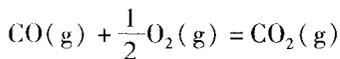


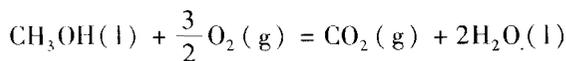
702.1 kJ, 则该燃料电池的理论效率为 _____ (燃料电池的理论效率是指电池所产生的最大电能与燃料电池反应所能释放的全部能量之比)。

解析: (1) 由 $H_2(g)$ 的燃烧热 ΔH 为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 知, 1 mol $H_2(g)$ 完全燃烧生成 1 mol $H_2O(l)$ 放出热量 285.8 kJ, 即分解 1 mol $H_2O(l)$ 为 1 mol $H_2(g)$ 消耗的能量为 285.8 kJ, 分解 10 mol $H_2O(l)$ 消耗的能量为 2858 kJ。

(2) 写出燃烧热的热化学方程式:



$$\Delta H = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{①}$$



$$\Delta H = -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{②}$$

用② - ①得: $CH_3OH(l) + O_2(g) = CO(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H = -443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 根据题给图象分析可知, T_2 的反应速率大于 T_1 , 由温度升高反应速率增大可知 $T_2 > T_1$, 因温度升高, 平衡时 CH_3OH 的物质的量减少, 说明可逆反应 $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ 向逆反应方向移动, 故正反应为放热反应, T_1 时的平衡常数比 T_2 时的大, ③、④正确, ②错误。①中反应速率的单位错误, 应为 $\text{mol} \cdot$

min^{-1} , ①错误; 选③④。

(4) 利用化学平衡的三段式计算:

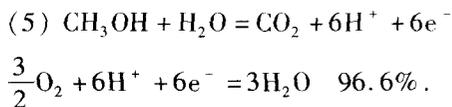
	$CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g)$			
起始	1	3	0	0
转化	a	$3a$	a	a
平衡	$1-a$	$3-3a$	a	a

根据压强之比等于物质的量之比, 则容器内的压强与起始压强之比为: $\frac{4-2a}{4} = \frac{1-a}{2}$ 。

(5) 燃料电池是原电池的一种, 负极失电子, 发生氧化反应; 正极得电子, 发生还原反应, 在酸性介质中, 甲醇燃料电池的负极反应式为 $CH_3OH + H_2O - 6e^- = CO_2 + 6H^+$, 正极反应式为 $O_2 + 6H^+ + 6e^- = 3H_2O$ 。该电池的理论效率为消耗 1 mol 甲醇所能产生的最大电能与其燃烧热之比, 为 $\frac{702.1}{726.5} = 96.6\%$ 。

答案: (1) 2858 (2) $CH_3OH(l) + O_2(g) = CO(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H = -443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) ③④ (4) $1 - \frac{\alpha}{2}$



山东省滕州市第一中学西校(277500)

● 卓秋红

水溶液中的离子平衡考点研析

水溶液中的离子平衡是化学平衡的延伸和应用, 也是高考中考点分布较多的内容之一。其中沉淀溶解平衡是新课标中新增的知识点, 题型主要是选择题和填空题, 其考查主要

内容有: (1) 电离平衡。(2) 酸、碱混合溶液酸碱性的判断及 pH 的简单计算。(3) 盐对水电离平衡的影响及盐溶液蒸干(或灼烧)后产物的判断。(4) 电解质溶液中离子浓度的大小比较。



(5) 沉淀的溶解平衡及沉淀的转化。

从高考命题的变化趋势来看,溶液中离子浓度的大小比较及沉淀的溶解平衡和转化是主流试题.此类题目考查的内容既与盐的水解有关,又与弱电解质的电离平衡有关.题目不仅偏重考查粒子的浓度大小顺序,而且还侧重溶液中的各种守恒(电荷守恒、物料守恒、质子守恒)关系的考查,从而使题目具有一定的综合性、灵活性和技巧性.

考点一 弱电解质的电离平衡

例1 已知室温时,0.1 mol/L 某一元酸 HA 在水中有 0.1% 发生电离,下列叙述错误的是 ()

- (A) 该溶液的 $\text{pH} = 4$
- (B) 升高温度,溶液的 pH 增大
- (C) 此酸的电离平衡常数约为 1×10^{-7}
- (D) 由 HA 电离出的 $c(\text{H}^+)$ 约为水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 的 10^6 倍

解析:根据 HA 在水中的电离度可算出 $c(\text{H}^+) = 0.1 \times 0.1\% \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ mol/L}$,所以 $\text{pH} = 4$;因 HA 在水中有电离平衡,升高温度促进平衡向电离的方向移动,所以 $c(\text{H}^+)$ 将增大, pH 值会减小;(C) 选项可由平衡常数表达式算出 $K = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1 \times 10^{-7}$,所以(C) 无错误;(D) 选项由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol/L}$. 答案:(B).

