

分析反应 理清关系

——“存在反应的溶液中的粒子浓度关系”解题策略

江苏省邗江中学 225009 张新中

存在反应的溶液中的粒子浓度关系是高考的热点内容,归纳起来,主要有以下几种考查方式:

一、简单反应

例1 25℃时,下列有关溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是()。

A. pH = 2 的 CH₃COOH 溶液与 pH = 12 的 NaOH 溶液等体积混合: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

B. 0.1 mol · L⁻¹ CH₃COONa 溶液与 0.1 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液等体积混合 (pH = 4.75): $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+)$

C. 0.1 mol · L⁻¹ CH₃COONa 溶液与 0.1 mol · L⁻¹ HCl 溶液混合至 pH = 7: $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. 0.1 mol · L⁻¹ Na₂CO₃ 与 0.1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液等体积混合: $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}^+) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$

解析 A 项, pH = 2 的 CH₃COOH 溶液与 pH = 12 的 NaOH 溶液等体积混合,醋酸剩余,溶液显示酸性 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 错误; B 项, 溶液中存在物料守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$, 错误; C 项, 由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 由于 pH = 7, 则有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, 由物料守恒得: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 故 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 由醋酸电离常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 可知此时 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 错误; D 项, 0.1 mol · L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液与 0.1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液等体积混合, 存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) +$

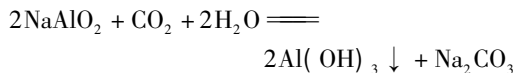
$c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-)$, 根据物料守恒: $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, 两式子整理得到 $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}^+) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$, 正确。

答案: D

解题策略 对于存在简单反应的溶液, 首先应根据题给反应物的物质的量, 判断是恰好完全反应还是哪一个过量, 然后分析电离程度和水解程度哪一个大, 最后再根据水解规律和三大守恒分析粒子浓度的关系。

二、连续反应

例2 向 1L 含 0.01 mol NaAlO₂ 和 0.02 mol NaOH 的溶液中缓慢通入二氧化碳, 随 $n(\text{CO}_2)$ 增大, 先后发生三个不同的反应, 当 $0.01 \text{ mol} < n(\text{CO}_2) \leq 0.015 \text{ mol}$ 时发生的反应是:



判断表 1 所列对应关系正确的是()。

表 1

选项	$n(\text{CO}_2) / \text{mol}$	溶液中离子的物质的量浓度
A	0	$c(\text{Na}^+) > c(\text{AlO}_2^-) + c(\text{OH}^-)$
B	0.01	$c(\text{Na}^+) > c(\text{AlO}_2^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$
C	0.015	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
D	0.03	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 向 1 L 含 0.01 mol NaAlO₂ 和 0.02 mol NaOH 的溶液中缓慢通入二氧化碳, 首先进行的反应为氢氧化钠和二氧化碳反应生成碳酸钠和水, 0.02 mol 氢氧化钠消耗 0.01 mol 二氧化碳, 生成 0.01 mol 碳酸钠; 然后偏铝酸钠和二氧化碳反应生成氢氧化铝和碳酸钠, 0.01 mol 偏铝酸钠消耗 0.005 mol 二氧化碳, 生成 0.005 mol 碳酸钠; 再通入二氧化碳, 二氧化碳和碳酸钠反应生成碳

酸氢钠,消耗 0.015 mol 二氧化碳,生成 0.03 mol 碳酸氢钠。A 项,未通入二氧化碳时,溶液中溶质为 NaAlO_2 和 NaOH ,由电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{AlO}_2^-) + c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Na}^+) < c(\text{AlO}_2^-) + c(\text{OH}^-)$,错误; B 项,当通入的二氧化碳为 0.01 mol 时,则发生反应: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,溶质为 0.01 mol 碳酸钠和 0.01 mol 偏铝酸钠,因为碳酸酸性强于氢氧化铝,所以 AlO_2^- 水解程度比 CO_3^{2-} 强,则 AlO_2^- 浓度小于 CO_3^{2-} 浓度,错误; C 项,当通入的二氧化碳为 0.015 mol 时,发生反应: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$,溶质为 0.015 mol 碳酸钠, CO_3^{2-} 水解使溶液呈碱性,但水解程度很小,故 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$,同时溶液中还存在水的电离,故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-)$,错误; D 项,当通入二氧化碳的量为 0.03 mol 时,发生反应: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3$,溶质为碳酸氢钠,溶液显碱性,离子浓度关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,正确。

答案: D

解题策略 对于连续反应的情况,应熟练掌握相关元素化合物知识,理清反应过程,结合相关物质的用量正确判断相关选项中溶液的成分是解题的关键。

三、滴定过程

例 3 在常温下 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 25 mL 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定,滴定曲线如图 1 所示。对滴定过程中所得溶液中相关离子浓度间的关系,下列说法正确的是()。

- A. a 点: $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-)$
- B. b 点: $5c(\text{Cl}^-) > 4c(\text{HCO}_3^-) + 4c(\text{CO}_3^{2-})$
- C. c 点: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- D. d 点: $c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$

