

溶液中 pH 曲线专题研究

广东省开平市长师中学 529300 邹焕新

以 pH 曲线图像为材料背景的题目是各地高考高频考点, 题目设计形式多样, 涉及到的内容广泛, 考查到能力综合, 常考常新。现就需要的核心基础知识、读图能力、解题技巧进行研究, 供学生参考, 希望对学生在高考中取得好成绩有所帮助。

一、pH 与弱电解质溶液稀释体积倍数关系

例 1 浓度均为 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积均为 V_0 的 MOH 和 ROH 溶液, 分别加水稀释至体积 V , pH 随 $\lg(V/V_0)$ 的变化如图 1 所示, 下列叙述错误的是()。

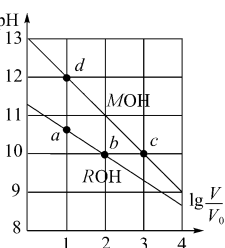


图 1

A. MOH 的碱性强于 ROH 的碱性

B. ROH 的电离程度: b 点大于 a 点

C. 若两溶液无限稀释, 则它们的 $c(\text{OH}^-)$ 相等
D. 当 $\lg(V/V_0) = 2$ 时, 若两溶液同时升高温度, 则 $c(\text{M}^+)/c(\text{R}^+)$ 增大。

考点 电解质强弱判断, 弱电解质电离平衡基础知识
1. 相同体积、浓度的一元酸中, pH 小的酸性强, 一元碱反之。

2. 强酸(碱)溶液每稀释 10 倍, pH 增大(减小)一个单位。弱酸(碱)每稀释 10 倍, pH 向 7 靠拢不到一个单位。

3. 弱酸(碱)溶液浓度减小, 电离度增大, 无限稀释时, pH 均约等于 7(均要考虑水的电离)

4. pH 相同的强酸和弱酸溶液, 加水稀释相同的倍数, 强酸溶液 pH 变化大。

读图能力 读起点、特殊点、pH 变化趋势、坐标中数据的意义。

▶面进行掌握。①实验原理: 利用物质溶解性的差异, 将液体和不溶于液体的固体分离开来的操作方法。②适用范围: 不溶于液体的固体和液体的分离(常用于除去液体中的不溶性固体)。③所需仪器: 漏斗、烧杯、玻璃棒、铁架台(带铁圈)、滤纸。④操作要领“一贴”: 滤纸紧贴漏斗内壁“二低”: 滤纸边缘低于漏斗口, 漏斗里液面略低于滤纸边缘“三靠”: 倾倒液体的烧杯口紧靠玻璃棒, 玻璃棒的下端轻靠在三层滤纸上, 漏斗下端管口紧靠烧杯内壁。

五、明确相互联系, 能够灵活应用

物质的量是化学计算的核心, 是联系有关物理量的纽带。物质的量(n)与物质的质量(m)、粒子数(N)、气体的体积(V)、物质的量浓度(c_B)等物理量之间的相互关系如图 2 所示。

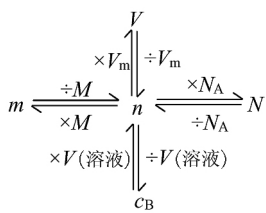


图 2

其中, 包含的基本关系式有: ① $n = N/N_A$ 、② $n = m/M$ 、③ $n = V/V_m$ (若是标准状况, $n = V \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)、④ $c_B = n_B/V$ 溶液(其中 N_A 为阿

伏加德罗常数, M 为摩尔质量, V_m 为气体摩尔体积, n_B 为溶质 B 的物质的量, V 溶液为溶液的体积)。因此, 复习过程中, 要明确物质的量与有关物理量之间的相互关系, 掌握每个基本关系式的使用条件(如在利用公式 $n = V \div 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 进行计算时, 其前提条件是“标准状况”和“气体”)以便灵活应用。

六、强化解题训练, 提高解题能力

本章涉及的考点较多, 主要有化学实验安全、化学实验基本操作、物质的分离与提纯、有关物质的量的计算、有关气体摩尔体积的计算、有关物质的量浓度的计算、阿伏加德罗定律及其推论的应用、配制一定物质的量浓度的溶液(包括所用仪器、操作方法、误差分析)等。针对这些考点, 要精选典型题目, 强化解题训练, 掌握解题方法(如计算物质的量浓度的方法主要有四种: ①根据物质的量浓度的定义式 $c_B = n_B/V$ 计算; ②根据物质的量浓度与溶质 B 的质量分数的关系式 $c_B = \frac{1000\rho w}{M} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计算; ③根据溶液的稀释公式 $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ 计算; ④根据电荷守恒原理计算)提高解题能力。

(收稿日期: 2018-05-25)

