

高考中有关电离常数相关计算及其拓展

■深圳科学高中 徐俊龙

2017 年高考考试大纲教育部考试中心已于 2016 年 10 月向全社会发布,仔细阅读 2017 年大纲,对比发现在电解质溶液这块与 2016 年大纲比较变化之处是:原来“了解弱电解质在水溶液中的电离平衡”变为“理解弱电解质在水中的电离平衡,能利用电离平衡常数进行相关计算”;原来“了解难溶电解质的沉淀溶解平衡及沉淀转化的本质”改为“⑧了解难溶电解质的沉淀溶解平衡。理解溶度积 (K_{sp}) 的含义,能进行相关的计算”;这两处改动能力要求提高,将了解改为了理解,且强化了平衡常数计算问题,在 2017 年复习备考中需要强化,为此笔者梳理本考点部分考题,供 2017 届高三学生二轮复习参考使用。

一、高考回顾

1. (2016·全国卷Ⅲ第 13 题) 下列有关电解质溶液的说法正确的是 ()

- A. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入少量水, 溶液中 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 减小
- B. 将 CH_3COONa 溶液从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 增大
- C. 向盐酸中加入氨水至中性, 溶液中 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} > 1$
- D. 向 AgCl 、 AgBr 的饱和溶液中加入少量 AgNO_3 , 溶液中 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)}$ 不变

【解析】 CH_3COOH 的电离平衡常数, $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 则 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 加水稀释, K_a 不变, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, 故比值变大, A 错误; CH_3COONa 溶液中 CH_3COO^- 水解平衡常数, $K_h = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 升高温度, 水解平衡正向移动, K_h 增大, 则 $\frac{1}{K_h} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 减小, B 错误; 溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒可知, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, C 错误; 向 AgCl 、 AgBr 的饱和溶液中加入少量 AgNO_3 , 沉淀溶解平衡逆向移动, 由于 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Br}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{K_{sp}(\text{AgBr})}$, K_{sp} 仅与温度有关, 故 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)}$ 不变, D 正确。

【答案】D

2. 【2016·全国卷Ⅱ第 26 题第 (4) 问节选】联氨 (N_2H_4) 为二元弱碱, 在水中的电离方式与氨相似。联氨第一步电离反应的平衡常数值为 _____ (已知: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$ 的 $K = 8.7 \times 10^7$; $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$)。联氨与硫酸形成的酸式盐的化学式为 _____。

【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 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$, 类似于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与硫酸形成 $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ 。

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

3. 【2016·海南卷·第 14 题第 (4) 问节选】已知: $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $K_a = 2.0 \times 10^{-13}$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于 NaOH 溶液反应的平衡常数等于 _____。

【解析】 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于 NaOH 溶液发生反应: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{AlO}_2^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{AlO}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2.0 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-14}} = 20$

【答案】20

二、拓展变式

【例 1】常温下, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20 mL 同浓度的某种一元酸 HX , 滴定过程溶液 pH 随 x 的变化曲线如图 1 所示 (忽略中和热效应), 下列说法正确的是 ()

- A. HX 溶液加水稀释后, 溶液中 $\frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 的值增大
- B. HX 的电离常数 $K_{\text{HX}} = \frac{10^{-7}x}{100-x}$ (x 为滴定百分数)
- C. 当滴定百分数为 100 时, 溶液中水的电离程度最小
- D. 滴定分数大于 100 时, 溶液中离子浓度关系一定是:

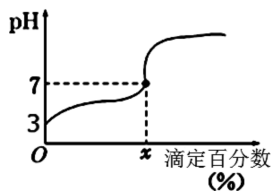


图 1

$c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

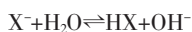
【解析】由图可知HX为弱酸，加水稀释促进电离， $n(\text{X}^-)$ 增大， $n(\text{HX})$ 减小，故 $\frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 的值减小，A错误；设HX的量是100，根据图像知有x被反应那一点来算， $K=10^{-7}/x/(100-x)$ ，B正确；当滴定百分数为100时，二者刚好反应，生成的盐NaX中B水解，水的电离程度最大，C错误；滴定百分数大于100时，即NaOH过量，当 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaX})} \geq 1$ ，溶液中离子浓度关系可能为： $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{X}^-) > c(\text{H}^+)$ ，D错误。

【答案】B

【例3】计算：25℃时，1.20 mol·L⁻¹的KX溶液pH（请写出计算过程）（已知： $K_a(\text{HX})=3.00 \times 10^{-8}$ ； $\lg 2=0.3$ ）

