

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 NH_4Cl 溶液中, $c(\text{H}^+) - c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

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 CH_3COOH 、 CH_3COONa 的混合溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的混合液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) \underline{\hspace{1cm}} c(\text{HCO}_3^-)$ (填“>”“<”或“=”)。

解答 在溶液中 Na_2CO_3 水解消耗 CO_3^{2-} 生成 HCO_3^- ; NaHCO_3 中 HCO_3^- 既存在电离消耗 HCO_3^- 生成 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。

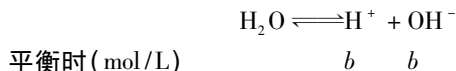
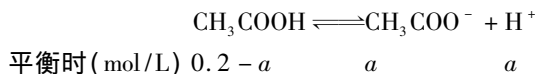
忽略1 由于 NaHCO_3 水解程度比电离程度大得多 (比较 K_a 和 K_b 可知), 所以忽略它的电离, 只考虑它的水解。

忽略2 由于 NaHCO_3 的水解程度比 Na_2CO_3 小得多, 所以 NaHCO_3 的水解也被忽略。

经过两次忽略, 最后只考虑 Na_2CO_3 的水解。 CO_3^{2-} 减少、 HCO_3^- 增多, 故轻松得出答案: 等浓度的 Na_2CO_3 、 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 $c(\text{H}^+) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。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 H^+ , $a + b$ 就用 a 表示。

忽略2 忽略 CH_3COOH 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 CH_3COOH 、 CH_3COONa 的混合溶液 $\text{pH} < 7$, 则溶液中 CH_3COOH 、 CH_3COO^- 、 Na^+ 的浓度大小关系为_____。

解答 CH_3COOH 电离消耗 CH_3COOH 生成 CH_3COO^- ; CH_3COO^- 水解消耗 CH_3COO^- 生成 CH_3COOH 。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”。

CH_3COOH 的电离有使溶液呈酸性的趋势、 CH_3COONa 水解有使溶液呈碱性的趋势。已知溶液 $\text{pH} < 7$, 说明 CH_3COOH 的电离占主要地位, 故忽略 CH_3COONa 的水解。

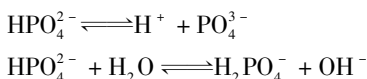
则 CH_3COOH 减少 ($< c$, 设 c 为 Na^+ 的物质的量浓度)、 CH_3COO^- 增多 ($> c$)、 Na^+ 不变 ($= c$)。

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 Na_2HPO_4 中存在平衡



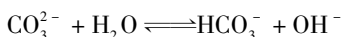
加入石灰水后 $c(\text{HPO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{PO}_4^{3-})$ 是增大、减小, 还是不变?

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 H^+ 中和、与 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。

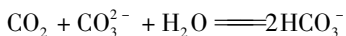
例8 向 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 , 平衡



将_____移。(填“右”“左”或“不”)。

思考 CO_2 是消耗 CO_3^{2-} 平衡左移, 还是消耗 OH^- 平衡右移呢?

解答 跳出平衡看结果——根据已学反应:



得通入 CO_2 后平衡向 HCO_3^- 增多的方向移动, 即右移。

例9 向 NaHSO_3 溶液中加入 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 NaHSO_3 溶液中存在平衡:



I_2 是与 HSO_3^- 反应:



还是与 H_2SO_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—— I_2 不管与 HSO_3^- 反应, 还是与 H_2SO_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 pH 、体积相等的 NaOH 溶液和氨水分别用水稀释 m 倍、 n 倍, 稀释后 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 OH^- , 则此时氨水中 pH 大于 NaOH 溶液。而现在要求 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 NH_4Cl , $\text{pH} < 7$ 。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)