

第七章 水溶液中的离子平衡

第一节 弱电解质的电离

【必备知识要求】

- 1.了解电解质的概念，了解强电解质和弱电解质的概念。
- 2.理解电解质在水中的电离以及电解质溶液的导电性。
- 3.理解弱电解质在水中的电离平衡，能利用电离平衡常数(K_a 、 K_b)进行相关计算。

【关键能力及高考要求】

关键能力要求：理解辨析能力、分析推理能力、微观想象能力、探究创新能力。

高考要求：本节是高考的高频考点，在高考中考查主要有三个方面能力，一是强弱电解质的判断能力与比较能力；二是外界条件对电离平衡的影响，在不同的条件下，对电离平衡的应用能力；三是电离平衡常数的计算能力，它是高考新增热点，主要命题角度为电离平衡常数的计算及应用。本讲内容是电解质溶液理论的基础，以选择题为主。

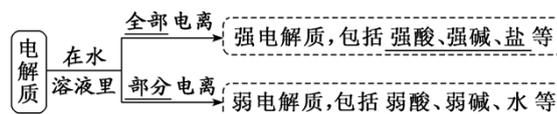
【学科核心素养解析】

- 1.变化观念与平衡思想:认识弱电解质的电离有一定限度,是可以调控的。能多角度、动态地分析弱电解质的电离平衡,并运用电离平衡原理解决实际问题。
- 2.宏观辨识与微观探析:认识弱电解质的电离是部分电离,主要是以分子的形式存在,少部分电离出离子,从“宏微结合”的角度,认识强弱电解质的区别,以及电解质溶液导电的本质。以形成分析问题和解决问题的能力。
- 3.科学探究与创新意识:能发现和提出有关弱电解质的判断问题;能从问题和假设出发,确定探究目的,设计探究方案,进行实验探究。
- 4.证据推理与模型认知:知道可以通过分析、推理等方法认识电离平衡的本质特征、建立模型,能运用模型解释电离平衡的移动,揭示现象的本质和规律。

必备知识点 1 强、弱电解质与弱电解质的电离平衡

一. 强、弱电解质

1.概念



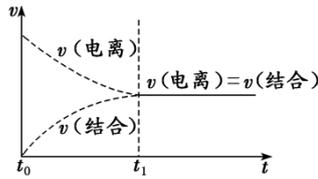
2.与化合物类型的关系

强电解质主要是大部分离子化合物及某些共价化合物，弱电解质主要是某些共价化合物。

二. 弱电解质：包括 弱酸、弱碱、极少数盐(如醋酸铅)、两性氢氧化物、水等。

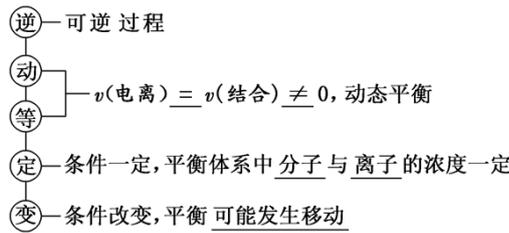
1.弱电解质的电离平衡

(1) 电离平衡的建立



- ①开始时, $v(\text{电离})$ 最大, 而 $v(\text{结合})$ 为0。
- ②平衡的建立过程中, $v(\text{电离}) > v(\text{结合})$ 。
- ③当 $v(\text{电离}) = v(\text{结合})$ 时, 电离过程达到平衡状态。

2. 电离平衡的特征



3. 影响因素

- (1) 内因: 弱电解质本身的性质
- (2) 外因: 外界条件对电离平衡的影响

电离平衡属于动态平衡, 当外界条件改变时, 电离平衡会发生移动, 平衡移动遵循勒夏特列原理。

①一般结论

外界条件		电离平衡移动方向	电离程度变化
温度	升高温度	向右 移动	增大
浓度	稀释溶液	向右 移动	增大
相同离子	加入与弱电解质 相同离子的强电解质	向左 移动	减小
加入能与电解质离子反应的物质		向右 移动	增大

②以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液为例, 填写外界条件对 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad \Delta H > 0$ 的影响。

实例(稀溶液)	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad \Delta H > 0$				
改变条件	平衡移动方向	$n(\text{H}^+)$	$c(\text{H}^+)$	导电能力	K_a
加水稀释	→	增大	减小	减弱	不变
加入少量冰醋酸	→	增大	增大	增强	不变
通入 HCl(g)	←	增大	增大	增强	不变
加 NaOH(s)	→	减小	减小	增强	不变

加入镁粉	→	减小	减小	增强	不变
升高温度	→	增大	增大	增强	增大
加 CH ₃ COONa(s)	←	减小	减小	增强	不变

4. 电离方程中的书写

(1)多元弱酸分步电离,且第一步电离程度远远大于第二步,如 H₂CO₃ 的电离方程式: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 。

(2)多元弱碱电离方程式一步写成,如 Fe(OH)₃ 的电离方程式: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ 。

(3)强酸的酸式盐完全电离,如 NaHSO₄ 的电离方程式: $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 。

(4)弱酸的酸式盐中酸式酸根不能完全电离,如 NaHCO₃ 的电离方程式: $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 。

