

中学教材·创新讲解

高二化学

上

第三章 电离平衡

第一节 电离平衡

教材全解

知识点 1 电解质和非电解质

(1) 概念 在水溶液中或熔融状态下能够导电的化合物叫做电解质。如酸(HCl 、 HF 、 HNO_3 ……)、碱(NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、……)、盐(KCl 、 KNO_3 ……)、金属氧化物(Na_2O 、 CaO ……)等。在水溶液和熔融状态下都不能导电的化合物,叫非电解质。如 NO 、 CO_2 、 NH_3 、 CH_4 等。

提醒 1. 两者的研究对象只对化合物而言,不是单质,单质既不是电解质也不是非电解质。

2. 电解质不一定能导电,导电物质不一定是电解质;非电解质不导电,但不导电的物质不一定是非电解质。

3. 熔融状态下能导电的化合物均为离子化合物,在水溶液中能导电的化合物可能是离子化合物,也可能是某些含极性键的共价化合物(如 HCl 、 CH_3COOH 等)。

4. 电解质必须是化合物本身电离出离子,否则不属于电解质。如 Cl_2 、 NH_3 、 SO_3 的水溶液能导电,是因为它们与水反应生成的 HCl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 为电解质。

5. 有沉淀的溶液虽不导电,但沉淀可能在熔融状态下能电离,理应也是电解质,如 BaSO_4 等。

6. 离子型氧化物(如 Na_2O 、 CaO 等)虽然溶于水后并非自身电离,但熔融时却可电离,且完全电离。

(2) 电解质溶液的导电性

原因:是阴、阳离子的定向移动。

影响因素:取决于自由移动离子的浓度和离子带的电荷。如 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgSO}_4$ 溶液导电能力强于 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液。

想一想 ①金属导电与电解质溶液导电原理是否相同?

(提示:从金属和电解质溶液中的带电微粒不同做比较。)

② Na_2O 、 NH_4Cl 在什么条件下能导电?

(提示: Na_2O 溶于水时: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ 实质上是 NaOH 溶液导电,但 Na_2O 在熔融状态下能发生电离,请写出电离方程式。 NH_4Cl 在常压下受热未熔化先分解:

$\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$ 但溶于水时可以电离导电。)

还有哪些物质也会出现上述现象?

知识点 2 强、弱电解质与结构的关系

(1) 强弱电解质的比较

	强电解质	弱电解质
定义	溶于水后(或在熔融状态下)几乎完全电离的电解质。	溶于水后只有部分电离的电解质。
化合物类型	离子化合物及其具有强极性键的共价化合物。	某些具有弱极性键的共价化合物。
电离程度	几乎 100% 电离。	只有部分电离。
电离过程	不可逆过程、无电离平衡。	可逆过程, 存在电离平衡。
溶液中存在微粒(水分子不计)	只有电离出的阴、阳离子, 不存在电解质分子。	既有电离出的阴、阳离子, 又有电解质分子。
实例	绝大多数的盐(包括难溶性盐)、 强酸 H_2SO_4 、 HCl 、 HClO_4 等。 强碱 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等	弱酸 H_2CO_3 、 CH_3COOH 等。 弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等。水

提醒 电解质的强弱取决于在水溶液中的电离程度, 与溶解度大小无关。如 BaSO_4 、 AgCl 等虽然溶解度很小, 但溶解的部分完全电离, 因此属于强电解质。

(2) 强、弱电解质与溶液的导电性

电解质溶液的导电性强弱与溶液中自由移动离子浓度大小有关, 离子浓度越大, 所带电荷越多, 导电性越强。反之则越弱。而离子的浓度的大小除与电解质强弱有关外, 还与电解质溶液的浓度有关。

关键提示 ①很稀的强电解质溶液的导电性可能比较浓的弱电解质溶液的导电性差。如 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸 $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子总浓度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液 $[\text{H}^+] = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子总浓度为 $2 \times 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 大于前者, 因而该醋酸溶液的导电性较盐酸强。

②只有在溶液物质的量浓度相同的条件下, 强电解质溶液的导电性比弱电解质溶液的导电性强。

想一想 ①怎样区别电解质的强弱?

(提示: 从如下几个方面来区分: a. 从导电性实验来区分: 在相同条件下, 强电解质水溶液导电能力较弱电解质的要强; b. 从实际存在作用来区分: 强酸、强碱是强电解质, 而弱酸、弱碱是弱电解质; c. 从组成成分的特点来区分: 由金属离子和酸根离子组

成的盐中的大多数是强电解质,从电离程度的大小来区分。)

提醒 电解质的强弱是相对的。如 KCl、HCl 在水中易电离,表现出强电解质的性质,而在乙醇、苯等有机溶剂中则难电离,表现为弱电解质。

② 共价化合物分子中键的极性越强,其物质越易电离吗?

