

## 二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小的比较

伍 强, 蔡 益, 吴晓华

(瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

**摘要:** 简述了二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小的定性分析方法, 可知二元弱酸酸式盐均有 3 个临界点。推导出二元弱酸酸式盐 3 个临界点微粒浓度的计算通式, 认为临界点是二元弱酸酸式盐固有的属性。简述了二元弱酸酸式盐溶液从浓至稀时微粒浓度大小排序变化的规律, 指出分析微粒浓度大小时必须说明溶液浓度。在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小(大于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的情况下, 离子浓度大小排序问题用弱酸根离子的电离与水解相互促进的定性分析就可以解决, 这对中学化学教学具有一定的指导意义。

**关键词:** 二元弱酸酸式盐; 亚硫酸氢钠; 碳酸氢钠; 草酸氢钠; 微粒浓度大小

**文章编号:** 1005-6629(2017)1-0075-04

**中图分类号:** G633.8

**文献标识码:** B

二元弱酸酸式盐( $\text{NaHA}$ )溶液中微粒浓度大小排序, 常用定量计算方法解决。 $\text{NaHA}$ 溶液中有 5 种未知浓度的微粒:  $\text{HA}^-$ 、 $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{A}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}^+$ , 有 5 个关系式:  $\text{HA}^-$  的电离平衡、 $\text{HA}^-$  的水解平衡、水的电离平衡、物料守恒、电荷守恒(或质子守恒)。有研究者列出 5 元方程组, 借助计算机辅助计算, 计算了不同浓度的  $\text{NaHA}$  溶液中各微粒的浓度<sup>[1,2]</sup>。借助计算机辅助计算固然可以解决微粒浓度大小的排序问题, 但让人感觉排序问题深不可测, 更谈不上让高中学生掌握  $\text{NaHA}$  溶液中微粒浓度大小的排序。为揭开  $\text{NaHA}$  溶液从浓至稀时微粒浓度大小排序变化的规律, 解决中学化学教学中关于  $\text{NaHA}$  溶液中微粒浓度大小排序的疑难问题, 笔者作了如下研究。

常见二元弱酸酸式盐( $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHS}$ )的酸根( $\text{HA}^-$ )其电离平衡常数和水解平衡常数均大于水的离子积常数, 在  $\text{NaHA}$  溶液浓度较大时,  $\text{HA}^-$  的电离与水解明显地相互促进, 因此  $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{A}^{2-})$  总是大于  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 。随着  $\text{NaHA}$  溶液浓度逐渐减小, 最终出现  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$  大于  $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{A}^{2-})$  的情况。在  $\text{NaHA}$  溶液浓度逐渐减小的过程中微粒浓度大小关系会出现转折点, 称此转折点为临界点。 $\text{NaHA}$  溶液有呈酸性的和呈碱性的两种, 溶液中微粒浓度大小排序问题既有相似之处又有不同之处。

1 水溶液呈酸性的二元弱酸酸式盐临界点微粒浓度及微粒浓度大小排序

$\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  都是二元弱酸酸式盐且水溶液呈酸性, 现以  $\text{NaHSO}_3$  为例作如下探讨。

### 1.1 定性分析

在  $\text{NaHSO}_3$  溶液中,  $\text{HSO}_3^-$  电离出  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_3^-$  水解生成  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  的电离与水解相互促进, 故  $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$ ; 由于  $\text{HSO}_3^-$  电离程度大于水解程度, 故  $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ ,  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 由此得出溶液中微粒浓度大小为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$  的顺序。至于  $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$  与  $c(\text{H}^+)$  的大小关系, 在  $\text{NaHSO}_3$  溶液浓度相对较大时  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{H}^+)$ , 相对较小时  $c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ , 当  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+)$  时, 此时溶液浓度称为  $\text{NaHSO}_3$  第 1 临界点的溶液浓度。

当  $\text{NaHSO}_3$  溶液浓度小于第 1 临界点时, 溶液中微粒浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$ , 当溶液浓度再减小时将出现  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-)$ , 此时溶液浓度称为  $\text{NaHSO}_3$  第 2 临界点的溶液浓度。