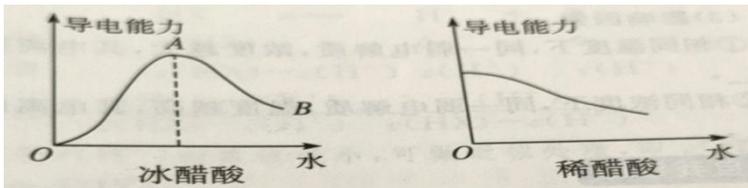
(5)氢氧化铝的两式电离: $\text{H}^+ + \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$

(6) H₃BO₃ 的电离: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{BO}_4^- + \text{H}^+$

5. 电解质溶液的导电能力与溶液中离子的关系

(1)电解质溶液导电能力取决于自由移动离子的浓度和离子所带电荷数,自由移动离子的浓度越大、离子所带电荷数越多,导电能力越强。

(2)将冰醋酸和稀醋酸分别加水稀释,其导电能力随加水量的变化曲线如图:



提点: (1) .OA 段导电能力随加水量的增多而增强,原因是冰醋酸发生了电离,溶液中离子浓度增大。

(2) .AB 段导电能力随加水量增多减弱的原因是随水的加入,溶液的体积增大,离子浓度减小,导电能力减弱。

【知识理解提点】

1.稀醋酸加水稀释时,溶液中的各离子浓度并不是都减小,如 c(OH⁻)是增大的。

2.电离平衡右移,电解质分子的浓度不一定减小,如稀醋酸中加入冰醋酸。

3.电离平衡右移,离子的浓度不一定增大,电离程度也不一定增大。

4.影响电解质溶液的导电能力的主要因素: 电解质溶液的导电能力主要取决于离子的浓度、离子在电场中的运动速率以及离子所带的电荷数目。

(1)相同条件下溶液的离子浓度越大,其导电能力越强。

(2)相同离子浓度时,离子所带的电荷数越多,溶液的导电能力越强。

(3)温度越高，溶液的导电能力越强。

【惑点辨析】

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

- 1.HCl 为强电解质,故盐酸中不存在电离平衡。()
- 2.H₂SO₄ 在其稀溶液和浓溶液中均能完全电离。()
- 3.氨气溶于水,当 NH₃·H₂O 电离出的 c(OH⁻)=c(NH₄⁺)时,表明 NH₃·H₂O 电离处于平衡状态。()
- 4.电离平衡右移,弱电解质的电离程度一定增大。()
- 5.稀释弱电解质溶液时,所有粒子浓度都一定会减小。()
- 6.向 0.1 mol·L⁻¹ HF 溶液中加水稀释或加入少量 NaF 晶体时,都会引起溶液中 c(H⁺)减小。()
- 7.常温下,将 pH=3 的醋酸溶液稀释到原体积的 10 倍后,溶液的 pH=4。()
- 8.CH₃COOH 溶液加水稀释后,溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值减小。()

【夯基例析·跟踪演练】

【基础例析】弱电解质的电离特点

例 1. (2022·四川南充市·高三一模) 将浓度为 0.1 mol·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(H⁺)

B. K_a(HF)

C. $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{H}^+)}$

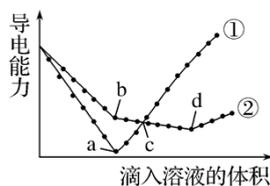
D. $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$

【跟踪演练】

1. H₂S 水溶液中存在电离平衡 H₂S ⇌ H⁺+HS⁻ 和 HS⁻ ⇌ H⁺+S²⁻。若向 H₂S 溶液中 ()
 - A. 加水, 平衡向右移动, 溶液中氢离子浓度增大
 - B. 通入过量 SO₂ 气体, 平衡向左移动, 溶液 pH 值增大
 - C. 滴加新制氯水, 平衡向左移动, 溶液 pH 值减小
 - D. 加入少量硫酸铜固体(忽略体积变化), 溶液中所有离子浓度都减小

【基础例析】溶液导电性图像分析

例 2.(2022·北京四十九中高三月考) 在两份相同的 Ba(OH)₂ 溶液中, 分别滴入物质的量浓度相等的 H₂SO₄、NaHSO₄ 溶液, 其导电能力随滴入溶液体积变化的曲线如图所示。

