

第2课时 电离平衡常数 强酸与弱酸比较

一、电离平衡常数

1. 概念

在一定条件下，当弱电解质的电离达到平衡时，溶液中弱电解质电离所生成的各种离子浓度的乘积，与溶液中未电离分子的浓度之比是一个常数，这个常数叫做电离平衡常数，简称电离常数，用 K 表示。

2. 电离平衡常数的表示方法

$$AB \quad A^+ + B^- \quad K = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$

(1)一元弱酸、一元弱碱的电离平衡常数。

例如： $\text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

(2)多元弱酸、多元弱碱的电离平衡常数。

多元弱酸的电离是分步进行的，每步各有电离平衡常数，通常用 K_1 、 K_2 等来分别表示。例如，

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \quad \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$\text{HCO}_3^- \quad \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

多元弱酸各步电离常数的大小比较为 $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，因此，多元弱酸的酸性主要由第一步电离决定。由于多元弱碱为难溶碱，所以一般不用电离平衡常数，而用以后要学到的难溶物的溶度积常数。

3. 意义

表示弱电解质的电离能力。一定温度下， K 值越大，弱电解质的电离程度越大，酸(或碱)性越强。

4. 电离常数的影响因素

(1)内因：同一温度下，不同的弱电解质的电离常数不同，说明电离常数首先由物质的本性所决定。

(2)外因：对于同一弱电解质，电离平衡常数只与温度有关，由于电离为吸热过程，所以电离平衡常数随温度升高而增大。

5. 电离常数的计算——三段式法

例: 25 °C $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH

	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
起始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	a	0
变化浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	x	x
平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$a - x$	x

$$\text{则 } K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{a - x} \approx \frac{x^2}{a}$$

注意 由于弱电解质的电离程度比较小, 平衡时弱电解质的浓度 $(a - x) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 一般近似为 $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

「正误判断」

- (1) 改变条件, 电离平衡向正向移动, 电离平衡常数一定增大(×)
- (2) 改变条件, 电离平衡常数增大, 电离平衡一定向正向移动(√)
- (3) 相同条件下, 可根据电离平衡常数的大小, 比较弱电解质的相对强弱(√)
- (4) 同一弱电解质, 浓度大的电离平衡常数大(×)

「深度思考」

1. 25 °C 时, $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液中有 1% 的 HA 电离, 则 HA 的电离平衡常数 K_a 为_____。

答案 1.0×10^{-5}

解析 发生电离的 HA 的物质的量浓度为 $c(\text{HA}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1\% = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, 则平衡时 $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HA}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 将有关数据代入电离平衡常数表达式得 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-5}$ 。

2. 25 °C 时, 几种弱酸的电离平衡常数如下:

CH_3COOH : $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$

H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$

$K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

HClO : $K_a = 3.0 \times 10^{-8}$

(1) CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 HClO 的酸性由强到弱的顺序:

(2) CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO^- 结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序:

(3) 写出向 NaClO 和 CH_3COONa 的混合溶液中通入少量 CO_2 的化学方程式:

答案 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$

(2) $\text{CO}_3^{2-} > \text{ClO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$

(3) $\text{NaClO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{NaHCO}_3$

3. 写出在一定温度下, 加水逐渐稀释 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水的过程中, 随着水量的增加, 溶液中下列含量的变化(填“增大”“减小”或“不变”)。

(1) $n(\text{OH}^-)$ _____。

(2) $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ _____。

(3) $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}$ _____。

答案 (1)增大 (2)增大 (3)不变

解析 加水稀释, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡向电离方向移动, $n(\text{OH}^-)$ 逐渐增大, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 逐渐减小, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{OH}^-)}{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 逐渐增大; 电离平衡常数 $K = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$

只与温度有关, 所以加水稀释时 $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 不变。

■ 方法指导 ■

电离平衡常数的应用

(1)根据电离平衡常数可以判断弱酸(或弱碱)的相对强弱, 相同条件下, 电离平衡常数越大, 酸性(或碱性)越强。

(2)根据浓度商 Q 与电离平衡常数 K 的相对大小判断电离平衡的移动方向。

(3)根据电离平衡常数判断溶液中微粒浓度比值的变化情况。

如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液加水稀释, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 加水稀

释时, $c(\text{H}^+)$ 减小, K_a 值不变, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 增大。

