

对有关 NaHCO_3 的不同溶液中粒子浓度大小关系的分析

曾应超

(杭州第二中学, 浙江杭州 310009)

摘要: 通过对等浓度 CH_3COONa 、 NaHCO_3 、 NaClO 以及 CH_3COONa 与 NaHCO_3 的混合溶液中同种粒子的浓度大小关系进行相关实验和理论计算分析, 得出在对涉及弱酸酸式盐的溶液进行相关粒子浓度大小比较时, 应综合利用其各级电离常数进行分析, 才能得出科学的结论。同时指出, 2009 年高考北京卷第 11 题和 2014 年新课标 II 卷第 11 题均存在一定的不科学性。考虑到弱酸酸式盐的特殊性, 建议在中学阶段应谨慎命制该类试题。

关键词: 弱酸酸式盐溶液; 粒子浓度比较; 高考化学试题; 试题评析

文章编号: 1005-6629(2015)2-0083-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

2009 年高考北京卷第 11 题和 2014 年新课标 II 卷第 11 题均是考查电解质溶液相关知识的试题, 题中均有涉及到 NaHCO_3 溶液的有关粒子浓度大小比较问题, 分析时一般从 HCO_3^- 水解能力大于 CH_3COO^- 水解能力的角度得出结论。然而, 笔者以为^[1], 由于 NaHCO_3 溶液存在缓冲效应, 在分析上述试题时, 简单根据 HCO_3^- 水解能力大于 CH_3COO^- 水解能力, 便推导出相关粒子浓度大小

关系的方法并不合理。那么, 作为常常会被广大教师选用的高考真题, 其真实的情况究竟如何呢? 本着科学的态度, 笔者进行了更加深入的研究。

例 1 (2009 年高考北京卷第 11 题) 有 4 种混合溶液, 分别由等体积 0.1 mol/L 的 2 种溶液混合而成: ① CH_3COONa 与 HCl ; ② CH_3COONa 与 NaOH ; ③ CH_3COONa 与 NaCl ; ④ CH_3COONa 与 NaHCO_3 。下列各项排序正确的是

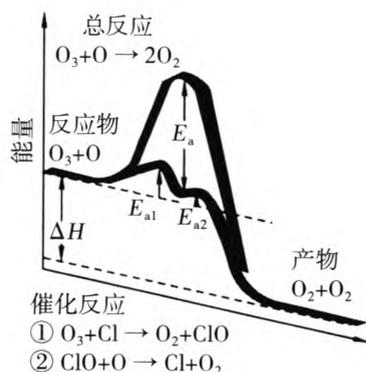


图 3 鲁科版插图

6 发展中的化学动力学

对于 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 的反应, 30 年前认为: 当温度高于 225°C 时, 该反应是一步完成的简单反应; 温度低于 225°C 时, 测得其速率方程为 $v = k[\text{NO}_2]^2$, 说明该反应是步进行的复杂反应^[11]。对此反应, 不同文献观点有所不同^{[12][13]}, 文献^[14]认为该反应就是简单反应, 不再是温度不同反应历程不同。可见, 反应动力学的研

究还在不断发展中, 成熟的经典的反应机理案例并不多。

随着实验技术的发展以及对反应过程的微观认识的深入, 实验对反应动力学的支撑作用在不断加强, 人们对反应动力学的认识会逐渐走向成熟。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国教育部制定. 普通高中化学课程标准[S]. 北京: 人民教育出版社, 2003: 24.
- [2] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(第3版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 22.
- [3][6][9][11][12] 傅献彩. 大学化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 473~474, 471.
- [4][7][10][13][14] 刘翊纶, 董耐芳, 刘达元. 基础元素化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 153~154.
- [5][8] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册)(第4版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2002: 286.

- A. pH: ②>③>④>①
 B. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ②>④>③>①
 C. $c(\text{H}^+)$: ①>③>②>④
 D. $c(\text{CH}_3\text{COOH})$: ①>④>③>②

参考答案为 B。

例 2 (2014 年新课标 II 卷第 11 题) 一定温度下, 下列溶液的离子浓度关系式正确的是

- A. pH=5 的 H_2S 溶液中, $c(\text{H}^+)=c(\text{HS}^-)=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 B. pH=a 的氨水溶液, 稀释 10 倍后, 其 pH=b, 则 $a=b+1$
 C. pH=2 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 pH=12 的 NaOH 溶液任意比例混合: $c(\text{Na}^+)+c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
 D. pH 相同的① CH_3COONa ② NaHCO_3 ③ NaClO 三种溶液的 $c(\text{Na}^+)$: ①>②>③

