

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

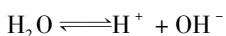
一、水的电离度大小比较

1. 酸碱溶液中水的电离度

例 1 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中, 水的电离度有什么关系, 为什么?

例 2 $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液和 $\text{pH} = 3$ 的 HCl 溶液中水的电离度有什么关系, 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, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 $c(\text{H}^+)_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CH_3COOH 是弱电解质, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中水的电离度比 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中水的电离度小。 $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液

$c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ 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_3 和 pH 为 10 的 K_2CO_3

► 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 $\text{pH} = 5$ 的 HCl 溶液中 $n(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \cdot 11a$, $\text{pH} = 9$ 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 $\text{pH} = 6$, 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 $\text{pH}(\text{酸}) + \text{pH}(\text{碱}) = 14$, 则弱酸与强碱溶液混合, $\text{pH} < 7$, 显酸性; 弱碱与强酸溶液混合, $\text{pH} > 7$, 显碱性; 弱碱与弱酸溶液混合谁弱显谁性。

例 4 室温条件下, 分析下列溶液混合后的 $\text{pH} > 7$ 的选项为()。

A. 将 0.1 mol/L 的 HCl 与 $\text{pH} = 13$ 的

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 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 $\text{pH} = 1$ 的 H_2SO_4 溶液等体积混合

C. 将 $\text{pH} = 3$ 的 H_2SO_4 溶液与 $\text{pH} = 11$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行等体积混合

D. 将 $\text{pH} = 3$ 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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液恰好完全反应, $\text{pH} = 7$; 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_2SO_4 恰好反应生成的强酸弱碱盐溶液呈酸性, $\text{pH} < 7$; C 选项, $\text{pH} = 11$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 则氨水过量, 混合后 $\text{pH} > 7$; D 选项, $\text{pH} = 3$ 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 $\text{pH} < 7$, 故正确答案为 C。

(收稿日期: 2018-03-25)

溶液中,水的电离度分别为 α_1 和 α_2 ,则它们的大小关系是()。

- A. $\alpha_1 > \alpha_2$ B. $\alpha_1 < \alpha_2$
C. $\alpha = \alpha$ D. 无法判断

分析 pH=4 的 FeCl_3 溶液中 H^+ 完全来自于水的电离, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 结合水电离产生的 OH^- , 促进水的电离; pH=10 的 K_2CO_3 溶液中, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 完全来自于水的电离, 因 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 说明两溶液中 Fe^{3+} 、 CO_3^{2-} 对水的电离平衡的影响程度相同, 所以 $\alpha_1 = \alpha_2$ 。答案为 C。

小结: (1) 水解的盐溶于水, 其水的电离度比相同温度纯水的电离度大。(2) 盐水解程度越大, 其溶液中水的电离度也越大, 当两种盐的水解程度相同时, 其溶液中水的电离度相等。

二、水的电离度的有关计算

1. 不同温度下纯水的电离度

- (1) 温度升高, 纯水的电离度增大;
(2) 一定温度时, 纯水的电离度计算表达式

为: $\alpha = \frac{\sqrt{K_w}}{55.6} \times 100\%$ (K_w 为该温度下水的离子积)

2. 一定温度下, 酸碱溶液中水的电离度

例 3 常温下, 求下列溶液中水的电离度:

(1) $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸; (2) $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水(此时电离度为 2%)。

分析 (1) HCl 为强电解质, $c(\text{H}^+) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 水电离产生的 $c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.001} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\alpha_{\text{水}} = \frac{1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = (1.8 \times 10^{-11})\%$

(2) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离产生的 OH^- 的浓度:

$c(\text{OH}^-) = c\alpha = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2\% = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{H}^+)_{\text{水}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\alpha_{\text{水}} = \frac{1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = (1.8 \times$

$10^{-9})\%$

小结: (1) 不论是强酸还是弱酸, 强碱还是弱碱, 其水溶液中水的电离度均比同温下纯水的电离度小。(2) 计算酸溶液中水的电离, 先求 $c(\text{H}^+)$, 然后求出水电离的 $c(\text{OH}^-)$, 由公式 $\alpha = \frac{c(\text{OH}^-)}{c_{\text{水}}} \times 100\%$ 计算电离度。计算碱溶液中水的电离度, 先求 $c(\text{OH}^-)$, 然后求出水电离产生的 $c(\text{H}^+)$, 由公式 $\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c_{\text{水}}} \times 100\%$ 计算电离度。

(3) 对于很稀的溶液, $\alpha_{\text{水}} \approx \frac{1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$

3. 一定温度下, 盐溶液中水的电离度

(1) 强酸强碱盐溶液中水的电离

强酸强碱盐溶液中, 盐电离出的离子不与水电离出的 H^+ 或 OH^- 反应, 不会破坏水的电离平衡, 计算盐溶液中水的电离度同相同温度下纯水的电离度的计算方法相同。

(2) 强碱弱酸盐溶液中水的电离

例 4 常温下, 求 pH=11 的 NaCN 溶液中, 水的电离度(溶液密度近似为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

分析 pH=11, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{1 \times 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}}{1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

所以 $\alpha = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{55.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = (1.0 \times 10^{-3})\%$

小结: (1) 强碱弱酸盐溶于水, 水电离产生的弱酸根离子结合水电离出的 H^+ 生成弱电解质, 使溶液中水的电离平衡向右移动, 使水的电离度增大。(2) 计算此类溶液中水的电离度, 应以溶液中的 OH^- 离子浓度来计算, 而不能以 H^+ 离子浓度来计算。

$\alpha_{\text{水}} = \frac{c(\text{OH}^-)}{c_{\text{水}}} \times 100\%$

同理可知强酸弱碱盐溶液中水的电离情况(略)。

总之, 酸或碱溶液中, 水的电离度远远小于同温下纯水的电离度; 盐溶液中水的电离度, 应根据盐的组成具体分析。

(收稿日期: 2018-03-25)