

【化学】选必一：水溶液中的离子反应与平衡

我一直认为，溶液中的离子平衡相关题目无异于在化粪池里找自己拉的史。——dbxxx 大神

强电解质与弱电解质

强电解质

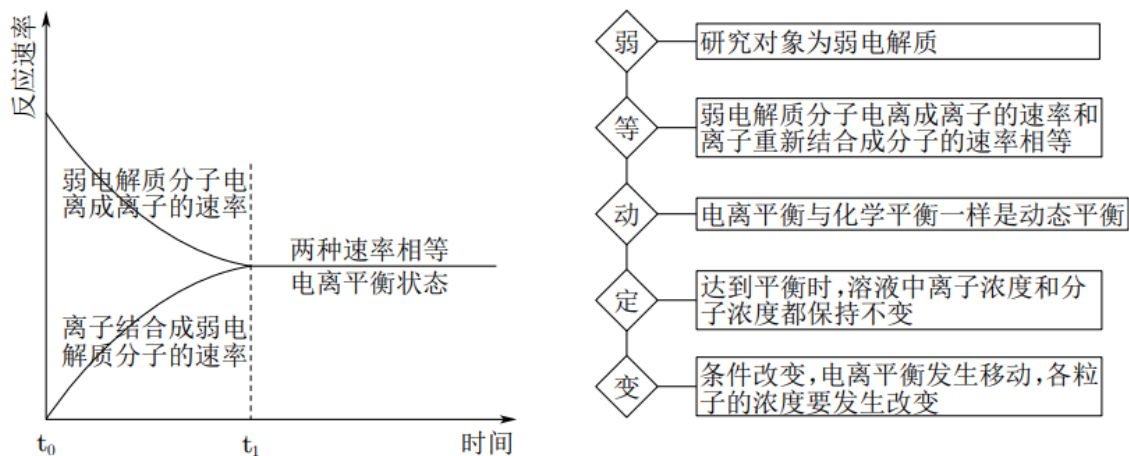
1. 概念：在水溶液中能全部电离的电解质（无电离平衡）；
2. 电解质在溶液中存在形式：只有阴、阳离子；
3. 化合物类型：离子化合物、部分共价化合物；
4. 实例：①多数盐（包括难溶性盐）；②强酸，如 HClO_4 、 HI 、 H_2SO_4 、 HBr 、 HCl 、 HNO_3 等；③强碱，如 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等。

弱电解质

1. 概念：在水溶液中只能部分电离的电解质（有电离平衡）；
2. 电解质在溶液中的存在形式：既有阴、阳离子，又有电解质分子；
3. 化合物类型：共价化合物；
4. 实例：①弱酸，如 CH_3COOH 、 HClO 等；②弱碱，如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等；③水。
5. 常见误区：
 - 电解质的强弱由物质的内部结构决定，强、弱电解质的主要区别是溶于水的部分能否**完全电离**；
 - 电解质的强弱与溶液的导电能力没有必然联系：强电解质溶液的导电能力不一定强，弱电解质溶液的导电能力不一定弱。对于其他条件相同（例如物质的量浓度）时的两种电解质溶液，强电解质溶液的导电能力大于弱电解质溶液。
 - 电解质的强弱与化学键没有必然联系。一般强电解质含有离子键或强极性键，但**含有强极性键的化合物不一定是强电解质**，例如 HF 是弱电解质。
 - 电解质的强弱与溶解度无关。有些难溶的物质如硫酸钡，虽然难溶，但溶于水的部分完全电离，故硫酸钡是强电解质。

弱电解质的电离平衡

在一定条件（如温度、浓度）下，弱电解质分子电离成离子的速率与离子结合成弱电解质分子的速率相等，溶液中各分子和离子的浓度都不再发生变化，电离过程就达到了电离平衡状态。



电离方程式的书写

1. 强电解质：完全电离，在写电离方程式时，用“=”；
2. 弱电解质：部分电离，在写电离方程式时，用“ \rightleftharpoons ”；

【一元弱酸、弱碱】一步电离。



【多元弱酸】分布电离，必须分步写出，**不可合并**（其中以第一步电离为主）。



【多元弱碱】分布电离（较复杂），在中学阶段要求一步写出。



影响电离平衡的因素

注意：弱电解质溶液的电离一般都是**吸热反应**。

实例（稀溶液）：以 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad \Delta H > 0$ 为例：

改变条件	平衡移动方向	电离程度	$n(\text{H}^+)$	$c(\text{H}^+)$	导电能力
加水稀释	正向移动	增大	增大	降低	减弱
加入少量冰醋酸	正向移动	减小	增大	增大	增强
加 $\text{HCl}(\text{g})$	逆向移动	减小	增大	增大	增强
加 $\text{NaOH}(\text{s})$	正向移动	增大	减小	减小	增强
加 $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{s})$	逆向移动	减小	减小	减小	增强
加入镁粉	正向移动	增大	减小	减小	增强
升高温度	正向移动	增大	增大	增大	增强

说明：

1. 导电能力主要与溶液中**能够自由移动离子的浓度**有关，浓度越大，导电能力越强。

- 加水稀释时，虽然 $n(\text{H}^+)$ 增大，但稀释会让体积增大，或者可以理解为稀释让体积增大的**倍数**比让氢离子数目增大的**倍数大**（这一点可以利用化学平衡中**勒夏特列原理对“减弱”的理解**来理解），相当于溶液中酸性降低，即 $c(\text{H}^+)$ 降低。
- 加水稀释导致电离正向移动，可以概括为**越稀越电离**。
- 加入少量冰醋酸时，溶液中**已经存在的醋酸根离子**会阻止醋酸继续向右电离，加入的冰醋酸电离程度反而降低。
- 加入少量冰醋酸时，冰醋酸是固体，体积可以忽略不计，加入后相当于溶液的体积无变化，又由于平衡向右移动，所以 $n(\text{H}^+)$ 增大，当体积不变时， $c(\text{H}^+)$ 减小。
- 通入氯化氢**气体**时，相当于前后溶液体积不变。
- 通入氯化氢气体，会使得 $c(\text{H}^+)$ 会阻止醋酸电离，使得平衡逆向移动，被称为**同离子效应**。
- 加入氢氧化钠**固体**同样也相当于前后溶液体积不变。
- 加入氢氧化钠固体后，由于平衡正向移动且加入的是强电解质，所以导电能力增强。
- 加入醋酸钠固体，会使得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大，根据同离子效应，会使得平衡逆向移动。
- 加入醋酸钠固体后，少部分醋酸钠变成醋酸分子，大部分仍然以离子的形态在溶液中，根据勒夏特列原理，醋酸钠是强电解质所以会使得导电能力增强。
- 加入镁粉后，镁会和氢离子反应，使得氢离子物质的量和浓度都降低；
- 加入镁粉后，溶液反应会得到醋酸镁，是强电解质，溶液由弱电解质变成强电解质，导电能力增强。
- 加入氢氧化钠和镁粉后虽然溶液浓度会升高，但最终会冷却到原本的温度，所以不需要考虑温度对溶液造成的影响。

电离平衡常数

- 定义：在一定条件下，当弱电解质的电离达到平衡时，溶液中弱电解质的电离所生成的各种离子浓度的乘积，与溶液中为电离分子的浓度之比是一个常数，这个常数就叫做电离平衡常数，简称电离常数，酸用 K_a 表示、碱用 K_b 表示。

- 表示方法：

【一元弱酸 HA】根据 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 。

【一元弱碱 BOH】根据 $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$, $K_b = \frac{c(\text{B}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BOH})}$ 。

【多元弱酸】每一步电离都有对应的电离常数，可以分别表示为 K_{a1} 、 K_{a2} 等。

以 H_2CO_3 为例：

根据 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ ；

根据 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$ 。

- 意义：表示弱电解质的电离能力。

相同条件下， K_a 越大，弱酸的酸性相对越强； K_b 越大，弱碱的碱性相对越强。

多元弱酸是分步电离的，每一级电离都有对应的电离平衡常数，且 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ，其酸性主要由第一步电离决定。一般情况下，第一步电离得到的氢离子会对第二步电离造成抑制，即**同离子效应**。

- 影响因素：

【内因】同一温度下，不同的弱电解质的电离常数不同，说明电离常数首先由物质的本性决定。

【外因】对于同一弱电解质，电离平衡常数只与温度有关，由于电离为吸热过程，所以平衡常数随着温度升高而增大。

电离度及其应用

1. 定义弱电解质在水中的电离达到平衡状态时，已电离的溶质的分子数占原有溶质分子总数（包括已电离的和未电离的）百分率，成为电离度，通常用 α 表示。

2. 计算：

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质的物质的量浓度}}{\text{溶液中原有弱电解质的总物质的量浓度}} \times 100\% = \frac{\text{已电离的弱电解质的物质的量}}{\text{溶液中原有弱电解质的总物质的量}} \times 100\%$$

3. 意义：电离度实质上是一种平衡转化率，表示弱电解质在水中的电离程度。温度和浓度相同时，一元弱酸的 α 越大， K_a 越大，酸性越强。

4. 影响因素：

【温度】升高温度，电离度增大，降低温度，电离度减小（与电离平衡常数相同）。

【浓度】电离度随着溶液浓度的增大而减小，随着溶液浓度的减小而增大。

电离度与电离常数的关系

以 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 为例：

25 °C, $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH ：

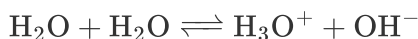
	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H^+
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	c		0		0
变化浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x		x		x
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c - x$		x		x

$$\text{平衡常数 } K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{c - x} \approx \frac{x^2}{c}, \quad x = \sqrt{K_a c}, \quad \text{则: } c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c}$$
$$\text{, 电离度 } \alpha = \frac{x}{c} = \frac{\sqrt{K_a c}}{c} = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (\text{越稀越电离})。$$

注意：在计算平衡常数时，只有 x 相对 c 非常小可以忽略，如果较大不能忽略。一般来说弱酸（比如酸性比醋酸弱的）可以忽略这个 x ，中强酸不能忽略。

水的电离

精确的导电性实验表明，纯水大部分以 H_2O 的形式存在，但其中也存在着极少量的水合氢离子 H_3O^+ 和 OH^- 。这表明水是一种极弱的电解质，能发生微弱的电离：



上述水的电离方程式可简写为： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

注意：这里的水指的是纯水，水中几乎无离子；但自来水中有多种杂质，会有多种电解质。

水的离子积常数

1. 定义：当水的电离达到平衡时，电离产物 H^+ 和 OH^- 浓度之积是一个常数，记作 K_w ，表达式：
 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 。
- 其中 K_w 叫做水的离子积常数，简称水的离子积。
2. 实验测得：25 °C，1 L 的纯水中只有 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 的水分子发生电离，故 25 °C 时纯水中，
 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此时， $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。
3. 影响因素：只与温度有关，温度不变， K_w 不变；升高温度， K_w 增大。

外界条件对水的电离平衡的影响

电离方程式： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \Delta H > 0$ 。

改变条件	平衡移动方向	$c_{\text{平}}(\text{H}^+)$	$c_{\text{平}}(\text{OH}^-)$	水的电离程度	$c(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$	$c(\text{OH}^-)_{\text{H}_2\text{O}}$	K_w
升高温度	正向移动	增大	增大	增大	增大	增大	增大
降低温度	逆向移动	减小	减小	减小	减小	减小	减小
加入 $\text{HCl}(\text{g})$	逆向移动	增大	减小	减小	减小	减小	不变
加入 $\text{NaOH}(\text{s})$	逆向移动	减小	增大	减小	减小	减小	不变
加入 $\text{NaHSO}_4(\text{s})$	逆向移动	增大	减小	减小	减小	减小	不变
加入金属 Na	正向移动	减小	增大	增大	/	增大	不变

说明：

1. 加入氯化氢气体后，由于氯化氢本身电离出来的氢离子会产生同离子效应，所以平衡逆向移动。

- 加入氯化氢气体后，由于勒夏特列原理，虽然平衡逆向移动，但 $c_{\text{平}}(\text{H}^+)$ 由于氯化氢在溶液中的电离反而会增大。
- 加入氯化氢气体后，由于平衡逆向移动或根据 K_w 的计算式， $c_{\text{平}}(\text{H}^+)$ 增大，但 $c_{\text{平}}(\text{OH}^-)$ 减小。
- 加入氯化氢气体后，由于平衡逆向移动，虽然 $c_{\text{平}}(\text{H}^+)$ 增大，但 $c(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$ 降低。
- 加入氯化氢气体后， $c_{\text{平}}(\text{OH}^-) = c(\text{OH}^-)_{\text{H}_2\text{O}}$ 。
- 加入氢氧化钠固体的影响同理于加入氯化氢气体，这里不做赘述。
- 加入硫酸氢钠固体的影响与氯化氢气体相同，同样不做赘述。
- 加入金属钠后，由于金属钠会和水反应不断消耗氢离子使其还原，会降低溶液中的氢离子，使得平衡正向移动，从而增大溶液中的氢氧根离子，增大水的电离程度。
- 加入金属钠后，由于平衡的正向移动，所以水在**电离过程中**电离出来的氢离子浓度是不断增大的，但**反应结束后**，由于**钠对氢离子的不断消耗**，**溶液中剩余的水**电离出来的氢离子浓度是相比原平衡减小。

水的离子积表达式的应用

在（稀薄）水溶液中，均存在水的电离平衡，即水的离子积表达式在一切稀薄水溶液中均适用。

因此在表达式中， $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 表达整个溶液中总物质的量浓度，则

$$K_w = c(\text{H}^+)_{\text{溶液}} \cdot c(\text{OH}^-)_{\text{溶液}}。$$

【纯水中】 $K_w = c(\text{H}^+)_{\text{水}} \cdot c(\text{OH}^-)_{\text{水}}。$

【酸溶液中】

$K_w = [c(\text{H}^+)_{\text{酸}} + c(\text{H}^+)_{\text{水}}] \cdot c(\text{OH}^-)_{\text{水}}$ ，当 $c(\text{H}^+)_{\text{酸}} \gg c(\text{H}^+)_{\text{水}}$ ，可以忽略水电离出的 H^+ ，即 $K_w = c(\text{H}^+)_{\text{酸}} \cdot c(\text{OH}^-)_{\text{水}}$ ，但由水电离出来的 $c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}}。$

例如：在 25°C 中， $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 中， $c(\text{H}^+)_{\text{酸}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

$$c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)_{\text{酸}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}。同时可以看出，水$$

的电离被 HCl 大幅度抑制， HCl 浓度越大，抑制程度就越大。

【碱溶液中】

$K_w = c(\text{H}^+)_{\text{水}} \cdot [c(\text{OH}^-)_{\text{碱}} + c(\text{OH}^-)_{\text{水}}]$ ，当 $c(\text{OH}^-)_{\text{碱}} \gg c(\text{OH}^-)_{\text{水}}$ ，可以忽略水电离出的 OH^- ，即 $K_w = c(\text{H}^+)_{\text{水}} \cdot c(\text{OH}^-)_{\text{碱}}$ ，但由水电离出来的 $c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}}。$

例如：在 25°C 中， $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中， $c(\text{OH}^-)_{\text{碱}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，

$$c(\text{H}^+)_{\text{水}} = c(\text{OH}^-)_{\text{水}} = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)_{\text{碱}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.1} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}。同时可以看出，水$$

的电离被 NaOH 大幅度抑制， NaOH 浓度越大，抑制程度就越大。

【总结】

某稀薄水溶液中，加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH ，两者对水的电离抑制效果相同，即若加入前水的电离相同，则加入后两者水的电离依然相同，即 $c(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$ 相同。

注意：加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 H_2SO_4 效果不同，因为两种分子中氢原子的计量数不同，后者的抑制效果更强。