(提示:不是。如 HF 分子中 H-F 键的极性很强,但由于 H-F 键键能大,分子结合很牢固,再加之 HF 分子之间由于氢键而缔合,所以在水溶液中很难电离出 H^+ 、 F^- ,是弱电解质。乙醇和葡萄糖的分子中也存在强极性的 O-H 键,但它们却是非电解质。因此仅从分子中键的极性来判断电解质的强弱是不全面的。)

知识点 3 弱电解质的电离平衡

重点

(1) 电离平衡状态

在一定条件下(如温度、浓度),弱电解质在溶液中电离成离子的速率与离子结合成分子的速率相等时,电离过程就达到了平衡状态。

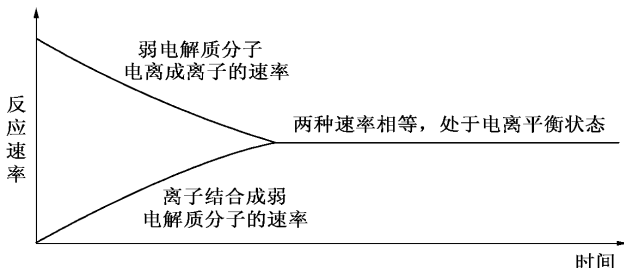


图 3-1-1

(2) 电离平衡的特点

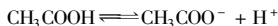
- ① 逆 电离平衡是对弱电解质而言的,电离方程式用可逆符号。
- ② 等 $v_{\text{电离}} = v_{\text{结合}}$,单位时间里电离的分子数和离子重新结合成的分子数相等。
- ③ 定 平衡时,溶液里各离子和分子浓度保持不变。
- ④ 动 电离平衡是动态平衡。
- ⑤ 变 条件(如温度、浓度)改变,电离平衡就会发生移动。

(3) 影响电离平衡的条件

电离平衡的移动符合勒夏特列原理。

- ① 浓度 溶液越稀,离子碰撞结合成分子的机会越少,越有利于电离。
- ② 温度 由于电离是吸热过程,所以升高温度电离平衡正向移动。
- ③ 同离子效应 加入与弱电解质具有相同离子的强电解质,能抑制电离。

以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液为例:



变化 项目	加水	加热	加入少量 CH_3COONa	加入少量 NaOH 固体	通入 HCl 气体	加入 Na_2CO_3 固体
平衡移动	→右	→右	左←	→右	左←	→右
$n(\text{H}^+)$	增大	增大	减小	减小	增大	减小
$c(\text{H}^+)$	减小	增大	减小	减小	增大	减小
导电能力	减弱	增强	增强	增强	增强	增强

想一想 ①在氨水中分别加入适量盐酸、 NaOH 溶液和 NH_4Cl 溶液,对 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡各有何影响?简要说明理由。

(提示:在氨水中存在电离平衡 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,根据勒夏特列原理进行判断。)

②常温下将冰醋酸(纯醋酸)用蒸馏水逐渐稀释,直至形成很稀的溶液,在此过程溶液中 $c(\text{H}^+)$ 是怎样变化的?

(提示:醋酸能与水以任意比互溶,其中存在 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。在纯醋酸中, CH_3COOH 分子未电离, $c(\text{H}^+) = 0$,加水稀释, $n(\text{H}^+)$ 和 $V(\text{aq})$ 均增大,开始阶段 $n(\text{H}^+)$ 增大占主导,此时 $c(\text{H}^+)$ 增大,后阶段则是 $V(\text{aq})$ 占主导,此时 $c(\text{H}^+)$ 减小。即 $c(\text{H}^+)$ 变化的全过程是:小(0)→大→小(近于0)。对导电能力的影响亦如此,用图 3-1-2 表示。)

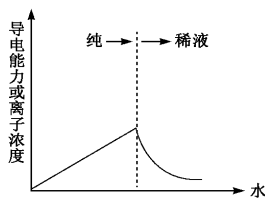
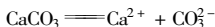


图 3-1-2

知识点 4 电离方程式的书写

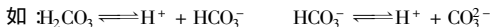
(1) 强电解质完全电离,用‘ $\longrightarrow$ ’符号。



(2) 弱电解质部分电离,用‘ $\rightleftharpoons$ ’符号。



提醒 1. 多元弱酸分步电离,以第一步电离为主。



2. 多元弱碱用一步电离表示。

重点

如: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$

3. 两性氢氧化物双向电离。

如: $\text{H}^+ + \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$

4. 酸式盐的电离有两种情况: 强酸的酸式盐, 如: $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; 弱酸的酸式盐, 如: $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (强中有弱)。

解题能力培养

基础篇

1 考查有关概念及物质分类的判断

例 1 下列关于电解质的叙述中正确的是()

