

话说“常数”

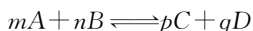
哈尔滨师范大学化学化工学院 150025 李春文

自从进入《选四》的平衡理论部分，“常数”就与平衡相伴而生，每一种平衡体系中必然伴随着常数。由于每一种“常数”都是在平衡体系下建立的，而每一种平衡体系之间又有相似之处，所以使得每一种常数之间存在着某些相似性；不同条件下建立的平衡体系不同，又使得每一种常数的适用范围、意义及应用方面有所不同。

1. 每一种常数都是在一定温度下，一个反应本身固有的内在性质的定量体现，都是表示可逆反应进行程度的特性常数。化学平衡常数是指在一定温度下，当一个可逆反应达到化学平衡时，生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值是一个常数，这个常数就是该反应的化学平衡常数；电离平衡常数是指在一定条件下，弱电解质的电离达到平衡时，溶液中生成的各种离子浓度的乘积与溶液中未电离的分子浓度的比值是一个常数，这个常数叫电离平衡常数；对于一种常见特殊的弱电解质水而言，我们需研究水的离子积常数，即在一定温度下，水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积是一个常数，我们把这个常数叫水的离子积常数；水解常数是指盐的水解达到平衡状态时，生成的酸和碱浓度的乘积与平衡时盐的浓度的比值是一个常数，这个常数叫水解平衡常数；溶度积常数是指在一定条件下，难溶电解质在水溶液中达到溶解平衡时，溶液中离子浓度幂之积是一个常数，我们把这个常数叫溶度积常数。

2. 每一种常数都有自己的基本表达式。

(1) 对于可逆反应：



在一定温度下达到化学平衡时，其平衡常数表达式为：
$$K_c = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)}$$
；

(2) 对于 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 达到电离平衡时，有
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$
；

(3) 对于 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 达到电离平衡时，有
$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$
；

(4) 对于 $\text{MA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{MOH}$ 的水解平衡，有
$$K_h = \frac{c(\text{MOH}) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{MA})}$$
；

(5) 对于 $M_m A_n (\text{s}) \rightleftharpoons m M^{n+} (\text{aq}) + n A^{m-} (\text{aq})$ 的溶解平衡，有
$$K_{sp} = [c(M^{n+})]^m \cdot [c(A^{m-})]^n$$
。

3. 每一种常数都只是温度函数，不随浓度的改变而改变，而且电离常数、离子积常数、水解常数均随着温度的升高而增大。溶度积常数一般随着温度的升高而增大，但极少数的溶解平衡随温度的升高， K_{sp} 变小。而化学平衡常数则需看该可逆反应是吸热反应还是放热反应。

4. 某些常数之间存在着必然联系。

(1) 对于 $\text{MA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{MOH}$ 的水解平衡而言，若 MA 为强碱弱酸盐，则有



$$K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$$

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} \cdot [c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)] = \frac{K_w}{K_a}$$

那么，对于 MA 为强酸弱碱盐而言，则有
$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

(2) 对于化学平衡常数和溶度积常数而言，我们可以利用它们与 Q_c 之间的关系，判断体系是否处于平衡状态及平衡移动方向。若 $K_{sp}(K) < Q_c$ ，溶液处于过饱和状态，生成物浓度大，平衡逆向移动，达新的平衡；若 $K_{sp}(K) = Q_c$ ，体系处于平衡状态；若 $K_{sp}(K) > Q_c$ ，溶液处于未饱和状态，生成物浓度小，平衡正向移动，达新的平衡。

(3) 常数的大小能直观反应出反应进行程度的大小，是比较化学反应限度、电离程度、水解程度和溶解能力的重要依据。

(4) 所有常数均不随浓度的改变而改变，当某一平衡体系中，某一反应物或生成物的浓度改变了，会引起平衡发生移动，使体系中各离子浓度发生改变，但常数却不变，如：向水中加入酸、碱或盐，会使 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 不再相等，但 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ 不变。▷

辨析一个比较 K_{sp} 的问题

广东省深圳市新安中学高中部 518101 蓝 桥

在有关溶解平衡的知识中,常常考查以下三种现象能否说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$, 学生对该问题总是模棱两可、琢磨不定,现辨析如下:

现象1 向浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaI 的混合溶液中,滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液,优先生成 AgI 沉淀。

现象2 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液各 1L 混合得到浊液,过滤得白色沉淀,向沉淀中滴加 1L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液,沉淀变为黄色。

现象3 向 AgCl 沉淀中滴加 KI 溶液,白色沉淀转化为黄色沉淀。

关于现象1 由于起始时 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-)$,

Δ 与 $c(\text{OH}^-)$ 之积却不变; BaSO_4 的溶解平衡体系中,加入 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} , 使 $c(\text{Ba}^{2+})$ 和 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不再相等,但 K_{sp} 却不变。

5. 某些常数具有自己的适用范围,所有常数均是在平衡体系下建立的,对于电离平衡常数而言,表达式中的 $c(\text{HA})$ 应该指平衡时未电离的分子浓度,但一般情况下,由于弱电解质的电离程度都很小,所以往往用 HA 的原有浓度代替未电离的分子浓度。对于水的离子积而言,它适用于任何稀酸稀碱或稀盐的溶液。

6. 每一种常数都有自己的应用价值。

(1) 对于化学平衡常数而言:

① 可以根据温度对化学平衡常数的影响来判断反应的热效应。若升温, K 值增大,说明反应是吸热反应;若升温, K 值减小,说明反应是放热反应。

② 可根据化学平衡常数来判断可逆反应进行的方向。

③ 利用化学平衡常数来实现有关化学平衡的计算。

(2) 对于电离平衡常数而言:

① 可以根据电离常数的大小来判断弱酸或弱碱的电离程度,即弱酸或弱碱的相对强弱。

② 可以根据电离常数的大小,来判断某些反

滴加 AgNO_3 溶液过程中,始终有 $c(\text{Cl}^-) \times c(\text{Ag}^+) = c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)$, 既然优先生成 AgI 沉淀,说明 $c(\text{I}^-)$ 与 $c(\text{Ag}^+)$ 的乘积先达到 AgI 的溶度积常数,即说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$ 。

关于现象2 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液反应生成的 AgCl 沉淀为 0.1 mol , 加入 1L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液后,发生反应:



0.1 mol AgCl 沉淀转化为 0.1 mol AgI 沉淀,同时生成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- , 完全等效于现象1 中的在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaI 的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液时,优先生成 AgI 沉淀,故能说明 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgI})$ 。 ▶

应能否发生。根据强制弱原理,电离常数大的弱电解质能够制得电离常数小的弱电解质。

③ 可以根据电离常数的大小,来判断盐中的弱离子水解程度的大小,弱离子所对应的弱酸或弱碱的电离常数越小,弱离子的水解程度越大。

(3) 对于水的离子积而言:

① 可以根据水的离子积,来实现溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 之间的相互换算,进而实现溶液 pH 的计算。

② 可以根据水的离子积,来判断不同的电解质溶液对水的电离抑制或促进程度的大小。

(4) 对于水解常数而言, $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, 它相当于

一个复合常数,因此,对于它的应用即对 K_w 、 K_a 的应用,因此不展开讨论。

(5) 对于溶度积常数而言:

① 可以根据溶度积常数,来判断难溶电解质在给定条件下,沉淀能否生成或溶解,即溶度积规则;

② 可以根据溶度积常数,来计算饱和溶液中某种离子浓度;

③ 可以根据溶度积常数,来实现沉淀的溶解、沉淀的生成和沉淀的转化。

(收稿日期:2014-04-28)