【解析】根据题给数据可计算出水解常数 K_h 的具体值，再列出水解的三段式来算出 $c(\text{OH}^-)$ ，进而可求得pH。

$$K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HX})}{c(\text{X}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a(\text{HX})} = \frac{10^{-14}}{3 \times 10^{-8}}$$



c(起始)/mol·L ⁻¹	1.2	0	0
c(转化)/mol·L ⁻¹	x	x	x
c(平衡)/mol·L ⁻¹	1.2-x	x	x

由于 $c(\text{X}^-)$ 的其实浓度较大，X⁻水解程度较小，因水解损失的可忽略，即：1.2-x≈1.2

$$K_h = \frac{x^2}{1.2-x} \approx \frac{x^2}{1.2} = \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-8}} \text{ 可解得 } x=2 \times 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-3.5}} = \frac{1}{2} \times 10^{-10.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10.5 - \lg 2^{-1} = 10.5 + \lg 2 = 10.5 + 0.3 = 10.8。$$

【例4】若某可逆反应平衡常数 $K > 1.0 \times 10^5$ ，则可认为该反应进行程度较大，正反应趋于完全；请列式计算、判断说明，某温度下反应： $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{CuS}(\text{s})$ 的进行程度（已知该温度下： $K_{a1}=1.0 \times 10^{-7}$ ； $K_{a2}=7.0 \times 10^{-15}$ ； $K_{sp}(\text{CuS})=6.0 \times 10^{-36}$ ）

【解析】将平衡常数进行变形，再代入数据进行计算，得出结论，具体见答案所示 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CuS})} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^{-15}}{6 \times 10^{-36}} \approx 1.2 \times 10^{14}$ ，K较大，该反应正向进行较完全。

三、实战模拟

1. (2017届广东深圳) 常温下， H_3PO_4 与NaOH溶液反应的体系中，含磷各物种的分布分数（平衡时某物种的浓度占各物种浓度之和的分数）与pH的关系如图2所示 [已知 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 难溶于水]。下列有关说法不正确的

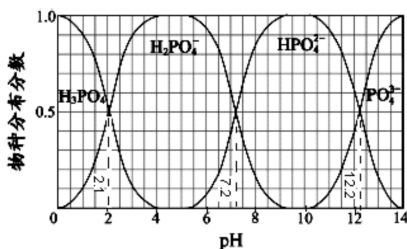


图2

是 ()

- A. H_3PO_4 的 $K_{a3}=10^{-12.2}$ ， HPO_4^{2-} 的水解平衡常数为 $10^{-6.8}$
- B. Na_2HPO_4 溶液显碱性，若向溶液中加入足量的 CaCl_2 溶液，溶液则显酸性
- C. $\text{pH}=13$ 时，溶液中各微粒浓度大小关系为： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HPO}_4^{2-}) > c(\text{PO}_4^{3-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- D. 为获得尽可能纯的 NaH_2PO_4 ，pH应控制在4~5.5左右

2. (2017届湖北八校第一次联考) 常温下，向50 mL溶有0.1 mol Cl_2 的氯水中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液，得到溶液pH随所加NaOH溶液体积的变化图像如图3所示。下列说法正确的是 ()

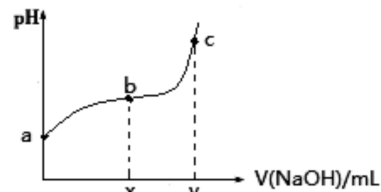


图3

- A. 若a点 $\text{pH}=4$ ，且 $c(\text{Cl}^-)=m \cdot c(\text{ClO}^-)$ ，则 $K_a(\text{HClO}) = \frac{10^{-4}}{m+1}$
- B. 若 $x=100$ ，b点对应溶液中： $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，可用pH试纸测定其pH

C. 若 $y=200$ ，c点对应溶液中： $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = 2c(\text{Cl}^-) + c(\text{HClO})$

D. b~c段，随NaOH溶液的滴入， $\frac{c(\text{HClO})}{c(\text{ClO}^-)}$ 逐渐增大

3. (2017届广东深圳) 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硫酸溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 三者中所占物质的量分数(α)随pH变化的关系如图4所示。下列表述正确的是 ()

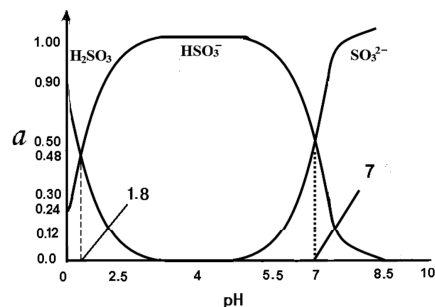


图4

- A. $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ $K=10^{-5.2}$
- B. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_3 溶液中，存在： $c^2(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) + K_w$
- C. 在 $\text{pH}=2.5$ 溶液中： $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. 向 pH 为8.5的上述体系中通入极少量 Cl_2 的过程中，溶液中 $c(\text{HSO}_3^-)$ 和 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 均减小

