

## 弱酸及弱酸盐溶液中几类疑难问题剖析

江西省南康市第二中学 341400 张丽芹  
江西省南康中学 341400 胡建树

### 一、忽视弱酸电离常数的含义

弱酸是分步电离的,各级电离常数的大小关系是  $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \dots$ ,所以多元弱酸的酸性主要取决于其第一步电离。相同条件下,  $K$  值越大,表示该弱酸越易电离,所对应的酸性越强。

表 1 几种弱酸的电离常数(25 °C)

弱酸	电离常数
HCN(氢氰酸)	$K = 6.2 \times 10^{-10}$
$H_2CO_3$ (碳酸)	$K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$
HF(氢氟酸)	$K = 6.6 \times 10^{-4}$

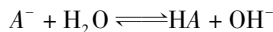
根据表 1 电离常数大小得出酸性强弱:  $HF > H_2CO_3 > HCN > HCO_3^-$ 。

### 二、缺少推导 $K_h$ 过程 简单识记“越弱越水解”

盐类的水解规律中有“谁弱谁水解,越弱越水解”。在课本“科学视野”栏目中介绍了盐的水解常数,但很多学生却不够重视,殊不知其推导过程能帮助学生更深入地去理解水解规律。

例 1 在 25 °C 时,等浓度的 NaF 溶液  $pH = a$  和 NaCN 溶液的  $pH = b$ ,则  $a$  \_\_\_  $b$  (填“>”、“<”或“=”) (数据参照表 1)。

分析 NaF 溶液和 NaCN 溶液都是一元弱酸盐,水解离子方程式:



$$K_h = \frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = \frac{c(OH^-) \cdot c(H^+)}{c(A^-) \cdot c(H^+)} = \frac{K_w}{K_a}$$

从推导过程来看,弱酸根( $A^-$ )的水解常数与弱酸根上一级(HA)的电离常数之积为  $K_w$ ,也就是说弱酸电离常数越小,其弱酸根水解常数越大,即“越弱越水解”。根据表 1 中数据知  $K_h(F^-) = 1.5 \times 10^{-11}$  和  $K_h(CN^-) = 1.6 \times 10^{-5}$ ,故 25 °C 时等浓度的 NaCN 溶液的 pH 更大。

根据表 1 数据还可以得出更直观的结论,见表 2。

表 2

酸性强弱	$HF > H_2CO_3 > HCN > HCO_3^-$
阴离子水解能力 (结合 $H^+$ 能力)	$F^- < HCO_3^- < CN^- < CO_3^{2-}$
同浓度钠盐 溶液的 pH	$NaF < NaHCO_3 < NaCN < Na_2CO_3$

### 三、不会利用“交叉”规律分析“强酸制取弱酸”原理

学生对强酸制取弱酸规律并不陌生,可当给定反应物酸“过量”或“少量”时,学生往往对于生成的盐是“正盐”还是“酸式盐”搞不清楚。

例 2 (1) 向  $Na_2CO_3$  溶液中加入少量 HF 溶液,反应的离子方程式为\_\_\_(数据参照表 1,下同);若加入过量 HF 溶液,反应的离子方程式为\_\_\_;

(2) 向 NaCN 溶液中通入少量的  $CO_2$ ,反应的离子方程式为\_\_\_。

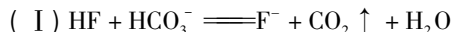
分析 依据“强酸 + 弱酸盐 = 弱酸 + 强酸盐”原理,将该原理形式转变成“交叉”形式如下:

酸性强弱: 强酸 ———— 弱酸

酸对应的盐: 强酸盐 ———— 弱酸盐

称之为“交叉”规律(实线连接的为反应物,虚线连接的为生成物),这样一来,反应的生成物一目了然。

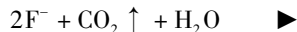
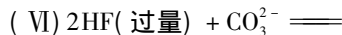
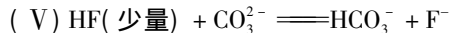
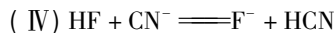
依据“交叉”规律,由表 1 数据,得出下面的反应:



