

建构模型突破图像类溶液中离子浓度关系

浙江省临海市第六中学 (317000) 黄春凌

“老师,关于溶液中离子浓度关系怎么做?图形和题目所给信息有什么用?溶液中离子浓度大小与什么有关,怎么判断?三大守恒式怎样建立,有什么特点?”面对学生一系列问题,如何打开学生认知与题目所给信息的通道,建立正确的解题思维模式,让学生会读题,读懂题,做对题是教师在复习迎考时面临的课题。

一、题型分析

浙江选考第23题是对图像类溶液中离子浓度关系的考查,涉及弱电解质的电离平衡、水解平衡、溶液的pH、微粒浓度大小关系等理论知识和守恒思想、平衡思想、元素观、粒子观、定量观等化学学科核心思想。在2016年-2017年浙江化学选考四次试题中,第23题均是以图像题的形式出现,2016年4月是酸碱两种物质间的滴定关系,2016年10月升级为三种物质,到了2017年4月变成是两种微粒的物质的量分数随pH的变化曲线,2017年11月又升级为二元弱酸的三种微粒的物质的量分数随pH的变化曲线。虽然新高考的题型在不断创新,但考查的知识和核心素养没变,都是酸碱中和滴定的图象分析。该题有效考查学生的观察能力、类比能力、推理能力和处理图表信息能力等综合能力,是浙江选考考的高频考点,难度大,有较好的区分度。

二、建构模型

对于基础薄弱、综合分析能力不强,有畏难心理的学生遇到此类题型,如何有效突破?模型认知是重要的化学核心素养,可以把松散杂乱的知识点联系起来,将抽象概念具体化,繁琐知识条理化,是学生学习化学有效的认知工具。因此在复习中应建构模型,让学生掌握的知识更清晰,解题的思路更有序,能力方法更完善。解答此类题目一要分析溶液的

► 四、启示

取材于书本上相同情境的三道高考题,无论是题型结构、内容结构还是能力结构都如出一辙,运用相同的化学原理,考查了核心问题——水中溶氧测定,都融合了高中化学“中和滴定”操作。说明书本中只要有价值的问题,高考中可能多次考,主干知识会重复考,只是问题的设置角度不同。当然三道题

构成体系,二要抓住图像中的“四点一势”弄清关键点中存在的各种平衡,然后针对不同点用特定的守恒来比较溶液中离子大小关系。

1. 分析溶液的构成体系

对于单一酸或碱溶液考虑电离,单一盐溶液考虑水解;混合溶液恰好反应生成酸或碱时考虑电离,生成盐时考虑水解;若是反应有过量,既有盐又有酸或碱,同时考虑电离和水解。

2. 辨明三大守恒式

溶液中的三大守恒是指电荷守恒、物料守恒和质子守恒。电荷守恒的本质是电解质溶液阴阳离子所带电荷相等,简单识别方法为等号一边全是阴离子另一边全是阳离子。物料守恒的本质是元素守恒,也就是某粒子发生水解或电离后,微粒种类增加,但元素的原子总是守恒的,简单识别方法为等号两边的微粒分别是同一种元素。质子守恒的本质是电解质溶液中分子或离子得到质子(H^+)与失去质子的物质的量相等,简单识别方法为等号一边仅是 H^+ 或 OH^- 。通常质子守恒可由电荷守恒和物料守恒相加减得到。

3. 抓住图像中的“四点一势”

如图1所示,在滴定图像中,要重视几个关键点。

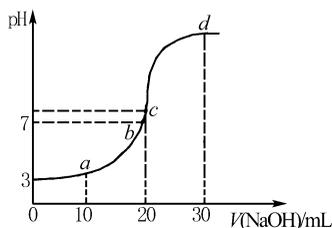


图1

设置的问题也不尽相同:江苏卷最为直接,仅考查化学原理、水中溶氧测定计算;天津卷设计了学生可操作的实验,考查了实验中的问题;新课标卷直接用情境设置实验中问题考查。因此复习时,即使高考多次考过的题目,我们都要研究,纵横联系,铺陈出新,深化思维。

(收稿日期:2017-11-20)

(1) 起点 根据起点的 pH 可以判断滴定溶液中粒子的种类和溶液酸碱性强弱以及定量计算电离平衡常数;

(2) 中间点即滴定至一半的点,如 a 点,此时为等物质的量浓度的酸或碱与盐的混合物,根据对应的 pH,可判断酸或碱的电离程度与盐的水解程度强弱,从而得出溶液中各微粒浓度的关系;

(3) 滴定终点如 c 点,此时酸和碱恰好完全反应生成盐,溶液的酸碱性取决于酸和碱的强弱,要注意溶液中电荷守恒、物料守恒和质子守恒关系的应用;

(4) 中性点如 b 点, pH = 7 的点,溶液呈中性 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$.

