

不同电解质溶液中水电离的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 计算方法的研究

黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋

水的电离与溶液的 pH 及溶液的酸碱性密切相关,因而电解质溶液中水的电离平衡变得复杂,特别是计算电解质溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 成为考查的重点、难点和热点。本文通过对知识追踪溯源,理清关系,归纳方法,使学生不仅“知其然”还知“其所以然”。

一、澄清概念

1. 酸与酸性溶液

酸是指电离时产生的阳离子全部是氢离子的化合物,酸性溶液是指 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 的溶液。酸有酸性,有酸性的不一定是酸,还可能是强酸弱碱盐、强酸酸式盐(NaHSO_4)、电离程度大于水解程度的酸式盐(NaHSO_3)。

2. 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 和溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$

①来源差异:溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 是溶质(电解质)和溶剂(水)共同电离产生。

②存在差异:水电离出的 H^+ 与 OH^- 不一定以离子形式存在,弱酸根阴离子或弱碱阳离子结合水电离的 H^+ 或 OH^- ,被部分贮存在弱电解质分子中。

③关系差异:水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 相等关系,当然包括被弱离子结合的一部分,而溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 有乘积不变的关系 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$,温度不变 K_w 不变, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 关系是此消彼长。

④应用差异:溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小决定溶液酸碱性,水电离的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 大小只代表水的电离程度变化。溶质不同是影响水电离和溶液中 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 的关键。

二、探索方法

1. 强酸或弱酸溶液中,酸电离出的 H^+ 抑制水的电离,定性分析水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) < 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。定量分析 $c(\text{H}^+)(\text{aq}) =$

$c(\text{H}^+)$ (酸电离) + $c(\text{H}^+)$ (水电离)。因 $c(\text{H}^+)$ (酸电离) 远远大于 $c(\text{H}^+)$ (水电离),所以 $c(\text{H}^+)$ (酸电离) $\cdot c(\text{OH}^-)$ (水电离) = K_w 。室温下,酸溶液中水电离出的离子要计算溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 。同理分析强碱或弱碱溶液,碱溶液中水电离出的离子要计算溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 。

总结归纳,如果已知酸或碱的浓度求算水电离出 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$,首先通过酸或碱的浓度得出其电离出 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$,然后“反算”,即求算酸的相反离子 OH^- ,碱的相反离子 H^+ 。当然也可以通过水电离的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 计算溶液 pH。

2. 含弱离子的盐溶液中,水解显酸性的强酸弱碱盐中,一部分 OH^- 贮存在弱碱中,水电离出的 $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$,溶液的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 都来自水电离,但能真实反映水电离情况的是溶液中的 $c(\text{H}^+)$ $c(\text{H}^+) > 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。水解显碱性的强碱弱酸盐中,一部分 H^+ 贮存在弱酸中,水电离出的 $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$,溶液的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 都来自水电离,但能真实反映水电离情况的是溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ $c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

总结归纳,强酸弱碱盐和强碱弱酸盐溶液要“正算”,即求算与盐溶液显性一致的离子,强酸弱碱盐显酸性计算溶液中的 $c(\text{H}^+)$,强碱弱酸盐显碱性计算溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 。

三、变式训练

基本型 1: pH 均为 6 的盐酸和 NH_4Cl 溶液,其中水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 分别是 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,两者的关系是()。

- A. 相等 B. $x > y$
C. $x = 10^{-2}y$ D. $x = 10^2y$

解析 pH=6 盐酸“反算”水电离出的离子,溶液中的 $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 也等于水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。 NH_4Cl 溶液的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都来自水电离,溶液中的 $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ▶

关于气体的等同平衡

陕西省富平县迤山中学 711700 王韬强 张宝珠

由于化学平衡状态与条件有关,而与建立的途径无关,对于仅由气体参加的同一可逆化学反应,从不同的状态开始,只要达到平衡的条件(温度、浓度、压强等)完全相同或部分相同,则可形成不同条件下的等同平衡。等同平衡可分为:全等平衡、等效平衡和相似平衡三种,三种平衡的等同程度依次减小。

一、全等平衡

1. 概念:对于从不同起点起始的反应前后气相物质的化学计量数不相等($\Delta V_g \neq 0$)的同一可逆化学反应,同温、同体积下分别达到平衡后,平衡混合物中各对应组分的百分含量(或体积分数或浓度)对应相等,这样的平衡互为全等平衡。

2. 建立条件:恒温、恒容及反应前后 $\Delta V_g \neq 0$ 。

► 等于水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。正确答案 C。

基本型 2: 在 25°C 时,某溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该溶液的 pH 可能是()。

- A. 12 B. 7 C. 6 D. 2

解析 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 可判断水的电离受到抑制,可以加酸抑制也可加碱抑制,如果加酸水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液 $\text{pH} = 2$ 。若加碱,水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 也就是溶液中的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液 $\text{pH} = 12$ 。正确答案 AD。

变式 1: 室温下,已知某溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 浓度的乘积为 10^{-24} , 则在该溶液中,一定不能大量存在的离子是()。

- A. SO_3^{2-} B. HCO_3^- C. NH_4^+ D. NO_3^-

解析 水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-24}$, 水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$, 可判断水的电离受到抑制,溶液中有酸或碱, SO_3^{2-} 可以与大量 OH^- 共存, NH_4^+ 可以与大量 H^+ 共存, NO_3^- 可以与大量 OH^- 、 H^+ 共存, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 。正确答案 B。

变式 2: 某探究小组在某温度下测定溶液的 pH 时发现 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,由水电离出的 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-22} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$, 则该小组在该温度下测得 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 pH 应为()。

- A. 13 B. 12 C. 11 D. 10

解析 因溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_w = 1 \times 10^{-13}$ 。该温度下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH $c(\text{H}^+) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 12$ 。正确答案 B。

变式 3: 室温下,甲溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 下列说法中正确的是()。

- A. 甲、乙两溶液的 pH 不可能相同
B. 甲、乙两种溶液中加入 Al 粉都会产生 H_2
C. HCO_3^- 不可能在甲、乙两溶液中大量共存
D. 甲不可能是盐溶液,乙不可能是酸或碱溶液

解析 甲溶液中水电离受到抑制, $\text{pH} = 2$ 或 12, 乙溶液中水电离受到促进, $\text{pH} = 2$ 。如果甲溶液是硝酸溶液,乙溶液是硝酸盐溶液,加入铝粉不产生氢气。甲有可能是 NaHSO_4 溶液。正确答案 C。

变式 4: 已知 100°C 时 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO_4 溶液中水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该温度下将 $\text{pH} = 8$ 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 $V_1 \text{ L}$ 与 $\text{pH} = 5$ $V_2 \text{ L}$ NaHSO_4 混合, 所得溶液 $\text{pH} = 7$, 则 $V_1 : V_2 = ()$ 。

- A. 2:9 B. 1:9 C. 1:1 D. 1:2

解析 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO_4 溶液中水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明溶液中 OH^- 的浓度也是 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氢离子浓度是 0.01 mol/L , 所以该温度下水的离子积常数为 1×10^{-12} 。所得溶液 $\text{pH} = 7$, 说明溶液显碱性, 即碱是过量的, 所以有 $c(\text{OH}^-) = \frac{V_1 \times 10^{-4} - V_2 \times 10^{-5}}{V_1 + V_2} = 10^{-5}$, 解得 $V_1 : V_2 = 2:9$ 。正确答案 A。

(收稿日期: 2013-03-26)