

浅谈图像类溶液中微粒浓度大小的比较

江苏省石庄高级中学 226500 邹晨光

溶液中微粒浓度大小关系在高考中已成为常态化考题,主要考查化学平衡中的弱电解质电离平衡、水解平衡、溶液的 pH、物质的量的多少和反应先后顺序对微粒浓度的影响等内容。近几年主要考查滴定反应,反应过程以图表类呈现,突破了考查题型的创新,主要考查学生化学图像的分析、电荷守恒、物料守恒、质子守恒的守恒思维,综合性强,难度较大,具有较好的区分度。下面举例说明。

例1 (2016年江苏高考题) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸。20℃时,配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液,溶液中部分微粒的物质的量浓度随 pH 的变化曲线如图1所示。下列指定溶液

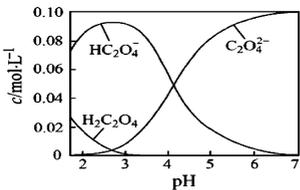


图1

中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是()。

A. pH = 2.5 的溶液中: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$

B. $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

C. $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) > 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$

D. pH = 7 的溶液中: $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

解题分析 本题以配制混合溶液为题材,又结合图像分析进行考查溶液中离子浓度的大小比较,从题中给出的信息“配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液”根据物料守恒,本题可以转化为向 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中慢慢加入 NaOH 溶液,随 NaOH 溶液的加入,溶液中部分微粒的物质的量浓度随 pH 的变化曲线如图所示。这一转化就转化到常见题型,在平时复习

► 分析 若得到 B 的化学式,就必须先从 A 得到 M、N 的相对原子质量的比 = (M 质量比/M 原子数) ÷ (N 质量比/N 原子数) = (50%/1) ÷ [(1 - 50%)/2] = 2:1。由 B 中 M 占 40% 和由 A 中求出的 M、N 相对原子质量比得到 B 中 M 与 N 原子数比 = (M 质量比/M 相对原子质量比) ÷ (N 质量比/N 相对原子质量比) = (40%/2) ÷ [(1 - 40%)/1] = 1:3 得到 B 的化学式是 MN_3 。

考点五 依据化合物中元素的质量分数推得化学式

例7 医药中的阿司匹林化学式是 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, 其中氢占 4.5%, 氧占 35.5%, 碳占 60%, 式量是 180。阿司匹林的化学式是_____。

解析 因为 H 在阿司匹林化学式中的个数 y 可以列得 $(y/180) \times 100\% = 4.5\%$, 解得 $y = 8$, 同理可以得到 $z = 4$, $x = 9$, 进而可以推写出阿司匹林的化学式是 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。

考点六 依据质量守恒定律确定化学式

例8 9.2 g 某有机物在 O_2 中燃烧后生成

17.6 g CO_2 和 10.8 g H_2O , 此有机物的式量是 46, 求其化学式。

解析 17.6 g CO_2 中含碳 $17.6 \text{ g} \times (12/44) \times 100\% = 4.8 \text{ g}$, 10.8 g H_2O 中含氢 $10.8 \text{ g} \times (2/18) \times 100\% = 1.2 \text{ g}$ 。此有机物中一定含氧, 它的质量是 $9.2 \text{ g} - 4.8 \text{ g} - 1.2 \text{ g} = 3.2 \text{ g}$ 。若化学式为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, 那么 $12x : y : 16z = 4.8 : 1.2 : 3.2$, $x : y : z = 2 : 6 : 1$ 。此有机物式量是 46, 所以化学式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

考点七 依据化合价规则

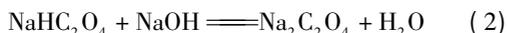
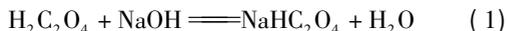
例9 非金属元素 X 和钾所生成的化学式是 K_mX , 金属 Y 元素的硝酸盐的化学式是 $\text{Y}(\text{NO}_3)_n$ 。此时两元素 X 与 Y 所组成的化学式是()。

A. Y_nX_m B. YX C. Y_mX_n D. X_nY_m

解析 通过化合价规则与 K_mX 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_n$ 的两个化学式可以求得元素 X 和元素 Y 的化合价分别是 $-m$ 和 $+n$ 价 (m 与 n 都是奇数), 所以 X 与 Y 两元素所组成的化合物的化学式是 Y_mX_n 。

(收稿日期: 2016-03-30)

中此类题型肯定练习过,从而解决问题就有相应的思路。由 $H_2C_2O_4$ 是二元弱酸,随加入 NaOH 物质的量的增加,也可分解为两个反应步骤,先后发生:



选项 A 为 pH = 2.5 的溶液,可由图示找出 pH = 2.5 做一垂线,再结合图示可知: $c(H_2C_2O_4) < 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(C_2O_4^{2-}) < 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(HC_2O_4^-) > 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则得出 $c(H_2C_2O_4) + c(C_2O_4^{2-}) < 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(HC_2O_4^-)$, 故选项 A 错误。选项 B 中当 $c(Na^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相当于加入了 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 此时正好完全反应生了 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaHC_2O_4$, 由电荷守恒得: $c(Na^+) + c(H^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-)$ (3)

