

定量思维在离子浓度比较中的应用

江苏省清江中学 223001 易传波

本文对定量思维在离子浓度比较中的应用进行归类分析。

一、比值关系

依据:一定温度下,水的离子积常数 K_w 、弱酸(弱碱)电离平衡常数 K_a (K_b)、盐的水解平衡常数 K_h 等是一定值。

思路 抓住 K_w 、 K_a 、 K_b 、 K_h 在一定温度下是定量,利用条件改变引起平衡体系中某一个量的变化来确定某比值的变化趋势。

例 1 (1) CH_3COOH 溶液加水稀释后,溶液中的 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 值将如何变化?

(2) 常温下 NH_4Cl 溶液加水稀释,溶液中的 $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}$ 值将如何变化?

解析 (1) CH_3COOH 溶液中存在电离平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, 加水稀释时平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小。因 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a}$,

温度不变,则平衡常数 K_a 不变,故 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 值将变小。

(2) 溶液中存在水解平衡 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $K_h = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$, 在一定温度下是定值, $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-) c(\text{H}^+)} = \frac{K_h}{K_w}$, 故该比值不变。

二、大小关系

依据 溶液中物质发生水解与电离的主次之分;电荷守恒、物料守恒。

思路 某些物质在溶液中存在水解与电离两个过程,解题中要分清主次、找准来源。对于单一酸式盐溶液中的微粒大小关系,要分析水解和电离程度的相对大小,结合电荷守恒作为解题重要依据;对于混合溶液中微粒大小关系,首先分析溶液的酸碱性,比较 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小,

►①该图中的结构式中还标出了中心原子的孤电子对数(除表示出共价键外,还显示了孤电子对),叫路易斯结构式。这种表示方法为分析多原子分子的单质(如 P_4 、 S_8)中原子的杂化轨道类型提供了参考模式,即可以根据路易斯结构式判断出分子中 σ 键电子对数和孤电子对数,或根据电子式判断价层电子对数,进而确定原子的杂化轨道类型。 P_4 、 S_8 中 P、S 的杂化轨道类型均为 sp^3 。

②含孤电子对的 VSEPR 模型与分子的实际立体构型关系:当中心原子上有孤电子对时,其理论模型与实际构型并不一致;将 VSEPR 模型中的孤电子对去掉,即得分子的实际立体构型。

③ H_2O 和 NH_3 的 VSEPR 模型相同,都是四面体形,但实际构型不一致,是因为孤电子对数不相同,且影响 H_2O 和 NH_3 的键角大小。孤电子对之

间的斥力 > 孤电子对与共用电子对之间的斥力 > 共用电子对之间的斥力,双键与双键之间的斥力 > 双键与单键之间的斥力 > 单键与单键之间的斥力。

当氢化物的中心原子不同(如 PH_3 、 NH_3 、 H_2S)或中心原子相同而结合原子不同(如 NF_3 、 NH_3)时,可根据原子的电负性大小及“成键电子对离中心原子远近”及孤电子对数多少解释其键角产生差异性的原因。

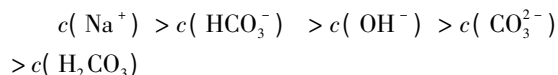
当解释含有双键(存在 π 键)的物质中键角的大小时,应强调双键中的 π 键对成键的单键排斥作用较强,而影响键角,如 HCHO 中 $\angle \text{HCH}$ 实际略小于 120° 。

(收稿日期:2017-05-20)

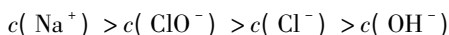
再依据电荷守恒、物料守恒等判定其它粒子的浓度大小。

例2 常温下,下列溶液中的微粒浓度关系正确的是()。

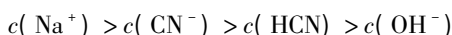
A. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液中:



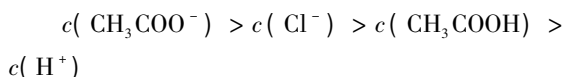
B. 向饱和氯水中加入 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 7$, 所得溶液中:



C. $\text{pH} = 9.4$ 、浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCN 与 NaCN 的混合溶液中:



D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ 溶液与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸等体积混合后的酸性溶液中:



解析 A 选项中, NaHCO_3 溶液中存在两个平衡: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, 溶液显碱性, 即 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 可定量判断 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$; 再结合水的电离, 可定量判断 NaHCO_3 溶液中存在: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$, A 错误。

B 选项, 氯水中存在 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, 物料守恒可知: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{HClO})$, 加入 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 再定量判断 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{OH}^-)$, B 错误。

C 选项, 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCN 与 NaCN 的混合溶液, $\text{pH} = 9.4$ 溶液为碱性, 以水解平衡为主, 故 $c(\text{HCN}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-)$, C 错误。

D 选项, 混合后溶液中含等量的 NaCl、 CH_3COOH 及 CH_3COONa 溶液显酸性, 以 CH_3COOH 电离为主, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$, D 选项正确。

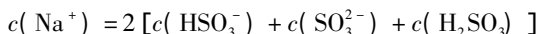
三、等式关系

依据 电荷守恒、物料守恒、质子守恒。

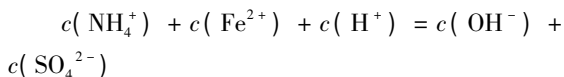
思路 判断离子浓度大小的关系, 可以依据题目的要求, 依次通过溶液的酸碱性、电荷守恒式、物料守恒式、质子守恒式展开逐一分析得出结论。

例3 常温下,下列溶液中的微粒浓度关系正确的是()。

A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 通入少量 SO_2 :

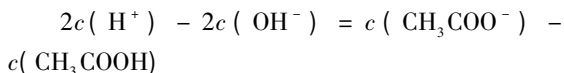


B. $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中:



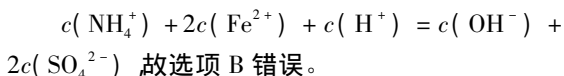
C. $\text{pH} = 11$ 的氨水与 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液等体积混合:



解析 Na_2SO_3 溶液中存在物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)]$, 向 Na_2SO_3 溶液中通入少量 SO_2 后, S 元素物质的量增加, 上述物料守恒式不再成立, 故选项 A 错误。

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中电荷守恒式为:



$\text{pH} = 11$ 的氨水与 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合, 氨水过量, 溶液显碱性, 选项 C 错误。

D 选项, 混合溶液为物质的量比为 1:1 的 CH_3COOH 与 CH_3COONa , 由电荷守恒式 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 和物料守恒 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 得出质子守恒: $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$, 故正确答案为 D。

在试题中出现定量分析归根到底是源于化学基础知识的熟练掌握和技能技巧的灵活运用, 通过思维的敏捷性、严密性等, 才能正确思考、快速答题。

(收稿日期: 2017-05-05)