

强碱混合溶液 pH 的计算

江苏省沭阳高级中学 (223600) 任兆刚

一、问题的提出

在计算强碱混合溶液的 pH 时,若采用不同的计算方法,计算结果往往不同.

例 25℃时将 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液等体积混合,求混合溶液的 pH.

解法一 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液的 H⁺ 浓度分别为:

$$c_1(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-9.0} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$c_2(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10.0} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

两种强碱溶液等体积混合后,所得混合溶液的 H⁺ 浓度为:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{c_1(\text{H}^+) V_1 + c_2(\text{H}^+) V_2}{V_1 + V_2} \\ &= \frac{c_1(\text{H}^+) + c_2(\text{H}^+)}{2} = \frac{1.0 \times 10^{-9} + 1.0 \times 10^{-10}}{2} \text{ mol/L} \\ &= 5.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

混合溶液的 pH 为:

$$\text{pH} = -\lg 5.5 \times 10^{-10} = 9.26$$

解法二 pH=9.0 和 pH=10.0 的两种强碱溶液的 OH⁻ 浓度分别为:

$$\begin{aligned} c_1(\text{OH}^-) &= \frac{K_w}{c_1(\text{H}^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-9}} \text{ mol/L} \\ &= 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_2(\text{OH}^-) &= \frac{K_w}{c_2(\text{H}^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} \\ &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

两种强碱溶液等体积混合后,混合溶液的 OH⁻ 浓度为:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= \frac{c_1(\text{OH}^-) + c_2(\text{OH}^-)}{2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-5} + 1.0 \times 10^{-4}}{2} \text{ mol/L} = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

混合溶液的 pH 为:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14.00 + \lg 5.5 \times 10^{-5} = 9.74$$

在上述计算方法中,究竟哪种方法是正确的?应该如何计算强碱混合溶液的 pH?

为了探讨强碱混合溶液 pH 的计算方法,本文首先讨论强碱溶液中 OH⁻ 浓度的计算方法.

二、强碱溶液中 OH⁻ 浓度的计算

在一元强碱 MOH 的水溶液中,存在如下电离:

► 内 $v(\text{ClNO}) = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 则平衡后 $n(\text{Cl}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$, NO 的转化率 $\alpha_1 = \underline{\hspace{2cm}}$. 其它条件保持不变,反应(II)在恒压条件下进行,平衡时 NO 的转化率 $\alpha_2 \underline{\hspace{1cm}} \alpha_1$ (填“>”、“<”或“=”),平衡常数 $K_2 \underline{\hspace{1cm}}$ (填“增大”、“减小”或“不变”). 若要使 K_2 减小,可采用的措施是 .

解析 将(I)式 $\times 2 -$ (II)式得 $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3(\text{s}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, 则其平衡常数 $K = K_1^2 / K_2$.

(2) 达到平衡时,生成 ClNO 的物质的量为 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min}) \times 10 \text{ min} \times 2 \text{ L} = 0.15 \text{ mol}$; 由反应(II)可知,消耗的 Cl_2 的物质的量为 $1/2 \times 0.15 \text{ mol} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 消耗的 NO 的物质的量为 0.15 mol , 则平衡后 $n(\text{Cl}_2) = 0.1 \text{ mol} - 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$, NO 的转化率 $\alpha_1 = (0.15 \text{ mol} \div 0.2 \text{ mol}) \times 100\% = 75\%$. 因反应(II)的正反应是气体体积减小的反应,其它条件保持不变,反应(II)在恒压条件下进行,相当于增大压强,根据勒夏特列原理可知,平衡右移,则平衡时 NO 的转化率 $\alpha_2 >$

α_1 . 因温度不变,则平衡常数 K_2 不变; 因反应(II)的正反应是放热反应,若要使 K_2 减小(即使平衡左移),则可采用的措施是升高温度.

故答案为: (1) K_1^2 / K_2 ; (2) 2.5×10^{-2} , 75%, >, 不变, 升高温度.

点评 此题考查了化学平衡常数的关系、反应物平衡时物质的量与转化率的计算、压强和温度对化学平衡的影响及温度对平衡常数的影响,其解题关键有三点: 一是掌握有关反应化学平衡常数的关系(注意:可逆反应方程式相加时,平衡常数是乘积关系;可逆反应方程式相减时,平衡常数是除法关系); 二是反应物平衡时物质的量与转化率的计算方法: 反应物平衡时的物质的量 = 反应物起始时的物质的量 - 反应物消耗的物质的量, 转化率 = (反应物消耗的物质的量 \div 反应物起始时的物质的量) $\times 100\%$ = (反应物消耗的物质的量浓度 \div 反应物起始时的物质的量浓度) $\times 100\%$; 三是掌握压强和温度对化学平衡的影响规律及温度对平衡常数的影响规律.

(收稿日期: 2014-07-15)



MOH 为强电解质, 在水中完全电离; 而 H₂O 是弱电解质, 只能微弱电离, 且由于 MOH 的同离子效应, 使 H₂O 的电离度极小. MOH 溶液中的 OH⁻ 来自 MOH 的完全电离和 H₂O 的微弱电离, MOH 电离产生的 OH⁻ 的浓度等于 MOH 的浓度, H₂O 电离产生的 OH⁻ 的浓度等于溶液中 H⁺ 的浓度.

$$c(OH^-) = c(MOH) + c(H^+) = c(MOH) + \frac{K_w}{c(OH^-)}$$

将上式整理, 得:

$$c^2(OH^-) - c(MOH) \times c(OH^-) - K_w = 0$$

利用求根公式, 得:

$$c(OH^-) = \frac{c(MOH) + \sqrt{c^2(MOH) + 4K_w}}{2} \quad ①$$

①式是考虑水的电离而得到的计算一元强碱溶液 OH⁻ 浓度的精确公式.

