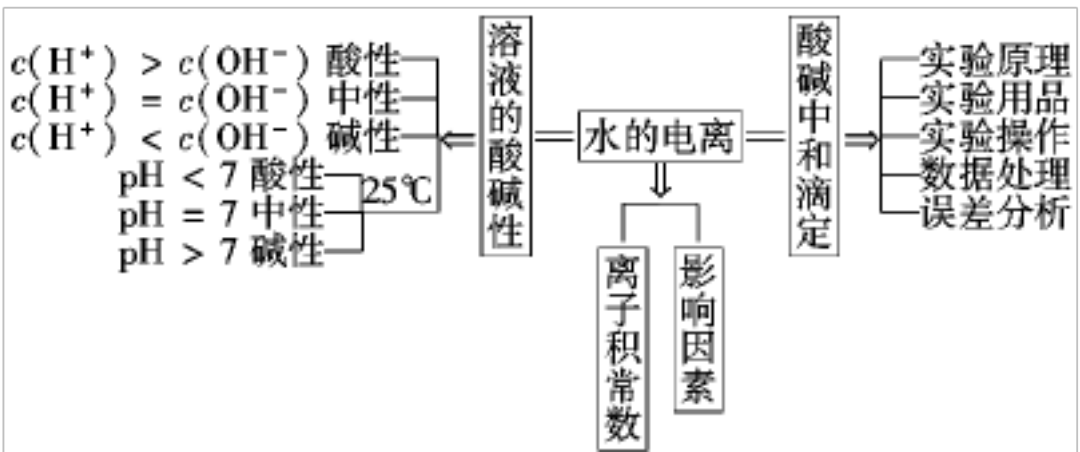


基础课 2 水的电离和溶液的酸碱性

明确考纲	理清主干
1. 了解溶液的酸碱性 with pH 的关系。 2. 了解溶液 pH 的含义，及其测定方法，能进行 pH 的简单计算。 3. 了解酸碱中和滴定的原理和操作方法。	

基础落实 · 技能提升

(对应学生用书 P₁₅₇)

考点一 水的电离

知识梳理

1. 水的电离

水是极弱的电解质，水的电离方程式为 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 或 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

2. 水的离子积常数

表达式	$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$
数值	室温下, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$
影响	只与温度有关, 升高温度, K_w 增大
适用	K_w 不仅适用于纯水, 也适用于稀的电解质水溶液
意义	K_w 揭示了在任何水溶液中均存在 H^+ 、 OH^- , 只要温度不变, K_w 不变

3. 影响水电离平衡的因素

条件	体系变化	平衡移动方向	K_w	水的电离程度	$c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+)$
	酸					
	碱					
可水解的盐	Na_2CO_3					
	NH_4Cl					
温度	升温					

	降温					
其他: 如加入 Na						

答案:

体系变化		平衡移动方向	K_w	水的电离程度	$c(OH^-)$	$c(H^+)$
酸		逆	不变	减小	减小	增大
碱		逆	不变	减小	增大	减小
可水解的盐	Na_2CO_3	正	不变	增大	增大	减小
	NH_4Cl	正	不变	增大	减小	增大
温度	升温	正	增大	增大	增大	增大
	降温	逆	减小	减小	减小	减小
其他: 如加入 Na		正	不变	增大	增大	减小

归纳: (1)升高温度, 水的电离程度增大, K_w 增大。

(2)加入酸或碱, 水的电离程度减小, K_w 不变。

(3)加入可水解的盐(如 $FeCl_3$ 、 Na_2CO_3), 水的电离程度增大, K_w 不变。

(4)水的离子积常数 $K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-)$, 其实质是水溶液中的 H^+ 和 OH^- 浓度的乘积, 不一定是水电离出的 H^+ 和 OH^- 浓度的乘积。

判一判

正误判断, 正确的划“√”, 错误的划“×”

