



“温度对盐类水解影响”的实验探讨与设计*

张 杨¹ 郭晓丽² 王 澜³ 魏 锐^{4**}

(1. 北京师范大学第二附属中学未来科技城学校 北京 102209; 2. 北京市海淀区教师进修学校 北京 100195;
3. 北京师范大学附属实验中学 北京 100032; 4. 北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 在对实验选取的 FeCl_3 、指示剂和 pH 传感器存在的问题进行理论和实验说明的基础上,明确应选择仅存在单纯水解平衡的溶液体系,且将水解平衡自身现象的变化应作为实验的判断依据。进而从生成气体、沉淀和溶液颜色变化 3 个角度对反应物的选取进行了理论分析,并选取常用的盐类代表物进行实验验证,提出 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 及酸化后的 SnCl_2 溶液适合作为高中探究“温度对盐类水解影响”的反应物。

关键词 温度 盐类水解 反应物 实验设计

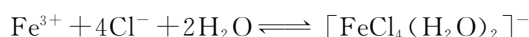
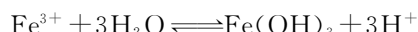
DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2015090033

1 问题的提出

已有探究“温度对盐类水解影响”的实验设计有如下几类:(1)通过改变温度时溶液颜色的变化,判断温度对水解的影响,如观察升温前后 FeCl_3 溶液颜色的变化^[1];(2)通过改变温度时,指示剂显色的变化,判断温度对水解的影响,如观察升温前后滴有酚酞的 CH_3COONa 溶液颜色的变化,又如利用 pH 试纸显示的颜色变化判断升温对盐类水解的影响;(3)利用 pH 传感器显示的数值判断温度对盐类水解的影响^[2]。然而,当详细对这些实验设计进行分析时,会发现部分物质(如 FeCl_3)、指示剂(酚酞、pH 试纸)和 pH 传感器在探究温度对盐类水解的影响时是存在问题的。

1.1 FeCl_3 作为反应物探究“温度对盐类水解影响”存在的问题

FeCl_3 溶液常作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物,其重要原因是 FeCl_3 的水解产物是有颜色的,可通过溶液颜色变化判断温度对盐类水解的影响。然而,在 FeCl_3 溶液体系中,既存在 Fe^{3+} 的水解平衡也存在 Fe^{3+} 与 Cl^- 的配位平衡; Fe^{3+} 的水解产物及 Fe^{3+} 与 Cl^- 的配位产物 $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 均有颜色,且水解平衡及配位平衡均受温度影响^[3]。



通过查阅文献可知,水解方程式中各物质的标准摩尔生成焓如表 1 所示。

表 1 标准摩尔生成焓

Table 1 Standard molar enthalpy of formation

物质	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ^[4]	$\text{H}^+(\text{aq})$ ^[4]	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ^[5]	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ^[5]
标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-47.70	0	-285.84	-824.25
反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m^\ominus = -824.25 + 3 \times 0 - (-47.40) - 3 \times (-285.84) = 80.97$			

由计算得到的数据可知,水解过程的反应焓变大于 0,是吸热反应,温度升高会促进水解平衡正向移动。但是查阅文献可知,酸化后的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液近乎无色,加热后颜色并无明显变化,而向 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中加入 NaCl 溶液后,溶液立即变为黄色,加热后发现溶液颜色变深,可说明升温使 Fe^{3+} 与 Cl^- 的配位平衡移动^[3]。

由上述分析可知,对于未酸化的 Fe^{3+} 溶液,温度升高会同时促进水解平衡和配位平衡的移动。

而对于酸化的 Fe^{3+} 溶液而言,水解平衡及其移动都可忽略。故不能通过溶液颜色加深论证升温促进了 FeCl_3 溶液水解平衡移动,所以 FeCl_3 溶液作为探查“温度对盐类水解影响”的反应物是不合适的。

1.2 通过指示剂颜色变化探究“温度对盐类水解影响”存在的问题

盐类水解平衡移动会导致溶液的酸性发生变化,因而利用指示剂来判断平衡移动的方法也经常

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2013YB14)