二、强酸与弱酸的比较

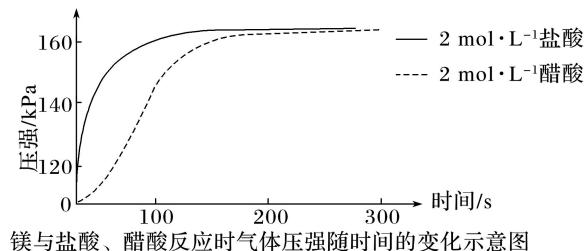
1. 实验探究: CH_3COOH 与 H_2CO_3 酸性强弱比较

实验操作	
实验现象	有气泡产生
实验结论	CH_3COOH 酸性大于碳酸

K_a 大小比较	$K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 大于 $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3)$
------------	---

2.思考与讨论：镁条与等浓度、等体积盐酸、醋酸的反应

向两个锥形瓶中各加入 0.05 g 镁条，盖紧橡胶塞，然后用注射器分别注入 2 mL 2 mol·L⁻¹ 盐酸、2 mL 2 mol·L⁻¹ 醋酸，测得锥形瓶内气体的压强随时间的变化如图所示。



由上述图像分析两种反应的反应速率的变化情况。

	宏观辨识	微观探析
反应初期	盐酸的反应速率比醋酸大	盐酸是强酸，完全电离，醋酸是弱酸，部分电离，同浓度的盐酸和醋酸，盐酸中的 $c(\text{H}^+)$ 较大，因而反应速率较大
反应过程中	盐酸的反应速率始终比醋酸大，盐酸的反应速率减小明显，醋酸的反应速率减小不明显	醋酸中存在电离平衡，随反应的进行，电离平衡正向移动，消耗的氢离子能及时电离补充，所以一段时间速率变化不明显
最终	二者产生的氢气的量基本相等，速率几乎都变为零	镁条稍微过量，两种酸的物质的量相同，随醋酸电离，平衡正向移动，醋酸几乎消耗完全，最终二者与镁条反应的氢离子的物质的量几乎相同，因而产生的 H_2 的量几乎相同。 两种酸都几乎消耗完全，反应停止，因而反应速率几乎都变为 0

3.一元强酸和一元弱酸的比较

(1) 相同体积、相同物质的量浓度的一元强酸(如盐酸)与一元弱酸(如醋酸)的比较

比较项 目酸	$c(\text{H}^+)$	酸性	中和碱的能力	与足量活泼金属反应产生 H_2 的总量	与同一金属反应时的起始反应速率
一元强酸	大	强	相同	相同	大
一元弱酸	小	弱			小

(2) 相同体积、相同 $c(\text{H}^+)$ 的一元强酸(如盐酸)与一元弱酸(如醋酸)的比较

比较项目	$c(\text{H}^+)$	酸性	中和碱	与足量活泼金属反应	与同一金属反应时的

酸			的能力	产生 H_2 的总量	起始反应速率
一元强酸	相同	相同	小	少	相同
一元弱酸			大	多	

「应用体验」

- 下列关于盐酸与醋酸两种稀溶液的说法正确的是()
 A. 相同浓度的两溶液中 $c(H^+)$ 相同
 B. 100 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的两溶液能中和等物质的量的氢氧化钠
 C. $c(H^+)=10^{-3}$ mol·L⁻¹ 的两溶液稀释 100 倍, $c(H^+)$ 均为 10^{-5} mol·L⁻¹
 D. 向两溶液中分别加入少量对应的钠盐, $c(H^+)$ 均明显减小

答案 B

解析 相同浓度的两溶液, 醋酸部分电离, 故醋酸中 $c(H^+)$ 比盐酸的小, 故 A 错误; 由反应方程式可知 B 正确; 醋酸稀释过程中平衡向电离方向移动, 故稀释后醋酸的 $c(H^+)$ 大于 10^{-5} mol·L⁻¹, 故 C 错误; 醋酸中加入醋酸钠, 由于增大了溶液中醋酸根离子的浓度, 抑制了醋酸电离, 使 $c(H^+)$ 明显减小, 而盐酸中加入氯化钠, 对溶液中 $c(H^+)$ 无影响, 故 D 错误。

- 在 a、b 两支试管中分别装入形态相同、质量相等的一颗锌粒(锌足量), 然后向两支试管中分别加入相同物质的量浓度、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是 $V(a)$ ____ $V(b)$ (填“大于”“小于”或“等于”, 下同), 反应完毕后生成气体的总体积是 $V(a)$ ____ $V(b)$, 原因是_____。

(3)若 a、b 两支试管中分别加入 $c(H^+)$ 相同、体积相同的稀盐酸和稀醋酸, 则 a、b 两支试管中开始生成气体的速率 $v(a)$ _____ $v(b)$, 反应完毕后生成气体的总体积是 $V(a)$ _____ $V(b)$ 。原因是_____。

