

运用物理化学原理分析和解决 中学化学中的相关问题

赵东江¹ 时齐国²

(1. 绥化师专, 黑龙江 绥化 152061; 2. 庆安第一中学, 黑龙江 庆安 152300)

摘要:本文列举了一些中学化学中遇到的具体问题,并且运用物理化学原理进行了分析,目的在于使学生感到学有所用,从而激发他们学习物理化学课程的积极性,提高教学质量。

关键词:物理化学;原理

中图分类号:G613 O643 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8499(2000)04-0153-05

物理化学是高等师范院校化学专业继无机化学、有机化学和分析化学之后开设的一门理论性较强的课程,学生普遍感到此门课程难学,同时受到“只要学好前几门课程当中学化学教师就够用,学习物理化学到中学教学也用不上”思想的影响,一些学生对物理化学产生厌学心理,学习积极性不高,影响教学效果。近年来,我们在教学中注意克服物理化学重理论、轻视联系实际,特别是联系中学化学实际的思想,对于物理化学中与中学化学密切相关的部分,在中学化学的基础上提出问题,引导学生运用物理化学原理去分析和解决这些具体问题,使他们感到学有所用,激发起学习物理化学的兴趣。下面就列举几例谈谈如何运用物理化学原理去解决中学化学中的有关问题:

一、为什么书写热化学方程式时要注明物质的状态?

对于氢气和氧气的反应,中学化学中给出如下两个方程式:



两个反应的反应热为何存在如此大的差别,中学化学中只是给出了定性的说明,即呈不同聚集状态的物质其能量不同^{[1](P48)}。实际上,一个反应的反应热从理论上讲可以由参加反应各物质的生成热来计算^{[2](P30)},即

$$\Delta H_m = \{ \sum v_B \Delta H_m, f(B) \}_{\text{产物}} - \{ \sum v_B \Delta H_m, f(B) \}_{\text{反应物}} \quad (3)$$

由于稳定单质的生成热规定为零,即 $\Delta H_m, f(\text{H}_2, \text{g}) = 0$ 、 $\Delta H_m, f(\text{O}_2, \text{g}) = 0$,液态水和气态

* [收稿日期]2000-03-01

** [作者简介]赵东江(1964-),男,黑龙江省兰西人,绥化师专化学系主任,副教授,理学硕士。

水的生成热分别为 $\Delta H_m, f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H_m, f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 将上述数值代入(3)式计算出反应(1)、(2)的反应热分别为

$$\Delta H_m(1) = 2 \times (-241.8) = -483.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_m(2) = 2 \times (-285.8) = -571.6 \text{ kJ}$$

负号表示反应是放热的,这与(1)、(2)两式中的“+”号是一致的。可见,反应(1)、(2)反应热的差别是由气态水和液态水生成热不同所致,因生成热是与物质聚集状态有关的物理量,而生成热的数值决定反应热的大小,所以在书写热化学方程式时必须注明各反应物和生成物的状态。

二、为什么在常温、常压下,CO 和 CO₂ 在水中的溶解度不同?

对于 CO 和 CO₂ 这两种碳的氧化物,在水中的溶解度存在很大差别,常温、常压下,1 体积水约能溶解 1 体积的 CO₂、约能溶解 0.02 体积的 CO^{[3](P94, P103)}, 初中化学中没有对上述事实进行解释,实际上我们可以根据亨利定律从理论上计算两者在水中的溶解度,并说明存在差别的原因。

溶解在水中的 CO₂ 存在下述反应



但发生反应的 CO₂ 的量是比较少的,因此,CO₂ 在水中主要还是以 CO₂ 形式存在,即物理现象是主要的,符合亨利定律的使用条件,CO 在水中不存在化学反应,可以用亨利定律进行处理^[2]。查表可知,以水为溶剂时 CO 和 CO₂ 的亨利常数分别为 $k_x(\text{CO}) = 5.79 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、 $k_x(\text{CO}_2) = 1.67 \times 10^8 \text{ Pa}$, 根据亨利定律可以计算各种压力下两种气体在水中的溶解度,当 CO、CO₂ 在液面上的分压为一大气压时,计算如下:

$$P_{\text{CO}} = k_x(\text{CO})x(\text{CO}) \quad (5)$$

$$P_{\text{CO}_2} = k_x(\text{CO}_2)x(\text{CO}_2) \quad (6)$$

则有

$$x(\text{CO}) = P_{\text{CO}}/k_x(\text{CO}) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}/5.79 \times 10^9 \text{ Pa} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x(\text{CO}_2) = P_{\text{CO}_2}/k_x(\text{CO}_2) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}/1.67 \times 10^8 \text{ Pa} = 6.07 \times 10^{-4}$$

