

聚焦电解质溶液中微粒浓度大小的比较

四川省成都市第七中学 610015 李 英 廖志成

电解质溶液中微粒浓度大小的比较是中学化学中反应原理的重要考点,为了更好的学习这一部分内容,下面总结如下。

1. 两大理论

(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: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4^+ 、 OH^- 浓度的大小关系是 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+)$ 。

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 H_2S 溶液中: H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 、 H^+ 的浓度大小关系是 $c(\text{H}_2\text{S}) > c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$ 。

(2) 水解理论

①弱电解质离子的水解也是微弱的(双水解除外),但由于水的电离,故水解后酸性溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或碱性溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 总是大于水解产生的弱电解质溶液的浓度。如 NH_4Cl 溶液中: NH_4^+ 、 Cl^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H^+ 的浓度大小关系是 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

②多元弱酸根离子水解是分步进行的,其主要是第一步水解,如在 Na_2CO_3 溶液中: CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 的浓度大小关系应是 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。

例 1 用物质的量都是 0.1 mol 的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 配成 1 L 混合溶液,已知其中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$,对该溶液的下列判断正确的是()。

- A. $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- D. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 依电荷守恒关系: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,因 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$ 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$; 且 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) +$

$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
依物料守恒关系: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 。

答案: A

例 2 对于等物质的量浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液,下列说法不正确的是()。

- A. 分别升高温度,两种溶液的 pH 均减小
- B. 相同温度下两种溶液的 pH: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$

C. 分别加入少量 NaOH ,两溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 均增大

D. 两溶液均存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

解析 A 项,升温, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的水解程度均增大, pH 增大, 错误。答案: A

2. 三种守恒关系

(1) 电荷守恒规律

电解质溶液中,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 NaHCO_3 溶液中存在着 Na^+ 、 H^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- ,存在如下关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 。注意:电荷守恒式中不只是各离子浓度的简单相加。如 $2c(\text{CO}_3^{2-})$ 的系数 2 代表一个 CO_3^{2-} 带 2 个负电荷,不可漏掉。

(2) 物料守恒规律

电解质溶液中,元素总是守恒的。如 K_2S 溶液中 S^{2-} 、 HS^- 都能水解,故 S 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: $c(\text{K}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ 。注意:物料守恒式中,离子浓度系数不能漏写或颠倒。如 K_2S 溶液中的物料守恒式中,“2”表示 $c(\text{K}^+)$ 是溶液中各种硫元素存在形式的硫原子总浓度的 2 倍。

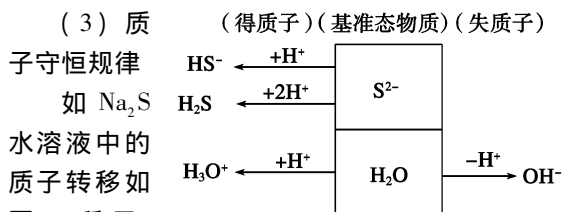


图 1

由图可得 Na_2S 水溶液中质子守恒式可表示: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = c(\text{OH}^-)$ 。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。

例 3 将足量 CO_2 气体通入水玻璃(Na_2SiO_3 溶液)中,然后加热蒸干,再在高温下充分灼烧,最后得到的固体物质是()。

- A. Na_2SiO_3 B. Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3
C. Na_2CO_3 、 SiO_2 D. SiO_2

解析 将足量 CO_2 气体通入水玻璃中,发生反应: $2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$; 加热蒸干高温灼烧时发生反应: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$; $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$, 各反应物存在如下关系: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \sim 2\text{NaHCO}_3$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \sim \text{SiO}_2$, $2\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3 \sim \text{SiO}_2$, 由上述关系可知,最后所得固体物质是 Na_2SiO_3 , 故选 A 项。答案: A

例 4 下列溶液中有关物质的浓度关系正确的是()。

A. $c(\text{NH}_4^+)$ 相等的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4Cl 溶液中:

$$c(\text{NH}_4\text{HSO}_4) > c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] > c(\text{NH}_4\text{Cl})$$

B. 向醋酸钠溶液中加入适量醋酸,得到的酸性混合溶液:

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

C. $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液:

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

D. 某二元弱酸的酸式盐 NaHA 溶液中:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$$

解析 A 项,大小顺序应为 $c(\text{NH}_4\text{Cl}) > c(\text{NH}_4\text{HSO}_4) > c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$; B 项, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 应大于 $c(\text{Na}^+)$; C 项,符合质子守恒; D 项应为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$ 。答案: C

3. 两种解题方法

(1) 盐与酸(碱)混合法

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。如: 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NH_4Cl 等体积混合后,溶液之间不反应, $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+)$, 因为水解微弱。

例 5 将 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液等体积混合,下列关系正确的是()。

$$\text{A. } 2c(\text{K}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

$$\text{B. } c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$$

$$\text{C. } c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{D. } 3c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$$

