



例谈应用质子守恒计算盐溶液pH值的方法

李志新 张宗志

(泽普县第二中学 新疆 喀什 844800)

摘要:质子守恒作为盐类的水解中三种基本守恒关系之一,对分析盐溶液的酸碱性、比较溶液中微粒间的浓度大小、探寻微粒的存在形式等问题具有重要的教学意义,同时从质子守恒的角度出发可以计算盐溶液中氢离子浓度和溶液的pH值。以质子守恒为出发点,利用质子守恒关系讨论了四种典型盐水解后溶液的pH值计算方法,可以帮助我们更加全面地认识和理解盐溶液中的质子守恒及其应用。

关键词:质子守恒;盐类的水解;pH计算

文章编号:1008-0546(2018)05-0023-03

中图分类号:G633.8

文献标识码:B

doi:10.3969/j.issn.1008-0546.2018.05.006

酸碱反应达到平衡时,酸失去的质子(即 H^+)数应等于碱得到的质子数。我们把酸碱之间质子转移的这种关系称为质子守恒(这里所谈的酸碱反应是一种广义的酸碱反应)^[1]。质子守恒与物料守恒,电荷守恒同为溶液中的三大守恒关系,在讨论盐溶液的性质中具有非常重要的应用。质子守恒在溶液中离子浓度大小比较、溶液中微粒间的浓度关系、溶液酸碱性判断等性质判断较为常见,对于这种题型质子守恒关系是其判断、比较的重要依据^[2]。通过质子守恒也可以计算盐溶液的pH值($pH=-\lg[H^+]$),本文以强碱弱酸盐、强酸弱碱盐、弱酸的酸式盐为例,利用质子守恒讨论这三种盐溶液的pH值。

一、强酸弱碱盐—— NH_4Cl

设所配制的 NH_4Cl 溶液的浓度为 c_0 ,由于在溶液中 NH_4^+ 会水解,所以 NH_4^+ 浓度应小于 c_0 ,设水解后溶液中的 $[NH_4^+]=c$ mol/L(根据化学书写习惯,用[A]表示A物质的浓度,下同),该溶液的质子守恒的表达式如下:

$$[H^+] = [OH^-] + [NH_3 \cdot H_2O]$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 的电离平衡常数表达式为

$$K_b = \frac{[OH^-] \times [NH_4^+]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

,可以求出溶液中 $[NH_3 \cdot H_2O] = \frac{[OH^-] \times [NH_4^+]}{K_b}$,将之代入到质子守恒表达式中,利用 $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$,同时将 $[NH_4^+] = c$ mol/L代入,

即可得到表达式: $[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \times \frac{c}{K_b}$,进一步整理可得: $[H^+]^2 = K_w(1 + \frac{c}{K_b})$

$$\text{整理并化简上式得: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot (K_b + c)}{K_b}}$$

$$pH = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot (K_b + c)}{K_b}}$$

以上即为 NH_4Cl 溶液中 H^+ 浓度与pH计算的精确表达式,由于盐类的水解过程十分微弱,所以 $c_0 \approx c$,则上式可化简为:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot (K_b + c_0)}{K_b}}$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 的电离平衡常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$,若溶液的浓度不是很低,如 $[NH_4Cl] = 0.1$ mol/L,则 $c_0 \gg K_b$,所以 $c_0 + K_b \approx c_0$,则上式可以进一步化简为:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \cdot c_0}{K_b}} \quad pH \approx -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot c_0}{K_b}}$$

二、强碱弱酸盐

1. 一元弱酸形成的强碱弱酸盐——NaF

设所配制的NaF溶液的浓度为 c_0 ,由于 F^- 的水解,故溶液中 F^- 浓度略小于 c_0 ,设水解后溶液中 $[F^-] = c$ mol/L,NaF溶液的质子守恒的表达式如下:

$$[OH^-] = [H^+] + [HF]$$

HF的电离平衡常数为 $K_a = \frac{[H^+] \times [F^-]}{[HF]}$,所以溶液

中 $[HF] = \frac{[H^+] \times [F^-]}{K_a}$,同时利用溶液中 $[F^-] = c$ mol/L,将

二者代入到NaF溶液的质子守恒表达式中可得:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = [H^+] + \frac{[H^+] \times c}{K_a}$$

$$\text{整理上式得: } (1 + \frac{c}{K_a}) [H^+]^2 = K_w$$



$$\text{化简得: } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c + K_a}} \quad \text{pH} = -1\text{g} \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c + K_a}}$$