- A. 氯化钠溶液在电流作用下电离成 Na^+ 和 Cl^-
- B. 溶于水后能电离出 H^+ 的化合物都是酸
- C. 硫酸钡难溶于水, 但硫酸钡属于强电解质
- D. 二氧化碳溶于水能部分电离, 故 CO_2 属于弱电解质

[解析] 电解质溶于水或受热熔化时, 即可离解成自由移动的离子, 与是否通电无关, 故 A 错误。酸是指电离后产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物, 而非指有 H^+ 离子产生的化合物, 如 NaHSO_4 溶液中有 H^+ 产生但它属于盐而不是酸, 故 B 错误。强电解质是指溶于水的部分能全部电离的化合物, BaSO_4 的溶解度虽小, 但溶于水的那部分能完全电离, 所以 BaSO_4 应属于强电解质, 故 C 是正确的。 CO_2 本身无论是在熔融状态下或是水溶液中都不能电离, 其水溶液能导电是因为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, H_2CO_3 部分电离的结果。所以 CO_2 是非电解质, 故 D 错误。

[答案] C

例 2 下列物质: ①能导电的是(); ②属于电解质的是(); ③属于非电解质的是(); ④属于强电解质的是(); ⑤属于弱电解质的是()。

- A. NaOH 溶液 B. Cu C. 液态 HCl D. 液态 CH_3COOH
- E. 蔗糖溶液 F. 液氨 G. 氨水 H. CuSO_4 晶体
- I. 石墨 J. 无水乙醇

[解析] 物质导电的原因是有自由移动的带电微粒(一般是自由电子或阴、阳离子)。所以①应选 A、B、G、I, 电解质应是化合物, 单质和混合物(如溶液)并非化合物, 所以②属于电解质的应选 C、D、H, 非电解质应也是化合物, 根据概念不难判断③应选 F、J, 完全电离的电解质是强电解质, 而部分电离的则是弱电解质。④应选 C 和 H, ⑤应选 D。

[答案] ①是 A、B、G、I ②C、D、H ③F、J ④C、H ⑤D。

[变形题] 下列说法中不正确的是()

- ①将 BaSO_4 放入水中不能导电, 所以 BaSO_4 是非电解质;
- ②氨溶于水得到的溶液氨水能导电, 所以氨水是电解质;
- ③固态共价化合物不导电, 熔融态的共价化合物可以导电;

- ④固态的离子化合物不导电,熔融态的离子化合物也不导电;
 ⑤强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液的导电能力强。

A. ①④ B. ①④⑤ C. ①②③④ D. ①②③④⑤

[解析] BaSO_4 属难溶性强电解质。 NH_3 是非电解质,氨水是电解质溶液,其中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是电解质。熔融的共价化合物分子中没有离子不可能导电。熔融态的离子化合物存在自由移动离子能导电。相同条件下强电解质的导电能力一定比弱电解质的导电能力强,但不同条件下就不一定。

[答案] D

2 溶液导电性的考查

例3 在溶液导电性的实验装置中注入浓 CH_3COOH 溶液时,灯光很暗。如果改用浓氨水,结果是相似的,但如果将上述两种溶液混合起来进行实验,灯光却十分明亮,为什么?

[解析] 在浓度一定的情况下,离子浓度大的溶液导电性强,而离子浓度小的溶液导电性弱。但由于各自溶液中都存在电离平衡,当二者混合后,可以使电离平衡移动,使溶液中离子浓度增大。

[答案] 因浓 CH_3COOH 和浓氨水都是弱电解质溶液,都存在着电离平衡,故溶液中的离子浓度较小,所以导电性较弱,灯光很暗。当二者混合起来后,由于 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 两电离平衡均正向移动,结果使溶液中的 NH_4^+ 和 CH_3COO^- 离子浓度大增,从而导电性增强,因而灯光较亮。

[变形题] 下列各组物质反应后,溶液的导电性比反应前明显增强的是()

- A. 向 Na_2SO_3 溶液中加入液态 Br_2
 B. 向 AgNO_3 溶液中通入少量 HCl
 C. 向 NaOH 溶液中通入少量 Cl_2
 D. 向 H_2S 饱和溶液中通少量 Cl_2

[解析] A 中 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$, 导电性明显增强; B 中 $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$, 溶液中离子浓度基本无变化; C 中 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$, 导电性无明显变化; D 中 $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{S} \downarrow$, 由弱电解质 H_2S 变成强电解质 HCl , 溶液中离子浓度增大, 导电性明显增强。

[答案] A、D

3 考查电离平衡移动

例4 在一定温度下,一定量的水中,石灰乳悬浊液中存在下列平衡:
 $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$, 当向此悬浊液中加入少量生石灰时,下列说法正确的是()