- (1)在 $pH = 2$ 的盐酸溶液中由水电离出 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 总是相等的(√)
- (2)在蒸馏水中滴加浓 H_2SO_4 , K_w 不变(×)
- (3) $NaCl$ 溶液和 CH_3COONH_4 溶液均显中性, 两溶液中水的电离程度相同(×)
- (4)室温下, $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $NaOH$ 溶液中水的电离程度相同(√)
- (5) $25^\circ C$ 和 $60^\circ C$ 的水的 pH , 前者大于后者, 但都显中性(√)
- (6)室温下, pH 值相同的 $NaOH$ 溶液与 CH_3COONa 溶液, 水的电离程度后者大(√)
- (7)常温下, $pH = 5$ 的 NH_4Cl 溶液与 $pH = 9$ 的 CH_3COONa 溶液中, 水的电离程度相同(√)

解题探究

题组一 影响水电离平衡的因素与移动结果的互判

1. (2017 厦门月考)能促进水的电离, 并使溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$ 的操作是()

- ①将水加热煮沸
- ②向水中投入一小块金属钠
- ③向水中通 CO_2
- ④向水中通 NH_3
- ⑤向水中加入明矾晶体
- ⑥向水中加入 $NaHCO_3$ 固体
- ⑦向水中加 $NaHSO_4$ 固体

(3) $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (4) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

——[方法技能]——

常温下水电离产生 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 计算的 4 种类型

(1) 中性溶液: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 。

(2) 溶质为酸的溶液

OH^- 全部来自水的电离, 水电离产生的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。如计算 $\text{pH} = 2$ 的盐酸溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$, 方法是先求出溶液的 $c(\text{OH}^-) = K_w / 10^{-2} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, 即水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ 。

(3) 溶质为碱的溶液

H^+ 全部来自水的电离, 水电离产生的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 。如计算 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液中的水电离出的 $c(\text{OH}^-)$, 方法是先求出溶液的 $c(\text{H}^+) = K_w / 10^{-2} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, 即水电离出的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ 。

(4) 水解呈酸性或碱性的盐溶液

① $\text{pH} = 5$ 的 NH_4Cl 溶液中 H^+ 全部来自水的电离, 由水电离的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, 是因为部分 OH^- 与部分 NH_4^+ 结合;

② $\text{pH} = 12$ 的 Na_2CO_3 溶液中 OH^- 全部来自水的电离, 由水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 。

考点二 溶液的酸碱性和 pH

知识梳理

1. 溶液的酸碱性

溶液的酸碱性取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小。

(1) 酸性溶液: $c(\text{H}^+) \geq c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} \leq 7$ 。

(2) 中性溶液: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} = 7$ 。

(3) 碱性溶液: $c(\text{H}^+) \leq c(\text{OH}^-)$, 常温下, $\text{pH} \geq 7$ 。

2. pH 及其测量

(1) 定义式: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 。

点拨: pH 的取值范围为 $0 \sim 14$, 即只适用于 $c(\text{H}^+) \leq 1 \text{ mol L}^{-1}$ 或 $c(\text{OH}^-) \leq 1 \text{ mol L}^{-1}$ 的电解质溶液, 当 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-) \geq 1 \text{ mol L}^{-1}$ 时, 直接用 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 表示溶液的酸碱性。

(2) 测量方法

① pH 试纸法: 用镊子夹取一小块试纸放在玻璃片或表面皿上, 用洁净的玻璃棒蘸取待测液点在试纸的中部, 试纸变色后, 同标准比色卡对照, 即可确定溶液的 pH 。

② pH 计测量法

(3)溶液的酸碱性跟 pH 的关系

室温下：

$c(\text{OH}^-)/\text{mol/L}$	10^{-14}	10^{-7}	1
$c(\text{H}^+)/\text{mol/L}$	1	10^{-7}	10^{-14}
pH	0	7	14
	←——— 酸性增强 中性 碱性增强 ———→		