答案 (1)都产生无色气泡, Zn 粒逐渐溶解 a 中反应速率较大 盐酸是强酸, 醋酸是弱酸, 盐酸中 $c(H^+)$ 大

(2)大于 等于 反应开始时, 盐酸中所含 H^+ 的浓度较大, 但二者最终能电离出的 H^+ 的总物质的量相等

(3)等于 小于 开始时 $c(H^+)$ 相同, 所以速率相等, 醋酸是弱电解质, 最终电离出的 H^+ 的总物质的量大

解析 (2) 锌粒与酸反应的实质是 Zn 与酸电离出的 H^+ 发生置换反应产生 H_2 , $c(H^+)$ 越大, 产生 H_2 的速率越大。而在分析产生 H_2 的体积时, 要注意醋酸的电离平衡的移动。反应开始时, 醋酸产生 H_2 的速率比盐酸小, 因 Zn 与酸反应的实质是 Zn 与酸电离出的 H^+ 反应, 盐酸是强酸, 醋酸是弱酸, 在起始物质的量浓度相同时, 盐酸电离出的 $c(H^+)$ 远大于醋酸电离出的 $c(H^+)$ 。反应完毕后, 两者产生 H_2 的体积是相等的。因醋酸存在电离平衡 $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$, Zn 与 H^+ 发生反应, $c(H^+)$ 减小, 使醋酸的电离平衡向电离方向移动, 继续发生 H^+ 与 Zn 的反应, 足量的 Zn 可使醋酸中的 H^+ 全部电离出来与 Zn 反应生成 H_2 , 又因为 $n(HCl) = n(CH_3COOH)$, 因而最终产生 H_2 的量相等。

随堂演练 知识落实

- 下列说法正确的是()
 A. 电离常数受溶液浓度的影响
 B. 相同条件下, 电离常数可以表示弱电解质的相对强弱
 C. K_a 大的酸溶液中 $c(H^+)$ 一定比 K_a 小的酸溶液中的 $c(H^+)$ 大
 D. H_2CO_3 的电离常数表达式: $K = \frac{c(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(H_2CO_3)}$

答案 B

解析 电离平衡常数是与温度有关的函数, 与溶液浓度无关, 故 A 项错误; 酸中 $c(H^+)$ 既跟酸的电离常数有关, 也跟酸的浓度有关, 故 C 项错误; 碳酸是分步电离的, 第一步电离常数表达式为 $K_1 = \frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$, 第二步电离常数表达式为 $K_2 = \frac{c(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$, 故 D 项错误。

- 将浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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. $\frac{c(F^-)}{c(H^+)}$ D. $\frac{c(H^+)}{c(HF)}$

答案 D

解析 HF 为弱酸, 存在电离平衡: $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ 。根据勒夏特列原理: 当改变影响平衡的一个条件, 平衡会向着能够减弱这种改变的方向移动, 但平衡的移动不能完全消除这种改变, 故加水稀释, 平衡正向移动, 但 $c(H^+)$ 减小, A 错误; 电离平衡常数只受温度的影响, 温度不变, 电离平衡常数 $K_a(HF)$ 不变, B 错误; 当溶液无限稀释时, $c(F^-)$ 不断减小, 但 $c(H^+)$ 接近 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\frac{c(F^-)}{c(H^+)}$ 减小, C 错误; $\frac{c(H^+)}{c(HF)} = \frac{n(H^+)}{n(HF)}$, 由于加水稀释, 平衡正向移动, 所以溶液中 $n(H^+)$ 增大, $n(HF)$ 减小, 所以 $\frac{c(H^+)}{c(HF)}$ 增大, D 正确。

- $c(H^+)$ 相等的盐酸(甲)和醋酸(乙), 分别与锌反应, 若最后锌已全部溶解且放出气体一样多,

则下列说法正确的是()

- A. 反应开始时的速率: 甲>乙
- B. 反应结束时的 $c(H^+)$: 甲=乙
- C. 反应开始时的酸的物质的量浓度: 甲=乙
- D. 反应所需时间: 甲>乙

答案 D

解析 盐酸(甲)和醋酸(乙), 两种溶液中氢离子浓度相等, 所以反应开始时的速率相等, A 错误; 若最后锌全部溶解且放出气体一样多, 可能是盐酸恰好反应而醋酸过量, 也可能是盐酸和醋酸都过量, 如果盐酸恰好反应而醋酸过量, 则反应后溶液的 $c(H^+)$ 大小为乙>甲, B 错误; $c(H^+)$ 相等的盐酸(甲)和醋酸(乙), 醋酸是弱电解质, 氯化氢是强电解质, 所以 $c(HCl) < c(CH_3COOH)$, C 错误; 反应过程中, 醋酸不断电离, 导致醋酸中氢离子浓度减小速率小于盐酸中氢离子浓度减小速率, 盐酸中的氢离子浓度小于醋酸中氢离子浓度, 盐酸反应速率小于醋酸, 所以反应所需时间长短为甲>乙, D 正确。

