

# 高中化学五大平衡常数比较

安徽望江第三中学 (246200) 郑松华

随着 2017 年全国统一考试大纲的颁布,我们发现大纲对平衡常数的考查加大了难度.化学平衡常数、电离平衡常数、溶度积要求“能进行相关的计算”.人教版高中化学选修四从第二章出现化学平衡常数后,一发不可收拾,第三章依次出现了弱电解质的电离常数、水的离子积常数、盐的水解常数,难

溶电解质的溶度积.我们注意到一方面,后四大常数是前面内容的补充与深化;另一方面,也渗透了化学平衡常数在后面内容中的应用,体现了知识的相互联系.同时也不难看得出,后四大常数彼此之间也互相联系,而且难度越来越大.

## 一、五大平衡常数比较(表 1)

表 1

常数	平衡方程式	常数表达式	常数表达的意义	影响因素
平衡常数 K	$mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g)$	$K = C^p(C) / C^m(A) C^n(B)$	反映化学反应进行的程度, K 值越大,表示反应进行得越完全,反应物转化率越大;如反应的平衡常数 $K > 10^5$ ,认为正反应进行得较完全	只与温度有关
电离常 $K_a / K_b$	$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$	$K_a = c(A^-) c(H^+) / c(HA)$	反映弱电解质电离程度的大小,常数越大,则酸(碱)性越强	只与温度有关,温度越大 $K_a / K_b$ 越大
水解平衡常数 $K_h$	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$	$K_h = \frac{c(HA) c(OH^-)}{c(A^-)}$	反映弱盐水解程度的大小,常数越大,则酸(碱)性越强	只与温度有关,温度越大 $K_a / K_b$ 越大
水的离子积常数 $K_w$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-)$	一定温度下溶液中 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 的乘积	只与温度有关,温度越大 $K_a / K_b$ 越大
溶度积常数 $K_{sp}$	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$	$K_{sp} = c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-)$	反映电解质的溶解程度, $K_{sp}$ 越小的,溶解度也越小	与难溶电解质的性质与温度有关

## 二、五大平衡常数的联系

1. 各平衡常数与单位的关系. 由于平衡表达式的写法与方程式的书写有关,所以在其表达式中一般无单位.

2. 各平衡常数与浓度的关系. 水(纯液态)的浓度、固体物质的浓度为常数,通常在表达式中不写,但如水为气态,则其表达式中应体现出来.

例 1 (1)  $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$   $K = c(CO_2) / c(CO)$

(2)  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

$$K = \frac{c(CO) \cdot c(H_2O)}{c(CO_2) \cdot c(H_2)}$$

另电离平衡、水解平衡、溶解平衡体系中加水稀

释都促进平衡向正向移动.

3. 各平衡常数与温度的关系. 五大平衡常数都来源于化学反应速率,与粒子的运动有关,由温度决定,所以它们都是温度的函数.其中弱电解质的电离、盐的水解平衡、水的电离平衡中都是吸热,升温促进反应的进行,所以升温相应的常数都增加.而难溶电解质除气体、氢氧化钙、氯化钠等少数几种物质以外,都认为是吸热反应,升温也能促进反应的进行,其溶度积常数增加.

4. 平衡常数与焓变的关系:在可逆反应中,平衡常数和焓变与方程式的书写有关,几个有关联的热化学反应经过盖斯定律运算后,其焓变与平衡常数之间也存在着一定的联系.

▶ 例 10 (2016. 天津 4) 用高锰酸钾标准溶液滴定草酸:

步骤一  $MnO_4^- + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{2+}$

步骤二  $H_2C_2O_4$  中碳化合价为 +3,被还原,化合价升高,只能升到最高 +4,因为是酸性溶液故为  $CO_2$ ,所以定  $MnO_4^- + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$

步骤三  $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2$

步骤四 前面有 10 个正 1 价氢,与 5 个 O 生成 5

个  $H_2O$ ,  $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 5H_2O$  前面 O:  $2 \times 4 + 5 \times 4 = 28$ , 后面 O:  $10 \times 2 + 5 = 25$ , 前多氧, (3 个) 加酸成水  $6H^+ + 2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

如果前面光多正 1 价氢,酸性溶液,后面加酸,碱性溶液加碱成水. 如果少,酸性溶液前面加酸,碱性溶液,前面加水后面生成碱.

