使相应离子浓度降低的幅度超过 1—2 个数量级，因此后者对平衡的影响更大。如用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应也不易得澄清液，然而加适量 NH_4^+ 即达目的。显然，在其他条件相近(同)时，电解质越弱则其离子和 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质的反应越完全。从另一个角度看，电解质越弱，则在形成弱酸、碱时，对 H^+ 或 OH^- 浓度

要求越低。如 CaCO_3 的溶度积和 CaC_2O_4 相近，因 H_2CO_3 酸性明显弱于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，所以溶解 CaCO_3 所需 H^+ 的“起码浓度”明显低于溶解 CaC_2O_4 所需 H^+ 的“起码浓度”，实际上用 CH_3COOH 就能溶解 CaCO_3 ，但它却溶不了 CaC_2O_4 。

既然生成弱电解质对平衡移动有显著影响，则可以肯定生成沉淀、离子也将对平衡移动产生影响。若沉淀越难溶、络离子越稳定，则对平衡移动的影响越大。下节中就要讨论这些问题。在结束这节前还要说明一个问题： NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别和 CuSO_4 反应得到的是碱式盐，而不是氢氧化物。碱式盐的组成以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 表示（具体组成见本章 1.17 节）。这样就产生了一个问题：以上都是把沉淀当作氢氧化铜来讨论的，事实上沉淀都是碱式盐，那么上述讨论是否还有效呢？暂时撇开碱式盐组成不谈，从反应方程式看，以上讨论对于后一步反应，即 NH_4^+ 和 OH^- 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 仍然有效。



沉淀组成中有 2mol OH^- ，溶液中必有 2mol NH_4^+ 。碱式盐和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的反应式为

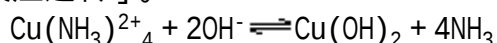


溶解时又生成 2mol OH^- 。即在整个反应中 NH_4^+ 和 OH^- 的摩尔相同，互相结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。就这一点而论，前面讨论得到的结论也应适用于碱式硫酸铜和氨水的反应。

最后一个是：如何制备纯的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀？简便的方法有以下几种。

- 把制得的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液，置于保干器中，用浓 H_2SO_4 吸去其中的 NH_3 和 H_2O 。这个吸收 NH_3 的过程，相当于 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液中 NH_3 浓度降低的过程，生成了只呈浅蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。

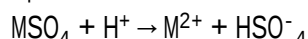
- 往 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液中加较浓的 NaOH 溶液。可得很纯的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀 [相当于生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的逆反应，其所以能进行是因为正向是不完全的反应。增加生成物浓度使反应逆转]。



1.9 硫酸铅溶于硝酸——生成络离子

前已提及 CaSO_4 溶于 ($> 1\text{mol/l}$) HCl 、 HNO_3 是生成弱电解质, HSO_4^- 之故。若从生成弱电解质角度考虑, 那么这个反应的本质是和 CaCO_3 、 CaC_2O_4 溶于 HCl 、 HNO_3 是相似的, 只是 HSO_4^- 是较强于 HC_2O_4^- 、 H_2CO_3 的弱电解质, 需用更强的、一定浓度的强酸才能溶解它。下面将以难溶硫酸盐为例, 讨论它们和 H^+ 的作用。

难溶硫酸盐有: Ag_2SO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-3}$)、 CaSO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-5}$)、 SrSO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-7}$)、 PbSO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-8}$) 及 BaSO_4 ($K_{\text{ap}} \sim 10^{-10}$), 它们和 H^+ 反应的通式是



反应的“动力”是生成弱电解质。因此当把一定浓度的强酸, 分别加到这 5 种沉淀上时(即 H^+ 的起始浓度相同), 因溶解度稍大的 Ag_2SO_4 、 CaSO_4 能提供较多的 SO_4^{2-} , 而 PbSO_4 、 BaSO_4 只能提供少量的 SO_4^{2-} , 很容易想象, 实验现象应该是按上顺序: 溶解量由大到小。绝不会出现 PbSO_4 、 BaSO_4 溶得多, 而 Ag_2SO_4 、 CaSO_4 反而溶解少的现象。显然, 以上推论的前提是反应“动力”仅仅是生成弱电解质, HSO_4^- 。

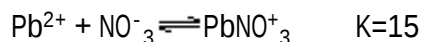
实验 1 取 CaSO_4 、 SrSO_4 、 PbSO_4 、 BaSO_4 粉末各 2 份, 分别置于 8 支试管中, 试验它们和 3mol/l HClO_4 、 3mol/l HNO_3 的反应。实验结果列于下表。

		CaSO_4	SrSO_4	PbSO_4	BaSO_4
溶解与否	HClO_4	溶	不溶	不溶	不溶
	HNO_3	溶	不溶	溶	不溶

4 种硫酸盐和 HClO_4 ($\sim 3\text{mol/l}$) 作用的现象和上述推论相符即生成 HSO_4^- 是溶解反应“唯一的动力”。然而, 它们和 HNO_3 ($\sim 3\text{mol/l}$) 作用情况—— PbSO_4 明显溶, 而溶解度稍大的 SrSO_4 反而不溶——表明, 除了生成弱电解质外, 必然还有另外一个(反应的)“动力”。这个“动力”又是什么呢?

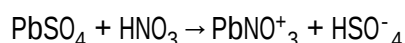
首先从生成弱电解质 HSO_4^- 本身的倾向考察, 因 HClO_4 是比 HNO_3 更强的酸, 即它提供 H^+ 的本领更强于 HNO_3 所能提供 H^+ 的本领, 即在相近的条件下, HClO_4 中更易形成 HSO_4^- 。这就再次表明反应必有另外一个“动力”。

上述溶解了的溶液中共有 4 种离子: H^+ 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- (或 NO_3^-)、 Sr^{2+} (或 Pb^{2+}), 已经考虑过了 H^+ 和 SO_4^{2-} 结合成 HSO_4^- , 余下的只能讨论 Sr^{2+} 或 Pb^{2+} 和 NO_3^- 或 ClO_4^- 间的作用。根据实验结果很容易想象到: Pb^{2+} 和 NO_3^- 间必发生了某种结合, 而 Pb^{2+} 和 ClO_4^- 间只发生了弱的结合或弱到可以忽略不计; 而 Sr^{2+} 既不和 NO_3^- , 也不和 ClO_4^- 发生结合或只是弱结合。这样就能解释上述实验现象。那么, Pb^{2+} 和 NO_3^- 发生什么结合呢? 显然, 两者不可能形成弱电解质, 也不是沉淀或发生氧化还原反应。因此, 唯一的可能是 Pb^{2+} 和 NO_3^- 间发生了络合作用。从参考书上找到 Pb^{2+} 确能和 NO_3^- 络合的资料



而 Pb^{2+} 和 ClO_4^- 、 Sr^{2+} 和 ClO_4^- 、 NO_3^- 间均不发生明显的配位作用, 一般情况

下可忽略它们相互间的配位反应。就是说, PbSO_4 溶解于 HNO_3 有 2 个“动力”, 生成 HSO_4^- 和 PbNO_3^+ , 正确的反应式为:

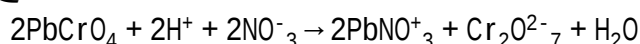


SrSO_4 不溶于 HNO_3 、 HClO_4 , PbSO_4 不溶于 HClO_4 是因为它们只有一个“动力”。而 BaSO_4 不溶于酸除只有一个动力外, 还因为 BaSO_4 的溶解度太小, 只能提供极少量的 SO_4^{2-} 之故。

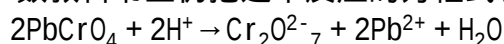
以上实验的启示是: 用强酸溶解难溶弱酸盐时, 除生成弱电解质外, 有时还要考虑酸根阴离子和难溶物中阳离子间可能发生的配位反应。一般常用的强酸有 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 及 HCl , 其中作为配位体具有较强配位能力的是 Cl^- , 配位能力最弱, 甚至可忽略不计的是 ClO_4^- , 而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的配位能力介于两者之间。

需考虑络合的情况很多, 现举数例于下。

实验 2 用 $\sim 3\text{mol/l}$ HNO_3 、 HClO_4 分别溶解 PbCrO_4 。实验结果是: PbCrO_4 溶于 HNO_3 , 而不溶于 HClO_4 。溶解作用的一个“动力”是 H^+ 和 CrO_4^{2-} 生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 而 PbCrO_4 能溶于 HNO_3 , 表明另一个“动力”是生成 PbNO_3^+ 。其正确的反应方程式是

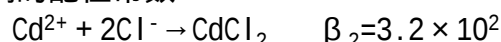


顺便提及: 目前大多数教科书上仍把这个反应的方程式错误地写成

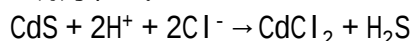


因为此方程式无法解释为什么 PbCrO_4 不溶于(比 HNO_3)更强的 HClO_4 。

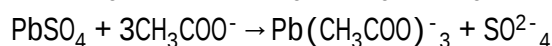
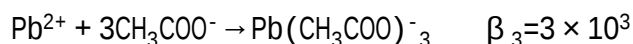
实验 3 用 $\sim 3\text{mol/l}$ HCl 、 HClO_4 分别溶解黄色 CdS 沉淀。如果反应的“动力”仅仅是生成弱电解质 H_2S , 则实验现象可能是: CdS 能溶解于 HCl 、 HClO_4 ; 能溶于 HClO_4 而“不”溶于 HCl ; 或均不溶解。然而实验事实恰好是, 能溶于 HCl 而不溶于 HClO_4 。33 此事实等于提示 Cd^{2+} 和 Cl^- 间发生了配位反应。果然, 从参考书上查得它们的配位常数



CdS 溶解于 HCl 反应的正确方程式



实验 4 PbSO_4 溶解于浓 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 也是因为发生了配位反应



需要溶解于浓 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 表明溶解不是完全的反应。

由以上所举实例可知: 不考虑某些离子间的络合反应, 将无法理解和解释许多实验现象。然而在许多实验中因络合反应不是很强而被忽视。实验, 恰好是实验提示络合反应确实存在, 并且不能忽视。

1.10 氢氧化铁沉淀的性质——沉淀陈化

读者熟知的氢氧化铁是红棕色沉淀。然而用不同方法制得的沉淀性质却不尽相同。

实验 1 混合 FeCl_3 液和 NaOH 液生成红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，把此沉淀均分成 3 份。往第一份中滴加 HCl ，记下沉淀恰好完全溶解时所加 HCl 液的滴数(为 α 滴)。给带有沉淀的溶液的第二支试管加热数分钟，沉淀的颜色变得更深了，待冷却后往其中滴加 HCl ，发现在加了 α 滴 HCl 液时，沉淀尚不能完全溶解，只有在加了更多滴的 HCl 液时，沉淀才完全溶解(加热温度越高、加热持续时间越长，需加更多量的 HCl ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 才能溶解)。把第三支试管放置过夜，第二天再往其中滴加 HCl 液，发现也要加多于 α 滴 HCl ，才能使之完全溶解(放置时间越长，则需多加更多的 HCl)。

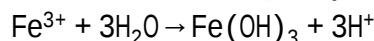
以上事实表明，新鲜的氢氧化铁和放置一段时间或经过加热的氢氧化铁的性质有所不同。其实， $\text{Fe}(\quad)$ 和碱作用生成沉淀的组成是可变的，通常以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (水合氧化铁)表示， $n=3$ 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $n=1$ 时为 $\text{FeO}(\text{OH})$ (羟基氧化铁)。在放置沉淀和受热过程中 n 值变小。 n 值变小伴随两种性质的改变

- 沉淀颜色加深；
- 较难溶解于酸(或碱)，化学活泼性相对减弱。

这是化学上沉淀陈化的一个实例，氢氧化铁写成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 仅为示性式。

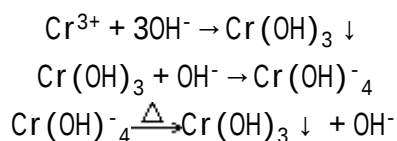
类似氢氧化铁那样的沉淀陈化在实验中经常遇到。

实验 2 加热煮沸 FeCl_3 溶液，不久就出现颜色较深的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。反应的动力是， Fe^{3+} 的水解反应因温度升高而加强。



请考虑如果氢氧化铁沉淀时不发生陈化作用的话，那么当把上述含有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的溶液冷却到室温时，按说应该恢复到加热前的状态，即发生 3H^+ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 间的逆反应而恢复为 FeCl_3 溶液。然而，实验事实是：冷却后 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不会完全溶解。这就从另一个角度表明在生成氢氧化铁的同时确实发生了其他变化——陈化作用。为确证发生了陈化作用，再进一步讨论。氢氧化铁不溶于酸，会否是在前期加热 FeCl_3 水解过程中，因生成物 HCl 挥发损失使溶液中 H^+ 浓度下降，而不能完全溶解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 呢？在加热 FeCl_3 溶液的过程中，用湿的 pH 试纸检测逸出气体的酸性，未发现有明显量 HCl 的逸出。又，为了进一步确证不是由于 HCl 挥发所导致的结果，可往冷却后带有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的溶液中滴加少量 HCl ，仍不能使沉淀完全溶解。如此就可确证 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 陈化是事实。

实验 3 往少量 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴加 NaOH 溶液生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀(这是一个两性氢氧化物)，继续滴加 NaOH 液到沉淀恰好完全溶解为止。加热此溶液，因水解作用增强再次得到 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀(请注意，此时得到沉淀的颜色比原先得到的深)。



若最后一步反应仅仅是温度对水解反应的影响，那么当溶液再次冷却到室温时，沉淀将会完全溶解(这里当然不存在加热时碱挥发损失的问题)。然而实验事实是：不发生明显溶解，甚至在另外加入少量 NaOH 液后，沉淀仍不能完全溶解。看来，这也是氢氧化铬沉淀发生了陈化作用之故。本实验中生成的沉淀实际上是含水氧化铬， $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， n 值在放置过程和受热时减小，同时颜色加深，并较难溶于酸或碱。通常以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 示性式来表示氢氧化铬。

同理，氢氧化铝也是含水氧化铝， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其 n 值减小时，较难(和 n 值较大物相比)溶解于酸或碱。

许多化合物都具备陈化性质，只是陈化程度和陈化所需时间不尽相同而已。然而组成或(和)结构的改变却是陈化的共同原因(目前，对陈化的机理尚不十分清楚)。

CoS、NiS 沉淀的陈化性质可由下列实验证实。

实验 4 把 H_2S 通入 $c(\text{H}^+) \sim 1\text{mol/l}$ 的 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 盐溶液中，得不到相应硫化物沉淀[也可以把这个事实理解为，CoS、NiS 能溶解于 $c(\text{H}^+) \sim 1\text{mol/l}$ 溶液]。把 H_2S 通入 pH 稍大的 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 溶液中得到黑色 CoS、NiS 沉淀。迅速过滤并洗涤 CoS、NiS 沉淀，再试验它和($\sim 1\text{mol/l}$)HCl 的作用，沉淀并不溶解，甚至在 $> 1\text{mol/l}$ HCl 溶液中也不能明显溶解。

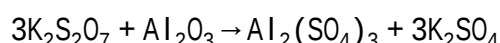
上述实验的启示是：某些物质的性质还和制备它们时所经历的条件有关。这类实例在化学上越来越多。

化学上的陈化并不包括那些对固体进行高温灼烧而导致其性质改变的实例，但就物质性质与形成它们时所经历的条件有关，则与陈化有相同之处，所以也放在此处作一简介。

经历过和未经历过高温灼烧的氧化铝、氧化铬和氧化铁的化学组成都是 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 及 Fe_2O_3 。未经历过高温灼烧的三种氧化物均能溶解于酸(Al_2O_3 、 Cr_2O_3 还能溶解于碱)，经历过高温灼烧的 3 种氧化物难溶于酸(碱)，甚至不溶于酸。

混合 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 液和碱液得 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，空气中的氧将把其中部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，过滤、洗涤、干燥并加热，主要是因加热温度不同得到由黄色到棕红色间各种颜色，被用来生产涂料。颜色主要是由固态物中所含 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 量不同及在某含量 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 时固态物结构不同所决定的，而且和加热温度、持续的时间有关。

由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水生成 Al_2O_3 的性质取决于制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的条件及脱水温度。在 $\sim 500^\circ\text{C}$ 脱水生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，它在催化剂中被作为担体。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 尚能溶解于酸、碱，有吸附某些其他物质的性能(被用来充填层析柱……)。如对 Al_2O_3 强热到 1000°C 以上，则转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (化学式未变)，因灼烧时结构的改变， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不再溶解于酸、碱，并失去吸附性能。此时溶解 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，需用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (焦硫酸钾)



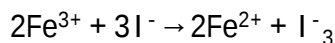
顺便提及，经历过高温灼烧的 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 也需用同法使之溶解。分析自然界 Fe_2O_3 矿，就是用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 作熔矿剂的。

总之，大量事实表明，许多物质性质常和形成它们的“历史”有关。可以说：“只注意(不是不要注意)由化学分析得到的化学式并由此估计它们的

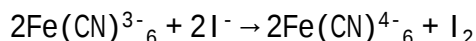
性质 ” 已经远远不能适应目前科学发展的要求了。

1.11 铁()和碘(I⁻)的反应——选择实验条件的依据

Fe³⁺和 I⁻间作用生成 Fe²⁺和 I₂是读者熟知的一个不完全的氧化还原反应



现在讨论 Fe(CN)³⁻₆(Fe 氧化态为)和 KI 间能否发生氧化还原反应。如果能发生反应的话,则方程式将是



这也是一个 Fe()和 I⁻间的反应,可以依用 Fe³⁺与 I⁻反应为基点进行讨论。

由于 CN⁻与 Fe²⁺、Fe³⁺间发生强配位作用。可以把这个反应想象为:往 Fe³⁺和 I⁻反应达平衡的体系中(还有 Fe²⁺和 I₂)加适量 KCN,即生成 Fe(CN)⁴⁻₆和 Fe(CN)³⁻₆[注:Fe³⁺不能直接和 CN⁻络合成 Fe(CN)³⁻₆,这里暂且认为两者相互间反应生成了 Fe(CN)³⁻₆],而 CN⁻不和 I₂、I⁻发生明显作用。生成 Fe(CN)⁴⁻₆、Fe(CN)³⁻₆均导致 Fe²⁺、Fe³⁺浓度下降,若络离子越稳定,则 Feⁿ⁺浓度下降越明显,因此可通过对 Fe(CN)³⁻₆、Fe(CN)⁴⁻₆稳定性分析(即 Fe³⁺、Fe²⁺浓度下降的程度)判断 Fe()和 I⁻平衡移动的方向。

- 若 Fe(CN)⁴⁻₆比 Fe(CN)³⁻₆更稳定,即 Fe²⁺浓度下降值超过 Fe³⁺浓度的下降值,将促进平衡向着生成 I₂的方向移动。即 K₃Fe(CN)₆能氧化 I⁻,反应后,溶液中 I₂的含量(颜色)将比 Fe³⁺和 I⁻反应结果的还要大(颜色深);

- 若 Fe(CN)³⁻₆的稳定性和 Fe(CN)⁴⁻₆相同,即在加入 KCN 液后,溶液中 Fe³⁺、Fe²⁺的浓度以同等比例下降,其结果将和未加 KCN 前的相同,即 Fe(CN)³⁻₆和 I⁻混合体系的颜色(碘)应和 Fe³⁺、I⁻反应体系的相同;

- 若 Fe(CN)³⁻₆比 Fe(CN)⁴⁻₆更稳定,即在加 KCN 后,Fe³⁺浓度下降得更明显,将使平衡向着生成 I⁻方向移动,表明 I⁻不易或不可能被 Fe(CN)³⁻₆氧化,溶液中只能看到浅的(碘的)颜色或看不到碘的颜色。

实验 1 混合 K₃Fe(CN)₆和 KI,混合液中未见到碘的颜色,即使在加入淀粉后也未见到明显的颜色。由实验结果可知:Fe(CN)³⁻₆是比 Fe(CN)⁴⁻₆更稳定的络离子。究竟络合物稳定性强了多少倍,只能查阅参考书。从手册上查得 Fe(CN)³⁻₆、Fe(CN)⁴⁻₆的稳定常数分别为 10⁴²、10³⁵,两者相差 10⁷。在 CN⁻浓度固定时,Fe³⁺浓度比 Fe²⁺浓度降得更低,相差 7 个数量级。

上述实验的启示是:改变了某些物质的配位情况——实验中“原先”是 Fe²⁺(aq)后来变为 Fe(CN)⁴⁻₆——其性质将发生相应改变。这类实验是很多的。如 Co³⁺(aq)氧化 Cl⁻生成 Co²⁺和 Cl₂是一个非常完全的反应,但 Co(NH₃)³⁺₆却氧化不了 Cl⁻。表明 Co(NH₃)³⁺₆是比 Co(NH₃)²⁺₆稳定得多的络离子,查得它们的稳定常数分别为 10³²和 10⁵(两者相差了 10²⁷)。又,Cu 在水中不容易被空气中 O₂所氧化,但在 NH₃·H₂O 中 Cu 较易被 O₂氧化成深蓝色溶液,后者显然和生成 Cu(NH₃)²⁺₄(β₄~10¹²)有关。由此可以想象并推论:若具备生成更稳定络离子的条件,如 Cu(CN)⁻₂、Au(CN)⁻₂的稳定常数依次为 10²⁴、10³⁸,则 Cu、Au 更易被 O₂氧化(氰化法提取金就是利用了这个性质)。

接着要讨论一个饶有兴趣的问题。(命题)如何设法使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- 的反应得以实现。从原则上讲,只要能做到降低生成物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 I_2 浓度或使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度下降的幅度大于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 下降的幅度,就有可能达到命题的要求。改变溶液中某些物质浓度可供选择的途径,是从酸碱平衡、沉淀、氧化还原及配位平衡方面着手。

(1)配位平衡

设法加入另一种配位体以改变原先配位的情况,从而达到实验要求。这种设想对于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 I^- 的反应是不可取的。原因有两点:

- 氰络离子往往是有关络离子中最稳定的,很难找到比 CN^- 更强的配位体,因此很难使氰络离子转变为其他络离子。

- 即使找到了有那么一种配位体能促使氰络离子转化,并氧比 I^- ,但已和命题要求—— $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- ——不同。

总之,不可能利用配位平衡来达到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- 的目的。

(2)氧化还原平衡

找一种能氧化 I^- 的试剂(如 H_2O_2),或还原 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的试剂(如 Na_2SO_3)都很容易,但选用其他氧化剂或还原剂已不再是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 I^- 的反应了,与命题要求不符。因此,也不能用氧化还原的办法来达到实验目的。

(3)酸碱平衡

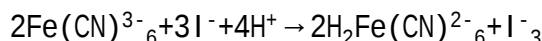
参与上述平衡的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 I^- 都是酸根,其中 I^- 是强酸根,加酸、碱与否不影响其浓度。只需考虑并比较 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 酸性在强弱方面的问题。比较两者酸性强弱有 3 种可能。

- 若 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的酸性相对弱于 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,则在加 HCl (或 H_2SO_4)后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的浓度下降得更多。原先 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 就氧化不了 I^- ,现在变成 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后就更氧化不了 I^- ;

- $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的酸性强度和 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的酸性相同,在加酸后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度以同等比例下降,则平衡不发生移动,即 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 仍氧化不了 I^- ;

- 若 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 是相对的弱酸,加酸后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度下降得更多,此时有可能发生 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- 的作用,使溶液显现碘的颜色。

实验 2 往 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 KI 混合液中加适量 HCl 或 H_2SO_4 ,溶液显现碘的颜色, I^- 被氧化成 I_2 。实验结果表明了 $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的酸性强于 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。由参考书中查得: $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 是强酸,所以加酸碱与否对 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的影响不大; $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电离释出第一、二个质子是强酸,其 $K_3 = 6.0 \times 10^{-3}$, $K_4 = 6.8 \times 10^{-5}$,在具有明显酸性溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 是以 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 型体存在的。这个作用的正确反应方程式为



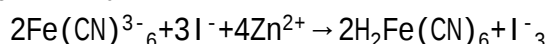
结论:通过酸碱平衡可以达到命题的要求,即设法使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- 的反应实现。顺便提及,在这个实验中不用 HNO_3 (强酸)是为了避免它可能氧化 I^- 。

(4)沉淀平衡

从道理讲,只要能找到一种沉淀剂,若它只能和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成沉淀,那

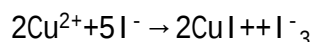
当然是好。如 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 是白色沉淀 [Zn^{2+} 不和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 生成沉淀] ; 若沉淀剂和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 都能生成沉淀, 如果和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成的沉淀更为难溶, 如砖红色的 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 沉淀的水溶度小于黄褐色 $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (银盐情况生同铜), 均有可能达到命题的要求。

实验 3 往 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 KI 混合液中加 ZnSO_4 , 即得 I_2 和 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$



有人可能会问: 按以上讨论, 加 CuSO_4 或 AgNO_3 也应该达到使 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化 I^- 的命题要求。分别往 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 KI 的混合液中加 CuSO_4 、 AgNO_3 。在前一个实验中出现了 I_2 的颜色, 而后一个实验有时看不到 I_2 的颜色, 其所以看不到 I_2 的颜色是由于 AgNO_3 和 I^- 生成难溶 AgI 沉淀之故。这个事实表明: 在选用沉淀剂时需全面地考虑问题。

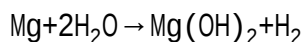
既然加 CuSO_4 、 ZnSO_4 都能达到命题要求, 那么两者作用是否相同, 还是哪一个更符合题意要求? 加 CuSO_4 时, 还发生了 Cu^{2+} 氧化 I^- 的反应生成 I_2 。就是说, 对于现象——观察到生成了 I_2



和 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ——很难作出正确的解释。以生成的 I_2 而言, 主要是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 氧化了 I^- , 还是 Cu^{2+} 氧化 I^- 或两者兼而有之。因为无法否定发生 Cu^{2+} 氧化 I^- 的可能性, 就不能确认这个实验结果符合题意要求。可见, 用 ZnSO_4 比用 CuSO_4 作沉淀剂好, 简单明了。再次提示我们, 要较全面地考虑选用何种试剂。

1.12 镁和某些溶液的反应——反应中间物的问题

活泼金属 Mg 和 H₂O 之间的反应不明显。一般认为是由于 Mg(OH)₂ 溶解度小，包裹在 Mg 表面，从而阻碍内层 Mg 和 H₂O 的接触。

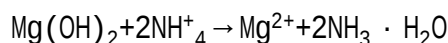


若给反应体系适当加热，有助于 Mg(OH)₂ 溶解，冷却后溶液能使酚酞指示剂显色。

若把 Mg 置于 NH₄Cl (~1mol/l) 溶液中，可以看到有显著量 H₂ 的生成。一般认为这是由于 NH₄Cl 液的酸性溶解 Mg(OH)₂ 之故，使“内层”Mg 能继续和 H₂O 发生反应。这种观点，显然是把 Mg(OH)₂ 当作中间物。

为了考察以上看法是否属实，特设计以下 2 个实验。

实验 1 往 NH₄Cl 溶液中滴加酚酞，放入表面已经擦干净的 Mg 带。如果实验现象只是在酚酞变色前，Mg 在 NH₄Cl 溶液中不断释出 H₂，以上看法还是可以接受的；如果在酚酞变色后，Mg 在铵盐水溶液中仍能不断地释出 H₂，那么上述观点 [酸性和 Mg(OH)₂ 的反应] 观点就有疑问了，至少是酚酞变色后的生 H₂ 反应不宜再用 NH₄Cl 溶液的酸性和 Mg(OH)₂ 作用来解释。实验现象是：Mg 在 NH₄Cl 溶液中明显生成 H₂，溶液变成红色后，(注：所用 NH₄Cl 越浓，则生 H₂ 速度越快，但溶液使酚酞变色所需时间越长。一般用 ~1mol/l NH₄Cl 溶液能较好地兼顾以上两个方面)，仍能明显生成 H₂，此时若再强调 NH₄Cl 溶液的酸性就不妥了。目前的看法是：Mg(OH)₂ 是中强碱，碱性强于 NH₃·H₂O，所以就发生了“强”碱替换弱碱的反应(生成 NH₃·H₂O 使酚酞变色)：

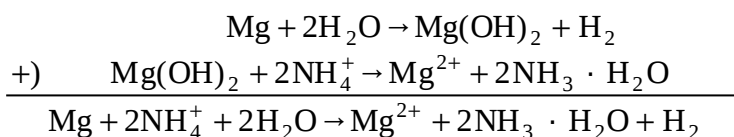


因此，只要有 NH₄⁺ 存在(不论是酸性或碱性)就能发生上述反应。

实验 2 把表面擦净的 Mg 条放入含有几滴酚酞的 NaCl (~1mol/l) 溶液中，可观察到 Mg 带表面不断释出 H₂。不久溶液变红(若未擦净 Mg 的表面，则在放入 NaCl 后不久，溶液即变成红色。这是 Mg 表面 MgO、Mg₃N₂ 和水反应生成 Mg(OH)₂、NH₃·H₂O 所致)。溶液变红后，Mg 仍能在 NaCl 水溶液中不断生成 H₂。目前认为，这是 NaCl 能破坏 Mg 表面膜之故。关于 NaCl 破坏表面膜的机理，目前尚无统一的看法，也不是本书要讨论的问题。

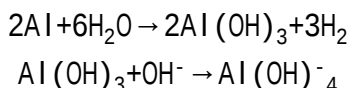
以上两个实验结果表明，利用酸性固然可以破坏 Mg 表面的膜，而非酸性的盐也能破坏 Mg 表面的膜。其实能破坏 Mg 表面膜的强电解质有的是，如把擦净的 Mg 带分别放入 NaBr、NaNO₃ 溶液(~1mol/l，起始溶液均是中性)，再加几滴酚酞，也能观察到有 H₂ 的生成并使溶液变成红色，此后仍能生成 H₂。和 Mg 在 NaCl 溶液中反应现象的区别仅仅是生 H₂ 速度较慢，使溶液变色所需时间较长(在 NaNO₃ 溶液中生 H₂ 速度更慢，变色所需时间更长)。也就是说，NaCl 破坏 Mg 表面膜的能力最强，NaNO₃ 最弱。由于三者都是钠盐，浓度又相近，可认为破坏镁表面膜能力最强的是 Cl⁻ 的作用(当然，也不能因此认为只有 Cl⁻ 在起作用)。

现在再回过头来讨论 Mg 和 NH₄Cl 溶液的反应。如上所说相应的方程式是

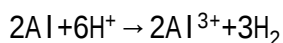


从化学平衡角度看，书写 式和书写 式和 式是等效的，应该说没有任何区别。然而，两种写法却出现了难于判断的情况：按 式和 式书写时，反应中无疑 Mg 是还原剂，而 H₂O 是氧化剂；然而按 式书写时，Mg 仍是还原剂，但氧化剂既可能是 H₂O，也可能是 NH₄⁺。按一般常理，人们判定 NH₄⁺ 是氧化剂的可能性较大。若承认 H₂O 是氧化剂，事实上就等于说 Mg(OH)₂ 是这个反应的中间物；若 NH₄⁺ 是氧化剂，就等于说 Mg 和 NH₄⁺ 直接反应，而不必经过中间物 Mg(OH)₂。遗憾的是，Mg(OH)₂ 中间物(在这个反应中)是否存在，至今尚无实验能证明。因此，也就很难肯定究竟是 H₂O 或是 NH₄⁺ 或两者都是氧化剂。这是一个至今尚未解决的问题，只是在不同书写时使之表现出来而已。

类似问题是很多的，只是未意识、未曾发现而已。如有一种观点认为：Al 和 NaOH 溶液作用反应式的配平“必须是”Al 丢失的电子为氧化剂 H₂O 所获得。



不言而喻，此种说法表明：Al(OH)₃ 一定是反应的中间物。但当讨论 Al 和酸作用时，则认为 Al 丢失的电子被 H⁺ 获得，而不需经过中间物，Al(OH)₃。

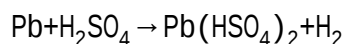
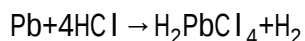


问题仍然发生在究竟 Al(OH)₃ 是否是中间物。遗憾的是，在以上两个实验中至今尚无法证实 Al(OH)₃、Mg(OH)₂ 是否存在。有人可能会提出，能否从反应速度快慢给予判断。言下之意，反应经历的步数多，反应速度就慢。事实上，Al 和酸、碱反应的速度都比较快，何况即使速度快慢不同，也不是反应经历步数多少的必然反映(如读者熟悉的 H₂ + Cl₂ $\xrightarrow{h\nu}$ 2HCl 反应速度很快，却是个多步反应)。Al 和 NaOH 反应时究竟是 H₂O 或 OH⁻ 或两者都是氧化剂，不得而知，但从化学热力学观点讨论，提出首先生成中间物 Al(OH)₃、Mg(OH)₂ 则是允许的，因为化学热力学是研究反应终态和起始态之间关系而置动力学于不顾的一门学问。希望读者充分注意，在用热力学观点讨论问题时可能出现类似的情况，不要把尚无实验证据的、人为的观点强加于反应过程。为此，再举几个常见的实例。

在冷、浓 HNO₃ 中，Al 因表面生成保护膜而钝化。无疑这种观察是有实验根据的。把经过钝化的 Al 置于热、浓 HNO₃ 液中，因保护膜溶解而使 Al 能持续地和热、浓 HNO₃ 反应。此时，持续反应过程的机理是：Al 直接和热浓 HNO₃ 反应呢，还是 Al 表面再生成保护膜，保护膜再溶解，再钝化……或者两者兼而有之。没有实验证据。一般认为前者历程是可信的，因在热、浓 HNO₃ 中 Al 不可能形成保护膜。

Pb 可作为耐酸材料，这是由于它和一般浓度 HCl、H₂SO₄ 作用时表面形成难溶的 PbCl₂、PbSO₄，致使 Pb 有耐酸的性能。但在浓 HCl 中，因生成溶解度

较大的 PbCl_2^{2-} ，而不耐浓 HCl 腐蚀；同理，在浓 H_2SO_4 中，因生成溶解度稍大的 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ 而不耐浓 H_2SO_4 的腐蚀。在 Pb 不耐浓 HCl 、浓 H_2SO_4 腐蚀的实验中，究竟是 Pb 直接和浓 HCl 、浓 H_2SO_4 反应，还是首先生成 PbCl_2 、 PbSO_4 ，而后再形成 PbCl_2^{2-} 、 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ 或者两者兼而有之，尚不清楚。一般认为前者较为可信，既然能直接生成 PbCl_2^{2-} 、 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ ，又何必借助于 PbCl_2 、 PbSO_4 呢！即便如此，这仍然是一种观点而已。



再次强调指出，虽存在上述不确定性，但从热力学观点提出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等是中间物则是允许的，特别是在许多教科书中为同类问题按其共性统一起来，介绍时所提出的一些观点。希望读者注意其前提(是化学热力学，还是化学动力学)、观点和一定过程相联系(如 H_2O 是氧化剂和中间物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相联系)。不要把在一定前提下所得到的结果“绝对化”。在应用有关结论时若违背了或不注意前提，得不到正确的结论是常有的事。

这类实验事实还表明：即使是很简单的基本问题，至今尚有许多不完全清楚的情况，学习化学的兴趣就在于此。已故著名化学家傅鹰教授曾经说过：“如果学生听了我的课，认为化学中的问题都已经解决了，那么我的课就完全、彻底地失败了”。这是多么深刻的观点。看来，只学习成熟的理论、已知的事实是不够的，还要我们去探索未曾解决、没有结论的问题。在探索的过程中，实验很重要(也许可以说是最重要)的一个环节。轻视化学实验不可能学好化学，则是确定无疑的事实。不顾实验事实，任意提出看法是不正确的方法。随着研究的深入，完全可能出现否定在今天看来是正确的观点和理论的情况。

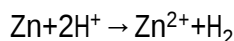
1.13 锌和硫酸溶液的反应——超电势问题

纯 Zn 和 H_2SO_4 ($\sim 2\text{mol/l}$) 的反应速度很慢, 有 Cu 存在时, 这个反应的速度明显加快。一般认为这是 Zn 和 Cu 间存在着原电池的结果。实验现象是: 在 Cu 表面上有大量 H_2 气生成并逸出——这是原电池起作用的证据。

现在要问: 单用原电池观点解释上述实验现象是否可靠? 提出这个问题的原因是: 一类问题只受一个因素所制约的实例是很少的。为此, 制备表面有少量 Hg 的 Zn (相当于 Zn - Hg 原电池)——把纯 Zn 粒放入 HgCl_2 溶液片刻, 取出、洗净即得——把它放入 H_2SO_4 溶液 ($\sim 2\text{mol/l}$)。如果 Zn - Cu 原电池是加快 Zn 和 H_2SO_4 反应速度的唯一的因素, 那么当把 Zn - Hg 放入 H_2SO_4 溶液后也应该看到大量 H_2 在 Hg 表面生成。然而, 实验现象是基本上看不到 H_2 在 Hg 面上的生成。表明单从原电池讨论上述问题是不全面的, 那么其他因素又是什么呢?

