

小议溶液中的离子浓度比较

黑龙江省七台河市第一中学 154600 李 磊

电解质溶液中离子浓度大小比较问题,是高考的“热点”之一。多年以来全国高考化学试卷年年涉及这种题型。这种题型考查的知识点多,灵活性、综合性较强,有较好的区分度,它能有效地测试出学生对强弱电解质、电离平衡、电离度、水的电离、pH、离子反应、盐类水解等基本概念的掌握程度及对这些知识的综合运用能力。

首先,必须有如图 1 所示的正确思路:

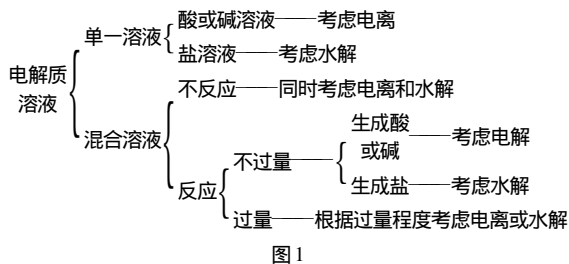


图 1

其次,要掌握解此类题的三个思维基点:电离、水解和守恒(电荷守恒、物料守恒及质子守恒)。对每一种思维基点的关键、如何切入、如何展开、如何防止漏洞的出现等均要通过平时的练习认真总结,形成技能。

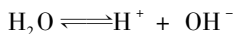
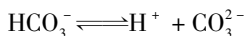
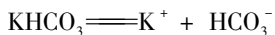
第三,要养成认真、细致、严谨的解题习惯,要在平时的练习中学会灵活运用常规的解题方法,例如:淘汰法、定量问题定性化、整体思维法等。

一、电荷守恒

电解质溶液中,不论存在多少种离子,溶液总是呈电中性,即阴离子所带负电荷总数一定等于阳离子所带正电荷总数,也就是电荷守恒定律。在这个定律中,首先要注意的是溶液呈电中性这个关键词,溶液呈电中性与溶液呈中性是两个不同的概念,溶液呈中性则说明存在如下关系: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。所以理解其概念就不会混淆了。

如在 KHCO_3 溶液中必存在以下关系 $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

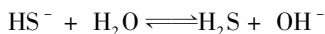
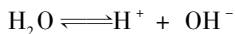
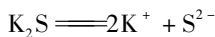
分析:溶液中存在以下的电离和水解:



所以溶液中存在 K^+ 、 H^+ 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 这些离子,由于 CO_3^{2-} 带 2 个负电荷,阴离子所带负电荷总数为 $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$,阳离子所带正电荷总数为 $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+)$ 。根据电荷守恒定律,两者相等得如下关系式: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

二、物料守恒

电解质溶液中,由于某些离子能够水解,离子的种类可能增多,但某些关键性的原子总是守恒的。如在 K_2S 溶液中,存在如下电离和水解:



故硫元素以 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S 三种形式存在,但不管怎样,钾原子的物质的量总是硫原子物质的量的 2 倍。所以就有:

$$c(\text{K}^+) = 2[c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})] = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$$

三、质子守恒

质子守恒是指电解质溶液中的粒子电离出氢离子(H^+)总数等于粒子接受的氢离子(H^+)总数加上游离的氢离子(H^+)数。或者理解为电解质溶液中分子或离子得到或失去的质子的物质的量应相等。

如 Na_2S 水溶液中的质子转移 $c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{OH}^-)$

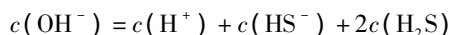
实际上,质子守恒也可以根据电荷守恒和物料守恒联合求得。

$$\text{电荷守恒: } c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) \quad ①$$

物料守恒:

$$c(\text{Na}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) \quad ②$$

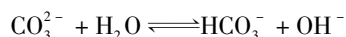
将②代入①式,化简得:



四、盐类水解

在溶液中盐的离子跟水所电离出的 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质的反应,叫做盐类的水解。

