

# 电离平衡、水解平衡与三大守恒

■王佳璇

在溶液里,由于存在着弱电解质的电离平衡和盐类的水解平衡,会存在各种离子、离子团、分子,这让初学者在考虑各种离子浓度大小或溶液 pH 值时感到纷繁复杂而又无从下手。更为复杂一些的情况是将几种溶液混合在一起,达到动态平衡后,再去考虑以上问题。这种情况下,有很多隐藏的信息仅仅依靠电离和水解方程式并不能被分析出来,而我们又缺乏大量做实验以形成直观认知的条件,所以即使是一些做题经验丰富的老手可能也会束手无策,这时就需要借助三大守恒关系去帮助我们分析溶液中的情况。而只有理解了电荷守恒、物料守恒和质子守恒三大守恒的思想实质,才能够做到以不变应万变,在各种花样翻新题型的外表下,看穿问题的本质,得出可靠结论。

## 一、电离平衡和水解平衡

电离平衡是针对弱电解质而言,强电解质在溶液中能够完全电离成阴离子和阳离子,而弱电解质不能完全电离,以  $\text{HCO}_3^-$  为例,它能部分电离出  $\text{H}^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ,电离出的  $\text{H}^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  也能再结合成为  $\text{HCO}_3^-$ ,这两个过程达到的动态平衡就叫电离平衡。仍以  $\text{HCO}_3^-$  为例,常温下它和水发生水解反应得到  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{OH}^-$ ,这同样也是个可逆过程。那么对于这种酸式氢根离子到底水解和电离哪个在宏观上比较强呢,这需要我们平时做题时多积累,一般来说高中阶段所掌握的电离大于水解(溶液呈酸性)的离子团有亚硫酸氢根( $\text{HSO}_3^-$ ),磷酸二氢根( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ),草酸氢根( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ )这几个,它们的溶液呈酸性,其余弱酸酸式氢根离子均为水解大于电离,溶液显碱性。

## 二、三大守恒

电荷守恒、物料守恒、质子守恒这三大守恒实际上揭示了在溶液中各种反应动态

平衡时的一些宏观静态不变量的关系。电荷守恒指由于溶液宏观上看呈电中性,因此溶液中所有正电荷粒子的电量之和与所有负电荷离子所带电量之和相等。物料守恒一般指反应物中一些关键元素在平衡时物质的量不变,即元素守恒,如  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  这五种离子和分子,Na 元素与 S 元素总的物质的量的比例为 2 : 1,这个关系在电离水解平衡中是不变的,即有  $2n(\text{HS}^-) + 2n(\text{H}_2\text{S}) + 2n(\text{S}^{2-}) = n(\text{Na}^+)$ 。

最后一种是质子守恒,很多教材上把物料守恒和电荷守恒相减就得到了质子守恒,这种说法没错,但很不直观。仍以  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液为例,其电荷守恒为  $n(\text{Na}^+) + n(\text{H}^+) = 2n(\text{S}^{2-}) + n(\text{HS}^-) + n(\text{OH}^-)$ ,将物料守恒式减去电荷守恒式再移项得质子守恒式为  $n(\text{OH}^-) = n(\text{SH}^-) + 2n(\text{H}_2\text{S}) + n(\text{H}^+)$ 。首先,由于  $\text{S}^{2-}$  存在着水解,因此  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液显碱性。再分析质子守恒式,我们发现,  $\text{OH}^-$  的来源为水的水解,是由水失去  $\text{H}^+$  得到,亦即失去了多少  $\text{H}^+$  就会有多少  $\text{OH}^-$ ,所以我们用  $\text{OH}^-$  的物质的量来表示失去的  $\text{H}^+$ ,当然其实这里面还包含有少量的水电离得到的  $\text{H}^+$ 。  $\text{H}^+$  就是质子,质子守恒就意味着  $\text{H}^+$  的得失相等。举个简单的例子,反应前有 10 个  $\text{H}^+$ ,我们把它们分成两份,每份 5 个,平衡后有一份 3 个,另一份 7 个,这是由于一方失去了两个,而另一方得到了两个。同理,我们上面分析了失去的  $\text{H}^+$  的数量,下面我们找找得到的  $\text{H}^+$  的数量。 $\text{S}^{2-}$  要水解生成  $\text{HS}^-$ ,这些  $\text{HS}^-$  里面还有一部分会再水解生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,因此  $2n(\text{H}_2\text{S})$  代表了最后变成  $\text{H}_2\text{S}$  的那部分  $\text{S}^{2-}$  过程中得到了两个  $\text{H}^+$ ,  $n(\text{HS}^-)$  是指那些经历了第一步水解但没有进行第二步水解的  $\text{S}^{2-}$ ,它们每个得一个  $\text{H}^+$ ,最后那部分的  $\text{H}^+$  是水电离出的  $\text{H}^+$ 。

