

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℃ 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）

已知往 NaX 溶液中通入 CO₂ 只能生成 HX 和 NaHCO₃, 往 NaY 溶液中通入 CO₂ 只能生成 HY 和 Na₂CO₃, 下列说法正确的是() .

- A. 酸性 HX > HY
- B. 同物质的量的浓度的溶液的碱性 NaX > Na₂CO₃ > NaY > NaHCO₃
- C. 结合 H⁺ 的能力 Y⁻ > CO₃²⁻ > X⁻ > HCO₃⁻
- D. HX 和 HY 酸碱性相同, 但比 H₂CO₃ 弱

分析 ①NaX + CO₂ + H₂O = HX + NaHCO₃, 未生成 Na₂CO₃, 则表明不能发生 NaHCO₃ + NaX = Na₂CO₃ + HX 根据“较强酸 + 较弱酸的盐 = 较强酸的盐 + 较弱酸”, 则有电离能力: H₂CO₃ > HX > HCO₃⁻. ②2NaY + CO₂ + H₂O = 2HY + Na₂CO₃, 该反应可看成分两步: NaY + CO₂ + H₂O = HY + NaHCO₃ 和 NaHCO₃ + NaY = Na₂CO₃ + HY, 则有电离能力: H₂CO₃ > HCO₃⁻ > HY. 两式合并 H₂CO₃ > HX > HCO₃⁻ > HY.

解答 A: 正确. B: NaX、Na₂CO₃、NaY、NaHCO₃ 水解分别生成 HX、HCO₃⁻、HY、H₂CO₃, 由于其电离能力 H₂CO₃ > HX > HCO₃⁻ > HY, 根据“越弱越水解”, 溶液的碱性 NaY > Na₂CO₃ > NaX > NaHCO₃, B 错误. C: 粒子结合 H⁺ 后分别形成: X⁻ → HX、CO₃²⁻ → HCO₃⁻、Y⁻ → HY、HCO₃⁻ → H₂CO₃. 由于电离能力 H₂CO₃ > HX > HCO₃⁻ > HY, 若粒子结合 H⁺ 后形成的酸或酸式根电离能力越弱, 则该粒子越易结合质子, 反之越难结合质子, 所以, 结合 H⁺ 的能力 Y⁻ > CO₃²⁻ > X⁻ > HCO₃⁻, C 正确. 综上所述, 答案: AC.

例 2 现有 HA、H₂B、H₃C 三种弱酸, 它们之间能发生如下反应:

- ①HA + HC²⁻ (少量) = A⁻ + H₂C⁻
- ②H₂B(少量) + 2A⁻ = B²⁻ + 2HA
- ③H₂B(少量) + H₂C⁻ = HB⁻ + H₃C

回答下列问题: (1) 相同条件下, HA、H₂B、H₃C 三种弱酸中, 酸性最强的是____. (2) A⁻、B²⁻、C³⁻、HB⁻、H₂C⁻、HC²⁻ 六种离子中, 最易结合质子(H⁺) 的是____, 最难结合质子的是____. (3) 判断下列的离子方程式正确的是(填序号)_____.

- ①H₃C + 3A⁻ = 3HA + C³⁻
- ②HB⁻ + A⁻ = HA + B²⁻

(4) 完成下列反应的离子方程式

- ①H₃C + 3OH⁻ (过量) =
- ②HA(过量) + C³⁻ =

分析 由①HA + HC²⁻ (少量) = A⁻ + H₂C⁻, 说明 HA 与 HC²⁻ (少量) 反应能生成 H₂C⁻ 而不生成

H₃C, 即不会发生 HA + H₂C⁻ = A⁻ + H₃C, 可知 H₂C⁻ < HA < H₃C; 由②H₂B(少量) + 2A⁻ = B²⁻ + 2HA, 必有反应 H₂B(少量) + A⁻ = HB⁻ + HA 和 H₃C + A⁻ = B²⁻ + HA, 可知 H₂B > HB⁻ > HA. 由③H₂B(少量) + H₂C⁻ = HB⁻ + H₃C, 说明 H₂B(少量) 和 H₂C⁻ 生成 HB⁻ 而不生成 B²⁻, 即不发生 H₂C⁻ + HB⁻ = B²⁻ + H₃C, 可知 H₂B > H₃C > HB⁻. 综合①、②、③分析的电离能力 H₂B > H₃C > HB⁻ > HA > H₂C⁻, 再多元弱酸的电离是分步进行的, 且第一步电离程度远大于第二步电离程度, 第二步电离程度远大于第三步电离程度即电离能力 H₂B > H₃C > HB⁻ > HA > H₂C⁻ > HC²⁻.