** 通信联系人, E-mail: weirui@bnu.edu.cn

被使用。然而这些方法在使用时存在的问题,以酚酞为例,以下从理论和实验2方面详细说明其在探究“温度对盐类水解影响”时存在的问题。

酚酞作为酸碱指示剂的变色原理是,在稀酸或中性溶液中,酚酞以无色的内酯结构形式存在,随着溶液中 H^+ 离子浓度的逐渐减小,平衡向右移



Fig 1 Structural changes of phenolphthalein in alkaline solution

图1 酚酞在碱溶液中的结构变化

用酚酞指示 CH_3COONa 溶液水解平衡受温度的影响时,向 CH_3COONa 溶液中加入酚酞使溶液显粉红色,加热后发现溶液颜色加深,借此说明升温使 CH_3COONa 水解平衡正向移动。然而,通过对酚酞显色机理的分析,很容易发现在整个溶液体系中,既存在 CH_3COO^- 的水解平衡也存在酚酞的显色平衡。因而溶液颜色加深并不一定是水解平衡移动的结果,还有可能是温度对酚酞显色平衡产生影响的结果。

动;当溶液呈碱性 ($pH > 8.2$) 时,因酚酞转化为醌式结构而显红色;当滴加过量碱溶液时,溶液则由红色褪为无色。这是由于酚酞的醌式结构不稳定,在浓碱中转变为无色的羧酸盐三价离子结构,酚酞的结构随溶液 pH 的变化如图1所示^[6]。

基于以上分析,做出2种合理假设。假设1:升温促使 CH_3COO^- 的水解平衡正向移动,使体系中 H^+ 和 OH^- 的浓度发生了改变,进而影响了酚酞的显色平衡,溶液颜色加深。假设2:温度直接影响了酚酞的显色平衡,溶液颜色加深,详细分析如下:

理论上计算得出从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 0.1 mol/L CH_3COONa 溶液的 pH 从 8.8 变为 9.3 ,可说明温度影响了 CH_3COONa 溶液的水解平衡,计算过程见表2。

表2 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CH_3COONa 溶液 pH 的计算过程

Table 2 Calculative process of pH of CH_3COONa solution at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and $50\text{ }^\circ\text{C}$

温度/ $^\circ\text{C}$	25	50
水的离子积 ^{[7]46}	1.01×10^{-14}	5.47×10^{-14}
CH_3COOH 的电离常数 ^[8]	1.754×10^{-5}	1.633×10^{-5}
计算过程	$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$ $K_h = [HAc] \cdot [OH^-] / [Ac^-] = [HAc] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] / ([Ac^-] \cdot [H^+]) = K_w / K_a$ ^{[7]58} 因 CH_3COO^- 水解是微弱的,计算时,将其浓度视为 $0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$,水解生成的 HAc 与 OH^- 浓度是相等的,将 HAc 的浓度替换成 OH^- 的浓度,故上述公式变为: $[OH^-]^2 / 0.1 = K_w / K_a$	
pH	8.8 (实测 8.3)	9.3

为了证明温度对酚酞显色平衡的影响,需要排除水解平衡的干扰,可选择不存在水解平衡的 $NaOH$ 溶液作为反应物。选取 pH 为 8.3 的 $NaOH$ 溶液(与实验测得 0.1 mol/L CH_3COONa 溶液的 pH 相同,以排除溶液酸碱度对酚酞显色平衡的影响)为反应物,滴加2滴酚酞加热,发现溶液红色明显加深^[9],由此可说明,酚酞在碱性溶液中的显色本身也受温度影响。

通过上述分析可知,仅凭加热后滴加酚酞的溶液颜色加深,无法论证水解平衡受温度影响。用酚酞作为指示剂来探究“温度对盐类水解影响”是存

在问题的。同理, pH 试纸的作用原理也是基于指示剂的显色反应^[10]。试纸显示的颜色是由 K_a 和溶液中的 H^+ 浓度共同决定的。而 K_a 受到温度的影响,无论盐类水解平衡是否发生移动,只要温度改变, pH 试纸显示的颜色就会发生改变。实验发现,向2支试管中分别放入1片广泛 pH 试纸,再向试纸上分别滴加1滴 0.1 mol/L 的 $NaOH$ 溶液,将其中一支试管放在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的热水浴中加热,另一支试管不做处理,对比2片试纸颜色的变化,发现加热后的 pH 试纸颜色更深。通过实验可知, pH 试纸显示的颜色会受到温度的影响。因此,通过指

