

## 专题 1 电解质溶液中的平衡（四大平衡）

复习目标

1. 理解四个平衡的变化类型和本质特征
2. 学会书写四个平衡的平衡常数并会用平衡常数模型解决相关问题
3. 灵活运用平衡移动原理模型解决相关问题

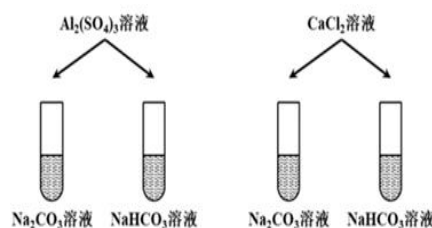
**【做一做】**

1. 已知：25 时， $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 1.2 \times 10^{-17}$ ， $K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4}$ 。该温度下，下列说法不正确的是

- A.  $\text{HCOO}^-$  的水解常数为  $5.6 \times 10^{-11}$
- B.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶于水形成的饱和溶液中， $c(\text{Zn}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. 向  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  悬浊液中加入  $\text{HCOOH}$ ，溶液中  $c(\text{Zn}^{2+})$  增大
- D.  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HCOOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HCOO}^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的平衡常数  $K = 3888$

2. (2021 北京高考) 以下 4 个实验中均产生了白色沉淀。下列说法不正确的是

- A.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液、 $\text{NaHCO}_3$  溶液含有的微粒种类相同
- B.  $\text{Ca}^{2+}$  促进了  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的水解
- C.  $\text{Al}^{3+}$  促进了  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的水解
- D. 滴入溶液后，4 支试管内中溶液的 pH 都变小



**【结一结】**

完成下列表格：

典型示例	存在平衡类型	平衡常数表达式	影响因素	
			内因	外因
$\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液				
$\text{H}_2\text{O}$			—	
$\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液				
$\text{AgCl}$ 悬浊液				

### 任务一、平衡常数意义

**【做一做】**

1. 相同温度下，根据三种酸的电离常数，下列判断正确的是

酸	HX	HY	HZ
电离常数 $K$	$9 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-2}$

- A. 三种酸的酸性强弱关系： $\text{HX} > \text{HY} > \text{HZ}$
- B. 反应  $\text{HZ} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{HY} + \text{Z}^-$  能够发生
- C. 相同温度下， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaX}$ 、 $\text{NaY}$ 、 $\text{NaZ}$  溶液， $\text{NaZ}$  溶液 pH 最大

- D. 相同温度下,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HX 溶液的电离常数大于  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HX
2. (2021 广东高考) 鸟嘌呤(G)是一种有机弱碱, 可与盐酸反应生成盐酸盐(用 GHCl 表示)。已知 GHCl 水溶液呈酸性, 下列叙述正确的是
- A.  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ GHCl 水溶液的  $\text{pH}=3$
- B.  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ GHCl 水溶液加水稀释,  $\text{pH}$  升高
- C. GHCl 在水中的电离方程式为:  $\text{GHCl}=\text{G}+\text{HCl}$
- D. GHCl 水溶液中:  $c(\text{OH}^-)+c(\text{Cl}^-)=c(\text{GH}^+)+c(\text{G})$
3. (2020 浙江高考) 下列说法不正确的是
- A.  $2.0\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸中  $c(\text{H}^+)=2.0\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- B. 将 KCl 溶液从常温加热至  $80^\circ\text{C}$ , 溶液的  $\text{pH}$  变小但仍保持中性
- C. 常温下, NaCN 溶液呈碱性, 说明 HCN 是弱电解质
- D. 常温下,  $\text{pH}$  为 3 的醋酸溶液中加入醋酸钠固体, 溶液  $\text{pH}$  增大

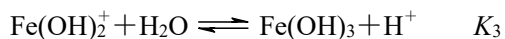
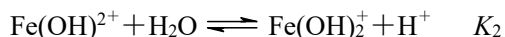
[结一结]

[练一练]

## 任务二、平衡常数表达式

[做一做]

1.  $\text{FeCl}_3$  在溶液中分三步水解 ( $\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{Fe}(\text{OH})_3+\text{H}^+$  水解常数为  $K$ ):



以上水解反应的平衡常数  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  大小关系是\_\_\_\_\_ ,  $K$  与  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  关系是\_\_\_\_\_。

2. 保持温度不变的情况下, 判断下列说法正误。

(1) (2020·南通一模)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液加水稀释,  $\frac{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}{c(\text{OH}^-)\cdot c(\text{NH}_4^+)}$  的值减小( )