4. 按要求完成下列各题的相关计算

(1) 在25℃下，将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合，反应平衡时溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ，用含a的代数式表示 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 25℃时，将 $a \text{ mol} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 溶于水，向该溶液滴加 $b \text{ L}$ 氨水后溶液呈中性，所滴加氨水的浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数取 $K_b = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）

(3) 在25℃下，将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶于水配成溶液，向其中滴加等体积的 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸使溶液呈中性（不

高考理科综合答题技巧与策略

■江苏省仪征中学 宣雯雯 张玉明

理综考试与单科考试不同,有自身明显特点:一是综合性强,应试者需要在三门不同学科间频繁切换思维,答题难度增大;二是题量大,如果时间分配不合理,则会造成时间不够用,规定时间内无法完成答题;三是分值高,不容有错,会导致考生心理紧张,患得患失,主张不定。许多同学对考好理综信心不足,存在畏惧心理。从以往学生应试情况来看,主要在时间分配、答题顺序、答题技巧等应试策略方面存在问题,准备不够充分,最终导致未能发挥出自己的应有水平,影响考试成绩,实为可惜。本文针对这些问题作一些阐述。

一、时间安排

理综考试的总分为300分,时间150分钟。如何合理安排时间,极为重要,关系到理综考试的成败。以往有不少同学正是由于时间控制不好,答题速度较慢,或在个别学科或个别题目上耗时太多,导致时间不够,最终难题没答出来,容易得分的题目没时间答,导致考试失败。

理综考试的时间分配建议如下:按试卷类型分,一般理综第一卷用时约50分钟,第二卷用时约100分钟。按学科来分,生物学约需要40分钟,化学约需要50分钟,物理约需要60分钟。

要做到时间安排合理,最主要的是控制好做题速度,不

宜太快,太快易出错,但也不能太慢。基本原则是“稳中求快,准确性第一”。

二、做题顺序

一般来说,理综各科目都是按先易后难的顺序排列的,因为命题老师也希望通过这样一种循序渐进的安排,让考生尽快进入到答题状态中。因此,我们在做题的时,尽可能的依据题目安排的顺序一一作答。这不仅符合心理习惯,而且能够使应试者心中有数:已经做到了第几题,还有多少题没有做,可随时掌握做题进度,自动调控时间。

当然,有些同学喜欢分学科集中作答,也有同学喜欢先从自己优势学科入手,这都是可以的。前者的优点是思维集中,避免思维跳跃;后者可以稳定情绪,为其他学科奠定基础。但不管采用何种做题顺序,这种顺序一定是平时反复演练过的。如果平时从未演练过,不要贸然采用,否则在时间的把控上会出现问题。

三、答题技巧

1. 通览全卷,沉着应战。

当拿到试卷以后,不要匆忙答题,应该先将全卷通览一遍,了解试卷的题量、试题的类型、所考的内容、试题的难易和每题的分值等,做到心中有数,沉着应战。理综试卷题

考虑盐酸和醋酸的挥发),用含a和b的代数式表示醋酸的电离常数 K_a =_____。

(4) 在25℃下,将 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸与 $b \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ba(OH)₂溶液等体积混合,充分反应后,溶液中存在 $2c(\text{Ba}^{2+})=c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,则该混合溶液中醋酸的电离常数 K_a =_____ (用含a和b的代数式表示)。

(5) 查阅资料可知:常温下, $K_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]=1.10\times 10^7$, $K_{\text{sp}}[\text{AgCl}]=1.76\times 10^{-10}$ 。

①银氨溶液中存在平衡: $\text{Ag}^+(\text{aq})+2\text{NH}_3(\text{aq})\rightleftharpoons\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$,该反应平衡常数的表达式为 $K_{\text{稳}}=_____$ 。

②计算得到可逆反应 $\text{AgCl}(\text{s})+2\text{NH}_3(\text{aq})\rightleftharpoons\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})+\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的化学平衡常数 $K=_____$ (本空保留4位有效数字),1 L 1 mol·L⁻¹氨水中最多可以溶解AgCl_____mol(本空保留

2位有效数字)。

(6) 反应 $\text{NH}_4^++\text{HCO}_3^++\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{CO}_3$ 的平衡常数 $K=_____$ 。(已知常温下 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 $K_b=2\times 10^{-5}$, H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1}=4\times 10^{-7}$; $K_{a2}=4\times 10^{-11}$)

参考答案

1.C 2.C 3.B

4. (1) $\frac{10^{-9}}{a-0.01}$; (2) $\frac{a}{200b}$; (3) $\frac{10^{-7}(a-b)}{b}$;

(4) $\frac{2b\cdot 10^{-7}}{a-2b}$;

(5) ① $\frac{c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c(\text{Ag}^+)\cdot c^2(\text{NH}_3)}$; ② 1.936×10^{-3} ; 0.044;

(6) 1.25×10^{-3}

责任编辑 李平安