解题技巧 图形难点是溶液的 pH 随着稀释的倍数而发生对应的变化,则由图像起点、pH 变化趋势可知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MOH 溶液的 $\text{pH} = 13$, 则 MOH 为强碱,而 ROH 溶液 $\text{pH} < 13$ ROH 为弱碱, A 对; 升温,其电离度增大, $c(\text{R}^+)$ 增大,而 MOH 为强碱,其 $c(\text{M}^+)$ 不变,则 $c(\text{M}^+)/c(\text{R}^+)$ 减小 D 错。B、C 考查是知识点酸(碱)溶液越稀越电离,无限稀释时 pH 均约等于 7 所以 B、C 都对。

变式 常温下,浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积均为 V_0 的 MOH 和 ROH 溶液,分别加水稀释至体积 V , pH 随 $\lg(V/V_0)$ 的变化如图 2 所示。下列叙述正确的是()。

- A. MOH 的电离程度: c 点大于 d 点
- B. ROH 溶液由 a 点到 b 点时, $\frac{c(\text{R}^+)}{c(\text{ROH}) \cdot c(\text{H}^+)}$ 变大

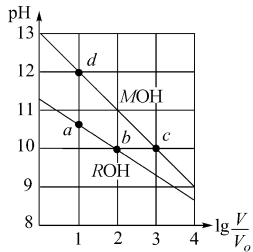


图 2

C. $\text{pH} = 10$ 时,两溶液中 $c(\text{M}^+) > c(\text{R}^+)$

D. $\lg(V/V_0) = 2$ 时,MOH 和 ROH 两种溶液中,水电离的 $c(\text{OH}^-)$ 的比值是 1:10

解析 MOH 为强碱,完全电离, A 错; $\frac{c(\text{R}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{ROH}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_b}{K_w}$, 温度一定 K_b , K_w 不变, B 错; 由电荷守恒可知 $c(\text{M}^+) = c(\text{R}^+)$, C 错; 两溶液中 $c(\text{H}^+)$ 就是水电离出的,等于水电离的 $c(\text{OH}^-)$ 。由图可知,MOH $\text{pH} = 11$, ROH $\text{pH} = 10$,可计算 D 对。

二、pH 与滴定的酸或碱的体积关系

例 2 298 K 时,在 20.0 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图 3 所示。已知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水的电离度为 1.32%, 下列有关叙述正确的是()。

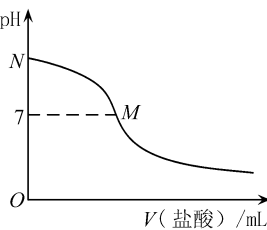


图 3

- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为 20.0 mL

C. M 点处的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

D. N 点处的溶液中 $\text{pH} < 12$

考点 酸碱中和滴定、弱电解质的电离、离子浓度大小比较、pH 计算、电离常数相关知识。

基础知识 1. 滴定终点为碱性时,用酚酞作指示剂; 滴定终点为酸性时,用甲基橙或甲基红作指示剂。

2. 已知物质的浓度、电离度、电离常数利用公式和三段式进行 pH 计算或比较。

3. 灵活使用三个守恒: 电荷守恒、物料守恒、质子守恒或根据题意进行叠加得出正确算式。

4. 据溶液的 pH 确定混合溶液的电离程度和水解程度的大小来判断电解质溶液中离子浓度大小。

读图能力 确定起点、 $\text{pH} = 7$ 、恰好反应三个特殊点溶液的组成, pH 变化趋势意义。

解题技巧 根据图形确定研究点与 pH 的关系, 写出对应的电离方程式、水解方程式、水的电离方程式进行计算和分析微粒浓度关系。滴定终点 NH_4Cl 溶液, 显酸性, 应选甲基红, A 错; M 点处 $\text{pH} = 7$, 未达到化学计量点, 所以盐酸体积少于 20mL, B 错; 此时根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 可得 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{NH}_4^+)$ 、 $c(\text{Cl}^-)$ 二者浓度约为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 远大于 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错; 若开始时 pH 为 12, 计算出 $c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 算出的氨水的电离度为 10%, 而给出的氨水电离度为 1.32%, 远低于 10%, 推出 pH 小于 12, D 对。

变式 室温下向 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 溶液, pH 的变化曲线如图 4 所示。下列说法正确的是()。

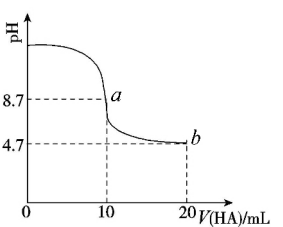


图 4

- A. a 点所示溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{HA})$

B. a、b 两点所示溶液中水的电离程度相同

C. $\text{pH} = 7$ 时 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$

D. b 点所示溶液中 $c(\text{A}^-) > c(\text{HA})$

解析 a 点表示恰好反应成分是 NaA 溶液,

pH = 8.7, A^- 发生水解: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, 则 $c(Na^+) > c(A^-) > c(OH^-) > c(HA) > c(H^+)$, A 错; a 点为 NaA 溶液, 由于 A^- 发生水解, 促进水的电离, 而 b 点是 HA 和 NaA 的混合溶液, pH = 4.7, HA 抑制水的电离, B 错; 溶液中电荷守恒 $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(A^-)$, pH = 7 时 $c(H^+) = c(OH^-)$, $c(Na^+) = c(A^-)$, C 错; b 点溶液成分为 HA 和 NaA, pH = 4.7, 说明 HA 的电离大于 NaA 的水解, 故 $c(A^-) > c(HA)$, D 项正确。

