

高考理综化学选择题解法剖析

广东 雷范军 乐善堂

选择题是新课程高考理综化学的必考题型,分值占化学总分的40%左右。大多数选择题属于基础题和中等难度题,是所有学生夺分的“必争之地”,尤其是基础较弱及中等程度的学生,必须予以重视。本文根据近几年各地高考的考查情况,结合全国最新考试说明对选择题解法进行分类剖析,并结合典型例题予以说明,以供学生参考。

一、直接选择法

直接选择法就是直接根据题干所提出的问题,从备选答案中直接选择符合题目要求的选项。对于题干已有明确的内容或已指定要求的选择题,如“下列化合物中同分异构体数目最少的是”,“下列过程中没有发生化学反应的是”,“四联苯的一氯代物有几种”等有机题,通常运用此法。

【例1】(2014·新课标全国卷I)下列化合物中同分异构体数目最少的是()

- A. 戊烷 B. 戊醇
C. 戊烯 D. 乙酸乙酯

解析: A项,戊烷有正戊烷、异戊烷、新戊烷3种异构体; B项,戊醇有8种醇类异构体,另外戊醇还有多种醚类异构体; C项,戊烯有7种烯类异构体(包括2种顺反异构体,即顺-2-戊烯和反-2-戊烯),另外戊烯还有5种环烷烃类异构体; D项,乙酸乙酯的异构体中,甲酸酯有2种,丙酸酯有1种,羧酸有2种,另外

还有羟基醛、酮等多种异构体。因此,本题中戊烷的同分异构体数目最少。

答案: A

技巧点拨: (1)戊烷、戊烯、戊醇和乙酸乙酯都是简单有机物,书写简单有机物的同分异构体的一般步骤是:①写碳链异构体;②写位置异构体;③写类别异构体;④写顺反异构体(高考不要求学生掌握手性异构体)。(2)解答本题时,只要能快速判断出戊烷的同分异构体数目最少就行。考前复习时,学生要学会书写简单烷烃、烯烃、饱和一元醇、饱和一元羧酸、饱和一元羧酸与饱和一元醇反应所得的酯的同分异构体,以及简单烷烃、联苯的一氯代物的同分异构体等。

【例2】(2014·山东卷)苹果酸的结构简式

为 $\text{HOOC}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, 下列说法正确的是()

- A. 苹果酸中能发生酯化反应的官能团有2种
B. 1 mol 苹果酸可与3 mol NaOH 发生中和反应
C. 1 mol 苹果酸与足量金属 Na 反应生成1 mol H_2

D. $\text{HOOC}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 与苹果

酸互为同分异构体

解析:苹果酸分子中的羟基、羧基均能发生酯化反应,A项正确;羟基不能与NaOH发生中和反应,因此1 mol苹果酸最多可与2 mol NaOH发生中和反应,B项错误;羟基、羧基均能与金属Na反应,则1 mol苹果酸与足量金属Na反应生成1.5 mol H₂,C项错误;由系统命名法可知,二者是同一种物质,均为2-羟基-1,4-丁二酸,D项错误。

答案:A

技巧点拨:已知新型有机反应式或有机物的结构简式或键线式,要求推断某有机物的分子式或同分异构体时,需要注意有些原子(特别是碳、氢原子)未写出,要直接根据键线式中成键情况推断;要求推断有机反应类型(或消耗NaOH、消耗溴、消耗或生成氢气的物质的量)时,要直接根据有机物所含官能团及其主要性质分析。

二、逐一分析法

逐一分析法就是对四个备选答案逐一审查,找出符合题目要求的选项。对于题干中没有实质性内容的选择题,如“对下列现象或事实的解释正确的是”,“下列有关仪器的使用方法或实验操作正确的是”,“下列说法(或叙述)正确(或错误)的是”,“下列图示实验正确的是”,“下列实验操作、现象和结论均正确的是”等,一般运用此法。这种方法尤其适用于定性分析类选择题,如考查N_A与物质的量的关系、离子方程式的正误判断、离子能否大量共存、元素单质及化合物间的转化关系、实验原理分析、有机物的结构与性质、物质的氧化性(或还原性)强弱比较、反应类型的判断、物质的鉴别等。学生在解答此类试题时,先要看清题目的要求,是选“正确”还是“错误”的选项,然后对备选选项进行逐一分析,最后得出答案。