想一想

用 pH 试纸测溶液的 pH 时应注意什么问题？记录数据时又要注意什么？是否可用 pH 试纸测定氯水的 pH？

提示： pH 试纸使用前不能用蒸馏水润湿，否则待测液因被稀释可能产生误差；用 pH 试纸读出的 pH 只能是整数；不能用 pH 试纸测定氯水的 pH，因为氯水呈酸性的同时呈现强氧化性(漂白性)。

3. 溶液 pH 的计算方法

(1)单一溶液的 pH 计算

强酸溶液：如 H_nA ，设浓度为 $c \text{ mol L}^{-1}$ ， $c(\text{H}^+) = nc \text{ mol L}^{-1}$ ， $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(nc)$ 。

强碱溶液(25°C)：如 $\text{B}(\text{OH})_n$ ，设浓度为 $c \text{ mol L}^{-1}$ ，

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{nc} \text{ mol L}^{-1}, \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 14 + \lg(nc)$$

(2)混合溶液 pH 的计算

①两种强酸混合：直接求出 $c(\text{H}^+)_{\text{混}}$ ，再据此求 pH。

$$c(\text{H}^+)_{\text{混}} = \frac{c_1 \text{H}^+ V_1 + c_2 \text{H}^+ V_2}{V_1 + V_2}$$

②两种强碱混合：先求出 $c(\text{OH}^-)_{\text{混}}$ ，再据 K_w 求出 $c(\text{H}^+)_{\text{混}}$ ，最后求 pH。

$$c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{c_1 \text{OH}^- V_1 + c_2 \text{OH}^- V_2}{V_1 + V_2}$$

③强酸、强碱混合：先判断哪种物质过量，再由下式求出溶液中 H^+ 或 OH^- 的浓度，最后求 pH。

$$c(\text{H}^+)_{\text{混}} \text{ 或 } c(\text{OH}^-)_{\text{混}} = \frac{|c_1 \text{H}^+ V_1 - c_2 \text{OH}^- V_2|}{V_1 + V_2}$$

拓展：两种强酸或两种强碱溶液的 pH 差值在 2 或 2 以上，等体积混合时混合液的 pH：
酸溶液的 pH 为 $\text{pH}_{\text{小}} + 0.3$ ，碱溶液的 pH 为 $\text{pH}_{\text{大}} - 0.3$

判一判

判断下列溶液在常温下的酸、碱性(在括号中填“酸性”、“碱性”或“中性”)。

(1)相同浓度的 HCl 和 NaOH 溶液等体积混合。(中性)

- (2)相同浓度的 CH_3COOH 和 NaOH 溶液等体积混合。(碱性)
 (3)相同浓度的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCl 溶液等体积混合。(酸性)
 (4) $\text{pH}=2$ 的 HCl 和 $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液等体积混合。(中性)
 (5) $\text{pH}=3$ 的 HCl 和 $\text{pH}=10$ 的 NaOH 溶液等体积混合。(酸性)
 (6) $\text{pH}=3$ 的 HCl 和 $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液等体积混合(碱性)
 (7) $\text{pH}=2$ 的 CH_3COOH 和 $\text{pH}=12$ 的 NaOH 溶液等体积混合(酸性)
 (8) $\text{pH}=2$ 的 HCl 和 $\text{pH}=12$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等体积混合(碱性)

解题探究

题组一 走出溶液稀释时pH判断误区

1. (1) 1 mL $\text{pH}=9$ 的 NaOH 溶液，加水稀释到 10 mL， $\text{pH}=\underline{\hspace{2cm}}$ ；加水稀释到 100 mL， $\text{pH}\underline{\hspace{2cm}}7$ 。

(2) $\text{pH}=5$ 的 H_2SO_4 溶液，加水稀释到 500 倍，则稀释后 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{H}^+)$ 的比值为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

解析：(2) 稀释前 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{10^{-5}}{2} \text{ mol L}^{-1}$ ，稀释后 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{10^{-5}}{2 \times 500} \text{ mol L}^{-1} = 10^{-8}$

mol L^{-1} ， $c(\text{H}^+)$ 接近 $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ，所以 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-8} \text{ mol L}^{-1}}{10^{-7} \text{ mol L}^{-1}} = \frac{1}{10}$ 。

