

# 化学实验 发展与原理 (三)

文强 编著

# 目 录

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 科学思维的训练.....       | 1   |
| 特殊性和普遍性 .....      | 1   |
| 归纳法 .....          | 13  |
| 排除法 .....          | 25  |
| 要重视模型.....         | 26  |
| 如何认识图示 .....       | 52  |
| 平面坐标中连续线段的特点 ..... | 52  |
| 如何表示变量的量度 .....    | 55  |
| 溶解度曲线.....         | 57  |
| 滴定曲线 .....         | 59  |
| 连续线段的走向 .....      | 62  |
| 结晶水合物脱水图 .....     | 66  |
| 学习图示的重要性 .....     | 71  |
| （实验安全规程） .....     | 75  |
| 危险物质的处理.....       | 75  |
| 危险物质概述 .....       | 75  |
| 着火性物质.....         | 77  |
| 易燃性物质.....         | 83  |
| 爆炸性物质.....         | 87  |
| 有毒物质 .....         | 91  |
| 危险装置的使用.....       | 100 |
| 概述 .....           | 100 |
| 电气装置 .....         | 101 |
| 机械设备 .....         | 107 |
| 高压装置 .....         | 109 |
| 高温、低温装置 .....      | 115 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 高能装置 .....           | 120 |
| 玻璃器具 .....           | 126 |
| 实验事故的应急处理方法 .....    | 128 |
| 化学药品中毒时的应急处理方法 ..... | 128 |
| 烧伤 .....             | 136 |
| 烧伤应急处理方法 .....       | 138 |
| 由冷冻剂等引起的冻伤 .....     | 139 |
| 由玻璃等东西造成的外伤 .....    | 139 |
| 电击 .....             | 141 |
| 被放射线照射 .....         | 141 |
| 苏生法 .....            | 142 |
| 实验室废弃物的处理 .....      | 144 |
| 概述 .....             | 144 |
| 收集、贮存一般应注意的事项 .....  | 145 |
| 处理时一般应注意的事项 .....    | 146 |
| 无机类实验废液的处理方法 .....   | 147 |
| 有机类实验废液的处理方法 .....   | 162 |

## 科学思维的训练

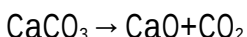
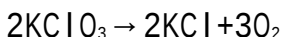
### 特殊性和普遍性

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) $\text{KClO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 热分解的启示

教科书上常以  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  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  $\text{CaCO}_3$  也按  $\text{KClO}_3$  类型进行热分解反应，则其产物应为“ $\text{CaC}$  和  $\text{O}_2$ ”。从能量角度看， $\text{CaO}$  能量比  $\text{CaC}$  低（即前者更为稳定）， $\text{CO}_2$  能量也低于  $\text{O}_2$ 。从总结果看，产物为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  的总能量低于  $\text{CaC}$  和  $\text{O}_2$  的总能量，所以产物只能是  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ ；如若  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{NaClO}_3$  按  $\text{CaCO}_3$  类型进行热分解反应，则产物为  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ （ $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  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



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  $\text{O}_2$ 。

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。

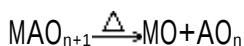
氯酸盐热分解产物因钠、钾、银的氯化物比氧化物稳定，所以其产物为 MCl 和  $\text{O}_2$ ；由于铝、铁( )等的氧化物比相应氯化物稳定，所以产物为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ ；镁、锌的氧化物稳定性和氯化物相近，其热分解产物中兼有氧化物、氯化物及  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ 。

溴酸盐热分解产物钠、钾、银溴酸盐热分解产物为 MBr 和  $\text{O}_2$ (理由同上)；镁、铝、锌溴酸盐热分解产物为氧化物和  $\text{Br}_2$ 、 $\text{O}_2$ ；溴酸铜、溴酸铅( )热分解产物中兼有溴化物和氧化物、 $\text{Br}_2$  和  $\text{O}_2$ 。

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……。

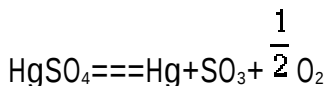
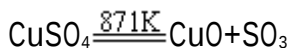
综上所述， $\text{KClO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  热分解反应的共同点是生成稳定(相对而言)的化合物。前者的特点是：钠、钾、银的氯化物更为稳定。此外，都是生成了相应的金属氧化物和非金属氧化物。

