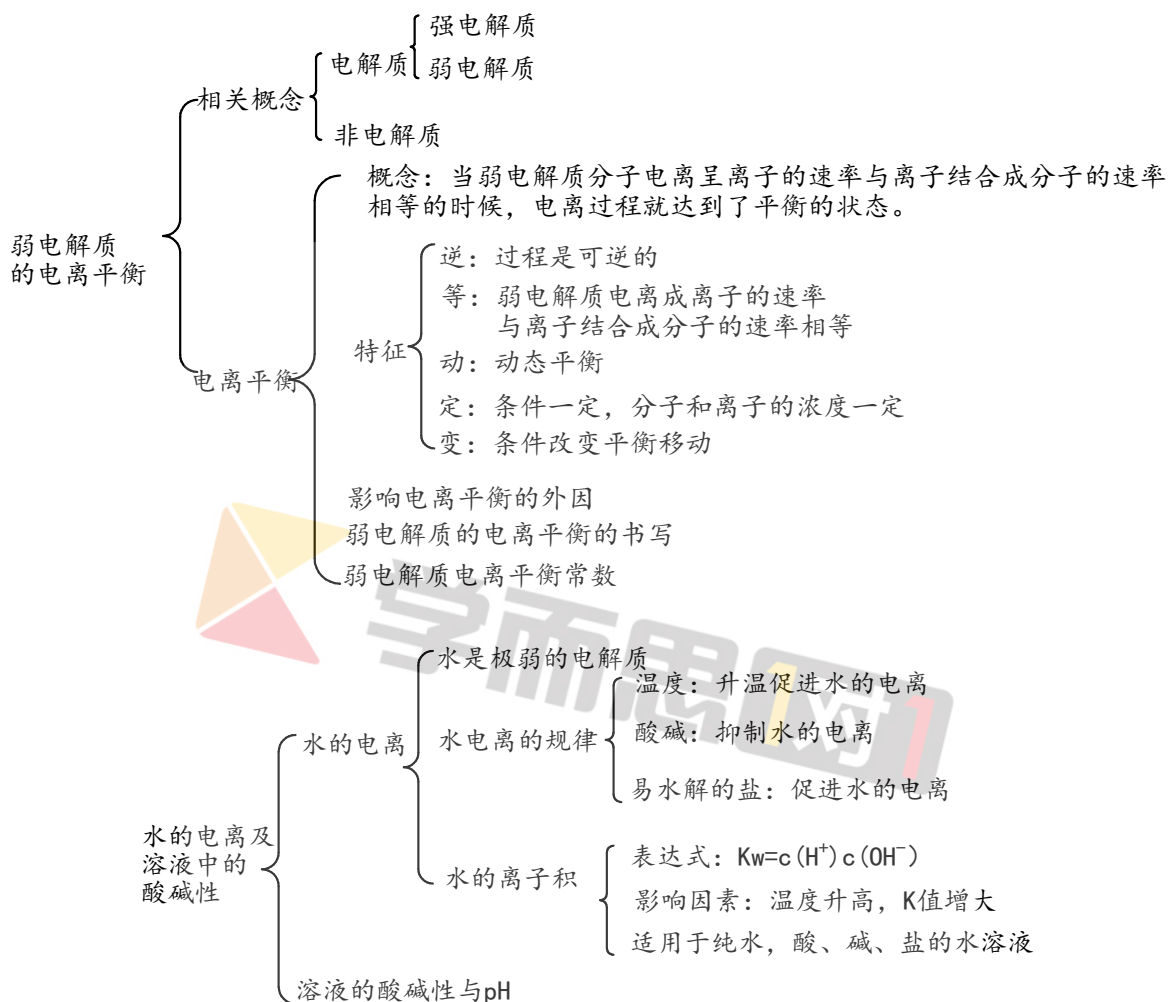




弱电解质的电离平衡

◎ 高考怎么考



自检自查必考点

弱电解质电离平衡

一、电解质和非电解质

电解质：在水溶液里或熔融状态下能导电的化合物。

非电解质：在水溶液里和熔融状态下都不能导电的化合物。

【注意】

1. 电解质和非电解质的范畴都是化合物，所以单质和混合物既不是电解质也不是非电解质。
2. 化合物为电解质，其本质是自身能电离出离子，有些物质溶于水时所得溶液也能导电，但这些物质自身不电离，而是生成了一些电解质，则这些物质不属于电解质。如：SO₂、SO₃、CO₂等。
3. 常见电解质的范围：酸、碱、盐、离子型氧化物、水。