当  $\text{NaHSO}_3$  溶液浓度小于第 2 临界点时, 溶液中微粒浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ , 当溶液浓度再减小时将出现  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ , 此时溶液浓度称为  $\text{NaHSO}_3$  第 3 临界点的溶液浓度。

### 1.2 临界点微粒浓度的定量计算

在定量计算微粒浓度时有如下 4 个基本关系

式:

$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$  平衡得:

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = K_{a2} \cdot c(\text{HSO}_3^-) / c(\text{H}^+) \quad (1) \text{式}$$

$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$  平衡得:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-) / K_{a1} \quad (2) \text{式}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  平衡得:

$$c(\text{OH}^-) = K_w / c(\text{H}^+) \quad (3) \text{式}$$

由(1)(2)(3)式和质子守恒关系得:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}[c(\text{HSO}_3^-)K_{a2} + K_w]}{c(\text{HSO}_3^-) + K_{a1}}} \quad (4) \text{式}^{[3]}$$

### 1.2.1 NaHSO<sub>3</sub> 第1临界点的微粒浓度

第1临界点的条件是  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+)$ , 由(2)

式得:  $c(\text{HSO}_3^-) = K_{a1} \circ$  以  $c(\text{HSO}_3^-) = K_{a1}$  分别代入(4)(1)

式得:  $c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2} + K_w}{2}}, c(\text{SO}_3^{2-}) = K_{a1}K_{a2} / c(\text{H}^+)$ .

### 1.2.2 NaHSO<sub>3</sub> 第2临界点的微粒浓度

第2临界点的条件是  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) =$

$c(\text{OH}^-)$ , 由(1)式与(2)式两边相乘得:  $c(\text{SO}_3^{2-}) \times$

$c(\text{H}_2\text{SO}_3) = [K_{a2} \cdot c(\text{HSO}_3^-) / c(\text{H}^+)] \times [c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-) /$

$K_{a1}]$ , 化简得:  $K_w = c^2(\text{HSO}_3^-) \cdot K_{a2} / K_{a1}$ , 则  $c(\text{HSO}_3^-) =$

$\sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$ . 以  $c(\text{HSO}_3^-) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$  代入(4)式得:

$c(\text{H}^+) = \sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$ . 也可将  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{HSO}_3^-) =$

$\sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$  代入(1)式得  $c(\text{H}^+) = \sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$ .

### 1.2.3 NaHSO<sub>3</sub> 第3临界点的微粒浓度

第3临界点的条件是  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ , 则

(1)式与(3)式右边相等得:  $K_{a2} \cdot c(\text{HSO}_3^-) / c(\text{H}^+) =$

$K_w / c(\text{H}^+)$ , 则  $c(\text{HSO}_3^-) = K_w / K_{a2}$ . 以  $c(\text{HSO}_3^-) = K_w / K_{a2}$  分

别代入(4)(2)式得:  $c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{2K_{a1}K_{a2}K_w}{K_{a1}K_{a2} + K_w}}, c(\text{H}_2\text{SO}_3)$

$= c(\text{H}^+) \cdot K_w / (K_{a1}K_{a2})$ .

由以上推导得出 NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点微粒浓度的计算式, 见表1.

表1 NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点微粒浓度的计算式(mol·L<sup>-1</sup>)

微粒浓度	第1临界点	第2临界点	第3临界点
$c(\text{HSO}_3^-)$	$K_{a1}$	$\sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$	$K_w / K_{a2}$
$c(\text{H}^+)$	$\sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2} + K_w}{2}}$	$\sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$	$\sqrt{\frac{2K_{a1}K_{a2}K_w}{K_{a1}K_{a2} + K_w}}$
$c(\text{OH}^-)$	$K_w / c(\text{H}^+)$	$K_w / c(\text{H}^+)$	$K_w / c(\text{H}^+)$
$c(\text{SO}_3^{2-})$	$K_{a1}K_{a2} / c(\text{H}^+)$	$c(\text{H}^+)$	$K_w / c(\text{H}^+)$

$c(\text{H}_2\text{SO}_3)$	$c(\text{H}^+)$	$K_w / c(\text{H}^+)$	$c(\text{H}^+) \cdot K_w / (K_{a1}K_{a2})$
----------------------------	-----------------	-----------------------	--

各临界点微粒浓度只与酸的电离常数、水的离子积常数有关, 因此临界点是二元弱酸酸式盐固有的属性, 表1中计算式也是计算二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度的通式.

