



溶液中的平衡常数

◇ 江苏 顾海艳

从近年的高考题发现,化学平衡常数已成为了高考命题的热点,电离平衡常数和沉淀溶解平衡常数也渐有“升温”的表现,因此,“溶液中的平衡常数”将继续成为高考的重点及热点。

1 水的离子积常数及应用

例 1 不同温度下,水溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的关系如图 1 所示. 下列说法正确的是()。

A 若从 a 点到 c 点,可采用在水中加入酸的方法;

B b 点对应的醋酸中由水电离的

$$c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

C c 点对应溶液的 K_w 大于 d 点对应溶液的 K_w ;

D $T^\circ\text{C}$ 时, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液的 $\text{pH} = 11$

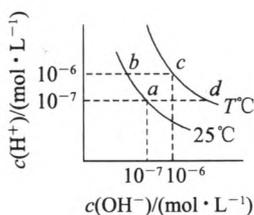


图 1

解析 本题重点考查不同温度下水的电离平衡和水的离子积常数的计算. a 点对应的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 相等,同理 c 点对应的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 也相等,溶液一定呈中性,从 a 点到 c 点,可以采用升温的方法,选项 A 错误; K_w 只与温度有关,同温度下不同酸碱性溶液的 K_w 相同, a 点和 b 点的 K_w 都是 10^{-14} , c 点和 d 点的 K_w 都是 10^{-12} ,酸和碱溶液都会抑制水的电离,酸溶液中由水电离的 $c(\text{H}^+)$ 与溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 相等,也就是 $c_{\text{水电离}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B、C 均错误; $T^\circ\text{C}$ 时, $K_w = 10^{-12}$, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,选项 D 正确. 答案为 D.

2 电离平衡常数、水解平衡常数的计算

例 2 (2013 年山东卷) 25°C 时, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ 的电离常数 $K_a = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该温度下 NaHSO_3 的水解平衡常数 $K_b = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , 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”).

解析 $K_a = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$, $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$, $K_b = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_w}{c(\text{HSO}_3^-)} = 1.0 \times 10^2 \times 10 \times 10^{-14} = 1.0 \times 10^{-12}$, 当加入少量 I_2 时, 溶液酸性增强, $c(\text{H}^+)$ 增大, 但是温度不变, K_b 不变, 则 $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 增大.

点评 对于多元弱酸来说, 由于上一级电离产生的 H^+ 对下一级电离起到抑制作用, 一般 $K_1 \geq K_2 \geq K_3$, 即第 2 步电离通常比第 1 步电离难得多, 第 3 步电离又比第 2 步电离难得多, 因此在计算多元素弱酸溶液的 $c(\text{H}^+)$ 或比较弱酸酸性相对强弱时, 通常只考虑第 1 步电离.

3 电离平衡常数、溶度积常数的综合应用

例 3 (2014 年广东卷) 表 1 是几种弱电解质的电离平衡常数、难溶电解质的溶度积 K_{sp} (25°C).

表 1

电解质	平衡方程式	平衡常数 K	K_{sp}
CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	1.76×10^{-5}	—
H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_1 = 4.31 \times 10^{-7}$ $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	1.1×10^{-10}	—
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$ $K_3 = 2.20 \times 10^{-13}$	—
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.76×10^{-5}	—
BaSO_4	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	—	1.07×10^{-10}
BaCO_3	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	—	2.58×10^{-9}

回答下列问题:

(1) 由表 1 分析, 若① CH_3COOH , ② HCO_3^- , ③ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ④ H_2PO_4^- 均可看作酸, 则酸性由强到弱的顺序为 (填编号).

(2) 25°C 时, 向 $10 \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚溶液中滴加 $V \text{ mL } 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水, 混合液中粒子浓度关系正确的是 .

A 若混合液 $\text{pH} > 7$, 则 $V \geq 10$;



预设与生成—— 课堂教学的“一对兄弟”

◇ 江苏 宋武美

教师在课前会对教学活动中的各个环节做充分的预设,但是再充分的预设,在课堂上都应随学生的学习情况进行调整.因为教学过程是动态的、生成的,教学过程中经常会出现预想不到的情况.教师要利用自己的教育机智合理地利用课堂生成的问题,使学生学习的主动性得到充分的发挥,从而使课堂教学更加有效.因此如何处理好预设与生成的关系,就成了构建有效课堂的一个重要问题.笔者结合曾上过的一节赛课(课题为“硫与可持续发展(复习课)”),简要分析对预设与生成关系的理解和处理.