参考答案为 D。

例 1 中, 问题出现在对③④两组溶液中相关粒子浓度进行的比较; 例 2 中, 问题则出现在 D 项的设置。笔者以为, 例 1 的正确答案应为 AD, 而例 2 中 D 项的设置欠妥当。下面对此作一分析。

1 有关粒子浓度的精确计算

由于题中各组溶液涉及的部分粒子浓度很小, 且相同粒子的浓度差异并不大, 因此需对溶液中相关粒子的浓度进行精确计算。

1.1 CH_3COONa 溶液中几种粒子的浓度计算
 在 CH_3COONa 溶液中, 存在质子守恒式:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})+c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-) \quad (1)$$

由 CH_3COOH 的电离常数 (K_a) 表达式可得:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})=\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a}, \text{ 设溶液浓度为 } a,$$

根据物料守恒可知: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=a-c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 将其代入上式可得:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})=\frac{c(\text{H}^+) \cdot a}{K_a+c(\text{H}^+)} \quad (2)$$

由 H_2O 的离子积常数 (K_w) 表达式可得: $c(\text{OH}^-)=\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$, 将其与②式一并代入①式整理得: $a \cdot c^2(\text{H}^+)+K_a \cdot c^2(\text{H}^+)+c^3(\text{H}^+)=K_w \cdot K_a+K_w \cdot c(\text{H}^+)$ (3)

由③式可精确计算出浓度为 a 的 CH_3COONa 溶液中 $c(\text{H}^+)$, 从而通过②式和物料守恒分别求出 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 与 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。由于计算较为复杂, 可借助 Excel 得以完成^[2], 具体操作如表 1 所示,

其中单元格“D2”中输入“=POWER(10, -E2)”通过 pH 求出 $c(\text{H}^+)$, 单元格“F2”中输入③式中左边的算式, 即“=A2*POWER(D2, 2)+B2*POWER(D2, 2)+POWER(D2, 3)”, 单元格“G2”中输入③式中右边的算式, 即“=C2*B2+C2*D2”。通过调节单元格“E2”的数值, 让单元格“F2”和“G2”的值相等即为③式所求溶液中 $c(\text{H}^+)$ 对应的 pH。

由表 1 可见, 当 $a=0.05 \text{ mol/L}$, 在单元格“E2”中输入“8.7219”, “F2”和“G2”的值正好相等, 即当 pH=8.7219 时③式成立, 因此, 该溶液的 pH 约为 8.72, $c(\text{H}^+)=1.8971 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=4.9995 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH})=5.2693 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。根据所得数据不难发现, CH_3COO^- 的水解程度并不大, 倘若不进行精确计算, 容易导致不科学结论的出现。同样对 CH_3COONa 与 NaHCO_3 的混合溶液中相关粒子的浓度也应进行精确计算。

1.2 浓度相同的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 混合溶液中几种粒子的浓度计算

等浓度的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 混合溶液中存在质子守恒式为:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})+c(\text{H}_2\text{CO}_3)+c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (4)$$

根据 H_2CO_3 的一、二级电离常数 (K_{a1} 、 K_{a2}) 表达式可得:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3)=\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_{a1}} \quad (5)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})=\frac{K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} \quad (6)$$

由 H_2O 的离子积常数 (K_w) 表达式可得: $c(\text{OH}^-)=\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$, 将其与⑤式和⑥式一并带入④式得:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})+\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_{a1}}+c(\text{H}^+)=\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}+\frac{K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)} \quad (7)$$

设溶液浓度均为 a , 根据物料守恒, $c(\text{HCO}_3^-)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)+c(\text{CO}_3^{2-})=a$, 将⑤式和⑥式代入得:

$$c(\text{HCO}_3^-)+\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_{a1}}+\frac{K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}^+)}=a,$$

$$\text{整理得: } c(\text{HCO}_3^-)=\frac{K_{a1} \cdot c(\text{H}^+) \cdot a}{c^2(\text{H}^+)+K_{a1} \cdot c(\text{H}^+)+K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (8)$$

将②式和⑧式代入⑦式整理得:

表1 0.05 mol/L 的 CH₃COONa 溶液中几种粒子的浓度计算

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	a	K_a	K_w	$c(\text{H}^+)$	pH	左式	右式	$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$
2	0.05	1.8E-05	1.0E-14	1.8971E-09	8.7219	1.8002E-19	1.8002E-19	4.9995E-02	5.2693E-06

