

# 二元弱酸酸式盐 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHS}$ 和 $\text{NaHSO}_3$ 溶液中离子浓度大小的探究

刘清华

**摘要:**高中化学教学中,遇到有关二元弱酸酸式盐  $\text{NaHB}$  溶液离子浓度大小比较时,我们通过定性分析得出稀溶液中水解程度大于电离程度的二元弱酸酸式盐中  $\text{NaHB}$  溶液离子浓度大小的结论是  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{B}^{2-})$ 。本文利用质子守恒以及假设  $c(\text{HB}^-) \approx c(\text{NaHB})$ ,详细推导计算得出  $\text{NaHCO}_3$  溶液和  $\text{NaHS}$  溶液浓度在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  内的关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}^-) > c(\text{B}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ,这与我们高中教学中定性分析的结果不同。并且,笔者还探究了电离程度大于水解程度的  $\text{NaHSO}_3$  溶液,在溶液浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  内的浓度大小关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ,也与我们高中定性分析的结果不同。

**关键词:**碳酸氢钠;硫化氢;亚硫酸氢钠;离子浓度大小;定量计算

高中化学教学中,盐类水解是一个重要的知识点。而盐类水解中又常常出现比较多元弱酸酸式盐中各离子浓度大小的题目。例如在探讨  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各离子浓度的大小关系时,教师通过定性分析给出的结论是  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。这个定性分析的结果存在很大争议,因此有教师探究了  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各离子浓度的大小关系,得到  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$  的结论。也有教师探究了  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各微粒浓度的大小关系,得到的结论是  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ 。笔者对不同初始浓度的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各离子的浓度大小做了一系列的定量计算,发现随着  $\text{NaHCO}_3$  溶液的浓度的变化存在三种不同的离子浓度大小关系。本文中笔者将探究稀溶液中水解程度大于电离程度的  $\text{NaHCO}_3$  溶液和  $\text{NaHS}$  溶液中各离子浓度的大小关系,以及电离程度大于水解程度的  $\text{NaHSO}_3$  溶液中各离子浓度的大小关系。

通过查阅,笔者发现分析化学中测定某种弱酸、弱碱的电离常数所使用的溶液浓度是  $0.01 \sim 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因此本文选取稀溶液的浓度是从  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  进行计算。

经查得:298K(25°C)下  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $K_{a1} = 4.30 \times 10^{-6}$ ,  $K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$ ,  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。因此  $K_{h1} = K_w / K_{a2} = 1.78 \times 10^{-4}$ ;  $K_{h2} = K_w / K_{a1} = 2.33 \times 10^{-8}$ 。

$\text{NaHCO}_3$  溶液中存在着以下平衡:

(1)  $\text{HCO}_3^-$  的电离平衡:



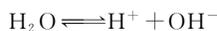
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

(2)  $\text{HCO}_3^-$  的水解平衡:



$$K_{h2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_{h2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}$$

(3)  $\text{H}_2\text{O}$  的电离平衡:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

(4) 由质子守恒可得:



因此将以上(1)中的  $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、(2)中的  $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  以及(3)中的  $c(\text{OH}^-)$  代入质子守恒关系式可得:

$$[\text{H}^+] + \frac{K_{h2}[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_w} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

整理得:

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{K_{h2}[\text{HCO}_3^-]}{K_w}\right) = K_w + K_{a2}[\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w(K_w + K_{a2}[\text{HCO}_3^-])}{K_w + K_{h2}[\text{HCO}_3^-]}}$$

由于  $\text{NaHCO}_3$  是强电解质,在溶液中完全电离,并且我们探究的溶液浓度范围是  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因此  $c(\text{HCO}_3^-)$  的浓度远大于  $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{OH}^-)$  和  $c(\text{H}^+)$ ,所以这里我们可以假设  $c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{NaHCO}_3)$ ,以上计算过程中没有考虑离子强度的影响。

为了更明显地看到  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各微粒的浓度关系,笔者将  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度从  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的各微粒浓度的数值显示于图 1 中。从图 1 中我们可以看到  $c(\text{OH}^-)$  一直大于  $c(\text{H}^+)$ ,这是由于  $\text{HCO}_3^-$  水解常数  $K_{h1}$  大于电离常数  $K_{a2}$ 。但是随着  $\text{NaHCO}_3$  溶液的浓度不断减小,溶液中各离子浓度大小存在两种不同的大小关系。为了得到精确的分界值,笔者计算了  $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$  时的  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度。

以下是推导过程:

当  $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$  时:

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

$$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1.78 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

定量计算的结果表示当  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,各离子的浓度关系为

$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ; 而  $\text{NaHCO}_3$  溶液浓度在  $1.78 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 溶液中各离子的浓度关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ 。

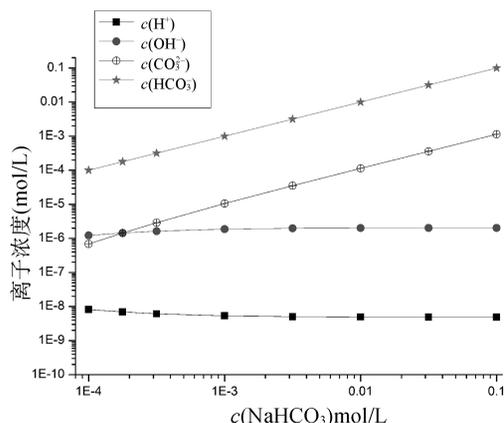


图1 不同初始浓度的  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各离子的浓度大小关系

为了便于比较, 笔者计算了同样是水解程度大于电离程度的  $\text{NaHS}$  溶液中各离子浓度的大小, 见图2。经查得:  $298\text{K}(25^\circ\text{C})$  下  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1} = 9.10 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2} = 1.10 \times 10^{-12}$ 。

