

电解质溶液中微粒浓度比较的解题研究

江苏省仪征中学 211900 高志鹏

一、试题特点及解题要领

电解质溶液中微粒浓度大小比较在各类考试中均是较重要的题型,常以选择或填空的形式出现,注重考查学生思维的灵活性和深刻性。常见为一种电解质溶液中或两种电解质溶液混合后,各种微粒浓度关系的判断。

解此类题的要领是掌握“两个平衡、两个原理”;即弱电解质的电离平衡、盐类的水解平衡和电解质溶液中的电荷守恒与物料守恒原理。

二、常见题型归类例析

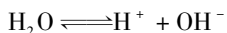
1. 一种电解质溶液中微粒浓度关系的比较

(1) 弱酸溶液。解题时应抓住弱酸的电离平衡,多元弱酸以第一步电离为主,以后电离程度逐渐减弱。

例1 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2S 溶液中,下列微粒浓度关系正确的是()。

- A. $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- B. $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. $c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
- D. $c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 在 H_2S 溶液中存在下列平衡:



故有 $c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 即 C 正确;再依电荷守恒可知 B 也正确;而依硫原子守恒(物料守恒)有: $c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 故 D 错 选 B、C。

(2) 弱碱溶液。解题时应抓住弱碱的电离平衡即可。

例2 用水稀释 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水时,溶液中随着水量的增加而减小的是()。

- A. $c(\text{OH}^-) / c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
- B. $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) / c(\text{OH}^-)$
- C. $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积
- D. OH^- 的物质的量

解析 氨水的主要成分为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 存在电离平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

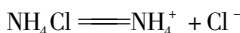
当加水稀释时,有以下特点:① $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 变小;② $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离度变大 $c(\text{OH}^-)$ 变大,但 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 变小的程度比 $c(\text{OH}^-)$ 变小的程度更大(因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离度增大所致);③ OH^- 的个数增加;④水的离子积不变。故答案为 B。

(3) 强酸弱碱盐溶液。解题时应抓住弱碱阳离子的水解平衡,还应明确:发生水解的阳离子只是一少部分,即水解是微弱的。

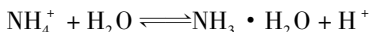
例3 在 NH_4Cl 溶液中,下列关系正确的是()。

- A. $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- C. $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

解析 NH_4Cl 完全电离:



又有少部分 NH_4^+ 水解:



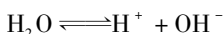
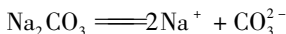
故溶液显酸性,即有: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 选项 A 正确。

(4) 强碱弱酸盐溶液。解题时应抓住弱酸根离子的水解,多元弱酸的酸根离子水解以第一级水解为主,以后逐渐减弱,但每步均产生 H^+ 。

例4 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液中,下列关系正确的是()。

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

解析 在 Na_2CO_3 溶液中存在着:



由于 CO_3^{2-} 的水解,使得: $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{CO}_3^{2-})$; 两步水解过程中均产生 OH^- , 故溶液显碱性,即 $c(\text{H}^+)$ 极小,故有: $c(\text{OH}^-) \gg c(\text{H}^+)$, 这样有:

$c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{H}^+)$, 即 C 正确; 再依物料守恒有: $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$ 故 D 错, 即本题答案为 C。

2. 两种电解质溶液混合后, 各种微粒浓度关系的比较

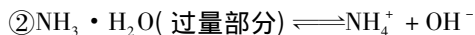
解题时应抓住两溶液混合后生成盐的水解情况, 若混合后弱电解质有剩余, 则还应讨论弱电质的电离情况。必要时还需比较盐的水解及弱电质的电离程度的相对大小。下面仅以一元酸、碱及其盐为例分类解析。

(1) 强酸与弱碱溶液混合

例 5 将 pH=3 的盐酸溶液和 pH=11 的氨水等体积混合后, 溶液离子浓度关系正确的是()。

- A. $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 pH=3, $c(\text{HCl}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 pH=11 的氨水中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \gg 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即远大于盐酸的浓度。故二者等体积混合后, 氨水过量, 混合液中存在: ① $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$



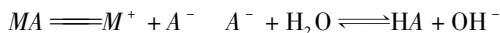
因②式 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度大于①式 NH_4^+ 的水解程度, 故有 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$; 又由于氨水过量, 使溶液显碱性, 即有 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; 而氨水为弱电解质, 故电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 一定小于 $c(\text{Cl}^-)$, 因此有: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 即选 B。

(2) 强碱与弱酸溶液混合

例 6 等体积、等浓度的 MOH 强碱溶液与 HA 弱酸溶液混合后, 溶液中有关离子浓度应满足的关系为()。

- A. $c(\text{M}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. $c(\text{M}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- C. $c(\text{M}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- D. $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$

解析 由题意知, 强碱 MOH 与弱酸 HA 恰好完全反应, 生成强碱弱酸盐 MA, 溶液中存在着下列关系:



由于 A^- 水解, 故使 $c(\text{M}^+) > c(\text{A}^-)$, 溶液显碱性, 即有 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; 又因为水解的只是一部分 A^- , 故 $c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-)$, 因此有 $c(\text{M}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; 再依电荷守恒可知 D 也正确。即答案为 C、D。

(3) 强酸与强碱弱酸盐溶液混合

例 7 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸钠溶液 20 mL 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 10 mL 混合后, 溶液显酸性, 则溶液中有关微粒的浓度关系正确的是()。

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

解析 由题中条件可知, 混合后所得溶液为等浓度的 CH_3COONa 、 CH_3COOH 、 NaCl 的混合溶液, 存在着: CH_3COONa 、 CH_3COOH 、 NaCl 的混合溶液, 存在着: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$



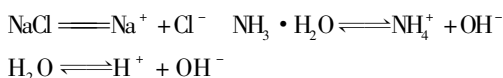
两平衡中, CH_3COOH 的电离占主要地位, 故溶液显酸性, 因此有: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 即 B 正确; 再依电荷守恒知 D 也正确, 故答案为 B、D。

(4) 强碱与强酸弱碱盐溶液混。

例 8 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液等体积混合后, 离子浓度关系正确的是()。

- A. $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 由题中条件知, 混合后得到等浓度的 NaCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 溶液中存在着:



由上述三式可知: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离程度较小, 故有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故选 B。

(收稿日期: 2015-08-12)