

探究 pH 相同的盐酸、醋酸与活泼金属的初始反应速率

施志斌

(福建省长乐市第一中学, 福建长乐 350200)

摘要: 通过实验探究了稀盐酸和醋酸溶液分别与镁、锌、铁等金属反应的相对速率大小, 发现盐酸和醋酸的 pH 相同时, 镁、锌、铁等金属在醋酸溶液中的初始反应速率更快。从动力学的角度看, HAc 、 Ac^- 能促进 H^+ 的传质与吸附, 并很可能参与了 H^+ 与活泼金属反应的历程。

关键词: 盐酸; 醋酸; 活泼金属; 反应速率; 动力学

文章编号: 1005-6629(2015)3-0045-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 问题的提出

在中学“电离平衡”一章的学习过程中, 经常会遇到类似于以下的题目:

pH 相同且等体积的稀盐酸溶液 A 和醋酸溶

液 B, 分别加入相同大小的锌粒进行反应, 初始反应速率 v_A _____ v_B ; 反应一段时间之后, 速率 v_A _____ v_B 。(填“>”、“<”或“=”。)

不少教师和教辅资料认为: 从反应的本质来

(2) 鸡蛋的密度直接决定了其沉浮能力, 但不同鸡蛋所呈现出的沉浮表现与其密度大小没有对应关系。

(3) 实验③现象表明, 3 次沉浮后酸溶液的浓度变化不大, 这也说明沉浮过程中产生二氧化碳的量与速率均较低。

对此, 笔者的教学建议是: 同时进行两组平行实验, 以提高实验的成功率。

5 问题讨论

在指定盐酸溶液浓度的条件下, 除了大家熟知的化学因素(二氧化碳气泡)外, 鸡蛋自身具有的何种属性是决定沉浮现象的关键呢? 在实验过程中, 我们观察到鸡蛋壳表面存在着一层薄膜(其成分为糖蛋白, 又称壳上膜)^[4], 经酸溶液浸泡膨胀其颜色变深(棕色), 大量气泡被吸附在膨胀的薄膜与蛋壳之间。在上浮前与上浮过程中, 虽然有少量气泡逸出, 但吸附的大量气泡仍被薄膜锁定; 下沉时则没有气泡逸出。把进行过沉浮实验的鸡蛋取出(使用工具或手, 均会加剧薄膜破损), 放入新的酸溶液中, 鸡蛋不再出现沉浮现象; 当第 4 个实验出现“哑”蛋现象时, 观察到壳上膜已部分破损; 一旦盐酸的浓度稍大, 二氧化碳气泡易冲破薄膜, 常会出现鸡蛋只上浮不下沉的尴尬。种种迹象表明, 蛋壳薄膜在沉浮过程中起着控制和调节浮

力大小的作用。

6 实验结论

(1) 鸡蛋在酸溶液中沉浮的条件比较苛刻。室温 25℃时, 在 0.4 mol·L⁻¹ 稀盐酸中, 六成的鸡蛋会出现多次沉浮现象; 三成鸡蛋的沉浮需要通过加水或加酸进行调节; 只有少数壳上膜已破损的鸡蛋不适合进行沉浮实验。

(2) 鸡蛋在稀酸溶液里沉浮时, 其气泡(浮力)的变化不大, 化学反应速率、沉浮速率均较缓慢。

(3) 蛋壳薄膜在沉浮过程中起着控制和调节浮力大小的作用。蛋壳薄膜在上浮前与上浮过程中将大部分气泡锁定在蛋壳表面, 起着聚集气泡的作用; 在下沉前与下沉过程中, 大部分气泡仍被蛋壳薄膜锁定, 同时蛋壳薄膜(包括气泡)起着阻碍蛋壳与酸溶液接触的作用。

参考文献:

[1] 中学化学国家课程标准研制组. 化学(九年级下册)[M]. 上海: 上海教育出版社, 2012: 67.

[2] 许小忠. 鸡蛋在酸溶液中沉浮实验的再探究[J]. 化学教学, 2009, (6): 21~23.

[3] 许应华. 鸡蛋在盐酸中沉浮现象的探讨[J]. 教学仪器与实验, 2004, (10): 23~24.

[4] 姚成立, 朱金苗, 徐汪华等. 鸡壳中的化学[J]. 化学教育, 2009, 30(6): 1~2.

