

“沉淀溶解平衡与弱电解质电离平衡 相互融合试题”的命题思路及解题策略

河北正定中学 050800 于舰飞

“水溶液中的离子反应与平衡”位于选择性必修《化学反应原理》第三章,是高中化学知识体系中的重难点内容,是化学与生产、生活实际问题的交叉点,是高中阶段学生高阶思维考查的重要知识点,是检测学生证据推理和科学探究、变化观念与平衡思想、宏观辨识与微观探析等核心素养的关键考点。

一、命题素材的选取与考点研究

1. 素材选取的出发点

生产、生活中的实际问题往往是多重平衡并存的体系,分析和考查水溶液中同时存在电离平衡和沉淀溶解平衡等多个相互关联平衡体系,能够考查学生的证据推理和科学探究、变化观念与平衡思想、宏观辨识与微观探析等核心素养。

2. 以核心素养为导向的试题考点分析

(1)证据推理和科学探究素养方面:考查学生获取图像信息并依据信息进行分析、归纳、综合、推测等能力。具体知识点为考查学生通过图像的数据分析曲线的走势,微粒之间的关系,计算 K_a 、 K_{sp} 的数值。

(2)变化观念与平衡思想素养方面:考查学生对平衡理论的理解能力,多个相互关联平衡体系相互影响的分析能力。具体知识点为考查学生对微粒的变化规律的分析,如随着酸性的增强,难溶盐的溶解度变化情况等。

(3)宏观辨识与微观探析素养方面:考查学生对微观粒子的浓度大小的比较,微观粒子之间的守恒关系。

具体知识点为考查学生的电荷守恒、物料守恒、质子守恒等知识。

二、试题呈现

例题 1 已知 SrF_2 属于难溶于水、可溶于酸的盐。常温下,用 HNO_3 调节 SrF_2 浊液的 pH,测得在不同 pH 条件下,溶液中 $-\lg c(X)$ (X 为 Sr^{2+} 或 F^-) 与溶液中 $\lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 的关系如图 1 所示。

下列说法错误的是()。

A. L_1 代表 $-\lg c(\text{Sr}^{2+})$ 与 $\lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 的变化

►读《课程标准》,严格按照课程标准进行教学和复习备考,落实各方面要求,注重学科基础知识和主干知识的理解和掌握,重视关键能力培养,关注化学核心素养的形成。

2. 深挖教材

教材是教学的根本,教材体现编者的思路和理解,凝聚编者的积累与智慧。以教材内容为命题素材测查学生的知识和能力,是巧妙的四两拨千斤的命题方式。如第 6 题改编自课本素材,第 8 题实验装置全部源自课本,第 16 题 A、D 选项也均是课本内容。第 17 题至第 21 题的素材貌似远离教材,但大部分问题都可以从教材中找到原型,是教材内容的自然延伸和多

维整合。高考试题虽源于书本,但立意却高于教材。新高考阶段的教学一定要重视教材的应用,领会编者的意图,读懂教材、钻研教材、挖掘教材,用自己的理解和创造让教材变得更灵动、更有温度、更贴近学生。

3. 强化能力

考题不仅考查了化学基础知识,更主要的是检测了学生在新的化学问题情境下所展现出来的分析和解决实际问题的能力,对学生综合应用学科知识解决问题的能力提出了更高要求,启示一线教师要由知识传授转向学科思维的构建和关键能力的培养。

(收稿日期:2024-06-02)

曲线

B. $K_{sp}(\text{SrF}_2)$ 的数量级为 10^{-9}

C. a 、 c 2 点的溶液中存在:

$$2c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$$

D. c 点的溶液中存在

$$c(\text{NO}_3^-) > c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{HF}) > c(\text{H}^+)$$

答案:A

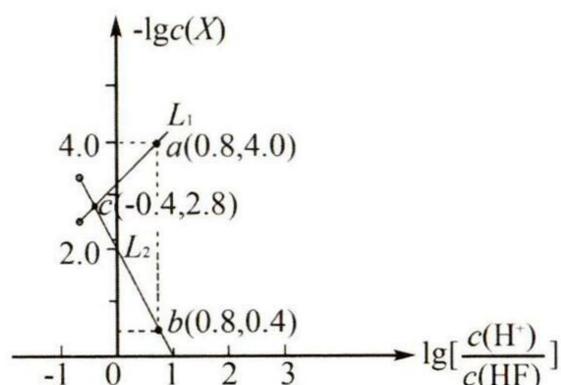
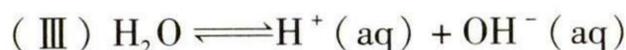
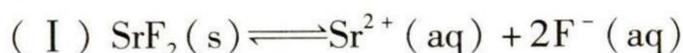


图 1

命题思路 常温下,氟化锶的水溶液中存在平衡:



已知氢氟酸溶液的电离常数为 $K_a(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} \approx 10^{-3.2}$, 进行对数计算后得出

$$\lg[K_a(\text{HF})] = \lg \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}, \text{ 即 } \lg[K_a(\text{HF})]$$

$$= \lg[c(\text{F}^-)] + \lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right], \text{ 由此可画出线性关系图像如图 2 所示。}$$

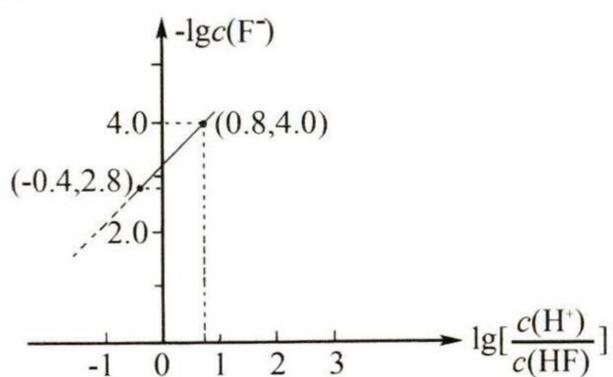


图 2

另根据 $K_a(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$, 可推出

$$c(\text{F}^-) = K_a(\text{HF}) \div \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}, \text{ 代入溶度积常数}$$

$$K_{sp}(\text{SrF}_2) = c(\text{Sr}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) \text{ 可得, } K_{sp}(\text{SrF}_2) =$$

$$c(\text{Sr}^{2+}) \times \left[K_a(\text{HF}) \div \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} \right]^2, \text{ 整理得出}$$

$$K_{sp}(\text{SrF}_2) \div K_a^2(\text{HF}) = c(\text{Sr}^{2+}) \times \left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} \right]^{-2}, \text{ 进}$$

$$\text{行对数计算后得出 } \lg[K_{sp}(\text{SrF}_2) \div K_a^2(\text{HF})] = \lg[c(\text{Sr}^{2+})] - 2 \lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right], \text{ 由此画出线性关系}$$

图像如图 3 所示。

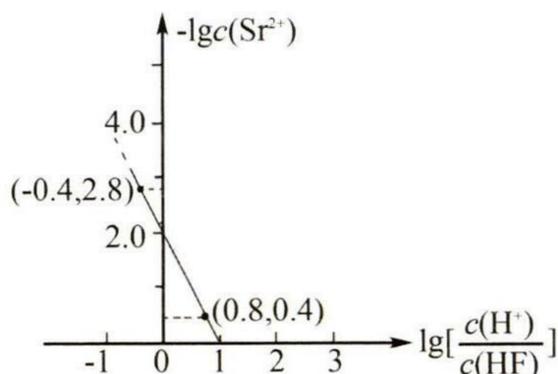


图 3

将图 2 和图 3 合并到同一个坐标系中,就得到一个关于不同酸性条件下 SrF_2 溶液中粒子之间关系曲线的综合图像。考虑到 SrF_2 在溶液中存在溶解度界限,因此线性关系不能无限延长成直线,而是有端点的线段,合并后的图像为图 1。

试题简析 试题以陌生化合物 SrF_2 的溶解度随着溶液酸性变化的情况创设情境,综合考查 SrF_2 的沉淀溶解平衡和 HF 的电离平衡问题。

根据 $K_a(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$, $\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 增大, $c(\text{F}^-)$ 减小, $-\lg c(\text{F}^-)$ 增大,因此 L_1 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 的变化曲线,同理随着

$\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 的增大, $c(\text{F}^-)$ 减小, $c(\text{Sr}^{2+})$ 增大,则 $-\lg c(\text{Sr}^{2+})$ 减小,因此 L_2 代表 $-\lg c(\text{Sr}^{2+})$ 与 $\lg\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}\right]$ 的变化曲线,选项 A 错误;根据

$a(0.8, 4.0)$ 、 $b(0.8, 0.4)$ 点坐标,或者 $c(-0.4, 2.8)$ 点坐标的数据,求得 $K_{sp}(\text{SrF}_2) = c(\text{Sr}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) = 10^{-0.4} \times (10^{-4})^2 = 10^{-8.4}$ 或者 $K_{sp}(\text{SrF}_2) = c(\text{Sr}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) = 10^{-2.8} \times (10^{-2.8})^2 = 10^{-8.4}$, $K_{sp}(\text{SrF}_2)$ 的数量级为 10^{-9} ,选项 B 正确;整个溶液中存在 SrF_2 的物料守恒,因此 a 、 c 2 点的溶液