先讨论 Zn、Zn - Cu、Zn - Hg 和 H_2SO_4 反应的实质 (暂时忽略生 H_2 速度的不同)。

- Zn 和 H_2SO_4 反应的本质是



(在 Zn 表面释出)

- Zn - Cu 原电池和 H_2SO_4 反应中, Zn 失电子, 以 Zn^{2+} 进入溶液, 电子转移到 Cu 的表面和液中 H^+ 结合成 H_2 逸出。和上面实验的反应式相同, 所不同的仅是 H_2 在 Cu 表面上逸出。

- Zn - Hg 原电池如能和 H_2SO_4 反应, 应在 Hg 表面上逸出 H_2 。

3 个反应的动力都是 Zn 和 H^+ 间的反应, 其电动势是氢的电极电势和锌电极电势之差值

$$0 - (-0.76) = 0.76\text{V}$$

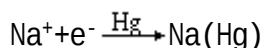
其区别仅仅是 H_2 分别在 Zn、Cu、Hg 表面逸出。 H^+ 在不同金属表面上释出 H_2 时都有超电势的问题 (关于超电势不是本书要讨论的内容, 读者暂时把它当作反电动势对待), 其超电势依次为约 0.7V、0.3V 及 1.0V, 两者相消, 实际反应的“动力”见下表。

	Zn + H_2SO_4	Zn - Cu + H_2SO_4	Zn - Hg + H_2SO_4
反应的本质	$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$		
反应的电动势	0.76V		
超电势	$\sim 0.7\text{V}$	$\sim 0.3\text{V}$	$\sim 1.0\text{V}$
反应实际电动势	$\sim 0.06\text{V}$	$\sim 0.46\text{V}$	$\sim 0.24\text{V}$

总结结果是: Zn - Cu 易和 H_2SO_4 生成 H_2 , 而 Zn - Hg 不易和 H_2SO_4 反应。

在化学工作中遇到超电势、利用超电势的实例甚多。

(1) 汞阴极法电解 NaCl 溶液制备 NaOH、 H_2 、 Cl_2 , 在阴极上发生了下列反应

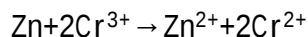


得到钠汞剂，Na - Hg，而后 Na - Hg 和水反应生成 NaOH 和 H₂(反应后的 Hg 循环使用)。水溶液中的 Na⁺在阴极上能被还原固然是由于生成 Na - Hg(不是纯 Na，所以不能用 Na 的电极电势讨论)之故。此外，H⁺在汞电极上放电时超电势大也是一个因素，致使 H⁺不易在阴极上发生放电作用。

在阳极上，按说应该是 OH⁻先于 Cl⁻在阳极上放电(生成 O₂)，由于 O₂在石墨电极上的超电势大(~ 0.9V)，远远高于 Cl⁻在石墨上放电的超电势(~ 0.2V)，致使主要是 Cl⁻在阳极上放电释出 Cl₂(而仅有少量 OH⁻在阳极上放电释 O₂，在气态产物中的含量不足 1%)。

(2)为延缓铁件被空气腐蚀，常在铁件表面镀上一层 Zn [它在空气中形成具有保护性能的碱式盐，Zn₂(OH)₂CO₃膜]。电镀锌的方法是：把表面处理干净的铁制件置于电镀槽的阴极上。电镀液是含 Zn()盐的水溶液。溶液中有 Zn²⁺和 H⁺可在阴极上放电。显然 H⁺夺取电子的能力远远强于 Zn²⁺，然而却能在铁制件上析出 Zn，这又和 H₂在 Zn(后期镀上的)表面有较大超电势有关。电镀时的现象为：开始时铁制件表面逸出较多的 H₂ 气泡，随后 H₂ 气泡逐渐减少，表明锌已经被镀上了。此外，在电镀 Zn 时很注意对电镀液成分的分析，尤其是要严格检测电镀液中 Cu 的含量。如有明显量的 Cu 进入电镀液，则在电镀时将很容易在阴极上析出。由于氢在 Cu 上的超电势明显低，那么将在铜已经析出的(在铁制件上的)部位，大量生成 H₂，严重影响锌镀层的质量，在多数情况下这样的镀件是不合格的废品。

(3)酸性条件下常用 Zn 作还原剂，其优点是还原能力强，还原反应的速度很快以及实验方法简单。如把 Zn 放入 Cr³⁺溶液中，后者被还原为 Cr²⁺(Zn²⁺也存在于溶液中)



实验中常把 Zn 制成 Zn - Hg(方法见前) 把它放在适当粗细的玻璃管(柱)中，用水洗净并用水浸没置于玻璃管柱里的 Zn - Hg。使用时，把需要还原的溶液小心倒入玻璃管(柱)中，从下口流出的溶液就是被还原了的物质。

如前述及，用 Zn 或 Zn - Hg 作还原剂，都是利用了 Zn 的强还原性。用 Zn - Hg 时，因 H₂在 Hg 表面上的超电势大，就可显著减少在酸性溶液中 Zn 和 H⁺间的反应，即用 Zn - Hg 作还原剂时，绝大部分的 Zn 被用来还原除 H⁺外的需要还原的物质，(和用 Zn 作还原剂相比)至少其生 H₂ 量要少得多。减少 Zn 消耗量的优点不仅是节约了试剂，还在于明显降低了被还原物质溶液中 Zn²⁺的含量，降低了 Zn²⁺对后续实验的不必要的影响。

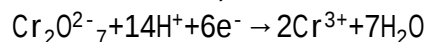
以上三例都是利用了超电势。电解、电镀时由于超电势的存在需消耗更多的电能。超电势既有有利的一面，也有不利的一面，注意超电势是必要的。若不注意超电势，那么冶金工业的产品有电解钴、电解镍，电解锌(电解精制金属的方法均同电解铜)又该如何理解呢？另一方面，基于以上事实可知，H₂在 Co、Ni 上有不很小的超电势。

1.14 酸碱性与化学反应——和反应过程有关的几个实验

前面从化学平衡角度出发讨论了酸度和化学反应间的关系。本节讨论和反应过程有关的几个实例。

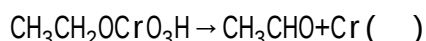
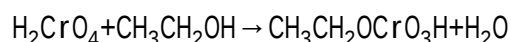
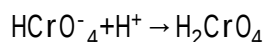
(1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在强酸性溶液中被 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还原为 Cr^{3+}

在有 H^+ 存在时这个反应才能进行，反应式为

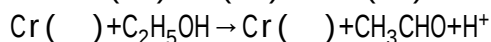


从方程式看，只要是强酸，那么 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 都能提供足量的 H^+ 。事实又如何呢？

实验 1 分别混合 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 HCl ($\sim 2\text{mol/l}$)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2SO_4 ($\sim 1\text{mol/l}$)，而后各加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，搅拌均匀。发现在加 H_2SO_4 的溶液中， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 很快地把 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} ；而在加 HCl 的溶液中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 较慢地被还原为 Cr^{3+} 。表明 Cl^- 、 SO_4^{2-} 确实参与了反应。目前认为在 HCl 、 H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中都生成了中间物，它们是 CrO_3Cl^- 、 $\text{CrO}_3\text{OSO}_3^-$ ，前者远较后者稳定，所以在 HCl 中反应速度较慢。实际反应过程往往是很复杂的，如用 HClO_4 (阴离子 ClO_4^- 不发生明显的作用) 其反应过程是



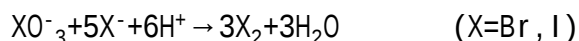
最后一步是得失 2 电子反应，反应速度相对较慢，是决定整个反应过程的关键步骤(化学术语叫速控步)。接着 $\text{Cr}(\quad)$ 发生两步快速反应



大量事实表明多数化学反应的过程往往是很复杂的，上面所举的几例，只是能用肉眼观察到而已。

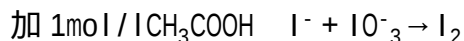
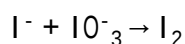
(2) 溴酸盐、碘酸盐、溴化物和碘化物间的反应

在酸性条件下 BrO_3^- 和 Br^- 生成 Br_2 ， IO_3^- 和 I^- 生成 I_2 ，反应式为

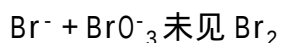


其平衡常数 $K(\text{Br}) = 10^{36}$ ， $K(\text{I}) = 10^{56}$ 。

实验 2 分别混匀 BrO_3^- 和 Br^- 、 IO_3^- 和 I^- 后，分盛于几支试管中，实验条件及实验现象如下

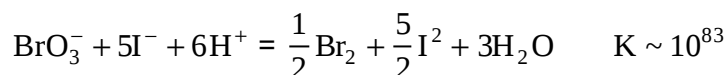


(颜色比加 H_2SO_4 的浅)

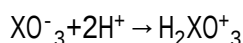


先从化学平衡讨论这个问题，因为 IO_3^- 和 I^- 的反应更为完全，所以稍低些 $c(\text{H}^+)$ 就能满足要求，而 BrO_3^- 和 Br^- 需稍浓些的 $c(\text{H}^+)$ 。其实加 $6\text{mol/l CH}_3\text{COOH}$ 也能看到 Br_2 的颜色，虽然颜色较浅。顺便提及，把 CO_2 通入 IO_3^- 和 I^- 混合液也能观察到很浅的黄色(I_2)。

为考察上述观点是否可信，现进一步讨论。在上述 4 种物质中， BrO_3^- 是最强的氧化剂， I^- 是最强的还原剂，因此 BrO_3^- 和 I^- 的反应将更为完全，平衡常数更大。



若按上述化学平衡观点讨论，则可预料：往 BrO_3^- 和 I^- 的混合液中加 $\sim 1\text{mol/l}$ ICH_3COOH 能观察到生成 Br_2 、 I_2 的颜色。然而，实验事实是：不能立即见到 Br_2 、 I_2 的颜色。加 $\sim 1\text{mol/l}$ ICH_3COOH 能使 $K \sim 10^{56}$ 反应进行，但却不能使 $K \sim 10^{83}$ 反应立即发生。这表示只从化学平衡不能判断实际反应速度，即问题必然发生在反应历程上。现已证明，有卤素含氧酸根(氧化剂)参与的大多数氧化还原反应的共同点是需要 H^+ ，其速度和 $c(\text{H}^+)$ 的二次幂成正比， $v \propto [\text{XO}_3^-][\text{H}^+]^2$ ，因此和过程

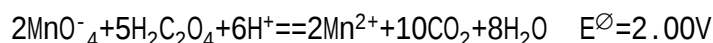
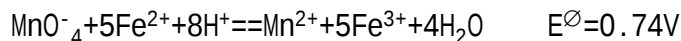


有关。 H^+ 和卤素含氧酸根中氧原子结合，使该氧原子和成酸元素原子的结合松弛，该键容易“断裂”而表现其氧化性。显然， H^+ 和含氧酸根结合难易和相应酸的强度有关。酸性强者含氧酸根不易和 H^+ 结合，或者说较浓的 H^+ 才能满足其需要；若是酸性较弱，则 H^+ 较易和含氧酸根结合，或者说，较稀的 H^+ 浓度即可能满足要求。已知溴酸 HBrO_3 是强酸，而碘酸 HIO_3 只是较强的弱酸 ($K = 0.16$)。因此要使 IO_3^- 表现其氧化性所需 H^+ 浓度将低于 BrO_3^- 表现氧化性所需 H^+ 的浓度，即需较浓些的 H^+ 浓度才能满足 BrO_3^- 和 I^- 反应需要是合理的。

在常见非金属元素的含氧酸中，低氧化态元素含氧酸的酸性较弱，其稳定性也常低于相应高氧化态元素的含氧酸，如 HNO_2 的氧化性较 HNO_3 强，氧化速度也快；同样情况也表现在 H_2SO_3 和 H_2SO_4 方面以及氧化性 $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$ ，氧化反应速度也是 HClO 最快， HClO_4 最慢；比较卤素含氧酸的氧化能力顺序为： $\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3 > \text{HIO}_3$ ，但氧化反应的速度顺序是 IO_3^- 最快， ClO_3^- 最慢。总之，讨论实际反应时必须顾及热力学(化学平衡)和动力学两个方面，而加催化剂可增快反应速度是读者熟知的事实。

(3) KMnO_4 在酸性溶液中能氧化 Fe^{2+} ($\rightarrow \text{Fe}^{3+}$)、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\rightarrow \text{CO}_2$)

它们的反应式及电动势分别为



由反应的电动势可知 MnO_4^- 氧化 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是比氧化 Fe^{2+} 更为完全的反应(这是化学热力学的结论)。

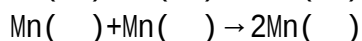
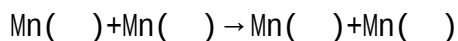
实验 3 当把 KMnO_4 分别滴入酸性 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 FeSO_4 中时， MnO_4^- 和 Fe^{2+} 的反应速度极快，几乎是瞬间完成；而和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应的速度较慢。实验再次表明，化学热力学和化学动力学两个方面无必然的联系。完全的反应，其速度不一定快；反之，速度不一定慢。这类实例很多。

常温下， H_2 和 O_2 生成 H_2O 是极完全的反应，但当把 H_2 和 O_2 的混合气置于黑暗处，也不给催化条件，则可在长时间里“不”发生反应。曾有人作过有趣的计算：在 9 时、不见光及无催化的条件下，有 0.9% 的 H_2 和 O_2 化合

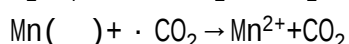
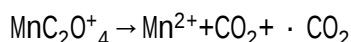
成 H_2O 需 1070 亿年。

I_2 的氧化能力弱于 Cl_2 、 Br_2 ，但氧化速度快于 Cl_2 、 Br_2 。

为进一步认识反应机理的问题，再讨论一个实验。 Mn^{2+} 催化 MnO_4^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应，反应机理是



$\text{Mn}(\quad)$ 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成一系列络合物，如 MnC_2O_4^+ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)^{-}_2$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}_3$ 等，它们缓慢分解为 $\text{Mn}(\quad)$ 和 CO_2



开始反应时速度较慢，以后由于生成 Mn^{2+} 加快了反应速度。

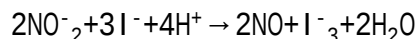
为了验证 Mn^{2+} 是这个反应的催化剂机理，进行以下实验。

实验 4 混合 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_2SO_4 液，均分为 3 份，分盛于 3 支试管中(分别编为 、 、)。往第一支试管中加 0.5ml MnSO_4 (催化剂)；第二支试管中加 0.5ml H_2O ；第三支试管中加 0.5ml NaF 。然后同时往 3 支试管中各加入 1 滴 KMnO_4 溶液，观察到： 退色最快， 退色最慢。后者之所以慢，是因为 F^- 易和 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 络合，从而减慢了反应速度(这个实验只能证实 Mn^{2+} 是催化剂，却不能证实以上历程是否可靠)。

还有一个问题提请读者注意，即氧化剂、还原剂的氧化、还原能力的强弱和得失电子数的多寡间没有必然的联系。 F_2 的氧化能力强于 MnO_4^- ，1mol F_2 只夺得 2mol 电子，而 1mol MnO_4^- 可夺得 5mol 电子。又如，不同浓度的 HNO_3 和金属反应时，就 HNO_3 而言，1mol 浓 HNO_3 得 1mol 电子成 NO_2 ，中等浓度 HNO_3 得 3mol 电子成 NO ，稀 HNO_3 得 8mol 电子成 NH_4^+ 。但浓 HNO_3 的氧化能力强，氧化速度也快。

1.15 亚硝酸钠和碘化钾反应——加试剂先后顺序的问题

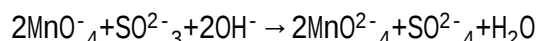
在酸性溶液中， NaNO_2 和 KI 的反应式为



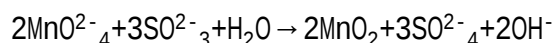
实验 1 正确的实验操作是：先混合强酸和 KI ，然后滴加 NaNO_2 或先混合 NaNO_2 和 KI 液，而后滴加强酸，均发生 HNO_2 氧化 I^- 的反应。但不能取先混合强酸和 NaNO_2 而后加 KI 的操作，因为 NaNO_2 和酸混合时即分解为 NO 和 NO_2 。

虽然这类实例并不多，但却需要引起注意。

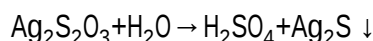
实验 2 在浓、强碱条件下， MnO_4^- 被 SO_3^{2-} 还原为 MnO_2



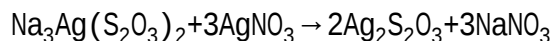
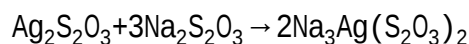
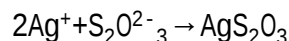
(锰酸根，绿色)。正确的操作步骤是：先混合 NaOH 和 Na_2SO_3 溶液，然后滴加 KMnO_4 液，后者被还原为 MnO_2 。此外，所有其他混合步骤都不能很好地表示这个氧化还原反应。若先混合 KMnO_4 和 Na_2SO_3 ，即得 MnO_2 和 Na_2SO_4 ；如若先混合 KMnO_4 和 NaOH 溶液，即得 MnO_2 和 O_2 。这两个反应的方程式为



实验 3 AgNO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 间的反应，因相对用量不同生成白色沉淀 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (AgNO_3 过量)、可溶性的 $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 过量)。如果把 AgNO_3 液滴入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液，开始生成 $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ ，以后可以出现白色沉淀 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，后者迅速分解为 Ag_2S

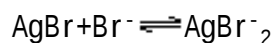


如果把 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液滴入 AgNO_3 液，也生成白色沉淀，但此沉淀随后可以溶解于过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中。在后一种情况下，如果滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 速度不很快，则将有部分 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解为不溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 Ag_2S ；如加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 速度快，则在 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 未明显分解前就溶解了。



以上所举三例，其变化现象均能用肉眼观察到，显然即使在肉眼观察不到的反应中也应注意加试剂先后顺序。

实验 4 AgNO_3 和 KBr 反应生成 AgBr 沉淀。在用这个反应制备 AgBr 感光材料时，若把 AgNO_3 液加入到 KBr 液，则在滴加过程中， Br^- 均处于过量的状态，因此生成了溶解度稍大的 AgBr_2^- ，它和固态 AgBr 间存在着沉淀溶解平衡，有助于在制备感光材料时使 AgBr 颗粒长大和长得整齐，生产上把这个过程叫做正加。



如把 KBr 液加入 AgNO_3 液，过程中有 Ag^+ 被 AgBr 吸附而有少量溶解，也能促进沉淀溶解平衡进行而使 AgBr 颗粒长大，长得整齐，生产上把这个过程叫做

反加。还有一种方法是把 AgNO_3 液和 KBr 液同时注入(容器内始终保持有恒定过量的 Br^- ，以促进沉淀溶解平衡的进行)，这种方法叫做双注入。以上三种方法促进 AgBr 颗粒长大均可凭仪器观察到。双注入法能保持有恒定的过量 Br^- ，而正加法开始 Br^- 过量多，后来过量少。显然双注入法有其优点，能得到更为均匀的 AgBr 颗粒。

顺便提及，在某些生产中，想要保证制备过程中产品的均一性，有时是很困难的。下面以制备铁氧体(磁性材料)为例。将氧化铁、氧化锌等多种氧化物按一定比例混合，经过高温处理，可得到具有磁性的铁氧体。早期生产方法是：按组成要求分别称取铁、锌等的硫酸盐，溶于水成溶液，加热蒸发至干，研匀，成型、灼烧即得。可以想象，在蒸干溶液的过程中，溶解量相对较小的硫酸盐首先析出，然后析出溶解量稍大的盐，最后是溶解量最大的盐。可见，蒸干得到的晶体不是很均匀的(虽然比把各种固态硫酸盐不经溶解、蒸干，而直接研磨要均匀些)，因此制成的磁性材料的质量、性能不可能很好。后来改为用共沉淀的方法来制备，其做法是：按组成要求分别称取铁、锌等硫酸盐溶于水成溶液，在剧烈搅拌下加入 NaOH 液，则铁、锌等均以氢氧化物沉淀析出，经过滤、洗涤、干燥、成型，加热灼烧即得。显然，用此法制得的氢氧化物较(蒸干法)均匀，成品性能、质量将明显提高。仔细考虑，因几种氢氧化物溶解度不同，开始沉淀物的组成和后来沉淀物不同，尚需改进。制备对组成均匀性要求较高产品的一种方法是：按产品组成要求称取相应盐溶于水成溶液，加入络合剂(通常是有机酸，如柠檬酸)后加热蒸干，因生成络合物(相对而言)不易沉淀，又因在蒸干时有机络合剂分解(分解时物质体积迅速膨胀)相当于再一次混匀。所以产品质量将有显著提高。这是目前制备催化剂、高温超导材料的一种方法。

1.16 改变温度将引起什么结果

改变温度对化学反应有多种影响，现分别予以介绍。

(1) 在多数情况下，改变温度影响化学反应速度

目前教科书上关于这方面的实验内容是： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H^+ 反应(生成 S)， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KI 作用(生成 I_2 ，和淀粉一起显色)……温度的高低将影响到反应速度的快慢。在温度较高时，反应速度是很快的。但某些反应在温度较高时(仍低于 100)将出现问题，如 I_2 和淀粉在相对高温下不显色。这样，就出现了一个问题， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的反应速度虽因温度升高而加快， I_2 和淀粉结合显色；若温度继续升高， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的反应速度继续加快，但 I_2 和淀粉不显色，而且 I_2 要升华，这样实验就不准了。

这就表明在实际工作中运用“温度升高反应速度加快”这条规律时，需注意适当升温，因为升温涉及能源的有效利用，某些副反应的发生，而另一些反应却不易进行了(前述 I_2 和淀粉显色问题)。若不顾具体情况而一味升高温度是不恰当的，甚至可能是错误的。以前有一位大学生曾在刚参加工作时提出过一个自以为是的“合理化建议”：以升温的办法来加速火药的生产(却未顾及升温可能引起火药的爆炸)！

(2) 升温有利于沉淀颗粒的增大

这是由于升温加快了沉淀溶解平衡之故。

实验 1 取少量 BaCl_2 液和 H_2SO_4 液混合，把含有 BaSO_4 沉淀的液体均分成两份。其中 1 份立即进行过滤，发现有穿滤(BaSO_4 颗粒通过滤纸)的现象。对另一份溶液进行加热，并保持沸热几分钟，冷却后过滤(所用滤纸的规格同前)，此时只有较轻的穿滤现象。若前期保持沸热时间足够长，将在过滤时看不到穿滤现象。此外，尚需提及，加热使小颗粒沉淀长成较大颗粒时，颗粒往往变得更纯了。定量分析上就是利用加热(在低于 100)含有沉淀的溶液的方法使颗粒纯化和长大。这叫做沉淀的熟化。

加热有助于固态物不同型体之间的转化。此外，如加热对 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 脱水的影响，已如前述。

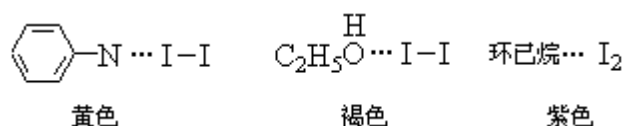
(3) 温度对化学平衡移动有明显的影响

显然，温度改变幅度越大，对平衡移动的影响也越大。对于溶液中的反应，温度改变幅度不可能很大，所以只能对某些化学平衡发生明显的影响。

碘在非极性、弱极性溶剂中的溶解度大于它在水中的溶解度，它们的溶液呈现紫色、棕褐色等不同的颜色。

	CCl_4	C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(95\%)$	H_2O
溶解度/(g/100g 剂)	2.91 ²⁵	16.5 ²⁵	20.5 ¹⁵	9.45 ⁰	0.030 ²⁵
溶液颜色	紫	红褐	褐	褐	浅黄褐

实验证明：形成褐色液是溶剂分子以其一对电子和 I—I 配位。常见的醇、酮等均能提供电子对和 I—I 配位，所以它们的溶液显褐色。若溶剂提供电子对的能力更强，则溶液颜色向浅黄色过渡(如在水中的颜色)；若提供电子对的能力不强，则溶液呈紫色。



形成络合物时释热 33.3kJ/mol 8.8kJ/mol — —

由于溶剂的电子对和碘配位，所以在碘与之结合较强的溶剂中溶解度稍大些，同时很容易想象褐色溶液中的碘常较紫色溶液中的碘为活泼。(顺便提及：不要把“相似相溶”规则理解为非极性溶质 I_2 在非极性溶剂 CCl_4 中溶解度必然比它在弱极性溶剂如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中大。)

下面几个实验能证实 I_2 和溶剂间存在着不同程度的结合作用及其相对强弱。

实验 2 往 $\text{I}_2 - \text{CHCl}_3$ 的溶液中逐渐加 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，溶液的颜色将由紫色向紫红色、红色、棕色转变。这个实验结果表明 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 I_2 的结合力强于 CHCl_3 和 I_2 的结合。现将有关数据列在下后以资参考。

I_2 溶解于 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CCl_4 时的吸热量分别为 7.74，6.90 及 24.3/kJ·mol⁻¹。另一方面，在上述溶液中发现 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分别和 I_2 发生明显的配位作用，生成络合物释热分别为 7.11、8.79kJ/mol；而在 I_2 和 CCl_4 溶液中未发现明显的络合作用。

从化学平衡原理知：升温不利于上述络合物(释热)的形成，降温则对生成络合物有利。因此，就可能出现某些碘溶液升温时，其颜色(可能)由褐色向紫色方向过渡；反之，溶液颜色可能由紫色转变为棕色。

实验 3 I_2 溶解于石蜡油或油酸酯得褐色液，溶液温度升高达 70—80 时，溶液转变为紫色，冷却到室温时又恢复成褐色。(注：因为油酸酯中有不饱和的双键，而 I_2 能和双键加合，所以 I_2 在油酸酯中的溶液，在过了一段时间后可能退成无色。)另一方面， I_2 在 CS_2 中的紫色溶液，当温度下降到零下十几度时发生紫色向褐色过渡。

尽管上述实验能充分证实： I_2 和溶剂分子间结合的牢固程度不同及其受温度的影响，但并不是所有的(含碘的)褐色液受热都能变成紫色液，也不可能所有的紫色液经冷却一定能转变成褐色。前者如 I_2 在 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ，乙醚中的棕色液[受热时 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 挥发了]，后者为 $\text{I}_2 - \text{CCl}_4$ 的紫色液。

由以上 I_2 在不同溶剂中的溶解性能可以想象：碘在两种不混溶溶剂中(其中一种往往是水)的分配比，因温度升高时， I_2 和溶剂间配位能力减弱，所以其分配系数 $[c(\text{有机})/c(\text{H}_2\text{O})]$ 随温度上升而减小。顺便提及，分配比不是溶质在两种不混溶溶剂中溶解度之比。

此外，在加热的条件下，分子(离子)的扩散速度加快，超电势相对变小，因此许多电解生产都是在较高温度下进行的。如在 ~90 电解 NaCl 溶液制备 NaOH 、 H_2 、 Cl_2 。

总之，加热对反应速度、化学平衡的影响是明显的。19 世纪末 van 'tHoff 发现许多溶液中反应的速率，当温度升高 10 增快 1—2 倍(反应速率是原先的 2—3 倍)

$$v_{t+10}/v_t = 2-3$$

以后又发现，活化能大于 300kJ/mol 反应的速率极慢，以致在室温下很难用

一般实验方法测定其反应速率；又，活化能小于 100kJ/mol 的反应速度很快，也很难用一般实验方法测定其速度。常温下，

能用一般实验方法测定其速度的往往是活化能在 $150\text{—}250\text{kJ/mol}$ 的反应(目前已经能用特殊的实验方法测定活化能很小的反应的

速率，已经测定的极快反应的速度常数， k 高达 10^{11})。升高温度对活化能不同的反应速度的影响也不同。当温度改变幅度相同时，如由 $20\text{—}30$ 及由 $200\text{—}210$ ，对活化能为 150 还是 250kJ/mol 影响更大(请读者考虑)？又，再请读者考虑，对同一个反应(活化能相同)，当温度由 $20\text{—}30$ 及 $200\text{—}210$ 的两种情况下都升高了 10 ，对此所引起的影响何者更大？

1.17 和结构、组成有关的几个实验

此前讨论的实验主要是从化学平衡角度出发的，即使提到了结构，也是顺便捎带的。本节将专门讨论几个和结构、组成有关的实验(当然也离不开化学平衡)。

(1)关于氢键

实验 1 分别量取 0.5mol CHCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 及 H_2O ，并测量其温度。然后分别混合 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O ，搅拌并测量溶液温度所能达到的最高值。其实验结果是：前者升温 9—11℃，后者升温 4—5℃。

常温下这几种溶剂的热容差值不大，且两种混合液又都是(共)1mol，而今在两种情况下升温幅度明显不同，这是混合释热不同所引起的，显然 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 混合时释热更多。

已知 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 能以任何比例互相混合的现象是和它们相互间形成氢键有关，而今形成氢键的释热量不如 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 混合时释热多。为了说明后两者互相溶解时释热量大，当然不能用比氢键弱的分子间作用力来解释，而只能用氢键来讨论。一般教科书上介绍氢键时强调了“和氟、氧、氮结合的氢，可能形成氢键”。而在 CHCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中的氢原子都是和碳原子相结合，氧原子、氯原子也都是和碳原子相结合的，似乎没有生成氢键的前提，但不用氢键又不能解释上述实验事实。就是说还得从氢键上来考虑问题。

在 CHCl_3 分子中，3 个 Cl 原子和 C 原子相连，Cl 原子是拉电子体，使和 3 个 Cl 相连的 C 原子(相对而言)正性增强了(和 CH_4 中 C 原子相比)；在 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分子中， CH_3 是推电子基团，因此和 2 个 CH_3 相连的 C 原子的负性增强了，从而使与之相连的 O 原子变得更负，这样就有可能发生下列氢键的结合 $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\cdots\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ 。

这个实验的启示是，只要实验现象(在此处是释热量多少)能够重复(偶然性被排除)，就必然有相应的原因，即使是不能运用已经学过的理论、观点顺利地解释，也应相信实验是事实。大量历史事实表明：恰好在实验结果和现有的理论、观点有矛盾时，促使人们去修改、完善或摒弃原先的理论、观点。在学习期间，遇到这种情况可使我们更深入理解某些问题，上述 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 间形成氢键就是一例。查参考资料得知： CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 形成 1 化合物时释热 10kJ/mol。

最后，尚需说明一个问题，在以上 2 个反应中都有氢键形成，为什么 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 间形成氢键释热量更大呢？从它们的结构上看， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 之间形成的氢键肯定强于 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 之间形成的氢键，但其前者之所以释热量少是因为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 混合释热量是：“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 间形成氢键释热量和折散 H_2O 分子间、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子间的氢键吸热量的代数和”；而 CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 间形成氢键释热是它和折散 CHCl_3 分子间、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分子间作用力的代数和(一般分子间作用力小于氢键间力)。

(2)关于碱式盐的组成

许多教科书上记载着； CuSO_4 液和 NaOH 液混合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，然而

实际上是生成碱式硫酸铜，其组成随所用试剂溶液的浓度、相对用量、加试剂的顺序及温度等因素有关。现就其中的一个实验进行讨论。

实验 2 把一定量 NaOH 液加到等浓度(mol/l)CuSO₄ 溶液中，待生成沉淀后，测定残留在溶液中 Cu²⁺和 OH⁻的浓度，据此可推知沉淀的组成。实验发现，当所用 NaOH 液的体积是 CuSO₄ 液体积的 1.5 倍时，生成沉淀后残留在溶液中的 Cu²⁺、OH⁻小到可以忽略不计。即在此条件下，所加的 Cu²⁺、OH⁻均作为沉淀的组成析出。

因所用 NaOH 液和 CuSO₄ 液的浓度相同，所以其体积比即两反应物的摩尔比，即沉淀中 Cu²⁺和 OH⁻的摩尔比为 1 : 1.5。两者电荷不平衡，沉淀中必含有其他阴离子(此实验中只能是 SO₄²⁻)，其组成必是 Cu(OH)_{1.5}(SO₄)_x。由电中性规律可知 x=0.25，所以沉淀的组成是 Cu(OH)_{1.5}(SO₄)_{0.25} 或 Cu₄(OH)₆SO₄。或 CuSO₄ · 3Cu(OH)₂(再次强调，此种碱式盐只是按这种方法制得的一种组成)。

文献报道用 0.1mol/l NaOH 和 CuSO₄ 应，则得 CuSO₄ · 4Cu(OH) · 2H₂O；Cu(OH)₂ 和 CuSO₄ 液共热，得 2CuSO₄ · 5Cu(OH)₂ · 2H₂O.....