- A. $n(\text{Ca}^{2+})$ 增大 B. $c(\text{Ca}^{2+})$ 不变

C. $c(\text{OH}^-)$ 增大D. $c(\text{OH}^-)$ 不变

[解析] 加入生石灰, 由于 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, 尽管消耗了 H_2O , 生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 但由于温度不变, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度不变, 即各种微粒浓度不变。

[答案] BD

4 电离方程式的书写

例 5 写出下列电解质的电离方程式

(1) 硫酸铝 (2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) 氢硫酸

(4) 碳酸氢钠 (5) 硫酸 (6) 氢氧化铝

[解析] 强电解质完全电离, 弱电解质部分电离, 使用“ $\rightleftharpoons$ ”符号, 多元弱酸要分步电离。

[答案] (1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ (2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (3) $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ (4) $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (5) $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (6) $\text{H}^+ + \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$

综合创新与应用

提高篇

【综合思维培养】 电离平衡知识与化学平衡知识密切相关, 尤其是化学平衡的建立和平衡移动原理可直接用来指导电离平衡的学习。下列例题就创造性地把氨水的溶解平衡和电离平衡以一个全新的方式展示在您的面前。

例 6 如图 3-1-3 所示的试管中盛的是较浓的氨水, 氨水中因加有酚酞而显浅红色。

(1) 对试管以热水浴的方式加热, 观察试管中的溶液, 结果是 _____ (有现象就写明现象的内容, 无现象就写明无现象的原因)。

(2) 将加热后的试管放入约 20°C 的水中冷却, 观察现象, 试管中的溶液里有明显的现象, 它是 _____。

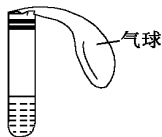


图 3-1-3

[解析] 在上述密闭的体系中存在下列平衡状态: $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 。鉴于氨水易挥发出 NH_3 , 根据勒夏特列原理, 可知加热后平衡向左移动, 氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 碱性减弱, 冷却后平衡向右移动, 氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 溶液变红色。

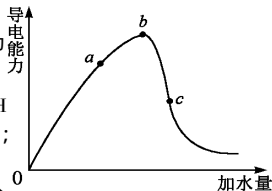
[答案] (1) 红色褪去。(2) 红色出现。

例 8 在一定温度下冰醋酸加水稀释的过程中, 溶液的导电能力如图 3-1-4 所示, 请回答:

(1) 0 点导电能力为零的理由_____。

(2) a 、 b 、 c 三点溶液的 pH 由小到大的顺序为_____。

(3) 若使 c 点溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 溶液的 pH 也增大, 可采取的措施有: ① _____; ② _____; ③ _____; ④ _____。



【解析】(1) 冰醋酸不导电是因为 CH_3COOH 是共价化合物, 又处于固体状态, 体系中无自由移动的离子。

图 3-1-4

(2) 从导电能力上看, 在 b 点导电能力最强, 所以该点时溶液中自由移动的离子浓度最大, $c(\text{H}^+)$ 显然也最大, pH 最小, 同理比较 a 点和 c 点导电能力, 得出 $c(\text{H}^+)$ 在 a 点大于 c 点, pH 则为 a 点小于 c 点, 故三点溶液中 pH 是 $b < a < c$ 。

(3) 要使 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 而溶液的 pH 也增大, 即 $c(\text{H}^+)$ 必须减小, 只能是减小 $c(\text{H}^+)$, 使平衡向电离方向移动, 采取的措施有: ① 加较活泼金属; ② 加金属氧化物; ③ 加碱; ④ 加酸性较醋酸弱的弱酸盐。

【答案】(1) CH_3COOH 是共价化合物, 又处于固体状态, 体系中无自由移动的离子。

(2) $b > a > c$

(3) ① 加较活泼的金属; ② 加金属氧化物; ③ 加碱; ④ 加酸性较醋酸弱的弱酸盐。

点拨 理清导电性强弱和溶液中自由移动离子浓度关系、 $c(\text{H}^+)$ 和 pH 大小关系。

【创新应用思维培养】 强弱电解质的判断, 特别是强弱酸的判断是中学化学常见的试题之一。以弱电解质的知识为出发点, 在比较广泛的领域里认识弱酸。在生产、生活、科学实验领域常遇到弱电解质的电离和反应平衡, 通过采取适当措施, 使平衡向有利于人类活动方向进行。

例 8 (1) 1998 年南方发生特大洪涝灾害, 群众饮水成了大问题, 因为洪水中有多种病菌, 为此有关部门调集大量漂白粉用于水的处理, 在消毒时, 加一点醋, 消毒快且效果好。这是什么原因?

(2) 实验室缺少锌粒, 现拟用一定质量的铝片跟足量的稀 H_2SO_4 溶液反应制备一定体积的氢气。在实验中发现一个问题: 铝与硫酸反应的速度太快, 不利于操作。为使问题得到较好较简单的解决, 你认为可采取的措施有_____。

(3) 生活中这一现象你一定经历过: 打开冰镇啤酒瓶, 把啤酒倒入玻璃杯中, 杯中立即泛起大量泡沫。你能解释吗?