解答 (1) H₂B (2) 粒子结合 H⁺ 后分别形成: A⁻ → HA、B²⁻ → HB⁻、C³⁻ → HC²⁻、HB⁻ → H₂B、H₂C⁻ → H₃C、HC²⁻ → H₂C⁻, 若粒子结合 H⁺ 后形成的酸或酸式根电离能力越弱, 则该粒子越易结合质子, 反之越难结合质子. 根据电离能力 H₂B > H₃C > HB⁻ > HA > H₂C⁻ > HC²⁻, 最易结合质子的是 C³⁻, 最难结合质子的是 HB⁻. (3) 由于 HC²⁻ < HA, 故①错, 由于 HB⁻ > HA, 故②正确. (4) ①H₃C + 3OH⁻ (过量) = 3H₂O + C³⁻, ②由于 H₃C > HA > H₂C⁻, 故 2HA(过量) + C³⁻ = H₂C⁻ + 2A⁻.

例 3 现有电解质溶液①Na₂CO₃; ②NaHCO₃; ③NaAlO₂; ④CH₃COONa; ⑤NaOH, 且知 CO₂ + 3H₂O + 2AlO₂⁻ = 2Al(OH)₃ + CO₃²⁻

(1) 当五种溶液 pH 相同时, 其物质的量的浓度由大到小的顺序是_____.

(2) 将上述物质的量的浓度均为 0. 1mol/L 的五种溶液稀释相同的倍数时, 其 pH 变化最大的是_____.

(3) 将上述①、②、③、④这四种电解质溶液混合, 发生反应的离子方程为_____.

解析 (1) 分析已知反应包含两步: CO₂ + 2H₂O + AlO₂⁻ = HCO₃⁻ + Al(OH)₃ 和 HCO₃⁻ + H₂O + AlO₂⁻ = CO₃²⁻ + Al(OH)₃, 电离能力 H₂CO₃ > HCO₃⁻ > Al(OH)₃, 综合 CH₃COOH > H₂CO₃ > HCO₃⁻ > Al(OH)₃, 同物质的量的浓度的溶液水解能力为 AlO₂⁻ > CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > CH₃COO⁻, 同浓度时 pH ⑤ > ③ > ① > ② > ④, 当五种溶液 pH 相同时, 其物质的量的浓度由大到小的顺序是④ > ② > ① > ③ > ⑤. (2) 五种溶液稀释时, 弱酸根离子水解平衡向右移动, 从而使溶液中 pH 变化的倍数小于强碱, 故 pH 变化最大的是⑤. (3) 由于电离能力 HCO₃⁻ > ►

化学反应速率与平衡陌生图像的解读

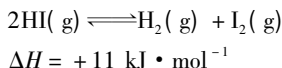
四川省泸县二中 (646106) 刘宇

陌生图像在化学反应速率和化学平衡试题中的呈现已成为近年全国卷试题的一种趋势。但由于图像的陌生,很多学生不能迅速地将图像转化,或胡乱解读、或放弃解答,导致此类试题失分严重。其实结合图像理清思路,运用所学原理是可以快速解答的,文章通过几例加以说明。

一、化学反应速率 - 质量百分含量图像

通常化学平衡的移动是通过正、逆反应速率的变化和相对大小的辨别进行图像的设置与分析。建立化学平衡后改变外界条件使得正、逆化学反应速率不再相等,平衡正(或逆)向移动建立新平衡,结合平衡的移动方向确定体系中各量分数的变化。

例1 (2015年高考·课标全国卷题28节选) Bodensteins 研究了下列反应:



在 716 K 时,气体混合物中碘化氢的物质的量分数 $x(\text{HI})$ 与反应时间 t 的关系如表 1 所示。

表 1

| t/min | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 120 |
|-----------------|---|------|------|-------|-------|-------|
| $x(\text{HI})$ | 1 | 0.91 | 0.85 | 0.815 | 0.795 | 0.784 |
| $x(\text{H}_2)$ | 0 | 0.60 | 0.73 | 0.773 | 0.780 | 0.784 |

由上述实验数据计算得到 $v_{\text{正}} \sim x(\text{HI})$ 和 $v_{\text{逆}} \sim x(\text{H}_2)$ 的关系可用图 1 表示。当升高到某一温度时,反应重新达到平衡,相应的点分别为____(填字母)。

答案: A 点、E 点

解析 原平衡时, $x(\text{HI})$ 为 0.784, $x(\text{H}_2)$ 为 0.108。二者图中纵坐标均约为 1.6(即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$), 恰好处在平衡点。升高温度,正、逆反应速率均加快,对应两点在 1.6 上面,即可排除 C、F 两点;升高温度,平衡向削弱温度升高的正反应方向移动, $x(\text{HI})$ 减

小(A点符合), $x(\text{H}_2)$ 增大(E点符合)。

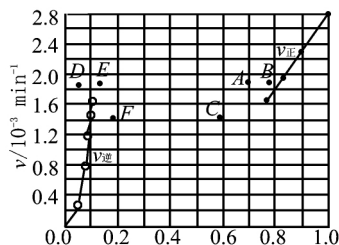


图 1

能力提升 本题的图像识别是一大难点,本图描述了化学反应速率 v 与碘化氢的物质的量分数 $x(\text{HI})$, 通常情况下表述的图像有: $v-t$ 图(图 2)、 $x(B)-t$ 图(图 3), 不难发现,反应从正向建立,随着反应的推进, $v_{\text{正}}$ 减小的同时 $v_{\text{逆}}$ 增大,建立平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$, 反应在题图中,两反应速率 v 线端点均为 1.6(即表达相等,处于平衡); $x(\text{HI})$ 最大、 $x(\text{H}_2) = 0$ 。随着反应的推进, $x(\text{HI})$ 逐渐减小、 $x(\text{H}_2)$ 逐渐增大,两相结合即可分析出该题图表达的内涵。

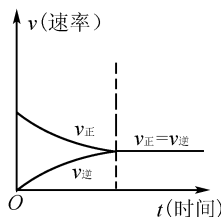


图 2

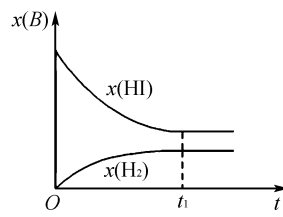


图 3

二、单向化学反应速率的陌生图像

如上述分析,化学反应建立或者平衡移动过程中,均涉及正、逆在发生变化,微观化学反应速率较大的方向即是宏观化学反应进行的方向。改变外界条件时,外界因素变化的一方化学反应速率变化:如改变温度, $v_{\text{正}}、v_{\text{逆}}$ 同方向变化(即同时增大或同时减

► $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlO_2^- 有较强结合 H^+ 的能力, AlO_2^- 能促进 HCO_3^- 的电离,从而发生 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{AlO}_2^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 。

例 4 有甲乙盐的稀溶液 $a \text{ mol/L NaX}$ 和 $b \text{ mol/L NaY}$: ①若 $a = b$, 并测得 $c(\text{X}^-) = c(\text{Y}^-) + c(\text{HY})$, 则 HX _____, HY _____(填强酸、弱酸)。②若 $a > b$, 并测得 $c(\text{X}^-) = c(\text{Y}^-)$, 则有 $c(\text{HX})$ _____

$c(\text{HY})$ _____, 且等浓度时的酸性 HX _____ HY

答案: ① HX 为强酸, HY 为弱酸, ② $c(\text{HX}) > c(\text{HY})$, $\text{HX} > \text{HY}$

在使用“较强酸制备较弱酸”和“越弱越水解”等规则时,一定要领会其实质,切勿生搬硬套。在教学过程中鼓励总结更多的规则,但更要学习提高运用规则的能力。

(收稿日期: 2018 - 11 - 20)