

“形似神更似”的一组平衡图像题

广东省深圳市新安中学 518101 杨素芬

有一类化学平衡图像题,由于图像关系复杂、涉及的微粒种类繁多、各微粒的含量或浓度呈现相互关联的动态变化,从而让学生见题便生畏,原因在于此类题是用图形的形式“隐性”表达有关化学反应及平衡移动的信息,而不是用学生习以为常的化学方程式的形式直接表达,从而让学生产生陌生感。现将此类图像题例析如下:

例 1 (2012 年江苏高考) 25℃ 时,有 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

一组醋酸、醋酸钠混合溶液,溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 与 pH 的关系如图 1 所示。下列有关溶液中离子浓度关系的叙述正确的是()。

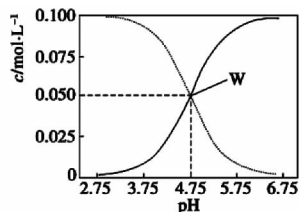


图 1

A. pH = 5.5 的溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

B. W 点所表示的溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$

C. pH = 3.5 的溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 向 W 点所表示的 1.0 L 溶液中通入 0.05 mol HCl 气体(溶液体积变化可忽略): $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$

解析 由图像可知在 W 点时 pH = 4.75 溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH

< 4.75 时 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ pH > 4.75 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 故 A 错误。据电荷守恒得,溶液中 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ W 点时 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 故 B 正确。C 项中,由电荷守恒推知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,又因 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 故 C 正确。D 项中, W 点所表示的溶液中有 0.050 mol 的 CH_3COOH 和 0.050 mol 的 CH_3COO^- 通入 0.05 mol HCl 气体后发生反应 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$,得到的是 CH_3COOH 和 NaCl 的混合溶液,此时的溶液中,由质子守恒得 $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ D 错。选 BC。

例 2 (2010 年浙江高考) 已知: ① 25℃ 时,弱电解质的电离平衡常数: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$ $K_a(\text{HSCN}) = 0.13$; 难溶电解质的溶度积常数: $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ 。

② 25℃ 时 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氟酸水溶液中,调节溶液 pH(忽略体积变化),得到 $c(\text{HF})$ 、 $c(\text{F}^-)$ 与溶液 pH 的变化关系,如图 2 所示:

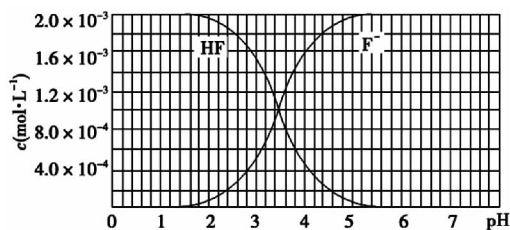


图 2

► H_2 : $+1 \rightarrow 0$ ↓ 得电子: $0.04 \text{ mol} \times 2 = 0.08 \text{ mol}$

CuO : $+2 \rightarrow 0$ ↓ 得电子: $\frac{1.28 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.04 \text{ mol}$

Fe_2O_3 : $+3 \rightarrow +2$ ↓ 得电子: $2y \text{ mol}$

根据“电子守恒法”可得:

$$2x = 0.08 + 0.04 + 2y \quad \text{①}$$

根据“ Cl^- 守恒”可得:

$$2x + 4y + 0.08 = 0.44 \quad \text{②}$$

联立①②可得: $x = 0.1 \text{ mol}$ $y = 0.04 \text{ mol}$

则有 $m(\text{Fe}) = 0.1 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol} = 5.6 \text{ g}$,

$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.04 \text{ mol} \times (56 \times 2 + 16 \times 3) \text{ g/mol} = 6.4 \text{ g}$ 。

由此可见,“电子守恒法”的应用简化了过程,避免了对众多方程式之间的关系分析,使得过程变得清晰明了。

(收稿日期: 2015 - 07 - 15)

请根据以上信息回答下列问题:

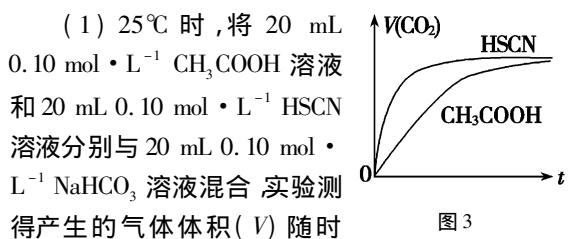


图 3

(1) 25℃ 时,将 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液和 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ HSCN 溶液分别与 20 mL 0.10 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液混合,实验测得产生的气体体积(V)随时间(t)变化的示意图如图 3。反应初始阶段,两种溶液产生 CO₂ 气体的速率存在明显差异的原因是____,反应结束后所得两溶液中 c(CH₃COO⁻) ____ c(SCN⁻) (填“>”、“<”或“=”)。

(2) 25℃ 时, HF 电离平衡常数的数值 K ≈ ____ 列式并说明得出该平衡常数的理由 ____。

(3) 4.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ HF 溶液与 4.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ CaCl₂ 溶液等体积混合,调节混合液 pH 为 4.0(忽略调节时混合液体积的变化)通过列式计算说明是否有沉淀产生。