溶液的酸碱性与 pH

溶液的 pH

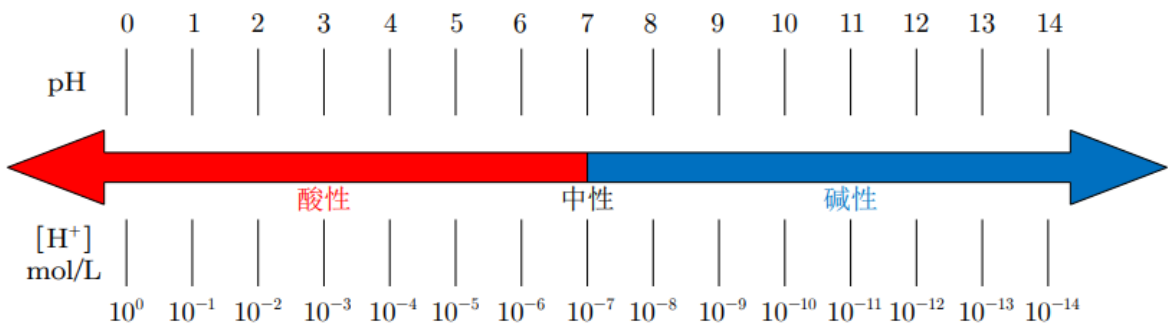
- 1. 定义：溶液的 pH 指的是 $c(\text{H}^+)$ 的负对数，即 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 。常用来表示溶液中酸碱性强弱。
- 2. 意义：pH 越大，溶液碱性越强， $c(\text{H}^+)$ 越小；pH 越小，溶液酸性越强， $c(\text{H}^+)$ 越大。
- 3. 说明：
 - 酸性（碱性）溶液不一定含酸（碱）；
 - 判断溶液的酸碱性和不能根据 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 绝对大小，而应该比较二者相对大小，且不受温度影响；
 - 溶液的酸碱性不能根据 pH 来判断，如：pH = 7 的溶液不一定是中性溶液，只有常温下 pH = 7 才是；
 - 当 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 大于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，通常用 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 直接表示；当 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 小于或等于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 通常用 pH 表示。

溶液的酸碱性和判断

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

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

注意：给定 K_w 和 $c(\text{H}^+)$ 等数值必须要有温度，但比较大小不需要温度。



溶液酸碱性的测定方法

定性测量——酸碱指示剂法

指示剂	变色范围 (颜色与 pH 的关系)/25°C		
石蕊	<5.0 红色	5.0~ 8.0 紫色	>8.0 蓝色
酚酞	<8.2 无色	8.2~ 10.0 浅红色	>10.0 红色
甲基橙	<3.1 红色	3.1~ 4.4 橙色	>4.4 黄色

缺点：只能粗略测定溶液的 pH 范围，不能准确测定出 pH 的具体值。

定量测量

1. pH 试纸法:

- 定义: 是将试纸用多种酸碱指示剂的混合溶液浸透, 经晾干制成的。它对不同 pH 的溶液能显示出不同的颜色, 可用于迅速测定溶液的 pH。
- 种类:
 - 【广泛 pH 试纸】其 pH 范围是 1 ~ 14 (最常用), 可以识别的 pH 差约为 1。
 - 【精密 pH 试纸】可判别 0.2 或 0.3 的 pH 差值;
 - 【专用 pH 试纸】用于酸性、中性或碱性溶液。
- 使用方法: 取一小块试纸放在干净的玻璃板上, 用干净的玻璃棒蘸取溶液点在试纸的中央, 等待显色后, 与标准比色卡进行对比, 得出溶液的 pH。
- 注意事项: ①测定溶液的 pH 时, 不能将试纸用水润湿。(将溶液稀释, 导致所测定的 pH 不准确); ②用广泛 pH 试纸测得的 pH 是**整数**, 不会有小数。

2. pH 计法:

pH 计, 又叫酸度计, 通过电子仪器, 把仪器的探棒放入溶液即可在显示屏上读出数据, 可用来精密测量溶液的 pH。

pH 的应用

- 医疗上: 血液中的 pH 是诊断疾病的一个重要参数, 而利用药物调控血液的 pH 是辅助治疗的重要手段之一。
- 生活中: 人们使用的护发素的主要功能也是调节头发的 pH, 使之达到适宜的酸碱度。
- 环保领域: 酸性和碱性废水的处理常利用中和反应, 处理过程中可利用 pH 自动测定仪进行检测和控制。
- 农业生产中: 各种农作物生长都对土壤的 pH 范围有一定的要求。
- 科学实验和工农业生产中: 溶液 pH 的控制常常是影响实验结果或产品质量、产量的一个关键因素。如在用于测定酸碱溶液浓度的酸碱中和反应滴定中, 溶液 pH 的变化是判断滴定终点的依据。

强酸与强碱的中和滴定

酸碱中和滴定的概念和原理

- 概念: 依据中和反应, 用已知浓度的酸 (或碱) 来测定未知浓度的碱 (或酸) 的实验方法。
- 原理:

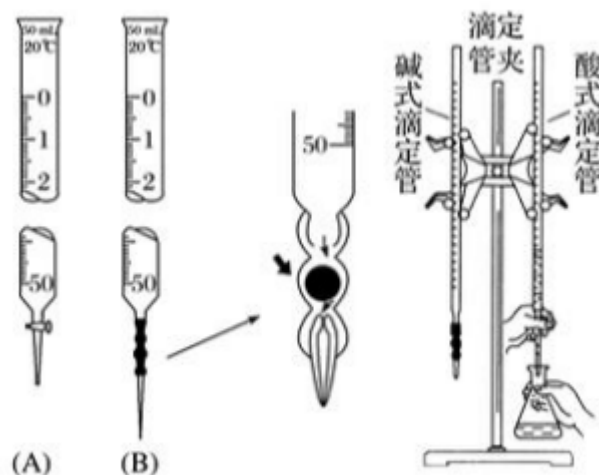


在中和反应中, 酸提供的 H^+ 与碱提供的 OH^- 物质的量相等。

将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} V_1 \text{ mL } n \text{ 元酸 } \text{H}_n\text{A}$ 与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} V_2 \text{ mL } m \text{ 元碱 } \text{B}(\text{OH})_m$ 恰好完全中和, 则 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, 即 $a \times (V_1 \times 10^{-3}) \times n = b \times (V_2 \times 10^{-3}) \times m$ 。

酸碱中和滴定的仪器与操作

- 主要试剂: 标准溶液 (已知浓度)、待测浓度 (未知浓度)、指示剂 (判断是否恰好中和)、蒸馏水;
- 主要实验仪器: 酸式滴定管、碱式滴定管、滴定管夹、铁架台、锥形瓶等。

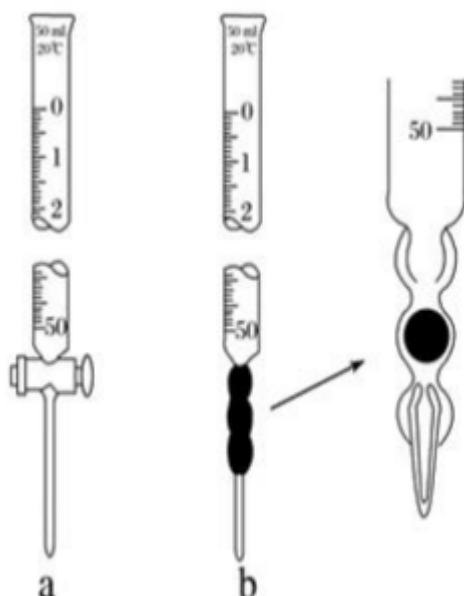


3. 认识滴定管

- 构造：管身是内径均匀、带有刻度的细长玻璃管，酸式滴定管的下端是玻璃活塞，碱式滴定管的下端是由橡皮管喝玻璃球构成的阀。
- 使用要求：

酸式滴定管不能盛放碱液、水解呈碱性的溶液和氢氟酸（和玻璃反应），可以装酸液、氧化性溶液和中性溶液（一般用于量取溶液，比量筒更精准，精确到小数点后两位），因为酸性和氧化性物质易腐蚀橡胶管；

碱式滴定管不能盛放酸液、强氧化性溶液，可以装碱液和中性溶液，因为碱性物质易腐蚀玻璃，致使活塞无法打开。
- 规格：最小分度是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，实验室中常用的滴定管规格有 25 mL 和 50 mL 两种。
- 精密度：取到小数点后两位，读数时应估读至 0.01 mL；如：24.00 mL、23.38 mL。
- 读数方法：0 刻度在上，从上往下读。
- 用途：滴定管主要是用来精确测量一定体积的液体。



4. 滴定管的使用方法：

- 检查仪器（检漏）：使用滴定管前，首先要检查活塞是否漏水。
- 润洗仪器：在加入酸、碱之前，洁净的酸式滴定管和碱式滴定管要分别用所要盛装的酸或碱润洗 2 ~ 3 次。
- 加入反应液：分别将酸、碱加到酸式滴定管和碱式滴定管中，使液面位于滴定管 0 刻度以上 2 ~ 3 mL，并将滴定管垂直固定在滴定管夹上。

- 调节起始读数：在滴定管下放一烧杯，调节活塞，**使滴定管尖嘴部分充满溶液**，并使液面处于 0 或 0 以下刻度，准确记录读数。

- 排气泡——快速放液的方法：

【酸式滴定管】将酸式滴定管垂直夹持在滴定管夹上，旋转活塞，使溶液快速流出的同时使气泡排出；

【碱式滴定管】将碱式滴定管垂直夹持在滴定管夹上，使尖嘴向上，并捏住小球后上部的橡皮管，使溶液快速流出的同时使气泡排出。



- 注意事项：滴定管是精密仪器，高温烘干可能造成滴定管刻度不精确，故不能使用高温烘箱对滴定管进行快速烘干。

实验操作

以用 HCl 标准液滴定 NaOH 溶液为例：

1. 查漏：使用前先检查滴定管活塞是否漏水；

2. 洗涤：

- 锥形瓶：只能用蒸馏水洗涤，不能用待测溶液润洗；
- 滴定管洗涤：应先用自来水，再用蒸馏水，然后再用标准溶液（或待测溶液）润洗 2 ~ 3 次，以避免溶液被滴定管内壁上附着的蒸馏水稀释而导致浓度变小；
- 洗涤的原则：少量多次；
- 洗涤的标准：管内壁不挂水珠；

3. 取液：

- 向润洗过的碱式滴定管中加入待测浓度的 NaOH 溶液，赶出气泡、调节液面至 0 刻度线后，用**碱式滴定管**向锥形瓶中滴入 25.00 mL 待测溶液，再向其中滴加 2 滴酚酞溶液（注意不是 2 mL）；
- 向润洗过的酸式滴定管中加入标准盐酸，赶出气泡、调节液面至 0 刻度后准确记录读数为 V_1 mL。

4. 滴定：在锥形瓶下垫一张白纸，左手控制滴定管的活塞，向锥形瓶先快后慢地加入标准盐酸（后面逐滴加入、接近终点使，改成滴加半滴酸，利用锥形瓶内壁承接尖嘴处悬挂的半滴溶液），右手**摇晃锥形瓶**，眼睛观察**锥形瓶内溶液**的变化。



5. 滴定终点判断：**当加入最后半滴标准盐酸，溶液由粉红色变为无色，且半分钟内不变色**，停止滴定。平时滴定管凹液面最低点，读取溶液体积为 V_2 mL。

6. 计算: 以 $V_2 - V_1$ 为小号的标准盐酸的体积, 取 2 ~ 3 次实验结果的平均值, 依据

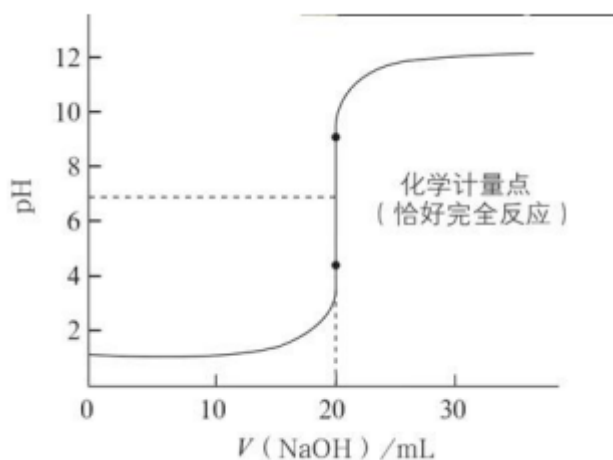
$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$
 计算待测 NaOH 溶液的物质的量浓度。

注意：




1. 强酸滴定弱碱完全中和时溶液为酸性，而非碱性；强碱滴定弱酸完全中和时溶液为碱性，而非酸性。
2. 常温下，等体积的强酸和弱碱溶液混合，若强酸 $\text{pH} = a$ ，强碱 $\text{pH} = 14 - a$ ，最终得到溶液 $\text{pH} > 7$ ，因为两溶液完全混合反应后，弱碱由于未完全电离，根据同离子效应，它会继续电离出氢氧根离子，所以 $\text{pH} > 7$ 。

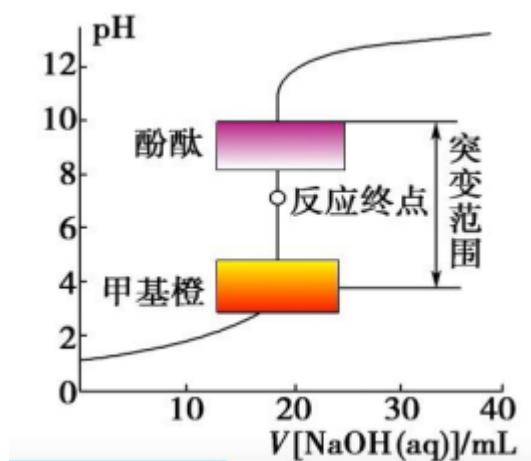
酸碱中和滴定指示剂的选择

1. 中和滴定曲线：以滴加酸（或碱）的量为横坐标，以溶液的 pH 为纵坐标绘制出一条溶液的 pH 随着酸（或碱）的滴加量而变化的曲线。



2. 指示剂选择的依据：在酸、碱中和滴定过程中，溶液的 pH 在接近滴定终点时有一个突变过程，在此范围内，滴加很少的酸（或碱），溶液的 pH 就有很大变化，能使指示剂的颜色发生明显变化，有利于确定滴定终点，所以即使酚酞、甲基橙的变色不在恰好中和的 $\text{pH} = 7$ 的点上，但体积差距很小，可以忽略不计。所以我们在选择指示剂的时候，需要选择指示剂变色范围在该突变范围内的指示剂。

指示剂	变色范围	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
甲基橙	3.1 ~ 4.4											
石蕊	4.5 ~ 8.3											
酚酞	8.0 ~ 10.0											



3. 指示剂的选择：一般不选择石蕊，变色现象不明显。

滴定种类	选用的指示剂	滴定终点颜色变化
强酸滴定强碱	酚酞	红色 → 无色
	甲基橙	黄色 → 橙色
强酸滴定弱碱	甲基橙	黄色 → 橙色
强碱滴定强酸	甲基橙	红色 → 橙色
	酚酞	无色 → 红色
强碱滴定弱酸	酚酞	无色 → 红色

强碱滴定弱酸，如果选用甲基橙，恰好完全反应时溶液呈碱性，甲基橙的变色范围为 3.1 ~ 4.4，变色时并未完全反应，消耗强碱的体积偏小，最终测得的待测液浓度会比实际值偏小。

强酸滴定弱碱，如果选用酚酞，恰好完全反应时溶液呈酸性，酚酞的变色范围是 8.0 ~ 10.0，变色时并未完全反应，消耗强酸的体积偏小，最终测得的待测液浓度会比实际值偏小。