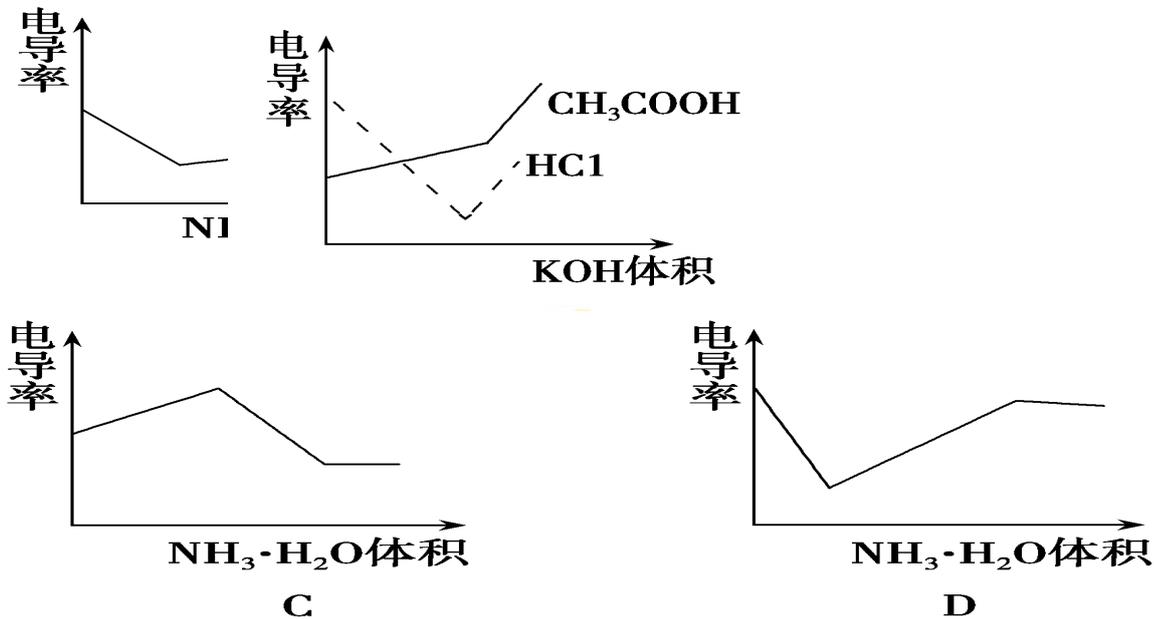


下列分析不正确的是()

- A. a代表滴加 NaHSO₄ 溶液的变化曲线
- B. b 点, 溶液中大量存在的离子是 Na⁺、OH⁻
- C. c 点, 两溶液中含有相同量的 OH⁻
- D. a、d 两点对应的溶液均显中性

【跟踪演练】

2. (2022·湖北沙市中学模拟) 电导率是衡量电解质溶液导电能力大小的物理量, 根据溶液电导率变化可以确定滴定反应的终点。如图是 KOH 溶液分别滴定 HCl 溶液和 CH₃COOH 溶液的滴定曲线示意图。下列示意图中, 能正确表示用 NH₃·H₂O 溶液滴定 HCl 和 CH₃COOH 混合溶液的滴定曲线的是()



必备知识点 2 电离度 电离平衡常数(简称电离常数)

1. 电离度

(1)概念

在一定条件下的弱电解质达到电离平衡时, 已经电离的电解质分子数占原电解质总分子数的分数。

(2)表示方法

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{溶液中原有弱电解质的总分子数}} \times 100\%$$

也可表示为 $\alpha = \frac{\text{弱电解质的离子浓度}}{\text{弱电解质的浓度}} \times 100\%$

(3)影响因素

温度的影响	升高温度，电离平衡向右移动，电离度增大； 降低温度，电离平衡向左移动，电离度减小
浓度的影响	当弱电解质溶液浓度增大时，电离度减小； 当弱电解质溶液浓度减小时，电离度增大

2. 电离常数

(1)概念：电离平衡的常数叫做电离常数。

(2)表达式

①对于一元弱酸 HA: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, 电离常数 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$ 。

②对于一元弱碱 BOH: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$, 电离常数 $K_b = \frac{c(B^+) \cdot c(OH^-)}{c(BOH)}$ 。

(3)特点

多元弱酸各级电离常数的大小关系是 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, 故其酸性取决于第一步电离。

(4)影响因素

内因：弱电解质本身的性质

外因：电离常数只与温度有关，升高温度， K 值增大。

(5)意义

K 越大 → 越易电离 → 酸性/碱性越强

如相同条件下常见弱酸的酸性强弱：



3. 电离常数的四大应用

①判断弱酸(或弱碱)的相对强弱，电离常数越大，酸性(或碱性)越强。

②判断盐溶液的酸性(或碱性)强弱，电离常数越大，对应的盐水解程度越小，酸性(或碱性)越弱。

③判断复分解反应能否发生，一般符合“强酸制弱酸”规律。

④计算弱酸、弱碱溶液中的 $c(H^+)$ 、 $c(OH^-)$ 。有关电离平衡常数的计算(以弱酸 HX 为例)

(1)已知 $c(HX)$ 和 $c(H^+)$ ，求电离平衡常数。

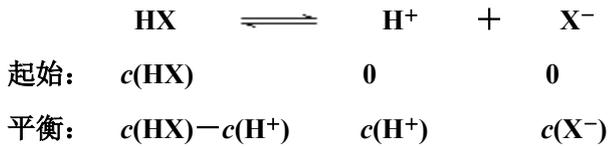
$$\begin{array}{l}
 \text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- \\
 \text{起始: } c(\text{HX}) \quad 0 \quad 0 \\
 \text{平衡: } c(\text{HX}) - c(\text{H}^+) \quad c(\text{H}^+) \quad c(\text{X}^-) \\
 \text{则: } K = \frac{c(H^+) \cdot c(X^-)}{c(HX) - c(H^+)} = \frac{c^2(H^+)}{c(HX) - c(H^+)}
 \end{array}$$

由于弱酸只有极少一部分电离， $c(H^+)$ 的数值很小，可做近似处理： $c(HX) - c(H^+) \approx c(HX)$ ，则 $K =$

$$\frac{c^2(H^+)}{c(HX)}$$

，代入数值求解即可。

(2)已知 $c(HX)$ 和电离平衡常数，求 $c(H^+)$ 。



$$\text{则: } K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX}) - c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HX}) - c(\text{H}^+)}$$

