

新课标卷 I 电解质溶液的综合考查解题策略与典例解析

安徽省砀山县第四中学
安徽省砀山县王集学校

235300 尉言勤
235318 汪文会

近年高考经常通过直角坐标系的形式考查电解质溶液中的平衡常数、守恒关系以及离子浓度比较等。涉及知识点多、范围广,灵活性、综合性强,有较好的区分度,能有效地反映出学生对溶液的理解以及运用知识解决实际问题的能力。《普通高中化学课程标准(实验)》在知识与技能的课程目标中指出:“学生要重视化学与其他学科(如数学)之间的关系,能综合运用有关的知识、技能和方法分析和解决一些化学问题。”图形信息的收集与处理及曲线与文字的相互转化等,有效考查化学核心素养中的变化观念与平衡思想、证据推理与模型认知。

一、电解质溶液的综合考查真题对比分析

表 1

年份	呈现特点	试题情景、考查角度及知识要点
2015 新课标 I	以 $\lg \frac{V}{V_0}$ 为横坐标, pH 为纵坐标, 两条曲线	考查电解质强弱的比较、电离程度大小、电离平衡移动的影响因素(稀释、升温)。
2016 新课标 I	横坐标为盐酸体积、纵坐标为 pH, 一条曲线	考查酸碱中和滴定指示剂的选择、盐类的水解、电荷守恒及离子浓度的比较、电离度等知识。
2017 新课标 I	以 $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)}$ 或 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 为横坐标, pH 为纵坐标, 两条曲线	考查电离平衡常数、曲线的判断、酸式盐的电离平衡与水解平衡、离子浓度大小比较等知识。

由表 1 所列可知 2015、2016 和 2017 年三年考题的共同特征为:

1. 三年均以电解质溶液平衡为题材, 直角坐标系为载体, 呈现平衡数据关系图, 纵坐标均为 pH, 其中两年横坐标使用了 \lg 值。

2. 三年均涉及离子浓度的比较, 注重考查学生运用平衡移动原理、元素化合物知识以及溶液中离子之间的守恒关系综合分析、解决问题的能力。

3. 均重视学科核心素养的考查, 要求学生能够新的情境下综合利用所学知识和技能处理复杂任务, 并体现出自身的实践能力、创新意识等内化的综合学科素养。考查学生运用所学知识, 独立思考、分析问题、解决问题等适应陌生情景的能力。

三年考题的“创新性”、“创新点” 题目主要体现在学生要具有独立思考能力, 具备批判性和创新性的思维方式。考查学生从图像中获取有用信息并结合水溶液的相关知识来解决问题的能力。其中 2015 年采取 pH 随 $\lg \frac{V}{V_0}$ 的变化给出图形, 学生可以通过起点的 pH 或者通过稀释后图像的变化趋势判断碱的强弱; 2016 年考查强酸滴定弱碱, 给了氨水的电离度, 学生不需要算出具体的 pH, 可粗略判断出其 $\text{pH} < 12$; 2017 年以 $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)}$ 或 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 为横坐标, 但不是以 0 为起点, 学生可通过特殊点判断 M、N 分别为哪一步电离曲线。0.0 代表两种粒子浓度相等, 曲线 N 是第一步, M 是第二步电离。

二、解题策略

1. 先看两轴。看清横、纵坐标代表的含义, 该类图形大多以时间、温度、pH 等容易测量的因素为横坐标, 以物质的某种性质或特征为纵坐标, 以直角坐标系曲线来表示物质的变化。通过自变量和因变量的关系, 分析图示横、纵坐标之间的相互联系。

2. 再看三点。抓住图像中关键点的含义, 重点把握起点、拐点、特殊点(终点、交叉点、平衡点等)。分析这些点所表示的意义以及影响这些点的主要因素及限制条件等, 尽可能地利用题目所提供的数据, 充分挖掘其背后的信息, 很多题目的考查点就在落在这些点含义的分析上。

3. 分析曲线。联系反应的实际情况, 反应物量的多少, 分析曲线变化与坐标轴和特殊点之间的逻辑关系。仔细观察曲线的走向、变化趋势(上升、下

降、平缓、转折等)同时对走势有转折变化的曲线,可以结合选项的问题分区段进行分析,分别研究各段曲线的变化趋势。分析图中特殊点出现的原因,曲线变化的因果关系,以此揭示问题的实质和规律。题目中没有涉及的地方,则可以只抓“主要矛盾”,忽略“次要矛盾”不做过多的分析。