二、强电解质和弱电解质

强电解质：在溶液中能够全部电离的电解质。则强电解质溶液中不存在电离平衡。

弱电解质：在溶液中只是部分电离的电解质。则弱电解质溶液中存在电离平衡。

【注意】

1. 强、弱电解质的范围：

强电解质：强酸、强碱、绝大多数盐、金属氧化物

弱电解质：弱酸、弱碱、水、少部分盐

2. 强、弱电解质与溶解性的关系：

电解质的强弱取决于电解质在水溶液中是否完全电离，与溶解度的大小无关。一些电解质虽然难溶，但溶解的部分能全部电离，则仍属强电解质。如： BaSO_4 、 BaCO_3 等。

3. 强、弱电解质与溶液导电性的关系：

溶液的导电性强弱与溶液中的离子浓度大小有关。导电性与自由移动离子浓度有关：强电解质溶液的导电性不一定强，如很稀的强电解质溶液，其离子浓度很小，导电性很弱。而弱电解质溶液的导电性不一定弱，如较浓的弱电解质溶液，其电离出的离子浓度可以较大，导电性可以较强。

4. 强、弱电解质与物质结构的关系：

强电解质一般为离子化合物和含强极性键的共价化合物，弱电解质一般为含弱极性键的化合物。

5. 强、弱电解质在熔融态的导电性：

离子型的强电解质由离子构成，在熔融态时产生自由移动的离子，可以导电。而共价型的强电解质以及弱电解质由分子构成，熔融态时仍以分子形式存在，所以不导电。

三、弱电解质的电离平衡：

强电解质在溶液中完全电离，不存在电离平衡。弱电解质在溶液中电离时，不完全电离，存在电离平衡。当弱电解质的离子化速率和分子化速率相等时，则建立了电离平衡。其平衡特点与化学平衡相似。（逆、等、动、定、变）

1. 电离方程式：

书写强电解质的电离方程式时常用“=”，书写弱电解质的电离方程式时常用“ $\rightleftharpoons$ ”。

2. 电离平衡常数：

在一定条件下达到电离平衡时，弱电解质电离形成的各种离子的浓度的系数次幂乘积与溶液中未电离的分子的浓度之比是一个常数，这个常数称为电离平衡常数，简称电离常数。

表示方法： $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K_{\text{电离}} = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$

3. 电离平衡的特点：

逆：过程是可逆的

等： $V(\text{电离}) = V(\text{结合}) \neq 0$

动：电离平衡是一种动态平衡

定：条件不变，溶液中各分子、离子的浓度不变，溶液里既有离子又有分子。

变：条件改变时，电离平衡发生移动。

【注意】

- ① 电离常数服从化学平衡常数的一般规律，只受温度影响，与溶液的浓度无关。温度一定时，弱电解质具有确定的电离常数值。
- ② 电离常数越大，达到平衡时弱电解质电离出的离子越多，电解质电离程度越大。
- ③ 多元弱酸的电离是分步进行的，每一步电离都有各自的电离常数，每一步电离程度各不相同，差异较大，且逐级减小，故以第一步电离为主，多元弱酸氢离子主要由第一步电离产生。

4. 电离度：

弱电解质在水中的电离达到平衡状态时，已电离的溶质的分子数占原有溶质分子总数的百分率，称为电离度。常用 α 表示：

$$\alpha = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{原有溶质分子总数}} \times 100\%$$