【例3】(2014·广东卷)下列实验操作、现

象和结论均正确的是()

选项	实验操作	现象	结论
A	向苏打和小苏打溶液中分别加入盐酸	均冒气泡	两者均能与盐酸反应
B	向AgNO ₃ 溶液中滴加过量氨水	溶液澄清	Ag ⁺ 与NH ₃ ·H ₂ O能大量共存
C	将可调高度的铜丝伸入稀HNO ₃ 中	溶液变蓝	Cu与稀HNO ₃ 发生置换反应
D	将KI和FeCl ₃ 溶液在试管中混合后,加入CCl ₄ ,振荡,静置	下层溶液显紫红色	氧化性:Fe ³⁺ >I ₂

解析:Na₂CO₃、NaHCO₃均能与盐酸反应放出CO₂气体,A项正确;Ag⁺与NH₃·H₂O发生复分解反应,生成的AgOH沉淀与过量氨水继续发生络合反应,得到含有Ag(NH₃)₂OH的银氨溶液,因此Ag⁺与NH₃·H₂O不能大量共存,B项错误;反应3Cu+8HNO₃(稀)====3Cu(NO₃)₂+2NO↑+4H₂O是氧化还原反应,并非置换反应,C项错误;下层溶液呈紫红色说明反应有碘单质生成,即Fe³⁺将I⁻氧化为I₂,故Fe³⁺的氧化性比I₂强,D项正确。

答案:AD

技巧点拨:对化学实验现象或事实的考查是近年高考的热点,学生在解答相关问题时要根据所掌握的知识进行必要的分析,由实验现象逐一判断。该热点主要涉及:①物理变化与化学变化的区别及联系,化学反应的本质、基本原理以及能量变化等规律;②常见金属(含合金)、非金属及其重要化合物的主要性质及应用,常见有机物的主要性质及重要应用;③离子反应发生的条件,常见的氧化还原反应、盐类水解的应用;④配制一定溶质质量分数、物质的量浓度溶液的方法;⑤金属发生电化学腐蚀的原因,防止金属腐蚀的措施;⑥常见物质的检验、分离和提纯。

【例4】(2014·四川卷)下列实验方案中,

不能达到实验目的的是()

选项	实验目的	实验方案
A	检验 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 在 NaOH 溶液中是否发生水解	将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 与 NaOH 溶液共热,冷却后,取出上层水溶液,用稀 HNO_3 酸化,加入 AgNO_3 溶液,观察是否产生淡黄色沉淀
B	检验 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 晶体是否已氧化变质	将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 样品溶于稀 H_2SO_4 后,滴加 KSCN 溶液,观察溶液是否变红
C	验证 Br_2 的氧化性强于 I_2	将少量溴水加入 KI 溶液中,再加入 CCl_4 ,振荡,静置,可观察到下层液体呈紫色
D	验证 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度小于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	将 FeCl_3 溶液加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中,振荡,可观察到沉淀由白色变为红褐色

解析:用稀 HNO_3 酸化可排除 OH^- 的干扰,加入 AgNO_3 溶液,若反应生成淡黄色沉淀,说明溴乙烷已经水解生成 Br^- ,若无明显现象则说明溴乙烷没有水解, A 项正确; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 NO_3^- 在稀 H_2SO_4 酸化时具有强氧化性,可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,因此不能检验 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 晶体是否已氧化变质, B 项错误;萃取后下层液体呈紫色,说明其中含有 I_2 ,则 Br_2 能从 KI 溶液中置换出 I_2 , Br_2 的氧化性强于 I_2 , C 项正确;白色沉淀转化为红褐色沉淀,说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更难溶,因此可以验证 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度小于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, D 项正确。

答案:B

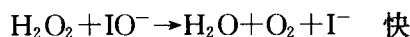
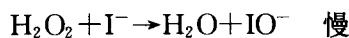
技巧点拨:实验操作及实验方案的评价是每年的高考热点,其主要涉及:①实验基本操作,如气体的制备、除杂、检验、收集,尾气吸收,防止倒吸,气密性检查,物质的分离、提纯、检验、存放,常见离子的检验以及溶液的配制等;②课本中常见金属(含合金)、非金属及其重要化合物的主要性质及应用,常见有机物的主要性质及鉴别实验;③沉淀转化、氧化还原反应等重要规律。学生在解题时要注意加入试剂的先

