

# 校正法书写混合溶液的质子守恒式\*

徐志宏

(海安县实验中学, 江苏南通 226600)

**摘要:** 分析混合与单一溶液的质子守恒式的差别, 提出可快速书写混合溶液中质子守恒式的方法——校正法, 阐述基础溶液的选择原则、修正项表达式的书写规律, 并结合试题详细介绍校正法的使用方法。

**关键词:** 质子守恒式; 混合溶液; 校正法; 校正项表达式

**文章编号:** 1005-6629(2018)1-0087-05

**中图分类号:** G633.8

**文献标识码:** B

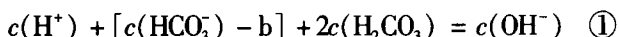
质子守恒是有关化学反应原理的重要知识。溶液中质子守恒式的书写, 不仅能考查学生核心知识的掌握情况, 而且符合高考“以能力测试为主导”的要求, 有效检测学生运用核心知识解决实际问题的化学素养。近年来, 书写混合溶液的质子守恒式, 已经在全国各地的高考试卷中频繁出现, 成为能力考查的热点题型。

## 1 研究现状

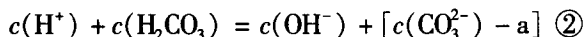
目前, 质子守恒式的书写主要采用质子参考水准法。一般做法是先在矩形框中列出溶液中的质子参考水准, 然后在其左侧和右侧分别列出得失质子产生的各种微粒, 再通过与质子参考水准对照确定形成每种微粒转移的质子数目, 最后根据“产物得到的质子总数 = 产物失去的质子总数”写出质子守恒式。也有根据“水实际提供的氢离子 = 水实际提供的氢氧根”书写质子守恒式的, 两者本质相同。要注意的是, 在共轭型混合溶

液中, 计算产物得失质子总数时, 无论采取哪种依据, 都要剔除另一种共轭酸(或共轭碱)对表达式的影响。因此, 无论选择哪种质子参考水准, 直接写出的质子守恒式中都有一个常数项。

例如, 在浓度分别为  $a$ 、 $b$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液中, 选择  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为质子参考水准, 得到的质子守恒式为:



选择  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为质子参考水准, 得到的质子守恒式为:



从近年的文献<sup>[1-5]</sup>来看, 研究者主要关注三个问题: 第一, 如何选择质子参考标准; 第二, 应该选择几个质子参考标准; 第三, 如何进行多个质子守恒式的合并。

\* 本文系江苏省教育科学“十二五”规划 2015 年度重点课题(B-a/2015/02/070); 江苏省中小学第十一期教学研究立项课题(2015JK11-L114)阶段性研究成果。

## 参考文献:

- [1][3][12] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学 2(第 4 版)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2007: 61.
- [2] 张金水. 化学实验常用的滴液漏斗和分液漏斗[J]. 化学教学, 2017, (3): 63~65.
- [4] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·有机化学基础(第 4 版)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2014: 44.
- [5][8][9] 曾昭琼. 有机化学实验(第 3 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 37~54.
- [6][11] 李兆陇, 阴金香, 林天舒. 有机化学实验[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 41~57.
- [7][10] 沈戮, 石晓波. 化学合成实验[M]. 北京: 化学

工业出版社, 2010: 40~52.

- [13][17] 苏芳等. 碘制备方法进展[J]. 化学工程与装备, 2013, (2): 155~157.
- [14] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·实验化学[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 3.
- [15] 熊美容. 不能用蒸馏的方法分离碘和四氯化碳[J]. 化学教育, 2009, 30(7): 72~72.
- [16] 唐敏. 碘和四氯化碳的分离实验探究[J]. 化学教学, 2010(5): 16~18.
- [18] 吴星. 对高中化学核心素养的认识[J]. 化学教学, 2017, (5): 3~7.
- [19] 吴星. 高中化学核心素养的建构视角[J]. 化学教学, 2017, (2): 3~7.