### 1.3 NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点溶液浓度、微粒浓度以及微粒浓度大小排序

25℃亚硫酸  $K_{a1} = 1.54 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 1.02 \times 10^{-7}$ <sup>[4]</sup>, 代入表1求得 NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点的微粒浓度, 再由  $c(\text{NaHSO}_3) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$  的物料关系求得 NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点的溶液浓度, 见表2.

表2 25℃ NaHSO<sub>3</sub> 的3个临界点溶液浓度和微粒浓度(mol·L<sup>-1</sup>)

$c(\text{NaHSO}_3)$	第1临界点 $1.55 \times 10^{-2}$	第2临界点 $4.09 \times 10^{-5}$	第3临界点 $1.69 \times 10^{-7}$
$c(\text{HSO}_3^-)$	$1.54 \times 10^{-2}$	$3.89 \times 10^{-5}$	$9.80 \times 10^{-8}$
$c(\text{H}^+)$	$2.80 \times 10^{-5}$	$1.99 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-7}$
$c(\text{OH}^-)$	$3.57 \times 10^{-10}$	$5.02 \times 10^{-9}$	$7.07 \times 10^{-8}$
$c(\text{SO}_3^{2-})$	$5.61 \times 10^{-5}$	$1.99 \times 10^{-6}$	$7.07 \times 10^{-8}$
$c(\text{H}_2\text{SO}_3)$	$2.80 \times 10^{-5}$	$5.02 \times 10^{-9}$	$9.00 \times 10^{-13}$

第2临界点  $c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+)$ ; 第3临界点  $c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-)$ , 因此在第2临界点与第3临界点之间就出现  $c(\text{H}^+) \geq c(\text{HSO}_3^-)$ . 由定性分析预测和临界点的定量计算, 得出不同浓度的 NaHSO<sub>3</sub> 溶液中微粒浓度大小顺序, 见表3.

表3 25℃不同浓度的 NaHSO<sub>3</sub> 溶液中微粒浓度大小顺序

NaHSO <sub>3</sub> 溶液浓度	微粒浓度大小顺序
大于第1临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
等于第1临界点, $1.55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
小于第1临界点, 大于第2临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$
等于第2临界点, $4.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-)$
小于第2临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$
当溶液浓度再减小时将出现 $c(\text{H}^+) \geq c(\text{HSO}_3^-)$ , 不作研究	

二元弱酸酸式盐溶液从浓至稀变化时, 微粒浓度大小排序也随之变化, 因此分析微粒浓度大小时必须说明溶液浓度. 在中学化学教学时, 常常分析溶液浓度不是很小时微粒浓度大小的排序,

因此对溶液浓度大于第1临界点溶液浓度时作如下探讨。

#### 1.4 水溶液呈酸性的二元弱酸酸式盐第1临界点溶液浓度和微粒浓度

25 °C 草酸  $K_{a1}=5.90 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2}=6.40 \times 10^{-5}$ ，代入表1中第1临界点的微粒浓度计算式，求得  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液中微粒浓度，再由物料关系求得第1临界点的溶液浓度，见表4。

表4 25 °C 水溶液呈酸性的  $\text{NaHA}$  第1临界点溶液浓度和微粒浓度  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

NaHA 溶液浓度	$c(\text{HA}^-)$	$c(\text{A}^{2-})$	$c(\text{H}_2\text{A})$	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$
$c(\text{NaHSO}_3)$ $1.55 \times 10^{-2}$	$1.54 \times 10^{-2}$	$5.61 \times 10^{-5}$	$2.80 \times 10^{-5}$	$2.80 \times 10^{-5}$	$3.57 \times 10^{-10}$
$c(\text{NaHC}_2\text{O}_4)$ $6.31 \times 10^{-2}$	$5.90 \times 10^{-2}$	$2.75 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$7.28 \times 10^{-12}$

