

pH 的计算方法及典例分析

四川省平昌中学教科室 (636400) 周平儒

一、计算方法

根据 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 计算溶液 pH 的关键是计算溶液中 H^+ 的浓度. 常见的题型有:

1. 有关酸碱溶液稀释后 pH 的计算

(1) 酸稀释后, 先求稀释后 $c(\text{H}^+)$, 再求 pH; 碱稀释后, 先求稀释后 $c(\text{OH}^-)$, 根据 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$, 求出 $c(\text{H}^+)$, 最后再求 pH.

(2) 一定浓度的强酸或强碱溶液用水稀释 $10a$ 倍体积, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 也被稀释到同样倍数, 浓度变为原来的 $1/10a$, 则溶液的 pH 将增大或减小 a 个单位.

(3) 一定浓度的弱酸或弱碱用水稀释 $10a$ 倍体积, 由于电离程度增大, 使得 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 减小的不到 $1/10a$, 因此 pH 增大或减小不到 a 个单位.

(4) 稀酸、稀碱无限稀释后, 因水的电离已是影响 pH 的主要因素, 因此 pH 接近于 7. 即稀酸无限稀释后, pH 不可能大于 7, 弱碱无限稀释后 pH 不可能小于 7.

2. 有关酸碱混合 pH 的计算

(1) 两种强酸混合, 先计算混合后 $c(\text{H}^+)$, 再计算 pH.

(2) 两种强碱混合, 先计算混合后 $c(\text{OH}^-)$, 然后计算 $c(\text{H}^+)$, 最后计算 pH.

(3) 强酸、强碱混合后, 要发生酸碱中和反应, 因此需判断后再计算

若 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 酸碱恰好完全反应, 则 $\text{pH} = 7$;

若 $n(\text{H}^+) > n(\text{OH}^-)$, 则酸过量, 先求反应后溶液中 $c(\text{H}^+)$, 再计算 pH, 此时 $\text{pH} < 7$

若 $n(\text{H}^+) < n(\text{OH}^-)$, 则碱过量, 先求反应后溶液中 $c(\text{OH}^-)$, 再求出 $c(\text{H}^+)$, 然后计算 pH, 此时 $\text{pH} > 7$

二、典例分析

例 1 在室温下, pH = a 的氨水与 pH = b 的盐酸等体积混合, 恰好完全反应, 则该氨水的电离度可表示为().

- A. $10^{(a+b-12)}\%$ B. $10^{(a+b-14)}\%$
C. $10^{(12-a-b)}\%$ D. $10^{(14-a-b)}\%$

分析 本题通过求氨水的电离度来考查弱电解质的电离, 溶液的 pH 值以及强酸中和和弱碱的知识.

氨水的 $\text{pH} = a$, 根据 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, 则此氨水的 $\text{pOH} = 14 - a$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-(14-a)} = 10^{a-14} \text{ mol/L}$. OH^- 的物质的量为 $10^{a-14} V \text{ mol}$, 已知该氨水与 $\text{pH} = b$ 的盐酸等体积完全反应. $\text{pH} = b$, $c(\text{H}^+) = 10^{-b} \text{ mol/L}$. 根据反应: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, 氨水和盐酸反应的物质的量相等. 所以氨水的物质的量为 $10^{-b} V \text{ mol}$.

该氨水的电离度为: $\alpha = (\text{已电离氨水的物质的量} / \text{氨水的总物质的量}) \times 100\% = (10^{a-14} V / 10^{-b} V) \times 100\% = 10^{a+b-14} \times 100\% = 10^{a+b-12}\%$.

答案: A

例 2 下列叙述中, 正确的是().

A. 中和 10 mL 0.1 mol/L CH_3COOH 与中和 100 mL 0.01 mol/L CH_3COOH 所需同种碱液的量不同

B. 等体积 pH = 3 的酸溶液和 pH = 11 的碱溶液混合后, 溶液的 pH 为 7

C. 体积相等, pH 相等的盐酸和 H_2SO_4 中 H^+ 的物质的量相等

D. pH = 3 的 HCOOH 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 与 pH = 11 的氨水溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 相等

E. Zn 跟 pH = 4 的盐酸溶液反应比跟 pH = 3 的 CH_3COOH 溶液反应剧烈

分析 选项 A, 第一种 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01 \times 0.1 = 0.001 \text{ mol}$, 第二种 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \times 0.01 = 0.001 \text{ mol}$. 因此用同种碱液来中和时所用碱液的量必然相同. 因此 A 不正确.

选项 B, 题中所给的酸和碱未指明强弱, 溶液的 pH 不一定为 7.

酸(pH = 3)	碱(pH = 11)	混合后溶液的 pH
强酸	强碱	= 7
强酸	弱碱	> 7
弱酸	强碱	< 7

因此 $\text{pH} = 7$ 只是一种个别情况, 该叙述不正确.

选项 C, pH 相等的两种强酸, 所含 $c(\text{H}^+)$ 浓度相等. 又因体积相等, 所以 H^+ 的物质的量相等, 故 C 正确.

选项 D, pH = 3 的 HCOOH, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 11 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, 所以 D 正确.

选项 E, 金属 Zn 与两种酸反应的实质是与酸中的 H^+ 反应, 所以在其它条件相同的情况下, 反应速率大小决定于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 大小. 由于 pH = 3 的 CH_3COOH 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 大于 pH = 4 的盐酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$. 所以 Zn 与醋酸反应比较剧烈. 所以 E 不正确. 答案: CD

例 3 稀释下列溶液时, pH 怎样变化?