变化趋势: 在几种微粒的物质的量分数随 pH 的变化曲线中,随着碱(或酸)的滴入,溶液 pH 逐渐增大(或减小)先确定每条曲线是什么微粒变化图,然后对应某一 pH 时可直接从图上读出微粒浓度大小. 交点为两种微粒量相同点并非反应中间点,利用对应的 pH 可求出电离或水解平衡常数.

三、真题例析

例 1 (浙江选考 2016 年 10 月) 常温下,用浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液分别逐滴加入到 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HX、HY 溶液中, pH 随 NaOH 溶液体积的变化如图 2 所示. 下列说法正确的是().

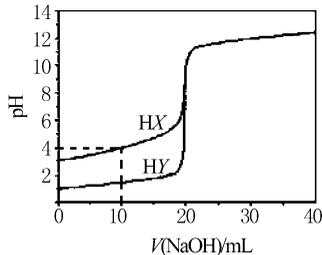


图 2

- 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 重点关注“四点一势”. A 项为起点: 根据 HX、HY 溶液的浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HX、HY 溶液的 pH 分别为 3 和 1 可知, HX 为弱酸, HY 为强酸. 强酸电离出的 Y^- 多, 有 $c(\text{X}^-) < c(\text{Y}^-)$, A 项错

误. B 项中间点: HX 被反应掉一半得到等物质的量浓度的 HX 和 NaX 的混合液,从图上可以看出此时溶液的 $\text{pH} < 7$, 溶液呈酸性,说明 HX 的电离程度大于 NaX 的水解程度,所以有 $c(\text{X}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, B 项正确. C 项反应终点: HX 恰好被完全反应,生成 NaX 为强碱弱酸盐,溶液呈碱性, $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, C 项错误. D 项中性点: 由各自电荷守恒式可得 $c(\text{X}^-) = c(\text{Na}^+) - c(\text{Y}^-) = c(\text{Na}^+)$, 根据曲线走势弱酸的中性点在终点前,加入的 NaOH 的量小于 20 mL , 当 $\text{pH} = 7$ 时,所以两溶液 $c(\text{Na}^+)$ 不同, D 项错误. 不同体系的电荷守恒分开建立,不可随意连等.

例 2 (浙江选考 2017 年 11 月) 25°C 时,在“ $\text{H}_2\text{A} - \text{HA}^- - \text{A}^{2-}$ ”的水溶液体系中, H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 三者中各自所占的物质的量分数(α) 随溶液 pH 变化的关系如图 3 所示.

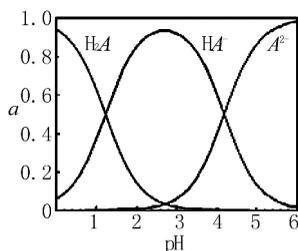


图 3

下列说法正确的是().

- A. 在含 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的溶液中,加入少量 NaOH 固体, $\alpha(\text{HA}^-)$ 一定增大
- B. 将等物质的量的 NaHA 和 Na_2A 混合物溶于水,所得的溶液中 $\alpha(\text{HA}^-) = \alpha(\text{A}^{2-})$
- C. NaHA 溶液中, HA^- 的水解能力小于 HA^- 的电离能力
- D. 在含 H_2A 、 HA^- 和 A^{2-} 的溶液中,若 $c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 则 $\alpha(\text{H}_2\text{A})$ 和 $\alpha(\text{HA}^-)$ 一定相等

解析 根据图像可知 $\text{pH} > 4$ 时,加入少量 NaOH 固体, $\alpha(\text{HA}^-)$ 在减少, A 项错误; 根据图像的交点找到 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 由对应的 pH 换算成 $c(\text{H}^+)$ 带入电离平衡常数或水解平衡常数表达式可知 HA^- 的电离平衡常数近似为 10^{-4} , A^{2-} 的水解平衡常数近似为 10^{-10} , 将等物质的量 NaHA 和 Na_2A 混合于水中,所得溶液 $\alpha(\text{HA}^-) < \alpha(\text{A}^{2-})$, B 项错误; 从图像可知 NaHA 为酸性溶液,故 HA^- 的电离能力大于 HA^- 的水解能力,故 C 项正确; D 项不确定

是否含其它阳离子,若含其它阳离子 $\alpha(\text{H}_2\text{A})$ 和 $\alpha(\text{HA}^-)$ 不相等, D 项错误.

