



电解质溶液中微粒浓度大小比较的思路与方法

■ 董 顺

电解质溶液中微粒浓度的比较是近年高考的热点,也是高中化学的重点和难点,本文介绍几种技巧,以便快速、准确地判断微粒浓度的关系。

一、图示法快速书写质子守恒式

1. 质子守恒的概念

以 Na_2CO_3 溶液为例, Na_2CO_3 溶于水可电离出 Na^+ 和 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 是弱酸 H_2CO_3 的酸根离子, 因而 CO_3^{2-} 可发生水解——结合水电离出来的 H^+ (即质子) 生成 HCO_3^- ; HCO_3^- 还会进一步结合 H^+ 生成 H_2CO_3 , 除此之外, 溶液中由水电离出来的 H^+ 都会与另一部分 H_2O 结合成 H_3O^+ (通常仍然写为 H^+).

可见 Na_2CO_3 溶于水后, 在其溶液内部发生了质子的转移, H_2O 是质子的给予体, 而 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 (另一部分) H_2O 是质子的接受体, 显然, 电解质溶液中分子或离子得到与失去质子的物质的量相等, 这就是电解质溶液中的质子守恒. 质子守恒式可由电荷守恒式和物料守恒式联立, 消去未参与质子转移的微粒而得到.

例如, 在 Na_2CO_3 溶液中存在如下守恒关系:

电荷守恒:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) \quad ①$$

物料守恒:

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

$$① - ② \text{ 消去 } \text{Na}^+ \text{ 并整理得: } c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-)$$

$+ 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 此即 Na_2CO_3 溶液中的质子守恒表达式.

这种方法比较繁琐, 有时还要改变化学计量数因此容易出错, 下面介绍一种书写技巧.

2. 质子守恒式的书写技巧

从质子守恒的概念出发 可以得出一种快速书写质子守恒式的技巧——图示法.

仍以 Na_2CO_3 溶液为例, 其书写步骤如下:

第 1 步: 找出溶液中参与得、失质子的粒子并标在图中(如图 1 所示). 例如, 在 Na_2CO_3 溶液中, 参与质子转移的粒子是 H_2O 和 CO_3^{2-} .

第 2 步: 分别在图中写出得到质子和失去质子后所形成的粒子的化学式. 为清楚起见, 将得、失质子所形成的粒子分别写在方框两边, 以免混淆(如图 2 所示).

第 3 步: 用得到质子所形成的各种粒子的浓度乘以所得到

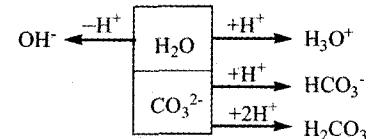
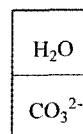


图 1

图 2

的质子数, 用失去质子所形成的各种粒子的浓度乘以所失去的质子数(若为 1 则可省略不写). 根据得、失质子数相等, 可得:

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

此即 Na_2CO_3 溶液中的质子守恒表达式(H_3O^+ 仍然写为 H^+ , 下同).

与正盐不同的是, 在弱酸的酸式盐溶液中, 弱酸的酸式酸根离子(如 HCO_3^- 、 HS^- 等)也会失去质子, 书写此类盐溶液的质子守恒式难度更大, 但用图示法却轻而易举.

如在 NaHCO_3 溶液中的质子转移情况如图 3 所示.

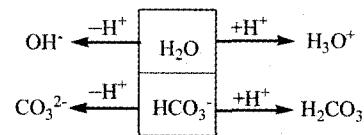


图 3

根据得失质子数相等的原则, 可得:

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

此即 NaHCO_3 溶液中的质子守恒表达式.

例 1 写出 NH_4HCO_3 溶液中的质子守恒式.

