

# 例谈定量思维在判断粒子浓度关系中的应用

孟令福

(般阳中学, 山东淄博 255100)

**摘要:** 在粒子浓度的关系中运用定量思维能避开复杂的判定过程, 通过数据运算、证据推理快速找到粒子间的本质关系, 能将抽象问题形象化。结合实例, 介绍了定量思维在思维模型构建、溶液中的质子守恒、粒子浓度大小的比较、微粒浓度比值等判断粒子浓度关系问题中的应用。

**关键词:** 定量思维; 粒子浓度; 质子守恒; 学科素养

**文章编号:** 1005-6629(2018)7-0090-05

**中图分类号:** G633.8

**文献标识码:** B

电解质溶液在考查思想、方法、能力和素养方面地位突出, 一直是高考的热点。电解质溶液中的粒子浓度关系问题抽象且逻辑性强, 有些教师在教学设计中过于关注定性分析, 忽略了定量思维这一重要的化学思想、学科能力、思维方法和证据推理的学科素养的培养, 从而导致了思维程序复杂化, 使学生难以灵活掌握, 更谈不上融会贯通。灵活地运用定量思维和简洁明了的数学推理, 能化抽象为形象, 在处理粒子浓度关系问题中事半功倍。

## 1 在粒子浓度关系思维模型构建中突出定量思维

不论单一溶质溶液还是混合溶质溶液(包括两种或多种物质反应后的溶液, 下同), 首先, 确定物质的宏观类别, 是强电解质还是弱电解质, 各物质之间具有怎样的定量关系? 通过宏观辨识培养学生类别性质意识。其次, 确定溶液中存在哪些微粒, 这些微粒哪些是不变的<sup>[1]</sup>, 例如强碱的阳离子:  $K^+$ 、 $Na^+$  等; 强酸的酸根:  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等, 它们不会发生水解等反应, 因此物质的量或浓度不变, 这是定量分析定量思维的标准、参照或依据。哪些微粒是变化的<sup>[2]</sup>, 例如: 弱电解质、弱碱的阳离子  $NH_4^+$ 、弱酸的酸根  $CH_3COO^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $ClO^-$  等, 它们发生什么样的反应或变化, 是否是可逆反应? 存在什么样的平衡? 这些变化或反应导致了微粒的物质的量或浓度发生了怎样的变化? 是变大了还是变小了? 变化的过程中又有哪些是不变的? 不管怎样变化, 以什么形式存在, 和最初的物质之间存在什么样的定量关系?

这是我们判断、计算、推理的依据, 同时各种粒子之间一定遵守电荷守恒、物料守恒和质子守恒等三大守恒, 这也是定量的体现。通过微观探析树立和增强学生的微粒观, 从微粒的角度分析和解决化学问题, 可以预测或探析溶液的许多性质<sup>[3]</sup>。微观探析培养学生变化观念、平衡思想以及守恒意识, 展现了变与不变、动态和静态、对立与统一的辩证思想。第三, 不管是弱电解质的电离还是盐类的水解都是微弱的, 大多数物质的电离度或水解程度是 1% 的数量级, 帮助学生牢固树立电离或水解的定量意识。通过宏观分类、微观变化思想梳理, 明确微粒的反应、变化、平衡及守恒, 灵活运用定量思维, 通过公式推导、数字计算、逻辑推理确定离子浓度关系, 这一思维模型能较好地体现证据推理和模型认知这一学科素养。

## 2 例谈定量思维粒子浓度关系中的应用

### 2.1 溶液中质子守恒的定量思维

溶液中的质子守恒遵循的基本原理: 由水产生的质子即  $H^+$  和水产生的  $OH^-$  的定量关系是物质的量或浓度相等, 只不过水溶液中的  $H^+$  和  $OH^-$  乘积是一个定值。 $H^+$  的存在形式还有可能是和弱酸根结合成了新的微粒, 比较新微粒与原酸根的组成, 就可以找到新微粒和水所提供的  $H^+$  之间的定量比例关系, 进而就可以用新微粒的浓度来定量表示水所提供的  $H^+$  浓度。若是某种物质电离产生了  $H^+$ , 表示质子守恒时应该减去这部分  $H^+$ , 根据电离方程式或物质组成, 同样可以确定电离生成的离子和所产生  $H^+$  的定量比例关系, 用相应离子的浓度来表示这部分  $H^+$  浓度。用类

似的方式可以表示  $\text{OH}^-$  的浓度。不管是“代数推演法”“框图分析法”“数轴解析法”<sup>[4]</sup>, 图示分析法<sup>[5]</sup>、校正法<sup>[6]</sup>等推导质子守恒的方法都是基于以上原理的应用, 但核心思想是定量思维。