5. 影响电离平衡的因素：

内因：弱电解质的电离程度大小主要由电解质本身的性质决定。

外因：

- ① 温度：电离过程焓值增加（吸热），升高温度，电离程度增大。
- ② 浓度：溶液越稀，离子相互碰撞结合成分子的机会越小，弱电解质的电离程度就越大。因此，稀释溶液会促使弱电解质的电离平衡向电离的方向移动。
 - i. 加水稀释，电离平衡向电离的方向移动，即溶液浓度越小，弱电解质越易电离。
 - ii. 加入某强电解质（含弱电解质电离离子），电离平衡向生成弱电解质的方向移动。

思考：25℃，0.1mol/L 醋酸溶液中， $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ，请填下表：

	移动方向	$n(\text{H}^+)$ mol	$c(\text{H}^+)$ mol/L	pH	导电能力
加水	向右	增大	减小	增大	减小
加冰醋酸	向右	增大	增大	减小	增大
升温	向右	增大	增大	减小	增大
加醋酸钠固体	向左	减小	减小	增大	增大
加少量 NaOH 固体	向右	减小	减小	增大	增大
加少量 Na_2CO_3	向右	减小	减小	增大	增大
通入 HCl	向左	增大	增大	减小	增大

6. 一元强酸与一元弱酸的比较

① 相同物质的量浓度、相同体积的盐酸与醋酸的比较

	$c(\text{H}^+)$	pH	中和碱的能力	与过量 Zn 的反应情况		稀释相同倍数后的 pH
				产生氢气的量	开始时的反应速率	
盐酸	大	小	相等	相同	快	小
醋酸	小	大			慢	大

② 相同 pH、相同体积的盐酸与醋酸的比较

	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{酸})$	中和碱的能力	与过量 Zn 的反应情况		稀释相同倍数后的 pH
				产生氢气的量	开始时的反应速率	
盐酸	相等	小	弱	少	相等	大
醋酸		大	强	多		小

例题讲解

【例 1】下列说法正确的是

- A. 强电解质的水溶液中不存在溶质分子，弱电解质的水溶液中存在溶质分子和离子
- B. 强电解质的水溶液导电性强于弱电解质的水溶液
- C. 强电解质都是离子化合物，弱电解质都是共价化合物
- D. 强电解质易溶于水，弱电解质难溶于水

【解析】强电解质溶于水后，全部电离，不存在溶质分子，而弱电解质溶于水后，只部分电离，存在电离平衡，水溶液中存在溶质分子和离子，故 A 正确。溶液的导电性是由溶液中的离子浓度大小及离子所带的电荷所决定的，若强电解质溶液是稀溶液，则溶液中离子浓度很小，导电性就很弱，故 B 不正确。强电解质部分是离子化合物，部分是共价化合物，如 H_2SO_4 是强酸，也是强电解质，但属于共价化合物，故 C 不正确。强电解质与溶解性大小无关，如 BaSO_4 难溶于水，但属于强电解质，而 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易溶于水，但属于弱电解质。

【答案】A

【例 2】关于常温下，pH=2 的醋酸溶液，下列叙述正确的是

- A. $c(\text{CH}_3\text{COOH})=0.01\text{mol/L}$
- B. $c(\text{H}^+)=c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- C. 加水稀释 100 倍后，pH=4
- D. 加入醋酸铵固体，可抑制醋酸的电离

【来源】2014 东城期末

【答案】D

【例 3】已知某温度下 CH_3COOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数相等，现向 10mL，浓度为 0.1mol/L 的 CH_3COOH 溶液中滴加相同浓度的氨水，在滴加过程中

- A. 水的电离程度始终增大
- B. $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 先增大再减小
- C. $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 与 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 之和始终保持不变
- D. 当加入氨水的体积为 10mL 时， $c(\text{NH}_4^+)=c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

【来源】2014 山东卷

【答案】D

【例 4】一定温度下，下列溶液的离子浓度关系正确的是

- 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

【来源】2014 新课标 2

【答案】D

【例 5】已知 HClO 是比 H_2CO_3 还弱的酸, 氯水中存在下列平衡: $\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HCl}+\text{HClO}$, $\text{HClO}\rightleftharpoons\text{H}^++\text{ClO}^-$, 达平衡后, 要使 HClO 浓度增加, 可加入