答案：(1) 8 接近 (2) $\frac{1}{10}$

2. (1) 体积相同，浓度均为 0.2 mol L^{-1} 的盐酸和 CH_3COOH 溶液，分别加水稀释 10 倍，溶液的 pH 分别变成 m 和 n ，则 m 与 n 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 体积相同，浓度均为 0.2 mol L^{-1} 的盐酸和 CH_3COOH 溶液，分别加水稀释 m 倍、 n 倍，溶液的 pH 都变成 3，则 m 与 n 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3) 体积相同， pH 均等于 1 的盐酸和 CH_3COOH 溶液，分别加水稀释 m 倍、 n 倍，溶液的 pH 都变成 3，则 m 与 n 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(4) 体积相同， pH 均等于 13 的氨水和 NaOH 溶液，分别加水稀释 m 倍、 n 倍，溶液的 pH 都变成 9，则 m 与 n 的关系为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

答案：(1) $m < n$ (2) $m > n$ (3) $m < n$ (4) $m > n$

——[归纳总结]——

酸、碱稀释时两个误区

(1) 不能正确理解酸、碱的无限稀释规律

常温下任何酸或碱溶液无限稀释时，溶液的 pH 都不可能大于 7 或小于 7，只能接近 7。

(2)不能正确理解弱酸、弱碱的稀释规律

溶液		稀释前溶液 pH	加水稀释到 体积为原来 的 10^n 倍	稀释后溶液 pH
酸	强酸	pH = a		pH = a + n
	弱酸			$a < \text{pH} < a + n$
碱	强碱	pH = b		pH = b - n
	弱碱		$b - n < \text{pH} < b$	

注：表中 $a + n < 7$, $b - n > 7$ 。

题组二 溶液pH 的计算

3. 按要求计算：常温时下列溶液的 pH 或浓度(忽略溶液混合时体积的变化)：

(1) 0.1 mol L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液(已知 CH_3COOH 的电离常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) _____。

(2) 0.1 mol L^{-1} $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离度为 $\alpha = 1\%$ ，电离度 = $\frac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质的初始浓度}} \times 100\%$) _____。

(3) pH = 2 的盐酸与等体积的水混合 _____。

(4) pH = 2 的盐酸加水稀释到 1 000 倍 _____。

(5) 常温下，将 0.1 mol L^{-1} 氢氧化钠溶液与 0.06 mol L^{-1} 硫酸溶液等体积混合 _____。

(6) 取浓度相同的 NaOH 和 HCl 溶液，以 3 : 2 体积比相混合，所得溶液的 pH 等于 12，求原溶液的浓度 _____。

答案：(1) 2.9 (2) 11 (3) 2.3 (4) 5 (5) 2.0

(6) 0.05 mol L^{-1}

4. 25°C 时，将体积 V_a ，pH = a 的某一元强碱与体积为 V_b ，pH = b 的某二元强酸混合。

(1) 若所得溶液的 pH = 11，且 $a = 13$ ， $b = 2$ ，则 $V_a : V_b =$ _____。

(2) 若所得溶液的 pH = 7，且已知 $V_a > V_b$ ， $b = 0.5a$ ，b 值是否可以等于 4 _____ (填“是”或“否”)。

解析：(1) 混合后溶液 pH 为 11，说明碱过量，则 $10^{-3} = \frac{10^{-1}V_a - 10^{-2}V_b}{V_a + V_b}$ ，可得 $\frac{V_a}{V_b} =$

