

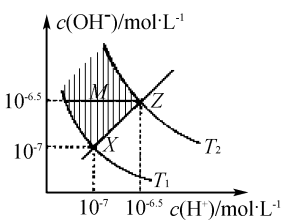
化学平衡图象中的双曲线问题

宁夏育才中学 (750021) 吴根亮

在近几年的高考题中,数学思想在解题中的应用越来越多.本文针对近几年高考题中化学平衡部分的双曲线问题加以分析解决,并应用于平时教学与高考复习中,教会学生将所学知识融会贯通,形成归纳问题、解决问题的方法.

一、弱电解质——水的电离平衡

例1 (2013·广西理综)图1表示溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的关系,下列判断错误的是().



A. 两条曲线间任意点均有 $c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) = K_w$

B. M区域内任意点均有 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

C. 图中 $T_1 < T_2$

D. XZ线上任意点均有 $\text{pH} = 7$

解析 本题考查水的电离平衡移动问题,结合图象判断并分析溶液在不同温度下的 K_w ,做题时注意根据图象比较 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的大小.

由水的浓度积常数可知两曲线上的点均为该温度下的平衡点,所以曲线间任意点均有 $c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) = K_w$,A项正确;M区域均在XZ直线上方,即 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$,B项正确;根据水的电离是吸热的,升温有利于促进水的电离,所以升高温度离子积增大,因此 $T_1 < T_2$,C项正确;XZ线上任意点均有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,但并不是 pH 均等于7,当温度高于 25°C , $\text{pH} < 7$,D项错误.

强化训练

1. 水的电离平衡曲线如图2所示,下列说法不正确的是().

A. 图中四点 K_w 间的关系: $A = D < C < B$

B. 若从A点到D点,可采用:温度不变在水中加入少量酸

C. 若从A点到C点,可采用:温度不变在水中加入少量 NH_4Cl 固体

D. 若处在B点所在的温度,将 $\text{pH} = 2$ 的硫酸与 $\text{pH} = 10$ 的 NaOH 的两种溶液等体积混合后,溶液显中性

2. 在水的电离平衡中, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的关

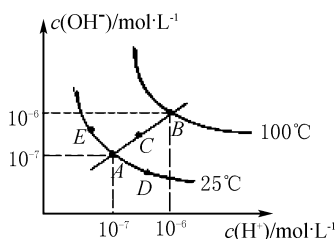


图2

系如图3所示:

(1) A点水的离子积为 1×10^{-14} ,B点水的离子积为____.造成水的离子积变化的原因是____.

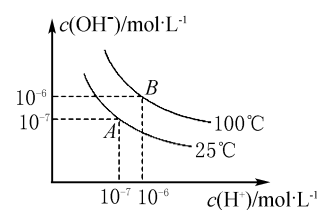


图3

(2) 100°C 时,若向溶液中滴加盐酸,能否使体系处于B点位置?为什么?

(3) 100°C 时,若盐酸中 $c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则由水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 是多少?

3. (1) 水的电离平衡曲线如图4所示,若A点表示 25°C 时水的电离达平衡时的离子浓度,B点表示 100°C 时水的电离达平衡时的离子浓度.

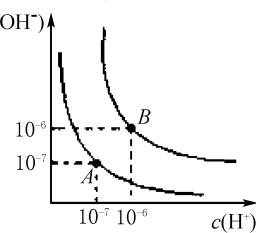


图4

① 100°C 时 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,由水电离出 $c(\text{H}^+) = \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w(25^\circ\text{C}) \text{ } ______ K_w(100^\circ\text{C})$ (填“>”、“<”或“=”).

② 25°C 时,向水的电离平衡体系中加入少量 NH_4Cl 固体,对水的电离平衡的影响是____(填“促进”“抑制”或“不影响”).

(2) 电离平衡常数是衡量弱电解质电离程度强弱的物理量.已知:

化学式	电离常数(25°C)
HCN	$K = 4.9 \times 10^{-10}$
CH_3COOH	$K = 1.8 \times 10^{-5}$
H_2CO_3	$K_1 = 4.3 \times 10^{-7}, K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$

③25℃时,有等浓度的 NaCN 溶液、Na₂CO₃ 溶液、CH₃COONa 溶液,三溶液的 pH 由大到小的顺序为_____.

④25℃时,等浓度的 CH₃COOH 溶液和 NaOH 溶液等体积混合,混合后所得溶液显碱性,则 $c(\text{Na}^+) \quad c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ (填“>”、“<”或“=”).

⑤向 NaCN 溶液中通入少量 CO₂,所发生反应的化学方程式为_____.

二、难溶电解质的溶解平衡

例2 (2008·山东卷) 某温度时, BaSO₄ 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图5所示. 下列说法正确的是 [提示 $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K_{\text{sp}} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, 称为溶度积常数] ().

