

守恒法在中学化学学习中的“妙用”

江苏省常熟市中学 215500 张玉荣

守恒法就是以化学反应中存在的某些守恒关系作为依据,将问题化繁为简的一种解题方法。在化学计算或电解质溶液中微粒浓度定量关系中若能抓住诸多变化中的不变量建立守恒关系,则可达到巧解、快解的效果,既可避免书写繁琐的化学方程式,提高解题速度,又可避免在复杂的解题背景下寻找关系式,提高解题的准确度。特别是得失电子守恒在化学计算中应用更为广泛,而电荷守恒和物料守恒在比较电解质溶液中微粒浓度定量关系时不可缺少。

常见的守恒关系如下:

1. 电荷守恒: 在溶液中阳离子所带正电荷总数等于阴离子所带负电荷总数,溶液呈电中性。该法常用于溶液中已知多种离子的物质的量(或浓度)计算某一离子的物质的量(或浓度)或确定盐溶液中离子浓度的大小关系等。

2. 电子守恒: 氧化还原反应中,氧化剂得到的电子总数等于还原剂失去的电子总数,即得失电子守恒。该法常用于氧化还原反应、原电池、电解池的计算等。

3. 原子(物料)守恒法: 在一些复杂多步的化学反应过程中,虽然发生的化学反应较多,但某些原子的物质的量始终没有发生变化,整个过程中原子守恒。该法常用于复杂的多步化学反应的计算或判断溶液中离子浓度关系等。

4. 质子守恒: 适用于电解质水溶液某些微粒浓度定量关系,可由相应的电荷守恒等式与物料守恒等式推导得到。

一、守恒法在化学计算中的应用

1. 化学计算中的电荷守恒

例 1 某实验小组收集到一份酸雨样品,测出相关的离子浓度如下表。则该酸雨的 pH 是()。

	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	K^+
10^{-3} mol/L	0.1	1.0	2.0	2.0	2.0

A. 1 B. 3 C. 4 D. 5

解析 根据电荷守恒原理: $c(\text{H}^+) = \text{阴离子带的负电荷总浓度} - \text{阳离子带的正电荷总浓度} = (0.1 \times 1 + 1.0 \times 2 + 2.0 \times 1 - 2.0 \times 1 - 2.0 \times 1) \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。即 $\text{pH} = 4$ 。答案 C。(注意题中给的单位数量级)

解题关键 抓住电荷守恒原理,理出溶液中的阳离子和阴离子;注意离子带的电荷数。

应用练习 1 在 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 4.0 \text{ mol/L}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 K_2SO_4 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 混合溶液中加入 2 mol/L 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 2 L 时得到沉淀的质量为最大值。则原溶液中的 $c(\text{K}^+)$ 为()。

A. 5 mol/L B. 3 mol/L
C. 6 mol/L D. 1 mol/L

提示 沉淀质量最大值时 Al^{3+} 以什么形式存在是关键,认真分析。

(应用规律自主解决。答案 A。)

2. 化学计算中的得失电子守恒

例 2 在 $3\text{BrF}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \text{O}_2 \uparrow + \text{Br}_2 + 9\text{HF}$ 中,若有 5 mol 水参加反应,则被水还原的 BrF_3 的物质的量是()。

A. 3 mol B. $\frac{10}{3} \text{ mol}$ C. $\frac{4}{3} \text{ mol}$ D. 2 mol

解析 2 mol 水被氧化生成 1 mol 氧气,水失去电子的物质的量为 4 mol , BrF_3 中 Br 的化合价从 +3 降为 0 价,每摩尔 BrF_3 作氧化剂时得 3 mol 电子,以此根据得失电子守恒即可求得被 2 mol 水还原的 BrF_3 为 $\frac{4}{3} \text{ mol}$,故正确答案为 C。

解题关键 抓住参加氧化还原反应的元素之间的得失电子守恒列式解题。注意化合价的变化和参加氧化还原反应的原子个数。

应用练习 2 物质的量之比 2:5 的锌与稀 HNO_3 反应,若硝酸的还原产物为 N_2O ,反应结束后锌没有剩余,则反应中被还原的 HNO_3 与未被还原的 HNO_3 的物质的量之比是()。

