

● 张新中 孙 富

## “水溶液中的离子平衡”七大考点扫描

水溶液中的离子平衡历年来都是高考的重点内容,也是必考内容.掌握这部分知识非常重要,近几年高考考查了以下内容.

### 考点一 弱电解质的电离

此考点主要考查强弱电解质的判断、弱电解质的电离平衡及其影响因素、溶液中的微粒关系、电离常数等.

例1 (新课标卷)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)  $c(\text{H}^+)$       (B)  $K_a(\text{HF})$   
 (C)  $\frac{c(\text{F}^-)}{c(\text{H}^+)}$       (D)  $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$

解析:HF 是弱电解质: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$  加水不断稀释过程中,HF 的电离程度不断增大, $\text{H}^+$  的数目不断增多, HF 分子数目不断减少, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{HF})}$  始终保持增大.

答案:(D)

例2 (山东卷)室温下向 10 mL pH=3 的醋酸溶液中加入水稀释后,下列说法正确的是( )

- (A) 溶液中导电粒子的数目减少  
 (B) 溶液中  $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})c(\text{OH}^-)}$  不变  
 (C) 醋酸的电离程度增大, $c(\text{H}^+)$  亦增大  
 (D) 再加入 10 mL pH=11 的 NaOH 溶液,混合液 pH=7

解析:醋酸是弱电解质,加水稀释时电离程度增大,溶液中导电粒子的数目是增多的,但粒子的浓度要减小,故(A)、(C)错误;电离平衡常数只与温度有关,故(B)正确;10 mL pH=11 的 NaOH 溶液只能反应掉 10 mL pH=3

的醋酸溶液中电离出的  $\text{H}^+$ ,还有大量的未电离的醋酸没有反应,故溶液显酸性,(D)错误.

答案:(B)

### 考点二 水的电离

此考点主要考查酸、碱、盐对水的电离的影响;利用水的离子积常数计算溶液中水电离出的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的浓度等.

例3 (2011年四川卷)25℃时,在等体积的①pH=0 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,② $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液,③pH=10 的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,④pH=5 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中,发生电离的水的物质的量之比是( )

- (A) 1:10:10<sup>10</sup>:10<sup>9</sup>  
 (B) 1:5:5 × 10<sup>9</sup>:5 × 10<sup>8</sup>  
 (C) 1:20:10<sup>10</sup>:10<sup>9</sup> (D) 1:10:10<sup>4</sup>:10<sup>9</sup>

解析:①中  $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则水电离出的  $c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;②中  $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则水电离出的  $c(\text{H}^+) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;③中  $\text{S}^{2-}$  水解消耗  $\text{H}^+$ ,使水电离出的  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ,溶液呈碱性,故水电离出的  $c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;④中  $\text{NH}_4^+$  水解消耗  $\text{OH}^-$ ,使水电离出的  $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$ ,溶液呈酸性,故水电离出的  $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .故答案为(A).

答案:(A)

### 考点三 溶液的酸碱性和 pH

此考点主要考查溶液的酸碱性的判断、条件改变对溶液 pH 的影响情况、pH 的有关计算等.

例4 (上海卷)常温下用 pH 为 3 的某酸溶液分别与 pH 都为 11 的氨水、氢氧化钠溶液等体积混合得到 a、b 两种溶液,关于这两种溶液酸碱性的描述正确的是( )

- (A)  $b$  不可能显碱性  
 (B)  $a$  可能显酸性或碱性  
 (C)  $a$  不可能显酸性  
 (D)  $b$  可能显碱性或酸性

**解析:** pH 都为 11 的氨水、氢氧化钠溶液, 其浓度分别是大于  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和等于  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由于 pH 为 3 的某酸溶液, 其强弱未知, 因此与 pH 为 11 的氨水反应时, 都有可能过量; 而与 pH 为 11 的氢氧化钠溶液反应时酸可能过量也可能二者恰好反应。

**答案:** (A) (B)

**例 5 (福建卷)** 常温下  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸溶液的  $\text{pH} = a$ , 下列能使溶液  $\text{pH} = (a + 1)$  的措施是 ( )

- (A) 将溶液稀释到原体积的 10 倍  
 (B) 加入适量的醋酸钠固体  
 (C) 加入等体积  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸  
 (D) 提高溶液的温度

**解析:** 醋酸是弱酸, 稀释 10 倍, pH 增加不到一个单位, (A) 错误; 加入适量的醋酸钠固体, 抑制醋酸的电离, 使其 pH 增大, 可以使其 pH 由  $a$  变成  $(a + 1)$ ; (B) 正确; 加入等体积  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸, 虽然抑制醋酸的电离, 但增大了  $c(\text{H}^+)$ , 溶液的 pH 减小, (C) 错误; 提高溶液的温度, 促进了醋酸的电离,  $c(\text{H}^+)$  增大, 溶液的 pH 减小, (D) 错误。