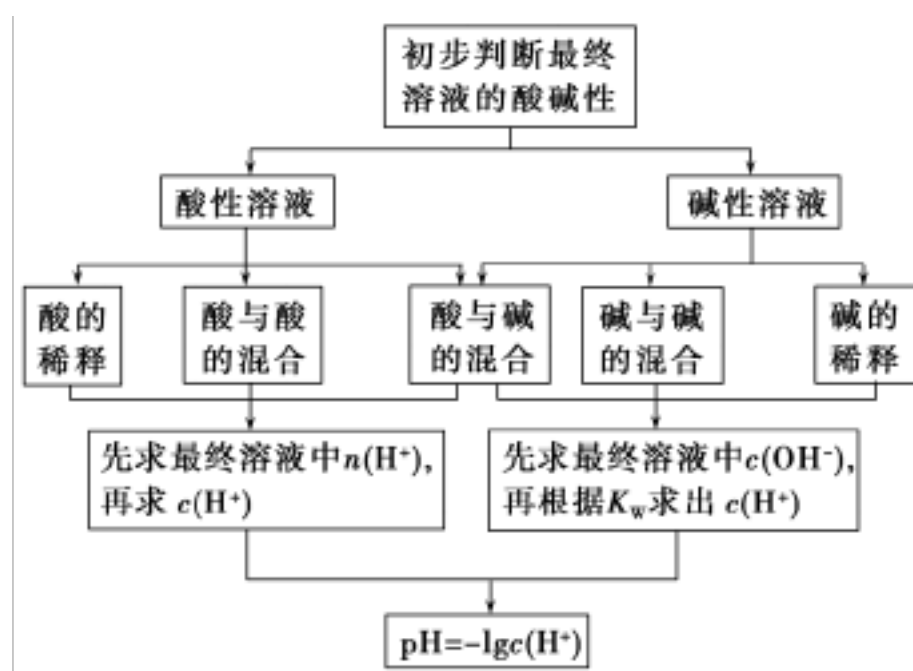
1 : 9。

(2)由 $\text{pH} = a$, 得 $c(\text{H}^+) = 10^{-a}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-14+a}$, 再由 $\text{pH} = b$, 得 $c(\text{H}^+) = 10^{-b}$, 强酸强碱恰好中和时 $10^{-14+a} \times V_a = 10^{-b} \times V_b$, $\frac{V_a}{V_b} = 10^{14-(a+b)}$, 由于 $V_a > V_b$, 故 $a+b < 14$, 又由于 $b = 0.5a$, 可推知 $b < \frac{14}{3}$, 故 b 值可以等于 4。

答案: (1) 1: 9 (2) 是

[思维建模]

有关 pH 计算的一般思维模型



考点三 酸、碱中和滴定

知识梳理

1. 概念: 用已知物质的量浓度的酸(或碱)来测定未知物质的量浓度的碱(或酸)的方法。

2. 原理: $c_{\text{待}} = \frac{c_{\text{标}} \times V_{\text{标}}}{V_{\text{待}}}$ (以一元酸与一元碱的滴定为例)。

3. 关键:

(1)准确测定参加反应的酸、碱溶液的体积。

(2)选取适当指示剂, 准确判断滴定终点。

想一想

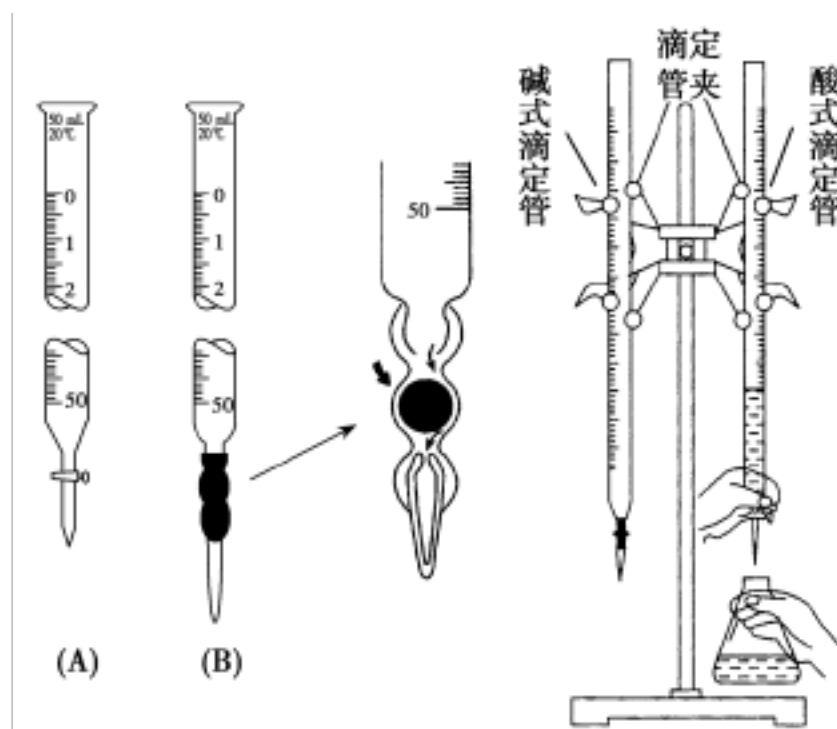
滴定终点就是酸碱恰好中和的点吗?