强酸弱碱盐如 NH_4Cl 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等水解后溶液呈酸性;强碱弱酸盐如 CH_3COONa 、 Na_2CO_3 等水解后溶液呈碱性。多元弱酸盐还要考虑分步水解,如



下面以物质的量浓度和体积均相同的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 两种稀溶液为例(设前者溶液中离子数目为 x_1 ,后者溶液中离子数目为 x_2)来分析离子数目的大小关系。

(1) 直接从离子总浓度入手分析

在碳酸钠溶液中: $x_1 = c(\text{Na}^+) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}^+)_1 + c(\text{OH}^-)_1$

在硫酸钠溶液中: $x_2 = c(\text{Na}^+) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{H}^+)_2 + c(\text{OH}^-)_2$

CO_3^{2-} 水解分两步进行,第一步水解生成 HCO_3^- ,第二步 HCO_3^- 再水解生成 H_2CO_3 ,但第二步水解程度跟第一步比较可以忽略不计。若不考虑第二步水解,对于物质的量浓度相等的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 两种稀溶液有: $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{SO}_4^{2-})$

Na_2SO_4 溶液中, SO_4^{2-} 不水解,溶液显中性, $c(\text{H}^+)_2 + c(\text{OH}^-)_2 = 2 \times 10^{-7}$ 。在 Na_2CO_3 溶液中,由于 CO_3^{2-} 易水解,溶液显碱性, $c(\text{OH}^-)_1 \gg 1 \times 10^{-7} > c(\text{H}^+)_1$ 。

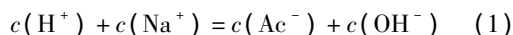
综上所述有: $c(\text{H}^+)_1 + c(\text{OH}^-)_1 > c(\text{H}^+)_2 + c(\text{OH}^-)_2$ 。所以 $x_1 > x_2$ 。

结论:多元弱酸根离子水解反应后,溶液中离子总数增加,水解程度越大,离子总数增加越多。

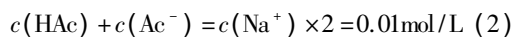
例1 把 0.02 mol/L HAc 溶液和 0.01 mol/L NaOH 溶液等体积混合,则混合溶液中微粒浓度关系正确的是()。

- A. $c(\text{Ac}^-) > c(\text{Na}^+)$
- B. $c(\text{HAc}) > c(\text{Ac}^-)$
- C. $2c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) - c(\text{HAc})$
- D. $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$

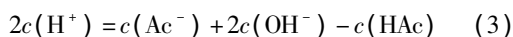
解析 由电荷守恒关系可得:



由物料守恒关系可得:



由(2)可知 D 正确。将(1) $\times 2 +$ (2)可得:



C 选项错误。

例2 用物质的量都是 0.1 mol 的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 配制成 1 L 混合溶液,已知其中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$,对该混合溶液的下列判断正确的是()。

- A. $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.2 \text{ mol/L}$
- C. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- D. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = 0.2 \text{ mol/L}$

解析 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液中, CH_3COOH 的电离和 CH_3COONa 的水解因素同时存在。已知 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$,根据电荷守恒 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,可得出 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$ 。说明混合溶液呈酸性,进一步推测出 0.1 mol/L 的 CH_3COOH 和 0.1 mol/L 的 CH_3COONa 溶液中,电离和水解这一对矛盾中起主要作用是电离,即 CH_3COOH 的电离趋势大于 CH_3COO^- 的水解趋势。根据物料守恒,可推出 B 是正确的。

例3 在 Na_2CO_3 溶液中,下列等量关系正确的是()。

- A. $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- B. $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- C. $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{HCO}_3^-) + 4c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- D. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

分析 由质子守恒可知 A 项的正确关系式应为 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$,由物料守恒可知 B 项的正解关系式应为: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$,由质子守恒式和物料关系式联合可推出 C 项是正确的。再由电荷守恒可知 D 项正确关系式应为: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 。正确答案为:C。(收稿日期:2016-03-15)