例2 为证明某可溶性一元酸(HX)是弱酸,某同学设计了如下实验方案,其中不合理的是 ()

- (A) 室温下,测 0.1 mol/L 的 HX 溶液的 pH ,若 $\text{pH} > 1$,证明 HX 是弱酸
- (B) 室温下,将等浓度等体积的盐酸和 NaX 溶液混合,若混合溶液 $\text{pH} < 7$,证明 HX 是弱酸
- (C) 室温下,测 1 mol/L NaX 溶液的 pH ,若 $\text{pH} > 7$,证明 HX 是弱酸
- (D) 在相同条件下,对 0.1 mol/L 的盐酸

和 0.1 mol/L 的 HX 溶液进行导电性实验,若 HX 溶液灯泡较暗,证明 HX 为弱酸

解析:由 0.1 mol/L HX 溶液 $\text{pH} > 1$ 知, $c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol/L}$,说明 HX 只部分电离,HX 是弱酸,(A)项正确;等物质的量浓度的 HCl 和 NaX 组成的混合溶液,无论 HX 是强酸还是弱酸,溶液都显酸性,(B)项错误;若 NaX 溶液的 $\text{pH} > 7$,说明盐在水中发生水解, $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$,为强碱弱酸盐,(C)项正确;用同浓度的一元酸做导电实验,灯泡较暗者,溶液离子浓度较小,说明 HX 没有完全电离,则为弱酸,(D)项正确. 答案:(B).

点拨:(1)影响弱电解质电离平衡常数 K 的外界因素为温度,浓度对 K 无影响.

(2)相同浓度下,弱酸的电离平衡常数 K 值越大,酸性越强.

(3)判断 HA 是强酸还是弱酸最典型的两种方法:

①取其钠盐(NaA)溶于水,测其 pH ,若 $\text{pH} > 7$,则说明 HA 为弱酸.

②配制一定物质的量浓度的 HA 溶液(如:0.01 mol/L),测其 pH .若 $\text{pH} > 2$,则说明 HA 为弱酸.

考点二 水的电离平衡和 pH 计算

例3 (2010 年全国理综 I)下列叙述正确的是 ()

- (A) 某醋酸溶液的 $\text{pH} = a$,将此溶液稀释 1 倍后,溶液的 $\text{pH} = b$,则 $a > b$
- (B) 在滴有酚酞溶液的氨水里,加入 NH_4Cl 至溶液恰好无色,则此时溶液的 $\text{pH} < 7$
- (C) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 盐酸的 $\text{pH} = 3.0$, $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 盐酸的 $\text{pH} = 8.0$
- (D) 若 1 mL $\text{pH} = 1$ 的盐酸与 100 mL NaOH 溶液混合后,溶液的 $\text{pH} = 7$,则 NaOH 溶液的 $\text{pH} = 11$

解析:(A)若是稀醋酸溶液稀释则 $c(\text{H}^+)$ 减小, pH 增大, $b > a$,故(A)错误;(B)酚酞的变色范围是 $\text{pH} = 8.0 \sim 10.0$ (无色 \rightarrow 红色),现

在使红色褪去, pH 不一定小于 7, 溶液 pH 刚刚小于 8 时即可显示无色, 故 (B) 错误; (C) 常温下酸的 pH 不可能大于 7, 只能无限的接近 7; (D) 正确, 直接代入计算可得是正确的, 也可用更一般的式子: 设强酸 $\text{pH} = a$, 体积为 V_1 ; 强碱的 $\text{pH} = b$, 体积为 V_2 , 则有 $10^{-a} V_1 = 10^{-(14-b)} V_2$, 现在 $V_1/V_2 = 10^{-2}$, 又知 $a = 1$, 所以 $b = 11$. 答案: (D).

例 4 25 °C 时, 水的电离达到平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \Delta H > 0$, 下列叙述正确的是 ()

(A) 向水中加入稀氨水, 平衡逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 降低

(B) 向水中加入少量固体硫酸氢钠, $c(\text{H}^+)$ 增大, K_w 不变

(C) 向水中加入少量固体 CH_3COONa , 平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 降低

(D) 将水加热, K_w 增大, pH 不变

解析: (A) 项中加入稀氨水, 抑制水电离, 平衡逆向移动, 但溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-)$ 增大; (C) 项中加入少量 CH_3COONa 固体, CH_3COO^- 与 H^+ 结合生成 CH_3COOH , $c(\text{H}^+)$ 减小, 平衡正向移动; (D) 项中加热, 平衡正向移动, K_w 增大, pH 变小. 答案: (B).