【解析】(1) 漂白粉加入水中: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{HClO}$;

(2) 使硫酸变稀变“弱”(弱酸);

(3) 瓶中啤酒里面存在 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 平衡。

【答案】(1) 往加入漂白粉的水中再加入一点 CH_3COOH , 增大 $c(\text{H}^+)$, 有利于 HClO 的生成, 消毒杀菌快;

- (2) 用水稀释硫酸或者加入适量的 CH_3COONa 是较好的两种方法 ;
 (3) 打开瓶盖 , 气压减小 , 温度升高 , 溶解平衡向左移动 , 挥发出大量 CO_2 。

例 9 在 a 、 b 两支试管中 , 分别装形态相同、质量相等的一颗锌粒 , 然后向两支试管中加入相同物质的量、相同体积的稀盐酸和稀醋酸 , 填写下列空白 :

(1) a 、 b 两支试管中的现象 :

相同点是_____ ; 不同点是_____ , 原因是_____。

(2) a 、 b 两支试管中生成气体的体积 , 开始时 a _____ b , 反应完毕后生成气体的总体积是 a _____ b (填“大于”“等于”或“小于”) , 原因是_____。

解析 HCl 为强电解质 , 完全电离 ; CH_3COOH 为弱电解质 , 部分电离。

当 n 、 V 相同时其浓度也相同 , 稀盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 大于稀醋酸中 $c(\text{H}^+)$, 则 a 中 Zn 粒溶解速率快 , 产生气泡也快 , 但因酸的物质的量相等 , 则生成 H_2 的总量相等。

答案 [1] Zn 都溶解 , 都产生气泡 ; a 中 Zn 溶解的速度、产生气泡速率比 b 快 ;

HCl 完全电离 , CH_3COOH 部分电离 , a 中 $c(\text{H}^+)$ 比 b 中 $c(\text{H}^+)$ 大。

(2) 大于 ; 等于 ;

尽管 a 中 $c(\text{H}^+)$ 比 b 中 $c(\text{H}^+)$ 大 , 但酸的总量相等。

高考热点点拨

高考篇

本节知识作为高考重点 , 主要考查弱电解质的概念、比较物质导电性强弱、外界条件对电离平衡移动的影响和离子方程式的书写。

例 10 (2000·上海) 下列物质的水溶液能导电 , 但属于非电解质的是()

A. CH_3COOH

B. Cl_2

C. NH_4HCO_3

D. SO_2

解析 SO_2 的水溶液是亚硫酸 , 亚硫酸是弱电解质 , 产生自由移动的离子 , 故能导电 , 但 SO_2 本身不会电离产生自由移动的离子 , 属于非电解质。

答案 D

例 11 (1999·上海) 把 0.05mol NaOH 固体分别加入到 100mL 下列液体中 , 溶液的导电能力变化最小的是()

A. 自来水

B. $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸

C. $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液

D. $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液

解析 水和醋酸都是弱电解质 , 它们的导电能力都很弱 , 当加入 NaOH 固体后 , 溶液中的离子浓度大增 , 必然导致溶液导电性大增 ; $100\text{mL } 0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中 , $n(\text{HCl}) = 0.05\text{mol}$, 离子浓度应为 1mol/L , 当加入 0.05mol NaOH 固体 , 反应后生成 0.05mol NaCl 和 H_2O , 溶液中离子浓度基本上还是 1mol/L , 变化不大 ; 而在 $100\text{mL } 0.5\text{mol/L KCl}$ 溶液中加入 0.5mol NaOH 固体 , 则会使溶液中的浓度(离子)增大一倍 , 因而导电能力增大。

[答案] B

例 12 (2000·上海)取 pH 均等于 2 的盐酸和醋酸各 100 mL, 分别稀释 2 倍后, 再分别加入 0.03 g 锌粉, 在相同条件下充分反应, 有关叙述正确的是()

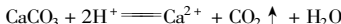
- A. 醋酸与锌反应放出氢气多
B. 盐酸和醋酸分别与锌反应放出的氢气一样多
C. 醋酸与锌反应速率大
D. 盐酸和醋酸分别与锌反应的速率一样大

[解析] pH 相同的盐酸和醋酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 相同, 但两溶液的浓度醋酸远大于盐酸, 稀释相同倍数后, 两溶液的 $c(\text{H}^+)$ 是醋酸中的 $c(\text{H}^+)$ 大于盐酸中的 $c(\text{H}^+)$; 0.03 g Zn 约为 $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 与两种酸反应, 根据 $\text{Zn} \longrightarrow 2\text{HCl}$ 和 $\text{Zn} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 知酸都过量, Zn 反应完全, 则产生 H_2 应该一样多。稀释后醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 大, 所以反应速率大。