(收稿日期: 2017 - 01 - 12)

例2 已知:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  的平衡常数为  $K_1$ , 热效应为  $\Delta H_1$

$1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$  的平衡常数为  $K_2$ , 热效应为  $\Delta H_2$

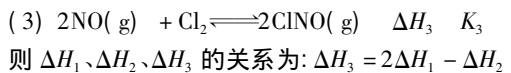
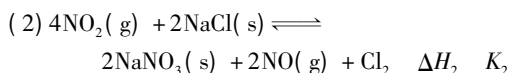
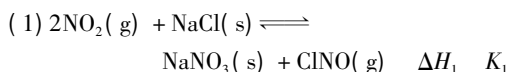
$NH_3(g) \rightleftharpoons 1/2N_2(g) + 3/2H_2(g)$  的平衡常数为  $K_3$ ; 热效应为  $\Delta H_3$

(1) 写出  $K_1$  和  $K_2$  关系式:  $K_1 = K_2^2$ ; 写出  $\Delta H_1$  与  $\Delta H_2$  关系:  $\Delta H_1 = 2\Delta H_2$

(2) 写出  $K_2$  和  $K_3$  关系式:  $K_2 \cdot K_3 = 1$ ; 写出  $\Delta H_2$  与  $\Delta H_3$  关系:  $\Delta H_2 - \Delta H_3 = 0$

(3) 写出  $K_1$  和  $K_3$  关系式:  $K_1 \cdot K_3^2 = 1$ ; 写出  $\Delta H_1$  与  $\Delta H_3$  关系:  $\Delta H_1 - 2\Delta H_3 = 0$

例3 氮氧化物与悬浮在大气中的海盐粒子相互作用时会生成亚硝酸酰氯, 涉及如下反应:



则  $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$ 、 $\Delta H_3$  的关系为:  $\Delta H_3 = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$   
 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  的关系为:  $K_3 = K_1^2/K_2$

5. 平衡常数之间的关系. (1) 电离常数与水解平衡常数:  $K_w$  是建立在  $K_a$  之上, 而  $K_h$  亦与  $K_a$  和  $K_w$  有关. 即弱电解质及其对应的盐共存的溶液中, 弱电解质的电离平衡与盐的水解平衡常数之间存在着一定的联系. 以乙酸和乙酸钠为例, 一定条件下乙酸的电离平衡常数  $K_a = c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+) / c(CH_3COOH)$ . 而乙酸钠的水解平衡常数为  $K_h = c(CH_3COOH) \cdot c(OH^-) / c(CH_3COO^-)$ . 二者相乘  $K_a \times K_h = K_w$ .

例4 已知常温下,  $NH_3 \cdot H_2O$  的电离常数为  $K_b = 2 \times 10^{-5}$ , 则 0.2 mol/L  $NH_4Cl$  的 pH 约为 \_\_\_\_\_ (pH = 5)

(2) 平衡常数与溶度积常数.

例5 (2016年安庆二模) 已知 298K 时,  $K_{sp}(CaCO_3) = m \times 10^{-p}$ ,  $K_{sp}(CaSO_4) = n \times 10^{-q}$ . 则反应:  $CaCO_3 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4 + CO_3^{2-}$  的平衡常数表示式为 \_\_\_\_\_. (用含  $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  的式子表示)

解析 此平衡常数  $K = c(CO_3^{2-}) / c(SO_4^{2-}) = c(CO_3^{2-}) \cdot c(Ca^{2+}) / c(SO_4^{2-}) \cdot c(Ca^{2+})$

$$= K_{sp}(CaCO_3) / K_{sp}(CaSO_4) = \frac{m}{n} \times 10^{q-p}$$

例6 (2015年28(2)) 浓缩液中含有  $I^-$ 、 $Cl^-$  等离子. 取一定量的浓缩液, 向其中滴加  $AgNO_3$  溶

液, 当  $AgCl$  开始沉淀时, 溶液中  $\frac{c(I^-)}{c(Cl^-)}$  为: \_\_\_\_\_, 已

知  $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}(AgI) = 8.5 \times 10^{-17}$ .

