

化学反应的“多向”、“多步”

与化学方程式的“加合”

贵州师范大学附属中学 550001 金汝俊

在化学反应中,有的在正反两个方向上都能进行(即可逆反应,又称对峙反应),有的反应物同时平行地进行不同的反应(即平行反应),有的经过连续几步才完成的,前一步的生成物就是下一步的反应物,如此连续地进行(即连串反应)。这些多向、多步进行的复杂反应,在书写化学方程式时,是否可以“加合”,在什么条件下可以“加合”?为此,笔者通过实例分析探讨如下。

例 1 镁与硝酸反应,实验测得其气相产物有 H_2 、 N_2 、 NO 和 NO_2 ,液相产物有 $Mg(NO_3)_2$ 、 NH_4NO_3 和 H_2O 。生成这些产物的硝酸浓度范围为: H_2 : $c < 6.6 \text{ mol/L}$; N_2 和 NH_4^+ : $c < 10 \text{ mol/L}$; NO : $0.1 \text{ mol/L} < c < 10 \text{ mol/L}$; NO_2 : $c > 0.1 \text{ mol/L}$ 。

►对键能的影响很小。

问题 4 N-H 的键长与键能为什么均小于 C-H 的键长与键能?

表 4 部分非金属元素的原子与氢原子形成的共价键的键长和键能

化学键	键长 / (10^{-12} m)	键能 / (kJ/mol)	化学键	键长 / (10^{-12} m)	键能 / (kJ/mol)
C-H	109	411	Si-H	—	363
N-H	101	386	P-H	142	322
O-H	98	459	S-H	135	339
F-H	92	565	Cl-H	127	438

同一主族的 p 区非金属元素与 H 形成的共价键的键能都是有规律地自上而下依次递减,没有出现反常(见表 4)。这是因为 H 没有孤对电子,ⅣA 族元素原子自身成键时 4 个价电子也全部用于成键,因此,孤对电子的排斥作用对键能的影响很小,主要是核间距的影响。

问题 5 Si-O 的键长与键能为什么均大于 C-O 的键长与键能?

各气相产物成分及含量随硝酸浓度变化曲线如图 1 所示。

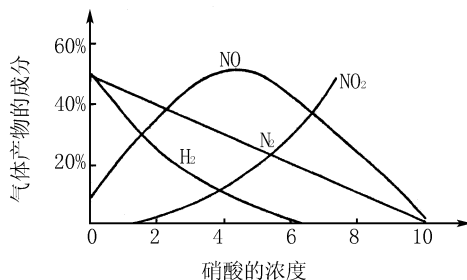


图 1

解析 镁在硝酸中发生的反应有:

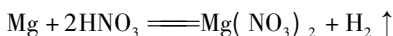


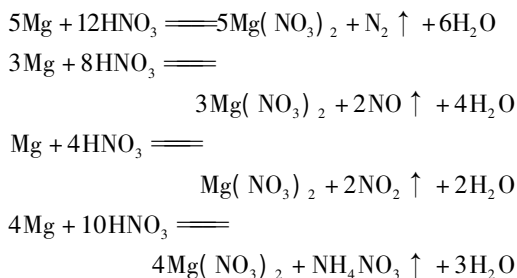
表 5

化学键	键长 / (10^{-12} m)	键能 / (kJ/mol)
C-O	143	326
C=O	120	728
Si-O	164	460

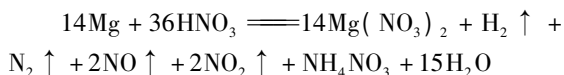
看见表 5 所列数据,有些人可能会认为是 O 的 p 轨道与 Si 的 3d 轨道共轭产生电子的离域,进而获得额外的离域能。看起来很有道理,但却忘记了 SiO_2 成键特点。查相关数据 SiO_2 的标准焓 $41.84 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,实际上 SiO_2 在室温下是原子晶体而含有 C-O 的物质在室温下几乎都为分子,所以想要把 SiO_2 变成硅和氧原子要额外的能量来破坏它的晶格,也就是硅的氧化物比碳的氧化物要有额外的点阵能。

综上所述,影响键长和键能的因素有很多,例如原子半径、原子核间距离、孤对电子之间的排斥力、反馈键等,在实际的分子中,由于受共轭效应、空间阻碍效应和相邻基团电负性的影响,同一种化学键键长还有一定差异。因此在讨论问题时必须视具体情况进行分析。

(收稿日期:2015-01-26)