- A. H_2S B. CaCO_3 C. HCl D. NaOH

【解析】对于 A 选项, 由于 H_2S 与 HClO 能发生氧化还原反应, 因而会使次氯酸的浓度减小。 CaCO_3 能与 HCl 反应而使 $\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HCl}+\text{HClO}$ 的平衡正移, 使 HClO 的浓度增加, 同时还要注意, 因 HClO 是比 H_2CO_3 还弱的酸, 所以 CaCO_3 不能与 $\text{HClO}\rightleftharpoons\text{H}^++\text{ClO}^-$ 电离的 H^+ 结合, 因此不会使次氯酸的浓度因平衡正移而减小。故应选 B。对于 D, NaOH 与 H^+ 中和, 因而可使两个都正向移动, 结果会使 HClO 浓度减小。

【答案】B

【例 6】甲酸和乙酸都是弱酸, 当它们的浓度均为 0.10mol/L 时, 甲酸中的 $c(\text{H}^+)$ 约为乙酸中 $c(\text{H}^+)$ 的 3 倍。现有两种浓度不等的甲酸溶液 a 和 b, 以及 0.10mol/L 的乙酸, 经测定它们的 pH 从大到小依次为 a、乙酸、b。由此可知

- A. a 的浓度必小于乙酸的浓度 B. a 的浓度必大于乙酸的浓度
 C. b 的浓度必小于乙酸的浓度 D. b 的浓度必大于乙酸的浓度

【解析】pH 从大到小依次为 a、乙酸、b; $c(\text{H}^+)$ 从大到小为: b、乙酸、a; 因为甲酸和乙酸的浓度均为 0.10mol/L 时, 甲酸中的 $c(\text{H}^+)$ 约为乙酸中 $c(\text{H}^+)$ 的 3 倍, 本题中乙酸的浓度是 0.10mol/L , 所以 b 的浓度即可以大于等于乙酸的浓度, 也可以略小于乙酸的浓度; 而 a 的浓度与乙酸的浓度相等的话, 势必与已知条件相违背, 所以 a 的浓度必小于乙酸的浓度。

【答案】A

【例 7】将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液加水稀释, 下列说法正确的是

- A. 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都减小 B. 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大
 C. 醋酸电离平衡向左移动 D. 溶液的 pH 增大

【解析】将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液加水稀释, 促进醋酸的电离, 电离平衡向右移动, $n(\text{H}^+)$ 和 $n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 但是由于溶液体积增大的因素远大于离子物质的量增大的因素, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 都减小, 溶液的 pH 增大, 由于温度没有变, 水的离子积常数没有变, $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 所以 ABC 都错, D 对。[点拨] 本题的关键点是: ①将 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液加水稀释, 促进醋酸的电离, 电离平衡向右移动, ②溶液体积增大的因素远大于离子物质的量增大的因素, ③温度没有变, 水的离子积常数没有变, $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{OH}^-)$ 增大, ④ $c(\text{H}^+)$ 减小, 溶液的 pH 增大。

【答案】D

【例 8】pH=5 的盐酸和 pH=9 的氢氧化钠溶液以体积比 11:9 混合，则混合液的 pH 为

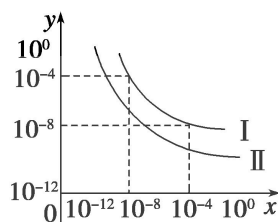
- A. 7.2 B. 8 C. 6 D. 无法计算

【解析】pH=5 的盐酸溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH=9 的氢氧化钠溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，两者以体积比 11:9 混合，则酸过量，混合液的 pH 小于 7。

【答案】C

【例 9】在不同温度下的水溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^x \text{ mol/L}$ ， $c(\text{OH}^-) = 10^y \text{ mol/L}$ ， x 与 y 的关系如右图所示。请回答下列问题：