中存在 $2c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$, 选项 C 正确; c 点的溶液中 $c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-) = 10^{-2.8}$, 根据 C 项中的物料守恒 $2c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$ 可得 $c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-) = c(\text{HF})$, 溶液中存在电荷守恒 $2c(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) + c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-)$, 替换掉 $c(\text{Sr}^{2+})$ 可得到 $c(\text{HF}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 根据 $K_a(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} = 10^{-0.4} \times 10^{-2.8} = 10^{-3.2}$, 且 $c(\text{F}^-) = c(\text{HF})$, 则此时溶液中的 $c(\text{H}^+) = 10^{-3.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此得出 $c(\text{NO}_3^-) > c(\text{HF})$, 最终得到粒子浓度的大小顺序为 $c(\text{NO}_3^-) > c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{HF}) > c(\text{H}^+)$, 选项 D 正确。

例题 2 常温下, 利用硝酸调节溶液的 pH, 实验测得醋酸银的溶解度 (mol/L) 随着 pH 的变化曲线如图 4 所示。[已知: 常温下, $K_{sp}(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 4.0 \times 10^{-4}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$, 在酸性条件下忽略 Ag^+ 的水解]

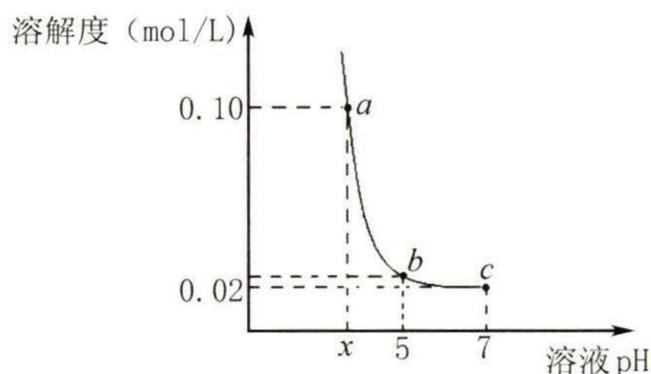
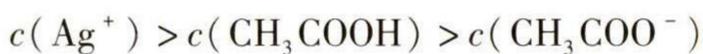


图 4

下列说法错误的是()。

A. x 的值为: $3.0 < x < 4.0$

B. b 点的溶液中存在:



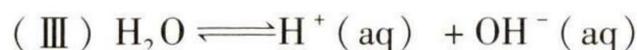
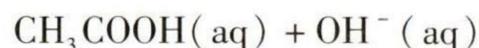
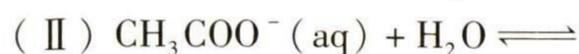
C. c 点溶液中:

$$c(\text{NO}_3^-) = \frac{K_{sp}}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} - c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

D. 随着酸性的增强, H^+ 会结合 CH_3COO^- , 使醋酸银的沉淀溶解平衡正向移动

答案: B

命题思路 常温下, 醋酸银的水溶液中存在平衡:



醋酸银的溶解度 (mol/L) 随着 pH 的增大而逐渐减小, 根据上述数据绘制溶解度随 pH 的变化曲线。

试题简析 试题以醋酸银溶解度随着溶液酸性变化的情况创设情境, 综合考查醋酸银的沉淀溶解平衡和醋酸的电离平衡问题。

a 点醋酸银的溶解度为 0.1 mol/L , 则 $c(\text{Ag}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$, 根据 $K_{sp}(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 4.0 \times 10^{-4}$, 得出 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4 \times 10^{-3}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, 因此 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$, 根据 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$, 得出 $c(\text{H}^+) \approx 4.4 \times 10^{-4}$, 即 $c(\text{H}^+)$ 介于 10^{-3} 和 10^{-4} 之间, 因此 x 的值为 $3.0 < x < 4.0$, 选项 A 正确; b 点的溶液的 $\text{pH} = 5$, 根据 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \times 10^{-5}$, 得出 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) : c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75$, 离子浓度顺序为: $c(\text{Ag}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 选项 B 错误; 根据电荷守恒: $c(\text{NO}_3^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Ag}^+) + c(\text{H}^+)$, c 点溶液的 $\text{pH} = 7$, 因此在此溶液中存在: $c(\text{NO}_3^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Ag}^+)$, 又因为 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, 选项 C 正确; 随着酸性的增强, H^+ 会结合 CH_3COO^- , 使醋酸银的沉淀溶解平衡正向移动, 选项 D 正确。

三、化学核心素养立意命题的思考

以电离平衡和沉淀溶解平衡的融合考查为载体, 符合生产、生活中多重平衡体系的实际问题, 试题能够评估学生综合运用所学知识解决实际问题的能力, 体验到真实的化学世界与理论之间的关系, 使学生获得科学研究的成就感。试题的设计与选材涵盖了“电离平衡问题”、“沉淀溶解平衡问题”、“图像的解读”“数据的计算和处理”“微观微粒间的守恒关系和浓度大小探析”等高中阶段的核心知识点; 试题的设计与选材考查了学生必备的关键能力以及高阶思维水平, 实现了认知水平的提升, 凸显了对学生化学学科核心素养的考查。

(收稿日期: 2024-04-23)