点拨: 水电离平衡的影响因素和溶液的 pH 计算

(1) 向水中加入 H^+ (酸)、 OH^- (碱) 会抑制水的电离, 而且 H^+ 、 OH^- 的浓度越大, 对水的电离的抑制作用越强; 向水中加入能消耗 H^+ 或 OH^- 的物质 (如: 能水解的盐), 会促进水的电离, 而且生成盐的弱酸、弱碱越弱, 对水的电离的促进作用越强; 由于电离吸热, 所以, 升温能促进水的电离. 但只要温度不变, 水溶液 (稀溶液) 中的 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 就不变, 温度升高会使 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 增大.

(2) 计算溶液的 pH 时, 应注意以下几点:

①外界条件是否指室温; ②当酸、碱混合后, 首先要判断溶液的酸碱性, 然后再计算 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$, 最后求得溶液的 pH; ③要

特别注意溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 和由电离出的 H^+ 的浓度之差异, 否则容易走向误区.

考点三 盐类的水解和离子浓度大小比较

例 5 (2010 年江苏) 常温下, 用 0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定 20.00 mL 0.1000 mol/L CH_3COOH 溶液所得滴定曲线如图 1. 下列说法正确的是 ()

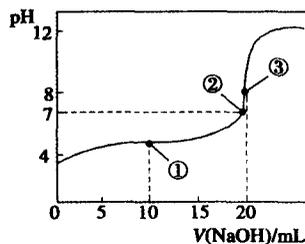


图 1

(A) 点①所示溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

(B) 点②所示溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

(C) 点③所示溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$

(D) 滴定过程中可能出现: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析: 向 CH_3COOH 溶液中逐滴滴加 NaOH 溶液, 当加入 NaOH 很少时, (D) 项正确; 继续滴加至点①, $2n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 此时溶质为等物质的量的 CH_3COOH 和 CH_3COONa , $\text{pH} < 7$, 因 CH_3COOH 电离, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{Na}^+)$, 根据电荷守恒 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$, (A) 错误; 点②时 $\text{pH} = 7$, 根据电荷守恒, 则有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, (B) 错误; 点③时 $n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 此时溶质为 CH_3COONa , CH_3COO^- 水解使溶液显碱性, 正确顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, (C) 错误. 答案: (D).

例6 (2009年江苏)下列溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是()

(A) 室温下,向0.01 mol/L NH_4HSO_4 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性: $c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

(B) 0.1 mol/L NaHCO_3 溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$

(C) Na_2CO_3 溶液: $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

(D) 25℃ 时, pH = 4.75、浓度均为 0.1 mol/L 的 CH_3COOH 、 CH_3COONa 混合溶液: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) < c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

试回答:(1)(A)项中溶质组成是什么?若加入 NaOH 溶液至反应最大量时离子浓度大小关系是什么?

(2)(D)项中若 CH_3COOH 、 CH_3COONa 混合溶液的 pH = 7 时离子浓度大小关系是什么?

解析:当 NH_4HSO_4 与 NaOH 的物质的量相等时溶液中溶质为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 ; 由于 NH_4^+ 的水解使溶液呈酸性,若溶液呈中性,则 NaOH 的物质的量大于 NH_4HSO_4 的物质的量,根据电荷守恒知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 因 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 又因 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-})$, 所以 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+)$, 故(A)错误;(B)项, NaHCO_3 溶液中, OH^- 是由 HCO_3^- 水解和水的电离所生成的,但是这些都是微弱的, HCO_3^- 的浓度永远大于 OH^- 的浓度,故错;(C)项质子守恒为 $c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$, (C)项正确;(D)项,由电荷守恒得: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 由物料守恒可得: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 将两式中的 $c(\text{Na}^+)$ 消去,可得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$. 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) -$

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 因为 pH = 4.75, 故 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) > 0$, 所以(D)项不等式应为“>”, 故错.

(1)(A)项溶液呈中性时溶质为 Na_2SO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 因为 OH^- 先中和 H^+ , 再与 NH_4^+ 反应, 由于 NH_4^+ 水解呈酸性, 故 NH_4^+ 部分参与反应; 若加入 NaOH 至反应最大量时溶质为等物质的量的 Na_2SO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 此时 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$.

(2) pH = 7 时, $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$.