后顺序及其对实验结果的影响,由实验现象可以推断发生了什么反应类型,由反应原理可以推断什么结论等。

三、淘汰排除法

若备选答案中有个别选项不确定正确与否,可暂不判断,先对其他选项进行分析,这就是淘汰排除法。若其他选项均不正确,则该项正确;若其他选项中有一个正确选项,则该项不正确。淘汰排除法经常用于单项选择题的解答,特别是涉及新物质、新反应、新图表、新流程等新情境的信息给予型试题。

【例 5】(2014·新课标全国卷 I)已知分解 $1 \text{ mol H}_2\text{O}_2$ 放出热量 98 kJ ,在含少量 I^- 的溶液中, H_2O_2 的分解机理为:



下列有关反应的说法正确的是()

- A. 反应速率与 I^- 浓度有关
- B. IO^- 也是该反应的催化剂
- C. 反应活化能等于 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $v(\text{H}_2\text{O}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{O}_2)$

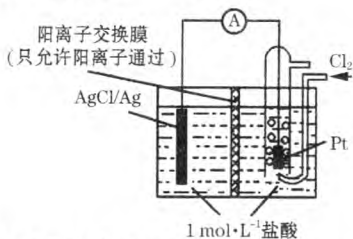
解析:B 项,由 H_2O_2 的分解机理可知, IO^- 是中间产物, I^- 是催化剂; C 项,反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该反应中反应物的总能量比生成物的总能量高 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而中间产物的总能量与反应物的总能量之差才等于该反应的活化能,根据题意无法确定反应活化能; D 项,反应速率关系为 $v(\text{H}_2\text{O}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = 2v(\text{O}_2)$; A 项,增大 I^- 的浓度,慢反应速率增大,导致生成的 IO^- 增多,随着 IO^- 浓度的增大,快反应速率也加快,导致 H_2O_2 的分解速率加快。

答案:A

技巧点拨:解答有关信息类的选择题时,一般要注意提取信息中的实质性内容或重要规律,联系所学化学知识进行类比推断,对信息进

行分解、转换和重组,从而正确解题。

【例 6】(2014·福建卷)某原电池装置如下图所示,电池总反应为 $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$ 。下列说法正确的是()



- A. 正极反应为 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$
- B. 放电时,交换膜右侧溶液中有大量白色沉淀生成
- C. 若用 NaCl 溶液代替盐酸,则电池总反应随之改变
- D. 当电路中转移 0.01 mol e^- 时,交换膜左侧溶液中约减少 0.02 mol 离子

解析:在原电池中,负极发生氧化反应,正极发生还原反应,故由总反应式可知,负极反应式为 $2\text{Ag} - 2\text{e}^- + 2\text{Cl}^- = 2\text{AgCl}$,正极反应式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$,A 项错误;由于电解质溶液中含有大量的 Cl^- ,故放电时, Ag^+ 在交换膜左侧即与 Cl^- 反应生成 AgCl 沉淀,B 项错误;由于两极反应中不需要 H^+ ,只需要 Cl^- , NaCl 溶液、盐酸中均含有 Cl^- ,因此用 NaCl 溶液代替盐酸时,电池总反应不变,C 项错误;由 $2\text{Ag} - 2\text{e}^- + 2\text{Cl}^- = 2\text{AgCl}$ 和 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ 可知,当电路中转移 0.01 mol e^- 时,交换膜左侧溶液中消耗 0.01 mol Cl^- ,右侧溶液中生成 0.01 mol Cl^- ,为维持电荷平衡,左侧溶液中一定有 0.01 mol H^+ 通过阳离子交换膜移向右侧溶液,因此交换膜左侧溶液约减少 0.02 mol 离子,D 项正确。

答案:D

技巧点拨:信息给予题又称新情境题,通常是根据题中所给新的反应式、新物质、新知识,使学生经过短时间的临场阅读、系列思维活动,以解决简单的化学问题。学生在解此类试题时

主要用到比较、类推、迁移、推理等多种思维方法,有时还要综合运用多种方法解决某一问题。基本步骤为阅读(接受信息)、分析、筛选信息以及整合已有知识、类比、推理、解决问题等。

