

## NaHCO<sub>3</sub>溶液浓度改变引起的支配质子转移反应变化：从HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质子自递反应到HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>水解反应

柳青<sup>1</sup>, 刘建宇<sup>2,\*</sup>, 王海水<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 华南理工大学分析测试中心, 广州 510640

<sup>2</sup> 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640

**摘要:** NaHCO<sub>3</sub>水溶液中存在多个质子转移反应和多重化学平衡。随溶液浓度改变, 各质子反应所占的相对比重将发生变化, 与质子转移相关的产物H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的相对含量也会发生变化。绘制了[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]、[H<sup>+</sup>]、[OH<sup>-</sup>]和[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]随溶液浓度*c*变化的动态图。从动态图上, 可以直观地观察到哪些酸碱组分是主要组分, 哪些组分是次要组分。较浓溶液中, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>] >> [H<sup>+</sup>], 表明能够产生H<sup>+</sup>或OH<sup>-</sup>的质子反应占据次要地位, 质子反应HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>占据支配地位。9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>溶液中, [OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] >> [H<sup>+</sup>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], 表明质子反应H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>占据支配地位。极稀溶液中, [OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sup>+</sup>] >> [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] > [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], 表明H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>占据支配地位。溶液的酸碱性质主要由起支配作用的质子转移反应控制。

**关键词:** 碳酸氢钠溶液; 多重平衡; 支配反应; 反应产物含量图

中图分类号: G64: O6

## Shift of the Dominant Proton Transfer Reaction from Autoprotolysis of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> to Hydrolysis of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Caused by Concentration Change of the NaHCO<sub>3</sub> Solution

Qing Liu<sup>1</sup>, Jianyu Liu<sup>2,\*</sup>, Haishui Wang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China.

<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China.

**Abstract:** There are several proton transfer reactions and multiple chemical equilibria in NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution. As the concentration of the solution changes, the contents of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, which are related to proton transfer reactions, also change. The diagram of [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], [H<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] and [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] with solution concentration *c* is plotted. From the diagram, we can directly observe which species are the major and which are the minor. In a high concentration, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>] >> [H<sup>+</sup>], indicating that the proton reactions which can produce H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> are negligible, and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> is the dominant. In 9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> solution, [OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] >> [H<sup>+</sup>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], indicating that H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup> is the dominant. In an extremely dilute solution, [OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sup>+</sup>] >> [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] > [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], indicating that H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> dominates.

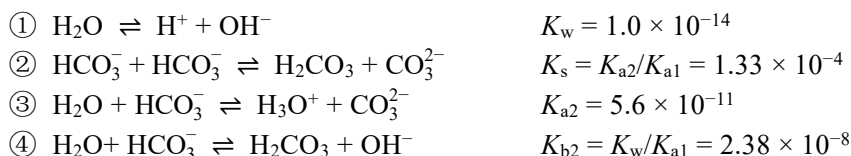
**Key Words:** NaHCO<sub>3</sub> solution; Multiple chemical equilibria; Dominant reaction; Diagram for the contents of the reaction products

收稿: 2023-05-29; 录用: 2023-07-11; 网络发表: 2023-07-19

\*通讯作者, Emails: jyliu@scut.edu.cn (刘建宇); wanghsh@scut.edu.cn (王海水)

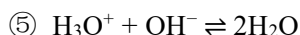
基金资助: 国家自然科学基金(21773072); 华南理工大学教研教改项目(C9233073)

NaHCO<sub>3</sub>属于两性物质，既可以给出质子，也可以接受质子。水溶液中存在如下质子转移平衡<sup>[1,2]</sup>：



$K_w$ 为水的质子自递常数， $K_{a1}$  ( $4.2 \times 10^{-7}$ )和 $K_{a2}$  ( $5.6 \times 10^{-11}$ )分别为碳酸的一级和二级解离常数<sup>[3]</sup>， $K_s$ 为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质子自递常数， $K_{b2}$ 为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的二级碱式解离常数。

碳酸氢钠溶液浓度越大，式③和式④进行的程度越大，两反应产生的H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>越多，式③产生的H<sup>+</sup>和式④产生的OH<sup>-</sup>结合生成水，即反应⑤，



式⑤平衡常数为 $1/K_w$ 。式②可以看做式③ + ④ + ⑤，其平衡常数 $K_s = K_{a2}K_{b2} \times 1/K_w = K_{a2}/K_{a1} = 1.33 \times 10^{-4}$ 。

