

利用平衡常数判定复分解反应的限度

福建省漳州市第一中学高三 12 班 (363000) 陈庄村

在中学化学里,复分解反应被认定需满足三个条件之一才能发生.因为有了这样的概括,其副作用是不少学生对复分解反应的发生无限制地放大,以为只要满足其“条件”就能发生反应.鉴于盐的水解也是复分解反应,思之也可以将貌似完全进行的复分解反应以反应平衡常数对其限度做出判定.具体分述如下:

一、酸与碱的复分解反应

1. 强酸、强碱的复分解反应倾向有多大?

推证 以常温下 HCl 与 NaOH 两溶液反应为例,即: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

则虚拟平衡常数

$$K = \frac{1}{c(\text{OH}^-)c(\text{H}^+)} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{14}$$

K 值如此之大,说明反应倾向极大.

2. H_2O_2 有酸性是否可以跟强碱发生复分解反应?

查得: 常温下 H_2O_2 电离常数 $K_a = 2.4 \times 10^{-12}$

推证 若反应会发生,即: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(\text{HO}_2^-)}{c(\text{H}_2\text{O}_2)c(\text{OH}^-)} \\ &= \frac{c(\text{HO}_2^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{O}_2)c(\text{OH}^-)c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{H}_2\text{O}_2)}{K_w} \\ &= \frac{2.4 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-14}} = 2.4 \times 10^2 \end{aligned}$$

K 值不算太小,说明反应可以发生.

3. 电离常数多大的酸(或碱)方可与碱(酸)发生中和反应?

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可否与 HCN 发生复分解反应?

查得: $K_a(\text{HCN}) = 4.9 \times 10^{-10}$ 和 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.2 \times 10^{-11}$

推证 若反应会发生,即: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{CN}^-)}{c^2(\text{HCN})} \\ &= \frac{c(\text{Mg}^{2+})c^2(\text{OH}^-)c^2(\text{CN}^-)c^2(\text{H}^+)}{c^2(\text{HCN})c^2(\text{H}^+)c^2(\text{OH}^-)} \\ &= \frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] \times K_a(\text{HCN})^2}{K_a^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1.2 \times 10^{-11} \times (4.9 \times 10^{-10})^2}{(1 \times 10^{-14})^2} \\ &= \frac{3.0 \times 10^{-30}}{1 \times 10^{-28}} = 3.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

因 K 值偏小,反应倾向微弱不易进行.

(2) 苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 能与烧碱反应,与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 能否发生复分解反应?

查得: $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.28 \times 10^{-10}$ 和 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.79 \times 10^{-5}$

推证 若反应会发生,即: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})c(\text{OH}^-)c(\text{H}^+)} \\ &= \frac{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{K_w} \\ &= \frac{1.79 \times 10^{-5} \times 1.28 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-14}} = 0.229 \end{aligned}$$

K 值较小,说明该反应不易发生.

由 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.2 \times 10^{-11} < K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.79 \times 10^{-5}$ 可知,苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 能与烧碱反应,但与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应将难于发生.

由(1)、(2)推证可知,酸碱中和反应也是有条件的.碱越弱,需要较强的酸反应才能发生;酸越弱,需要较强的碱反应才能发生.

二、盐与酸的复分解反应

1. 醋酸钠能否与氢氰酸发生反应?

查得: $K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ 和 $K_a(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$

推证 若反应会发生,即: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CN}^-$ 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(\text{HAc})c(\text{CN}^-)}{c(\text{Ac}^-)c(\text{HCN})} = \frac{c(\text{HAc})c(\text{CN}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{Ac}^-)c(\text{HCN})c(\text{H}^+)} \\ &= \frac{K_a(\text{HCN})}{K_a(\text{HAc})} = \frac{4.93 \times 10^{-10}}{1.76 \times 10^{-5}} = 2.80 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

K 值太小,因此该反应难于发生.

2. 硫酸钡为何不溶于盐酸?

查得: $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.08 \times 10^{-10}$ 和 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.20 \times 10^{-2}$

推证 若反应会发生,即: $\text{BaSO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HSO}_4^-$ 则有

$$K = \frac{c(\text{Ba}^{2+})c(\text{HSO}_4^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Ba}^{2+})c(\text{HSO}_4^-)c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)c(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{1.20 \times 10^{-2}} = 8.0 \times 10^{-9}$$

由于 K 很小,因此反应很难进行,说明 BaSO_4 难溶于盐酸.

3. 硫酸银是否可溶于酸?