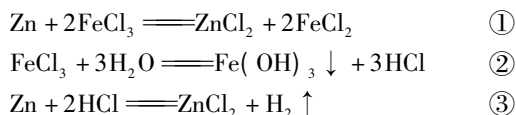
上述反应均为平行反应 若相加可得:



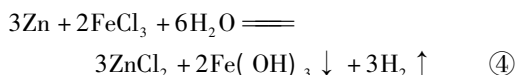
由此式可得气相产物 H_2 、 N_2 、 NO 和 NO_2 的体积比应为 1:1:2:2。而事实并非如此。由实验结果及上图可知 镁与不同浓度的硝酸反应 不仅产物不完全相同 而且各产物的量各不相同。以镁与 4 mol/L 的硝酸反应为例 此时气相产物虽有 H_2 、 N_2 、 NO 和 NO_2 等产生 但其体积比约为 1:3:5:1。因此 镁与硝酸发生的平行反应 一般并不可以相加。

例2 锌粒投入 1 mol/L FeCl_3 溶液($\text{pH} \approx 2$) , 立即有气泡产生 片刻后出现大量红褐色沉淀。

解析 以上实验可能发生反应的化学方程式有:



上述反应中 ①和②及①和③为平行反应 ②和③为连串反应。在这些反应中 反应②是一个可逆反应 反应过程中吸收热量 反应①和③自发、快速、放热 但③比①反应快、放热多 又是②的连串反应 因而反应②和③互相促进、互相依存(反应②为反应③提供反应物盐酸 反应③为反应②提供热能)。进行得很完全、很彻底。因此反应②和③可以相加得④式。

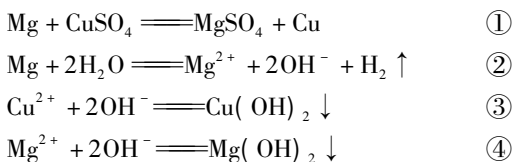


平行反应①和②及①和③(或①和④) 从实验结果即 H_2 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的大量生成 可以推出反应以②③(或④) 为主 ①和它们是不能相加的。

例3 镁条投入 5 mL 0.2 mol/L CuSO_4 溶液中 其表面立即有气泡产生 周围有红色固体出现。片刻后底部有大量蓝色沉淀生成。待较长时

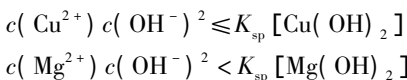
间反应后 若镁条过量 液体蓝色消失 有白色沉淀生成 气泡继续产生 而红色固体量并没有明显增加。

解析 以上实验可能发生反应的化学方程式有:

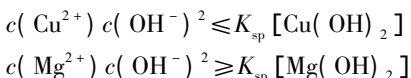


在上述反应中: ①和②、①和③、③和④为平行反应。由实验结果可知产物中: $n(\text{H}_2) > n(\text{Cu})$ $n[\text{Cu}(\text{OH})_2] > n[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 。

说明上述平行反应以反应②和③为主。也进一步说明平行反应的化学方程式一般是不能相加的。那么 连串反应②和③、②和④ 他们一定能相加吗? 我们知道 镁条在 CuSO_4 溶液里 随着反应的进行 溶液中的 Cu^{2+} 浓度逐渐减小 而 OH^- 和 Mg^{2+} 浓度逐渐增大 反应进行到一定程度 就会出现两种情形。若 CuSO_4 溶液过量 待镁条反应完后 溶液中的 Cu^{2+} 浓度尚较大 出现了



即 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 一旦停止生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也不会产生。这种情况下 反应②生成的 OH^- 全部与 Cu^{2+} 结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀 故反应②和③可以相加。若镁条过量 反应进行到一定程度 就会出现:



即 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 停止生成后 有白色沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成。在这种情况下 反应②生成的 OH^- 先与 Cu^{2+} 结合 后又与 Mg^{2+} 结合 那么反应②和③、②和④就不能相加。

综上所述 在复杂反应中 平行反应的化学方程式一般不能加合(当且仅当平行反应按化学方程式化学计量数的比例进行时 才可加合) 而连串反应只有当前一反应的生成物全部作为下一反应的反应物参与反应时 才可加合。在多步反应计算中 对可加合的化学方程式 运用“加合”方法可直接找到已知物与未知物之间的转化关系或某种守恒关系 使计算一步到位 达到速解、巧解的目的 收到事半功倍的效果。
(收稿日期:2015-05-18)