

## 离子平衡中几个重要的解题方法

湖北省荆门市龙泉中学 448000 杨玲

“水溶液中的离子平衡”这一章节知识是《选修4 化学反应原理》的重点及难点知识,其知识点多而抽象、理论性强。以下是笔者在离子平衡教学中总结出的几个重要的解题方法,供大家参考。

### 一、“守恒”的方法

例1 稀 HF 溶液加水稀释的过程中,  $c(\text{F}^-)/c(\text{H}^+)$  的变化是增大、减小, 还是不变?

解答 在加水的过程中,  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{F}^-)$  都减小, 比值的变化不易判断, 但根据电荷守恒进行转换, 问题简单明了。

由于  $c(\text{H}^+) = c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-)$ , 则  $c(\text{F}^-)/c(\text{H}^+) = [c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)]/c(\text{H}^+) = 1 - c(\text{OH}^-)/c(\text{H}^+)$ 。而在加水的过程中,  $c(\text{H}^+)$  减小  $\rightarrow K_w/c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$  增大  $\rightarrow c(\text{OH}^-)/c(\text{H}^+)$  增大  $\rightarrow 1 - c(\text{OH}^-)/c(\text{H}^+)$  减小。故稀 HF 溶液加水稀释的过程中  $c(\text{F}^-)/c(\text{H}^+)$  减小。

例2 pH = 6  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,  $c(\text{H}^+) - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) =$  \_\_\_\_\_。

解答  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  的具体值无法得知, 但换个角度, 由质子守恒可知:  $c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$ , 所以  $c(\text{H}^+) - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例3 已知  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  的混合溶液中  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解答 由电荷守恒可知:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

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

故问题就转化为:  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$

由题干已知条件易得答案:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

小结 在判断变化或求具体数值时, 用“守

恒”来减少变量或用“守恒”来代换就格外简单而准确。

### 二、“忽略”的方法

例4 等浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  的混合液中  $c(\text{CO}_3^{2-})$  \_\_\_\_\_  $c(\text{HCO}_3^-)$  (填“>”“<”或“=”)。

解答 在溶液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水解消耗  $\text{CO}_3^{2-}$  生成  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{NaHCO}_3$  中  $\text{HCO}_3^-$  既存在电离消耗  $\text{HCO}_3^-$  生成  $\text{CO}_3^{2-}$ 、又存在水解。三个平衡搅在一起, 给结果的判断带来困难。这时抓住“主要”、忽略“次要”就显得尤为重要了。

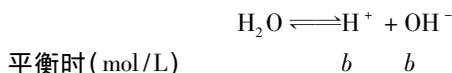
忽略1 由于  $\text{NaHCO}_3$  水解程度比电离程度大得多 (比较  $K_a$  和  $K_b$  可知), 所以忽略它的电离, 只考虑它的水解。

忽略2 由于  $\text{NaHCO}_3$  的水解程度比  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  小得多, 所以  $\text{NaHCO}_3$  的水解也被忽略。

经过两次忽略, 最后只考虑  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解。  $\text{CO}_3^{2-}$  减少、 $\text{HCO}_3^-$  增多, 故轻松得出答案: 等浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{HCO}_3^-)$ 。

例5 0.2 mol/L 的醋酸溶液中  $c(\text{H}^+) =$  \_\_\_\_\_。已知:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \times 10^{-5}$

解答 溶液中存在两个平衡:



$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) c(\text{H}^+) / c(\text{CH}_3\text{COOH}) = a \times (a + b) / (0.2 - a) = 2 \times 10^{-5}$

这个方程的求解很困难, 接下来作两个忽略处理就简单了。

忽略1 忽略水电离产生极少量的  $\text{H}^+$ ,  $a + b$  就用  $a$  表示。

忽略2 忽略  $\text{CH}_3\text{COOH}$  极微弱的电离,  $0.2 - a$  就用  $0.2$  表示。

这样  $K_a = a \times (a + b) / (0.2 - a) \approx a \times a / 0.2 = 2 \times 10^{-5}$ 。

解得:  $a = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

例6 已知等浓度  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  的混合溶液  $\text{pH} < 7$ , 则溶液中  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Na}^+$  的浓度大小关系为\_\_\_\_\_。

解答  $\text{CH}_3\text{COOH}$  电离消耗  $\text{CH}_3\text{COOH}$  生成  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  水解消耗  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  生成  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 。两个变化搅在一起, 给结果的判断带来困难。这时就应该抓住“主要”、忽略“次要”。

