

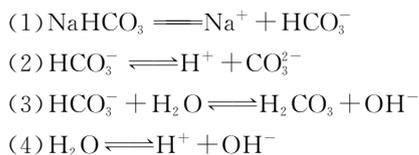
等浓度 NaHCO_3 溶液与 CH_3COONa 溶液 pH 的比较

甘肃省兰州市第三十四中学 730050 吴正帅 任志斌

NaHCO_3 溶液中存在多个电离和水解的平衡,是学生综合运用化学平衡的知识来处理水溶液中的离子平衡的极好的载体。已知酸性的强弱顺序为 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$,按照“越弱越水解”的水解规律,教师通常认为等温、等浓度时, pH 的大小顺序为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$ 。在教学中,许多教师对等浓度的 NaHCO_3 溶液和 CH_3COONa 溶液的 pH 大小的比较的处理是不严谨的。笔者运用化学平衡常数对其进行了计算。

1. NaHCO_3 溶液 pH 的计算

NaHCO_3 溶液中存在下列变化(将 H_3O^+ 简化为 H^+):



25°C , H_2CO_3 的电离常数 $K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$; H_2O 的离子积常数, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。

假设 $c(\text{NaHCO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, 则 $c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$, HCO_3^- 发生电离或水解的只占少量, 故 $c(\text{HCO}_3^-) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

根据 H^+ 的来源, NaHCO_3 溶液中质子守恒式为:

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

将 K_{a_1} 、 K_{a_2} 及 K_w 表达式代入质子守恒式变形为:

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

$$\begin{aligned} \text{通分: } & K_{a_1} \cdot c(\text{H}^+)^2 + c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)^2 \\ & = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c(\text{HCO}_3^-) + K_{a_1} \cdot K_w \end{aligned}$$

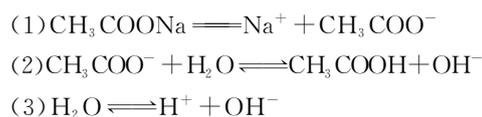
代数计算:

$$c(\text{H}^+) \approx 4.55 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.34$$

2. CH_3COONa 溶液的 pH 的计算

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液存在下述变化:



CH_3COONa 溶液中质子守恒式为:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{OH}^-)$$

将 K_a 、 K_w 代入质子守恒式:

$$c(\text{H}^+) + \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a} = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

通分:

$$K_a \cdot c(\text{H}^+)^2 + c(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_a \cdot K_w$$

代数计算: $c(\text{H}^+) = 1.32 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

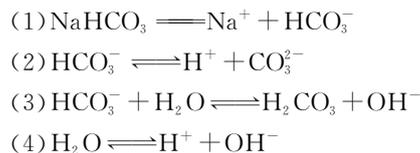
$$\text{pH} = 8.88$$

3. 结论

Na_2CO_3 溶液的 pH 最大是没有疑问的。通过前面的计算可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液的 $\text{pH} = 8.34$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液的 $\text{pH} = 8.88$, 因此等浓度的 Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液和 CH_3COONa 溶液的 pH 的大小顺序应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa} > \text{NaHCO}_3$ 。

4. 分析与讨论

NaHCO_3 溶液中存在下列变化:



在 NaHCO_3 溶液中各离子浓度的大小是由各平衡的平衡常数所共同制约的。在同一体系中各平衡中存在的相同微粒的浓度是相同的, 即(2)式和(4)式中的 H^+ 的浓度是相同的, (3)式和(4)式中的 OH^- 的浓度是相同的。故 H^+ 和 CO_3^{2-} 是不能通过出处来比较浓度大小的。随着(2) \blacktriangleright

“三步法”思想解决高中化学疑难问题

浙江省德清县第三中学 313200 俞真蓉

一、“三步法”配平氧化还原型离子方程式

书写氧化还原型离子方程式或电极反应式时,先依据题意确定氧化剂、还原剂、氧化产物和还原产物,然后按照一定步骤进行配平。

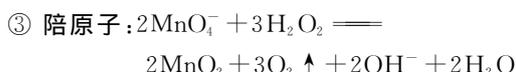
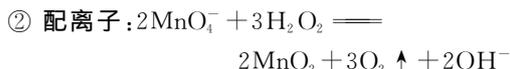
步骤:①配电子:根据得失电子守恒配平参与反应的微粒;②配离子:根据电荷守恒配平可能参与反应的其他离子;③陪原子:根据原子守恒写出并配平其它微粒。

例1 稀硫酸酸化的 H_2O_2 与 KMnO_4 反应的离子方程式为:



若不用稀硫酸酸化, MnO_4^- 被还原成 MnO_2 , 其离子方程式为_____。

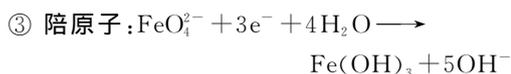
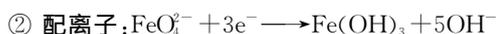
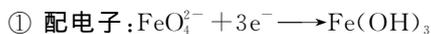
解析 本题考查陌生条件下氧化还原型离子方程式的书写,先确定氧化剂、还原剂、氧化产物和还原产物: $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$, 然后按照三步法进行配平:



例2 (2012年新课程全国,26题节选)与 MnO_2 -Zn 电池类似, K_2FeO_4 -Zn 也可以组成碱性电池, K_2FeO_4 在电池中作为正极材料,其电极反应式为_____。

解析 首先确定此电池正极反应的微粒及其

产物: $\text{FeO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, 然后按照三步法进行配平:



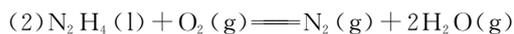
二、“三步法”书写热化学方程式

步骤:①根据题意写出待求的热化学方程式的反应物与生成物并配平;②用已知热化学方程式求出目标热化学方程式并计算出焓变;③检查各物质有无遗漏聚集状态、焓变符号以及单位等。

例3 (2012年海南,13题节选)(3)肼可作为火箭发动机的燃料,与氧化剂 N_2O_4 反应生成 N_2 和水蒸气。已知:



$$\Delta H_1 = -19.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -534.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

写出肼和 N_2O_4 反应的热化学方程式_____。

解析 本题考查运用盖斯定律书写热化学方程式,利用三步法思想可以避免书写过程的失误。

① 依据题意写出待求的化学方程式:



② 加减已知方程式:求算目标热化学方程式反应热:

(2) × 2 - (1) 得:

►式电离出的 H^+ 不断增多,(3)式水解出的 OH^- 不断增多,使得(4)式的平衡向左移动,从而使溶液中 H^+ 和 OH^- 浓度减小, CO_3^{2-} 的浓度变大。也就是说, HCO_3^- 的电离和水解是相互促进的,使得等浓度的 NaHCO_3 溶液的 pH 小于 CH_3COONa 溶液。只考虑 HCO_3^- 的水解,而忽视其电离必然导致不可靠的结论。

中学阶段,在进行离子浓度的排序以及等浓

度盐溶液的酸碱性的排序时不要求通过计算来分析,因此,在教学中应有意识地回避这类问题,而对于学有余力的学生可以引导他们进行计算来得出结论,这样既可以使他们对于化学平衡以及化学平衡常数的认识大为提升,又培养了其从定性到定量,从微观到宏观的化学思想方法。

(收稿日期:2013-11-12)