拓展——氧化还原反应中指示剂选择

选择要点：能精确地表示出「滴定终点」。

条件：

- 不能用来检验「生成物」是否存在：例如，用 H_2O_2 溶液滴定 KI 溶液，不能选用淀粉作为指示剂，因为淀粉只能检验该反应的生成物碘是否存在，而反应一开始就会生成碘，随着反应的进行碘**始终存在**，所以无法检测出滴定终点前后的变化。
- 应该用来检验「反应物」是否存在：例如用标准 FeCl_3 溶液滴定 KI 溶液，可以选用 KSCN 作为指示剂，当反应未达到滴定终点时， KI 会不断与 FeCl_3 反应，消耗 Fe^{3+} ，溶液保持无色；当反应到达滴定终点，即溶液中的 KI 完全消耗时，过量的 FeCl_3 与 KSCN 反应生成 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ，使溶液变为红色，从而可以确定滴定终点。

实验误差分析

【实例说明】

标准 HCl 溶液：物质的量浓度 $c_{\text{标}}$ 、达到滴定终点时耗去体积 $V_{\text{标}}$ 。

待测 NaOH 溶液：物质的量浓度 $c_{\text{标}}$ 、滴定时量取的体积 $V_{\text{待}}$ 。

达到化学计量点时：

$$c_{\text{标}} \cdot V_{\text{标}} = c_{\text{待}} \cdot V_{\text{待}}$$

【解题要领】 $c_{\text{标}}$ 与 $v_{\text{待}}$ 确定，只需要分析出不正确操作引起 $V_{\text{标}}$ 的变化，即分析出结果。

【误差分析】

以标准酸溶液滴定未知浓度的碱（酚酞作指示剂）为例：

1. 洗涤：

- 酸式滴定管未用标准溶液润洗：酸被稀释，酸浓度减小， $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。
- 碱式滴定管未用待测溶液润洗：碱被稀释，碱浓度减小， $V_{\text{标}}$ 偏小， $c_{\text{待}}$ 偏大。
- 锥形瓶用待测溶液润洗：碱物质的量增大， $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。
- 锥形瓶洗净后还留有蒸馏水：碱物质的量不变， $V_{\text{标}}$ 不变， $c_{\text{待}}$ 不变。

2. 取液：

- 放出碱液的滴定管开始有气泡，放出液体后气泡消失：碱物质的量减小， $V_{\text{标}}$ 偏小， $c_{\text{待}}$ 偏小。

3. 滴定：

- 酸式滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失： $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。
- 震荡锥形瓶时部分液体溅出，碱物质的量减小： $V_{\text{标}}$ 偏小， $c_{\text{待}}$ 偏小；
- 部分酸液滴出锥形瓶外： $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。
- 溶液颜色较浅时滴入酸液过快，停止滴定后反加半滴 NaOH 溶液无变化： $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。

4. 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）：若开始时仰视则读数偏大，结束时液面读数时偏小， $V_{\text{标}}$ 偏小， $c_{\text{待}}$ 偏小。
- 酸式滴定管滴定前读数正确，滴定后仰视读数（或前俯后仰）：若开始时俯视则读数偏小，结束时液面读数时偏大， $V_{\text{标}}$ 偏大， $c_{\text{待}}$ 偏大。

注意：酸碱中和滴定碱滴定酸时，盛有标准液的碱式滴定管滴定前无气泡而滴定后有气泡产生，待测溶液的浓度会偏低。

pH 计算

数学定义

$$c(\text{H}^+) = a \times 10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \xrightarrow{\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)} \text{pH} = b - \lg a$$

一些常见的 lg 值：

$$\begin{aligned} \lg 2 &= 0.3 \\ \lg 3 &= 0.48 \\ \lg 4 &= \lg 2^2 = 2 \lg 2 = 0.6 \\ \lg 5 &= \lg \frac{10}{2} = \lg 10 - \lg 2 = 1 - 0.3 = 0.7 \\ \lg 6 &= \lg(2 \times 3) = \lg 2 + \lg 3 = 0.78 \\ \lg 8 &= \lg 2^3 = 3 \lg 2 = 0.9 \\ \lg 9 &= \lg 3^2 = 2 \lg 3 = 0.96 \\ \lg 10 &= 1 \end{aligned}$$

常考题型

单一溶液

常温下, 对于 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_nA 溶液:

$$c(\text{H}^+) = a \times n \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c \times 10^{-d} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow \text{pH} = d - \lg c$$

对于 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{B}(\text{OH})_m$ 溶液:

$$c(\text{OH}^-) = a \times n \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c \times 10^{-d} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow \text{pOH} = d - \lg c \xrightarrow{\text{pH}+\text{pOH}=14} \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

溶液加水稀释

前提条件: 常温下, 忽略溶液体积变化。

重要性质: 溶液的 n 不变。

对于 $\text{pH} = a$ 的强酸 HA 稀释 10^b 倍后, 有两种情况:

- $a + b < 7$: 稀释后 $\text{pH} = a + b$;
- $a + b \geq 7$: 稀释后的 pH 还要考虑水电离出来的 $c(\text{H}^+)$, 不能单纯相加计算。

例: $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 与等体积的水混合, 求其 pH 。

$$\text{pH} = 12 \longrightarrow \text{pOH} = 14 - 12 = 2 \longrightarrow c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \xrightarrow[c \rightarrow \frac{1}{2}c]{V \rightarrow 2V}$$

$$c'(\text{OH}^-) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow \text{pOH} = 3 - \lg 5 = 2.3 \longrightarrow \text{pH} = 14 - 2.3 = 11.7$$

同类混合 (酸+酸 或 碱+碱)

前提条件: 常温下, 忽略溶液体积变化。

解题思路: 先确定混合后溶液是酸性还是碱性, 酸性根据 $c(\text{H}^+)$ 计算, 碱性根据 $c(\text{OH}^-)$ 计算。

例: 有 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $b \text{ L}$ HCl 和 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $d \text{ L}$ H_2SO_4 混合, 则:

$$c(\text{H}^+) = \frac{ab + 2cd}{b + d} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

其中, 分母上面的是混合后溶液的 $n(\text{H}^+)$, 下面是混合溶液后的体积。

不同类混合 (酸+碱)

前提条件: 常温下, 忽略溶液体积变化。

解题思路: 先确定混合后溶液是酸性还是碱性, 酸性根据 $c(\text{H}^+)$ 计算, 碱性根据 $c(\text{OH}^-)$ 计算。

例: 常温下, 将 $\text{pH} = 5$ 的盐酸与 $\text{pH} = 9$ 的 NaOH 溶液以体积比 $11 : 9$ 混合, 求溶液 pH 值。

因为盐酸的 $\text{pH} = 5$, 所以 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 因为 NaOH 的 $\text{pH} = 9$, 所以其 $\text{pOH} = 14 - 9 = 5$, 即 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以:

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-5} \times 11 - 10^{-5} \times 9}{11 + 9} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow \text{pH} = 6$$

已知 K_a ，求溶液 pH 值

前提条件：常温下。

解题思路：写出电离平衡方程式，利用三段式，最后代入 K_a 求解。

例：0.5 mol·L⁻¹ 的 CH₃COOH 溶液，求其 pH 值。（已知 CH₃COOH 的电离常数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ）

根据题意有：

	CH ₃ COOH	\rightleftharpoons	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
初始浓度(mol·L ⁻¹)	0.5		0		0
变化量(mol·L ⁻¹)	-x		+x		+x
最终浓度(mol·L ⁻¹)	0.5 - x		x		x

则：

$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{0.5 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

在比 CH₃COOH 还弱的酸中，由于电离程度极小，分母的 x 几乎可以忽略，所以

$$\frac{x^2}{0.5} = 1.8 \times 10^{-5} \longrightarrow x = 3 \times 10^{-3} = c(\text{H}^+) \longrightarrow \text{pH} = 3 - \lg 3 = 2.52$$

同理，若题目已知溶液 pH 值求 K_a ，就是上述过程的逆运算。

一元强酸与一元弱酸

比较

试验温度都是常温下	浓度均为 0.01 mol·L ⁻¹ 的强酸 HA 与弱酸 HB	pH 均为 2 的同体积强酸 HA 与弱酸 HB
$c(\text{H}^+)$	HA > HB	HA = HB
pH 或物质的量浓度	pH : HA < HB	$c(\text{HA}) < c(\text{HB})$
溶液的导电性	HA > HB	HA = HB
水的电离程度	HA < HB	HA = HB
加水稀释 10 倍后 pH 变化	$\Delta\text{pH} : \text{HA} > \text{HB}$	$\Delta\text{pH} : \text{HA} > \text{HB}$
与 Zn 反应的初始速率	HA > HB	HA = HB, 反应一段时间后 HA < HB
体积相同时过量活泼金 属反应产生 H ₂ 的量	HA = HB	HA < HB
体积相同时与过量的碱 反应时消耗碱的量	HA = HB	HA < HB
$c(\text{A}^-)$ 与 $c(\text{B}^-)$ 的大 小	HA > HB	HA = HB

说明：

1. 相同浓度下的强酸完全电离，弱酸部分电离，所以强酸中的 $c(\text{H}^+)$ 大于弱酸。
2. $\text{pH} = 2$ 意味着任意溶液中 $c(\text{H}^+)$ 均为 10^{-2} 。
3. 相同浓度下的强酸完全电离，弱酸部分电离，所以强酸中 pH 小于弱酸。
4. pH 相同的强酸和弱酸电离出来的氢离子浓度相同，但由于强酸完全电离，弱酸部分电离，即电离出同样氢离子浓度的弱酸**需要的量更多**，所以体积相同的原溶液中强酸的物质的量浓度小于弱酸。
5. 溶液的导电性取决于溶液中的「可自由移动离子」。浓度相同的强酸和弱酸中，由于强酸的电离程度大，所以 H^+ 和 A^- 多，所以 $\text{HA} > \text{HB}$ 。
6. 同 pH 的强酸和弱酸，由于其氢离子浓度相同，所以溶液中可自由移动的离子数目相同，即导电性相同。
7. 氢离子浓度越大，根据同离子效应，对水的电离抑制越显著，所以相同浓度下的强酸和弱酸水的电离程度 $\text{HA} < \text{HB}$ 。
8. 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强酸 HA 加水稀释十倍后，由于强酸完全电离，所以其 $c(\text{H}^+)$ 也变为原来的 $\frac{1}{10}$ ；而同样浓度的弱酸由于未完全电离，所以加水稀释十倍后，氢离子浓度会先变为原来的 $\frac{1}{10}$ ，但又由于越稀越电离，所以弱酸会继续电离，所以氢离子浓度会增大，总的来说会比原来的十分之一大。相同 pH 同理。
9. 相同浓度下的强酸和强碱，由于强酸中 $c(\text{H}^+)$ 更大，所以与 Zn 反应的初始速率也越大。同理，相同 pH 的两种溶液，与 Zn 反应的初始速率相同；但反应一段时间后，强酸由于完全电离，所以氢离子浓度不变，弱酸由于不完全电离，随着氢离子的消耗，溶液浓度降低，即越稀越电离，所以弱酸会继续电离，从而增大反应速率。
10. 相同浓度、体积下的强酸和弱酸「可电离的氢离子数目」相同，所以与**过量的**碱反应，消耗碱的物质的量相同。活泼金属同理。
11. 由于 pH 相同的强酸和弱酸，弱酸的**分子浓度大** ($c(\text{HB})$ 大，4 中详细说明)，所以弱酸中，「可电离的氢离子数目」多，即与**过量的**碱反应，消耗碱的物质的量大。活泼金属同理。
12. 比较溶液中酸根离子的浓度，可以直接比较溶液电离出来的氢离子浓度 $c(\text{H}^+)$ ，其中 $c(\text{H}^+)$ 越大，酸根离子的浓度就越大。

对 10 11 中「可电离氢离子数目」的说明：

与这里的「可电离」概念相对的是「自电离」，「自电离」指的是在外界无干预的情况下，酸停止电离时（强酸完全电离，弱酸部分电离或达到电离平衡），电离出来的氢离子数目，即**相同体积**下，由于 $n = c \cdot v$ ，强酸「自电离氢离子数目」大于弱酸「自电离氢离子数目」。

但当外界有干预时，例如：与过量的碱反应时，相同体积下的强酸和弱酸，强酸仍然是完全电离，其电离出来的氢离子数目等于「自电离氢离子数目」，弱酸不完全电离，但由于碱过量，第一次电离消耗氢离子会导致溶液变稀，从而促进弱酸继续电离，在过量条件下（即碱永远用不完的情况下），会**无休止地促进弱酸继续电离**，从而让弱酸达到**完全电离**。在此情况下，相同浓度、体积的强酸和弱酸所电离出来的氢离子物质的量相同，其电离出来的氢离子数目就是「可电离氢离子数目」。

判断方法

- 测 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 的 pH ：若 $\text{pH} = 2$ ， HA 为强酸；若 $\text{pH} > 2$ ， HA 为弱酸。
- 室温下测 NaA 溶液的 pH ：若 $\text{pH} = 7$ ， HA 为强酸；若 $\text{pH} > 7$ ， HA 为弱酸。
- 想通条件下，测相同浓度的 HA 和 HCl 溶液导电性：导电性相同，则 HA 为强酸；导电性比 HCl 弱，则 HA 为弱酸。

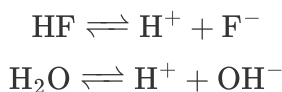
- 测定同 pH 的 HA 与 HCl 稀释相同倍数前后的 pH 变化：若 $\Delta\text{pH}(\text{HA}) = \Delta\text{pH}(\text{HCl})$ ，HA 为强酸； $\Delta\text{pH}(\text{HA}) < \Delta\text{pH}(\text{HCl})$ ，HCl 为弱酸。
- 测定等体积、等 pH 的 HA 和盐酸分别与足量锌反应，产生 H_2 的快慢以及反应结束时 H_2 的量：若反应过程中 HA 产生较快，且最终产生 H_2 较多，则 HA 为弱酸。
- 测定等体积、等 pH 的 HA 和盐酸，完全中和消耗的碱量：若与 HCl 耗碱量相同，则 HA 为强酸，若 HA 耗碱量大，则 HA 为弱酸。

弱酸弱碱的稀释题型

解题思路：先考虑主要电离，再考虑次要电离，计算推理时以主要电离为主。

弱酸稀释问题

例：一定温度下，将浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HF 溶液加水不断稀释，则其中涉及两个电离平衡：



其中，前者是主要电离，后者是次要电离。

先从主要电离出发：加水不断稀释 $\rightarrow c(\text{HF})$ 降低 \rightarrow HF 电离出来的 $c(\text{H}^+)$ 降低， $c(\text{F}^-)$ 降低 \rightarrow 抑制水的电离程度降低 \rightarrow 由水电离出来的 $c(\text{H}^+)$ 升高， $c(\text{OH}^-)$ 升高。

注意： $K_a(\text{HF})$ 稀释前后均不变，因为电离平衡常数只与温度有关。

遇到与化学平衡常数看起来很像的某个表达式的大小判断，可以通过 K_a 判断。例如上题中若判断 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 的大小，由于 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$ ， $c(\text{F}^-)$ 减小，所以 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 增大。

强碱与弱碱稀释曲线图问题

解题突破口：

1. 判断强碱与弱碱曲线分别是哪个：利用稀释过程中 pH 变化量来判断；
2. 同 pH 时一元弱碱与一元强碱的浓度大小： $c(\text{强碱}) < c(\text{弱碱})$ ；
3. 同 pH、等体积的强碱和弱碱，两溶液中中和相同浓度盐酸的能力：强碱 < 弱碱。

