

用图示法快速解决溶液中的质子守恒问题

邢泰宇

(湖北省应城市第一高级中学, 湖北应城 432400)

摘要: 从电解质溶液的电荷守恒和物料守恒推算混合溶液的质子守恒规律, 介绍用单标准图示法书写单一溶质及某些混合溶液的质子守恒式、用双标准图示法书写共轭酸碱缓冲溶液的质子守恒式, 避免了用电荷守恒式和物料守恒式通过复杂数学运算书写质子守恒式的麻烦。

关键词: 单标准图示法; 双标准图示法; 质子守恒式书写

文章编号: 1005-6629(2018)2-0082-05

中图分类号: C633.8

文献标识码: B

质子守恒式^{[1][2][3]}是电解质溶液中微粒间关系的定量表示, 它反映了溶液中各种离子对溶液酸碱平衡的影响。质子守恒是溶液中水得失质子的结果, 同时也是溶液中电荷守恒和物料守恒的体现, 用电荷守恒式和物料守恒式通过消除不参与水解或电离的微粒是书写质子守恒式最常用的方法, 但是该方法耗时长、运算量较大, 容易出错。单一溶质的溶液, 用图示法(如图1)分析其中的电解质和水的得失质子情况, 学生能较快较好地写出质子守恒式。该方法选取电解质和水作为标准分析得失质子情况, 因为溶质只有一种, 可称为单标准图示分析法, 多数学生均能很好掌握。若溶液中有两种电解质, 比如 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 混合溶液、 NaF 与 HF 混合溶液、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COONa 混合溶液等, 质子守恒式又该如何快速写出呢? 笔者认为混合溶液中的质子守恒式,

可以根据溶液中电解质情况, 采用单或双标准图示分析法。下面结合实例, 逐一分析。

1 单一溶液中的质子守恒

比如 NH_4HCO_3 溶液中的质子守恒分析如下(水得质子为 H_3O^+ , 一般简写为 H^+ ; NH_4^+ 失去质子为 NH_3 , 一般写为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 后文相同, 不再赘述):

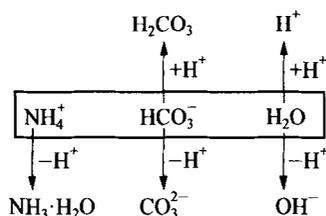


图1 NH_4HCO_3 溶液单标准分析图

由图1得质子守恒式: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

跨学科的思考和改进^[9], 完成了实验的创造性升级, 真正促进了技术素养的形成和发展。

参考文献:

- [1] 何翔. 促进学生技术素养发展的高中化学教学实践与思考[J]. 化学教育, 2014, (19): 14~18.
- [2] 王尚弟, 孙俊全, 王正宝. 催化剂工程导论(第3版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 169~175.
- [3] 张伟, 李路路. 对用过氧化氢溶液分解制取氧气实验的改进[J]. 中学化学教学参考, 2012, (10): 55.
- [4] 潘璞峻, 向玲. 二氧化锰催化过氧化氢制氧气的实验改进[J]. 中学化学教学参考, 2016, (2): 61.
- [5] 吴晓红, 任斌, 徐建菊. 探究水泥负载二氧化锰催化

分解过氧化氢的最佳条件[J]. 化学教育, 2017, 38(7): 74~76.

[6] 王春霞, 张娟娟, 王晓梅等. 海藻酸钠的综合应用进展[J]. 食品与发酵科技, 2013, 49(5): 99~102.

[7] 许亮亮, 邹正, 程昊然. 基于STEM教育的中学化学创新实验研究——以“制备pH响应海藻酸钠微球”为例[J]. 化学教育, 2017, 38(13): 63~66.

[8] 姜奕林, 毕华林. 中学化学课程中技术素养的培养研究[D]. 济南: 山东师范大学硕士学位论文, 2014: 31~42.

[9] 许亮亮, 邹正, 吴可威. 基于STEM理念的中学化学创新实验研究——以“自制电解水芯片实验室”为例[J]. 化学教育, 2017, 38(5): 62~65.

