

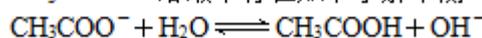
微专题：定量计算判断溶液的酸碱性

一. 水解常数的概念

在一定温度下，能水解的盐(强碱弱酸盐、强酸弱碱盐或弱酸弱碱盐)在水溶液中达到水解平衡时，生成的弱酸(或弱碱)浓度和氢氧根离子(或氢离子)浓度之积与溶液中未水解的弱酸根阴离子(或弱碱的阳离子)浓度之比是一个常数，该常数就叫水解平衡常数。

二. 水解常数(K_h)与电离常数的定量关系(以 CH_3COONa 为例)

CH_3COONa 溶液中存在如下水解平衡：



$$K_h = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a}$$

因而 K_a (或 K_b)与 K_w 的定量关系为：

$$(1) K_a \cdot K_h = K_w \text{ 或 } K_b \cdot K_h = K_w \quad (2) \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 的水解常数 } K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad (3) \text{NaHCO}_3 \text{ 的水解常数 } K_h = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

经典考题

例 1. 已知 25°C 时, $K_a c(\text{H}_2\text{A}) = 1 \times 10^{-5}$, $K_a c(\text{HA}^-) = 1 \times 10^{-10}$, 判断 NaHA 显_____性(填“酸”或“碱”), 通过简单计算说明你的理由_____。

【答案】：碱

$$\text{【解析】：} \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-, \quad K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-9}$$

$$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}, \quad K_a c(\text{HA}^-) = 1 \times 10^{-10}$$

因为 $K_h > K_a$, 则溶液显碱性

变式训练 1—1. 磷酸是三元弱酸，常温下三级电离常数分别是： $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$, 解答下列问题：

(1) 常温下, NaH_2PO_4 的水溶液 pH_____ (填“>” “<” 或 “=”)7, 用 K_a 与 K_h 的相对大小, 说明判断理由：_____。

(2) 常温下, Na_2HPO_4 的水溶液呈_____ (填“酸” “碱” 或 “中”)性, 用 K_a 与 K_h 的相对大小, 说明判断理由：_____。

【答案】：(1) < NaH_2PO_4 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.1 \times 10^{-3}} \approx 1.4 \times 10^{-12}$, $K_{a2} > K_h$, 即 H_2PO_4^- 的电离程度大于其水解程度, 因而 $\text{pH} < 7$ 。

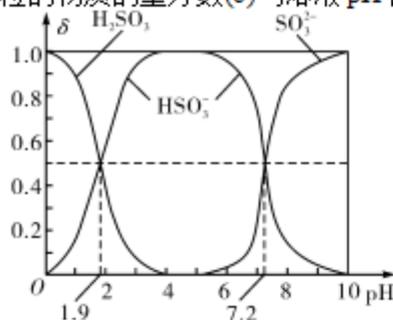
(2) 碱 Na_2HPO_4 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} \approx 1.61 \times 10^{-7}$, $K_h > K_{a3}$, 即 HPO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度, 因而 Na_2HPO_4 溶液显碱性

变式训练 1—2. 常温下 HCN 的电离常数 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 浓度均为 0.5 mol/L 的 NaCN 和 HCN 的混合溶液显_____ (填“酸”、“碱”或“中”)性, 通过计算说明其原因_____。

【答案】：碱

【解析】： $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} \approx 1.6 \times 10^{-5}$, $K_h > K_a$, CN^- 水解程度大于 HCN 的电离程度, 混合溶液显碱性。

例 2. 25℃时，H₂SO₃ 溶液中各含硫微粒的物质的量分数(δ)与溶液 pH 的变化关系如图甲所示。



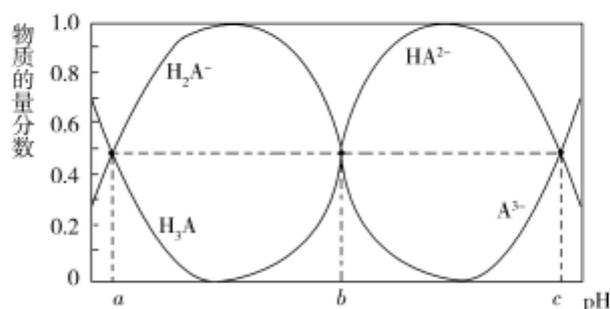
图甲

已知 25℃时，NaHSO₃ 的水溶液 pH < 7，用图中的数据通过计算解释原因_____。

【答案解析】：

根据图像 pH = 1.9 的交点计算水解常数： $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 10^{-1.9}$ ，则 $K_b = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)} \times \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-12.1}$ ，根据 pH = 7.2 的交点计算 $K_{a2} = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.2}$ ，由于 $K_b < K_{a2}$ ，所以 HSO₃⁻ 电离程度大于水解程度，NaHSO₃ 的水溶液 pH < 7。

变式训练 2—1. 【2020 年学科网 3 月第 1 次大联考，13】. 某三元羧酸 H₃A 在表面活性剂、洗涤剂、润滑剂等方面具有重要的地位。常温时，向 10 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 H₃A 溶液中滴入 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液，H₃A、H₂A⁻、HA²⁻、A³⁻ 的物质的量分数与溶液的 pH 的关系如图所示。



