

辨析一个比较 K_{sp} 的问题

广东省深圳市新安中学高中部 518101 蓝 桥

在有关溶解平衡的知识中,常常考查以下三种现象能否说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$, 学生对该问题总是模棱两可、琢磨不定,现辨析如下:

现象1 向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaI 的混合溶液中,滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液,优先生成 AgI 沉淀。

现象2 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液各 1L 混合得到浊液,过滤得白色沉淀,向沉淀中滴加 1L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液,沉淀变为黄色。

现象3 向 AgCl 沉淀中滴加 KI 溶液,白色沉淀转化为黄色沉淀。

关于现象1 由于起始时 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-)$,

Δ 与 $c(\text{OH}^-)$ 之积却不变; BaSO_4 的溶解平衡体系中,加入 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 使 $c(\text{Ba}^{2+})$ 和 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不再相等,但 K_{sp} 却不变。

5. 某些常数具有自己的适用范围,所有常数均是在平衡体系下建立的,对于电离平衡常数而言,表达式中的 $c(\text{HA})$ 应该指平衡时未电离的分子浓度,但一般情况下,由于弱电解质的电离程度都很小,所以往往用 HA 的原有浓度代替未电离的分子浓度。对于水的离子积而言,它适用于任何稀酸稀碱或稀盐的溶液。

6. 每一种常数都有自己的应用价值。

(1) 对于化学平衡常数而言:

① 可以根据温度对化学平衡常数的影响来判断反应的热效应。若升温, K 值增大,说明反应是吸热反应;若升温, K 值减小,说明反应是放热反应。

② 可根据化学平衡常数来判断可逆反应进行的方向。

③ 利用化学平衡常数来实现有关化学平衡的计算。

(2) 对于电离平衡常数而言:

① 可以根据电离常数的大小来判断弱酸或弱碱的电离程度,即弱酸或弱碱的相对强弱。

② 可以根据电离常数的大小,来判断某些反

滴加 AgNO_3 溶液过程中,始终有 $c(\text{Cl}^-) \times c(\text{Ag}^+) = c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)$, 既然优先生成 AgI 沉淀,说明 $c(\text{I}^-)$ 与 $c(\text{Ag}^+)$ 的乘积先达到 AgI 的溶度积常数,即说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$ 。

关于现象2 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液反应生成的 AgCl 沉淀为 0.1 mol , 加入 1L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液后,发生反应:



0.1 mol AgCl 沉淀转化为 0.1 mol AgI 沉淀,同时生成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- , 完全等效于现象1 中的在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaI 的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液时,优先生成 AgI 沉淀,故能说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$ 。 ▶

应能否发生。根据强制弱原理,电离常数大的弱电解质能够制得电离常数小的弱电解质。

③ 可以根据电离常数的大小,来判断盐中的弱离子水解程度的大小,弱离子所对应的弱酸或弱碱的电离常数越小,弱离子的水解程度越大。

(3) 对于水的离子积而言:

① 可以根据水的离子积,来实现溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 之间的相互换算,进而实现溶液 pH 的计算。

② 可以根据水的离子积,来判断不同的电解质溶液对水的电离抑制或促进程度的大小。

(4) 对于水解常数而言, $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, 它相当于

一个复合常数,因此,对于它的应用即对 K_w 、 K_a 的应用,因此不展开讨论。

(5) 对于溶度积常数而言:

① 可以根据溶度积常数,来判断难溶电解质在给定条件下,沉淀能否生成或溶解,即溶度积规则;

② 可以根据溶度积常数,来计算饱和溶液中某种离子浓度;

③ 可以根据溶度积常数,来实现沉淀的溶解、沉淀的生成和沉淀的转化。

(收稿日期:2014-04-28)

谈盐类水解引起的离子浓度变化问题

河北省东光县第一中学 061600 苏少明

有关溶液中离子浓度大小的比较,从实际教学角度讲,微观抽象,要求学生具有丰富的想象力和较强的分析问题的能力,属于教学的难点;从高考角度讲,在历年新课标高考试题中出现的概率比较大,考查的机会多,属于教学的重点。溶液中离子浓度大小的比较,涉及到的知识较多,包括弱电解质在水溶液中的电离平衡、水的电离、盐类的水解等内容。本文将从一道具有代表性的典型例题入手,单就盐类水解引起的溶液中离子浓度大小的变化,从多方面进行深刻剖析,希望对各位读者有所帮助。

在实际教学中遇到这样一个问题:试比较相同浓度的 NaF 溶液和 NaCN 溶液中离子浓度的大小。

有的学生认为两种溶液中离子浓度相等,原因是:

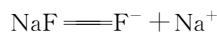


即无论水解程度的大小,水解消耗的离子和水解产生的离子浓度相同。其实不然,本文将从多个角

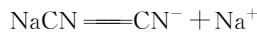
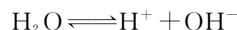
度进行分析。

一、从水解反应的实质分析

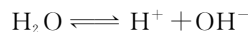
盐类的水解是指在盐溶液中盐电离的弱离子与水电离的 H^+ 或 OH^- 结合成弱酸或弱碱的过程。



+



+



盐类水解的实质是破坏了水的电离平衡,促进了水的电离进一步正向移动。由于 HF 溶液和 HCN 溶液酸性不同,NaF 溶液和 NaCN 溶液中

► 关于现象 3 不妨先进行以下的定量计算:已知 25°C 时, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.80 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 8.30 \times 10^{-17}$, 则:(1)要将 AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀,则滴加的 KI 溶液中 $c(I^-)$ 必须满足的条件为:

$$c(I^-) \geq \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{\sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})}} = \frac{8.30 \times 10^{-17}}{\sqrt{1.80 \times 10^{-10}}} = 6.19 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)要将 AgI 沉淀转化为 AgCl 沉淀,则滴加的 KCl 溶液中 $c(\text{Cl}^-)$ 必须满足的条件为:

$$c(\text{Cl}^-) \geq \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{\sqrt{K_{sp}(\text{AgI})}} = \frac{1.80 \times 10^{-10}}{\sqrt{8.30 \times 10^{-17}}} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由此可见:AgCl 沉淀与 AgI 沉淀可相互转化,只是将 AgI 转化为 AgCl 所需 $c(\text{Cl}^-)$ 与 AgCl

转化为 AgI 所需的 $c(I^-)$ 的比值为 3.20×10^9 , 即溶解度较小的沉淀也可转化成溶解度较大的沉淀,只是双向转化的难易程度不同而已,故现象 3 不能说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$ 。

小结 (1)溶解度较大和较小的两种沉淀在一定条件下可以相互转化。

(2)同类型(阴、阳离子组成比相同)的两种沉淀在一定条件下相互转化,不一定能说明两者 K_{sp} 的大小(如现象 3)。

(3)若混合溶液中加入一种沉淀试剂后,优先生成一种沉淀(如现象 1);或者一种沉淀转化为另一种沉淀后,转化试剂与反应生成的可溶物的物质的量浓度相等(如现象 2),则可以说明两者 K_{sp} 的大小。

(收稿日期:2014-08-11)