解析 (1) K_a(HSCN) > K_a(CH₃COOH) 即物质的量浓度相等时 HSCN 溶液中 c(H⁺) 较大,故其与 NaHCO₃ 溶液反应快。CH₃COOH 酸性较弱,则 CH₃COO⁻ 水解程度较大,故等浓度的 CH₃COONa 和 NaSCN 溶液中 c(CH₃COO⁻) < c(SCN⁻)。

(2) K_a = [c(H⁺) × c(F⁻)] / c(HF), 当 c(F⁻) = c(HF) 时, K_a = c(H⁺), 查图中的交点处即为 c(F⁻) = c(HF), 故所对应的 pH 即为 K_a 的负对数, 即 K_a = 10^{-3.45} (或 3.5 × 10⁻⁴)。(或根据图像: pH = 4 时, c(H⁺) = 10⁻⁴, c(F⁻) = 1.6 × 10⁻³、c(HF) = 4.0 × 10⁻⁴, K_a = 4.0 × 10⁻⁴)。

(3) 查图, 当 pH = 4.0 时 c(F⁻) = 1.6 × 10⁻³ mol · L⁻¹, 且混合后 c(Ca²⁺) = 2.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹, c(Ca²⁺) × c²(F⁻) = 5.1 × 10⁻¹⁰ > K_{sp}(CaF₂), 有沉淀产生。

例 3 草酸 (H₂C₂O₄) 是一种二元弱酸, 受热能分解, 它在水溶液中存在形式的分布与 pH 关系如图 4 所示:

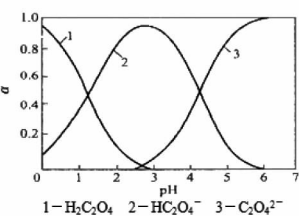


图 4

(1) 试写出 pH 从 3 升至 5 的过程中反应的离子方程式: ____。

(2) H₂C₂O₄ 溶液中 c(H⁺) / c(C₂O₄²⁻) ____ 2 (填“>”、“<”或“=”)。

(3) H₂C₂O₄ 受热分解的化学方程式为: ____。

(4) H₂C₂O₄ 是标定 KMnO₄ 溶液浓度常用的基准物质。标定 KMnO₄ 溶液浓度时, 应将溶液加热至 75℃ ~ 85℃, 温度低于或高于该范围时都不利于滴定结果的准确, 理由是 ____。

解析 (1) 根据图象知, pH 从 3 升至 5 的过程中, HC₂O₄⁻ 浓度减小, C₂O₄²⁻ 浓度增大, 则说明 HC₂O₄⁻ 和 OH⁻ 发生中和反应: HC₂O₄⁻ + OH⁻ = C₂O₄²⁻ + H₂O。(2) 草酸是二元弱酸, 第一步电离程度比第二步电离程度大, 第二步电离生成的 c(H⁺) = c(C₂O₄²⁻), 第一步电离出的 c(H⁺) 远远大于第二步电离出的 c(H⁺), 故 c(H⁺) / c(C₂O₄²⁻) > 2。

(3) H₂C₂O₄ $\xrightarrow{\Delta}$ CO ↑ + CO₂ ↑ + H₂O。(4) 若温度较低, 反应速率较慢, 颜色变化不明显; 若温度过高, 草酸部分分解影响标定结果。

规律点拨 1. 此类图像反映的都是 pH 对有关微粒存在的影响, 影响的原因是 pH 的变化使相关微粒之间的平衡体系发生移动。如在 CH₃COOH 溶液中存在平衡 CH₃COOH ⇌ H⁺ + CH₃COO⁻, 加入碱, 使平衡右移, 则 c(CH₃COOH) 减小, c(CH₃COO⁻) 增大; 反之, 加入酸, 平衡左移, c(CH₃COOH) 增大, c(CH₃COO⁻) 减小。

2. 在某个平衡体系中, 尽管相关微粒的浓度随着平衡的移动而发生变化, 但是, 相关微粒的浓度之和保持不变, 依据是物料守恒。如 0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COOH 溶液中, 无论如何调节溶液 pH 的大小, 始终存在 c(CH₃COOH) + c(CH₃COO⁻) = 0.1 mol · L⁻¹, c(CH₃COOH) 与 c(CH₃COO⁻) 呈现直线方程的函数关系。

3. 这类题图像的本质就是用图像的形式表达 pH 对溶液中有关平衡的影响, 因而解题的关键是认真查看图像, 明白 pH 对不同微粒存在的影响以及如何影响(即 pH 变化时, 微粒间如何转化, pH 对微粒间相互转化的化学平衡如何影响); 利用物料守恒、质子守恒推断有关微粒物质的量浓度的关系; 联系弱电解质的电离平衡、弱酸盐或弱碱盐的水解平衡、难溶电解质的溶解平衡的理论综合分析有关问题。(收稿日期: 2015 - 07 - 15)