

同条件下 NaHCO₃ 和 CH₃COONa 稀溶液碱性的比较

福建省福安第一中学 355000 谢立晖

一、问题提出

在高中化学盐的水解教学中,很多教师在比较同温下 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液和 CH₃COONa 溶液碱性强弱时,根据盐的水解规律“越弱越水解”,以及 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \times 10^{-11}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$, 得到 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液碱性大于 CH₃COONa 溶液碱性的错误结论。笔者对此问题进行了实验探究和理论分析。

二、问题的诠释

1. 实验探究

常温下分别取 0.1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液和 0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COONa 溶液用 pH 计进行测定。测定结果:0.1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液 pH=8.21, 0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COONa 溶液 pH=8.75。

结论:0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液碱性小于 CH₃COONa 溶液碱性。

2. 理论分析

(1) 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液的 pH 计算

根据溶液中质子守恒(或由电荷守恒,物料守恒推知)可得到:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad ①$$

将水的离子积、H₂CO₃ 的第一、二步电离的平衡常数表达式代入①式,整理可得:

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

整理后可得到:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \times (K_{a2} [\text{HCO}_3^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HCO}_3^-]}} \quad ③$$

(上述分析适用于各种弱酸及其酸式盐,如 NaHCO₃、NaHSO₃、NaHC₂O₄ 等。)

一般情况下 HCO₃⁻ 的酸式解离和碱式解离的倾向很小,因此,溶液中 HCO₃⁻ 消耗甚少,③式中 HCO₃⁻ 的平衡浓度近似等于其原始浓度 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 即 $[\text{HCO}_3^-] \approx c$, 当 $c \times K_{a2} > 20K_w$ 时,③式中 K_w 可以忽略,又假如 $c > 20K_{a1}$, 则③式中 $K_{a1} + [\text{HCO}_3^-] \approx c$, 又可得到:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}} \quad (\text{最简公式}) \quad ④$$

已知 $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$, 由于 $c \gg K_{a1}$, $c \times K_{a2} \gg 20K_w$, 故采用最简公式④式计算,得到:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 4.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

求得 pH=8.31

(2) 0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COONa 溶液的 pH 计算



已知 $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$, CH₃COO⁻ 的 $K_b =$

$$\frac{1 \times 10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}} = \frac{5}{9} \times 10^{-9}$$

$c \times K_b > 20K_w$, 且 $\frac{c}{K_b} > 500$ (计算误差小于 5%), 可采用一元弱酸碱的最简公式计算得

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \times K_b} = \sqrt{0.10 \times \frac{5}{9} \times 10^{-9}} = 7.45 \times 10^{-6}$$

求得 p(OH)=5.13, pH=8.87。

结论:0.1 mol · L⁻¹ 的 CH₃COONa 溶液的 pH 大于 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液的 pH。

三、教学反思

高中化学知识既有一般规律,还有一些特殊规律,对于盐的水解规律,特别涉及多元弱酸的盐类水解知识,比较复杂,教学中要尊重知识的科学性。

(收稿日期:2014-05-06)