

# 命题有规 解题有法

## ——江苏高考“电解质溶液中粒子浓度大小比较”考点剖析

江苏省黄埭中学 215143 王建华

电解质溶液中粒子浓度大小比较问题,是高考热点中的热点,也是高考难点中的难点。它在高考中具有较强的稳定性和延续性。这种题型考查的知识点多,灵活性强,综合性广等特点,在考试中有较好的区分度。该题型能有效地考查学生对强弱电解质、电离平衡、水的电离、pH、离子反应、盐类水解等基本概念的掌握程度以及对这些知识的综合运用能力。本文据近五年江苏高考化学试题第 14 题进行归纳和梳理,揭示命题规律,总结解题常用方法。

### 一、江苏近五年高考化学试卷中有关该题考点分析

	选项 A	选项 B	选项 C	选项 D
2013 $K_{sp}$ 大小	混合溶液离子浓度大小比较	单一溶液离子浓度大小比较	单一溶液离子浓度大小比较	单一溶液离子浓度大小比较
2014 子浓度大小比较	混合溶液离子浓度大小比较	混合溶液离子浓度大小比较	物料守恒	电荷守恒
2015 电荷守恒	电荷守恒	物料守恒	pH = 7	电荷守恒 物料守恒
2016 结合图像的离子浓度比较	电荷守恒 物料守恒	电荷守恒 物料守恒	结合图像 物料守恒	结合图像 电荷守恒
2017 电荷守恒	弱电解质电离	电荷守恒 物料守恒	电荷守恒 物料守恒	混合溶液离子浓度大小比较

### 二、该题考点主要内容

#### 1. 两大守恒

**电荷守恒:** 电解质溶液是电中性的,故所有阴离子所带负电荷等于所有阳离子所带正电荷。可表示为:  $mc(A^{m+}) + nc(B^{n+}) + \dots = pc(X^{p-}) + qc(Y^{q-}) + \dots$

**物料守恒:** 电解质溶液中,由于某些离子发生水解或电离后,微粒种类增多,但某些关键性原子

总是守恒的,实质为元素守恒。关键是好好体会关键性原子。

注:其它守恒可以由电荷守恒和物料守恒推导而得。

#### 2. 图形结合

图像的内涵丰富,化学四重表征(宏观、微观、符号、曲线)考查方式中图像的考查级别最高,是高考考查学生的学科素养最为有效的手段。一般考查图像有:弱电解质电离图像、盐类水解图像、沉淀溶解平衡图像、酸碱中和滴定图像、微粒浓度与溶液 pH 关系图像等。解答该类问题的一般思路是:明确图像中横纵坐标意义→分析“点、线、面”的内涵→结合信息解决具体问题。关键是弄清图像曲线中的五点:起点、中点、中性点、交叉点、化学计量点,然后针对不同点用特定的守恒来比较溶液中的微粒浓度大小。

### 三、常见类型

#### 1. 沉淀溶解平衡图像

此类沉淀溶解平衡图像曲线上的点为一定条件下的饱和溶液。

例 1 (2013 江苏卷题 14) 一定温度下,三种碳酸盐  $MCO_3$  ( $M: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}$ ) 的沉淀溶解平衡曲线如图 1 所示。已知:  $pM = -\lg c(M)$ ,  $p(CO_3^{2-}) = -\lg c(CO_3^{2-})$ 。下列

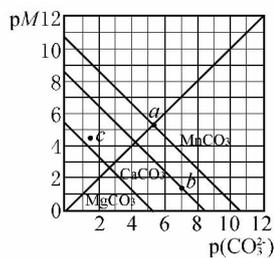


图 1

说法正确的是( )。

- A.  $MgCO_3, CaCO_3, MnCO_3$  的  $K_{sp}$  依次增大
- B.  $a$  点可表示  $MnCO_3$  的饱和溶液,且  $c(Mn^{2+}) = c(CO_3^{2-})$
- C.  $b$  点可表示  $CaCO_3$  的饱和溶液,且  $c(Ca^{2+}) < c(CO_3^{2-})$