严格说来，初步确定组成时，必须同时测定残留在溶液中的 Cu²⁺、OH⁻、Na⁺及 SO₄²⁻ 浓度，同时要注意生成的沉淀是一种或几种化合物(可根据 X 射线衍射图判定，此处不讨论)。以上未提到这些是把问题(在已经知道结果的基础上)合理地简化了。

顺便提及：把 NaOH 液加到某些盐的溶液(如 Zn²⁺、Cd²⁺...盐)中时均有生成碱式盐沉淀的可能性。教科书上记载的：混合盐溶液和 NaOH 溶液生成氢氧化物，只是在一定条件下才能实现的反应。

(3)测定氰络银(I)离子中配位数

实验 3 配制 0.010mol/l KCN 液和 0.010mol/l AgNO₃ 液，量取 10 份 5ml AgNO₃ 溶液分盛于 1—10 号试管中，然后往 1 号试管中加 1ml KCN，2 号试管中加 2ml KCN，3 号试管加 3ml KCN，4.....把观察到的现象(出现浑浊)示于图 1-3 中。以相同体积混合时，溶液混浊度最甚(白色沉淀物是 AgCN)。加入不多于 5ml KCN 时溶液混浊度较轻和 AgCN 沉淀不完全有关；当加入多于 5ml KCN 液时，混浊度减轻是 AgCN 溶于 CN⁻之故。当加入 10ml

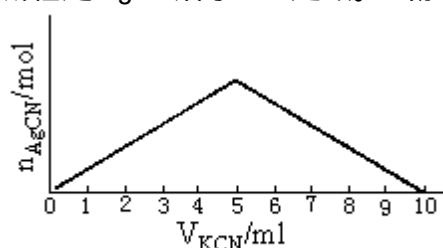
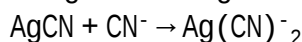
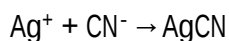


图 1-3 生成 Ag(CN)_n¹⁻ⁿ

KCN 时恰好溶液变得澄清，表明 n=2，即 Ag(CN)₂⁻。

需要强调，所以能用以上方法测定 AgCN、Ag(CN)₂⁻ 组成，是由于



都是很完全的反应，它们的平衡常数分别为 10¹⁴ 和 10⁷。请设想，如果其中的一个反应不那么完全，那就要用过过量试剂(相当于上实验中的 KCN)才能使

其较为完全。如果用图表示这样的实验结果时，将得到(从两边看来)“不对称”的线段。

现将 19 届国际化学奥林匹克的一道题及其答案列在下面，供读者参考。

例题 从一个含有 KCl 和 KCN 的中性溶液中取出 25.00ml，用 0.1000mol/l AgNO₃ 标准溶液进行电位滴定(温度，25℃，用银电极和甘汞电极，忽略 CN⁻和水液中 H⁺的结合)，得到电位滴定的曲线如图 1-4 所示。

求 滴定过程中所发生的几个反应分别在 A、B、C 处达到终点。写出反应式。

滴定到 B 点时需多少 ml 的 AgNO₃ 溶液。

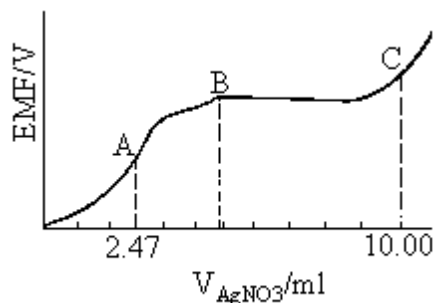


图 1-4

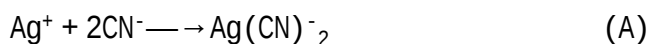
试液中 KCl、KCN 浓度各是多少？

计算 A、B、C 处的电动势。

C 点时溶液中 c_{Cl⁻}/c_{CN⁻} 的摩尔比是多少？

数据 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800\text{V}$ ， $\varphi(\text{甘汞}) = 0.285\text{V}$ ， $K_{\text{ap}}(\text{AgCN}) = 10^{-15.8}$ ， $K_{\text{ap}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.75}$ ， $\beta(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 10^{21.1}$ 。

解答 开始滴入 AgNO₃，首先发生



接着 Ag⁺和 Ag(CN)₂⁻生成 AgCH



继续滴入 AgNO₃ 生成 AgCl



由(A、B)式知，B 点体积为 $2 \times 2.47 = 4.94\text{ml}$

$$c_{\text{KCN}} = 4.94 \times 0.1000 \times 1000 / 25.00 = 0.0198\text{mol/l}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{KCl}} &= (10.00 - 4.94) \times 0.1000 \times 1000 / 25.00 \\ &= 0.0202\text{mol/l} \end{aligned}$$

A 点电动势 0.047V，C 点电动势 0.277V(计算从略)。

C 点溶液中 c_{Cl⁻}/c_{CN⁻} = 1.12×10^6 ，固体中 n_(AgCl)/n_(AgCN) = 1.02。

这里需要强调，即使对于较完全的反应，也应注意所用试剂的相应浓度。如 Al³⁺和 OH⁻反应生成 Al(OH)₃是极完全的反应，而 Al(OH)₃只能溶于一定浓度的 NaOH 溶液，即 Al(OH)₃溶于 OH⁻不是一个完全的反应。现若用 0.10mol/l NaOH 和同浓度 AlCl₃作用，当所用溶液体积 V_(NaOH)/V_(AlCl₃) = 3 时，Al(OH)₃沉淀完全。从另一方面看，只有加入稍大于 4 体积 NaOH 液于 1 体积 AlCl₃ 溶液中(即 V_(NaOH)/V_(AlCl₃) > 4)，Al(OH)₃才有可能完全溶解。若过量

(0.05V)，则 NaOH 在总体积 (5.05V) 中的浓度为 $0.05 \times 0.10 / 5.05 \approx 0.001 \text{ mol/l}$ ， $\text{pH} = 11$ 。事实是在 $\text{pH} = 11$ 的溶液中， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 很难完全溶解。只有加入更过量的 NaOH，才能使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全溶解(图 1 - 5)。

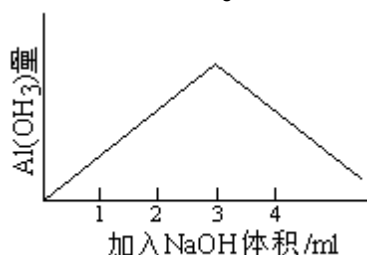


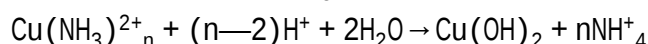
图 1-5

(4)测定氨络铜()络离子， $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_n$ 中氨的配位数

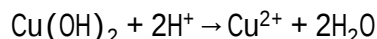
实验 4 称取 0.5g 氨络铜()盐溶于水，稀释成 200ml，从中吸取 10.0ml，然而用 $0.020 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 进行滴定。当滴入 4.6ml 和 9.5ml H_2SO_4 时，溶液的 pH 值有显著的改变。

溶液 pH 值发生明显改变，表示在该处溶液中化学反应种类的改变，即在滴入 4.6ml 前溶液中发生了第一个反应，滴入 4.6—9.5ml 时发生了第二个反应，滴入超过 9.5ml 则发生第三个反应。

第一个反应只能是 H^+ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_n$ 间的反应。可以把加入 H_2SO_4 看成是 NH_3 浓度不断下降的过程，所以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_n$ 转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。



第二个反应则应是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解于 H_2SO_4 (消耗 H_2SO_4 液体积为 $9.5 - 4.6 = 4.9 \text{ ml}$)



第三个“反应”是滴入 H_2SO_4 导致 pH 下降的过程。

第一个反应消耗“(n - 2)/2mol” H_2SO_4 的体积为 4.6ml，第二个反应消耗“1mol” H_2SO_4 的体积为 4.9ml，则

$$(n - 2)/n = 4.6/4.9$$

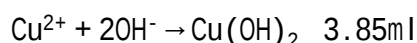
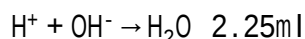
解得

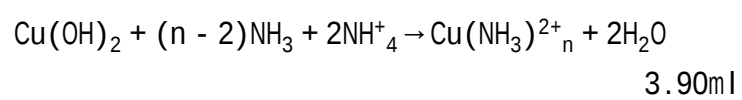
$$n = 3.88 \approx 4$$

实验 5 (另一种测定氨配位数的方法)称取 0.5g 氨络铜()盐溶于水，加 20.0ml 0.50 mol/l HCl (过量)，用水稀释到 200ml。吸取 10ml 用水稀释到 50ml，用 0.050 mol/l NaOH 液滴定。发现在加入 2.25ml 和 6.10ml 时溶液的 pH 值有明显的改变。据此可算出络合物中氨的配位数。

加 20.0ml 0.50 mol/l HCl ，而后用水稀释到 200ml，则 HCl 浓度为： $20.0 \times 0.50 / 200 = 0.050 \text{ mol/l}$ ，这个浓度和后面所加的 NaOH 浓度相同，因此其体积比即摩尔比的关系。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_n$ 和过量 HCl 作用后，溶液中有 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 及过量的 H^+ 。滴入的 NaOH 首先与 H^+ 中和，消耗 2.25ml (即过量 HCl 的体积)；接着滴入的 NaOH 和 Cu^{2+} 生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，消耗了 $(6.10 - 2.25) = 3.85 \text{ ml}$ ，最后滴入的 OH^- 和 NH_4^+ 结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并与 Cu^{2+} 络合，消耗了 $(10.00 - 6.10) = 3.90 \text{ ml}$ 。



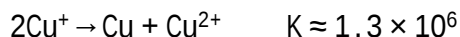


$$n - 2 = \frac{(10.00 - 2.25)}{(6.10 - 2.25)}$$

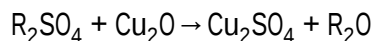
$n \approx 4$, 即为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

2.18 如何制备铜()化合物

Cu_2O 溶于 H_2SO_4 生成 Cu 和 CuSO_4 ，这是一个 $\text{Cu}(\text{I})$ 歧化的极完全反应



由平衡常数知：可溶性的简单 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物在水液中不稳定，所以不能从水溶液中制备它们，而只能在无水甚至无水气存在的条件下制备浅灰色的 Cu_2SO_4



(R 为 CH_3 、 C_2H_5)

然而却能从水液中制备难溶 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物， CuI 和稳定的 $\text{Cu}(\text{I})$ 络合物， $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 。

按说对于极为完全的反应($K \sim 10^6$)，一般改变浓度对平衡移动常是“无能为力”。但因平衡常数 $K = [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]^2 = 1.3 \times 10^6$ ，其算式中分子、分母的幂不同，可算出各种情况下 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{Cu}^+}$ 平衡浓度的比值，列于下表。

$c_{\text{Cu}^{2+}}/(\text{mol/l})$	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-4}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-8}	1.3×10^{-10}
$c_{\text{Cu}^+}/(\text{mol/l})$	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
$c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{Cu}^+}$	1.3×10^2	13	1.3	0.13	1.3×10^{-2}

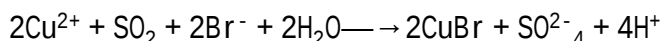
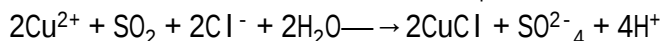
由表中平衡数据可知，当 $c_{\text{Cu}^+} > 10^{-6} \text{mol/l}$ ，总是 $c_{\text{Cu}^{2+}} > c_{\text{Cu}^+}$ 当 $c_{\text{Cu}^+} < 10^{-6} \text{mol/l}$ ，则 $c_{\text{Cu}^+} < c_{\text{Cu}^{2+}}$ 。前者表明可溶性 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物在水溶液中必然“完全”歧化，后者表明可从水溶液中制备 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物。

制备 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物必须两个条件：需用氧化剂(氧化 Cu)或还原剂(还原 Cu^{2+})及需有降低 Cu^+ 浓度的条件。在化学上降低 $\text{Cu}(\text{I})$ 浓度无非是使之生成沉淀或稳定的络离子。因为 Cu 和 Ag 同族，所以读者不熟悉的 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合物的性质可从熟悉的 $\text{Ag}(\text{I})$ 化合物得知，即 CuCl 、 CuBr 、 CuI 、 CuCN 、 CuSCN 、 Cu_2S 均为难溶物， $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{3-}$ 为较稳定的络离子，查得它们的 K_{ap} 及 β_{ap} 列于下表。

化合物	CuCl	CuBr	CuI	CuCN	CuSCN	CuOH
K_{ad} 或 β_{n}	3×10^{-7}	2×10^{-9}	1.1×10^{-12}	3.2×10^{-20}	4.8×10^{-15}	1×10^{-14}
$c_{\text{Cu}^+}/(\text{mol/l})$ (沉淀剂或络合 剂为 1.0mol/l)	3×10^{-7}	2×10^{-9}	1.1×10^{-12}	3.2×10^{-20}	4.8×10^{-15}	1×10^{-14}

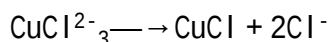
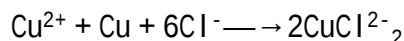
化合物	Cu_2S	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	CuS	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
K_{ad} 或 β_{n}	2.5×10^{-50}	2.6×10^{-19}	6×10^{-36}	6.3×10^{-10}	4.7×10^{-12}	2×10^{-30}
$c_{\text{Cu}^+}/(\text{mol/l})$ (沉淀剂或络合 剂为 1.0mol/l)	1.6×10^{-25}	2.6×10^{-19}	6×10^{-36}	—	—	—

当有了氧化剂或还原剂(如 SO_2 、 Sn^{2+} 可还原 Cu^{2+})及有 Cl^- 时即可得 CuCl ; 此时若有 Br^- 存在, 则可生成更为稳定(K_{ap} 更小)的 CuBr 。



Cu^{2+} 和 I^- 作用时直接生成 CuI 和 I_2 。在这个反应中 I^- 身兼两职: 还原剂和沉淀剂。由表中数据可知 CuSCN 的溶度积小于 CuI , 更稳定, 所以当 Cu^{2+} 和 SCN^- 作用时生成 CuSCN 和 $(\text{SCN})_2$ 。此两例都是产物溶解度极小, 促进 Cu^{2+} 能氧化它们。

实践中常用 Cu^{2+} 作氧化剂, Cu 为还原剂(这样做的优点是可避免或减少杂质进入), 在有 HCl (较浓) 存在时生成 CuCl^{2-}_3 ($\beta_3 = 2.0 \times 10^5$), 后者在用水稀释时释出 CuCl



鉴于上面第一个反应式, 可提出这样一个问题: 反应式中没有 H^+ , 那么 H^+ 究竟是起作用还是不起作用? 若不起作用似乎能用 NaCl (浓) 代替 HCl ? 为此, 进行下列实验。

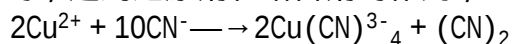
实验 把 Cu 和 CuCl_2 放入 NaCl (浓) 溶液中加热, 溶液颜色将由绿色 (CuCl^{2-}_4) 变成棕 (Cu^{2+} 和 Cu^+ 混合)、浅棕、极浅的土色, 最终成无色 (CuCl^{2-}_3)。用水稀释即得 CuCl 沉淀。和用浓 HCl 制备 CuCl 相比, 只是反应速度较慢。至此, 又提出一个问题, 基于浓 NaCl 的浓度比浓 HCl 小(就 Cl^- 而言), 那么速度慢主要是 Cl^- 浓度的影响, 或 H^+ 的影响或两者兼而有之? 用 HCl 制得的 CuCl 沉淀用倾泻法洗涤时, 当加第三或第四次水时, 白色沉淀突然变成浅棕色, 这是 CuCl 被水解及被氧化之故。



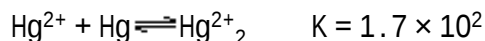
若用水洗涤(倾泻法)以 NaCl 制得的 CuCl , 则在第一次, 最迟是第二次加水时, 即被水解和氧化。表明酸性起了显著的作用。

对于读者所熟悉的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在碱性条件下被还原为 Cu_2O (即 CuOH) 又该如何理解呢? 在碱性液中(设 $c_{\text{OH}^-} = 1.0 \text{ mol/l}$) 当 $\text{Cu}(\text{OH})$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 都沉淀时, 与 $c_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-1}$ 相平衡的 $c_{\text{Cu}^+} = 10^{-12.5}$ 或和 $c_{\text{Cu}^+} = 10^{-14}$ 平衡的 $c_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-22}$ (按 $K = 1.3 \times 10^6$ 计算的结果), 可见 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 能被还原成 Cu_2O 。

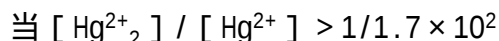
就浓度降低而言, 生成稳定的络离子和难溶物是一样的。因此 CN^- (拟卤离子) 在和 Cu^{2+} 作用时, 起到还原剂和络合剂的作用,



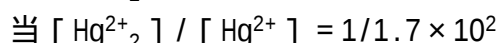
此实验的启示是: 必须注意平衡常数算式中分子和分母的幂是否相同。如若不同, 则将因所取试剂浓度的不同可能出现类似 Cu^+ 歧化与否的现象; 若幂相同, 如



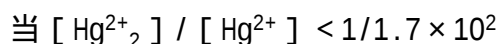
平衡体系中 $[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}_2] = 1/1.7 \times 10^2$ 。在一定条件下



平衡向左移动件下



平衡保持不变件下



平衡向右移动件下以

再次达到 $K = 1.7 \times 10^2$ 。

小 结

在阅读本章后，希望读者能同意如下看法：学习化学必须重视实验，实验是获得感性知识的主要途径，对感性知识的综合并把它和理论、观点结合起来有助于打好坚实的基础及培养和提高自已的学习能力。

按说教学大纲所规定的实验内容，对教师说来是已知的，对学生则是未知的。如若要求学生以研究的态度对待这些实验，那就会在认真、仔细操作的同时深入考虑与实验有关的问题，找到影响实验效果的主要因素；通过自己设计(配合以查阅资料)来证实或否定或完善某些观点，则实验效果将大为提高。对于初学者，实验内容带有验证性是必然的，也是可以理解的。如通过甲基橙、酚酞在 $\text{pH} \sim 7-8$ 溶液中所显现的颜色，是否可让初学者知道：绝大多数指示剂的变色 pH 间隔都是在 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 7$ 的范围里。如果，只强调实验的验证性，那么看到指示剂所显的颜色就算完成了任务；又如，在已知黄色沉淀是 Ag_3PO_4 前提下，只要求观察 Ag^+ 和 HPO_4^{2-} 间确实生成了黄色 Ag_3PO_4 沉淀，则实验效果将很难进一步提高。相反，只要认真对待实验，就有可能从实验中获得更多的收益，特别是培养良好的学习习惯、品德、严谨的科学作风。

练 习 题

1. 生产豆腐的过程中，点豆腐是加电解质使胶体凝聚。若用苦卤(含 MgCl_2) 则得“老豆腐”，若用石膏则得“嫩豆腐”。由以上事实能得出对石膏的溶解度的看法吗？

(附：用大理石粉代替石膏，起不到点豆腐的作用。)

2. “发面”用碱(Na_2CO_3)适度中和后，加适量明矾， $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，把面捏成型放入热油中炸，即得油条(油饼)。

(1) 加明矾起什么作用？写出有关的化学方程式。

(2) 加明矾炸得的油条中含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。目前有人认为摄入过量铝可能导致老年痴呆(症)。因此市场上已有“不含铝的发泡剂”出售。请估计“发泡剂”(商品)的主要成分。

3. 为了证实水是铝和碘反应的催化剂，特进行下列实验：混匀干铝粉(1g)和干碘(5g)，均分成 4 堆：往第一堆上加 1 滴水，第二堆上加明矾(固体)，第三堆上加胆矾，第四堆留作比较。实验现象是：第一堆立即反应，过一段时间后第二堆才起反应，第三堆很难发生反应，其情况和第四堆相似。

(1) 请说出第一、第二堆反应时的实验现象。

(2) 实验是如何证实水是催化剂的？

4. 称取 4 份 0.50g Zn，按下列要求分别盛于 4 支试管中，塞上带导管的塞子。将反应生成的 H_2 导入量气管，每隔一定时间测量生成 H_2 的体积。

(1) 0.50g Zn 加 5ml 3mol/l H_2SO_4 。

(2) 0.50g Zn 加 5ml 3mol/l H_2SO_4 和 0.1g Cu 片。

(3) 0.50g Zn 加 5ml 3mol/l H_2SO_4 和 0.1g Cu 粉。

(4) 0.50g Zn 加 5ml 3mol/l H_2SO_4 和 0.41g 胆矾

(含 0.1g Cu)。

请把实验结果填入下表，并对实验现象作简要的说明。

实验序号	生成 H_2 的速度	生成 H_2 的总量
(1)		
(2)		
(3)		
(4)		

5. 取一小块钠，擦去煤油，放入液汞(在研钵)中，小心研磨，得钠汞齐(NaHg_x)，把钠汞齐分成 2 份：一份和水反应，可观察到在汞表面生成气体(H_2) (但反应不如钠直接和水反应剧烈。为什么？)；另一份和浓 NH_4Cl 溶液反应，生成物在水中也能释出气体，(固态物)体积明显膨胀变成多孔性疏松物质。

(1) 写出钠汞齐和水的反应式。

(2) 钠汞齐和浓 NH_4Cl 溶液反应生成何物？

(提示：固态物体体积明显膨胀，显然和生成更多的气体物有关。)

6. 配制两种 Hg () 盐， HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 的方法不同：称取一定量 HgCl_2 溶于水即得清亮的溶液，此溶液的导电能力极弱；把晶体 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于水得白色沉淀，加入 HNO_3 并搅拌可得清沏的溶液。又， HgF_2 有强烈的水解性(生成 HgO 和 HF)，即使在 2mol/l HF 中，其水解度高达 80%； HgCl_2 溶于水，只有部分水解，298K 时 0.078mol/l HgCl_2 的水解度为 1.4%， HgBr_2 水解倾向更弱，0.009mol/l HgBr_2 水解度仅为 0.08%。解释以上实验现象。

(提示： Hg^{2+} 极易水解生成碱式盐、氧化物和相应化合物。)

7. 由化学反应式可知：1.0g Mg 和 O_2 反应生成 MgO 时，增重 0.64g。

(1) 为什么镁带在空气中久置后，其表面不是白色(MgO)的？

(2) 1.0g Mg 在空气中燃烧，为什么其增重常不足 0.64g？

(3) 把 1.0g Mg 置于瓷坩埚中在空气中加热，只增重 $\sim 0.2\text{g}$ 。

解释以上 3 种实验现象。

8. 在某些地区，汲出澄清的地下水有“铁的气味”，而不能饮用。把此种水放置过夜，在盛水容器内壁附着一层红棕色沉淀，同时“铁的气味”减轻或消失。解释上述现象，并写出有关的反应式。

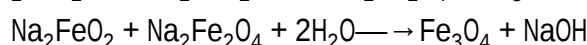
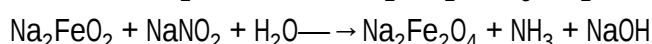
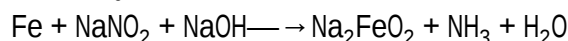
9. 若把原先的厕所或马厩改为能贮存弹药的仓库。经过一段时间后，炮弹发生的锈蚀。经化验知锈蚀产物的主要成分是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2 \cdot (\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

请分析原因。要成分是

(提示：原厕所、马厩中有尿素。)

10. 钢铁表面发蓝(或发黑，在钢铁表面形成一层致密的氧化物， Fe_3O_4)

可提高其耐磨、耐蚀性能。发蓝的反应式



(1)配平上述反应式。

(2)实践中发现适当提高温度或增大 NaNO_2 溶液的浓度有利于氧化膜增厚，但加大 NaOH 溶液浓度对膜层厚度影响不大。说明原因。

(3)发蓝层遇光气(COCl_2)，若不及时清洗，则发蓝层的完整性将被破坏。写出有关的反应式。

11. 试验白磷在水中燃烧的方法是：把一小块白磷置于水中，将水加热到 60—70℃，对准白磷通弱的 O_2 气流(使导管和白磷接触)，白磷即在水中燃烧。为了更好地进行这个实验，有人建议用铁丝网把白磷包住置于水中加热到 60—70℃，通 O_2 气。原以为可用铁丝网包住白磷，实际操作时，未能如愿。原因何在？

[附：白磷的密度 $1.8232(\text{g}/\text{cm}^3)$ (20℃, 固), $1.74539/\text{cm}^3$ (44.1℃, 液)]

12. 在战争时期为了检测水源是否被 HCN (毒气)污染，采用的方法是往水样中加 FeSO_4 、 NaOH 和 FeCl_3 。当观察到什么现象时，可断定水源已被 HCN 污染？

[附： Fe^{3+} 不可能直接和 CN^- 生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。]

13. 量取(293K)100ml $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液，加过量 KI 的酸性溶液得 I_2 (是 IO_3^- 和 I^- 、 Cu^{2+} 和 I^- 反应的生成物)，后者用 0.11mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 测定耗 17.7ml。

(1)由实验结果求 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度。

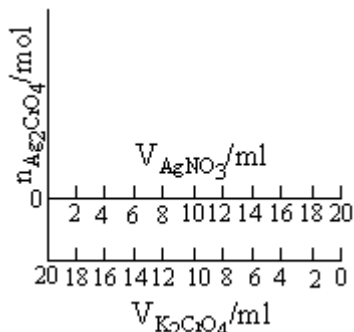
(2)过量 KI 会否影响实验结果。

(3)酸性起什么作用？

14. (1)混合 AgNO_3 溶液和 K_2CrO_4 溶液得 Ag_2CrO_4 沉淀。取同浓度 (mol/l) AgNO_3 、 K_2CrO_4 溶液按下图中所列体积比混合(混合液总体积相同)，把每次混合得到的 Ag_2CrO_4 沉淀量(按 mol 计)填入下图，并把这些点连接起来。

(2)以同浓度(mol/l) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 代替 K_2CrO_4 进行同上实验，把每次混合得到 $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。沉淀量填入与上相似的图中，再把这些点连接起来。

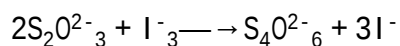
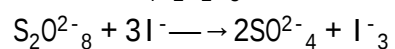
(3)以同浓度(mol/l) NaAc 代替 K_2CrO_4 进行同上实验，生成白色 AgAc 沉淀，也可按相应溶液体积比画出生成 AgAc 沉淀量的线段。实验中发现，由此实验所得结果和预期的现象有明显差异。分析原因。



15. 把浓的 NaHSO_3 溶液和适量固态 KClO_3 混合，反应生成 NaHSO_4 和 KCl 。开始时反应速度很慢，随后反应速度加快，以后反应速度又减慢。这是一个典型的自催化反应。请说明此反应的速度随时间改变的原因。

16. 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 I^- 测定反应速度的方法是：先混合 KI 溶液和所需

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(含淀粉), 再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混匀, 立即计时, 发生如下反应



当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 恰好用完时, 生成的 I_2 即和淀粉作用显色, 记下溶液开始显色的时间(反应经历的时间恰好是所加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被用完的时间)。某人在如下情况下进行实验。

(1) 室温下先混合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- , 再加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (含淀粉);

(2) 室温下先混合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (含淀粉), 再加 I^- ;

发现所得结果明显偏离文献值。他怀疑这是温度影响之故, 于是在较低温度(低于 10°C) 进行(1)(2)实验, 发现实验结果和文献值(该温下)靠近了。分析原因。

还有一位在进行上实验时, 加试剂顺利符合要求, 却看不到蓝紫色出现。请说出有几种可能性。

第二章 科学思维的训练

在大学无机化学教学大纲中规定：学习元素性质的同时应在科学思维上得到应有的训练。由于种种原因至今尚未在实际教学工作中对科学思维的训练引起足够的重视。其实我国许多老科学家、教育家一直在强调科学思维的训练并把它和日常教育工作结合起来。早在 1934 年戴安邦教授就指出：“科学教育不单是传授知识，而是要进行全面的教学，包括人的思想和品德的培训”。1989 年再次强调：“全面的化学教学要求既传授知识和技能，更训练科学方法和思维，还培养科学精神和品德”。

本章试图遵照我国许多老科学家、教育家多次强调的、在教学同时培养科学思维的要求，以常见元素的典型性质为例进行探讨。

基于实践符合认识规律的思维有着丰富的内容，涉及许多方面，很难归纳出有几条思维方法。科学思维和方法是一个整体，但在某个具体问题中，可能要强调如此这般考虑，而在另一类问题中又该如此那般处理。因此，本章讨论将从具体现象、问题着手，进行分析，使读者从中得到必要的启发。安排上尽可能先易后难、先简单后复杂，逐步深入。深入仔细分析一个问题，即使是一个很简单的问题，往往涉及几个因素，只要能抓住主要因素(分析问题的重要任务之一是从诸因素中找出主要因素)，不可能、也不必要把问题、现象中所包含的全部因素都讨论清楚。此外，本章不追求全，实际上“全”本身含义也不甚明确，即便如此，讨论的问题尽可能全面些。

2.1 单因素考虑问题是不全面的

一般教科书和在教学过程中为了突出其个问题，常强调对之有较大影响的某个因素。在特定的条件下，这种处理方法尚可，但在一般情况下，特别是当把从一个实例中得到的“观点”加以推广时，往往出现差错(仅从一、二个实例中是不可能得到符合客观的观点、结论)。

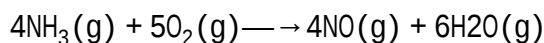
例 1 把烧红的铁丝放入盛 O_2 瓶中，很快(设为 2 秒)就烧完”了。一般强调此现象和瓶中纯 O_2 的浓度是空气中 O_2 的(约)5 倍有关。

如若此反应的速度仅取决于 O_2 的浓度，则取一根同样粗细、长短的铁丝放在空气中烧红 10 秒(已 5 倍于 2 秒)，似乎也“应该”烧完了。事实不然，即使烧红半分钟也不会“化”。表明此反应除 O_2 浓度外，必有其他因素。在纯 O_2 中燃烧快，则单位时间内发热量大，致使铁被熔化，而在和空气中 O_2 作用时达不到如此高温(延长加热时间也烧不化)。就是说，因 O_2 浓度不同导致相应情况改变，不能忽视。类似的情况俯拾皆是。

例 2 硫在纯 O_2 中燃烧，产物中含 2—3% SO_3 (按 SO_2 计)，而硫在空气中燃烧，产物中有 5—6% 的 SO_2 转化为 SO_3 。这是因为 O_2 浓度大，单位时间内发热量大，致使反应体系的温度较高。温度高不利于 SO_2 转化为 SO_3 ；硫在空气中燃烧，单位时间内发热量小，(相对而言)较有利的 SO_3 的形成。如果仅从反应物 O_2 的浓度考虑，其结论似是硫在 O_2 中燃烧时产物中 SO_3 更多。以上两例均起因于 O_2 浓度不同，但结果主要是因为单位时间内发热量不同，而导致反应体系温度不同。从这两个反应来看，温度是主要的因素(虽然温度不同是由于 O_2 浓度差异引起的)。

例 3 把加热的磷放入盛 Cl_2 的瓶中，剧烈燃烧生成氯化磷。常见的氯化磷有 PCl_3 、 PCl_5 两种，燃烧产物以何者为主？如上($SO_2 \rightarrow SO_3$)讨论，可从 PCl_5 对热的稳定性来判断。若 PCl_5 对热稳定，则产物可能以 PCl_5 为主(当然，还要考虑 Cl_2 的量)，否则将以 PCl_3 为主。事实是：温度高于 473K， PCl_5 即明显分解(附：酒精灯火焰温度高于 573K；有人测试过，吸卷烟时，其光亮处的温度可达约 1000K)，因此可以肯定磷在 Cl_2 中燃烧时，其温度明显高于 473K，所以燃烧产物中以 PCl_3 为主。(生成的 PCl_3 经扩散、冷却后极易和 Cl_2 生成 PCl_5 是后续的副反应，但 PCl_5 不是磷和 Cl_2 反应的直接产物。)

例 4 NH_3 和空气中的 O_2 在铂 - 铑网催化下生成 NO，使生成物“急剧冷却”，则 NO 和 O_2 生成 NO_2 。事实上这后一步反应中所需的 O_2 一开始就已经和 NH_3 混合在一起了(原料气中 NH_3 占 11%，空气为 89%，其中 O_2 占 18.8%；按生成 NO_2 计， NH_3 和 O_2 的摩尔比为 1 : 1.7)，由于第一步反应生成 NO 时温度高于 1100K，而 NO_2 在高于 773K 时就明显分解(即在低于 773K 时 NO 易和 O_2 成 NO_2)，所以要在“急剧冷却”(若不急冷却，生成物 NO 也会分解)后才能生成 NO_2 (NO_2 再和水反应生成 HNO_3)。总之，浓度不同对速度产生影响，而速度快慢对反应体系温度影响甚大，不注意后者有时会出现问题。如针对提高 HNO_3 的生产效率，有人提出可加大原料气中 NH_3 的含量，结果因为单位时间内发热量明显增大把作为催化剂的铂 - 铑网烧化成块状物。

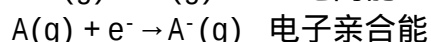
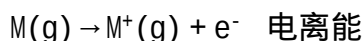


$$\Delta H^\ominus = -906\text{kJ/mol}$$

在实际工作中为了达到某个目的，常重点改变某一因素，同时必须兼顾改变该因素时所带来的影响，不然可能造成事与愿违的结果(如把铂 - 铑网烧成块)。如若带来的影响不大，则可忽略。此时，只有在此时，似乎该因素起了决定性的作用。即便如此，仍不能认为这是一个单因素的问题。

例 5 有人认为：可用金属的电离能和非金属的亲合能分别表示该元素的金属活泼性和非金属活泼性。此种单一因素看问题方法是否可信？

电离能和电子亲合能的定义是



然而，金属是以固态或液态(汞)存在，非金属单质以双原子(如 O_2 、 N_2 、 X_2)、多原子(P_4 、 S_8)或巨型(C)分子存在，它们必须先经历升华气化成金属原子，或解离成气态非金属原子，然后再进行丢失电子或亲合电子。再者，气态原子经失、得电子后成气态离子，并不是化学反应的终止态。如气态阴、阳离子互相结合成离子型晶体时释出晶格能——相距无穷远的阴、阳离子互相靠近并成离子晶体时所释出的能量，气态离子溶于大量水时释出水合能……才是某反应的终止态。总之，金属、非金属参与反应的倾向不能仅从电离能、电子亲合能来判断。只是在特殊情况下，如讨论卤素、碱金属“活泼性”时，因其单质均以 X_2 或固态存在，得或失的电子数相同，解离能、电子亲合能(氟除外)、升华能、电离能、水合能、某种化合物的晶格能(在同族中)从上到下呈现有规律的改变(增大或减小，按代数值计)，此时，仅在此时可认为电离能、电子亲合能起到了主导作用。如 Na、K、Rb、Cs，Mg、Ca、Sr、Ba 的电极电势值从上到下减小(代数值)。但这种实例不多。如氧族元素的单质是以 O_2 、 S_8 、 Te_∞ 存在的，不能用上述简化法加以比较。

既然有若干个因素影响着一性质，看来，首先要找出这些因素，再在一定前提下确定何者是主要因素，很有必要。

2.2 把一个问题解析为若干个较为简单的问题

把一个问题视为由若干个(相对而言)较为简单问题的组合,而对于较为简单的问题,一般情况下较容易判断其主次关系。

数学中解某些三元联立方程式时,可用一个新变量 x 表示原先两个变量(如 x 、 y)间某种特定关系。这样,三元方程式简化为 x 、 z 的二元方程式了。一定量气体(摩尔固定了)的性质由 p 、 V 、 T 3 个因素所决定。若固定其中某一因素,如固定温度(T),则

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

为 Boyle 定律;固定压力(p)或体积(V),则

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

为 Charles 定律;若遇到 3 个因素同时改变的情况,如由 p_1 、 V_1 、 T_1 改变为 p_2 、 V_2 、 T_2 ,则可先设温度不变

$$p_1 V_1 \rightarrow p'_1 V_2, \text{ 即 } p_1 V_1 = p'_1 V_2$$

再设体积 V_2 不变

$$p'_1 T_1 \rightarrow p_2 T_2, \text{ 即 } \frac{p'_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

也可先设 p_1 或 V_1 不变,再设.....这样就可使所讨论的复杂问题大为简化。许多性质均可照此办理。化学中的溶解度问题取决于温度、溶质量和溶剂量 3 个因素。若固定温度,则在改变溶剂或溶质量时,为了维持饱和状态,溶质或溶液量有相应的改变;若固定溶剂或溶质量,则在改变温度时,溶质或溶剂量必需作相应改变,才能保持饱和液;如遇这 3 个因素同时改变的情况,可先固定某一因素(如温度)考虑其他 2 个变量间的相应关系(让其中一个因素改变为题目所要求达到的量,此处设为溶质量)然后再固定另一个因素(当然是溶质量),使其他 2 个因素改变为题目所要求达到的量。

以上分别列举了数学、物理学、化学中的某些问题,其共同点是:把一个问题解析为若干个(相对而言)简单问题,然后按简单问题讨论或计算。

(1) 溶解度计算

最简单的计算是固定温度、溶质量或溶剂量三者之一,求其他两种因素相互间的关系。

溶解度 * g / 100g 水	0	10	20	30	40	60	80
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	45.5	59.1
CuSO ₄ · 5H ₂ O	14.3	17.4	20.7	25.0	28.5	40.0	55.0
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	5.0	9.0	19.4	40.8	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	48.8	45.0	43.7

*溶解度指 100g 水中无水盐的溶解克数。

例 1 20 , 100g KCl 饱和液冷却到 0 , 可得多少克 KCl 晶体?(按题意看,溶剂量未变。)

解 20 时 100g 饱和 KCl 溶液中的含水量为 x

$$\text{则 } \frac{100}{100 + 34.0} = \frac{x}{100} \quad x = 74.6g$$

即 74.6g 水(x)能溶解 25.4gKCl。

0 时 74.6g 水能溶解 ygKCl

$$\frac{100}{27.6} = \frac{74.6}{y}$$

$$y = 20.6\text{g}$$

析出量 $25.4 - 20.6 = 4.8\text{g}(\text{KCl})$

例 2 于 20℃, 使 100g 饱和 KCl 溶液挥发掉 20.0g 水, 问在 20℃ 能析出多少克 KCl 晶体? (此题是温度不变)

解 1 20℃ 时 20g 水能溶解 xgKCl (即析出 KCl 晶体量)

$$x = 34.0 / 5 = 6.8\text{g}(\text{KCl})$$

解 2 水量为 $74.6 - 20.0 = 54.6\text{g}$

设 54.6g 水能溶解 yg KCl。

解得 $y = 18.6\text{g}$

析出量 $25.4 - 18.6 = 6.8\text{g}(\text{KCl})$

例 3 使 20℃、100gKCl 饱和溶液挥发掉 20g 水并冷却到 0℃, 问能析出多少克 KCl 晶体?

解 1 温度由 20℃ 降为 0℃, 将析出 4.8gKCl。

0℃ 时, 挥发掉 20.0g 水, 将析出 $27.6 / 5 = 5.5\text{gKCl}$ 。

共析出 $4.8 + 5.5 = 10.3\text{g}(\text{KCl})$

解 2 于 20℃ 时挥发掉 20g 水, 析出 6.8gKCl。

($74.6 - 20.0 = 54.6\text{g}$ 水于 0℃ 能溶解 ygKCl。

解得 $y = 15.1\text{g}$

共析出 $6.8 + (18.6 - 15.1) = 10.3\text{g}(\text{KCl})$

对于含有结晶水合物的溶解度, 只需加一步换算, 其余均和前述相同。

例 4 20℃, 120.7g 饱和硫酸铜溶液, 冷却到 0℃, 能析出多少克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体? (按题意, 溶剂量未变)

解 20℃ 时 100g 水能溶 20.7g CuSO_4 , 后者相当于 xg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

$$\frac{20.7 \times 250(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ 摩尔质量})}{160(\text{CuSO}_4 \text{ 摩尔质量})} = 32.3\text{g}$$

即于 20℃, 88.4g 水能溶解 32.3g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

同理, 0℃ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解度为 22.3g 溶解于 92.0g 水, 相当于 88.4g 水溶解 21.4g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

所以, 由 20℃ 降为 0℃ 时析出 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 量为

$$32.3 - 21.4 = 10.9\text{g}$$

例 5 20℃, 120.7g 饱和硫酸铜溶液挥发掉 20.0g 水, 析出多少克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (温度不变)?