四、实例证明法

碰到一些迷惑性较强的选项,且直接运用有关概念难以判断时,可借助已掌握的一些知识特例进行验证,或列举反面特例进行反驳,逐一消除干扰项,从而快速获取正确选项,这种方法就是实例证明法。该方法常用于解答“位、构、性”综合推断试题,也适用于元素性质比较类试题及元素推断类试题。

【例 7】(2014·新课标全国卷 I)X、Y、Z 均为短周期元素,X、Y 处于同一周期,X、Z 的最低价离子分别为 X^{2-} 和 Z^- , Y^+ 和 Z^- 具有相同的电子层结构。下列说法正确的是()

- A. 原子最外层电子数: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$
- B. 单质沸点: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$
- C. 离子半径: $\text{X}^{2-} > \text{Y}^+ > \text{Z}^-$
- D. 原子序数: $\text{X} > \text{Y} > \text{Z}$

解析:由“位、构”特征可知,X、Y、Z 分别为 S、Na、F 元素。最外层电子数大小顺序为 $\text{F} > \text{S} > \text{Na}$,A 项错误;单质沸点大小顺序为 $\text{Na} > \text{S} > \text{F}_2$,B 项错误;离子半径大小顺序为 $\text{S}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+$,C 项错误;原子序数大小顺序为 $\text{S} > \text{Na} > \text{F}$,D 项正确。

答案:D

技巧点拨:由“位、性”关系可知,主族非金属元素的最低负价 = 主族序数 - 8(除 H 元素外),最高正价 = 主族序数(除 O、F 元素外),则 X、Y、Z 分别位于短周期第 VI A、I A、VII A 族;由“构、位”关系可知, N^{3-} 、 O^{2-} 、 F^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 均具有 28 电子层结构。掌握上述“位、构、性”关系,是推断此类物质结构和元素周期律问题的关键。

【例 8】(2014·江苏卷)短周期主族元素 X、Y、Z、W 的原子序数依次增大。X 原子的最

外层电子数是其内层电子数的 2 倍, Y 是地壳中含量最高的元素, Z^{2+} 与 Y^{2-} 具有相同的电子层结构, W 与 X 同主族。下列说法正确的是()

A. 原子半径大小顺序: $r(W) > r(Z) > r(Y) > r(X)$

B. Y 分别与 Z、W 形成的化合物中化学键类型相同

C. X 的最高价氧化物对应的水化物的酸性比 W 的弱

D. Y 的气态简单氢化物的热稳定性比 W 的强

解析: 由题意可推出 X、Y、Z、W 依次为 C、O、Mg、Si 元素。由元素周期律中原子半径递变性可知, 原子半径大小顺序为 $r(Mg) > r(Si) > r(C) > r(O)$, 即 $r(Z) > r(W) > r(X) > r(Y)$, A 项错误; Y 与 Z 形成 MgO , 含有离子键, Y 与 W 形成 SiO_2 , 含有共价键, B 项错误; 元素非金属性越强, 最高价氧化物对应的水化物的酸性越强, 非金属性强弱顺序为 $C > Si$, 则酸性强弱顺序为 $H_2CO_3 > H_2SiO_3$, C 项错误; 元素非金属性越强, 气态氢化物越稳定, 非金属性强弱顺序为 $O > S > Si$, 则气态氢化物的稳定性强弱顺序为 $H_2O > SiH_4$, D 项正确。

答案: D

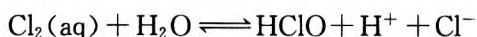
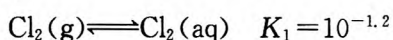
技巧点拨: 这类题目给出的条件很抽象, 看似简单却很容易出错。若选择具体的事物作为研究对象, 把抽象的问题具体化, 往往会得到意想不到的收获, 方法主要有具体代入法或代入特例反驳法。

五、推理判断法

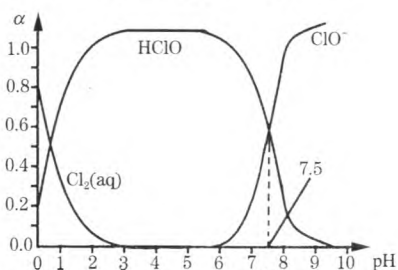
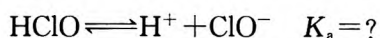
推理判断法就是根据题干所给条件、现象及知识间的内在联系, 推断出相关的规律和结论, 进而分析判断各个备选答案是否正确。此类选择题主要涉及原电池、电解池、新型电池、焓变、化学反应速率和化学平衡、弱电解质的电离平衡、水的电离、溶液的 pH、盐类水解、难溶