在计算一元强碱溶液的 OH⁻ 浓度时, 通常允许有不超过 ±5% 的相对误差, 据此可以对①式进行简化. 当 $c(MOH) \geq 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 时, 有 $c^2(MOH) + 4K_w \approx c^2(MOH)$ (推导过程从略), 则①式可简化为:

$$c(OH^-) = c(MOH) \quad ②$$

②式是计算一元强碱溶液的最简公式. 利用②式计算时, 必须满足的条件是 $c(MOH) \geq 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 否则计算的相对误差将超过 ±5%.

同理, 当 MOH 的浓度极低, $c(MOH) \leq 5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 时有: $c(MOH) + \sqrt{c^2(MOH) + 4K_w} \approx c(MOH) + 2\sqrt{K_w} \approx 2\sqrt{K_w}$

$$①式又可简化为: c(OH^-) = \sqrt{K_w} \quad ③$$

三、强碱混合溶液 pH 的计算

计算强碱溶液的 pH 时, 若 $c(MOH) \geq 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 可利用②式计算 OH⁻ 的浓度.

25℃下, 在 pH 分别为 pH₁ 和 pH₂ 的两种 MOH 溶液中, MOH 的浓度分别为:

$$c_1(MOH) = c_1(OH^-) = 1 \times 10^{pOH_1} \text{ mol/L} \\ = 1 \times 10^{pH_1 - 14.0} \text{ mol/L}$$

$$c_2(MOH) = c_2(OH^-) = 1 \times 10^{-pOH_2} \text{ mol/L} \\ = 1 \times 10^{pH_2 - 14.0} \text{ mol/L}$$

将上述两种强碱溶液等体积混合后, 混合溶液中 MOH 的浓度为:

$$c(MOH) = \frac{c_1(MOH) + c_2(MOH)}{2} = \frac{c_1(OH^-) + c_2(OH^-)}{2} \\ = \frac{1 \times 10^{pH_1 - 14.0} + 1 \times 10^{pH_2 - 14.0}}{2} \text{ mol/L}$$

混合溶液中 OH⁻ 的浓度为:

$$c(OH^-) = c(MOH) = \frac{1 \times 10^{pH_1 - 14.0} + 1 \times 10^{pH_2 - 14.0}}{2} \text{ mol/L}$$

强碱混合溶液的 pH 为:

$$pH = 14.0 - pOH \\ = 14.0 + \lg \frac{1 \times 10^{pH_1 - 14.0} + 1 \times 10^{pH_2 - 14.0}}{2} \quad ④$$

④式是计算 pH 分别为 pH₁ 和 pH₂ 的两种强碱溶液 25℃ 时等体积混合后所得混合溶液的 pH 计算公式. 应用④式计算时, 应满足的条件是 $c(MOH) \geq 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (pH ≥ 7.63).

对本文所举实例, 可以利用④式进行计算. 混合溶液的 pH 为:

$$pH = 14.0 + \lg \frac{1 \times 10^{9.0 - 14.0} + 1 \times 10^{10.0 - 14.0}}{2} \\ = 14.0 - 4.26 = 9.74$$

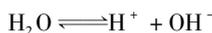
对照所给出的解法, 可知解法二所得结果是正确的.

四、讨论

解法一没考虑混合后强碱浓度的变化对水的电离平衡的影响, 错误地认为混合溶液中有:

$$c(H^+) = \frac{c_1(H^+) + c_2(H^+)}{2}$$

强碱溶液中的 H⁺ 来自 H₂O 的电离:



pH 分别为 pH₁ 和 pH₂ 的两种强碱溶液等体积混合后, 强碱溶液的浓度由 c₁(MOH), c₂(MOH) 变为 $\frac{c_1(MOH) + c_2(MOH)}{2}$. 由于混合后强碱溶液的浓度发生了变化, 必然使水的电离平衡发生移动. 因此, 混合溶液中由水电离产生的 H⁺ 为:

$$c(H^+) \neq \frac{c_1(H^+) + c_2(H^+)}{2}$$

解法二虽然也没有考虑混合后强碱浓度的变化对水的电离平衡的影响, 但计算结果是正确的. MOH 溶液中的 OH⁻ 来自 MOH 的电离和 H₂O 的微弱电离, 由于 H₂O 的电离度极小, 可以不考虑水的电离. MOH 溶液中的 OH⁻ 全部来自 MOH 的电离. 因此, 等体积混合后, 强碱溶液的 OH⁻ 浓度等于混合前两种强碱溶液 OH⁻ 浓度的平均值.

当计算强碱混合溶液的 pH 时, 一般需先依混合溶液的 pH 算出各自的 [OH⁻], 再求混合溶液的 [OH⁻], 而后求其 pOH、pH 或求 [H⁺], pH 均可. 若由混合前溶液的 pH 算出各自的 [H⁺], 再求混合溶液的 [H⁺] 及 pH, 会造成较大的误差, 因为强碱混合溶液中有 [OH⁻] >> [H⁺].

(收稿日期: 2014 - 08 - 10)