解设 20.0g 水溶解 xg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$88.4 \quad 20.0 = 32.3 \quad x$$

$$x = 7.3\text{g}$$

例 6 使 20℃, 120.7g 饱和硫酸铜溶液挥发掉 20.0g 水, 冷却到 0℃, 析出多少克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

解 于 20℃ 挥发掉 20.0g 水, 析出 7.3g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 则溶液中尚有 25.0g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

剩余水量 $88.4 - 20.0 = 68.4\text{g}$ ，于 0 能溶解 $x\text{gCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$92.0 \quad 68.4 = 22.3 \quad x$$

$$x = 16.6\text{g}$$

析出 $(25.0 - 16.6) + 7.3 = 15.7\text{g}$

遇到像硫酸钠那样的溶解度问题，它在低于 32.4 时，溶液中的固态物是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，高于 32.4，固态物为 Na_2SO_4 。前者随温度上升溶解度增大，后者因温度上升溶解度下降。如上 CuSO_4 例那样把 0、10、20、30 等低于 32.4 Na_2SO_4 (摩尔质量为 142g/mol) 的溶解度换算为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (322g/mol) 的溶解度，其余计算均和上述 CuSO_4 例相同。

综上所述，在溶解度计算中不论固态溶质是否有结晶水，均可按最简单的方法处理。由此可见，最重要、最基本的还是最简单的计算，同时要注意学习按题意要求把“复杂”问题解析为(相对而言)较为简单问题。

分步考虑的方法也可被用来对某类反应进行系统化。

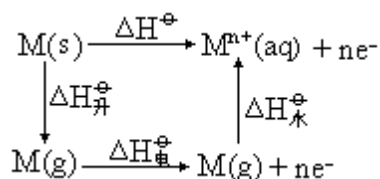
(2) 由热效应判断金属转化为水合离子的倾向

按热化学循环把金属转化为水合离子过程解析为几个简单过程，其中

$$\Delta H^\phi = \Delta H_{\text{升}}^\phi + \Delta H_{\text{电}}^\phi + \Delta H_{\text{水}}^\phi$$

(升华) (电离) (水合)

现将某些金属的电离能、升华能及水合能(均以 kJ/mol 为单位)列于下表(p.86)。



首先看电离吸收能，次外层为 8 电子的金属明显小于次外层为 18 电子的金属，如 Na、K 的 $\Delta H_{\text{电}}^\phi$ 小于 Cu、Ag，Mg、Ca 的 $\Delta H_{\text{电}}^\phi$ 小于 Zn、Cd、Hg，Sc、Y 小于 Ga、In。据此可预料后者(次外层为 18 电子)的金属性可能弱于前者(次外层为 8 电子的金属)。水合释能也有类似情况：18 电子阳离子的水合(释)能大于 8 电子阳离子，如 Ag^+ 的水合释能大于价数相同、半径相近的 K^+ (分别为 126, 133pm)， Cd^{2+} (97pm) 水合释能大于 Ca^{2+} (99pm)， In^{3+} (81pm) 大于 Sc^{3+} (81pm)……这样在一定程度上抵消了(从能量观点考虑)它们在电离能间的差值。需要强调，各种金属的电离能均大于其水合能的绝对值，两者的差值在 8 电子阳离子族中从上到下顺序减小(即转化过程吸热量减小)。可以预料，在这些族中自上而下顺序金属转化为水合离子倾向增强(如 A、A 族，锂除外)，而在 18 电子阳离子族中从上到下，其差值有增大的(如锌分族)，也有从大到小而后又大(镓分族)，即在这些族中从上到下金属转化为水合离子的倾向(从总的看来)可能呈减弱趋势。以上推测、判断仅能得到“可能”的看法，只有在考虑了升华吸能及其变化规律后，才能得到较确

	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Sc	Y	Ce()*
$H_{\text{升}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	155.1	108.7	90.0	150.2	192.6	164.0	313.8	389.1	431.0	355.6
$H_{\text{电}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	520	496	418.9	2188	1735	1614	5319	4255	3777	7067
$H_{\text{水}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	-515	-405	-303.0	-1922	-1592	-1445	-4660	-3960	-3620	-6489
$H_{\text{电}}^{\oplus} - H_{\text{水}}^{\oplus} $ (kJ/mol)	5	91	115.9	266	143	169	659	295	157	578

	Ga	In	Cu(I)*	Cu()*	Ag	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb
$H_{\text{升}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	276.1	243.5	341.1	341.1	289.2	130.5	112.8	60.8**	301.2	193.9
$H_{\text{电}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	5521	5084	745.5	2703	731	2604	2499	2817	2120	2166
$H_{\text{水}}^{\oplus}/(\text{kJ/mol})$	-4385	-4109	-594	-2100	-475	-2044	-1806	-1854	-1554	-1480
$H_{\text{电}}^{\oplus} - H_{\text{水}}^{\oplus} $ (kJ/mol)	1136	975	151.1	603	256	560	693	963	566	686

切的结论。表中所列金属升华能除少数小于 200kJ/mol (IA 及 Zn、Cd、Hg) 外，多数在 200—350kJ/mol 之间，还有少数金属升华能远远大于 350kJ/mol，如 Ta(钽)、W(钨)、Re(铼)的升华能依次为 774、844、791kJ/mol。金属升华能相互间差值如此之大，必将对金属转化为水合金属离子倾向产生影响。

碱金属族从上到下升华能依序减小，和上述($H_{\text{电}}^{\oplus} - |H_{\text{水}}^{\oplus}|$)差值得到的“可能”性相结合可知，碱金属依原子量增大序，转化为水合离子倾向增强。请注意，这个结论就不仅仅是从上到小电离能减小的结果(锂除外是因为 Li^+ 的水合释能大，致使 $H_{\text{电}}^{\oplus} - |H_{\text{水}}^{\oplus}|$ 差值明显小之故)；因形成气态 Zn、Cd、Hg 吸能较少(其中 Zn 最大、Hg 最小)，按 Zn、Cd、Hg 序气化吸能差值抵不过上述 $H_{\text{电}}^{\oplus} - |H_{\text{水}}^{\oplus}|$ 差值，所以按 Zn、Cd、Hg 序，金属形成水合离子的倾向减弱。

可以预料，升华吸能少的金属可能“活泼些”，如 Hg 的第一电离能居于所有金属之首位，但因 Hg 气化吸能居于所有金属之末位，总结果表明，Hg 好像活泼了一些(至少不是最难离子化的金属)；同理，Zn、Cd、Hg，分别比 Cu、Ag、Au “活泼”，也主要是因为前三者升华能小之故。另一方面，升华能很大的，一般不会是活泼的金属。升华能很大的金属主要集中在周期表中第六周期过渡元素区的中部。

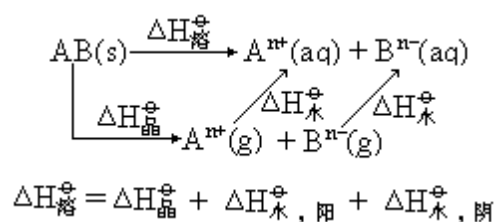
由上述的讨论可知，金属转化成水合离子倾向和若干个简单过程有关，归纳各种金属进行特定过程的作用，可能得到一些总的看法和粗略的规律。

仔细讨论某些简单的过程，有时可能得到一些有意思的规律。如处于周期表中对角线位置的离子，其半径相近，水合能之比很有规律。如： $\text{K}(133\text{pm})$ 、 $\text{Sr}^{2+}(113\text{pm})$ 、 $\text{La}^{3+}(115\text{pm})$ ，水合能为 -3283kJ/mol ， $\text{Ce}(101\text{pm})$ 的水合能之比约为 1 4 9 16； $\text{Cd}^{2+}(114\text{pm})$ ， $\text{Tl}^{3+}(115\text{pm})$ ，水合能为 -4184kJ/mol 的水合能之比约为 4 9； $\text{Ag}^+(126\text{pm})$ 与 $\text{Hg}^{2+}(125\text{pm})$ 水合能之比约为 1 4……总的结论是： $\text{M}^+ \text{ M}^{2+} \text{ M}^{3+} \text{ M}^{4+}$ 水合能之比约 1 2² 3² 4²。此关系成立的前提是：离子半径相近，离子构型相同。如若不符合此二前提，以上关系不成立。如 Tl^{3+} 的水合能明显大于 Sr^{2+} 是电子构型不同所致；而和 Cd^{2+} 处于对角线的 $\text{Cu}^+(96\text{pm})$ ，其半径明显地小，所以不存在 1 4 关系；又

如 Zn^{2+} (88pm) 和处于对角线 In^{3+} (104pm) 半径差较大, 不存在 4 : 9 的关系。另一方面, 在这两个前提不相同的情况下, 也可能有符合以上关系的事实, 如 Li (60pm) 和 Mg^{2+} (65pm) 的水合能比为 1 : 4。但对这类问题似不宜过分强调, 否则可能导致在不注意前提的情况下任意运用, 必将出现许多不符合规律的例外, 而没有前提和条件的规律极为罕见。

(3) 由溶解热效应可得到的启示

对于离子型化合物的溶解热效应, 则是离子化合物的晶格能和相应阴、阳离子水合能的代数和。阳离子水合释放较大能量(见上表), 阴离子水合能又如何呢? 气态阴离子水合释能和其价、半径有关。如 8 电子构型(简单阴离子除 H^- 外, 均为 8 电子构型, 所以在此可不提电子构型)卤离子的水合能: F^- (136pm)、 Cl^- (181pm)、 Br^- (195pm) 及 I^- (216pm) 依次为 506、368、335 及 293 kJ/mol。有了阴阳离子的水合能就可由盐类溶解热效应 ($\Delta H_{\text{溶}}^\ominus$) 计算离子型化合物的晶格能 ($\Delta H_{\text{晶}}^\ominus$, 热化学循环式见下), 或者相反计算。



$\Delta H_{\text{溶}}^\ominus$ 可由实验测得。如 NaCl 溶解吸收 3.8 kJ/mol。又已知 Na^+ 和 Cl^- 的水合能为 $-405 + (-368) = -773$ kJ/mol, 可见

$$\Delta H_{\text{晶}}^\ominus = \Delta H_{\text{溶}}^\ominus - \Delta H_{\text{水}}^\ominus = 3.8 - (-773) = 777 \text{ kJ/mol}$$

(文献值 778 kJ/mol)

请看, 有时可以从最简单的实验现象中得出很有用的启示。在这里所用的方法仅仅是把一个过程解析为若干个(相对而言)较为简单的过程, 而后讨论其相互间的关系。

大多数离子型化合物的溶解热效应(吸热或释热)都不很大, 这就表明它们的晶格能(绝对值)和阴、阳离子水合能的总和(绝对值)相近。晶格能、水合能总和及溶解热效应之间的关系是: 根据水合能和溶解热效应可得晶格能, 根据晶格能和水合能可知溶解热效应……那么, 晶格能和水合能又是如何得到的呢?(知道某些数据的来源, 可更有把握地应用这些数据。)

晶格能 显然, 价数高、半径小的气态阴、阳离子互相结合成晶体时释放较多的能量; 当价数相同、半径相近时, 由 18 电子阳离子形成化合物的晶格能高于 8 电子阳离子形成的同类型化合物(如下表中半径相近的 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 、 Na^+ 和 Cu^+ 的相应化合物); 此外, 还和晶体内阴、阳离子的不同排列方式(如 AB 型有 CsCl 、 NaCl 及 ZnS_3 种结构)有关。现将某些常见化合物的晶格能(单位为 kJ/mol)列于下表。

虽然, 表中所列化合物的结构类型不尽相同, 但晶格能值和离子价数、半径及离子的电子构型的关系是明显的。此外, A_2B 型(如 Na_2S)和 AB_2 型(如 CaCl_2)化合物, 当阴离子半径相近(Cl^- 和 S^{2-} , 后者半径为 184pm)、阳离子(Na^+ 和 Ca^{2+})的半径相近时, 晶格能值就相近。就是说晶格能主要取决于阴、阳离子的价数及半径。计算公式

$$NAZ_1eZ_2e\left(1 - \frac{1}{n}\right) / 4\pi\epsilon_0 r_0$$

化合物	NaCl	KCl	AgCl	NaOH	KON	AgOH	MgO	CaO	SrO	MgS	CaS
晶格能	778	686	864	887	789	918	3929	3477	3209	3347	3084
kJ/mol											
化合物	MgCO ₃	CaCO ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	Na ₂ S	K ₂ S	Ag ₂ S	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
晶格能	3180	2804	2799	2481	2238	3002	2192	1979	2606	1827	1700
kJ/mol											
化合物	MgF ₂	MgCl ₂	CaF ₂	CaCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	AlF ₃	ScF ₃		
晶格能	2913	2316	2609	2223	2468	2209	2376	5924	5096		
kJ/mol											
化合物	TiF ₃	BPO ₄	AlPO ₄	FePO ₄	GaPO ₄	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Tl ₂ O ₃		
晶格能	5493	8201	7427	7257	7381	15916	13557	12705	14702		
kJ/mol											

其中 $Z_1 e Z_2 e / 4\pi \epsilon_0 r_0$ 和电学中正负点电荷间的作用能相同， $Z_1 e$ 、 $Z_2 e$ 是阴、阳离子电荷数， r_0 是阴、阳离子间的平均距离。式中 N 是 Avogadro 数， A 是和晶格类型有关的常数 (Madelung 常数，不同结构类型物质晶格的 A 值相差不大)， n 是和离子的电子构型有关的常数。有人把其他几项简化及把有关数据代入，得

$$108vZ_1Z_2/r_0(\text{kJ/mol})$$

式中 v 为化合物中的离子数。

对离子的电子构型相同、晶格结构类型相同、离子半径相近的不同价化合物，其晶格能间有简单的整数比关系，如 Na^+Cl^- 和 $(\text{Na}^+ \text{和} \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^- \text{和} \text{S}^{2-})$ 半径分别相近，均为 NaCl 构型) 晶格能之比为 1 : 4 (主要是 +1，-1 及 +2，-2 价之故)。

由溶解热效应只能知道阴、阳离子水合能的总和值 (绝对值) 与由相应离子构成晶体的晶格能值相近。问题就在于如何得到阴、阳离子各自的水合能。从原则上讲很简单，有了阴或阳离子水合能就可知道阳或阴离子水合能，问题是如何得到第一个阴或阳离子水合能？从确定水合能的史实中可以体会到先辈们是如何处理第一个问题的 (往往可从讨论如何得到第一个基本数据中得到许多启示)。

水合能 早期 Bernal 和 Fowler 基于 KF 的阴、阳离子价数相同、半径相近、电子构型相同，“认为” K^+ 和 F^- 的水合能相同，这样，在知道了溶解热效应和晶格能 (往往是通过计算得到的数据) 后，就可由其差值得到 K^+ 和 F^- 的水合能 (各占一半)。有了 K^+ 、 F^- 水合能就可从 NaF 、 KCl 溶解热，晶格能知道 Na^+ 、 Cl^- 的水合能。Blandamer 和 Symons 基于 Rb^+Cl^- 中 Rb^+ 和 Cl^- 的价数相同，电子构型相同、半径相近，把 Rb^+ 的水合能定为和 Cl^- 的相同，由此再得到其他离子水合能。Latimer 和 Slansky 则把 CsI 中 Cs^+ 和 I^- 的水合能看成是相同的。近期有人把 $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 的水合能定为相同，在 $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 中 $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{B}(\text{III})$ 均由 4 个大配位体， C_6H_5 配位，阴、阳离子水合均主要发生在 C_6H_5 集团和 H_2O 之间，无疑其数据将更为准确。

过程中有人总结水合能数据得到计算(8 电子构型)离子水合能的经验式为

$$\Delta G^{\phi}(\text{自由焓变}) = -\frac{BZ^2}{r+k} + 7.9 \quad (\text{kJ/mol})$$

式中 B 是常数, $6.858 \times 10^4 \text{kJ} \cdot \text{pm} \cdot \text{mol}^{-1}$, r 是离子半径(pm), Z 是离子的电荷数, k 对阳离子为 80(pm)、阴离子为 17(pm)。

目前可从理论上计算水合能, (按分步原则)大致由 3 个分步组合成水合能: 气态离子和气态水分子结合成离子 - 水的水化层(释能过程); 水化层离子“浸”入水时能量的改变(释能过程); 因溶剂(水)原先相互间的结合“断开”使稳定性减弱(吸能过程)。具体数据(kJ/mol)见下表(数据引自不同的参考书, 其值会和本书他处的略有不同)。

	能量(释)	能量(释)	能量(吸)	+ + (释)	实际水合能(释)
Li ⁺	391.2	202.1	62.8	530.4	560.7
Na ⁺	322.6	179.5	62.8	439.3	446.0
K ⁺	266.5	164.0	62.8	367.7	362.3
F ⁻	341.0	184.5	62.8	462.7	465.3
Cl ⁻	225.9	152.7	62.8	315.8	323.0
Br ⁻	208.8	147.7	62.8	293.7	295.8

认识过程始于事实, 探究某些相关事实间的内在联系, 得到规律。在认识过程中对这些规律充实、修正(甚至摈弃)才能得到理论。开始所得到的规律或所作的理论处理往往是比较粗糙的, 和事实尚有一段距离, 而后不断完善。当运用这些规律、理论于不违背得到这些理论、规律所设前提的条件下, 往往可得到较好的结果。即便如此, 在运用的过程中仍可能出现一些和事实不完全相符的现象。然而恰好是这些不符, 使规律、理论较为完善起来。那种希望只从少数几个实例中所得到的规律、结论, 并且希望它们能正确无误地得到广泛应用的想法, 往往是要落空的。

顺便提及, 在讨论上述问题时用了一些“量”来说明问题。确实, 若不注意量来讨论问题, 往往得不到令人信服的结论, 有了量才较为科学。反之, 若只重视量的方面进行计算, 也不利于较快地建立正确的概念。

2.3 讨论时应注意量

注意量就是带着量的观点来处理问题，并不意味着对每件事都要进行大量的、若干位有效数字的计算。在讨论化学反应时尤其要注意体系中各反应物间摩尔关系(此关系往往是简单的整数比，即方程式中系数之比)。下面先通过几个实例来讨论。

例 1 市场出售的热水器分为以天然气(CH_4)和液化石油气(C_3H_8 、 C_4H_{10})为燃料的两种，其设备不同点主要是控制 CH_4 和 C_3H_8 (C_4H_{10})与空气的相对量；以汽油(C_7H_{16} 、 C_8H_{18})和柴油($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$)作为动力源的汽车设备，不同之一在于控制燃料和空气的相对量。顺便提及，以柴油为燃料的汽车在急刹车时释出明显量黑烟就是燃烧不完全的明证。天然气等燃烧时的耗 O_2 量极易计算。

有机物完全燃烧成 CO_2 和 H_2O 反应中， 1mol C 需 1mol O_2 ， 2mol H 需 0.5mol O_2 ，若有机物中有 O 原子，则应扣除所需 O_2 中的相应 O 量。其关系列于下面

烷 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 1mol 燃烧需 $(1.5n + 0.5)\text{mol O}_2$

烯、环烷、 C_nH_{2n} 及醇 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ， 1mol 需 $1.5n\text{mol O}_2$

炔、 $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$ 及醛、酮 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ， 1mol 需 $(1.5n - 0.5)\text{mol O}_2$

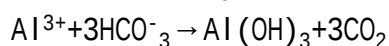
羧酸 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ， 1mol 燃烧需 $(1.5n - 1.0)\text{mol O}_2$

1mol CH_4 、 C_4H_{10} 充分燃烧需 2 、 6.5mol O_2 ，空气量(按含 $20\%\text{O}_2$ 计)为 10mol 、 33mol ，两者需 O_2 比例为 $2 : 6.5$ ，可见热水器用错了燃料或是空气大过量或是空气不足。

汽油和柴油(按 C_8H_{18} 及 $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ 计)相对耗空气量之比为 $12.5 : 26.0$ ，由于种种原因，燃料往往燃烧不完全及在高温下 N_2 和 O_2 生成 NO 等原因，实际氧气与燃料之比要低于理论值。总之，某种汽车必须用相应的燃料。

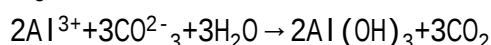
上例表明：并不只是在计算题中才有量的关系，实际上量的因素总是存在的。

例 2 泡沫灭火剂所用的主要试剂是饱和 NaHCO_3 ($\sim 1\text{mol/l}$)和饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\sim 1\text{mol/l}$)。因 $1\text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中有 2mol Al ，以及反应式为

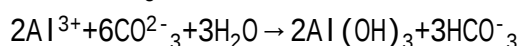


所以 $1\text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 需和 6mol NaHCO_3 反应，所以把饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液置于灭火器内小玻璃桶里，而饱和 NaHCO_3 液置于大桶内，使用时倒置，两者立即反应，生成的 CO_2 把带有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的泡沫(压出)喷到着火物上。

有人建议：能否使用价格较低的 Na_2CO_3 代替 NaHCO_3 (若 Na_2CO_3 浓度也是 1mol/l ，用量同 NaHCO_3 量)。因为反应式是



和等量 Al^{3+} 作用(生成 CO_2) Na_2CO_3 量(mol)仅为 NaHCO_3 的一半。如若按 Na_2CO_3 的浓度和溶液体积均和 NaHCO_3 相同计，则将发生下列反应



起不到因生成 CO_2 把 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 泡沫压出的作用。

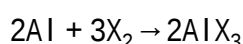
上述反应实际上是双水解作用,可认为是 Al^{3+} 使 $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ 。现 Al^{3+} 和 CO_3^{2-} 的用量同前,所以 Al^{3+} 只能使 $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$, 而得不到 CO_2 。从摩尔的量出发考虑上述问题,只要进行估量就可以了。

例 3 某温度、某压力下取 3 份等体积的某种无色气体,于 25、80 及 90 测得其摩尔质量依次为 58.0、26.0 及 20.0g/mol。于 25、80 及 90 下各取 1 升该无色气体(p 相同)分别溶于 10 升水均成酸性液。问无色气体为何物?各温度下摩尔质量不同的原因是什么?三份水溶液的浓度是否相同?

简答 因溶液显酸性,所以必含氢,90 时摩尔质量为 20.0g/mol,无色气体必为 HF。80 时摩尔质量为 26.0g/mol,表明是 HF 和 $(\text{HF})_n$ 的混合物, $n \geq 2$ 是确定无疑的;58.0g/mol(25)表明是 $(\text{HF})_n$ 和 HF 或 $(\text{HF})_n$ 和 $(\text{HF})_{n+1}$ 的混合物,虽不知道 n、m 的确切值,但知 $(m+n) \geq 3$ 。常态下,因 1 升气体(仅廿几分之一摩尔)溶解后成 10 升水液(为几百分之一的 mol/l)必为稀溶液,溶质不可能有明显的聚合态,所以三种溶液的浓度不可能相同, $c(25)$ 最大, $c(90)$ 最小。

例 4 两只带玻璃塞的锥形瓶(250ml)中分盛 Cl_2 (常温、常压)和底部有一层液态 Br_2 (4ml),再各放入一块没有表面膜的铝块(1g),迅速塞紧塞子。请说出并比较两瓶中所发生的现象和最终结果[原子量:Cl35.5,Br80.0,Al27.0;密度: $\text{Cl}_2(\text{g})$ 2.96g/l, $\text{Br}_2(\text{l})$ 3.2g/cm³]。

简答 250ml 锥形瓶中 Cl_2 为 $0.25 \times 2.96/71.0 = 0.01\text{mol}$,1gAl 相当于 $1.0/27 = 0.035\text{mol}$,4ml Br_2 则为 $4 \times 3.2/160 = 0.08\text{mol}$ 。铝和卤素反应式



即 0.035molAl 需 0.053mol X_2 。就是说,250ml Cl_2 为不足量,4ml Br_2 为过量。实验现象将是:Al 和 Cl_2 的反应速度相对于 Br_2 是液体(其浓的程度远远大于气体)而言是比较慢的。此外,还会有 Br_2 蒸气挥发。

例 5 3 份质量相同的 NaOH(固)。第一份用赶掉 CO_2 的蒸馏水溶解后用 HCl 液滴定,耗体积为 V_1 ;第二份用未赶过 CO_2 的蒸馏水溶解后用 HCl 液滴定,耗体积为 V_2 ;第三份在空气中放置一段时间(如 15min),同第二份操作,耗 HCl 体积为 V_3 。

若 3 种溶液的体积相同,则 NaOH 浓度 c_1 、 c_2 、 c_3 关系如何?

若滴定反应以甲基橙为指示剂,其 V_1 、 V_2 、 V_3 间关系如何?

若以酚酞为指示剂, V_1 、 V_2 、 V_3 的关系又如何?

简答 可认为按第一种方法制得的是较纯 NaOH 液,第二种方法配成的溶液中含少量 CO_3^{2-} ,第三种溶液中有较多的 CO_3^{2-} ,所以 $c_1 > c_2 > c_3$ 。

以甲基橙为指示剂时 H^+ 使 $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ 。 CO_2 溶解时 $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,而后滴定时 1mol CO_3^{2-} 消耗 2mol H^+ 。从总结果看 2mol H^+ 消耗了 2mol OH^- ,所以 $V_1 = V_2 = V_3$ 。

以酚酞为指示剂时,滴入的 H^+ 能使 $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$,所以 $V_1 > V_2 > V_3$ 。

例 6 用 HNO_3 溶解金属,因初始 HNO_3 浓度不同而被还原为 NO_2 、 NO 。如用 HNO_3 溶解 Ag 制备 AgNO_3 的第一步反应



用略稀一些的酸，其利用率较高， $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \approx 1 : 1.3$ ，而 $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = 1 : 2$ 。又在反应进行的过程中， HNO_3 的浓度逐渐下降，反应速度随之减慢。综合考虑 HNO_3 浓度和用量及反应速度的关系，目前国内生产用的起始 HNO_3 浓度为 50—60%。

以上举了 6 个实例，无非想说明，带着量的观点讨论问题很有必要(不论问题中是否有量的明确提示)。

注意了量，对某些问题的判断大为有利。如浓度改变将对平衡产生影响。有两种方法来改变某物的浓度：其一是把物质的浓度(或压力)配得浓些或稀些，在绝大多数情况下，浓稀差值为 2 个数量级，通常改变 1 个数量级；其二是使某物发生酸碱反应(如加酸与 NH_3 反应)、沉淀反应(加 Ag^+ 使 Cl^- 沉淀)、氧化还原反应(加 KMnO_4 以氧化 Cl^-)、络合反应(加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以络合 Ag^+)，则各该物质浓度的改变值将远远超过 2 个数量级。因此在用后四种平衡来改变物质浓度时常出现：原先能进行的反应变得困难了，原先不易进行的反应变得能够进行。 Fe^{3+} 氧化 I^- 成 Fe^{2+} 和 I_2 是读者熟悉的事实，加大 Fe^{3+} 或(和) I^- 的浓度均有利于正向反应，加大 Fe^{2+} 则有利于逆向反应，由于这些物质浓度的改变值只有 1 个数量级，促进或抑制正反应倾向均有限。若往平衡体系中加足量 F^- ，因生成稳定无色的 FeF_3 ($\beta_3 \sim 10^{12}$)，则 $c(\text{Fe}^{3+})$ 明显下降，使平衡向左移动，结果是看不到 I_2 的颜色； ClO_3^- 和 Cl^- 间反应因加入强酸(H^+)得以进行， SO_3^{2-} 和 S^{2-} 也要在酸性(H^+)环境中才能生成 S 。把溶液的 pH 由 8 变成 0(改变了 8 个数量级)，可观察到 Cl_2 和 S 的生成。如果不注意量，那就很难说清楚为什么有时改变浓度能起作用，而有时改变浓度却不起作用。

化学发展进程中，“量”的作用很大。如 1927 年 Heitler 和 London 根据简单的物理模型，算出 H_2 共价键的键能仅为实验值的 70%(现在计算值已达 90%以上)。虽然相差了 30%，但却给 1916 年 Lewis 共价键理论论点建立了可靠的量子力学基础，对原子价概念的阐明是一个伟大贡献。

2.4 处理多因素问题的一种方法

处理多因素问题的一种方法是：在一定条件下找出主要因素或在一定条件下先固定某因素讨论其他因素相互间的关系，再设另一因素不变，……如有 3 个因素影响同一个问题。若知道了其中 2 个因素的量，则第三因素随之而定；若固定某一因素，则可知其他二因素间的相互共系。如果一个因素都不能固定，那将是一个令人头疼的问题。

(1) Avogadro 定律

同温、同压、同体积的不同气体中含有同摩尔的分子(同数的分子)。可认为 Avogadro 定律中有 4 个变量(因素)，固定其中任意 3 个变量(因素)，则第四变量(因素)随之而定(Avogadro 定律就是其中一种表述)；若固定其中两个变量(因素)，则可知其他 2 个变量(因素)间相互关系。请读者考虑：相对密度法求分子量是固定了几个变量(因素)后的相互关系？说到相对密度，不言而喻是在同温、同压下测定相对密度(密度本身表现了质量和体积两者间特定关系)；说到标准状态，就意味着： $T=273\text{K}$ ， $p=101.325\text{kPa}$ ，气体摩尔体积为 22.4 升。

在学习时，没有必要把自变量、应变量作为化学术语，此处只是强调类似于数学中处理变量的方法来研究、讨论问题，有助于对科学思维的训练。

(2) 正确理解恒温、恒压条件下化学平衡的移动

恒温问题 保持温度不变，改变压力，某些反应的平衡必将发生移动，而平衡移动必伴随着热效应，就是说平衡移动必导致反应体系温度的改变。只有在下列两种情况下才可能认为温度基本保持不变

- 把反应体系放入一热容量很大的恒温装置中，体系和恒温装置间进行热交换以保持恒温。

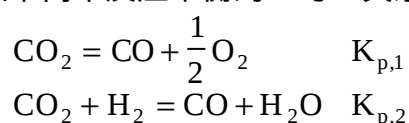
- 对热效应不大或平衡移动较少的反应，可认为其体系温度保持不变。

否则，平衡体系温度必随平衡移动而改变。

恒压问题保持总压不变，改变温度使某些平衡发生移动，则平衡体系的总压， p 总或增大(如 NH_3 、 SO_3 分解)，或减小(如合成 NH_3 、 SO_3)。为了保持总压不变，则平衡体系的体积或增大或减小。如有气体参与的平衡是在密闭容器(就是说容器容量保持恒定)中进行的，则体系内的压力不可能和一开始某个压力(总压)相同，即平衡移动后体系内的压力不可能保持不变。反应若是在一个上盖能上下移动(相当于活塞)的容器中进行，则可能保持平衡体系的恒压。

综上所述，恒温、恒压只是在特定条件下的情况。对于温度、压力同时改变的事实可按分步讨论的方法处理，即先设温度(或压力)不变讨论改变压力(或温度，使之达到问题所要求的值)对平衡移动的影响；然后再讨论在恒压(或恒温)下对平衡移动的影响。可见，恒温、恒压仍然是最基本的问题。

鉴于平衡移动导致温度改变范围并不很大，就是说温度改变较小时，对平衡移动的影响不大，如下两个反应平衡的 K 与 T 关系。



T/K	400	600	800	1000	2000	3000K
$K_{p,1}$	3.9×10^{-33}	8.6×10^{-21}	1.3×10^{-14}	6.3×10^{-11}	1.4×10^{-3}	0.34
$K_{p,2}$	6.8×10^{-4}	3.7×10^{-2}	0.25	0.73	4.6	7.1

* K_p 是以大气压(引自文献,不宜把它改为以 p_a 为单位的值)为单位的值。

CO_2 参与以上两反应,若温度由 400—600K 及由 600—800K 时,其 K 值对于反应 分别增大了 2.2×10^{12} 及 1.5×10^6 倍,而对于反应 则增大 54 及 6.7 倍。如若平衡移动只造成几度的变化,则因温度改变导致平衡移动并不明显,可忽略温度的改变,而把这类问题当作恒温过程处理。同理,前述恒压也包括了总压改变较小(相对量)而被忽略其改变的量。

讨论问题时,经常用到忽略的方法。但请注意:忽略某因素的改变并不等于把该因素当作定值处理,所以忽略又涉及到了量。如在电离平衡计算中就有许多需要忽略的问题。弱电解质的电离度小于 5% 时,可把 $(1 - \alpha) \approx 1$ 处理。对于多元弱酸(设为 H_2A , 其电离常数为 K_1 、 K_2), 当 $pH < pK_1$ 时,弱二元酸在溶液中主要以 H_2A 型体存在,当 pH 介于 pK_1 与 pK_2 之间时,主要以 HA^- 型体存在; $pH > pK_2$ 时,主要以 A^{2-} 存在。其中强调主要以某种型体存在,并不意味着只有该种型体存在。

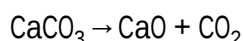
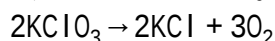
2.5 特殊性和普遍性

为了突出某个问题，在一般教科书上，教学过程中常举一些典型的观点、实例、理论，然而对隐含在典型事物中普遍性往往未能及时揭示。若能在注意典型、特殊性问题的时候，兼顾及其普遍性，将有助于扩大我们的知识面、提高能力。

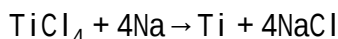
(1) KClO_3 、 CaCO_3 热分解的启示

教科书上常以 KClO_3 、 CaCO_3 受热分解作为含氧酸盐热分解反应的两个典型实例。其隐含的普遍性是什么？

了解普遍性的基础是对特殊性的深入了解。它们的热分解反应的方程式



如果 CaCO_3 也按 KClO_3 类型进行热分解反应，则其产物应为“ CaC 和 O_2 ”。从能量角度看， CaO 能量比 CaC 低(即前者更为稳定)， CO_2 能量也低于 O_2 。从总结果看，产物为 CaO 和 CO_2 的总能量低于 CaC 和 O_2 的总能量，所以产物只能是 CaO 和 CO_2 ；如若 KClO_3 、 NaClO_3 按 CaCO_3 类型进行热分解反应，则产物为 K_2O 和 Cl_2 、 O_2 ， Na_2O 和 Cl_2 、 O_2 (Cl_2 、 O_2 是氯的氧化物受热分解的产物)。由于钠、钾氯化物比其氧化物更为稳定[附：钠、钾氯化物更为稳定的一个事实是；用钠(还有镁)还原氯化物，如 TiCl_4



而不用 Na 还原氧化物；还原氧化物，则用镁、铝作还原剂。这些还原反应都是生成了更稳定的氯化物、氧化物]，所以热分解生成 KCl 和 O_2 。

由上述讨论可以得到一种观点：热分解反应的产物都是(相对而言)稳定的(附：因为是受热，由环境对体系供给能量，所以相对而言动力学因素降为次要因素，即可根据热力学判断反应的产物)。

基于这个具有普遍性的观点，下面再来判断某些非金属含氧酸盐的热分解产物。

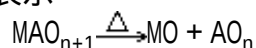
氯酸盐热分解产物 因钠、钾、银的氯化物比氧化物稳定，所以其产物为 MCl 和 O_2 ；由于铝、铁()等的氧化物比相应氯化物稳定，所以产物为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及 Cl_2 、 O_2 ；镁、锌的氧化物稳定性和氯化物相近，其热分解产物中兼有氧化物、氯化物及 Cl_2 、 O_2 。

溴酸盐热分解产物 钠、钾、银溴酸盐热分解产物为 MBr 和 O_2 (理由同上)；镁、铝、锌溴酸盐热分解产物为氧化物和 Br_2 、 O_2 ；溴酸铜、溴酸铅()热分解产物中兼有溴化物和氧化物、 Br_2 和 O_2 。

除少数几种元素的氧化物不如氯化物、溴化物稳定外，一般元素的氧化物均比(同氧化态的)硫化物、氯化物、溴化物、氮化物、碳化物、磷化物稳定，所以硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐的热分解产物必为氧化物，而不可能是硫化物、氮化物……。

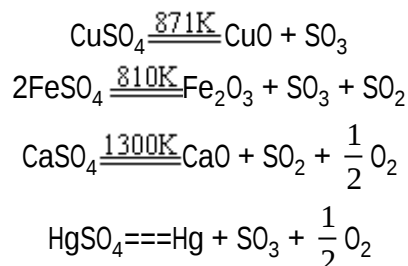
综上所述， KClO_3 、 CaCO_3 热分解反应的共同点是生成稳定(相对而言)的化合物。前者的特点是：钠、钾、银的氯化物更为稳定。此外，都是生成了相应的金属氧化物和非金属氧化物。