注意：3 中是「中和相同浓度盐酸」的能力，而非「与盐酸反应使得溶液 pH 相同」的能力，完全中和时溶液不一定是中性，详见下面的「由水电离出的氢离子变化图」。

弱酸稀释曲线图问题

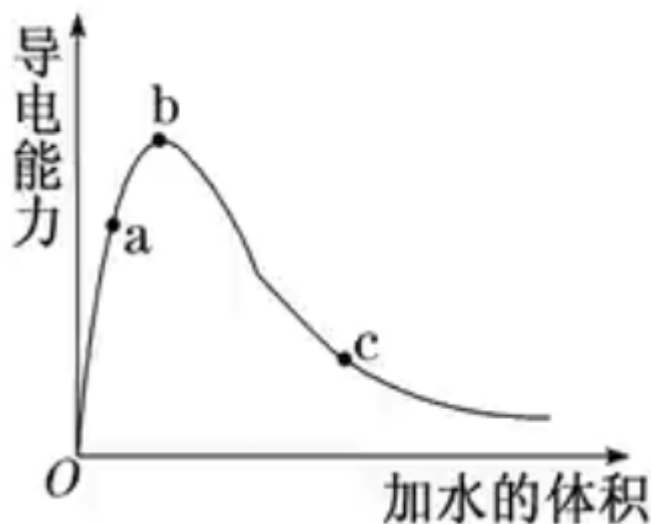
解题突破口：

1. 将数学转化为化学上的意义，例如稀释前溶液体积为 V_0 ，稀释后溶液体积为 V ，若 $\lg \frac{V}{V_0} = a$ ，则溶液被稀释了 10^a 倍。
2. 一元强酸 HCl 初始时 $\text{pH} = 2$ ，稀释 10^n 倍后， $\text{pH} = 2 + n$ ，其中 $2 + n < 7$ 。
3. 若两种酸，第一种酸的酸性大于第二种，则不一定第一种是强酸，只有通过数值计算后才能确定是否为强酸。
4. 同一种酸溶液，加水稀释前后，溶液中「可电离氢离子数目」不变。
5. 外加酸（或碱）会抑制水的电离，酸（或碱）电离出的 H^+ （或 OH^- ）浓度越大，水电离程度越小。

6. pH 相同、体积相同的两种酸溶液，由于电离出来的氢离子浓度相同，所以溶液中可自由移动的离子数目相同，水的电离程度相同。

稀释+导电图像问题

例：在一定温度下，将一定质量的冰醋酸加水稀释的过程中，溶液的导电能力变化如图所示。



其中，从 O 点到 b 点，由于加水使得醋酸电离，从而增强了溶液的导电能力；从 b 点到 c 点，纯醋酸溶液被不断稀释，所以溶液的导电能力降低。

由于越稀越电离，所以 a, b, c 三点醋酸的电离程度： $c > b > a$ ，所以醋酸的导电能力与电离程度没有必然联系。

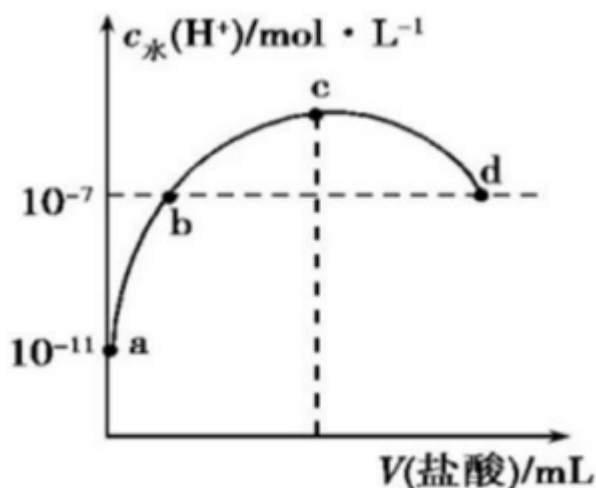
由水电离出的氢离子变化图

解题思路：考虑在题目条件下，水的电离是被促进还是被抑制。

抑制水电离的条件：外加酸/碱/ NaHSO_4 。

促进水电离的条件：加可水解的盐。可以夺去水电离出来的氢离子，使得氢离子变少，根据同离子效应，可促进水电离。

例：常温下，向 $10\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水中滴加同浓度的盐酸，溶液中由水电离的氢离子浓度随加入盐酸体积的变化如图所示。



- a 点由于加入氨水，抑制了水的电离，所以 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) < 1 \times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

- a 点到 c 点，不断加入盐酸，与氨水中得到氯化铵，作为可水解盐促进了水的电离，从而使得 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 当**完全中和**时，达到 c 点，此时溶液是氯化铵水溶液， $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，水电离出来的氢氧根离子一部分被氯化铵中的铵根“夺走”，所以溶液为酸性。（存疑）
- b 点包含的溶质有： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 。其中，一水合氨**抑制**水电离的程度与氯化铵**促进**水电离的程度相同，所以水的电离程度与初始时相同，即 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；又由于一水合氨电离出来的氢氧根离子被氯化铵中的铵根“夺走”，所以电离出来的铵根不会对溶液有影响，所以 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，溶液为中性。（存疑）
- d 点包含的溶质有： HCl 、 NH_4Cl 。其中，盐酸**抑制**水电离的程度与氯化铵**促进**水电离的程度相同，所以水的电离程度与初始时相同，即 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；又由于盐酸同样电离出氢离子，所以最终溶液的 $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即溶液呈酸性。（存疑）
- 从 a 点到 d 点，溶液的酸碱性是从碱性逐渐变成中性再变成酸性的。

盐类水解

基本概念

1. 定义：盐电离出的离子与水电离出的 H^+ 或 OH^- 相互作用生成**弱电解质**的反应。
2. 特点：
 - 可逆：水解是可逆反应，在一定条件下达到化学平衡。
 - 程度小：通常盐类水解程度很小，一般**无沉淀析出**、**无气体放出**。例如 Al^{3+} 水解方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 这里的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能标上沉淀符号，因为水解没有沉淀析出。同理，铵根水解不能得到氨气。
 - 吸热：盐类水解实际上是酸碱中和反应的逆反应，为吸热反应。温度升高，水解程度增大。
3. 规律性：

【正盐】

有弱才水解，无弱不水解。注意：强酸强碱不存在水解，也不会影响水溶液的酸碱性。

- 强酸弱碱盐：盐电离的阳离子与溶液中的 OH^- 结合生成弱碱，溶液呈酸性，如 NH_4Cl 、 CuSO_4 溶液。
- 强碱弱酸盐：盐电离的阴离子与溶液中的 H^+ 结合生成弱酸，溶液呈碱性，如 Na_2S 、 Na_2CO_3 溶液。
- 强酸强碱盐：盐电离产生的阴阳离子都不能与溶液中的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质，不发生水解，溶液呈中性，如 NaCl 、 KNO_3 溶液。

概括：正盐水溶液的酸碱性，谁强显谁性。

酸强碱弱显酸性

碱强酸弱显碱性

两者皆强显中性

两者皆弱不一定（谁的水解程度大显谁性）

【弱酸的酸式盐】

弱酸的酸式酸根既能水解又能电离，其钠盐所形成的水溶液酸碱性，取决于其水解和电离程度的**相对大小**。

- 电离程度 $>$ 水解程度，溶液呈酸性。例如： NaHSO_3 、 NaH_2PO_4 、 NaHC_2O_4 等。
- 电离程度 $<$ 水解程度，溶液呈碱性。例如： NaHCO_3 、 NaHS 、 Na_2HPO_4 等。

◦ CH_3COO^- 与 NH_4^+ 二者的水解程度基本相等，溶液几乎呈中性。

弱酸根阴离子所对应的酸越弱，则其水解程度越大。原因：酸性越弱，越不易电离，反而越容易和氢离子结合，水解程度就越大。

弱酸酸性顺序/电离程度/ K_a ：



弱酸根碱性顺序/水解程度/pH 值/ K_h /与氢离子结合能力：



其中 K_h 表示水解平衡常数。

同温度、同浓度下的 CH_3COONa 、 NaHCO_3 、 NaClO 、 Na_2CO_3 、 NaAlO_2 五种溶液，其 pH 大小为：



同温度、同 pH 值的上述五种溶液，溶液中的 $c(\text{Na}^+)$ 大小为：



【双水解】

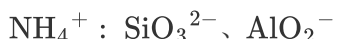
都弱双水解，有些「完全」双水解。

一种盐的阳离子与另一种盐的阴离子都发生水解，两者混合时，两种离子均发生水解，即双水解。

若两种离子水解趋于完全（完全双水解/彻底双水解/强烈双水解），此时用 "=" 连接反应物和生成物，水解生成的难溶物和气体后应标示沉淀符号 \downarrow 和气体符号 \uparrow 。

例如： Al^{3+} 与 HCO_3^- 混合于同一水溶液中，前者水解生成的氢离子与后者水解生成的氢氧根离子不断结合生成水，从而根据同离子效应，两者不断水解，最后达到彻底双水解，生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀和 CO_2 气体。

常见的彻底双水解



注意： NH_4^+ 遇到 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 等离子，水解会相互促进，但反应仍不完全，应用 \rightleftharpoons 连接。

盐类水解的影响因素

内因（决定因素）

盐类水解程度的大小主要由盐的性质决定，对于强碱弱酸盐来说，生成盐的弱酸酸性越弱，越难电离（ K_a 越小），该盐的水解程度越大，碱性就越强，即越弱越水解。

同理，对于强酸弱碱盐来说，生成盐的弱碱碱性越弱，酸性越强，该盐水解程度越大。

例如，同温下，相同浓度的 NH_4Cl 溶液与 AlCl_3 溶液，由于生成 NH_4Cl 的弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度大于生成 AlCl_3 的两性氢氧化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （由于是两性，所以碱性极弱），即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的碱性更弱，所以对应的 AlCl_3 的水解程度就越大，所以 AlCl_3 溶液的酸性也更强。

注意：若在常温下，某正盐溶液 NaX 的 $\text{pH} = 7$ ，则说明 HX 是强酸。

外因

1. 温度：盐类水解可看做酸碱中和反应的逆反应，是吸热反应，因此加热可促使平衡向水解反应的方向移动，盐的水解程度增大，即越热越水解。
2. 浓度：

加水（减小盐浓度）：水解程度增大，即越稀越水解。

加溶质（增大盐浓度）：水解程度减小。
3. 加酸/碱：

对强碱弱酸盐，加酸促进水解，加碱抑制水解：强碱弱酸盐水解生成酸和 OH^- ，加碱增大 OH^- ，根据同离子效应，抑制水解；加酸减小 OH^- ，促进水解。

对强酸弱碱盐，加酸抑制水解，加碱促进水解：理由同理。

总结：酸可抑制阳离子水解，促进阴离子水解；碱可抑制阴离子水解，促进阳离子水解。

记忆：同性抑制，异性促进。
4. 加盐：

水解情况相同的离子的水解相互抑制：例如，氯化铁水溶液中加入氯化镁固体，两者都会水解产生弱碱和 H^+ ，这样对方产生的 H^+ 就会因为同离子效应对自己的水解产生抑制。

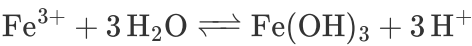
水解情况相反的离子的水解相互促进（双水解）：道理同上。

总结：酸性盐抑制酸性盐水解，促进碱性盐水解；碱性盐抑制碱性盐水解，促进酸性盐水解。

记忆：同性抑制，异性促进。

应用

在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中，存在水解平衡：



那么：

改变条件	平衡移动	水解程度	$c(\text{H}^+)$	pH	现象
升高温度	正向移动	增大	增大	降低	颜色变深
加水稀释	正向移动	增大	减小	升高	颜色变浅
加 FeCl_3 固体	正向移动	减小	增大	降低	颜色变深
加 HCl	逆向移动	减小	增大	降低	颜色变浅
加 NaOH	正向移动	增大	减小	升高	红褐色沉淀
加 CaCO_3 固体	正向移动	增大	减小	升高	红褐色沉淀+无色气体
加 NH_4Cl	逆向移动	减小	增大	降低	颜色变浅
加 NaF	正向移动	增大	减小	升高	颜色变深
加 NaHCO_3	正向移动	增大	减小	升高	红褐色沉淀+无色气体

说明：

1. 加水稀释由于体积膨胀，虽然平衡正向移动， $n(\text{H}^+)$ 增大，但平衡正向移动无法抵消氢离子浓度的降低， $c(\text{H}^+)$ 反而降低。或者也可以理解为氯化铁溶液本身显酸性，加水稀释使得酸被稀释，即 $c(\text{H}^+)$ 降低。
也可以理解为加水稀释使得能够促进水电离的 FeCl_3 浓度降低，从而使得水的电离相比之前减弱，降低了溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 。
2. 加入 FeCl_3 固体后，平衡正向移动，但水解程度反而降低，因为第二次加入的氯化铁由于第一次加入氯化铁水解产生的影响，第二次的水解程度反而小于第一次。
3. 加入 FeCl_3 固体后，由于平衡正向移动，所以 $n(\text{H}^+)$ 增大，体积可视为不变，所以 $c(\text{H}^+)$ 增大。
4. 加入 NaOH 固体后，平衡正向移动，使得氯化铁水解程度增大，当 NaOH 足够多时，就会产生红褐色沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。
5. 加入 CaCO_3 固体后，会与 H^+ 生成气体 CO_2 ，所以降低溶液中的 $c(\text{H}^+)$ ，根据同离子效应，平衡正向移动。当 CaCO_3 足够多时，就会产生红褐色沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。
6. 加入 NH_4Cl 后，由于 NH_4^+ 水解产生 H^+ ，根据同离子效应，平衡逆向移动，所以 $c(\text{H}^+)$ 增大。
7. 加入 NaF 后，由于 F^- 水解产生 OH^- ，消耗 H^+ ，所以 $c(\text{H}^+)$ 减小，根据同离子效应，平衡正向移动。同时 F^- 与 Fe^{3+} 的水解为双水解。
8. 加入 NaHCO_3 后，由于 HCO_3^- 水解产生 OH^- ，会与 Fe^{3+} 的水解形成**完全双水解**，从而导致平衡正向移动，水解程度增大。 H^+ 被 OH^- 中和，所以 $c(\text{H}^+)$ 减小，pH 升高。由于完全双水解，反应生成红褐色沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和无色气体 CO_2 。

电解质溶液三大守恒

电荷守恒

书写法则：阳离子摆一边，阴离子摆一边，电荷数往前乘。

例：

Na_2CO_3 溶液：

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$$

NaHCO_3 溶液：同上。

Na_2CO_3 溶液与 NaHCO_3 溶液按照体积比 2 : 1 混合：同上。

K_3PO_4 溶液：

$$c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{PO}_4^{3-}) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{OH}^-)$$

NH_3 通入 NaHSO_3 溶液：

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

物料守恒（元素守恒）

关键：找准“变化前”的**核心元素之间的比例**，以及核心元素在水溶液中的**所有存在状态**。

注意：这里的「核心元素」不包含 H^+ 和 OH^- 。

例：

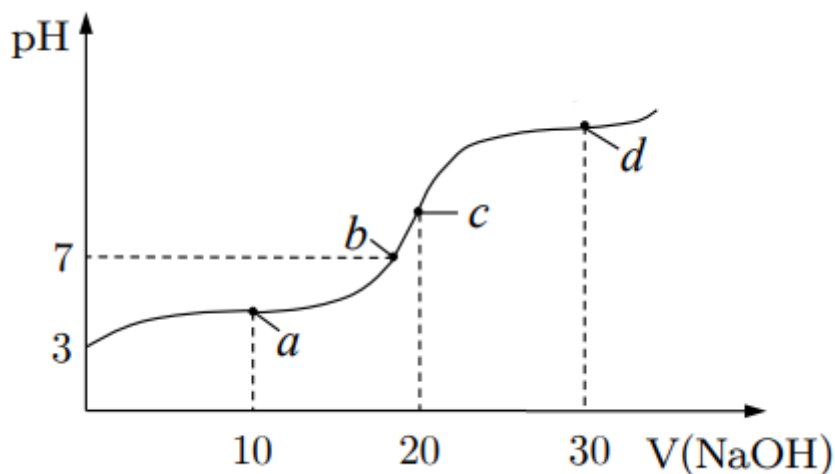
Na_2CO_3 溶液：由于投料时 $\text{Na} : \text{CO}_3^{2-} = 2 : 1$ ，所以有：

$$c(\text{Na}^+) = [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)] \times 2$$