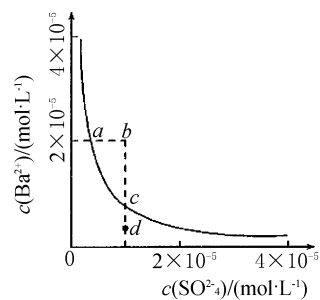


图5

- A. 加入 Na₂SO₄ 可使溶液由 a 点变到 b 点
- B. 通过蒸发可以使溶液由 d 点变到 c 点
- C. d 点无 BaSO₄ 沉淀生成
- D. a 点对应的 K_{sp} 大于 c 点对应的 K_{sp}

解析 本题考查难溶电解质的溶解平衡及沉淀转化的本质.

图5是 BaSO₄ 在水中的沉淀溶解平衡曲线,线上的任意点都是平衡状态, b 和 d 不是平衡状态, A. 硫酸钡溶液中存在着溶解平衡, a 点在平衡曲线上,加入 Na₂SO₄,会增大 $c(\text{SO}_4^{2-})$,平衡左移, $c(\text{Ba}^{2+})$ 应降低,故 A 错误; B. d 点时溶液不饱和,蒸发溶剂水, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ba}^{2+})$ 均增大,故 B 错误; C. d 点表示 $Q_c < K_{\text{sp}}$,溶液不饱和,不会有沉淀析出,故 C 正确; D. K_{sp} 是一常数,温度不变 K_{sp} 不变,在曲线上的任意一点 K_{sp} 都相等,故 D 错误. 故选 C.

强化训练

1. (2012 山东 15) 某温度下, Fe(OH)₃、Cu(OH)₂ 分别在溶液达到沉淀溶解平衡后,改变溶液 pH,金属阳离子浓度的变化如图6所示. 据图分析,下列判断错误的是 ().

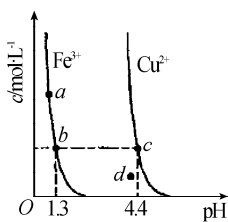


图6

- A. $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] < K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$
- B. 加适量 NH₄Cl 固体可使溶液由 a 点变到 b 点
- C. c、d 两点代表的溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 乘积相等
- D. Fe(OH)₃、Cu(OH)₂ 分别在 b、c 两点代表的溶液中达到饱和

2. (2008 广东卷) 已知 Ag₂SO₄ 的 K_{w} 为 2.0×10^{-3} , 将适量 Ag₂SO₄ 固体溶于 100 mL 水中至刚好饱和,该过程中 Ag⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度随时间变化关系如图7 (饱和 Ag₂SO₄ 溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

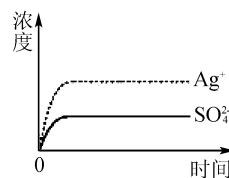
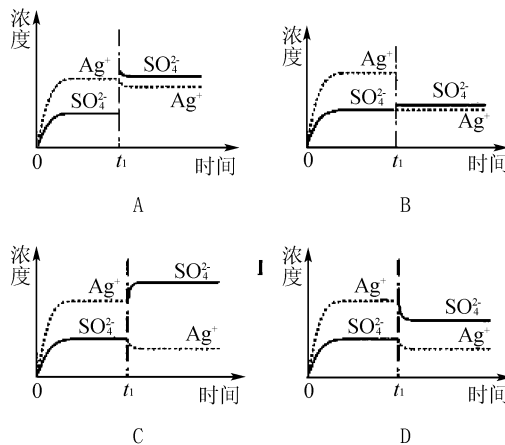


图7

若 t_1 时刻在上述体系中加入 100 mL $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂SO₄ 溶液,下列示意图中能正确表示 t_1 时刻后 Ag⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度随时间变化关系的是 ().



3. (2009 年广东化学·18) 硫酸锶 (SrSO₄) 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图8,下列说法正确的是 ().

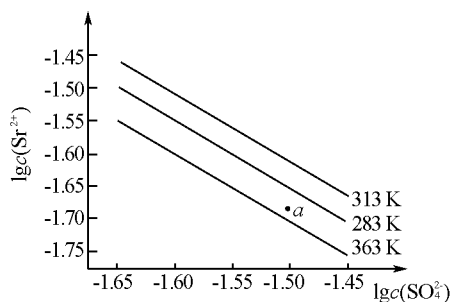


图8

- A. 温度一定时, $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)$ 随 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的增大

而减小

- B. 三个不同温度中, 313K 时 $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 最大
- C. 283K 时, 图中 a 点对应的溶液是不饱和溶液
- D. 283K 下的 SrSO_4 饱和溶液升温到 263K 后变为不饱和溶液

4. 某温度时, AgCl 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图 9 所示 (提示: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 其平衡常数 $K_{sp} =$

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 称为溶度积常数; 又知: $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.3 \times 10^{-50}$). 下列说法正确的是().

