

## 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:

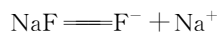


即无论水解程度的大小,水解消耗的离子和水解产生的离子浓度相同。其实不然,本文将从多个角

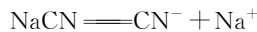
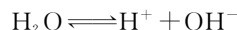
度进行分析。

### 一、从水解反应的实质分析

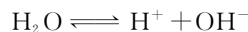
盐类的水解是指在盐溶液中盐电离的弱离子与水电离的  $H^+$  或  $OH^-$  结合成弱酸或弱碱的过程。



+



+



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  $25^\circ\text{C}$  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  $3.20 \times 10^9$ , 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)

$F^-$  和  $CN^-$  结合水电离产生的  $H^+$  的能力不同,水电离平衡正向移动的程度不同,即  $F^-$  和  $CN^-$  水解程度不同。根据勒夏特列原理,改变影响平衡的一个条件(这里是指减小了溶液中  $H^+$  浓度)引起了水的电离平衡正向移动,但平衡移动的结果只能减弱这种改变,而不能消除。

所以,NaF 溶液和 NaCN 溶液中水解造成溶液中离子浓度减小。

由于 HCN 溶液酸性比 HF 溶液酸性弱, $CN^-$  比  $F^-$  水解程度大,结果必然是 NaCN 溶液比 NaF 溶液离子浓度小。

### 二、从电荷守恒方面分析

在 NaF 溶液和 NaCN 溶液中分别存在着如下电荷守恒关系:

$$c(Na^+)_1 + c(H^+)_1 = c(OH^-)_1 + c(F^-)$$

$$c(Na^+)_2 + c(H^+)_2 = c(OH^-)_2 + c(CN^-)$$

NaF 溶液中离子总浓度 =  $2[c(Na^+)_1 + c(H^+)_1]$

NaCN 溶液中离子总浓度 =  $2[c(Na^+)_2 + c(H^+)_2]$

前面已经分析,由于 HCN 溶液酸性比 HF 溶液酸性弱,相同浓度的 NaF 溶液和 NaCN 溶液中  $CN^-$  比  $F^-$  水解程度大,造成 NaCN 溶液碱性比 NaF 溶液碱性强,即  $c(OH^-)_2 > c(OH^-)_1$ ,相反  $c(H^+)_2 < c(H^+)_1$ ,而  $c(Na^+)_2 = c(Na^+)_1$ ,所以,NaCN 溶液比 NaF 溶液离子浓度小。

### 三、定量分析

查阅资料:298K 时, HF 和 HCN 的电离平衡常数分别为  $6.31 \times 10^{-4}$ 、 $6.17 \times 10^{-10}$ 。

则根据水解平衡常数( $K_h$ )与电离平衡常数( $K_a$ )、水的离子积( $K_w$ )的关系:

$$K_h = K_w / K_a$$

计算在 298K 时,NaF 和 NaCN 的水解平衡常数分别为  $1.58 \times 10^{-11}$ 、 $1.62 \times 10^{-5}$ 。

在 0.10mol/L 的 NaF 溶液中:

可近似认为  $c(OH^-) = c(HF)$ ,设水解生成的 HF 浓度为  $x$  mol/L。



平衡浓度/(mol/L) 0.1-x x x

因为  $c/K_h \gg 500$ ,  $0.10 - x \approx 0.10$ ,所以  $c(F^-) \approx c = 0.10$  mol/L

$$c(OH^-) = c(HF) = x = \sqrt{K_h c} = \sqrt{1.58 \times 10^{-11} \times 0.1 \text{ mol/L}} = 1.257 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$c(H^+) = K_w / c(OH^-) = 1 \times 10^{-14} / 1.257 \times 10^{-6} = 7.955 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

而  $c(Na^+) = 0.1$  mol/L,  $c(F^-) = (0.1 - 1.257 \times 10^{-6})$  mol/L

故 0.10mol/L 的 NaF 溶液中离子总浓度为:

$$c(Na^+) + c(F^-) + c(OH^-) + c(H^+) = (0.2 + 7.955 \times 10^{-9}) \text{ mol/L}$$

同理,在 0.10mol/L 的 NaCN 溶液中:

可近似认为  $c(OH^-) = c(HCN)$ ,设水解生成的 HCN 浓度为  $x$  mol/L。



平衡浓度/(mol/L) 0.1-x x x

因为  $c/K_h \gg 500$ ,  $0.10 - x \approx 0.10$ ,所以  $c(CN^-) \approx c = 0.10$  mol/L

$$c(OH^-) = c(HCN) = x = \sqrt{K_h c} = \sqrt{1.62 \times 10^{-5} \times 0.1 \text{ mol/L}} = 1.273 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$c(H^+) = K_w / c(OH^-) = 1 \times 10^{-14} / 1.273 \times 10^{-3} = 7.855 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

而  $c(Na^+) = 0.1$  mol/L,  $c(CN^-) = (0.1 - 1.273 \times 10^{-3})$  mol/L

故 0.10 mol/L 的 NaCN 溶液中离子总浓度为:

$$c(Na^+) + c(CN^-) + c(OH^-) + c(H^+) = (0.2 + 7.855 \times 10^{-12}) \text{ mol/L}$$

若不考虑水解,则 0.10 mol/L 的 NaF 溶液和 NaCN 溶液中离子总浓度均为  $(0.2 + 2 \times 10^{-7})$  mol/L,NaF 和 NaCN 水解造成溶液中离子浓度有微弱减少,而且水解程度越大,溶液中离子浓度减少越多。用数据证明了分析的正确性。

综上所述,一元弱酸强碱盐水解会造成溶液中离子浓度有所减少,而且水解程度越大离子减少越多。

通过从盐类水解的实质、溶液中电荷守恒和定量计算三个方面分析和证明了这个结论。这样让学生通过定性和定量两个途径,不仅加深了对盐类水解的认识,而且巩固了电荷守恒理论,从而更大程度激发学生学习化学的兴趣。

(收稿日期:2014-05-22)