对于后者可用下列通式表示

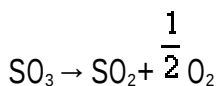
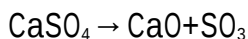


M 为 2 价金属, A 为非金属元素。AO<sub>n</sub> 是相应酸酐——非金属氧化物, 如 SO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CO<sub>2</sub> 等

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



CuSO<sub>4</sub> 热分解温度低于 CaSO<sub>4</sub> 的温度, 前者产物中有 SO<sub>3</sub>, 后者为 SO<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub>。这可被认为是在高温下 SO<sub>3</sub> 分解为 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 所致。因此可把 CaSO<sub>4</sub> 热分解反应式视为由下面两式加合而成

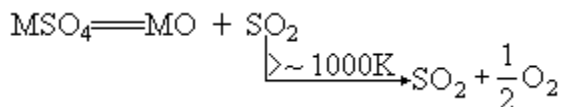


已知 SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 平衡反应于 1000K(约), 平衡常数约为 1, 因此, 约 1000K 是硫酸盐热分解产物中含硫化合物以 SO<sub>3</sub> 或 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 为主的分界温度。如 Ge(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (473K 分解), Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (883K), 其热分解产物中以 SO<sub>3</sub> 为主; 热分解温度接近 1000K 者, 如 CoSO<sub>4</sub> (981K) 热分解产物中兼有 SO<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub>。明显高于 1000K 者, 产物以 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 为主。

FeSO<sub>4</sub> 于 810K 分解, 其产物是 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>。这是因为在高温下 SO<sub>3</sub> 有显著的氧化性, 把 FeO 氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Hg

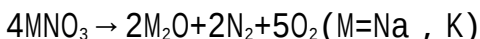
$\text{SO}_4$  热分解生成  $\text{Hg}$  ,显然是  $\text{HgO}$  受热分解为  $\text{Hg}$  和  $\text{O}_2$  所致。

综上所述 , 硫酸盐热分解反应的通式是

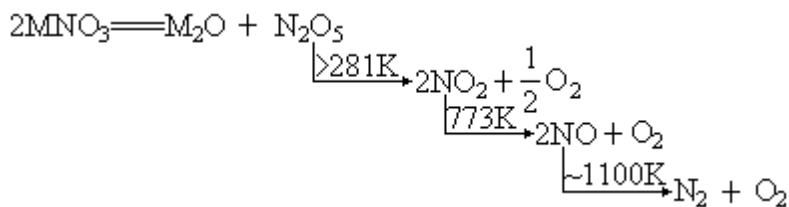


有还原性的  $\text{MO}$  ( $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{PbO}$ .....) 可能被  $\text{SO}_2$  氧比 ; 对热不稳定的金属氧化物 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{HgO}$ .....) 将分解为相应单质。需要强调 : 若让  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  在高于 1000 条件下分解 , 则气态产物也是以  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  为主。

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  $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  ; 若分解反应在高于 773K ( $\text{NO}_2$  明显分解为  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  的温度) 进行 , 则气态产物以  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  为主 , 在冷却过程  $\text{NO}$  又和  $\text{O}_2$  生成  $\text{NO}_2$  (和硫酸盐热分解生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  不同 , 在冷却时不易生成  $\text{SO}_3$ ) ; 如若热分解反应在高于 1100K 下进行 ( $\text{NO}$  明显分解为  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ ) , 气态产物为  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  (冷却时不易变成  $\text{NO}_x$ )。如



如果把  $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_2$  看成是  $\text{N}_2\text{O}_5$  热分解产物 , 则硝酸盐热分解通式为

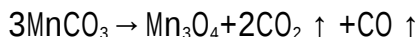


由于  $\text{NO}_2$  的氧化性强于  $\text{SO}_3$  , 所以  $\text{Fe}$ ( )、 $\text{Sn}$ ( )、 $\text{Mn}$ ( )、 $\text{Pb}$ ( ) 硝酸盐热分解将生成含有相应高氧化态的氧化物 , 例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ,  $\text{SnO}_2$  及  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 。另一方面 ,  $\text{Ag}$ ( )、 $\text{Hg}$ ( ) 硝酸盐热分解生成相应的金属单质。