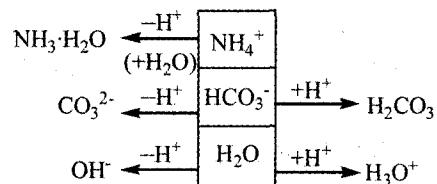


图 4

解析: NH_4HCO_3 是弱酸的酸式盐, HCO_3^- 既可以提供质子生成 CO_3^{2-} , 又可以得到质子生成 H_2CO_3 ; NH_4^+ 能失去质子生成 NH_3 , 再与水结合生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. NH_4HCO_3 溶液中的质子转移情况如图 4 所示. 根据得失质子数相等的原则, 可得 NH_4HCO_3 溶液中的质子守恒表达式为:

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

二、运用“微弱观”快速确定微粒浓度关系式中的主次



一般情况下,无论是弱电解质的电离程度还是盐类离子的水解程度都很小,因此,电离或水解所产生的微粒的浓度都小于电解质溶液中原有微粒的浓度.

1. 弱酸或弱碱溶液

例如,在0.1 mol/L的CH₃COOH溶液中,CH₃COOH仅发生少部分电离,所以其浓度最大;再结合水的电离可判断出微粒浓度的大小关系为c(CH₃COOH) > c(H⁺) > c(CH₃COO⁻) > c(OH⁻);在0.1 mol/L的NH₃·H₂O溶液中,则有如下关系c(NH₃·H₂O) > c(OH⁻) > c(NH₄⁺) > c(H⁺).

2. 盐溶液

以0.1 mol/L的CH₃COONa溶液为例,该溶液中含有四种离子:H⁺、Na⁺、CH₃COO⁻和OH⁻,虽然CH₃COO⁻会发生水解,但由于CH₃COO⁻的水解是很微弱的,所以该溶液中微粒浓度最大的离子是Na⁺,排在第二位的离子是CH₃COO⁻.结合溶液呈碱性可得c(Na⁺) > c(CH₃COO⁻) > c(OH⁻) > c(H⁺).

同理,在0.1 mol/L的Na₂CO₃溶液中,虽然CO₃²⁻会发生水解,但其水解程度很小,所以该溶液中微粒浓度最大的离子是Na⁺,排在第二位的离子是CO₃²⁻;在0.1 mol/L的NaHCO₃溶液中,虽然HCO₃⁻既能发生电离,又能发生水解,但由于水解和电离都是很微弱的,所以该溶液中微粒浓度最大的是Na⁺,排在第二位的是HCO₃⁻.

小结:对于弱酸或弱碱的溶液,一般来说,弱酸或弱碱分子的浓度最大,再结合水的电离即可比较其他微粒的浓度;在能发生水解的盐溶液中,一般来说,盐本身所电离出来的离子的浓度总是居于前两位即主和次,而其水解所产生的微粒浓度则小得多,解决了这个问题,就为比较一系列微粒的浓度打好了基础.

3. 借助溶液的酸碱性,快速判断微粒浓度的大小

根据溶液的酸碱性,即c(H⁺)与c(OH⁻)的相对大小,结合电荷守恒或弱电解质的电离、盐类离子的水解情况,可快速判断溶液中微粒浓度的某些关系,同时很多复杂的问题就能够得以突破.下面分三种情况举例说明.

1. 多元弱酸的酸式盐溶液

多元弱酸的酸式盐溶液,有的呈酸性(如NaHSO₃溶液),有的呈碱性(如NaHCO₃溶液),这反映了弱酸的酸式酸根离子的电离程度与水解程度的大小差异.根据溶液的酸碱性,可以比较电离出的离子与水解生成的微粒的浓度大小,并可进一步比较其他微粒的浓度.

例2 在0.1 mol/L的NaHCO₃溶液中,有关微粒浓度的关系正确的是()

- (A) c(Na⁺) > c(HCO₃⁻) > c(CO₃²⁻) > c(H⁺) > c(OH⁻)
(B) c(Na⁺) + c(OH⁻) = c(HCO₃⁻) + c(CO₃²⁻)

+ c(H₂CO₃)

- (C) c(Na⁺) + c(H⁺) = c(HCO₃⁻) + c(CO₃²⁻) + c(OH⁻)
(D) c(Na⁺) > c(HCO₃⁻) > c(OH⁻) > c(H₂CO₃) > c(CO₃²⁻)