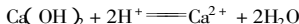
[答案] BC

例 13 (2001·春·京、皖)下列反应的离子方程式正确的是()

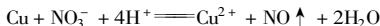
- A. 碳酸钙溶于醋酸



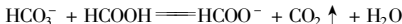
- B. 澄清石灰水中加入盐酸



- C. 铜片加入稀 HNO_3 中



- D. 小苏打溶液和甲酸混合



[解析] A 项中忽略了醋酸是弱电解质, 应写成分子式; B 项中的澄清石灰水属稀溶液, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部电离; C 项中不符合电荷守恒; D 项正确。

[答案] D

例 14 (2001·全国)在含有酚酞的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中加入少量的 NH_4Cl 晶体, 则溶液的颜色()

- A. 变蓝色 B. 变深 C. 变浅 D. 不变

[解析] 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中存在平衡 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 碱性溶液使酚酞变红。当向其中加入少量 NH_4Cl 晶体时, 由于溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 导致平衡向逆反应方向移动, 则 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 颜色变浅。

[答案] C



实 力 检 测

1. 某物质的水溶液能导电,且该物质属于非电解质,溶于水时化学键被破坏的是 ()

A. 液溴 B. 干冰 C. 蔗糖 D. 硫酸钡

[同类提高]下表中物质的分类组合完全正确的是()

编号	A	B	C	D
强电解质	KNO ₃	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	HClO ₄
弱电解质	HF	CaCO ₃	HClO	NH ₃ ·H ₂ O
非电解质	SO ₂	金属 Al	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH

2. 在 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的电离平衡中,要使电离平衡右移且氢离子浓度增大,应采取的措施是()

A. 加入 NaOH B. 加入盐酸 C. 加水 D. 升高温度

[同类提高]一定温度下,用蒸馏水稀释 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水,则在稀释过程中,下列各数值保持增加趋势的是()

A. $c(\text{NH}_4^+)$ B. $c(\text{OH}^-)$
C. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ D. $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的比值

3. 下列说法中不正确的是()

A. 强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质强
B. 盐酸中加入固体 NaCl,因 Cl^- 浓度增大,溶液酸性会减弱
C. 氯化氢是强电解质,在液态时能导电
D. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_3 、 NH_4^+ 三种微粒的总浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

[同类提高]下列叙述中正确的是()

A. 强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液强
B. 相同体积的盐酸和醋酸,溶液中 H^+ 的物质的量浓度相同,与足量镁反应,放出氢气的体积一样多
C. 足量锌分别与等体积、等物质的量浓度的盐酸和醋酸反应,产生氢气的量相等,放出氢气的速率不等
D. 物质的量浓度相同的磷酸钠溶液和磷酸溶液中, PO_4^{3-} 物质的量浓度相同

4. 能够证明 CH_3COOH 不是强酸的事实是()

A. 能与 Na_2CO_3 反应放出 CO_2
B. 能使石蕊试液变红
C. 能溶解淡蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$
D. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中 H^+ 浓度为 $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

[同类提高]甲酸的下列性质中,可以证明它是弱电解质的是()

A. $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液的 $c(\text{H}^+) = 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

B. 甲酸以任意比与水互溶

C. $10\text{mL } 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸恰好与 $10\text{mL } 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液完全反应

D. 在相同条件下, 甲酸溶液的导电性比强酸溶液弱

5. 下列溶液的导电能力最强的是()

A. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$

B. $0.1\text{mol/LNa}_3\text{PO}_4$

C. 0.1mol/L 醋酸

D. 0.2mol/L 氨水

[同类提高 1] 下列物质中, 导电性能最差的是()

A. 熔融氢氧化钠

B. 石墨棒

C. 盐酸溶液

D. 固态氯化钾

[同类提高 2] 下列说法中不正确的是()

①将硫酸钡放入水中不能导电, 所以 BaSO_4 是非电解质 ; ②氨溶于水得到的溶液氨水能导电, 所以氨水是电解质 ; ③固态共价化合物不导电, 熔融态的共价化合物可以导电 ; ④固态的离子化合物不导电, 熔融态的离子化合物也不导电 ; ⑤强电解质溶液导电能力一定比弱电解质溶液的导电能力强。

A. ①④

B. ①④⑤

C. ①②③④

D. ①②③④⑤

6. $100\text{mL } 6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 跟过量锌粉反应, 在一定温度下, 为了减缓反应进行的速度但又不影响生成 H_2 的总量, 可向反应物中加适量的()

A. 碳酸钠(固体)

B. 水

C. 硫酸钾溶液

D. 硫酸铵(固体)

[同类提高 1] 在一定量的盐酸中加入足量的锌, 要使产生的 H_2 的量基本保持不变, 但反应速度变慢, 可加入的物质是()