提示: 滴定终点是指示剂颜色发生突变的点, 不一定是酸碱恰好中和的点。

4. 实验用品

(1)仪器

图(A)是酸式滴定管, 图 B 是碱式滴定管、滴定管夹、铁架台、锥形瓶。



(2)试剂

标准液、待测液、指示剂、蒸馏水。

(3)滴定管的使用

- ①酸性、氧化性的试剂一般用酸式滴定管，因为酸性和氧化性物质易腐蚀橡胶管。
- ②碱性的试剂一般用碱式滴定管，因为碱性物质易腐蚀玻璃，致使活塞无法打开。

想一想

KMnO_4 (H+)溶液、溴水、 Na_2CO_3 溶液、稀盐酸应分别盛放在哪种滴定管中？

提示：强氧化性溶液、酸性溶液应盛放在酸式滴定管中，碱性溶液应盛放在碱式滴定管中。

即酸性 KMnO_4 溶液、稀盐酸、溴水应盛放在酸式滴定管中， Na_2CO_3 溶液盛放在碱式滴定管中。

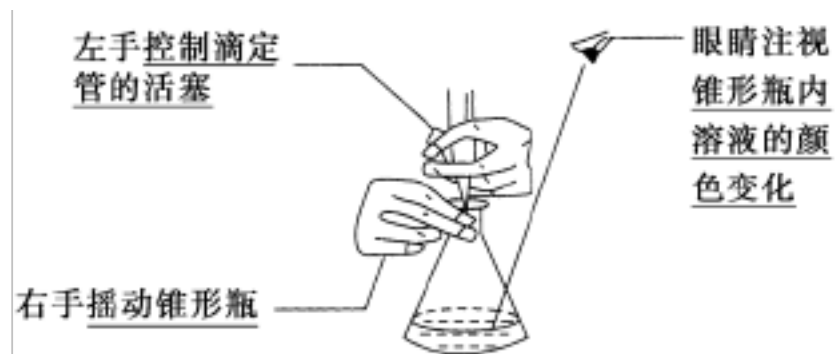
5. 实验操作

实验操作以标准盐酸滴定待测 NaOH 溶液为例

(1)滴定前的准备

- ①滴定管：查漏→洗涤→润洗→装液→调液面→记录。
- ②锥形瓶：注碱液→记体积→加指示剂。

(2)滴定



(3)终点判断

等到滴入最后一滴标准液，指示剂变色，且在半分钟内不恢复原来的颜色，视为滴定终点并记录标准液的体积。

(4)数据处理

按上述操作重复二至三次, 求出用去标准盐酸体积的平均值, 根据 $c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$ 计算。

想一想

1. 需要检查是否漏水的常用仪器除滴定管外还有哪些? 酸式滴定管怎样查漏?

提示: 分液漏斗、容量瓶。酸式滴定管查漏的方法是: 将旋塞关闭, 滴定管里注入一定量的水, 把它固定在滴定管夹上, 放置 10 分钟, 观察滴定管口及旋塞两端是否有水渗出, 旋塞不渗水才可使用。

2. 滴定管盛标准溶液时, 其液面一定要在 0 刻度吗?