四、模型应用

模型认知是指在掌握知识的同时掌握其中互动关系和规律,并对这些经验和知识做抽象统一模式化理解,存储于头脑中,形成常规性模型认知.图像类离子浓度关系比较这类题型常借助酸碱中和滴定混合溶液随 pH 变化等过程图像,解题模型归纳如下:

1. 分析溶液的构成体系.

2. 读懂关键点即起点、终点、中性点、中间点或交点的信息,弄清已知量和未知量,结合图形进行分析.

3. 重视溶液中三个守恒关系的熟练应用.

练习 1 常温下,向 20.00mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液中逐滴加入 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,溶液的 pH 与所加盐酸体积的关系如图 4 所示(不考虑挥发).下列说法正确的是().

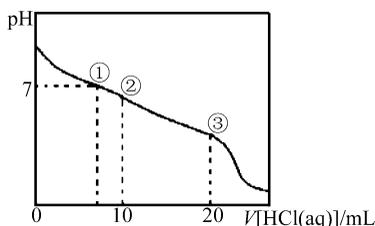


图 4

A. CH_3COONa 溶液中:

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

B. 点①所示溶液中:

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$$

C. 点②所示溶液中:

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

D. 从点①到点③过程中:

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ 的值保持不变}$$

分析 抓住图像中的“四点一势”熟练应用三大守恒式. CH_3COONa 溶液质子守恒式 $c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{OH}^-)$, A 项错误. 点①为中性点, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 代入电荷守恒式得出 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$, 因此 B 选项正确. C 项点②为中间点, 盐酸滴定至 CH_3COONa 溶液一半, 此时为等物质的量浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 、 NaCl 的混合物, 根据此点对应的 pH, CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COO^- 水解程度, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) >$

$c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 所以错误. 从点①到点③过程中随着盐酸溶液的加入体积增大, 物料浓度是在变小的, D 项错误.

练习 2 常温下,向 20.00mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中慢慢加入 NaOH 固体. CH_3COOH 与 CH_3COO^- 的浓度变化趋势如图 5 所示(不考虑溶液体积和温度的变化).当 $n(\text{NaOH}) = 0.001 \text{ mol}$ 时,溶液呈酸性.

下列说法正确的是().

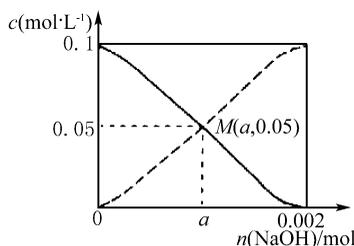


图 5

A. 当 $n(\text{NaOH}) = 0.002 \text{ mol}$ 时, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$

B. 在 M 点时 $n(\text{OH}^-) - n(\text{H}^+) = a - 0.05$

C. 当 $n(\text{NaOH}) = 0.001 \text{ mol}$ 时, $c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. $a < 0.001 \text{ mol}$

分析 当 $n(\text{NaOH}) = 0.002 \text{ mol}$ 时为反应终点, CH_3COOH 恰好完全反应, CH_3COONa 为强碱弱酸盐, 溶液呈碱性, $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A 项错误; B 项是电荷守恒式的变形, 0.05 是 CH_3COO^- 浓度, 没有乘以溶液体积, 因此 B 项错误; C 项 $n(\text{NaOH}) = 0.001 \text{ mol}$ 时为中间点, CH_3COOH 和 CH_3COONa 等物质的量混合, 将物料守恒式 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$ 代入电荷守恒式, 得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{OH}^-)$, C 项错误; D 项已知当 $n(\text{NaOH}) = 0.001 \text{ mol}$ 时, 溶液呈酸性, CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COO^- 水解程度, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 图像上的 M 点为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 所以加入的 $n(\text{NaOH}) < 0.001 \text{ mol}$. D 项正确.

在学考选考复习中,通过模型认知建构解题思维模式,学生在平时的练习中认真研究吃透,能有效把握重点,形成良好认知结构,活化知识应用,解决实际问题,促进学生化学学科素养的提高.

(收稿日期: 2017-11-20)