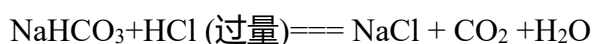


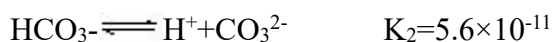
【专题介绍】在高一上学期，同学们会学到有一些关于“量”的离子方程式的书写，有句话说，不考虑“量”的关系的离子反应都是耍流氓。本文将从平衡的角度解释某些方程式为什么有“量”的关系(欢迎讨论)。

一. 碳酸钠溶液与稀盐酸

方程式如下： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}(\text{少量}) \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$;



【解释】已知碳酸为二元弱酸，电离方程式及平衡常数如下：



由于 K 越大，该酸的酸性越强，电离出 H^+ 的能力越强，等浓度下溶液中 H^+ 浓度越大，从而其**直接酸根离子**(如 H_2CO_3 的直接酸根离子是 HCO_3^- ， HCO_3^- 的直接酸根离子是 CO_3^{2-} 。我自己起的名字，官方名称 H_2CO_3 为质子酸， HCO_3^- 为其对应的质子碱)结合 H^+ (以下称其为质子)的能力就越弱，所以，得质子能力是 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 。

我们用极限的思维考虑，当盐酸中只有一个 H^+ 进入到碳酸钠溶液中时，与一个 CO_3^{2-} 结合，生成 HCO_3^- ，此时溶液中形成了 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 对 H^+ 的竞争关系，由于 CO_3^{2-} 更易结合 H^+ (得质子能力强)，所以只有当溶液中所有的 CO_3^{2-} 全部结合完 H^+ ，转化成 HCO_3^- 的时候，才会轮到 HCO_3^- 与 H^+ 结合生成 H_2CO_3 。这才有了我们看到的连续型离子方程式。

同学们需要注意的是，我们所讲的“量”和现象，只是一种基于理论的思想建设，在真正实验过程中，很可能由于离子分布不均导致局部过量，所以提早出现气泡也是有可能的。

我将这种对 H^+ 的争夺战称为弱酸之间的“较量”。在其他反应中，该“较量”也有过体现。

【例 1】漂白液的变质和使用原理： $\text{NaClO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$ (无论 CO_2 过量还是少量，都生成 HCO_3^-)。

解析：已知电离平衡常数： $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$ ，所以得质子能力： $\text{HCO}_3^- < \text{ClO}^- < \text{CO}_3^{2-}$ ，因此， ClO^-

无法“抢”走 CO_3^{2-} 所结合的 H^+ ，无论 CO_2 是否过量均生成 HCO_3^- 。

【例 2】由已知电离平衡常数判断，下列关于 SO_2 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 反应的离子方程式的书写中，不合理的是(B)

酸	电离平衡常数
H_2CO_3	$K_1 = 4 \times 10^{-7}$ $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$
H_2SO_3	$K_1 = 1.54 \times 10^{-2}$ $K_2 = 1.02 \times 10^{-7}$

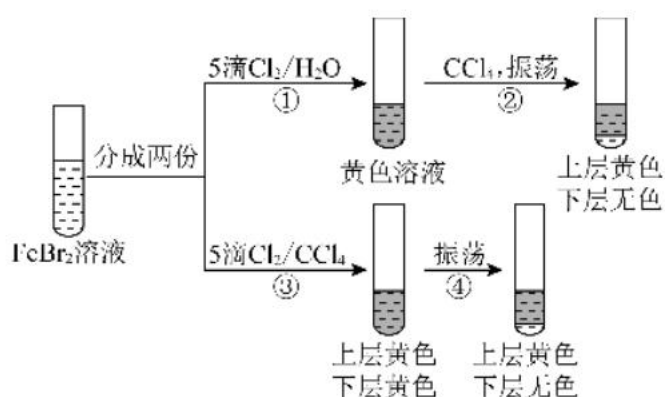


解析：通过 K 可知，酸的强弱顺序为 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HSO}_3^- > \text{HCO}_3^-$ ，所以得质子能力比较： $\text{HSO}_3^- < \text{HCO}_3^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ 。

A 选项，通过方程式可知， CO_3^{2-} “抢”走了 H_2SO_3 所有的氢离子，使得 H_2SO_3 变得“秃”了，即不仅抢走了 HSO_3^- 结合的，还抢走了 SO_3^{2-} 结合的。根据结合能力： $\text{SO}_3^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ 可知，该反应可以发生。同理可证 C、D 两选项。

B 选项直接看不方便，我们在方程式的前后各加一分子水，写成 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-}$ ，相当于 HCO_3^- “抢”走了 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} 所结合的 H^+ ，根据得质子能力： $\text{HCO}_3^- < \text{SO}_3^{2-}$ 可知，该反应进行不了，故选 B。

【例 3】某同学利用浓度相同的氨水、 Cl_2 的 CCl_4 溶液完成下述实验。下列有关实验的说法中，不正确的是(D)

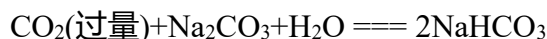


- B. 操作②和操作④之后，试管上层溶液的成分相同
- C. 操作①后的溶液中没有 Br_2 ，但反应过程中可能有 Br_2 生成
- D. 实验说明， CCl_4 影响了 Cl_2 、 Br_2 和 Fe^{3+} 氧化性的强弱顺序

【解析】C 选项：操作①反应过程中可能由于氯水局部过量，发生反应 $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ ，有 Br_2 生成，但由于 Fe^{2+} 过量，随后即发生 $\text{Br}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + 2\text{Fe}^{3+}$ ，故操作①后的溶液中没有 Br_2 。所谓的先与后，并不是绝对的，化学反应过程百转千回，需要感受的是化学思维和理解问题的逻辑。

二. 将二氧化碳通入氢氧化钠溶液中

方程式如下： $\text{CO}_2(\text{少量}) + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



【解释】第一个反应生成 Na_2CO_3 之后，继续通入 CO_2 ，溶液中出现了 H_2CO_3 与 CO_3^{2-} 争夺质子的竞争，最后达到了一个全部变成 HCO_3^- 的平衡。

有些题目中这样解释：生成 Na_2CO_3 之后溶液中存在 CO_3^{2-} 的水解平衡： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，当 CO_2 与 NaOH 中的 OH^- 反应完毕后，继续通入 CO_2 ，会与 CO_3^{2-} 水解出的 OH^- 反应，使 $c(\text{OH}^-)$ 浓度下降，平衡正移，直至 CO_3^{2-} 全部转化为 HCO_3^- 。这种解释会产生歧义：在 CO_2 与 OH^- 反应的同时也生成 CO_3^{2-} ，为什么最后还是全部转化成 HCO_3^- 呢。并且由于水解产生的 OH^- 量很小，也不足以和 CO_2 发生反应，所以这种解释可能不甚合理。

【个人总结】化学反应“弱肉强食”，氧化还原反应拼的是得失电子的能力，而不变价的离子反应拼的就是结合能力(包括后续要讲的沉淀转化)，而结合能力和各种 K 息息相关，老师可以将 K 与无机反应结合，让平衡不再无聊单调且仅限于理论。