这是一个大气压下用摩尔分数表示的溶解度,据此可以计算出 1 升水中溶解的气体的量为:

$$n(\text{CO}) = 1000x(\text{CO})/18 = 1000 \times 1.75 \times 10^{-5}/18 = 9.72 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 1000x(\text{CO}_2)/18 = 1000 \times 6.07 \times 10^{-4}/18 = 3.37 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

在 25℃ 时,可将上述数值转化为体积,即

$$\begin{aligned} V(\text{CO}) &= n(\text{CO})RT/P_{\text{CO}} = 9.72 \times 10^{-4} \times 8.314 \times 298/1.01325 \times 10^5 \\ &= 2.38 \times 10^{-5} \text{ m}^{-3} = 2.38 \times 10^{-2} \text{ dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V(\text{CO}_2) &= n(\text{CO}_2)RT/P_{\text{CO}_2} = 3.37 \times 10^{-2} \times 8.314 \times 298/1.01325 \times 10^5 \\ &= 8.24 \times 10^{-4} \text{ m}^{-3} = 8.24 \times 10^{-1} \text{ dm}^{-3} \end{aligned}$$

通过上述计算可知,1 升水约能溶解 0.02 升 CO、约能溶解 0.82 升(近似为 1 升)CO₂。从以上计算过程可以发现,CO、CO₂ 在水中溶解度的不同,主要是两种气体亨利常数不同所致,而亨利常数不但与温度、压力有关,而且与溶质、溶剂的性质有关,也就是说 CO 和

CO₂ 性质的不同是导致其在水中溶解度不同的主要原因。

三、用不同反应物或生成物表示的化学反应速度是否相同,存在怎样的关系?

化学反应的速度通常用单位时间内反应物或生成物浓度的变化来表示^{[1](P2)},但用不同反应物或生成物表示的反应速度数值上存在差别并存在一定的关系,例如下列反应



可以用反应物 N₂ 和 H₂ 的消耗速度(-dC_{N₂}/dt 和 -dC_{H₂}/dt)来表示反应速度,也可以用生成物的生成速度(dC_{NH₃}/dt)表示反应速度,从反应方程式可以看出,由于每生成 2molNH₃,需要消耗 1molN₂ 和 3molH₂,故 NH₃ 的生成速率应该是 N₂ 消耗速率的二倍,是 H₂ 消耗速率的 2/3 倍。即

$$dC_{\text{NH}_3}/dt = -2dC_{\text{N}_2}/dt = -2/3dC_{\text{H}_2}/dt \quad (8-a)$$

或

$$1/2dC_{\text{NH}_3}/dt = -dC_{\text{N}_2}/dt = -1/3dC_{\text{H}_2}/dt \quad (8-b)$$

可见我们可以选用反应中任何一种物质(反应物或生成物)浓度的变化率来表示该反应的速率,但采用不同物质的浓度变化率来表示时,反应速率的数值各不相同,它们之间存在(8-a)式或(8-b)式所示的关系,即与反应方程式中各物质的计量系数之间存在定量的关系^{[5](P274)}。在实际应用时,通常采用容易测定的反应物或生成物的浓度变化率来表示反应速度。

四、如何解释压力对化学平衡的影响?

理想气体反应的平衡常数 K_p 与 K_c 均只是温度的函数,不随压力而改变。但 K_x 却随压力而改变,所以讨论压力对化学平衡的影响必须从 K_x 与压力的关系开始。根据

$$K_x = K_p P^{-\sum v} \quad (9)$$

两边同时取对数

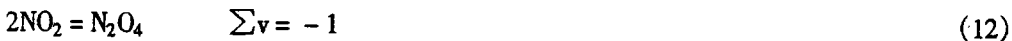
$$\ln K_x = \ln K_p - \sum v \ln p \quad (10)$$

在温度不变的条件下,两边同时对压力求导

$$(\partial \ln K_x / \partial p)_T = -\sum v (1/p) \quad (11)$$

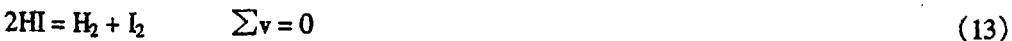
从(11)式可以看出,K_x 随 p 的变化关系与反应方程中各物质计量系数的代数和 ∑v 有关,分以下几种情况:

1. 对于 ∑v < 0 的反应,如



则(11)式为正值,随着压力的增加,(∂lnK_x/∂p)_T > 0,即 K_x 随压力增加而增大,平衡向正反应的方向移动,有利于 N₂O₄ 的生成;反之,随着压力的减小,K_x 也相应地减小,平衡向逆反应方向移动,有利于 NO₂ 的生成。