1 重视预设,教给学生需要的内容

“每位老师都要带着自己的哲学思想走向课堂”和“为学习而设计”是对“预设”的完整定义,即预设要做到教师的经验、智慧与学生学习需要相统一,教师在解读教材知识内容,理解重点、难点之后,要根据学生的学习基础和学习需要确定教学目标、选择教学内容、设计教学过程.

1) 按照学生的学习基础选择教学内容

“硫及其化合物的性质及应用”是近几年常考的考点.要想在1个课时内将硫及其化合物复习完,时间上肯定不允许,也不可能面面俱到.考虑再三,笔者决定将重点放在二氧化硫及硫酸的性质复习上.

考虑到学生的学习基础,难度一定要适中,要努力做到让学生“跳一跳摘到果子”.赛课是借班上课,又是复习课,如果采用单一的讲练式复习教学,学生肯定不感兴趣.结合元素化合物知识的特点,笔者采用问题情境和探究实验结合的教学方式,创设有效学习情境,优化课堂教学,适时地利用探究实验来解决问题.

2) 创设问题情境,激发学生的学习兴趣

复习课中采用问题情境的设计,是预设的一个关键.拿到课题后,笔者首先想到在复习课如果只是把知识点简单罗列出来,效果肯定很差.因此决定采用2个开放式问题情境为依托,将知识网络再现.

问题情景1:某化工厂仓库里有2钢瓶气体,一瓶是SO₂,一瓶是CO₂,由于置于潮湿的仓库中,标签已

B 若混合液 pH<7,则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$;

C $V=10$ 时,混合液中水的电离程度小于 10 mL 0.01 mol·L⁻¹ 苯酚溶液中水的电离程度;

D $V=5$ 时, $2c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2c(\text{NH}_4^+) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) + c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$

(3) 如图 2 所示,有 T_1 、 T_2 2 种温度下 2 条 BaSO₄ 在水中的沉淀溶解平衡曲线,讨论 T_1 温度时 BaSO₄ 的沉淀溶解平衡曲线,下列说法中不正确的是 ().

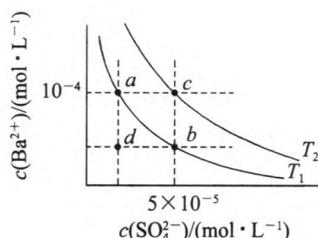


图 2

A 加入 Na₂SO₄ 可使溶液由 a 点变为 b 点;

B 在 T_1 曲线上方区域(不含曲线)任意一点时,均有 BaSO₄ 沉淀生成;

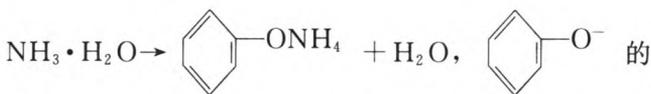
C 蒸发溶剂可能使溶液由 d 点变为曲线上 a、b 之间的某一点(不含 a、b);

D 升温可使溶液由 b 点变为 d 点



(1) 根据电离平衡常数可判断弱酸的相对强

弱,平衡常数越小,酸性越弱。(2)



水解程度远远大于 NH_4^+ 的水解程度,选项 A 错误. 体积略小于 10 mL 时, pH 也可能大于 7, 选项 B 错误. 若 $\text{pH} < 7$, 则该式不符合电荷守恒, 应是 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONH}_4$ 促进水的电离, 而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 抑制水的电离, 选项 C 错误. 当 $V=5$ mL 时, 正好组成

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONH}_4$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的混合液, 且二者等

量, 选项 D 正确. (3) 温度不变 K_{sp} 不变, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大, $c(\text{Ba}^{2+})$ 减小, 选项 A 正确; T_1 曲线上方区域, 任意一点为过饱和溶液, 有 BaSO₄ 沉淀生成, 选项 B 正确; 蒸发溶剂, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ba}^{2+})$ 均增大, 而由 d 点到 a 点 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 保持不变, 由 d 点到 b 点 $c(\text{Ba}^{2+})$ 保持不变, 选项 C 正确; 升温 K_{sp} 增大, $c(\text{Ba}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 应均增大, 选项 D 错误.

(作者单位:江苏省盐城市第一中学)