上式为计算 NaF 溶液中 H^+ 浓度与 pH 值计算的精确式, 由于盐类的水解过程十分微弱, 所以 $c_0 \approx c$, 则上式可化简为:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c_0 + K_a}}$$

溶液中 HF 的电离平衡常数 $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$, 当 NaF 溶液的浓度不是很低的情况下, 如 $[\text{NaF}] = 0.1 \text{ mol/L}$, 则 $c_0 \gg K_a$, 所以 $c_0 + K_a \approx c_0$, 上式可以进一步化简为:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c_0}} \quad \text{pH} \approx -1\text{g} \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c_0}}$$

2. 二元羧酸形成的强酸弱碱盐—— Na_2CO_3

设 Na_2CO_3 溶液的浓度为 c_0 , 由于 CO_3^{2-} 的水解, 使溶液中 CO_3^{2-} 浓度不等于 c_0 , 设溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}] = c \text{ mol/L}$, Na_2CO_3 溶液的质子守恒的表达式为:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ 的电离平衡常数, } K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{\text{HCO}_3^-}, \text{ 可知溶液中, } [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} \times K_{a2}}, \text{ 同时溶液中 } [\text{CO}_3^{2-}] = c \text{ mol/L, 将三者代入到质子守恒关系得:}$$

$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \times c}{K_{a2}} + \frac{2[\text{H}^+]^2 \times c}{K_{a1} \times K_{a2}}$$

上式为 Na_2CO_3 溶液中 H^+ 浓度计算的精确表达式, 上式为一元三次方程, 仅利用中学知识无法求出溶液中 H^+ 浓度的精确值, 但由于盐类的水解以第一步电离为主, 第二步水解过程忽略不计, 所以上式可以近似化简如下:

$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \approx [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \times c}{K_{a2}}$$

$$\text{可以求出溶液中 } [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c + K_{a2}}} \quad \text{pH} \approx -1\text{g} \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c + K_{a2}}}$$

由于盐类的水解过程十分微弱, 所以 $c_0 \approx c$, 则上

$$\text{式可以进一步化简如下: } [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c_0 + K_{a2}}}$$

H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$, 如果 Na_2CO_3 溶液的浓度不是很低, 则 $c_0 \gg K_{a2}$, 即 $c_0 + K_{a2} \approx c_0$, 上式可

以进一步化简为:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c_0}} \quad \text{pH} \approx -1\text{g} \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c_0}}$$

三、弱酸弱碱盐—— $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

设所配制的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液的浓度为 c_0 , 该溶液中 NH_4^+ 与 CH_3COO^- 均会水解, 溶液中 CH_3COOH 的电离平衡常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, 可知 $K_a = K_b$, 所以溶液中 $[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, 设水解后溶液中 NH_4^+ 与 CH_3COO^- 的浓度为 $c \text{ mol/L}$, 该溶液存在的质子守恒表达式如下:

$$[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

溶液中 CH_3COOH 的电离平衡常数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ 可以求出溶液中}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a}, \text{ 同理溶液中 } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

的电离平衡常数 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$, 可知

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{K_b} = \frac{[\text{NH}_4^+] \times K_w}{K_b \times [\text{H}^+]}, \text{ 同时}$$

$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \text{ mol/L}$, 代入质子守恒关系式可以化简如下:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \times c}{K_a} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c \times K_w}{K_b \times [\text{H}^+]}$$

$$\text{整理并化简得: } [\text{H}^+] = \sqrt{K_w \times \frac{K_b + c}{K_b} \times \frac{K_a}{K_a + c}}$$

由于 CH_3COOH 的电离平衡常数 K_a 等于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 K_b , 所以上式进一步化简为 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w}$, 常温下 $\text{pH} = -1\text{g} \sqrt{K_w} = -1\text{g} 10^{-7} = 7$, 所以溶液呈中性。

四、弱酸的酸式盐—— NaHCO_3

设所配制的 NaHCO_3 溶液的浓度为 c_0 , 溶液中 HCO_3^- 既能发生水解, 同时也能发生电离, 因此溶液中 HCO_3^- 浓度小于 c_0 , 设溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c \text{ mol/L}$, 该溶液的质子守恒的表达式为:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

由于 H_2CO_3 为二元弱酸, 存在两步电离, 其电离平衡常数表达式分别为: $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$



根据电离平衡常数 K_{a1} 、 K_{a2} 可知:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

将以上两式代入质子守恒的表达式中得:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2} \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