A. 水

B. NaHS(s)

C. $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$

D. $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$

[同类提高 2] 某一元强酸 X 的溶液和某一元弱酸 Y 的溶液, 它们的 pH 值都等于 3。将两种溶液各取 50mL 分别跟足量 Mg 反应, 现有如下叙述 : ①X 溶液与 Y 溶液的物质的量浓度相等 ; ②开始反应时两种溶液的反应速率相等 ; ③反应开始后 X 的反应速率下降较快 ; ④反应开始后 Y 的反应速率下降较快 ; ⑤完全反应后 X 产生 H_2 较多 ; ⑥完全反应后 Y 产生的 H_2 较多。以上叙述正确的是()

A. ①②③⑤

B. ①②④⑥

C. ②④⑤

D. ②③⑥

7. 下列电离方程式错误的是()

A. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶于水 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$

B. H_3PO_4 溶于水 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

C. HF 溶于水 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$

D. NaHS 溶于水 $\text{NaHS} = \text{Na}^+ + \text{HS}^-$, $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

8. 根据酸、碱质子理论, 凡是能给出质子(即 H^+) 的分子或离子都是酸, 凡是能结

合质子的分子或离子都是碱,按照这种理论,下列微粒属于两性物质的是 ()

A. OH^- B. H_2O C. H_2PO_4^- D. NaCl

9. 现有 (a) 结晶硫酸铜 (b) 碳酸钙固体 (c) 硝酸 (d) 硫化氢 (e) 三氧化硫 (f) 金属镁 (g) 石墨 (h) 熟石灰 (i) 一水合氨。其中属于强电解质的有 _____; 属于弱电解质的有 _____; 属于非电解质的有 _____; 既不属于电解质, 又不属于非电解质的有 _____。

10. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水中存在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 的电离平衡, 若发生如下变化时, 填入各项的变化情况:

改变条件	电离平衡移动方向	NH_4^+ 的物质的量	$\alpha(\text{OH}^-)$	$\alpha(\text{NH}_4^+)$
加入少量 H_2SO_4				
加入固体 NaOH				
加水稀释				
通入 NH_3				
加 NH_4NO_3 晶体				
微热				
加热煮沸				

11. 图 3-1-5 所示的图像是在一定温度下, 向不同电解质溶液中加入新物质时溶液的导电性的变化图像, 其中横坐标表示物质的加入量, 纵坐标表示电流强度。其中与 A 图变化趋势一致的是 _____; 与 B 图变化趋势一致的是 _____; 与 C 图变化趋势一致的是 _____。

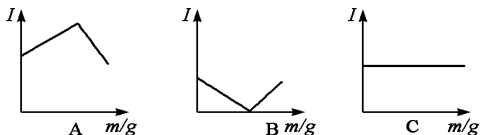


图 3-1-5

(1) 向 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中滴入 H_2SO_4 溶液直至过量

(2) 向醋酸溶液中滴入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液直至过量

(3) 向澄清石灰水中通入 CO_2 直至过量

(4) 向 NH_4Cl 溶液中逐渐加入适量 NaOH 固体

[同类提高] 有一实验如图 3-1-(a) 所示:

将 $30\text{mL } 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液置于烧杯中, 然后边搅拌边慢慢加入

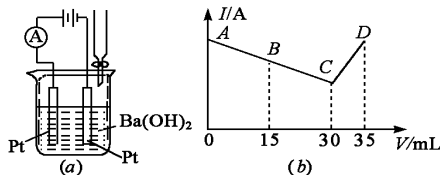


图 3-1-6

0.1 mol·L⁻¹某第三周期元素形成的某酸溶液共 35 mL, 加入酸的体积 V 和电流强度 I 的 $I-V$ 图如图 3-1-6 所示的 (b)。填写下列空白:

- (1) 此酸的化学式为 _____;
- (2) 处于 B 点时, 溶液中导电的阳离子主要是 _____;
- (3) 处于 D 点时, 溶液中导电的阴离子主要是 _____;
- (4) 向烧杯中加入酸时, 观察到的现象是 _____;
- (5) 图 (b) 中, 从 A→C 电流强度 I 变小的主要原因是 _____。



实力检测参考答案

1. B [同类提高] A、D 2. D [同类提高] D 点拨: 加水稀释能促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, 而 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的比值等于 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的比值。

3. D [同类提高] C 点拨: C 项中盐酸、醋酸物质的量相同, 产生 H_2 的量相同, 但醋酸是弱电解质, $c(\text{H}^+)$ 低, 开始时放出 H_2 的速率慢, 反应进行一段时间后, 盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 降的相对低后, 醋酸中放出 H_2 的速率相对比盐酸快。

4. D [同类提高] A、D

5. B [同类提高 1] D [同类提高 2] D

6. B、C [同类提高 1] A、D [同类提高 2] D

7. B 点拨: H_3PO_4 是弱酸, 要分步电离。

8. B、C 点拨: OH^- 只结合 H^+ 生成 H_2O , H_2O 既电离出 H^+ , 又能结合质子: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ 。 H_2PO_4^- 既能电离出 H^+ , $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$, H_2PO_4^- 又能结合质子, $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$ 。 NaCl 既不能电离出 H^+ , 又不能结合质子。

9. (a)(b)(c)(h)(i)(d)(f)(e)(f)(j)

10.