$\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离有使溶液呈酸性的趋势、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  水解有使溶液呈碱性的趋势。已知溶液  $\text{pH} < 7$ , 说明  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离占主要地位, 故忽略  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的水解。

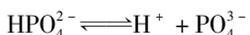
则  $\text{CH}_3\text{COOH}$  减少 ( $< c$ , 设  $c$  为  $\text{Na}^+$  的物质的量浓度)、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  增多 ( $> c$ )、 $\text{Na}^+$  不变 ( $= c$ )。

所以浓度大小关系为  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 。

小结 对于存在多个平衡的体系, 若忽略次要的平衡, 就只需分析占主导地位的那一个。所以“忽略”的方法, 是简化问题的重要法宝。

### 三、“跳出平衡看结果”的方法

例7  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  中存在平衡



加入石灰水后  $c(\text{HPO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{PO}_4^{3-})$  是增大、减小, 还是不变?

思考 加入石灰水后上述两个平衡怎么移动?

解答 跳出平衡看结果——氢氧化钙与  $\text{H}^+$  中和、与  $\text{PO}_4^{3-}$  沉淀, 反应的结果就是:  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{PO}_4^{3-})$  减小, 而酸式盐与强碱可以反应, 故  $c(\text{HPO}_4^{2-})$  也减小。

所以  $c(\text{HPO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{PO}_4^{3-})$  均减小。

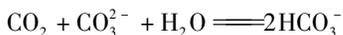
例8 向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中通入  $\text{CO}_2$ , 平衡



将\_\_\_\_\_移。(填“右”“左”或“不”)。

思考  $\text{CO}_2$  是消耗  $\text{CO}_3^{2-}$  平衡左移, 还是消耗  $\text{OH}^-$  平衡右移呢?

解答 跳出平衡看结果——根据已学反应:



得通入  $\text{CO}_2$  后平衡向  $\text{HCO}_3^-$  增多的方向移动, 即右移。

例9 向  $\text{NaHSO}_3$  溶液中加入  $\text{I}_2$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_3)/c(\text{HSO}_3^-)$  的变化是增大、减小, 还是不变?

思考  $\text{NaHSO}_3$  溶液中存在平衡:



$\text{I}_2$  是与  $\text{HSO}_3^-$  反应:



还是与  $\text{H}_2\text{SO}_3$  反应:



解答 已知  $K_{a1} = c(\text{HSO}_3^-) c(\text{H}^+) / c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ , 故  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) / c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+) / K_{a1}$ , 现在只需要看  $c(\text{H}^+)$  的变化就可以了。

跳出平衡看结果—— $\text{I}_2$  不管与  $\text{HSO}_3^-$  反应, 还是与  $\text{H}_2\text{SO}_3$  反应,  $c(\text{H}^+)$  一定增大, 故  $c(\text{H}^+) / K_{a1}$  增大,  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) / c(\text{HSO}_3^-)$  增大。

小结 对于改变条件不易判断平衡移动方向或与哪种微粒反应时, 可以跳出平衡, 直接根据微粒间化学反应的最终结果去进行判断。所以“跳出平衡看结果”的方法, 是简化问题的另一法宝。

### 四、“找参照”的方法

例10 若取  $\text{pH}$ 、体积相等的  $\text{NaOH}$  溶液和氨水分别用水稀释  $m$  倍、 $n$  倍, 稀释后  $\text{pH}$  仍相等, 则  $m$  \_\_\_\_\_  $n$  (填“>”“<”或“=”)。

解答 先找参照: 若填“=”, 由于氨水中加水可以继续电离出  $\text{OH}^-$ , 则此时氨水中  $\text{pH}$  大于  $\text{NaOH}$  溶液。而现在要求  $\text{pH}$  相等, 故在氨水中多加一定体积的水, 因此  $m < n$ 。

例11 等体积氨水与盐酸混合后溶液呈中性, 则  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  \_\_\_\_\_  $c(\text{HCl})$  (填“>”“<”或“=”)。

解答 先找参照: 若填“=”, 则等体积等浓度氨水与盐酸恰好中和, 得到单一溶质  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{pH} < 7$ 。而现在要求  $\text{pH} = 7$ , 故在参照的基础上多加一点碱, 因此  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HCl})$ 。

小结 在所求大小关系不容易判断时, 先找一个合适的参照以降低难度, 得出一个结果后, 再按题目要求进行调节。所以“找参照”的方法, 是得出准确结果的重要途径。

(收稿日期: 2018-09-10)