

电解质溶液中离子浓度大小的比较

李锋云

(上海市上海中学, 上海 200231)

摘要: 离子浓度大小的比较是高中化学电解质溶液教学中的重点和难点之一。针对一些文献报道以及教学中存在的不尽如人意之处, 以定性分析结合定量计算的方法, 详细讨论了多种不同类型的电解质溶液中离子浓度大小比较的问题, 并针对一些疑问提出了见解和诠释。又联系中学化学教学, 提出了相关知识点的教学建议。

关键词: 电解质溶液; 离子浓度; 定量计算; 教学建议; 平衡

文章编号: 1005-6629(2013)2-0059-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

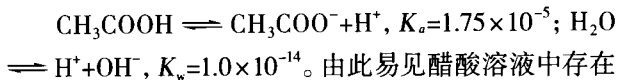
电解质溶液中离子浓度大小的比较是高中化学教学的重点和难点, 也是高考命题的热点。要解决离子浓度的大小问题, 我们必须牢固掌握弱电解质的电离平衡、盐类水解平衡及电解质之间的化学反应等知识点, 还需综合运用阴、阳离子的电荷守恒、物料守恒和质子守恒关系。而与此主题相关的研究由于种种原因存在一些弊端。一是由于从一些现成的高考题出发, 故分类不够全面, 很少涉及诸如二元弱酸、酸式盐中离子浓度大小的比较等问题。例如, 2006年第9期《化学教育》中“溶液中离子浓度大小比较”一文、2007年第32期《试题与研究》中“电解质溶液中离子浓度的大小比较”一文都有这个问题。二是分析此类问题时基本都是基于高中知识, 进行定性分析所得, 由于没有进行定量计算, 有时想当然地得出一些不符合事实的结论。例如, 2012年第4期《中学生数理化·教与学》中“电解质溶液中离子浓度大小比较及守恒关系”一文给出了这样的结论: NaHCO_3 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。然而事实并非如此。为此, 本文对各种类型电解质溶液进行了完整地分类, 以定性分析结合定量计算的方法将各情况分类讨论如下。[注: 以下讨论均指 25°C 稀溶液, 忽略离子强度的影响, 弱电解质电离常数数值源自《Lange's Handbook of Chemistry (fifteenth edition)》。]

1 溶质单一型

1.1 弱酸溶液

1.1.1 一元弱酸溶液

现以 0.10 mol/L 醋酸溶液为例, 在醋酸溶液中存在着如下电离平衡:



三种离子 H^+ 、 CH_3COO^- 、 OH^- , 显然 H^+ 浓度最大, 这点也可从电荷守恒得出。也可看出 CH_3COOH 电离程度远大于 H_2O 的电离程度, 即 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{OH}^-]$ 。结论: $[\text{H}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{OH}^-]$ 。推而广之, 常见一元弱酸均适用此结论。

1.1.2 二元弱酸溶液

二元弱酸的情况要复杂得多, 存在着如下电离平衡: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-, K_1 = ?; \text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}, K_2 = ?; \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。一般而言, $K_1 \gg K_2$, $K_1 \gg K_w$, 所以 $[\text{H}^+]$ 最大, $[\text{HA}^-]$ 其次, 而 $[\text{A}^{2-}]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 大小则难以判断。

以 0.10 mol/L 氢硫酸为例, 溶液中的电离平衡有: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-, K_1 = 1.07 \times 10^{-7}; \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}, K_2 = 1.26 \times 10^{-13}; \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。要比较 $[\text{S}^{2-}]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的大小, 显然得先计算出溶液中 $[\text{H}^+]$ 。现计算如下:

因 H_2S 的 $K_1 \gg K_2$, 可忽略它的二级电离, 且 $\frac{c}{K_1} = \frac{0.1}{1.07 \times 10^{-7}} > 400$, $K_1 c = 1.07 \times 10^{-7} \times 0.1 > 20 K_w$, 故可用最简式计算 $[\text{H}^+]$ 。代入数据计算得 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

接下来, 我们再分别计算 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{S}^{2-}]$ 。首先易得 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。而 $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$, 且 $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$,