解析 当  $AgCl$  开始沉淀时,  $AgI$  已沉淀, 由  $K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)$ ,  $K_{sp}(AgI) = c(Ag^+) \cdot c(I^-)$  得  $\frac{K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(AgCl)} = \frac{c(I^-)}{c(Cl^-)}$ , 则  $\frac{c(I^-)}{c(Cl^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} = 4.7 \times 10^{-7}$ .

例7  $MgCO_3 + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + CO_3^{2-}$  已知  $K_{sp}(MgCO_3) = 6.8 \times 10^{-6}$ ,  $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 1.8 \times 10^{-11}$ , 求此反应的平衡常数  $K$  \_\_\_\_\_. (反应平衡常数大, 说明反应比较彻底, 由溶解度小的物质转化为溶解度更小的物质容易些) 答案:  $K = 3.8 \times 10^5$

(3)  $K_w$  与  $K_{sp}$  的关系:

例8 已知常温时  $Fe(OH)_3$  的  $K_{sp}$  为  $10^{-38}$ , 求在  $FeCl_3$  溶液中使  $Fe$  完全以沉淀形式析出则 pH 应控制在多少范围? (离子浓度为  $10^{-5}$  时认为沉淀完全). 答案: 3

例9 C. 已知 25 °C 时  $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ , 则该温度下反应  $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3H_2O$  求平衡常数  $K$ .

解析  $K_{sp}[Fe(OH)_3] = c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-)$   $K = \frac{c(Fe^{3+})}{c^3(H^+)} = \frac{c(Fe^{3+}) \cdot c^3(OH^-)}{c^3(H^+) \cdot c^3(OH^-)} = \frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_w^3} = \frac{4.0 \times 10^{-38}}{10^{-42}} = 4.0 \times 10^4$

### 三、五大平衡常数的应用

1. 判断热效应. 若升高温度,  $K$  值增大, 则正反应为吸热反应; 若升温度,  $K$  值减小, 则正反应为放热反应.

例9 在一定体积的密闭容器中, 进行如下化学反应:  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ , 其化学平衡常数  $K$  和温度  $t$  的关系如下表:

$t/^\circ C$	700	800	830	1000	1200
$K$	0.6	0.9	1.0	1.7	2.6

回答下列问题:

(1) 该反应的化学平衡常数表达式为  $K = \frac{c(CO) \cdot c(H_2O)}{c(CO_2) \cdot c(H_2)}$ .

(2) 该反应为 \_\_\_\_\_ 反应 (填“吸热”或“放热”).

(3) 能判断该反应是否达到化学平衡状态的依据是 ( ).

A. 容器中压强不变 B. 混合气体中  $c(CO)$  不变

C.  $v_{正}(H_2) = v_{逆}(H_2O)$  D.  $c(CO_2) = c(CO)$

(4) 某温度下, 平衡浓度符合下式:  $c(CO_2) \cdot c(H_2) = c(CO) \cdot c(H_2O)$ , 试判断此时的温度为 \_\_\_\_\_.

\_\_\_\_\_ °C.

答案: (1)  $\frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}$

(2) 吸热

(3) B、C (4) 830

2. 判断反应进行的程度及方向. 平衡常数的大小反映化学反应进行的程度(也叫反应的限度).

$K$  值越大,表示反应进行得越完全,反应物转化率越大;

$K$  值越小,表示反应进行得越不完全,反应物转化率越小.

一般来说,反应的平衡常数  $K > 10^5$ ,认为正反应进行得较完全.

判断正在进行的可逆反应是否平衡及反应向何方向进行,对于可逆反应:  $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons p\text{C}(\text{g}) + q\text{D}(\text{g})$ ,在一定的温度下的任意时刻,引入反应物的浓度和生成物的浓度商

$$Q = c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D}) / c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B}).$$

当  $Q < K$ ,反应向正反应方向进行;  $Q = K$ ,反应处于平衡状态;

$Q > K$ ,反应向逆反应方向进行.

例 10 在一定温度下的密闭容器中存在如下反应:  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ,知  $c_{\text{始}}(\text{SO}_2) = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{始}}(\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,经测定该反应在该温度下的平衡常数  $K \approx 19$ ,试判断:  $\text{SO}_2$  转化率为 50% 时,该反应是否达到平衡状态? 若未达到,向哪个方向进行?

