

溶液中微粒关系精确化策略

黑龙江省大庆市第五十六中学 (163813) 卢国锋

溶液中微粒浓度关系的粗放式考查,已悄然向精确化方向转向,体现在等量关系基础上,确定微粒的准确数值,本文结合具体实例,从电离、水解、守恒、平衡常数四维角度,提供突破微粒数量关系精确化的有效策略.

策略1:守恒策略

例1 0.1 mol/L 的酒石酸($H_2C_4H_4O_6$) 溶液与 pH = 13 的 NaOH 溶液等体积混合,所得溶液的 pH 为 6, 则 $c(HC_4H_4O_6^-) + 2c(C_4H_4O_6^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}}$. (用准确的数值表示)

解析 0.1 mol/L 的酒石酸溶液与 pH = 13 的 NaOH 溶液等体积混合,所得溶液为 0.05 mol/L 的 $NaHC_4H_4O_6$. 根据电荷守恒式可知 $c(HC_4H_4O_6^-) + 2c(C_4H_4O_6^{2-}) + c(OH^-) = c(Na^+) + c(H^+)$. 移项整理 $c(HC_4H_4O_6^-) + 2c(C_4H_4O_6^{2-}) = c(Na^+) + c(H^+) - c(OH^-) = (0.05 + 10^{-6} - 10^{-8}) \text{ mol/L}$.

例2 室温下取 0.2 mol · L⁻¹ HCl 溶液与 0.2 mol · L⁻¹ MOH 溶液等体积混合(忽略混合后溶液体积的变化),测得混合溶液的 pH = 6, 求出混合溶液中下列算式的精确计算结果(填具体数字):

① $c(Cl^-) - c(M^+) = \underline{\hspace{2cm}}$

② $c(H^+) - c(MOH) = \underline{\hspace{2cm}}$

解析 HCl 溶液与 MOH 溶液等体积混合恰好反应生成 MCl, pH = 6 说明该盐是强酸弱碱盐. ①中 Cl^- 、 M^+ 均为带电粒子,从电荷守恒找关系 $c(M^+) + c(H^+) = c(Cl^-) + c(OH^-)$, 移项整理所求关系 $c(Cl^-) - c(M^+) = c(H^+) - c(OH^-)$, pH = 6 则 $c(H^+) = 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c(OH^-) = 10^{-8} \text{ mol/L}$, $c(Cl^-) - c(M^+) = c(H^+) - c(OH^-) = 10^{-6} \text{ mol/L} - 10^{-8} \text{ mol/L} = 9.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 分析②中 MOH 来源, MCl 电离出 M^+ 结合水电离出的 OH^- , 破坏水的电离平衡导致 $c(H^+) \neq c(OH^-)$, $M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$, 以上分析得质子守恒 $c(H^+) = c(OH^-) + c(MOH)$, 整理得 $c(H^+) - c(MOH) = c(OH^-) = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

策略2: 电离水解比较策略

例3 在 25°C 下,将 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水与 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸等体积混合,反应后溶液中显中性,

则 $c(NH_4^+) \underline{\hspace{1cm}} 2c(SO_4^{2-})$ (填“>”、“<”或“=”); 用含 x 和 y 的代数式表示出氨水的电离平衡常数 $\underline{\hspace{2cm}}$.

解析 根据电荷守恒 $c(NH_4^+) + c(H^+) = 2c(SO_4^{2-}) + c(OH^-)$ 可知,当溶液显中性时 $c(NH_4^+) = 2c(SO_4^{2-})$.

根据电离平衡常数 $K_a = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)}$ 分

析 25°C 为中性溶液 $c(OH^-) = 10^{-7}$, 设等体积都为 1L, 因 $c(NH_4^+) = 2c(SO_4^{2-})$ 可得 $c(NH_4^+) = y/2 \text{ mol/L}$, 氨水与硫酸等体积混合显中性,溶质只能是氨水与硫酸铵的混合物,氨水与硫酸反应剩余 $(x - 2y) \text{ mol}$, 溶液存在电离平衡和水解平衡, $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$, $c(NH_3 \cdot H_2O) = (x - 2y)/2 - c(\text{电离}) + c(\text{水解})$, 因为溶液呈中性,电离与水解程度相同, $c(\text{电离}) = c(\text{水解})$, $c(NH_3 \cdot H_2O) = (x - 2y)/2$. 将相关数据代入得: $K_a = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)} = 1 \times 10^{-7} y / (x - 2y)$.

策略3: 离子积溶度积比较策略

例4 如图1所示,已知某温度下 Li_2CO_3 的 K_{sp} 为 1.68×10^{-3} , 将适量 Li_2CO_3 固体溶于 100 mL 水中至刚好饱和,饱和 Li_2CO_3 溶液中 $c(Li^+) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(CO_3^{2-}) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若 t_1 时刻在上述体系中加入 100 mL 0.125 mol · L⁻¹ Na_2CO_3 溶液,请画出 t_1 时刻后 Li^+ 和 CO_3^{2-} 浓度随时间变化关系图(用虚线表示 Li^+ , 实线表示 CO_3^{2-}).