说,金属是与酸电离出的 H^+ 反应。若稀盐酸和醋酸中的 $[H^+]$ 相同,则两种溶液与锌初始反应时速率相同;但醋酸是弱电解质,在反应过程中,溶液中未电离的醋酸能不断电离提供 H^+ ,避免 $[H^+]$ 降低太快,因而平均反应速率更快。

以上解析和答案是基于“金属与酸置换氢气的反应速率只由 $[H^+]$ 决定”和“反应过程中,盐酸中 $[H^+]$ 下降快,醋酸中 $[H^+]$ 下降慢”而得出的。那么,实际情况是否与上述的理论分析所得结论一致?

2 实验探究

将中国医药集团生产的分析纯盐酸和冰醋酸分别配成稀溶液,小心地调节 pH 值使之一致,用大普数字酸度计 (PHS-25) 型测得 pH 均为 2.03。选取质量均为 0.4g 圆饼状的锌粒若干备用,使用前均用较浓的盐酸除去表面碱式碳酸锌等覆盖层,然后用蒸馏水将锌粒冲洗干净,并用滤纸吸干其表面的水分。另外,下面实验中所用的镁条裁剪为 2.0cm 长度,铁片裁剪为 1.0cm × 1.0cm 的正方形,金属表面氧化膜的处理方法与锌粒相同。

实验 1 各取 40mL pH 均为 2.03 的稀盐酸和醋酸溶液于两只小烧杯,同时加入一粒锌粒,发现醋酸与锌反应产生的气泡更快,具体现象见表 1。为了避免锌粒表面积的细微差别对实验结果造成影响,做了两类重复实验:(1)另取 40mL 两种溶液,将原实验使用过的锌粒清洗干净,交换所投溶液;(2)另取 40mL 两种溶液和经过处理但未使用过的锌粒,观察现象,5min 后实验结束,按操作(1)交换锌粒所投溶液再次进行实验。重复实验结果与原实验相同,锌在醋酸中的反应速率均在盐酸中快。

表 1 40mL 相同 pH 的稀盐酸和醋酸溶液与锌粒反应的实验记录

	稀盐酸	醋酸
反应前溶液的 pH 值	2.03	2.03
5min 时测得溶液的 pH 值	2.03	2.03
实验过程现象	气泡缓慢逸出,刚开始反应即可明显观察到醋酸溶液中逸出气泡的速率始终比盐酸快。	

两种酸溶液所取的量较多,且锌在两种溶液中的反应速率都比较慢,因此,反应 5min 后溶液的 pH 都没有明显变化。可见,盐酸与锌反应产生

的气泡比醋酸慢,并非由于盐酸溶液中的 $[H^+]$ 下降更快造成的。

为了确认锌与酸反应的初始速率是否只与 $[H^+]$ 有关,还需要进一步实验。

实验 2 往剩余的稀盐酸中滴加一滴浓盐酸后,测得 pH=1.84。各取 40mL pH=1.84 的稀盐酸和 pH=2.03 的醋酸溶液于两只小烧杯,同时加入一粒锌粒,具体现象见表 2。重复实验的方法与实验 1 相同。实验发现,虽然醋酸溶液的 pH 比盐酸大,但锌在醋酸溶液中的反应速率依然更快。

表 2 40mL pH=1.84 的稀盐酸和 pH=2.03 的醋酸溶液与锌粒反应的实验记录

	稀盐酸	醋酸
反应前溶液的 pH 值	1.84	2.03
5min 时测得溶液的 pH 值	1.84	2.03
实验过程现象	气泡缓慢逸出,刚开始反应即可明显观察到醋酸溶液中逸出气泡的速率依然比盐酸快。	

醋酸溶液的 pH 高, $[H^+]$ 小,但与锌的反应速率却更快,可以判断盐酸、醋酸 pH 相同时二者与锌反应的初始速率是不同的。这说明锌与酸反应速率不仅与 $[H^+]$ 有关,还可能与其他一些因素有关。

那么是哪些因素影响了锌与酸反应的速率? 这些因素的影响作用大小如何?

实验 3 各取 40mL 醋酸溶液于三只小烧杯,烧杯①加入 0.2g 氯化钠,烧杯②加入 0.2g 醋酸钠,烧杯③空白。同时往三只烧杯中加入一粒锌粒,现象见表 3。另取溶液和锌粒,重复实验两次,气泡逸出速率大小顺序与表 3 所列现象一致。

表 3 相同醋酸浓度的 HAc+NaCl、HAc+NaAc、HAc 溶液与锌反应现象的对比

烧杯编号	①	②	③
溶质	HAc+NaCl	HAc+NaAc	HAc
溶液 pH 值	1.58	2.55	2.06
$[H^+]$ 大小	①>③>②		
$[Ac^-]$ 大小	②>①>③		
$[HAc]$ 大小	②>③>①		
气泡逸出速率	能明显观察到反应速率:①>③>②		