提示: 不一定。只要在 0 刻度或 0 刻度以下的某刻度即可, 但一定要记录下滴定开始前液面的读数。

3. 容量为 25 mL 的滴定管, 滴定过程中用去 10.00 mL 的液体, 此时滴定管中剩余液体的体积为 15 mL 吗?

提示: 由于滴定管的“0”刻度在滴定管的上方; 滴定管下端是没有刻度的, 故剩余液体体积大于 15 mL。

6. 常用酸碱指示剂及变色范围

指示剂	变色范围的 pH		
石蕊	<5.0 红色	5.0~8.0 紫色	>8.0 蓝色
甲基橙	<3.1 红色	3.1~4.4 橙色	>4.4 黄色
酚酞	<8.2 无色	8.2~10.0 浅红色	>10.0 红色

7. 指示剂选择的基本原则

变色要灵敏, 变色范围要小, 使变色范围尽量与滴定终点溶液的酸碱性一致。

(1) 不能用石蕊作指示剂。

(2) 滴定终点为碱性时, 用酚酞作指示剂, 例如用 NaOH 溶液滴定醋酸。

(3) 滴定终点为酸性时, 用甲基橙作指示剂, 例如用盐酸滴定氨水。

(4) 强酸滴定强碱一般用甲基橙, 但用酚酞也可以。

(5) 并不是所有的滴定都必须使用指示剂, 如用标准的 Na_2SO_3 溶液滴定 KMnO_4 溶液时, KMnO_4 颜色褪去时即为滴定终点。

解题探究

题组一 全面突破中和滴定的误差分析

1. 用标准盐酸溶液滴定未知浓度的 NaOH 溶液 (酚酞作指示剂), 用“变大”、“变小”、

“不变”分析操作对 $V_{\text{标准}}$ 的影响，用“偏高”、“偏低”或“无影响”，分析操作对 $c_{\text{待测}}$ 的影响。

步骤	操作	$V_{\text{标准}}$	$c_{\text{待测}}$
洗涤	酸式滴定管未用标准溶液润洗	变大	偏高
	碱式滴定管未用待测溶液润洗	变小	偏低
	锥形瓶用待测溶液润洗	变大	偏高
	锥形瓶洗净后还留有蒸馏水	不变	无影响
取液	放出碱液的滴定管开始有气泡，放出液体后气泡消失	变小	偏低
滴定	酸式滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失	变大	偏高
	振荡锥形瓶时部分液体溅出	变小	偏低
	部分酸液滴出锥形瓶外	变大	偏高
	溶液颜色较浅时滴入酸液过快，停止滴定后反加一滴 NaOH 溶液无变化	变大	偏高
读数	酸式滴定管滴定前读数正确，滴定后俯视读数(或前仰后俯)	变小	偏低
	酸式滴定管滴定前读数正确，滴定后仰视读数(或前俯后仰)	变大	偏高

——[方法技能]——

误差分析的方法

依据原理 $c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准}) = c(\text{待测}) \cdot V(\text{待测})$ ，所以 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$ ，因为 $c(\text{标准})$ 与 $V(\text{待测})$ 已确定，所以只要分析出不正确操作引起 $V(\text{标准})$ 的变化，即可分析得出结果。

题组二 指示剂和仪器的选择

2. (2018 烟台联考) 实验室现有 3 种酸碱指示剂，其 pH 变色范围如下：

甲基橙：3.1~4.4 石蕊：5.0~8.0 酚酞：8.2~10.0

用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定未知浓度的 CH_3COOH 溶液，反应恰好完全时，下列叙述中正确的是()

- A. 溶液呈中性，可选用甲基橙或酚酞作指示剂
- B. 溶液呈中性，只能选用石蕊作指示剂
- C. 溶液呈碱性，可选用甲基橙或酚酞作指示剂

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/858057112076007005>