**答案:** (B)

#### 考点四 酸碱中和滴定

此考点主要考查滴定仪器的选择、滴定的基本操作、滴定曲线的识别、滴定的计算、利用滴定方法测定物质的含量等。

**例 6 (海南卷)** 用

$0.1026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸滴定  $25.00 \text{ mL}$  未知浓度的氢氧化钠溶液, 滴定达终点时, 滴定管中的液面如图 1 所示, 正确的读数为 ( )



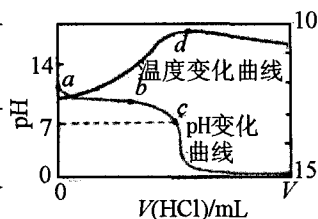
(A) 22.30 mL (B) 22.35 mL **图 1**

- (C) 23.65 mL (D) 23.70 mL

**解析:** 图中液面在 22 ~ 23 mL 之间, 分刻度有 10 个, 因而每刻度是 0.1 mL, 液体的凹面读数约为 22.35 mL。

**答案:** (B)

**例 7 (安徽卷)** 室温下, 将  $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸滴入  $20.00 \text{ mL}$   $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水中, 溶液 pH 和温度



**图 2**

随加入盐酸体积变化曲线如图 2 所示. 下列有关说法正确的是 ( )

- (A)  $a$  点由水电离出的  $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 (B)  $b$  点:  $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$   
 (C)  $c$  点:  $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$   
 (D)  $d$  点后, 容易温度略下降的主要原因是  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  电离吸热

**解析:** 本题综合考查水溶液中的电离平衡以及酸碱中和滴定的相关知识.  $a$  点  $7 < \text{pH} < 14$ , 因此水电离出的  $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , (A) 错误;  $b$  点时盐酸和氨水反应, 氨水过量, 此等式不成立, (B) 错误;  $c$  点溶液呈中性, 根据电荷守恒此等式成立, (C) 正确;  $d$  点时盐酸和氨水恰好完全反应, 放热最多, 再加盐酸温度降低只能是加入盐酸的温度低于溶液温度, 这才是温度下降的原因。

**答案:** (C)

#### 考点五 盐类的水解

此考点主要考查盐类水解的原理、规律、水解方程式的书写或正误判断、外界条件对水解平衡的影响、盐溶液酸碱性的比较、水解的应用等。

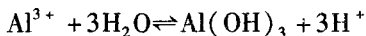
**例 8 (重庆)** 对滴有酚酞试液的下列溶液, 操作后颜色变深的是 ( )

- (A) 明矾溶液加热



- (B)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液加热  
 (C) 氨水中加入少量  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
 (D) 小苏打溶液中加入少量的  $\text{NaCl}$  固体

解析:明矾溶液中存在:



加热时平衡右移,水解程度增大,酸性增强,酚酞试液不变色,(A)错误; $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液水解呈碱性,加热时水解程度增大,碱性增强,酚酞试液颜色加深,(B)正确; $\text{NH}_4\text{Cl}$  水解呈酸性, $\text{NaCl}$  不水解,对颜色无影响,(C)、(D)错误。

答案:(B)

### 考点六 离子浓度大小的比较

此考点主要考查盐的水解与电离平衡、物料守恒、电荷守恒、质子守恒、离子浓度大小比较等。

例9 (天津卷第4题)  $25^\circ\text{C}$  时,向  $10\text{ mL } 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  溶液中滴加  $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚溶液,混合溶液中粒子浓度关系正确的是 ( )

- (A)  $\text{pH} > 7$  时,  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$   
 (B)  $\text{pH} < 7$  时,  $c(\text{K}^+) > c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$   
 (C)  $V[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})] = 10\text{ mL}$  时,  $c(\text{K}^+) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$   
 (D)  $V[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})] = 20\text{ mL}$  时,  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) + c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2c(\text{K}^+)$

解析:(A)项中,  $\text{pH} > 7$  时,  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ , (A)错误;(B)项中,不符合电荷守恒, (B)错误;(C)项中,苯酚与  $\text{KOH}$  恰好完全反应生成苯酚钾,溶液中存在苯酚根离子的水解,故有  $c(\text{K}^+) > c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)$ , (C)错误;(D)项中,苯酚与  $\text{KOH}$  反应后,得到等量的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,故根据物料守恒知(D)正确。

答案:(D)

例10 (江苏卷)下列有关电解质溶液中

微粒的物质的量浓度关系正确的是 ( )

- (A) 在  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液中:  
 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$   
 (B) 在  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中:  
 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$   
 (C) 向  $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液中加入等体积  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液:  $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$   
 (D) 常温下,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  混合溶液 [ $\text{pH} = 7, c(\text{Na}^+) = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]:  
 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