解析:NaHCO₃溶液呈碱性,所以c(OH⁻) > c(H⁺),故(A)项错误;(B)项去掉c(OH⁻),就是正确的物料守恒式;C项中c(CO₃²⁻)乘以2,就是正确的电荷守恒式;NaHCO₃溶液呈碱性,说明HCO₃⁻的水解程度大于电离程度,则c(H₂CO₃) > c(CO₃²⁻).由于OH⁻同时来自于HCO₃⁻的水解和H₂O的电离,而H₂CO₃仅来自于HCO₃⁻的水解,所以c(OH⁻) > c(H₂CO₃).结合“微弱观”可知c(Na⁺) > c(HCO₃⁻) > c(OH⁻) > c(H₂CO₃) > c(CO₃²⁻),(D)项正确,答案:(D).

例3 常温下某弱酸的酸式盐NaHA溶液中,c(A²⁻) > c(OH⁻),下列有关说法正确的是()

- (A) 溶液的pH > 7
(B) 溶液中c(Na⁺) = c(HA⁻) + 2c(A²⁻) + c(H₂A)
(C) 加水稀释,c(A²⁻)/c(HA⁻)减小
(D) 加入NaOH固体,可使离子浓度满足:c(Na⁺) > c(A²⁻) > c(OH⁻) > c(HA⁻) > c(H⁺)

解析:由c(A²⁻) > c(OH⁻)可知HA⁻的电离程度大于其水解程度,溶液呈酸性,(A)项错误;物料守恒式应为c(Na⁺) = c(HA⁻) + c(A²⁻) + c(H₂A),(B)项错误;加水稀释时,电离平衡HA⁻ ⇌ H⁺ + A²⁻正向移动,c(A²⁻)/c(HA⁻)增大,(C)项错误;加入NaOH固体,发生反应:NaHA + NaOH = Na₂A + H₂O,若NaHA恰好完全转化为Na₂A或者NaOH稍过量,(D)项中的微粒浓度关系式都有可能成立.答案:(D).

2. 一元酸与一元碱的混合溶液

一元酸与一元碱混合溶液中微粒浓度的关系非常复杂,常见的有如下三种情况.

(1) 酸、碱恰好完全反应

此种情况最简单,根据所生成盐的电离和水解情况判断即可.

(2) 得到等浓度“酸(或碱)+盐”的混合溶液

此种情况的一般规律是,弱电解质的电离程度大于对应盐的水解程度,溶液显示弱酸或弱碱的性质.中学化学常见的有两对代表物:

①等浓度的CH₃COOH与CH₃COONa的混合溶液:弱酸的电离程度大于其对应弱酸盐的水解程度,溶液呈酸性.

②等浓度的NH₃·H₂O与NH₄Cl的混合溶液:弱碱的电离程度大于其对应弱碱盐的水解程度,溶液呈碱性.

例4 将0.2 mol/L CH₃COOH溶液和0.1 mol/L NaOH溶液等体积混合,所得溶液中微粒浓度的关系正确的是()



- (A) $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
 (B) $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$
 (C) $c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{OH}^-)$
 (D) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析:0.2 mol/L CH_3COOH 溶液与 0.1 mol/L NaOH 溶液等体积混合, 得到等浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液, 该溶液呈酸性, 故 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, (A) 项错误. 溶液呈酸性, 说明 CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 此种情况下, 为了便于理解, 可视为只电离而不水解, 则必有: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$. 由于 OH^- 和 H^+ 都来自于弱电解质的电离, 所以其浓度居于末位. 综合起来有: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$. 答案: (D).

提示: 上述规律也有特殊情况. 例如, 等浓度的 HCN 与 NaCN 的混合溶液中, 由于 HCN 的电离程度小于 NaCN 的水解程度, 所以溶液呈碱性. 这在题目中一般会给出信息.

(3) “pH 酸 + pH 碱 = 14”型

pH 之和为 14 的酸、碱等体积混合, 运用“14 规则”和电荷守恒可快速比较溶液中微粒浓度的大小.

