

双组分混合溶液中质子守恒式的书写*

周惠忠

(霞浦第一中学, 福建霞浦 355100)

摘要: 将双组分混合溶液分为非共轭酸碱体系和共轭酸碱体系两种类型。结合具体实例, 分别阐述了两类类型质子守恒式的书写方法及其在解题中的应用。与常规书写方法相比, 采用此方法可以快速、简便、准确书写双组分混合溶液中的质子守恒式。

关键词: 水的电离; 共轭酸碱; 质子守恒; 双组分混合溶液

文章编号: 1005-6629(2015)3-0067-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

质子守恒式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, 正确书写质子守恒式有助于学生加深对电离平衡和水解平衡的理解。然而混合溶液(一般为双组分)质子守恒式的书写一直是中学化学教学中的难点, 常规方法是先列出电荷守恒式和物料守恒式, 再将物料守恒式代入电荷守恒式整理后可得质子守恒式。但混合溶液物料守恒式的书写难度较大, 学生不易写出, 且这种方法过程繁琐, 容易出现错误。是否存在简便的书写方法? 查阅文献期刊后发现, 一些刊物上介绍的方法并不适用于所有情况, 如林飞、戴浩老师的图示法只适用于酸碱共轭体系且物质的量比为 1:1 的情况^[1], 曾应超老师的组分分离法对原始浓度的计算不易理解^[2], 而且无法解决弱酸(或弱碱)和弱酸弱碱盐的混合溶液。

笔者以为可以将双组分混合溶液分为非共轭酸碱体系和共轭酸碱体系两种类型, 这两种类型的混合溶液可采用不同的方法来书写质子守恒式, 从而达到快速、简便、准确书写的目的。下面结合实例, 逐一分析。

1 非共轭酸碱体系的混合溶液

此类型混合溶液溶质的粒子之间不存在相互转化的平衡关系, 因此非共轭酸碱体系混合溶液的质子守恒式书写方法和单一组分溶液的书写方法相同, 可利用水电离的 H^+ 浓度等于水电离的 OH^- 浓度, 并分析它们的来源, 根据原子守恒即可列出质子守恒式。如 Na_2CO_3 溶液中的 H^+ 、 HCO_3^- (由 CO_3^{2-} 结合水电离的一个 H^+ 生成的)、 H_2CO_3

(由 CO_3^{2-} 结合水电离的两个 H^+ 生成的) 中的 H^+ 都来自水电离的 H^+ , 故该溶液的质子守恒式为: $[H^+]+[HCO_3^-]+2[H_2CO_3]=[OH^-]$

1.1 两种盐的混合溶液

例 1 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2CO_3$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COONa$ 的混合溶液

由水电离的 H^+ 存在于溶液中的 H^+ 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 和 CH_3COOH (由 CH_3COO^- 结合水电离的一个 H^+ 生成的) 中, 所以该混合溶液的质子守恒式为: $[H^+]+[HCO_3^-]+2[H_2CO_3]+[CH_3COOH]=[OH^-]$

1.2 强酸(或强碱)与强酸弱碱盐(或强碱弱酸盐)的混合溶液

例 2 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HCl$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_4Cl$ 的混合溶液

溶液中的 H^+ 有两个来源, 一是 HCl 电离的, 二是水电离的, 因此水电离的 H^+ 等于溶液中总的 H^+ 浓度减去 HCl 电离的 H^+ , 而水电离的 OH^- 存在于溶液中的 OH^- 和 $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4^+ 结合水电离的 OH^- 生成 $NH_3 \cdot H_2O$) 中, 所以该混合溶液的质子守恒式为: $[OH^-]+[NH_3 \cdot H_2O]=[H^+]-a$

由于中学阶段书写的质子守恒式一般不含具体数值, 故可将上式进行以下处理。

$$\text{将 } a = \frac{a \times b}{b} = \frac{a}{b} \times ([NH_4^+]+[NH_3 \cdot H_2O]) \text{ 代入上式,}$$

经整理得质子守恒式的另一形式:

$$b[OH^-]+(a+b)[NH_3 \cdot H_2O]+a[NH_4^+]=b[H^+]$$

例 3 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COONa$ 的混合溶液

溶液中的 OH^- 有两个来源, 一是 $NaOH$ 电离

* 本文系 2014 年福建省基础教育万名骨干教师(高中化学)省级培训成果之一。

的, 二是水电离的, 因此水电离的 OH^- 等于溶液中总的 OH^- 浓度减去 NaOH 电离的 OH^- , 而水电离的 H^+ 存在于溶液中的 H^+ 和 CH_3COOH 中, 所以该混合溶液的质子守恒式为: $[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - a$