结论：对水溶液呈酸性的常见二元弱酸酸式盐，当溶液浓度大于第1临界点时，溶液中微粒浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

#### 2 水溶液呈碱性的二元弱酸酸式盐临界点微粒浓度及微粒浓度大小排序

$\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHS}$  都是二元弱酸酸式盐且水溶液呈碱性，现以  $\text{NaHCO}_3$  为例作如下探讨。

##### 2.1 定性分析

在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中， $\text{HCO}_3^-$  水解生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{OH}^-$ ， $\text{HCO}_3^-$  电离出  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ， $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{HCO}_3^-$  水解与电离相互促进，故  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{OH}^-)$ ， $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ ；由于  $\text{HCO}_3^-$  的水解程度大于电离程度，故  $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ， $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，由此得出溶液中微粒浓度大小为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$  的顺序。至于  $c(\text{CO}_3^{2-})$  与  $c(\text{OH}^-)$  大小关系，在  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度相对较大时  $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ ，相对较小时  $c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ，当  $c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{OH}^-)$  时，此时  $\text{NaHCO}_3$  溶液的浓度称为  $\text{NaHCO}_3$  第1临界点的溶液浓度<sup>[6]</sup>。

##### 2.2 临界点微粒浓度的定量计算

$\text{NaHCO}_3$  第1临界点的条件是  $c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{OH}^-)$ ， $\text{NaHSO}_3$  第3临界点条件是  $c(\text{SO}_3^{2-})=c(\text{OH}^-)$ ，因此  $\text{NaHCO}_3$  第1临界点微粒浓度计算式与  $\text{NaHSO}_3$  第3临界点相同。

##### 2.3 水溶液呈碱性的二元弱酸酸式盐第1临界点溶液浓度和微粒浓度

和微粒浓度

25 °C 碳酸  $K_{a1}=4.30 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2}=5.61 \times 10^{-11}$ <sup>[7]</sup>；25 °C 硫化氢  $K_{a1}=9.10 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a2}=1.10 \times 10^{-12}$ <sup>[8]</sup>，代入表1中第3临界点的微粒浓度计算式，求得第3临界点的微粒浓度实为  $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{NaHS}$  第1临界点的微粒浓度，再由物料关系求得溶液浓度，见表5。

表5 25 °C 水溶液呈碱性的  $\text{NaHA}$  第1临界点溶液浓度和微粒浓度  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

NaHA 溶液浓度	$c(\text{HA}^-)$	$c(\text{H}_2\text{A})$	$c(\text{A}^{2-})$	$c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+)$
$c(\text{NaHCO}_3)$ $1.83 \times 10^{-4}$	$1.78 \times 10^{-4}$	$2.88 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-6}$	$6.94 \times 10^{-9}$
$c(\text{NaHS})$ $9.16 \times 10^{-3}$	$9.09 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-5}$	$2.24 \times 10^{-5}$	$2.24 \times 10^{-5}$	$4.47 \times 10^{-10}$

结论：对水溶液呈碱性的常见二元弱酸酸式盐，当溶液浓度大于第1临界点时，溶液中微粒浓度大小为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

#### 3 定性分析二元弱酸酸式盐溶液中离子浓度大小时需注意的事项

在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小（或  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的情况下，常见错误的离子浓度大小排序有： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ <sup>[9-10]</sup>、 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ <sup>[11]</sup>、 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ <sup>[12-13]</sup>、 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{S}^{2-})$ <sup>[14]</sup>，以上错误排序是以三个化学平衡互不影响的定性分析方法来分析离子浓度大小的。如对  $\text{NaHSO}_3$  溶液中离子浓度大小排序作如下分析： $\text{HSO}_3^-$  的电离大于水解，则  $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，又  $\text{HSO}_3^-$  电离出  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ，水也电离出  $\text{H}^+$ ，则  $c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-})$ ，故  $c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小（或者大于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的情况下，离子浓度大小排序问题用弱酸根离子的电离与水解相互促进的定性分析就可以解决。 $\text{HA}^-$  电离出  $\text{A}^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ， $\text{HA}^-$  水解生成  $\text{H}_2\text{A}$  和  $\text{OH}^-$ ， $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  反应生成水， $\text{HA}^-$  的电离和水解相互促进，在  $\text{NaHA}$  溶液浓度不是很小时  $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^+)$ 。若  $\text{NaHA}$  溶液呈碱性，则  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，至于  $c(\text{A}^{2-})$  与  $c(\text{OH}^-)$  大小关系，在相对浓度较大时  $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ ，故离子浓度