该方法选取电解质 NH_4HCO_3 和水作为标准分析得失质子情况,因为溶质只有一种,称为单标准图示分析法。

例1 (2016年江苏卷第14题节选)^[4] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸。20℃时,配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液,……。下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是_____。(A、C、D选项等省略)

B. $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol/L}$ 的溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

试题分析:由钠离子浓度等于草酸总浓度可知,NaOH与草酸恰好1:1反应,生成 NaHC_2O_4 ,利用单标准图示法分析 NaHC_2O_4 溶液中的质子守恒如下:

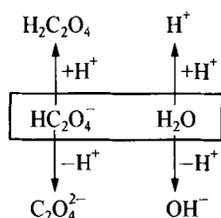


图2 NaHC_2O_4 溶液单标准分析图

由图2得质子守恒式: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,可知B选项正确。

2 混合溶液中的质子守恒

2.1 共轭酸碱的缓冲体系

下面以 $a \text{ mol/L NaHA}$ 与 $b \text{ mol/L H}_2\text{A}$ (H_2A 为弱酸)混合溶液中的质子守恒为例,分析共轭酸碱的缓冲体系用图示法的理论依据。

由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$ ①式,由物料守恒得: $(a + b)c(\text{Na}^+) = a[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$

②式,①式 $\times (a + b) -$ ②式,消掉 Na^+ 得质子守恒式: $(a + b)c(\text{H}^+) + ac(\text{H}_2\text{A}) = (a + b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{HA}^-) + (a + 2b)c(\text{A}^{2-})$ ③式。从③式可以看出,等式左侧得的质子有 a 份来自 NaHA 对应的水 [③式中 $ac(\text{H}^+)$], b 份来自 H_2A 对应的水 [③式中 $bc(\text{H}^+)$], a 份来自 NaHA 的 HA^- [③式中 $ac(\text{H}_2\text{A})$]; 等式右侧失去的质子有 a 份来自 NaHA 对应的水 [③式中 $ac(\text{OH}^-)$], b 份来自

H_2A 对应的水 [③式中 $bc(\text{OH}^-)$], b 份来自 H_2A [③式中 $bc(\text{HA}^-)$], a 份来自 NaHA 的 HA^- [③式中 $ac(\text{A}^{2-})$], $2b$ 份来自 H_2A [③式中 $2bc(\text{A}^{2-})$, 1份 H_2A 失去2份质子]。因此, $a \text{ mol/L NaHA}$ 与 $b \text{ mol/L H}_2\text{A}$ 混合溶液中的质子守恒可以选取 a 份 HA^- 和 a 份 H_2O 、 b 份 H_2A 和 b 份 H_2O 为标准 ($a : b$ 为两种溶质浓度或物质的量的最简比,下同,不再赘述),标准涉及两种溶质和两份水,称为双标准法。双标准图示法分析如下:

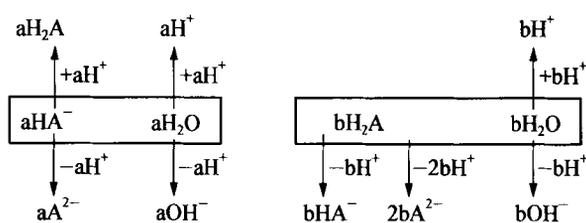


图3 $a \text{ mol/L NaHA}$ 与 $b \text{ mol/L H}_2\text{A}$ 混合溶液双标准分析图

将图3上方得到质子的写在等式一边,图3下方失去质子的写在等式另一边,若有相同项要合并,且带上各微粒的份数,得到质子守恒式: $(a + b)c(\text{H}^+) + ac(\text{H}_2\text{A}) = (a + b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{HA}^-) + (a + 2b)c(\text{A}^{2-})$,与用电荷守恒式和物料守恒式处理得到的结果完全一致,并且省去了计算的麻烦。

因此,共轭酸碱的缓冲体系的质子守恒式均可以采用如图3的双标准图示法。常见共轭酸碱的缓冲体系的质子守恒式分析如下。

2.1.1 多元弱酸盐的缓冲体系

比如 $a \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 与 $b \text{ mol/L NaHCO}_3$ 混合溶液中的质子守恒分析如下:

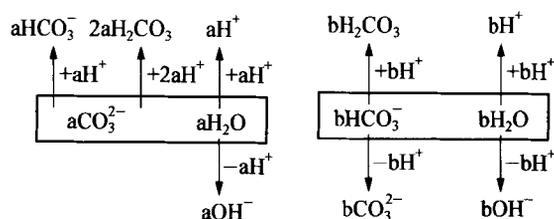


图4 $a \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 与 $b \text{ mol/L NaHCO}_3$ 混合溶液双标准分析图

由图4得质子守恒式: $(a + b)c(\text{H}^+) + (2a + b)c(\text{H}_2\text{CO}_3) + ac(\text{HCO}_3^-) = (a + b)c(\text{OH}^-) +$

$bc(\text{CO}_3^{2-})$ 。

再如 $a \text{ mol/L Na}_3\text{PO}_4$ 与 $b \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ 混合溶液中的质子守恒分析如下:

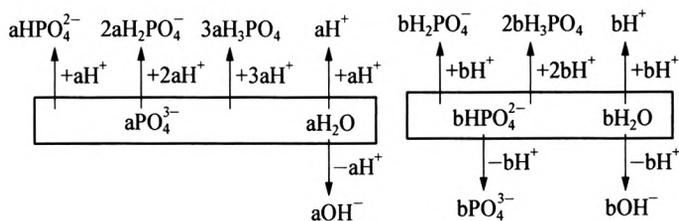


图5 $a \text{ mol/L Na}_3\text{PO}_4$ 与 $b \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ 混合溶液双标准分析图

由图5得质子守恒式: $(a + b)c(\text{H}^+) + (3a + 2b)c(\text{H}_3\text{PO}_4) + (2a + b)c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + ac(\text{HPO}_4^{2-}) = (a + b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{PO}_4^{3-})$ 。

例2 将标准状况下 2.24 L CO_2 缓慢通入 $1 \text{ L } 0.15 \text{ mol/L}$ 的 NaOH 溶液中, 气体被充分吸收, 下列关系不正确的是_____。(A、B、C选项等省略)

D. $2c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{H}^+)$

试题分析: 由 $n(\text{CO}_2) : n(\text{NaOH}) = 0.1 : 0.15 = 2 : 3$ 可知, 两者恰好发生反应 $2\text{CO}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 即溶质是 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 两者浓度相等(1:1)。利用双标准图示法分析其质子守恒如下:

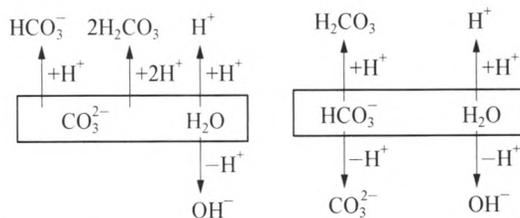


图6 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 (1:1) 混合溶液双标准分析图

由图6得质子守恒式: $2c(\text{H}^+) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$, 可知D选项正确。

因为 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 两者浓度相等, 可直接利用如上公式 $(a + b)c(\text{H}^+) + (2a + b)c(\text{H}_2\text{CO}_3) + ac(\text{HCO}_3^-) = (a + b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{CO}_3^{2-})$, 令 $a = b = 1$, 也可快速解得质子守恒式。

2.1.2 弱酸及其盐的缓冲体系

比如 $a \text{ mol/L CH}_3\text{COONa}$ 与 $b \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ 混合溶液中的质子守恒分析如下:

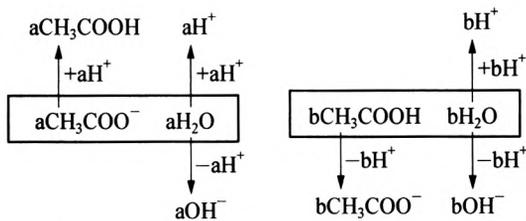


图7 $a \text{ mol/L CH}_3\text{COONa}$ 与 $b \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ 混合溶液双标准分析图

由图7得质子守恒式: $(a + b)c(\text{H}^+) + ac(\text{CH}_3\text{COOH}) = (a + b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。

例3 (2010年高考江苏卷第12题节选) 常温下, 用 $0.1000 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ 溶液所得滴定曲线如下图。下列说法正确的是_____。(B、C、D选项等省略)

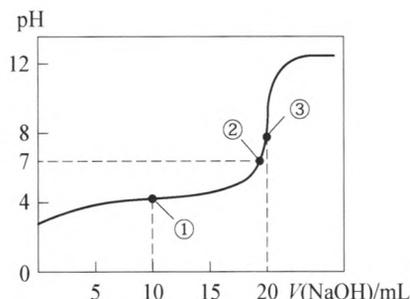


图8 例3题图

A. 点①所示溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

试题分析: 点①溶液中的溶质为 $0.001 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$ 和 $0.001 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$, 两者浓度相等(1:1)。利用双标准图示法分析其质子守恒如下:

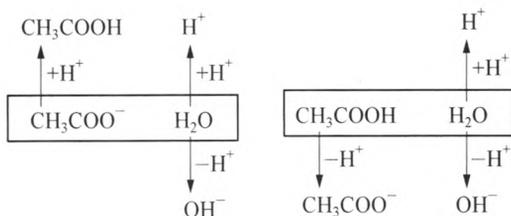


图9 CH_3COONa 与 CH_3COOH (1:1) 混合溶液双标准分析图

由图9得质子守恒式: $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, A项错误。

因为 CH_3COONa 和 CH_3COOH 两者浓度相等, 可直接利用如上公式 $(a+b)c(\text{H}^+) + ac(\text{CH}_3\text{COOH}) = (a+b)c(\text{OH}^-) + bc(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 令 $a = b = 1$, 也可快速解得质子守恒式。

