

2018 年高考“水溶液中的离子平衡”试题赏析

江苏省江阴长泾中学 224419 曹瑞琴

一、考查盐类的水解方程式的书写及外界因素对盐类水解和 K_w 的影响

例 1 (北京理综卷) 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

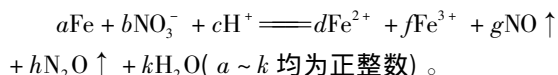
解析 对于 A 项, Na_2SO_3 属于强碱弱酸盐, SO_3^{2-} 存在水解平衡:



► $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
 $0.03 \times 8/3 + 0.03 \times 8/3 = c \times 0.1, c = 1.6 \text{ mol/L};$

$1.6 \text{ mol/L} \leq c \leq 2 \text{ mol/L}$, 答案: B

例 5 已知单质铁溶于一定浓度的硝酸溶液中, 反应的离子方程式为:



若 $a = 12$, 且铁和稀硝酸恰好完全反应, 则 b 的取值范围是____; c 的取值范围是____。

解析 题目要求“取值范围”, 所以用极端假设法。

当铁失去的电子最多, 即铁全部转化为

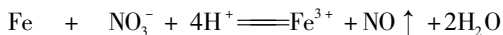
A 项正确; 对于 B 项, 取①④时刻的溶液, 加入酸化的 BaCl_2 溶液做对比实验, ④产生沉淀多, 说明部分 Na_2SO_3 被氧化成 Na_2SO_4 , ①与④温度相同, ④与①对比, ④的 SO_3^{2-} 浓度减小, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, ④的 pH 小于①, 即④的 pH 与①不同是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的, B 项正确; 对于 C 项, 盐类的水解为吸热过程, ①→③的过程, 升高温度使 SO_3^{2-} 水解平衡正向移动; $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小, 使水解平衡逆向移动, 则①→③的过程中温度和浓度对水解平衡移动方向的影响不一致, C 项错误; 对于 D 项, K_w 只与温度有关, ①与④温度相同, 则①与④的 K_w 值相等, D 项正确。故答案为 C。

点评 此题考查了盐类水解离子方程式的书写、外界因素对盐类水解平衡和水的离子积的影响及 SO_3^{2-} 的还原性。其解题关键有两点: 一是要掌握盐类水解离子方程式的书写方法, 同时要明确多元弱酸根离子的水解以第一步水解为主; 二是要掌握外界因素对盐类水解平衡和水的离子积的影响规律。

二、考查粒子浓度的关系

例 2 (江苏化学卷) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, 其

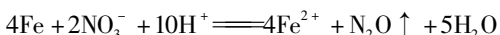
$\text{Fe}^{3+}; \text{NO}_3^-$ 得到的电子最多, 即 NO_3^- 全部转化为 NO 时, 消耗的硝酸最多。



1 mol 1 mol 4 mol

12 mol $b = 12$ $c = 48$

当铁失去的电子最少, 即铁全部转化为 Fe^{2+} ; NO_3^- 得到的电子最少, 即 NO_3^- 全部转化为 N_2O 时, 消耗的硝酸最少。



4 mol 2 mol 10 mol

12 mol $b = 6$ $c = 30$

所以 $6 < b < 12$, $30 < c < 48$ 。

(收稿日期: 2018-09-18)

$K_{a1} = 5.4 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$, 设 $H_2C_2O_4$ 溶液中 $c(\text{总}) = c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})$ 。室温下用 $NaOH$ 溶液滴定 $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液至终点。滴定过程得到的下列溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是()。

A. $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液: $c(H^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} + c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-) - c(H_2C_2O_4)$

B. $c(Na^+) = c(\text{总})$ 的溶液: $c(Na^+) > c(H_2C_2O_4) > c(C_2O_4^{2-}) > c(H^+)$

C. $pH = 7$ 的溶液: $c(Na^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} + c(C_2O_4^{2-}) - c(H_2C_2O_4)$

D. $c(Na^+) = 2c(\text{总})$ 的溶液: $c(OH^-) - c(H^+) = 2c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-)$

解析 对于 A 项, 在 $H_2C_2O_4$ 溶液中电荷守恒式为 $c(H^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-) \dots \dots \textcircled{1}$ 在 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液中物料守恒式为 $c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} \dots \dots \textcircled{2}$ 将 $\textcircled{1}$ 式和 $\textcircled{2}$ 式叠加得 $c(H^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} + c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-) - c(H_2C_2O_4)$ A 项正确; 对于 B 项 $c(Na^+) = c(\text{总})$ 的溶液中溶质为 $NaHC_2O_4$ $HC_2O_4^-$ 既存在电离平衡又存在水解平衡 $HC_2O_4^-$ 水解的离子方程式为



