

## 复习与练习 探究高考中对“溶液中粒子浓度比较”的考查

江苏省黄桥中学 225411 顾 勇

电解质在溶液中的行为决定了溶液中各种粒子的浓度。在粒子浓度比较中,一般都是遵循着三大守恒,即电荷守恒、物料守恒(即原子数目守恒)和质子守恒。本文拟从电解质在溶液中的行为和运用三大守恒解决溶液中粒子浓度比较的分析两个方面进行探究,愿该分析能对同仁对电解质溶液的复习起到一定的作用,并对学生的复习起到指导作用。

### 一、电解质在溶液中的行为

电解质分为酸、碱、盐、金属氧化物和水。所以电解质在溶液中的行为实际就是酸、碱和盐分别在溶液中的行为。电解质按在溶液中的行为又可分为强电解质和弱电解质,即在溶液中能 100% 电离的电解质为强电解质,如强酸、强碱及绝大多数盐,不能 100% 电离的电解质称为弱电解质,如弱酸、弱碱及少部分盐。酸、碱在溶液中的行为比较简单,就是酸或碱的电离及其对水电离产生的抵制作用。但盐在溶液中的行为就比较复杂,有些盐在溶液中不水解,有些盐在溶液中只有阳离子水解,有些盐在溶液中只有阴离子水解,但也有些盐的阴、阳离子都会发生水解;盐中的酸式盐,有些在溶液中会既电离,同时还存在水解。所以在高考中电解质在溶液中的行为的考查主角一直都是在溶液中行为比较复杂的盐。在学习之初,我们将盐又进行了更细致的分类,分为了不水解的强酸强碱盐,还有阳离子水解的强酸弱碱盐,阴离子水解的强碱弱酸盐,还有阴、阳离子都水解的弱酸弱碱盐。这样我们可以分门别类地讨论盐的水解原理及水解的结果:阳离子水解生成  $H^+$ ,而使溶液呈酸性,阴离子水解生成  $OH^-$  而使溶液呈碱性。但不管电解质在溶液中是电离还是水解,还是电离水解同时存在,总是会遵循着一定的规则,那就是只要温度不变,无论是电离还是水解,都会存在一个平衡常数,且都不发生改变。

### 二、三大守恒在粒子浓度比较中的应用

#### 1. 三大守恒式的原理及表达式

电解质在溶液中的行为简单地可分为两类,

一是电离,二是水解。但它们一定会遵循着三大守恒关系:电荷守恒(即溶液中阴离子所带电荷与阳离子所带电荷一定相等)、物料守恒(即原子数目守恒,即加入到水中的物质中的某种原子,不管在水溶液中以何种形式存在,其原子数目一定等于加入水中的原子数)、质子守恒(即不管电解质溶于水发生什么样的变化,是因电离而抑制水的电离,或是因水解而促进水的电离,水电离出的氢离子与水电离出的氢氧根离子一定是相等的)。

三大守恒从上述的文字描述中,可以归纳出其相应的表达式:

(1) 电荷守恒式:溶液中阴离子电荷总数与阳离子的电荷总数相等,即  $\sum c(\text{阴离子}) \times \text{阴离子所带电荷数} = \sum c(\text{阳离子}) \times \text{阳离子所带电荷数}$ 。例如:HF 溶液中的离子有:  $H^+$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ ,所以 HF 溶液中的电荷守恒式:  $c(H^+) = c(F^-) + c(OH^-)$ ;再如 NaF 溶液中存在的离子为  $Na^+$ 、 $H^+$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ ,所以 NaF 溶液中的电荷守恒式:  $c(Na^+) + c(H^+) = c(F^-) + c(OH^-)$  等等。书写电荷守恒式的关键是要将溶液中的所有变化过程弄清楚,只有这样才能列出所有的阴、阳离子,也才可能正确地写出电荷守恒式。

(2) 物料守恒式:物料守恒式就是指溶液中的原子数目守恒,即向溶液中投入一种电解质其化学式中的两种原子的比例关系,在溶于水形成溶液后,这种关系仍然存在,只不过是可能原子存在的形式发生改变。如将 NaF 投入溶液中,电解质发生了电离,其中  $F^-$  还发生了水解,但是不管电解质在溶液中如何的变化,原子种类和原子数目是守恒的,即向溶液中投入的是 NaF,不管如何变化,钠原子与氟原子总是相等的。NaF 溶于水后的溶液中存在的粒子有:  $Na^+$ 、 $F^-$ 、HF、 $OH^-$ 。这样根据原子数目守恒即可写出物料守恒式:  $c(Na^+) = c(F^-) + c(HF)$ 。