对于后者可用下列通式表示

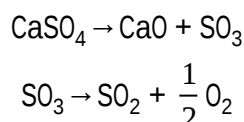


M 为 2 价金属, A 为非金属元素。AO_n 是相应酸酐——非金属氧化物, 如 SO₃、N₂O₅、P₂O₅、CO₂ 等

硫酸盐热分解反应及其普遍性 硫酸盐受热分解, 按产物而言, 可有以下几类

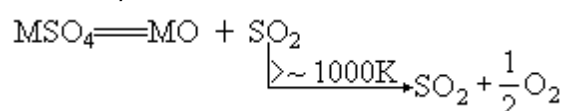


CuSO₄ 热分解温度低于 CaSO₄ 的温度, 前者产物中有 SO₃, 后者为 SO₃ 和 O₂。这可被认为是在高温下 SO₃ 分解为 SO₂ 和 O₂ 所致。因此可把 CaSO₄ 热分解反应式视为由下面两式加合而成



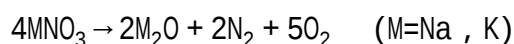
已知 SO₂、O₂ 和 SO₃ 平衡反应于 1000K(约), 平衡常数约为 1, 因此, 约 1000K 是硫酸盐热分解产物中含硫化物以 SO₃ 或 SO₂ 和 O₂ 为主的分界温度。如 Ge(SO₄)₂(473K 分解), Al₂(SO₄)₃(883K), 其热分解产物中以 SO₃ 为主; 热分解温度接近 1000K 者, 如 CoSO₄(981K) 热分解产物中兼有 SO₃ 和 SO₂ 及 O₂。明显高于 1000K 者, 产物以 SO₂ 和 O₂ 为主。

FeSO₄ 于 810K 分解, 其产物是 SO₂ 和 SO₃。这是因为在高温下 SO₃ 有显著的氧化性, 把 FeO 氧化为 Fe₂O₃。HgSO₄ 热分解生成 Hg, 显然是 HgO 受热分解为 Hg 和 O₂ 所致。综上所述, 硫酸盐热分解反应的通式是

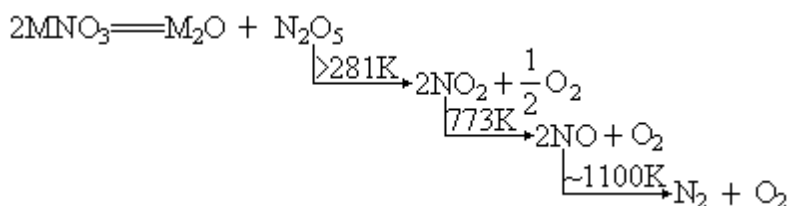


有还原性的 MO(MnO、FeO、SnO、PbO.....) 可能被 SO₃ 氧化; 对热不稳定的金属氧化物(Ag₂O、HgO.....) 将分解为相应单质。需要强调: 若让 Al₂(SO₄)₃ 在高于 1000 条件下分解, 则气态产物也是以 SO₂ 和 O₂ 为主。

硝酸盐热分解产物 也可按上述方法归纳硝酸盐热分解产物。硝酸盐的热分解气态产物是 NO₂ 和 O₃; 若分解反应在高于 773K(NO₂ 明显分解为 NO 和 O₂ 的温度) 进行, 则气态产物以 NO 和 O₂ 为主, 在冷却过程 NO 又和 O₂ 生成 NO₂ (和硫酸盐热分解生成 SO₂ 和 O₂ 不同, 在冷却时不易生成 SO₃); 如若热分解反应在高于 1100K 下进行(NO 明显分解为 N₂ 和 O₂), 气态产物为 N₂ 和 O₂ (冷却时不易变成 NO_x)。如



如果把 NO₂ 和 O₂ 看成是 N₂O₅ 热分解产物, 则硝酸盐热分解通式为

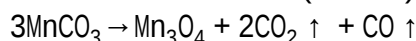


由于 NO_2 的氧化性强于 SO_3 ，所以 $\text{Fe}(\quad)$ 、 $\text{Sn}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{Pb}(\quad)$ 硝酸盐热分解将生成含有相应高氧化态的氧化物，例如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 ， SnO_2 及 Pb_3O_4 。另一方面， $\text{Ag}(\quad)$ 、 $\text{Hg}(\quad)$ 硝酸盐热分解生成相应的金属单质。

碳酸盐热分解 通式为

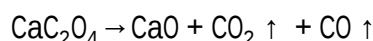


由于 CO_2 在高于 2000K 时才明显分解为 CO 和 O_2 ，而一般碳酸盐又是在约 1000K 左右分解，所以气态产物以 CO_2 为主。因 CO_2 在升温条件下具备弱的氧化性，它能氧化那些具备较强还原性的金属氧化物(如 MnO)



显然， Ag_2CO_3 热分解产物是 Ag 、 CO_2 及 O_2 。

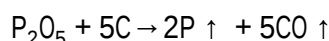
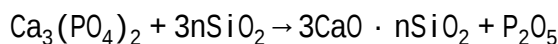
用这个观点考察草酸盐热分解反应，其中酸酐为“ C_2O_3 ”，将分解为等摩尔的 CO 和 CO_2



若是氯酸盐热分解生成金属氧化物，则相应酸酐 Cl_2O_5 将分解为 Cl_2 和 O_2



若是磷酸盐热分解，则生成金属氧化物及酸酐。读者所熟悉的由磷灰石制磷的分步反应式不就是这样写的吗！

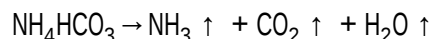


以上对于这个普遍反应式的讨论，从逻辑上讲，既注意了各类产物的相对稳定性，对热稳定性，又顾及两种产物间的反应，似乎已经做到了“无一遗漏”的地步。如此这般，就将大多数非金属含氧酸盐的热分解反应“统一”起来了。不可避免，尚有少数含氧酸盐的热分解反应未包括在内，如钠、钾硝酸盐(在不太高温)分解为亚硝酸盐。然而这些少量的事实不能、也不应该影响我们对上述热分解反应通式的认识和总结。也可以说，上述热分解通式不包括硝酸钠(钾)、氯酸钠(钾)……等少数非金属含氧酸盐。

深入了解个别性质(特殊性)是认识事物的基础，而对比有助于更深入了解其特殊性及其通性。

只是在占有了一定量事实(个性)的基础上才能深入了解其特殊性，并从中较好地了解普遍性。由此得到的规律很可能还有许多例外，然而(有时)恰好是这些例外可能使规律逐步趋于完善，并有可能发展为理论。不可否认，某些例外可能是另一种规律的反映。对于后一种情况，以铵盐热分解反应为例。

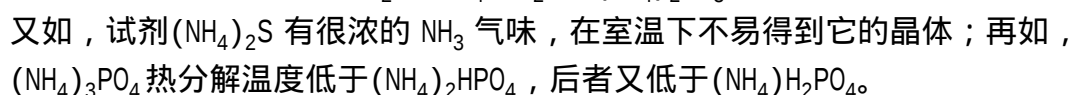
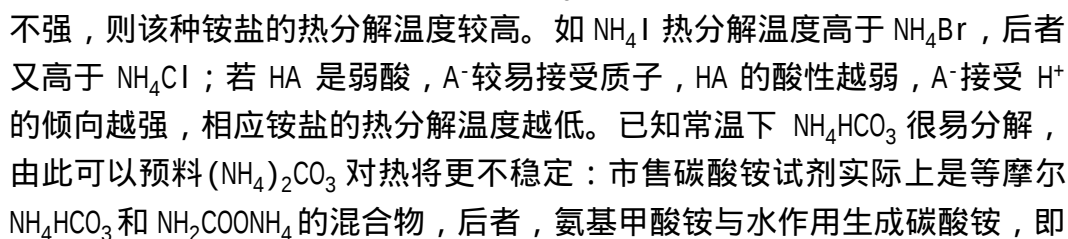
铵盐热分解 碳酸氢铵在常温下是极易挥发的肥料



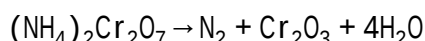
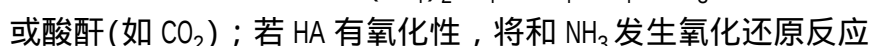
因之被称为“气肥”，然而相应的钠、钾盐较为稳定。

为什么铵盐(相对于钠、钾盐)较易热分解，而且热分解产物也和金属(相

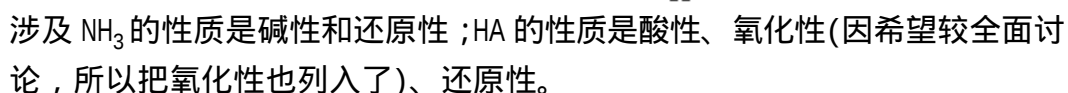
目前认为铵盐热分解反应起因于铵离子, NH_4^+ 中的质子, H^+ 传递给酸根 (A^-)。若 HA 是强酸, 则 A^- 接受质子的能力



再者, NH_3 在高温下具有还原性。如若 HA 不具备氧化性, 则热分解产物为 NH_3 及 HA (如 HCl , HBr ……) 或相应的酸式盐

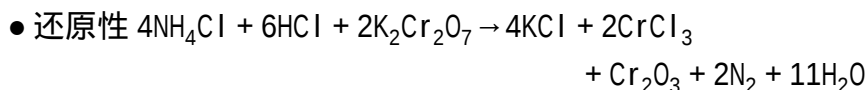


顺便提及,把不发生内部氧化还原反应的铵盐(NH_4A)和其他物质(X)混合加热时,应考虑 NH_3 和 HA 是否和 X 发生反应。若反应,则可把它看成是 2 个简单反应的结合



- 碱性 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 还原性 $2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{CuCl} + 8\text{HCl}$

- 酸性 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 氧化性 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$



(附：对于某些加热发生水解的化合物如 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，可在加 NH_4Cl 条件下受热制得无水盐。)

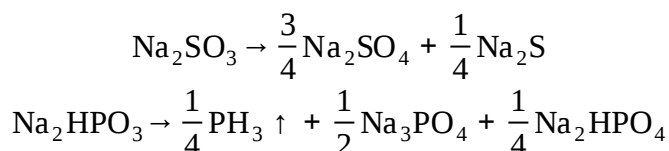
由上可见，深入了解个性有助于对通性的掌握。

(2) 中间氧化态含氧酸盐受热分解的反应

氯酸钾中的氯是中间氧化态，在没有催化剂及温度不很高时发生自氧化还原反应，反应释热 54.1kJ/mol



反应释热是因为两种生成物均比反应物稳定(加热为了提供发生反应所必须的活化能)。根据周期表第三周期元素规律，可以提出 2 个问题： Na_2SO_3 、 Na_2HPO_3 是否也能发生下列反应

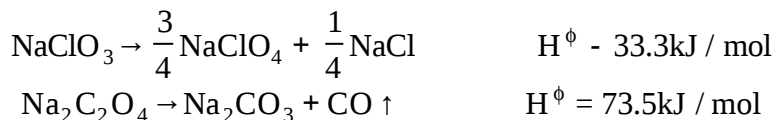


事实上，在没有 O_2 (如有 O_2 ，则 Na_2S 、 PH_3 将被氧化，氯酸钾则不同，其热分解产物 KCl 、 KClO_4 均不可能和 O_2 反应)时确能发生这两个反应。 Na_2SO_3 的自氧化还原反应也是释热过程(释 42.4kJ/mol)。这是一种产物 Na_2SO_4 比较(Na_2SO_3)稳定，而 Na_2S 不稳定，前者所得能量可以偿后者所失的能量且有余； Na_2HPO_3 发生自氧化还原反应，产物中 P(V) 化合物比反应物 P(III) 稳定，而 PH_3 更不稳定，此处所得能量不够偿其所失的能量(吸热 17.6kJ/mol)，然而由于 PH_3 是气体，使 Na_2HPO_3 的自氧化还原反应在加热时得以进行。

以上 3 个反应都是中间氧化态含氧酸盐的自氧化还原反应，然而导致反应发生的动力却不同。

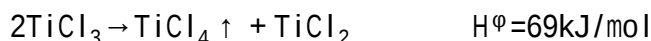
- 每种生成物均比反应物稳定、能量低，是释热过程；
- 一种生成物比反应物能量低，而另一种能量高，所得能量不仅能偿失而且还有“余”，仍是放热过程；
- 生成一种能量更低的生成物之“得”，偿不了生成另一种不稳定产物之“失”，需借气体产物之帮助。

下面再列出两个实例。



如果不具备上述三者中的任一种条件，则中间氧化态的含氧酸盐不可能发生自氧化还原反应。

以上基于由中间氧化态含氧酸盐发生自氧化还原反应所得到的结论，可以想象，此结论也应适用于非含氧酸盐的其他中间氧化态化合物。如钛有 3 种氯化物， TiCl_2 、 TiCl_3 、 TiCl_4 。其中 TiCl_3 受热发生的自氧化还原反应是吸热过程，反应的“动力”是生成了气态产物， TiCl_4



如若反应物和生成物方面均有气态物，并且生成物方面气态物摩尔更多，则仍可按上述结论判断。

最后要强调，以上讨论的自氧化还原反应都是在相应温度范围里进行的，温度过低，则反应不能“起动”（提供能量不够）；温度过高，某些生成物发生进一步分解。如

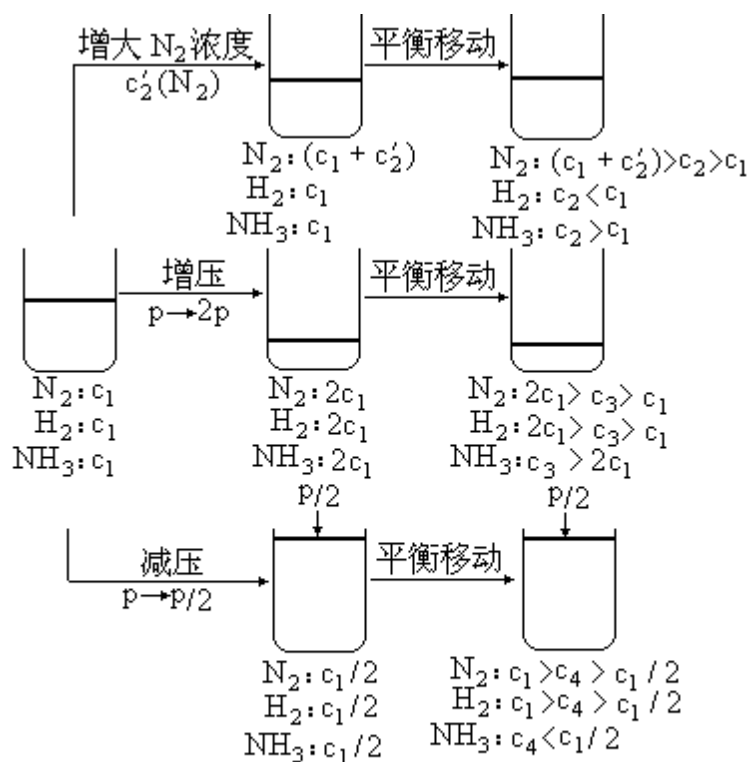


所有这些，再次提醒我们必须注意实验条件，特别是不要把在一定前提下得到的结论任意推广。对此，傅鹰教授曾一再告诫：“在一定条件下所得到的结论，即使是正确无误的，也不要任意推广，因为任何结论都是有条件的。”

(3) 勒夏特里(Le Chatelier)平衡移动原理

该原理专门讨论改变浓度、压力及温度对化学平衡的影响。对于有气态物参与的反应，可把改变压力视为气态物浓度改变加以讨论。现将恒温条件下改变浓度、压力(指总压)对合成氨平衡的影响示于图 2 - 1 中。

改变一种反应物浓度(无疑这是在体系容积不变前提下进行的)，则可提高或降低其他反应物的利用率(如提高 O_2 的浓度以充分利用 SO_2)，但其本身利用率反而降低或增大了，绝不可能出现被增加浓度物种的利用率(如 O_2)和另一物种(如 SO_2)的利用率同步增长的情况。改变总压，则平衡体系中所有气态物的浓度均以同等倍数增加或减小，由于反应物方面和生成物方面气态物摩尔不同，平衡发生移动。以合成氨为例，增大总压可同时提高 N_2 、 H_2 的利用率。需要强调，由于增大总压，所以再次达平衡时 $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ 也比加压前增大了[请注意：在这里平衡移动离 N_2 、 H_2 而去，但 $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ 却增大了]；若对合成氨体系减压，有利于 NH_3 的分解，再次达平衡时， N_2 、 H_2 浓度也比减压前减小(平衡向着它而来，但 N_2 、 H_2 浓度却减小了)。改变压力对平衡的影响，也能以浓度改变来表示其移动，但它和前述浓度对平衡移动的最基本的区别是：改变浓度往往只是改变一种物质(反应物或生成物)的浓度；而改变总压，则是体系中所有气态物均以同样倍数增大或减小，只是因反应前后气态物摩尔不同致使平衡移动。从反应体系容积是否有改变来判断平衡移动方向，结论是显而易见的。一般所谓的改变浓度并不包括体积改变，改变总压必



某温下平衡态 改变条件后一刹那 恒温条件下再次达平衡

图2-1

伴随着体积的改变；体积变，浓度相应变。归根结底，改变浓度是核心问题。

讨论了在有气态物参与的平衡中所得到的结论，对溶液中平衡移动是否有效？以醋酸电离平衡为例。如某浓度 ($\sim 0.1\text{mol/l}$) CH_3COOH 已达平衡，电离度 (α) 为定值，往其中加少量固态 CH_3COONa (忽略加 CH_3COONa 前后溶液体积的改变：即体积不变)，因 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大并和 H^+ 用向生成 CH_3COOH 方向移动，电离度 (α_1) 减小 ($\alpha > \alpha_1$)， $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 比以前大了，但 $c(\text{H}^+)$ 却减小 (和上述增大 O_2 以充分利用 SO_2 相同)；若往 CH_3COOH 溶液中加入等体积的水，在加水的一刹那间， CH_3COOH 、 CH_3COO^- 、 H^+ 浓度均减半，有利 CH_3COOH 继续电离，即电离度 (α_2) 增大 ($\alpha < \alpha_2$)，但 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 比加水前减小 (和上述减压对合成氨平衡移动影响相同)。

一定浓度 CH_3COOH 的电离平衡移动也可按改变某条件时溶液体积是否改变来讨论，这样就找到了和改变浓度、压力导致平衡体系移动的共同点 (实际上体积和浓度是相通的)。

现在进一步讨论，把少量与平衡体系无关的物质引入体系，如合成氨体系中含 Ar——是制备原料气 N_2 、 H_2 时由空气中带入的，将少量 NaCl 加入 CH_3COOH 溶液，情况又该如何呢？

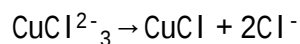
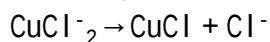
在合成氨达到平衡后，保持恒温，通入用气 Ar 时有两种情况。若保持体系容积不变，则在加少量 Ar 前后， $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ 、 $c(\text{NH}_3)$ 未变，平衡当然不会发生移动；若在通入 Ar 时保持体系的总压不变 [原 $p_{\text{总}} = p(\text{N}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{NH}_3)$ ，现在 $p_{\text{总}} = p'(\text{N}_2) + p'(\text{H}_2) + p'(\text{NH}_3) + p(\text{Ar})$]，则体系容积增大，平衡发生移动。请考虑，此种情况是否和上述减压 (体积增大) 对合成氨影响相同？如若相同，则平衡移动的结果是显而易见的。

同理，往 CH_3COOH 溶液中加少量固体 NaCl (忽略溶液体积改变)，因 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 未变(严格讲，其活度是改变了，本书不讨论活度，且加少量 NaCl 前后活度改变不大，可忽略不计)，所以平衡不发生移动；若往 CH_3COOH 溶液中加少量 NaCl 溶液，体系容积增大。请考虑，此种情况是否和往 CH_3COOH 液中加水相同？无疑平衡移动结果是： CH_3COOH 电离度加大，但 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ， $c(\text{H}^+)$ 降低。

对于加水稀释弱酸稀溶液时， $c(\text{H}^+)$ 下降的一个实际例子是：如因购得的食醋，味道太酸，可加水稀释。加水，电离度增大，如若 $c(\text{H}^+)$ 也同时增大，就是说往食醋中加水的过程是酸味逐渐增浓的过程，你能同意这个结论吗？

总之，上述结论适用于任何平衡。最后提一个问题请读者考虑。如 Cu(I) 和 Cl^- 的络离子有 CuCl^- 、 CuCl_2^{2-} ，用水稀释此络离子，则释出 CuCl 沉淀，

请问选用下列两个反应式中的哪一个和实际情况相符？



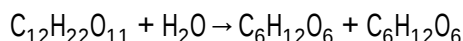
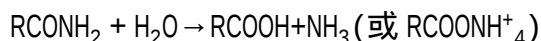
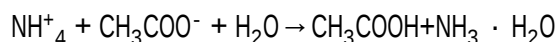
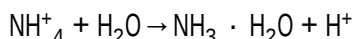
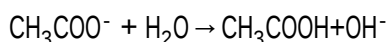
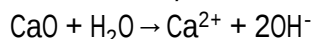
2.6 归纳法

从有关事物中归纳其共同性得出相应的规律、观点、理论，就是归纳法。归纳过程往往是不断完善规律的过程。

许多老科学家认为：国内教学对归纳法注意不够，而归纳法往往是发现某些新规律的起点。李政道教授根据自己在国内和国外所受的教育，曾不止一次提出：国内教学上应注意归纳法。

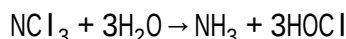
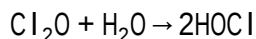
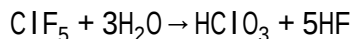
本节将以水解反应为例进行讨论。

物质和水发生复分解是水解反应，如



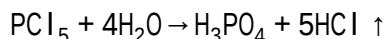
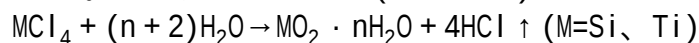
其中前 4 个反应发生在离子和水之间；后两者是由于在水分子进攻下，原先的 C—N、C—O 共价键断裂并和水中 H^+ 、 OH^- 结合。水解反应的共同点是：原化合物中的“正性” （显然包括阳离子）部分和水中 OH^- 结合，“负性”（包括阴离子）部分和水中 H^+ 结合。

为了便于归纳，先讨论氯化物的水解（因 HCl 是强酸，所以可认为氯化物中的“Cl”不发生水解）。除了氯在和氟、氧、氮的化合物中显正性，水解产物中含正氧化态的氯化物外



氯在其他化合物中均显负性，所以在归纳氯化物水解时不必考虑“ Cl^- ”的水解，即只要考虑氯化物中正性部分的水解就可以了。

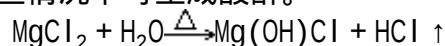
TiCl_4 、 SiCl_4 、无水 AlCl_3 、 PCl_5 ……等氯化物在空气中冒烟，就是它们发生水解作用之故。水解产物之一受热（水解释热）挥发和空气中水气结合



呈现冒烟。顺便提及，无水 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解作用不如无水 AlCl_3 明显，可见水解反应的现象还应和负性部分性质，如 HCl 易挥发有关。

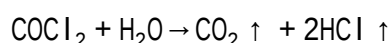
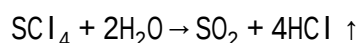
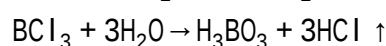
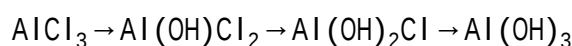
</ZSBJ2T000045_0113_0/ZSBJ>

按照正性部分和水中 OH^- 结合能力由弱到强，其产物依次为碱式盐、氢氧化物、含氧酸，某些情况下可生成酸酐。

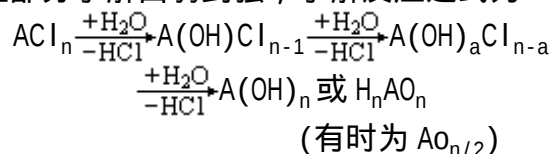


按说 $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ 也应归属于水解反应，但它不是本节所要讨论的内容。

若把水解定义为：“阴、阳离子和水发生复分解反应，”则不能包括最后两个实例；若定义为：“在水进攻下发生复分解反应”，则包括了后两个事实。



根据氯化物中阳性部分水解由弱到强，水解反应通式为

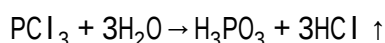


此通式适用于 A 的可溶性强酸盐，如溴化物、碘化物、高氯酸盐的水解。由 A 组成的弱酸盐，因负性部分也发生水解，产物种类可能会更多。

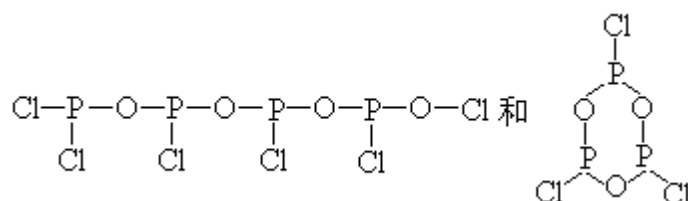
把上述通式用于氯化物水解时，有无“例外”？有，而且还有不少。那么，如何理解这个水解反应的通式呢？下面逐个进行讨论。

(1) 有时因水量不同，得不同的产物

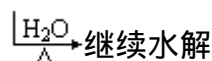
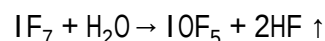
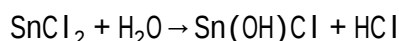
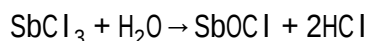
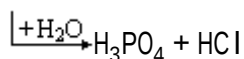
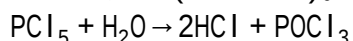
如 PCl_3 和过量水作用的产物是 H_3PO_3 和 HCl ，其反应式为



若 PCl_3 和限量的水反应，则有



生成。前者可被看成是 $2\text{mol P(OH)}_2\text{Cl}$ 和 2mol P(OH)Cl_2 “作用脱去 $3\text{mol H}_2\text{O}$ ”；后者可被认为是 $3\text{mol P(OH)}_2\text{Cl}$ 脱去 $3\text{mol H}_2\text{O}$ 的产物。而 P(OH)Cl_2 、 $\text{P(OH)}_2\text{Cl}$ 是 PCl_3 第一步、第二步水解的中间产物。当水量稍多时产物为 H_3PO_3 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ (后者可被看成是 $2\text{mol H}_3\text{PO}_3$ 脱去 $1\text{mol H}_2\text{O}$ 的产物)。此例表明：某些物质水解产物因水量而异。对于氯化物而言，水少时，Cl 未脱尽，水量不足得到了相当于含 OH 物质脱水的产物。中间产物若能继续水解 (如 POCl_3)，则在遇水时继续反应，生成最终产物 (如 H_3PO_4)；若中间物不能发生水解，则中间物就是最终产物 (如 SbOCl)。



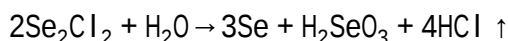
有鉴于此，在运用以上归纳得到的通式时，还要注意有时会出现因水量不同而生成不同产物的情况。

(2) 水解产物的稳定性

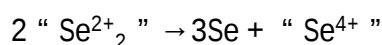
NCl_3 水解性质已如前述。按说应得到 NH_3 和 HOCl ，但实际产物中常杂有 N_2 和 HCl (受热时更甚)。后两者是 NCl_3 “初级”水解产物间互相发生氧化还

原反应生成的。这类发生在两种水解产物间的氧化还原反应的实例并不多。但另一种情况，一种水解产物发生自氧化还原反应则是常见的。问题是水解产物在该条件下是否稳定。如前例提及 SCl_4 水解产物 SO_2 和 HCl ，在实验条件下是稳定的，而且两者可以“相安无事”，所以是最终产物。与此相似， SeCl_4 、 TeCl_4 水解产物是 H_2SeO_3 、 TeO_2 及 HCl 。

SCl_2 水解的“原先产物”应是 HCl 和不稳定的 S(OH)_2 ，后者将发生自氧化还原反应生成硫氧化态 $> 2+$ 和 $< 2+$ 的化合物；同理， Se_2Cl_2 水解的“原先”产物为 HCl 和 $\text{Se}_2(\text{OH})_2$ ，后者将发生自氧化还原反应得到氧化态高 (> 1)、低 (< 1) 的两种硒化合物。电子得失数在 $\text{Se}_2(\text{OH})_2$ 分子内部是平衡的。

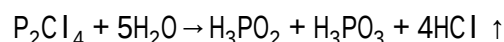


这个复杂的反应可被看成是在水解反应通式上加上了一个“ Se^{2+}_2 ”的自氧化还原反应。



按说 S_2Cl_2 水解反应的产物也应是 S 和 H_2SO_3 ，但因含 S—S 键的化合物比较稳定，所以产物种类比 Se_2Cl_2 的多。

P_2Cl_4 的水解产物应是 HCl 和不稳定的 $\text{P}_2(\text{OH})_4$ ，后者歧化为等摩尔 H_3PO_2 和 H_3PO_3



然而在 P_2Cl_4 水解产物中还有少量 P_2H_4 (目前认为，生成 P_2H_4 和 P_2Cl_4 中的 P—P 键有关，但还不能完全解释清楚)。

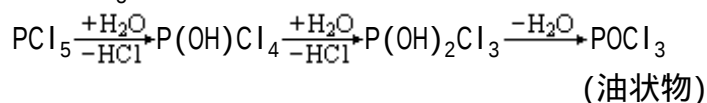
改变温度可能导致某些反应进行或被抑制。按说 PCl_3 和过量冷水生成 H_3PO_4 和 HCl 。在受热的条件下， H_3PO_3 发生自氧化还原反应生成 H_3PO_4 和 PH_3 ，即 PCl_3 在热时水解产物为 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 PH_3 及 HCl 。

归纳以上事实可知：按水解反应通式判断产物时尚需注意水解产物相互间(或某种水解产物)的氧化还原反应。

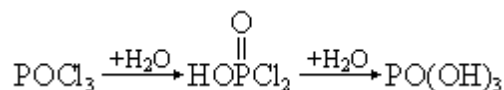
(3) 水解反应的机理

上述 SiCl_4 、 TiCl_4 都极易水解，那么和硅同族的碳的氯化物，如 CCl_4 是否也容易水解呢？又，在 CF_4 中因 F 也易水解，则 CF_4 水解倾向将强于 CCl_4 ？然而实验事实是，常温下 CCl_4 不水解，而 CF_4 即使和 KOH 在一起加热到 673K ，也不发生明显的水解反应。这是为什么？又， PCl_5 水解时可以看到有无色油状物沉于底部，此油状物(为 POCl_3)以后又会逐渐消失。看来，必须得注意水解反应的机理。

PCl_5 完全水解，在有水参与下需脱去 5 个 Cl 。由反应动力学知，反应过程往往是逐步进行的，而不可能是 1 个 PCl_5 同时和 5 个 H_2O 分子碰撞在一起发生六分子反应。 PCl_5 水解过程可能是



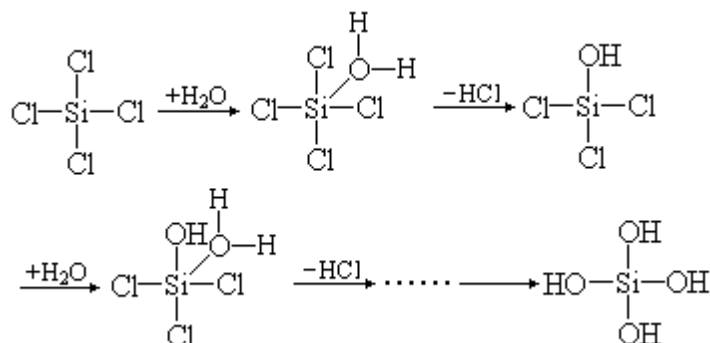
POCl_3 继续和 H_2O 反应，油状物消失。其机理为



脱去最后 2 个 Cl 原子的反应速度都很快，几乎是同时进行的。

实验现象提示：要注意水解反应的动力学过程，而前面归纳得到的水解反应通式是基于热力学、化学平衡所得到的结论。水解反应速度较慢的有许多，如前述 NCl_3 的水解作用。

CF_4 不易水解(由热力学看， CF_4 的水解反应极为完全： $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HF}$ 的 $K \sim 10^{23}$)，而 SiCl_4 极易水解均和动力学过程有关。



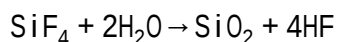
水分子中氧上的孤对电子进入硅原子的 3d 轨道，而后脱去 1 个 HCl；又有 1 个水分子进入，再脱去 1 个 HCl……最终生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。碳是第二周期元素，只能以 2s、2p 轨道成键，在四氯化碳中其轨道已经被占满了，没有空轨道来接纳水分子中的孤对电子。因此，如果它要发生水解反应只能先断 1 根碳—卤键，然后再和水反应。事实上，C—F、C—Cl 键都比较牢固，尤其是 C—F 键特别强，不易断裂，所以很难发生水解反应。

(4) 把氯化物水解规律推广至其他化合物

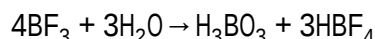
现在进一步讨论，是否可将氯化物水解作用归纳得出的启示和结论用于其他化合物？溴化物、碘化物的水解反应大体上和氯化物相同，只是 Br^- 、 I^- 更易被氧化及某些溴化物、碘化物溶解度较小，所以水解反应及产物较为复杂。如 PI_3 水解，按说“只能”生成 H_3PO_3 和 HI，但在水解产物中发现了少量 PH_3 及含 P—P 键的化合物。幸好这些情况并不多。

氟化物水解 氟化物水解有 3 个特点：在所有的氟化物中氟均显负性，水解生成 HF；HF 不是强酸，所以氟化物水解倾向将强于相应的氯化物(化学平衡观点)。因 A—F 键更稳定、更牢固，所以其水解反应的速度往往慢于相应氯化物；对于某些氟化物，F⁻ 是强配位体，发生络合作用。

SiF_4 水解反应的速度比 SiCl_4 慢了许多，而且不完全，因为水解产物 HF 将和 SiF_4 配位成常温下不易水解的 H_2SiF_6



同理， BF_3 的水解反应速度比 BCl_3 慢(BCl_3 在空气中冒烟)，水解反应因生成 HBF_4 而不完全



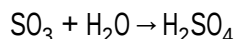
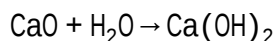
在 SF_6 中，硫原子中可被利用的轨道均被占用了，没有空轨道接纳来自

证明 Si () 化合物水解时，有 H_2O 进入 d 轨道的实例是 ■ 在前一个四面体中 CH_3 、 C_2H_5 、 C_6H_5 按逆时针方向排列，而在后一个四面体中三者按顺时针方向排列，顺序颠倒了。由此可证，过程中 H_2O 曾进入硅原子的轨道——d 轨道。

水分子中的孤对电子，所以要先断开 S—F 键。由于 S—F 键很强，不易断裂，所以水解速度很慢，慢到可忽略不计的程度。

对氟化物水解反应的讨论表明：推广、运用一个规律时应充分注意其特殊性。否则推论、判断的结果往往是靠不住的。即使推论和实验事实相符，但也可能有其特殊性。CF₄、SF₆ 相同，实际上不水解，其速度可视为“零”，但硫的饱和轨道数为 6，而碳是 4。

氧化物的水解 氧化物中的 O²⁻ 有很强水解能力，所以碱性氧化物，酸性氧化物均能和 H₂O 生成碱、酸。



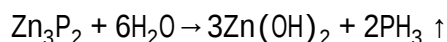
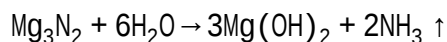
不溶性氧化物，如 SiO₂ 除外。Cl₂O 水解产物不稳定……

硫化物水解 按说硫化物中的 S²⁻ 具有强的水解能力，所以硫化物水解倾向明显强于相应元素的氯化物。Na₂S、CaS 在水中发生明显的水解作用，Al₂S₃ 完全水解为 Al(OH)₃ 和 H₂S [室温下，AlCl₃ 的水解不至于完全到全部转化成 Al(OH)₃]。这就是硫化物水解的特殊性(与氯化物相比)。

CuS、SnS 等均为难溶物，一般不讨论其水解性，而 CuCl₂、SnCl₂ 等水解很明显。这样就提出了一个问题，如何理解一般不讨论其水解性？是不水解，还是水解反应可以忽略？此前未讨论过难溶卤化物、难溶氧化物，如 CaF₂、AgCl、AgBr、AgI 及 Al₂O₃、TiO₂，虽然其中有些化合物溶解了的部分水解反应极为完全。如溶解了的 ZnO，其 O²⁻ 完全和水成 OH⁻；溶解了的 SnS，S²⁻ “完全”水解。不过因为溶解度大小，所以未予讨论。