NaHCO_3 溶液：由于投料时 $\text{Na} : \text{HCO}_3^- = 1 : 1$ ，所以有：

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

向 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，如图：



- 对于 a 点， $\text{NaOH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 2$ 投料，相当于**恰好中和一半**，即溶液中含有等量的弱酸及其盐，此时有：

$$2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

- 对于 c 点， $\text{NaOH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$ 投料，相当于恰好完全中和，此时溶液是一杯醋酸钠水溶液，有：

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

- 对于 d 点， $\text{NaOH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 3 : 2$ 投料，此时有：

$$2c(\text{Na}^+) = [c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)] \times 3$$

质子守恒

含义：由水电离出来的 H^+ 必等于水电离出的 OH^- ，即溶液中所有物质得到的 H^+ 等于失去的 OH^- 。

注意：水电离出的 H^+ 不一定就以单个 H^+ 的“身份”存在于溶液中。例如 Na_2CO_3 溶液中的 H^+ 可能跟 CO_3^{2-} 结合形成 HCO_3^- 。

单一盐溶液

表格法，关键是要弄清水电离出来的氢离子或氢氧根离子被谁得到。

例：

注：表格中的核心物质是可能发生水解或电离的物质，即可能得到 H^+ 也可能失去 H^+ 的物质。

Na_2CO_3 溶液：

得到 H^+	核心物质	失去 H^+ (得到 OH^-)
H^+	H_2O	OH^-

得到 H^+	核心物质	失去 H^+ (得到 OH^-)
得到一个 H^+ : HCO_3^- , 得到两个 H^+ : H_2CO_3	CO_3^{2-}	/

所以质子守恒:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$$

NaHCO_3 溶液:

得到 H^+	核心物质	失去 H^+ (得到 OH^-)
H^+	H_2O	OH^-
H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}

所以质子守恒:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$$

NH_4HCO_3 溶液:

得到 H^+	核心物质	失去 H^+ (得到 OH^-)
H^+	H_2O	OH^-
H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
/	NH_4^+	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

所以质子守恒:

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

混合溶液

解题步骤:

- 判断反应后是否可以变为单一溶液 (如完全中和): 例如等浓度、等体积的 CH_3COOH 和 NaOH 混合, 则可以变为 CH_3COONa 水溶液, 可直接根据「单一盐溶液」的求解方法**表格法**进行求解。
- 写出电荷守恒与物料守恒, 消掉不影响水电离的离子 (如 Na^+) 可得: 例如 $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$, 则其电荷守恒和物料守恒分别为:

$$\begin{cases} c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) \\ 2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) \end{cases}$$

联立两式并化简得到质子守恒:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$$

- 对于两种或多种**正盐**混合而成的溶液, 也可以使用**表格法**。

例如: NH_4Cl 和 CH_3COONa 的混合溶液, 有

加 H^+	核心物质	失去 H^+ (得到 OH^-)
/	NH_4^+	$NH_3 \cdot H_2O$
CH_3COOH	CH_3COO^-	/
$H^+(H_3O^+)$	H_2O	OH^-

电解质溶液易混淆题型

题型一：等浓度、等体积的酸 + 碱

等浓度、等体积 \iff 等物质的量 n 。

- 如果是一元酸 HA 与一元碱 BOH 等浓度、等体积混合，则酸碱完全中和，得到**正盐**水溶液，可以直接根据「谁强显谁性」判断 pH 的大小。
- 如果是二元酸 H_2A 与一元碱 BOH 等浓度、等体积混合，会得到**酸式盐**水溶液，可根据其电离程度与水解程度的大小关系判断 pH 的大小。

题型二：常温时 pH 之和等于 14 且等体积的酸 + 碱

$pH = a \iff$ 无论是强酸还是弱酸，一元酸还是二元酸，其溶液中的 $c(H^+)$ 均为 $10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

- 强酸和强碱混合，无论是几元酸，由于强酸强碱完全电离，且 pH 之和等于 14，两种溶液等体积，所以最终得到溶液的 pH 均为 7，均为中性溶液。
- 强酸和弱碱混合，弱碱中的「可电离氢离子数目」**未完全**电离，所以在两种溶液等体积混合后，弱碱仍然会继续电离，即弱碱过量，最终溶液 $pH > 7$ ，为碱性溶液。
- 弱酸和强碱混合，同理上一条，弱酸过量，最终溶液 $pH < 7$ ，为酸性溶液。

总结：常温时， pH 之和等于 14 且等体积的酸碱混合，遵循「谁弱显谁性」。

题型三：溶液呈中性的相关问题

常考题型：

- 常温下，同浓度、同体积的强酸和强碱溶液混合后，得到的溶液 pH 可直接根据题型一的判断方法进行求解。
- 当温度 $> 25^\circ\text{C}$ 时， pH 之和等于 14 的强酸强碱溶液等体积混合，由于温度升高， K_w 增大，若强碱溶液的 $pH = a$ ，则对应的 $c(OH^-) > 10^{-(14-a)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(H^+)$ ，所以溶液呈碱性。
- 常温下，若 $V_1 \text{ L}$ $pH = 3$ 的 HA 溶液与 $V_2 \text{ L}$ $pH = 11$ 的 $NaOH$ 溶液混合后显中性，求 V_1 和 V_2 的大小关系。

可以首先分类讨论：

HA 是强酸 $\implies V_1 = V_2, pH = 7$;

HA 是弱酸 \implies 若 $V_1 = V_2$ ，则溶液显酸性， $pH < 7 \implies$ 说明弱酸过量 \implies 要使溶液为中性，则 $V_1 < V_2$ 。

结合上述两点，得 $V_1 \leq V_2$ 。

- 常温下，若 $pH = 3$ 的 HA 溶液与 $pH = 11$ 的 $NaOH$ 溶液等体积混合后显中性，则 $c(A^-) = c(Na^+)$ 。

理由：根据电荷守恒，有：

$$c(H^+) + c(Na^+) = c(OH^-) + c(A^-)$$

因为溶液显中性, 所以 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 所以 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$ 。

- 常温下, $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸 HA 与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 等体积混合后, $\text{pH} = 7$, 则 $V_1 \geq V_2$ 。

首先分类讨论:

HA 是强酸 $\implies V_1 = V_2$;

HA 是弱酸 \implies 若 $V_1 = V_2$, 则形成强碱弱酸盐 NaA, 根据「谁强显谁性」, 所以 $\text{pH} > 7 \implies$ 溶液显碱性, 说明 NaOH 过量 \implies 要使溶液显中性, 则需要增多 HA, 即 $V_1 > V_2$ 。

结合上述两点, 得 $V_1 \geq V_2$ 。

- 常温下, $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸 HA 与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 等体积混合后, $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{A}^-) = c(\text{Na}^+)$ 。

理由: 同第 4 条。

- 常温下, $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元酸 HA 与 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 等体积混合后, $\text{pH} = 7$, 则 $a \geq b$ 。

理由同理第 5 条。

解题技巧:

- 题目给定条件有多种解法不同的可能情况时, 要善于分类讨论。
- 先抓「特殊点」随后再进行微调。
- 中性点比离子浓度, 考虑电荷守恒。

题型四: 等浓度与等 pH

- 水的电离程度解题思路: 判断物质促进水电离还是抑制水电离。

抑制水电离: 外加酸/碱。其中相同浓度的 H^+ 和 OH^- 对水电离的抑制效果相同。

促进水电离: 加入可水解的盐。

- 与铝反应生成等量的 H_2 , 消耗的 OH^- 比 H^+ 少, 所以与足量铝粉反应生成 H_2 的量 OH^- 更多。
- 等 pH、等体积的一元强酸、二元强酸和一元弱酸与足量铝粉反应, 一元强酸和二元强酸生成 H_2 的量相同。弱酸生成 H_2 会更多。(原因详见上文「一元强酸与一元弱酸的比较」)
- 用等浓度的 NaOH 完全中和等 pH、等体积的一元强酸、二元强酸和一元弱酸, 消耗的体积弱酸 $>$ 一元强酸 $=$ 一元弱酸。
- 等浓度、等体积的一元强酸、二元强酸、一元弱酸、一元强碱和二元强碱与足量铝粉反应, 生成 H_2 的量的顺序为: 一元强酸 $=$ 一元弱酸 $<$ 二元强酸 $<$ 一元强碱 $<$ 二元强碱。
- 用等浓度的 NaOH 完全中和等体积的一元强酸、二元强酸、一元弱酸, 消耗 NaOH 的体积: 一元强酸 $=$ 一元弱酸 $<$ 二元强酸。

题型五: 盐类水解相关离子比较

解题技巧: 讨论各离子对盐类水解的影响。

例如讨论含有铵根离子的盐类中 $c(\text{NH}_4^+)$ 的大小关系。

规律:

- 强酸强碱的阴阳离子不影响水解。
- 加入与所求盐类水解情况相同的离子抑制水解: 即使得平衡逆向移动, 反而增大 $c(\text{NH}_4^+)$ 。
- 加入与所求盐类水解情况相反的离子促进水解: 即使得平衡正向移动, 反而减小 $c(\text{NH}_4^+)$ 。

- 弱碱电离出来的 $c(\text{NH}_4^+)$ 小于盐类水解产生的 $c(\text{NH}_4^+)$ 。

所以相同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它们的 $c(\text{NH}_4^+)$ 从大到小排序为：

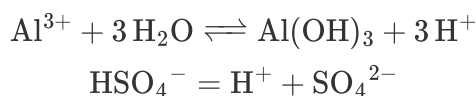


pH 相同的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 NH_4Cl 、 NH_4HSO_4 ，它们的 $c(\text{NH}_4^+)$ 从大到小排序为：



说明：

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl 中，只有 NH_4^+ 发生水解，即 NH_4^+ 是这两杯溶液中能够影响 $c(\text{H}^+)$ 的唯一因素。由于其 pH 相同，所以它们的 $c(\text{NH}_4^+)$ 大小相同。
- 由于



即 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 和 NH_4HSO_4 中的 Al^{3+} 和 HSO_4^- 也会影响溶液中的 $c(\text{H}^+)$ ，且 HSO_4^- 电离程度大于 Al^{3+} 水解程度所以影响更大，所以导致 NH_4^+ 的影响更小。所以 pH 相同（即溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 相同）的溶液中， NH_4HSO_4 中 $c(\text{NH}_4^+)$ 最小。

溶液中的微粒关系

解题思路

- 涉及到与等式有关的问题，考虑写出「电荷守恒」和「元素守恒」，尝试是否能凑出对应的等式。
- 涉及到溶液中离子浓度大小的比较：
若涉及到有关某离子电离或水解产生的离子之间浓度大小的比较，应考虑溶液中的电离和水解，根据溶液酸碱性，电离和水解的大小关系分析求解；
若仅涉及到溶液中本身的离子，应考虑写出「电荷守恒」根据溶液的**酸碱性**判断出氢氧根离子浓度的大小，再根据电荷守恒分析出对应的离子浓度关系。
- 涉及到「滴定」或「溶液中离子浓度动态变化」的问题，可考虑画示意图求解。解题关键：弄清什么时候**完全中和**。
- 需要利用电离和水解大小求解的两种情况：①涉及一元弱酸 HA 和其钠盐 NaA 的混合溶液中离子浓度大小比较的问题；②涉及 NaHA 溶液中离子浓度大小的比较问题。

解题技巧

- $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液是指 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 按照 1 : 1 混合。
- 比较溶液中的离子浓度大小，应「考虑主要因素，忽略次要因素」。例如， NaHCO_3 溶液中水解 $>$ 电离。
- $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液中，首先 $c(\text{Na}^+)$ 是最大的。然后由于 HCO_3^- 水解程度 $<$ CO_3^{2-} 水解程度，所以 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。同时 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 都会电离产生 OH^- ，且弱酸的电离程度很小，所以混合溶液中各离子的物质的量浓度关系为：
 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。
- 氨水 - NH_4Cl 混合溶液中的元素守恒为：

$$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{Cl}^-)$$

- 等浓度、等体积的弱酸（弱碱）和对应的弱酸盐（弱碱盐）1 : 1 混合，得到的混合溶液中质子守恒为：

$$c(\text{弱酸/弱碱}) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{弱酸根/弱碱根}) + 2c(\text{OH}^-)$$

- $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液 ($\text{pH} = 4.76$) 中，若不考虑电离和水解，则溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。由于溶液为酸性，所以 CH_3COOH 的电离 $>$ CH_3COO^- 的水解，所以 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 。又因为 $c(\text{Na}^+)$ 不变，所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 。同时，由于水的电离程度很小，所以氢离子和氢氧根离子的浓度小于主要物质，且由于溶液是酸性，所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。
- 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液中 HCO_3^- 及其电离或水解出的所有离子（水溶液中存在的所有形态）物质的量浓度之和为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 氨水和 NH_4Cl 溶液混合，形成 $\text{pH} = 9$ 的溶液中，电荷守恒为：

$$c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$$

由于 $\text{pH} = 9$ ，所以 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ，所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ 。

- 对于题目中涉及到「中性溶液」的问题，一般优先考虑写出**电荷守恒**。中性溶液中， $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。
- 相同浓度的两种钠盐， pH 大的对应的**酸酸性**越弱， K_a 越小。
- 对于弱酸， $K_w = K_h \cdot K_a$ 。
- 设 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $c(\text{总}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ，室温下用 NaOH 溶液滴定 $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液至终点。在滴定过程中，由于滴定导致体积的增加，溶液的总物质的量浓度不断减小，所以物质的量浓度 $< 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 注意原来浓度为 x 的溶液，加入新的其它溶液，或滴定其它溶液，得到混合溶液的浓度不再是 x ，而应该 $< x$ 。
- $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中，由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 都会电离产生 OH^- ，所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+)$ 。或者从电荷守恒来说，因为 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)$ ，且 $c(\text{H}^+) \neq 0$ ，所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+)$ 。

注意：「完全中和」不等于「中性溶液」，对于涉及中性溶液的问题，应先找到当溶液「完全中和」时的溶液酸碱性，再进行分析。

例如：常温下，用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水滴定 10 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合溶液。由于当溶液**完全中和**时，氨水滴入量为 20 mL ，是 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 和 NH_4Cl 的混合溶液，其中， $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ **高中阶段默认为中性溶液**， NH_4Cl 是强酸弱碱盐，是酸性溶液。所以溶液**完全中和**时，溶液呈酸性。当溶液呈现中性时，氨水滴入量大于 20 mL ， $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$ 。

经典酸碱中和滴定 $\text{pH} - V$ 图像分析

解题步骤

1. 判断是「酸滴碱」还是「碱滴酸」；
2. 判断两者何时「完全中和」。（注意这里是「完全中和」而不是「呈中性」）
3. 求出恰好完全中和时溶液中的溶质以及溶液中的 pH ：正盐溶液，谁强显谁性；
4. 根据题意求解。

解题要点及注意事项

注意根据题目要求辨别其考察的题型，从而根据每个题型的求解方法求解。

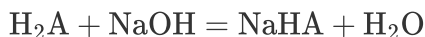
注意：实际上下面的解题要点大都在上文中的不同题型的解题方法中提过，但为了更快更熟练的求解题目，这里将常用的考点&要点总结整合一下。

1. 「强酸滴定弱碱」溶液显酸性，用甲基橙作为指示剂；「强碱滴定弱酸」溶液显碱性，用酚酞作为指示剂。
2. 遇到中性溶液中的离子浓度问题，要想到「电荷守恒」。
3. 「完全中和」 \neq 「中性」，求解溶液呈中性是体积的相关问题时，应该先抓「特殊点」随后再进行微调。
4. 溶液中的主要离子浓度都大于次要离子浓度（一般是 H^+ 和 OH^- ）。
5. 求解溶液 pH 的问题，且已知起始浓度和电离度，一般采用三段式。
6. 求解不同酸的电离常数，一般比较**未滴定**时的 pH，pH 越小， $c(H^+)$ 越大， K_a 越大。或者也可以比较对应正盐，即对应盐类的 pH 越高，其水解程度越大，根据**越弱越水解**，它对应的酸酸性就越弱，从而电离常数 K_a 越小。
7. 对于「恰好中和一半」的理解：溶液中有等量的弱酸及其盐。此时一般需观察溶液的 pH，从而根据 pH 判断出溶液中**电离和水解**的大小关系从而求解。此时溶液中的质子守恒（以 CH_3COOH 被 $NaOH$ 滴定为例）：