A. 1:4 B. 1:5 C. 2:3 D. 2:5

(应用规律自主解决 答案:A)

3. 原子(物料)守恒在化学计算中

例3 将3.6 g 铁铜混合粉末投入100 mL c mol/L的稀硝酸中,金属粉末与硝酸恰好完全反应,还原产物只有NO,向反应后的溶液中加入足量的NaOH溶液,充分反应后将沉淀过滤、洗涤、灼烧至恒重后称量为4.8 g,则 c 值不可能为()。

A. 1.2 B. 1.5 C. 2.0 D. 1.95

解析 该题的关键是铁与稀硝酸反应的产物,产物不同消耗的硝酸的量不同;当铁完全生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 时 c 值为最小值;当铁完全生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 时 c 值为最大值。根据题中信息,依据原子守恒规律分两步解决问题。

第一步:求出金属粉末中铁、铜的物质的量。设金属粉末中的铁、铜物质的量分别为 x 、 y 。则

$$\begin{cases} 56x + 64y = 3.6 \\ 160 \times 0.5x + 80y = 4.8 \end{cases} \quad \text{解得} \begin{cases} x = 0.03 \text{ mol} \\ y = 0.03 \text{ mol} \end{cases}$$

第二步:采用极值思维法列式解题。

当铁完全生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 时 c 值为最小值;则 $0.03 \times 8/3 + 0.03 \times 8/3 = 0.1 \times c$, $c = 1.6$ mol/L;

当铁完全生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 时 c 值为最大值;则 $0.03 \times 8/3 + 0.03 \times 4 = 0.1 \times c$, $c = 2$ mol/L。

这样可得出答案A、B。

解题反思 在该题的分析列式中都贯穿了原子守恒规律的应用,第一步是金属元素守恒;第二步时硝酸守恒。

应用练习3 将4.6 g 铜镁合金完全溶解于100 mL 密度1.40 g/mL、质量分数为63%的浓硝酸中,得到4480 mL NO_2 和336 mL N_2O_4 的混合气体(标准状况)向反应后的溶液中加入1.0 mol/L的NaOH溶液至离子恰好全部沉淀时,下列说法不正确的是()。

- A. 该合金中铜与镁的物质的量比试46:69
- B. 该浓硝酸中 HNO_3 的物质的量浓度是14.0 mol/L
- C. 产生沉淀8.51 g
- D. 离子恰好完全沉淀时加入的NaOH溶液的体积为230 mL

提示 该题A、B选项判断比较简单,难点在

C、D选项,C选项的思维中一定要抓住金属元素沉淀前后质量守恒列式;D选项的思维中最关键的是当离子恰好全部沉淀时溶液中的 NO_3^- 全以 NaNO_3 形式,根据硝酸中N元素物质的量守恒列式求出 NaNO_3 的物质的量,同样利用钠元素守恒即可解题。

请学生根据提示,应用原子守恒等知识自主解题。答案D。

二、守恒法在电解质溶液中微粒浓度定量关系比较中的应用

1. 电解质溶液中个守恒规律的具体内容

(1) 电解质溶液中电荷守恒规律

电解质溶液中,无论存在多少种离子,溶液都是呈电中性,即阴离子所带负电荷总数一定等于阳离子所带正电荷总数。如 NaHCO_3 溶液中存在着 Na^+ 、 H^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- ,存在如下关系: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

(2) 电解质溶液中物料(原子)守恒规律

电解质溶液中,由于某些离子能够水解或电离,离子种类有所变化,但原子总是守恒的。如 K_2S 溶液中 S^{2-} 、 HS^- 都能水解,故S原子以 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S 三种形式存在,它们之间有如下守恒关系:

$$c(\text{K}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$$

(3) 电解质溶液中的质子守恒规律

如 Na_2S 水溶液中的质子转移作用图示如图1:

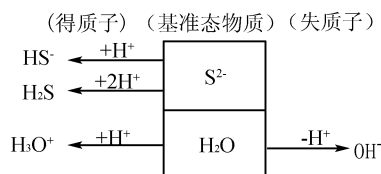


图1

由图可得到 Na_2S 水溶液中质子守恒式: $c(\text{H}_3\text{O}^+) + 2c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = c(\text{OH}^-)$ 或 $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = c(\text{OH}^-)$ 。质子守恒的关系式也可以由该溶液的电荷守恒式与物料守恒式推导得到。

2. 各守恒规律的应用

例4 HA为酸性略强于醋酸的一元弱酸,则下列叙述正确的是()。

- A. 0.1 mol · L⁻¹ HA 溶液中: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$
- B. 0.1 mol · L⁻¹ HA 溶液与0.1 mol · L⁻¹

NaOH 溶液混合至溶液呈中性: $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$

C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaA}$ 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$

D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HA}$ 溶液中加入少量 NaA 固体, HA 的电离常数减小

解析 根据电荷守恒 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HA}$ 溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, A 对; HA 溶液与 NaOH 溶液混合, 根据电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, 又因溶液呈中性, 故 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, B 错; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaA}$ 溶液中, 由于 A^- 部分水解使溶液呈碱性, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, C 错; HA 溶液中加入少量 NaA 固体, $c(\text{A}^-)$ 增大, 电离平衡逆向移动, 但电离常数只与温度有关, 温度不变, 电离常数不变, D 错。答案 A

电荷守恒规律解题关键是: ①写全所有的离子; ②注意离子带的电荷数。

应用练习4 写出 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液中各离子浓度的关系: ①大小关系____。②物料守恒____。③电荷守恒____。④质子守恒____。

答案 ① $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$; ② $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$; ③ $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$; ④ $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-)$ 。

例5 (四川理综, 10) 常温下, 下列溶液中的微粒浓度关系正确的是()。

- A. 新制氯水中加入固体 NaOH:
 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$
 B. $\text{pH} = 8.3$ 的 NaHCO_3 溶液:
 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
 C. $\text{pH} = 11$ 的氨水与 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合:
 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$
 D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液等体积混合:
 $2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$

解析 A 项, 由溶液中电荷守恒可知 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$; B 项, 因为 NaHCO_3 溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 故四种微粒的浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$; C

项, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱碱, $\text{pH} = 11$ 的氨水中溶质浓度大于 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与盐酸中和后, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有剩余, 溶液呈碱性; D 项, 依据溶液中电荷守恒和物料守恒的式子进行化简可以得出此式。答案 D

应用物料守恒解题关键: 式子书写时 ①选择在电解质溶液中保持不变的元素; ②写全该元素在溶液中以各种形式存在的微粒。

解题注意 ①质子守恒式子有些溶液不好写, 不必直接写, 可以通过电荷守恒和物料守恒式子化简得到。②在解决此类题型时, 只要题中有等式出现, 你必须根据三个守恒原理的式子作为依据进行判断。

应用练习5 判断下列各小题中微粒关系是否正确

(1) 向 NH_4HSO_4 溶液中滴加 NaOH 溶液至中性, 所得混合液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

(2) 已知 NaHSO_3 溶液呈酸性, 现有浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$ 的溶液, 溶液中各粒子的物质的量浓度存在下列关系, 试判断:

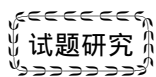
- A. $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
 B. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
 C. $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
 D. $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$

(3) NaHCO_3 溶液呈碱性, 现有浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 的溶液, 溶液中各粒子的物质的量浓度存在下列关系, 试判断:

- A. $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$
 B. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
 C. $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
 D. $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

(4) 某酸性溶液中只含有 NH_4^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 4 种离子, 25°C 时, 试判断:

- A. 可由 $\text{pH} = 3$ 的 HCl 溶液与 $\text{pH} = 11$ ▶



例析两道关于钙的化合物试题

江苏省江都区育才中学 225200 李俊

钙(Ca)在化学元素周期表中位于第4周期、第IIA族,常温下呈银白色晶体。动物的骨骼、蛤壳、蛋壳都含有碳酸钙,钙及其化合物在工业上、建筑工程上和医药上有很大用途。钙及其化合物也是高考中最为常见考点,在每年的高考试卷中均有涉及。在2016年江苏高考化学试卷中,第16题和第18题都和钙的化合物有关,下面针对这两道试题进行讲解,以备来年高考复习之用。

