

守恒法在高考化学计算中的应用

山东省沂南县第一中学 276300 王卫华 乔国柱

在化学计算中,守恒法是一种最重要的化学计算方法。守恒法主要包括三种守恒,即元素守恒、电子守恒、电荷守恒。它们都是抓住有关变化的始态和终态,淡化中间过程,利用某种不变量建立关系式,从而达到简化过程,快速解题的目的。本文进行剖析归纳。

一、电子守恒法

例 1 (2016 年上海高考题) 某铁的氧化物 (Fe_xO) 1.52 g 溶于足量盐酸中,向所得溶液中通入标准状况下 112 mL Cl_2 ,恰好将 Fe^{2+} 完全氧化。 x 值为()。

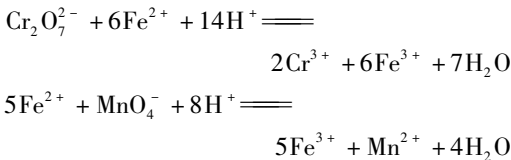
- A. 0.80 B. 0.85 C. 0.90 D. 0.93

解析 根据电子守恒可知, Fe_xO 被氧化为 Fe^{3+} 转移的电子数和 Cl_2 转移的电子数相等。标准状况下 112 mL Cl_2 转移电子数为 0.01 mol。则: $\frac{1.52}{56x+16} \times (3-\frac{2}{x}) \times x = 0.01$, 解得 $x = 0.80$ 。故选项 A 正确。

例 2 某废水中含有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,为了处理有毒的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,需要先测定其浓度:取 20 mL 废水,加入适量稀硫酸,再加入过量的 V_1 mL c_1 mol · L⁻¹ (NH_4)₂Fe(SO₄)₂ 溶液,充分反应(还原产物为 Cr^{3+})。用 c_2 mol · L⁻¹ KMnO_4 溶液滴定过量的 Fe^{2+} 至终点,消耗 KMnO_4 溶液 V_2 mL。则原废水中 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ (mol · L⁻¹) 为(用代数式表示)()。

- A. $\frac{c_1V_1 - 5c_2V_2}{120}$ B. $\frac{c_1V_1 - 5c_2V_2}{60}$
C. $\frac{5c_1V_1 - c_2V_2}{120}$ D. $\frac{c_1V_1 + 5c_2V_2}{120}$

解析 本题有关反应的离子方程式为



利用得失电子守恒列等式: c_1 mol · L⁻¹ ×

$$\begin{aligned} V_1 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} & = 20 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times \\ 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + 5c_2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_2 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \text{解得: } c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) & = \frac{c_1V_1 - 5c_2V_2}{120} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

答案 A。

方法技巧 电子守恒法解题的步骤:

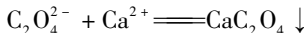
(1) 找出反应中的氧化剂、还原剂及相应的还原产物和氧化产物。

(2) 找出一个原子或离子得失电子数目,从而确定 1 mol 氧化剂或还原剂得失电子数目(注意化学式中原子或离子个数,如 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被还原为 +3 价 Cr 得电子的物质的量是 6 mol)。

(3) 根据题目中各物质的物质的量和得失电子守恒列出等式: $n(\text{氧化剂}) \times \text{变价原子数} \times \text{化合价变化值} = n(\text{还原剂}) \times \text{变价原子数} \times \text{化合价变化值}$,从而求出答案。

二、元素守恒法

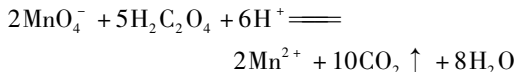
例 3 为测定某石灰石中 CaCO_3 的质量分数,称取 W g 石灰石样品,加入过量的浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,使它完全溶解,加热煮沸,除去溶解的 CO_2 ,再加入足量的草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 溶液后,慢慢加入氨水降低溶液的酸度,则析出草酸钙沉淀,离子方程式为



过滤出 CaC_2O_4 后,用稀硫酸溶解:

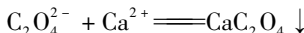


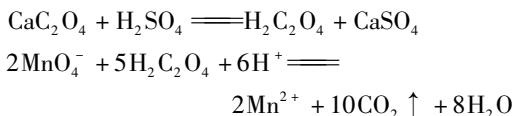
再用蒸馏水稀释溶液至 V_0 mL。取出 V_1 mL 用 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 酸性溶液滴定,此时发生反应:



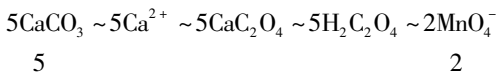
若滴定终点时消耗 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 V_2 mL,计算样品中 CaCO_3 的质量分数。

解析 本题涉及的化学方程式或离子方程式为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$





由化学(离子)方程式可以得出相应的关系式:



$$\frac{5}{n_1(\text{CaCO}_3)} \sim \frac{2}{aV_2 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$n_1(\text{CaCO}_3) = 2.5aV_2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{样品中 } n(\text{CaCO}_3) = 2.5aV_2 \times 10^{-3} \times \frac{V_0}{V_1} \text{ mol}$$

则 $w(\text{CaCO}_3) =$

$$\frac{2.5aV_2 \times 10^{-3} \times \frac{V_0}{V_1} \text{ mol} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{W \text{ g}} \times 100\% =$$

$$\frac{25aV_0V_2}{WV_1}\%$$

例4 为研究一水草酸钙($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的热分解性质,进行如下实验:准确称取36.50 g样品加热,样品的固体残留率($\times 100\%$)随温度的变化如图1所示。

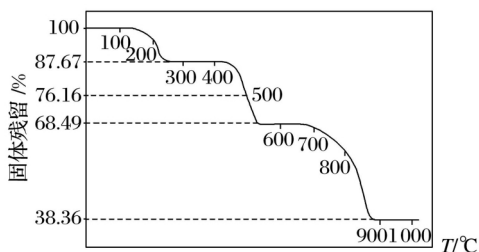


图1

(1) 300°C时残留固体的成分为____,900°C时残留固体的成分为____。

(2) 通过计算求出500°C时固体的成分及质量(写出计算过程)。

解析 (1) $n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.25 \text{ mol}$, 含水的质量 $m(\text{H}_2\text{O}) = 0.25 \text{ mol} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.50 \text{ g}$, 在300°C时, 残留率为87.67%, $m(\text{剩余}) = 36.50 \text{ g} \times 87.67\% \approx 32 \text{ g}$, 减少的质量为 $36.50 \text{ g} - 32 \text{ g} = 4.50 \text{ g}$, 故此时失去全部的结晶水, 残留固体为 CaC_2O_4 ; 在900°C时, 残留率为38.36%, $m(\text{剩余}) = 36.50 \text{ g} \times 38.36\% \approx 14 \text{ g}$, 其中Ca的质量没有损失, $m(\text{Ca}) = 0.25 \text{ mol} \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10 \text{ g}$, 另外还含有 $m(\text{O}) = 14 \text{ g} - 10 \text{ g} =$

4 g, $n(\text{O}) = 0.25 \text{ mol}$, 则 $n(\text{Ca}) : n(\text{O}) = 1 : 1$, 化学式为 CaO 。

(2) 在600°C时, 残留率为68.49%, $m(\text{剩余}) = 36.50 \text{ g} \times 68.49\% \approx 25 \text{ g}$, 从300°C至600°C时, 失去的总质量为 $32 \text{ g} - 25 \text{ g} = 7 \text{ g}$, 失去物质的摩尔质量为 $7 \text{ g} \div 0.25 \text{ mol} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则应为 CO , 所以 CaC_2O_4 失去 CO 后, 产物为 CaCO_3 , 在500°C时, 应为 CaC_2O_4 和 CaCO_3 的混合物, 根据固体总质量及Ca元素守恒列式, 可分别得出两者的物质的量。

设混合物中 CaC_2O_4 和 CaCO_3 的物质的量分别为 $x \text{ mol}$ 和 $y \text{ mol}$, 根据500°C时固体总质量可得 $128x + 100y = 36.50 \text{ g} \times 76.16\%$, 根据钙元素守恒可得 $x + y = 0.25$, 解得 $x = 0.10, y = 0.15$, $m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 0.10 \text{ mol} \times 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 12.80 \text{ g}$, $m(\text{CaCO}_3) = 0.15 \text{ mol} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.0 \text{ g}$, 500°C时固体的成分为12.8 g CaC_2O_4 和15.0 g CaCO_3 。

方法技巧 热重分析的方法:

(1) 设晶体为1 mol。

(2) 失重一般是先失水、再失非金属氧化物。

(3) 计算每步的 $m_{\text{余}}$, $\frac{m_{\text{余}}}{m(1 \text{ mol 晶体质量})} =$ 固体残留率。

(4) 晶体中金属质量不减少, 仍在 $m_{\text{余}}$ 中。

(5) 失重最后一般为金属氧化物, 由质量守恒得 m_{O} , 由 $n_{\text{金属}} : n_{\text{O}}$, 即可求出失重后物质的化学式。

三、电荷守恒法的应用

例5 某100 mL溶液可能含有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 中的若干种, 取该溶液进行连续实验, 实验过程如图2所示(所加试剂均过量, 气体全部逸出)。

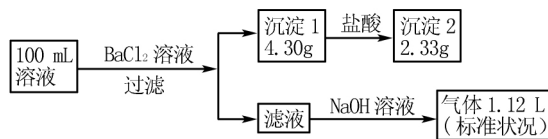


图2

下列说法不正确的是()。

A. 原溶液一定存在 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} , 一定不存在 Fe^{3+}

B. 原溶液一定存在 Cl^- , 可能存在 Na^+

C. 原溶液中 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. 若原溶液中不存在 Na^+ , 则 $c(\text{Cl}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 加入氯化钡溶液, 生成沉淀, 沉淀部分溶解于盐酸, 所以一定是 BaSO_4 、 BaCO_3 的混合物, 一定存在 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} , 硫酸钡沉淀是 2.33 g , 物质的量是 $\frac{2.33 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, 碳酸根离子的物质的量是 $\frac{4.30 \text{ g} - 2.33 \text{ g}}{197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, 碳酸根和铁离子不共存, 一定不存在 Fe^{3+} , 所得到的滤液中加入氢氧化钠, 产生的气体为氨气, 一定含有铵根离子, 根据元素守恒, 铵根离子的物质的量是 $\frac{1.12 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$, 根据电荷守恒, 阳离子所带正电荷的物质的量之和为 0.05 mol , 阴离子所带负电荷的物质的量之和为 $0.01 \text{ mol} \times 2 + 0.01 \text{ mol} \times 2 = 0.04 \text{ mol}$, 所以一定存在氯离子, 钠离子不能确定, $n(\text{Cl}^-) \geq 0.01 \text{ mol}$, 所以 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。A 项, 原溶液一定存在 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 一定不存在 Fe^{3+} , 正确; B 项, 原溶液一定存在 Cl^- , 可能存在 Na^+ , 正确; C 项, 原溶液中 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 正确; D 项, 若原溶液中不存在 Na^+ , 则 $c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 错误。故选 D。

四、电子守恒、元素守恒、电荷守恒的综合应用

例 6 碱式次氯酸镁 $[\text{Mg}_a(\text{ClO})_b(\text{OH})_c \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 是一种有开发价值的微溶于水的无机抗菌剂。为确定碱式次氯酸镁的组成, 进行如下实验:

①准确称取 1.685 g 碱式次氯酸镁试样于 250 mL 锥形瓶中, 加入过量的 KI 溶液, 用足量乙酸酸化, 用 $0.8000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点(离子方程式为 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), 消耗 25.00 mL 。

②另取 1.685 g 碱式次氯酸镁试样, 用足量乙酸酸化, 再用足量 $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液处理至不再产生气泡(H_2O_2 被 ClO^- 氧化为 O_2), 稀释至 1000 mL 。移取 25.00 mL 溶液至锥形瓶中, 在一定条件下用 $0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ 标准

溶液滴定其中的 Mg^{2+} (离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$), 消耗 25.00 mL 。

(1) 步骤①需要用到的指示剂是_____。

(2) 通过计算确定碱式次氯酸镁的化学式(写出计算过程)。

解析 (1) 根据实验①中的离子方程式可知有 I_2 参加, 根据 I_2 的特性可选择淀粉作指示剂。(2) 根据实验①中消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的物质的量结合关系式 $\text{ClO}^- \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 求得 $n(\text{ClO}^-)$, 根据实验②中消耗的 EDTA 的体积结合关系式 $\text{Mg}^{2+} \sim \text{EDTA}$ 可求得 $n(\text{Mg}^{2+})$, 利用电荷守恒可求得 $n(\text{OH}^-)$, 根据固体的总质量以及求出的 $n(\text{Mg}^{2+})$ 、 $n(\text{ClO}^-)$ 、 $n(\text{OH}^-)$ 可求得 $n(\text{H}_2\text{O})$, 从而得到 $n(\text{Mg}^{2+})$ 、 $n(\text{ClO}^-)$ 、 $n(\text{OH}^-)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})$ 四者之比, 最后得到物质的化学式。

答案 (1) 淀粉溶液

(2) 关系式: $\text{ClO}^- \sim \text{I}_2 \sim 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$n(\text{ClO}^-) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \times 0.8000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 0.02 \text{ mol}$$

根据电荷守恒, 可得:

$$n(\text{OH}^-) = 2n(\text{Mg}^{2+}) - n(\text{ClO}^-)$$

$$= 2 \times 0.02 \text{ mol} - 0.01 \text{ mol} = 0.03 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.685 \text{ g} - 0.01 \text{ mol} \times 51.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.02 \text{ mol} \times 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.03 \text{ mol} \times 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.180 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.180 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{ClO}^-) : n(\text{OH}^-) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ mol} : 0.01 \text{ mol} : 0.03 \text{ mol} : 0.01 \text{ mol} = 2 : 1 : 3 : 1$$

1 碱式次氯酸镁的化学式为 $\text{Mg}_2\text{ClO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

方法技巧 (1) 确定化学式就是确定各原子或原子团的个数比, 即元素原子的物质的量之比, 因此, 元素守恒法是解此题的核心方法。

(2) 本题除了用到电子守恒法外, 最后, 还需要通过电荷守恒确定 OH^- 数目, 因此, 电荷守恒法也是解题的一种重要方法。

(收稿日期: 2018-05-10)