查得: $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7.7 \times 10^{-5}$

推证 若反应会发生,即: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HSO}_4^-$ 则有

$$K = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{HSO}_4^-)}{c(\text{H}^+)}$$

$$= \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{HSO}_4^-)c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)c(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{K_{\text{a}_1}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{7.7 \times 10^{-5}}{1.20 \times 10^{-2}} = 6.4 \times 10^{-3}$$

因 K 值比较小,故 Ag_2SO_4 难溶于酸.

4. 碳酸银为何可溶于酸?

查得: H_2CO_3 的 $K_{\text{a}_1} = 4.30 \times 10^{-7}$ 、 $K_{\text{a}_2} = 5.61 \times 10^{-11}$ 和 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 6.15 \times 10^{-12}$

推证 若反应依如下进行: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCO}_3^-$ 则有

$$K = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{HCO}_3^-)c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}{K_{\text{a}_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{6.15 \times 10^{-12}}{5.61 \times 10^{-11}} = 0.11$$

因 K 值较小,可知加酸量较少时,反应倾向很小.

若反应依如下进行: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$ 则有

$$K = \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{H}^+)}$$

$$= \frac{c^2(\text{Ag}^+)c(\text{H}_2\text{CO}_3)c(\text{HCO}_3^-)c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}{K_{\text{a}_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)K_{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$= \frac{6.15 \times 10^{-12}}{5.61 \times 10^{-11} \times 4.30 \times 10^{-7}} = 2.55 \times 10^5$$

因 K 值很大,可知反应进行很彻底.

由此可见,反应限度与反应生成物的组成形态有关.

三、盐与碱的复分解反应

1. CaCl_2 与 NaOH 溶液能否反应?

查得: $K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3.1 \times 10^{-5}$

推证 若反应会发生,即: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ 则有

$$K = \frac{c[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]}$$

$$= \frac{1}{3.1 \times 10^{-5}} = 3.23 \times 10^4$$

K 值不算太小,说明反应还是可以发生.由 K 的表达式可见,反应生成难溶性碱的 K_{sp} 越小,则此类复分解反应的倾向越大.

2. NH_4Cl 与 NaOH 的反应的倾向有多大?

查得: $K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.79 \times 10^{-5}$

推证 按两者发生复分解反应,即: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则有

$$K = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{1.79 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^4$$

K 值较大,反应倾向也大.由 K 的表达式可见,反应生成的弱碱 K_{b} 越小,则此类复分解反应的倾向越大.

四、盐与盐的复分解反应

1. AlO_2^- [或 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$] 与 NH_4^+ 能否共存——复分解反应能否发生?

查得: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 酸式电离平衡常数 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ $K_{\text{a}} = 6.47 \times 10^{-12}$

推证 若两者不共存,会发生反应: $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则有

$$K = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$$

$$= \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)c[\text{Al}(\text{OH})_4^-]c(\text{H}^+)}$$

$$= \frac{K_{\text{b}}(\text{NH}_4^+)}{K_{\text{a}}[\text{Al}(\text{OH})_3]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})K_{\text{a}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{1.79 \times 10^{-5} \times 6.47 \times 10^{-12}} = 86.2$$

K 值较大,说明反应发生的倾向较大,二者不能共存,“双水解”反应的倾向较大.

2. CoSO_4 与 NH_4HCO_3 能否发生反应生成 CoCO_3 ?

2013 全国高考卷题 I 流 27 程图中有 CoSO_4 加入 NH_4HCO_3 得到 CoCO_3 沉淀,即发生反应: $\text{CoSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{CoCO}_3 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 该反应的倾向性如何? 验证如下:

查得: $K_{\text{sp}}(\text{CoCO}_3) = 1.4 \times 10^{-13}$

推证 按发生反应,即: $\text{Co}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CoCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ▶

关于“强制弱”和“越弱越水解”的理解和应用

江苏省海安市实验中学 (226600) 姜宏保

一、规则的提出及原始应用

复分解反应规律是生成沉淀、气体或弱电解质，其中有一类是酸与盐的反应，通常是较强酸与较弱酸的盐反应生成较强酸的盐和较弱酸，如碳酸钠与盐酸、醋酸钠与盐酸、亚硫酸钠与硫酸、苯磺酸钠与硫酸、苯酚钠溶液中通入二氧化硫等，即所谓“较强酸制备较弱酸”。盐类水解的是在溶液中盐电离出来的离子跟水电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应，由盐类水解反应的实质可知，水解生成的弱电解质越弱，或者说组成盐的弱酸根离子对应的酸越弱，或组成盐的弱碱阳离子对应的碱越弱，盐类水解就越容易，如 CH_3COOH 强于 $Al(OH)_3$ ，则同浓度的 $NaAlO_2$ 溶液的碱性强于 CH_3COONa ，故有“越弱越水解”之说。