若 b=7，加入 20 mL NaOH 溶液时，溶液的 pH _____ (填“>”“<”或“=”) 7

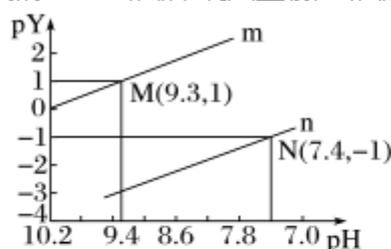
【答案解析】：

若 b=7，H₃A 的电离常数 $K_{a2} = 10^{-b} = 10^{-7}$ ，加入 20 mL NaOH 溶液时， $\text{H}_3\text{A} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HA}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，所得溶液的溶质为 Na₂HA，HA²⁻ 的电离常数即 K_{a3} ，则 $K_{a3} < K_{a2} = 10^{-7}$ ，HA²⁻ 的水解常数 $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-7}$ ，HA²⁻ 的电离程度小于其水解程度，溶液 pH > 7，显碱性。

【答案】：D

【解析】： H_2X 的电离方程式为 $H_2X \rightleftharpoons H^+ + HX^-$ ， $HX^- \rightleftharpoons H^+ + X^{2-}$ 。当 $\frac{c(HX^-)}{c(H_2X)} = \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 1$ 时，即横坐标为 0 时， $K_{a1} = c(H^+)$ ， $K_{a2} = c'(H^+)$ ，因为 $K_{a1} > K_{a2}$ ，故 $c(H^+) > c'(H^+)$ ，即 $pH < pH'$ ，结合图知，曲线 N 代表第一步电离，曲线 M 代表第二步电离。 $K_{a2} \approx 10^{-5.4}$ ，A 项正确；由上述分析知，曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系，曲线 M 表示 pH 与 $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)}$ 的变化关系，B 项正确；选择曲线 M 分析，NaHX 溶液中 $\frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} < 1$ 则 $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} < 0$ ，此时溶液 $pH < 5.4$ ，溶液呈酸性，故 NaHX 溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$ ，C 项正确；电荷守恒式为 $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(HX^-) + 2c(X^{2-})$ ，中性溶液中存在 $c(H^+) = c(OH^-)$ ，故有 $c(Na^+) = c(HX^-) + 2c(X^{2-})$ ，由 C 项分析知， $c(HX^-) = c(X^{2-})$ 或 $c(HX^-) > c(X^{2-})$ 时溶液一定呈酸性，故中性溶液中 $c(HX^-) < c(X^{2-})$ ，D 项错误。

变式训练 2—4. 25℃时，向一定浓度的 Na_2X 溶液中滴入盐酸，溶液的 pH 与离子浓度变化关系如图所示。



已知： H_2X 是二元弱酸，Y 表示 $\frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)}$ 或 $\frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ ， $pY = -\lg Y$ 。下列叙述不正确的是()

- A. 曲线 n 表示 pH 与 $p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系
 B. $K_{a2}(H_2X) = 1.0 \times 10^{-10.3}$
 C. NaHX 溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$
 D. 当溶液呈中性时， $c(Na^+) = c(HX^-) + 2c(X^{2-}) + c(Cl^-)$

【答案】：C

【解析】： H_2X 为二元弱酸，以第一步电离为主，则 $K_{a1}(H_2X) > K_{a2}(H_2X)$ ，则 pH 相同时 $\frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} < \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ ， $pY = -\lg Y$ ，则 $p \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} > p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ ，则 m、n 分别表示 pH 与 $p \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)}$ 、 $p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系。则根据分析可知，n 表示 pH 与 $p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系，故 A 不符合题意；M 点 $pH = 9.3$ ， $c(H^+) = 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $p \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = -\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 1$ ，则 $\frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 0.1$ ，所以 $K_{a2}(H_2X) = \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} \times c(H^+) = 10^{-9.3} \times 0.1 = 1.0 \times 10^{-10.3}$ ，故 B 不符合题意；根据 B 可知 HX^- 的电离平衡常数为 $1.0 \times 10^{-10.3}$ ；曲线 n 表示 pH 与 $p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系，N 点 $pH = 7.4$ ， $p \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)} = -\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)} = -1$ ， $\frac{c(HX^-)}{c(H_2X)} = 10$ ，所以 HX^- 的水解平衡常数 $K_b = \frac{c(H_2X) \cdot c(OH^-)}{c(HX^-)} = \frac{1}{10} \times \frac{10^{-14}}{10^{-7.4}} = 1.0 \times 10^{-7.6} > 1.0 \times 10^{-10.3}$ ，说明 HX^- 的水解程度大于其电离程度，则 NaHX 溶液呈碱性， $c(H^+) < c(OH^-)$ ，故 C 符合题意；当溶液呈中性时， $c(H^+) = c(OH^-)$ ，根据电荷守恒可知： $c(Na^+) = c(HX^-) + 2c(X^{2-}) + c(Cl^-)$ ，故 D 不符合题意。