(1) 对于单一溶质的溶液一般的做法是, 首先确定溶液的酸碱性, 然后列出所有的方程式, 如在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中, 存在下列反应:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ ; 根据水产生的氢离子和氢氧根离子物质的量或浓度相等这一定量原则:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  比  $\text{HCO}_3^-$  多了一个来源于  $\text{H}_2\text{O}$  的氢离子, 两者的定量关系是 1:1, 在溶液中的粒子关系中可用  $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  表示这部分  $\text{H}^+$  (同理下同)。每生成一个  $\text{CO}_3^{2-}$  使溶液中多了一个不是来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$ , 所以有质子守恒:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-})$ 。用类似的分析方法可以分析  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的溶液中, 溶液中存在的微粒为: 水解生成的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  比  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  多了一个来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$ , 两者的定量关系 1:1, 电离生成的每一个  $\text{HPO}_4^{2-}$  使溶液中多了一个不是来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$ , 电离生成的每一个  $\text{PO}_4^{3-}$  使溶液中多了 2 个不是来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$ , 用  $2c(\text{PO}_4^{3-})$  表示这部分  $\text{H}^+$ , 所以质子守恒为  $c(\text{H}^+) - c(\text{HPO}_4^{2-}) - 2c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{OH}^-)$ , 但是这种分析方法由于比较抽象, 学生接受起来有难度。学生比较容易接受且不易出错的还是电荷守恒和物料守恒 (下同), 例如对于  $\text{NaHCO}_3$  溶液, 明确存在的微粒后, 学生很容易就写出两个等式:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) \quad ①$$

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad ②$$

(也可以说钠离子和  $\text{HCO}_3^-$  的定量关系是 1:1) 对于质子守恒来讲, 不管是  $\text{H}^+$  还是  $\text{OH}^-$  的变化只与弱电解质或其相应的微粒有关, 和强碱的阳离子如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等以及强酸的酸根如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  没有关系, 我们将电荷守恒中的与  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  反应无关的离子通过定量关系换算成有关的弱电解质的微粒 (下同), 就能找到质子守恒的表达式, 这是推算法或代入法的理论依据。例如将②代入①就能得到质子守恒的表达式:  $c(\text{OH}^-) =$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) - c(\text{CO}_3^{2-})。$$

对于更为复杂的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的溶液中:

$$\text{电荷守恒: } c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-) \quad ①$$

$$c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 2c(\text{PO}_4^{3-}) \quad ②$$

(钠离子和  $\text{HPO}_4^{2-}$  的定量关系为 2:1) 将②代入①将得到质子守恒的表达式:

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) - c(\text{PO}_4^{3-})。$$

(2) 对于混合溶液不管是用框图分析法还是校正法都涉及较多的反应历程或步骤, 涉及大量的计算或判断, 纠缠于纷繁复杂的过程, 容易理不清头绪, 产生畏难情绪。同样写出电荷和物料守恒, 然后想法将无关的离子通过定量关系换算成有关的弱电解质的微粒, 就能找到质子守恒关系式。例如, 将 10 mL  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液与 20 mL  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  混合, 混合反应后溶液中存在的微粒有  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 两者的物质的量总计为 3 mmol,  $\text{Na}^+$  的总物质的量为 12 mmol。溶液中的电荷守恒为:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) \quad ①$$

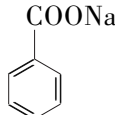
由于钠离子 12 mmol,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  两者总计为 3 mmol, 在同一溶液中  $\text{Na}^+$  是后两者合计的 4 倍, 因此有定量关系:

$$c(\text{Na}^+) = 4c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 4c(\text{CH}_3\text{COOH}) \quad ②$$

将②代入①得到质子守恒:  $3c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 4c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

定量思维在混合溶液中质子守恒的实例如下:

例 1 阳离子代换类: (2016 年浙江) 苯甲酸

钠 (, 缩写为 NaA) 可用作饮料的防腐剂。研究表明苯甲酸 (HA) 的抑菌能力显著高于  $\text{A}^-$ 。已知  $25^\circ\text{C}$  时, HA 的  $K_a = 6.25 \times 10^{-5}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_{a1} = 4.17 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.90 \times 10^{-11}$ 。在生产

碳酸饮料的过程中,除了添加 NaA 外,还需加压充入  $\text{CO}_2$  气体。下列说法正确的是(温度为  $25^\circ\text{C}$ ,不考虑饮料中其他成分)。其中 D 选项:碳酸饮料中各种粒子的浓度关系为:  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{HA})$ 。