- (1) 曲线 I 代表的温度下，水的离子积为_____，曲线 I 所代表的温度_____ (填“高于”、“低于”或“等于”) 曲线 II 所代表的温度。你判断的依据是



- (2) 曲线 I 所代表的温度下，0.01 mol/L 的 NaOH 溶液的 pH 为_____。

【解析】(1) 根据曲线中的数据，可以知道曲线 I 代表的温度下水的离子积为 1×10^{-12} ，水的电离过程是吸热过程，温度越高，水的离子积就越大，曲线 I 所代表的离子积比曲线 II 的大，所以，曲线 I 代表的温度高。

- (2) 曲线 I 所代表水的离子积为 1×10^{-12} ，0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，则 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol/L}$ ，pH=10。

【答案】(1) 1×10^{-12} 高于 曲线 II 所代表的离子积比曲线 I 的小，由于水的电离过程是吸热过程，温度越高，水的离子积越大，故曲线 II 代表的温度低
(2) 10

【例 10】在 $t^\circ\text{C}$ 时，某 NaOH 稀溶液中， $c(\text{H}^+) = 10^{-a} \text{ mol/L}$ ， $c(\text{OH}^-) = 10^{-b} \text{ mol/L}$ ，已知 $a+b=12$ ，则

- (1) 该温度下水的离子积常数 $K_w = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
(2) 该 NaOH 溶液的物质的量浓度的精确值是_____ mol/L。
(3) 在该温度下，将 100 mL 0.1 mol/L 的稀硫酸与 100 mL 0.4 mol/L 的 NaOH 溶液混合后，溶液的 pH=_____。

【解析】由 $c(\text{H}^+) = 10^{-a} \text{ mol/L}$ ， $c(\text{OH}^-) = 10^{-b} \text{ mol/L}$ 和 $a+b=12$ ，可知 $K_w = c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$ ；该 NaOH 溶液的物质的量浓度的精确值是溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 与水电离的 $c(\text{OH}^-)$ 之差，即 $10^{-b} - 10^{-a}$ ；在该温度下，将 100 mL 0.1 mol/L 的稀硫酸与 100 mL 0.4 mol/L 的 NaOH 溶液混合后，NaOH 过量， $c(\text{OH}^-) = \frac{0.1 \text{ L} \times 0.4 \text{ mol/L} - 0.1 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L}}{0.2 \text{ L}} = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ， $K_w = c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$ ，则 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol/L}$ ，进一步求出溶液的 pH=11。

【答案】(1) 10^{-12} (2) $10^{-b} - 10^{-a}$ (3) 11

【例 11】下列溶液能与镁反应生成氢气的是

- A. 氯化铵溶液 B. 氢氧化钠溶液 C. 碳酸钾溶液 D. 饱和石灰水

【解析】氯化铵是强酸弱碱盐，水解，显酸性。相当于发生 $\text{Mg} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ ，而其他溶液均显碱性。所

以选 A。

【答案】A

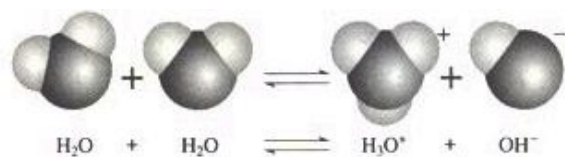


自检自查必考点

水的电离平衡

1. 水的电离

水分子能够发生电离，水分子发生电离后产生的离子分别是 H_3O^+ 和 OH^- ，发生电离的水分子所占比例很小。水是极弱的电解质，发生微弱的（自偶）电离，存在有电离平衡。



电离方程式可简写为： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 的电离常数 } K_{\text{电离}} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

2. 水的离子积

定义：水的电离极其微弱，在室温下电离前后 $n(\text{H}_2\text{O})$ 几乎不变，因此， $c(\text{H}_2\text{O})$ 可视为常数，则 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_{\text{电离}} \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ 。常数 $K_{\text{电离}} \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ 与常数 $c(\text{H}_2\text{O})$ 的积作为一新的常数，叫做水的离子积常数，简称水的离子积，记作 K_w ，即：