碳酸盐热分解通式为

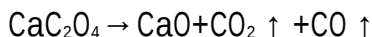


由于  $\text{CO}_2$  在高于 2000K 时才明显分解为  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$ ，而一般碳酸盐又是在约 1000K 左右分解，所以气态产物以  $\text{CO}_2$  为主。因  $\text{CO}_2$  在升温条件下具备弱的氧化性，它能氧化那些具备较强还原性的金属氧化物(如  $\text{MnO}$ )



显然， $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  热分解产物是  $\text{Ag}$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{O}_2$ 。

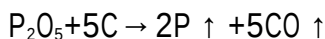
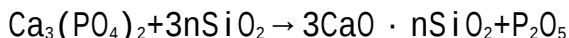
用这个观点考察草酸盐热分解反应，其中酸酐为“ $\text{C}_2\text{O}_3$ ”，将分解为等摩尔的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$



若是氯酸盐热分解生成金属氧化物，则相应酸酐  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  将分解为  $\text{Cl}_2$  和  $\text{O}_2$



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！



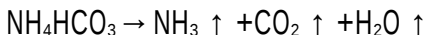
以上对于这个普遍反应式的讨论，从逻辑上讲，既注意了各类产物的相对稳定性，对热稳定性，又顾及两种产物间的反应，似乎已经做到了“无一遗漏”的地步。如此这般，就将大多数非金属含氧酸盐的热分解反应“统一”起来了。不可避免，尚有少数含氧酸盐的热分解反应未包括在内，如钠、钾硝酸盐(在不太高温)分解为亚硝酸盐。然而这些少量的事实不能、也不应该影响我们对上述热分解反应通式的认识和总结。也可以说，上述热分解通式不包括硝酸钠(钾)、氯酸钠(钾)……等少

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。

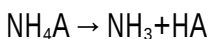
铵盐热分解碳酸氢铵在常温下是极易挥发的肥料



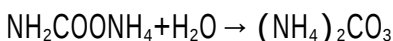
因之被称为“气肥”,然而相应的钠、钾盐较为稳定。

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(相应)盐不同。铵盐热分解的特殊性是什么?

目前认为铵盐热分解反应起因于铵离子,  $\text{NH}_4^+$  中的质子,  $\text{H}^+$  传递给酸根( $\text{A}^-$ )。若  $\text{HA}$  是强酸,则  $\text{A}^-$  接受质子的能力



不强,则该种铵盐的热分解温度较高。如  $\text{NH}_4\text{I}$  热分解温度高于  $\text{NH}_4\text{Br}$ , 后者又高于  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 若  $\text{HA}$  是弱酸,  $\text{A}^-$  较易接受质子,  $\text{HA}$  的酸性越弱,  $\text{A}^-$  接受  $\text{H}^+$  的倾向越强, 相应铵盐的热分解温度越低。已知常温下  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  很易分解, 由此可以预料  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  对热将更不稳定: 市售碳酸铵试剂实际上是等摩尔  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$  的混合物, 后者, 氨基甲酸铵与水作用生成碳酸铵, 即

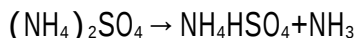


又如, 试剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  有很浓的  $\text{NH}_3$  气味, 在室温下不

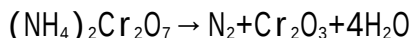
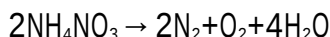
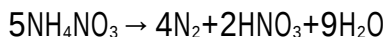
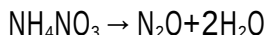
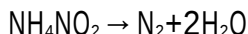
易得到它的晶体；再如， $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  热分解温度低于  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，后者又低于  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

除了考虑酸性外，还要考虑酸的其他性质。如  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $K_3$  小于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_2$ ，就是说  $\text{PO}_4^{3-}$  得质子倾向强于  $\text{CO}_3^{2-}$ ，但由于  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  都是易挥发物，而  $\text{H}_3\text{PO}_4$  不易挥发，所以室温下  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  却比  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  稳定，即不能仅仅根据  $\text{A}^-$  亲合质子倾向来判断相应铵盐对热稳定性顺序。

再者， $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  及 HA (如  $\text{HCl}$ ， $\text{HBr}$ ……) 或相应的酸式盐

