

# 突破难点 重在方法

## ——溶液中离子浓度关系判断的策略

江苏省南京市大厂高级中学 210044 李正 林尤宏

在化学高考选择题中,学生感到最棘手的是有关离子浓度关系的判断。此类题中,有酸、碱、盐溶液混合产物的判断和剩余酸、碱再电离或盐的水解的判断;有 pH 大小的判断及水的电离的判断;有等量关系的判断和离子浓度大小的判断;还有中和滴定的图像分析等。因此,关系复杂,难度大,往往无从下手。现介绍突破此难点的步骤方法如下。

一、根据反应物混合的量比确定溶质的组成及原始量比

例 1 0.2 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液等体积混合 (pH < 7)

溶质为:  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$

例 2 0.05 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液和 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCN 溶液等体积混合 (pH > 7)

溶质为:  $n(\text{HCN}) = n(\text{NaCN})$

例 3 20.00 mL 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中加入 0.2000 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液 10.00 mL

溶质判断:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaNH}_4\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$n(\text{Na}^+) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

例 4 0.2 mol · L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液等体积混合

溶质为:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3)$

二、根据溶质的组成和原始量比确定等量关系

1. 电荷守恒

溶液中阳离子所带正电荷总浓度 = 阴离子所带负电荷总浓度。此守恒关系只与离子的种类有关,与反应物的量比关系不大。

CH<sub>3</sub>COOH 溶液与 NaOH 溶液混合,总有:  
 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液与 NaOH 溶液混合,总有:  
 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

NaHCO<sub>3</sub> 溶液与 NaOH 溶液混合,总有:

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

2. 物料守恒

根据溶质的组成和原始量比,确定等量关系,再运用等量代换原理,确定电离或水解后各微粒浓度的等量关系。

例 1 中:  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$

$2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$

例 3 中:  $n(\text{NaNH}_4\text{SO}_4) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$ ; 考虑到  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  再部分电离生成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$ , 还可推出以下等量关系:

$c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$

$c(\text{NH}_4^+) - c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

例 4 中:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3)$

$2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$

3. 水电离的 H<sup>+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 守恒

水电离的  $c(\text{H}^+) =$  水电离的  $c(\text{OH}^-)$

此定量关系可以通过分析水解消耗的 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 与溶液中剩余的 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的关系进行等量代换列出关系式,但难度较大,简单的方法是将电荷守恒与物料守恒两个关系式相加,消去金属离子的浓度,就可得到此守恒关系式。

例 4 中,将  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$  与  $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$  两式相加,消去  $\text{Na}^+$ , 就得到:

$c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{H}^+)$

4. 一元弱酸与对应的强碱弱酸盐或一元弱碱与对应的强酸弱碱盐等物质的量共存,有以下等量关系

例1中:  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$  ( $\text{pH} < 7$ , 电离为主)

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2[c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)]$$

例3中:  $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  ( $\text{pH} > 7$ , 电离为主)

$$c(\text{NH}_4^+) - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2[c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)]$$

例2中:  $n(\text{HCN}) = n(\text{NaCN})$  ( $\text{pH} > 7$ , 水解为主)

$$c(\text{HCN}) - c(\text{CN}^-) = 2[c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)]$$

三、根据溶质的组成和原始量比判断不等量关系

在溶质各微粒原始量比的基础上,再考虑弱酸、弱碱的微弱电离或是盐的水解,就可判断各微粒浓度的不等量关系(大小顺序)。

例1中:  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

例2中:  $c(\text{HCN}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

例3中:  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

例4中:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

#### 四、典例解析

典例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. 0.1 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONa 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液等体积混合:

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$$

B. 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 氨水等体积混合 ( $\text{pH} > 7$ ):

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-)$$

C. 0.2 mol · L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液等体积混合:

$$2/3c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

D. 0.1 mol · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液与 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液等体积混合 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为二元弱酸):

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

解析 A 选项中的溶质组成为:  $n(\text{NaCl}) =$

$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ ,再考虑到 CH<sub>3</sub>COOH 有少量电离生成 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,且大于水的电离,所以 A 选项正确。

B 选项中的溶质组成为:  $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,由于  $\text{pH} > 7$ ,以 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 再少量电离为主,因此可判断:  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-)$ 。所以 B 选项错误。

C 选项中的溶质组成为:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3)$ ,由物料守恒得知:

$$2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$$
。所以 C 选项正确。

D 选项中的溶质组成为:  $n(\text{NaHC}_2\text{O}_4) = n(\text{NaCl})$ ,根据电荷守恒可知:  $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$ ,所以 D 选项错误。

典例2 常温下,用 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液滴定 20.00 mL 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH 溶液滴定曲线如图 1。下列说法正确的是( )。