三、真题解析

1. 溶液的稀释与溶液 pH 的关系

例 1 (2015 新课标卷 I) 浓度均为 0.10 mol/L、体积均为 V_0 的 MOH 和 ROH 溶液,分别加水稀释至体积 V , pH 随 $\lg \frac{V}{V_0}$ 的变化如图 1 所示,下列叙述错误的是 (D)。

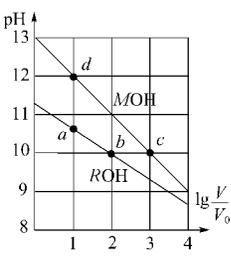


图 1

- 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 $\lg \frac{V}{V_0} = 2$ 时,若两溶液同时升高温度,

则 $c(\text{M}^+)/c(\text{R}^+)$ 增大

解析 由图像信息横坐标为 $\lg \frac{V}{V_0}$,纵坐标为 pH。0.1 mol/L MOH 溶液的 pH = 13,说明 MOH 为强电解质,而 ROH 溶液的 pH < 13,则 ROH 为弱电解质,所以 MOH 的碱性强于 ROH 的碱性, A 正确; ROH 为弱碱,溶液越稀越易电离,所以 ROH 的电离程度: b 点大于 a 点, B 正确;若两溶液无限稀释下去,最终的 pH 均为 7,所以它们的 $c(\text{OH}^-)$ 相等, C 正确;当 $\lg \frac{V}{V_0} = 2$ 时, MOH 溶液的 pH = 11, ROH 溶液的 pH = 10,由于 MOH 完全电离,升高温度,对 $c(\text{M}^+)$ 无影响;而 ROH 为弱碱,溶液中存在电离平衡,升高温度促进平衡正向移动,则 $c(\text{R}^+)$ 浓度增大,所以 $\frac{c(\text{M}^+)}{c(\text{R}^+)}$ 减小, D 错误。

点评 本题可以通过观察两线的起点 pH 或者稀释后 pH 的变化曲线,判断 MOH 和 ROH 的强弱。需要学生建立溶液稀释后 pH 的判断模型,考查了化学核心素养中的证据推理与模型认知,需要学生能认识化学现象与模型之间的联系,

能依据物质及其变化的信息建构模型,建立解决复杂化学问题的思维框架。强碱溶液,被稀释 10^n 倍,溶液的 pH 减小 n ;对于弱碱溶液,被稀释 10^n 倍, pH 变化小于 n ;无论稀释多少倍,溶液的 pH 仍然大于 7,如:

$$\text{pH} = b \text{ 的碱} \begin{cases} \text{强碱: } 7 < \text{pH} = b - n \\ \text{弱碱: } 7 < b - n < \text{pH} < b \end{cases}$$

2. 中和滴定(强酸与弱碱)

例 2 (2016 年新课标卷 I) 298 K 时,在 20.0 mL 0.10 mol/L 氨水中滴入 0.10 mol/L 的盐酸。溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图 2 所示。已知 0.1 mol/L 氨水的电离度为 1.32%,下列有关叙述正确的是 (D)。

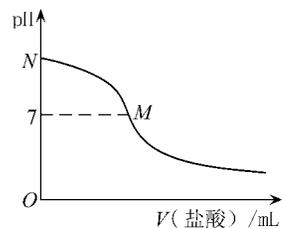
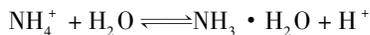


图 2

- 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 pH < 12

横坐标表示盐酸体积,纵坐标表示 pH 的变化。向氨水中滴加稀盐酸,两者等物质的量反应,产物为 NH_4Cl ,其溶液显酸性,应选择在酸性范围内变色的指示剂,如甲基橙的变色范围为 3.1 ~ 4.4,而酚酞的变色范围是 8.2 ~ 10.0,在碱性范围内变色,不能作为该滴定的指示剂, A 错误;盐酸体积为 20 mL 时恰好反应生成 NH_4Cl :



溶液 pH 小于 7,而 M 点处 pH = 7, B 错误;因为溶液 pH = 7,所以 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,又由于电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,可得 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$,二者浓度约为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,远大于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误;若开始时 pH 为 12,则 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时对应氨水的电离度为 10%,由于题中给出氨水电离度为 1.32%,远低于 10%,则 pH 应小于 12, D 正确。