三、pH 与混合溶液的离子浓度变化的关系

例 3 常温下将溶液 NaOH 滴加到己二酸 (H_2X) 溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图 5 所示。下列叙述错误的是()。

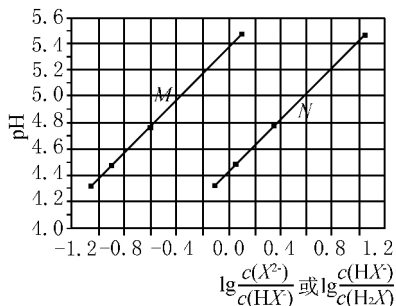


图 5

- A. $K_{a2}(H_2X)$ 的数量级为 10^{-6}
- B. 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系
- C. NaHX 溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$
- D. 当混合溶液呈中性时 $c(Na^+) > c(HX^-) > c(X^{2-}) > c(OH^-) = c(H^+)$

考点 酸碱混合时的定性判断及 pH 的计算; 弱电解质的电离、盐类水解平衡; 电离平衡常数、水解平衡常数等计算、pH 和离子浓度大小比较。

基础知识 1. 电离平衡常数和水解常数概念、表达式及其计算。

2. 电离常数与 pH 的关系: 如以一元酸为例

$$\lg K_a = \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)} - \text{pH}.$$

3. 利用三大守恒判断等式和比较离子浓度的大小。

读图能力 读特殊点的数据(离子浓度相等的点对应的 pH)、pH 变化曲线和横坐标数据意义。

解题技巧 由图像可知, 找到特殊点 N 曲线

(0.4.4) M 曲线(0.5.4) 可求出 $c(HA^-) = c(H_2A)$, $K_{a1}(H_2A) = 1 \times 10^{-4.4}$; $c(A^{2-}) = c(HA^-)$, $K_{a2} = 1 \times 10^{-5.4} \approx 1 \times 10^{-6}$, A、B 对; 在 NaHA 溶液中, HA^- 电离大于水解, 溶液呈酸性, $c(H^+) > c(OH^-)$, C 对; 当溶液呈中性, $c(H^+) = c(OH^-) = 1 \times 10^{-7}$, 代入 $c(H^+) \cdot c(X^{2-}) / c(HX^-) = 1 \times 10^{-5.4}$, 可知 $c(X^{2-}) > c(HX^-)$, D 错。

变式 (2017 全国卷 II) 改变 0.1 mol · L⁻¹ 二元弱酸 H_2A 溶液的 pH, 溶液中的 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} 的物质的量分数 $\delta(x)$ 随 pH 的变化如图 6 所示 [已知 $\delta(x) = c(x) / [c(H_2A) + c(HA^-) + c(A^{2-})]$]。下列叙述错误的是()。

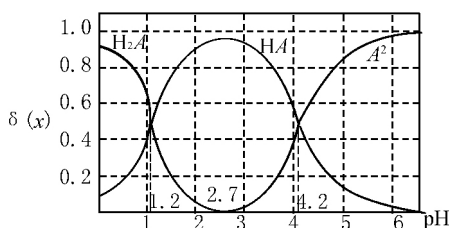


图 6

- A. pH = 1.2 时 $c(H_2A) = c(HA^-)$
- B. $\lg [K_2(H_2A)] = -4.2$
- C. pH = 2.7 时 $c(HA^-) > c(H_2A) = c(A^{2-})$
- D. pH = 4.2 时 $c(HA^-) = c(A^{2-}) = c(H_2A)$

解析 由图像可知 pH = 1.2, $c(H_2A) = c(HA^-)$, A 对; pH = 4.2, $c(H^+) = 1 \times 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(HA^-) = c(A^{2-})$, $\lg [K_2(H_2A)] = \text{pH} - 4.2$, B 对; pH = 2.7, $c(H_2A) = c(A^{2-})$, 由纵坐标数据可知 $c(HA^-) > c(H_2A) = c(A^{2-})$, C 对; pH = 4.2, $c(HA^-) = c(A^{2-})$, $c(H_2A) \approx 0$, D 错。

综上所述, 高考溶液中 pH 曲线专题选项设计: 一方面计算, 读图获得 pH 数据计算 $c(H^+)$, 再通过 $c(H^+)$ 计算电离常数和离子浓度大小等; 一方面通过 pH 曲线变化趋势来分析平衡移动, 判断微粒浓度的变化; 一方面常温下 pH 与 7 比较来确定溶液的酸碱性, 推理混合溶液中各成分电离和水解程度的大小, 利用三大守恒来判断等式和比较大小。只要备考过程中抓基本知识、建立题目模型、熟悉分析问题的策略、对数据多角度的处理, 做到认真思考, 做到熟练应用就能达到高考要求。

(收稿日期: 2018-03-18)