

弱酸及其盐混合溶液酸碱性探究

浙江省台州中学 317000 李宏春

一、问题提出

学生学习盐类水解知识后常会产生困惑： CH_3COOH 溶液呈酸性。 CH_3COONa 溶液呈碱性，当把这两种溶液以不同比例混合时，又呈何性？

二、问题解决

问题 1 常温下等体积等物质的量浓度的 CH_3COOH ($K_a = 1.76 \times 10^{-5}$) 和 CH_3COONa 混合溶液呈何性？

1. 理论分析

在 CH_3COOH 和 CH_3COONa 混合溶液中存在醋酸的电离平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ，醋酸电离平衡常数表达式为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 。由于溶液中 CH_3COO^- 和 CH_3COONa 物质的量相等，因此， CH_3COOH 和 CH_3COO^- 的物质的量浓度也相同，因而抵消：

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

解得 $c(\text{H}^+) = 1.76 \times 10^{-5} > 1.0 \times 10^{-7}$ 。因此，常温下混合溶液呈酸性，分析考虑 CH_3COOH 电离为主。

问题 2 常温下，将等物质的量浓度的 CH_3COOH ($K_a = 1.76 \times 10^{-5}$) 和 CH_3COONa 按体积比多少混合，溶液恰好呈中性？

常温下要使混合溶液呈中性，则溶液中 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7}$ 。与问题 1 分析相似，通过公式转化计算得： $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)} =$

$\frac{1.76 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-7}} = 176$ ，即混合溶液中 CH_3COO^- 物质的量浓度是 CH_3COOH 物质的量浓度 176 倍，从而得出等物质的量浓度 CH_3COONa 溶液体积是 CH_3COOH 溶液体积 176 倍时，混合溶液恰好呈中性。

上述理论分析 CH_3COOH 和 CH_3COONa 混合溶液呈酸性、中性时，各自量的比值关系，下面通过实验论证一下。

- A. 1:2 B. 3:2 C. 5:3 D. 3:1

解析 本题考查学生的基本化学计算能力，若按化学方程式解则比较繁琐，运用元素守恒法即可解得。设 $n(\text{PCl}_3) = x \text{ mol}$ ， $n(\text{PCl}_5) = y \text{ mol}$ ，由 P 元素守恒有：

$$x + y = 0.25 / 31 \approx 0.008 \quad \text{①}$$

由 Cl 元素守恒有

$$3x + 5y = (0.314 \times 2) / 22.4 \approx 0.028 \quad \text{②}$$

联立之可解得： $x = 0.006$ ， $y = 0.002$ 。故选

D。答案：D。

十、以氯气的制取和回收氯化锰的实验为素材，考查实验方案的评价

例 10 图 1 所示装置应用于实验室制氯气并回收氯化锰的实验，能达到实验目的的是 ()。

- A. 用装置甲制取氯气
B. 用装置乙除去氯气中的少量氯化氢
C. 用装置丙分离二氧化锰和氯化锰溶液

D. 用装置丁蒸干氯化锰溶液制 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

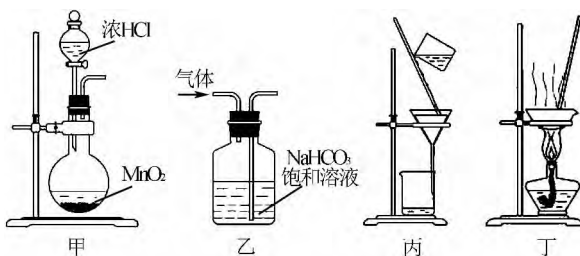


图 1

解析 实验室用浓盐酸与 MnO_2 反应制取氯气时，需要加热，装置甲中没有酒精灯，即 A 错误；除去氯气中的少量氯化氢应用饱和 NaCl 溶液作吸收剂，且气体通过洗瓶时应“长进短出”，B 不正确；二氧化锰不溶于水，氯化锰溶于水，可用过滤的方法分离，C 正确；在加热氯化锰溶液的过程中氯化锰会发生水解，最终得不到 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，D 也不正确。答案：C。

(收稿日期：2016 - 09 - 10)

2. 实验探究

实验: 常温下, 向体积为 500 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液中, 滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液。

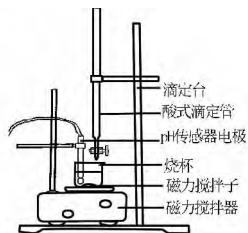


图 1

图 1 是一套数字化滴定实验装置, 由于 pH 传感器电极对液体量有要求, 故烧杯中盛 500 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液, 酸式滴定管盛 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液。

随着 CH_3COOH 溶液逐滴加入, 电脑屏幕左方会显示 pH 逐渐减少, 电脑屏幕右方会自动绘制出 pH - V(CH_3COOH 溶液) 关系曲线如图 2。

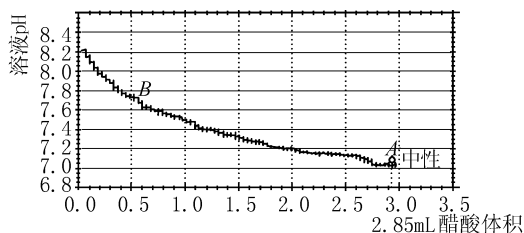


图 2

由图 2 可知, A 点溶液呈中性, 对应滴加 CH_3COOH 体积为 2.85 mL, CH_3COONa 溶液 (500 mL) 是滴加 CH_3COOH 溶液体积 (2.85 mL) 的 175.4 倍, 与理论分析 176 倍接近。若继续滴加 CH_3COOH 溶液, 体积增至 500 mL (即等体积混合) 溶液呈酸性, 与前面理论分析一致。

(1) 曲线上 A 点对应混合溶液离子浓度大小关系?

A 点溶液呈中性, 故 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。根据混合溶液中存在电荷守恒式: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$, 结合 A 点对应的 CH_3COONa 和 CH_3COOH 量比关系, 不难得出溶液离子浓度大小关系为: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

(2) 曲线上 B 点对应混合溶液离子浓度大小关系?

B 点溶液呈碱性, 结合电荷守恒式和量比关系, 不难得出溶液离子浓度大小关系为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

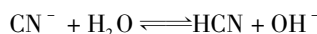
三、问题反思

前面讨论了等物质的量浓度的 CH_3COOH 溶液和 CH_3COONa 溶液按不同体积比混合, 溶液酸碱性情况, 若换成其它一元弱酸 (HCN) 与其盐 (NaCN) 混合溶液, 答案是否相同?

问题 3: 常温下, 等体积等物质的量浓度的 HCN ($K_a = 4.92 \times 10^{-10}$) 和 NaCN 混合, 溶液酸碱性如何?

分析类似问题 1, 依据 HCN 电离平衡常数表达式 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CN}^-)}{c(\text{HCN})}$, 混合溶液中的 HCN 和 CN^- 的物质的量浓度相同而抵消, 解得 $c(\text{H}^+) = 4.92 \times 10^{-10} < 1.0 \times 10^{-7}$, 常温下, 该混合溶液呈碱性, 分析考虑 NaCN 水解为主。

有人认为上述混合溶液以 NaCN 水解为主, 故应从 NaCN 水解平衡分析入手:



$$K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)}$$

$$= \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.92 \times 10^{-10}} = 2.03 \times 10^{-5}$$

$$\frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} = 2.03 \times 10^{-5}$$

$c(\text{OH}^-) = 2.03 \times 10^{-5} > 1.0 \times 10^{-7}$, 该混合溶液呈碱性。

答案与 HCN 电离平衡分析一致。因为一元弱酸与其盐无论按何种比例混合组成的混合溶液中, 一元弱酸电离平衡和其盐水解平衡均存在; 故混合溶液酸碱性判断无论从弱酸电离平衡分析入手, 还是从其盐水解平衡入手均可。一般从弱酸电离平衡分解较为简便。

四、结论与启示

在一元弱酸 HX 与其钠盐 NaX 混合溶液中存在一元弱酸 HX 的电离平衡 $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$, 一元弱酸 HX 电离平衡常数表达式为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})}$, $c(\text{H}^+) = \frac{K_a \cdot c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 决定混合溶液酸碱性因素: \blacktriangleright