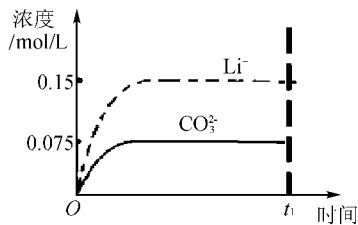


图1

解析 加入 100 mL 0.125 mol · L⁻¹ Na_2CO_3 溶液, $c(Li^+)$ 、 $c(CO_3^{2-})$ 发生变化,混合后浓度为 $c(Li^+) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(CO_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

此时 $c(\text{Li}^+)^2 \times c(\text{CO}_3^{2-}) = 5.6 \times 10^{-4} < K_{sp}$, 所以无沉淀生成. 可知 t_1 时刻后 $c(\text{Li}^+) = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以图象如图 2 所示.

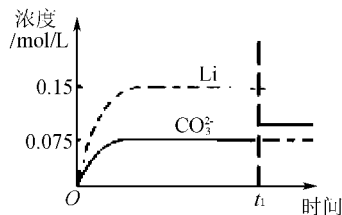


图 2

策略形成练习:

1. 常温下, 如果取 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合(忽略混合后溶液体积的变化), 测得混合后溶液的 $\text{pH} = 8$, 试回答以下问题:

(1) 混合溶液显碱性的原因是 _____.

(2) 求出混合液中下列算式的精确计算结果(填具体数值).

① $c(\text{Na}^+) - c(\text{A}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$

② $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = \underline{\hspace{2cm}}$

③ $c(\text{HA}) - c(\text{A}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$

2. 纯叠氮酸(HN_3)是无色液体, 对热十分稳定, 但受撞击就爆炸, 常用于引爆剂. 图 3 为常温下向 $25 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中逐滴滴加 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HN_3 溶液过程中溶液的 pH 的变化曲线(溶液混合时体积变化忽略不计). 若 B 点时溶液的 $\text{pH} = 8$ 则溶液中 $c(\text{HN}_3) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (填精确值).

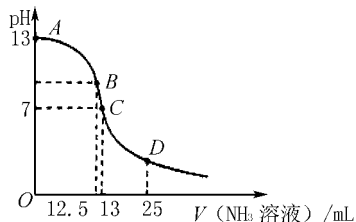


图 3

3. 物质的转化关系如下图所示(有的反应可能在水溶液中进行). 其中甲为淡黄色固体化合物, 乙为金属单质, G 为酸, 乙在 G 的浓溶液中发生钝化, 用两根玻璃棒分别蘸取化合物 A、G 的浓溶液并使它们接近, 有大量白烟生成.

请回答下列问题:

(1) 写出甲的电子式是 _____.

(2) 写出反应 I 的化学方程式 _____.

(3) A 溶于水得到溶液 X, 在 25°C 下, 将

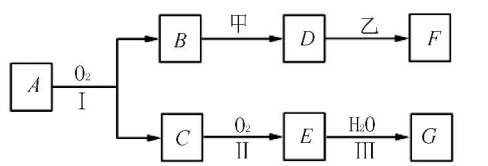


图 4

$a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 X 与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 G 溶液等体积混合, 溶液显中性, 则所得溶液中离子浓度由大到小的顺序为 _____, 用含 a 和 b 的代数式表示出该混合溶液中 X 的电离平衡常数 _____.

4. 已知 Ag_2SO_4 的 K_{sp} 为 2.0×10^{-5} , 将适量 Ag_2SO_4 固体溶于 100 mL 水中至刚好饱和, 该过程中 Ag^+ 和 SO_4^{2-} 浓度随时间变化关系如图 5 所示(饱和 Ag_2SO_4 溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 0.034 \text{ mol/L}$). 若 t_1 时刻在上述体系中加入 $100 \text{ mL } 0.020 \text{ mol/L}$ Na_2SO_4 溶液, 下列示意图中, 能正确表示 t_1 时刻后 Ag^+ 和 SO_4^{2-} 浓度随时间变化关系的是 ().

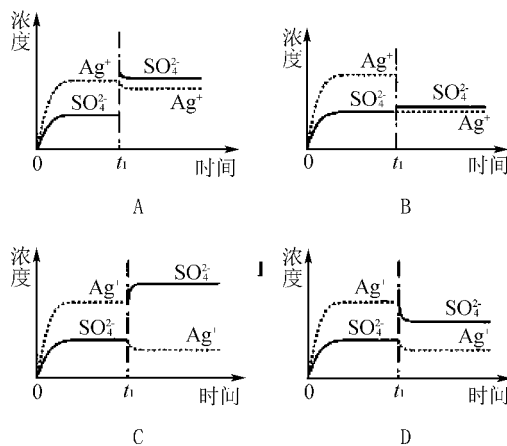


图 5

参考答案:

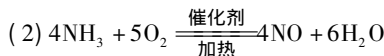
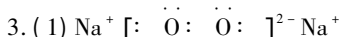
1. (1) A^- 水解程度大于同浓度的 HA 的电离程度;

(2) ① $9.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

② $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

③ $1.98 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. $10^{-6} - 10^{-8}$ 或 9.9×10^{-7}



(3) $c(\text{NO}_3^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$;

$k = \frac{b \times 10^{-7}}{a - b}$

4. B

(收稿日期: 2014-06-12)