其实,这三个问题早有研究者给出了答案。选择质子参考标准时,对非共轭体系应该选择参与质子转移的不同组分和水作为质子参考标准,在共轭体系中同一组分每次只要任意选择一种型体和水作为质子参考标准(一般选择大量存在的型体)<sup>[6][7]</sup>。此处,将不能通过结合质子相互转化的微粒看成不同组分,将能够通过结合质子相互转化的微粒看成同一组分的不同型体。

例如在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液中,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  能够通过得失 1 个质子相互转化,应该看成是同一组分  $\text{H}_2\text{CO}_3^{(2-)}$  的不同型体,在选择质子参考标准时只要选择一个。在  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液中,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  不能够通过得失质子相互转化,应该看成是两种不同组分,在选择质子参考标准时要同时选中。

第二和第三个问题,本质上是同一个问题,即如何消去质子守恒式中的常数项。细心的研究者可以发现,与大学阶段不同,中学阶段最终书写的质子守恒式中都没有常数项。这就需要在基于某个质子参考标准直接写出质子守恒式之后,通过多个等式的合并来消去常数项。或许是由于对该操作目的性认识的缺失,部分研究者才会不断提出“如何书写浓度不同的混合溶液的质子守恒式”这个伪课题,作出同一溶液中不同质子参考标准不等效的错误论断,或采取舍弃常数项而直接乘以浓度进行合并的错误做法。

通常,多数研究者会采取选择不同质子参考标准的策略写出两个质子守恒式,进而合并消去常数项。值得注意的是,合并不是简单的加减,可能还要紧扣消去常数项这个目的乘以或除以一定的系数。

例如,在浓度分别为  $a$ 、 $b$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液中,采取①式+②式的处理方法就无法消去常数项  $a$  和  $b$ ,而应该采取①式 $\times a$ +②式 $\times b$ 的做法。处理后的结果为:

$$\begin{aligned} & (a+b) \times c(\text{H}^+) + a \times c(\text{HCO}_3^-) + (2a+b) \\ & \times c(\text{H}_2\text{CO}_3) \\ & = b \times c(\text{CO}_3^{2-}) + (a+b) \times c(\text{OH}^-) \end{aligned} \quad \textcircled{3}$$

此外,消去常数项也可以通过物料守恒代入法进行处理。文献“用组分分离法书写混合溶液的质子守恒式”<sup>[8]</sup>、“双组分混合溶液中质子守恒式的

书写”<sup>[9]</sup>和“框图法书写混合溶液质子守恒式的改进”<sup>[10]</sup>本质上就是采用该方法来消去常数项的。

## 2 校正法书写混合溶液的质子守恒式

校正法是根据化学平衡“只与反应条件和反应物的用量有关”的特点而首创的一种快速书写混合溶液中质子守恒式的方法。该方法忽略混合溶液中溶质之间的具体反应,直接把溶液看成“不反应”的基础溶液和外加溶液两部分,通过校正外加溶液中相关微粒对基础溶液的质子守恒式的影响,得出混合溶液的质子守恒式。

### 2.1 校正法的原理推导

将上述③式变形,有:

$$\begin{aligned} & [c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)] - \frac{b}{a+b} \cdot \\ & [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)] \\ & = c(\text{OH}^-) \end{aligned} \quad \textcircled{4}$$

$$\begin{aligned} & c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) \\ & = [c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})] - \frac{a}{a+b} \cdot [c(\text{CO}_3^{2-}) + \\ & c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)] \end{aligned} \quad \textcircled{5}$$

将④式与①式对比,就会发现常数项  $b = \frac{b}{a+b} \cdot [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$ 。同样,将⑤式与②式对比,也会发现常数项  $a = \frac{a}{a+b} \cdot [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$ 。其中,  $[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$  就是溶液混合时所投  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的量的总和,也等于  $(a+b)$ 。

仔细观察,还会发现④式的剩余部分与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中质子守恒式  $c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$  相同,⑤式的剩余部分与  $\text{NaHCO}_3$  溶液中质子守恒式  $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$  相同。所以,在书写混合溶液的质子守恒式时,可以先写出基础溶液中的质子守恒式,再通过减去外加溶液中相关粒子的初始浓度进行校正,从而得出混合溶液中的质子守恒式。此处“外加溶液”既可以是后来加入的溶液,也可以是选为基础溶液之外的溶液。而“初始浓度”既可以理解为几种溶液充分反应后,各物质在混合溶液中的实际浓度;也可以理解为暂不考