解析:溶液中微粒定量关系不管怎样变化,HA 和  $\text{A}^-$  的总物质的量和  $\text{Na}^+$  相等,充入  $\text{CO}_2$  产生的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  由于没有相关数据,无法找到定量关系或数值,溶液中还有  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ 。溶液中一定存在电荷守恒:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$ , 将  $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$  代入电荷守恒表达式即得:  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{HA})$ , 所以 D 选项错误。

例 2 阴离子代换类:向 40 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液中滴加  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸,当滴加至 20 mL 时,请写出质子守恒表达式。

解析:由微粒观得出此时溶液中存在  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等微粒, $\text{Cl}^-$  是不变的定量为 2 mmol;  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  发生相互转化,但它们总物质的量是不变的为 4 mmol,是  $\text{Cl}^-$  的两倍。存在电荷守恒:  $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ , 将  $\text{Cl}^-$  定量关系式:  $0.5c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 0.5c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ , 代入电荷守恒式将得到  $c(\text{H}^+) + 0.5c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 0.5c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , 整理得到  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  的质子守恒表达式。

例 3 复杂反应类:20 mL  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液中缓缓通入 112 mL 标准状况下的  $\text{CO}_2$  气体,请写出溶液中存在的质子守恒表达式。

解析:传统的做法,需要首先判断并计算溶质的成分及各自的物质的量,然后看各微粒变化的框图,程序繁琐复杂,耗时长且容易出错。溶液存在的微粒有  $\text{Na}^+$ ,这是个不变的定量为 8 mmol,通入的  $\text{CO}_2$ (由消耗  $\text{CO}_2$  最多时生成  $\text{NaHCO}_3$ ,钠元素和碳元素之比 1:1 的定量关系知道,  $\text{CO}_2$  mmol 不足)进入溶液后存在的形式有三种微粒  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ,但它们的总物质的量是守恒的 5 mmol。溶液中存在的电荷守恒为  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$  ①,由定量关系知:  $\text{Na}^+$  和  $\text{CO}_2$  的物质的量之比为

8:5 即得到关系式:  $5c(\text{Na}^+) = 8c(\text{HCO}_3^-) + 8c(\text{CO}_3^{2-}) + 8c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  ②。将①左右两边同乘以 5,然后将②代入即得到质子守恒表达式:  $3c(\text{HCO}_3^-) + 5c(\text{H}^+) + 8c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 5c(\text{OH}^-)$ 。

例 4 多溶质混合溶液类(2016 年天津)室温下,用相同浓度的 NaOH 溶液,分别滴定浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的三种酸(HA、HB 和 HD)溶液,滴定的曲线如图所示,下列判断错误的是( )。

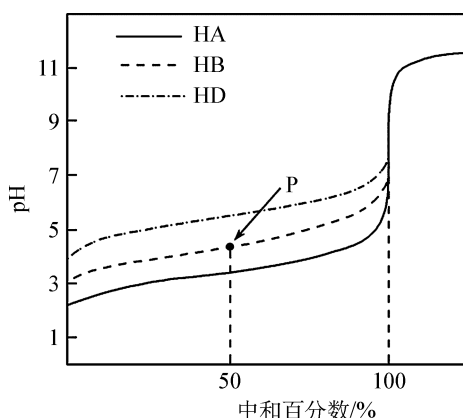


图 1 滴定的曲线图

- A. 三种酸的电离常数关系:  $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$   
 B. 滴定至 P 点时,溶液中  $c(\text{B}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$   
 C.  $\text{pH} = 7$  时,三种溶液中:  $c(\text{A}^-) = c(\text{B}^-) = c(\text{D}^-)$   
 D. 当中和百分数达 100% 时,将三种溶液混合后:  $c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$

D 选项的解析:当中和百分数达 100% 时,最终溶质浓度均为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaA、NaB 和 NaD 的三种溶液。其中  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaA 中存在微粒有 HA、 $\text{A}^-$ ,且两者的物质的量之和等于  $\text{Na}^+$  的物质的量,同理在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaB 中,HB、 $\text{B}^-$  两者的物质的量之和等于  $\text{Na}^+$  的物质的量,在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaD 中,HD、 $\text{D}^-$  两者的物质的量之和等于  $\text{Na}^+$  的物质的量,将三种溶液混合后,一定存在电荷守恒  $c(\text{A}^-) + c(\text{B}^-) + c(\text{D}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ ,将和  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  的变化没有关系的  $\text{Na}^+$  转换成有关系的弱电解质微粒,即  $c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) + c(\text{A}^-) +$

