

解析一道考查弱电解质性质的原创题

江苏省南京市高淳区湖滨高级中学 211300 万 勇

弱电解质的性质是中学化学中重要的知识点,也是高考的重点、难点和必考点。其内容涉及:电离平衡常数的运用、水解的原理、弱电解质的稀释、电荷守恒、物料守恒等。根据以上考点特设计如下题目。

试题 已知 25℃ 时部分弱电解质的电离平衡常数数据见下表:

化学式	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	HClO
平衡常数	$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$	$K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$	$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$

回答下列问题:

(1) 物质的量浓度均为 0.1 mol/L 的四种溶液:

- a. CH₃COOH b. Na₂CO₃
c. NaClO d. NaHCO₃

pH 由小到大的排列顺序是 ____ (用字母表示)

(2) 常温下, 0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COOH 溶液加水稀释过程中, 下列表达式的数据变大的是 ____ (填序号)

- A. $c(\text{H}^+)$ B. $c(\text{H}^+) / c(\text{CH}_3\text{COOH})$
C. $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ D. $c(\text{OH}^-) / c(\text{H}^+)$

(3) 体积为 100 mL pH = 2 的 CH₃COOH 与一元酸 HX 加水稀释过程中 pH 与溶液体积的关系如图 1 所示, 则 HX 的电离平衡常数 ____ (填“大

于”、“小于”或“等于”) CH₃COOH 的电离平衡常数。

理由是: ____。

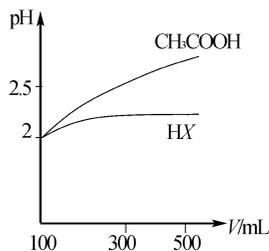


图 1

(4) 25℃ 时, 在 CH₃COOH 与 CH₃COONa 的混合溶液中, 若测得 pH = 6, 则溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{Na}^+) =$ ____ mol/L (填精确值) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) / c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$ ____。

解析 (1) 考查水解原理。弱电解质的性质是越弱越水解, 所给 4 种盐中酸根离子水解程度越大同浓度的溶液碱性越强。而水解程度的大小与酸的强弱紧密相关, 酸越弱其对应的酸根离子水解程度越大。由电离平衡常数的关系可知, 同温度下, 酸性大小的关系为: CH₃COOH > H₂CO₃ > HClO > HCO₃⁻。所以四种盐溶液 pH 由小到大的顺序是: a < d < c < b。

(2) 考查弱电解质的稀释。0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COOH 溶液为稀溶液, 由勒夏特列原理可知,

▶ 示意图, 在该示意图上可以看到金刚石结构中六个碳原子的“椅式”结构, 即最多有 4 个碳原子处于同一平面。

参考答案 (1) 电子云 2 (2) C 有 4 个价电子且半径小, 难以通过得或失电子达到稳定电子结构 (3) σ 键和 π 键 sp CO₂、SCN⁻ (或 COS 等) (4) 分子 (5) ①3 2 ②12 4

本题点评 作为考查选考模块物质结构与性质的题目, 本题涉及了该模块全部三章中的内容, 考查了原子结构、原子结构与性质、分子结构、分

子晶体、原子晶体等。考查的面较为广泛, 设问多, 有些设问相对简单, 相对难的设问是第 (3) 问中的最后一问及设问 (5) 中的②。(3) 问中的最后一问, 表面上考查的是分子结构, 实际考查了主族元素、等电子体的意义。(5) 问中的②考查了学生的空间想象能力, 有一定的思维容量。本题和近几年的全国高考物质结构模块试题相比, 题型有所改变, 考点显得“散”些, 也淡化了计算。空上填写的文字不多, 但对学理解结构、分析问题有较高的要求。 (收稿日期: 2015 - 06 - 20)

