

浅论金属钠和钙的活动性顺序

化工系 金人海

长期以来,在国内外的一些《普通化学》或《无机化学》教科书中,对钠和钙两种金属活动性(也有叫“活泼性”的)次序的描述存在着两种矛盾的情况,也常常是学生学习本课程的过程中所遇到的基本概念搞不清的问题之一,故有必要提出讨论解决。

如在以往的高中化学书(1)中描述金属的化学性质时“……一种金属元素的原子越容易失去电子,它的化学活动性也就越大。反之,它的活动性也就越小。事实上各种金属原子由于各自的结构上的不同,在失去电子时需要消耗的能量确是各不相同的。因此,金属的活动性确有着显著的区别。贝开托夫(于1895年发表的——作者注)所发现的金属活动性顺序,就照金属失去电子的难易程度有关。金属活动性顺序表如表1:

表1

原子的活动性逐渐减弱

K Na Ca Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

离子跟电子结合的能力逐渐减弱

金属活动顺序表不仅表示了哪些金属能够置换氢,哪些金属不能,而且表示了置换氢的能力的强弱。……总之,在金属活动性顺序表里,越靠左边的金属越活动,本身变成离子越容易,而它们的离子却越难结合电子而恢复成中性的原子。”

而在格林卡著的《普通化学》(2)第69节中,亦介绍了贝开托夫的金属置换顺序表,其排列次序与上表完全一致,但它加以如下的说明“……位于左边的是最活泼的金属——碱金属钾和钠,它们与水起激烈的反应而放出氢。位于碱金属之下的是所谓碱土金属——钡、锶和钙,但在表上只写出钙,因为钙最重要。碱土金属没有碱金属那样活泼,虽然它们也能从水中置换出氢,但是和水的反应比较缓和。……在这个顺序中,所有位于氢以上金属,都能从各种稀酸中置换出氢;其反应速度从铝到钾逐渐增加。……这是他出色地研究了一些元素在化合物中被其它元素置换的可能性以后所得的结果。贝开托夫把这顺序称为“金属的置换顺序。”

在另一些普通化学和无机化学书中(3—5)把上表的次序从左→右,注明为金属在溶液中抛出电子的能力(金属的还原性,金属的活泼性)渐弱,金属在溶液中与电子结合的能力(离子的被还原性)渐强。在我国解放前和解放初期所用的高中化学书(6)和近几年出版的《无机化学》(7)、《初等化学》(8)及《普通化学》(9)中得出的金属活动性顺序均

与表1相同。

而在刘少炽编著的《无机化学》书(10)中得出的金属钠和钙的电动序恰好相反,见表2:

表2

金属的电离趋势和化学活动性依次增大

K Ca Na H Cu Hg Ag Au

金属离子和电子的结合能力依次增加
金属在溶液中抛出电子的能力依次变小

新近出版的十年制初中《化学》书(11)中得出的钠和钙的活动顺序与表2相同。

显然,文献(1-9)与文献(10,11)对钠和钙两种金属的排列次序是有矛盾的。同时,我们从标准电极电位(E°)的数据来看(12,13)

$$E_{\text{Ca}^{2+}(\text{水})/\text{Ca}}^{\circ} = +2.87 \text{ 伏特}$$

$$E_{\text{Na}^{+}(\text{水})/\text{Na}}^{\circ} = +2.714 \text{ 伏特}$$

式中 $\text{Ca}^{2+}(\text{水})$ 、 $\text{Na}^{+}(\text{水})$ 表示对应的金属水合离子。

(这里采用的符号为“+”值,为氧化电位—表示元素或离子失去电子而氧化的趋势。有些书上采用“-”值,为还原电位—表示元素或离子得到电子而还原的趋势,两种标准电位数值相等,而符号相反。目前,国际上这两种电位都在使用,在查阅参考书时应予注意)。

可见在标准电极电位表中钙的数值大于钠的数值,表示在溶液中钙比钠活泼,钙应位于钠的前面,这也与文献(1-9)是矛盾的。

对于上述这些矛盾问题应该怎样正确地去理解呢?作者认为对金属化学活动性大小的衡量可分为两种情况来讨论:

一、在金属干态时情况

在讲解原子结构一章关于元素的金属性与非金属性的递变规律时说:从化学的观点看,金属的原子(指基态的气态原子)容易失去电子变成正离子,非金属的原子容易得到电子变成负离子。不同的金属原子由于其本身的结构不同,失去电子的难易程度也不一样,因此,金属的活泼性也不相同。越易失去电子者,其金属性就越强,即化学性质越活泼。反之,则较不活泼,定量地衡量金属原子失去电子的难易程度,常用电离能(I)的大小(所谓电离能是指元素的原子在基态时的气态原子失去一个电子成为气态的一价正离子所需的最低能量叫第一电离能,如再失去一个电子成为气态的二价正离子所需能量叫第二电离能等等)或更全面的考虑可用电负性(X)(电负性是表示元素的原子相互作用形成分子时,各原子在分子中吸引电子的能力。)的大小来表示之,数值越小越活泼,其数值见表3(14):