考虑物质之间的反应,而根据稀释规律直接求得的浓度。根据等效平衡原理,这两种处理方法最终得到的质子守恒式是完全相同的,使用者可根据自己的习惯和实际情况灵活选用。其中,第二种处理方法可以避免学习者纠结于具体的反应过程,减少了大量的计算和判断,给解题带来了极大便利。

### 2.2 基础溶液的选择原则

校正法本质上是基于质子参考标准,对外加溶液提供的型体(或组分)的浓度常数项进行形式上的校正处理,所以选择基础溶液的原则与选择质子参考标准的要求相同。例如,在  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合溶液中,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  能够通过得失 2 个质子相互转化,属于共轭体系,所以可以选择  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为基础溶液,把  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  看成外加溶液;也可以选择  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为基础溶液,把  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  看成外加溶液。又如,在  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合溶液中,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  不能够通过得失质子相互转化,属于非共轭体系,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  必须同时选为基础溶液。

### 2.3 校正项表达式的书写规律

根据化学平衡移动原理,只要没有产生气体

或沉淀,平衡时质子守恒式只与投料条件有关,而与具体投料方式无关。所以,浓度分别为 a、b 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液,可以看成是由下列(1)、(2)、(3)三种情况的混合溶液反应而成。

由表 1 可知,校正项应该是外加溶液中给出或接受  $\text{H}^+$  的微粒。根据表 1 中(1)和(2),可知在非共轭型混合溶液中,没有产生气体或沉淀时,外加强酸(或强碱)的校正项表达式为  $\frac{\text{外加溶液中 H}^+ \text{ (或 OH}^- \text{) 的初始浓度}}{\text{基础溶液中型体的初始浓度}}$  ×

$\sum c[\text{H}_i\text{A}^{(n-i)-}]$ ;外加强酸强碱盐由于不影响质子转移,各项均不需修正。根据表 1 中(3)和对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液的分析,可知在共轭型混合溶液中,校正项表达式为  $\frac{\text{外加溶液中型体的初始浓度}}{\text{基础溶液中型体的初始浓度} + \text{外加溶液中型体的初始浓度}}$

× 原基础溶液质子条件式中外加型体的化学计量 ×  $\sum c[\text{H}_i\text{A}^{(n-i)-}]$ ,也就是说校正项表达式中的系数 = 外加型体在共轭酸碱体系中的权重与其在原质子条件式中化学计量的乘积。

表 1 不同溶液混合时,外加组分校正项表达式的形式

混合溶液	(1) 浓度分别为 c、a 的 $\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{NaOH}$ 混合溶液 ( $c = a + b$ )	(2) 浓度分别为 c、b 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCl}$ (少量)混合溶液 ( $c = a + b$ )	(3) 浓度分别为 d、f 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{CO}_3$ (少量)混合溶液 ( $d = a + \frac{b}{2}$ , $f = \frac{b}{2}$ )
基础溶液	浓度 c 的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液	浓度 c 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液	浓度 d 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液
外加溶液	浓度 a 的 $\text{NaOH}$ 溶液	浓度 b 的 $\text{HCl}$ 溶液	浓度 f 的 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液
校正项及其表达式	$\text{OH}^-$ : $\frac{a}{c} \times [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$	$\text{H}^+$ : $\frac{b}{c} \times [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$	$\text{H}_2\text{CO}_3$ : $\frac{2f}{d+f} \times [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$

### 2.4 校正法书写混合溶液中质子守恒式的步骤

(1) 选择基础溶液,写出原始浓度时的质子守恒式。

例如,在 10 mL 0.3 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液与 20 mL 0.6 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液混合时,如果考虑  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{NaOH}$  的反应,得到  $\text{CH}_3\text{COONa}$  与  $\text{NaOH}$  混合溶液,属于非共轭型混合溶液,应该选择  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液为基础溶液,其质子守恒式为