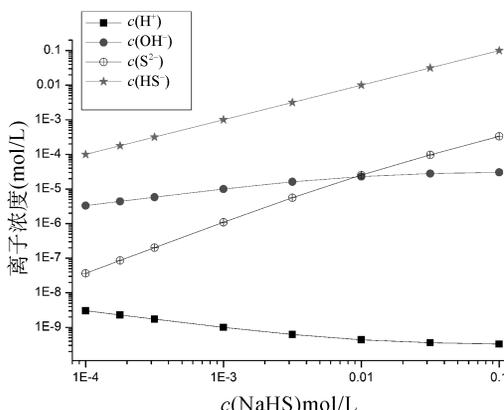


图2 不同初始浓度的  $\text{NaHS}$  溶液中各离子的浓度大小关系

为了得到精确的分界值, 笔者计算了  $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{OH}^-)$  时的  $\text{NaHS}$  溶液浓度。

以下是推导过程:

当  $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{OH}^-)$  时:

$$\frac{K_{a2} [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{HS}^-] = \frac{K_w}{K_{a2}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

定量计算的结果表示当  $\text{NaHS}$  溶液浓度在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $9.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 各离子的浓度关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ; 而  $\text{NaHS}$  溶液浓度在  $9.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 溶液中各离子的浓度关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{H}^+)$ 。

$\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaHS}$  溶液都是水解程度大于电离程度, 因此溶液都显碱性。为了对比分析, 笔者也计算了电离程度大于水解程度的二元弱酸酸式盐  $\text{NaHSO}_3$  溶液中各离子浓度的浓度大小, 见图3。经查得:  $298\text{K}(25^\circ\text{C})$  下  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的  $K_{a1} = 1.54 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 1.02 \times 10^{-7}$ 。

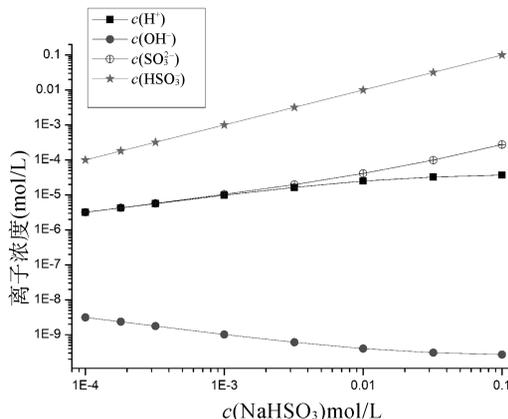


图3 不同初始浓度的  $\text{NaHSO}_3$  溶液中各离子的浓度大小关系

定量计算的结果表示当  $\text{NaHSO}_3$  溶液浓度在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 各离子的浓度关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。  $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$  的临界值浓度不在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 所以只看到了一种离子浓度大小关系。

高考题目中对这个知识点的考查主要以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液为主要讨论对象。而笔者计算得出  $\text{NaHCO}_3$  溶液和  $\text{NaHS}$  溶液浓度在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  内的关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}^-) > c(\text{B}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ,  $\text{NaHSO}_3$  溶液在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  内的关系为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 这与我们高中教学中定性分析的结果不同。在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  到  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 二元弱酸酸式盐  $\text{NaHB}$  中的离子浓度大小关系随着  $\text{NaHB}$  的浓度不同, 存在不同的离子浓度大小关系。而且不同的二元弱酸酸式盐  $\text{NaHB}$  中三种关系的临界值浓度也不同。

笔者认为遇到具体溶液中各离子浓度关系大小分析的问题时, 尽量将定性分析的问题, 通过定量计算得出实际的离子浓度大小的结论, 而不是仅仅停留在定性的分析基础上。这样才能使得学生学到的知识经得起实践的考验。

参考文献:

- [1] 刘树领, 电解质溶液教学中常见疑难点的探究[J], 化学教学, 2013(6): 74-76.
- [2] 许文, 浅议溶液中微粒浓度大小的比较[J], 化学教学, 2013(9): 72-73.
- [3] 姜广勇,  $\text{NaHCO}_3$  溶液中微粒浓度的定量计算[J], 化学教学, 2014(4): 72-73.
- [4] 唐悦,  $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度一定小于  $\text{OH}^-$  浓度吗? [J], 中学化学教学参考, 2010(7): 43-44.
- [5] 董守利, 两例值得商榷的电解质溶液离子浓度的大小比较[J], 中学化学教学参考, 2014(1): 64.
- [6] 孙丽梅,  $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $[\text{OH}^-]$  与  $[\text{CO}_3^{2-}]$  大小比较[J], 新课程学习, 2010(10): 117-118.
- [7] 刘清华, 不同浓度  $\text{NaHCO}_3$  溶液中各微粒浓度关系的探究[J], 新课程.
- [8] 武汉大学, 分析化学(第4版)[M], 北京: 高等教育出版社, 2000.

作者简介:

刘清华, 上海市, 上海市奉贤中学。