示剂探究温度对盐类水解的影响是不合适的。

1.3 pH 传感器探究“温度对盐类水解影响”存在的问题

中学也常利用 pH 传感器和数据采集器组合装置探究温度对 CH_3COONa 溶液水解平衡的影响,通过比较 pH 传感器显示的 pH 来判断温度对盐类水解的影响^[2]。然而,这样的实验设计也存在问题,分析如下:

pH 传感器的核心工作部件为玻璃电极和参比电极,根据玻璃电极的能斯特方程可知^[11],温度升高,玻璃电极的电动势 E 会增大, pH 传感器显示的 pH 会变小。实验发现加热 0.1 mol/L CH_3COONa 溶液 (25~50 °C),用 pH 传感器测得的 pH 降低了 0.2 个单位。由此可知温度确实会影响 pH 传感器显示出来的 pH,故而 pH 传感器不适合用来探查温度对盐类水解的影响。

2 探究“温度对盐类水解影响”的反应物的选取

2.1 反应物选取的思路

通过上述分析可知,在探究“温度对盐类水解影响”的实验时会出现 2 大类问题:(1)选取的体系过于复杂,不是单纯的水解平衡体系;(2)外加指示剂等会对得出的实验结论造成干扰。因此,在设计实验时,可选择单纯的水解平衡体系,且尽量不添加外加指示剂等的反应体系作为反应物选取的依据。因此,采取的办法是利用单纯水解平衡自身现象的变化来设计实验。由此思路出发,选取反应物时可以有以下 3 种情况:

(1) 选取水解有可能产生气体的试剂作为反应物,通过观察溶液中气体生成的快慢,判断温度对盐类水解的影响。仅从水解方程式判断, NaHCO_3 和 Na_2CO_3 溶液水解可以产生 H_2CO_3 ,若加热能使水解得到足够促进的话, H_2CO_3 分解可以产生 CO_2 。然而,一方面考虑单一物质水解非常微弱,不会产生气体;另一方面考虑如果加热,溶液中溶有的氧气会析出形成气泡。故本研究不对 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 溶液的水解进行探究。

(2) 选取水解有可能产生沉淀的试剂作为反应物,通过观察沉淀的生成或沉淀量的增加来判断温度对盐类水解的影响。如中学化学中常常讨论的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 AlCl_3 溶液水解很微弱不会产生沉淀,但加热能促进水解,由此猜想若加热后有沉淀生成就可以用来说明温度对盐类水解的影响;鲁教版教材中出现 SnCl_2 水解时有白色沉淀生成^[12],

因此猜想可以通过加热后沉淀量的增加来说明温度对盐类水解的影响。

(3) 选取水解溶液颜色有明显变化的试剂作为反应物,通过观察溶液颜色变化判断温度对盐类水解的影响。可选择金属离子 (Fe^{3+} 、 Cu^{2+}) 的盐溶液作为反应物,同时金属离子水解产物的颜色要与原溶液的颜色有明显区别。如高中教材常用 FeCl_3 ^{[7]57.[13]} 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[13] 溶液作为反应物,就是因为其水解产物的颜色和原溶液颜色区别较大。因 Fe^{3+} 与 Cl^- 存在配位平衡,故 FeCl_3 不适合作为反应物,因而本研究探讨 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 作为反应物的可能性。同理 CuCl_2 溶液不适合作为反应物,因而探讨 CuSO_4 溶液作为反应物的可行性。

2.2 反应物的确认

2.2.1 水解产生沉淀的盐溶液

选取中学常用的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 SnCl_2 作为反应物,分别配制浓度为 1 mol/L 和 0.01 mol/L 的上述 3 种溶液,加热,分别观察各溶液加热前后的变化。通过对比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 SnCl_2 溶液加热前后的沉淀情况,寻找到适合作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物;通过对比同种溶液不同浓度加热前后的沉淀情况,寻找到合适的反应物浓度。实验现象记录见表 3。

表 3 加热前后不同溶液的沉淀情况

Table 3 Precipitation changes of different solutions before and after heating

溶质	浓度/(mol/L)	加热前	加热后
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1	无沉淀	无沉淀
AlCl_3	1	无沉淀	无沉淀
SnCl_2	1*	有白色沉淀	沉淀无明显增加
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.01	无沉淀	无沉淀
AlCl_3	0.01	无沉淀	无沉淀
SnCl_2	0.01	无沉淀	无沉淀

注:所用溶液均为未酸化的新制溶液,*表示 1 mol/L 的 SnCl_2 由于未酸化,所得液体为浊液,其浓度不到 1 mol/L。

实验结论: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 AlCl_3 溶液加热后均无沉淀增加,不适合作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物。

SnCl_2 溶液在高浓度时加热前后均有明显白色沉淀,低浓度时加热前后均无白色沉淀,由此猜想能否找到介于上述浓度区间的合适浓度,使得在该浓度下加热前溶液无明显沉淀,加热后产生明显沉淀,这样就可以找到合适浓度的 SnCl_2 溶液作为反