由于 $c(\text{H}^+)$ 的数值很小, 可做近似处理: $c(\text{HX}) - c(\text{H}^+) \approx c(\text{HX})$, 则 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K \cdot c(\text{HX})}$, 代入数值求解即可。

稀溶液中、弱酸溶液中, $c(\text{H}^+) = \sqrt{c \cdot K_a}$, 弱碱溶液中 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{c \cdot K_b}$ 。用来计算 PH 值。

4. 电离度和电离常数的关系 $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$ 或 $K \approx c\alpha^2$ 。

【知识理解提点】

1. 判断弱酸(或弱碱)的相对强弱, 相同温度下, 电离常数越大, 酸性(或碱性)越强。注意, 必须是相同温度。
2. 判断盐溶液的酸性(或碱性)强弱, 相同温度下, 电离常数越大, 对应的盐水解程度越小, 酸性(或碱性)越弱。
3. 判断复分解反应能否发生, 一般符合“强酸制弱酸”规律。尤其是二元酸的一级电离常数比一元弱酸的电离常数大, 但是, 二级电离常数比一元弱酸的电离常数小, 这种情况下, 只能生成酸式盐。

【惑点辨析】

判断正误(正确的打“√”, 错误的打“×”)。

1. HCl 为强电解质, 故盐酸中不存在电离平衡。 ()
2. H_2SO_4 在其稀溶液和浓溶液中均能完全电离。 ()
3. 氨气溶于水, 当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离出的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+)$ 时, 表明 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离处于平衡状态。 ()
4. 电离平衡右移, 弱电解质的电离程度一定增大。 ()
5. 稀释弱电解质溶液时, 所有粒子浓度都一定会减小。 ()
6. 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF 溶液中加水稀释或加入少量 NaF 晶体时, 都会引起溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小。 ()
7. 常温下, 将 $\text{pH}=3$ 的醋酸溶液稀释到原体积的 10 倍后, 溶液的 $\text{pH}=4$ 。 ()
8. CH_3COOH 溶液加水稀释后, 溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值减小。 ()

【夯基例析·跟踪演练】

【基础例析】电离常数的应用

例 1. 下表是几种常见弱酸的电离常数(25 °C)

弱酸	电离方程式	电离常数 K
CH_3COOH	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \\ \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \end{array}$	1.26×10^{-5}

H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 = 4.31 \times 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$K_2 = 1.1 \times 10^{-15}$
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$

回答下列问题:

(1) K 只与温度有关, 当温度升高时, K 值_____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

(2) 在温度相同时, 各弱酸的 K 值不同, 那么 K 值的大小与酸性的相对强弱有何关系?

_____。

(3) 若把 CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 H_2S 、 HS^- 、 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 都看作是酸, 其中酸性最强的是_____, 最弱的是_____。

(4) 多元弱酸是分步电离的, 每一步都有相应的电离常数, 对于同一种多元弱酸的 K_1 、 K_2 、 K_3 之间存在着数量上的规律是 $K_1 : K_2 : K_3 \approx 1 : 10^5 : 10^{10}$, 产生此规律的原因是

_____。

【跟踪演练】

1. 部分弱酸的电离平衡常数如下表:

弱酸	HCOOH	H_2S	H_2CO_3	HClO
电离平衡常数(25 °C)	$K = 1.77 \times 10^{-4}$	$K_1 = 1.3 \times 10^{-7}$ $K_2 = 7.1 \times 10^{-15}$	$K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$	3.0×10^{-8}

按要求书写离子方程式:

(1) 将少量 Na_2CO_3 溶液滴加到 HCOOH 溶液中

(2) 将少量 CO_2 气体通入 NaClO 溶液中

(3) 将少量 CO_2 气体通入到 Na_2S 溶液中

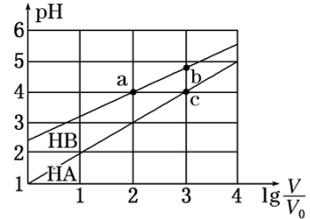
【基础例析】电离常数的计算

例 $2.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中, 存在电离平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。经测定溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此温度下醋酸的电离常数 $K_a =$ _____。

【跟踪演练】

1. 常温下, 0.056 mol/L 的氨水, $\text{pH} = 11$, 则氨水的电离度为_____, 电离常数 $K =$ _____。

2. (2022·漯河模拟改编) 常温下, 浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、体积均为 V_0 的 HA 和 HB 溶液, 分别加水稀释至体积 V , pH 随 $\lg \frac{V}{V_0}$ 的变化如图所示, 求该温度下 HB 的电离平衡常数 K_a 约等于_____



必备知识点 3 一元弱酸(碱)与一元强酸(碱)的比较

1. 相同物质的量浓度、相同体积的一元强酸与一元弱酸

	$c(\text{H}^+)$	pH	中和碱的能力	与足量活泼金属反应产生 H_2 的量	开始与金属反应的速率	由 H_2O 电离出的 $c(\text{H}^+)$
一元强酸	大	小	相同	相同	大	小
一元弱酸	小	大			小	大

