

# 关于溶液 pH 的问题探究

江苏省徐州市铜山中学 221116 张道启

pH 是用以衡量溶液酸碱性的度量, pH 与溶液相关知识有着紧密的联系, 在理念高考和模考中都对其进行了深度的考查, 现对其中的几个重难点问题进行深入探究。

## 一、关于溶液 pH 的两个“不一定”

溶液的酸碱性 with pH 有着紧密的联系, 化学中常利用 pH 来研究溶液酸碱性的强弱, 但如果对概念理解不到位容易产生错误的认识, 如认为中性溶液的 pH 一定为 7, 酸碱中和滴定结束后溶液 pH 一定为 7。溶液的 pH 计算是基于离子浓度进行的, 因此需要通过理性的计算来加以判断。

### 1. 中性溶液的 pH 不一定为 7

在常温下水电离出的  $H^+$ 、 $OH^-$  浓度均为  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 因此  $pH = 7$ , 即溶液呈中性, 但并不能偏颇的认为中性溶液的 pH 一定为 7。由于水的电离是一个吸热的过程, 温度对其电离程度有着直接的影响: 温度升高, 水电离程度增大, 因此不同温度下的中性溶液 pH 也不相同, 即不一定为 7。

例 1 温度为  $100^\circ\text{C}$  时, 纯水的离子积常数  $K_w = 1 \times 10^{-12}$ , 现已知 NaCl 溶液的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ , 下列说法错误的是( )。

- A.  $c(H^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$
- B.  $c(H^+) = c(OH^-)$
- C. 溶液的  $pH = 6$
- D. 溶液呈酸性

解析 在 NaCl 溶液中,  $H^+$ 、 $OH^-$  均来自于水的电离, 并且两者的浓度相等。已知此时水的离子积常数  $K_w = 1 \times 10^{-12}$ , 则  $c(H^+) = c(OH^-) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 即溶液的  $pH = 6$ , 溶液依然为中性, 故选项 D 错误。

### 2. 酸碱中和滴定结束后溶液 pH 不一定为 7

在酸碱中和滴定时常用已知酸或碱的物质的量来测量未知溶液的酸或碱的物质的量, 其基本依据是滴定过程中消耗的  $H^+$ 、 $OH^-$  的物质的量相等, 即滴定的终点是所用的  $n(H^+) = n(OH^-)$ , 因此不能简单的认为此时的 pH 为 7。

例 2 现实验室采用已知浓度的 HCl 来滴定 NaOH 溶液和稀  $NH_3 \cdot H_2O$ , 则滴定终点时刻的溶液 pH 分别为( )。

- A.  $pH > 7$   $pH = 7$
- B.  $pH = 7$   $pH < 7$
- C.  $pH = 7$   $pH > 7$
- D.  $pH < 7$   $pH = 7$

解析 由条件可知, HCl 溶液中的  $n(H^+) = n(HCl)$ , NaOH 溶液中的  $n(OH^-) = n(NaOH)$ , 由于  $NH_3 \cdot H_2O$  呈现弱碱性, 则  $n(OH^-) < n(NH_3 \cdot H_2O)$ 。滴定 NaOH 溶液的终点是消耗的  $n(HCl) = n(NaOH)$ , 此时的  $H^+$ 、 $OH^-$  恰好进行了中和反应, 则  $pH = 7$ ; 而滴定稀  $NH_3 \cdot H_2O$  的终点是  $n(HCl) = n(NH_3 \cdot H_2O)$ , 中和之后的  $H^+$  还会有一定的剩余, 则  $pH < 7$ 。故正确答案为 B。

## 二、关于酸碱混合后的溶液 pH

酸、碱混合溶液的 pH 计算存在多种类型, 包括两种强酸混合、两种强碱混合、以及酸与碱的混合, 由于酸和碱又存在弱酸、弱碱, 则酸与碱的混合又可以细分为多种形式, 由于两种酸或两种碱混合后溶液不会发生中和反应, 则 pH 计算只需要对单一的离子进行叠加即可, 相对较为简单, 下面主要分析酸与碱之间的混合后的 pH 计算。

### 1. 强酸与强碱的混合

强酸与强碱混合由于酸碱的相对物质的量不同可以将其分为三种情况: (1) 如若两者物质的量相等, 则混合后恰好反应, 则溶液呈中性, 常温下  $pH = 7$ ; (2) 如若酸相对过量, 则混合后溶液呈酸性, 计算时需要以酸为主, 即求解中和后剩余的酸的浓度, 再计算 pH; (3) 如若碱相对过量, 则混合后溶液呈碱性, 计算时需要以碱为主, 即求解中和后剩余的碱的浓度, 再计算 pH。