孰先孰后明辨是非

江苏省南京市大厂高级中学 210044 朱文静 林尤宏

某反应物与另一反应混合物中的几种成分都能发生反应 就存在反应先后的顺序问题 产物的量则由后发生的反应来决定。本文举例对比说明如下。

一、计算顺序与反应顺序相同

对于一些平行反应 不同产物的生成顺序与反应顺序一致 产物的计算顺序与反应顺序也相同。

例 1 溶液中 $c(\text{Al}^{3+}) = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_4^+) = 2 \text{ mol/L}$, 若取该溶液 100mL, 当加入 1 mol/L NaOH _____ mL 时, 沉淀量不再增加。当又加入 _____ mL 时, 沉淀开始溶解。当又加入 _____ mL 时, 溶液恰好变为澄清。

解析 从向铝盐溶液中滴加氨水可形成沉淀及氢氧化铝不溶于氨水, 可推知反应顺序为: $\text{Al}^{3+} \sim \text{NH}_4^+ \sim \text{Al}(\text{OH})_3$ 。据此顺序, 判断向含 Al^{3+} 、 NH_4^+ 溶液中滴加 NaOH 溶液, 生成物和剩余物质的种类如表 1:

表 1

生成物质	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AlO_2^-	AlO_2^-
剩余物质	Al^{3+} NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	/	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
离子方程式	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$		$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	

据此顺序和反应方程式可知所需 NaOH 溶液体积分别为 300 mL、200 mL 和 100 mL。

例 2 向 100 mL FeBr_2 溶液中, 通入 4.48 L 标准状况下的 Cl_2 , 充分反应后溶液中 Cl^- 与 Br^- 的物质的量浓度相等, 且 Br^- 被氧化成溴单质。求原 FeBr_2 溶液的物质的量浓度。

解析 按照反应顺序, 首先氧化 Fe^{2+} , 然后再氧化 Br^- 。设 FeBr_2 的物质的量为 x

$n(\text{Cl}_2) = 0.2 \text{ mol}$, 根据电子守恒和溶液中 $n(\text{Br}^-) = n(\text{Cl}^-)$ 得:

$$n(\text{Br}^-)_{\text{总}} - n(\text{Br}^-)_{\text{被氧化}} = n(\text{Cl}^-)$$

$$2x - (0.2 \times 2 - x) = 0.2 \times 2 \quad x = 0.8/3 \text{ mol}$$

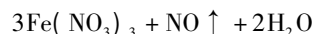
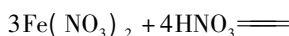
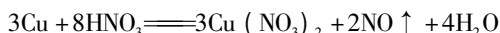
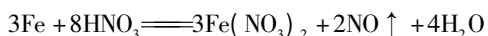
所以 $c(\text{FeBr}_2) = 0.8/3 \text{ mol} \div 0.1 \text{ L} = 8/3 \text{ mol/L}$

例 3 Fe、Cu 各 3 mol 组成的合金 加入一定量稀硝酸 填写表 2:

表 2

$n(\text{HNO}_3)$	
固	Fe、Cu
组	
成	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
液	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

解析 依照反应顺序分别写出反应方程式



根据此反应顺序和各反应方程式中反应物的物质的量之比, 不难完成表 2 结果见表 3:

表 3

$n(\text{HNO}_3)$	<8	8	8~16	16	16~20	≥ 20
固	Fe、Cu	Cu	Cu	/	/	/
组						
成	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
液	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

► ①电离常数 K_a 的大小; ② $\frac{c(\text{HX})}{c(\text{X}^-)}$ 比值的大小。

(1) 当 $c(\text{HX}) = c(\text{X}^-)$ 时 $c(\text{H}^+) = K_a$

若 $K_a = 1.0 \times 10^{-7}$, 混合溶液 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7}$ 呈中性

若 $K_a > 1.0 \times 10^{-7}$, 混合溶液 $c(\text{H}^+) > 1.0$

$\times 10^{-7}$ 呈酸性

若 $K_a < 1.0 \times 10^{-7}$, 混合溶液 $c(\text{H}^+) < 1.0 \times 10^{-7}$ 呈碱性

(2) 当 K_a 一定时, 决定混合溶液酸碱性的因素又在于 $c(\text{HX}) / c(\text{X}^-)$

(收稿日期: 2016-10-22)