解析:(A)项,在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中,  $\text{HCO}_3^-$  在溶液中既水解又电离,而溶液呈碱性,说明  $\text{HCO}_3^-$  水解程度大于电离程度,故  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ , 错误;(B)项,  $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  中把  $c(\text{H}^+)$  移到等式另一边,即是质子守恒关系式,正确;(C)项,两溶液反应后,得到等量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  溶液,  $\text{CO}_3^{2-}$  水解程度大于  $\text{HCO}_3^-$  水解程度,故  $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ , 错误;(D)项,常温下,混合溶液中存在  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  水解和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  电离两个过程,根据电荷守恒式得:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 由于  $\text{pH} = 7$ , 故有  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , 则有  $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 正确。

答案:(B)(D)

### 考点七 沉淀的溶解平衡

此考点主要考查基本概念、沉淀溶解平衡图象、不同溶液中离子浓度的大小判断、沉淀生成的判断、沉淀生成的先后顺序、沉淀溶解平衡的计算及应用等。

例11 (浙江卷)海水中含有丰富的镁资源.某同学设计了从模拟海水中制备  $\text{MgO}$  的实验方案

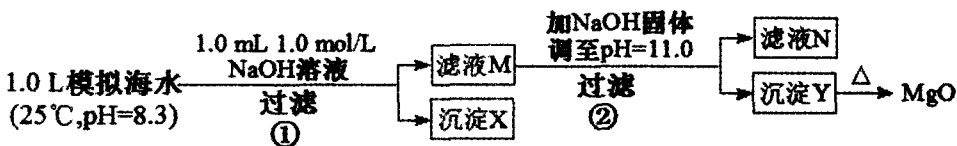


图3

表1

模拟海水中的	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
离子浓度 / mol · L <sup>-1</sup>	0.439	0.050	0.011	0.560	0.001

注:溶液中某种离子的浓度小于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可认为该离子不存在; 实验过程中, 假设溶液体积不变。

已知:  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 4.96 \times 10^{-9}$ ;

$K_{sp}(\text{MgCO}_3) = 6.82 \times 10^{-6}$ ;  $K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 4.68 \times 10^{-6}$ ;  $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$ 。下列说法正确的是( )

(A) 沉淀物 X 为  $\text{CaCO}_3$

(B) 滤液 M 中存在  $\text{Mg}^{2+}$ , 不存在  $\text{Ca}^{2+}$

(C) 滤液 N 中存在  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$

(D) 步骤②中若改为加入 4.2 g NaOH 固体, 沉淀物 Y 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的混合物

● 林 飞

## 例析高考化学卷中有机化学选择题

在近几年的江苏高考化学卷中, 有机化学选择题难度不大。本文对江苏 2009—2012 年高考化学卷中有机化学选择题的考点进行剖析, 希望对考生起到一定的作用。

有机化学选择题主要考点如下。

1. 能使溴水 ( $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) 褪色的有机物:

(1) 通过加成反应使之褪色: 含有  $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$  的不饱和化合物。

(2) 通过取代反应使之褪色: 酚类 (注意: 酚羟基邻位和对位的 H 同时被 Br 取代),

解析: 本题主要考查溶度积的计算和分析。步骤①发生反应:  $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ , 故 X 为  $\text{CaCO}_3$ , 且为 0.001 mol, (A) 正确; 滤液 M 中存在  $\text{Ca}^{2+} 0.011 \text{ mol} - 0.001 \text{ mol} = 0.01 \text{ mol}$ , 剩余  $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , (B) 错误; 步骤②:  $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+}) \times (10^{-3})^2 = 5.6 \times 10^{-12}$ ,  $c(\text{Mg}^{2+}) = 5.6 \times 10^{-6} < 10^{-5}$ , 故滤液 N 中  $\text{Mg}^{2+}$  无剩余, (C) 错误; 生成 0.05 mol  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 余 0.005 mol  $\text{OH}^-$ ,  $Q[\text{Ca}(\text{OH})_2] = c(\text{Ca}^{2+}) \times c_2(\text{OH}^-) = 0.01 \times 0.005^2 = 2.5 \times 10^{-7} < K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , 故无  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  析出, D 错误。

答案: (A)

江苏省扬州市邗江中学 (225012)

杭州第十中学 (310003)

(3) 通过氧化反应使之褪色: 含有一CHO (醛基) 的有机物。

2. 能使酸性高锰酸钾溶液  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$  褪色的有机物: 含有  $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、苯的同系物 (注意: 酸性高锰酸钾与苯不反应)、醇羟基、酚羟基、一CHO 的有机物。

3. 与 NaOH 反应的有机物:

(1) 常温下, 易与含有酚羟基、羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 的有机物反应;

(2) 加热时, 能与卤代烃、酯反应 (注意: