

溶液中的等式与不等式的推导

江苏省太仓市明德高级中学 215400 吴秋萍

一、溶液中的三个等式

以 Na_2CO_3 溶液和 CH_3COONa 溶液为例, 推导溶液中三个等式的建立。

1. 从溶质角度建立等式(物料守恒)

Na_2CO_3 晶体中, Na^+ 个数是 CO_3^{2-} 个数的 2 倍, 即 $n(\text{Na}^+) = 2n(\text{CO}_3^{2-})$ 。当 Na_2CO_3 接触到水时, 水中存在 H^+ 和 OH^- , Na^+ 不与 H^+ 、 OH^- 反应, 仍以钠离子形式存在。而 CO_3^{2-} 虽不会与 OH^- 作用, 但会结合水中的 H^+ (即水解) 而部分转化为 HCO_3^- 、 H_2CO_3 。根据 CO_3^{2-} 守恒, 将溶液中未水解的 CO_3^{2-} 加上水解生成的 HCO_3^- 和 H_2CO_3 即为原晶体中总的 CO_3^{2-} (水解生成的 HCO_3^- 加上水解生成的 H_2CO_3 等于水解消耗的 CO_3^{2-} , 即 HCO_3^- 和 H_2CO_3 可看成是原来晶体中发生了水解的那部分 CO_3^{2-} 的“替身”)。根据 Na_2CO_3 晶体中 $n(\text{Na}^+) = 2n(\text{CO}_3^{2-})$, 可知:

$$n(\text{Na}^+) = 2[n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-) + n(\text{H}_2\text{CO}_3)]$$

式中所有微粒都在同一溶液中, 故可改写为:

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

根据以上分析, 不难写出 CH_3COONa 溶液中, 从溶质 CH_3COONa 角度出发建立起来的等式为:

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

2. 从溶剂角度建立等式(质子守恒)

纯水中, H^+ 个数与 OH^- 个数相等, 即 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$ 。当水接触到 Na_2CO_3 时, 水中的 OH^- 与 Na^+ 、 CO_3^{2-} 不反应, 仍以 OH^- 形式存在。水中的 H^+ 则有部分转化成 HCO_3^- 、 H_2CO_3 。根据 H^+ 守恒, 将未反应的 H^+ 加上水解生成的 HCO_3^- 、 H_2CO_3 中的氢原子, 即为水电离出来的所有氢离子(注意: H_2CO_3 所含的 H 数是 H_2CO_3 数的 2 倍)。根据纯水中 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 可知:

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

式中所有微粒都在同一溶液中, 故可改写为:

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

根据以上分析, 不难写出 CH_3COONa 溶液中, 从溶剂 H_2O 角度出发建立起来的等式为:

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

3. 从溶液角度建立等式(电荷守恒)

溶液是电中性的, 即阳离子所带的正电荷数等于阴离子所带的负电荷数。 Na_2CO_3 溶液中, 带正电荷的离子有 Na^+ 、 H^+ , 带负电荷的离子有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 OH^- (注意: CO_3^{2-} 所带负电荷数为 CO_3^{2-} 数的 2 倍) 根据电荷守恒和所有离子都在同一溶液中可知:

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

CH_3COONa 溶液中:

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

溶液由溶质和溶剂组成, 从上述任何两个等式都可推导出第三个等式。

二、溶液中的三个不等式

以在盐酸中滴入氨水为例, 推导所得溶液中的三个典型不等式。

1. 刚好反应生成盐

此时, 盐酸与氨水等物质的量反应, 所得溶液为 NH_4Cl 溶液。 NH_4^+ 与水电离出来的 OH^- 结合成弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 故所得溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+)$, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。又 NH_4^+ 的水解是微弱的, 达到水解平衡时 $c(\text{NH}_4^+)$ 仍然较大, 故有: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

2. 溶液刚好为中性

此时所得溶液为 NH_4Cl 和稍过量氨水的混合溶液。据溶液电中性, 可知:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$$

$$\text{又 } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$$

$$\text{故有: } c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$$

3. 碱(或酸)明显过量

此时溶液中氨水已明显过量, 考查时最常见的情况是过量的氨水浓度与 NH_4Cl 溶液的浓度相等。此时, 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离大于 NH_4^+ 的水解(绝大多数弱酸、弱碱, 当其浓度与相应盐的浓度相等时, 其电离的影响大于其相应盐水解) ▶

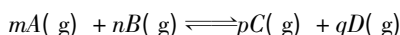
归类平衡图像 探析问题策略

广东省佛山市顺德区李兆基中学 528300 关朝珠

1. 速率—时间图像

此类图像可以充分体现化学平衡的基本特征,是研究化学平衡移动的重要图像,图像上的一些特殊变化,如恒定、相交、等值等,往往可以揭示平衡规律,通过对图像的定性分析,可以研究正、逆反应速率随时间的变化规律。

例1 现有一密闭容器,在特定条件下可以发生如下化学反应:



改变某一条件后,图像会发生如图1所示变化,并且会重新达到化学平衡,则在该条件下叙述正确的是()。

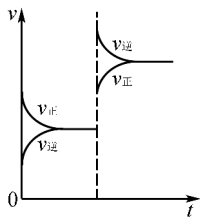


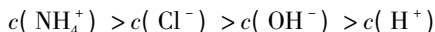
图1

- A. 如果该条件为压强减小,则有关系: $m+n > p+q$
- B. 如果该条件为压强增大,则有关系: $m+n < p+q$
- C. 如果该条件为升高温度,那么该反应为吸热反应

D. 该条件可能使用了正向催化剂

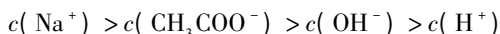
解析 由图像易知,改变条件后正逆反应速率均有增加,并且 $v(\text{逆}) > v(\text{正})$,因此平衡应向

►的影响)溶液中:

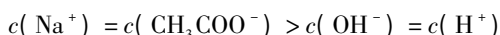


仿照上述过程,不难写出在NaOH溶液中慢慢滴入CH₃COOH溶液时,溶液中存在的三个典型不等式。

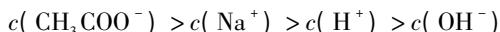
恰好反应时:



恰好中性时:



酸明显过量(溶液中CH₃COOH与CH₃COONa浓度相等)时:



例 溶液中微粒浓度关系正确的是()。

- A. 氨水与氯化铵的pH=7的混合溶液中:

逆方向移动,不可能是减小压强,因此选项A、D错误;而增大压强后平衡逆向移动,反应移动方向应为气体体积减小的方向,因此有 $m+n < p+q$,故B选项正确;对于选项C,温度升高,平衡逆向移动,反应应向着吸热方向进行,则正向应该为放热反应,C错误,正确答案为B。

2. 物质转化率—压强/温度图像

图像曲线表示物质转化率随压强/温度的变化情况,对图像进行针对性分析,可以研究物质转化率随压强/温度的变化规律,在实际考题中常设置辅助点来对比设问,用以考查学生对化学平衡速率及移动规律的理解。

例2 某一容器中发生反应: $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$, $\Delta H < 0$,图2所示为条件一定时NO转化率 α 与温度T的变化关系曲线图,

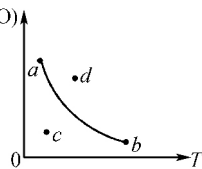
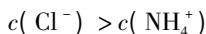


图2

图上有a、b、c、d 4个点,问其中代表反应未达到平衡状态,并且 $v(\text{正}) < v(\text{逆})$ 的点为()。

- A. a B. b C. c D. d



- B. 常温下,pH=2的一元酸和pH=12的一元强碱等体积混合: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

- C. 0.1 mol · L⁻¹的硫酸铵溶液中: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$

- D. 0.1 mol · L⁻¹的硫化钠溶液中: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$

解析 选项A, $c(\text{Cl}^-)$ 应与 $c(\text{NH}_4^+)$ 相等。选项B,若该一元酸为强酸则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$,若该一元酸为弱酸则酸明显过量, $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$ 。选项C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 NH_4^+ 数是 SO_4^{2-} 的2倍,而水解的 NH_4^+ 很少,故离子浓度大小关系正确。选项D,显然命题者有意考查该溶液中的质子守恒, $c(\text{H}_2\text{S})$ 前应乘2才正确。

(收稿日期:2018-03-21)