

弱电解质的电离平衡考查视角

江苏省南菁高级中学 214437 符晓东

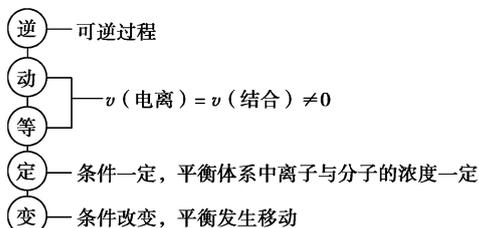
弱电解质的电离是中学化学基本理论中的重要组成部分,也是学生在学习中感觉比较难理解的内容,更是近几年高考命题的必考内容,为了更好的学习这一部分内容,下面将其常见的考查方式介绍如下。

1. 弱电解质的电离

(1) 电离平衡的建立

在一定条件下(如温度、压强等),当弱电解质电离的速率和离子结合成分子的速率相等时,电离过程达到了平衡。

(2) 电离平衡的特征:



例 1 下列叙述正确的是()。

- A. 盐酸中滴加氨水至中性,溶液中溶质为氯化铵
- B. 稀醋酸加水稀释,醋酸电离程度增大,溶液的 pH 减小
- C. 饱和石灰水中加入少量 CaO,恢复至室温后溶液的 pH 不变
- D. 沸水中滴加适量饱和 FeCl₃ 溶液,形成带电的胶体,导电能力增强

解析 A 项,盐酸中滴加氨水至中性,氨水稍过量,溶液中溶质为 NH₄Cl 和 NH₃·H₂O; B 项,稀醋酸加水稀释,电离程度增大,但 $c(\text{H}^+)$ 减小,溶液的 pH 增大; C 项,温度不变,饱和石灰水浓度不变,溶液的 pH 不变; D 项,胶体不带电,胶粒带电。答案: C。

例 2 pH=3 的两种酸溶液 A、B 分别与足量的锌反应,酸 A 比酸 B 产生的氢气的量多。下列说法正确的是()。

- A. A 是强酸、B 一定是弱酸
- B. A 是弱酸、B 一定是强酸

C. A 是强酸、B 是强酸

D. A 酸性一定比 B 酸性弱

解析 A 放出的 H₂ 比 B 多,说明 A 中酸的物质的量比 B 中多, A 的酸性比 B 弱。答案: D。

2. 外界条件对电离平衡的影响

(1) 内因: 弱电解质本身的性质。

(2) 外因: ①温度: 升高温度,电离平衡向电离方向移动,电离程度增大,原因是电离过程吸热。②浓度: 加水稀释,使弱电解质的浓度减小,电离平衡向电离的方向移动,电离程度增大。③同离子效应: 例如向 CH₃COOH 溶液中加入 CH₃COONa 固体,溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, CH₃COOH 的电离平衡向左移动,电离程度减小, $c(\text{H}^+)$ 减小, pH 增大。

例 3 将 100 mL 1 mol/L 的 NaHCO₃ 溶液等分为两份,其中一份加入少许冰醋酸,另外一份加入少许 Ba(OH)₂ 固体,忽略溶液体积变化。两份溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 的变化分别是()。

- A. 减小、减小
- B. 减小、增大
- C. 增大、增大
- D. 增大、减小

解析 NaHCO₃ 溶液中有如下反应: $\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 当加入冰醋酸时,溶液中 H⁺ 浓度增大,平衡向生成 H₂CO₃ 的方向移动,则 CO₃²⁻ 浓度减小,当加入 Ba(OH)₂ 时, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$, 溶液中 OH⁻ 浓度增大,平衡向生成 CO₃²⁻ 的方向移动,则 CO₃²⁻ 浓度增大,故选 B。答案: B。

3. 电离平衡常数

(1) 电离平衡常数的意义: 弱酸碱的电离平衡常数能够反映酸碱性的相对强弱。电离平衡常数越大,电离程度越大。多元弱酸的电离以第一步电离为主,各级电离平衡常数的大小差距较大。

(2) 外因对电离平衡常数的影响: 电离平衡常数与其他化学平衡常数一样只与温度有关,与电解质的浓度无关,升高温度, K 值增大,原因是

电离是吸热过程。

例 4 碳氢化合物完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。常温常压下,空气中的 CO_2 溶于水,达到平衡时,溶液的 $\text{pH} = 5.60$, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.5 \times 10^{-5}$ 。若忽略水的电离及 H_2CO_3 的第二级电离,则 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_1 =$ ____。(已知: $10^{-5.60} = 2.5 \times 10^{-6}$)

解析 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, $K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-5.60} \times 10^{-5.60}}{1.5 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-7}$ 。

