

# 2021—化学选择性必修1 《化学反应原理》



## 第三章 水溶液中的离子反应与平衡

### §3-1 电离平衡

## 3.1.2 电离平衡常数 强酸与弱酸比较



### 学习目标

- 1、会书写电离平衡常数表达式；
- 2、理解电离平衡常数的意义，并会定性判断；
- 3、掌握电离平衡常数的定量计算；
- 4、建立判断强弱电解质和“强酸制弱酸”的思维模型。

# 学习任务一 电离平衡常数 电离度

## 自主学习

**【问题1】** 怎样定量的比较弱电解质的相对强弱？电离程度相对大小怎么比较

### 一、电离平衡常数(K)

1. **定义**：弱电解质在一定条件下电离达到**平衡时**，溶液中的电离出来的**各离子浓度幂乘积**与**溶液中未电离的电解质分子浓度**的比值是一个常数，叫电离平衡常数。

2. **表示方法**：①对于**一元弱酸**： $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ，平衡时：

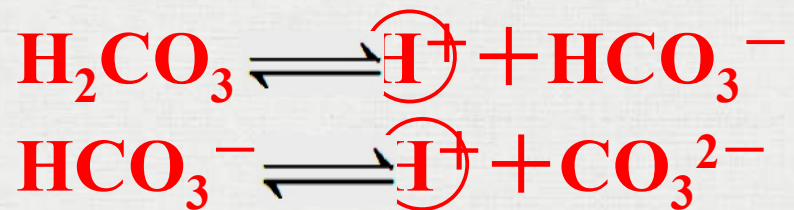
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

②对于**一元弱碱**： $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$ ，平衡时：

$$K_b = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})}$$



③多元弱酸的电离是分步进行的，每步各有电离平衡常数，通常用 $K_1$ 、 $K_2$ 等来分别表示。例如： $\text{H}_2\text{CO}_3$



$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

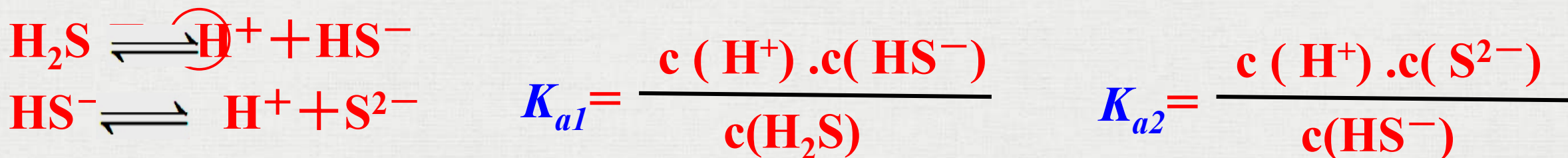
$$K_{a1} \gg K_{a2}$$

**注意：**④由于多元弱碱为难溶碱，所以一般不用电离平衡常数，而用以后要学到的难溶物的溶度积常数 $K_{sp}$ 。

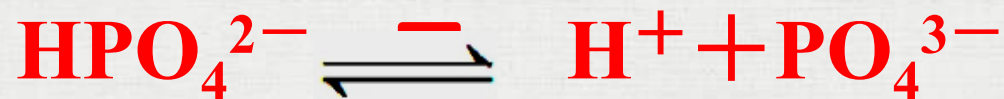
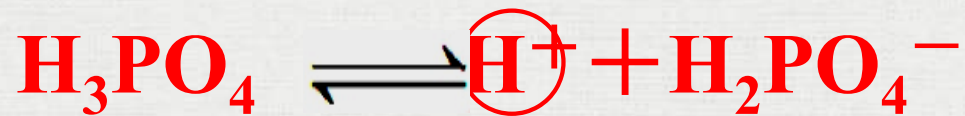


【练习1】 书写下列电解质的电离方程式，写出对应的电离常数表达式，多步电离的判断各步电离常数的大小。

(1)HClO (2)NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (3)H<sub>2</sub>S (4)H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



$$K_{a1} \gg K_{a2}$$



$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

$$K_{a3} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$$

【练习2】 [2014·新课标全国卷 I，27(1)(2)③]  $\text{H}_3\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$

(1)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元中强酸，

写出其电离平衡常数表达式：
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_2)}$$
。

(2)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  为 正盐 (填“正盐”或“酸式盐”)。



# 学习任务一 电离平衡常数 电离度

## 自主学习

**【问题探究】** 向两支分别盛有 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸溶液的试管中滴加等浓度的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液，观察现象。



### 强酸制弱酸

查阅资料发现，醋酸、碳酸和硼酸在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电离常数分别是：

$1.75\times 10^{-5}$ ， $4.4\times 10^{-7}$  (第一步电离) 和  $5.8\times 10^{-10}$ ，它们与酸性大小有何联系

醋酸中有大量气泡冒出。

硼酸中无气泡产生。

即酸性强弱顺序为醋酸>碳酸>硼酸。

### 3. 电离平衡常数的意义：

同温下，电离平衡常数越大，电离程度越大，其大小能反映酸碱性的相对强弱。

# 学习任务一 电离平衡常数 电离度

## 自主学习

【试一试】分析数据，结合实验，得出结论25℃时，几种弱酸的电离常数：

|                                |                      |
|--------------------------------|----------------------|
| HF                             | $3.5 \times 10^{-4}$ |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | $4.3 \times 10^{-7}$ |
| CH <sub>3</sub> COOH           | $1.8 \times 10^{-5}$ |
| HClO                           | $3.0 \times 10^{-8}$ |

不同温度下醋酸的电离常数

| 温度  | 电离常数                 |
|-----|----------------------|
| 25℃ | $1.8 \times 10^{-5}$ |
| 50℃ | $5.1 \times 10^{-5}$ |