2. 相同 pH、相同体积的一元强酸与一元弱酸

	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{酸})$	中和碱的能力	与足量活泼金属反应产生 H_2 的量	开始与金属反应的速率	由 H_2O 电离出的 $c(\text{H}^+)$
一元强酸	相同	小	弱	少	开始相同后较小	相同
一元弱酸		大	强	多	开始相同后较大	

注: 一元强碱与一元弱碱的比较规律与以上类似。

3. 图像法理解一强一弱的稀释规律

(1) 相同体积、相同浓度的盐酸、醋酸

加水稀释相同的倍数, 醋酸的 pH 大	加水稀释到相同的 pH, 盐酸加入的水多

(2) 相同体积、相同 pH 的盐酸、醋酸

--	--

加水稀释相同的倍数,盐酸的 pH 大

加水稀释到相同的 pH,醋酸加入的水多

【知识理解提点】

1. H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1}=4.3\times 10^{-7}$, $K_{a2}=5.6\times 10^{-11}$, 它的 K_{a1} 、 K_{a2} 差别很大的原因
 _____(从电离平衡的角度解释)。

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 溶液加水稀释 10 倍后, $1<\text{pH}<2$ 。

角度三:弱电解质形成的盐能水解,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溶液。现象:溶液变为浅红色。
 (2) 测量溶液的 PH 值, 现象:PH>7

【惑点辨析】

判断正误(正确的打“√”,错误的打“×”)。

- HCl 为强电解质,故盐酸中不存在电离平衡。()
- H_2SO_4 在其稀溶液和浓溶液中均能完全电离。()
- 电离平衡右移,弱电解质的电离程度一定增大。()
- 稀释弱电解质溶液时,所有粒子浓度都一定会减小。()
- 向 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 溶液中加水稀释或加入少量 NaF 晶体时,都会引起溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小。()
- 常温下,将 $\text{pH}=3$ 的醋酸溶液稀释到原体积的 10 倍后,溶液的 $\text{pH}=4$ 。()
- CH_3COOH 溶液加水稀释后,溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值减小。()
- 当弱电解质的浓度增大时,电离度增大。()
- 弱电解质的电离平衡右移,电离平衡常数一定增大。()
- 某一弱电解质,电离度越大,电离常数就越大。()
- 电离常数大的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 一定比电离常数小的酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大。()
- 相同温度下,向 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中加入少量冰醋酸,其电离度变小。()

【夯基例析·跟踪演练】**【基础例析】强、弱电解质的判断与比较**

例. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分物质的电离平衡常数如表所示:

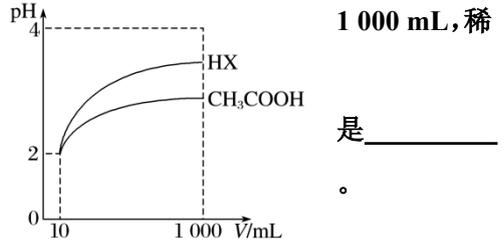
化学式	CH_3COOH	H_2CO_3	HClO
电离平衡常数	1.7×10^{-5}	$K_1=4.4\times 10^{-7}$ $K_2=4.7\times 10^{-11}$	3.0×10^{-8}

请回答下列问题:

(1) CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 HClO 的酸性由强到弱的顺序为_____。

(2) 同浓度的 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO^- 结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序为_____。

(3) 体积为 10 mL pH=2 的醋酸溶液与一元酸 HX 分别加水稀释至 1 000 mL, 稀释过程中 pH 变化如图所示, 则 HX 的电离平衡常数_____ (填“大于”、“等于”或“小于”)醋酸的电离平衡常数; 理由_____



【跟踪演练】

1. (2022·浙江温州适应性测试) 25 °C 时, 关于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 两种溶液的比较, 下列说法正确的是()

- A. 稀释 10 倍后浓度变化: $c(\text{CH}_3\text{COOH})=10c(\text{Cl}^-)$
- B. 中和 1 mol NaOH 时消耗酸的体积: $V(\text{HCl})=10V(\text{CH}_3\text{COOH})$
- C. 上述两种溶液与足量的 NaOH 溶液反应, 后者放热更多
- D. 分别与 NaOH 固体反应后呈中性的溶液中(忽略溶液体积变化): $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=10c(\text{Cl}^-)$

2. (2022·北京东城区期末) 对室温下 pH 相同、体积相同的氨水与氢氧化钠两种稀溶液, 分别采取下列措施, 有关叙述正确的是()

- A. 温度均升高 20 °C, 两溶液的 pH 均不变
- B. 加入适量氯化铵固体后, 两溶液的 pH 均减小
- C. 加水稀释 100 倍后, 氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 比氢氧化钠溶液中的小
- D. 与足量的氯化铁溶液反应, 产生的氢氧化铁沉淀一样多