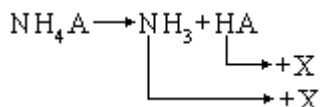


或酸酐 (如  $\text{CO}_2$ )；若 HA 有氧化性，将和  $\text{NH}_3$  发生氧化还原反应



以上 5 个氧化还原反应的共同点是：得失电子关系在铵盐内部是平衡的。

顺便提及，把不发生内部氧化还原反应的铵盐 ( $\text{NH}_4\text{A}$ ) 和其他物质 (X) 混合加热时，应考虑  $\text{NH}_3$  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



涉及  $\text{NH}_3$  的性质是碱性和还原性；HA 的性质是酸性、氧化性 (因希望较全面讨论，所以把氧化性也列入了)、

还原性。

$\text{NH}_3$  :

- 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  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{CuCl} + 8\text{HCl}$

HA :

- 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  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
- 还原性  $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{HCl} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 4\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$

(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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  条件下受热制得无水盐。)

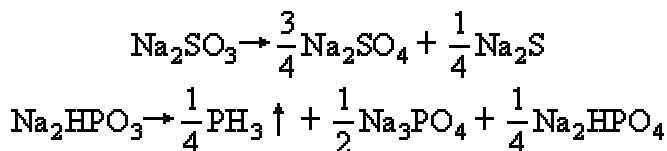
由上可见，深入了解个性有助于对通性的掌握。

(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  $54.1\text{kJ/mol}$



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： $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  是否也能发生下列反应



事实上，在没有  $\text{O}_2$ (如有  $\text{O}_2$ ，则  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{PH}_3$  将被氧化，氯酸钾则不同，其热分解产物  $\text{KCl}$ 、 $\text{KClO}_4$  均不可能和  $\text{O}_2$  反应)时确能发生这两个反应。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的自氧化还原反应也是释热过程(释  $42.4\text{kJ/mol}$ )。这是一种产物  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  比

较( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )稳定, 而  $\text{Na}_2\text{S}$  不稳定, 前者所得能量可以偿后者所失的能量且有余;  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  发生自氧化还原反应, 产物中  $\text{P(V)}$  化合物比反应物  $\text{P(III)}$  稳定, 而  $\text{PH}_3$  更不稳定, 此处所得能量不够偿其所失的能量(吸热  $17.6\text{kJ/mol}$ ), 然而由于  $\text{PH}_3$  是气体, 使  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  的自氧化还原反应在加热时得以进行。

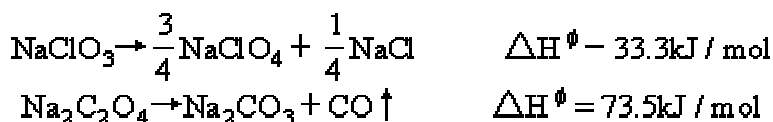
以上 3 个反应都是中间氧化态含氧酸盐的自氧化还原反应, 然而导致反应发生的动力却不同。

- 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。

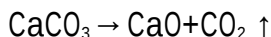
以上基于由中间氧化态含氧酸盐发生自氧化还原反应所得到的结论, 可以想象, 此结论也应适用于非含氧酸盐的其他中间氧化态化合物。如钛有 3 种氯化物,  $\text{TiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 。其中  $\text{TiCl}_3$  受热发生的自氧化还原反应是吸热过程, 反应的“动力”是生成了气态产物,  $\text{TiCl}_4$



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“启动”(提供能量不够)；温度过高，某些生成物发生进一步分解。如