4. 下列关于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 与氨水两种稀溶液的说法正确的是()

- A. 两溶液中 $c(OH^-)$ 相同
- B. 等体积的两溶液能中和等物质的量的 HCl
- C. 两溶液稀释 10 倍, $c(OH^-)$ 均为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- D. 两溶液的导电能力相同

答案 B

解析 相同浓度的两溶液, 氨水部分电离, A 错误; 由反应方程式可知 B 正确; 氨水稀释过程中平衡向电离方向移动, 但仍不能完全电离, C 错误; 氨水部分电离, 溶液中的离子浓度较小, 导电能力较小, D 错误。

5. (2019·北京朝阳区高二月考) 醋酸的电离方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-$

(aq) $\Delta H > 0$ 。25 ℃时, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液的 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.75 \times 10^{-5}$ 。下列说法正确的是()

- A. 向该溶液中滴加几滴浓盐酸, 平衡逆向移动, 平衡时溶液中 $c(H^+)$ 减小
- B. 向该溶液中加少量 CH_3COONa 固体, 平衡正向移动
- C. 该温度下, $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液的 $K_a < 1.75 \times 10^{-5}$
- D. 升高温度, $c(H^+)$ 增大, K_a 增大

答案 D

解析 A 项, 向该溶液中滴加几滴浓盐酸, H^+ 浓度增大, 平衡逆向移动, 平衡时溶液中 $c(H^+)$ 增大, 错误; B 项, 向该溶液中加少量 CH_3COONa 固体, CH_3COO^- 浓度增大, 平衡逆向移动, 错误; C 项, 电离平衡常数只与温度有关, 该温度下 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液的 $K_a =$

1.75×10^{-5} , 错误; D 项, 电离吸热, 升高温度平衡正向移动, $c(H^+)$ 增大, K_a 增大, 正确。

课时对点练

✓ 对点训练

题组一 电离常数的概念及表达式

1. 下列关于电离常数的说法正确的是()
 - A. 电离常数随着弱电解质浓度的增大而增大
 - B. CH_3COOH 的电离常数表达式为 $K_a = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}$
 - C. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 固体, 电离常数减小
 - D. 电离常数只与温度有关, 与浓度无关

答案 D

解析 电离常数只与温度有关, 与弱电解质浓度无关, 故 A 项错误、D 项正确; CH_3COOH 的电离常数表达式为 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$, 故 B 项错误; 向 CH_3COOH 溶液中加入少量 CH_3COONa 固体, 虽然平衡向左移动, 但温度不变, 电离常数不变, 故 C 项错误。

2. 改变下列条件, 能使 CH_3COOH 的电离常数增大的是()
 - A. 加入冰醋酸
 - B. 加入少量 $NaOH$ 溶液
 - C. 加水稀释
 - D. 升高温度

答案 D

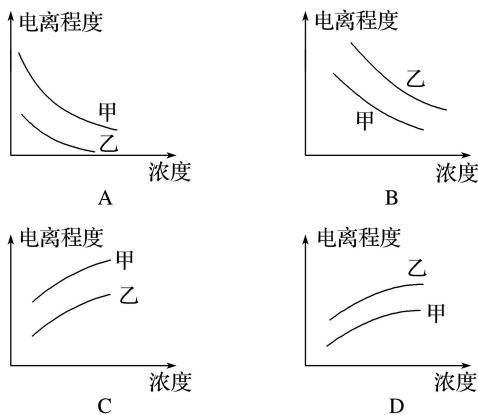
解析 电离常数主要由弱电解质本身的性质决定, 当弱电解质一定时只受温度影响, 与溶液的浓度无关。电离是一个吸热过程, 升温, K 值增大。

3. (2020·合肥校级月考)已知 25 ℃下, CH_3COOH 溶液中各微粒的浓度存在以下关系: $K_a = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)} = 1.75 \times 10^{-5}$ 。下列有关结论可能成立的是()
 - A. 25 ℃下, 向该溶液中加入一定量的盐酸时, $K_a = 8 \times 10^{-5}$
 - B. 25 ℃下, 向该溶液中加入一定量的盐酸时, $K_a = 2 \times 10^{-4}$
 - C. 标准状况下, 醋酸中 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$
 - D. 升高到一定温度, $K_a = 7.2 \times 10^{-5}$