(3) 质子守恒式:质子守恒式是指不管何种电解质,在溶液中发生何种变化,溶液中水电离出

的氢离子与氢氧根离子都会一直相等。即  $c(\text{H}^+, \text{水}) = c(\text{OH}^-, \text{水})$ 。如将 NaF 投入到水中,由于  $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$  的存在,会促进水的电离,从而使得氢氧根离子浓度增大,但  $\text{OH}^-$  都来自水的电离,而水电离出的  $\text{H}^+$  也在增大,但由于  $\text{F}^-$  与  $\text{H}^+$  结合成了 HF 而使实际存在的  $\text{H}^+$  反而减小了,但水电离出的  $\text{H}^+$  与水电离出的  $\text{OH}^-$  一定仍然相等,即可得质子守恒式:  $c(\text{H}^+) + c(\text{HF}) = c(\text{OH}^-)$ 。

2. 例析三大守恒式的应用

每年的高考中都会考查溶液中离子浓度的比较,特别是选择题的最后两道压轴题一直就是化学平衡和溶液中粒子浓度的比较。一般来说,都是综合考查三大守恒的应用,但也有只考查其中一种守恒的。下面举两例来说明一下三大守恒式的应用和高考中的考查。

例 1 已知同为 0.1 mol/L 的 HF 和 HCN 溶液,  $\text{pH}(\text{HCN}) > \text{pH}(\text{HF}) > 1$ , 则同浓度的 NaF 溶液中的阴离子浓度总和 \_\_\_\_\_ NaCN 溶液中的阴离子浓度总和(填写大于、小于或等于)。

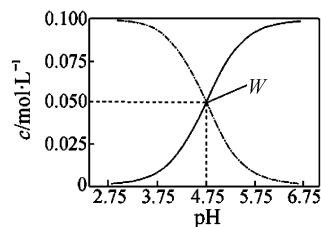
解析 本题考查的是弱酸强碱盐在溶液中水解后的离子浓度比较,其实质是考查溶液中电荷守恒式的书写和应用。由于 0.1 mol/L 的 HF 和 HCN 溶液  $\text{pH}(\text{HCN}) > \text{pH}(\text{HF}) > 1$ , 所以可得 HF 的酸性强于氢氰酸,所以同浓度的 NaCN 溶液中盐的水解的程度大于 NaF 溶液中盐的水解的程度。有些同学由此就粗略地得到了由于水解程度大,所以生成的  $\text{OH}^-$  浓度就大,所以得到 NaCN 溶液中的阴离子的浓度总和一定大于 NaF 溶液中阴离子浓度总和的错误结论,主要是因为学生没有去更深刻地理解水解,水解是通过促进水的电离来完成的,水电离的程度大了,  $\text{OH}^-$  浓度增大是毫无疑问的,但是同时盐的阴离子与  $\text{H}^+$  的结合也在增多,即另一方面盐的阴离子的浓度在减小,所以其加和的值不一定就大。而如果我们能用电荷守恒来进行判断,该题就变得相当的简单。写出两溶液的电荷守恒式:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CN}^-) + c(\text{OH}^-)$ 。由于  $\text{CN}^-$  的水解程度大,所以生成的  $\text{OH}^-$  浓度大,而溶液中的氢离子浓度与氢氧根离子浓度的乘积是不变的,所以溶液中的氢离子浓度就减小,而两溶液中的钠离子浓度都是保持不变,这样判断阴离子浓度总和大小就实质转化成了比较两溶液中

的氢离子浓度,所以可以得到 NaF 溶液中的阴离子浓度的总和大于同浓度的 NaCN 溶液中的阴离子浓度总和。

例 2 25°C 有  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$

0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的一组醋酸和醋酸钠混合溶液,溶液中  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  与 pH 值的关系如图所示。



下列有关离子浓度关系叙述正确的是( )。

A. pH = 5.5 溶液中:  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

B. W 点表示溶液中:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$

C. pH = 3.5 溶液中:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 向 W 点所表示溶液中通入 0.05 mol HCl 气体(溶液体积变化可忽略):  $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$

解析 本题综合考查三大守恒: A 选项中由于溶液在 W 点时的  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ , 所以当 pH 增大时,醋酸的浓度在减小,而醋酸根离子浓度在增大, A 不正确; B 选项中写出的是溶液中的电荷守恒式,正确; C 选项中把“0.1 mol · L<sup>-1</sup>”用题给的条件“ $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ”进行代换就得到了电荷守恒式,正确; D 选项写出的是一个错误的质子守恒式,可以用溶液中的电荷守恒式和物料守恒式来证明该式的错误:电荷守恒式为  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$  物料守恒式为  $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  消去钠离子,即可得到了正确的质子守恒式, D 不正确。答案: BC。

电解质在溶液中的行为历来是高考中重点考查的知识点,在高考的复习中我们要首先强化电解质在溶液中的电离、水解及水的电离的方程式书写,让学生能正确弄清溶液中存在的粒子有哪些,然后才是强化三大守恒式的书写,这样就可以让学生在高考中立于不败之地。

(收稿日期: 2014 - 01 - 17)