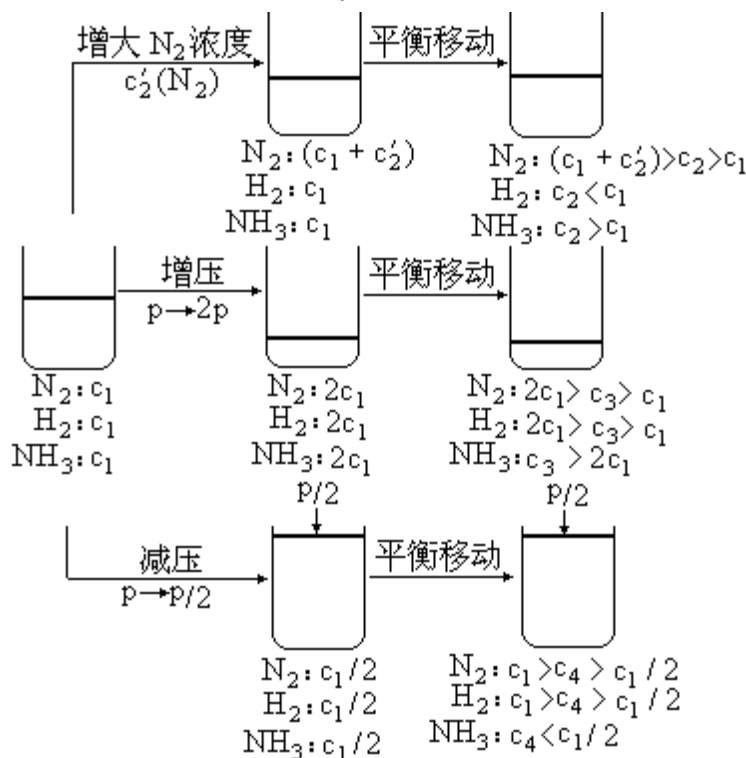
所有这些，再次提醒我们必须注意实验条件，特别是不要把在一定前提下得到的结论任意推广。对此，傅鹰教授曾一再告诫：“在一定条件下所得到的结论，即使是正确无误的，也不要任意推广，因为任何结论都是有条件的。”

### (3) 勒夏特利(LeChatelier)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  $\text{O}_2$  的浓度以充分利用  $\text{SO}_2$ )，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  $\text{O}_2$ )和另一物种(如  $\text{SO}_2$ )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  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  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  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  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  $\text{NH}_3$  的分解,再次达平衡时,  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  浓度也比减压前减小(平衡向着它而来,但  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  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 ( $\sim 0.1\text{mol/l}$ )  $\text{CH}_3\text{COOH}$  已达平衡，电离度 ( $\alpha$ ) 为定值，往其中加少量固态  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (忽略加  $\text{CH}_3\text{COONa}$  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  $\text{H}^+$  用向生成  $\text{CH}_3\text{COOH}$  方向移动，电离度 ( $\alpha_1$ ) 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  $\text{O}_2$  以充分利用  $\text{SO}_2$  相同)；若往  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中加入等体积的水，在加水的一刹那间， $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{H}^+$  浓度均减半，有利  $\text{CH}_3\text{COOH}$  继续电离，即电离度 ( $\alpha_2$ ) 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  时由空气中带入的，将少量  $\text{NaCl}$  加入  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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。

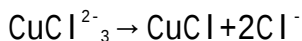
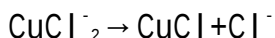
同理，往  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中加入少量固体  $\text{NaCl}$  (忽略溶

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  $\text{NaCl}$  前后活度改变不大, 可忽略不计), 所以平衡不发生移动; 若往  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$\text{COOH}$  溶液中加少量  $\text{NaCl}$  溶液, 体系容积增大。请考虑, 此种情况是否和往  $\text{CH}_3\text{COOH}$  液中加水相同? 无疑平衡移动结果是:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Cl}^-$  的络离子有  $\text{CuCl}^-$ 、 $\text{CuCl}_2^{2-}$ , 用水稀释此络离子, 则释出  $\text{CuCl}$  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?



## 归纳法

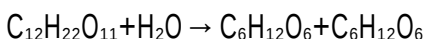
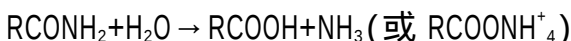
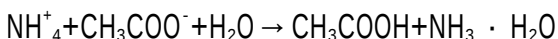
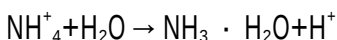
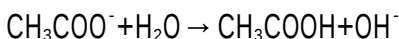
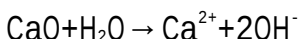
从有关事物中归纳其共同性得出相应的规律、观点、理论, 就是归纳法。归纳过程往往是不断完善规律的过程。

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。

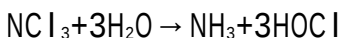
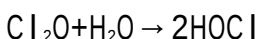
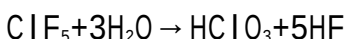
本节将以水解反应为例进行讨论。

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  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  结合，“负性”（包括阴离子）部分和水中  $\text{H}^+$  结合。

为了便于归纳，先讨论氯化物的水解（因  $\text{HCl}$  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“ $\text{Cl}^-$ ”的水解，即只要考虑氯化物中正性部分的水解就可以了。

$\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、无水  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ ……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