答案 D

解析 醋酸中存在电离平衡: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$, 题中 K_a 为醋酸的电离常数, 由于电离常数不随浓度的变化而变化, 只随温度的变化而变化, 所以排除 A、B 两项; 因为醋酸的电离是吸热过程, 所以升高温度, K_a 增大, 降低温度, K_a 减小, 标准状况下(0 ℃)温度低于 25 ℃, 则 K_a 小于 1.75×10^{-5} , 所以 C 项不成立, D 项可能成立。

4. 下列曲线中, 可以描述乙酸(甲, $K_a=1.8\times 10^{-5}$)和一氯乙酸(乙, $K_a=1.4\times 10^{-3}$)在水中的电离程度和浓度关系的是()



答案 B

解析 根据甲、乙的电离平衡常数得, 这两种物质都是弱电解质, 在温度不变、浓度相等时, 电离程度: $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_2\text{ClCOOH}$, 可以排除 A、C; 当浓度增大时, 物质的电离程度减小, 排除 D 选项, 故 B 项正确。

题组二 电离常数的应用

5. 已知 25 ℃时, $K_a=\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)\cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}=1.75\times 10^{-5}$, 其中 K_a 是该温度下 CH_3COOH 的电离平衡常数。下列说法正确的是()

- A. 向该溶液中加入一定量的稀硫酸, K_a 增大
- B. 升高温度, K_a 增大
- C. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量水, K_a 增大
- D. 向 CH_3COOH 溶液中加入少量氢氧化钠溶液, K_a 增大

答案 B

解析 电离常数作为一种化学平衡常数, 与浓度无关, 只受温度影响。

6. (2020·南昌高二月考)相同温度下, 根据三种酸的电离平衡常数, 下列判断正确的是()

酸	HX	HY	HZ
电离平衡常数 K_a	9×10^{-7}	9×10^{-6}	1×10^{-2}

- A. 三种酸的强弱关系: $\text{HX} > \text{HY} > \text{HZ}$
- B. 反应 $\text{HZ} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{HY} + \text{Z}^-$ 不能发生
- C. 由电离平衡常数可以判断: HZ 属于强酸, HX 和 HY 属于弱酸
- D. 相同温度下, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HX 溶液的电离平衡常数等于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HX 溶液的电离平衡常数

答案 D

解析 A 项, 酸的电离平衡常数越大, 酸的电离程度越大, 其酸性越强, 根据表中数据可知, 酸的电离平衡常数: $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$, 则酸性强弱关系: $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$, 错误; B 项, 根据酸性较强的酸可制取酸性较弱的酸可知 $\text{HZ} + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{HY} + \text{Z}^-$ 能够发生, 错误; C 项, 完全电离的为强酸、部分电离的为弱酸, 这几种酸都部分电离, 均为弱酸, 错误; D 项, 电离平衡常数只与温度有关, 温度不变, 电离平衡常数不变, 正确。

7. 已知 25 ℃时, 几种弱酸的电离平衡常数如下:

HCOOH : $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$, HCN : $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$, H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$,

则以下反应不能自发进行的是()

- A. $\text{HCOOH} + \text{NaCN} \rightleftharpoons \text{HCOONa} + \text{HCN}$
- B. $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCN} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCN}$
- C. $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NaHCO}_3$
- D. $2\text{HCOOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

答案 B

解析 由于 $K_a(\text{HCOOH}) > K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HCN}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 所以只有反应 B 不能进行。

8. 已知 H_2CO_3 的电离平衡常数: $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$, HClO 的电离平衡常数: $K_a = 2.95 \times 10^{-8}$ 。在反应 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ 达到平衡后, 要使 HClO 的浓度增大可加入()

- A. NaOH
- B. HCl
- C. NaHCO_3
- D. H_2O

答案 C

解析 要使 HClO 的浓度增大, 必须使该平衡右移, 且加入的物质与 HClO 不反应。加入 NaOH 时, 平衡虽然右移, 但 HClO 也参与了反应, 导致 HClO 的浓度减小; 加入 HCl 时, 平衡左移, HClO 的浓度减小; 加水稀释时, HClO 的浓度也减小; 由题给电离平衡常数知, 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 故加入 NaHCO_3 时, NaHCO_3 只与 HCl 反应, 使平衡右移, HClO 的浓度增大。

题组三 关于溶液的稀释问题

9. 在 25 ℃时, 用蒸馏水稀释 1 mol·L⁻¹ 氨水至 0.01 mol·L⁻¹, 随溶液的稀释, 下列各项中始终保持增大趋势的是()

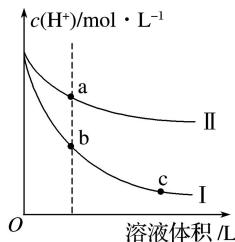
- A. $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$
- B. $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{OH}^-)}$
- C. $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$
- D. $c(\text{OH}^-)$

