

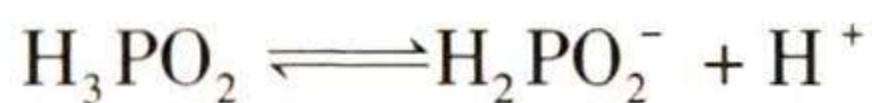
电离平衡考点例析

甘肃省天水市第一中学 741000 辛荣禄

考点一 外界因素对电离平衡的影响

考查浓度、温度、同离子效应、化学反应等外界因素对电离平衡的影响,常要求判断电离平衡移动的方向与结果。学会应用勒夏特列原理、把握电离平衡移动的本质。

例题 1 (2023 年丹东市高三模拟)次磷酸(H_3PO_2)是一种一元弱酸,可用作杀菌剂、神经系统的强壮剂。 H_3PO_2 在水中存在电离平衡:



下列有关说法不正确的是()。

A. 升高温度,平衡正向移动,溶液中 $\frac{c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_2)}$ 增大

B. 加水稀释,平衡正向移动,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大

C. 加入少量 $\text{NaOH}(\text{s})$,平衡正向移动,溶液中 $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ 增大

D. 加入少量 $\text{KH}_2\text{PO}_2(\text{s})$,平衡逆向移动,溶液导电能力增强

解析 A 项, H_3PO_2 的电离是吸热反应,升高温度,电离平衡正向移动,则溶液中 $\frac{c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_2)}$ 增大,A 项正确;B 项,加水稀释,尽管电离平衡正向移动,但溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小,B 项不正确;C 项,加入少量 $\text{NaOH}(\text{s})$,电离平衡正向移动,溶液中 $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ 增大,C 项正确;D 项,加入少量 $\text{KH}_2\text{PO}_2(\text{s})$,尽管电离平衡逆向移动,但溶液中离子总浓度增大,则溶液导电能力增强,D 项正确。即答案为 B 项。

考点二 弱电解质的判断

考查弱电解质(弱酸或弱碱)的判断。要把握弱电解质的本质(弱电解质在水溶液中只能部分电离、弱电解质存在着电离平衡、含有弱酸根离子或弱碱根离子的盐能够水解)的应用。

例题 2 下列事实能证明 HCOOH 为弱酸的是()。

A. 可与 Na_2CO_3 反应生成 CO_2

B. 常温时 HCOONa 溶液的 pH 大于 7

C. 导电能力低于同浓度的硫酸

D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液可以使甲基橙变红

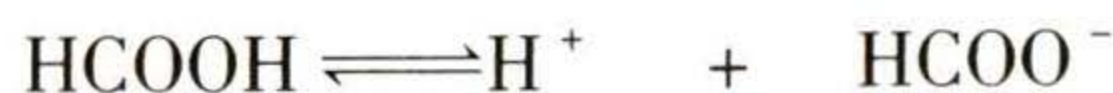
解析 A 项, HCOOH 可与 Na_2CO_3 反应生成 CO_2 ,说明 HCOOH 的酸性比碳酸强,不能证明 HCOOH 为弱酸,A 项错误;B 项,常温时 HCOONa 溶液的 pH 大于 7,说明 HCOONa 溶液呈碱性,则能证明 HCOOH 为弱酸,B 项正确;C 项,硫酸是二元强酸, HCOOH 是一元酸,则不能根据同浓度的 2 种酸的导电能力判断 HCOOH 为弱酸,C 错误;D 项, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液可以使甲基橙变红,说明 HCOOH 溶液呈酸性,但不能判断 HCOOH 只能部分电离,则不能证明 HCOOH 为弱酸,D 错误。即答案为 B 项。

考点三 电离常数

要掌握电离常数表达式的书写、计算电离常数、影响电离常数的因素及电离常数的应用(如计算一元弱酸溶液中的 H^+ 浓度、水解常数等)。

例题 3 (2023 年高考山东省化学卷,节选) T_1 温度下, HCOOH 的电离常数为 K_a ,当 HCOOH 的平衡浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H^+ 浓度为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解析 T_1 温度下, HCOOH 存在电离平衡:



平衡浓度
($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

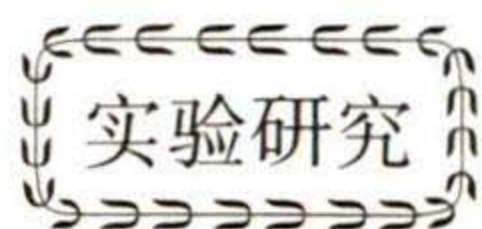
x	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{HCOO}^-)$
-----	-----------------	--------------------

则 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})}$; 因 $c(\text{H}^+) =$

$c(\text{HCOO}^-)$, 则 $K_a = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{x}$; 故 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。即答案为: $\sqrt{K_a \cdot x}$ 。

考点四 电离平衡图像

以有关电离平衡的图像为素材,主要考查的是对电离平衡概念的理解、外界因素对电离平



乙醇催化氧化实验的创新设计

浙江省杭州外国语学校 310023 陈贵新 胡文礼 刘 晶

一、问题的提出

人教版化学必修第二册中,乙醇催化氧化实验的做法是:将下端呈螺旋状的铜丝在酒精灯上灼烧,铜丝红热变黑后插入装有无水乙醇的试管中,反复几次,通过观察铜丝颜色的变化说明铜是催化剂,通过闻试管中液体有刺激性气味证明产物是乙醛。该实验虽然简易可行,但也存在如下问题:

1. 通过闻气味的方法确定产物是乙醛,这个说服力不够强,因为无水乙醇的挥发性很强,乙醇的气味会带来干扰。

2. 铜丝从酒精灯移到试管内过程中散热降温,且乙醇是液体温度低,反应生成的乙醛量很少,需要反复多次才能闻到一点乙醛的气味。

3. 乙醇的催化氧化反应是一个放热反应,这在

衡的影响、有关电离平衡的计算等,要抓住图像特点、弄清图像的意义、掌握电离平衡的有关知识。

例题 4 (2023 年高考辽宁省化学卷) 某废水处理过程中始终保持 H_2S 饱和,即 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,通过调节 pH 使 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 形成硫化物而分离,体系中 pH 与 $-\lg c$ 关系如图 1 所示, c 为 HS^- 、 S^{2-} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$,下列说法正确的是()。

- A. $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 10^{-18.4}$
- B. ③为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线
- C. $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-8.1}$
- D. $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$

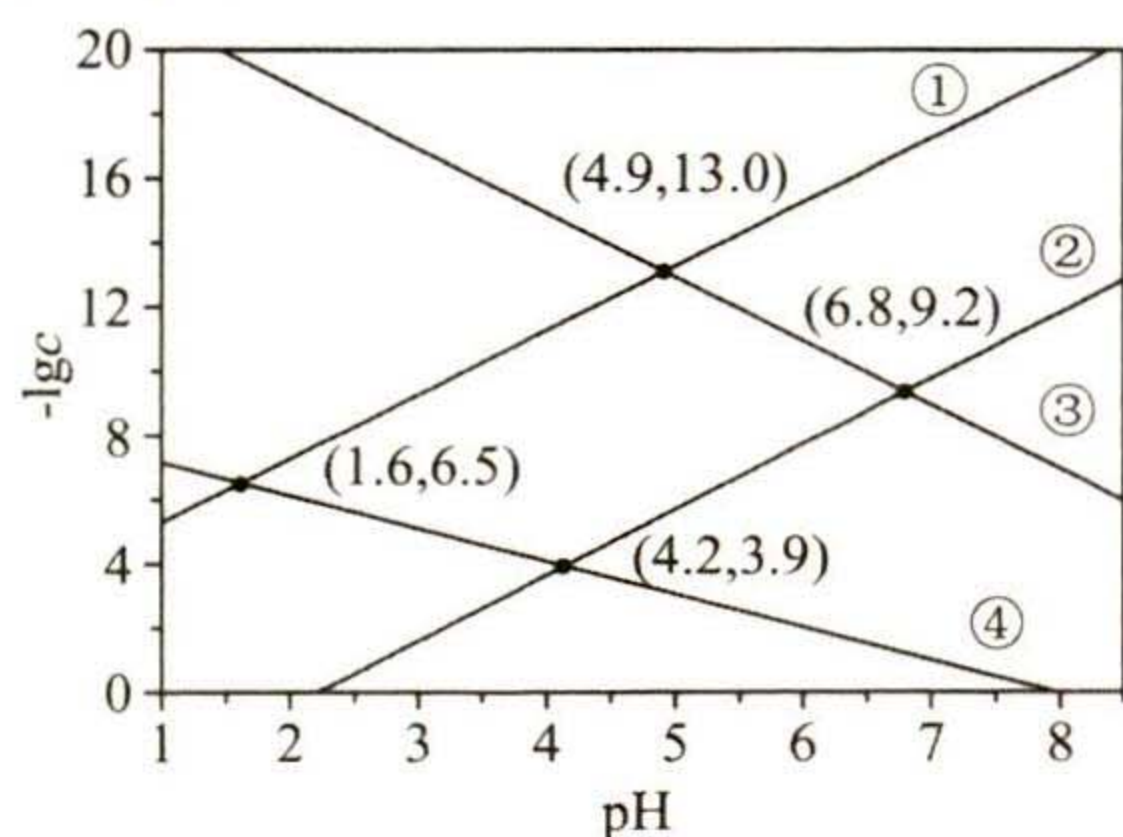


图 1

解析 因 H_2S 饱和溶液随着 pH 的增大, $c(\text{H}_2\text{S})$ 逐渐减小, $c(\text{HS}^-)$ 和 $c(\text{S}^{2-})$ 均逐渐增大,则 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 的增大而减小;且相同 pH 时, $c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$,即 $-\lg c(\text{HS}^-) < -\lg c(\text{S}^{2-})$;随着 pH 的增大, $c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $c(\text{Cd}^{2+})$ 逐渐减小;因 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$,当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$, $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$

随着 pH 的增大而增大;且 $-\lg c(\text{Ni}^{2+}) < -\lg c(\text{Cd}^{2+})$;由此可知曲线①为 pH 与 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 的关系曲线,曲线②为 pH 与 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 的关系曲线,曲线③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线,曲线④为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线。A 项,由上述分析可知,曲线①为 pH 与 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 的关系曲线,曲线③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线,曲线①③的交点 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 10^{-13} \times 10^{-13} = 10^{-26}$,A 错误;B 项,曲线③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线,B 错误;C 项,因曲线④为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线,由曲线④上的两点坐标可知,

$K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1}$ 或 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1} = 10^{-7.1}$,C 错误;D 项,因 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$,由曲线③上的两点坐标可知,

$K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7.1} \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{(10^{-4.9})^2 \times 10^{-13}}{0.1} = 10^{-21.8}$ 或 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7.1} \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{(10^{-6.8})^2 \times 10^{-9.2}}{0.1} = 10^{-21.8}$,则 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$,D 项正确。

即答案为 D 项。

(收稿日期:2024-01-19)