将 $a = \frac{a \times b}{b} = \frac{a}{b} \times ([\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$ 代入

上式, 经整理得:

$$b[\text{H}^+] + (a+b)[\text{CH}_3\text{COOH}] + a[\text{CH}_3\text{COO}^-] = b[\text{OH}^-]$$

1.3 弱酸(或弱碱)与强酸弱碱盐(或强碱弱酸盐)的混合溶液

例4 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液

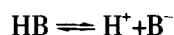
溶液中的 H^+ 有两个来源, 一是 CH_3COOH 电离的, 二是水电离的, 因此水电离的 H^+ 等于溶液中总的 H^+ 浓度减去 CH_3COOH 电离的 H^+ (CH_3COOH 电离的 H^+ 浓度等于 CH_3COO^- 的浓度), 水电离的 OH^- 存在于溶液中的 OH^- 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 所以该混合溶液的质子守恒式为: $[\text{OH}^-] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

例5 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 的混合溶液

溶液中的 OH^- 有两个来源, 一是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离的, 二是水电离的, 因此水电离的 OH^- 等于溶液中总的 OH^- 浓度减去 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离的 OH^- ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离的 OH^- 浓度等于 NH_4^+ 的浓度), 而水电离的 H^+ 存在于溶液中的 H^+ 和 CH_3COOH 中, 所以该混合溶液的质子守恒式为: $[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+]$

2 共轭酸碱体系的混合溶液

此类型混合溶液溶质的粒子之间存在相互转化的平衡关系, 现以 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HB}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{B}^-$ 的共轭酸碱溶液为例来推导共轭酸碱体系混合溶液质子守恒式的书写方法。在溶液中存在 HB 的电离平衡 ($\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$) 和 B^- 的水解平衡 ($\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{OH}^-$), 两个平衡相互抵消, 假设电离程度大于水解, 即只需考虑 HB 的电离, 而不必考虑 B^- 的水解, 其净结果为:



平衡浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $a-x$ x $b+x$

(x 为两平衡抵消后 HB 实际减小的浓度)

则混合溶液的质子守恒式为: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - x$

(水电离的 H^+ 等于溶液中总的 H^+ 浓度减去 HB 电离的 H^+)

将 $x = [\text{B}^-] - b$ 代入上式得:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - ([\text{B}^-] - b) \quad \text{①}$$

将 $b = [\text{HB}] + [\text{B}^-] - a$ 代入①得:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + ([\text{HB}] - a) \quad \text{②}$$

① $\times a +$ ② $\times b$:

$$(a+b)[\text{OH}^-] = (a+b)[\text{H}^+] - a[\text{B}^-] + b[\text{HB}] \quad \text{③}$$

③式为中学阶段常写的混合溶液的质子守恒式。为了便于学生掌握, 可将①式简化为单一组分 HB 溶液的质子守恒式 ($[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - [\text{B}^-]$ ④), ②式简化为单一组分 B^- 溶液的质子守恒式 ($[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HB}]$ ⑤), 再通过④ $\times a +$ ⑤ $\times b$ 亦可得同样的③式。

若假设水解程度大于电离, 也可同理推导且结果相同, 不再详述。

2.1 弱酸及其强碱盐

此类型可参考 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HB}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{B}^-$ 混合溶液质子守恒式的推导过程。

2.2 弱碱及其强酸盐

例6 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 的混合溶液

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的质子守恒式:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+] \quad \text{①}$$

NH_4Cl 溶液的质子守恒式:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad \text{②}$$

混合溶液的质子守恒式为① $\times a +$ ② $\times b$:

$$(a+b)[\text{H}^+] = (a+b)[\text{OH}^-] - a[\text{NH}_4^+] + b[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

2.3 正盐及其酸式盐

例7 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 的混合溶液

Na_2CO_3 溶液的质子守恒式:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{①}$$

NaHCO_3 溶液的质子守恒式:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{②}$$

混合溶液的质子守恒式为① $\times a +$ ② $\times b$:

$$(a+b)[\text{OH}^-] = (a+b)[\text{H}^+] + a[\text{HCO}_3^-] + (2a+b)[\text{H}_2\text{CO}_3] - b[\text{CO}_3^{2-}]$$

