

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

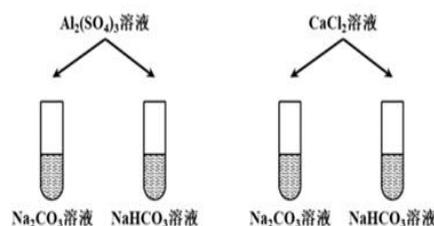
【做一做】

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. HCOO^- 的水解常数为 5.6×10^{-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 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. Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液含有的微粒种类相同
- B. Ca^{2+} 促进了 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的水解
- C. Al^{3+} 促进了 CO_3^{2-} 、 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
CH_3COOH 溶液				
H_2O			—	
NH_4Cl 溶液				
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	9×10^{-7}	9×10^{-6}	1×10^{-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 NaX 、 NaY 、 NaZ 溶液， 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, 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°C , 溶液的 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, pH 为 3 的醋酸溶液中加入醋酸钠固体, 溶液 pH 增大

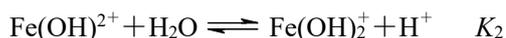
[结一结]

[练一练]

任务二、平衡常数表达式

[做一做]

1. 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) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 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 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 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(H_3PO_2)是一元中强酸, 写出其电离方程式: _____。平衡常数表达式为_____。

NaH_2PO_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 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 AgCl 悬浊液中滴入数滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 Na_2CO_3 和 Na_2S 的混合溶液中, 滴入少量 AgNO_3 溶液, 产生黑色沉淀(Ag_2S)	$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$
D	向 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgSO_4 溶液中, 滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 产生白色沉淀, 再滴入 2 滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_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 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. Na_2SO_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 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 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 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 Na_2SO_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 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 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 CH_3COONa 溶液从 20°C 升温至 30°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 AgCl 、 AgBr 的饱和溶液中加入少量 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

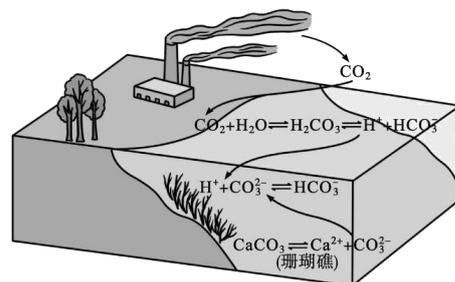
- A. 25°C 时，若测得 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaR 溶液 $\text{pH}=7$ ，则 HR 是弱酸
- B. 25°C 时，若测得 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HR 溶液 $\text{pH}>2$ 且 $\text{pH}<7$ ，则 HR 是弱酸
- C. 25°C 时，若测得 HR 溶液 $\text{pH}=a$ ，取该溶液 10.00mL ，加蒸馏水稀释至 100.00mL ，测得 $\text{pH}=b$ ， $(b-a)<1$ ，则 HR 是弱酸
- D. 25°C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

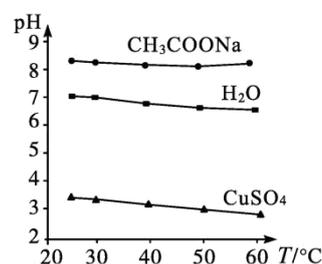
(2020 全国理综 II)二氧化碳的过量排放可对海洋生物的生存环境造成很大影响,其原理如下图所示。下列叙述错误的是

- A. 海水酸化能引起 HCO_3^- 浓度增大、 CO_3^{2-} 浓度减小
- B. 海水酸化能促进 CaCO_3 的溶解,导致珊瑚礁减少
- C. 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 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液以及 H_2O 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, CH_3COONa 溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 减小
- C. 随温度升高, 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, CH_3COONa 溶液和 CuSO_4 溶液的 pH 均降低,是因为 CH_3COO^- 、 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 NaHSO_3 水解反应的平衡常数 $K_h=$ _____, 若向 NaHSO_3 溶液中加入少量的 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, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液的 $\text{pH}=5$, 则 NH_4^+ 的水解常数为 _____, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离常数为 _____。

将 CuCl 先水解再加热分解可得到纳米 Cu_2O 。 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 CH_3COOH 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 CH_3COOH 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， $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$