$c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$ 。如果暂不考虑两者的反应,也属于非共轭型混合溶液,应该选择  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液为基础溶液,其质子守恒式⑥为  $c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{H}^+)$ 。

接下来的分析,都以暂不考虑  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{NaOH}$  的反应为基础进行分析。

(2) 根据基础溶液,求出混合溶液中各组分的原始浓度。

在上例中,第二种情况时  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的原始

浓度 =  $\frac{10 \text{ mL} \times 0.3 \text{ mol/L}}{10 \text{ mL} + 20 \text{ mL}} = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{OH}^-$  的

原始浓度 =  $\frac{20 \text{ mL} \times 0.6 \text{ mol/L}}{10 \text{ mL} + 20 \text{ mL}} = 0.4 \text{ mol/L}$ 。

(3) 分析混合溶液的类型, 确定校正项表达式。

在上例中,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{NaOH}$  不能通过得失质子相互转化, 属于非共轭型混合溶液, 并且没有产生气体和沉淀, 所以外加  $\text{OH}^-$  的校正表达式为  $\frac{0.4 \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$ , 化简得  $4 \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$ 。

(4) 校正基础溶液的质子守恒式, 获得混合溶液质子守恒式。

在上例中, 在⑥式中含有  $\text{OH}^-$  的一侧减去校正项, 即:

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - 4 \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)] = c(\text{H}^+)$$

化简得:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 4c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 3c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

当溶液中同时含有多个外加溶液时, 可以先按只有一种外加溶液的情况分别写出各个校正项表达式, 然后在校正时同时减去校正项, 即看成是一种外加溶液的复合情况。

### 3 校正法书写混合溶液的质子守恒式的实例

例1 (2016年浙江卷第12题) 苯甲酸钠(简称为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 $\text{CO}_2$ 气体。下列说法正确的是(温度为 $25^\circ\text{C}$ , 不考虑饮料中其他成分):

D. 碳酸饮料中各种粒子的浓度关系为:  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{HA})$

通入 $\text{CO}_2$ 相当于向溶液中加入 $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 得到NaA和 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 混合溶液。由于 $\text{A}^-$ 和 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 不能够通过得失质子相互转化, 属于非共轭体系, 所以 $\text{A}^-$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 必须同时选为质子参考标准。由于NaA与 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液同时作为基础溶液, 所以没有外加溶液, 两种方法的处理过程和结果完全相同, 都为  $c(\text{H}^+) + c(\text{HA}) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , 变形为  $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) +$

$2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{HA})$ , D项错误。

例2 (2016年南京市高三第三次模拟末考试第14题) 常温下, 下列有关溶液的说法正确的是(A、B、C项省略):

D. 10 mL 0.1 mol/L 醋酸溶液与 10 mL 0.2 mol/L 醋酸钠溶液混合后的溶液中:

$$3c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 3c(\text{H}^+)$$

常规方法: 混合后, 得到0.05 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与0.1 mol/L  $\text{CH}_3\text{COONa}$  混合溶液。该溶液属于共轭型混合溶液, 选择 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 作为质子参考标准时, 质子守恒式为  $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) - 0.05 \text{ mol/L}$ 。可以选择 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 作为质子参考标准时, 质子守恒式为  $c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - 0.1 \text{ mol/L} = c(\text{H}^+)$ 。前式  $\times 2 +$  后式, 得  $3c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 3c(\text{H}^+)$ , D项正确。

校正法: 两者混合后, 得到 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 与 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液, 属于共轭型混合溶液。选择 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液为基础溶液, 质子守恒式为:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$ 。 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液为外加溶液,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 项的修正表达式为

$$\frac{0.05 \text{ mol/L}}{0.05 \text{ mol/L} + 0.1 \text{ mol/L}} \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)], \text{ 即 } \frac{1}{3} \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]。$$

所以, 混合溶液的质子守恒式为:

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) - \frac{1}{3} \times [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)], \text{ 化简后同样得到 } 3c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 3c(\text{H}^+)。$$

如果选择 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液为基础溶液,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液为外加溶液, 也能得到相同的结果。

