

聚焦水溶液中的三大守恒关系

山东省滕州市第一中学西校 (277500) 柴勇

电荷守恒、物料守恒和质子守恒是水溶液中的三大守恒关系,也是化学反应原理中的一大难点,为更好的突破这一难点,下面将其总结如下,希望对学生的学习有所帮助。

一、电荷守恒

电解质溶液中所有阳离子所带正电荷总数与所有阴离子所带负电荷总数相等。例如在 NaHCO_3 溶液中就存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 这样的守恒。电荷守恒是用离子的浓度或物质的量来表示电荷关系的,不仅要考虑离子的浓度或物质的量,还要考虑离子所带的电荷。

例1 某地的雨水呈酸性,取其少量进行检测,其中含各离子的物质的量浓度分别为: $c(\text{Na}^+) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = 7.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_4^+) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则雨水中氢离子的物质的量浓度是多少?

解析 该题可采用电荷守恒法: $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)_{\text{酸}} + c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} + c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 由于溶液显酸性, $c(\text{OH}^-)_{\text{水}}$ 很小,且有: $c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}}$, 即由水电离出来的氢离子和氢氧根离子的数目相等,故可以略去不计。代入数据有: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}^+) = 7.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 2 \times 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 解得: $c(\text{H}^+) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

答案: $c(\text{H}^+) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

二、物料守恒

电解质溶液中由于电离或水解因素,离子会发生变化变成其它离子或分子,但离子或分子中某种特定元素原子的总数是不会改变的。例如在 NaHCO_3 溶液中 $n(\text{Na}^+) : n(\text{C}) = 1 : 1$, 推出: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。

例2 写出 K_3PO_4 溶液中存在的物料守恒关系式_____。

解析 在 K_3PO_4 溶液中, PO_4^{3-} 部分水解成 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 , 其物料守恒关系式为: $c(\text{K}^+) = 3 [c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{H}_3\text{PO}_4)] = 3c(\text{PO}_4^{3-}) + 3c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 3c(\text{H}_3\text{PO}_4)$

答案: $c(\text{K}^+) = 3c(\text{PO}_4^{3-}) + 3c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 3c(\text{H}_3\text{PO}_4)$

三、质子守恒

质子守恒是指电解质溶液中的分子或离子得到或失去的质子的物质的量相等。例如在 NH_4HCO_3 溶液中 H_3O^+ 、 H_2CO_3 为得到质子后的产物; NH_3 、 OH^- 、 (CO_3^{2-}) 为失去质子后的产物,故有 $c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{NH}_3) + c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ 。质子守恒也可理解为电解质溶液中的粒子电离出的 H^+ 的总数等于粒子接收的 H^+ 的总数再加上游离的 H^+ 的总数。

Na_2S 溶液中的质子转移如图1所示,由图不难看出质子守恒的关系式为: $c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{OH}^-)$ 或 $c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{OH}^-)$ 。实际上,质子守恒也可根据电荷守恒和物料守恒联合求出: 在 Na_2S 溶液中的电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$; 物料守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$; 这两式合起来化简得: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ 。

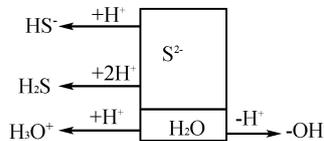


图1

跟踪训练

1. 下列关于电解质溶液中离子浓度关系的说法正确的是()。

A. 0.1 mol/L 的 NaHCO_3 溶液中离子浓度的关系: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

B. 0.1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液和 0.1 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等体积混合后离子浓度的关系: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

C. 常温下,向醋酸钠溶液中滴加少量醋酸使溶液的 $\text{pH} = 7$, 则混合溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. KHS 溶液中存在等式关系: $c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{S})$

2. 在 Na_2CO_3 溶液中,下列等量关系正确的是()。

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

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

C. $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{HCO}_3^-) + 4c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

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

3. 下列浓度关系正确的是 () .

A. 氯水中: $c(\text{Cl}_2) = 2[c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{HClO})]$

B. 氯水中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{ClO}^-)$

C. 等体积等浓度的氢氧化钠与醋酸混合: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. Na_2CO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$

4. 向体积为 V_a 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入体积为 V_b 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液, 下列关系错误的是 () .