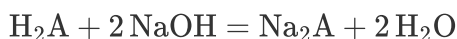
$$c(CH_3COOH) + 2c(H^+) = c(CH_3COO^-) + 2c(OH^-)$$

8. 中和浓度相同的三种**酸性不同**的弱酸，达到**中性**时需要的碱的量不同，所以此时虽然由于电荷守恒，弱酸跟离子物质的量浓度等于对应碱中非氢氧根离子的浓度，但由于碱的量不同，所以弱酸根离子的物质的量浓度也不同。
9. 当中和百分数达到 100%，或「完全中和」时，说明此时的溶液是一杯正盐水溶液。
10. **完全中和**浓度相同的酸性不同的 n 元酸，需要的碱的量相同。
11. 比较不同溶液中离子的浓度大小，尤其是不同溶液中存在**浓度相同的某种离子**时，应该写出每种溶液的电荷守恒，再根据浓度相同的离子比较大小。
12. 一元强碱滴定二元弱酸时，可视为「两次中和」，即：

第一次：当一元强碱与二元弱酸的物质的量之比为 1 : 1 时，有（以氢氧化钠作为一元强碱为例）：



第二次：当一元强碱与二元弱酸的物质的量之比为 2 : 1 时，有：



13. 滴定过程中体积会膨胀，所以若滴定初始时被滴定溶液的物质的量浓度为 $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，则滴定后的（或滴定过程中）溶液应该**小于** $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。
14. 题目中若出现比较特殊的 pH，例如已知某二元弱酸 H_2A 的 $-\lg K_{a_1} = 1.23$ ，然后图像中有某点 pH 为 1.23，可考虑将二元弱酸的第一步电离拆解观察，例如：

$$K_{a_1} = \frac{c(H^+) \cdot c(HA^-)}{c(H_2A)}$$

观察可知，当 $pH = 1.23$ 时，恰好有 $c(HA^-) = c(H_2A)$ ，可利用其求解问题。

15. 题目中所说的「反应终点」，一般指「完全中和点」。

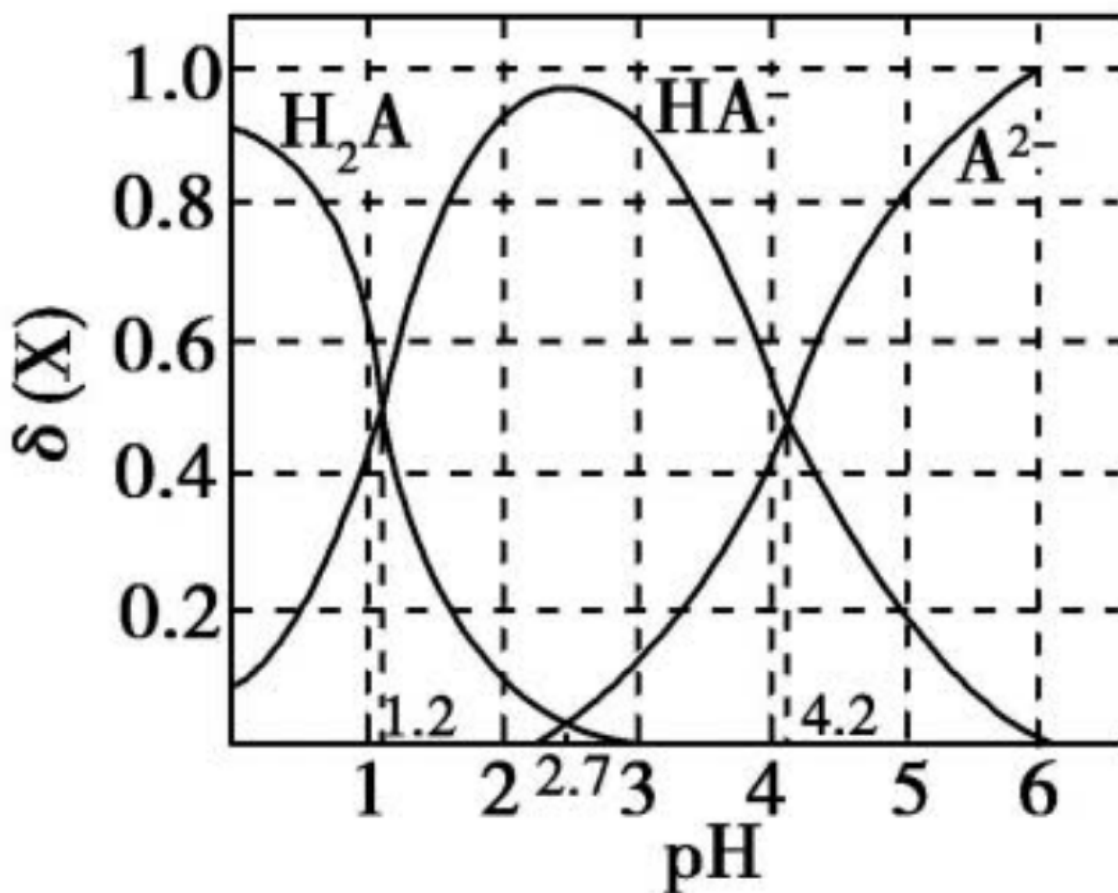
16. 离子的导电能力与其单个离子的电子数有关，一般电子数越大，导电能力越强。
17. 用同浓度盐酸滴定同浓度碳酸氢钠溶液，**完全中和时**溶液中虽然会产生 CO_2 和 H_2O ，但并不是所有的碳都会转化成 CO_2 ，溶液中还有一部分 H_2CO_3 。
18. 同浓度的 NaOH 溶液和 NaHCO_3 溶液混合，得到的 Na^+ 浓度始终保持不变。
19. 比较有关 K_a , K_h , K_w 大小的题目要注意电离与水解的关系，以及他们仨之间存在怎样的等式。
20. 有关水的电离平衡问题，牢记：抑制水电离 \rightarrow 加酸或加碱；促进水电离 \rightarrow 可水解的盐。所以一般酸碱滴定中水的电离程度是**先增大后减小**。

分布分数图像分析

物质的量分数与 pH 图像

关键点：对应两个物质的曲线交点。

例如：改变 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二元弱酸 H_2A 溶液的 pH 的分布分数图像如下。



则对于图中第一个交点，说明 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ ，由于

$$K_{a_1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$$

所以 $K_{a_1} = c(\text{H}^+)$ 。由于 $\text{pH} = 1.2$ ，所以 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即 $K_{a_1} = 10^{-1.2}$ 。

同理，根据图中第三个交点得到 $K_{a_2} = 10^{-4.2}$ 。同时若改变 pH 前后溶液体积不变，则第三个交点时， $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

那么 NaHA 中 HA^- 的水解平衡常数为：

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.2}} = 10^{-12.8}$$

所以 NaHA 的电离平衡常数 $K_{a_2} \gg$ 水解平衡常数 K_h , 所以 NaHA 在常温下 $\text{pH} < 7$ 。

对于图中第二个交点, 即 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$, 有:

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = c^2(\text{H}^+)$$

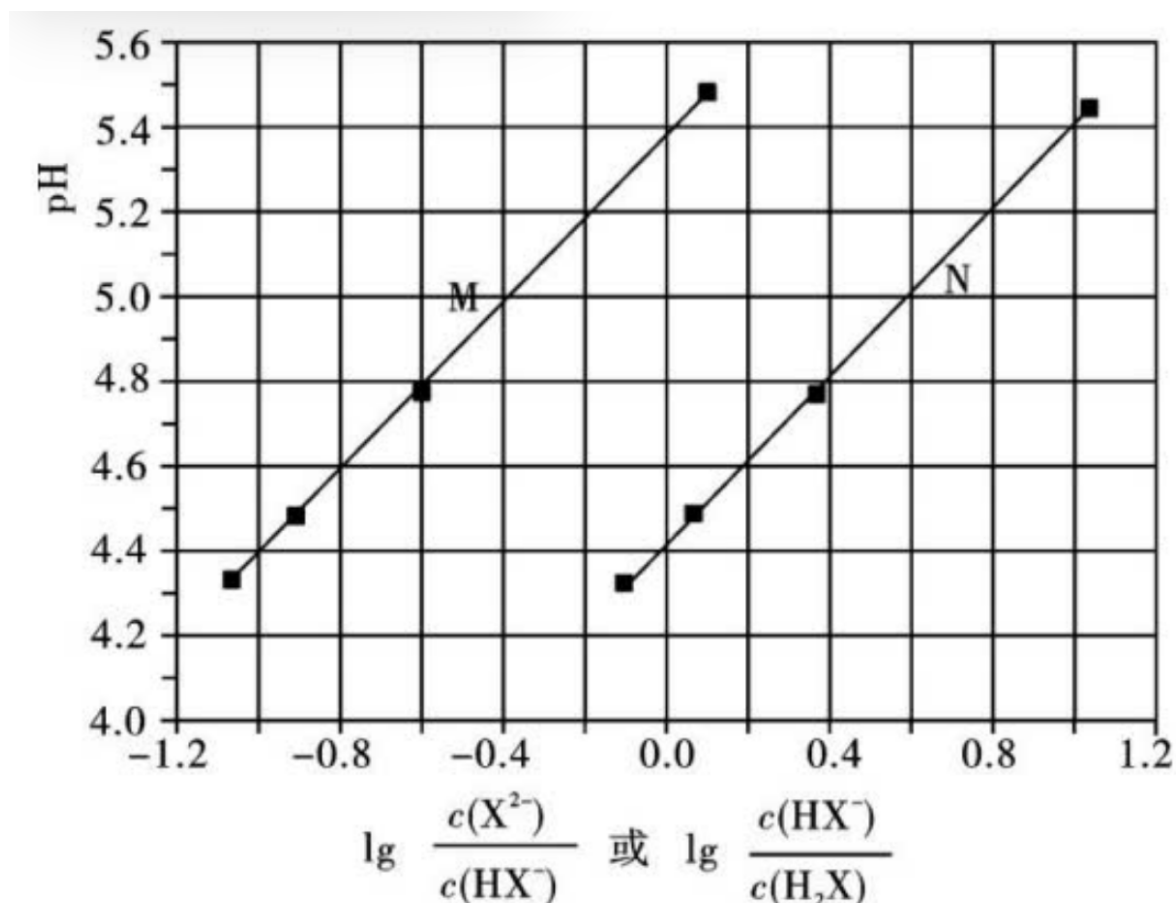
所以

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{\frac{1}{2}} \\ \Rightarrow \text{pH} &= -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}(K_{a_1} \cdot K_{a_2}) = -\frac{1}{2}K_{a_1} - \frac{1}{2}\lg K_{a_2} \end{aligned}$$

浓度之比的 lg 值与 pH 图像

关键点: lg 值为 0, 即两种物质的浓度相等的点。

例如: 常温下将 NaOH 溶液滴加到己二酸 H_2X 溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。



- 当 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0$ 时, $c(\text{X}^{2-}) = c(\text{HX}^-)$, 由于

$$K_{a_2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$$

- 当 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 0$ 时, $c(\text{HX}^-) = c(\text{H}_2\text{X})$, 由于

$$K_{a_1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$$

由于 $K_{a_1} > K_{a_2}$, 所以 $K_{a_1} = 10^{-4.4}$, $K_{a_2} = 10^{-5.4}$ 。从而可以判断出 M 曲线表示的是 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, N 曲线表示的是 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 。

判断混合溶液中离子浓度的关系也可以利用 K_a 。

例如当混合溶液呈中性时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 K_{a_2} 的表达式可得

$$\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = \frac{K_{a_2}}{c(\text{H}^+)} = 10^{1.6} > 1$$

所以 $c(\text{H}^+) > K_{a_2}$ 。

或者也可以由图像得到:

当 $\text{pH} = 7$ 时, $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$, 即 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 1$, 说明 $c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-)$ 。

有关数量级的定义:

对于 $a \times 10^b$, 其中 $1 \leq a < 10$, 即 $10^0 \leq a < 10^1$, 数量级为 10^b 。所以 $10^{5.4} = 10^{0.6} \times 10^{-6}$, 即数量级为 10^{-6} 。

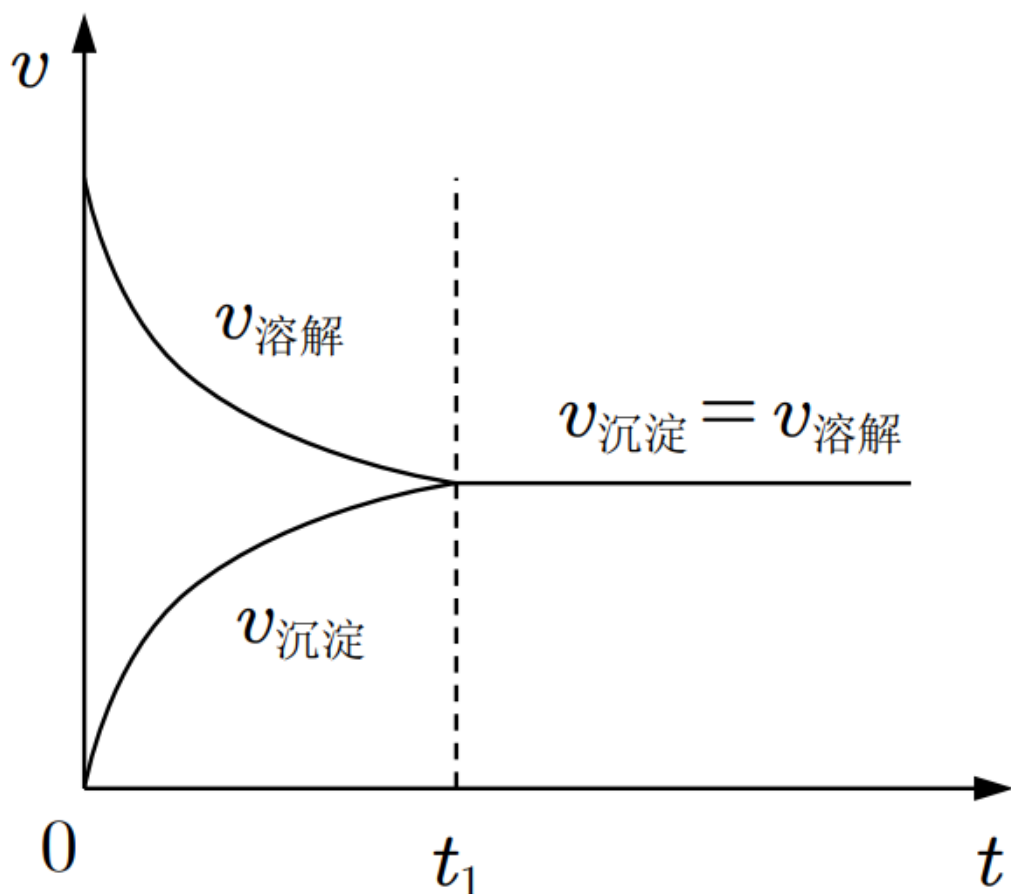
沉淀溶解平衡

基本概念

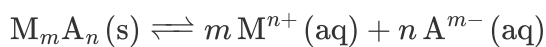
概念

在一定温度下, 当沉淀和溶解的速率相等时, 形成饱和溶液, 达到平衡状态, 把这种平衡称为沉淀溶解平衡。

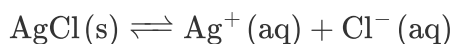
建立



方程式



例如，AgCl 沉淀溶解平衡方程式为：



注意：写沉淀溶解平衡方程式时，为了与电解质电离区分开来，必须要写状态。

影响因素

内因

难溶电解质本身的性质是主要决定因素。

外因

温度、浓度、同离子效应等，其影响符合「勒夏特列原理」。

- 温度：绝大多数难容盐的溶解是**吸热**过程，升高温度，平衡向溶解的方向移动，少数平衡向生成沉淀的方向移动，如 $Ca(OH)_2$ 的溶解平衡。
- 同离子效应：假如与电解质电离的离子相同的可溶性盐，平衡向生成沉淀的方向移动，溶解度减小。
- 外加其他物质：向平衡体系中加入可与体系中某些离子反应生成更难溶、或更难电离、或气体的离子，或与电解质电离的离子反应时，平衡向溶解的方向移动。例如，在 CuS 溶液中加入 HNO_3 ，可以氧化 S^{2-} ，降低溶液中的 S^{2-} 含量，从而使平衡正向移动。