解析 A 项, a 点时 $n(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0125 \text{ L} = 0.00125 \text{ mol}$,反应生成 0.00125 mol

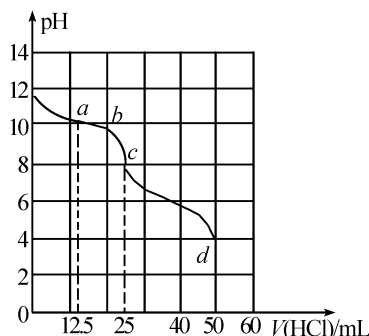


图 1

NaHCO_3 , 剩余 0.00125 mol Na_2CO_3 ,由于 CO_3^{2-} 水解程度大于 HCO_3^- 电离程度,则 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$,错误; B 项, b 点时 $n(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} = 0.002 \text{ mol}$,由物料守恒可知 $5c(\text{Cl}^-) = 4c(\text{HCO}_3^-) + 4c(\text{CO}_3^{2-}) + 4c(\text{H}_2\text{CO}_3)$,则 $5c(\text{Cl}^-) > 4c(\text{HCO}_3^-) + 4c(\text{CO}_3^{2-})$,正确; C 项, c 点时 $n(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025 \text{ L} = 0.0025 \text{ mol}$,恰好完全反应生成 NaHCO_3 ,由于 HCO_3^- 水解程度较弱,则有 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-)$,错误; D 项, d 点时加入盐酸 0.005 mol,溶液中 NaHCO_3 再继续反应生成 CO_2 ,溶液存在电荷守恒,存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,由于 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$,则 $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$,正确。

答案: BD

解题策略 解答此类题时,首先应弄清图像中横坐标与纵坐标的意义,其次应明确曲线的变化趋势,分析判断各区间段的溶质,最后根据水解规律和三大守恒确定粒子之间的关系。

四、总量固定

例 4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 2 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()。

- A. pH = 2.5 的溶液: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- B. $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中:

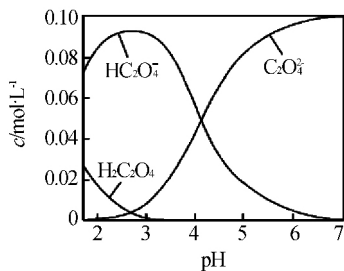


图 2

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

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. $\text{pH} = 7$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

解析 A 项,由图可知 $\text{pH} = 2.5$ 时,溶液中主要存在 HC_2O_4^- ,即 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 错误; B 项,当 $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,此时应为 NaHC_2O_4 溶液,由电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,由物料守恒有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,联立得质子守恒式: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,正确; C 项,由电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{OH}^-) + 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,由图知溶液呈酸性 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$,有 $c(\text{Na}^+) < 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,错误; D 项,由电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, $\text{pH} = 7$,即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,即 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,错误。

答案: B

解题策略 溶液中组成微粒的种类相同时,电荷守恒一定相同,物料守恒应根据反应物的量进行判断;选项中若有等式或几种微粒之和时,则需考虑电荷守恒、物料守恒、质子守恒。

五、强弱未知

例 5 室温下将一元酸 HA 的溶液和 KOH 溶液等体积混合(忽略体积变化)实验数据如表 2:

表 2

实验编号	起始浓度/(mol·L ⁻¹)		反应后溶液的 pH
	c(HA)	c(KOH)	
①	0.1	0.1	9
②	x	0.2	7

下列判断不正确的是()。

A. 实验①反应后的溶液中: $c(\text{K}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

B. 实验①反应后的溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{K}^+) - c(\text{A}^-) = \frac{K_w}{1 \times 10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. 实验②反应后的溶液中: $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 实验②反应后的溶液中: $c(\text{K}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

解析 A 项,表中①的数据说明 HA 为弱酸,由此说明表中②的 $x > 0.2$; 实验①反应后恰好生成 KA,少量 A⁻ 发生水解,则该溶液中 $c(\text{K}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,正确; B 项,据电荷守恒得 $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$,则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{K}^+) - c(\text{A}^-) + c(\text{H}^+)$,错误; C 项,由于 $x > 0.2$,当一元酸 HA 的溶液和 KOH 溶液等体积混合,据物料守恒得 $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正确; D 项,实验②反应后的溶液中除了有 KA 还有过量的 HA 再据电荷守恒得: $c(\text{K}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 正确。

答案: B

解题策略 本题中 HA 的酸性强弱未知,故根据题给数据确定 HA 的酸性强弱是解题的关键。

由以上所举例题可知,对于存在反应的混合溶液,要巧抓“四点”,突破“粒子”浓度关系:

(1) 抓反应“一半”点,判断是什么溶质的等量混合;

(2) 抓“恰好”反应点,生成什么溶质,溶液的酸碱性,是什么因素造成的;

(3) 抓溶液“中性”点,生成什么溶质,哪种反应物过量或不足;

(4) 抓反应“过量”点,溶质是什么,判断谁多、谁少还是等量。准确分析出溶液中存在的反应,才能迅速理清粒子浓度的关系。

(收稿日期: 2018-04-25)