

剖析由弱酸制强酸的特例

——平衡常数的应用魅力

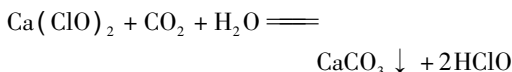
安徽省怀宁中学 246121 斯小春

平衡常数的意义之一是平衡常数 (K) 的大小反映了化学反应进行的程度。 K 值越大, 表示反应进行得越完全, 反应物转化率越大; K 值越小, 表示反应进行得越不完全, 反应物转化率越小。一般地说, $K > 10^5$ 时, 该反应进行基本完全了。下面从平衡常数角度剖析几个特殊的复分解反应能由弱酸制得强酸的特例。

复分解反应规律之一——由强酸制弱酸, 学生都熟知, 但也有几个由弱酸生成强酸的特例。如实验室制乙炔时除杂质 H_2S 气体就是用 $CuSO_4$ 溶液吸收, 利用



反应。再如人教版《化学 必修 1》一直用下列化学方程式表示次氯酸钙与少量二氧化碳的反应:

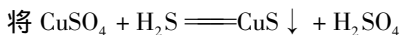


为什么产物不是 $Ca(HCO_3)_2$ 学生比较困惑, 根据电离常数 (见表 1) 和由强制弱规律理应是 $Ca(HCO_3)_2$ 。

表 1 酸的电离常数

弱电解质	$t/^\circ C$	电离常数	
H_2CO_3	25	$K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$	$K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$
HClO	25	$K = 4.0 \times 10^{-8}$	
H_2S	25	$K_{a1} = 5.7 \times 10^{-8}$	$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-15}$

一、理论计算剖析之一



计算 (1) 式的反应程度 (有关溶度积常数见表 2):

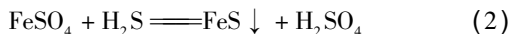
$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(CuS)}$$

$$= \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{1.3 \times 10^{-36}}$$

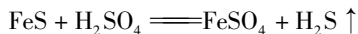
$$= 5.26 \times 10^{13} \gg 10^5$$

由此可见该反应能进行彻底。

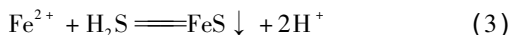
与此类似的



却不能发生, 相反却能发生



实验室利用此反应制备 H_2S 。同样用数据说话, 假设



能发生, 则

$$K_3 = \frac{[H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2S]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(FeS)}$$

$$= \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{6.3 \times 10^{-18}}$$

$$= 1.09 \times 10^{-5} \ll 10^5$$

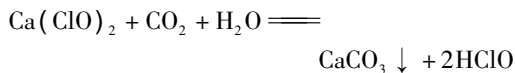
故此反应不能发生, 可见, 反应能否发生不仅决定于电离平衡常数的相对大小, 还与产物溶解性有关。单因素考虑问题是不全面的, 事实上由于硫化铜溶解度极小, 因此 (1) 式能发生, FeS 溶解度不够小所以 (3) 式不能发生。

表 2 难溶物的溶度积常数

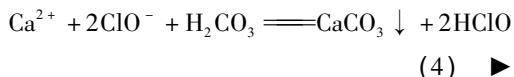
难溶物	$t/^\circ C$	溶度积常数 (K_{sp})
CuS	25	1.3×10^{-36}
FeS	25	6.3×10^{-18}
$CaCO_3$	25	2.9×10^{-9}

二、理论剖析之二

由表 1 知酸性: $HCO_3^- < HClO < H_2CO_3$, 下述反应



反应产物为什么不是 $Ca(HCO_3)_2$, 产物是 $CaCO_3$ 也就意味着由弱酸 (HCO_3^-) 生成了强酸 (HClO), 怎么能生成 $CaCO_3$? 将上式改写成



平衡状态判断题

安徽省砀山第四中学
安徽省砀山第二中学

“七个陷阱”要注意

235300 尉言勋
235300 房兴礼

化学平衡观念的建立不但抽象而且具有一定的难度,高考命题时经常设置一些陷阱。为了避免一些不必要的失分,现将“七个陷阱”归纳总结。

一、判断化学平衡的标志和“原则”

1. 化学平衡状态判断的标志——“等”和“定”

“等”指正反应速率等于逆反应速率,“定”指化学平衡时反应混合物中各组成物质的浓度保持不变,是一个定值。前者是化学平衡的本质,后者是化学平衡的结果,只要抓住这两个本质特征,就可以做出正确判断。

2. 化学平衡状态判断的原则——“变量不变”

判断化学反应是否达到平衡状态时,可以采取“变量不变”的原则。即在给定条件下分析所给物理量是否会随可逆反应的进行而发生变化。若会变化,则称为变量;若不变,则称为常量。如果所给的物理量是变量,当变量不再变化时,可逆反应达到化学平衡状态。

二、常见陷阱

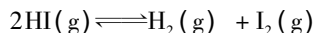
陷阱一 气体总物质的量(总分子数)、总体积,保持不变

分析 在可逆反应中,任何物质的物质的量(分子数)、气体体积保持不变,都能判断已经达到平衡状态。但在恒定压强下, $n(\text{总})$ 、 $V(\text{总})$ 保

持不变并不一定为平衡状态。

1. 对于有气体参加的反应,且反应中气体反应物和气体生成物的计量数不相等的可逆反应(体系中可存在固或液态物质), $n(\text{总})$ 不变,则反应达平衡状态。

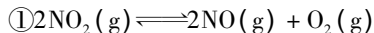
2. 对于全部是气体参与的反应,且反应前后气体计量数相等的可逆反应, $n(\text{总})$ 不变或 $V(\text{总})$ 不变,则不能判断已达平衡状态。比如:



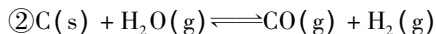
$n(\text{总})$ 保持不变,不一定达到平衡状态。

陷阱二 平均密度保持不变

分析 由公式 $\rho(\text{平均}) = \frac{m(\text{总})}{V(\text{总})}$,只有当质量或体积有一个量反应时发生变化,才可以判断反应达到平衡状态。比如:



在体积固定的密闭容器中,密度保持不变,不能判断反应达到平衡状态。因为在反应中质量不变,体积不变,密度是个恒定量,不随时间的变化而变化。

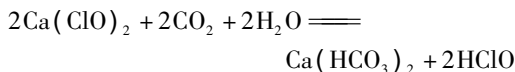


在恒温恒容的容器内进行反应,密度保持不变,能够判断反应达到平衡状态。因为固体碳为反应物,气体质量发生变化,容器中混合气体的密度保持不变,说明反应达到平衡状态。

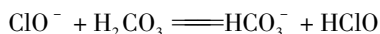
► 其平衡常数

$$\begin{aligned} K_4 &= \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{Ca}^{2+}][\text{ClO}^-]^2} \\ &= \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) K^2(\text{HClO})} \\ &= \frac{4.5 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}}{2.9 \times 10^{-9} \times (4.0 \times 10^{-8})^2} \\ &= 4.6 \times 10^6 > 10^5 \end{aligned}$$

然后再计算



即



$$\begin{aligned} \text{的 } K_5 &= \frac{[\text{HClO}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{ClO}^-]} = \frac{K_{a_1}}{K(\text{HClO})} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{4.0 \times 10^{-8}} \\ &= 11 \end{aligned}$$

可见 $K_4 \gg K_5$,从化学平衡常数意义可知,碳酸与次氯酸钙反应更容易形成碳酸钙沉淀。再一次证明不仅电离常数大小决定产物组成还与产物溶解性有关。

(收稿日期:2018-11-19)