①“14 规则”的由来

以“25℃时, pH = 11 的 NaOH 溶液与 pH = 3 的 CH_3COOH 溶液等体积混合”为例, 根据二者的 pH 数值可知 NaOH 溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 等于 CH_3COOH 溶液中的 $c(\text{H}^+)$. 由于 CH_3COOH 是弱电解质而 NaOH 是强电解质, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 远大于 $c(\text{NaOH})$, 二者混合时剩余 CH_3COOH 的物质的量远大于生成的 CH_3COONa 的物质的量, 最终 CH_3COOH 的电离超过 CH_3COO^- 的水解, 溶液呈酸性, 故 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$. 再结合电荷守恒关系 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 可推出: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$. 由于溶液中的 OH^- 和 H^+ 主要来自弱电解质的电离, 其浓度应该很小. 所以有 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$.

②“14 规则”的内容

pH 之和为 14 的酸、碱溶液等体积混合后, 谁弱显谁性, 无弱显中性, 这称为“14 规则”. 这是因为二者反应时, 弱者会有大量剩余, 所以弱者电离显其性.

例 5 25℃时 pH = 13 的氨水和 pH = 1 的盐酸等体积混合后, 所得溶液中离子的浓度关系正确的是()

- (A) $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
 (B) $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
 (C) $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$
 (D) $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{Cl}^-)$

解析: 根据“14 规则”可知, 混合溶液呈碱性, 故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$. 再结合电荷守恒关系 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可推出 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$. 因为溶液中的 OH^- 和 H^+ 主要来自弱电解质的电离, 其浓度很小. 所以有: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$. 答案: (A)

3. 多元弱酸的正盐与酸式盐的混合溶液

此种情况既要考虑正盐的水解, 又要考虑酸式盐的水解和电离, 并要注意二者的物质的量的大小关系.

例 6 向 Na_2SO_3 溶液中通入 SO_2 , 溶液的 pH 随 $n(\text{SO}_3^{2-})$: $n(\text{HSO}_3^-)$ 的变化关系见表 1.

表 1

	9:9	1:1	9:91
pH	8.2	7.2	6.2

当溶液呈中性时, 下列有关说法或表达式正确的是()

- (A) 表格中的数据说明 NaHSO_3 溶液呈碱性
 (B) $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$
 (C) $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
 (D) $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)]$

解析: 当 $n(\text{SO}_3^{2-})$: $n(\text{HSO}_3^-) = 9:91$ 时溶液呈酸性, 说明 NaHSO_3 的电离程度强于水解程度, NaHSO_3 溶液呈酸性, (A) 项错误. 该溶液中存在电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$; 溶液呈中性, 所以 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 代入上式得: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$, 故 (B) 项错误. 由题意 $n(\text{SO}_3^{2-})$: $n(\text{HSO}_3^-) = 1:1$ 时溶液呈弱碱性, 欲使溶液呈中性, 需使 $c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-})$, 则有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, (C) 项正确. 选项 (D) 看似一个物料守恒式, 但当溶液呈中性时, 其溶质是 Na_2SO_3 和 NaHSO_3 . 无论二者的物质的量之比如何 $c(\text{Na}^+)$: $[c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)]$ 总是介于 1:1 ~ 2:1 之间, 故 (D) 项错误. 答案: (C).

总之, 透过 pH 不仅可以看出溶液的酸碱性, 借助 pH 还可以判断微粒浓度的大小关系, 可以说 pH 是反映微粒浓度大小的一个风向标.

四、理清图像中曲线和关键点的含义, 快速突破微粒浓度关系

近年来, 图像题备受命题者的青睐, 这是因为很多信息都蕴含在图像中, 需要考生准确、快速地读取并加以运用. 解答此类问题的突破口是理解曲线的含义和曲线上一些关键点的浓度关系.

例 7 室温下, 将 1.000 mol·L⁻¹ 盐酸滴入 20.00 mL 1.000 mol·L⁻¹ 氨水中, 溶液 pH 和温度随加入盐酸体积变化曲线如图 5 所示. 下列有关说法正确的是()