因此 $[\text{S}^{2-}] \approx K_2 = 1.26 \times 10^{-13}$ 。

结论: $[\text{H}^+] > [\text{HS}^-] > [\text{OH}^-] > [\text{S}^{2-}]$ 。

再以 0.10 mol/L 亚硫酸为例, 溶液中的电离平衡有: $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-, K_1 = 1.29 \times 10^{-2}; \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}, K_2 = 6.24 \times 10^{-8}; \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。要比较 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的大小, 同样得先计算出溶液中 $[\text{H}^+]$ 。现计算如下:

因 H_2SO_3 的 $K_1 \gg K_2$, 可忽略它的二级电离, 且 $\frac{c}{K_1}$

$= \frac{0.1}{1.29 \times 10^{-2}} < 400, K_1 c = 1.29 \times 10^{-2} \times 0.1 > 20K_w$, 故需用近似式 $[H^+] = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\frac{K_1^2}{4} + K_1 c}$, 计算 $[H^+]$ 。代入数据计算得 $[H^+] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

接下来, 我们再分别计算 $[OH^-]$ 和 $[SO_3^{2-}]$ 。易得 $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 。而 $K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$, 且 $[H^+] \approx [HSO_3^-]$, 因此 $[SO_3^{2-}] \approx K_2 = 6.24 \times 10^{-8}$ 。

结论: $[H^+] > [HSO_3^-] > [SO_3^{2-}] > [OH^-]$ 。

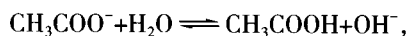
通过上面两个例子可见, 不同的二元弱酸, $[A_2^-]$ 与 $[OH^-]$ 大小也是不定的。

因此笔者认为在教学实践中, 对于常见一元弱酸(碱)中各离子浓度大小的比较, 应分析透彻, 明确要求学生理解并学会应用。而对于二元弱酸溶液中各离子浓度大小的比较这一知识点, 应只要求学生掌握 $[H^+] > [HA^-] >$ 其他离子浓度即可, 不应苛求学生掌握 $[A_2^-]$ 与 $[OH^-]$ 大小的比较, 更不能以偏概全地给出一些未经计算证实的结论。

1.2 盐溶液

1.2.1 一元弱酸的正盐溶液

以 $0.10 \text{ mol/L CH}_3\text{COONa}$ 溶液为例, 溶液中存在着如下平衡:

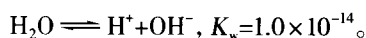
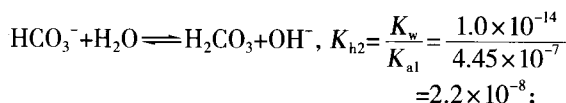
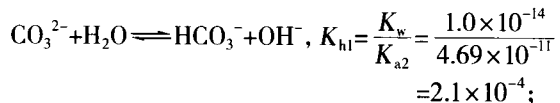


$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。可见水解是微弱的, 因而 $[\text{Na}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。一元弱碱的正盐溶液可做同样推定。

1.2.2 二元弱酸的正盐溶液

以 $0.10 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液为例, 溶液中存在着如下平衡:



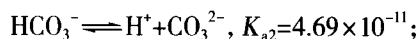
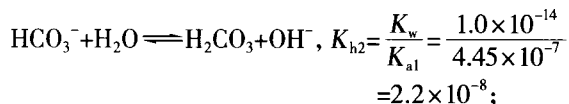
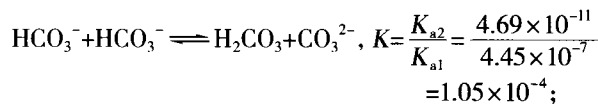
显而易见, CO_3^{2-} 的第一级水解是主要的平衡, 然而也是微弱的, 因此, $[\text{Na}^+] > [\text{CO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{H}^+]$ 。这同样可以推广到其他二元弱碱的正盐溶液。

1.2.3 二元弱酸的酸式盐溶液

以 $0.10 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 溶液为例, 在很多的教辅书或教师日常教学中, 都是这样分析的: 溶液中平衡有 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 、 H_2O

$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 其中 HCO_3^- 水解平衡是主要的平衡, 同时也是微弱的, 所以 $[\text{Na}^+] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+] > [\text{CO}_3^{2-}]$ 。