钠、钙的电离能及电负性

表3

金属元素名称	\bar{I} (电子伏)	x
$\text{Na}_{(\text{气})} \longrightarrow \text{Na}_{(\text{气})}^{+} + e$	5.138	0.9
$\text{Ca}_{(\text{气})} \longrightarrow \text{Ca}_{(\text{气})}^{+} + e$	6.111	1.0
$\text{Ca}_{(\text{气})} \longrightarrow \text{Ca}_{(\text{气})}^{2+} + e$	11.87	

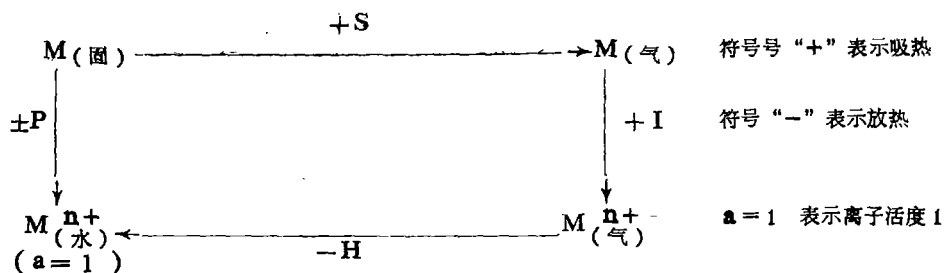
从表3数据可知,对钠和钙两种金属的原子无论从电离能或电负性的数值来衡量时,钠都比钙小,即钠比钙活泼。如按它们的活动性次序的大小排列起来,其位置应该是钠在前钙在后。

二、在水溶液中的情况

在水溶液中描述金属元素的原子失去电子变成相应的水合离子的难易程度(即金属在溶液中还原性的强弱),一般用标准电极电位来衡量,一系列的元素或化合物的标准电极电位都已得到(12.13),按 E° 数值的大小排列成表叫标准电极电位表,即平常所指的“电动序”,在电动序中 E° 值越大,其位置越在前面(有些书上采用相反的一套符号),这表明了金属元素的原子失去电子变成水合离子的倾向越大。从前面已知 $E_{\text{Ca}^{2+}(\text{水})/\text{Ca}}^{\circ} > E_{\text{Na}^{+}(\text{水})/\text{Na}}^{\circ}$,即在水溶液中金属钙原子变成水合+2价钙离子比金属钠原子变成水合+1价钠离子来得容易些,也就是说在水溶液中的行为钙比钠活泼,因此在电动序中,钙应位于钠前面。

关于这两种金属原子按电离能或电负性次序与电动序次序的不完全一致性,其原因在于某些金属原子在水溶液中变成水合离子时的标准自由能变化的不同所引起的。我们已知所谓电离能是指金属的原子在气态时失去价电子而成气态金属离子时所需的最低能量,而标准电极电位除了该金属插在其盐溶液中(金属的有效离子浓度即活度为1)与标准氢电极(氢离子活度为1,氢气压力为1大气压)组成原池,在25℃时,直接测得的相对数值外,也可以从固态金属原子在水溶液中失去价电子而成对应的水合正离子(离子活度为1),在25℃时,所需的自由能而间接计算出来。其自由能的大小与电离能有依赖关系,但并不完全一致,这可从固态的金属原子 $M(\text{固})$ 在水溶液中变成水合正离子 $M_{(\text{水})}^{n+}$ (右上角的符号 n 为正离子的价数)时的过程可分为下列几步来说明:

第一步,是固态金属原子 $M(\text{固})$ 化为气态的金属原子 $M(\text{气})$,所消耗的能量称升华能(S);第二步,是 $M(\text{气})$ 电离成气态金属离子 $M_{(\text{气})}^{n+}$ 时所需要的能量称电离能(I);第三步,是 $M_{(\text{气})}^{n+}$ 在水溶液中与极性水分子结合成水合离子 $M_{(\text{水})}^{n+}$ 所释放出的能量称水合能(H)。由固态金属原子变成水合离子的整个过程的能量变化可用下列环形图解表示:



图中 $\pm P$ 代表固态金属形成水合离子时所消耗(或释放)的能量。由 $M(\text{固}) \rightarrow M(\text{水})^{n+} + ne$ 通过

的途径虽不同,但能量的变化是相等的,所以

$$\pm P = S + I - H$$

由此可见, P 值的大小能决定标准电极电位的大小,故影响标准电极电位的因素,不但与元素的电离能和升华能有关,而且也与水合能有关。虽然钙的升华能和电离能比钠高得多,但钙的气态离子的水合能却远大于钠,从而使整个过程的能量降低,精确的计算应从它们的标准自由能(注1)的变化来表示。

从文献[12]中得到

$\text{Ca}(\text{固}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{水})$ 时,标准自由能的改变值 $\Delta Z^\circ = -132.18$ 千卡/摩尔

$\text{Na}(\text{固}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{水})$ 时, $\Delta Z^\circ = -62.589$ 千卡/摩尔