在反应物种类及浓度相同的情况下，酸碱反应进行的程度可以用反应的平衡常数来衡量。比较式③和式④，因为 $K_{b2} > K_{a2}$ 也就是 $K_{a1}K_{a2} < K_w$ ，所以， $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ，NaHCO<sub>3</sub>溶液为碱性。碳酸氢钠溶液的质子平衡方程为： $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ，从 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 可以推出：碳酸氢钠溶液中存在 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}]$ 关系式。注意式③可以写成 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 。为了便于与式④反应物比较，本文采用式③形式。

溶液浓度 $c$ 变化，溶剂水的浓度几乎保持不变。极稀溶液中，比如 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaHCO<sub>3</sub>溶液中，溶液pH  $\approx 7.00$ ，则可推导出关系式 $[\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+] \gg [\text{Na}^+] > [\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}]$ ，注意 $[\text{Na}^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。也就是说式②、③和④生成的H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>很少，溶液的酸碱性质主要由起支配作用的质子反应 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 控制。

对于式②、③和④，质子反应进行的程度除了与平衡常数有关，还与NaHCO<sub>3</sub>溶液浓度 $c$ 有关。随着浓度 $c$ 增大，溶液碱性增加，与质子转移相关的产物H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的相对含量也会发生变化。费德军<sup>[4]</sup>计算结果表明， $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaHCO<sub>3</sub>溶液中，存在关系式 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ，表明该浓度下 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 已经不占支配地位。

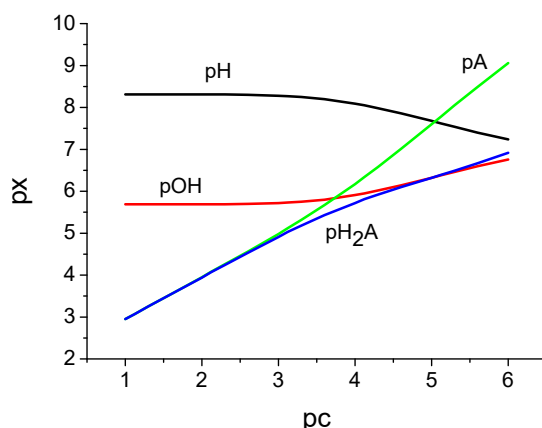
$0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaHCO<sub>3</sub>溶液中，哪个质子反应占支配地位呢？寻找支配质子反应与NaHCO<sub>3</sub>溶液浓度 $c$ 的关系，研究多重化学平衡中的不同质子反应之间的移动规律，即能加深对两性物质溶液多重平衡的认识，也能避免NaHCO<sub>3</sub> (两性)溶液与同浓度的CH<sub>3</sub>COONa (弱碱)溶液比较pH大小这一类问题的产生。通常，只有同类性质的物质溶液才能比较pH大小。

## 1 支配质子转移反应与溶液浓度 $c$ 关系

首先，利用Matlab获得各种浓度(0.10, 0.075, 0.050, 0.025, 0.010, …,  $5.0 \times 10^{-6}$ ,  $2.5 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的NaHCO<sub>3</sub>溶液氢离子浓度准确值 $[\text{H}^+]$ 。质子反应式①、②、③和④的产物为H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>， $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{c[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{cK_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$ ， $c$ 为溶液分析浓度。求算得到不同 $c$ 时溶液的pH、pOH、pA和pH<sub>2</sub>A。其中， $pA = -\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ ， $pH_2A = -\lg[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 。以分析浓度 $pc$  ( $pc = -\lg c$ )作横坐标，以pH、pOH、pH<sub>2</sub>A和pA为纵坐标，绘制各组分浓度动态图，见图1。

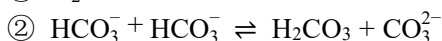
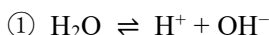
图1清晰地表明： $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 和 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}]$ 恒成立，表明NaHCO<sub>3</sub>溶液呈碱性。

图1中，可以观察到不同曲线间有3个交点。pOH与pA交点处，对应NaHCO<sub>3</sub>溶液浓度 $c = 1.82 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，注意 $1.82 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx K_{b1}$  ( $K_{b1} = K_w/K_{a2} = 1.79 \times 10^{-4}$ )。NaHCO<sub>3</sub>溶液浓度 $c = 9.1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，pA与pH相交，pOH与pH<sub>2</sub>A相交。

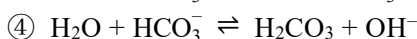
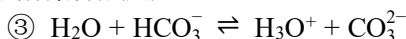

 图1 碳酸氢钠溶液中pH<sub>2</sub>A、pA、pH和pOH随溶液浓度*c* (mol·L<sup>-1</sup>)变化曲线

NaHCO<sub>3</sub>溶液中存在以下四种质子转移平衡<sup>[1,2]</sup>。

质子自递反应:



溶质溶剂酸碱反应:



H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>比较, 两者反应物相同, 由于K<sub>b2</sub> >> K<sub>a2</sub>, 所以碱式水解反应④式占主要地位。因此, 4个反应式①、②、③和④中, 式③永远不可能居支配地位。随溶液浓度变化, 只有式①或式②或式④可能居支配地位。

容易计算, 极稀NaHCO<sub>3</sub>溶液(*c* << 1.0 × 10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup>), 溶液pH ≈ 7.00, OH<sup>-</sup>和H<sup>+</sup>为溶液主要离子, [Na<sup>+</sup>] = *c*, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = *c*, 因此有[OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sup>+</sup>] >> [Na<sup>+</sup>] > [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] > [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], 此时质子反应H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>居支配地位。反应式②、③和④生成的产物相对数量可以忽略不计。

注意pOH与pH<sub>2</sub>A交点处, 即9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>溶液中, [OH<sup>-</sup>] ≈ [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] >> [H<sup>+</sup>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]关系式成立, 表明产生H<sup>+</sup>的反应式①和③居次要地位, 产生CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的反应式②和③也居次要地位, 即质子反应式①、②和③均居次要地位。实际上, 浓度9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>附近, 质子反应H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>占据支配地位。此时, 可以将NaHCO<sub>3</sub>溶液视作一元弱碱溶液。注意溶液浓度较大时, 即*c* >> 9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>时, 不可将碳酸氢钠溶液视作一元弱碱溶液。

**例1** 计算5.0 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>碳酸氢钠溶液的pH。

解: 5.0 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>接近9.1 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub>溶液可视为一元弱碱溶液。

K<sub>b2</sub> = 2.38 × 10<sup>-8</sup>, *c* ≥ 105K<sub>b2</sub>, *c*K<sub>b2</sub> ≥ 10K<sub>w</sub>, 则<sup>[5]</sup>:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b2}} = 3.45 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

溶液pH = 7.54。与溶液准确值[H<sup>+</sup>] = 2.91 × 10<sup>-8</sup> mol·L<sup>-1</sup>比较, 计算结果满足要求。

对于1.0 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup>碳酸氢钠溶液, 图1表明, [OH<sup>-</sup>] > [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] > [H<sup>+</sup>] >> [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]关系式成立, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量非常少, 表明生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的反应式②和③居次要地位, 质子转移反应主要为H<sub>2</sub>O + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>和H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>。

图1左端, *c* ≥ 10K<sub>b1</sub> = 1.79 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>时, 存在关系式[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] ≈ [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>] > [H<sup>+</sup>]。质子转移反应HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>居支配地位。值得强调的是, 文献中, ①、③和④三个质子转移平衡已经是科学界的共识, 而HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质子自递反应, 还没有得到广泛认可<sup>[4,5]</sup>。图1清晰表明, *c* ≥ 1.79 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>时, 只有HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>占据支配地位, 才能更合理地解释

$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 关系式成立。溶液中,  $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$  占据支配地位时,  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ , 与溶液浓度  $c$  无关。

图1中, pOH与pA交点区域,  $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ , 说明生成 $\text{H}^+$ 的反应式①和③居次要地位, 质子转移反应主要为 $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{CO}_3^{2-}] > [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ 时,  $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 占比更大。 $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{OH}^-] > [\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{H}^+]$ 时,  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 占比更大。

## 2 结论

本文研究了 $\text{NaHCO}_3$ 溶液的多个质子转移反应和多重化学平衡与溶液浓度 $c$ 的关系, 得到了下列重要结论:

1) 浓度 $c \geq 10K_{b1}$ 时, 即 $c \geq 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 质子自递反应 $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 占据支配地位, 溶液 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ , 与溶液浓度 $c$ 无关。

2) 浓度 $c$ 在 $9.1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近时, 水解反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 占据支配地位。碳酸氢钠溶液可作为一元弱碱处理。

3) 浓度在 $1.79 \times 10^{-3} - 9.1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间时, 从 $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 占据支配反应, 逐渐过渡到 $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 两反应共同为主要反应, 再过渡到 $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 为支配反应。

4) 极稀溶液,  $c \ll 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 水的离解反应 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 占据支配地位。

## 参 考 文 献

- [1] 华彤文, 王颖霞, 卞江, 陈景祖. 普通化学原理. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008: 166-167.
- [2] 张庆. 西藏教育, 2018, No. 8, 35.
- [3] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 李娜, 张新祥. 定量化学分析简明教程. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020: 292.
- [4] 费德军. 化学教与学, 2022, No. 7, 17.
- [5] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学. 第7版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 54-57.