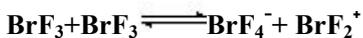
必备知识点 4 自偶电离和弱酸的分布曲线

1. 定义: 液态状况下溶剂分子在溶剂中自发发生的电离称为自偶电离。

2. 条件: 只要是液态极性共价分子化合物就可发生自偶电离, 在部分酸的浓水溶液(如浓硝酸)也可发生类似反应。分子的极性越强则自偶电离的程度越大。

3. 实例

(1) 极性共价化合物的自偶电离





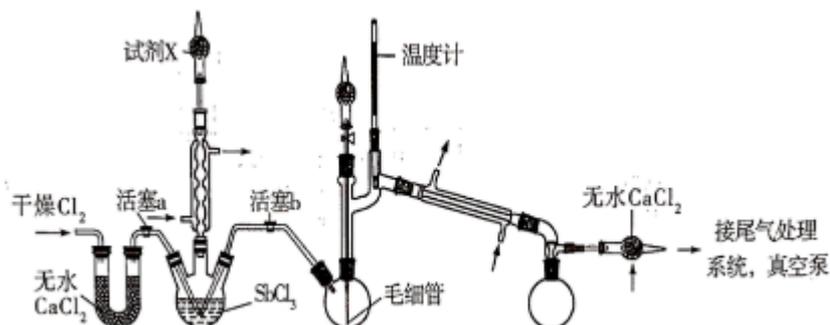
(2) 非极性共价分子在溶液中时也偶有自偶电离



如：(2021年湖北省高考试题) 超酸是一类比纯硫酸更强的酸，在石油重整中用作高效催化剂。某实验小组对超酸 HSbF_6 的制备及性质进行了探究。由三氯化锑(SbCl_3)制备 HSbF_6 的反应如下： $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$



制备 SbCl_5 的初始实验装置如图(毛细管连通大气，减压时可吸入极少量空气，防止液体暴沸；夹持、加热及搅拌装置略)：



相关性质如表：

物质	熔点	沸点	性质
SbCl_3	73.4°C	220.3°C	极易水解
SbCl_5	3.5°C	140°C 分解 $79^\circ\text{C}/2.9\text{kPa}$	极易水解

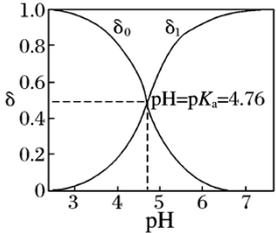
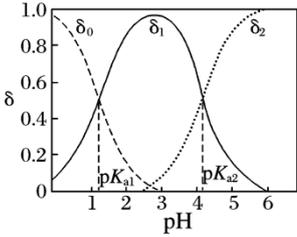
回答下列问题：

(5) 为更好地理解超酸的强酸性，实验小组查阅相关资料了解到：弱酸在强酸性溶剂中表现出碱的性质，如冰醋酸与纯硫酸之间的化学反应方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2]^+ [\text{HSO}_4]^-$ 。以此类推， H_2SO_4 与 HSbF_6 之间的化学反应方程式为___。

(6) 实验小组在探究实验中发现蜡烛可以溶解于 HSbF_6 中，同时放出氢气。已知烷烃分子中碳氢键的活性大小顺序为：甲基($-\text{CH}_3$) < 亚甲基($-\text{CH}_2-$) < 次甲基($-\underset{\text{H}}{\text{C}}-$)。写出 2—甲基丙烷与 HSbF_6 反应的离子方程式___。

4.分布曲线图像

分布曲线是指以 pH 为横坐标、分布系数(即组分的平衡浓度占总浓度的分数)为纵坐标的关系曲线。

一元弱酸(以 CH_3COOH 为例)	二元弱酸(以草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例)
 <p>注: $\text{p}K_a$ 为电离常数的负对数</p>	
δ_0 为 CH_3COOH 分布系数, δ_1 为 CH_3COO^- 分布系数	δ_0 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分布系数、 δ_1 为 HC_2O_4^- 分布系数、 δ_2 为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 分布系数
随着 pH 增大, 溶质分子浓度不断减小, 离子浓度逐渐增大, 酸根离子增多。根据分布系数可以书写一定 pH 时所发生反应的离子方程式	

【高考应用】

高频考点 1 溶液的导电性及变化

1. 影响电解质溶液的导电能力的主要因素

电解质溶液的导电能力主要取决于离子的浓度、离子在电场中的运动速率以及离子所带的电荷数目。

(1) 相同条件下溶液的离子浓度越大, 其导电能力越强。

(2) 相同离子浓度时, 离子所带的电荷数越多, 溶液的导电能力越强。

(3) 温度越高, 溶液的导电能力越强。

2. 阳离子向阴极移动的同时, 阴离子向阳极移动。所以, 同种电解质电离出的带相同电荷的阴阳离子对, 导电性是相同的。

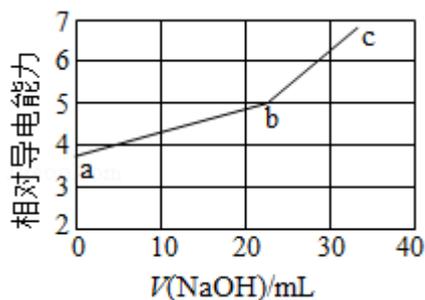
3. 导电性强弱的变化, 要考虑: (1) 原电解质是强电解质还是弱电解质, 加入的电解质是强电解质还是弱电解质。

(2) 发生的是什么化学反应, 发生化学反应变化为强解质还是弱电解质。

(3) 加入电解质后, 体积发生变化, 离子浓度变大还是变小。

【高考实例】

例 1: (2019.全国高考) NaOH 溶液滴定邻苯二甲酸氢钾(邻苯二甲酸 H_2A 的 $K_{a1}=1.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=3.9 \times 10^{-6}$) 溶液, 混合溶液的相对导电能力变化曲线如图所示, 其中 b 点为反应终点。下列叙述错误的是 ()