D.  $c$  点可表示  $\text{MgCO}_3$  的不饱和溶液,且  $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$

解析 A.  $\text{pM}$ 、 $\text{p}(\text{CO}_3^{2-})$  与  $\text{pH}$  一样,图线中数值越大,实际浓度越小。因此  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  依次减小; B.  $a$  点在曲线上,可表示  $\text{MnCO}_3$  的饱和溶液,又在中点,故  $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$ ; C.  $b$  点可表示  $\text{CaCO}_3$  的饱和溶液,但图线中数值越大,实际浓度越小,故  $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ; D.  $c$  点在曲线上方,可表示  $\text{MgCO}_3$  的不饱和溶液,且图线中数值越大,实际浓度越小,故  $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$ 。答案: BD

### 2. 酸碱中和滴定图像

弄清酸碱中和滴定的方向,关键是弄清图像曲线中起点、中点、中性点、化学计量点,然后针对不同点用特定的守恒来比较溶液中的微粒浓度大小。

例2 常温下,用浓度为  $0.1000 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液分别逐滴加入到  $20.00 \text{ mL}$   $0.1000 \text{ mol/L}$  的  $\text{HX}$ 、 $\text{HY}$  溶液体积的变化如图2所示。下列说法正确的是( )。

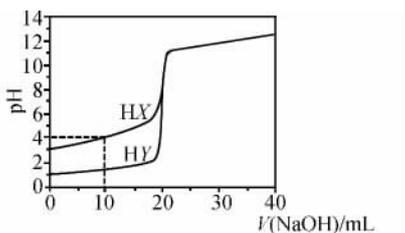


图2

- A.  $V(\text{NaOH}) = 0 \text{ mL}$  时,两份溶液中  $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-)$
- B.  $V(\text{NaOH}) = 10.00 \text{ mL}$  时,  $c(\text{X}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- C.  $V(\text{NaOH}) = 20.00 \text{ mL}$  时,  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-)$
- D.  $\text{pH} = 7$  时,两份溶液中  $c(\text{X}^-) = c(\text{Na}^+) = c(\text{Y}^-)$

解析 A. 起点: A 中  $V(\text{NaOH}) = 0 \text{ mL}$  时,即是该中和反应的起点,此时溶液  $\text{HX}$  中  $\text{pH} \approx 3$ ,即  $c(\text{H}^+) < 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可见  $\text{HX}$  为弱酸,溶液中  $c(\text{X}^-) = c(\text{H}^+) < 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而溶液  $\text{HY}$  中  $\text{pH} = 1$ ,可见  $\text{HY}$  为强酸,溶液中  $c(\text{Y}^-) = c(\text{H}^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,故 A 错误; B. 中点: 当

$V(\text{NaOH}) = 10.00 \text{ mL}$  时,反应后溶液中残留  $0.001 \text{ mol HX}$  和生成  $0.001 \text{ mol NaX}$ 。此时溶液中同时存在两个平衡:  $\text{HX}$  的电离平衡  $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$  和  $\text{NaX}$  的水解平衡  $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$ 。据物料守恒  $n(\text{HX}) + n(\text{X}^-) = 2n(\text{Na}^+)$ ,再据  $\text{pH} = 4$  时,  $\text{HX}$  和  $\text{NaX}$  的混合溶液呈酸性,说明  $\text{HX}$  的电离程度比  $\text{NaX}$  的水解程度大,则  $n(\text{X}^-) > 0.001 \text{ mol} > n(\text{HX})$ ,故 B 正确; C. 化学计量点: 当  $V(\text{NaOH}) = 20.00 \text{ mL}$  时,恰好反应生成  $\text{NaX}$ ,即此时只有  $\text{NaX}$  的水解平衡而且水的电离是微弱的,故溶液中  $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ,C 错误; D. 中性点:  $\text{pH} = 7$  时,溶液呈中性,即  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,对于强酸  $\text{HY}$  来说中性点与化学计量点正好重合,混合溶液的体积为  $40.00 \text{ mL}$  且各离子的浓度关系为  $c(\text{Y}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$  (电荷守恒)。弱酸  $\text{HX}$  来说中性点在化学计量点之前,加入的  $\text{NaOH}$  溶液的体积小于  $20.00 \text{ mL}$ ,虽然在中性点也有关系  $c(\text{X}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$  (电荷守恒),但由于混合反应后体积小于  $40.00 \text{ mL}$ ,所以  $c(\text{X}^-) < c(\text{Y}^-)$ ,故 D 错误。答案: B

