

微专题 8 四大平衡常数的综合应用

1. 四大平衡常数的比较

常数	受温度的影响	表达式
电离常数 K_a 或 K_b	K 随温度升高而增大	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$ $K_b = \frac{c(\text{B}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BOH})}$
水的离子积常数 K_w	K_w 随温度升高而增大	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
盐的水解常数 K_h	K_h 随温度升高而增大	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ $K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$
溶度积常数 K_{sp}	大多数 K_{sp} 随温度升高而增大, 少数会减小。如: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{M}_m\text{A}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{M}^{n+}(\text{aq}) + n\text{A}^{m-}(\text{aq})$ $K_{sp} = c^m(\text{M}^{n+}) \cdot c^n(\text{A}^{m-})$

2. 四大平衡常数间的关系

$$(1) K_h = \frac{K_w}{K_a} \text{ 或 } \frac{K_w}{K_b}$$



$$K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

$$= \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$



$$K_h = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$= \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

(2) 某些沉淀的 K_{sp} 与 K_w 的关系



$$K_{sp} = c(\text{M}^{n+}) \cdot c^n(\text{OH}^-) = c(\text{M}^{n+}) \cdot \left[\frac{K_w}{c(\text{H}^+)} \right]^n = c(\text{M}^{n+}) \cdot \left(\frac{K_w}{10^{-\text{pH}}} \right)^n$$

答案 8.7×10^{-7} $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$

解析 联氨为二元弱碱, 在水中的电离方程式与氨相似, 则联氨第一步电离的方程式为 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$, 再根据已知: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$ 的 $K = 8.7 \times 10^7$ 及 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$,

故联氨第一步电离平衡常数为 $K = \frac{c(\text{N}_2\text{H}_5^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{N}_2\text{H}_4)} = \frac{c(\text{N}_2\text{H}_5^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot c(\text{H}^+)} =$

$\frac{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)}{c(\text{N}_2\text{H}_4)} \times c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) = 8.7 \times 10^7 \times 1.0 \times 10^{-14} = 8.7 \times 10^{-7}$; 联氨为二元弱碱, 酸碱发

生中和反应生成盐, 则联氨与硫酸形成酸式盐的化学式为 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$ 。

3. (1) 已知 25°C 时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 该温度下 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中 $c(\text{H}^+) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(已知 $\sqrt{5.56} \approx 2.36$)

答案 2.36×10^{-5}

解析 $K_h = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_b}$

$c(\text{H}^+) \approx c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 而 $c(\text{NH}_4^+) \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

所以 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \approx 2.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 25°C 时, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ 的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-2}$, 则该温度下 NaHSO_3 水解反应的平衡常数 $K_h =$ _____, 若向 NaHSO_3 溶液中加入少量的 I_2 , 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”)。

答案 1×10^{-12} 增大

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

$K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$

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

$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$, 当加入少量 I_2 时, 发生反应: $\text{I}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + 3\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。

根据 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 可知, 由于 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 而 K_h 不变, 所以 $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 增大。

(3) 已知常温下, $K(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$ 。常温下, 含等物质的量浓度的 HCN 与 NaCN 的混合溶液显 _____ (填 “酸” “碱” 或 “中”) 性, $c(\text{CN}^-)$ _____ (填 “>” “<” 或 “=”) $c(\text{HCN})$ 。该溶液中各离子浓度由大到小的顺序为 _____。

答案 碱 $< c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 常温下 NaCN 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} \approx 1.61 \times 10^{-5}$, $K_h > K(\text{HCN})$, 故

CN^- 的水解能力强于 HCN 的电离能力, 由于 NaCN 与 HCN 的物质的量相等, 故水解产生的 $c(\text{OH}^-)$ 大于电离生成的 $c(\text{H}^+)$, 混合溶液显碱性, 且 $c(\text{CN}^-) < c(\text{HCN})$ 。

(4) 已知某温度时, Na_2CO_3 溶液的水解常数 $K_h = 2 \times 10^{-4}$, 则当溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) : c(\text{CO}_3^{2-}) = 2 : 1$ 时, 试求该溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

答案 10

解析 $K_h = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 2 \times 10^{-4}$, 又 $c(\text{HCO}_3^-) : c(\text{CO}_3^{2-}) = 2 : 1$, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

结合 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, 可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。