

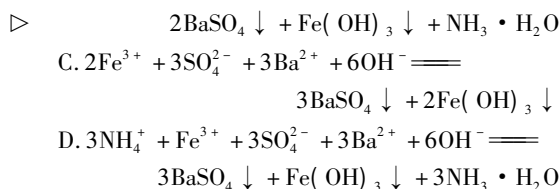
例析框图法写质子守恒的几种常见类型

浙江省湖州中学 (313000) 刘羽中

电解质溶液的离子浓度等量比较,一直是高考化学中的热点和难点.常用工具是3个守恒:电荷守恒、物料守恒和质子守恒,其中学生最生疏,应用时错误最多的无疑是质子守恒.很多学生在书写质子守恒时采用先书写电荷守恒和物料守恒,再约去的方法,虽然这样书写可以大大降低难度,但比较繁琐和费时,而且一旦遇到物料守恒也不易书写的情况,就束手无策了.下面介绍一种直接书写质子守恒的方法:框图法.

具体步骤如下:

1. 找出溶液中参与质子(即 H^+ ,下同)转移的原始微粒(包括溶质离子和水分子,不是溶质在水中通过电离或水解再生成的其他微粒),放入事先画好的方框内;



解析 在复盐 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 溶液中逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液, Ba^{2+} 只能和 SO_4^{2-} 优先反应, OH^- 和 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 均能反应,但有先后顺序,假设 OH^- 先和 NH_4^+ 反应,会生成 $NH_3 \cdot H_2O$, $NH_3 \cdot H_2O$ 与 Fe^{3+} 不能共存,故 OH^- 首先和 Fe^{3+} 反应,然后再和 NH_4^+ 反应,故正确答案为 BC.

二、氧化还原反应中先后顺序的确定

该类反应一般是根据氧化性或还原性的强弱来确定反应的先后顺序,一般思路是:氧化性强弱不同的混合体系中加入一种还原剂,氧化性强的优先反应;还原性强弱不同的混合体系中加入一种氧化剂,还原性强的优先反应.

例4 在含有 $FeBr_2$ 和 FeI_2 的混合液中通入一定量的 Cl_2 ,再滴入 $KSCN$ 溶液后,溶液变为红色,则溶液中最有可能不存在的离子是().

- A. Cl^- B. Fe^{2+} C. I^- D. Br^-

解析 滴加 $KSCN$ 溶液后,溶液变为红色,说明溶液中含有 Fe^{3+} ,即 Fe^{2+} 被氧化,因为还原性,所以 I^- 一定全部被氧化,故则溶液中最有可能不存在的

2. 在方框中列出各种微粒得失质子的情况,并注明个数;

3. 书写质子守恒时若遇到得到或失去质子个数不止一个的过程,必须在该过程所得产物前面乘于得失质子的个数.

下面对几种常见类型的质子守恒分别说明.

基本型:氢离子只由水分子提供

例1 书写 Na_2CO_3 溶液的质子守恒表达式.

解析 如图1所示,在 Na_2CO_3 溶液中,失去质子的微粒只有水分子,它失去 H^+ 后生成 OH^- (途径1),接受质子的微粒有两种: H_2O 和 CO_3^{2-} . H_2O 接受 H^+ 生成 H_3O^+ (简写成 H^+ ,下同) (途径2), CO_3^{2-} 接受 H^+ 的途径有两条:可得1个 H^+ 生成 HCO_3^- (途

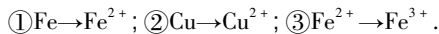
离子是 I^- , 正确答案为 C.

例5 将 Fe 和 Cu 的混合粉末加入到 $4mol \cdot L^{-1}$ 稀 HNO_3 中充分反应后:

(1) 若反应后 Cu 有剩余,则此溶液中一定有的阳离子是____;可能的阳离子是____.

(2) 若反应后的溶液中有 Fe^{3+} ,则此溶液中一定有的阳离子是____,可能含有的阳离子是____.

解析 稀 HNO_3 和 Fe 、 Cu 的混合物反应时,还原性的强弱顺序为: $Fe > Cu > Fe^{2+}$,故反应的先后顺序为:



(1) 若反应后 Cu 有剩余,反应①已经完成,反应②可能进行一部分,也可能还没开始反应,故溶液中一定有的阳离子是 Fe^{2+} ,可能的阳离子是 Cu^{2+} ;

(2) 若反应后的溶液中有 Fe^{3+} ,反应①②已经全部进行完毕,反应③可能进行完毕,也可能部分反应,则此溶液中一定有的阳离子是 Cu^{2+} ,可能含有的阳离子是 Fe^{2+} .