答案 A

解析 一水合氨是弱电解质, 加水稀释, 一水合氨的电离平衡右移, $n(\text{OH}^-)$ 和 $n(\text{NH}_4^+)$ 增大, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小, 但 $c(\text{OH}^-)$ 和 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小。A、B、C 各项中, 分子、分母同乘溶液体积,

浓度之比等于物质的量之比。

10. 某温度下，等体积、 $c(H^+)$ 相同的盐酸和醋酸溶液分别加水稀释，溶液中的 $c(H^+)$ 随溶液体积变化的曲线如图所示。据图判断下列说法正确的是()



- A. 曲线Ⅱ表示的是盐酸的变化曲线
- B. b点溶液的导电性比c点溶液的导电性强
- C. 取等体积的a点、b点对应的溶液，消耗的NaOH的量相同
- D. b点酸的总浓度大于a点酸的总浓度

答案 B

解析 醋酸属于弱电解质，在稀释时会电离出 H^+ ，故稀释相同倍数时醋酸溶液中 $c(H^+)$ 的变化要比盐酸中 $c(H^+)$ 的变化小一些，即曲线Ⅰ表示盐酸，曲线Ⅱ表示醋酸，A项错误；溶液的导电性与溶液中离子的浓度有关，离子浓度 $b > c$ ，故导电性 $b > c$ ，B项正确；a点、b点表示溶液稀释相同倍数，溶质的量没有发生变化，都等于稀释前的物质的量，稀释前两溶液中 $c(H^+)$ 相同，但 CH_3COOH 为弱酸，则 $c(CH_3COOH) > c(HCl)$ ，故稀释前 $n(CH_3COOH) > n(HCl)$ ，即 CH_3COOH 消耗NaOH多，C项错误；a点酸的总浓度大于b点的总浓度，D项错误。

题组四 强酸、弱酸的比较

11. 体积相同的盐酸和醋酸两种溶液， $n(Cl^-) = n(CH_3COO^-) = 0.01\text{ mol}$ ，下列叙述错误的是()

- A. 与NaOH完全中和时，醋酸所消耗的NaOH多
- B. 分别与足量 $CaCO_3$ 反应时，放出的 CO_2 一样多
- C. 两种溶液的pH相等
- D. 分别用水稀释相同倍数时， $n(Cl^-) < n(CH_3COO^-)$

答案 B

解析 体积相同的盐酸和醋酸两种溶液， $n(Cl^-) = n(CH_3COO^-) = 0.01\text{ mol}$ ，根据二者的电离方程式可知，二者电离出的 $c(H^+)$ 相同，故pH相等，C项正确；由于 CH_3COOH 不能完全电离，因此 $n(CH_3COOH) > n(HCl)$ ，故与NaOH完全中和时，醋酸消耗的NaOH多，分别与足量 $CaCO_3$ 反应时，醋酸参与的反应放出的 CO_2 多，A项正确、B项错误；分别用水稀释相同倍数时，醋酸的电离程度增大， $n(CH_3COO^-)$ 增大，而 $n(Cl^-)$ 不变，D项正确。

12. 现有浓度均为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸、硫酸、醋酸三种溶液。下列判断中正确的是()

- A. 若三种溶液中 $c(H^+)$ 分别为 $a_1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $a_2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $a_3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则它们的大小关系为 $a_2 = a_1 = a_3$

B. 等体积的以上三种酸分别与过量的 NaOH 溶液反应，若生成的盐的物质的量依次为 $b_1 \text{ mol}$ 、 $b_2 \text{ mol}$ 、 $b_3 \text{ mol}$ ，则它们的大小关系为 $b_1 = b_2 < b_3$

C. 分别用以上三种酸溶液中和一定量的 NaOH 溶液生成正盐，若需要酸溶液的体积分别为 V_1 、 V_2 、 V_3 ，其大小关系为 $V_1 = V_2 = V_3$

D. 分别与 Zn 反应，开始时生成 H_2 的速率分别为 v_1 、 v_2 、 v_3 ，其大小关系为 $v_2 > v_1 > v_3$

答案 D

解析 HCl、H₂SO₄是强电解质，完全电离，CH₃COOH是弱电解质，部分电离，由三种酸溶液的浓度知，它们的大小关系为 $a_2 = 2a_1$ ， $a_1 > a_3$ ，A项错误；等浓度等体积的盐酸、硫酸、醋酸三种溶液分别与过量NaOH溶液反应生成盐的物质的量的大小关系为 $b_1 = b_2 = b_3$ ，B项错误；中和一定量的NaOH溶液，需要的三种酸溶液的体积分别为 V_1 、 V_2 、 V_3 ，则其大小关系为 $V_1 = V_3 = 2V_2$ ，C项错误；硫酸中 $c(H^+)$ 为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，盐酸中 $c(H^+)$ 为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，醋酸中 $c(H^+)$ 小于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，分别与Zn反应，开始时生成H₂的速率的大小关系为 $v_2 > v_1 > v_3$ ，D项正确。

