

## 溶液中平衡问题探微

江苏省栟茶高级中学 226406 吴美红

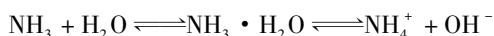
### 一、反应条件对平衡移动的影响

#### 1. 温度

升温平衡向吸热反应方向移动,降温平衡向放热反应方向移动,但对于有气体参加或生成的可逆反应而言,气体物质溶解性受温度影响,平衡移动情况要具体分析。

例 1 把某浓度的氨水加热煮沸,溶液的 pH 如何变化?

解析 氨水中存在下列平衡关系:

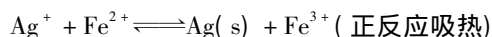


加热煮沸时,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的平衡既向左移动(有  $\text{NH}_3$  逸出),又向右移动(电离度增大),溶液的酸碱性变化主要看这两种趋势的相对强弱,显然加热煮沸时,气体物质溶解度大大减少,溶液中剩余的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  很少,尽管这部分  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离程度增大,整个溶液的碱性必将减弱,酸性增强。

#### 2. 浓度

对气体或溶液而言具有实际意义,对纯液体(或稀溶液中的溶剂水)和固体来说,其浓度为常数,改变其用量一般不影响化学平衡的移动。

例 2 为使平衡体系中有更多银析出,对

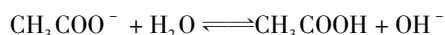


可采取的措施有( )。

- A. 常温下加压      B. 加压并升温  
C. 移去一些析出的银      D. 增大  $\text{Fe}^{2+}$  浓度

解析 此题易错选 C,因为银为固体,改变其用量不影响化学平衡的移动,正确答案应选 D。

例 3 醋酸钠溶液中存在下列水解平衡:



加水稀释,平衡如何移动?为什么?

解析 在弱电解质的水解平衡中,参加反应的水相对于溶液中的水而言是极少量的,此时水可近似地看作纯液体,浓度为常数。故加水稀释,相当于增大了溶液体积,故平衡向离子数目增多的方向移动,即平衡右移。

#### 3. 压强

压强对无气体参加或生成的反应而言,影响不大,可以忽略,对有气体参加或生成的反应而言,由平衡移动原理分析。

### 二、强弱关系

#### 1. 对不同的弱电解质及其盐来说 相同条件

► 通入  $\text{H}_2$  一会儿,再给  $\text{CuO}$  加热,以防止爆炸。那么,用  $\text{CO}$  还原  $\text{CuO}$  时,先加热,后通入  $\text{CO}$  会不会爆炸呢?下面比较这两实验装置的差异和有关数据见表 3。

表 3

实验所用气体来源	着火点	爆炸极限
由启普发生器新制的 $\text{H}_2$	500℃	4.0% ~ 74.2%
由储气瓶储备的 $\text{CO}$	610℃	12.5% ~ 74.2%

气体发生器或储气瓶中出来的  $\text{CO}$  或  $\text{H}_2$ ,本身是经过验纯的。用它们来还原  $\text{CuO}$ ,若有爆炸现象产生,也只能发生在装  $\text{CuO}$  的玻璃管中,由于  $\text{H}_2$  的着火点较低,爆炸极限范围也相对较大,当  $\text{H}_2$  与盛有  $\text{CuO}$  试管中的热空气接触时,很可

能发生爆鸣。这时若  $\text{H}_2$  发生器内也混有空气,则发生器就会发生爆炸。所以用  $\text{H}_2$  还原  $\text{CuO}$  时,应先通  $\text{H}_2$  排净盛  $\text{CuO}$  试管内的空气,同时也消除了  $\text{H}_2$  发生器中混有空气的可能,避免发生爆炸事故。 $\text{CO}$  着火点是 610℃,酒精灯焰不易达到此温度,即使达到亦需较长时间。故先加热  $\text{CuO}$  一会儿,使玻璃管内空气大量排出,通入  $\text{CO}$  很快能排完空气,越过  $\text{CO}$  爆炸极限的上限,而在排空气过程中,因未达  $\text{CO}$  的着火点,就不易引起爆炸。因此  $\text{CO}$  还原  $\text{CuO}$  时可以先加热后通气,以前教材就这样写的。但把先通  $\text{CO}$ (并经验纯)再加热  $\text{CuO}$  作为实验常规,确实比较安全。