2.4 弱酸及其弱碱盐

例8 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的混合溶液

先按 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COO}^-$

COONa 的混合溶液的组分处理得:

$$(a+b)[OH^-] = (a+b)[H^+] - a[CH_3COO^-] + b[CH_3COOH]$$

由于 NH_4^+ 发生水解, 即 NH_4^+ 结合水电离的 OH^- 生成 $NH_3 \cdot H_2O$, 同时上式中的 OH^- 的浓度已扩大了 $(a+b)$ 倍, 故将上式修订为: $(a+b)[OH^-] + (a+b)[NH_3 \cdot H_2O] = (a+b)[H^+] - a[CH_3COO^-] + b[CH_3COOH]$

2.5 弱碱及其弱酸盐

例 9 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COONH_4$ 的混合溶液

先按例 6 的组分处理得: $(a+b)[H^+] = (a+b)[OH^-] - a[NH_4^+] + b[NH_3 \cdot H_2O]$

由于 CH_3COO^- 发生水解, 即 CH_3COO^- 结合水电离的 H^+ 生成 CH_3COOH , 同时上式中的 H^+ 的浓度已扩大了 $(a+b)$ 倍, 故将上式修订为: $(a+b)[H^+] + (a+b)[CH_3COOH] = (a+b)[OH^-] - a[NH_4^+] + b[NH_3 \cdot H_2O]$

例 10 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ 和 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (NH_4)_2CO_3$ 的混合溶液

先按 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ 和 $2b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_4Cl$ 的混合溶液处理。

$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的质子守恒式:

$$[H^+] = [OH^-] - [NH_4^+] \quad ①$$

NH_4Cl 溶液的质子守恒式:

$$[H^+] = [OH^-] + [NH_3 \cdot H_2O] \quad ②$$

混合溶液的质子守恒式为 ① $\times a +$ ② $\times 2b$:

$$(a+2b)[H^+] = (a+2b)[OH^-] - a[NH_4^+] + 2b[NH_3 \cdot H_2O] \quad ③$$

由于 CO_3^{2-} 发生水解, 即 HCO_3^- 由 CO_3^{2-} 结合水电离的一个 H^+ 生成, H_2CO_3 由 CO_3^{2-} 结合水电离的两个 H^+ 生成, 同时上式中的 H^+ 、 OH^- 的浓度已扩大了 $(a+2b)$ 倍, 故将 ③ 式修订为:

$$(a+2b)[H^+] + (a+2b)[HCO_3^-] + 2(a+2b)[H_2CO_3] = (a+2b)[OH^-] - a[NH_4^+] + 2b[NH_3 \cdot H_2O]$$

3 应用

下面以近年高考题为例, 分析以上方法在具体解题中的应用。

例 11 (2009 年高考江苏卷第 13 题) 下列溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是 (A、B、C 选项省略)

D. 25°C 时, $\text{pH}=4.75$ 、浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 、 CH_3COONa 混合溶液:

$$[OH^-] + [CH_3COO^-] < [H^+] + [CH_3COOH]$$

分析: 先写出混合溶液的质子守恒式

CH_3COOH 溶液的质子守恒式:

$$[OH^-] = [H^+] - [CH_3COO^-] \quad ①$$

CH_3COONa 溶液的质子守恒式:

$$[OH^-] = [H^+] + [CH_3COOH] \quad ②$$

混合溶液的质子守恒式为 ① $\times 0.1 +$ ② $\times 0.1 =$ ① + ②:

$$2[OH^-] = 2[H^+] - [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

$$\text{移项: } 2[OH^-] + [CH_3COO^-] = 2[H^+] + [CH_3COOH]$$

$$\text{整理: } [OH^-] + ([OH^-] + [CH_3COO^-]) = [H^+] + ([H^+] + [CH_3COOH])$$

由于 $\text{pH}=4.75$, $[OH^-] < [H^+]$, 所以上式中 $([OH^-] + [CH_3COO^-]) > ([H^+] + [CH_3COOH])$, 因此 D 选项不正确。

与此题相类似的还有以下几题:

(1) (2008 年高考江苏卷第 12 题) 下列溶液中有关物质的量浓度关系正确的是 (A、B、D 选项省略)

C. 物质的量浓度相等 CH_3COOH 和 CH_3COONa 溶液等体积混合:

$$c(CH_3COO^-) + 2c(OH^-) = 2c(H^+) + c(CH_3COOH)$$

(2) (2012 年高考四川卷第 10 题) 常温下, 下列溶液中的微粒浓度关系正确的是 (A、B、C 选项省略)

D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} CH_3COOH$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 溶液等体积混合:

$$2c(H^+) - 2c(OH^-) = c(CH_3COO^-) - c(CH_3COOH)$$

(3) (2014 年高考江苏卷第 14 题) 25°C 时, 下列有关溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是 (A、C、D 选项省略)