第16题 以电石渣[主要成分为Ca(OH)₂和CaCO₃]为原料制备KClO₃的流程如图1:

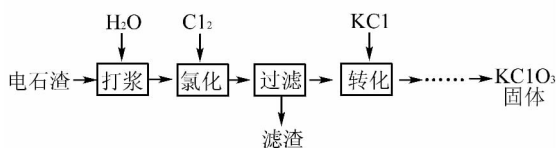


图1

(1) 氯化过程控制电石渣过量,在75℃左右进行。氯化时存在Cl₂与Ca(OH)₂作用生成Ca(ClO)₂的反应,Ca(ClO)₂进一步转化为Ca(ClO₃)₂,少量Ca(ClO)₂分解为CaCl₂和O₂。

①生成Ca(ClO)₂的化学方程式为_____。

②提高Cl₂转化为Ca(ClO₃)₂的转化率的可

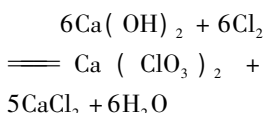
行措施有_____(填序号)。

A. 适当减缓通入Cl₂速率 B. 充分搅拌浆料

C. 加水使Ca(OH)₂完全溶解

(2) 氯化过程中

Cl₂转化为Ca(ClO₃)₂的总反应方程式为



氯化完成后过滤。

①滤渣的主要成分为_____(填化学式)。

②滤液中

Ca(ClO₃)₂与CaCl₂的物质的量之比n[Ca(ClO₃)₂]:n[CaCl₂]____1:5(填“>”、“<”或“=”)。

(3) 向滤液中加入稍过量KCl固体可将Ca(ClO₃)₂转化为KClO₃,若溶液中KClO₃的含量为100g·L⁻¹,从该溶液中尽可能多地析出KClO₃固体的方法是_____。

答案:(1) ①2Cl₂+2Ca(OH)₂====Ca(ClO)₂+CaCl₂+2H₂O; ②AB (2) ①CaCO₃、Ca(OH)₂ ②<;

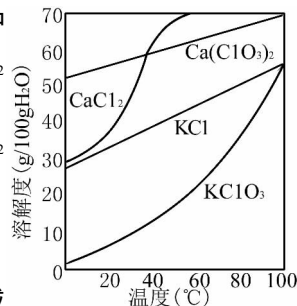


图2

►的NH₃·H₂O溶液等体积混合而成

B. 该溶液中离子一定满足:c(NH₄⁺)+c(H⁺)=c(OH⁻)+c(Cl⁻)

C. 加入适量NH₃·H₂O溶液,溶液中离子浓度可能为:c(NH₄⁺)>c(Cl⁻)>c(OH⁻)>c(H⁺)

D. 该溶液可能由等物质的量浓度、等体积的HCl溶液和NH₃·H₂O溶液混合而成。

(请应用守恒规律自主解决各题,最好能分析出理由。答案:应用练习5.(1)不正确;(2)A正确B不正确C正确D不正确;(3)A不正确B不正确C正确D不正确;(4)A不正确B正确C正确D正确)

守恒法在电解质溶液中微粒浓度定量关系比

较的应用中,不能只盯住守恒的几个式子,因为三个守恒的式子基础是电解质溶液的两个理论:弱电解质的电离理论和盐电离出离子的水解理论,因此必须熟练掌握这两个理论的知识,而且在题中能灵活应用,这样守恒法的应用才有了保证。

守恒法在中学化学学习中的应用远不仅限于计算和电解质溶液微粒浓度大小判断两方面。在这里提出这个问题主要目的是提醒学生注意化学中的守恒,在平时的化学学习中要多关注题中的各种守恒,多思考守恒问题。这样既有利于理解题意,又有利于解题;即提高解题速度,更能提高解题准确率。特别是高三的学生不妨可以试试。

(收稿日期:2016-09-15)