$c(\text{B}^-) + c(\text{D}^-) = c(\text{Na}^+)$ , 将该式代入电荷守恒得到质子守恒关系式:  $c(\text{H}^+) + c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-)$ 。

## 2.2 溶液中粒子浓度大小比较中的定量思维

酸碱中和后溶液中粒子浓度大小的比较, 根据有关图像, 考察读取信息, 分析、整合应用信息的能力, 结合三大平衡、三大守恒考察解决问题的能力, 若逐一分析存在的反应, 以及反应之后对相应粒子浓度的影响, 来考虑粒子浓度大小的比较, 定性的成分更多, 关系复杂, 思维抽象, 理不出头绪。如果能很好地利用各种定量关系, 灵活运用定量思维, 将使思路清晰, 起到事半功倍的效果。该类问题常常分四种情况进行考察, 但不管哪一种情况, 首先要明确作为定量参照的不变的强离子、可变的弱粒子的定量关系; 其次存在的电荷守恒; 第三, 溶液中两平衡的定量数量级为 1% 左右 (一般等浓度时, 同类对应物质电离大于水解)。四种情况分别为: 一是反应进行一半的点, 考察电离与水解程度大小, 例如生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和剩余的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  物质的量相等, 若不考虑水解、电离, 则定量关系:  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$ , 因  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  电离大于  $\text{NH}_4^+$  水解,  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ , 同时则有  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。因为电离程度或水解程度的定量数量级为 1% 左右, 所以  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-)$ ; 二是恰好反应点, 水的电离程度最大, 溶液常为单一溶质, 考虑水解的情况更大一些; 三是溶液中性点, 此时溶液中  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ , 其余阴、阳离子符合电荷守恒, 以此为依据来比较离子浓度的大小; 四是反应过量点, 类似于第一种情况。

例 5 关键定量数值的应用: (2017 年全国 I 13) 将  $\text{NaOH}$  溶液滴加到己二酸( $\text{H}_2\text{X}$ )溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图 2 所示。下列叙述错误的是( )。

- $K_{a_2}(\text{H}_2\text{X})$  的数量级为  $10^{-6}$
- 曲线 N 表示 pH 与  $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$  的变化关系
- $\text{NaHX}$  溶液中  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- 当混合溶液呈中性时,  $c(\text{Na}^+) >$

$c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

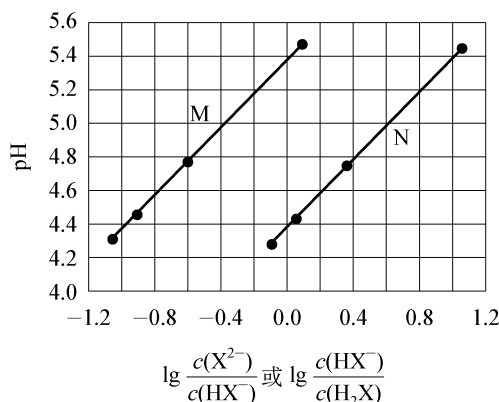


图 2 溶液 pH 与离子浓度变化的关系曲线图

解析: 该电解质溶液题目对于定量思维和数学工具的应用非常典型, 浓度比值大于 1 则  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$  或  $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > 0$ ; 比值小于 1 则  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$  或  $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} < 0$ ; 图像类题目抓住体现定量的关键点或关键值的应用, 能很快突破题目的难点。  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$  或  $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$  的值等于 0, 即两个离子浓度之比等于 1 就是该题的关键, 二元弱酸 (存在  $\text{HX}^-$  和  $\text{H}_2\text{X}$  微粒符合能证明)  $\text{H}_2\text{X}$  中和程度越高则 pH 越大, 由  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$  时, 曲线 M 的 pH 数值大, 则曲线 M 表示的是  $\text{HX}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ; 则曲线 N 表示的是  $\text{H}_2\text{X} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HX}^- + \text{H}_2\text{O}$ ; 所以 B 选项正确。  $\text{HX}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^{2-}$  二级电离  $K_{a_2} = c(\text{X}^{2-}) \times c(\text{H}^+) / c(\text{HX}^-)$ , 显然从曲线 M 中找, 关键点  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ , 即  $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$ , 此时  $K_{a_2} = c(\text{H}^+) = 10^{-5.4}$  (由图像知), 所以 A 选项正确。 关键点  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ , 即  $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$ , 此时  $c(\text{H}^+) = 10^{-5.4}$  (由图像知), 溶液显酸性说明  $\text{HX}^-$  的电离大于  $\text{X}^{2-}$  的水解, 所以 C 选项正确。 溶液呈中性时  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ ;  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{X}^{2-}) + c(\text{HX}^-)$ ,  $c(\text{Na}^+)$  最大, 由曲线 M 知  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ , 即  $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$ , 此时  $c(\text{H}^+) = 10^{-5.4}$ , pH