相比于烧杯③,由于烧杯①中存在盐效应,醋酸的电离程度增大, $[H^+]$ 、 $[Ac^-]$ 增大, $[HAc]$ 减小;烧杯②中则受到同离子效应的影响,醋酸的电离

程度降低, $[Ac^-]$ 、 $[HAc]$ 增大, $[H^+]$ 减小。从反应速率: ①>③>②来看, $[H^+]$ 对锌与醋酸反应速率的影响比较明显。

实验4 另取醋酸溶液各 40mL 于三只小烧杯, 烧杯④加入 0.2g 氯化钠, 烧杯⑤加入 0.2g 醋酸钠, 烧杯⑥空白, 并往烧杯④和烧杯⑥加入水进行稀释(烧杯④加入水的量大于烧杯⑥), 使 pH 值相同。弃去烧杯④和烧杯⑥中部分溶液, 使三只烧杯的溶液体积均为 40mL。同时往三只烧杯中加入一粒锌粒, 现象见表 4。另取溶液和锌粒, 重复实验两次, 气泡逸出速率大小顺序与表 4 所列现象一致。

表 4 相同 pH 的 HAc+NaCl、HAc+NaAc、HAc 溶液与锌反应现象的对比

烧杯编号	④	⑤	⑥
溶质	HAc+NaCl	HAc+NaAc	HAc
溶液 pH 值	pH 均为 2.34		
$[H^+]$ 大小	④=⑤=⑥		
$[Ac^-]$ 大小	⑤>④=⑥		
$[HAc]$ 大小	⑤>⑥>④		
气泡逸出速率	⑤>④≈⑥(⑤的反应速率明显较快, 但不能明显区分出④和⑥中反应速率的相对大小。)		

根据电荷守恒, 烧杯④中 $[Na^+]=[Cl^-]$ 且烧杯④和⑥的 pH 相等, 所以, 烧杯④和⑥的 $[Ac^-]$ 相等; 相比于烧杯⑥, 烧杯④存在盐效应而醋酸电离程度比烧杯⑥大且烧杯④加入更多的水进行稀释, 因此, 烧杯④中 $[HAc]$ 比烧杯⑥小。由于烧杯⑤加入醋酸钠产生的同离子效应, $[Ac^-]$ 、 $[HAc]$ 均比烧杯⑥中大。从反应速率⑤>④≈⑥来看, 当 $[H^+]$ 相同时, $[HAc]$ 、 $[Ac^-]$ 对锌与醋酸反应的速率也有一定的影响。

那么, 其他金属是否也有与锌一样的现象?

实验5 用镁条、铁片代替锌粒, 按实验 2、3、4 方案进行实验。由于镁与酸反应速率较快, 因此重复实验时, 另取镁条与溶液反应; 而铁在酸中的反应速率比锌慢, 所以重复实验的方案与锌相同。实验中, 均能观察到与锌类似的现象——Mg、Fe 在 pH 相同的醋酸溶液中反应速率更快, 除了 $[H^+]$ 外, $[Ac^-]$ 和 $[HAc]$ 对反应速率也有一定的影响。

3 理论分析

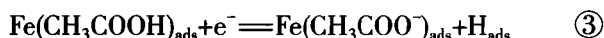
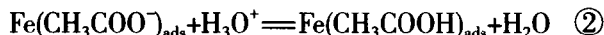
从上述实验可以发现, 通常 $[H^+]$ 相差较大时(如实验 3), $[H^+]$ 是影响速率的主要因素, 而当 $[H^+]$

相近时(如实验 1、2、4), $[HAc]$ 、 $[Ac^-]$ 等微粒浓度对反应速率也有一定的影响。那么, HAc、 Ac^- 如何影响活泼金属与醋酸的反应速率?

广义上, 金属单质反应生成化合物, 即可称为腐蚀。而金属在电解质溶液中反应的问题, 均可用腐蚀电化学知识进行解释。活泼金属与酸反应必须发生在金属表面, 电子的传递是间接的, 反应过程遵循电化学原理。同一金属表面上存在金属失电子和氢离子得电子的电极反应耦合, 是一种二重电极^[1]。通常, 活泼金属与盐酸、醋酸反应时, 不易生成阻碍金属继续参加反应的难溶物, 因而整体反应速率往往由氢气析出过程所控制。