$HC_2O_4^-$ 的水解常数 $K_h = \frac{c(H_2C_2O_4) \cdot c(OH^-)}{c(HC_2O_4^-)} =$

$$\frac{c(H_2C_2O_4) \cdot c(OH^-) \cdot c(H^+)}{c(HC_2O_4^-) \cdot c(H^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-2}} =$$

$1.85 \times 10^{-13} \ll K_{a2}$, 则 $HC_2O_4^-$ 的电离程度大于水解程度, 因此 $c(C_2O_4^{2-}) > c(H_2C_2O_4)$, B 项错误; 对于 C 项, 滴入 $NaOH$ 溶液后, 溶液中的电荷守恒式为 $c(Na^+) + c(H^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-)$, $pH = 7$ 时, $c(H^+) = c(OH^-)$, 则 $c(Na^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) = c(\text{总}) + c(C_2O_4^{2-}) - c(H_2C_2O_4)$; 由于溶液体积变大, 使 $c(\text{总}) < 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 $c(Na^+) < 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} + c(C_2O_4^{2-}) - c(H_2C_2O_4)$ C 项错误; 对于 D 项 $c(Na^+) = 2c(\text{总})$ 的溶液中溶质为 $Na_2C_2O_4$, 溶液中的电荷守恒式为 $c(Na^+) + c(H^+) = c(HC_2O_4^-) +$

$2c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-)$, 物料守恒式为 $c(Na^+) = 2[c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})]$ 将两式叠加得 $c(OH^-) - c(H^+) = 2c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-)$, D 项正确。故答案为 A、D。

点评 此题考查溶液中粒子浓度的大小关系, 其解题关键有两点: 一是要先确定溶质的组成, 分析溶液中存在的平衡体系并弄清主次; 二是要根据电荷守恒和物料守恒原则建立电荷守恒式和物料守恒式, 并巧妙的进行变形。对于此题, 若忽视在 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液中加入 $NaOH$ 溶液后溶液体积变大, 误认为 $c(\text{总}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 容易错选 C 项。

三、考查电离平衡与水解平衡的知识

例 3 (天津理综卷) LiH_2PO_4 是制备电池的重要原料。室温下, LiH_2PO_4 溶液的 pH 随 $c_{\text{初始}}(H_2PO_4^-)$ 的变化如图 1 所示, H_3PO_4 溶液中 $H_2PO_4^-$ 的分布分数 δ 随 pH 的变化如图 2 所示, $[\delta = \frac{c(H_2PO_4^-)}{c_{\text{总}}(\text{含 P 元素的粒子})}]$ 下列有关 LiH_2PO_4 溶液的叙述正确的是()。

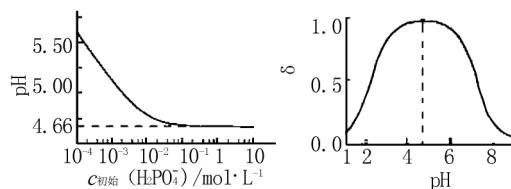


图 1

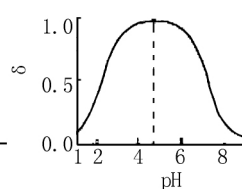


图 2

- A. 溶液中存在 3 个平衡
- B. 含磷元素的粒子有 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}
- C. 随 $c_{\text{初始}}(H_2PO_4^-)$ 增大, 溶液的 pH 明显变小
- D. 用浓度大于 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液溶解 Li_2CO_3 , 当 pH 达到 4.66 时, H_3PO_4 几乎全部转化为 LiH_2PO_4

解析 对于 A 项, 溶液中存在 $H_2PO_4^-$ 的电离平衡和水解平衡, 存在 HPO_4^{2-} 的电离平衡和水解平衡, 存在水的电离平衡等, 则至少存在 5 个平衡, A 项错误; 对于 B 项, 含磷元素的粒子有 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 H_3PO_4 , B 项错误; 对于 C 项, 由图 1 信息可知随着 $c_{\text{初始}}(H_2PO_4^-)$ 增大, 溶液

