

浅析电离平衡常数的应用

江苏省南通市通州区金沙中学 226300 徐斐斐

一、应用电离平衡常数判断弱酸(或弱碱)的相对强弱

例1 在25℃时,浓度均为0.1 mol·L⁻¹的HNO₂、HCOOH、HCN、H₂CO₃溶液,它们的电离平衡常数分别为4.6×10⁻⁴、1.8×10⁻⁴、4.9×10⁻¹⁰、K₁=4.3×10⁻⁷和K₂=5.6×10⁻¹¹,其中氢离子浓度最小的是()。

A.HNO₂ B.HCOOH C.HCN D.H₂CO₃

解析 电离平衡常数数值越大,相应的酸越强,根据K_a数值(多元弱酸看K₁)知,酸的酸性强弱顺序是HNO₂>HCOOH>H₂CO₃>HCN,所以相同浓度时,HCN溶液中氢离子浓度越小,故选C。

二、应用电离平衡常数判断盐溶液的酸性(或碱性)强弱

例2 碳酸(H₂CO₃):K_{a1}=4.3×10⁻⁷,K_{a2}=5.6×10⁻¹¹,草酸(H₂C₂O₄):K_{a1}=5.9×10⁻²,K_{a2}=6.4×10⁻⁵。0.1 mol/L Na₂CO₃溶液的pH _____ 0.1 mol/L Na₂C₂O₄溶液的pH。(选填“大于”、“小于”或“等于”)

解析 根据电离常数可知碳酸的K_{a2}小于草酸的K_{a2},则碳酸钠的水解程度大于草酸钠的水解程度,所以0.1 mol/L Na₂CO₃溶液的pH大于0.1 mol/L Na₂C₂O₄溶液的pH。

三、应用电离平衡常数判断反应能否发生及反应生成物

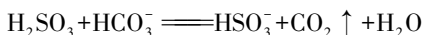
例3 (2015年高考福建卷,节选)25℃,两种酸的电离平衡常数见表1。

表1

	K _{a1}	K _{a2}
H ₂ SO ₃	1.3×10 ⁻²	6.3×10 ⁻⁸
H ₂ CO ₃	4.2×10 ⁻⁷	5.6×10 ⁻¹¹

则H₂SO₃溶液和NaHCO₃溶液反应的主要离子方程式为_____。

解析 由电离常数知,酸性强弱为H₂SO₃>H₂CO₃>HSO₃⁻,根据“强酸制弱酸”规律,HSO₃⁻与HCO₃⁻不能反应,故反应的离子方程式应为:



四、应用电离常数判断电离平衡移动方向

弱酸(或弱碱)溶液稀释时,平衡会向电离的方向移动,但为什么会向电离的方向移动却很难解释,利用电离常数就能很好地解决这个问题。如对CH₃COOH溶液进行稀释:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

原平衡: $\frac{c(CH_3COOH)}{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}$

稀释至n倍后: $\frac{c(CH_3COOH)}{n} = \frac{c(H^+)}{n} \cdot \frac{c(CH_3COO^-)}{n}$

$$Q_c = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$$

$$= \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{n \cdot c(CH_3COOH)} = \frac{K_a}{n} < K_a (n > 1)$$

所以电离平衡向电离方向移动

五、应用电离平衡常数判断微粒浓度比值的变化

例4 (2014年高考山东卷)已知某温度下醋酸和NH₃·H₂O的电离常数相等,现向10 mL浓度为0.1 mol·L⁻¹的醋酸溶液中滴加相同浓度的氨水,在滴加过程中()。

A.水的电离程度始终增大

B. $\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3 \cdot H_2O)}$ 先增大再减小

C.c(CH₃COOH)与c(CH₃COO⁻)之和始终保持不变

D.当加入氨水的体积为10 mL时,c(NH₄⁺)=c(CH₃COO⁻)

