

突破离子浓度大小判断的策略

湖北省巴东第一中学 444300 马海林 赵明三

离子浓度大小判断是高考试题中的一个必考考点,高考的重现率100%。从近几年高考试题考查角度及典型题型的解密,只要熟练掌握“两大理论、三个守恒、一个曲线变化”,便可快速突破该难点。

一、触摸高考试题,分类突破

1. 酸、碱中和型离子浓度的关系

例1 (2013年四川理综5)室温下,将一元酸HA的溶液和KOH溶液等体积混合(忽略体积变化),实验数据见表1。

表1

实验编号	起始浓度/mol · L ⁻¹		反应后溶液的pH
	c(HA)	c(KOH)	
①	0.1	0.1	9
②	x	0.2	7

下列判断不正确的是()。

A. 实验①反应后的溶液中: $c(K^+) > c(A^-) > c(OH^-) > c(H^+)$

B. 实验①反应后的溶液中: $c(OH^-) = c(K^+) - c(A^-) = \frac{K_w}{1 \times 10^{-9}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. 实验②反应后的溶液中: $c(A^-) + c(HA) > 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 实验②反应后的溶液中: $c(K^+) = c(A^-) > c(OH^-) = c(H^+)$

解析 由实验①可知HA是一元弱酸,二者恰好完全反应,因A⁻水解使KA溶液呈碱性,故A项正确;由电荷守恒可知 $c(OH^-) + c(A^-) = c(H^+) + c(K^+)$,故B项错误;由实验②分析,因反应后溶液呈中性,则酸应过量, $x > 0.2$,由原子守恒可知 $c(A^-) + c(HA) > 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 成立,C项正确;在中性溶液中 $c(H^+) = c(OH^-)$,再由电荷守恒可知 $c(K^+) + c(H^+) = c(A^-) + c(OH^-)$,故 $c(K^+) = c(A^-) > c(OH^-) = c(H^+)$,D项正确。答案:B。

2. 盐与酸(碱)混合型

首先考虑是否反应,都不反应,分析盐的水解程度和酸(碱)的电离程度的大小。若能反应,则按反应后混合组成再综合考虑水解和电离两种因素。

例2 (2009年北京)有4种混合溶液,分别由等体积0.1 mol · L⁻¹的2种溶液混合而成:①CH₃COONa与HCl;②CH₃COONa与NaOH;③CH₃COONa与NaCl;④CH₃COONa与NaHCO₃,下列各项排序正确的是()。

A. pH: ② > ③ > ④ > ①

B. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ② > ④ > ③ > ①

C. 溶液中 $c(\text{H}^+)$: ① > ③ > ② > ④

D. $c(\text{CH}_3\text{COOH})$: ① > ④ > ③ > ②

解析 A. 因①的pH < 7,②中有强碱,则②中pH最大,③④都因盐的水解而显碱性,则pH为② > ④ > ③ > ①,故A错误;

B. 因②中碱中的OH⁻抑制CH₃COO⁻水解,则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 最大,④中两种盐相互抑制水解,③中只有水解,而①中CH₃COO⁻与酸结合生成弱电解质,则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 最小,即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ② > ④ > ③ > ①,故B正确;

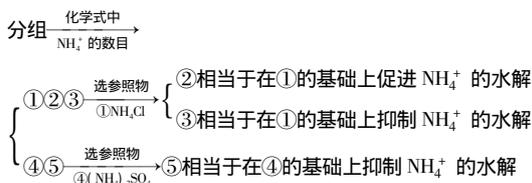
C. 酸性越强,则溶液中 $c(\text{H}^+)$ 越大,pH越小,由pH为② > ④ > ③ > ①,则 $c(\text{H}^+)$ 为① > ③ > ④ > ②,故C错误;

D. 因水解程度越大,则生成的CH₃COOH就多,则 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ③ > ④ > ②,而①中CH₃COO⁻与酸结合生成弱电解质CH₃COOH,则 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 最大,即 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ① > ③ > ④ > ②,故D错误。故选B。

3. 不同溶液中同一离子浓度的大小判断

选好参照物,分组比较各个击破。

如25℃时,相同物质的量浓度的下列溶液中:①NH₄Cl、②CH₃COONH₄、③NH₄HSO₄、④(NH₄)₂SO₄、⑤(NH₄)₂Fe(SO₄)₂, $c(\text{NH}_4^+)$ 由大到小的顺序为⑤ > ④ > ③ > ① > ②。分析流程为



