

NaHSO₃ 溶液中的离子浓度分析

曹端喜^{1,2}, 王后雄²

(1. 九江市第一中学, 江西九江 332000; 2. 华中师范大学化学学院, 湖北武汉 430079)

摘要: 从高中的教学层次分别以 NaHSO₃ 溶液中各种平衡变化关系及溶液的 pH 测定, 得出该溶液中各离子浓度。利用溶液中三大守恒关系进行理论计算, 求得 NaHSO₃ 溶液中离子浓度大小的关系为 $[Na^+] > [HSO_3^-] > [H^+] > [SO_3^{2-}] > [OH^-]$, 由此证明了该结论在一般情况下的正确性。

关键词: 溶液中的离子浓度; 亚硫酸氢钠溶液; 化学教学

文章编号: 1005-6629(2018)7-0095-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 问题的由来

NaHSO₃ 属于多元弱酸的酸式盐, 在溶液中存在的各种平衡具有一定的代表性, 包括了易溶盐的电离、弱酸的电离平衡、水的电离平衡以及弱酸阴离子的水解平衡的多种变化。通过多方位、多角度地对该溶液中离子浓度的大小关系进行计算分析, 从而对盐溶液中的各种变化情况有更加直观和深刻的认识。

2 分析角度

2.1 理论分析

理论分析是新课中的主要教学方法, 适合大部分盐溶液中的离子浓度大小比较。首先要梳理溶液中存在哪些电离和水解过程, 然后清楚溶液中存在哪些离子, 最后根据各过程的相对程度大小综合判断出它们的浓度大小关系, 大致思路如图 1 所示。

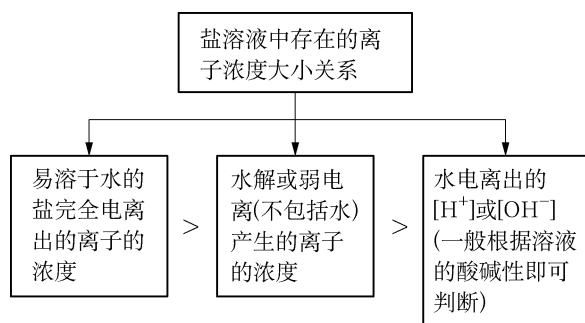


图 1 盐溶液中存在的离子及浓度大小大致关系

在 NaHSO₃ 固体投入水中之前, 纯水中只存在极其微弱的水的电离过程, 显中性。投入 NaHSO₃ 固体后, NaHSO₃ 固体溶于水, 在水的作

用下, 离子键断裂, 完全电离出 Na⁺ 和 HSO₃⁻, 然后 HSO₃⁻ 会结合水电离出的一部分 H⁺ 形成 H₂SO₃ 发生水解, 从而促进了水的电离, 但程度微弱, 同时, HSO₃⁻ 也会发生微弱的电离, 产生 H⁺ 和 SO₃²⁻, 抑制水的电离, 但由于 HSO₃⁻ 的电离常数 $K_a = 6.3 \times 10^{-8}$ 大于其水解常数 $K_h = 7.7 \times 10^{-13}$, 所以 NaHSO₃ 溶液显酸性^[1]。且水的电离最终还是受到抑制。综上, 各反应的离子方程式如下:

$NaHSO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_3^-$ (完全电离, 产生的离子的浓度大量)

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$ (微弱水解, 产生的离子的浓度微量)

$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$ (微弱电离, 产生的离子的浓度微量, 但比水解产生的多)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (水的电离最终受到抑制, 自身电离产生的离子浓度最少)

溶液中存在的离子种类有: Na⁺、HSO₃⁻、SO₃²⁻、OH⁻、H⁺。

所以按照离子浓度出来的相对程度, 可以得出: $[Na^+] > [HSO_3^-] > [H^+] > [SO_3^{2-}] > [OH^-]$ 。

很多学生对于 $[H^+]$ 高于 $[SO_3^{2-}]$ 可以理解, 因为水也提供了微弱的 H⁺, 但对于 $[SO_3^{2-}]$ 高于 $[OH^-]$ 提出了质疑, 虽然 HSO₃⁻ 的水解小于电离过程, HSO₃⁻ 电离出的 $[SO_3^{2-}]$ 比水解产生的 $[OH^-]$ 多一点, 但水也提供了微弱的 OH⁻, 最终 $[SO_3^{2-}]$ 就不一定还高于 $[OH^-]$ 。对于该问题的解答大部分教师会告诉学生水提供的 $[OH^-]$ 非