表2 浓度均为 0.05 mol/L 的 CH₃COONa、NaHCO₃ 混合溶液中几种粒子的浓度计算

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	a	K_a	K_{a1}	K_{a2}	K_w	$c(\text{H}^+)$	pH	左式	右式	$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$
2	0.05	1.8E-05	4.3E-07	5.6E-11	1.0E-14	4.8571E-09	8.31362	5.6567E-04	5.6567E-04	4.9987E-02	1.3488E-05

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot a}{K_a + c(\text{H}^+)} + \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot a}{c^2(\text{H}^+) + K_{a1} \cdot c(\text{H}^+) + K_{a1} \cdot K_{a2}} + c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot a}{c^2(\text{H}^+) + K_{a1} \cdot c(\text{H}^+) + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (9)$$

由表1所示方法利用⑨式同样可进行相关粒子的浓度计算。当 $a=0.05 \text{ mol/L}$ 时, 结果如表2所示。

由表2所得数据可见, 浓度均为 0.05 mol/L 的 CH₃COONa、NaHCO₃ 混合溶液 pH 约为 8.31, 同样, CH₃COO⁻ 的水解程度并不大。若与 0.05 mol/L 的 CH₃COONa 溶液相比, 无论 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 还是 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 相差都不大。

2 对上述两例试题的具体分析

2.1 对例1中③④两组溶液相关粒子浓度大小关系的分析

由于溶液等体积混合, 可近似认为浓度减半, 故而, ③组相当于 0.05 mol/L 的 CH₃COONa 溶液(忽略 NaCl 的影响), ④组相当于浓度均为 0.05 mol/L 的 CH₃COONa、NaHCO₃ 混合溶液。

2.1.1 溶液 pH 的实验分析

实验1 分别配制 100 mL 0.1 mol/L 的 CH₃COONa 与 NaHCO₃ 溶液。

实验2 用量筒分别量取 20 mL 实验1所配溶液, 倒入两只烧杯中, 用等体积的水稀释后, 用 pH 计测其 pH, CH₃COONa 溶液的 pH 约为 8.78, NaHCO₃ 溶液的 pH 约为 8.29。

实验3 用量筒分别量取 20 mL 实验1所配溶液, 倒入同一烧杯中混合均匀, 测其 pH 约为 8.36。

由“实验2”不难看出, 虽然 HCO₃⁻ 水解能力大于 CH₃COO⁻ 的水解能力, 但并不能说明等浓度的 NaHCO₃ 溶液碱性比 CH₃COONa 强。对于“实验3”的理解并不困难, 当两溶液混合后, 其碱性理应在两者之间。因此, 可得出③组溶液的 pH 大于④组,

从理论上进行分析时, 同样能得出相同的结论。

2.1.2 粒子浓度关系的理论分析

由表1和表2所得数据即可进行相关比较。为了便于分析, 将上述计算结果汇总如表3所示。由表3不难看出, 例1中选择B项实为错误答案, 选项A、D均为正确选项。

表3 两组混合溶液中相关粒子的浓度关系(浓度单位: mol/L)

	pH	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$
CH ₃ COONa 与 NaCl 的混合溶液	8.72	1.8971×10^{-9}	4.9995×10^{-2}	5.2693×10^{-6}
CH ₃ COONa 与 NaHCO ₃ 的混合溶液	8.31	4.8571×10^{-9}	4.9987×10^{-2}	1.3488×10^{-5}

2.2 对例2中 pH 相同的 CH₃COONa、NaHCO₃、NaClO 三种溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 大小关系的分析

根据物料守恒, 选项中 $c(\text{Na}^+)$ 的大小实为溶液物质的量浓度大小。因此即为比较 pH 相同的三种溶液物质的量浓度大小关系。可先求出相同浓度的三种溶液的 pH 大小关系, 然后再比较 pH 相同时三种溶液物质的量浓度大小关系。

2.2.1 相同浓度的 CH₃COONa、NaHCO₃ 与 NaClO 溶液 pH 大小关系

由于 NaClO 与 CH₃COONa 属于同类型盐, 故溶液 pH 均可利用③式进行计算, 而 NaHCO₃ 溶液的 pH 可由⑨式去掉 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 项即 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot a}{K_a + c(\text{H}^+)}$ 后所得式子进行计算。

为方便比较, 可将 a 取不同值时, 由上述方法求得的三种溶液的 pH 作图如图1所示, 其中横坐标表示溶液浓度 a 的常用对数值。

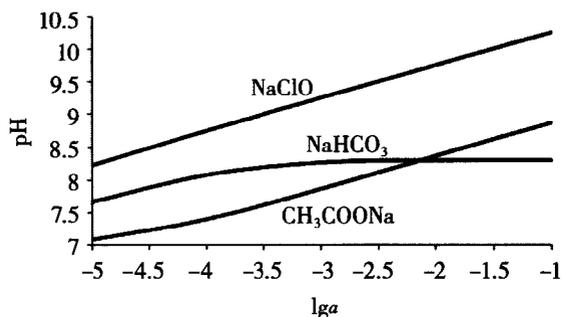


图1 相同浓度的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 与 NaClO 溶液 pH 大小(25℃)