例3 比较下列几组溶液中指定离子浓度的大小。(1)相同浓度的下列溶液中:①CH₃COONH₄、②CH₃COONa、③CH₃COOH中c(CH₃COO⁻)由大到小的顺序是_____。

(2)c(NH₄⁺)相等的①(NH₄)₂SO₄溶液、②NH₄HSO₄溶液、③(NH₄)₂CO₃溶液、④NH₄Cl溶液其物质的量浓度由大到小的顺序为_____。

答案:(1)②>①>③ (2)④>②>③>①

4. 滴定曲线综合考察离子浓度的大小判断

例4 (2013年浙江理综 12) 25℃时,用浓度为0.100 0 mol·L⁻¹的NaOH溶液滴定20.00 mL浓度均为0.100 0 mol·L⁻¹的三种酸HX、HY、HZ,滴定曲线如图1所示。下列说法正确的是()。

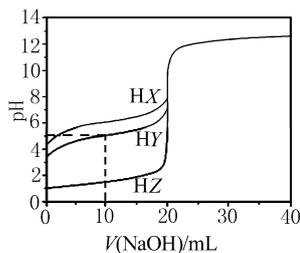


图1

A. 在相同温度下,同浓度的三种酸溶液的导电能力顺序:HZ < HY < HX

B. 根据滴定曲线,可得K_a(HY) ≈ 10⁻⁵

C. 将上述HX、HY溶液等体积混合后,用NaOH溶液滴定至HX恰好完全反应时:c(X⁻) > c(Y⁻) > c(OH⁻) > c(H⁺)

D. HY与HZ混合,达到平衡时c(H⁺) = $\frac{K_a(\text{HY})c(\text{HY})}{c(\text{Y}^-)} + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$

解析 根据中和滴定曲线先判断HX、HY和HZ的酸性强弱,再运用电离平衡、水解平衡知识分析、解决相关问题。由图像可知,当V(NaOH) = 0(即未滴加NaOH)时,等浓度的三种酸溶液的pH大小顺序为HX > HY > HZ,则酸性强弱顺序为HX < HY < HZ,相同条件下三种酸溶液的导电能力顺序为HX < HY < HZ, A项错;当V(NaOH) = 10 mL时, HY溶液中c(H⁺) = 1 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, c(OH⁻) = 1 × 10⁻⁹ mol·L⁻¹, c(Na⁺) = $\frac{1}{3} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 据电荷守恒有c(H⁺) + c(Na⁺) = c(OH⁻) + c(Y⁻), 即1 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹ + $\frac{1}{3} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{Y}^-)$, 则有c(Y⁻) ≈ $\frac{1}{3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot$

L⁻¹, c(HY) = ($\frac{2}{3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - \frac{1}{3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) = $\frac{1}{3} \times 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 那么

K_a(HY) = $\frac{c(\text{Y}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HY})} = (\frac{1}{3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) / (\frac{1}{3} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 1 \times 10^{-5}$ B项正确; HX的酸性比HY的弱, 滴定至HX恰好完全反应时, HY也完全反应, 此时溶液中的溶质为NaX和NaY, X⁻的水解程度比Y⁻的水解程度大, 则有c(Y⁻) > c(X⁻), C项错; HY和HZ混合达到平衡时, 据电荷守恒有c(H⁺) = c(Y⁻) + c(Z⁻) + c(OH⁻); 对于弱酸HY来说, K_a(HY) = $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})}$, 则有c(Y⁻) = $\frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{H}^+)}$, 故c(H⁺) = $\frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{H}^+) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)}$ D项错。答案: B。

二、突破的策略

(一) 熟悉两大理论 构建思维基点

1. 电离理论 (1) 弱电解质的电离是微弱的, 电离产生的微粒都非常少, 同时还要考虑水的电离, 如氨水溶液中: NH₃·H₂O、NH₄⁺、OH⁻浓度的大小关系是c(NH₃·H₂O) > c(OH⁻) > c(NH₄⁺)。(2) 多元弱酸的电离是分步进行的, 其主要是第一级电离(第一步电离程度远大于第二步电离)。如在H₂S溶液中: H₂S、HS⁻、S²⁻、H⁺的浓度大小关系是c(H₂S) > c(H⁺) > c(HS⁻) > c(S²⁻)。