答案: 4.2×10^{-7}

4. 强弱电解质

(1) 强电解质包括: 强酸 (HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等); 强碱 (NaOH 、 KOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等); 大多数盐 (KCl 、 NH_4Cl 等)。弱电解质包括: 弱酸、弱碱、水。

(2) 判断弱电解质的三个思维角度

角度一: 弱电解质的定义, 即弱电解质不能完全电离, 如测 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液的 $\text{pH} > 1$ 。角度二: 弱电解质溶液中存在电离平衡, 条件改变, 平衡移动, 如 $\text{pH} = 1$ 的 CH_3COOH 加水稀释 10 倍, $1 < \text{pH} < 2$ 。角度三: 弱电解质形成的盐类能水解, 如判断 CH_3COOH 为弱酸可用下面两个现象: ①配制某浓度的醋酸钠溶液, 向其中加入几滴酚酞试液。现象: 溶液变为浅红色。②用玻璃棒蘸取一定浓度的醋酸钠溶液滴在 pH 试纸上, 测其 pH。现象: $\text{pH} > 7$ 。

例 5 下列有关强、弱电解质的叙述正确的是()。

- A. 强电解质溶液的导电性一定比弱电解质溶液的导电性强
- B. 强电解质的水溶液中不存在溶质分子
- C. 强电解质都是离子化合物, 而弱电解质都是共价化合物
- D. 不同的弱电解质只要物质的量浓度相同, 电离程度也相同

解析 强电解质溶液的导电性不一定比弱电解质溶液的导电性强, 电解质导电性强弱与其浓度有关, 故 A 错误; 强电解质也可以是共价化合物, 如 HCl , 故 C 错误。答案: B。

例 6 某温度下, 相同 pH 的盐酸和醋酸溶液分别加水稀释, 平衡 pH 随溶液体积变化的曲线

如图 1 所示。据图 1 判断正确的是()。

A. II 为盐酸稀释时的 pH 变化曲线

B. b 点溶液的导电性比 c 点溶液的导电性强

C. a 点 K_w 的数值比 c 点 K_w 的数值大

D. b 点酸的总浓度大于 a 点酸的总浓度

解析 在稀释的过程中 CH_3COOH 不断电离, 所以在稀释的整个过程中, CH_3COOH 的 $c(\text{H}^+)$ 都大于 HCl 的 $c(\text{H}^+)$, 即醋酸 pH 变化小, 所以曲线 I 是盐酸、II 是醋酸, A、D 项错误; 溶液导电性强弱取决于离子浓度大小, 对于酸而言, 其 pH 越大, $c(\text{H}^+)$ 越小, 离子浓度越小, 导电能力越弱, 所以 B 项正确; K_w 的大小只取决于温度, 与溶液的浓度无关, C 项错。答案: B。

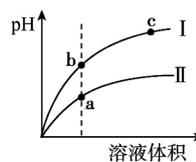


图 1

跟踪训练

1. 对氨水溶液中存在的电离平衡 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 下列叙述正确的是()。

- A. 加水后, 溶液中 $n(\text{OH}^-)$ 增大
- B. 加入少量浓盐酸, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大
- C. 加入少量浓 NaOH 溶液, 电离平衡向正反应方向移动
- D. 加入少量 NH_4Cl 固体, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小

2. 等浓度的下列稀溶液: ①乙酸、②苯酚、③碳酸、④乙醇, 它们的 pH 由小到大排列正确的是()。

- A. ④③②①
- B. ③①②④
- C. ①②③④
- D. ①③②④

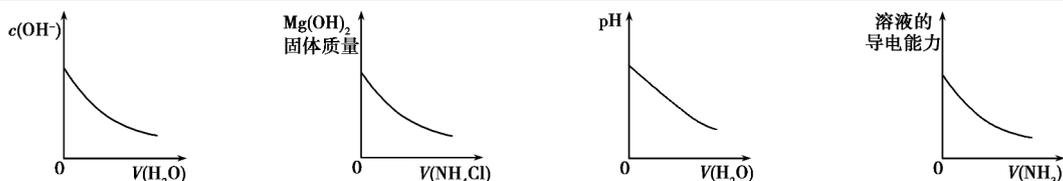
3. 将浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF 溶液加水不断稀释, 下列各量始终保持增大的是()。

- A. $c(\text{H}^+)$
- B. $K_a(\text{HF})$
- C. $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{H}^+)}$
- D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$

4. 下列关于 $\text{pH} = 3$ 的盐酸和醋酸溶液的说法正确的是()。

- A. 两种溶液中由水电离出来的 $c(\text{H}^+)$ 不相同
- B. 中和相同体积的两种酸溶液所需 NaOH 的物质的量相同
- C. 加入等质量的铁粉, 反应过程中放出 H_2 的速度相同
- D. 分别用蒸馏水稀释 m 倍和 n 倍, 两溶液 pH 仍相同, 则 $m < n$