(II)  $CO_2 + H_2O + CN^- \rightleftharpoons HCO_3^- + HCN$  (不论  $CO_2$  多与少,都只生成  $HCO_3^-$ )

(III)  $HCN + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + CN^-$  (不论 HCN 多与少,都只生成  $HCO_3^-$ )

亦有下面的结论:



## 关于“物质结构”的若干问题

山东省博兴第一中学 256500 任瑞鹏

### 一、关于微粒(原子、离子)半径大小的比较

本文所提的微粒是指原子、简单阳离子、简单阴离子。

微粒半径的大小,对微粒的性质有很大影响,从而导致微粒组成的物质在结构和性质上发生相应的变化。如同一主族或同一周期元素的原子半径越大(稀有气体除外),微粒的金属性越强,越容易失去电子,阳离子半径越大,氧化性越弱;阴离子半径越大,离子的还原性越强等。

离子半径的大小,是影响离子晶体空间构型和阴、阳离子个数比的重要因素之一。离子晶体中,阴、阳离子半径的相对大小,对晶体的热稳定

性、溶解性等也有一定的影响。

有关判断微粒半径大小的方法,笔者总结出“三看”。

一看电子层,层多半径大。一般来说,微粒的电子层越多,半径越大,如同一主族元素从上到下,电子层数增多,原子、离子半径均增大。但是由于离子半径的大小不仅取决于核外的电子层数,还取决于核内的有效核电荷数,因此,存在着一些例外情况,如  $\text{Li}^+$  只有一个电子层,  $\text{Al}^{3+}$  两个电子层,但  $r(\text{Li}^+) (0.68\text{Å}) > r(\text{Al}^{3+}) (0.51\text{Å})$ 。

二看核电荷,核电荷大者半径小。

(1) 对于同一周期元素(电子层数相同)的原

► 可理解为反应(V)生成的  $\text{NaHCO}_3$  再与多余 HF 发生反应(I)。答案略。

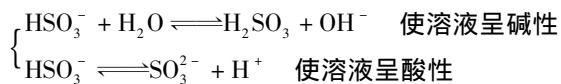
### 四、弱酸酸式盐溶液酸碱性问题

表3 几种弱酸的电离常数(25℃)

弱酸	电离常数
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$
	$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$
	$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$
	$K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$

例3 由表3所列数据判断常温下,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$  溶液呈\_\_\_\_(填“酸性”、“中性”或“碱性”)。

分析



溶液的酸碱性取决于水解占主要的,还是电离占主要的。如何判断两个反应谁是主要的呢?

$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$  (第二步水解)

$$K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)}$$

$$= \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_1}$$

由表3中数据得  $K_h = \frac{K_w}{K_1} = 7.7 \times 10^{-13}$ ,  $\text{HSO}_3^-$

水解常数小于  $\text{HSO}_3^-$  电离常数,故  $\text{HSO}_3^-$  的电离是主要的,即  $\text{NaHSO}_3$  溶液呈酸性。

同理,分析  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液的酸碱性:

$$K_h(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{K_w}{K_1} = 1.4 \times 10^{-12} < K_2(\text{H}_2\text{PO}_4^-) =$$

$6.3 \times 10^{-8}$ ,所以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电离是主要的,即  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液呈酸性。

同理,分析  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$  溶液的酸

$$\text{碱性: } K_h(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_2} = 1.6 \times 10^{-7} > K_3(\text{HPO}_4^{2-}) =$$

$4.2 \times 10^{-13}$ ,所以  $\text{HPO}_4^{2-}$  的水解是主要的,即  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液呈碱性。

小结:由上面的推导过程,可以得到酸式盐溶液的酸碱性判断依据(其中  $K_n$  为酸式根电离常数,  $K_{n-1}$  为酸式根上一级电离常数):

(1)  $K_{n-1} \cdot K_n > K_w$  溶液呈酸性

(2)  $K_{n-1} \cdot K_n = K_w$  溶液呈中性

(3)  $K_{n-1} \cdot K_n < K_w$  溶液呈碱性

(收稿日期:2017-01-20)