总之,只要在混合体系中加入一种物质,并且混合体系中的每一种物质都与加入的物质发生反应,就要考虑反应顺序的问题,只要明确了各类反应分析的思路和方法,一切与反应先后有关的问题就会轻松应对.

(收稿日期:2014-02-12)

径3) 或得2个H⁺生成H₂CO₃(途径4)。

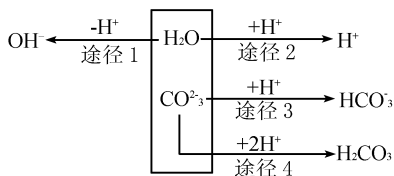


图1

所以质子守恒表达式为: $c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+)$

拓展类型1 溶质阴离子也提供氢离子的质子守恒

例2 书写NaClO、NaHCO₃混合溶液的质子守恒表达式。

解析 如图2所示,混合溶液中给出质子的微粒有两种:

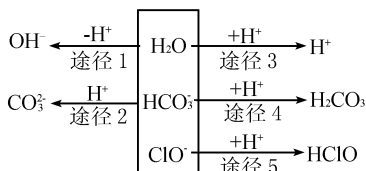


图2

H₂O和HCO₃⁻其失去质子的途径分别为途径1和2。接受H⁺的微粒有三种:H₂O、HCO₃⁻和ClO⁻接收质子的途径分别为途径3、4、5。

所以质子守恒表达式为:

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

注意:在本例中H⁺并非全部由水电离产生,如果只从水分子角度考虑就会得到错误的结论。

拓展类型2. 溶质阳离子参与的质子守恒表达式

例3 书写NH₄HCO₃溶液的质子守恒表达式。

解析 如图3所示,H₂O得失H⁺的情况分别为途径1和途径2,需要指出的是,阴离子HCO₃⁻和阳离子NH₄⁺也均要参与质子守恒。HCO₃⁻得失H⁺的情况分别为途径3和途径4,而NH₄⁺先失H⁺生成NH₃,再结合H₂O生成NH₃·H₂O(途径5)综合起来即可书写表达式。

所以质子守恒表达式为: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$

例4 书写FeCl₃溶液的质子守恒表达式。

解析 FeCl₃溶液与前面例题的溶液有很大的不同,虽然参与H⁺得失的只有水分子,但Fe³⁺能和

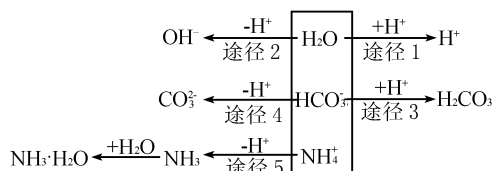


图3

水电离出的部分OH⁻结合生成Fe(OH)₃,从而造成实际的OH⁻有所减少,因此需考虑Fe³⁺的影响。具体如图4所示,水分子得到H⁺为途径1,失去H⁺生成OH⁻为途径2, $n(\text{OH}^-)$ 电离 = $n(\text{H}^+)$, OH⁻除保留一部分外,另一部分与Fe³⁺结合生成Fe(OH)₃(途径3),即 $n(\text{OH}^-)$ 电离 = $n(\text{OH}^-)$ 实际 + $3n[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 。

所以质子守恒表达式为: $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) + 3n[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 。

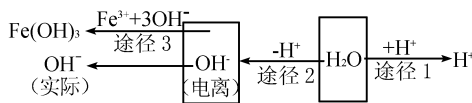


图4

拓展类型3. 共轭离子组的质子守恒

例5 已知0.4 mol/L的CH₃COOH和0.2 mol/L的NaOH溶液等体积混合,溶液呈酸性,写出此溶液质子守恒表达式。

解析 反应后的溶液实际是CH₃COOH和CH₃COONa均为0.1 mol/L的混合溶液。CH₃COOH和CH₃COO⁻互为共轭酸碱,即CH₃COOH电离生成CH₃COO⁻,CH₃COO⁻又能水解生成CH₃COOH,所以必须抓住主要因素来考虑。根据溶液呈酸性,此溶液实际是以CH₃COOH电离为主,质子守恒具体如图5,而且1个CH₃COOH电离生成一个CH₃COO⁻,CH₃COOH和CH₃COO⁻本来是一样多的,所以实际发生电离的 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = [c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})] / 2$;

所以质子守恒表达式为: $c(\text{H}^+) = [c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})] / 2 + c(\text{OH}^-)$,化简可得: $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$ 。

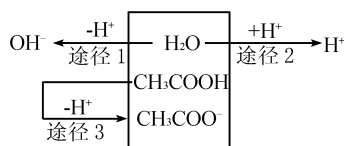


图5

(收稿日期:2014-03-17)