✓ 综合强化

13. (1)某浓度的氨水中存在平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。如想增大 NH_4^+ 的浓度而不增大 OH^- 的浓度, 应采取的措施是_____ (填字母)。

- a. 适当升高温度
 - b. 加入 NH_4Cl 固体
 - c. 通入 NH_3
 - d. 加入少量浓盐酸

(2)常温下, 有 $c(H^+)$ 相同、体积相同的醋酸和盐酸两种溶液, 采取以下措施:

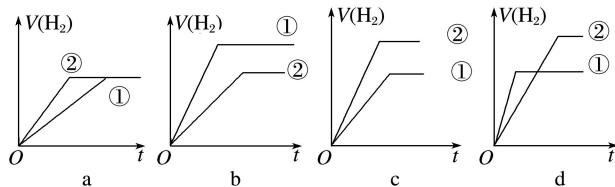
①加适量醋酸钠晶体后,两溶液中的 $c(H^+)$ 变化是醋酸溶液中 $c(H^+)$ _____ (填“增大”“减小”或“不变”,下同),盐酸中 $c(H^+)$ _____。

②加水稀释 10 倍后, 醋酸溶液中的 $c(H^+)$ _____(填“ $>$ ”“ $=$ ”或“ $<$ ”, 下同)盐酸中的 $c(H^+)$ 。

③加等浓度的 NaOH 溶液至恰好中和, 所需 NaOH 溶液的体积: 醋酸 _____ 盐酸。

④使温度都升高 20°C ，溶液中 $c(\text{H}^+)$ ：醋酸_____盐酸。

⑤分别与足量的锌粉发生反应，下列关于氢气体积(V)随时间(t)变化的示意图正确的是_____（填字母）。（①表示盐酸，②表示醋酸）



(3) 将 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 加水稀释, 有关稀释后醋酸溶液的说法中, 正确的是_____ (填字母)。

- a. 电离程度增大
- b. 溶液中离子总数增多
- c. 溶液导电性增强
- d. 溶液中醋酸分子增多

答案 (1)bd (2)①减小 减小 ②> ③> ④> ⑤c (3)ab

解析 (1)a 项, 升高温度, 平衡右移, $c(\text{NH}_4^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 均增大; b 项, 加入 NH_4Cl 固体, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡左移, $c(\text{OH}^-)$ 减小; c 项, 通入 NH_3 , $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 增大, 平衡右移, $c(\text{NH}_4^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 均增大; d 项, 加入少量浓盐酸, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 平衡右移, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大。(2)①加适量 CH_3COONa 晶体, CH_3COOH 溶液中: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 平衡向左移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, 盐酸中发生反应: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$, $c(\text{H}^+)$ 减小。②加水稀释 10 倍, CH_3COOH 电离平衡向右移动, $n(\text{H}^+)$ 增多, HCl 不存在电离平衡, HCl 电离出的 $n(\text{H}^+)$ 不变。③加 NaOH 溶液, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, 由于 CH_3COOH 是部分电离, 反应过程中 CH_3COOH 的电离平衡向电离方向移动且反应前 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCl})$, 故中和时 CH_3COOH 所需 NaOH 的体积多。④升高温度, CH_3COOH 电离平衡向电离方向移动, $c(\text{H}^+)$ 增大, HCl 已全部电离。⑤反应开始两溶液 pH 相同, 即 $c(\text{H}^+)$ 相同, 所以开始与 Zn 反应速率相同, 随反应的进行, CH_3COOH 电离平衡向电离方向移动, 故反应速率: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) > v(\text{HCl})$, 又因为反应开始时 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCl})$, 所以与足量锌反应, CH_3COOH 生成 H_2 的量多。

14. 用实验确定某酸 HA 是弱电解质。两同学的方案是

甲: ①称取一定质量的 HA 配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液 100 mL;

②用 pH 试纸测出该溶液的 pH, 即可证明 HA 是弱电解质。

乙: ①用已知物质的量浓度的 HA 溶液、盐酸, 分别配制 $\text{pH}=1$ 的两种酸溶液各 100 mL;

②分别取这两种溶液各 10 mL, 加水稀释为 100 mL;