(2) (2020·常州一模)  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水稀释后, 溶液中  $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}$  的值增大( )

(3) (2020·苏北四市一模) 向稀氨水中缓慢通入  $\text{CO}_2$ , 溶液中  $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}$  的值增大( )

(4) (2020·无锡一模) 向稀醋酸溶液中缓慢通入  $\text{NH}_3$ , 溶液中  $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$  的值增大( )

[结一结]

[练一练]

1. 次磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )是一元中强酸, 写出其电离方程式: \_\_\_\_\_。平衡常数表达式为\_\_\_\_\_。

$\text{NaH}_2\text{PO}_2$  溶液显\_\_\_\_\_ (填“弱酸性”“中性”或“弱碱性”)。

2. (2021·江苏模拟题重组)根据下表实验操作和现象所得出的结论不正确的是

选项	实验操作和现象	结论
A	常温下, 将 $\text{FeCl}_3$ 溶液加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中, 沉淀由白色变为红褐色	常温下, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$
B	向 $\text{AgCl}$ 悬浊液中滴入数滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{KI}$ 溶液, 有黄色沉淀生成	$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$
C	向浓度均为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}$ 的混合溶液中, 滴入少量 $\text{AgNO}_3$ 溶液, 产生黑色沉淀( $\text{Ag}_2\text{S}$ )	$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$
D	向 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{MgSO}_4$ 溶液中, 滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaOH}$ 溶液, 产生白色沉淀, 再滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CuSO}_4$ 溶液, 白色沉淀逐渐变为蓝色	$K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$

### 任务三、影响平衡的因素

[做一做]

[结一结]

[练一练]

(2018·北京理综)测定  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液先升温再降温过程中的 pH, 数据如下。

时刻	①	②	③	④
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	30	40	25
pH	9.66	9.52	9.37	9.25

实验过程中, 取①④时刻的溶液, 加入盐酸酸化的  $\text{BaCl}_2$  溶液做对比实验, ④产生白色沉淀多。下列说法不正确的是

- A.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中存在水解平衡:  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$
- B. ④的 pH 与①不同, 是由于  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度减小造成的
- C. ①→③的过程中, 温度和浓度对水解平衡移动方向的影响一致
- D. ①与④的  $K_w$  值相等

(2016·安徽理综)已知  $\text{NaHSO}_3$  溶液常温时显酸性，溶液中存在以下平衡：



向  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHSO}_3$  溶液中分别加入以下物质，下列有关说法正确的是

- A. 加入少量金属 Na，平衡①左移，平衡②右移，溶液中  $c(\text{HSO}_3^-)$  增大
- B. 加入少量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体，则  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$
- C. 加入少量 NaOH 溶液， $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 、 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)}$  的值均增大
- D. 加入氨水至中性，则  $2c(\text{Na}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

(2016·课标全国III)下列有关电解质溶液的说法正确的是

- A. 向  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中加入少量水，溶液中  $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$  减小
- B. 将  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液从  $20^\circ\text{C}$  升温至  $30^\circ\text{C}$ ，溶液中  $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot c(\text{OH}^-)}$  增大
- C. 向盐酸中加入氨水至中性，溶液中  $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} > 1$
- D. 向  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$  的饱和溶液中加入少量  $\text{AgNO}_3$ ，溶液中  $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)}$  不变

(2021 浙江高考化学)某同学拟用 pH 计测定溶液 pH 以探究某酸 HR 是否为弱电解质。下列说法正确的是

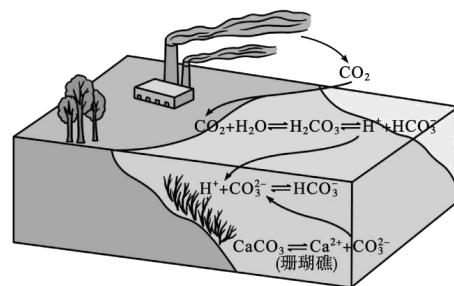
- A.  $25^\circ\text{C}$  时，若测得  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaR}$  溶液  $\text{pH}=7$ ，则 HR 是弱酸
- B.  $25^\circ\text{C}$  时，若测得  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HR 溶液  $\text{pH}>2$  且  $\text{pH}<7$ ，则 HR 是弱酸
- C.  $25^\circ\text{C}$  时，若测得 HR 溶液  $\text{pH}=a$ ，取该溶液  $10.00\text{mL}$ ，加蒸馏水稀释至  $100.00\text{mL}$ ，测得  $\text{pH}=b$ ， $(b-a)<1$ ，则 HR 是弱酸
- D.  $25^\circ\text{C}$  时，若测得  $\text{NaR}$  溶液  $\text{pH}=a$ ，取该溶液  $10.00\text{mL}$ ，升温至  $50^\circ\text{C}$ ，测得  $\text{pH}=b$ ， $a > b$ ，则 HR 是弱酸

