

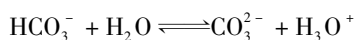
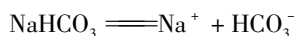
碳酸氢钠溶液中有关离子浓度排序问题

江苏省海门中学 226100 张 盛

学生在“水溶液中的离子平衡”中关于离子浓度排序问题讨论中,碳酸氢钠溶液中离子浓度大小的排序是经常遇到的问题,学生普遍认为:“一般情况下 NaHCO_3 溶液中离子浓度的大小顺序为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ ”。事实是否如此呢?下面作一简要分析。

1. 理论分析

对于 $c \text{ mol/L}$ 的 NaHCO_3 溶液,存在如下反应:



查阅资料得:

$$K_{a_1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$K_{a_2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$\text{即: } c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{K_{a_2}} \quad \text{①}$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad \text{②}$$

另由物料守恒可得:

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

将①、②两式代入,得:

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

$$\text{即: } c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c}{1 + \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a_2}} + \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \quad \text{③}$$

$$\text{而溶液中: } c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

现假设 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 即:

$$\frac{c}{1 + \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a_2}} + \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} > \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

$$\begin{aligned} \text{则: } c &> \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_w}{K_{a_2}} + \frac{K_w}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} c(\text{H}^+) \\ &> \frac{K_w}{K_{a_2}} + 2 \sqrt{\frac{K_w}{c(\text{H}^+)} \cdot \frac{K_w}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} c(\text{H}^+)} \\ &> \frac{K_w}{K_{a_2}} + 2 \sqrt{\frac{K_w \cdot K_w}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \\ &> \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-4}} + 2 \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-4} \times 10 \times 10^{-4}}{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}}} \\ &> 1.84 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

即当碳酸氢钠溶液的物质的量浓度 $c(\text{NaHCO}_3) > 1.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,假设成立。

故在一般情况下,对于 NaHCO_3 溶液中各离子浓度的大小排序应为:

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

下面再以 1.0 mol/L 的 NaHCO_3 溶液加以证明:

由于 $c \gg K_{a_1}$, $cK_{a_2} \gg K_w$, 因此 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$
 $= 4.9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 代入上述③式,得:

$$\begin{aligned} c(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{0.1}{2 + \sqrt{\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}}} = \frac{0.1}{2 + \sqrt{\frac{4.2 \times 10^{-7}}{5.6 \times 10^{-11}}}} \\ &= 0.00112 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

而此时

$$c(\text{OH}^-) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.9 \times 10^{-9}} = 2.04 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

即 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

2. 建议

中学化学学习中,为不违背科学性原则,应该回避讨论 NaHCO_3 溶液中离子浓度大小比较,只需讨论 NaHCO_3 溶液的酸碱性及三个守恒(电荷守恒、物料守恒、质子守恒)即可。其中,质子守恒可由电荷守恒、物料守恒相加或相减约去不水解的离子得到。例如:

25°C 时 $0.1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$ 与盐酸混合所得 ▶

锡和铅的金属性比较

江苏省盐城中学 224000 陈宏兆

锡和铅在元素周期表中同属第 IV A 主族元素, 铅位于锡的下方。按主族元素性质递变规律, 从上到下递变的规律应是铅比锡的金属性强; 而在金属活动顺序表中, 锡却排在铅的前面, 究竟何者金属的性更强? 要从以下两方面进行分析和阐述。

首先从锡和铅的主要特征常数及性质来分析。两者的第一电离能和标准电极电势相差不多 (见表 1)。

表 1 锡、铅的一些性质

| | 锡 | 铅 |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 原子序号 | 50 | 82 |
| 价电子层结构 | 5s ² 5p ² | 6s ² 6p ² |
| 主要氧化数 | +4, +2 | +2(+4) |
| 第一电离能/kJ·mol ⁻¹ | 171 | 172 |
| 电负性 | 1.72 | 1.55 |
| 标准电极电势/V | -0.136 | -0.126 |

在碳族元素中, 锗分族具有金属性。碳和硅的主要氧化数为 +4, 在锗、锡、铅中, 随着原子序数的增大, 稳定氧化数由 +4 变为 +2。

碳族元素的离子型化合物中, 碳和硅总是存在于酸根阴离子中, 而锗、锡、铅却可以形成 +2 价的阳离子 Ge²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺。但锗和锡的 +2 氧

化态不稳定, 而铅则是 +2 氧化态稳定, +4 氧化态不稳定, 只有氧化数为 +2 的铅化物才是典型的离子化合物。

它们的氢氧化物也有 M(OH)₂ 和 M(OH)₄ 两种, 它们都是两性氢氧化物。锗、锡、铅的两性氢氧化物的酸性强弱递变规律如图 1 所示。

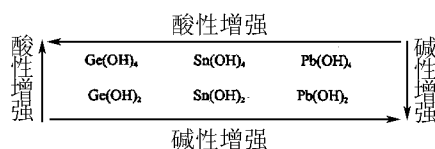
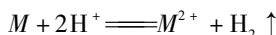


图 1

可以看出其中 Pb(OH)₂ 的碱性最强。

锡和铅都可以和酸反应放出氢气, 即:



锡和冷的稀硝酸作用生成 Sn(NO₃)₂, 而热的浓硝酸能把锡转变为不溶的 SnO₂·H₂O, 锡和氢氧化钠溶液作用生成亚锡酸盐和氢气:



由锡和浓硝酸和氢氧化钠的反应, 说明锡具有非金属性。而铅只能和稀硝酸反应生成 Pb(NO₃)₂, 它不能和浓硝酸反应。

新切开的铅有金属光泽, 但受空气中的氧、

的一组体积为 1 L 的溶液, 溶液中部分微粒与 pH 的关系如图 1 所示。下列有关溶液中离子浓度关系叙述正确的是()。

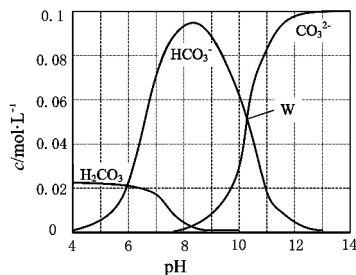
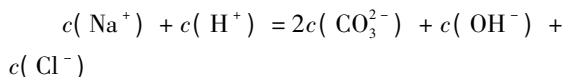
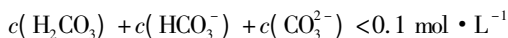


图 1

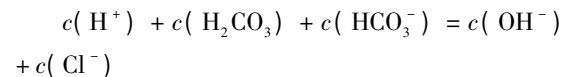
A. W 点所示的溶液中:



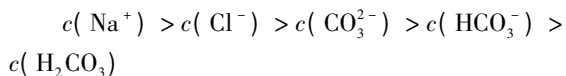
B. pH = 4 的溶液中:



C. pH = 8 的溶液中:



D. pH = 11 的溶液中:



答案: B

(收稿日期: 2014 - 11 - 15)