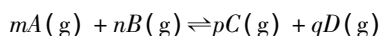


以高考考点为视角 聚焦四大平衡常数

浙江省东阳市中天高级中学 322100 黄 华

一、化学反应平衡常数

化学反应平衡是四大平衡体系之首,常考题型主要有求解化学反应平衡常数、转化率、物质的平衡浓度、根据平衡常数判断平衡移动的方向等情况,这些都与化学平衡常数密不可分。对于可逆反应:



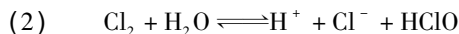
在一定温度下达到平衡时:

$$K = \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)}$$

例1 (2011海南高考题15) 在298 K、100 kPa条件下,1 L水可溶解0.09 mol的Cl₂,通过实验测得约有1/3的溶于H₂O的Cl₂与H₂O发生反应。请回答下列问题:(1)写出该反应的离子方程式;(2)计算出该反应的平衡常数;(3)将少量NaOH固体加入上述平衡体系中,平衡将如何移动;(4)增大Cl₂的压强,Cl₂在水中的溶解度将如何变化,此时平衡将如何移动。

分析 本题主要考查了化学平衡的相关内容,解题关键是Cl₂与H₂O反应。根据题干已知条件“约有1/3的溶于H₂O的Cl₂与H₂O发生反应”,写出此离子方程式;平衡常数的计算需要列出三段式求解;加入少量NaOH固体,会使H⁺减少,使平衡向正反应方向发生移动;增大压强,Cl₂浓度会增大,使平衡向正反应方向移动。

解 (1) Cl₂ + H₂O \rightleftharpoons H⁺ + Cl⁻ + HClO;



起始浓度: 0.09 0 0 0

变化浓度: 0.09 × $\frac{1}{3}$ 0.03 0.03 0.03

平衡浓度: 0.06 0.03 0.03 0.03

$$K = \frac{c(H^+) \cdot c(Cl^-) \cdot c(HClO)}{c(Cl_2)} = 0.00045$$

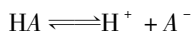
(3) 正反应方向;(4) 增大,正反应方向

评注 对于求解化学平衡常数的题型,学生需要分析出各组分浓度的变化情况,列出三段式,

根据化学平衡常数表达式进行计算,学生在解题过程中应注意单位的换算。

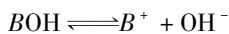
二、电离平衡常数

对弱电解溶液的考查题型主要有求电离平衡常数、弱电解质的浓度、由K_a或K_b求pH,是从化学平衡中派生出来的。电离平衡常数是弱电解质电离程度的标志。对于一元弱酸HA:



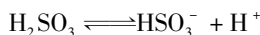
$$K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

对于一元弱碱BOH:



$$K_b = \frac{c(B^+) \cdot c(OH^-)}{c(BOH)}$$

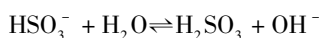
例2 (2013年山东卷理综29) 在25℃条件下,已知反应



的电离平衡常数为K_a = 1 × 10⁻² mol · L⁻¹,此温度时NaHSO₃的水解平衡常数K_b是多少?若将少量的I₂加入NaHSO₃溶液中,溶液中 $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}$ 将如何变化?

分析 这是考查弱电解质电离平衡常数表达式的应用及与温度关系的题型。学生应根据题中已知离子方程式写出电离平衡常数表达式;写出NaHSO₃的水解方程式,结合电离平衡常数计算出水解平衡常数;注意平衡常数与温度有关。

$$\text{解 } K_a = \frac{c(HSO_3^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2SO_3)}$$



$$K_b = \frac{c(H_2SO_3) \cdot K_w}{c(HSO_3^-) \cdot c(H^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} =$$

1.0 × 10⁻¹²;向NaHSO₃溶液中加入少量I₂时,会使溶液酸性增强,c(H⁺)增大,由于温度不变,K_b

就不会改变,所以 $\frac{c(H_2SO_3)}{c(HSO_3^-)}$ 会增大。

评注 对于求解一元弱电解质电离平衡常数的题型 需要学生根据题中已知条件 列出电离方程式 写出 K_a 或 K_b 表达式。需要注意的是对于多元弱酸的分步电离 以第一步电离为主。

三、沉淀溶解平衡常数

沉淀溶解平衡考查题型有数形结合的相关计算、金属沉淀的先后顺序的判断、金属沉淀完全时的 pH 及沉淀分离的相关计算等,而求解这些问题都离不开溶度积常数 (K_{sp})。 $M_m A_n$ 的饱和溶液: $K_{sp} = c^m(M^{n+}) \cdot c^n(A^{m-})$, 反映了难溶电解质在水中的溶解能力。