显然，上述水解反应通式主要用来讨论可溶性的化合物。

其他化合物的水解 氮化物、磷化物水解生成 NH₃、PH₃ 和相应的金属氢氧化物或氧化物



(粮食仓库中利用 Zn₃P₂ 和空气中水气生成有毒的 PH₃，因而被用作杀虫剂。)

由前述水解反应通式可以想象到，若水解产物是稳定的，则生成物简单，很好判断；若产物之一不稳定，则生成物种较多。因此，在一定程度上可根据水解产物是否“单一”来推论原化合物的结构。Mg₃N₂ 水解生成 Mg(OH)₂ 和“单一”的 NH₃，可知原化合物中有“N³⁻”；Al₄C₃ 水解生成 Al(OH)₃ 和单一的 CH₄，可见原物中有“C⁴⁻”；电石，CaC₂ 中有“C²⁻”，所以它水解形成 Ca(OH)₂ 和单一的 C₂H₂。若水解产物种类较多，很可能是原物不纯，水解产物不稳定(或两者兼而有之)或原物组成比较复杂。为此，讨论以下几种类型的化合物。

磷的重要硫化物有 P₄S₃、P₄S₇ 及 P₄S₁₀。其中 P₄S₁₀ 和 P₄O₁₀ 相当，其水解产物均为 H₃PO₄(其他还有 H₂S)；而 P₄S₇ 和 P₄S₃ 则不然，水解产物中含磷的物种甚多：P₄S₃ 水解产物中有 PH₃、H₃PO₂、H₃PO₃、H₃PO₄，P₄S₇ 水解生成 PH₃、H₃PO₂、H₃PO₃、H₃PO₄。这是因为在 P₄S₃、P₄S₇ 中磷的氧化态不止一种，其结

在此处用“单一”，是为了强调，不要、也不应该把它理解为 100%。

构中含 P—P 键之故。

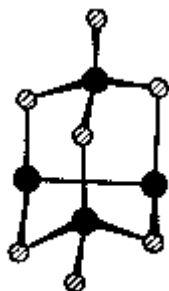
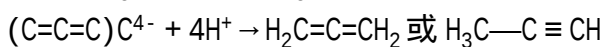


图 2-2 P_4S_7 结构图

含“ C^{4-} ”的碳化物水解生成 CH_4 ，如 Be_2C 、 Al_4C_3 ；含“ C^{2-}_2 ”的 M_2C_2 (M 为金属，如 Ca、Ag) 水解生成 C_2H_2 (因 Ag_2C_2 、 Cu_2C_2 等是难溶物，一般不讨论其水解反应)；含有“ C^{4-}_3 ”的是 Mg_2C_3 ，水解反应式为



(水中)

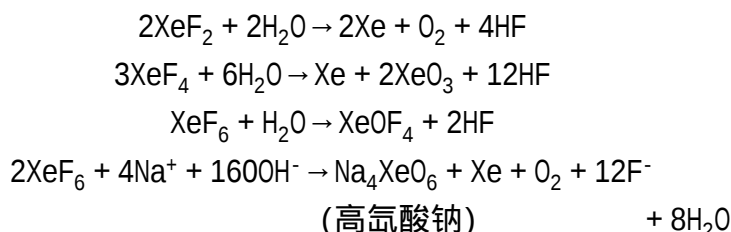
此种产物不稳定，将分解为 CH_4 、 C_2H_2 ……(相当于 C_3H_4 自氧化还原反应，在分子内部电子得失是平衡的)。

由于物质化学式及其结构间没有必然的联系，所以不能简单地根据物质的化学式来判断其生成物。如说不清 Fe_3C 中 Fe、C 的氧化态，它溶于酸生成 (除含铁化合物外)： H_2 (75%)， CH_4 (15%)， C_2H_6 (6%)，痕量高级碳氢化合物。又如， ThC_2 和水、2mol/l NaOH 反应的产物物种甚多 (下表)，可见原化合物中碳的结构比较复杂。

	与 H_2O ，产物%	与 N_2OH ，产物%
H_2	35	36
CH_4	4.0	4.8
C_2H_6	29	29
C_3H_8	0.7	0.6
C_4H_{10}	3.8	3.2
$C_5 - C_8$ 烷	0.6	0.4
C_7H_4	4.5	4.6
C_4H_8	5.7	5.4
$C_5 - C_7$ 烯	1.7	1.3
C_2H_2	7.5	8.1
C_3H_4	1.8	1.8
C_4H_6	4.2	4.8
C_6H_{10}	0.2	0.2

金属氮化物、磷化物、碳化物、硅化物、硼化物和酸反应，生成物中有如此多的物种，一个原因是由于这些化合物的结构比较复杂；另一方面是由于它们的水解产物，如 SiH_4 、 B_2H_6 等很容易转化为其他硅氢化物、硼氢化物。按说 Mg_2Si 、 Mg_3B_2 与酸反应将生成“单一的” SiH_4 、 B_2H_6 ，实际上 Mg_2Si 和酸 (HCl) 反应的收率很低，在生成的气态产物中含 SiH_4 (40%)、 Si_2H_6 (30%)、

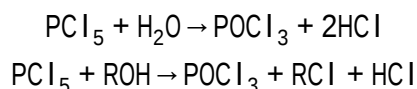
Si₃H₈(15%)、Si₄H₁₀(10%)、高级硅氢化物(5%)及 H₂。如 Mg₂Si 和浓 H₃PO₄ 反应,则收率较高(因在和 HCl 作用时,生成物 SiH₄ 将和 H₂O 继续反应)。Mg₃B₂ 和酸反应的(产物按 B₂H₆ 计)收率不足理论值的 1%,水解产物中有 B₂H₆、B₄H₁₀……这是因为 B₂H₆ 易转化为 B₆H₁₁、B₄H₁₀……之故。其实前述的某些卤化物,水解也生成多种物种。如氟化氙 XeF₂、XeF₄、XeF₆ 水解反应方程式



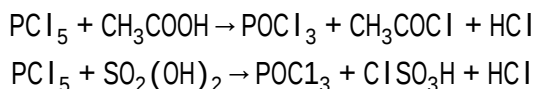
以上产物(除 F⁻、H₂O 外)均可被看成是正氧化态氙化合物不稳定,或氧化 H₂O(生成 O₂),或(和)发生了自氧化还原反应。某些碳化物(如 ThC₂)的结构比较复杂,氧化态不明确,很难估计其水解产物(然而反应中电子得失均衡则是确定无疑的)。

总之,前述水解反应的结论,原则上适用于卤化物、氧化物、硫化物……等的水解反应。

上述水解反应的规律是否也适用于和 H₂O 类似、含质子的溶剂(如 H₂O 是 H—OH, NH₃ 是 H—NH₂, C₂H₅OH 是 H—OC₂H₅)呢?可以适用,其区别仅仅是水解时和 -OH 相连,变为和 -NH₂、-OC₂H₅ 相连。如 P₄O₁₀ 结构中有 6 根 P—O—P 键,1 个 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—O—P—} \\ | \end{array}$ 键和 1 分子 H₂O 生成 2 个 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—OH} \\ | \end{array}$,现在是 1 个 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—O—P—} \\ | \end{array}$ 与 1 个 NH₃、C₂H₅OH 反应生成 1 个 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—OH} \\ | \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—} \\ | \end{array}$ 1 个 NH₂、 $\begin{array}{c} | \\ \text{—P—OC}_2\text{H}_5 \\ | \end{array}$ …。再如,PCl₅ 在各种含质子溶剂中的溶剂解反应式为



从另一方面看,含氧酸中的 OH 和 H₂O 中 OH 相当,因此也能发生醋酸解、硫酸解反应。其反应式如下



由本节讨论可知:开始归纳部分事实得出的规律在继续归纳时使规律更充实,认识过程就是这样循序前进的。想只从少数几个实例中归纳得到普遍适用的规律是不可能的,但也不是说必须归纳成千上万事实才能得到在一定条件下基本适用的规律。正确的思维可以缩短认识具体事物的过程。另一方面,认识是有层次的,在某一层次上归纳得到大体上说来还适用的规律,但在更深的层次上可能还会发现更有趣、更深入的规律。

2.7 排除法

当一个实验事实和多种可能性相联系时，常在给定的条件下采取排除法。在排除了若干种可能性后，可得较为确切的结论。在学习元素性质，特别是定性分析时，排除法是很有效的。

和定性分析有关的几个事实——定性分析上常根据加入某种(些)试剂后的现象作出肯定或否定的结论。否定的判断往往就是排除某些可能性。但判断过程常是兼有肯定和否定两个方面。如往一酸性试液中滴加 AgNO_3 液，若有(或无)白色沉淀生成，初步判断原试液中有(或没有) Cl^- 。对于酸性溶液，排除了生成白色难溶弱酸盐 AgCH_3COO ， Ag_2CO_3 ……的可能性(术话叫排除干扰)。需要强调，若不注意前提，很难得到肯定或否定的答案。又如，往某酸性溶液中滴加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 液，若有白色沉淀生成[酸性，排除了生成白色沉淀 BaCO_3 、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ……的可能]，可初步判断原溶液中可能有 SO_4^{2-} (还有一个可能是 SeO_4^{2-})；往某酸性溶液中加入 KSCN 或 NaOH 溶液，若不生成血红色液或红棕色沉淀，则可认为试液中无 Fe^{3+} 。如果问以上判断是否可靠，这就等于在问：在酸性溶液中除 SO_4^{2-} 外， Ba^{2+} 还能否和其他物质形成白色沉淀？当把 Ba^{2+} 盐溶液加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液(肯定是酸性， $\text{pH} \sim 2$)，也可得 BaC_2O_4 沉淀[BaC_2O_4 能溶于 $c(\text{H}^+)$ 较大的酸性溶液]。因此，上述实验现象[加少量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 入某酸性溶液中得白色沉淀]得到的正确结论是：原酸性液中可能含 SO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 又。往酸性试液中滴加 KSCN ，未见血红色液生成，只能得到原液中没有 Fe^{3+} 的结论，但却不能排除 FeF_3 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})^{3-}_6$ 等 3 价铁盐的存在。

由大量实验事实可知：试液显酸性，排除了溶液中含有明显量弱酸根， CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 S^{2-} 等的可能，同理碱性试液中不可能含有明显量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} ；因碱性液的 pH 值不同，可能或不可能排除有无明显量的 Mg^{2+} (在 $\text{pH} < 9$ 时，可能有 Mg^{2+})；在酸性含 KMnO_4 试液中不可能有显著量的还原剂， Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 H_2O_2 ……；在酸性 FeSO_4 溶液中不可能有显著量的氧化剂， H_2O_2 ……。总之，只要知道在一定条件下元素的性质就可利用排除法作出相应的判断。

2.8 要重视模型

学习中常借助于模型来认识某些性质。如以 ROH 模型判断氧化物水合物所呈显的酸碱性。

以实际情况为基础提出模型。一开始提出的模型和事实可能有较大的距离，而后又在实践、认识过程中不断修正(摈弃原模型，建立新模型的情况也是有的)、完善模型，并由此得到与事实基本相符的结果。即使达到了这一步，模型和事实之间总还有些不同。

(1)以 ROH 为模型判断氧化物水合物的酸碱性

以 ROH 为模型讨论：若 R—O 间作用大于 O—H 间作用，则氧化物水合物显酸性；若两者作用相近，则显两性；如若 OH 间结合得更强，显碱性。这个模型简单明确，特别是用它解释二、三周期元素的最高氧化态氧化物水合物，同族元素(同氧化态)氧化物水合物及硫、氮、硫、氯等元素不同氧化态氧化物水合物的酸碱性规律时，讨论和事实基本相符。

有人把 R—O 间联系按离子处理(在各种氧化物水合物中，可认为 O^{2-} 是相同的，则 R—O 间的作用力取决于 R^{z+})。设 R 的氧化态为 z ，半径为 $r(\text{Pm})$ ，令 $\phi = z/r$ ，则 $\sqrt{\phi} < 0.22$ 是碱性氧化物； $\sqrt{\phi} > 0.32$ 是酸性化合物， $\sqrt{\phi}$ 介于 0.22 和 0.32 之间的属两性化合物。下表列出了符合以上“规律”的部分实例。

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
$\sqrt{\phi}$	0.13	0.10	0.087	0.082	0.25	0.18	0.14	0.13
酸碱性	碱	碱	碱	碱	两	碱	碱	碱

用以上模型讨论问题时，不论我们意识与否，都是把 R 与 O 之间按离子键关系处理，暂时撇开 OH 间不可能是离子键(即 OH^- 不可能是由 O^{2-}H^+ 组成)不谈，按离子键处理只是一种近似，对于 R 和 O(实际上应是 R 和 OH)间确系离子键或接近离子键的结构，如碱金属、碱土金属氢氧化物是适用的。但对于 R—O 间以共价键结合的化合物而言，此结论可能适用，也可能不适用，如在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 中“ Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} 、 S^{6+} 、 Cl^{7+} ”的 $\sqrt{\phi}$ 值依次为 0.25、0.31、0.38、0.46、0.52。虽然由 $\sqrt{\phi}$ 值判断以上各物得到的酸碱性与事实相符，但不能认为在这些化合物中 R 和 O 间是以离子键结合的。请注意，当把 ROH 作为定性的模型，比较 R 和 O、O 和 H 间的作用力而不涉及 R 和 O 间以何种键结合时，许多问题未暴露出来，当然由此得到的也只能是定性的结论。当把 ROH 上升为“半定量”的模型后，则在运用时必须注意其前提，否则很可能出现差值。

如果，R 和 O 间确系离子键结合，那么其间作用除了和 R 的 z/r 有关外，还应和 R^{z+} ，阳离子的电子构型有关。阳离子有 2 电子(如 Li^+ ， Be^{2+})、8 电子(Na^+ ， Mg^{2+})、(8→18)电子(Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， Cu^{2+})、18 电子(Zn^{2+} ， Cd^{2+})、(18+2)电子(Sn^{2+} ， Pb^{2+})等 5 种。当阳离子氧化态相同，半径相近时，构型为 8 电子者和 O^{2-} 的作用弱于构型为 18 电子者，即由 18 电子阳离子和 O^{2-} 结合时，其碱性弱，而酸性强。如构型为 18 电子构型 Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 的 $\sqrt{\phi}$ 值分别为 0.16、0.22，但其氢氧化物确是两性。或者说，上述 $\sqrt{\phi}$ 值为 0.22、0.32 的分界值仅适用于 8 电子构型的阳离子。若不注意此前提，则在运用时必出差错。

顺便提及，离子极化理论被用来解释由离子键型向共价键型过渡的状态较为有效。对于肯定是离子键型(如 CsCl)和共价型(如 CO₂)的物质，可直接用离子键、共价键来解释，虽然它们也可以用离子极化来讨论。离子极化的模型是：从阴、阳离子间作用开始，讨论两者相互间的极化作用。如极化作用不强，则基本上是离子键；若极化作用较强，则由离子键向共价键过渡。至于实际情况是否始于离子之间而“终于”离子极化作用成强极性共价键，模型(离子极化理论)不回答这个问题。此类实例甚多，如前面介绍过的计算离子水合能的模型。

- 生成离子水化层(释能)；
- 含水离子层浸入水液中时的能量改变(释能)；
- 水分子原先结合力被破坏(吸能)。

这样，计算结果和由其他方法得到的数据相近。显然，不能因为两者数据相近，而因此认为实际离子的水合过程就是分成 3 步进行的。再如，C 原子在形成 4 价化合物时，认为由原先电子构型 s²p² 经杂化为 sp³(吸能)而后 4 个杂化轨道成键时释能，成键时释能对前面杂化时吸能补偿并有余。请注意，杂化轨道理论并不回答：首先必须是杂化或成键，是先吸收或先释放能量(但释能对吸能是一种补偿，则是确定无疑的)。

对于某些尚未取得一致意见的问题，在一定的历史条件下可能有多种理论、模型并存，可能是这种模型、理论解释这类问题较好，对于另一些问题是另一种观点、模型更符合实际。为此，下面举出在目前尚未取得一致观点、模型的问题。

(2) 解释含氧酸热分解温度的观点、模型

反极化模型 以 M(ClO₄)_n 为例。在 ClO₄⁻ 中，居于中间位置的 Cl 使周围的 O 极化。再者，阳离子 Mⁿ⁺ 对 ClO₄⁻ 中 O 也会产生极化作用，使后者极化，叫做反极化。正、反极化的总和削弱了 Cl 和 O 之间的作用(图 2-3)，而发生热分解。如把各种 M(ClO₄)_n 中 Cl 对 O 的正极化作用看成“近似相同”，则 Cl 和 O 间断键的难易主要取决于 Mⁿ⁺ 对 ClO₄⁻ 中 O 的反极化作用弱、强。若反极化作用强，则 M(ClO₄)_n 的热分解温度低；反之，需在较高温度下热分解。如此看来，Ba(ClO₄)₂ 热分解温度高于 Mg(ClO₄)₂ (Mg²⁺ 和 Ba²⁺ 的价数相同，构型相同，半径不同，Mg²⁺ 的反极化作用强于 Ba²⁺)，NaClO₄ 低于 RbClO₄ (Na⁺ 对 O 的极化作用强于 Rb⁺)……同理可知：K₂SO₄、BaSO₄、BaCO₃ 热分解温度分别高于 Na₂SO₄、CaSO₄、MgCO₃，而 Fe₂(SO₄)₃ 分解温度低于 FeSO₄。

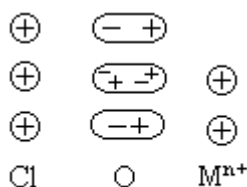


图 2-3

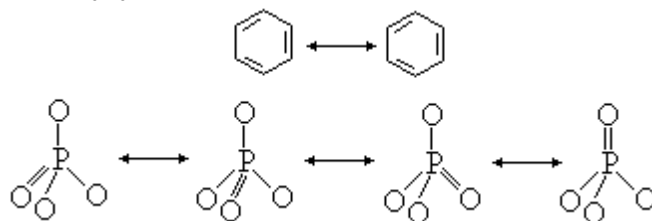
由动力学研究根据 MClO₄ 热分解活化能和 M(ClO₄)_n 中 Cl—O 键键能相近推知：M(ClO₄)_n 的热分解反应始于断 Cl—O 键，断 Cl—O 键的倾向显然还和 Mⁿ⁺ 有关。n 高、半径小(如 Fe³⁺)的阳离子比 n 小、半径大的阳离子(如 Fe²⁺)对断 Cl—O 的影响更大。

这两种观点都能定性地、较好地解释含氧酸盐的热分解温度。

(3)解释键长的理论、模型

共价键有共价单键、双键、叁键之分，其中单键键长最长，叁键键长最短。如果在某分子中 A—B(或 A—A)键长和该两原子单键共价半径之和相同，则 A—B(或 A—A)间为共价单键，如若 A—B(或 A—A)的核间距和该两原子共价双键半径之和相等，则 A—B(或 A—A)间为共价双键.....事实上，在许多情况下 A—B 的核间距介于共价单键和共价双键和之间，表明既不是纯共价单键，也不是纯双键。如 P 原子和 O 原子间单键、双键半径之和分别为 171pm 和 150pm，而在 PO_4^{3-} 中 P 和 O 的核间距为 154pm；又如，C 原子间共价单、双键键长为 154pm 和 134pm，但在 C_6H_6 中 C—C 的核间距为 140pm.....目前，有两种具有代表性的、解释这类问题中键长的理论、模型。

共振论理论 C_6H_6 、 PO_4^{3-} 中有共振体构型(中间用表示共振体间联系)



离域 π 键理论 在 C_6H_6 中每个 C 以 sp^2 杂化轨道分别和另外 2 个 C 原子、1 个 H 原子结合成 3 个位于同平面的共价键(即 C_6H_6 在同一平面上)，每个 C 原子上还剩一个垂直于平面的 p_z 轨道(6 个 C 原子共有 6 个 p_z 轨道)互相结合成离域的 π_6^6 键(下角是组成 π 键的原子数，上角是 π 键上的电子数)； PO_4^{3-} 中 P 原子以 sp^3 杂化轨道分别和 4 个 O 原子成 4 个共价键，此外，P 原子上的 $\text{dx}^2 - \text{y}^2$ ， dz^2 轨道分别和 4 个 O 原子上的 p 轨道形成 2 个 π_5^8 键。由于离域 π 键存在，所以 PO_4^{3-} 、 C_6H_6 中相应键的键长短于各自的单键键长之和。

(4)Avogadro 定律

等温、等压、等体积气体中含有同摩尔物质或同数目的分子。这个定律是以大量实验事实为基础的，运用此规律的前提是：温度不很低；气体压力不很高；至于气体分子本身，其体积较大(如 C_6H_6 ， CCl_4)或较小(如 H_2 ， O_2)不是主要的问题(因为在高温、低压下，分子间平均距离较大)。由此可见，符合上规律气态物的特点是：

- 气态物分子本身的直径相对于气态物分子间平均距离而言，是一个较小的值(常温、常压下后者是前者的 4—5 倍)。

- 在分子间平均距离较大的前提下，分子相互间的作用力较弱。

基于这样的气体分子模型可知：对于不同种类的气体因其分子本身体积及相互间作用力大小不同，Avogadro 定律只能是一个近似的规律。在低压力，分子间平均距离较大，相互间作用力较低，等摩尔各种气体的体积在同温、同压下极为相近。当压力降低到一定值时，可认为几乎完全相同；在较高温度下，分子的平均动能快，表现为(相当于)分子间作用力减弱。因此，高温、低压是 Avogadro 定律的前提。“高温”、“低压”具体值是多少？对于不同气体，其具体值是否相同？回答此问题，可借助于各气体临界温度的具体值。

在一定温度下对气体施加足够大的压力可能使其液化。发现当超过某温

度时，任凭施加多大压力也不能使气体液化，这个温度叫临界温度(T_c)，在临界温度下能使气体液化的最小压力，叫临界压力(P_c)。

	He	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	Br ₂	CO ₂	NH ₃	C ₆ H ₆	H ₂ O
T_c/K	5.2	38.7	126.2	154.8	417	584	304.2	405.4	562.2	647
$\frac{P_c}{10^5 \text{ Pa}}$	2.24	20	33.2	49.7	93.5	131	71.1	11.4	48.0	224

气体液化是气态物分子间作用力达到一定程度的标志。显然，临界温度高的物质，其分子间作用力较强；反之，分子间作用力弱。对于临界温度低的 H₂、He、O₂、N₂ 的性质，在室温下讨论时已属高温；对于 C₆H₆ 和 H₂O，室温则为低温；对于 Cl₂、CO₂ 及 NH₃，室温则系边缘。从另一个角度看，与同温(如为室温)、同体积、同摩尔气体物质相应的等压，对 He、H₂、O₂、N₂ 而言，压力可稍高些，即使是 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 也可以；对于 Cl₂、CO₂、NH₃ 的等压，应明显低于其临界压力，如 10^5 Pa ；对 C₆H₆、H₂O，只能是极低的压力(无实际意义)。若是在 600K 下进行实验，则对 Cl₂、NH₃、CO₂ 的等压，也可以变得稍高些，对于 H₂O 和 C₆H₆，压力仍需明显低于其临界压力。总之，所谓低压、高温，取决于被研究气体的临界压力和临界温度。

(5)用简单模型讨论 H₂O₂ 的性质

H₂O₂ 中 H 和 H₂O 中相同均为 +1，而 O 的氧化态分别为 -1(H₂O₂)和 -2(H₂O)。据此，可由 H₂O 的性质推知 H₂O₂ 的性质。

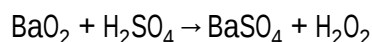
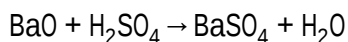
- 释出质子。H₂O 是从 -2 氧化态的 O 上释出 H⁺，而 H₂O₂ 是从 -1 氧化态 O 上释出 H⁺，显然后者比较容易，即酸性较前者强。

- 取代 H 原子的反应。H₂O 中 H 被取代成氢氧化物或羟基化物和氧化物。同理，应有过氧化氢化物和过氧化物。

- H₂O 能形成水合物。H₂O₂ 应能形成过氧化氢合物，虽然后者不如前者稳定。

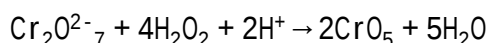
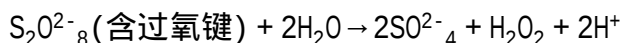
- H₂O₂ 的沸点高于 H₂O，稳定性也不如 H₂O。

对比性质列于表(p.132)中。H₂O₂ 中含有不稳定的—O—O—键，所以它兼有氧化性(被还原为“O²⁻”)，还原性(被氧化成 O₂)。对于不涉及氧化还原的反应，可被视为“O²⁻₂，O²⁻转移”过程。



	H ₂ O ₂	H ₂ O
电离常数(20)	1.6×10^{-12} (K ₁) $\sim 10^{-25}$ (K ₂)	1.8×10^{-16} (K ₁) $\sim 10^{-38}$ (K ₂)
沸点/	150.2	100
生成焓/(kJ/mol)	- 187.6(l)	- 285.8(l)
H 被取代物	Na—OOH HOSO ₂ —OOH Na ₂ O ₂ HOSO ₂ —OO—SO ₂ OH	Na—OH HOSO ₂ —OH Na ₂ O HOSO ₂ —O—SO ₂ OH
水合物，过氧化氢合物	NaOOH · H ₂ O ₂	LiOH · H ₂ O

在这两个反应中 O²⁻₂ 和 O²⁻ 由原先和 Ba²⁺ 结合转为和 H⁺ 结合，这类反应被用于制备和检出 H₂O₂。



(附：1molCrO₅ 中含有 2mol “O²⁻₂”。)

根据简单模型较易理解某些化合物的性质。下面按照上述简单模型讨论硫、氮、磷的氢化物的性质。

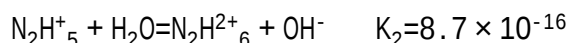
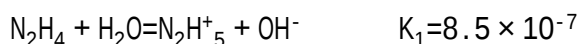
由硫化氢的性质讨论多硫化氢或硫烷的性质 H₂S_n 中 S 的氧化态是：

- 1(n=2)，- (n=3)，- (n=4)，- (n=5)。和 H₂S 相比，释出 H⁺ 倾向依

- 1(n=2)，- $\frac{2}{3}$ (n=3)，- $\frac{1}{2}$ (n=4)，- $\frac{2}{5}$ (n=5)。和 H₂S 相比，释出 H⁺

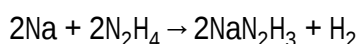
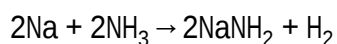
倾向依 n 增大而加强。稳定性因含 S—S 键而减弱；另一方面，因含 S—S 键而有氧化还原性能。和 H₂O₂、H₂O 不同，不易形成硫化氢合物，多硫化氢合物。

由氨的性质讨论胍或联氨的性质在 NH₃、N₂H₄ 中 N 的氧化态为 - 3、- 2。就接受质子(碱性)而言，NH₃ 比 N₂H₄ 强，NH₃ 的电离常数为 1.8×10^{-5} ，而胍的电离常数较小。



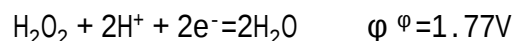
	H ₂ S	H ₂ S ₂	H ₂ S ₃	H ₂ S ₄	H ₂ S ₅
生成焓/(kJ/mol)	- 20.1	- 17.6	- 14.8	- 12.0	- 9.9
沸点/	- 60.75	70	170	240	285
电离常数，pK ₁	6.9	5.0	4.2	3.8	3.5
pK ₂	14.1	9.7	7.5	6.3	5.7

Na 溶于液 NH₃、液 N₂H₄，溶液均显蓝色，放置一段时间后，蓝色退去同时释出 H₂，生成氨基钠、胍基钠

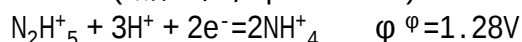


两种钠盐都是 NH_3 、 N_2H_4 中的 H 被取代的产物， NaN_2H_3 和前述 NaOOH (过氧化氢钠) 相当。

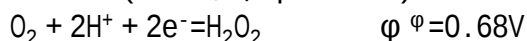
胍中有不稳定的 N—N 键 (247 kJ/mol)，因此胍有氧化还原性。和 H_2O_2 相比，氧化性不如 H_2O_2 强，而还原性却比 H_2O_2 强，尤其是因为它被氧化为稳定的 N_2 。胍的还原性强，其衍生物被用作高能燃料。它们的电极电势为：



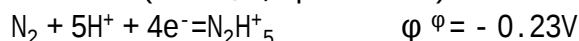
(碱性中， $\varphi^\ominus = 0.87\text{V}$)



(碱性中， $\varphi^\ominus = 0.1\text{V}$)

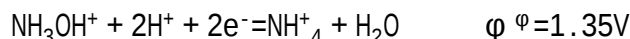
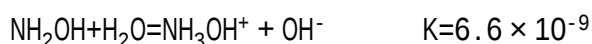


(碱性中， $\varphi^\ominus = 0.08\text{V}$)



(碱性中， $\varphi^\ominus = -1.16\text{V}$)

H_2O_2 和 N_2H_4 互为等电子体，其中 OH 和 NH_2 相当。 NH_2 和 OH 结合成 NH_2OH (羟胺)，可把它看成是 NH_2 取代 H_2O_2 中 OH 或 OH 取代 N_2H_4 中 NH_2 的产物，因此羟胺碱性比 N_2H_4 弱。稳定性、氧化还原性介 H_2O_2 、 N_2H_4 之间。



(碱性中， $\varphi^\ominus = 0.42\text{V}$)

	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	H_2O_2
生成焓	- 46.2(g)	93.1(g)	- 106.7(c)	- 187.6(l)
/(kJ/mol)		50.4(l)		

膦 (PH_3) 和二膦 (P_2H_4) 由同族元素氢化物规律知： PH_3 的碱性 ($K \sim 10^{-25}$) 明显弱于 NH_3 ，所以只有极强的酸才能形成膦 (PH_4^+) 盐。对于同一种阴离子，显然铵盐对热的稳定性高于膦盐。 PH_4Cl 于 -20°C 就“热”分解， PH_4Br 、 PH_4I 热分解温度为 40°C 、 60°C ，相应铵盐热分解温度均高于 300°C 。

膦是吸热化合物，极易和空气中 O_2 反应。

P_2H_4 (又称双膦) 的碱性更弱，很难形成相应盐。 P_2H_4 中含不稳定的 P—P 键，比 PH_3 更易自燃。一般认为 PH_3 在空气中自燃是其中含 P_2H_4 之故。

顺便提及，按说 C_2H_6 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$) 和 H_2O_2 、 N_2H_4 相当，但它一般不具备酸、碱 (释出或夺取 H^+) 性；又，由于 C—C 键稳定 (346 kJ/mol)，所以一般不讨论它 (和 H_2O_2 、 N_2H_4 相当) 的氧化还原性，然而和 H_3CCH_3 相似的 H_3SiSiH_3 ，因 Si—Si、Si—H 键不稳定 (分别为 220、318 kJ/mol，而 C—H 键能为 411 kJ/mol) 而极易分解或和 O_2 反应。

总之，以简单模型可以讨论氧、硫、氮、磷的氢化物的性质及其变化规律。

下面再讨论两个问题。

例 1 由 Avogadro 定律求相应气态物质的摩尔质量。若气态物的分子型体是单一的，则可从求得的摩尔质量知此物的分子式；若气态物在实验条件

下发生分解，如 $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ ，或缔合，如 $(\text{HF})_6 \rightleftharpoons 6\text{HF}$ ，则求得的是混合摩尔质量，所以不能直接由摩尔质量知其分子式。如 300K 时氟化氢的摩尔质量为 51.59g/mol，361K 时为 20.75g/mol。此两值均大于 20.01g/mol (HF 摩尔质量)，可知 HF 相互间发生缔合作用，实验测得气态中有 $(\text{HF})_6$ 、 $(\text{HF})_2$ 、HF。若气态物中只有两种型体，如气态二氧化氮中有 NO_2 和 N_2O_4 ，则可由实验测得的混合摩尔质量求得每种型体的百分含量。如 294.3K 时，气态二氧化氮中含 84.1% N_2O_4 ；408K 时， N_2O_4 为 1%； $\sim (\geq)$ 423K 时， N_2O_4 完全解离为 NO_2 。

类似的实例俯拾皆是：气态硫中有 S_8 、 S_6 ……S 多种型体，于 723K 时气态硫的摩尔质量为 250g/mol (相当于 S_8 ， $250/32 \approx 8$)，2343K 时摩尔质量为 50，为 S_2 和 S 的混合物；气态磷中有 P_4 、 P_2 、P；气态铋中有 Bi_4 、 Bi_2 、Bi；气态氯化铝中有 Al_2Cl_6 、 AlCl_3 ……当它们并存时，实验测得的是混合摩尔质量。

例 2 理想气体的问题。由大量、翔实的实际气体知识为基础提出理想气体模型：气态物分子本身的体积很小，小到可以忽略不计，分子之间“没有”作用力。显然，这两个前提是不成立的，但在高温、低压下实际气体的行为和理想气体行为相符，按 $pV=nRT$ 计算实际气体的结果，与实际情况相符。而在低温、高压，按 $pV=nRT$ 计算的结果，误差较大。

总结实际气体行为提出理想气体，再以理想气体行为为准，衡量实际气体行为的处理问题方法，在自然科学上是常有的。如理想溶液把溶剂和溶质间看成是机械地混合，这样的模型简单明了。实际上，溶剂和溶质间的作用力只有强弱之分，绝不可能是有、无之别；但对于稀溶液，可按理想溶液处理。对于实际气体、实际溶液，可按一定模型对理想状态加以修正，如 vanderWaals 气体方程式

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

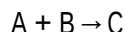
借助于模型、图象，对事实的了解和对理论的认识会变得容易些。如固态物表面吸附气态物，就被吸附在固态物表面的分子间的距离而言，相当于“达到”该气态物被液化后分子间的距离。因此可以想象：临界温度高的气体(如 Cl_2)比临界温度低的气体(如 H_2)容易被吸附。防毒面具用活性炭吸附 Cl_2 ——实际上是 Cl_2 把原先被吸附在活性炭表面的 O_2 、 N_2 顶替出来——就是一例。这个模型只强调和注意了气态物被吸附后其分子间平均距离，显然它只能适用于物理吸附，而不适于化学吸附——吸附质和吸附剂间发生化学键合的情况。

2.9 几个具体问题

在以上各节讨论中，力求突出一、二种观点，但必有另外因素同时出现。这就从另一面说明：科学思维是一个整体，不能机械地把它割裂开来。下面将就某些具体问题进行讨论。

(I) 反应速度常数的内涵

由实验知道，反应



的速度首先取决于 A 和 B 分子间的互撞。设在一定温度下反应体系中有 m 个 A 分子和 n 个 B 分子，每个 A 分子和 n 个 B 分子碰撞几率为 n 次，今有 m 个 A 分子，所以总的碰撞几率是 $m \times n$ 次。单位体积内有 m 个 A 分子， n 个 B 分子，即其浓度，以 $c(A)$ 、 $c(B)$ 表示

$$v \propto c(A), v \propto c(B)$$

$$v \propto c(A)c(B)$$

所以 $v = kc(A)c(B)$ k 为比例常数，即反应速度常数。在一定温度下，当 $c(A)$ 、 $c(B)$ 均为单位浓度时，即 $c(A) = c(B) = 1.0 \text{ mol/l}$ ，则所测得的反应速度 $v = k$ 。

为进一步讨论速度常数的内涵，现对比都能用相同的速度表达式表示其反应速度的若干个不同的反应。如在一定温度、压力下 A(气)和 B(气)、C(气)和 D(气)、E(气)和 F(气)的速度表达式分别为

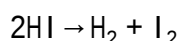
$$v_1 = k_1 c(A)c(B), v_2 = k_2 c(C)c(D), v_3 = k_3 c(E)c(F)$$

在一定温度下，使

$$c(A) = c(B) = c(C) = c(D) = \dots$$

可以想象，此时 A 和 B 碰撞总几率相同于 C 和 D、E 和 F……碰撞的总几率。然而这几个反应的速度不可能相同，其差值显然是这几个反应的速度常数不同的反映。可见， k 值是化学反应本质的一种表现（可认为碰撞是机械的因素，它未能很好揭示反应的本质）。那么， k 又是如何体现反应本质的呢？