(1) 10 mL pH = 4 的盐酸, 稀释 10 倍到 100 mL 时, pH = ?

(2) pH = 6 的稀盐酸稀释至 1000 倍, pH = ?

分析 (1) pH = 4, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, 稀释 10 倍, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, 所以 pH = 5. 小结: 强酸每稀释 10 倍, pH 增大 1, 强碱每稀释 10 倍, pH 减小 1.

(2) 当强酸、强碱溶液的 H^+ 离子浓度接近水电离出的 H^+ 离子浓度 (1×10^{-7} mol/L) 时, 水的 H^+ 离子浓度就不能忽略不计.

所以 pH = 6 的稀盐酸, 稀释 1000 倍时: $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6}/1000 + 1 \times 10^{-7} = 1.01 \times 10^{-7}$, pH = 6.99, 由此可知溶液接近中性而不会是 pH = 9.

答案: (1) pH = 5; (2) pH = 6.99

例 4 求强酸间混合或强碱间混合溶液后液的 pH.

(1) pH = 12, pH = 10 的强碱溶液按等体积混合后溶液的 pH.

(2) pH = 5 和 pH = 3 的强酸溶液按等体积混合后溶液的 pH.

分析 (1) 碱溶液的混合, 溶液以 OH^- 为主, 所以应选确定 $c(\text{OH}^-)$

$$c(\text{OH}^-) = (1 \times 10^{-2} + 1 \times 10^{-4}) / 2$$

$$= 5.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{得: } \text{pOH} = 2.3, \text{ pH} = 14 - 2.3 = 11.7$$

也可根据水的离子积常数, 在先确定出溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 为 5.05×10^{-3} mol/L 后, 再求 $c(\text{H}^+)$ pH 值.

$$c(\text{H}^+) = \frac{k_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.05 \times 10^{-3}} = 1.98 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = 11.7$$

(2) 强酸溶液的混合, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 是主要的.

$$c(\text{H}^+) = (1 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-3}) / 2$$

$$= 5.05 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)},$$

$$\therefore \text{pH} = 3.3$$

答案: (1) pH = 11.7; (2) pH = 3.3

例 5 求强酸强碱间的不完全中和的 pH.

(1) 0.1 mol/L 盐酸和 0.06 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液按等体积混合溶液的 pH 等于多少?

(2) 用 pH = 4 和 pH = 11 的强酸和弱碱混合, 使 pH = 10, 求两溶液的体积比?

分析 (1) 根据盐酸和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 间反应的物质的量之比可知: 0.1 mol HCl 可和 0.05 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 完全中和. 所以剩余 0.01 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 即余下 0.02 mol OH^- . 此时溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.02/2 = 0.01$ mol/L, $\text{pOH} = 2$, $\text{pH} = 12$. 或 $c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14} / 0.01 = 1 \times 10^{-2}$ mol/L, $\therefore \text{pH} = 12$.

(2) pH = 4, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, 设其体积为 V_1 . pH = 11, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, 设其体积为 V_2 . 混合后 pH = 10, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, 可以预见碱多酸少符合题意, 故可得下式:

$$(V_2 \times 10^{-3} - V_1 \times 10^{-4}) / (V_1 + V_2) = 10^{-4}$$

$$V_2 \times 10^{-3} - V_1 \times 10^{-4} = V_1 \times 10^{-4} + V_2 \times 10^{-4}$$

$$V_1(2 \times 10^{-4}) = V_2(10^{-3} - 10^{-4})$$

$$V_1(2 \times 10^{-4}) = V_2(9 \times 10^{-4}) \text{ 得: } 2V_1 = 9V_2, \text{ 即 } V_1/V_2 = 9/2$$

答案: (1) pH = 12; $V_1/V_2 = 9/2$

例 6 健康人血液的 pH 为 7.35 ~ 7.45, 患某种疾病的人血液的 pH 可暂降到 5.9, 问此时血液中氢离子浓度为正常状态的多少倍?

分析 $\because c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}, \therefore c(\text{H}^+) = 10^{-7.35}$ 至 $c(\text{H}^+) = 10^{-7.45}$.

病人的 pH 值为 5.9, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.9}$

$$\text{求倍数关系: } 10^{-5.9} \div 10^{-7.35} = 10^{1.45} = 28.2$$

$$10^{-5.9} \div 10^{-7.45} = 10^{1.55} = 35.5$$

答案: 病人血液中氢离子浓度为正常状态下的 28.2 ~ 35.5 倍.

例 7 在 25°C 时, 若 10 体积的某强酸溶液与 1 体积的某强碱溶液混合呈中性, 则混合之前, 该强酸的 pH 与强碱的 pH 之间应满足的关系是_____.

分析 已知 $10c(\text{H}^+)_{\text{酸}} = c(\text{OH}^-)_{\text{碱}}$ ①

因为在同一种溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积等于水的离子积, 25°C 时, $K_w = 1 \times 10^{-14}$, 因此可将 ①式变换为:

$$10c(\text{H}^+)_{\text{酸}} = 1 \times 10^{-14} / c(\text{H}^+)_{\text{碱}}$$

$$c(\text{H}^+)_{\text{酸}} c(\text{H}^+)_{\text{碱}} = 1 \times 10^{-14} / 10 = 1 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

$$\text{两边取负对数, 得: } \text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}} = 15$$

答案: $\text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}} = 15$

(收稿日期: 2015 - 10 - 22)