### 3. 电离平衡常数

电离平衡常数能够反映弱酸、弱碱酸碱性的相对强弱。在一定的温度下,当弱酸、弱碱浓度相同时,电离平衡常数越大,弱酸、弱碱的电离程度也越大,那对应的盐水解程度就越小。

例3 (2017 江苏卷题 14) 常温下,  $K_a(\text{HCOOH}) = 1.77 \times 10^{-4}$ ,  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ,  $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.76 \times 10^{-5}$ , 下列说法正确的是( )。

- A. 浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCOONa}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中阳离子的物质的量浓度之和: 前者大于后者
- B. 用相同浓度的  $\text{NaOH}$  溶液分别滴定等体积  $\text{pH}$  均为 3 的  $\text{HCOOH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液至终点,消耗  $\text{NaOH}$  溶液的体积相等
- C.  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  等体积混合后的溶液中:  $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{HCOOH}) + c(\text{H}^+)$
- D.  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸等体积混合后的溶液中 ( $\text{pH} < 7$ ):

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$

解析 A. HCOONa 溶液中阳离子物质的量浓度之和  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}^+)$  在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中, 据电荷守恒  $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{OH}^-)$ , 再根据甲酸和一水合氨的电离平衡常数可知, HCOONa 的水解程度小于  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 则 HCOONa 溶液中  $c(\text{OH}^-)$  小于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中  $c(\text{H}^+)$ , 反之 HCOONa 溶液中  $c(\text{H}^+)$  大于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中  $c(\text{OH}^-)$ , 故 A 正确; B. 根据两种酸的电离平衡常数可知, 同浓度时甲酸的电离程度大于乙酸, 当两者 pH 均为 3 时, 甲酸的物质的量浓度小于乙酸, 等体积时甲酸消耗的 NaOH 比乙酸少; C. 两溶液混合后, 所得到的是 HCOONa 和 HCOOH 等物质的量浓度混合的体系, 该溶液中存在电荷守恒  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$  和物料守恒  $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{HCOOH}) = 2c(\text{Na}^+)$ , 由以上两大守恒可推导出:  $c(\text{HCOOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$  故 C 错误; D. 反应后所得溶液  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  物质的量浓度之比 1:1:1 的混合体系, 已知该溶液 pH < 7, 溶液显酸性, 说明  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离程度大于  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的水解程度, D 正确。答案: AD

4. 溶液 pH 与微粒浓度的关系图

弄清横坐标 pH 所对应曲线上的点的含义, 曲线的交叉点含义, 结合两大守恒, 可破解此类题目。

例 4 (2016 江苏卷题 14)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  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 3 所示。下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是( )。

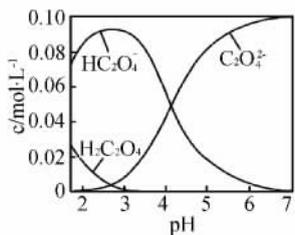


图 3

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 = 7.0 的溶液中:  $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

解析 A. 根据图像 pH = 2.5 时对应的 3 条曲线上的点, 分别对应纵坐标数值大小, 可知  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , A 错误; B. 已知  $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液和  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即可得  $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 再据电荷守恒  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , 由以上可推导出:  $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 故 B 正确; C. 因  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  正好是  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  两曲线的交叉点, 对照图可知:  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和 pH 约 4, 由题目信息  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则有  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 再据  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 可得  $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 据电荷守恒  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$  和 pH 约为 4 (此时  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ), 则得到  $c(\text{Na}^+) < 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , 故 C 错误; D. 根据图像 pH = 7 (此时  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ), 和电荷守恒  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , 可得  $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 所以  $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 故 D 正确。答案: BD

综上所述, 江苏卷第 14 题是高中化学学习的重难点。本文主要从近五年江苏高考第 14 题命题的知识点分析, 归纳出常考类型: 弱电解质电离图像、盐类水解图像、沉淀溶解平衡图像、酸碱中和滴定图像、微粒浓度与溶液 pH 关系图像、电离平衡常数等方面对此考点做了具体分析可知, 熟练运用两大守恒和熟悉各图像的解题要领, 那此题就不再是学生学习路上“绊脚石”。

(收稿日期: 2017-10-10)