A. $V_a > V_b$ 时: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{K}^+)$

B. $V_a = V_b$ 时: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

C. $V_a < V_b$ 时: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

D. V_a 与 V_b 任意比时: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

5. 已知 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二元酸 H_2A 溶液的 $\text{pH} = 4.0$ 则下列说法中正确的是 () .

A. 在 Na_2A 、 NaHA 两溶液中, 离子种类不相同

B. 在溶质物质的量相等的 Na_2A 、 NaHA 两溶液中, 阴离子总数相等

C. 在 NaHA 溶液中一定有: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$

D. 在 Na_2A 溶液中一定有: $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

跟踪训练答案

1. CD 解析 A 选项是等式关系, 因含有电中性的 H_2CO_3 , 故是“物料平衡”. 原物质 NaHCO_3 中 Na^+ 和 HCO_3^- 物质的量相等, 根据碳原子守恒, A 式不成立; B 选项关键是 NH_4^+ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在互变中的相对程度, 作为一个典型的问题要求我们记住结论: 铵盐与氨水等浓度时, 溶液显碱性, B 项错误. 由电荷平衡可以得出 C 选项正确, 因为 $\text{pH} = 7$, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 代入电荷平衡式: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 就得选项 C. D 选项中既有电中性的 H_2S 分子, 又有 OH^- 、 H^+ , 这种式子通常要由溶质的物料平衡和溶液的电荷平衡式叠加得出. 电荷平衡式: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, 物料平衡式: $c(\text{K}^+) =$

$c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{S}^{2-})$; 两式联合求出 D 选项正确.

2. C 解析 由质子守恒知: A 项正确的是 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$; 由物料守恒知: B 项正确的是 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$; 由质子守恒和物料守恒联合推出 C 项正确. 由电荷守恒知: D 项正确的是 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$.

3. D 解析 根据氯水中所含粒子的种类可知, 氯水中也含有氯分子, A 设置了一个貌似物料守恒的式子而忽视了氯分子的存在, 故 A 错; 根据 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, HCl 完全电离, 而 HClO 部分电离, 可知正确的顺序 $c(\text{H}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{OH}^-)$, B 错; C 项等物质的量的强碱与弱酸混合生成强碱弱酸盐溶液显碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 再根据溶液中电荷守恒可以判断 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$; D 选项正确.

4. C 解析 若 $V_a > V_b$, 醋酸过量, 根据物料守恒可知, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.05V_a$, $n(\text{K}^+) = 0.05V_b$, 则 A 选项正确; 若 $V_a = V_b$, 反应后为 CH_3COOK 溶液, 由于的 CH_3COO^- 水解而显碱性, 根据质子守恒可知, B 选项正确; 若 $V_a < V_b$, 说明碱过量, 当碱液加的量足够多, 则可以存在 $c(\text{K}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, C 选项错误; D 选项符合电荷守恒, 正确.

5. C 解析 假设 H_2A 为二元强酸, 则 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液的 $\text{pH} = 1 - \lg 2 = 0.7$, 而题给 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液的 $\text{pH} = 4.0$, 则说明 H_2A 是二元弱酸, 在 Na_2A 溶液中: $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$, $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$, 因此 Na_2A 水溶液中存在: Na^+ 、 HA^- 、 A^{2-} 、 H^+ 和 OH^- ; 在 NaHA 溶液中 HA^- 既存在水解又存在电离: $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$, 溶液中存在 Na^+ 、 HA^- 、 A^{2-} 、 H^+ 和 OH^- , 所以两溶液中离子种类相同, A 不正确; 对于溶质物质的量相等的 Na_2A 和 NaHA 溶液中, 若既不存在水解又不存在电离, 则 $n(\text{A}^{2-}) = n(\text{HA}^-)$, 但由于 A^{2-} 水解, HA^- 既水解又电离, 故导致两溶液中阴离子总数不相等, B 不正确; 由电荷守恒知: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 即 C 选项正确; 由于 A^{2-} 水解显碱性, 故 D 选项中各离子浓度大小的正确顺序为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 选项错误.

(收稿日期: 2015 - 11 - 13)