2.1.3 弱碱及其盐的缓冲体系

比如 $a \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 与 $b \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中的质子守恒分析如下:

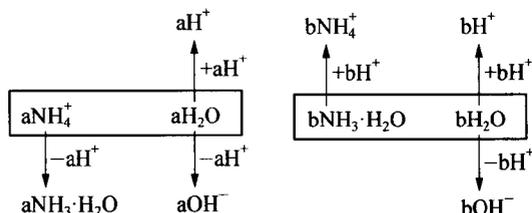


图10 $a \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ 与 $b \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液双标准分析图

由图10得质子守恒式: $(a+b)c(\text{H}^+) + bc(\text{NH}_4^+) = (a+b)c(\text{OH}^-) + ac(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

例4 (根据2009年高考江苏卷第13题改编) 25°C 时, 浓度均为 0.1 mol/L 的 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液显碱性, 请判断: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) \underline{\hspace{1cm}} c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$ (填“>”、“<”或“=”)。

试题分析: 溶质为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 两者浓度相等(1:1)。利用双标准图示法分析其质子守恒如下:

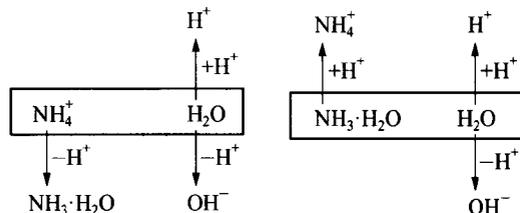


图11 NH_4Cl 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1) 混合溶液双标准分析图

由图11得质子守恒式: $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 因为溶液显碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$ 。

因为 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 两者浓度相等, 可直接利用如上公式 $(a+b)c(\text{H}^+) + bc(\text{NH}_4^+) =$

$(a+b)c(\text{OH}^-) + ac(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 令 $a = b = 1$, 也可快速解得质子守恒式。

2.2 非共轭酸碱体系

2.2.1 两种水解盐的非缓冲体系

下面以 $a \text{ mol/L Na}_2\text{A}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ (A^{2-} 、 B^- 为不同弱酸的酸根) 混合溶液中的质子守恒为例, 分析两种水解盐的非缓冲体系用图示法的理论依据。

由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{B}^-)$ ①式, 由 Na 及 A 物料守恒得: $ac(\text{Na}^+) = (2a+b)[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$ ②式, 由 A 及 B 物料守恒得: $b[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})] = a[c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)]$ ③式, ①式 $\times a -$ ②式消掉 Na^+ 得: $ac(\text{H}^+) + (2a+b)c(\text{H}_2\text{A}) + (a+b)c(\text{HA}^-) + bc(\text{A}^{2-}) = ac(\text{OH}^-) + ac(\text{B}^-)$ ④式, 将 ③式代入 ④式得: $ac(\text{H}^+) + 2ac(\text{H}_2\text{A}) + ac(\text{HA}^-) + a[c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)] = ac(\text{OH}^-) + ac(\text{B}^-)$, 化简得质子守恒式: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{HB}) = c(\text{OH}^-)$ ⑤式。从 ⑤式可以看出: 其一, 质子守恒式与两种盐的比例没有关系; 其二, 等式左侧得到质子的有水 [⑤式中 $c(\text{H}^+)$]、 A^{2-} [⑤式中 $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{HA}^-)$]、 B^- [⑤式中 $c(\text{HB})$], 等式右侧失去质子的有水 [⑤式中 $c(\text{OH}^-)$]。因此, $a \text{ mol/L Na}_2\text{A}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ 混合溶液中的质子守恒可以选取 A^{2-} 、 B^- 和 H_2O 为标准, 可以采用单标准法。单标准图示法分析如图12。

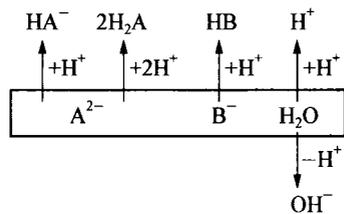


图12 $a \text{ mol/L Na}_2\text{A}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ 混合溶液单标准分析图

2.2.2 弱酸或弱碱及非对应盐体系

下面以 $a \text{ mol/L HA}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ (A^- 、 B^- 为不同弱酸的酸根, HA 与 NaB 不反应) 混合溶液中的质子守恒为例, 分析弱酸或弱碱及非对应盐体系用图示法的理论依据。