应物。因 SnCl_2 极易水解，故在配制溶液时可加酸来抑制其水解。基于以上分析进行实验探究。称取 6.77 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体于小烧杯中，加水至 20 mL，可观察到溶液中有白色沉淀产生，逐滴加入稀盐酸使沉淀恰好溶解（边滴加边振荡），将 LH-P056 数显笔式酸度计置于烧杯中，测得此时溶

液 pH 为 0.6，然后用滴管交替滴加稀盐酸和水，保持溶液酸度不变，使溶液总体积为 30 mL，得到浓度为 1.0 mol/L 的 SnCl_2 溶液。在保持溶液酸度不变的情况下，逐次将溶液浓度稀释至原溶液浓度的 1/2、1/4、1/8、1/16，取上述系列梯度浓度溶液各 1 mL 于小试管中进行加热实验，实验记录见表 4。

表 4 不同浓度 SnCl_2 溶液加热前后的现象Table 4 Phenomena of different concentrations of SnCl_2 solutions before and after heating

SnCl_2 浓度	原溶液 (1.0 mol/L)	原溶液的 1/2	原溶液的 1/4	原溶液的 1/8	原溶液的 1/16
加热前	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明
加热前 pH	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加热后	白色沉淀	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明

注：1.0 mol · L⁻¹ 的 SnCl_2 溶液在加热过程中是无色透明的，从酒精灯火焰上取出约 5 s 后出现明显的白色沉淀。

实验结论：酸化至 pH = 0.6、浓度为 1.0 mol/L 的 SnCl_2 溶液适合作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物。

2.2.2 水解后溶液颜色有明显变化的盐溶液

选取实验室中常用的 0.1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 CuSO_4 溶液为反应物设计 2 组实验，探究其作为反应物研究温度对盐类水解影响的可行

性。第 1 组实验先将 3 种溶液加热，然后冷却至室温；第 2 组实验将室温下的 3 种溶液置于冰水浴中冷却降温，观察实验过程中溶液颜色的变化。通过对比加热与降温前后溶液的颜色变化，看能否寻找到适合作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物种类。实验记录见表 5。

表 5 加热及降温后溶液的颜色变化

Table 5 Color changes of different solutions before and after heating and cooling

反应物	原溶液颜色	第 1 组	第 2 组
		加热，再冷却至室温	冰水浴降温
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	棕黄色	溶液由棕黄色变为红褐色；溶液仍为红褐色	溶液颜色稍变浅
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	浅黄色	溶液由浅黄色变为红褐色；溶液仍为红褐色	溶液颜色稍变浅
CuSO_4	淡蓝色	溶液颜色稍变深；溶液颜色无变化	溶液颜色稍变浅

注：以上溶液均为未酸化的新制溶液， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液刚配制时为浅紫色，稍放置溶液即变为浅黄色。本实验待 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液颜色变为浅黄色后，才开始后续实验。

由上述实验可以得到以下结论：

(1) 由第 1 组实验可知，加热能有效促进 Fe^{3+} 的水解，降温不能使加热后的 Fe^{3+} 的水解逆回；加热能促进 Cu^{2+} 的水解，但变化不如 Fe^{3+} 溶液明显，现象不易观察，降温不能使加热后的 Cu^{2+} 的水解逆回；

(2) 由第 2 组实验可知，对于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 CuSO_4 溶液来说，降温均可使其水解产生微弱的逆回；

(3) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 CuSO_4 溶液均可作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物。通过对比实验现象可知，升温条件下， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作反应物的效果要优于 CuSO_4 溶液。在降温条件下， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 CuSO_4 溶液的效果基本一致。

3 结论及启示

3.1 主要结论

通过理论分析和实验验证，论证了中学化学教学中常用的“利用 FeCl_3 颜色变化”“利用指示剂颜色变化”“利用 pH 计示数变化”研究温度对盐类水解的方法存在的问题。

通过理论分析，明确了探究“温度对盐类水解影响”的反应物的选取思路，即用单纯水解平衡自身现象的变化来设计实验，如选取水解有可能产生气体的试剂作为反应物，选取水解有可能产生沉淀的试剂作为反应物，选取水解溶液颜色有明显变化的试剂作为反应物。

通过实验研究，确定酸化后浓度为 1.0 mol/L 的 SnCl_2 溶液加热后有白色沉淀生成，适合作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物； $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 CuSO_4 溶液加热或降温时溶液颜色有变化, 可作为探究“温度对盐类水解影响”的反应物。