解析 当CH₃COOH与NH₃·H₂O反应时生成CH₃COONH₄,由于CH₃COONH₄水解促进水的电离,水的电离程度增大,恰好反应时达到最大,再加入氨水,由于碱抑制水的电离,水的电离程度又减小, A项错误;

$$\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O) \cdot c(H^+) \cdot c(OH^-)} = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)} \cdot \frac{c(H^+)}{K_w} = K_{NH_3 \cdot H_2O} \cdot \frac{c(H^+)}{K_w}$$

温

度不变, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 及 K_w 均不变, 随着 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的滴加, $c(\text{H}^+)$ 减小, 故 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小, B 项错误; 未滴加氨水时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滴加 10 mL 氨水时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项错误; 由于 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 和 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 相等, 当加入氨水的体积为 10 mL 时, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, D 项正确, 故答案为 D。

六、应用电离平衡常数比较离子浓度大小

例 5 常温下将 NaOH 溶液滴加到己二酸 (H_2X) 溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图 1 所示。下列叙述错误的是()。

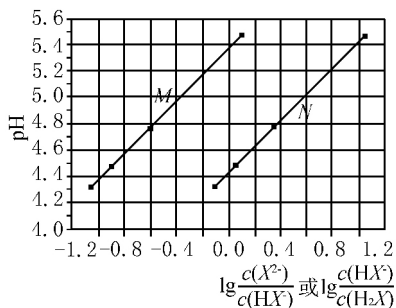
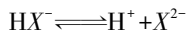


图 1

- A. $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6}
- B. 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系
- C. NaHX 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. 当混合溶液呈中性时 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

解析 己二酸 $K_{a1} = \frac{c(\text{HX}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{X})} > K_{a2} = \frac{c(\text{X}^{2-}) c(\text{H}^+)}{c(\text{HX}^-)}$, 所以当 pH 相等即氢离子浓度相等时 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > \lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 因此曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系, B 正确; 根据曲线 M 点 (-0.6, 4.8), $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 10^{-0.6}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入 K_{a2} 得到 $K_{a2} = 10^{-5.4}$, 因此 $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6} , A 正确; C 项中, NaHX 溶液中既存在电离平衡:



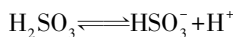
也存在水解平衡:



根据 N 线点 (0.6, 5.0), 代入 $K_{a1} = \frac{c(\text{HX}^-) c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 可得 $K_{a1} = 10^{-4.4}$, 其水解常数 $K_h = K_w / K_{a1} = 10^{-14} / 10^{-4.4} < K_{a2}$, 电离大于水解, 所以 NaHX 溶液呈酸性, 即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 正确; 由曲线 M 可知当 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ 时, 溶液呈酸性, 当溶液呈中性时 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$, 即 $c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-)$, D 错误。故本题答案为 D。

七、应用电离平衡常数计算其它平衡常数

例 6 25 °C 时, 已知:



的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该温度下 NaHSO₃ 水解反应的平衡常数 $K_h = \text{ } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若向 NaHSO₃ 溶液中加入少量的 I₂, 则溶液中 $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 将 (填“增大”、“减小”或“不变”)。

解析 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$,

$$K_h = \frac{c(\text{OH}^-) c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_w \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+) c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_w}{K_a} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

答案: 1×10^{-12} 增大

八、应用电离平衡常数计算溶液或微粒的浓度

例 7 (2012 年山东卷, 节选) 25 °C 时, 将 a mol NH₄NO₃ 溶于水, 向该溶液滴加 b L 氨水后溶液呈中性, 所滴加氨水的浓度为 $\text{ } \text{mol/L}$ 。(NH₃ · H₂O 的电离平衡常数 $K_b = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

解析 由电荷守恒可知 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 则 $n(\text{NH}_4^+) + n(\text{H}^+) = n(\text{NO}_3^-) + n(\text{OH}^-)$, 因为平衡后溶液呈中性 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 则 $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NO}_3^-) = a \text{ mol}$, 设加入的氨水的浓度为 c mol/L, 反应后溶液体积为 V L。

$$\text{由 } K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{a}{V} \times 10^{-7}}{\frac{bc}{V}} = 2 \times 10^{-5}$$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 得 $c = \frac{a}{200b}$ 。(收稿日期: 2017-09-12)