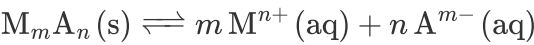
溶度积 K_{sp} 的概念与表达式

定义

在一定温度下，沉淀溶解平衡的平衡常数称为溶度积常数，简称**溶度积**，用 K_{sp} 表示。

表达式

对于沉淀溶解平衡：



其中：

$$K_{sp} = c^m(M^{n+}) \cdot c^n(A^{m-})$$

注意： K_{sp} 的表达式**不用**除以 $c(M_m A_n)$ 。

意义

溶度积 K_{sp} 反应了物质在水中的溶解能力。

对于阴、阳离子个数比相同的电解质（相同类型的电解质溶液）， K_{sp} 的数值越大，电解质在水中的溶解能力越强；数值越小，溶解度越小（越难溶）。

影响因素

溶度积 K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关，一般温度越高， K_{sp} 增大。

应用

以 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad \Delta H > 0$ 为例（AgCl 固体足量）：

外界条件	移动方向	平衡后 $c(Ag^+)$	平衡后 $c(Cl^-)$	K_{sp}
升高温度	正向移动	增大	增大	增大
加水稀释	正向移动	不变	不变	不变
加入少量 $AgNO_3$	逆向移动	增大	减小	不变
通入 HCl	逆向移动	减小	增大	不变
通入 H_2S	正向移动	降低	增大	不变

说明：

- 加水稀释后， $c(Ag^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 会减小，同时又因为 AgCl 固体**足量**，所以 AgCl 会无限补充，不断溶解，平衡正向移动，从而使得 $c(Ag^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 不断增大，直至与原来相同，所以最终 $c(Ag^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 不变。**注意：这里由于 AgCl 固体足量可以无限补充，所以不符合「勒夏特列原理」，这一点与盐类水解和水的电离不同。**
- 通入 H_2S 固体后，由于 H_2S 固体难溶，其会与 Ag^+ 反应生成 Ag_2S 沉淀，使得溶液中的 $c(Ag^+)$ 减小，从而使得平衡正向移动， $c(Cl^-)$ 增大。

溶度积 K_{sp} 与溶解度

- 对于阴、阳离子个数比相同的难溶电解质, K_{sp} 越大, 说明难溶电解质在水中的溶解能力越大。例如: $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgBr}) > K_{sp}(\text{AgI})$, 则溶解度: $S(\text{AgCl}) > S(\text{AgBr}) > S(\text{AgI})$ 。
- 对于阴、阳离子个数比不同的电解质, K_{sp} 小的电解质的溶解度不一定比 K_{sp} 大的溶解度小。例如: $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K_{sp}(\text{AgCl})$, 但 Ag_2CrO_4 的溶解度大于 AgCl 的溶解度。因此, 不能通过比较 K_{sp} 数值的大小来确定溶解度的大小。

例: 已知

$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$, 某溶液中含有 Cl^- 、 Br^- 和 CrO_4^{2-} , 浓度均为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序是什么。

首先, AgCl 和 AgBr 是阴、阳离子个数比相同的难溶电解质, 由于 $K_{sp}(\text{AgCl}) > K_{sp}(\text{AgBr})$, 所以 AgCl 在水中的溶解度更大。

设 Ag_2CrO_4 中 Ag^+ 被溶解掉了 $2x$, 则根据 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, 可知 CrO_4^{2-} 被溶解了 x , 那么根据溶度积可得 $(2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 9 \times 10^{-12}$, 所以 $x \approx 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 同理, 设 AgCl 中 Ag^+ 被溶解掉了 y , 则有 $y^2 = 1.56 \times 10^{-10}$, 所以 $y \approx 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所以 Ag_2CrO_4 的溶解度更大。

综上, 三种溶质的溶解度为 $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > S(\text{AgCl}) > S(\text{AgBr})$, 所以三种阴离子产生沉淀的先后顺序是 Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 。

溶度积 K_{sp} 与离子积 Q

根据某温度下难溶电解质的溶度积与该溶液中的离子积 Q 的相对大小, 可以判断该温度下的溶液中难溶电解质的沉淀或溶解情况。

以 $\text{A}_m + \text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$ 为例:

	溶度积	离子积
概念	沉淀溶解的平衡常数	溶液中有关离子浓度幂的乘积
符号	K_{sp}	Q
表达式	$K_{sp}(\text{A}_m\text{B}_n) = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 式中的浓度为平衡浓度	$Q_c(\text{A}_m\text{B}_n) = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 式中的浓度时任意浓度

应用——判断在一定条件沉淀能否生成或溶解:

- $Q_c < K_{sp}$: 溶液不饱和, 无沉淀析出。
- $Q_c = K_{sp}$: 溶液饱和, 沉淀与溶解处于平衡状态。
- $Q_c > K_{sp}$: 溶液过饱和, 有沉淀析出。

应用

沉淀的生成

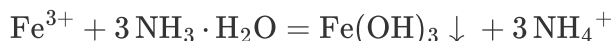
应用

在无机物的制备和提纯、废水处理等领域，常利用生成沉淀来达到分离或除去某些离子的目的。

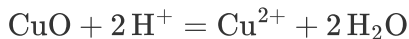
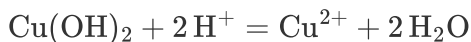
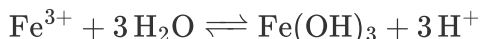
方法

1. 调节 pH 法：

- 除去 NH_4Cl 中的 FeCl_3 ：溶于水，加氨水调节 pH，方程式

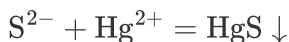


- 除去 CuCl_2 中的 FeCl_3 ：加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 CuO ，方程式

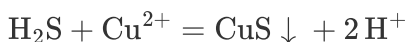


2. 沉淀剂法：

- 除去废水中的 Hg^{2+} ：加入 Na_2S ，方程式



- 除去废水中的 Cu^{2+} ：通入 H_2S ，方程式

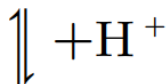
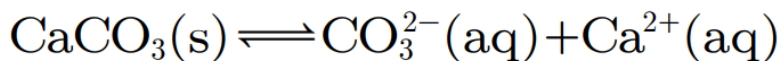


注意： Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 用 S^{2-} 会形成极难溶沉淀。

沉淀的溶解

原理

在实际应用中，常常会遇到需要使难溶物质溶解的问题。根据平衡移动原理，对于在水中难溶的电解质，如果能设法不断地移去平衡体系中的相应离子，使平衡向溶解方向移动，就可以使沉淀溶解，如 CaCO_3 沉淀可溶于盐酸中。



应用

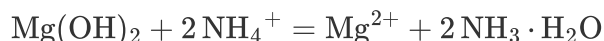
实验操作	实验现象	原因解释
	白色沉淀	难溶于水
	白色沉淀溶解	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$ $2\text{HCl} = 2\text{Cl}^{-} + \begin{array}{c} + \\ 2\text{H}^{+} \\ \parallel \\ 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$
	白色沉淀溶解	溶液中原有平衡： $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$ 加入 NH_4Cl 后，有 $\text{NH}_4^{+} + \text{OH}^{-} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， 从而使得溶液中 $c(\text{OH}^{-})$ 降低，平衡正向移动， Mg(OH)_2 溶解。

结论： Mg(OH)_2 沉淀不仅能被盐酸溶解，还能被 NH_4Cl 溶解。

总结——沉淀溶解的方法

1. 酸溶法：如 CaCO_3 溶于盐酸， Al(OH)_3 、 Cu(OH)_2 溶于强酸等。

2. 盐溶法：如 Mg(OH)_2 可溶于 NH_4Cl 溶液中，方程式：



3. 氧化还原法：如 Cu_2 、 HgS 等可溶于 HNO_3 中，方程式：



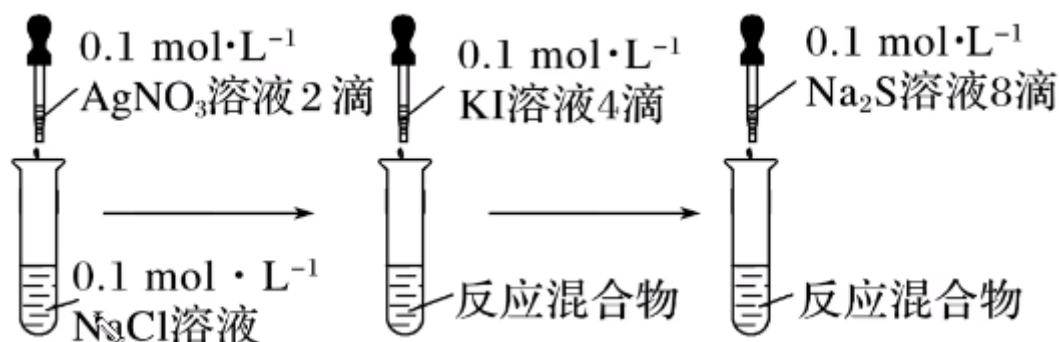
4. 配合物法：如 AgCl 可溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，方程式：



沉淀的转化

实验—— AgCl 、 AgI 、 Ag_2S 的转化

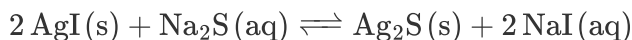
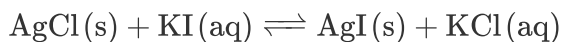
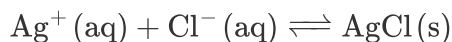
实验操作：如图所示。



实验现象：

- 第一步操作后：有白色沉淀生成。
- 第二步操作后：白色沉淀转化为黄色沉淀。
- 第三步操作后：黄色沉淀转化为黑色沉淀。

实验原理：



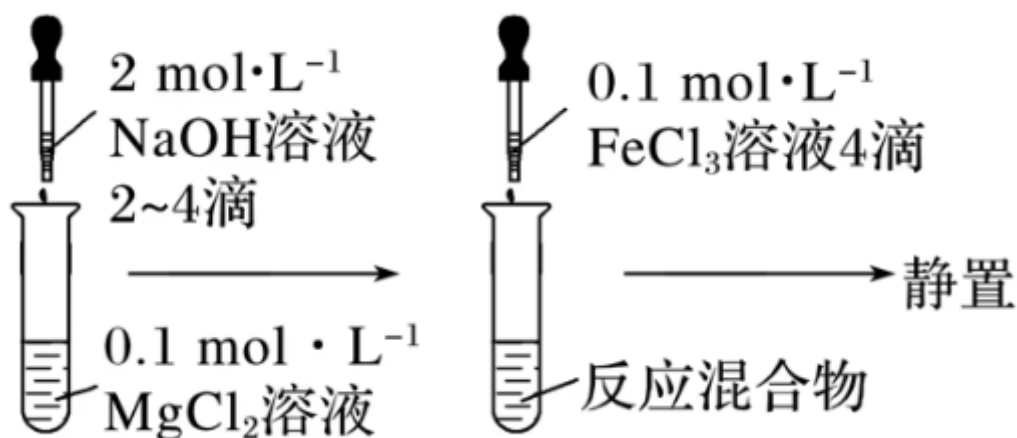
实验结论：

溶解度： $\text{Ag}_2\text{S} < \text{AgI} < \text{AgCl}$ 。

注意：结论是溶解度之间的大小比较，而非 K_{sp} 。

实验二—— $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的转化

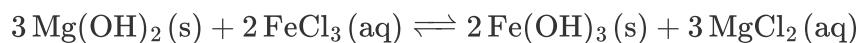
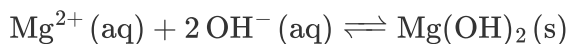
实验操作：如图所示。



实验现象：

- 第一步操作后：有白色沉淀产生。
- 第二步操作后：白色沉淀转化为红褐色沉淀。

实验原理：



实验结论：

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，说明溶解度 $\text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

规律

溶解度小的沉淀转化为溶解度更小的沉淀容易实现，溶解度相差越大，转化越容易。

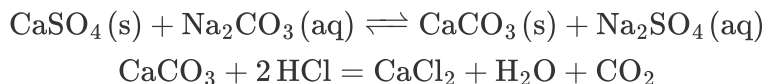
实际生活中的应用

锅炉除水垢（含有 CaSO_4 ）

操作：先加 Na_2CO_3 溶液，再加稀盐酸。

原理：

根据 CaSO_4 是微溶物, CaCO_3 是难溶物, 前者溶解度大于后者, 可以有:



补充: 高中四大微溶物: Ag_2SO_4 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 。

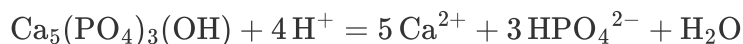
自然界中的矿物的转化



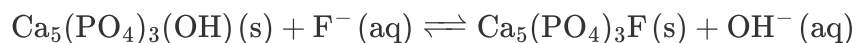
原理: ZnS 和 PbS 可以转化成与其相比溶解度更小的 CuS 。

氟化物预防龋齿

牙齿表面的釉质层, 主要成分是难溶的羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 。口腔中的有机酸使釉质层溶解:



氟离子能与羟基磷灰石反应, 生成溶解度更小的氟磷灰石, 更能抵抗酸的腐蚀:

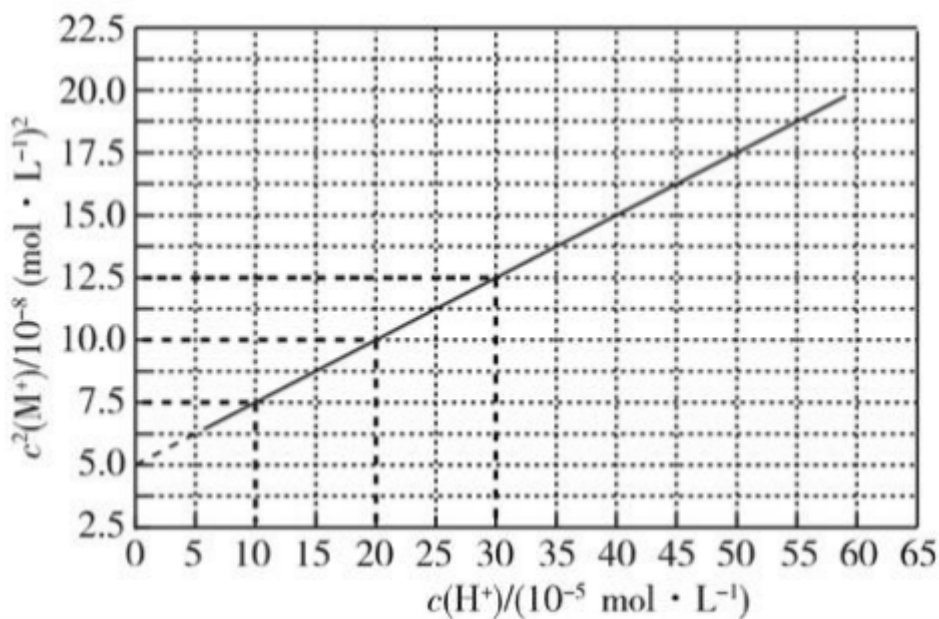


其中含氟牙膏就用的是这个原理。

平衡图像分析

例题

例 (2021 全国乙卷): HA 是一元弱酸, 难溶盐 MA 的饱和溶液中 $c(\text{M}^+)$ 随着 $c(\text{H}^+)$ 而变化, M^+ 不发生水解。实验发现, 298 K 时 $c^2(\text{M}^+) \sim c(\text{H}^+)$ 为线性关系, 如图中实线所示。下列叙述错误的是 ()



