

有关 NaHCO₃ 溶液中离子浓度大小问题的探讨

河北省唐山第一中学 063000 乔悦 赵广柱

高中化学习题中,有一类离子浓度大小比较的问题,常常给出不符合实际的答案,对学生产生误导。今以 NaHCO₃ 溶液中离子浓度的大小关系为例,对此加以阐述:

例 0.050 mol/L 的 NaHCO₃ 溶液呈碱性,下列关系式不正确的是()。

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

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

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

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

答案通常为 B,均把 C 选项认为是正确的,他们的理由是:0.05 mol/L 的 NaHCO₃ 溶液呈碱性,所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; 溶液中存在 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 第一个平衡电离出的 H^+ 浓度等于 CO_3^{2-} 浓度,而第二个平衡又多电离出部分 H^+ , 所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。笔者对此有异议。

► (2) 在实验过程中又出现了新的问题—棕黄色的原因是什么? 通过对照实验对比可知: ①萃取后的溶液呈棕黄色的主要原因是存在 I₃⁻。②的解题要注意控制变量和探究的目的。为证明 I₂ 和 I⁻ 同时存在可出现棕黄色现象, 可将下层紫红色溶液平均分成两份, 分装于两支试管中, 向试管 1 中加入 1 mL 水, 振荡、静置; 对应现象为液体分层, 上层为无色, 下层呈紫红色, 向试管 2 中加入 1 mL 0.1 mol · L⁻¹ KI 溶液, 振荡、静置, 现象为液体分层, 上层呈黄色, 下层呈紫红色。进而验证实验结论。答案略。

点评 该题是溶液中是否存在可逆反应的探究, 因此明确实验目的是关键。该题重点突出每一步骤的实验探究方法, 尤其突出了对照实验中

一、问题的讨论

以 0.050 mol/L NaHCO₃ 溶液为例, 计算溶液中 $c(\text{H}^+) = ?$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = ?$

已知 H₂CO₃ 的 $\text{p}K_{a_1} = 6.38$ $\text{p}K_{a_2} = 10.25$

NaHCO₃ 的质子条件式:

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

代入平衡关系:

$$c(\text{H}^+) + \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{K_{a_1}} = \frac{K_{a_2}c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

$c(\text{H}^+)$ 的精确式为:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a_2}c(\text{HCO}_3^-) + K_w}{1 + c(\text{HCO}_3^-)/K_{a_1}}}$$

$c(\text{HCO}_3^-)$ 是未知的, 因 K_{a_1} 与 K_{a_2} 相差较大, 所以 $c(\text{HCO}_3^-) \approx c = 0.050 \text{ mol/L}$

$$\therefore K_{a_2} \times c = 10^{-10.25} - 1.30 = 10^{-11.55} \gg K_w$$

\therefore 精确式中忽略 K_w , 即与 HCO_3^- 的酸性相比, 水的酸性太小。

变量的控制思想, 需要学生有扎实的基本功和实验思维。每一步实验的反思与评价是本题的亮点, 最后对照实验探究陌生的可逆反应存在与否是本题的难点, 需学生克服内心的不自信, 找到突破口, 认真寻找合适的对照实验, 即可验证对应结论。

通过以上对两个经典实例的探究, 不难发现要做好实验综合题最关键的是在最短时间内明确实验目的, 具体问题具体分析, 对应不同类型的实验有不同的解题方法。在实验过程中, 仪器选择、实验操作、获得数据等都是为达到最终目的服务的。要积累一定的经典实验实例, 才能在解答实验题上取得进步。

(收稿日期: 2016-01-15)

$c(\text{H}^+)$ 为:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a_1}c}{1 + c/K_{a_1}}}$$

$$\therefore \frac{c}{K_{a_1}} = \frac{10^{-1.30}}{10^{-6.38}} = 10^{5.08} \gg 20$$

\therefore 忽略分母中的 1, 即 HCO_3^- 的碱性也不弱, 水的碱性可忽略

$c(\text{H}^+)$ 的最简式为:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

代入数值进行计算:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = \sqrt{10^{-6.38-10.25}} = 10^{-8.32}$$

下面计算 0.050 mol/L NaHCO_3 溶液中, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 的大小

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

根据多元酸中各型体的分布规律:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = c \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{c(\text{H}^+)^2 + K_{a_1}c(\text{H}^+) + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$= c \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{(\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}})^2 + K_{a_1}\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$= c \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\approx c \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{K_{a_1}\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}} (\because 2K_{a_1}K_{a_2} \ll K_{a_1}\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}})$$

$$= c \frac{K_{a_2}}{\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}} = c \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}}$$

$$= 10^{-1.30} \cdot \sqrt{\frac{10^{-10.25}}{10^{-6.38}}} = 10^{-3.29}$$

\therefore 在 NaHCO_3 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) \gg c(\text{H}^+)$ 。

最终 0.050 mol/L NaHCO_3 溶液中, $c(\text{H}^+) = 10^{-8.32}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.68}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-3.29}$

所以, 正确的浓度大小关系为:

$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

之所以出现与高中阶段分析不一样的结果, 笔者认为原因是 HCO_3^- 的水解和 HCO_3^- 的电离相互促进, 使 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 变得较大, 而 HCO_3^- 水解出来的 $c(\text{OH}^-)$ 和 HCO_3^- 电离出来的 $c(\text{H}^+)$ 的乘积远大于 $K_w = 10^{-14}$, 使反应 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 很大程度向左进行, $c(\text{H}^+)$ 大大降低了, 最终

$c(\text{CO}_3^{2-}) \gg c(\text{H}^+)$ 。

常见另一类比较 pH 大小的题目:

例 0.050 mol/L 的下列溶液 pH 由大到小的顺序为_____。

- A. CH_3COONa B. NaHCO_3
C. Na_2CO_3 D. NaOH

这类习题按照高中阶段所学的水解规律“越弱越水解”得出的结论为 $D > C > B > A$, 理由为: 酸性大小顺序 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 按越弱越水解规律得溶液碱性 $C > B > A$, NaOH 是强碱所以等物质的量浓度时它的 pH 最大, 最终排序 $D > C > B > A$ 。笔者对此有异议。

理由如下:

计算 0.050 mol/L CH_3COONa 的 pH = ?

$\therefore \text{CH}_3\text{COOH}$ 的 $\text{p}K_a = 4.76$,

$\therefore \text{CH}_3\text{COONa}$ 的 $\text{p}K_b = 14 - 4.76 = 9.24$

$$\therefore \frac{K_b}{c} = \frac{10^{-9.24}}{10^{-1.30}} = 10^{-7.94} \ll 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\therefore c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{10^{-9.24} \times 10^{-1.30}} = 10^{-5.27}$$

$$\therefore c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5.27}} = 10^{-8.73}$$

所以 $\text{pH} = 8.73$

由上题知:

0.050 mol/L NaHCO_3 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-8.32}$, $\text{pH} = 8.32$

所以 pH 由大到小的顺序应为: $D > C > A > B$ 之所以出现计算结果与分析结果的不同, 笔者认为原因在于高中阶段分析 NaHCO_3 溶液的碱性时, 忽略了 HCO_3^- 的电离, 造成了与实际结果的不一样。通过计算告诉我们, HCO_3^- 的电离是不应该忽略的, 否则会造成与客观事实不符的现象。

高中阶段所学的化学知识很基础, 好多定量计算都没有涉及, 许多命题者想当然的就把一些习题出了出来, 实际在高中阶段学生是不能够得出正确答案的, 这类习题反而会误导学生, 百害而无一利, 笔者建议高中教师在选择习题时一定要慎重。

(收稿日期: 2016-01-15)