

电解质溶液中的一种重要守恒关系

——综合守恒问题

安徽省灵璧第一中学 234000 刘雪峰

电解质溶液中各微粒间的定量关系问题历来是教学的重点与难点。解决这一类问题要求能熟练掌握并灵活运用电解质溶液中的物料守恒、阴阳离子的电荷守恒及质子守恒这三大守恒关系。但近几年对三大守恒关系的考查不断拓展与延伸,又衍生出一些复杂的定量关系。本文将结合一些实例进行分析和总结。

一、综合守恒问题的实质与解题策略

综合守恒问题的实质是建立在三大守恒关系的基础之上,通过一些相关量之间的代数运算而得到的守恒关系,这种守恒关系不能被简单归结为其中的任何一种,这就是使问题变得复杂化的关键因素。解决综合守恒问题的有效方法是对三大守恒关系能有深入而又扎实的掌握和理解,能够进行灵活的代数运算得到所需的结果。

二、综合守恒关系的不同类型及实例分析

1. 单一溶液中的综合守恒问题

例 1 已知 20℃ 某浓度的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,该溶液的 $\text{pH} = 3$,则下列关于该溶液的说法正确的是()。

A. 随溶液温度的升高,溶液的 pH 不断增大

B. 该条件下 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中 NH_4^+ 浓度大于同浓度的 NH_4HSO_4 溶液中的 NH_4^+ 浓度

C. 20℃ 时该溶液中存在:

$$2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_4^+) - 3c(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

D. 向该溶液中逐滴加入 NaOH 稀溶液时,开始一段时间内不会有沉淀出现

解析 随温度升高 NH_4^+ 、 Al^{3+} 水解能力均增强,会使溶液 pH 降低,所以 A 错误。 NH_4HSO_4 可完全电离出 H^+ 使溶液酸性较强对 NH_4^+ 的水解

抑制能力更强,所以 NH_4HSO_4 溶液中的 $c(\text{NH}_4^+)$ 更大, B 错。根据阴阳离子电荷守恒该溶液中存在关系式: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) + 3c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$; 将其变形得到:

$$2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_4^+) - 3c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = 10^{-3} - 10^{-11} = 10^{-3} \text{ mol/L}。所以 C 正确。D 选项,滴加 NaOH 的起始便会首先生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。$$

例 2 下列溶液的有关叙述正确的是()。

A. 0.1 mol/L 的 CH_3COONa 溶液中:

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

B. NH_4Cl 溶液加水稀释。若保持温度不变,溶液的 pH 及水解平衡常数均增大

C. pH 均为 4 的 CH_3COOH 溶液与 NH_4Cl 溶液,两溶液酸性的成因相同

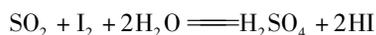
D. 在 NaHCO_3 溶液中存在:

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

解析 0.1 mol/L 的 CH_3COONa 溶液显碱性,故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, A 错误。稀释 NH_4Cl 溶液时温度不变, K 不变, B 错。 CH_3COOH 溶液的酸性主要因 CH_3COOH 电离, NH_4Cl 溶液的酸性主要是 NH_4^+ 的水解,因此二者成因本质不同, C 错。D 选项为 NaHCO_3 溶液的质子守恒式,正确。

总结:对于解题时出现的难以归结到三大守恒中某一类的关系式,往往需要借助三大守恒关系中的某些守恒关系,进行灵活的代数运算,依据已知的关系替代目标关系式中未出现的某些微粒,

► 的质量为 x 。



$$64 \quad 254$$

$$x \quad 6.35\text{mg}$$

$$64:254 = x:6.35\text{mg} \quad \text{解得: } x = 1.6\text{mg}$$

则废气中二氧化硫的含量 = $1.6\text{mg}/8\text{L} = 0.2\text{mg}/\text{L} < 0.4\text{mg}/\text{L}$, 所以排放达标。

答案: (1) 化石燃料 (2) 6.35 蓝 (3) 0.2mg/L 排放达标

(收稿日期: 2016-03-12)

便可得到所需关系式。

2. 混合溶液中的综合守恒

例3 物质的量浓度均为 0.1 mol/L 的 CH_3COONa 溶液和 CH_3COOH 溶液等体积混合, 忽略混合时溶液的体积的变化, 关于该混合溶液的关系式正确的是()。

- A. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$
- B. $0.1\text{mol/L} + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$
- C. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.5\text{mol/L}$
- D. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.5\text{mol/L}$

解析 这里出现的几个关系式较为复杂, 难以通过观察归结为某种守恒关系, 但对于这种混合溶液, 根据物料守恒及阴阳离子的电荷守恒关系分别可以建立:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) \quad (1)$$

$$c(\text{Na}^+) = 1/2[c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})] \quad (2)$$

将(2)式代入(1)取代其中的 $c(\text{Na}^+)$, 便可得到选项 A 的关系式, 所以 A 正确。由于混合液中 $c(\text{Na}^+) = 1/2 \times 0.1\text{mol/L} = 0.05\text{mol/L}$, 带入(1)中可知 B 错误。根据物料守恒关系知: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1\text{mol/L}$, 则 C 错。混合溶液显酸性, 说明 CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 故 D 错。

例4 将 0.2 mol/L 的 NaHCO_3 溶液与 0.1 mol/L 的 KOH 溶液等体积混合, 则下列关系正确的是()。

- A. $2c(\text{K}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$
- B. $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. $c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 0.1\text{mol/L}$
- D. $3c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

解析 A 选项中, 由于 NaHCO_3 溶液的浓度是 KOH 的 2 倍, 根据物料守恒关系有 $2c(\text{K}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 错误。两种溶液混合后 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 共存, 但由于 CO_3^{2-} 的

水解能力占主导地位, 所以 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{K}^+)$, 则 B 错。根据两种溶液混合后溶液中的电荷守恒及物料守恒关系, 分别建立:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (1)$$

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

将(2)代入(1)并化简后可得:

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{K}^+) \quad (3)$$

混合后 $c(\text{K}^+) = 1/2 \times 0.1\text{mol/L} = 0.05\text{mol/L}$, 则 C 错。因为 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{K}^+)$ 代入(1)式, 则 D 正确。

3. 两种独立溶液之间的综合守恒

例5 在等体积等物质的量浓度的 NaCl 与 NaF 溶液中, 两份溶液中的离子总数为()。

- A. 前者多
- B. 后者多
- C. 一样多
- D. 无法比较

解析 根据两种溶液中各自的电荷守恒关系可以建立:

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{F}^-) \quad (2)$$

从两个等式左端分析, 两份溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 相同, 显然 NaCl 溶液中 H^+ 浓度大于 NaF 溶液中的 H^+ 浓度, 所以(1)式左边之和大于(2)式, 那么右边依然是(1)式之和大于(2)式之和, 所以答案为 A。

例6 已知 NaHSO_3 溶液显酸性, NaHCO_3 溶液显碱性, 浓度均为 0.1 mol/L 的两种溶液中有关粒子浓度关系正确的是()。

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

解析 由于两种溶液的酸碱性不同, 所以不可能同时符合 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 所以 A 错。根据阴阳离子电荷守恒关系, B 错。C 选项为质子守恒式, 正确。根据物料守恒关系, D 错。