点评 酸碱中和滴定曲线整个过程为一动态过程,涉及化学核心素养中的变化观念与平衡思

想,要求学生能认识物质是在不断运动的,物质的变化是有条件的;能从内因和外因、量变与质变等方面较全面地分析物质的化学变化。首先看横纵坐标及题意,可得知盐酸滴定弱碱,应选择甲基橙做指示剂;然后通过 $\text{pH} = 7$ 的中性点,可得盐酸体积小于 20 mL ,可判断滴定终点加入酸的物质的量等于加入碱的物质的量(一元酸碱),判断出滴定终点的酸碱性,然后可以确定 $\text{pH} = 7$ 的点的位置;最后 0.1 mol/L 氨水的电离度为 1.32% ,推测起点 N 的 pH 大小。

3. 强碱滴入二元弱酸溶液

例 3 (2017 年新课标卷 I) 常温下将 NaOH 溶液添加到己二酸(H_2X) 溶液中,混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图 3 所示。下列叙述错误的是(D)。

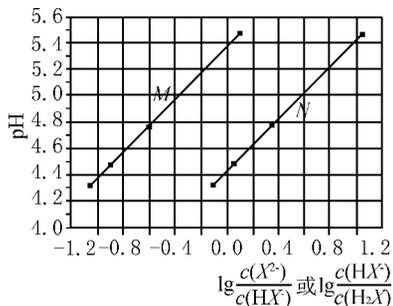


图 3

- A. $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6}
- B. 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系
- C. NaHX 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. 当混合溶液呈中性时 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

解析 己二酸是二元弱酸,第一步电离大于第二步电离,可根据横坐标中特殊点,当 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 0$ 时 $c(\text{HX}^-) = c(\text{H}_2\text{X})$; $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ 时 $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$; 第一步电离程度大,酸性强, pH 较小,所以曲线 N 表示第一步电离 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系, B 正确; 曲线 M 表示第

第二步电离, $K_{a2} = \frac{c(\text{X}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HX}^-)}$, 代入 $c(\text{X}^{2-}) =$

$c(\text{HX}^-)$ 结合图形此时 $\text{pH} \approx 5.4$, $K_{a2} = c(\text{H}^+) = 10^{-5.4} = 3.9 \times 10^{-6}$, 因此 $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6} , A 正确; 由上述 A 项分析, 同理可得 $K_{a1} = 10^{-4.4}$, 因此 HX^- 的水解常数是 $\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.4}} < K_{a2}$,

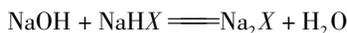
HX^- 水解小于其电离, 所以 NaHX 溶液显酸性, 即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 正确; 根据图像可知当 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ 时, 即 $c(\text{HX}^-) = c(\text{X}^{2-})$, 溶液显酸

性, 因此当混合溶液呈中性时, $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$, 即 $c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-)$, D 错误。

点评 本题有效考查核心素养中的证据推理与模型认知, 学生需要通过题目叙述及图像搜集各种证据, 对物质的性质及其变化提出可能的假设; 基于证据进行分析推理, 证实假设; 将 NaOH 溶液添加到己二酸(H_2X) 溶液中, 反应是分步进行的, 第一步的反应是:



第二步的反应是:



变化观念与平衡思想, 要求学生能用动态平衡的观点考查、分析化学反应, 预测在一定条件某种物质可能发生的化学变化。己二酸是二元弱酸, 存在两步电离平衡; NaHX 既要考虑其水解, 又要考虑其电离, 可通过电离平衡常数与水解平衡常数的比较判断其酸碱性。

总之, 近年有关电解质溶液的考查比较重视化学学科的核心素养。所以题目的考查不是学生的记忆、背诵能力, 而是能否利用所学知识解决新情景中的新问题。酸碱混合结合直角坐标系的考查是近年高考热点题型, 向一定体积一定浓度的酸(或碱)溶液中滴入一定体积碱(或酸)溶液时的 pH 变化曲线是常见的命题形式。解答时需要弄清坐标系中横、纵坐标的含义, 认识不同粒子浓度与溶液 pH 之间的关系。对图像深入研究, 准确分析坐标曲线图中特殊点的含义。直角坐标系上的曲线是满足一定条件的点的集合, 而特殊点(如曲线的顶点、转折点、交叉点)往往隐含着某些限制条件或特殊的信息, 明确其含义, 提取有效信息, 从而快速有效的解答问题。 (收稿日期: 2018-09-18)