由图1可见,浓度相同时, NaClO 溶液的 pH 一定大于 NaHCO_3 和 CH_3COONa 。而 NaHCO_3 和 CH_3COONa 溶液的 pH 大小关系与溶液浓度有关,当溶液浓度大于 0.0073 mol/L 时, NaHCO_3 溶液的 pH 小于 CH_3COONa 溶液的 pH,而当溶液浓度小于 0.0073 mol/L 时, NaHCO_3 溶液的 pH 大于 CH_3COONa 溶液的 pH。

2.2.2 pH 相同的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 与 NaClO 溶液物质的量浓度大小关系

由图1可见,不同浓度的 NaHCO_3 溶液的 pH 均小于 8.31,同时当溶液浓度 $a \geq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, NaClO 溶液的 $\text{pH} \geq 8.2$ 。因此,比较 pH 相同的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 与 NaClO 溶液物质的量浓度大小时,应该选择 pH 介于 8.2 到 8.31 之间的值进行处理。为方便比较,由上述 pH 计算方法反算,求出 pH 在此范围内三种溶液物质的量浓度大小如图2所示,其中纵坐标表示溶液物质的量浓度 a 的常用对数值。

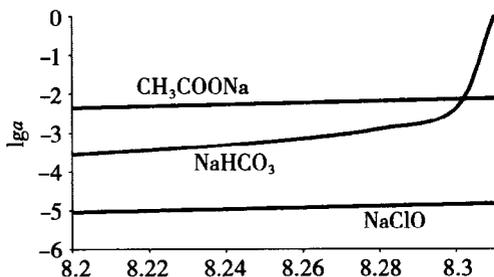


图2 pH 相同的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 与 NaClO 溶液物质的量浓度大小(25℃)

对图1和图2进行综合分析,不难得出以下结论:

(1) 当 NaClO 溶液浓度 $a \geq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,其 $\text{pH} \geq 8.2$,同时当 $a \geq 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,其

$\text{pH} \geq 8.75$,而不同浓度的 NaHCO_3 溶液的 pH 均小于 8.31,若欲使两种溶液的 pH 相同,则必须使溶液 pH 介于 8.2 到 8.31 之间,此时,溶液极稀,在如此小的溶液浓度范围内进行分析,笔者以为,似乎并无实际意义。

(2) 倘若真要使 NaClO 与 NaHCO_3 溶液 pH 相同,在 pH 介于 8.2 到 8.31 范围内,由图2不难看出, NaClO 溶液的浓度一定最小,但当 $\text{pH} < 8.30$ 时, CH_3COONa 溶液物质的量浓度大于 NaHCO_3 溶液物质的量浓度,而当 $\text{pH} > 8.30$ 时, CH_3COONa 溶液物质的量浓度小于 NaHCO_3 溶液物质的量浓度。

可见,由于 NaHCO_3 溶液存在缓冲效应,以及 NaClO 溶液强碱性的特点,上述试题中选项 D 的设置实为不妥。事实上,针对相同浓度的 CH_3COONa 与 NaHCO_3 溶液 pH 的大小关系,在相关文献中也有提及^[3],倘若撇开 NaClO ,就 CH_3COONa 与 NaHCO_3 进行比较,根据 CH_3COOH 的酸性强于 H_2CO_3 ,从而得出 pH 相同时, CH_3COONa 溶液物质的量浓度大于 NaHCO_3 溶液物质的量浓度的结论也并不合理。

3 结语

由以上分析不难得出,鉴于弱酸酸式盐的特殊性,高中阶段在编制涉及溶液中粒子浓度大小比较的有关试题时,针对 NaHCO_3 类型的物质应尽量回避。同时,建议试题编制者应多查阅有关文献,谨慎命题,把握好试题的科学性。

参考文献:

- [1] 曾应超. 等浓度的 NaClO 、 NaHCO_3 混合溶液中各粒子的浓度分析 [J]. 化学教学, 2013, (10): 69~70.
- [2] 徐守兵. 运用 Excel 计算溶液平衡体系中物质的浓度 [J]. 化学教学, 2008, (1): 55~56.
- [3] 刘毅传. 同浓度碳酸氢钠与醋酸钠两溶液碱性谁更强 [J]. 中学化学教学参考, 2013, (3): 27.