将 $[\text{HCO}_3^-] = c \text{ mol/L}$ 代入上式,并整理后可得:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \times (c \times K_{a2} + K_w)}{c + K_{a1}}}$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_{a1} \times (c \times K_{a2} + K_w)}{c + K_{a1}}}$$

盐类的水解是一个十分微弱的过程,所以 $[\text{HCO}_3^-] = c_0 \text{ mol/L}$,可知溶液中 H^+ 浓度表达式如下:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1} \times (c_0 \times K_{a2} + K_w)}{c_0 + K_{a1}}}$$

查表可知 H_2CO_3 的电离平衡常数 $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$,如果 NaHCO_3 溶液浓度不是很小,可知 $c_0 \gg K_{a1}$, $c_0 + K_{a1} \approx c_0$,上式可化简为

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1} \times (c_0 \times K_{a2} + K_w)}{c_0}}$$

$$\text{pH} \approx -\lg \sqrt{\frac{K_{a1} \times (c_0 \times K_{a2} + K_w)}{c_0}}$$

如溶液的浓度 $c_0 \approx 0.1 \text{ mol/L}$,则 $c_0 \cdot K_{a2} = 5.6 \times 10^{-12}$,而 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$,在要求不是很高的情况下 $c_0 \cdot K_{a2} + K_w \approx$

$c_0 \cdot K_{a2}$,上式可以进一步化简为:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$\text{pH} \approx -\lg \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$$

盐类的水解是高中化学学习中非常重要的一部分内容,质子守恒作为盐溶液中存在的一种重要平衡关系,对于我们深刻认识盐溶液的性质和表现具有重要意义。强酸弱碱盐、强碱弱酸盐、弱酸弱碱盐和弱酸的酸式盐是几种典型的盐类,利用质子守恒均可以计算溶液中 H^+ 浓度和pH值。同时盐类的水解内容综合性比较强,如溶液中离子浓度的大小比较、溶液的酸碱性分析、物质的存在形式等内容,都需要学生具备良好的化学学科素养,能够从微观的角度认识、辨析和理解,这些内容的教学对我们多角度认识盐溶液的性质也是一个重要启示。从质子守恒的角度出发解决问题对于运用化学的观点和思路分析问题、解决问题,建立化学模型,全面认识盐溶液的性质有重要的意义。

参考文献

- [1] 翁光龙.浅谈质子守恒及其应用[J].中学化学教学参考,2016(2):36-37
- [2] 唐小丽.类比法在高中化学教学中的应用及作用——以“质子守恒”为例[J].中学化学教学参考,2016(2):53-54
- [3] 华中师范大学等.分析化学(上册)[M].北京:高等教育出版社,2003:96-109

(上接第36页)

3.实现情境设计与知识学习珠联璧合

本节课选择的教學情境与知识复习相得益彰,尽量避免素材导入与知识学习两张皮的怪现象,避免为了哗众取宠而将整节课设计的不伦不类。首先,在情境素材选择上特别注意适宜性。精准选择三蝶烯作为研究对象,让学生在学习了相关知识后努力跳一跳能够摘到桃子,既激发学习好奇心,也保护了学习积极性。其次,在情境素材选择上体现应用性。通过素材的剖析,让学生感觉到化学在提升人类生活质量中无可替代的作用,感受到化学实用之美。第三,情境素材综合性强且体现前沿性。在必修1教材当中阐述“化学的特征就是认识分子和制造分子”上升到“化学是一门研究生命和非生命物质的结构与转化的科学”,聚焦前沿科技,落实到必备知识,提升关键能力,内化核心素养。

化学教与学2018年第5期

参考文献

- [1] 李吉林.情感:情境教育理论构建的命脉[J].教育研究,2011(7):65-71
- [2] 裴娣娜.基于情境教育理念的课堂教学重构[J].中国教育科学,2016(10):13-17
- [3] 单旭峰.以文献为基础的高考化学真实情境命题策略探索[J].教育理论与实践,2015,35(32):18-20
- [4] 陈传峰,韩涛,江一.三蝶烯及其衍生物的合成与应用研究进展[J].科学通报,2007(6):1349-1361
- [5] Wittig Q Ludwig R.Triptycenes aus anthracen und dehydrobenzo1[J].Angew Chem,1956(68):40
- [6] G Jimenez - Bueno, G Rapenne. Technomimetic molecules: Synthesis of a molecular wheelbarrow[J]. Tetrahedron Lett,2003(44):6261-6263