$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-), 25^\circ\text{C } K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14}.$$

对于水的离子积的理解：

- ① 温度越高， K_w 越大，水的电离度越大。
- ② K_w 不仅适用于纯水（或其他中性溶液），也适用于酸碱盐的稀溶液。
- ③ 不同溶液中， $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 可能不同，但是溶液中由水电离出来的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 总是相等的。不过 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 式中， $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 均表示整个溶液中总物质的量浓度。
- ④ 常温时，若某溶液中由水电离出来的 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-a}$ 且 $a > 14$ ，则由水电离出的

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-a/2}, \text{ pH} = a/2 \text{ 或 } (14 - a/2).$$

3. 影响水电离平衡的因素

条件变化	移动情况	$c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 变化	K_w	电离程度
纯水	不移动	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1×10^{-14}	很小
升温	向右移动	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	增大	增大
加酸	向左移动	$c(\text{H}^+)$ 变大， $c(\text{OH}^-) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	不变	减小
加碱	向左移动	$c(\text{OH}^-)$ 变大， $c(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	不变	减小
加	不水解的盐	不移动	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	不变

盐	(除 NaHSO ₄)				
	强酸弱碱盐	向右移动	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$	不变	增大
	强碱弱酸盐	向右移动	$c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$	不变	增大

4. 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 与溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的关系

① 水的电离受溶液酸碱性强弱及在水中溶解的不同电解质的影响

- 无论是强酸、强碱还是弱酸、弱碱，其水溶液中由于酸电离出的 H^+ 或是碱电离出的 OH^- 均能使水电离平衡向左移动，即抑制了水的电离，故水的电离程度应该减小。
- 强酸强碱盐溶液中水的电离程度与纯水的电离程度相等；强酸的酸式盐（如 NaHSO_4 ）或是电离程度较大的多元弱酸的酸式酸根形成的盐（如 NaH_2PO_4 ），与酸溶液相似，因而抑制水的电离；强酸弱碱盐、强碱弱酸盐、弱酸弱碱盐，都能发生水解反应，故将促进水的电离，使水的电离程度增大。

iii. 溶液的酸碱性强，水的电离程度不一定越小。

② 酸、碱、盐溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$

- 在酸溶液中， $c(\text{OH}^-)$ 等于 H_2O 电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 。
- 在碱溶液中， $c(\text{H}^+)$ 等于 H_2O 电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。
- 在水解呈酸性的溶液中， $c(\text{H}^+)$ 等于 H_2O 电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。
- 在水解呈碱性的溶液中， $c(\text{OH}^-)$ 等于 H_2O 电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 。

5. pH 计算及适用范围

pH 是 $c(\text{H}^+)$ 一种表示方法，溶液的 pH 是 $c(\text{H}^+)$ 的负对数，即： $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$

① 单一溶液

i. 溶液的稀释

强酸溶液每稀释 10 倍，pH 加 1，强碱溶液每稀释 10 倍 pH 减小 1；弱酸溶液稀释 10 倍，pH 增加数 < 1 ，弱碱溶液稀释 10 倍 pH 减小数 < 1 。

ii. 强酸、强碱溶液的 pH

强酸： $c(\text{酸}) \xrightarrow{\text{电离}} c(\text{H}^+) \longrightarrow \text{pH}$

强碱： $c(\text{碱}) \xrightarrow{\text{电离}} c(\text{OH}^-) \longrightarrow \text{pH}$

iii. 弱酸、弱碱溶液的 pH

弱酸： $c(\text{酸}) \xrightarrow{\text{已知电离度}} c(\text{H}^+) \longrightarrow \text{pH}$

弱碱： $c(\text{碱}) \xrightarrow{\text{已知电离度}} c(\text{OH}^-) \xrightarrow{K_w} c(\text{H}^+) \longrightarrow \text{pH}$