2. 对于 ∑v = 0 的反应,如



则(11)式为零,即 K_x 不随压力而变化,也就是说压力对平衡没有影响。

3. 对于 ∑v > 0 的反应,如



则(11)式为负值,随着压力的增加, $(\partial \ln K_x / \partial p)_T < 0$, 即 K_x 随压力增加而减小,平衡向逆反应方向移动,有利于 SO_3 的生成;反之,随着压力的减小, K_x 却增大,平衡向正反应的方向移动,有利于 SO_2 的生成。

五、常温、常压条件下是否可以将石墨转化成金刚石?

石墨和金刚石是碳的两种同素异形体,它们结构的不同决定了其性质存在很大的差异,天然的金金刚石价格昂贵,是否可以用人工的方法制造金刚石呢?初中教材中已经指出,在高温、高压条件下,可以用石墨制出人造金刚石^{[3](P90)}。那么,常温、常压下,是否可以将石墨转化成金刚石呢?这可以通过热力学计算作出回答,25℃和 1atm 下,石墨和金刚石的标准熵 S^\ominus 、燃烧热 $\Delta H_{m,c}$ 数据如下表:

	S^\ominus ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{m,c}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
C(石墨)	5.711	-393.421
C(金刚石)	2.448	-395.321

对于反应 $\text{C(石墨)} \rightarrow \text{C(金刚石)}$ (15)

$$\begin{aligned} \text{反应的热效应} \quad \Delta H &= \Delta H_{m,c}(\text{石墨}) - \Delta H_{m,c}(\text{金刚石}) \\ &= -393.421 + 395.321 \\ &= 1.9\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{反应的熵变化} \quad \Delta S &= S^\ominus(\text{金刚石}) - S^\ominus(\text{石墨}) \\ &= 2.448 - 5.711 \\ &= -3.263\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{反应的自由能变化} \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 1900 + 298 \times 3.263 = 2.87\text{kJ} \end{aligned}$$

因 $\Delta G_T, p > 0$, 根据热力学原理可知,此反应不能进行,也就是说在常温、常压下不能由石墨制出金刚石。

根据热力学原理还可以计算出,常温下,通过增加压力可以使石墨变成金刚石,但所需的压力高达 15000atm 以上,并且反应速度很慢,为了提高反应速度必须使反应在高温的条件下进行。近年来,已经利用爆炸产生的高温、高压条件实现了由石墨到金刚石的转变。

六、如何解释室温下,甲烷和氯气的混合气体在黑暗中长期保存而不起任何反应,而在光亮的地方则会发生反应,并且依次生成 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 等产物^{[1](P70)}? 甲烷与氯气之间的反应属于链反应类型,是一个有自由基参加的反应,室温下在黑暗中没有足够的能量使氯气分子裂解为高能的氯自由基,因此不会发生反应;在光的照射下,氯分子分解产生自由基,从而发生由如下三个阶段组成的链反应^{[5](P298)}:

链的引发阶段:氯气分子在光的照射下分解产生两个氯自由基,反应从此开始。



链的传递阶段:高能的氯自由基($\text{Cl}\cdot$)与甲烷分子作用产生甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$),开始

了链的传递,在这一阶段每消耗一个自由基就产生一个新的自由基,使链反应得以延续,并且得到 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 等产物。



链的终止阶段:链反应进行到一定的程度,自由基相互结合或与惰性质点碰撞而失去活性时,这个链反应就终止了。例如:



可见,看似简单的两种物质其反应过程是比较复杂的。

中学化学中有许多这类运用物理化学原理可以解释和说明的问题,实践表明,在物理化学教学中,若能在中学化学的基础上提出问题并引导学生运用物理化学原理去分析和解决这些问题,不但可以调动学生学习物理化学课程的积极性,使他们感到学有所用,提高教学效果;而且可以为学生钻研和分析中学化学教材起到示范作用,为他们将来从事中学教学工作奠定良好的基础。

[参 考 文 献]

- [1]高级中学课本·化学(第一册)[M].北京:人民教育出版社,1994.
- [2]上海师范大学等编.物理化学(第三版,上册)[M].北京:高等教育出版社,1995.
- [3]初级中学课本.化学(第一册)[M].北京:人民教育出版社,1997.
- [4]高级中学课本.化学(第三册)[M].北京:人民教育出版社,1995.
- [5]上海师范大学等编.物理化学(第三版,下册)[M].北京:高等教育出版社,1995.

[责任编辑:郑丽娟]