③各取相同体积的两种稀释液装入两个试管, 同时加入纯度相同的锌粒, 观察现象, 即可证明 HA 是弱电解质。

(1) 在两个方案的第①步中, 都要用到的定量仪器是_____。

(2) 甲方案中, 说明 HA 是弱电解质的理由是测得溶液的 pH_____ (填“>”“<”或“=”)1。

乙方案中, 说明 HA 是弱电解质的现象是_____ (填字母)。

- A. 装 HCl 溶液的试管中放出 H_2 的速率快
- B. 装 HA 溶液的试管中放出 H_2 的速率快
- C. 两个试管中产生气体的速率一样快

(3) 请你评价: 乙方案中难以实现之处和不妥之处分别是: _____、_____。

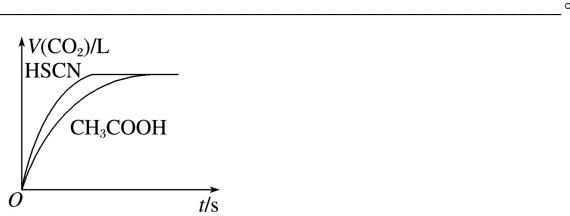
答案 (1)100 mL 容量瓶 (2)> B (3)配制 $\text{pH}=1$ 的 HA 溶液难以实现 加入的锌粒难以做

到表面积相同

解析 100 mL 0.1 mol·L⁻¹ HA 溶液, 若 HA 为弱酸, $c(H^+) < 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH > 1。100 mL pH = 1 的 HA 溶液和盐酸比较, 若 HA 为强酸, $c(HA) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 若 HA 为弱酸, 则 $c(HA) > 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分别取 10 mL pH = 1 的盐酸和 HA 溶液, 同时加水稀释到 100 mL, 稀释后, 盐酸中 $c(H^+) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, HA 溶液中 $c(H^+) > 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 因为加水稀释时, HA 的电离程度增大, 即有一部分 HA 分子会电离出 H^+ , 因此在稀释后 100 mL 盐酸和 100 mL HA 溶液中分别加入纯度相同的锌粒时, HA 溶液产生氢气的速率快。

15. (1)25 °C时, $a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH₃COOH 溶液中 $c(H^+) = 10^{-b} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 用含 a 和 b 的代数式表示 CH₃COOH 的电离常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2)已知 25 °C时, $K(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K(HSCN) = 0.13$ 。在该温度下将 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COOH 溶液和 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ HSCN 溶液分别与 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液混合, 实验测得产生的气体体积(V)随时间(t)变化的示意图如下, 反应初始阶段, 两种溶液产生 CO₂ 气体的速率存在明显差异的原因是



(3)下表是几种弱酸常温下的电离常数:

CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	H ₂ S	H ₃ PO ₄
$K = 1.8 \times 10^{-5}$	$K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$	$K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$ $K_2 = 1.1 \times 10^{-12}$	$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$

①CH₃COOH、H₂CO₃、H₂S、H₃PO₄四种酸的酸性由强到弱的顺序为

_____。

②多元弱酸的二级电离程度远小于一级电离的主要原因是

(从电离平衡常数角度考虑)。

③同浓度的 CH₃COO⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、S²⁻结合 H⁺的能力由强到弱的顺序为

_____。

答案 (1) $\frac{10^{-2b}}{a - 10^{-b}}$

(2) $K(CH_3COOH) < K(HSCN)$, 在相同温度、相同物质的量浓度和体积的两溶液中, HSCN 溶液的 $c(H^+)$ 大于 CH₃COOH 溶液的 $c(H^+)$, 故 HSCN 与 NaHCO₃ 反应速率快

(3) ① H₃PO₄ > CH₃COOH > H₂CO₃ > H₂S

②一级电离产生的氢离子对二级电离起抑制作用



解析 (1) $K = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)} = \frac{c^2(H^+)}{a - c(H^+)} = \frac{10^{-2b}}{a - 10^{-b}}$

(2) 由于 $K(CH_3COOH) < K(HSCN)$, 故相同温度、相同物质的量浓度时, HSCN 溶液中的 $c(H^+)$ 大于 CH_3COOH 溶液中的 $c(H^+)$, 故 HSCN 与 $NaHCO_3$ 反应速率快。

(3) ① 根据一级电离常数可知, 四种酸的酸性由强到弱的顺序为 $H_3PO_4 > CH_3COOH > H_2CO_3 > H_2S$ 。③酸越弱, 其对应酸根离子结合 H^+ 的能力越强, 故结合 H^+ 的能力由强到弱的顺序为 $S^{2-} > CO_3^{2-} > HCO_3^- > CH_3COO^-$ 。