由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) +$

$c(A^-) + c(B^-)$ ①式, 由 Na 及 A 物料守恒得: $ac(Na^+) = b[c(HA) + c(A^-)]$ ②式, 由 A 及 B 物料守恒得: $b[c(HA) + c(A^-)] = a[c(HB) + c(B^-)]$ ③式, ①式 $\times a -$ ②式消掉 Na^+ 得: $ac(H^+) + bc(HA) + bc(A^-) = ac(OH^-) + ac(A^-) + ac(B^-)$ ④式, 将 ③式代入 ④式得: $ac(H^+) + ac(HB) + ac(B^-) = ac(OH^-) + ac(A^-) + ac(B^-)$, 化简得质子守恒式: $c(H^+) + c(HB) = c(OH^-) + c(A^-)$ ⑤式。从 ⑤式可以看出: 其一, 质子守恒式与弱酸(或弱碱)和盐的比例没有关系; 其二, 等式左侧得到质子的有水[⑤式中 $c(H^+)$]、 B^- [⑤式中 $c(HB)$], 等式右侧失去质子的有水[⑤式中 $c(OH^-)$]、 HA [⑤式中 $c(A^-)$]。因此, $a \text{ mol/L HA}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ 混合溶液中的质子守恒可以选取 HA 、 B^- 和 H_2O 为标准, 可以采用单标准法。单标准图示法分析如图 13。

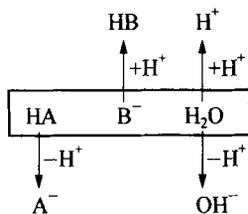


图 13 $a \text{ mol/L HA}$ 与 $b \text{ mol/L NaB}$ 混合溶液单标准分析图

例 5 (2016 年高考浙江卷节选)^[4] 苯甲酸钠(c1ccccc1C(=O)[O-], 缩写为 NaA) 可用作饮料的防腐剂。在生产碳酸饮料的过程中, 除了添加 NaA 外, 还需加压充入 CO_2 气体。温度为 25°C , 不考虑饮料中其他成分。下列说法正确的是_____。(A、B、C 选项等省略)

D. 碳酸饮料中各种粒子的浓度关系为: $c(H^+) = c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-}) + c(OH^-) - c(HA)$

试题分析: 溶质为 H_2CO_3 和 NaA , 弱酸与非对应盐, 可以采用单标准法, 图示法分析如下:

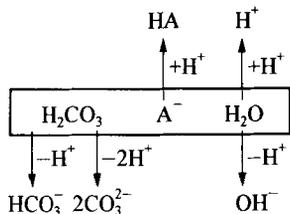


图 14 H_2CO_3 与 NaA 混合溶液单标准分析图

由图 14 得质子守恒式: $c(H^+) + c(HA) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-})$, 因此 D 项错误。

3 总结

通过以上分析看出, 用图示法分析电解质溶液中质子守恒式, 先分析清楚溶质是什么, 量比如何, 再用单或双标准图示法分析即可快速写出质子守恒式, 省去了计算的麻烦。单或双标准图示法的适用范围见表 1。

表 1 单或双标准图示法的适用范围

方法	溶液类型	示例
单标准图示法	单一溶质	NH_4HCO_3 溶液、 Na_2CO_3 溶液、 $Na_2C_2O_4$ 溶液等
	两种水解盐的非缓冲体系	Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 混合溶液、 CH_3COONa 和 $Na_2C_2O_4$ 混合溶液、 $NaHCO_3$ 和 NH_4Cl 混合溶液等
	弱酸或弱碱及非对应盐体系	CH_3COOH 和 CH_3COONa 混合溶液、 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 混合溶液、 HA 和 NaB (HA 与 NaB 不反应) 混合溶液等
双标准图示法	多元弱酸盐的缓冲体系	$NaHCO_3$ 和 Na_2CO_3 混合溶液、 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 混合溶液、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 混合溶液等
	弱酸及其盐的缓冲体系	CH_3COOH 和 CH_3COONa 混合溶液、 H_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 混合溶液、 HF 和 NaF 混合溶液等
	弱碱及其盐的缓冲体系	$NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl 混合溶液等

参考文献:

- [1] 林飞等. 用图示法解决混合溶液中质子守恒题[J]. 化学教学, 2013, (1): 65~66.
- [2] 曾应超. 用组分分离法书写混合溶液的质子守恒式[J]. 化学教学, 2013, (5): 70~71.
- [3] 周惠忠. 双组分混合溶液中质子守恒式的书写[J]. 化学教学, 2015, (3): 67~69.
- [4] 曾庆金等. 微观高考(化学)[M]. 南昌: 江西高校出版社, 2016: 59~62.