如换算成它们的标准电极电位 E° ,可按式下进行计算:

$$\Delta Z^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot 23.06$$

$$\text{即 } E^\circ = -\frac{\Delta Z^\circ}{n \cdot 23.06} \dots\dots\dots (1)$$

式中 n 为金属原子变成离子时所失去的电子数。

23.06 为千卡/摩尔的能量化为电子伏特为单位时的数值。

将钙和钠的 ΔZ° 值代入(1)式中

$$\text{则得 } E^\circ \text{Ca}^{2+}(\text{水})/\text{Ca} = \frac{132.18}{2 \times 23.06} = +2.87 \text{ 伏特}$$

$$E^\circ \text{Na}^+(\text{水})/\text{Na} = \frac{62.589}{1 \times 23.06} = +2.714 \text{ 伏特}$$

而实际上钾、钠、钙等金属因很活泼,与水剧烈的作用,不能在水溶液中与标准氢电极组成原电池来测得的,它们的 E° 值都可用此法通过热力学函数值间接计算得到的,并且很精确。对于碱金属或碱土金属的 E° 值也可在非水溶液中间接测得[15]。

同理,也解决了金属锂与同族元素钠、钾、铷、铯的电离能与电动序位置的矛盾问题。

从上述讨论情况来看,作者认为文献[1]中对金属钠和钙未区分在不同情况下活动性的介绍是较含糊的;而文献[2-9]对在水溶液中衡量金属钠、钙的活动性时,在电动序表中的位置应对换一下较妥;若如文献[2]所指出的,从钠、钙与水起反应而置换出氢时的激烈

程度来看, 钠比钙的作用要激烈些, 其原因是由于它们与水作用时生成的产物— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度比 NaOH 小得多 (如在 20°C 时, 100 克水中能溶解 NaOH 109 克, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 只能溶解 0.165 克), 使部分的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复盖在金属钙的表面上, 致使其反应速度减慢。这仅是表面现象, 而不是本质的问题, 不能作为定量地衡量它们在水溶液中活动性大小的标准的依据, 而应该从它们的固态金属原子在水溶液中变成水合离子时的标准自由能改变值的大小, 或从它们的标准电极电位的大小来衡量。

至于文献 [10] 中把金属在水溶液中的电离趋势和化学活泼性的次序列表统一起来, 这对表上所列出的绝大多数的金属是一致的, 但是对钠、钙两种金属在水溶液中和在金属干态时的活泼性正好是相反的。此外, 对锂与铷、铯、钾、钠及铷与铯在两种情况下也不一致。

基于上述理由, 作者认为对金属钠、钙的化学活动性的前后位置在一、二两种不同场合是矛盾的, 应分别加以说明, 并指出这两种情况的相互联系和区别的症结所在, 使学生得一个完整的、正确的概念。

(注 1)、由实验所测得的 S 、 I 、 H 等热值, 并不等于它们各自的自由能, 应按下式分别计算出它们自由能的变化 $\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 。

式中 ΔZ° 、 ΔH° 、 ΔS° 分别表示自由能、焓、熵等在标准状态时的改变值, T 为 298.16°C

参 考 文 献

[1] 人民教育出版社编, 高级中学课本《化学》, 第三册第一分册, 28—32 页, 人民教育出版社, 1958。

[2] H. A. 格林卡著, 朱慧楠等译, 《普通化学》, 第二册, 221—222 页, 商务印书馆, 1954。

[3] 高等工业学校普通化学编写组编, 《普通化学》, 上册, 212 页, 高等教育出版社, 1956。

[4] 沈阳冶金机械专科学校化学教研室编著, 《化学》, 162 页, 冶金工业出版社, 1956。

[5] Д. N. 利雅勃契柯夫著, 芦宗兰译, 《普通化学》, 下册, 317 页, 高等教育出版社, 1956。

[6] 勃拉克、康南特合著, 顾均正译, 高级中学教科书《最新实用化学》, 下册, 437—438 页, 上海开明书店, 1948。

[7] 上海师范大学等无机化学编写组编, 《无机化学》, 上册, 151—152 页, 上海人民出版社, 1974。

[8] 初等化学编写组编, 《初等化学》, 95—96 页, 上海人民出版社, 1973。

[9] 浙江大学普通化学教研组编, 《普通化学》, 212 页, 人民教育出版社, 1978。

[10] 刘少炽编著, 《无机化学》, 313 页, 463—464 页, 469—471 页, 高等教育出版社, 1959。

[11] 中小学通用教材编写组编, 《化学》, 全一册, 169 页, 人民教育出版社, 1978。

[12] W. M. Latimer, 《Oxidation Potentials》, N.Y., 1952。

[13] Lange, 《Hand Book OF Chemistry》, 1213 页, Ninth Edition, 1956。

[14] 戴安邦等编著, 《无机化学教程》, 上册, 330 页, 下册, 757 页, 人民教育出版社, 1961。

[15] S. Glasstone, 《Introduction To Electrochemistry》, 237—238 页, N.Y., 1954。