- A. 加入 NaCl 可以使溶液由 a 点变到 b 点
- B. b 点和 d 点均无 AgCl 沉淀生成
- C. a 点对应的 K_{sp} 大于 c 点对应的 K_{sp}
- D. 向 0.1 mol/L 的硝酸银溶液中滴加 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液至不再有白色沉淀生成, 再向其中滴加 0.1 mol/L 的 Na_2S 溶液, 白色沉淀转化为黑色沉淀. 其沉淀转化的反应方程式为:



三、化学平衡图像中的一般问题

例 3 (2013 · 海南化学) 反应 $A(\text{g}) \rightleftharpoons B(\text{g}) + C(\text{g})$ 在容积为 1.0 L 的密闭容器中进行 A 的初始浓度为 0.050 mol/L . 温度 T_1 和 T_2 下 A 的浓度与时间关系如图 10 所示. 回答下列问题:

(1) 上述反应的温度

T_1 _____ T_2 , 平衡常数 $K(T_1)$ _____ $K(T_2)$. (填“大于”、“小于”或“等于”)

(2) 若温度 T_2 时, 5 min 后反应达到平衡, A 的转化率为 70% , 则:

- ①平衡时体系总的物质的量为_____.
- ②反应的平衡常数 $K =$ _____.
- ③反应在 $0 \sim 5 \text{ min}$ 区间的平均反应速率 $v(A) =$ _____.

解析 本题考查化学反应速率和化学平衡. (1) 图中显示 T_2 时达到平衡所用时间少, 反应速率大所以温度高; 而温度越高 $c(A)$ 越小, 说明升温反应向正反应方向移动, 则正反应为吸热反应, 升温 K

将增大.

(2) 根据反应: $A(\text{g}) \rightleftharpoons B(\text{g}) + C(\text{g})$

反应前:	(mol/L)	0.050	0	0
转化量:	(mol/L)	0.035	0.035	0.035
平衡时:	(mol/L)	0.015	0.035	0.035

则①平衡时体系总的物质的量为

$$(0.015 + 0.035 + 0.035) \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 0.085 \text{ mol}$$

②反应的平衡常数

$$K = \frac{c(B) \cdot c(C)}{c(A)} = \frac{(0.035 \text{ mol/L})^2}{0.015 \text{ mol/L}} = 0.082 \text{ mol/L}$$

反应在 $0 \sim 5 \text{ min}$ 区间的平均反应速率 $v(A) = (0.035 \text{ mol/L}) / 5 \text{ min} = 0.007 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$.

强化训练

某化学科研小组研究在其他条件不变时, 改变某一条件对反应 [可用 $aA(\text{g}) + bB(\text{g}) \rightleftharpoons cC(\text{g})$ 表示] 化学平衡的影响, 得到如图 10 (图中 p 表示压强, T 表示温度, n 表示物质的量, α 表示平衡转化率, φ 表示体积分数):

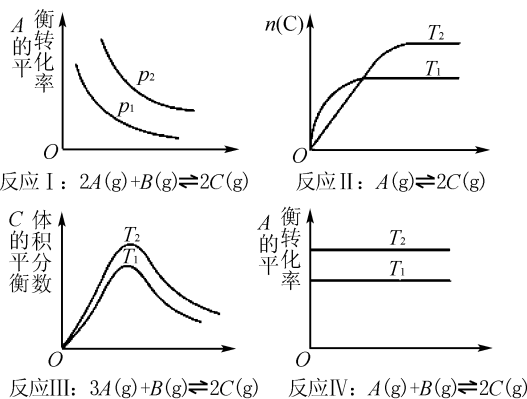


图 11

分析图象, 回答下列问题:

- (1) 在图象反应 I 中, 若 $p_1 > p_2$, 则此正反应为 _____ (填“吸热”或“放热”) 反应, 也是一个气体分子数 _____ (填“减少”或“增大”) 的反应, 由此判断, 此反应自发进行, 必须满足的条件是 _____.
- (2) 在图象反应 II 中, T_1 _____ T_2 (填“>”、“<”或“=”), 该正反应为 _____ (填“吸热”或“放热”) 反应.
- (3) 在图象反应 III 中, 若 $T_2 > T_1$, 则此正反应为 _____ (填“吸热”或“放热”) 反应.
- (4) 在图象反应 IV 中, 若 $T_1 > T_2$, 则该反应能否自发进行? _____.

(收稿日期: 2014 - 01 - 06)

图 9

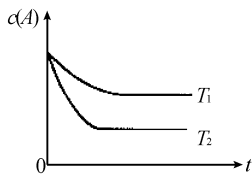


图 10