

从平衡常数 K 再认识离子反应

北京大学附属中学教师 张雪皓

一、问题的提出

水溶液中的离子反应纷繁复杂,反应能否发生、转化的程度、反应的产物以及能否用平衡移动进行解释等问题,让很多同学都很头疼。同学们应当都见过这样的习题:

已知:碳酸和次氯酸的电离常数

H_2CO_3	$K_1=4.4 \times 10^{-7}$ $K_2=4.7 \times 10^{-11}$	HClO	4.7×10^{-8}
-------------------------	---	---------------	----------------------

向 NaClO 溶液中通入的 CO_2 ,依据表格中的数据,写出发生反应的离子方程式。正确的方程式为: $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{HClO}+\text{HCO}_3^-$,与反应用量多少无关。

有的同学对这个反应产生疑问:为什么这个反应不考虑 CO_2 的用量,不足量时的产物为什么不是 CO_3^{2-} ? 鲁教版教材中苯酚钠与二氧化碳生成苯酚和碳酸氢钠,涉及的知识为苯酚酸性介于 H_2CO_3 和 HCO_3^- 之间,这个结论可以迁移到碳酸与次氯酸钠的反应。依据上表数据,分析出酸性强弱顺序为: $\text{H}_2\text{CO}_3>\text{HClO}>\text{HCO}_3^-$,再依据强酸制备弱酸的反应规律,可以得出 HCO_3^- 不能与 ClO^- 反应生成 HClO 和 CO_3^{2-} ,即无论过量还是不足,产物都是 HClO 和 NaHCO_3 。但是也有同学仍然会困惑, HCO_3^- 存在电离平衡: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^++\text{CO}_3^{2-}$,增加 ClO^- 浓度, H^+ 被消耗导致浓度降低,促进 HCO_3^- 的电离平衡不断正向移动,当 ClO^- 浓度足够大时,就应该可以转化为 CO_3^{2-} 。

二、障碍点诊断

困惑点

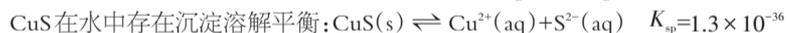
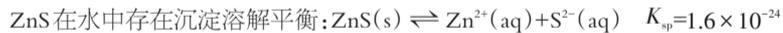
1. 生成沉淀的反应为什么不能发生?
2. CO_2 与不同物质反应,不足量的产物为什么不同?
3. NaHCO_3 与 CaCl_2 混合为什么浓度不同,现象不同?
4. 类似 ZnS 与 Cu^{2+} 发生的沉淀转化的反应,都写“=”吗?
5. 在用平衡移动解释问题时,到底怎么找到正确的平衡?

障碍点

变化观念与平衡思想素养不足
缺少定量分析的角度
对平衡常数的理解不到位
不能主动应用平衡常数认识反应

三、方法的寻找

鲁教版教材中沉淀的转化,从溶度积常数(K_{sp})的相对大小,半定量地解释了 ZnS 转化为 CuS 的过程,并写出了反应的离子方程式。具体内容为:



当向 ZnS 沉淀上滴加 CuSO_4 溶液时, ZnS 溶解产生的 S^{2-} 与溶液中的 Cu^{2+} 足以满足 $Q>K(\text{CuS})$ 的条件, S^{2-} 与 Cu^{2+} 产生 CuS 沉淀并建立沉淀溶解平衡。使得溶液中 S^{2-} 浓度降低,导致溶液中的 Zn^{2+} 与 S^{2-} 的 $Q<K(\text{ZnS})$,使 ZnS 的沉淀溶解平衡向着沉淀溶解的方向移动,结果使 ZnS 沉淀逐渐转化为 CuS 沉淀。故此反应的方程式为: $\text{ZnS}+\text{Cu}^{2+}=\text{Zn}^{2+}+\text{CuS}$ 。

那么,溶度积常数差多少,就可以实现完全转化呢?其他类别的物质转化,能不能也用水溶液中的各种常数如电离常数大小进行比较从而进行判断呢?化学反应能否发生,限度大小是可以进行量化的,即用平衡常数进行判断,当平衡常数 $K>10^5$;反应转化完全,用“=”表示,当平衡常数 $K<10^{-5}$,反应基本不发生;当 $10^{-5}<K<10^5$,是典型的可逆反应,用“ \rightleftharpoons ”表示,通过调控浓度等外界因素,可以控制反应前进的方向。

我们可以借用鲁教版教材水解平衡常数的求法,方法如下:

拓展视野

水解平衡常数

水解反应的平衡常数叫作水解平衡常数或水解常数,用 K_h 表示。 K_h 表示水解反应趋势的大小; K_h 数值越大,水解趋势越大。水解常数 K_h 可由与水解平衡相关的平衡常数导出。例如, CH_3COO^- 的水解常数可按以下方法求得:

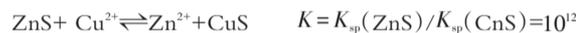


$$K_h = K_w \cdot \frac{1}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 5.9 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

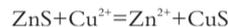
拓展视野

对于二元弱酸酸根离子 CO_3^{2-} 的水解来说,其第一步的水解常数为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,第二步的水解常数为 $2.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,二者相差很大,因此可以忽略第二步水解。

即找到反应之前,溶液中存在的原有平衡(弱电解质的电离或者沉淀溶解平衡)以及反应后新建立的平衡(弱电解质的电离或者沉淀溶解平衡),叠加成目标反应,将目标反应的平衡常数与 K_a 或 K_{sp} 以及 K_w 建立定量关系。根据已有的常数数据,就可以计算出反应的平衡常数 K ,从而判断反应的方向以及限度。我们将 ZnS 转化为 CuS 的反应用这样的方法计算一下:



由 K 的数值可以判断,此反应限度非常大,可以实现完全转化,故此写作:

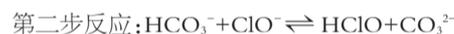


四、问题的确决

对于向 NaClO 溶液中通入的 CO_2 ,能否生成 CO_3^{2-} ,我们不妨也计算一下。尝试写出发生反应的离子方程式: $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{HClO}+\text{HCO}_3^-$

利用上述方法,找到反应的平衡常数与两种酸的电离常数的定量关系,计算。

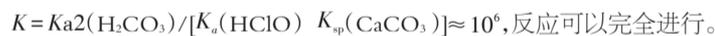
$K=K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)/K_a(\text{HClO}) \approx 10$,转化率大于 70%,通过增大反应物浓度的方式,可以实现平衡正向移动, ClO^- 尽量多地转化为 HClO 。



$K=K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)/K_a(\text{HClO}) \approx 10^{-3}$,转化率不足 10%,说明溶液中存在的多数微粒还是 HCO_3^- 。故此,向 NaClO 溶液中通入 CO_2 气体,主要产物是 HClO 和 NaHCO_3 。

我们还可以进一步思考,当把 NaClO 改成 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 时, CO_2 不足量时,反应的方程式该如何书写?(已知 $K_{sp}(\text{CaCO}_3)=2.8 \times 10^{-9}$)

在反应中新建立的平衡除了 HClO 的电离平衡,还有 CaCO_3 溶解平衡,可能发生的第二步反应的方程式为: $\text{Ca}^{2+}+\text{HCO}_3^-+\text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{HClO}+\text{CaCO}_3$



至此,同学们应该可以依据各种常数的数据,分析为什么 H_2S 通入 CuSO_4 和 FeSO_4 溶液中,前者可以生成沉淀,而后者则不发生反应;为什么同样是双水解反应,醋酸铵溶液中主要存在的微粒就是 NH_4^+ 和 CH_3COO^- ,水解反应要用“ \rightleftharpoons ”,而 Al^{3+} 与 HCO_3^- 、 S^{2-} 就不能大量共存,相遇就会发生剧烈的双水解,反应要写“=”;为什么同样是沉淀的转化, K_{sp} 大的转化成 K_{sp} 小的就容易发生,二者差异大反应就可以写“=”, K_{sp} 小转化成 K_{sp} 大的就实现就比较困难,差异大的无法实现,相差不大的,可以调控浓度可以实现转化,反应要写“ \rightleftharpoons ”。

五、深化认识

总而言之,水溶液中的离子反应,是建立新平衡的过程,同时也可能会破坏原有平衡。对于原溶液中本就存在的平衡,通过建立新平衡,降低离子浓度的方式破坏原有平衡,拉动原有平衡的正向移动,以实现物质的转化。在这个过程中,新平衡的建立,能否拉动旧的平衡,取决于各个平衡常数的大小。

课程标准中,化学学科核心素养包含的变化观念与平衡思想,在这部分内容中有很好的体现。当我们研究反应的限度时,就要先考虑反应的可逆性,写出可逆反应,计算或分析平衡常数。当平衡常数大于 10^5 ,我们看待反应就直接从物质变化分析即可;对于典型的可逆反应,才从平衡移动对过程进行动态分析,考虑外部因素对平衡的影响;对于平衡常数极小的反应,通常我们都是由宏观结果关联到微观,从动态-定量的角度,进行分析。