电解质的沉淀溶解平衡、氧化还原反应、离子反应等内容, 通常难度较大。

【例 9】(2014·浙江卷) 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:



$$K_2 = 10^{-3.4}$$



其中 $Cl_2(aq)$ 、 $HClO$ 和 ClO^- 分别在三者中所占分数(α)随 pH 变化的关系如上图所示。下列表述正确的是()



$$K = 10^{-10.9}$$

B. 在氯处理水体系中, $c(HClO) + c(ClO^-) = c(H^+) - c(OH^-)$

C. 用氯处理饮用水时, pH=7.5 时杀菌效果比 pH=6.5 时差

D. 氯处理饮用水时, 在夏季的杀菌效果比在冬季好

解析: pH=7.5 时, $\alpha(HClO) = \alpha(ClO^-)$, 则 $c(HClO) = c(ClO^-)$, 由 $c(H^+) = 10^{-pH} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可知, $c(H^+) = 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^- \quad K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(ClO^-)}{c(HClO)} = c(H^+) = 10^{-7.5}$, 将已知三

个反应式相加可得 $Cl_2(g) + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + ClO^- + Cl^-$, 该反应的 $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_a = 10^{-1.2} \times 10^{-3.4} \times 10^{-7.5} = 10^{-12.1}$, A 项错误; 根据电荷守恒得 $c(ClO^-) + c(OH^-) + c(Cl^-) =$

$c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 由于 HClO 部分电离, $c(\text{HClO})$ 不等于 $c(\text{Cl}^-)$, B 项错误; 已知 HClO 的杀菌能力比 ClO^- 强, 由图像可知, $c(\text{HClO})$ 在 $\text{pH}=7.5$ 时比在 $\text{pH}=6.5$ 时低, 则杀菌效果也变差, C 项正确; HClO 不稳定, 受热易分解为盐酸和氧气, 因此夏季氯处理饮用水的杀菌效果比冬季差, D 项错误。

答案: C

技巧点拨: 解答此类试题时, 一要看清楚横、纵坐标分别表示什么; 二要注意曲线的形状、走向和高低以及拐点出现的先后; 三要看最高点、最低点和交叉点。同时还要与相应的化学原理相结合, 找出数据之间的关联点, 与所学化学知识结合在一起, 判断选项的正误。

【例 10】(2014·四川卷) 在 10 L 恒容密闭容器中充入 $\text{X}(\text{g})$ 和 $\text{Y}(\text{g})$, 发生反应 $\text{X}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{M}(\text{g}) + \text{N}(\text{g})$, 所得实验数据如下表:

实验编号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	起始时物质的量/mol		平衡时物质的量/mol
		$n(\text{X})$	$n(\text{Y})$	$n(\text{M})$
①	700	0.40	0.10	0.090
②	800	0.10	0.40	0.080
③	800	0.20	0.30	a
④	900	0.10	0.15	b

下列说法正确的是()

- A. 实验①中, 若 5 min 时测得 $n(\text{M}) = 0.050 \text{ mol}$, 则 0 至 5 min 时间内, 用 N 表示的平均反应速率 $v(\text{N}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
- B. 实验②中, 该反应的平衡常数 $K = 2.0$
- C. 实验③中, 达到平衡时, X 的转化率为 60%
- D. 实验④中, 达到平衡时, $b > 0.060$

解析: 实验①中, 5 min 内 $v(\text{N}) = v(\text{M}) =$

$$\frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \frac{0.050 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 5 \text{ min}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min}),$$

A 项错误; 实验②中, 平衡时 X、Y、M、N 的浓度分别为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K =$

$$\frac{c(\text{M}) \cdot c(\text{N})}{c(\text{X}) \cdot c(\text{Y})} = 1.0, \text{B 项错误; 实验③中, 反应}$$

掉的 X 为 $a \text{ mol}$, 则平衡时 X、Y、M、N 的物质的量分别为 $(0.20 - a) \text{ mol}$ 、 $(0.30 - a) \text{ mol}$ 、 $a \text{ mol}$ 、 $a \text{ mol}$, 根据化学平衡常数 $K = 1.0$ 可求得 $a = 0.12$, 即 X 的转化率为 60%, C 项正确; 根据实验①和②可求出 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的平衡常数(① > ②), 从而可确定该反应为放热反应, 实验③中 $a = 0.12$, 实验③到④为升温过程, 升温平衡向左移动, X 的转化率降低($< 60\%$), 即 $b < 0.060$, D 项错误。