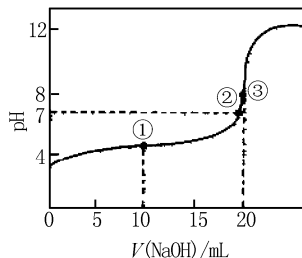


图 1

A. 点①所示溶液中:  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

B. 点②所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

C. 点③所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$

D. 滴定过程中可能出现:  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 点①所示溶液中:  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$  且  $\text{pH} < 7$ ,再考虑到 CH<sub>3</sub>COOH 有少量电离生成 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,应有  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{Na}^+)$ ,对比电荷守恒关系式:  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \blacktriangleright$

## “余量思维法”思考化学问题更全面

重庆江津区第二中学校 402284 张 洪

所谓“余量思维法”是指:根据已知的因果关系,某几种原因能引起某种结果  $M$ ,但实际观察中发现这几种原因却引起了更复杂的结果 ( $M + N$ ),在结果  $M + N$  中,逐步排除各个原因引起的各个结果,最后剩下结果  $N$ ,然后再从剩余的结果  $N$  中寻找产生这部分结果的原因  $N'$ ,这种寻求因果关系的逻辑方法叫剩余法。它是“求同、求异”因果推理的补充,在科学的发现中有过重要的作用。

同样在中学化学问题的解决中有其独到的作用,现举例说明如下。

例 1 已知:硫氰  $[(SCN)_2]$  为拟卤素,性质与卤素单质相似,其阴离子  $(SCN^-)$  的性质与卤素离子相似。现将氯化铁与硫氰化钾混合生成血红色的溶液一分为三,并分别作如下操作:

- (1) 通入二氧化硫气体;
- (2) 加入酸性高锰酸钾溶液;
- (3) 加入氟化钾固体。

►  $+ c(OH^-) = c(Na^+) + c(H^+)$  可知,  $c(CH_3COO^-) + c(OH^-) > c(CH_3COOH) + c(H^+)$ ,所以 A 选项错误。

点③所示溶液中:刚好中和,溶质是  $CH_3COONa$ ,由于  $pH > 7$ ,考虑到  $CH_3COO^-$  再有少量水解,生成等量的  $CH_3COOH$  和  $OH^-$ ,由于  $H_2O$  也电离少量的  $OH^-$ ,可知:  $c(Na^+) > c(CH_3COO^-) > c(OH^-) > c(CH_3COOH) > c(H^+)$ ,所以 C 选项错误。

由于点②所示溶液中,存在物料守恒:  $c(Na^+) = c(CH_3COOH) + c(CH_3COO^-)$ ;点②所示溶液加入的  $NaOH$  略少于③,所以点②所示溶液中:  $c(Na^+) < c(CH_3COOH) + c(CH_3COO^-)$ ,所以 B 选项错误。

对于 D 选项,如果溶质组成是  $n(CH_3COOH) > n(CH_3COONa)$ ,且再电离的  $n(CH_3COOH) \geq$

结果溶液颜色都褪去。试解释褪色的原因。

分析 我们知道溶液呈血红色是因为铁离子与硫氰根离子结合生成了红色的硫氰化铁的缘故,且该反应是可逆反应。若反应朝着硫氰化铁解离的方向进行,则溶液颜色会变浅;当铁离子或硫氰根离子不存在或很少时溶液会变成无色或呈铁离子的棕黄色。同时我们也了解到铁离子具有氧化性,硫氰根离子具有还原性(拟卤素其离子与卤素离子性质相似)。

因此,通入二氧化硫气体和加入酸性高锰酸钾溶液使血红色褪色的原因,可作如下解释:二氧化硫具有还原性能还原铁离子转化为亚铁离子,使化学平衡向硫氰化铁解离的方向进行,导致红色褪去;高锰酸钾具有强氧化性氧化硫氰根离子,同样也使化学平衡向硫氰化铁解离的方向进行,导致红色褪去。

那么,氟化钾既没有氧化性也没有还原性,它不可能通过氧化还原的方法使红色褪去,这说明

$n(Na^+)$ ,则可能出现:  $c(CH_3COOH) > c(CH_3COO^-) > c(H^+) > c(Na^+) > c(OH^-)$ 。所以 D 选项正确。

综上所述,突破此难点的要诀是:

反应量比定产比,物料守恒做凭据。

电荷守恒找离子,电荷数目作系数;

质子守恒水决定,电、物守恒两加和。

根据溶液酸碱性,水解、电离主导明;

原始量比为基础,再看离、解量迁移;

微弱迁移量改变,浓度大小可确定。

浓度加和比数值,体积变化是关键。

溶液中性点特殊,弱酸(碱)对应盐共有;

弱盐虽多不水解,弱酸(碱)存在未电离;

浓度关系直接看,物料守恒更直观。

图像分析点和线,各点组成先呈现;

依上步骤再分析,举一反三妙解题。

(收稿日期:2015-06-25)