- A. 混合溶液的导电能力与离子浓度和种类有关
- B. Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的
- C. b点的混合溶液 $\text{pH}=7$
- D. c点的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$

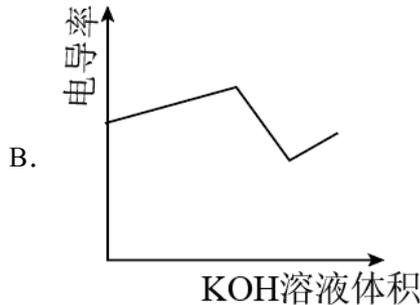
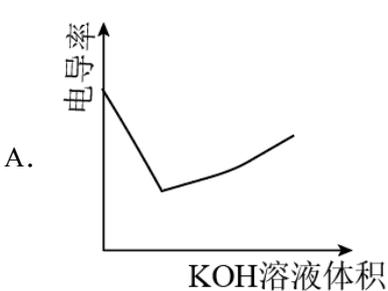
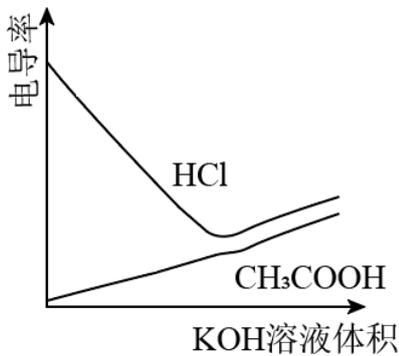
【跟踪演练】

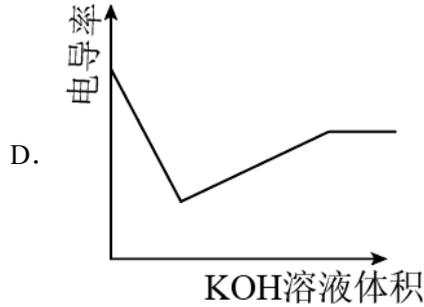
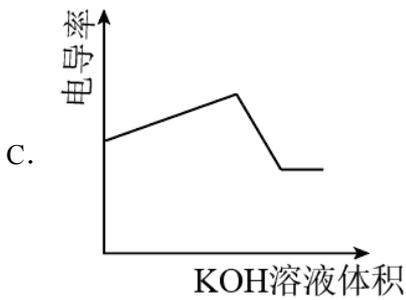
1. (2022·湖南怀化高三月考)室温下,有 $\text{pH}=3$ 的盐酸、硫酸、醋酸(假设 CH_3COOH 的电离度为 1%)三种相同体积的溶液。以下叙述错误的是()

- A. 测定其导电性能相同
- B. 与足量的锌粉反应的起始速率相同
- C. 与足量的锌粉反应产生氢气的体积比为 1 : 1 : 100
- D. 与同浓度氢氧化钠溶液反应,消耗氢氧化钠溶液的体积为 1 : 2 : 100

2. (2022·四川南充市·高三一模)电导率是衡量电解质溶液导电能力大小的物理量,根据溶液电导率变化可以确定滴定反应的终点。下图是利用手持技术数字化实验测量的 KOH 溶液分别滴定 HCl 溶液和

CH_3COOH 溶液的滴定曲线。下列示意图中,能正确表示用 KOH 溶液滴定 HCl 和 CH_3COOH 混合溶液的滴定曲线的是





高频考点 2 电离常数的计算

1. 要计算电离常数，题目会提供相应的条件和信息，这些信息提供的方式有两种：

- (1) 通过图示提供
- (2) 文字叙述提供

2. 一般提供如下条件：

- (1) 弱酸溶液中离子的分布曲线
- (2) 已知弱酸强碱混合或强酸弱碱混合呈中性，计算电离常数
- (3) 已知起始浓度和溶液的 PH 值
- (4) 已知起始浓度和分布曲线以及中和滴定曲线

【高考实例】识图计算电离常数

1. 弱酸溶液中离子的分布曲线

例 1: (2020 年全国统一高考化学试卷 (新课标 II)) 26T (2) 次氯酸为一元弱酸，具有漂白和杀菌作用，

其电离平衡体系中各成分的组成分数 $\delta(X) = \frac{c(X)}{c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-)}$ ，X 为 HClO 或 ClO^- 与 pH 的关系

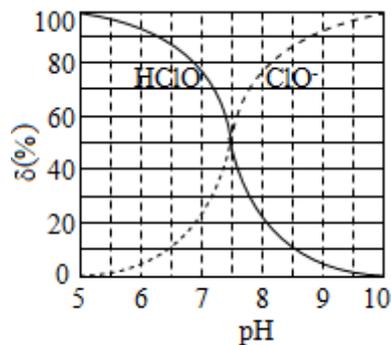
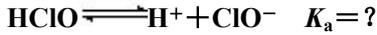


图 (b)

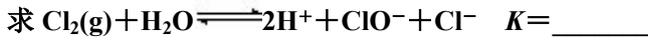
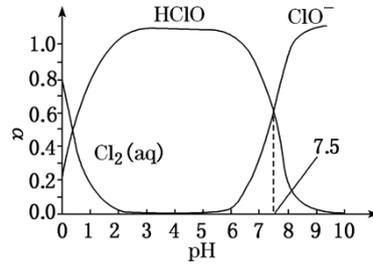
如图 (b) 所示。HClO 的电离常数 K_a 值为_____。