例 1 HI 分解为 H_2 和 I_2 的反应。



反应的起码条件是 2 个 HI 分子间的互相碰撞。设今有 n 个 HI 分子，第 1 个 HI 和其他 HI 碰撞 $(n-1)$ 次，第 2 个 HI 和其余 HI 碰撞 $(n-2)$ 次，第 3 个 HI 为 $(n-3)$ 次……，碰撞总次数按等差数列加和

$$\text{项数}(\text{首项} + \text{末项}) / 2 = (n-1+1)(n-1) / 2 = \frac{n(n-1)}{2} \approx \frac{n^2}{2}$$

$$(n \text{ 很大}, n-1 \approx n)$$

单位体积内 n 个 HI 分子可用浓度， $c(HI)$ 表示， $1/2$ 并入常数

$$v \propto c^2(HI)$$

$$v = kc^2(HI)$$

由计算知，773K、常压下 1 升中 HI 分子在 1 秒内互相碰撞的总几率是 3.5×10^{28} 次。如若每次碰撞都发生反应的话，则 3.5×10^{28} 次相当于 $5.8 \times 10^4 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ ，反应将于瞬间完成，然而实际反应速度是 $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ ，两者相差 10^{12} 倍，表明分子间互撞只是发生反应的前提。目前已知，只有当 2 个分子按下列方式互撞时才可能发生反应



H...I...I...H 表示在 H 和 I 尚有弱键合的情况下发生了 I...I 间的弱键合，把它叫做活化络合体。其能量比 2 个独立的 HI 分子要高，两者间的差值叫活化能，以 E_a 表示。即由 2mol 普通 HI 转化为 1mol H...I...I...H 所需的最低能量就是 HI 分解反应的活化能。显然， E_a 的大小决定了速度的快慢。

$$k = e^{-E_a/RT}$$

式中 e 为自然对数， R 是气体常数， T 为绝对温度。对于不同的反应，均有相应的活化能。

现在再回头来讨论 HI 间的互撞，既可能是 H—I 与 H—I 碰，也可能是 H—I 与 I—H 碰及其他各种部位互碰，其中按能发生反应要求的方向互撞（即 H—I 和 I—H 碰撞）只是一小部分。统计看来，在一定温度下这一小部分该是一个定值。因为此值和碰撞方向有关，称为方位因子，以 A 表示。这个值（常以百分数表示）就包括在 k 值之内，即

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

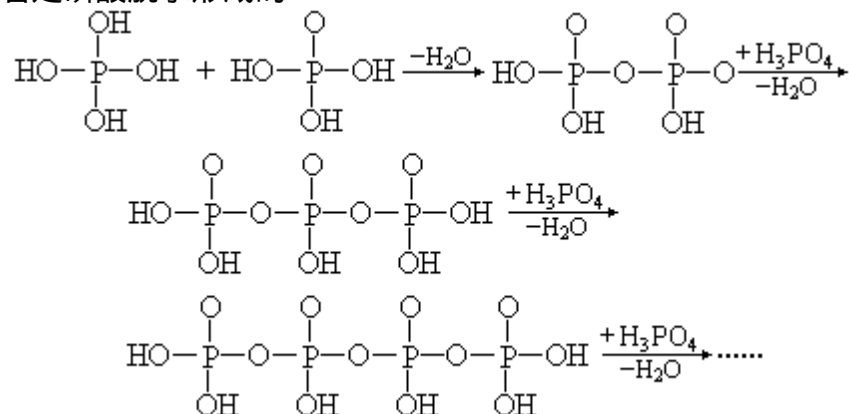
由上讨论可知，反应速度常数相当于比例常数，却包含着丰富的有关反应实质的内涵，而了解其内涵有助于对问题的深入理解。

(2) 由化学反应确定物质的组成和结构

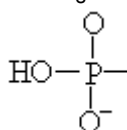
确定物质组成和结构的一种方法是：使其和某已知物反应，由实验结果判断物质的结构、组成。下面举几个实例。

例 2 用 NaOH 液滴定一定量聚磷酸，在消耗 42.0ml 和 50.0ml 处分别有 2 个终点。求此种磷酸中平均含几个磷原子？

回答此问题需先讨论缩合含氧酸（聚酸）的结构和酸性的关系。聚磷酸从结构上看是磷酸脱水形成的



H_3PO_4 是三元酸，其 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，聚磷酸是多元缩合酸，链中间的每个 P 原子只和 1 个 OH 相连，首末 2 个 P 原子各和 2 个 OH 相连。如四聚磷酸中有 4 个 P 原子及和 6 个与之相连的 OH 基。 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 焦磷酸是四元酸 $K_1 = 3.0 \times 10^{-2}$ ， $K_2 = 4.4 \times 10^{-3}$ ， $K_3 = 2.5 \times 10^{-9}$ ， $K_4 = 5.6 \times 10^{-10}$ ，其 K_1 与 K_2 相差很小是因为分别从 2 个不同的 P—OH 键上断下 H^+ ， K_3 、 K_4 则是从



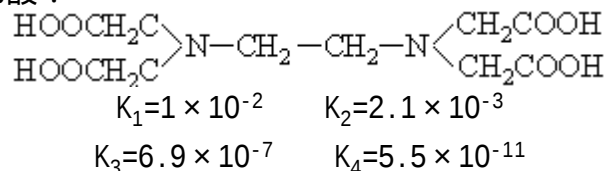
负性物上断下 H^+ ，所以其值明显小。同理，在四聚磷酸中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 值相近，而 K_5 、 K_6 较小。

其他多元含氧酸有类似情况，如酸中只有 1 个成酸元素原子，则 K_1 与 K_2 之间有明显差值；若有多个成酸元素原子，则 K_1 与 K_2 等相近。如

酒石酸： $K_1=6.0 \times 10^{-4}$ ， $K_2=1.6 \times 10^{-5}$

柠檬酸： $K_1=7.4 \times 10^{-4}$ ， $K_2=1.7 \times 10^{-5}$ ， $K_3=4.0 \times 10^{-7}$

乙二胺四乙酸：



有了磷酸，多聚磷酸的电离常数及其相互间的差值，可估计用 NaOH 液滴定它们时所发生的现象。因 H_3PO_4 的 K_1 明显大于 K_2 ，且差值在 10^4 以上，则叫“单独滴定 H_3PO_4 中 1 个 H^+ (用甲基橙为指示剂)；因 K_2 与 K_3 有明显差值，所以可用 NaOH 把 H_2PO_4^- 滴定到 HPO_4^{2-} (酚酞为指示剂)，也可以从 H_3PO_4 滴定到 HPO_4^{2-} (酚酞指示剂)。焦磷酸 K_1 、 K_2 相近，无法用 NaOH 液分别滴定 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 中第一、第二个 H^+ ，但可以把第一、第二个 H^+ 同时滴定。由此推论，对于含 n 个 P 原子的多聚磷酸，其 K_1 、 $K_2 \dots K_n$ 相近，而 $K_n \gg K_{n+1}$ ，所以当用 NaOH 液滴定它们时，可“同时”滴定第 1、2...共 n 个质子，最后再中和第 $n+1$ 、 $n+2$ 个质子。尽管多聚磷酸的链可长、可短(即 n 不同)，但最后滴定的是首末端 P 原子上的 OH，只有 2 个是不会变的。按题意，滴定最后 2 个 OH 耗 $(50.0 - 42.0) = 8.0 \text{ ml}$ NaOH 液，即每个和 P 原子相连的 P—OH 耗 4.0 ml 碱液，则 n 为 $42.0/4.0=10.5$ (个磷原子)。

$n=10.5$ ，显然是由 $n > 10$ 的和 $n \leq 10$ 的多聚磷酸组成的混合物。

例 3 确定氨的组成。由元素分析知，氨由氮和氢组成，其分子式可由下列实验测得：使干的氯气充满下管(图 2-4)，活塞上端为敞口，其间充满浓氨水。打开塞子，使浓氨水滴入管内，直到反应終了(不再冒烟)为止。关上活塞，待管内温度恢复到原温，把带塞的管子倒置于水中，打开活塞令水进入管内，最终水浸满 $2/3$ 管(这是 Hofmann 测定氨组成的方法)。

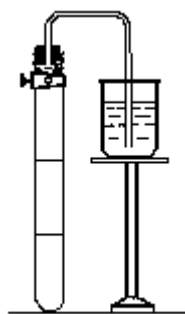
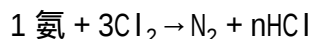


图 2-4

氨和 Cl_2 发生剧烈反应生成的不溶于水的气体，只可能是 N_2 (最终充满 $1/3$ 管气体，绝不可能是 Cl_2 、 NH_3 及 HCl)。反应前后的温度、压力相同(忽略水蒸气压)， Cl_2 和 N_2 的体积比为 3 : 1，符合此关系的反应方程式



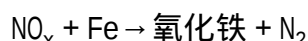
显然 $n=6$ ，即氨由 1 个 N 原子和 3 个 H 原子组成，分子式为 NH_3 。

说明：讨论时忽略常温下水蒸气压力，这是一种近似。常温 ($\sim 293\text{K}$) 下，

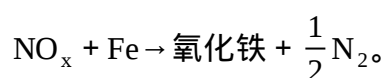
饱和水气压约占常压(101325Pa)的 1/32。就是说, N_2 的实际体积将比 1 大了 1/32, 即 $V(Cl_2) : V(N_2) = 3 : 1\frac{1}{32}$, 考虑时忽略这个值的 1/32, 不会影响到对氮的组成推测。

例 4 确定氮的氧化物的组成。把铁丝置入一盛满无色氮的氧化物气体的瓶中, 通电加热铁丝使之和气体反应。反应完毕, 温度恢复到原温后, 若: 剩余气体的体积和原先气体的体积相同, 剩余气体体积是原先的一半。在上述两种情况下, 原先瓶内各是何种氧化氮?

氧化氮和铁反应必是生成了氧化铁(强调反应消耗了氧, 但无法确知生成物是何种氧化铁)和氮, N_2 。设原先无色氧化氮的组成为 NO_x , 则



原先无色气体为 N_2O 。



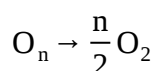
原先无色的气体是 NO 。

说明: 因 NO_2 是红棕色气体, 所以被排除。那么, 能否用这个方法测定 NO_2 的组成呢? 方法同上, 残余气体(N_2)超过原先气体的一半量。这是因为在常温、常压下, 二氧化氮是 NO_2 和 N_2O_4 的混合体。

再次表明: 用化学反应方法测定“组成单一”物质的组成是可能的。所谓组成单一包括只含极少量、微量其他物质的情况, 如 NO 气体中含有极微量 $(NO)_2$ 。

例 5 确定臭氧的组成。取两试管体积相同的臭氧(O_3)和 O_2 的混合气, 分别倒置入水中, 在一支试管水面上加少量松节油(此物能吸收 O_3), 气体体积缩小了 $x\text{cm}^3$; 对另一试管加热, 使臭氧完全分解为氧, 冷却到原温度后, 气体体积胀大了 $x/2\text{cm}^3$ (这是 Soret 测定臭氧组成的实验)。

松节油吸收臭气后体积减小了 $x\text{cm}^3$, 表明原混合气中含有 $x\text{cm}^3$ 臭氧(以 O_n 表示); 臭氧完全分解成 O_2 体积胀大了 $0.5x\text{cm}^3$, 则



由此可知 $n=3$, 即臭氧分子式是 O_3 。

又, 实验测知 O_3 是弱极性分子(常见单质分子中唯一的一种极性分子)。此事实暗示, O_3 中 3 个 O 原子并未排在一条直线上, 而是弯曲形分子, 即键角 $\neq 180^\circ$ 。

例 6 确定某未知物组成。把 SO_2 导入 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 至酸性, 得一固态物 A。元素分析知 A 中含有: Cu、H、O、S、N 等 5 种元素, 其中 Cu、N、S 的摩尔比为 1:1:1。A 为逆磁性物质, 由结构分析知 A 中含有一个三角锥构型和一个四面体构型物质; 使 A 和 H_2SO_4 反应得极细粉状物 B, 释出气体 C, 得到溶液 D。确定 A、B、C 各为何物?

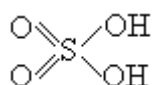
把 SO_2 通入 $Cu(NH_3)_4SO_4$, 除发生酸碱中和反应外, 还发生了氧化还原反应。即三角锥 NH_3 转变为四面体 NH_4^+ , SO_2 被转化为 SO_4^{2-} (四面体)、 SO_3^{2-} (三角锥), Cu()被还原为 Cu()。

A 是逆磁性物，表明其中含 Cu()。又因 A 中含 Cu、S、N 各 1mol，故其组成中含 Cu()、 NH_4^+ 、 SO_3^{2-} ，它的化学式是 CuNH_4SO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3$ 。

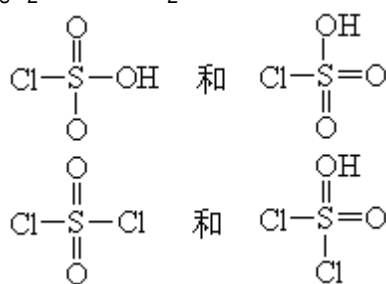
A 和足量 H_2SO_4 反应将生成 $\text{SO}_2(\text{C})$ 及 Cu(B) [后者是 Cu()，歧化为 Cu 和 Cu() 中的一个产物]。

例 7 根据化学反应确定硫酸的结构式。虽然近代的物理方法可以相当准确地测定分子中各原子的排列、距离(键长)等数据。下面介绍在物理测量方法建立以前，化学家是如何以化学性质解决分子结构基本问题的，以硫酸为例。

氯气和浓硫酸化合生成 $\text{HSO}_3\text{—Cl}$ (氯磺酸)，这是一个 Cl 置换 OH 的典型反应。又， PCl_5 和浓硫酸反应生成 $\text{Cl—SO}_2\text{—Cl}$ (硫酰氯)，后者和 H_2O 形成 $\text{HO—SO}_2\text{—OH}$ 。结论是：硫酸中含有 2 个可被替换的 OH。又，硫酸中的 H 可被 Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 等替换，但是只能得到一种 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—SO}_2\text{—OK}$ 。由此得到第二个结论是：这 2 个 OH 是等同的(若不同，应能得到两种不同的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OK}$)。有些基团，如 C_2H_5 、 C_6H_5 能够替换 $\text{Cl—SO}_2\text{—Cl}$ 、 $\text{Cl—SO}_2\text{—OH}$ 中的 Cl，生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ ，而这些化合物可从氧化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ 得到。在后两个化合物中 S 是直接和 C_6H_5 、 C_2H_5 连着的，故此得到第三个结论是：硫酸中的 2 个 OH 是直接和 S 相连的。再者，在反应中，硫酸中从未显示含有 O^{2-}_2 的性质。第四个结论是：其余 2 个 O 原子间未发生结合，由常识可知，这 2 个 O 原子只能和 S 原子相连。由上述 4 个结论可知，硫酸的结构是



顺便提及，只有一种 $\text{HO}_5\text{O}_2\text{Cl}$ 、 ClSO_2Cl ，表示其为立体的结构。若是平面结构，则将有 2 种 $\text{HO}_5\text{O}_2\text{Cl}$ 、 ClSO_2Cl ，即



练习题

1. 我国酸雨主要是燃烧含硫燃料时释出 SO_2 造成的。现取一份雨水样，每隔一定时间测定其 pH 值，结果列于下表。请说明在测定的时间里，水样 pH 减小的原因。继续放置(若其他条件不变)，pH 值还会降低吗？

测试时间/小时	0	1	2	4	8
雨水样的 pH	4.73	4.62	4.56	4.55	4.55

2. 燃烧含硫的煤时释出 SO_2 (附：硫变成 SO_2 ，质量增大 1 倍。若煤中含 3% 的硫，则燃烧 1 吨这样的煤，将向空气中排放 60kg SO_2)。减少 SO_2 对空气污染的钙基固硫法，其做法是往煤中加适量 CaO 或 CaCO_3 ，一起燃烧。写出

钙基固硫法的方程式；又，从反应热的角度看，用 CaO 或 CaCO_3 的区别何在？

3. 把单质 Fe 、 Cu 置于 FeCl_3 溶液中，达平衡后，若

(1) Cu 有剩余(无 Fe)，则溶液中必有_____。

(2) Fe 有剩余(无 Cu)，则溶液中必有_____。

(3) Cu 、 Fe 有剩余，则溶液中必有_____。

(4) Cu 、 Fe 均溶解，则溶液中可能有_____。

(5) 以上 4 种情况均成立吗？请述理由。

4. 往烧得正旺的炉火(燃料是煤)上泼少量水，炉火显得更旺。为什么？

从反应热角度看，泼少量水能否获得更多的能量？经常泼水(每次均泼少量水)能否保持炉火烧得更旺？为什么？

5. 探索月球上有无生命存在过的痕迹，其中一种证据是月球上岩石中是否含有碳氢化合物。具体操作是：用酸分解(月球上)岩石，使原先可能在岩石中的碳氢化合物释放出来。由于岩石中可能含有金属碳化物，后者与酸作用也能生成碳氢化合物。因此若用 HCl 分析(月球上的)岩石，则无法区别得到的(若是可能得到的话)的碳氢化合物是岩石中原有的，还是金属碳化物和 HCl 反应生成的。若用氘盐酸(DCl)分解(月球上的)岩石，则可解决以上的矛盾。试述原因。

6. 以无机态存在于土壤中的磷，多半是和钙、铝、铁结合的难溶磷酸盐。其中磷酸钙在酸性条件下溶解度增大，使磷的肥效增强；另一方面土壤中的磷酸钙逐渐转化为更难溶的磷酸铝、磷酸铁，使磷的肥效更为降低。然而磷酸铁在水田中的肥效(按磷计)明显提高。简述其原因。

7. P_4O_6 、 P_4O_{10} 水解的最终产物是 H_3PO_3 、 H_3PO_4 。 P_4O_6 水解时若加热，则有 PH_3 生成。 P_4S_7 水解产物中有 PH_3 、 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 。

(1) 画出 P_4O_6 、 P_4O_{10} 的结构。

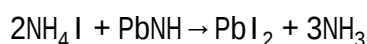
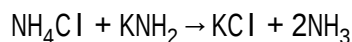
■ (2) 写出生成 PH_3 的反应方程式。

■ (3) P_4O_{10} 水解过程生成多种磷酸，请写出这些产物。

■ (4) P_4S_7 的结构如何(其中有无 $\text{P}-\text{P}$ 键)？

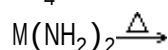
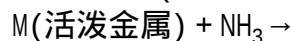
8. 从某些方面看， H_2O 和 NH_3 相当， H_3O^+ (常写为 H^+)和 NH_4^+ 相当， NH^{2-} 和 OH^- 、 NH^{2-} (有时还包括 N^{3-})和 O^{2-} 相当。

(1) 已知在液氨中能发生下列两个反应

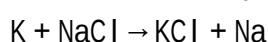
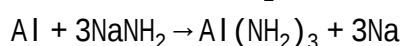
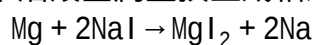


请写出能在水溶液中发生和以上两个作用相当的反应方程式。

(2) 完成并配平下列反应式(M 为金属)。

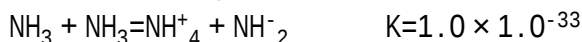


9. 在液氨中发生相对不活泼金属置换生成相对活泼的金属反应方程式

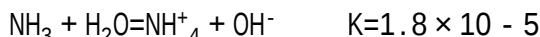


简述发生反应的可能原因。

10. 已知 240K 时液氨的自电离及相应的平衡常数



又知氨水的电离及常数为



(1) 试计算 $\text{NH}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{OH}^-$ 的平衡常数。

(2) 仔细想来，以上计算是错误的。请指出错在何处？

11. 鉴定水溶液中的 HgCl_2 ，一种方法是用 HgCl_2 和 NH_3 反应生成白色 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 沉淀。请写出此反应的方程式。

NH_3 在此反应中的变化是

$\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$ 能否被看成是相当于自电离过程的结果，请解释。

12. 氮比锰 Mn_3N_2 和水反应生成 NH_3 和 MnO ，是一种独特的、具有工业价值的生成氨的方法。

通 CH_4 和 O_2 过 MnO 生成活性锰，后者于 1256K、 $27.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 下和 N_2 反应生成 Mn_3N_2 ， Mn_3N_2 于 700K 水解生成 MnO 和 NH_3 。 MnO 可循环使用(附： MnO 极易被氧化，甚至可被 CO_2 所氧化)。写出上述反应方程式。

13. 在浓硫酸中混合 $\text{I}_2(2\text{mol})$ 和 $\text{I}_2\text{O}_5(3\text{mol})$ 生成 $(\text{IO})_2(\text{SO}_4)_3$ 。若在发烟硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$)中混合 $\text{I}_2(2\text{mol})$ 和 $\text{I}_2\text{O}_5(3\text{mol})$ ，则得 $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$ 。后者和水反应生成 I_2 和 I_2O_4 。写出以上反应的方程式。

(提示： $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ 比浓 H_2SO_4 更易和 O^{2-} 结合。)

14. 配平在 100% H_2SO_4 中，下列酸碱反应的方程式

(1) $\text{HNO}_3(1\text{mol})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4(2\text{mol})$ 反应生成 4mol 产物。

(2) $\text{H}_3\text{BO}_3(1\text{mol})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4(6\text{mol})$ 反应生成 6mol 产物。

(3) $\text{I}_2(7\text{mol})$ 和 $\text{HIO}_3(1\text{mol})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4(8\text{mol})$ 生成 16mol 产物。

(提示：在 100% H_2SO_4 中， H_2SO_4 释出 H^+ 成 HSO_4^- ， H^+ 能和 H_2O 成 H_3O^+ ， HSO_4^- 和水液中的 OH^- 相当。)

15. 二氧化氯、三氧化氯某些性质：1797 年 Hoyle 在用浓硫酸和氯化钾反应制得具有爆炸性的黄色气体；1815 年 Davy 使 2 体积黄色气体完全分解，产物为 3 体积，其中氧和氯之比为 2：1，表明黄色气体是氯的氧化物(当时氯、氧的分子式尚未被公认)；1882 年 Pebal 测定黄色气体密度，确定其组成是 ClO_2 ；干氯气和 $\sim 90^\circ\text{C}$ 氯酸银反应得 ClO_2 ； ClO_2 和臭氧得三氧化氯，后者在强碱性溶液中发生自氧化还原反应。

(1) 写出所有的制备(生成) ClO_2 、 ClO_3 的反应方程式。

(2) 写出三氧化氯在碱性液中自氧化还原反应方程式。

(3) 二氧化氯在碱性液中可能发生什么反应？写出反应方程式。

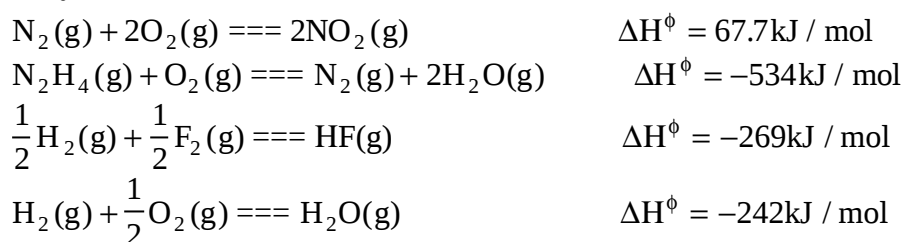
(4) 若 1815 年时，氧、氯的分子式已被公认为 O_2 、 Cl_2 ，那么 Davy 的实验结果是否就能确定黄色气体为 ClO_2 ？

(5) Pebal 怎样确定黄色物是 ClO_2 ，而不是其他？

(6) 请用实验确定黄色气体完全分解后产物中氧和氯的体积比为 2：1？若二氧化氯分解不完全，则在按(6)进行实验时，可能出现什么情况？

16. 发射卫星时可用肼(N_2H_4)为燃料和二氧化氮作氧化剂，两者反应生成

氮和水气。已知



(1) 请写出肼和二氧化氮反应的热化学方程式。

(2) 若用氟代替二氧化氮作氧化剂，则反应释放的热量更大。请写出肼和氟的热化学方程式。

17. 火炮射击后用擦抹剂除去炮膛内的铜。擦抹剂由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 组成。当温度低时，用擦抹剂时还要加少量 NaOH 以促进反应。

(1) 铜与擦抹剂反应的方程式(产物都是水溶性的)。

(2) 低于 10 °C 时，为什么 NaOH 能促进反应？写出反应方程式。

第三章 如何认识图示

化学上常以平面坐标中的线段图示某化学或物理过程。对于这类问题，可从平面坐标中连续线段的特点及化学或物理含义两个方面来理解。如果对线段的数学含义比较明确，必有助于对化学或物理含义的深入了解。本章重点讨论化学或物理过程的“含义”。

3.1 平面坐标中连续线段的特点

平面坐标中的连续线段只能表示 2 个变量相互之间确定的关系，其他任何可变的量，只能以定值(不一定是“零”)存在[数学上平面坐标(x, y)中的线段都是以 z 为定值作前提的]。化学上固态物质的溶解度曲线是在一定压力下测得的，其中变量是温度(习惯上把它当作自变量，取横坐标)和溶解度(习惯上把它当作应变变量，取纵坐标)，其确定关系是：在一定压力和不同温度下某溶质在饱和溶液中的溶解度。在这个问题中压力作为定值存在。如果研究了不同压力下、某物质的溶解度曲线，则需用三维(立体)坐标图示其确定关系，而在某压力下该物的溶解度曲线，犹如在以压力作为坐标的轴上切出该压力下的切面。另一方面，若干张不同压力下某物溶解度曲线的叠加，就是该物在不同压力下的溶解度曲面。

平面坐标中连续线段一般有以下 3 种类型。

(1) 平行于纵坐标或横坐标的直线

从数学上看，即 $x=a$ 或 $y=b$ 的直线。 $x=a$ 是与原点相距为 a 且平行于纵坐标的直线，虽在该线上任何一点均有相应的 y 值：但在讨论 $x=a$ 直线的特点时，常认为它和 y 值无关，或它的改变不受 y 值影响。同理， $y=b$ 表明它是和 x 值无关或它的改变不受 x 值影响的直线。下面举 2 个化学方面的实例。

例 1 在一定温度下(就是说温度作为定值存在)，试验压力对 $H_2 + I_2 = 2HI$ 气态反应平衡的影响。因气态反应物和气体生成物的摩尔相同，所以改变压力(相当于一个变量，而且是自变量，取为横坐标)对平衡移动(相当于另一个变量，是应变变量，取为纵坐标)没有影响，即平衡体系中 HI 的 $n_{HI}\%$ 不随压力而变。在压力和 $n_{HI}\%$ 坐标中，该过程图示为一条平行横坐标的直线(图 3-1)。

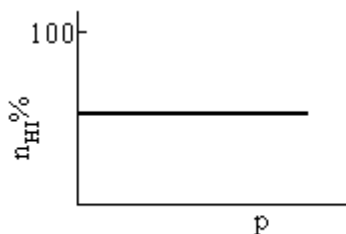


图 3-1

例 2 往一定浓度 $FeCl_3$ 溶液中加入 $NaOH$ (为简化起见，设加 $NaOH$ 前后，溶液体积不变)，当达到一定 pH (设为 α)时， $Fe(OH)_3$ 开始沉淀；若继续增大溶液的 pH 值，溶液中 $c(Fe^{3+})$ 将随之下降。如果对 $c(Fe^{3+})$ (纵坐标)和 pH (横坐标)作图，当 $pH < \alpha$ 时，因 $c(Fe^{3+})$ 不随 pH 而变，表现为“在 $pH < \alpha$ 时，是一条平行于 pH (横坐标)的直线”。

由上两例可见：平行于横(或纵)坐标的直线，其所能延伸的范围和化学或物理含义密切相关。

(2) 既不平行于纵坐标、也不平行于横坐标的直线

其斜率值有正、负之分，正者表明两变量间呈正变关系，负者为反变关系。

(3) 连续的曲线

其斜率也有正、负之分，分别表明正变、反变关系。

(2)、(3)类线段有许多相似之处，其区别是表现为一次幂或多次幂(或指

数)间的确定关系。许多化学或物理过程呈现多次幂相关,即表现为曲线关系。如不同温度下,纯液体饱和气压(即 $p - T$)是一条连续的曲线。然而,多次幂关系可转化为一次幂关系,即由曲线关系变为直线关系。这在数学上是改变变量的结果(如令 $Y=y^n$)。化学上也有类似情况,如前述往 FeCl_3 溶液中加 NaOH ,当 $\text{pH}=a$ 时开始沉出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{pH} > a$, $c(\text{Fe}^{3+})$ 的减小与 $c^3(\text{OH}^-)$ 增大相关,应表现为曲线关系;若用 pH 表示 $c(\text{OH}^-)$ ($\text{pH}=14.00 - \text{pOH}$),则表现为一次幂的直线关系。

综上所述,平面坐标只能表示 2 个变量间的确定关系。如图示改变温度对合成 NH_3 平衡的影响,2 个坐标是温度(相当于自变量,为横坐标)和 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ (相当于应变变量,是纵标)。不言而喻,实验是在 N_2 、 H_2 起始浓度相同,一定总压下进行的。同理,表示改变压力对合成 NH_3 的影响,以 $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 作图,其确定关系是在 N_2 、 H_2 起始浓度相同和一定温度下的实验中所得到的(如若 N_2 、 H_2 起始浓度改变,或不是恒温,则不能用平面坐标表示 $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 关系。)

顺便提及,平面坐标的“原点”不必非是(0, 0),如溶解度曲线中,没有必要以 0K 为横坐标的起点。又, ZnBr_2 的溶解度很大,0、20、30、40.....溶解度依次为 389g、446g、528g、591g.....对此,纵坐标若以 360g 为起点,并且以 20—30g 为一间隔,这样得到的图形较为“顺眼”。就是说,2 个变量确定后,以何值为起点,取多大的间隔视具体情况而定。

3.2 如何表示变量的量度

实验时首先要确定 2 个变量，这样才能用平面坐标上的连续线段恰当地表示其结果。若变量的“量度”选得合适，则图形简单明了，有助于对物理或化学含义的理解。对于初学者说来，以 $\text{g(质)}/100\text{g(剂)}$ 表示溶解度较易理解，因为溶剂量是相同的；把 $\text{g(质)}/100\text{g(剂)}$ 换算成 $\text{g(质)}/100\text{g(液)}$ 并不难，如

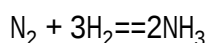
温 度	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\text{gKNO}_3/100\text{g(剂)}$	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	85.5	110	138	169	202	246
$\text{gKNO}_3/100\text{g(液)}$	11.7	17.3	24.0	31.4	39.0	46.1	52.4	58.0	62.8	66.9	71.1
$\text{gNaCl}/100\text{g(剂)}$	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3	37.8	38.4	39.0	39.8
$\text{gNaCl}/100\text{g(液)}$	26.3	26.4	26.5	26.6	26.8	27.0	27.2	27.4	27.8	28.1	28.5

KNO_3 、 NaCl 溶解度以 $\text{g(质)}/100\text{g(液)}$ 表示得到的溶解度“曲线的走向”和以 $\text{g(质)}/100\text{g(剂)}$ 表示的 $s - T$ 曲线相同，是等效的。但因 100g(液) 中溶剂量不定，不利于初学者理解，所以初等教材中不用这种表示法。

在一定温度下，试验不同总压(一个变量，横坐标)对 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 平衡的影响(另一个变量，纵坐标)。若其影响以 $n_{\text{HI}}(\text{mol})\%$ 表示，则得一条平行于横坐标的直线(已如前述)；如其影响以 HI 浓度或分压表示，则是一条呈现 $[p - c(\text{HI})]$ 为正变关系的线段[以 H_2 、 I_2 的 $n(\text{mol})\%$ 或 $c(\text{H}_2)$ 、 $c(\text{I}_2)$ 或其分压表示均同上，不重复]。这两种图示是等效的，然而前一种图示更容易被初学者理解和接受，即和“在一定温度下，改变压力对反应物、生成物中气态物 mol 相同的平衡移动没有影响(如上述平衡体系中 $n_{\text{HI}}(\text{mol})\%$ 不变)。”相一致。

在一定温度下，改变压力(一个变量，为横坐标)对反应物、生成物中气态物 mol 不相同的平衡移动有影响，又该如何选择、表示纵坐标呢？现以合成 NH_3 衡为例。一定温度下，合

成 NH_3 反应达平衡



总压为 p 时平衡浓度	c_1	c_2	c_3
总压由 $p \rightarrow 2p$ 瞬间浓度	$2c_1$	$2c_2$	$2c_3$
维持总压为 $2p$ ，再次达平衡时的浓度	$2c_1 - x$	$2c_2 - 3x$	$2c_3 + 3x$

显然， $2c_3 + 3x > 2c_3 > c_3$ ，即增大总压， $c(\text{NH}_3)$ 明显增大；又 $2c_1 - x < 2c_1$ ，但 $2c_1 - x > c_1$ ，同理 $2c_2 > 2c_2 - 3x > c_2$ ，即增大总压再次达平衡时， $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ 浓度也比加压前增大了。在 3 种物质的浓度中，只是 $c(\text{NH}_3)$ 增大得更多，因此 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 比加压前增大，两 $n_{\text{N}_2}(\text{mol})\%$ 及 $n_{\text{H}_2}(\text{mol})\%$ 比加压前减小。按说，以 $c(\text{NH}_3)$ 、 $c(\text{N}_2)$ 、 $c(\text{H}_2)$ ，或 $n_{\text{N}_2}(\text{mol})\%$ 、 $n_{\text{H}_2}(\text{mol})\%$ 、 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 作为纵坐标是等效的，从便于理解和更好地图示 Le Chatelier 平衡移动原理考虑，以 $\text{mol}\%$ ，尤其是以 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 表示(因为讨论的是合成 NH_3 反应)

更好。

选定变量及变量的量度后，若对某变量取其对数，如 $-\lg c(\text{H}^+) = \text{pH}$ ，则可使多次幂的曲线转化为一次幂的直线关系。如前述 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀过程中 $c(\text{Fe}^{3+})$ 减小与 pH 增大呈现直线的反变关系，若以 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 作图，则呈现三次幂、反变曲线的关系。显然两者是等效的，而前者简单明了。

3.3 溶解度曲线

即 $s - T$ 图(图 3 - 2)。表示某物在不同温度下的溶解度曲线只有 3 类：
即溶解度(s)随温度(T)上升，明显增大(KNO_3)，

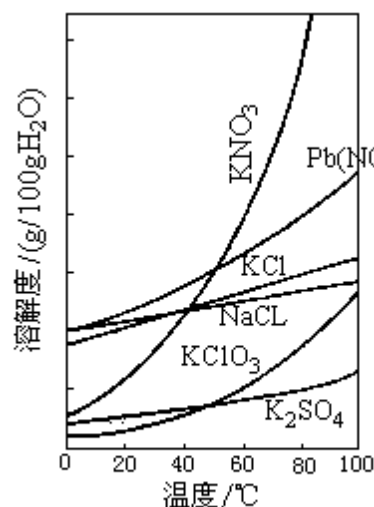


图 3-2

增大不多(NaCl)或下降 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]。各物的溶解度曲线常常被用来判断如何制备这些物质以及选用什么方法提纯某物或能否除去某物。不赘述。

例 1 硫酸钠溶解度曲线是由两根相交于 32.4 的曲线组成。在低于 32.4 时， Na_2SO_4 的溶解度曲线是随着温度升高而增加的(即为正变关系)，32.4 以后溶解度曲线是随温度上升而下降的(即反变关系)。这是因为前者是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝)的溶解度($\text{gNa}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ 水)曲线，后者是 Na_2SO_4 (元明粉)的溶解度($\text{gNa}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ 水)曲线。32.4 是芒硝转化为无水 Na_2SO_4 的温度。

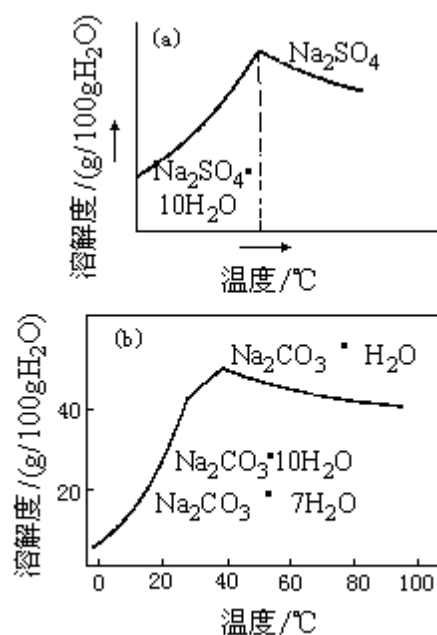
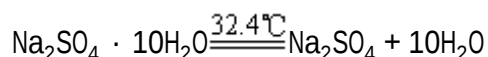


图 3-3



与此相似， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (海波)于 48 转化为无水 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，其溶解度曲线是由二条相交于 48 的线段组成。

例 2 若结晶水合物随温度升高呈现几次失水，则其溶解度曲线将有几个相应的交点。如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 于 32 转化为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，后者于 35.4

转化为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，因此其溶解度曲线是由分别相交于 32、35.4 的 3 根线段组成。如果结晶水合物的失水温度超过其饱和溶液所能达到的最高温度(在常压下)，如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，则其溶解的曲线是一条连续的线段；若某物在低于水的凝固点时可形成水合物，如 < -2 ，食盐成为 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，则该物在 0—100 间是一条连续的线段。