从动力学的角度看, 电极过程包含: 传质、吸附、反应、脱附等步骤。在反应中, 金属阳离子从金属表面脱附并向本体溶液扩散, 会使金属附近溶液的水层带正电。而 H^+ 则要从本体溶液向金属附近溶液扩散(传质), 以便吸附在金属表面发生反应。金属阳离子和 H^+ 的电性相同, 互相排斥, 从而影响到扩散和吸附等步骤的进行^[2]。醋酸溶液中, 存在带负电荷的 Ac^- 和不显电性的 HAc。这两种微粒向金属附近溶液扩散的时候, 所受到的排斥作用比 H^+ 小, 并能吸附在金属表面上。HAc、 Ac^- 存在于金属附近溶液或者吸附在金属表面, 可以利用 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$, 对 H^+ 的传质和吸附过程起到促进作用。

另外, 高延敏团队研究发现, HAc、 Ac^- 作为表面吸附微粒 $[Fe(CH_3COO)_{ads}]$ 和 $[Fe(CH_3COOH)_{ads}]$, 参与了 H^+ 与 Fe 反应的阴极过程^[3]:



由于实验中观察到镁、锌与铁的现象类似, 因此, 镁、锌在醋酸溶液中的反应, 吸附在金属表面的 HAc、 Ac^- 也很有可能参与了 H^+ 与这些金属的反应历程, 并促进了反应速率。

4 总结

严宣申教授曾在《化学实验的启示与科学思维的训练》中强调, “即使很简单的问题, 也往往涉及几个因素”, 因而在进行知识迁移时“单因素考虑问题不全面”^[4]。教学过程中为了突出“弱电质的电离是不完全”的知识, 经常以“等物质的量浓

二氧化碳熄灭蜡烛火焰实验的新设计

卢洪福

(三明尤溪县第七中学, 福建三明 365100)

摘要: 许多改进二氧化碳熄灭蜡烛火焰的实验一般都采用将“倾倒的空间”与“燃烧蜡烛的空间”之间用某物质隔开, 再顺利完成二氧化碳“倾倒”的思路设计。为使该演示实验更易掌控、进一步提高成功率和实验效果, 采用新的思路, 设计了两种新的实验方案, 包括实验装置及实验方法。

关键词: 二氧化碳; 蜡烛火焰; 实验改进

文章编号: 1005-6629(2015)3-0048-02

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

CO₂ 具有三条性质: 本身不能燃烧, 通常也不能支持燃烧, 且密度比空气大。在初中化学教学中, 教师通常采用如图 1 所示的演示实验, 通过实验现象的观察和分析来进行教学。此实验方案具体如下: 在梯形架上放两支蜡烛, 点燃后放入烧杯内, 往烧杯中倒入 CO₂ 时, 可以看到梯形架上的蜡烛由下至上先后熄灭。但此实验往往因为燃烧的蜡烛致烧杯内气体受热而向上升, 阻碍了二氧化碳气体的下沉, 甚至冲散了二氧化碳气体。常常会致该实验的失败, 无法让学生观察到实验预期的现象。

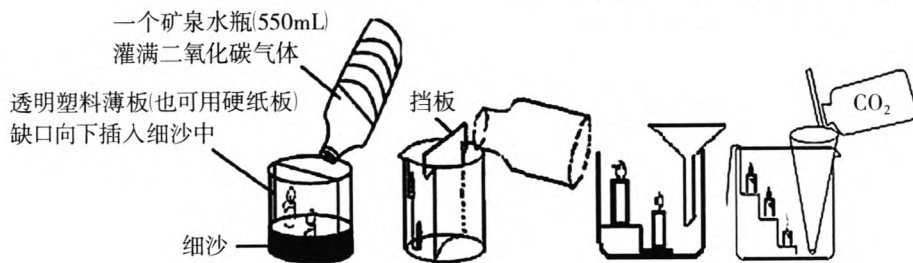


图 2

度的盐酸、醋酸与活泼金属反应, 醋酸的反应速率较慢是由于醋酸不完全电离, [H⁺] 小造成的”为习题加以巩固。但活泼金属与酸发生析氢反应的速率, 不仅受到金属本性、[H⁺] 的影响, 还受到酸根阴离子和表面吸附微粒等因素的影响。将“物质的量浓度相同”的特定情况下 [H⁺] 是影响速率的主要因素, 当做是唯一的影响因素加以推广, 则会出错。

参考文献:

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 34~39.
- [2] 王文英, 马建丽. 锌含杂质提高产氢速率的热力学和动力学本质 [J]. 衡水师专学报(自然科学版), 2001, 3(2): 34~36.
- [3] 高延敏, 王绍明, 徐永祥等. A3 钢在乙酸中的腐蚀行为和机理 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 11~13.
- [4] 严宣申. 化学实验的启示与科学思维的训练 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 59.