加水稀释促进电离, 稀释过程中 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小, $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, $n(\text{H}^+)$ 增大。但是 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 和 $c(\text{H}^+)$ 是减小的。所以 A 错误; B 中 $c(\text{H}^+)/c(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{H}^+)/n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 因此, 比值增大, 选项正确。C 中温度不变 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$, 是不发生变化的。D 中 $c(\text{OH}^-)/c(\text{H}^+) = K_w/c^2(\text{H}^+)$, K_w 不变 $c(\text{H}^+)$ 变小, 所以比值增大, 选项正确。

(3) 考查不同弱电解质稀释的比较。pH = 2 的两种弱酸 $c(\text{H}^+)$ 相同, 相对弱的酸浓度较大。两种酸稀释相同的倍数后, 电离都是促进的, 但由于 $c(\text{H}^+)$ 都减小, 所以 pH 呈增大的趋势。可是相对弱的酸在稀释过程中电离出 H^+ 的能力要强, 相对的 $c(\text{H}^+)$ 要大, pH 要小一些。因此, HX 的酸性要比 CH_3COOH 的要弱。

(4) 考查电荷守恒及电离平衡常数表达式的运用。在 CH_3COOH 与 CH_3COONa 的混合溶液中, 只存在 CH_3COO^- 、 Na^+ 、 H^+ 和 OH^- 四种离子, 其电荷守恒关系为: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{Na}^+) = (1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-8}) \text{ mol/L} = 9.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

由于弱电解质的电离平衡常数只与温度有关, 无论是单一溶液, 还是混合溶液中都存在 $K_a = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)/c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 由于 pH = 6, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 可求得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)/c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 18$ 。

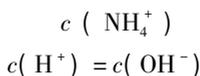
答案: (1) $a < d < c < b$ (2) BD (3) 小于
稀释相同的倍数, 一元酸 HX 的 pH 变化比 CH_3COOH 小, 故酸性弱, 电离平衡常数小。
(4) 9.9×10^{-7} 18

本题目以常见的几种弱酸的电离平衡常数为出发点, 进一步指导学生认识弱酸、认识弱酸的盐, 以及酸与盐混合液的性质。培养了学生深入思考问题、运用知识解决问题的技能, 更能进一步建立起深刻理解弱电解质的模型, 达到知识立意与能力要求的双重目的。

迁移运用 25℃ 时, 将氨水与氯化铵溶液混合得到 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液。溶液中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 pH 的关系如图 2 所示。下列有关离子浓度关系叙述一定正确

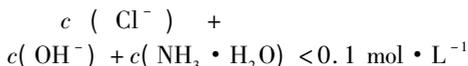
的是()。

A. W 点表示溶液中:



B. pH = 10.5

溶液中:



C. pH = 9.5 溶液中:



D. 向 W 点所表示 1 L 溶液中加入 0.05 mol NaOH 固体(忽略溶液体积变化):



解析 A. 在溶液中存在的离子的种类有: NH_4^+ 、 H^+ 、 Cl^- 、 OH^- 根据电荷守恒有 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 错误; B. 因电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 又 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 带入到前边式子中: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 故 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 错误; C. pH = 9.5 溶液从图中可以看到 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+)$ 溶液显示碱性, 故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故有 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 正确; D. 在 W 点中, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_4^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由电荷守恒可知 $c(\text{Cl}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 NaOH 固体后 $c(\text{Na}^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+)$ 。发生反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后, 溶液中的 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离程度很弱, 加上水的电离作用, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$ 。选项错误。答案: C

总之, 解决弱电解质考题, 一定要在理解弱电解质性质的基础上, 把握核心和实质, 以不变应万变, 定会受到满意的成效。

(收稿日期: 2015 - 05 - 17)

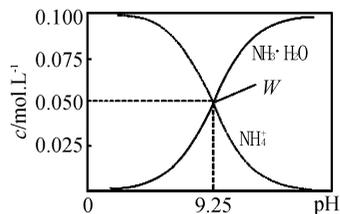


图 2