B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_4Cl$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水等体积混合 ($\text{pH} > 7$):

$$c(NH_3 \cdot H_2O) > c(NH_4^+) > c(Cl^-) > c(OH^-)$$

总之, 对混合溶液的组分进行分类, 根据不同类型使用不同的方法, 可以快速简便地书写混合溶液的质子守恒式。但不管哪种类型或方法都是以单一组分溶液的质子守恒式书写为基础, 认真分析溶液中 H^+ 、 OH^- 的来源与去向, 辨清水电离的 H^+ 、 OH^- 的存在形式是关键, 只要熟练掌握单一组分溶液的质子守恒式书写, 利用本文的方法处理, 以任意比例混合的任何双组分溶液的质子守恒式都可迎刃而解。

谈学生必须掌握的几种思维方法

盛锡铭

(江苏省邗江中学, 江苏邗江 225009)

摘要: 学生的所有学习活动都离不开思维。在平时教学中, 教师要加强对思维方法的训练和培养。通过实例介绍了逆向思维法、推理思维法、反证思维法、有序思维法等学生必须掌握的几种思维方法。

关键词: 思维方法; 逆向思维; 推理思维; 反证思维; 有序思维; 中学化学

文章编号: 1005-6629(2015)3-0070-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

学生的所有学习活动都离不开思维, 解题不顺利说到底是思维问题。思维的灵活性、逻辑性和系统性是关系到解题能力的三个重要思维品质。

笔者在自身的教学实践中发现, 通过逆向思维法的训练可以提高学生思维灵活性, 训练后学生对于正向思维和逆向思维的合理运用更加得心应手; 通过推理思维法和反证思维法的训练可以提高学生思维的逻辑性, 训练后学生思维的严密程度有所改善; 通过有序思维法的训练可以提高学生思维的系统性, 训练后学生思维的条理性明显增强。下面笔者通过实例介绍逆向思维法、推理思维法、反证思维法、有序思维法等四种学生必须掌握的思维方法。

1 逆向思维法

逆向思维法是采取反向思维寻求解决问题的方法。一般从问题的目标出发, 一步一步往前逆推, 一直推到已知条件。对于用正向思维不能或难以解决的问题, 可以尝试逆向思维法, 往往可以起到较好的效果。

例 1 一定质量的质量分数为 20% 碳酸钠溶液与一定质量的氯化钙溶液恰好反应, 生成 10 克沉淀, 过滤后得滤液 98.5 克, 求氯化钙溶液中的

氯化钙质量分数。

解析: 由公式: 溶质的质量分数 = $\frac{\text{溶质质量}}{\text{溶液质量}}$

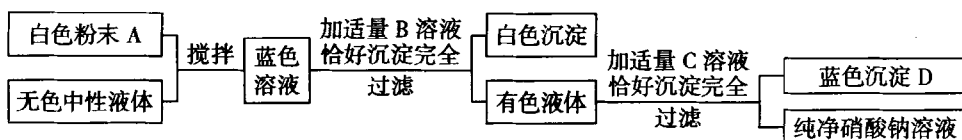
×100% 知, 要求 CaCl₂ 质量分数必先求 CaCl₂ 质量和 CaCl₂ 溶液质量, CaCl₂ 质量可以根据碳酸钙沉淀的质量求出;

由反应 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$ 知: Na₂CO₃ 溶液质量 + CaCl₂ 溶液质量 = CaCO₃ 沉淀质量 + NaCl 溶液质量, CaCO₃ 沉淀质量和 NaCl 溶液质量为已知, 因此要求 CaCl₂ 溶液质量需先求出 Na₂CO₃ 溶液质量;

Na₂CO₃ 溶液质量 = Na₂CO₃ 质量 ÷ Na₂CO₃ 质量分数, Na₂CO₃ 质量分数是已知的, 要求 Na₂CO₃ 溶液质量需先求出 Na₂CO₃ 质量, Na₂CO₃ 质量可以根据碳酸钙沉淀的质量求出。

至此, 计算 CaCl₂ 溶液的质量分数所需的数据已经全部具备, 解题时只要将逆向思维再转化为正向即可, 本文不再赘述。

例 2 已知常用的强酸 (H₂SO₄、HCl、HNO₃) 跟强碱 (KOH、NaOH) 反应生成的盐的水溶液显中性, 现将某白色粉末溶入一无色液体中, 按下图所示进行实验。试按下列要求推断未知物。



参考文献:

[1] 林飞, 戴洁. 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.