# 关于试题情境的研究

陈进前

(杭州市基础教育研究室, 浙江杭州 310003)

**摘要:** 从命题角度看, 试题情境的设计要遵守背景材料的真实性、考查目标的匹配性、信息内容的简洁多样性、测试指标的可控性四个原则。从解题角度看, 要引导学生充分挖掘试题情境的各种功能、学会从不同材料中获取信息、适应较复杂的试题情境, 以提高审题和答题能力。

**关键词:** 试题情境; 命题解题; 高考化学试题; 命题原则; 化学教学

文章编号: 1005-6629(2017)1-0078-05

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

立意、情境、设问是试题的三要素。立意必定体现在试题情境和设问当中, 设问是建立在试题情境的基础上的。答题过程总是从阅读、理解试题情境开始, 考生要在试题情境中领悟所求问题的背景、所求问题的类型、解决问题的条件等。从命题角度研究试题情境的功能有利于命制出理想的试题, 从解题角度研究试题情境的形式、特征则有利于提高审题和答题能力。

## 1 高考化学试题中最常见的几类试题情境

高考化学试题中以有机合成转化关系图、实验报告、化工生产工艺流程图、科研文献等试题情境出现频率颇高, 教学中要多加重视。

### 1.1 以“有机合成转化关系图”为中心的试题情境

以“有机合成转化关系图”为中心的试题情境是最常见的一类。这类试题情境中除了“有机物的合成转化关系图”外, 还会出现高中化学未出现的新反应、新方法等, 着重考查“获取信息能力”“分析和解决问题的能力”, 一般会从判断并书写官能团、判断并书写反应类型、书写有机反应方程式、分析判断同分异构体、设计简单的合成路线等角度来设问。

例1 (2016年浙江省高考理科综合科目考试说明样题) 化合物5是一种香料。某研究小组以

大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ; 若  $\text{NaHA}$  溶液呈酸性, 则  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 故离子浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。需进一步说明: 当  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度大于第1临界点溶液浓度 ( $1.83 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时, 溶液中离子浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ; 当  $\text{NaHSO}_3$  溶液浓度大于第2临界点溶液浓度 ( $4.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时, 溶液中离子浓度大小顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 这些临界点溶液浓度已是极小了。

### 参考文献:

- [1] 曾应超. 对  $\text{NaHA}$  溶液中粒子浓度大小关系的探究 [J]. 化学教学, 2013, (11): 73~75.  
[2] 吴文中. 二元弱酸强碱酸式盐在水中的离子行为 [J]. 中学化学教学参考, 2015, (7): 50~52.

[3] 华中师范大学等. 分析化学(上册)(第4版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 155~156.

[4][5][7][8] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修)(第4版)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 100.

[6] 伍强. 碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小的研究 [J]. 化学教育, 2016, (9): 70.

[9][11] 金建忠. 弱酸酸式盐溶液中的若干问题 [J]. 中学化学教学参考, 2010, (1~2): 45.

[10] 余永. 电解质溶液中微粒间浓度关系推导策略之阐释 [J]. 化学教学, 2014, (7): 83.

[12] 刘树领. 电解质溶液教学中常见难点的探究 [J]. 化学教学, 2013, (6): 74.

[13] 许文. 浅议溶液中微粒浓度大小的比较 [J]. 化学教学, 2013, (9): 72.

[14] 王士军. 离子浓度大小比较题型归类解析 [J]. 中学化学教学参考, 2016, (1): 50.