要增大到 7, 必须  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$  即  $c(\text{X}^{2-})/c(\text{HX}^-)$  浓度比值大于 1, 因此  $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ , 所以 D 选项错误。强化定量思维意识, 运用关键值  $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$  或  $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 0$ , 灵活运用数学工具, 在解决离子浓度关系问题中才能事半功倍。

例 6 关键定量值代换(2009 年江苏高考 13 题)D 选项: 将浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  混合,  $\text{pH} = 4.75$ , 则有  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) < c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$ 。

解析: 溶液中电荷守恒 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) +  $c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$ , 若溶液中的三种微粒  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Na}^+$  均不发生变化, 则三者的物质的量相等, 事实是  $\text{Na}^+$  的物质的量是唯一不变量, 由题意溶液显酸性说明  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离大于  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的水解<sup>[7]</sup>, 因此  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ , 在电荷守恒的恒等式中将  $c(\text{Na}^+)$  换成比它更小的  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ , 等式的右边必然变小, 则必有  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$ , 所以 D 选项错误。

### 2.3 粒子浓度比值中定量思维的应用

在有关粒子浓度的比值中, 如果分子和分母所表示粒子浓度都同时变大或是变小, 比值的变化往往难以判断。这时如果采用控制单一变量的定量思维, 能解除思维的困扰, 给人以“山重水复疑无路, 柳暗花明又一村”之感。

例 7 (2016 年课标 3) 下列有关电解质溶液的说法正确的是( )。

A. 向  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中加入少量水, 溶液中  $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$  减小

解析: 稀释之后,  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  和  $c(\text{H}^+)$  浓度都减小, 比值的变化不好判断, 但稀释平衡正向移动,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的物质的量减小, 但  $\text{H}^+$  的物质的量增大, 在同一溶液中体积相等, 比值自然变大。或者分子分母同乘以  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 表达式就变成  $K_a/c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 由于温度不变,  $K_a$  作为一个常数不变, 这样就成为单一变量, 而随着溶液

的稀释  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  变小, 所以该比值变大。

例 8 (2014 年山东) 已知某温度下  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离常数相等, 现向  $10 \text{ mL}$  浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中滴加相同浓度的氨水, 在滴加过程中:

B.  $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  先增大再减小。

解析: 如果考虑中和的不同阶段发生的反应, 再考虑相应粒子的变化, 就将纠缠于复杂的过程, 难以理出清晰的思路。若将分子和分母同乘以  $c(\text{OH}^-)$ , 就变成了  $K_b/c(\text{OH}^-)$ ,  $K_b$  作为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离常数, 温度不变不会变化, 就会成为控制单一变量问题, 随着氨水的不断滴加,  $c(\text{OH}^-)$  将逐步增大, 所以该比值不会先增大后减小, B 选项错误。

定量研究方法是化学成为一门独立学科的重要标志之一, 一门学科只有成功地运用数学这门工具时, 才算真正达到完美的地步。将宏观与微观、定性和定量充分结合, 依据严密的逻辑推理整合相关信息形成新的知识体系, 使新、旧知识体系之间通过牢固的逻辑链, 形成结构良好的知识树, 有助于学生的知识体系的构建, 以及知识的提取和迁移, 为化学问题的解决提供基本思路, 从而锻炼学生解决问题的能力, 形成学科思维方法, 培养学生的学科思想, 使形成的学科素养落地生根开花结果。

### 参考文献:

- [1] 教育部考试中心. 2017 年高考化学试题评析 [N]. 中国考试, 2017-6-8.
- [2] 叶美琳. 基于“动手学”理论的“盐溶液的酸碱性”教学实录 [J]. 化学教学, 2016, (4): 51~54.
- [3] 赖增荣. 基于微观的盐溶液性质复习研究 [J]. 化学教学, 2017, (3): 35~40.
- [4] 经志俊. 例谈质子守恒的模型认知与教学价值 [J]. 化学教学, 2018, (2): 92~96.
- [5] 邢泰宁. 用图示法快速解决溶液中的质子守恒问题 [J]. 化学教学, 2018, (2): 82~86.
- [6] 徐志宏. 校正法写混合溶液的质子守恒式 [J]. 化学教学, 2018, (1): 87~91.
- [7] 王云生. 关于电解质溶液教学若干问题的探讨 [J]. 化学教学, 2017, (10): 40~43.