例3 (2013年连云港市高三期末考试第15题)  $25^\circ\text{C}$ 时, 向20 mL 0.1 mol/L 氨水中滴加0.1 mol/L 盐酸, 溶液pH随滴加盐酸体积的变化如图1所示。下列说法正确的是(A、B、D项省略):

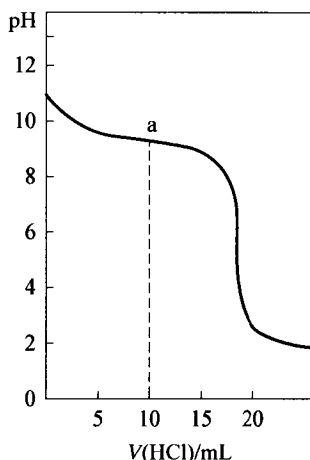


图1  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液 pH 随滴加盐酸体积的变化图

C. 在 a 点, 有:  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

常规方法: 考虑  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{HCl}$  反应, a 点得到为  $\frac{1}{30} \text{ mol/L}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\frac{1}{30} \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合溶液。

先选择  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为质子参考标准, 写出质子守恒式⑦为  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) - \frac{1}{30} \text{ mol/L}$ 。再选择  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为质子参考标准, 写出质子守恒式⑧为  $c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{30} \text{ mol/L} = c(\text{H}^+)$ 。两式相加消去常数项, 得到:  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , C 项正确。也可以写出物料守恒式

⑨:  $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{15} \text{ mol/L}$ , 通过⑦式  $\times 2 +$  ⑨式(或⑧式  $\times 2 +$  ⑨式)消去常数项, 同样得到  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

校正法 1: 考虑  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{HCl}$  反应, a 点为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合溶液, 属于共轭型混合溶液。选择  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液为基础溶液, 质子守恒式为:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$ 。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液为外加溶液,  $\text{NH}_4^+$  项的修正表达式为

$\frac{\frac{1}{30} \text{ mol/L}}{\frac{1}{30} \text{ mol/L} + \frac{1}{30} \text{ mol/L}} \times [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ , 即

$\frac{1}{2} \times [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ 。所以, 该溶液的质子守恒式为:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) - \frac{1}{2} \times [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ , 化简后同样得到  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。如果选择  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液为基础溶液,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液为外加溶液, 也能得到相同的结果。

校正法 2: 不考虑  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{HCl}$  的反应, 由图 1 可知 a 点为  $\frac{1}{15} \text{ mol/L}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\frac{1}{30} \text{ mol/L}$

$\text{HCl}$  的混合溶液, 属于非共轭型混合溶液, 而且没有气体或沉淀生成。以  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液为基础溶液, 质子守恒式为:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$ 。 $\text{HCl}$  溶液为外加溶液,  $\text{H}^+$  项的修正表达式为

$\frac{\frac{1}{30} \text{ mol/L}}{\frac{1}{30} \text{ mol/L} + \frac{1}{15} \text{ mol/L}} \times [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ , 即  $\frac{1}{2} \times$

$[c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ 。所以, 该溶液中质子守恒式为:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) - \frac{1}{2} \times [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]$ , 化简后同样得到  $2c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

由此例可知, 对于能发生明显反应的平衡体系, 基于投料的初始浓度直接进行校正, 省去了对最终溶液中溶质成分的计算与判断, 具有准确、简便、快速的特点。

#### 参考文献:

- [1][6] 赵冉, 李荣华, 杨正亮. 关于质子条件式的书写[J]. 大学化学, 2013, (2): 70~73.
- [2][7] 徐志宏. 基于参考水准书写质子守恒时几个疑难问题的思考[J]. 教学月考(中学版), 2014, (6): 60~63.
- [3] 杨青山, 叶蔓等. 框图等效法书写浓度不同的混合溶液的质子守恒式[J]. 化学教学, 2014, (9): 78~79.
- [4][9] 周慧忠. 双组分混合溶液中质子守恒式的书写[J]. 化学教学, 2015, (3): 67~70.
- [5][10] 朱庆斌. 框图法书写混合溶液质子守恒式的改进[J]. 化学教学, 2016, (3): 92~93, 97.
- [8] 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): 65~66.