答案: (1) Na_2SO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$

(2) $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

点拨:解答离子浓度大小比较的试题, 抓住一个原理、两类平衡、三种守恒进行分析, 包括化学平衡移动原理, 电离平衡和水解平衡, 电荷守恒、物料守恒和质子守恒. 其中电荷守恒是指溶液中阳离子所带正电荷总数等于阴离子所带负电荷总数, 溶液呈电中性, 例如在 NaHCO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$; 物料守恒是指某一组分的原始浓度应该等于它在溶液中各种存在形式的浓度之和, 例如在 Na_2CO_3 溶液中: $\frac{1}{2}c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$; 质子守恒是指溶液中由水电离出来的 H^+ 和 OH^- 总是相等的. 质子守恒可由电荷守恒和物料守恒联立推导出来. 例如在 Na_2CO_3 溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+)$.

考点四 沉淀溶解平衡

例7 (2009年广东)硫酸锶(SrSO_4)在水中的沉淀溶解平衡曲线如图2. 下列说法正确

的是 ()

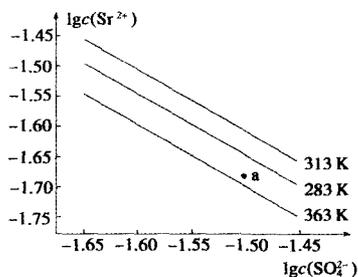


图2

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

(B) 三个不同温度中, 313 K 时 $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 最大

(C) 283 K 时, 图中 a 点对应的溶液是饱和溶液

(D) 283 K 下的 SrSO_4 饱和溶液升温到 363 K 后变为不饱和溶液

解析: 温度一定, $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 不变, (A) 错误; 由题中沉淀溶解平衡曲线可看出, 313 K 时, $c(\text{Sr}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 最大, K_{sp} 最大, (B) 正确; a 点 $c(\text{Sr}^{2+})$ 小于平衡时 $c(\text{Sr}^{2+})$, 故未达到饱和, 沉淀继续溶解, (C) 错误; 从 283 K 升温到 363 K 要析出固体, 依然为饱和溶液. 答案: (B).

例 8 (2010 年山东)

某温度下, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 分别在溶液 中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 3 所示. 据图 3 分析, 下列判断错 误的是 ()

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

(B) 加适量 NH_4Cl 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

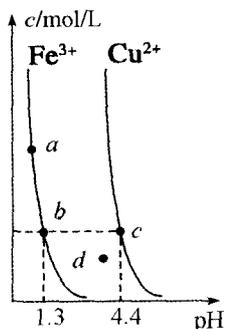


图3

$c(\text{OH}^-)$ 乘积相等

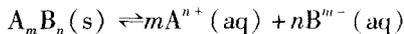
(D) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分别在 b 、 c 两点 代表的溶液 中达到饱和

解析: b 、 c 两点金属阳离子的浓度相等, 设 都为 x , $c(\text{OH}^-)_c = 10^{-9.6}$, $c(\text{OH}^-)_b = 10^{-12.7}$, 则 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = x \cdot (10^{-12.7})^3$, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = x \cdot (10^{-9.6})^2$, 故 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] < K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, (A) 正确; a 点到 b 点溶液的 pH 增大, 碱性增强, 而 NH_4Cl 溶解于水后溶液 显酸性, 故 (B) 错误; 只要温度一定, K_w 就一 定, 故 (C) 正确; 溶度积曲线上的点代表的溶液 都已饱和, 曲线左下方的点都不饱和, 右上方的 点都是 $Q_c > K_{sp}$, 沉淀要析出, 故 (D) 正确. 答 案: (B).

点拨: 1. 沉淀溶解平衡

(1) 溶度积

溶解平衡:



$$\text{表达式: } K_{sp} = [c(A^{n+})]^m \cdot [c(B^{m-})]^n$$

应用 $Q_c > K_{sp}$: 溶液过饱和, 生成沉淀

$Q_c = K_{sp}$: 溶液饱和, 沉淀溶解平衡

$Q_c < K_{sp}$: 溶液未饱和, 无沉淀生成.

(2) 应用

① 计算溶液中离子浓度

② 由溶液中离子浓度判断沉淀的溶解与 生成方向

③ 沉淀转化的原因及实验现象

2. 沉淀的形成、溶解与转化

(1) 欲沉淀某种离子时, 应尽量选择让该 离子形成的沉淀溶解度足够小的试剂, 同时尽 量增大与该离子形成沉淀的离子浓度, 以使该 离子沉淀更完全.

(2) 沉淀可由一些合适的试剂, 如酸、盐等 溶解.

(3) 沉淀的转化规律从溶解度小的转化为 溶解度更小的.

山东省枣庄二中(277400)