答案: 反应  $Q_c < K$ ,反应未达到平衡,向正向进行.

3. 判断难溶物质是否产生沉淀. 沉淀产生的条件是此时溶液中各离子的离子积大于  $K_{\text{sp}}$ . 引入任意时刻的离子积 ( $Q_c$ ) 来比较  $K_{\text{sp}}$  与  $Q_c$  来判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解.

当  $Q_c > K_{\text{sp}}$  时过饱和,析出沉淀;  $Q_c = K_{\text{sp}}$  时饱和,平衡状;  $Q_c < K_{\text{sp}}$  时未饱和.

例 11 已知 298 K 时,  $\text{MgCO}_3$  的  $K_{\text{sp}} = 6.82 \times 10^{-6}$ ,溶液中  $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  能否共存? 答案: 能.

例 12 下列关于化学平衡常数 ( $K$ ), 电离平衡常数 ( $K_a$  或  $K_b$ ), 水解平衡常数 ( $K_h$ ), 沉淀溶解平衡常数 ( $K_{\text{sp}}$ ), 水的离子积常数 ( $K_w$ ) 的叙述中错误的是 ( ).

A.  $K$  值越大,正反应进行的程度越大,一般地说  $K > 10^5$  时,该反应进行得就基本完全了

B. 比较  $K_{\text{sp}}$  与离子积  $Q_c$  的相对大小,可判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解

C.  $K, K_a$  或  $K_b, K_h, K_{\text{sp}}, K_w$  都与温度有关,温度越高,常数值越大

D. 弱酸 HA 的  $K_a$  与 NaA 的  $K_b$ 、水的离子积常数  $K_w$  三者间关系可表示为:  $K_w = K_a \cdot K_b$

解析 A. 相同条件下不同反应的  $K$  值越大,表示反应进行的程度越大; 相同的化学反应在不同条件下  $K$  值越大,表示反应进行的程度越大,故 A 正确; B. 比较  $K_{\text{sp}}$  与离子积  $Q_c$  的相对大小,可判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解,  $Q_c > K_{\text{sp}}$  时,溶液过饱和有沉淀析出;  $Q_c = K_{\text{sp}}$  时,溶液饱和,沉淀与溶解处于平衡状态;  $Q_c < K_{\text{sp}}$  时,溶液不饱和和无沉淀析出,故 B 正确; C. 平衡常数都是温度的函数,随温度变化做相应的变化,电离平衡常数、水的离子积常数和溶解平衡常数温度升高其值都增大,但是化学平衡常数随温度的变化和反应的吸放热情况有关,故 C 错误; 水解和电离为可逆过程,

$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

$$K_b = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)},$$

则有  $K_a \cdot K_b = K_w$ ,故 D 正确.

例 13 (13·新课标卷 I·11) 已知  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-11}$ . 某溶液中含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 浓度均为  $0.010 \text{ mol/L}$ , 向该溶液中逐滴加入  $0.010 \text{ mol/L}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液时,三种阴离子产生沉淀的先后顺序为 ( ).

- A.  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$
- B.  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$
- C.  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$
- D.  $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$

解析 设  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  刚开始沉淀时,银离子的浓度分别为  $x \text{ mol}$ 、 $y \text{ mol}$ 、 $z \text{ mol}$ , 则根据  $K_{\text{sp}}$  可得:  $0.01x = 1.56 \times 10^{-10}$ ,  $0.01y = 7.7 \times 10^{-13}$ ,  $0.01z^2 = 9 \times 10^{-11}$  可分别解出  $x \approx 1.56 \times 10^{-8}$ ,  $y \approx 7.7 \times 10^{-13}$ ,  $z \approx 3 \times 10^{-4.5}$  可知  $y < x < z$ , 开始沉淀时所需要的银离子浓度越小,则越先沉淀,因此答案为 C.

综上所述,它们从定量的角度进一步加深了学生对勒夏特列原理(即化学平衡移动原理)的认识和理解,为学生灵活解决化学平衡问题提供了理论依据,有利于学生思维能力的发展和能力的培养. 因而这部分内容倍受高考命题专家青睐,已成为高考的重点及热点内容.

(收稿日期: 2017-01-12)