答案: C

技巧点拨: 这类题以图表、图像的形式给出一些化学信息, 把化学基本原理抽象为数学模型, 旨在考查学生从图表、图像中获得数据、处理数据、应用数据的能力, 以及对曲线的变化规律和自变量、因变量之间关系的分析、推理能力。

六、守恒关系法

守恒关系法常用的守恒关系有物料守恒、电子得失守恒、电荷守恒及能量守恒, 从题干中找出上述关系中的某一种, 建立计算表达式, 便可快速求解。其优点是不必考虑变化的途径, 只需考虑反应中某些组分相互作用前后某种量的始态和终态, 能化繁为简, 起到事半功倍的效果。涉及电解质溶液中粒子浓度关系、氧化还原反应中的电子得失守恒等的问题, 几乎都可以利用此法速解。

【例 11】(2014·安徽卷) 室温下, 下列溶液中粒子浓度关系正确的是()

- A. Na_2S 溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{S})$
- B. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
- C. Na_2CO_3 溶液: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- D. CH_3COONa 和 CaCl_2 混合溶液: $c(\text{Na}^+) +$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{Cl}^-)$$

解析:由盐的电离、水的电离、盐电离出的 S^{2-} 的分步水解(第一步水解进行程度小,第二步水解进行程度更小,且两步水解产物均有 OH^- ,另一种产物分别为 HS^- 、 H_2S)可知, Na_2S 溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-) > c(\text{H}_2\text{S})$,A项错误;由物料守恒得 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,由电荷守恒得 $c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$,两式相加可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,B项正确;溶液中存在的离子有五种,即 Na^+ 、 H^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- ,由电荷守恒可知, Na_2CO_3 溶液中, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$,C项错误;由物料守恒可知, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+)$, $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{Ca}^{2+})$,则 CH_3COONa 和 CaCl_2 混合溶液中, $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{Cl}^-)$,D项错误。

答案:B

技巧点拨:(1)进行离子浓度大小的比较时,注意逐一找出溶液中存在的可逆反应,厘清可逆反应的主次问题。(2)进行离子浓度等式关系的判断时,注意:①电荷守恒,抓中性;②物料守恒,抓始态;③质子守恒,抓变形。

【例 12】(2014·江苏卷)25℃时,下列有关溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是()

A. 0.1 mol·L⁻¹ CH₃COONa 溶液与 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液等体积混合: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$

B. 0.1 mol·L⁻¹ NH₄Cl 溶液与 0.1 mol·L⁻¹ 氨水等体积混合(pH > 7): $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-)$

C. 0.1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液与

0.1 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液等体积混合: $\frac{2}{3}c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

D. 0.1 mol·L⁻¹ Na₂C₂O₄ 溶液与 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液等体积混合(H₂C₂O₄ 为二元弱酸): $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$

解析:等浓度的 CH₃COONa 溶液与 HCl 溶液等体积混合,溶质为等物质的量的 NaCl 和 CH₃COOH,因为醋酸为弱酸,部分电离,所以 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$,A项正确;等浓度的 NH₄Cl 溶液与氨水等体积混合,pH > 7,说明 NH₃·H₂O 的电离程度大于 NH₄⁺ 的水解程度,则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-)$,B项错误;等浓度的 Na₂CO₃ 溶液与 NaHCO₃ 溶液等体积混合,由物质组成关系式可知,钠、碳以 3:2 混合,电离、水解前后遵循物料守恒原理,则 $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{3}{2}$,C项正确;根据电荷守恒得 $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,D项错误。

答案:AC

技巧点拨:电解质溶液中粒子浓度的关系是高考的热点。以 NaHCO₃ 溶液为例,电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$;物料守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$;质子守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 。

综上所述,选择题与生产、生活的关系更加紧密,主要有常规叙述,出现新物质,出现新的提问方式,提供新的化学反应、实验、图表或数据等类型。对选择题的解答需要根据类型差异采取不同的解法,但任何解法都要经过审题、析题、解题等环节。研究选择题的解题方法与技巧,提高解答选择题的速度和准确性,是提高高考成绩的重要环节。