② 混合溶液的 pH

i. 强酸、强碱混合溶液的 pH

例如：0.1mol/L H_2SO_4 与 0.2mol/L H_2SO_4 等体积混合（忽略体积变化），求混合后溶液的 pH？
设溶液的体积为 V，则混合后溶液的 $c(\text{H}^+)$ 为：

$$c(\text{H}^+) = \frac{0.1 \times 2 \times V + 0.2 \times 2 \times V}{2V} = 0.3 \text{mol/L}, \text{pH} = -\lg 0.3 = 1 - \lg 3$$

ii. 碱与碱混合后溶液 pH 的计算

例如：0.1mol/L NaOH 与 0.3mol/L 的 NaOH 等体积混合，则混合后溶液的 pH 值为？

$$\text{设溶液的体积为 } V, \text{ 则混合后 } c(\text{OH}^-) = \frac{0.1V + 0.3V}{2V} = 0.2 \text{mol/L}, \text{ 则}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.2} = 5 \times 10^{-14} \text{ pH} = -\lg 5 \times 10^{-14} = 14 - \lg 5$$

iii. 强酸与强碱混合溶液的 pH

a. 强酸与强碱恰好完全反应溶液呈中性, pH=7。

b. 酸过量, 先求剩余 $c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{H}^+)_1 \cdot V_1 - c(\text{OH}^-)_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$, 再求 $\text{pH} = -\lg \{ c(\text{H}^+) \}$,

c. 碱过量, 先求剩余 $c(\text{OH}^-)$, 再求 $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$, 最后求 pH。

③ 已知酸溶液和碱溶液的 pH 之和, 判断等体积混合后溶液的 pH (25℃)

i. 若强酸与强碱溶液的 pH 之和大于 14, 则混合后显碱性, pH 大于 7。

ii. 若强酸与强碱溶液的 pH 之和等于 14, 则混合后显中性, pH 等于 7。

iii. 若强酸与强碱溶液的 pH 之和小于 14, 则混合后显酸性, pH 小于 7。

iv. 若酸碱溶液的 pH 之和为 14, 酸碱中有一强一弱, 则酸、碱溶液混合后, 谁弱显谁的性质。

这是因为酸和碱已电离的 H^+ 和 OH^- 恰好中和, 谁弱谁的 H^+ (或 OH^-) 有储备, 中和后还能电离, 就显出酸 (或碱) 性来。

例题讲解

【例 12】纯水在 25℃ 时的氢离子浓度与 90℃ 时的氢离子浓度的关系是

A. 大于 B. 等于 C. 小于 D. 不能肯定

【解析】水的电离过程是吸热的, 所以 90℃ 时纯水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 比 25℃ 时纯水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大。

【答案】C

【例 13】水是一种极弱的电解质, 在常温下平均每 n 个水分子只有 1 个分子发生电离, n 的值是

A. 1×10^{14} B. 55.6×10^7 C. 1×10^7 D. 55.6

【解析】根据常温时, 1 L ($\frac{1000}{18}$ mol) 水中只有 1×10^{-7} mol 的水电离, 可以确定如下关系:

$$\frac{1000}{18} \text{ mol} \times N_A \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \times N_A$$

$$n \quad \quad \quad 1$$

解得 $n = 55.6 \times 10^7$ 。

【答案】B

【例 14】90℃ 时水的离子积 $K_w = 3.8 \times 10^{-13}$, 该温度时纯水的 pH 是

A. 等于 7 B. 小于 7 C. 大于 7 D. 无法确定

【解析】25℃ 时, 在纯水中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7,

$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}$ 。温度升高时, 纯水的电离度增大, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} < 7$, $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) > 10^{-14}$ 。根据上述要点。

【答案】B

【例 15】重水(D₂O)的离子积为 1.6×10^{-15} ，可以用 pH 一样的定义来规定 $pD = -\lg c(D^+)$ ，以下关于 pD 的叙述正确的是