解析 根据物料守恒可知 A 中表达式错; 题中两溶液反应后含有等浓度的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 由于 CO_3^{2-} 的水解程度大于 HCO_3^- 的水解程度, 因此选项 B 中的表达式为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 错; C 选项根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, 根据物料守恒有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 两者相减可知正确的表达式为 $c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由电荷守恒和 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{K}^+)$ 可知选项 D 正确。答案: D

(2) 整体思维法

根据单一溶液或溶液混合后的酸碱性比较离子的浓度大小。比如: 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等体积混合后,恰好生成 NH_4Cl 溶液,则按照 NH_4Cl 的离子浓度大小比较即可: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

例 6 下列溶液中微粒浓度关系一定正确的是()。

A. 氨水与氯化铵的 $\text{pH} = 7$ 的混合溶液中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+)$ ▶

有关溶液中溶质析出的计算

山东省博兴县第一中学 256500 穆玉鹏

溶液中溶质析出的计算是中学化学内容的重点,现将其中两种难点分析如下,仅供大家参考。

一、结晶水合物析出的计算

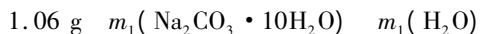
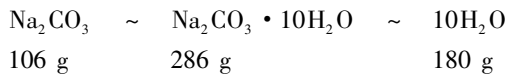
求析出结晶水合物的质量,常有两种思维:

(1) 过程思维:按晶体析出分过程计算的一种方法,思维朴素易接受,但计算量大;(2) 终态思维:摒弃晶体析出过程,直接由最终结果计算的方法,优点是计算量相对较小。

例 1 已知某温度下,无水 Na_2CO_3 的溶解度是 $10.0 \text{ g}/(100 \text{ g 水})$ 。在该温度下,向足量的饱和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 中加入 1.06 g 无水 Na_2CO_3 ,搅拌后静置。试求最终所得晶体的质量。

解析 解答本题有两种方法,一是过程思维法,二是终态思维法。

方法 1(过程思维法) 先求加入的 1.06 g 无水 Na_2CO_3 形成并析出晶体的质量 $m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 及溶液中由此减少的水的质量 $m_1(\text{H}_2\text{O})$

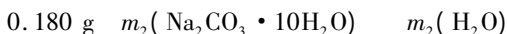
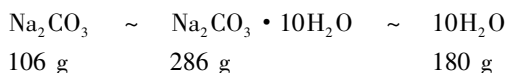


$$m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 2.86 \text{ g}$$

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = 1.80 \text{ g}$$

再求溶解在 1.80 g 水中 Na_2CO_3 的质量 $m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)$,及这些 Na_2CO_3 析出所形成晶体的质量 $m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 和溶液由此而减少水的质量 $m_2(\text{H}_2\text{O})$

$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0 \text{ g} \times 1.80 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.180 \text{ g}$$

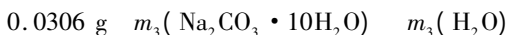
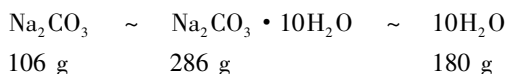


$$m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.486 \text{ g}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.306 \text{ g}$$

依次类推,求 $m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 及 $m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 和 $m_3(\text{H}_2\text{O})$,直至所得晶体质量 $m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 在 $\sum_{i=1}^n m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 中可以忽略为止。

$$m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0 \text{ g} \times 0.306 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.0306 \text{ g}$$



$$m_3(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.0826 \text{ g} \quad m_3(\text{H}_2\text{O})$$

$$= 0.0520 \text{ g}$$

$$m_4(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10.0 \text{ g} \times 0.0520 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.00520 \text{ g}$$

$$m_4(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.00520 \text{ g} \times 286 \text{ g}}{106 \text{ g}} =$$

$$0.0140 \text{ g}$$

……(生成固体质量以 0.170 倍递减)

最后得出所得晶体质量:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \sum_{i=1}^n m_i(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$2.86 \text{ g} + 0.486 \text{ g} + 0.0826 \text{ g} + 0.0140 \text{ g} + \cdots$$

$$= 3.44 \text{ g}$$

方法 2(终态思维法) 设最终析出 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$= c(\text{NH}_4^+)$, A 错误;若 $\text{pH} = 2$ 的一元酸是强酸,和 $\text{pH} = 12$ 的一元强碱等体积混合呈中性; $\text{pH} = 2$ 的一元酸是弱酸,和 $\text{pH} = 12$ 的一元强碱等体积混合呈酸性, B 项错误。C 选项 NH_4^+ 水解是微弱的,则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$, C 正确;硫化钠溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$, D 错误。答案: C

(收稿日期: 2014-11-04)

► B. $\text{pH} = 2$ 的一元酸和 $\text{pH} = 12$ 的一元强碱等体积混合: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铵溶液中: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$

D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化钠溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$

解析 A 选项,由电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$, $\text{pH} = 7$ 可知 $c(\text{Cl}^-)$