由物料守恒得: $c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(Na^+)$ (4)

将(4)代入(3)式得: $c(H^+) + c(H_2C_2O_4) = c(OH^-) + c(C_2O_4^{2-})$, 所以选项 B 正确。选项 C 中当 $c(HC_2O_4^-) = c(C_2O_4^{2-})$ 的溶液中也对应于图中 $HC_2O_4^-$ 与 $C_2O_4^{2-}$ 曲线图交点, pH 值约为 4, 溶液呈酸性, $H_2C_2O_4$ 已反应完, 则可得 $c(Na^+) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 由溶液的 pH 值约为 4, 溶液呈酸性, 可判断 $HC_2O_4^-$ 的电离程度大于 $C_2O_4^{2-}$ 的水解程度, 所以 $c(HC_2O_4^-) > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(Na^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(HC_2O_4^-)$, 所以选项 C 错误。选项 D 中 pH = 7 的溶液中由图像可推断溶质只有 $Na_2C_2O_4$, 由物料守恒得: $c(Na^+) = 2[c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) + c(H_2C_2O_4)]$ 可推断 $c(Na^+) > 2c(C_2O_4^{2-})$ 是正确的。所以选项 D 正确。答案: B、D。

例 2 (2016 年天津高考题) 室温下,用相同浓度的 NaOH 溶液,分别滴定浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸(HA、HB 和 HD) 溶液,滴定的

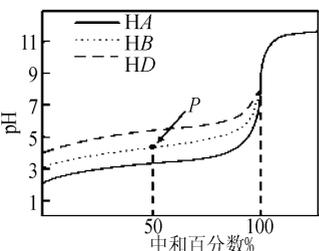


图 2

曲线如图 2 所示,下列判断错误的是()。

- A. 三种酸的电离常数关系: $K_{HA} > K_{HB} > K_{HD}$
- B. 滴定至 P 点时,溶液中: $c(B^-) > c(Na^+)$

$> c(HB) > c(H^+) > c(OH^-)$

C. pH = 7 时,三种溶液中: $c(A^-) = c(B^-) = c(D^-)$

D. 当中和百分数达 100% 时,将三种溶液混合后: $c(HA) + c(HB) + c(HD) = c(OH^-) - c(H^+)$

解题分析 本题利用室温下,用相同浓度的 NaOH 溶液,分别滴定浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸(HA、HB 和 HD) 溶液,滴定的曲线考查了酸碱混合时的定性判断、弱电解质的电离平衡、离子浓度大小比较等知识。由图像可知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸 HA、HB 和 HD 溶液的 pH: $1 < \text{pH}(HA) < \text{pH}(HB) < \text{pH}(HD)$, 所以三种酸 HA、HB 和 HD 都是弱酸,且酸性强弱顺序为: $HA > HB > HD$ 。相同条件下,酸性越强, pH 越小,电离平衡常数越大,则得三种酸的电离常数关系: $K_{HA} > K_{HB} > K_{HD}$, 则选项 A 正确。选项 B 滴定至 P 点时,加入 NaOH 中和 HB 的中和率 50%, 则可判断 P 点时溶液溶质为 NaB 和 HB, 且等物质的量浓度,另溶液呈酸性, HB 的电离程度比 B^- 的水解程度大,则可判断溶液中微粒大小关系为: $c(B^-) > c(Na^+) > c(HB) > c(H^+) > c(OH^-)$, 所以选项 B 正确。选项 C 当 pH = 7 时,由电荷守恒可得到三种溶液中 $c(Na^+) = c(A^-)$, $c(Na^+) = c(B^-)$, $c(Na^+) = c(D^-)$, 很多同学会误选,实际由于三种酸的阴离子的水解程度不同,加入 NaOH 的量是不同的,三种溶液中 $c(Na^+)$ 不相等,所以选项 C 错误。选项 D 当中和百分数达 100% 时,将三种溶液混合,实质是就是物质的量浓度相等的 NaA、NaB、NaD 的混合溶液,由质子守恒可得: $c(HA) + c(HB) + c(HD) + c(H^+) = c(OH^-)$, 变形为 $c(HA) + c(HB) + c(HD) = c(OH^-) - c(H^+)$, 所以选项 D 正确。答案: C。

此类题型正常借助于溶液的混合、酸碱中和滴定等,给出过程性图示,主要来考查溶液酸碱混合时的定性判断、弱电解质的电离平衡、离子浓度大小比较等知识,重点考查学生的图像分析处理能力和对化学反应过程的分析能力。化学平衡的判断能力,守恒定律和守恒思维的应用能力,此类题灵活性高、综合性强、区分度好、题材也广,又考查了化学学科核心素养,预计今后几年还将继续沿用,并还会不断变革和创新,只有提高学科素养和解题实际应用能力,才是学习的根本,才能正确应对。

(收稿日期: 2016-07-10)