二、问题的出现及应对策略

然而在教学过程中常常碰到诸如下列问题：

① 氢硫酸比盐酸弱，为何 $CuCl_2 + H_2S \rightleftharpoons CuS \downarrow + 2HCl$ 能发生？

② 既然 $CuCl_2 + H_2S \rightleftharpoons CuS \downarrow + 2HCl$ 能发生，为何 $FeCl_2 + H_2S \rightleftharpoons FeS \downarrow + 2HCl$ 不能发生？

③ H_2CO_3 比 C_6H_5OH 强，为何方程式 $CO_2 + H_2O$

$\rightleftharpoons CoCO_3 + H_2CO_3$ 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(H_2CO_3)}{c(Co^{2+})c^2(HCO_3^-)} \\ &= \frac{c(H_2CO_3)c(CO_3^{2-})c(H^+)}{c(Co^{2+})c(CO_3^{2-})c^2(HCO_3^-)c(H^+)} \\ &= \frac{c(H_2CO_3)c(CO_3^{2-})c(H^+)}{K_{sp}(CoCO_3)c^2(HCO_3^-)c(H^+)} \\ &= \frac{1}{K_{a1}} \times \frac{K_{a2}}{K_{sp}(MgCO_3)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}K_{sp}(CoCO_3)} \\ &= \frac{5.61 \times 10^{-11}}{4.30 \times 10^{-7} \times 1.4 \times 10^{-13}} = 9.3 \times 10^8 \end{aligned}$$

K 值相当大，说明反应发生的倾向很大，用于生产工艺中的确可行。

外推 $NaHCO_3$ 与 $MgCl_2$ 能否发生反应生成 $MgCO_3$ ？

查得： $K_{sp}(MgCO_3) = 2.6 \times 10^{-5}$

推证 若反应会发生，即： $Mg^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons MgCO_3 + H_2CO_3$ ，则有

$+ 2C_6H_5ONa \rightarrow Na_2CO_3 + 2C_6H_5OH$ 书写错误？

④ 既然 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 都是碳酸盐，为何同浓度的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 溶液的碱性却不一样？

之所以会出现问题，主要是因为对规则的理解出现了偏差。

对于问题①，由于 CuS 不溶于水也不溶于盐酸， $CuCl_2 + H_2S \rightleftharpoons CuS \downarrow + 2HCl$ 符合复分解反应规律，故正确。对于问题②， FeS 虽不溶于水但溶于盐酸，故 $FeCl_2$ 与 H_2S 不发生复分解反应。即“较强酸制备较弱酸”是复分解反应中酸与盐的反应总结出来的一条规则，但最终要受复分解反应规律的制约；对于问题③，由于电离能力： $H_2CO_3 > C_6H_5OH > HCO_3^-$ ，故 $CO_2 + H_2O + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$ ，不能发生进一步的反应 $NaHCO_3 + C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5OH + Na_2CO_3$ ，故③错误；对于问题④， CO_3^{2-} 水解生成 HCO_3^- ， HCO_3^- 水解生成 H_2CO_3 ，由于电离能力： $H_2CO_3 > HCO_3^-$ ，根据“越弱越水解”，所以同浓度的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 溶液的碱性： $Na_2CO_3 > NaHCO_3$ 。

三、规则的进一步理解及其综合应用

例 1 $20^\circ C$ 两种一元弱酸的钠盐 NaX 和 NaY ，

$$\begin{aligned} K &= \frac{c(H_2CO_3)}{c(Mg^{2+})c^2(HCO_3^-)} \\ &= \frac{c(H_2CO_3)c(CO_3^{2-})c(H^+)}{c(Mg^{2+})c(CO_3^{2-})c^2(HCO_3^-)c(H^+)} \\ &= \frac{c(H_2CO_3)c(CO_3^{2-})c(H^+)}{K_{sp}(MgCO_3)c^2(HCO_3^-)c(H^+)} \\ &= \frac{K_{a2}(H_2CO_3)}{K_{sp}(MgCO_3)K_{a1}(H_2CO_3)} \\ &= \frac{5.61 \times 10^{-11}}{4.30 \times 10^{-7} \times 2.6 \times 10^{-5}} = \frac{5.61 \times 10^{-11}}{1.12 \times 10^{-11}} = 5.01 \end{aligned}$$

K 值不大，说明反应发生的倾向不大。

从上述两例可知，碳酸氢盐与某些金属盐混合并非都可发生反应生成碳酸正盐，只有当生成的碳酸正盐溶度积足够小时反应才能发生。

综上所述，不少复分解反应是有限度的，不宜仅据“三个条件”无限制地推行。利用反应的平衡常数可以判定复分解反应发生的限度，自然亦可判断某些复分解反应能否进行。（收稿日期：2018-11-20）