改变条件	电离平衡移动方向	NH_4^+ 的物质的量	$\alpha(\text{OH}^-)$	$\alpha(\text{NH}_4^+)$
加入少量 H_2SO_4	向右	增大	减小	增大
加入固体 NaOH	向左	减小	增大	减小
加水稀释	向右	增大	减小	减小
通入氨气	向右	增大	增大	增大
加入 NH_4NO_3 晶体	向左	增大	减小	增大
微热	向右	增大	增大	增大
加热煮沸	向左	减小	减小	减小

11. (2) (1) (3) (4)

[同类提高] (1) H_2SO_4 (2) Ba^{2+} (3) SO_4^{2-} (4) 生成白色沉淀 (5) 反应生成了难溶的 BaSO_4 和难电离的水

点拨 (1) 处于 C 点时, 混合溶液导电能力最小, 说明 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 恰好与加入的酸发生中和反应, 由题目中提供的数据知 $1\text{mol Ba}(\text{OH})_2$ 恰好与 1mol 酸反应, 说明该酸为二元酸, 又因为元素处于第三周期, 此酸为 H_2SO_4 。

(2) 处于 B 点时, 加入酸完全反应, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 剩余, 故溶液中导电的阳离子是 Ba^{2+} 。

(3) 处于 D 点时, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 完全反应, 酸过量, 故溶液中导电阴离子为 SO_4^{2-} 。

(5) 由 A $\rightarrow$ C, 由于反应生成了难溶的 BaSO_4 和难电离的水, 溶液中自由移动离子的浓度不断降低, 故溶液导电能力逐渐减小。

第二节 水的电离和溶液的 pH

教材全解

知识点 1 水的电离和水的离子积

(1) 水的电离

重点

水是一种极弱的电解质, 可发生微弱的电离, 其电离方程式为: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 简写为 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 是一个吸热过程, 升温, 水的电离平衡右移, 其电离程度增大。

提醒

1. 水的电离是水分子与水分子之间的相互作用而引起的, 因此极难发

生。实验测得 25℃时 1L 纯水中只有 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 的水分子发生电离。

2. 由水分子电离出的 H^+ 和 OH^- 数目在任何情况下总相等。25℃时, 纯水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 水的离子积常数

重点

水的电离常数表达式 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$ 则 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{W}}$, K_{W} 称作水的离子积常数, 简称水的离子积。

提醒 1. K_{W} 随温度变化而变化, T 升高, 水的电离程度增大。如 100℃ 时: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{W}} = 1 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$ 。

2. 水既可看作一元弱酸又可看作一元弱碱。当向水中加入酸时, 由于 $c(\text{H}^+)$ 增大, 水的电离平衡向左移动, $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{OH}^-)$; 当向水中加入碱时, 此时 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 水的电离平衡亦向左移动, $c(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{OH}^-)$ 。虽然酸碱溶液中水的电离平衡被破坏, 但 $K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 作为常数, 只是 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小发生改变而已。

3. 常温下 $K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}$ 不仅适用于纯水, 也适用于稀的酸性、中性、碱性溶液。在任何情况下, $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 都不等于零, H^+ 和 OH^- 总是存在, 只是相对大小不同而已。

4. 在不同溶液中, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 不一定相等。但任何溶液中由水电离的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 总是相等的。

5. $K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 式中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 均表示整个溶液中 H^+ 、 OH^- 的总物质的量浓度。要辨析清楚酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和酸溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 碱溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 和碱溶液中由水电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 。例如 0.1 mol·L⁻¹ HCl 中 $c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+)_{\text{HCl}} + c(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$, 由于 $c(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$ 可忽略不计, 所以溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+)_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 由 $K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \Rightarrow c(\text{OH}^-) = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此溶液中的 OH^- 全部由水电离, 故有 $c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

知识点 2 溶液的酸碱性

溶液酸性、中性或碱性判断依据是: $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小。

在任意温度时溶液: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 酸性

$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 中性

$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ 碱性

在 25℃ (室温) 时溶液: $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH < 7 酸性

$c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH = 7 中性

$c(\text{H}^+) < 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH > 7 碱性

例如 25℃ 时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液显中性

100℃ 时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液仍显中性。