3.2 启示

除此之外, 在实验探讨的过程中, 也可以收获一些启示。在化学实验中, 通过宏观的实验现象去探索微观的未知世界, 因此, 透过现象得到证据, 通过证据反推其原因。然而, 在反应体系中通常会存在多种因素, 经常会存在原因与结果的辩证关系。以加热 FeCl_3 溶液为例, 对体系中存在的原因与结果之间的辩证关系进行说明, 如图 2 所示。

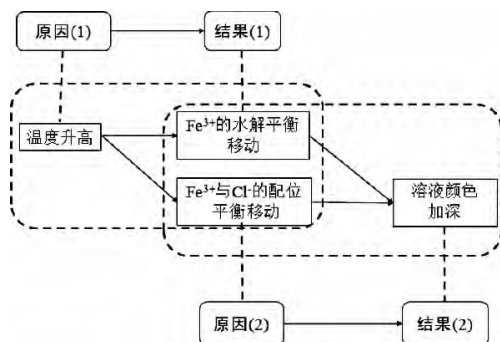


Fig. 2 Dialectical relationship between reasons and results in FeCl_3 solution

图 2 FeCl_3 溶液中原因与结果的辩证关系

“温度升高”这一个原因会导致 Fe^{3+} 的水解平衡及配位平衡移动 2 种结果。 Fe^{3+} 的水解平衡及配位平衡移动这 2 种原因都会导致“溶液颜色加深”这一个结果。因此, 在反应体系中一个原因可以对应多个结果, 多个原因也可对应一个结果。而我们往往会从颜色加深这个宏观现象出发, 忽略掉某些

结果与原因的关系, 直接得到温度升高促进水解平衡正向移动的结论。

通过对“温度对盐类水解影响”的实验设计进行分析可知, 对原因与结果之间的关系辨别不清经常会使我们得到错误的结论, 而在进行其他实验设计时也存在这样的问题。由此给我们的启示是: 设计实验时应该理清原因、结果以及原因与结果之间的相互对应关系, 科学设计实验, 给学生以正确的认识。

参考文献

- [1] 石兰. 雁北师范学院学报, 2007, 23 (2): 105
- [2] 谢志坚, 许丽丽, 罗璇珠, 等. 广东化工, 2012, 39 (11): 57-58
- [3] 魏锐, 宋万磊. 化学教育, 2008, 29 (1): 69-70
- [4] 严宣申, 王长富. 普通无机化学. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1999: 278
- [5] 严宣申. 化学原理选讲. 北京: 北京大学出版社, 2012: 259-260
- [6] 王万林. 化学世界, 2010 (3): 189-191
- [7] 宋心琦. 普通高中课程标准实验教科书: 化学反应原理 (选修 4). 3 版. 北京: 人民教育出版社, 2007: 57
- [8] Weast R C. Handbook of chemistry and physics. 37th ed. USA: Chemical rubber publishing Co, 1956: 1646-1647
- [9] 徐春祥, 梁士昌, 郭英朝, 等. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1989, 5 (1): 55
- [10] 冯建勋. 陕西化工, 1998 (2): 48-52
- [11] 杨永华. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2012: 552
- [12] 王磊. 普通高中课程标准实验教科书: 化学反应原理 (选修). 济南: 山东科学技术出版社, 2005: 86
- [13] 王祖浩. 普通高中课程标准实验教科书: 化学反应原理 (选修). 南京: 江苏教育出版社, 2004: 78

Discussion and Design of Experiments of Effects of Temperature on Salt Hydrolysis

ZHANG Yang¹ GUO Xiao-Li² WANG Lan³ WEI Rui^{4**}

(1. The Second High School Attached to Beijing Normal University (Beijing Future Science Park School), Beijing 102209, China; 2. Haidian District Beijing Teacher Training School, Beijing 100195, China; 3. The Experimental High School Attached to Beijing Normal University, Beijing 100032, China; 4. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract This paper described problems of the FeCl_3 , indicator and pH detection in experiments from theoretical and experimental aspects. On this basis, this paper explicated that there existed the simple hydrolysis equilibrium, and the changes of hydrolysis equilibrium self phenomena should be used as the criterion. Through theoretical analysis from producing gas, sedimentation and color changes of solutions and experimental verification by selecting common salt representations, this paper proposed that $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 and acidification SnCl_2 solutions could be used as the reactants.

Keywords temperature; hydrolysis of salts; reactant; experiment design