然而此结论却与事实相左, 且看笔者分析, 溶液中存在着如下平衡:



笔者在这里特别要强调的是第一个平衡即 HCO_3^- 的质子自递反应容易被忽略, 然而若忽略了平衡, 就会得出与事实不符的结论。由上述平衡可见, HCO_3^- 的质子自递反应是主要的平衡, 因此, $[\text{Na}^+] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。

在教学实践中, 笔者认为对于常见的正盐溶液也应分析透彻, 要求学生掌握分析此类问题的基本思路, 并在解题中加以应用。而对于酸式盐这个复杂的平衡体系, 笔者在这里大声疾呼“不要再把错误的结论教给学生了”, 建议只要求学生知道弱酸酸式根既有电离又有水解且两者进行程度大小要依据具体物质来判断即可, 可尝试在拓展课教授给资优学生分析的方法。

2 溶液混合型

基本思路: 先确定混合后溶液的成分(酸碱性), 再根据电离与水解相对大小程度来分析。

例1 $\text{pH}=13$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{pH}=1$ 的 HCl 溶液等体积混合, 求混合后溶液中各离子浓度大小顺序。

解析: 已电离的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 恰能与 HCl 完全反应生成 NH_4Cl , 所以混合后, 溶质成分是大量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和少量的 NH_4Cl 。可知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离占据绝对优势, NH_4Cl 的水解受到抑制, 溶液的 $\text{pH} > 7$ 显碱性。因此, $[\text{NH}_4^+] > [\text{OH}^-] > [\text{Cl}^-] > [\text{H}^+]$ 。

例2 0.40 mol/L 的 CH_3COONa 溶液与 0.20 mol/L 的 HCl 溶液等体积混合后, 求混合后溶液中各离子浓度大小顺序。

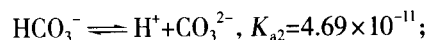
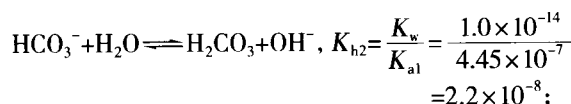
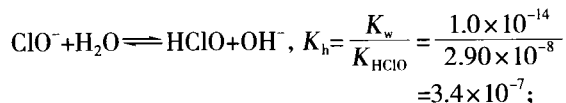
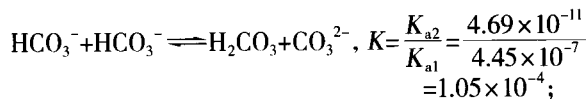
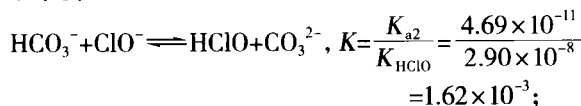
解析: 反应后, 为由 0.10 mol/L 的 CH_3COONa 、 0.10 mol/L 的 CH_3COOH 和 0.10 mol/L 的 NaCl 组成的混合溶液。显然 $[\text{Na}^+] = 0.20 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Cl}^-] = 0.10 \text{ mol/L}$, 而 $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.20 \text{ mol/L}$ 。但要比出这两者的大小则需知道 CH_3COONa 水解程度与 CH_3COOH 电离程度的大小, 这又可以通过溶液的酸碱性加以判

断。此混合溶液可当作是 0.10 mol/L 的 CH_3COONa 和 0.10 mol/L 的 CH_3COOH 组成的缓冲溶液, 因此 $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.10} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 溶液呈酸性, 可知 CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COONa 水解程度, 所以 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] > 0.10 \text{ mol/L}$, 结论: $[\text{Na}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{Cl}^-] > [\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ 。

例 3 将等物质的量浓度的 NaClO 溶液、 NaHCO_3 溶液等体积混合, 求混合溶液中各离子浓度大小顺序。

解析: 一般的分析会认为, 混合溶液中 NaClO 、 NaHCO_3 物质的量浓度相同, 平衡有 $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 由于 H_2CO_3 的解离能力强于 HClO , 所以 ClO^- 水解能力强于 HCO_3^- , 再结合 HCO_3^- 水解程度大于其电离程度, 就会得出这样的结论: $[\text{Na}^+] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{ClO}^-] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+] > [\text{CO}_3^{2-}]$ 。