(收稿日期:2015-08-10)

下,电解质越强电离越容易,其对应的盐的水解则越弱。反之,电解质越弱,其电离越弱,其相应的盐水解越强。

2. 对多元弱酸及其对应的盐来说,第一步电离(或水解)是主要的,第二步电离(或水解)是次要的。

例 4 标准状况下,向 100 mL 3 mol/L 的 NaOH 溶液中缓缓通入 4.48 L CO<sub>2</sub> 气体,充分反应后溶液中离子浓度大小排列顺序正确的是( )。

A.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

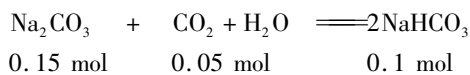
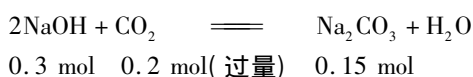
B.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

C.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$

D.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 CO<sub>2</sub> 与 NaOH 的反应与反应物的量有关,CO<sub>2</sub> 过量产物应为酸式盐,NaOH 过量产物应为正盐,适量时产物既有正盐又有酸式盐,现根据反应分析如下:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4.48 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.2 \text{ mol}$$



故:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol}$

因为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 水解强于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,所以  $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ,产物为强碱弱酸盐,故有  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ,D 答案正确。

### 三、等恒关系

1. 任何时候,纯水或水溶液中,水电离出来的氢离子数目等于水电离出来的氢氧根离子的数目。25℃的纯水中:  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

2. 25℃时,不论是纯水,还是酸、碱、盐的稀溶液中都有:  $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}$

例 5 某溶液中,水电离出来的  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ,则该溶液的 pH 为( )。

A. 2    B. 12    C. 8    D. 无法计算

解析 因为水电离出来的  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ,小于纯水中氢离子的浓度,故该溶液

中溶质离子对水的电离起了抑制作用。该溶液可能为酸溶液或碱溶液。若为酸溶液,溶液中 OH<sup>-</sup> 完全来源于水的电离,则  $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ ,由水的离子积可知溶液中  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,故 pH = 2;若溶液为碱溶液,溶液中氢离子完全来源于水的电离,故溶液 pH = 12。正确答案为: A、B。

3. 电荷守恒,即电解质溶液中,所有阳离子所带正电荷总数一定等于所有阴离子所带负电荷总数,整个溶液不显电性。

例 6 某一元强酸 HA 溶液与一元碱 MOH 反应后溶液呈中性,下列判断正确的是( )。

A. 加入的碱过量

B. 生成的盐不发生水解

C. 混合前酸与碱中溶质的物质的量相等

D. 反应后溶液中 A<sup>-</sup>、M<sup>+</sup> 物质的量浓度相等

解析 反应后溶液呈中性,即  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,整个溶液中电荷守恒即:  $c(\text{H}^+) + c(\text{M}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$ ,可知 D 答案正确。

4. 溶液中有关离子守恒

例如 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中存在下列等恒关系。

①元素的原子个数守恒:  $c(\text{Na}) : c(\text{C}) = 2 : 1$ ,即  $c(\text{Na}^+) = 2 \times [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)] = 0.1 \text{ mol/L}$

②OH<sup>-</sup> 来源守恒: OH<sup>-</sup> 来源于水的电离  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

### 四、溶液酸碱性判定

1. 常温下酸性溶液: pH < 7 即  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ,可能情况有: (1) 酸溶液; (2) 强酸弱碱盐溶液; (3) 某些强碱的酸式盐溶液,如 NaHSO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaHSO<sub>3</sub>; (4)  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$  的弱酸与强碱溶液等体积反应。

2. 碱性溶液: pH > 7 即  $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ,可能情况有: (1) 碱溶液; (2) 强碱弱酸盐溶液; (3)  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$  的强酸与弱碱等体积反应。

3. 中性溶液: pH = 7,即  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。 (1) 强酸强碱盐溶液; (2) 稍过量的弱酸与强碱反应; (3) 稍过量的弱碱与强酸反应; (4)  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$  的强酸强碱等体积反应。

(收稿日期: 2015 - 07 - 15)