【考点演练】

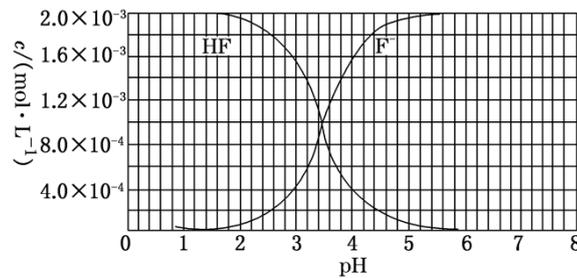
1. 氯在饮用水处理中常用作杀菌剂，且 HClO 的杀菌能力比 ClO^- 强。25 °C 时氯气氯水体系中存在以下平衡关系：



其中 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 、 HClO 和 ClO^- 分别在三者中所占分数(α)随 pH 变化的关系如图所示。



2.25 °C时, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氟酸水溶液中, 调节溶液 pH(忽略体积变化), 得到 $c(\text{HF})$ 、 $c(\text{F}^-)$ 与溶液 pH 的变化关系, 如下图所示:

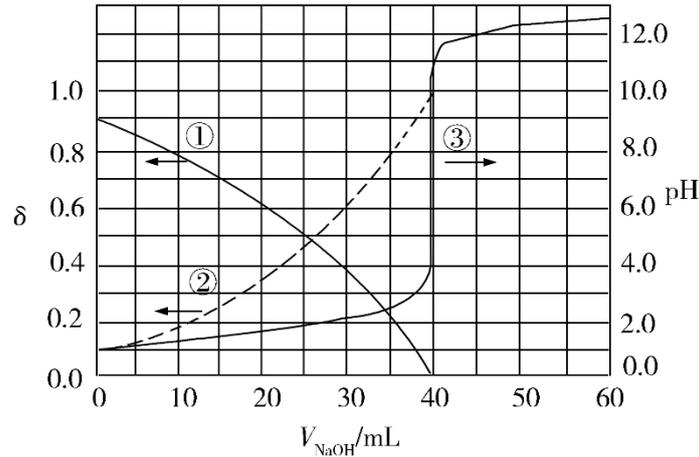


计算: 25 °C时, HF 电离常数的数值 $K_a \approx \underline{\hspace{2cm}}$,

【高考实例】已知起始浓度和分布曲线以及中和滴定曲线

例 2: (2020·全国高考试题) 以酚酞为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 未知浓度的二元酸 H_2A 溶液。溶液中, pH、分布系数 δ 随滴加 NaOH 溶液体积 V_{NaOH} 的变化关系如图所示。[比如 A^{2-}

的分布系数: $\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$]

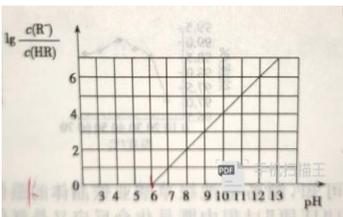


下列叙述正确的是

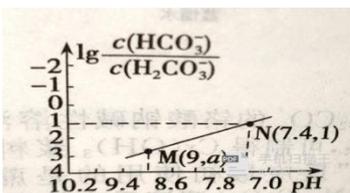
- A. 曲线①代表 $\delta(\text{H}_2\text{A})$, 曲线②代表 $\delta(\text{HA}^-)$
- B. H_2A 溶液的浓度为 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. HA^- 的电离常数 $K_a=1.0\times 10^{-2}$
- D. 滴定终点时, 溶液中 $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$

【考点演练】

1. 常温下, 向 $1\text{L} 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 一元酸 HR 溶液中逐渐通入氨气[常温下 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 电离平衡常数 $K=1.76\times 10^{-5}$, 保持温度和溶液体积不变, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。则 HR 的电离常数为 _____, 0.01mol/L 溶液的 $\text{PH}=\underline{\hspace{2cm}}$ 。



2. 25°C 时, 向 NaHCO_3 溶液中滴入盐酸, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。则 25°C 时, H_2CO_3 的一级电离 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)=\underline{\hspace{2cm}}$



3. 常温下, 向 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液中, 滴加等体积的 $b \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸, 使溶液呈中性(不考虑盐酸和醋酸的挥发), 用含 a 和 b 的代数式表示醋酸的电离常数 $K_a=\underline{\hspace{2cm}}$ 。

4. 25°C 时, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液滴定 $20 \text{ mL} 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 当滴加 $V \text{ mL} \text{CH}_3\text{COOH}$

溶液时,混合溶液的 $\text{pH}=7$ 。已知 CH_3COOH 的电离常数为 K_a ,忽略混合时引起的溶液体积的变化,则电离常数, $K_a=$ _____

5..在 25°C 下,将 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水与 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合,反应平衡时溶液中 $c(\text{NH}_4^+)=c(\text{Cl}^-)$,用含 a 的代数式表示 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 $K_b=$ _____。

以上内容仅为本文档的试下载部分,为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文,请访问: <https://d.book118.com/568100032123007002>