- A. 中性溶液的 $pD=7.0$
- B. 含 0.01mol 的 NaOD 的 D₂O 溶液 1L，其 $pD=12.0$
- C. 溶解 0.01mol DCl 的 D₂O 溶液 1L，其 $pD=2.0$
- D. 在 100mL 0.25mol/L 的 DCl 重水溶液中，加入 50mL 0.2mol/L 的 NaOD 的重水溶液，其 $pD=1.0$

【答案】CD

【例 16】有人建议用 AG 表示溶液的酸度，AG 的定义为 $AG = \lg \frac{c(H^+)}{c(OH^-)}$ 。下列表述正确的是

- A. 在 25℃ 时，若溶液呈中性，则 $pH=7$ ， $AG=1$
- B. 在 25℃ 时，若溶液呈酸性，则 $pH<7$ ， $AG<0$
- C. 在 25℃ 时，若溶液呈碱性，则 $pH>7$ ， $AG>0$
- D. 在 25℃ 时，溶液的 pH 与 AG 的换算公式为： $AG=2(7-pH)$

【解析】根据定义式可看出：中性溶液中 $c(H^+) = c(OH^-)$ ， $AG=0$ ；酸性溶液， $AG>0$ ；碱性溶液， $AG<0$ 。

前三项均错， $AG = \lg \frac{c(H^+)}{c(OH^-)} = \lg \frac{[c(H^+)]^2}{10^{-14}} = \lg [c(H^+)]^2 + 14 = 2\lg c(H^+) + 14 = 2(7-pH)$ 。

【答案】D

【例 17】25℃ 时，水的电离达到平衡： $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ； $\Delta H>0$ ，下列叙述正确的是

- A. 向水中加入稀氨水，平衡逆向移动， $c(OH^-)$ 降低
- B. 向水中加入少量固体硫酸氢钠， $c(H^+)$ 增大， K_w 不变
- C. 向水中加入少量固体 CH_3COONa ，平衡逆向移动， $c(H^+)$ 减小
- D. 将水加热， K_w 增大，pH 不变

【解析】A 项中向水中加入稀氨水后 $c(OH^-)$ 增大，A 项错；B 项中向水中加入少量固体硫酸氢钠后， $c(H^+)$ 增大，但 K_w 不变，B 项正确；C 项中向水中加入少量固体 CH_3COONa ，因 CH_3COO^- 结合 H^+ 而使水的电离平衡正向移动，C 项错；将水加热后， K_w 增大，pH 减小，但仍呈中性，D 项错。

【答案】B

【例 18】室温时，将 x mL $pH=a$ 的稀 NaOH 溶液与 y mL $pH=b$ 的稀盐酸充分反应。下列关于反应后溶液 pH 的判断，正确的是

- A. 若 $x=y$ ，且 $a+b=14$ ，则 $pH>7$
- B. 若 $10x=y$ ，且 $a+b=13$ ，则 $pH=7$
- C. 若 $ax=by$ ，且 $a+b=13$ ，则 $pH=7$
- D. 若 $x=10y$ ，且 $a+b=14$ ，则 $pH>7$

【解析】本题主要考查有关 pH 的简单计算。由题意知：

$n(NaOH) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot x \cdot 10^{a-14}$ mol， $n(HCl) = 10^{-3} \cdot y \cdot 10^{-b}$ mol，所以 $n(NaOH) : n(HCl) = \frac{x \cdot 10^{a-14}}{y \cdot 10^{-b}} = \frac{x}{y} \times 10^{(a+b-14)}$ 。若 $x=y$ ，且 $a+b=14$ ，则 $n(NaOH) = n(HCl)$ 二者恰好完全反应， $pH=7$ ；若 $10x=y$ 且 $a+b=13$ ，则碱不足， $pH<7$ ；若 $ax=by$ 且 $a+b=13$ 则 $n(NaOH) : n(HCl) = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{10} < 1$ ，故 $pH<7$ ；若 $x=10y$ 且 $a+b=14$ ，则 $n(NaOH) : n(HCl) = 10 > 1$ ，NaOH 过量， $pH>7$ 。

【答案】D