若把 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等溶解度曲线分成若干段来看，溶解度曲线(如前所述)只有上述的 3 种最基本的类型。

在溶解度曲线上的任何一点，分别表示该温度下物质的溶解度。曲线之外，都不是饱和溶液。在曲线之上，表明在一定温度下物质的溶解量超过饱和溶解量，系过饱和溶液，是不稳定的体系；曲线之下，是一定温度下的不饱和溶液，尚能继续溶解溶质，是未达到平衡的体系。就是说，溶解度曲线表明：饱和溶液和溶质并存(在各个温度下)的平衡体系。这就是前面多次提到的“确定关系”(在溶解度曲线方面)。每种“确定关系”均表示相应物理、化学过程的含义。

顺便提及，有人以溶解热效应来解释溶解度曲线的走向。如 KNO_3 、 NaCl 溶解时吸收 35.65kJ/mol、3.8kJ/mol 热量，前者吸热多，所以其溶解度随温度升高明显增大，而 NaCl 溶解度曲线几乎平行于温度坐标。这样可能造成一种印象：“溶解时吸热的物质，其溶解度曲线必随温度升高而增大；反之，物质溶解度曲线必随温度升高而下降。”然而事实并非都是如此，如固态 NaOH 溶解时明显释热，其溶解度随温度上升而显著加大。这是因为影响反应倾向的除热效应外，还有熵效应。不赘述。

3.4 滴定曲线

以把 NaOH 液滴入 HCl 液为例，讨论滴定过程中溶液 pH 改变的曲线。

例 1 把 40.00ml NaOH 溶液逐渐滴入等浓度(0.1000mol/l)₂0.00ml HCl 溶液中，作出加碱量(以 ml 为单位)和溶液 pH 的关系图。

初始，滴加入 HCl 的 NaOH，即发生中和反应，相应结果如下表。中和 HCl 需 20.00ml 的 NaOH，当加入(第一个)4.00ml (20%)，

滴入 NaOH 量 ml	余 HCl 量 ml	余 NaOH 量 ml	c(H ⁺)(mol/l)	pH
0	20.00	-	1.000×10^{-1}	1.00
4.00	16.00	-	6.67×10^{-2}	1.18
8.00	12.00	-	4.29×10^{-2}	1.37
12.00	8.00	-	2.50×10^{-2}	1.60
16.00	4.00	-	1.11×10^{-2}	1.95
18.00	2.00	-	5.26×10^{-3}	2.28
19.80	0.20	-	5.02×10^{-4}	3.30
19.96	0.04	-	1.00×10^{-4}	4.00
19.98	0.02	-	5.00×10^{-5}	4.31
20.00	-	-	1.00×10^{-7}	7.00
20.02	-	0.02	2.00×10^{-10}	9.70
20.04	-	0.04	1.00×10^{-10}	10.00
20.20	-	0.20	2.00×10^{-11}	10.70
22.00	-	2.00	2.10×10^{-12}	11.70
24.00	-	4.00	1.10×10^{-12}	11.96
28.00	-	8.00	5.99×10^{-13}	12.22
32.00	-	12.00	4.33×10^{-13}	12.36
36.60	-	16.00	3.50×10^{-13}	12.46
40.00	-	20.00	3.00×10^{-13}	12.50

pH 由 1.00 → 1.18；加入(第二个)4.00ml (又是 20%)，pH 增为 1.37；再加入 20%NaOH(共 60%)，pH 增为 1.60；又加入(第四份)4.00ml，pH 为 1.95；再加 2.00ml (又是 10%，共 90%)，pH 为 2.28；又加 1.98ml (共 99.9%)增为 4.31。即在加入 99.9%所需量的 NaOH 时，溶液 pH 改变不大(开始改变小，随后稍大)；当加入 20.02ml (即 100.1%)NaOH 时，溶液 pH 为由 4.31 突跃为 9.70。继续加 NaOH，溶液 pH 有所增大(开始改变略大，随后减慢)。见图 3

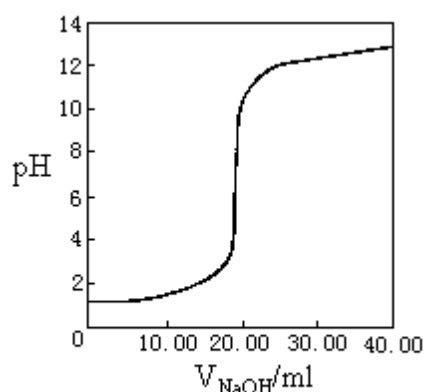
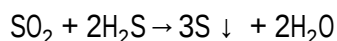


图 3 - 4

滴定曲线的走向代表了一类反应：逐渐加入某种试剂(反应物)，则溶液中另一种物质的浓度开始改变较慢，稍后改变较快，(如果是完全的反应)甚至发生类似滴定过程的“突跃”。为此，再举一个实例。

例 2 把气体 SO_2 持续导入 1 升 $0.10\text{mol/l H}_2\text{S}$ 溶液试，对导入 SO_2 的量和混合液的 pH 值作对画图。把 SO_2 导入 H_2S 溶液即发生下列“完全的”反应(摩尔比为 1 : 2)



在 H_2S 未被消耗完以前，(因发生了上述反应)可被看成是 $c(\text{H}_2\text{S})$ 减小的过程，因此可按弱电解质(此处为 H_2S)“稀释”时 $c(\text{H}^+)$ 改变来处理；当 H_2S 恰好被消耗完(有 0.05mol SO_2 参与反应时)，溶液的 pH 为 7；继续通 SO_2 就是 $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 增大的过程。弱酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 随弱酸浓度增大而升高，pH 值下降。现将计算结果列于下表(p · 160)。

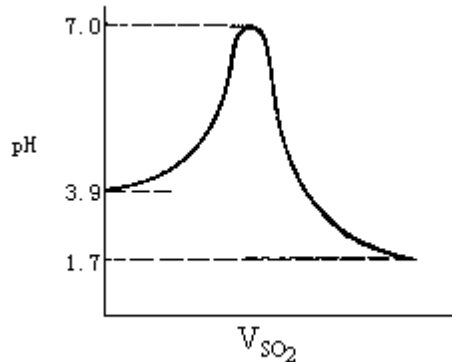


图 3-5

作通入 SO_2 量(V_{SO_2})和溶液 pH 的关系图 3 - 5。它和滴定曲线图形的共同点是：当接近 H_2S 快被用完时，和 SO_2 刚过量时，溶液的 pH 值改变较快(因 H_2S 、 H_2SO_3 是弱电解质，pH 改变值不如强酸、强碱中和作用那样快)；在其前和后，通入 SO_2 时，溶液的 pH 值改变相对较慢。

通入SO ₂ 量	1.0 × 10 ⁻²	3.0 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²	4.8 × 10 ⁻²	4.9 × 10 ⁻²	4.95 × 10 ⁻²	4.95 × 10 ⁻²	4.98
mol								
c(H ₂ S)	8.0 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²	2.0 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³	4 ×
mol/l								
c(H ⁺)	1.02 × 10 ⁻⁴	7.21 × 10 ⁻⁵	5.10 × 10 ⁻⁵	3.95 × 10 ⁻⁵	2.28 × 10 ⁻⁵	1.61 × 10 ⁻⁵	1.14 × 10 ⁻⁵	7.2
mol/l								
pH	3.91	4.14	4.29	4.40	4.64	4.79	4.94	
通入SO ₂ 量	5.005 × 10 ⁻²	5.01 × 10 ⁻²	5.02 × 10 ⁻²	5.04 × 10 ⁻²	5.1 × 10 ⁻²	5.4 × 10 ⁻²	5.8 × 10 ⁻²	6.0
mol								
c(H ₂ SO ₃)	5 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻²	4.0 × 10 ⁻²	8.0 × 10 ⁻³	1.0
mol/l								
c(H ⁺)	5.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻⁴	4.0 × 10 ⁻⁴	9.5 × 10 ⁻⁴	3.1 × 10 ⁻²	5.6 × 10 ⁻³	6.7
mol/l								
pH	4.3	4.0	3.7	3.3	3.02	2.51	2.25	

3.5 连续线段的走向

例 1 改变温度、压力对合成氨影响的曲线。改变总压(固定温度)或改变温度(总压不变)对合成氨平衡的影响——连续线段的走向问题。由 1mol N_2 和 3mol H_2 于一定温度或某总压下反应达平衡时，其实验数据如下表。

总压/MPa $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$	1.01	5.07	10.1	30.4	60.8	101.3
623K	10.38	25.11	—	—	—	—
673K	3.85	15.11	24.91	—	—	—
723K	2.04	9.17	16.36	35.5	53.6	69.4
773K	1.20	5.58	10.40	26.1	42.1	—

作 $T(p \text{ 为定值})$ 、 $p(T \text{ 为定值})$ 和 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 关系，如图 3 - 6。

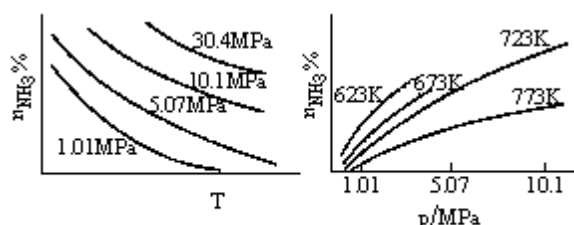


图 3 - 6

对于以上两图，提请读者注意几点：

- 图中每条连续的线段均表示在一定 T (或 P) 下，改变 p (或 T) 对平衡体系中 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 的影响。在同一张直角坐标上可作若干条(独立的)在某温度(或压力)下的连续线段。

- 在 $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 或 $T - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 关系图中，也可以知道 $T - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 或 $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 关系。其方法是：选定某一总压(如 5.07MPa ，这样就把总压作为定值)作一垂直于横坐标该压的直线，此线分别与 623K 、 673K 、 723K 及 773K 线段相交，4 个交点表示在恒压(5.07MPa)下，4 个温度平衡体系中各自的 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ ；同理，在 $T - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 关系图中可以观察到于一定温度下，改变压力对 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 的影响，不赘述。事实上，以上两图是 $T - p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ (立体)三维坐标向 $T - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 或 $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 平面上的投影。

- $p - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 图中线段表明，随总压增大， $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 相应变大。开始 $n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 随总压增大时的改变量大，随后改变量减小，其极限值只能是趋近、而不可能等于 100% (犹如数学中的渐近线)，所以是凸形的连续向上的线段。显然，若把它画成凹形的连续“向上”的线段是不对的。同理，在 $T - n_{\text{NH}_3}(\text{mol})\%$ 图中应是凹形的连续“向下”的曲线，而不是凸形“向下”线段。

例 2 水蒸气压和温度及 CaCO_3 热分解反应中 CO_2 压力和温度的关系图。

不同温度下饱和水蒸气的压力及 CaCO_3 热分解反应中 CO_2 压力数据列于下表。

T/K	273	293	313	333	353	373	394	407
p(H ₂ O)/kPa	0.611	2.34	7.38	19.9	47.3	101.3	202.6	303.9
T/K	773	873	973	1073	1173	1273		
p(CO ₂)/kPa	0.103	0.245	2.96	22.3	105.7	392.2		

由表中数据知：温度低时， $p(\text{H}_2\text{O})$ 、 $p(\text{CO}_2)$ 增长幅度小，温度高时增长幅度大。即它们的 $p - T$ 关系是凹形的连续向上的线段， T (相当于自变量，横坐标)高， p (相当于应变量，纵坐标)相应增大。那么， p 有无极限？

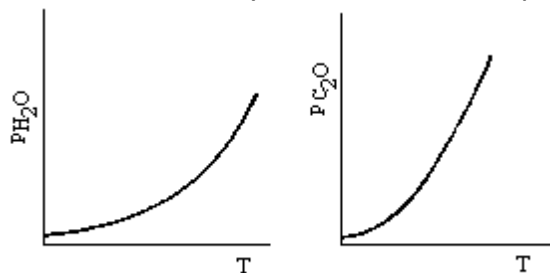
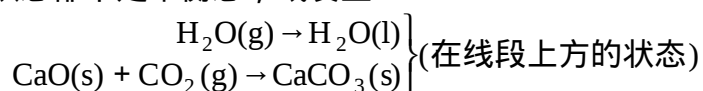


图 3 - 7

对水而言，当温度达到 647K 时，平衡水气压为 22.4MPa；温度高于 647K (水的临界温度)，不论对水气施加多大压力，均不能使水气液化。就是说 $T > 647\text{K}$ 时，只有水气，不存在水和水气间的平衡，因此水的 $T - p(\text{H}_2\text{O})$ 线的上限是 647K、22.4MPa。CaCO₃ 热分解，温度高， $p(\text{CO}_2)$ 大。从理论上讲，只要能用实验方法保持相应 CO₂ 的高压，则 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 总可以达到平衡态。然而，高的 $p(\text{CO}_2)$ 只能保持到一定的水平上，因此，CaCO₃ 热分解的平衡曲线也不可能无限地向上延伸。

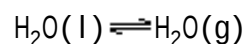
关于连续线段上任何一点所表示的 2 个变量间的确定关系，讨论如下。

例 3 往一个带有活塞、空的容器中充入纯 H₂O(l)，把容器放入恒温(T)槽中，提拉活塞到一定程度，开始空间中的 $p(\text{H}_2\text{O})$ 减小，不久因 H₂O(l) 蒸发可达平衡， $p(\text{H}_2\text{O})$ 保持不变 [若为 293K， $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34\text{kPa}$]；再次提拉活塞到一定程度，容器中 $p(\text{H}_2\text{O})$ 下降，随后因水蒸发，使 $p(\text{H}_2\text{O})$ 再次达到在该温度下的平衡态；继续提拉活塞……只要温度保持不变及还有液态水存在， $p(\text{H}_2\text{O})$ 均为定值。以上的“多次提拉”，其平衡态若以 $p(\text{H}_2\text{O})$ 表示，则在一定温度下， $p(\text{H}_2\text{O})$ 为定值，在连续线段上只表现为一个点。把不同温度下的水蒸气压平衡点相连，得连续线段，即水的蒸气压曲线。可见，此处的确定关系就是在相应温度下的平衡态。同理，CaCO₃ 热分解平衡态若以 $p(\text{CO}_2)$ 表示，则在某温度下， $p(\text{CO}_2)$ 为一定值。若实际 CO₂ 的压力 $> p(\text{CO}_2)$ (该温下平衡压)，则发生 CO₂ 和 CaO 结合成 CaCO₃，直到 CO₂ 压力和平平衡的 $p(\text{CO}_2)$ 相等为止；若实际 CO₂ 压力小于平衡的 $p(\text{CO}_2)$ ，则发生 CaCO₃ 分解反应，直到压力等于 $p(\text{CO}_2)$ 为止。其特定关系是 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ 平衡态。也就是说，不在线上的任何状态都不是平衡态，或发生



或发生相应逆过程(线段下方的状态)。

图示在一定条件下某过程的“确定关系”因选取坐标不同，其图形不止一种。如在



平衡中若把 p 变为 $\lg p$ ，曲线变为直线，线段走向不变； T 变为 $1/T$ 线段走向变了(见图 3 - 8)。

提请读者注意：虽极表示确定关系的图形不同，但在线段外任何点都不能表示确定关系仍然是正确的。

3.6 结晶水合物脱水图

例 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水图。一定温度下对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 减压脱(水)气有下列几个平衡。

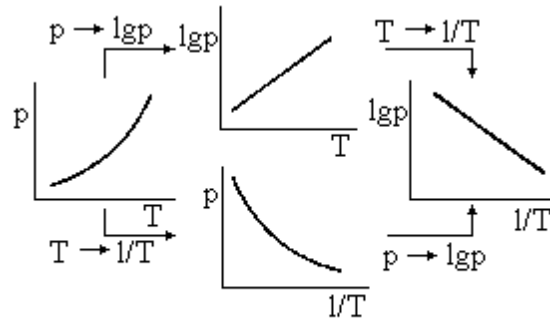


图 3-8

平衡体系	$p(\text{H}_2\text{O})/\text{kPa}$ (298K)	$p(\text{H}_2\text{O})/\text{kPa}$ (323K)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $=\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \uparrow$	1.04	6.05
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $=\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \uparrow$	0.75	4.12
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ $=\text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \uparrow$	0.11	0.60

323K 时, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解为 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 水气达平衡 $p(\text{H}_2\text{O})=6.05\text{kPa}$ $p(\text{H}_2\text{O}) > 6.05\text{kPa}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 不分解, 若平衡压力低于 6.05kPa , 就没有 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 同理, $p(\text{H}_2\text{O})$ 为 4.12kPa 、 0.60kPa 分别是 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CuSO_4 平衡水气压[其他温度下, 均有相应 $p(\text{H}_2\text{O})$], 相互间的确定关系见图 3-9。在恒温下的关系图中, 横坐标为 $n\text{H}_2\text{O}/n\text{CuSO}_4$; 横线 ab、cd、ef 分别表示 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - CuSO_4 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 间平衡水气压; bc、de、fg 则是 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot$

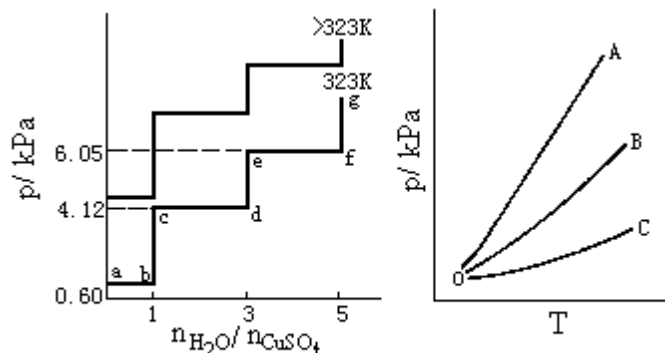


图 3-9

$3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的稳定区间。以 T 为横标所表明的是不同组成固态物质间的确定关系: OA、OB、OC 线分别为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - CuSO_4 平衡态(相当于图 3-9 中的 ef、cd、ab), OA 以上、OA 与 OB 间、OB 与 OC 间及 OC 以下分别表明 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 CuSO_4 的稳定区域(相当于图 3 - 9 中的 fg、de、bc 及 a 以下)。

顺便提及，如果把 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 CuSO_4 当作 4 种具有确定组成的纯物质对待，则可把上述讨论作为具有多种物质的平衡体系对待。现将 PbCO_3 在一定的 CO_2 压力(101.3kPa)的平衡体系的数据列在下面。

平衡体系	T/K	图中线段
$8\text{PbCO}_3(\text{s})$ $=3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$	547	A
$3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3(\text{s})$ $=4(\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3)(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$	559	B3($\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$)(s)
$=2(2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3)(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$	633	C
$2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3(\text{s})$ $=3\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$	685	D

因为与之平衡 CO_2 的压力保持恒定 [即 $p(\text{CO}_2)$ 不是变量]，可对温 685D 度和组成，即 PbCO_3 、 $3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3$ 、 $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 、 $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ 、 PbO 的确定关系作图 3 - 10。横坐标用 PbCO_3 中 PbO 的 $n_{\text{PbO}}\%$ 表示简单明了，也可以用质量 % 或其他方式表示。

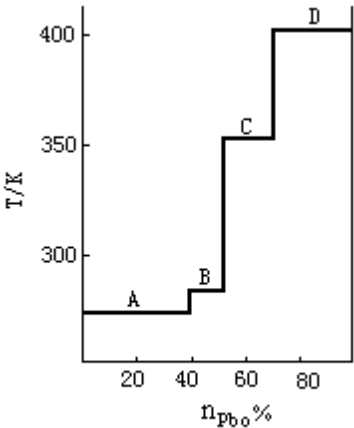
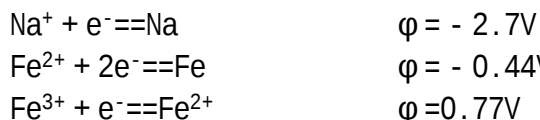


图 3-10

3.7 电极电势和 pH 关系图

水溶液中电极电势是各电对与标准氢电极电对的相对值，如



电极电势(代数值)小的，其还原型(如 Na、Fe)是强还原剂；大的，其氧化型(如 Fe^{3+})是氧化剂。显然，改变氧化型物质或(和)还原型物质的浓度，将影响各电对的氧化还原性。对此问题，以改变 pH 对上述 3 个电对产生的影响为例来讨论。

例 现往以上 3 种电对中滴加浓 NaOH(为简化起见，忽略加 NaOH 前后溶液体积的改变)。

$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$ 电对。因 $c(\text{Na}^+)$ 不会因 pH 增大发生改变，即其电对的电极电势值不受 pH 影响，在图中是一条平行于横坐标(pH)的直线；然而原先溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 的大小，将影响其电极电势值，图 3-11(a)中以虚线表示， $c(\text{Na}^+)$ 大的“线段”在下面。

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ 电对，随溶液 pH 增大，到 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀以前， $c(\text{Fe}^{2+})$ 不随 pH 而变，表现为一条平行于横坐标(pH)的直线。从 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀的 pH 值起，随 pH 增大 $c(\text{Fe}^{2+})$ 下降，两者呈现反变的线型关系 [图 3-11(b)中虚线的含义同上]。

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 电对，在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀前的 pH 范围内， $c(\text{Fe}^{3+})$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 不随 pH 改变，表现为一条平行于横坐标(pH)的直线；从 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀起到 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀前的 pH 范围内， $c(\text{Fe}^{3+})$ 随 pH 增大而减小 [而 $c(\text{Fe}^{2+})$ 不变]，表现为反 1 涿南哟凸巨担淮赜 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀的 pH 值起，随 pH 值增大，

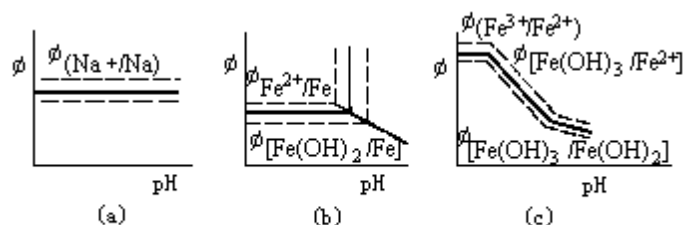


图 3-11

$c(\text{Fe}^{2+})$ 、 $c(\text{Fe}^{3+})$ 均减小，表现为(斜率与前不同的)另一条呈现反变关系的直线 [图 3-11(c)中虚线的含义同上，不另述]。

以上 3 个电对涉及的电极电势 - pH 图中只有 3 种线段：(1)电极电势与 pH 在一定范围内的(横坐标)无关，是一条有确定电极电势值的水平线；(2)平行于纵坐标(电极电势值)的直线，表明它和确定的 pH 有关而和电极电势值无关，即 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀的 pH 值；(3)相应于氧化型物质或(和)还原型物质浓度随 pH 值增大而减小的直线。其中(a)线的位置取决于氧化型和(或)还原型的浓度；(b)线取决于氧化型或还原型开始沉淀为 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的 pH 值(显然，开始沉淀 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的 pH 值也与 $c(\text{M}^{n+})$ 有关)；(c)直线斜率的大小取决于 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的 K_{sp} 及 n 值： K_{sp} 小的，在 pH 较小时就能沉出 $\text{M}(\text{OH})_n$ ；n 值大的， $c(\text{M}^{n+})$ 随 pH 增大，下降得快(严格说来，还和得失电子数有关，不赘述)。

图中线上的任一点都表示电对处于平衡态，线外的任一部位均非平衡态。如在电势高于 0.77V [如 $c(\text{Fe}^{3+})=1.0\text{mol/l}$] 的 c) 范围内，只能以 Fe^{3+} 存在；在 0.77V 时，溶液中 Fe^{3+} 和等浓度 Fe^{2+} 成平衡；电势介于 0.77 和 - 0.44V 之间，只能以 Fe^{2+} (如浓度为 1.0mol/l) 存在；电势为 - 0.44V 时， Fe 和 Fe^{2+} (浓度为

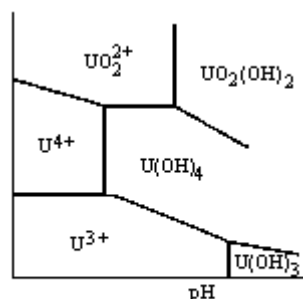


图 3-12

1.0mol/l) 平衡，若 $c(\text{Fe}^{2+}) \neq 1.0\text{mol/l}$ ，其平衡态以水平虚线表示在图形之中。

为了强调说明电极电势 - pH 关系图中只有 3 种线段，图 3 - 12 列出铀的电极电势 - pH 图(部分)及有关数据： $\text{U}(\text{OH})_3$ 、 $\text{U}(\text{OH})_4$ 的 K_{sp} 分别为 10^{-19} 、 10^{-45} 。请读者说出此图中各线及各区的含义。

3.8 学习图示的重要性

用平面坐标图示一个化学或物理过程,就线段走向而言有一定的规律(实际上是过程性能的反映)。因为线段走向有规律,可根据对实验的理解,在不同条件下进行有关实验并把实验结果(一个实验结果就是一个确定关系,即一个点)画在平面坐标内,再把这些点连结起来,就得相应图形。如求某物在 0—100 间的溶解度曲线,可按间隔为 10 或 20 测定其溶解度,在平面坐标上把这些点连接起来,即得溶解度曲线。这样可省去许多时间,不必测定每个温度下的溶解度。

作图的优越性还在于按连续线段走向“自然向外延伸”(术语:外延法)去求那些不可能作的或作不准的数据。如弱电解质在溶液中只发生部分电离,其电离度随浓度减小而增大,可以想象,当弱电解质溶液浓度极低(如 $c \rightarrow 0$)时,其电离度将趋近 100%。但随着浓度下降,浓度稀了,实验数据不易测定或测不准。利用外延法,即把 0.10、0.050、0.010……mol/l 等尚能测准的实验

$c(\text{HAc})/(\text{mol/l})$	0.10	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}	3.6×10^{-5}
$W(\text{HAc})/\text{g}$	6.0g	0.60g	0.060g	6.0mg	2.2mg
电离度 α	0.013	0.042	0.13	0.35	0.50

结果画在图上,并把它们连接起来,按连续线段走向自然外延到 $c \rightarrow 0$ 处,可知其 $\alpha \approx 100\%$ 。

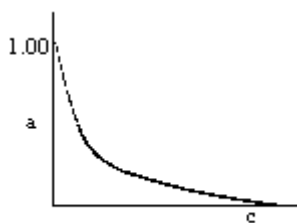


图 3-13

凝固点降低常数(K_f)是指在 1kg 溶剂中含有 1mol 非电解质溶质时,其凝固点低于纯溶剂凝固点的值。溶剂为 H_2O 、 C_6H_6 时,其 K_f 分别为 1.86、5.4

。由 K_f 及稀溶液实际凝固点,可求得固态非电解质的摩尔质量。这种实验对稀溶液的数据较为可靠、准确;而当浓度达到 1mol/kg 时,已不是稀溶液了,实验数据不准。因此,要用外延法求“当浓度达到 1.0mol/kg 时的 K_f ”。

众所周知:在标准状况下,1mol 气态物质的体积为 22.412 升。然而许多气体物质在标准状态下的摩尔体积不是此值(数据见下表)。22.412 升是按理想气体行为(气体分子的体积为零,相互间无作用力)才得到的。对于实际气体,(在 273.16K 条件下)压力

	O ₂		H ₂	
	p/atm	pV	p/atm	pV
实验值 (273.2K)	1.00	22.393	1.00	22.423
	0.500	22.403	0.500	22.417
	0.250	22.408	0.250	22.414
外延值	→ 0	22.414	→ 0	22.412

愈小，气体体积愈大。当压力小到一定程度，分子间相互作用力极弱，可忽略不计；分子体积和分子间平均距离相比，小到可以忽略不计。因此可按理想气体对待。然而压力小了，实验结果不准，所以要借助于外延法。

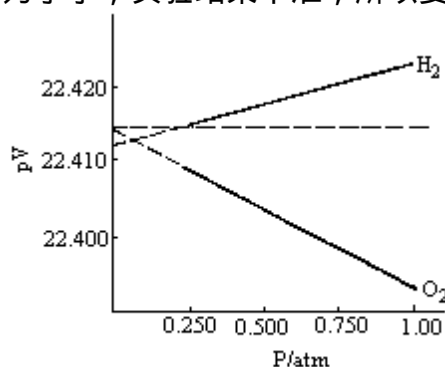
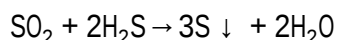


图 3-14*

上面讨论了平面坐标上线段的特点(2 个变量间的确定关系)、坐标标度的选取、连续线段的走向等，这些都取决于化学或物理过程的特性，还介绍了外延法。最后还要讨论如何理解“连续”(显然，对于线型图形极易判定是否连续，不必讨论)。在许多情况下，线段的连续性是明显的，如 KNO₃ 的溶解度曲线，而 Na₂SO₄ 溶解度曲线是由 2 条连续线段相交而成。后者实际上是两种纯物质 Na₂SO₄ · 10H₂O、Na₂SO₄ 各自的溶解度曲线。针对两种物质的溶解度曲线，不必讨论相互间是否连续的问题。

线段是否连续或相交，可由该处线段斜率有无“明显改变”来判断。在上述把 SO₂ 导入 H₂S 溶液中，图形的前半部分，其 pH 逐渐升高并达接近 7.0，均表示



化学过程，该线段上各点的斜率均为正值(参与反应的 SO₂ 量和 pH 呈正变关系)。图形的后半段是 pH 值从 7.0 减小的过程，是 SO₂ 溶于水过程的 pH 值图示，线段上各点的斜率均为负值(SO₂ 量与 pH 呈反变关系)。就是说，该图是由 2 条相交、但分别代表 2 个化学过程的线段组成。图形和它相似的滴定曲线，也是由 2 条相“交”但分别代表 2 个过程——中和作用与 c(NaOH)增大——的线段所组成。

凡是在一条连续的线段上，各点斜率是“均匀改变”的。如 p - n_{NH3}(mol) %、T - n_{NH3}(mol) %，纯水的 p - T 图，则该线只表明一个化学或物理过程。

综上所述，可根据线段上各点斜率改变是否“均匀”判定该线段所表明的是一个或若干个化学(或物理)的过程。如把 AgNO₃ 溶液滴入含 Cl⁻、CN⁻ 的溶液，用银和甘汞电极测定其电动势(EMF/V)。实验结果列于图 3 - 15。图中

曲线表明在 a、b、c 点处，其斜率均有明显的变化，即在滴入 AgNO_3 溶液过程中共有 4 个和电动势有关的过程

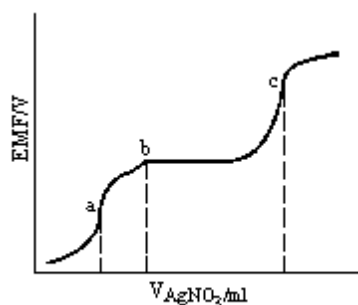
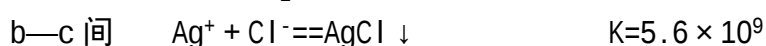
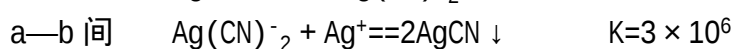
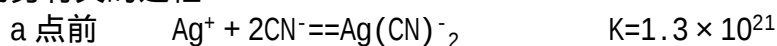


图 3-15

点处，其斜率均有明显的变化，即在滴入 AgNO_3 溶液过程中共有 4 个和电动势有关的过程



c 点后 Ag^+ 浓度增大的过程

总之，可由线段上各点斜率是否均匀改变判断线段是否连续。

练习题

1. 请图示一定条件下 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 起始反应到平衡时的反应速度和时间关系。

(1) 图中纵坐标代表什么？

(2) 图中何者为定值？

2. 一定条件下， $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 达平衡(图 3 - 16 中的)；加压，速度改变并再次达平衡(图中的)；升温，速度改变并达平衡(图中的)。

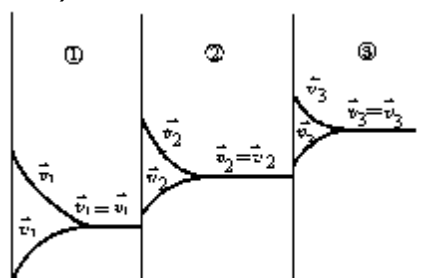


图 3-16

(1) 图中横、纵坐标各代表什么？

(2) 、 、 图中何者为定值？

(3) 整个图中何者为定值？

3. 请说出与下列各图形相应过程的含义。

(1) 速率常数(k)和温度(T)的关系图。

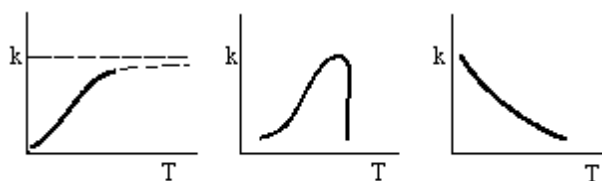


图 3-17

(2)反应物浓度(c)和时间(t)的关系图。



图 3-18

4. $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ 于 273K 分解，实验的结果为：

	$P(\text{NH}_3) / \text{kPa}$
$2(\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3) = 2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3 + 3\text{NH}_3$	36.1
$2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3 = 2(\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3) + \text{NH}_3$	5.60
$\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3 = \text{AgCl} + \text{NH}_3$	2.27

请作图。

5. 对固态 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行热分解的实验，结果列于图 3 - 19 中。图中纵坐标为质量(W)，横坐标为温度(T)。说出图形中各处的含义。

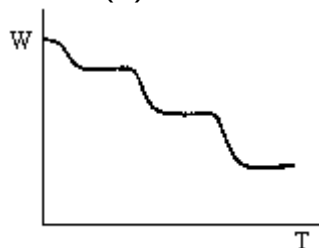


图 3-19

6. 往 AgNO_3 溶液中滴入 KCN 溶液及往含 Al^{3+} 溶液中滴入 NaOH 溶液的实验结果如图 3 - 20 所示。如把 CN^- 和 Ag^+ (量固定) 间的计量关系以 $V(\text{CN}^-)$ 表示为 0, 1, 2, 3, ; 而把 OH^- 和 Al^{3+} 之间的计量关系以 $V(\text{OH}^-)$ 表示为 0, 3, > 4。后者为什么不是 0, 3, 4 ? 请说明原因。

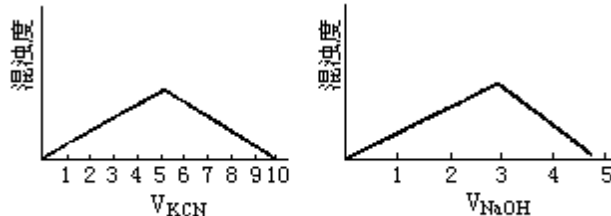


图 3-20

7. 不同温度下，金属钯(Pd)吸收 H_2 的实验结果如下图

(1)说出图形中各部分的含义。

(2)要否强调：实验是用一定质量 Pd 进行的？

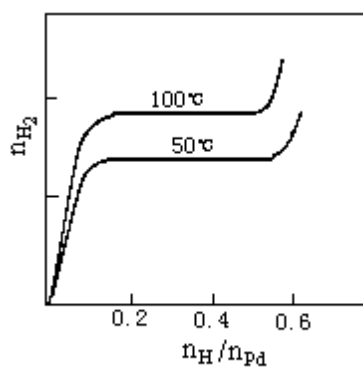


图 3-21

8. 已知： $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ， $c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ，此溶液中 pH 及 pPb (即 $-\log \frac{c_{\text{pb}^{2+}}}{\text{mol/l}}$) 的关系如图 3-22。由图中线段可得到什么数据和在何种条件下发生什么反应？

9. 一般认为，强电解质在溶液中完全(100%)电离，然而由电导实验结果得其表现电离度不是 100%。现将浓度(c)与表现电离度(a)数据列于下表。

$c/(\text{mol/l})$	NaCl			K_2SO_4		
	0.0010	0.010	0.10	0.0010	0.0050	0.50
a	0.980	0.935	0.841	0.923	0.828	0.701

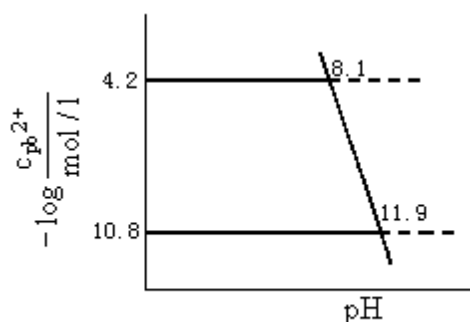


图 3-22

请作图并按外延法判断当溶液浓度稀释到何值时，其表现电离度为 ~ 100%？