例 3 有  $pH = 5$  的 HCl 溶液和  $pH = 9$  的 NaOH 溶液, 现将上述溶液按照 11:9 的体积比进行混合, 则混合后的溶液 pH 为( )。

- A. 10
- B. 8
- C. 6
- D. 不确定

解析 首先需要分别计算酸和碱的  $H^+$  和  $OH^-$  的物质的量, 比较其相对大小, 确定溶液的

# 总结归纳水的电离问题

福建省南平市建阳第二中学 354200 朱仪俊

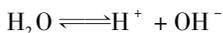
## 一、水的电离度大小比较

### 1. 酸碱溶液中水的电离度

例1 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 和 0.1 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH 溶液中 水的电离度有什么关系 为什么?

例2 pH = 11 的 NaOH 溶液和 pH = 3 的 HCl 溶液中水的电高度有什么关系 为什么?

分析 在酸、碱溶液中 有电解质的电离和水的电离 水存在电离平衡:



HCl 是强电解质, 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中  $c(\text{H}^+)_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CH<sub>3</sub>COOH 是弱电解质 0.1 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH 溶液中  $c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 两溶液中  $c(\text{H}^+)$  都大于纯水中  $c(\text{H}^+)$  使水的电离平衡向左移动 水的电离度减小 因  $c(\text{H}^+)_{\text{HCl}} > c(\text{H}^+)_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  所以 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 中水的 电离度比 0.1 mol · L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH 溶液中水的电离度小。pH = 11 的 NaOH 溶液

$c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 3 的 HCl 溶液中  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$  对水的电离平衡影响程度相同 所以两溶液中的电离度相等。

小结: (1) 在酸(或碱)溶液中 水的电离度都比同温下纯水的电离度小。(2) 当酸(或碱)电离产生的  $c(\text{H}^+)$  [或  $c(\text{OH}^-)$ ] 相等时 其溶液中水的电离度相等。(3) 当酸或碱电离产生的  $c(\text{H}^+)$  [或  $c(\text{OH}^-)$ ] 不相等时 其溶液中水的电离度不相等。 $c(\text{H}^+)$  [或  $c(\text{OH}^-)$ ] 越大 水的电离度越小。

### 2. 盐溶液中水的电离度

(1) 不水解的盐溶液(除酸式盐、碱式盐外), 其溶于水时 对水的电离平衡无影响 其溶液中水的电离度等于同温下纯水的电离度。

(2) 水解的盐溶液要视情况而定。

例3 pH 为 4 的 FeCl<sub>3</sub> 和 pH 为 10 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

► 酸碱性以及以何种物质为主进行计算 设混合体积分别为 11a、9a, 则 pH = 5 的 HCl 溶液中  $n(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \cdot 11a$  pH = 9 的 NaOH 溶液中,  $n(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-5} \cdot 9a$  则  $n(\text{H}^+) > n(\text{OH}^-)$ , 应以酸为主进行计算,  $c(\text{H}^+) = \frac{11 \times 10^{-5}a - 9 \times 10^{-5}a}{(11+9)a} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  则混合后的溶液 pH = 6 故答案为 C。

### 2. 涉及弱酸或弱碱的混合

由于弱酸或弱碱存在不完全电离现象 因此涉及弱酸或弱碱的混合相对较为复杂 现对其加以归纳。限定条件: 等体积混合 且 pH(酸) + pH(碱) = 14 则弱酸与强碱溶液混合 pH < 7, 显酸性; 弱碱与强酸溶液混合 pH > 7, 显碱性; 弱碱与弱酸溶液混合谁弱谁显性。

例4 室温条件下 分析下列溶液混合后的 pH > 7 的选项为( )。

A. 将 0.1 mol/L 的 HCl 与 pH = 13 的

Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液进行等体积混合

B. 将 0.1 mol/L 的某一元碱溶液 [溶液中的  $c(\text{OH}^-) : c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-8}$ ] 与 pH = 1 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液等体积混合

C. 将 pH = 3 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液与 pH = 11 的 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 进行等体积混合

D. 将 pH = 3 的醋酸与 0.001 mol/L 的 NaOH 溶液进行等体积混合

解析 对于 A 选项 HCl 与 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液恰好完全反应 pH = 7; B 选项 某一元碱  $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-8} \times c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  则其为弱碱 一元弱碱与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 恰好反应生成的强酸弱碱盐溶液呈酸性 pH < 7; C 选项 pH = 11 的 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 的浓度大于  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  则氨水过量 混合后 pH > 7; D 选项 pH = 3 的醋酸的浓度大于  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  醋酸过量 与 NaOH 溶液混合后 pH < 7 故正确答案为 C。

(收稿日期: 2018 - 03 - 25)