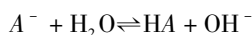


电离平衡常数与水解平衡常数的关系

河北省三河市第一中学 065200 高福嘉

如何更好地理解电离平衡常数与水解平衡常数的关系呢?笔者用等效平衡的方法来理解。

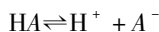
HA 表示弱酸, MOH 表示强碱, MA 则表示它们生成的强碱弱酸盐, 那么 MA 的水解的离子方程式为:



(平衡体系中存在大量的 MA, 微量的 HA、MOH)

$$K_{\text{水解}} = \frac{c(\text{HA})c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} \quad ①$$

其实上述平衡可等效于在稀 HA 中加入 MA 使得电离平衡



逆向移动, 再加与 HA 等量的 MOH 使电离平衡正向移动的结果。

此时 $K_a = \frac{c(\text{A}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$ (K_a 为弱酸电离平衡常数)

$$\text{则 } c(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-)c(\text{H}^+)}{K_a} \quad ②$$

$$\text{将②代入①中得: } K_{\text{水解}} = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{H}^+)}{K_a}$$

$$\text{又因为在水溶液中 } K_w = c(\text{OH}^-)c(\text{H}^+)$$

$$\text{则 } K_{\text{水解}} = \frac{K_w}{K_a}$$

同理对于强酸弱碱盐我们可以得出相同的结论即:

$$K_{\text{水解}} = \frac{K_w}{K_b} \quad (K_b \text{ 为弱碱电离平衡常数})$$

由以上结论我们可以知道:

1. $K_{\text{水解}}、K_{\text{电离}}$ 成反比, 即弱电解质电离越弱, 弱离子的水解程度越大(越弱越水解)。本质上讲电离是弱电解质拆出 H^+ 或 OH^- 的过程, 而水解则是弱离子与水分子电离出的 H^+ 或 OH^- 结合的过程, 拆出 H^+ 或 OH^- 的能力越弱, 反之结合 H^+ 或 OH^- 的能力就越强。

2. 对于 $K_{\text{水解}} = K_w / K_{\text{电离}}$, 由于常温时 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 可知 $K_{\text{水解}}$ 很小, 水解通常是很微弱的, 其为中和反应的逆反应, 进行的程度很小。以醋酸为例, 其常温下电离程度若为 1% 则其 $K_{\text{电离}} = 1 \times 10^{-4}$ 则醋酸根离子水解的 $K_{\text{水解}} = 1 \times 10^{-10}$ 。若在等浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液中, 电离应大于水解, 溶液显酸性。同样 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离程度与 CH_3COOH 差不多, 因此相同浓度的 $NH_3 \cdot H_2O$ 与 NH_4Cl 的混合溶液中电离大于水解, 溶液显碱性。(收稿日期: 2014-10-13)



选项	叙述 I	叙述 II
A	KNO_3 的溶解度大	用重结晶法除去 KNO_3 中混有的 NaCl
B	$BaSO_4$ 难溶于酸	用盐酸和 $BaCl_2$ 溶液检验 SO_4^{2-}
C	NH_3 能使酚酞溶液变红	NH_3 可用于设计喷泉实验
D	$Ca(OH)_2$ 能制成澄清石灰水	可配制 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $Ca(OH)_2$ 溶液

解析 A 选项中是由于硝酸钾的溶解度随温度变化大, 所以可用冷却结晶的方法除去硝酸钾中的氯化钠, A 不正确; C 选项中检验硫酸根离子

应先加入盐酸再加入氯化钡, 产生白色沉淀说明原溶液中存在硫酸根离子, 硫酸钡不溶于水不溶于酸, B 正确; C 选项中氨气能进行喷泉实验是因为其极易溶于水, C 不正确; D 中的氢氧化钙是微溶物, 能形成澄清石灰水, 其浓度很小, 不能形成较高浓度的氢氧化钙溶液。答案 B

总之, 在实验学习和复习中, 我们要着力于实验基本知识, 高考的考查中, 总是高起点低落点, 虽然题干是一个很新颖的工业流程, 但在我们要完成的点却是一些中学化学实验中的主干的基本知识。“万丈高楼平地起”, 只有有了扎实的基本功才能解决复习的问题。(收稿日期: 2014-09-10)