### 4. 电离平衡常数的影响因素：

①内因：相同温度下，不同弱电解质的电离常数不同，即影响电离常数大小的主要因素是弱电解质本身的性质。

②外因：电离平衡常数与浓度无关，只与温度有关，升高温度， $K$ 值增大。

注意：电离常数大小的比较需在同一温度下进行。



## 5. 电离平衡常数的应用：

① 比较弱电解质相对强弱。

相同温度下，不同种弱酸，电离常数 ( $K$ ) 越大，其电离程度越大，酸性越强。其对应离子结合  $H^+$  能力就越弱。



强酸制弱酸

酸性：  $HA > HB$   $\downarrow$  结合  $H^+$  能力：  $B^- > A^-$



② 比较弱电解质中微粒浓度比值的变化。

如：醋酸溶液中加水稀释过程中  $\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$  是如何变化的？

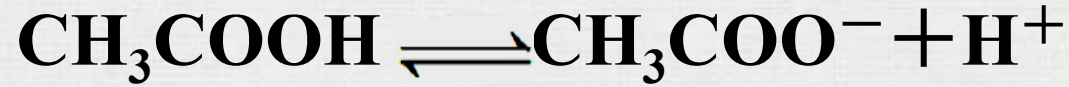
$$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)} = \frac{c(CH_3COO^-)c(H^+)}{c(CH_3COOH)c(H^+)} = \frac{K}{c(H^+)} \quad \text{增大}$$

$K$  变形减少变量

## 5. 电离平衡常数的应用：

### ③ 电离常数的计算——三段式法

**例1：** 求25 °C  $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 的电离平衡常数  $K$ 。



起始浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$      $a$                                      $0$                                      $0$

变化浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$      $x$                                      $x$                                      $x$

平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$      $a-x$                                      $x$                                      $x$

$$\text{则: } K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{a-x} \approx \frac{x^2}{a}$$

$$\text{电离度: } \alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{弱电解质分子总数}} \times 100\% = \frac{x}{a} \times 100\%$$

**【例题1】** (1) 25 °C时,在0.1 mol·L<sup>-1</sup>的HA溶液中,电离度为1%。求该温度下HA的电离常数。

(2) 计算25 °C时,0.2 mol·L<sup>-1</sup>的该酸溶液中的c(H<sup>+</sup>)。 **c(H<sup>+</sup>)=1.42×10<sup>-3</sup>mol/L**

|                             |                  |          |                      |          |                      |
|-----------------------------|------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
|                             | <b>HA</b>        | <b>⇌</b> | <b>A<sup>-</sup></b> | <b>+</b> | <b>H<sup>+</sup></b> |
| 起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> ) | <b>0.1</b>       |          | <b>0</b>             |          | <b>0</b>             |
| 变化浓度/(mol·L <sup>-1</sup> ) | <b>0.1×1%</b>    |          | <b>0.001</b>         |          | <b>0.001</b>         |
| 平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> ) | <b>0.1-0.001</b> |          | <b>0.001</b>         |          | <b>0.001</b>         |

$$K = \frac{0.001 \times 0.001}{0.1 - 0.001} = 1.01 \times 10^{-5} \approx 1.0 \times 10^{-5}$$

$$K \approx \frac{0.001 \times 0.001}{0.1} = 1.0 \times 10^{-5}$$



## 深度思考

1. 如何从定量的角度判断醋酸溶液中加水稀释一倍后，电离平衡移动的方向？

**提示**  $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ ，稀释一倍后，假设平衡不移动，

则  $Q = \frac{\frac{1}{2}c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \frac{1}{2}c(\text{H}^+)}{\frac{1}{2}c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1}{2}K_a$ ， $Q < K_a$ ，平衡向电离方向移动。

## 深度思考

### 影响电离平衡因素的角度分析

2. 同一温度下,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的电离平衡常数  $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ , 有人认为  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  差别很大的主要原因是第一步电离产生的  $\text{H}^+$  对第二步的电离起抑制作用造成的。你认为这种观点对吗? 试从影响平衡常数因素的角度阐明你的观点。

**提示** 这种观点不正确, 电离常数与温度有关, 与溶液中的  $\text{H}^+$  浓度无关。其差别大的主要原因是从  $\text{HCO}_3^-$  负电荷上解离一个正电荷 ( $\text{H}^+$ ) 比从中性分子 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) 中解离一个正电荷 ( $\text{H}^+$ ) 克服微粒之间的作用要大, 即内因影响电离常数。

【练习1】18 °C时,  $\text{H}_2\text{A}$ (酸):  $K_1=4.3\times 10^{-7}$ ,  $K_2=2.1\times 10^{-12}$ 。

$\text{H}_2\text{B}$ (酸):  $K_1=1.0\times 10^{-7}$ ,  $K_2=6.3\times 10^{-13}$ ,

在浓度相同的两种溶液中, 用“>”“<”或“=”填空。

(1)  $\text{H}^+$ 的浓度:  $\text{H}_2\text{A}$  >  $\text{H}_2\text{B}$ 。

(2) 酸根离子的浓度:  $c(\text{A}^{2-})$  >  $c(\text{B}^{2-})$ 。

(3) 酸分子的浓度:  $c(\text{H}_2\text{A})$  <  $c(\text{H}_2\text{B})$ 。

(4) 溶液的导电能力:  $\text{H}_2\text{A}$  >  $\text{H}_2\text{B}$ 。

【练习2】已知  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的醋酸溶液中存在电离平衡:



要使溶液中  $c(\text{H}^+)/c(\text{CH}_3\text{COOH})$  值增大, 可以采取的措施是( **D** )

A. 加少量烧碱溶液

B. 降低温度

C. 加少量冰醋酸

D. 加水



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：  
<https://d.book118.com/338131020025006053>