### 三、两种电解质溶液混合的离子浓度分析

#### 1. 弱酸强碱混合与强酸弱碱混合

若  $\text{pH}_1 + \text{pH}_2 = 14$ , 且等体积混合。其溶液中各离子浓度的关系的特点是:  $c(\text{弱电解质的离子}) > c(\text{强电解质的离子}) > c(\text{显性离子}) > c(\text{水电离出的另一离子})$ 。

**例 1**  $\text{pH}=13$  的氨水和  $\text{pH}=1$  的盐酸等体积混合后所得溶液中各离子浓度由大到小的排列顺序是\_\_\_\_\_。

**解析:**  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的浓度远大于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4\text{Cl})$ , 所以溶液的酸碱性由氨水决定, 即  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离大于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的水解, 溶液呈碱性, 由电荷守恒可以判断  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ , 所以溶液中离子浓度大小顺序为  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

#### 2. 强碱弱酸盐与强酸混合和强酸弱碱盐与强碱混合

**例 2**  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{COOK}$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸等体积混合后, 溶液中下列粒子的物质的量关系正确的是( )。

A.  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$

B.  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$

C.  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$

D.  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$

**解析:** 两溶液混合后  $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , 又知  $\text{CH}_3\text{COOK}$  过量, 反应后溶液中  $\text{CH}_3\text{COOK}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{KCl}$  物质的量相等。由于  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的水解程度均很小, 且  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离占主导地位, 因此,  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。又知  $c(\text{Cl}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。选 D 项。

此外, 还有酸碱中和型的题目, 这类题目要分清是否能恰好中和, 恰好中和就等同于单一溶质的题目, 比较简单; 有些题会告诉

$\text{pH}=7$ , 这往往是有某种酸或碱过量, 由此可根据溶液中的电荷守恒判断离子浓度。

#### 四、守恒问题在电解质溶液分析时的应用

在利用三大守恒解题时, 电荷和物料守恒应用比较多。可以通过观察题目或选项中透露的信息选择合适的守恒方程式, 一个小技巧是, 若题中所给选项为阴阳离子的浓度关系, 则应考虑电荷守恒, 若所给选项等式关系中包含了弱电解质的分子浓度在内, 则应考虑物料守恒。在这里列举一类比较容易出现判断失误的题型——酸与碱反应, 其中一种有剩余。

**例 3** 把  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液与  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液等体积混合, 则混合液中微粒浓度关系正确的是( )。

A.  $c(\text{Ac}^-) > c(\text{Na}^+)$

B.  $c(\text{HAc}) > c(\text{Ac}^-)$

C.  $2c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) - c(\text{HAc})$

D.  $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**解析:** A 项因混合后为  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}$  溶液, 该溶液显酸性,  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 由电荷守恒关系可得  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-)$ , 则  $c(\text{Ac}^-) > c(\text{Na}^+)$ , 正确; B 项混合后为  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}$  溶液, 酸的电离大于盐的水解, 则  $c(\text{Ac}^-) > c(\text{HAc})$ , 错误; C 项由电荷守恒  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-)$ , 物料守恒关系  $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 2c(\text{Na}^+)$ , 则  $2c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) + 2c(\text{OH}^-) - c(\text{HAc})$ , 错误; D 项因混合后为  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}$  溶液, 由物料守恒可知  $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = c(\text{Na}^+) \times 2 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 正确。选 AD。

解答这类题目时应抓住两溶液混合后剩余的弱酸或弱碱的电离程度和生成盐的水解程度的相对大小。在审题时, 要关注所给物质的量是“物质的量浓度”还是“pH”, 否则很容易判断错误。

作者单位: 河南省郑州市枫杨外国语中学高二(24)班