2. 水解理论 (1) 弱电解质离子的水解损失是微量的(双水解除外), 但由于水的电离, 故水解后酸性溶液中c(H⁺)或碱性溶液中c(OH⁻)总是大于水解产生的弱电解质溶液的浓度。如NH₄Cl溶液中: NH₄⁺、Cl⁻、NH₃·H₂O、H⁺的浓度大小关系是c(Cl⁻) > c(NH₄⁺) > c(H⁺) > c(NH₃·H₂O)。(2) 多元弱酸酸根离子的水解是分步进行的, 其主要是第一步水解, 如在Na₂CO₃溶液中: CO₃²⁻、HCO₃⁻、H₂CO₃的浓度大小关系应是c(CO₃²⁻) > c(HCO₃⁻) > c(H₂CO₃)。

(二) 把握三种守恒 明确等量关系

1. 电荷守恒规律

电解质溶液中, 无论存在多少种离子, 溶液都是呈电中性, 即阴离子所带负电荷总数一定等于阳离子所带正电荷总数。如NaHCO₃溶液中存在着

Na^+ 、 H^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 存在如下关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

2. 物料守恒规律

电解质溶液中,由于某些离子能够水解,离子种类增多,但元素总是守恒的。如 K_2S 溶液中 S^{2-} 、 HS^- 都能水解,故硫元素以 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S 三种形式存在,它们之间有如下守恒关系: $c(\text{K}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ 。

3. 质子守恒规律

质子守恒即 H^+ 守恒,溶液中失去 H^+ 总数等于得到 H^+ 总数,如 Na_2S 水溶液中的质子转移作用如图 2 所示。

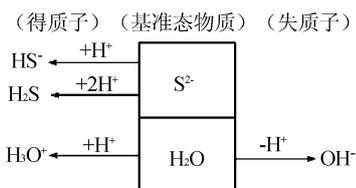


图 2

由图可得 Na_2S 水溶液中质子守恒式可表示: $c(\text{H}_3\text{O}^+) + 2c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = c(\text{OH}^-)$ 或 $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = c(\text{OH}^-)$ 。质子守恒的关系式也可以由电荷守恒式与物料守恒式推导得到。

(三) 弄清楚酸碱滴定曲线过程中离子浓度的变化趋势(如图 3 所示)

例如: 20.00 mL 0.1000 mol/L $\text{HCl}(\text{aq})$ 中不断滴加 0.1000 mol/L $\text{NaOH}(\text{aq})$ 溶液。

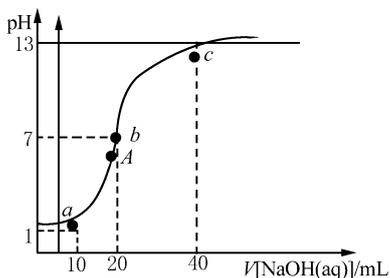


图 3

溶液中离子浓度的比较(见表 2)

(1) $0 < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 10 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{HCl}) > c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

(2) a 点是 $c(\text{HCl}) = c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,若考虑水的电离,其溶液中的离子浓度为:

$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$; 若忽略水

的电离: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

表 2

电荷守恒	$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$
NaOH 与 NaCl 的混合溶液	$c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$
pH=7	$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
HCl 与 NaCl 的混合溶液	$c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
	$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$
	$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

(3) $10 \text{ mL} < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 20 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{HCl}) < c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

(4) b 点是 NaCl 溶液,溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

(5) $20 \text{ mL} < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 40 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{NaCl}) > c(\text{NaOH})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

(6) c 点是 $c(\text{NaCl}) = c(\text{NaOH})$ 的混合溶液,若考虑水的电离,其溶液中的离子浓度: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$; 若忽略水的电离: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

(7) $V[\text{NaOH}(\text{aq})] > 40 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{NaOH}) > c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

(四) 理清一条思路,掌握分析方法(如图 4 所示)

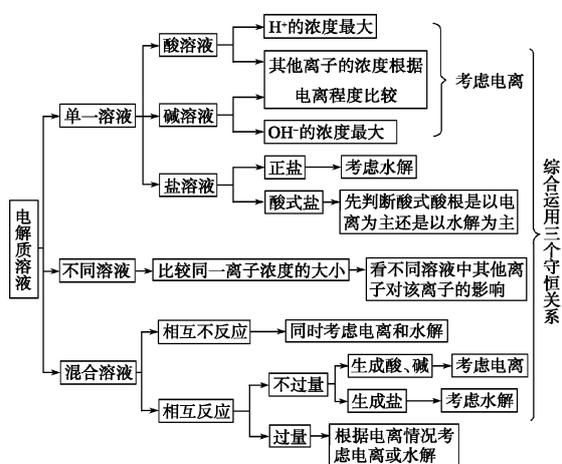


图 4

(收稿日期: 2015-07-15)