5. 室温下,下列图形与实验过程相符合的是 ()。



A. 盐酸加水稀释 B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中滴加 NH_4Cl 溶液 C. NH_4Cl 稀溶液加水稀释 D. NH_3 通入醋酸溶液中

6. 某温度下,相同体积、相同 pH 的氨水和氢氧化钠溶液加水稀释时的 pH 变化曲线如图 2 所示,下列判断正确的是 ()。

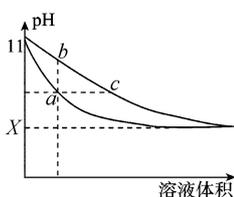


图 2

A. a 点导电能力比 b 点强

B. 对于 b、c 两点 $K_b > K_c$

C. 与盐酸完全反应时,消耗盐酸体积 $V_a > V_c$

D. X 的值接近 7,但大于 7

跟踪训练参考答案:

1. A 解析 向氨水中加水,促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, $n(\text{OH}^-)$ 增大。加入少量浓盐酸中和 OH^- , $c(\text{OH}^-)$ 减小。加入少量浓 NaOH 溶液, $c(\text{OH}^-)$ 增大,电离平衡向逆反应方向移动。加入少量 NH_4Cl 固体,虽然平衡向逆反应方向移动,但 $c(\text{NH}_4^+)$ 仍然是增大的。

2. D 解析 在等物质的量浓度下,各溶液的酸性强弱顺序是:乙酸 > 碳酸 > 苯酚 > 乙醇,所以它们的 pH 由小到大的顺序刚好相反,即:乙酸 < 碳酸 < 苯酚 < 乙醇。

3. D 解析 HF 为弱酸,存在电离平衡: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 。根据勒夏特列原理:当改变影响平衡的一个条件时,平衡会向着能够减弱这种改变的方向移动,但平衡的移动不能完全消除这种改变,故加水稀释,平衡正向移动,但 $c(\text{H}^+)$ 减小, A 错误;电离常数只受温度的影响,温度不变,电离常数 K_a 不变, B 错误;当溶液无限稀释时, $c(\text{F}^-)$ 不断减小, $c(\text{H}^+)$ 无限接近 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 减小, C 错误; $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{HF})}$, 由于加水稀释平衡正向移动,所以溶液中 $n(\text{H}^+)$ 增大,

$n(\text{HF})$ 减小,所以 $c(\text{H}^+) / c(\text{HF})$ 增大, D 正确。

4. D 解析 两种溶液 H^+ 浓度相等,则 OH^- 浓度相等,而酸溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 等于溶液中的 $c(\text{OH}^-)$, A 选项错; pH = 3 的醋酸溶液,其浓度远大于 pH = 3 的盐酸,等体积的两种溶液中和所需 NaOH 物质的量醋酸溶液需要的多, B 选项错;开始时 $c(\text{H}^+)$ 相等,与铁粉反应速率相等,随反应进行,醋酸溶液中存在电离平衡,继续电离出 H^+ ,使其 $c(\text{H}^+)$ 大于盐酸中 $c(\text{H}^+)$,反应速度也快于盐酸, C 选项错;醋酸溶液中存在电离平衡,要将两溶液稀释到相同的 pH,醋酸溶液需稀释更多的倍数, $n > m$, D 选项正确。

5. B 解析 A 项,当加水稀释时,盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 降低,由于温度不变, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ 不变,所以 $c(\text{OH}^-)$ 升高, A 项错误; B 项, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀可以在 NH_4Cl 溶液中溶解,所以 B 项正确; C 项, NH_4Cl 溶液呈酸性,加水稀释后酸性减弱, pH 增大,则 C 项错误; D 项,由于 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 是强电解质,则导电能力增强, D 项错误。

6. D 解析 由于氨水中存在着电离平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 加水稀释,平衡向右移动,故加入少量水,弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 pH 变化小,强碱的 pH 变化大,根据图示可知 a 点所在的曲线为氢氧化钠溶液加水稀释的 pH 变化曲线, b、c 点所在的曲线为氨水加水稀释时的 pH 变化曲线, a 点的 pH 比 b 点小, $c(\text{OH}^-)$ 小,故导电能力 a 点的弱;对于 b、c 两点,温度相同,故 $K_b = K_c$; 相同体积、相同 pH 的氨水和氢氧化钠溶液中, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的物质的量远大于 NaOH 的物质的量,故消耗盐酸体积 $V_a < V_c$; 碱液在无限稀释时 pH 接近 7,但大于 7。

(收稿日期:2014-11-20)