(2020 天津适应性考试)常温下，下列溶液均为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，有关叙述正确的是

- A. 碳酸氢钠溶液中  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$
- B. 碳酸钠溶液比碳酸氢钠溶液的 pH 小
- C. 碳酸钠溶液中  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-})$
- D. 碳酸钠溶液中滴加盐酸至  $\text{pH}=7$ ，所得溶液的溶质只有 NaCl

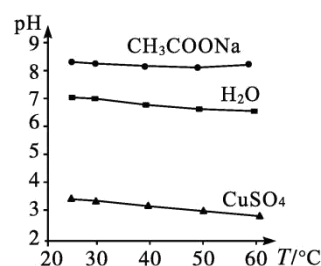
(2020 全国理综 II)二氧化碳的过量排放可对海洋生物的生存环境造成很大影响,其原理如下图所示。下列叙述错误的是

- A. 海水酸化能引起  $\text{HCO}_3^-$  浓度增大、 $\text{CO}_3^{2-}$  浓度减小
- B. 海水酸化能促进  $\text{CaCO}_3$  的溶解,导致珊瑚礁减少
- C.  $\text{CO}_2$  能引起海水酸化,其原理为  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- D. 使用太阳能、氢能等新能源可改善珊瑚的生存环境



(2019 北京理综)实验测得  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  溶液以及  $\text{H}_2\text{O}$  的 pH 随温度变化的曲线如图所示。下列说法正确的是

- A. 随温度升高,纯水中  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. 随温度升高,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液的  $c(\text{OH}^-)$  减小
- C. 随温度升高,  $\text{CuSO}_4$  溶液的 pH 变化是  $K_w$  改变与水解平衡移动共同作用的结果
- D. 随水温升高,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液和  $\text{CuSO}_4$  溶液的 pH 均降低,是因为  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  水解平衡移动方向不同



(1)联氨为二元弱碱,在水中的电离方式与氨相似。联氨第一步电离反应的平衡常数值为 \_\_\_\_\_ (已知:  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$  的  $K=8.7 \times 10^7$ ;  $K_w=1.0 \times 10^{-14}$ )。联氨与硫酸形成的酸式盐的化学式为 \_\_\_\_\_。

(2)25 °C 时,  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$  的电离常数  $K_a=1 \times 10^{-2}$ , 则该温度下  $\text{NaHSO}_3$  水解反应的平衡常数  $K_h=$  \_\_\_\_\_, 若向  $\text{NaHSO}_3$  溶液中加入少量的  $\text{I}_2$ , 则溶液中  $\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{HSO}_3^-)}$  将 \_\_\_\_\_ (填“增大”“减小”或“不变”)。

(4) $T$  °C 时, 将  $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氨水与  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸等体积混合所得溶液中  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ , 则溶液显 \_\_\_\_\_ (填“酸”“碱”或“中”)性; 用含  $a$  的代数式表示  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的电离常数  $K_b=$  \_\_\_\_\_。

(5) $T$  °C 时,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的  $\text{pH}=5$ , 则  $\text{NH}_4^+$  的水解常数为 \_\_\_\_\_,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的电离常数为 \_\_\_\_\_。

将  $\text{CuCl}$  先水解再加热分解可得到纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。  $\text{CuCl}$  水解的反应为  $\text{CuCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CuOH}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ , 该反应的平衡常数  $K$  与此温度下  $K_w$ 、 $K_{sp}(\text{CuOH})$ 、 $K_{sp}(\text{CuCl})$  的关系为  $K=$  \_\_\_\_\_。

已知某温度下  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的电离常数相等，现向 10 mL 浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中滴加相同浓度的氨水，在滴加过程中

- A. 水的电离程度始终增大
- B.  $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}$  先增大再减小
- C.  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  与  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  之和始终保持不变
- D. 当加入氨水的体积为 10 mL 时， $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$