例 3 (2010 年山东理综 15) 在某温度下,当溶液中 $Fe(OH)_3(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 分别达到沉淀溶解平衡后,改变溶液 pH, 溶液中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的浓度变化如图 1 所示,则下列判断错误的是 ()。

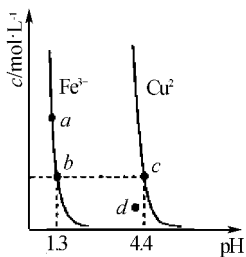


图 1

A. $K_{sp}[Fe(OH)_3] < K_{sp}[Cu(OH)_2]$

B. 向溶液中加入适量固体 NH_4Cl 后,可由 a 点变到 b 点

C. c、d 两点处的 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$ 乘积相等

D. $Fe(OH)_3$ 、 $Cu(OH)_2$ 分别在 b、c 两点达到饱和

分析 本题比较全面地考查了沉淀溶解平衡常数的知识内容。要求学生会读图,掌握平衡常数的表示式;知道平衡常数与难溶电解质的性质和温度有关;理解溶解平衡的含义,大于饱和溶液的最大值,有沉淀析出,小于则不析出。

解 b、c 两点,溶液中的金属离子浓度相同,设为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c(OH^-)_c = 10^{-9.6}$ $c(OH^-)_b = 10^{-12.7}$, $K_{sp}[Fe(OH)_3] = X \times (10^{-12.7})^3$, $K_{sp}[Cu(OH)_2] = X \times (10^{-9.6})^2$, 所以 $K_{sp}[Fe(OH)_3] < K_{sp}[Cu(OH)_2]$, 故 A 正确。由图可知,由 a 点变到 b 点碱性是增强的,固体 NH_4Cl 溶于水后显酸性,会使溶液的碱性降低,故 B 错误。 K_w 与温度有关,所以 c、d 两处的 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$ 乘积相等,故 C 正确。溶度积曲线上的点代表溶液是饱和的,曲线左下方的点都不饱和,

右上方的点都是 $K < Q$ 沉淀会析出 故 D 正确。

评注 本题利用了数形结合的方式考查学生对沉淀溶解平衡常数的掌握。要求学生理解沉淀溶解平衡的定义、表示方法、影响因素及意义,同时能够灵活运用溶度积规则。

四、水的离子积常数

水的离子积常数是水电离平衡时的性质,既适用于纯水,还适用于酸、碱性稀溶液。在稀溶液中 $c(OH^-) \cdot c(H^+) = K_w$ 其中 $c(OH^-)$ 、 $c(H^+)$ 是溶液中的 OH^- 、 H^+ 的浓度; H_2O 电离出的 H^+ 的数目与 OH^- 的数目相同。 K_w 只与温度有关,温度升高 K_w 增大。

例 4 (2014 年福建卷 10) 对于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液,下列说法正确的是 ()。

A. NaHCO_3 的电离方程式为



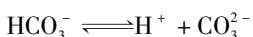
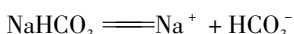
B. 25°C 时,加水稀释后, $n(H^+)$ 与 $n(OH^-)$ 的乘积增大。

C. 溶液中的离子浓度关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$

D. 温度升高 $c(\text{HCO}_3^-)$ 增大

分析 本题涉及 NaHCO_3 的电离平衡与水解平衡。 NaHCO_3 先完全电离成先 Na^+ 、 HCO_3^- 由于溶液中存在 HCO_3^- 所以是部分电离的;正确写出电荷守恒关系式;知道温度升高,水解与电离程度均增大。根据所学知识,逐步排除错误选项,得出正确答案。

解 NaHCO_3 的电离方程式为



故 A 错误。根据 $K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-)$ 可得 $K_w \cdot V^2 = n(H^+) \cdot n(OH^-)$, 温度一定时, K_w 不变,故 B 正确。根据电荷守恒的表达式, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 故 C 错误。温度升高, HCO_3^- 的水解与电离程度都增大 $c(\text{HCO}_3^-)$ 减小, 故 D 错误。

评注 在求解水的离子积常数这类题目时,应记住水的离子积也适用于稀溶液。此题的错误率较高,学生容易将选项 B 中 $n(H^+)$ 与 $n(OH^-)$ 看成 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$, 直接判定 B 项错误,要求学生应该认真审题。 (收稿日期:2017-01-10)