但是这样的分析同样因为忽略了溶液中的一些主要平衡而与事实不符。笔者认为应做这样的分析, 首先混合后溶液中 NaClO 、 NaHCO_3 物质的量浓度相同, 存在如下平衡:



第一个平衡即 HCO_3^- 与 ClO^- 之间的质子传递反应, 是进行倾向最大的, 但这一反应是同等程度的消耗 HCO_3^- 和 ClO^- 。第二个平衡即 HCO_3^- 的质子自递反应, 进行倾向仅次于第一个平衡, 而此反应仅消耗 HCO_3^- 。因此, $[\text{Na}^+] > [\text{ClO}^-] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。

上述三个例子, 对能力要求来讲是依次递进的。笔者认为像例 1 这样的题应作为重点来进行讲解, 明确要求学生掌握。像例 2 这样的题, 命题者一般还会给出相关信息来提示混合后溶液的酸碱性, 如此一来, 就不需要再判断混合溶液的酸碱性了, 而只需定性分析就能得出结论, 教学中应把此作为难点来进行解析。而对

于例 3 那样的题, 平衡体系过于复杂, 内在要求也远超出了教学的基本要求, 建议回避, 也可尝试在拓展课教授给资优生群体, 并可对教学效果进行跟踪分析, 为后续此类问题的处理积累经验。

3 不同溶液中同一离子浓度的比较

基本思路: 明确其他离子对所比较离子的电离或者水解平衡的影响。

例 1 在浓度均为 0.10 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 五种溶液中, 判断 $[\text{NH}_4^+]$ 的大小顺序。

分析: 首先明确 NH_4^+ 的水解是微弱的, 所以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中 $[\text{NH}_4^+]$ 大于其他三者。而 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中由于 NH_4^+ 水解和 CO_3^{2-} 水解相互促进, 程度变大, 剩余 NH_4^+ 变少, 因此 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中 $[\text{NH}_4^+]$ 大于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液。接下来再比较 NH_4HSO_4 、 NH_4HCO_3 和 NH_4Cl 溶液中 $[\text{NH}_4^+]$ 的大小。与 NH_4Cl 溶液中 NH_4^+ 水解相比, NH_4HSO_4 溶液中 NH_4^+ 水解受到 HSO_4^- 解离出的 H^+ 的抑制, 水解程度变小, 剩余 NH_4^+ 变多; NH_4HCO_3 溶液中 NH_4^+ 水解和 HCO_3^- 水解相互促进, 程度变大, 剩余 NH_4^+ 变少。结论: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{HSO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。

例 2 在浓度均为 0.10 mol/L 的下列溶液中, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的大小关系依次为 ① Na_2CO_3 , ② NaHCO_3 , ③ NH_4HCO_3 , ④ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ⑤ H_2CO_3 。

分析: 首先明确 CO_3^{2-} 的来源, ① Na_2CO_3 和 ④ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 本身即是 CO_3^{2-} , ② NaHCO_3 和 ③ NH_4HCO_3 一次电离可得 CO_3^{2-} , 而 ⑤ H_2CO_3 需要电离两次才能得 CO_3^{2-} , 所以 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的大小关系: ①、④ > ②、③ > ⑤。与 Na_2CO_3 溶液相比, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中 CO_3^{2-} 水解和 NH_4^+ 水解相互促进, 程度变大, 剩余 CO_3^{2-} 变少, 因此 ① > ④。与 NaHCO_3 溶液相比, NH_4HCO_3 溶液中 HCO_3^- 水解和 NH_4^+ 水解相互促进, 程度变大, 从而使 HCO_3^- 电离程度变小, 电离产生 CO_3^{2-} 变少, 因此 ② > ③。结论: ① > ④ > ② > ③ > ⑤。

上述两例毫无疑问是高中教学中的难点, 但基于其并未超越高中教学要求, 笔者建议教学中应引导学生通过综合考量其他离子对所比较离子的电离或者水解平衡的影响来进行定性分析, 相信只要分析思路正确, 得出正确结论并非不可能。

