

例析溶液 pH 的计算

江苏省邗江中学

225012 赵园园

溶液 pH 的计算是中学化学中的重要内容,为了更好的学习这一部分内容,下面将其常见考点总结如下。

1. 单一溶液型

(1) 强酸溶液的解题思路: $c \rightarrow c(\text{H}^+) \rightarrow \text{pH}$ 。如 H_nA , 设物质的量浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = nc \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}^+)\} = -\lg nc$ 。

(2) 强碱溶液的解题思路: $c \rightarrow c(\text{OH}^-) \rightarrow c(\text{H}^+) \rightarrow \text{pH}$ 。如 $\text{B}(\text{OH})_m$, 设物质的量浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-14}/mc \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}^+)\} = 14 + \lg mc$ 。

例 1 在 25℃ 时, 某溶液中, 由水电离出来的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该溶液的 pH 可能是()。

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

解析 这种类型题一般可以直接利用 pH 定义式进行计算。25℃ 时纯水中电离出来的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 显然水的电离被抑制, 而抑制水电离的原因是溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 增大。若 $c(\text{H}^+)$ 增大, 根据水的离子积则有 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ 。若 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 同理则得 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 12$ 。答案: A、D。

2. 溶液稀释型

(1) $\text{pH} = a$ 的酸

① 强酸 稀释 10^n 倍 $\text{pH} = a + n$;

② 弱酸 稀释 10^n 倍 $a < \text{pH} < a + n$;

③ 无限稀释, 不论酸的强弱, pH 均趋近于 7 (当 pH 接近 6 的时候, 再加水稀释, 不能再忽略由水电离提供的 H^+)。

(2) $\text{pH} = b$ 的碱

① 强碱 稀释 10^n 倍 $\text{pH} = b - n$;

② 弱碱 稀释 10^n 倍 $b > \text{pH} > b - n$;

③ 无限稀释, 不论碱的强弱, pH 均趋向于 7 (当 pH 接近 8 的时候, 再加水稀释, 不能再忽略由水电离提供的 OH^-)。

(3) 同体积同 pH 的强酸和弱酸, 同倍稀释,

强酸的 pH 变化大, 弱酸的 pH 变化小。

例 2 常温下 pH

$= 1$ 的两种一元酸溶

液 A 和 B, 分别加水

1000 倍稀释, 其 pH 与

所加水的体积变化如

图 1 所示, 则下列结论

中正确的是()。

A. A 酸比 B 酸的电离程度小

B. B 酸比 A 酸容易电离

C. B 是弱酸 A 是强酸

D. pH = 1 时, B 酸的物质的量浓度比 A 酸大

解析 如果一元酸是强酸, pH = 1 时, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加水稀释 10^3 倍后, 此时, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$ 。如果是一元弱酸, 则 $1 < \text{pH} < 4$ 。从图上可以看出 A 酸为强酸而 B 酸是弱酸。pH = 1 时, B 酸的物质的量浓度比 A 酸大。答案: C、D。

3. 溶液混合型

(1) 同性混合

① 两强酸混合由 $c(\text{H}^+)_{\text{混}} = \frac{c(\text{H}^+)_1 V_1 + c(\text{H}^+)_2 V_2}{V_1 + V_2}$ 先求出混合后的 $c(\text{H}^+)_{\text{混}}$, 再

根据 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)_{\text{混}}$ 求得 pH。注意: 若两强酸等体积混合, 则 $\text{pH} = \text{pH}_{\text{小}} + 0.3$ 。如 pH = 3 和 pH = 5 的两种盐酸等体积混合后, $\text{pH} = 3.3$ 。

② 两强碱混合由 $c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{c(\text{OH}^-)_1 V_1 + c(\text{OH}^-)_2 V_2}{V_1 + V_2}$ 求出混合后的 $c(\text{OH}^-)_{\text{混}}$, 再

通过 K_w 求出 $c(\text{H}^+)$, 最后求 pH。注意: 若两强碱等体积混合, 则 $\text{pH} = \text{pH}_{\text{大}} - 0.3$ 。如 pH = 9 和 pH = 11 的两种烧碱溶液等体积混合后, $\text{pH} = 10.7$ 。

(2) 异性混合:

I. 等物质的量浓度的一元酸、碱等体积混合规律:

① 若为强酸与强碱混合, 则 $\text{pH} = 7$;

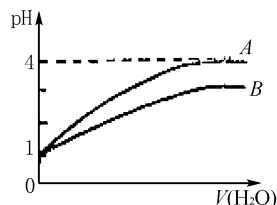


图 1

②碱强酸弱, 则 $\text{pH} > 7$, 反之, 则 $\text{pH} < 7$;

③不知酸碱强弱, 则无法判断。

II. $\text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}} = 14$ 的酸、碱等体积混合规律

混合前条件	混合对象(c)	中和结果(d)	规律小结
a. $\text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}} = 14$ b. $V_{\text{酸}} = V_{\text{碱}}$	强酸-弱碱	碱过量 $\text{pH} > 7$	“强”、“强” 全反应, 溶液 呈中性; 谁弱 谁过量, pH 由“弱”定。
	强酸-强碱	恰中和 $\text{pH} = 7$	
	弱酸-强碱	酸过量 $\text{pH} < 7$	