的 pH 仅从 5.5 减小到 4.66,谈不上明显变小,同时 pH 达到 4.66 时就不再变化了,C 项错误;对于 D 项,由图 2 信息可知, pH = 4.66 时 $\delta = 0.994$,即溶液中所有含 P 的粒子中 H_2PO_4^- 占 99.4%,则此时 H_3PO_4 几乎全部转化为 LiH_2PO_4 ,D 项正确。

故答案为 D。

点评 此题以 LiH_2PO_4 溶液的 pH 随 $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 的变化图像和 H_3PO_4 溶液中 H_2PO_4^- 的分布分数 δ 随 pH 的变化图像为素材,考查了电离平衡与水解平衡的分析、含磷元素粒子种类的判断、溶液 pH 变化程度的判断、反应产物的判断等。其解题关键有四点:一是要明确多元弱酸的酸式酸根离子同时存在电离平衡和水解平衡,且在溶液中必存在水的电离平衡;二是要根据多元弱酸的酸式酸根离子的电离平衡和水解平衡,能够正确判断含磷元素的粒子种类;三是要根据图 1 信息,明确其图像的意义,正确分析判断随 $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 增大溶液的 pH 的变化情况;四是要根据图 2 信息,明确图像的特殊点(4.66, 0.994)的意义,正确分析判断 H_3PO_4 与 Li_2CO_3 反应的产物。

四、考查有关沉淀溶解平衡的知识

例 4 (全国理综课标卷Ⅲ)用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定 $50.0 \text{ mL } 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^- 溶液的滴定曲线如图 3 所示。下列有关描述错误的是 ()。

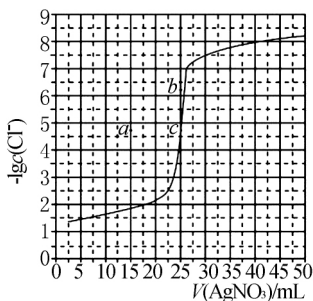


图 3

- A. 根据曲线数据计算可知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 的数量级为 10^{-10}
- B. 曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$
- C. 相同实验条件下,若改为 $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Cl^- ,反应终点 c 移到 a

D. 相同实验条件下,若改为 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Br^- ,反应终点 c 向 b 方向移动

解析 选取横坐标为 50 mL 的点,此时向 50 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 溶液中加入 50 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液,则此时溶液中过量的 Ag^+ 浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (因 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$,且溶液体积变为原来 2 倍),由图示信息可知此时 Cl^- 的浓度约为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (实际稍小);则 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 0.025 \times 10^{-8} = 2.5 \times 10^{-10}$,其数量级为 10^{-10} ,A 项正确。由于 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 较小,则向溶液中滴加硝酸银就会有沉淀析出,溶液一直是氯化银的饱和溶液,因此曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$,B 项正确。滴定的过程是用硝酸银滴定氯离子,则滴定的终点应该由原溶液中氯离子的物质的量决定,将 50 mL $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 溶液改为 50 mL $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 溶液,此时溶液中的氯离子的物质的量是原来的 0.8 倍,因此滴定终点需要加入的硝酸银的量也是原来的 0.8 倍,则应该由 c 点的 25 mL 变为 $25 \text{ mL} \times 0.8 = 20 \text{ mL}$,而 a 点对应的硝酸银溶液的体积是 15 mL,C 项错误。因卤化银的溶解度从氟化银到碘化银逐渐减小,则 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 大于 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$,将 50 mL $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 溶液改为 50 mL $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Br^- 溶液,这是将溶液中的氯离子换为等物质的量的溴离子,由于银离子和氯离子或溴离子都是按物质的量之比 1:1 沉淀的,则滴定终点的横坐标不变,但是因为溴化银更难溶,因此终点时溴离子的浓度应该比终点时氯离子的浓度更小,则有可能由 a 点变为 b 点,D 项正确。

答案为 C。

点评 此题以沉淀滴定为素材,考查了 K_{sp} 的意义与计算及外界因素对沉淀溶解平衡的影响。其解题关键有两点:一是要明确图像纵坐标和横坐标的物理意义及图像上的点(a、b、c)的含义;二是要掌握 K_{sp} 的意义与计算方法及外界因素对沉淀溶解平衡的影响规律。

(收稿日期:2018-09-15)