4 教学建议

我们通过以上分类探讨可知, 要正确地分析各种类型“电解质溶液中离子浓度大小的比较”所需的知识涉及到分析化学中酸碱平衡的相关计算, 已然超出了中

浅谈有机合成路线的设计

徐志宏

(海安县实验中学, 江苏南通 226600)

摘要: 通过对有机合成路线设计题的特点分析, 归纳出解答该类试题的分析方法, 并且结合具体例题对不同特点的试题作了进一步解释说明。

关键词: 有机合成路线; 设计; 碳骨架; 官能团

文章编号: 1005-6629(2013)2-0062-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

有机合成路线的设计是《有机化学基础》教学的重点和难点, 也是近年来高考必考内容之一, 从目标产物结合给定的原料逆推合成路线是常见的考查方式。现通过高考实例剖析中学化学教学及高考中常见的合成路线, 以期引起大家的关注和探讨。

1 教学要求

有机化学合成路线设计与推导, 体现了选修5《有机化学基础》核心知识的综合运用, 各版本教科书均列出专门章节介绍其基本程序和方法, 可以说有机化学合成路线设计其核心在于构建目标化合物的碳骨架, 引入必需的官能团, 根据可行的路线和步骤合成产物。在整个设计过程中, 要考虑路线选择的原则, 如原料丰富, 成本低廉, 路线短、副产物少、产率高、绿色环保等^[1]; 在确定合成程序及方法时, 不仅需要考虑到典型官能团之间的相互转化关系和引入顺序, 还要考虑陌生官能团的引入和碳骨架的变化。

有机合成路线的设计题不仅能准确考查学生对典型有机物性质及其转化关系的掌握情况, 更能有效考查学生发现、初步加工和应用信息的能力, 比较全面地反映学生思维的质量。它既是高考最活跃的题型, 又是高考能力考查的有效载体, 具有难度大、区分度好的特点, 备受命题专家的青睐!

2 分析方法

由于目标分子一般是比较陌生的物质, 各版本教

科书重点介绍了逆向推断确定合成路线的方法, 所以我们一般采用从目标分子向原料分子逆推的分析方法, 逐步剥离出相关的基础原料和辅助原料, 然后根据中间产物的结构特征和与原料分子的结构异同找到其合成方法。所以设计有机合成路线, 主要任务就是在剥离中简化问题、在比较中找出合成的关键步骤, 核心在于利用信息建构目标分子的碳骨架和引入合适的官能团。

2.1 目标分子的剥离思路

看到目标分子, 我们首先要判断它是属于高分子化合物还是小分子化合物, 有哪些官能团, 其中是否有酯基。对于高分子化合物, 我们要根据其碳骨架的特点, 判断出是加聚产物还是缩聚产物, 进而剥离出单体。对于含有普通酯基的小分子化合物, 我们要先将其剥离成对应的酸和醇, 再考虑如何根据它们的官能团和碳骨架特点, 进一步设计中间产物的合成路线。例如, 在图1中, 对于化合物A, 由于其结构单元的长链上只有碳碳单键, 所以判断出是加聚产物, 单体就是化合物B。对于化合物C, 由于其结构上含有酯基, 所以中间产物是化合物D和乙酸。

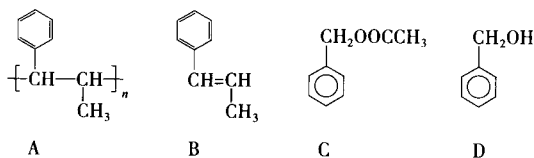


图1 目标分子剥离思路分析

学课程标准的要求。但是这又是高中化学电解质溶液教学的重点之一, 显然不能轻易地舍弃, 但更不能把错误的结论教授给学生。笔者认为要解决这个问题, 关键是教师要把握好教学的一个度, 即在课堂教学中回避一些特定的例子, 比如二元弱酸溶液中 $[A^{2-}]$ 与 $[OH^-]$ 的比较、二元弱酸酸式盐溶液中离子浓度的比较等, 同时引导一些资优的学生通过课外探究和教师点拨来理

清这些问题。

参考文献:

- [1][美] 迪安 (J.A.Dean) 主编, 魏俊发等译. 兰氏化学手册 (第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
[2] 武汉大学主编. 分析化学 (第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 40~45.