注意: ①若有 a、b、d 必有相应的混合对象 c; ②若有 a、b、c 必有相应的中和结果 d; ③若有 b、c、d 必有相应的混合前条件 a。

(2) 强酸强碱溶液 pH 之和的规律: 强酸与强碱混合, 且混合后溶液呈中性, 则必有 $c(\text{H}^+)_{\text{酸}} \cdot V_{\text{酸}} =$

$$c(\text{OH}^-)_{\text{碱}} \cdot V_{\text{碱}}, \text{故有 } \frac{c(\text{H}^+)_{\text{酸}}}{c(\text{OH}^-)_{\text{碱}}} = \frac{V_{\text{碱}}}{V_{\text{酸}}}. \text{由碱中}$$

$$c(\text{OH}^-)_{\text{碱}} = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)_{\text{碱}}}, \text{代入上式得: } c(\text{H}^+)_{\text{酸}} \cdot$$

$$c(\text{H}^+)_{\text{碱}} = \frac{10^{-14} \cdot V_{\text{碱}}}{V_{\text{酸}}}, \text{两边取负对数得: } \text{pH}_{\text{酸}} + \text{pH}_{\text{碱}}$$

$$= 14 - \lg \frac{V_{\text{碱}}}{V_{\text{酸}}}.$$

例 3 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 如到达滴定终点时不慎多滴加了 1 滴 NaOH 溶液(1 滴溶液的体积约为 0.050 mL), 继续加水至 50 mL , 所得溶液的 pH 是()。

A. 4 B. 7.2 C. 10 D. 11.3

解析 滴定结束后, NaOH 过量, 先求中和后剩余的 $c(\text{OH}^-)_{\text{余}} =$

$$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+)}{V(\text{OH}^-) + V(\text{H}^+)}, \text{再通过}$$

K_w 求出 $c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{OH}^-)_{\text{余}}$, 最后求出 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 。本题为碱过量, $c(\text{OH}^-) = 0.050 \text{ mL} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 50 \text{ mL} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$ 。答案: C。

例 4 在室温下等体积的酸和碱的溶液, 混合后 pH 一定小于 7 的是()。

A. $\text{pH} = 3$ 的硝酸和 $\text{pH} = 11$ 的氢氧化钾溶液
B. $\text{pH} = 3$ 的盐酸和 $\text{pH} = 11$ 的氨水
C. $\text{pH} = 3$ 的硫酸和 $\text{pH} = 11$ 的氢氧化钠溶液
D. $\text{pH} = 3$ 的醋酸和 $\text{pH} = 11$ 的氢氧化钡溶液

解析 A 中 $\text{HNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 二者完全反应溶液呈中性; B 中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解

质, $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 大大过量, 溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$; C 中 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 二者完全反应溶液呈中性; D 中 CH_3COOH 是弱电解质, 二者反应后 CH_3COOH 大大过量, 溶液呈酸性, $\text{pH} < 7$ 。答案: D。

例 5 (1) 室温下将 $\text{pH} = 8$ 的 NaOH 溶液与 $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液等体积混合后, 溶液的 $\text{pH} =$ 。

(2) 将 0.1 mol/L 盐酸和 0.06 mol/L 氢氧化钡溶液等体积混合后, 该混合溶液的 $\text{pH} =$ 。

(3) 25°C 时, $\text{pH} = a$ 的 10 体积的某强酸与 $\text{pH} = b$ 的 1 体积的某强碱混合后, 溶液呈中性, 则 a 和 b 满足的关系为 。

(4) 25°C 时, 体积为 V_a 、 $\text{pH} = a$ 的某一元强酸溶液与体积为 V_b 、 $\text{pH} = b$ 的某一元强碱溶液均匀混合后, 溶液的 $\text{pH} = 7$, 已知 $b = 2a$, $V_a < V_b$, 则 a 的取值范围为 。

解析 (1) 设二者均为 1 L , 混合后 $c(\text{OH}^-) = \frac{1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{2 \text{ L}} =$

$$5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-11}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 11 - \lg 2 = 10.7。$$

(2) 设两溶液体积均为 1 L , 混合后碱过量, $c(\text{OH}^-)_{\text{过量}} = \frac{0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{2 \text{ L}} =$

$$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 12。$$

(3) 完全中和时 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) = 10 \times 10^{-a} = 1 \times 10^{b-14}$, 即 $1 \times 10^{1-a} = 1 \times 10^{b-14}$, $1-a = b-14$, 得 $a+b = 15$ 。

(4) 由 $b = 2a > 7$ 得 $a > 3.5$; 由混合后溶液的 $\text{pH} = 7$ 得 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 即 $V_a \times 1 \times 10^{-a} = V_b$

$$\times 1 \times 10^{b-14}, \text{得 } \frac{V_a}{V_b} = 1 \times 10^{a+b-14}, \text{由于 } V_a < V_b, a+b$$

< 14 , 结合 $b = 2a$ 得 $3a < 14$, $a < \frac{14}{3}$, 故 a 的取值

范围为 $3.5 < a < \frac{14}{3}$ 。

答案: (1) 10.7 (2) 12 (3) $a+b = 15$

(4) $3.5 < a < \frac{14}{3}$

(收稿日期: 2015-01-13)