常少,最终影响不到 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 高于 $[\text{OH}^-]$ 这个结论,理论上的解释确实是这样,但如果能有实际数据表示出来,相信会令学生更加信服和印象深刻。

2.2 pH测定

理论分析方法比较全面地分析了 NaHSO_3 溶液中的各种变化情况,有助于学生更加牢固地掌握溶液中的电离和水解的理论知识且锻炼了思维。但在新课中,如果过多地利用该方法讲解分析,由于过程复杂和抽象,会使得学生一时难以消化和理解,不能形成较为直观的感受。

通过实验测得盐溶液的pH的分析方法是理论分析法的一种重要辅佐手段,能帮助学生溶液中的离子浓度的大小关系形成比较直观的认识,在课堂中利用pH试纸粗略地测定某溶液的pH,操作简单且易引起学生的兴趣。

比如我们可以很快测得常温下 0.1 mol/L NaHSO_3 溶液 $\text{pH} \approx 5$,在上述理论分析的基础上,经过计算可得:

$[\text{Na}^+] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol/L}$ (根据水在常温下的离子积折算而来);

$[\text{HSO}_3^-] = [0.1 - 10^{-5} - 10^{-9}] \text{ mol/L} \approx 0.1 \text{ mol/L}$ (将水解和电离损失的减掉即可),比 0.1 mol/L 略小;

$[\text{SO}_3^{2-}] \approx (10^{-5} - 10^{-9}) \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$,比 $[\text{H}^+]$ 略小(将水提供的 H^+ 减掉即可),但明显比 $[\text{OH}^-]$ 大;

所以不难得出: $[\text{Na}^+] > [\text{HSO}_3^-] > [\text{H}^+] > [\text{SO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-]$ 。

从这个计算结果我们不难发现, NaHSO_3 溶液中盐本身电离出的离子才是溶液中的主要离子, HSO_3^- 发生水解和弱电离的过程都很微弱,损失很少。直接由盐电离出的离子浓度远远高于水解和弱电离产生的离子浓度{如 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{SO}_3^{2-}]$ },水虽然也电离出了 OH^- ,但浓度非常小,不足以影响 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 高于 $[\text{OH}^-]$ 的关系。通过这个简单的计算过程,对于后面微量离子浓度大小关系比较中起到重要作用,同时也从侧面证明了理论分析过程的正确性。另外,我们虽然测定的是 0.1 mol/L NaHSO_3 溶液的pH,但只要保证 NaHSO_3 溶液的浓度在 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 以上(该

浓度是通过计算得来,后面有提及),该结论都正确。

2.3 计算分析

有时候身边或实验室可能临时缺少相应的试剂和仪器,难以得到我们想要的某溶液的pH,虽然可以上网搜索结果,但我们何不尝试亲自计算一下pH,这也是教师应有的教学钻研精神,且通过计算获得数据应该比用pH试纸测定的结果更准确。虽然计算过程不需要学生掌握,但基本可以看懂,同时也会引起学有余力的学生的学习兴趣。利用计算结果再来分析离子浓度大小同样具有说服力。

如在常温下 0.1 mol/L NaHSO_3 溶液中,设 HSO_3^- 的起始总浓度为 c , $c = 0.1 \text{ mol/L}$, K_{a1} 和 K_{a2} 分别为 H_2SO_3 的第一步和第二步电离常数。根据 NaHSO_3 溶液中的质子守恒式有^[2]:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \dots\dots \text{①式}$$

由 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$,可得:

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-]}, [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{K_w[\text{HSO}_3^-]}{K_{a1}[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_{a1}} \dots\dots \text{②式}$$

由 $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$,可得:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}, [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \dots\dots \text{③式}$$

将②③式代入①式可得:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_{a1}} = \frac{[\text{HSO}_3^-]K_{a2}}{[\text{H}^+]} + [\text{OH}^-]$$

经整理可得:

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

对于 HSO_3^- ,其进一步作酸式电离和碱式水解的趋势都比较小(即 K_{a1} 和 K_b 都很小),且不考虑溶液中离子强度的影响^[3],因此 $[\text{HSO}_3^-] \approx c$,所以有:

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

将 $c = 0.1 \text{ mol/L}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, 常温下, H_2SO_3 的 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ 代入上式, 可得:

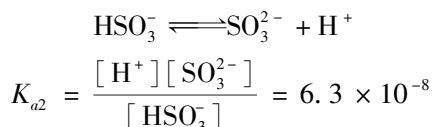
$$[\text{H}^+] \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \approx 4.6$$

后面的分析过程和结果与前面用 pH 分析一样, 不再赘述。

3 特别补充

以上几种分析方法所得到的结果是一致的, pH 分析和计算分析都是作为理论分析的辅助手段, 有助于学生从更加直观的角度去理解最终结果。但教师需要对以上的分析方法和结果作出两点说明: 一是溶液中的任何一个平衡中的离子浓度都应该是总浓度^[4], 而不能简单拆分, 上述讲水的电离分成两部分来考虑纯粹是为了讨论问题方便, 当然不影响结果; 二是实际上最终 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 是否就一定大于 $[\text{OH}^-]$, 其实不一定, 还与 NaHSO_3 溶液溶质本身的浓度有关, 下面给出简单推导过程。

HSO_3^- 在溶液中可水解成 H_2SO_3 , 虽然程度非常小, 但依然有^[5, 6], 那么 H_2SO_3 自然也会有自己的电离过程, 并且参与其电离平衡的离子也应该是溶液中的总离子浓度, 所以根据 H_2SO_3 的第二步电离, 常温下有:



(1) 设 $[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{OH}^-]$, 则 $[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$, $[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+] = K_w$, 代入上式可得:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_w}{K_{a2}} \approx 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}, [\text{NaHSO}_3] \approx [\text{HSO}_3^-] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}。$$

(2) 设 $[\text{SO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-]$, 同上可得出: $[\text{NaHSO}_3] > 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

(3) 设 $[\text{SO}_3^{2-}] < [\text{OH}^-]$, 同上可得出: $[\text{NaHSO}_3] < 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

所以只有当 NaHSO_3 溶液特别稀, 低于 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时, 水的电离才起到明显影响,

导致 $[\text{SO}_3^{2-}] < [\text{OH}^-]$, 但一般情况下, NaHSO_3 溶液的浓度都高于 $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 所以上述结果的得出符合实际情况。

4 结论与反思

对于溶液中离子浓度的大小比较的方法和角度当然还有很多, 本文只是抛砖引玉。在新课中主要还是理论分析为主, 掌握原理才是掌握了本质问题; 另外 pH 分析的方法在新课中也是可以起到很好的辅助作用, 对于后面的微量分析可以给出具体的数量级差, 使学生可以化抽象为具体, 能更快理解, 掌握得更为透彻; 理论计算适合在复习课讲, 尤其是高三二轮复习时可以让一睹为快, 加深印象和理解, 计算过程虽然不要求掌握, 但简单的电离常数与水解常数之间的转换还是要求学生能熟练运用^[7]。pH 分析和计算都是作为理论分析的辅助, 不能以此增加学生的负担, 可作为一个结果呈现给学生, 使这类问题清晰化、直观化。

教师教给学生对问题的处理原则应该是能简单尽量不复杂, 能直观尽量不抽象。教学研究是一门艺术, 永无止境, 只有站在更高角度去审视教学中的难点, 才能有比较全面的认识, 给学生带来更加清晰直观的思路。学生突破了难点, 才是教师最大的收获。

参考文献:

- [1] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学, 北京师范大学. 分析化学(上册)(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 104~105, 113~114.
- [2] 武汉大学主编. 分析化学(上册)(第6版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 126~127.
- [3] 华彤文, 陈景祖等. 普通化学原理(第3版)[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005: 168~169.
- [4] 宋心琦主编. 普通高中课程实验教科书·化学反应原理(第3版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 58.
- [5] 陈越峰, 吴文中. 微观表征碳酸氢钠溶液中的离子行为[J]. 中学化学教学参考, 2017, (6): 42~45.
- [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): 70~72.
- [7] 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.