- A. 溶液 $\text{pH} = 4$ 时, $c(\text{M}^+) < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. MA 的溶度积 $K_{sp}(\text{MA}) = 5.0 \times 10^{-8}$
- C. 溶液 $\text{pH} = 7$ 时, $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$
- D. HA 的电离常数 $K_a(\text{HA}) \approx 2.0 \times 10^{-4}$

解析：

方法一

- A 选项：当 $\text{pH} = 4$ 时，相当于 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，由图可得，此时 $c^2(\text{M}^+) = 7.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以 $c(\text{M}^+) = \sqrt{7.5} \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- B 选项：当 $c(\text{H}^+) = 0$ 时，溶液中**不存在「外加酸」**，此时有 $\text{MA}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ ， A^- 的水解可忽略不计（注意当外加酸不为 0 时不可忽略不计）。所以 $c(\text{M}^+) \approx c(\text{A}^-)$ ，所以 $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \times c(\text{A}^-) = c^2(\text{M}^+) = 5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- C 选项：如果题目外加酸是 HA ，则根据 $\text{MA}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ 和 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 得到：当 $c(\text{HA})$ 增大（即 $c(\text{H}^+)$ 增大）时， HA 电离程度增大，所以 $c(\text{A}^-)$ 增大，从而根据「同离子效应」使得 MA 的沉淀溶解平衡逆向移动，使得 $c(\text{M}^+)$ 降低，但图像显示其升高，所以所加酸不是 HA 。而加入其他的酸一定带有酸根离子，所以溶液中的电荷守恒不是 $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，即该式不成立。
- D 选项：由于求的是 $K_a(\text{HA})$ ，根据定义可知 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ ，所以当 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ 时， $K_a(\text{HA}) = c(\text{H}^+)$ 。由于「**外加酸**」不是 HA ， M^+ 不存在水解， A^- 存在水解，所以有物料守恒： $c(\text{M}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ ，当 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ 时， $c(\text{A}^-) = \frac{1}{2}c(\text{M}^+)$ 。结合选项 B 分析，从而得到 $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-) = \frac{1}{2}c^2(\text{M}^+) = 5.0 \times 10^{-8}$ ，所以 $c^2(\text{M}^+) = 10 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据图像可得，此时 $c(\text{H}^+) = 20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即 $K_a(\text{HA}) = 2 \times 10^{-4}$ 。

方法二

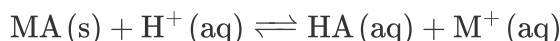
说明：以下分析中 K_{sp} 表示 $K_{\text{sp}}(\text{MA})$ ， K_a 表示 $K_a(\text{HA})$ 。

A C 选项同方法一。

由于已知 $c^2(\text{M}^+) \sim c(\text{H}^+)$ 成线性关系，所以可设

$$c^2(\text{M}^+) = kc(\text{H}^+) + b$$

原题中通过外加酸不断加入氢离子，使得 $c(\text{M}^+)$ 也不断升高，那么从宏观上有：



该反应的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{M}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}}{K_a}$$

根据解法一有**物料守恒**如下：

$$c(\text{M}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) \longrightarrow c(\text{HA}) = c(\text{M}^+) - c(\text{A}^-)$$

代入 K 的表达式中得到：

$$K = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{M}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{[c(\text{M}^+) - c(\text{A}^-)] \cdot c(\text{M}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{M}^+) - c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{M}^+) - K_{\text{sp}}}{c(\text{H}^+)}$$

所以

$$\frac{c^2(\text{M}^+) - K_{sp}}{c(\text{H}^+)} = \frac{K_{sp}}{K_a} \longrightarrow c^2(\text{M}^+) = \frac{K_{sp}}{K_a} c(\text{H}^+) + K_{sp} \longrightarrow \begin{cases} k = \frac{K_{sp}}{K_a} \\ b = K_{sp} \end{cases}$$

观察图像有：

$$\begin{cases} K_{sp} = b = 5.0 \times 10^{-8} \\ \frac{K_{sp}}{K_a} = k = \frac{(7.5 - 5.0) \times 10^{-8}}{10 \times 10^{-5}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} K_{sp} = 5.0 \times 10^{-8} \\ K_a = 2.0 \times 10^{-4} \end{cases}$$

可得到 BD 选项正确。

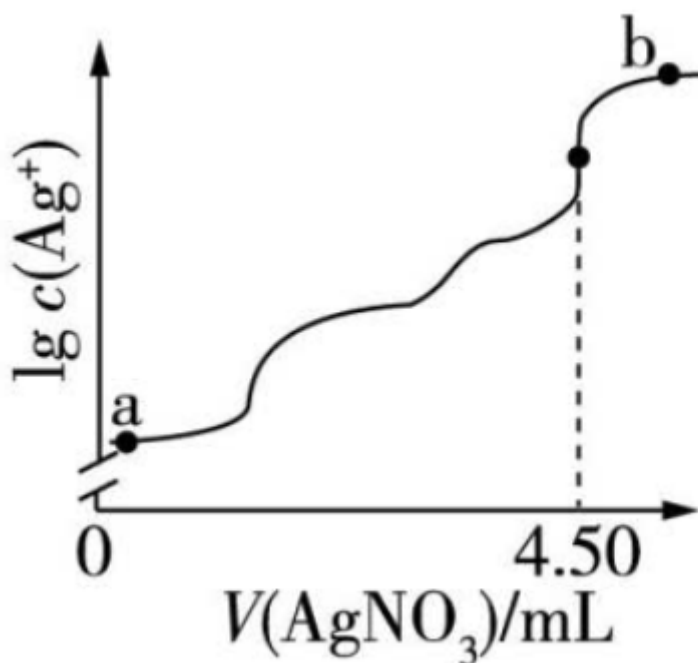
易错点及注意事项

1. 题目若告诉某种离子浓度的 $-\lg$ 值为 x ，说明该离子浓度为 $10^{-x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
2. 一般离子浓度若小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 视为完全沉淀。
3. 两杯体积均为 1 L 的溶液混合，得到的新溶液中各种离子的浓度是原来的一半。

沉淀滴定曲线图

例题

例（2022 湖南）：室温时，用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 AgNO_3 溶液滴定 15.00 mL 浓度相等的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 混合溶液，通过电位滴定法获得 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 与 $V(\text{AgNO}_3)$ 的关系曲线如图所示[忽略沉淀对离子的吸附作用。若溶液中离子浓度小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，认为该离子沉淀完全。 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ， $K_{sp}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$ ， $K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$]。下列说法正确的是：



- A. a 点：有白色沉淀生成
- B. 原溶液中 I^- 的浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- C. 当 Br^- 沉淀完全时，已经有部分 Cl^- 沉淀。
- D. b 点： $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-) > c(\text{Ag}^+)$

解析：

- A 选项：由图可知，整个滴定过程中一共产生了三次沉淀，又由于 $K_{sp} : \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ ，所以 AgI 先沉淀，由于 AgI 是红色沉淀（AgBr 是浅黄色沉淀，AgCl 是白色沉淀），所以 a 点应该是由黄色沉淀产生。
- B 选项：由图可知，溶液第三次沉淀时，加入的 AgNO_3 是 4.5 mL，又由于 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 浓度相等，根据沉淀顺序可知当 AgI 恰好完全沉淀时， $V(\text{AgNO}_3) = 1.5 \text{ mL}$ ，根据此时 $n(\text{Ag}^+) = n(\text{I}^-)$ ，那么有 $0.1 \times 1.5 \times 10^{-3} = c(\text{I}^-) \times 15 \times 10^{-3}$ ，可以得到 $c(\text{I}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- C 选项：当 Br^- 沉淀完全时，根据题意可知，此时 $c(\text{Br}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据 $K_{sp} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 5.4 \times 10^{-13}$ ，可计算得到 $c(\text{Ag}^+) = 5.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时 $\text{Cl}^- = 0.01 \times \frac{15}{18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Q(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 4.5 \times 10^{-10}$ ，此时 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} < Q(\text{AgCl})$ ，所以确实产生了 Cl^- 沉淀。
- D 选项：b 点时 AgNO_3 过量，所以此时 $c(\text{Ag}^+)$ 最大。再根据三个沉淀的 K_{sp} 可得 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-)$ 。

易错点及注意事项

1. 对于题目涉及到的「恰好沉淀一半」的问题，计算某离子浓度时，体积不是最开始的体积，需要用原物质的量除以新的体积。
2. 对于沉淀溶解曲线图上的点，都满足 $K_{sp} = Q$ 。
3. 利用 AgNO_3 标准溶液滴定未知浓度的 Cl^- ，一般用 K_2CrO_4 溶液作指示剂。

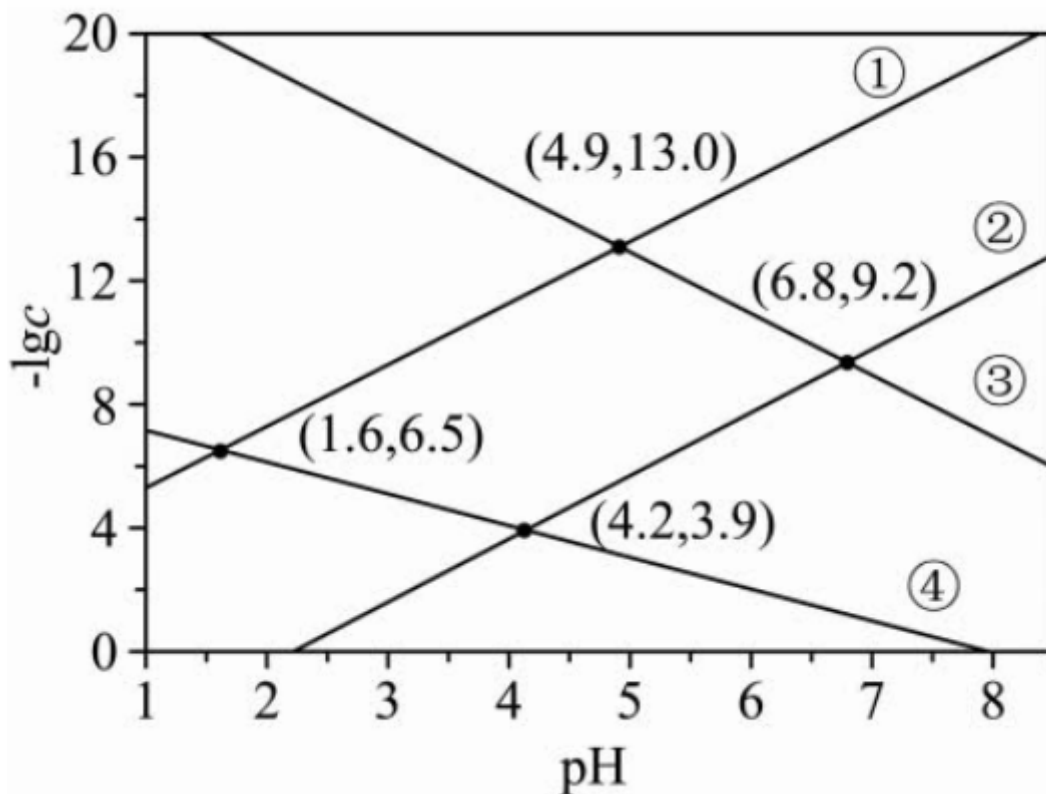
原因：根据计算可得，AgCl 的溶解度较小，先沉淀。又因为 AgCl 和 Ag_2CrO_4 沉淀颜色不同，所以当出现 AgCl 白色沉淀后，再滴入 AgNO_3 ，就会出现 Ag_2CrO_4 红棕色沉淀，说明 AgCl 已经完全沉淀。

判定：滴入最后半滴 AgCl 标准液，出现红棕色沉淀，且 30 s 沉淀不消失，则达到沉淀平衡。

对数图像、分布分数图像分析

例题

例 1（2023 辽宁卷）：某废水处理过程中始终保持 H_2S 饱和，即 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，通过调节 pH 使得 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 形成硫化物而分离，体系中 pH 与 $-\lg c$ 的关系如下图所示，c 为 HS^- 、 S^{2-} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$ 。下列说法正确的是（ ）



- A. $K_{sp}(\text{CdS}) = 10^{-18.4}$
- B. ③为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线
- C. $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-8.1}$
- D. $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$

解析：

由于纵轴表示 $-\lg c$ ，所以从下到上 c 逐渐减小。

由 H_2S 的两次电离得，随着 pH 的增大， HS^- 和 S^{2-} 的浓度都逐渐增大，同时在 pH 较低时， $c(\text{HS}^-)$ 更大，所以 ④ 是 HS^- 曲线图，③ 是 S^{2-} 曲线图。

又有 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$ 得，同 pH 下，溶液中 $c(\text{Ni}^{2+})$ 更大，所以 ① 表示 Ni^{2+} 曲线图，② 表示 Cd^{2+} 曲线图。

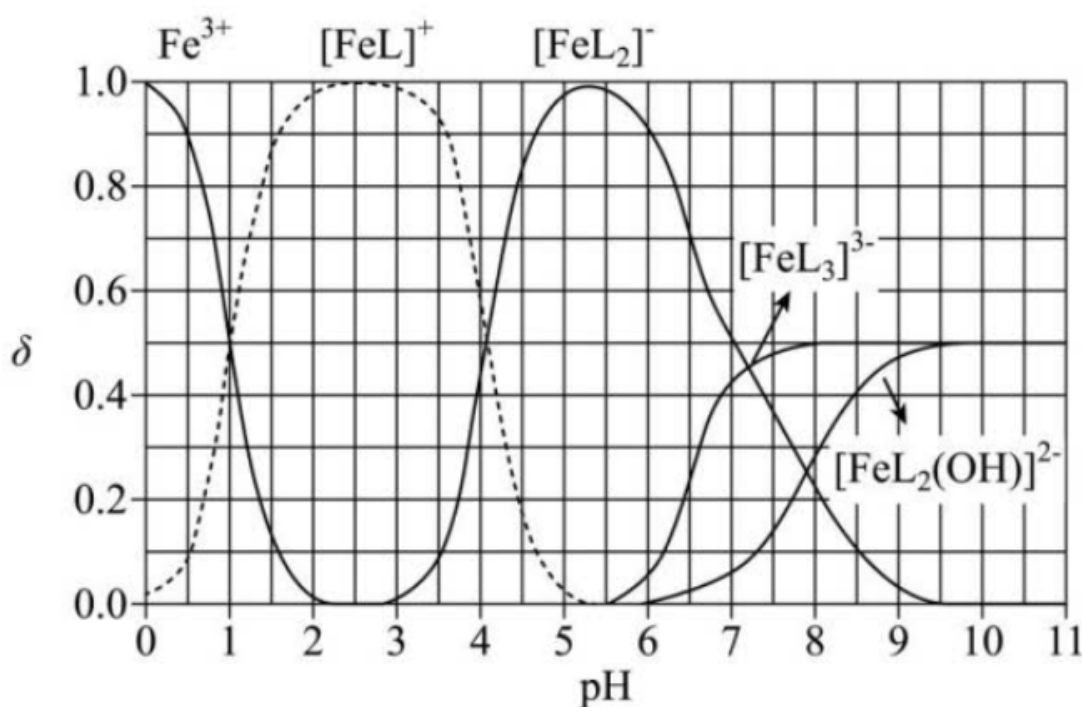
- A 选项：根据图像可知，当 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$ 时，图像处于 (4.9, 13.0) 这个点，此时 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以 $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-26}$ 。
- B 选项：根据上述分析可知，B 错误。
- C 选项：由图像可知，当 $\text{pH} = 1.6$ 时， $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HS}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{10^{-1}} = 10^{-7.1}。$$
- D 选项：由图像可知：

$$\begin{aligned}
 K_{a_1}(\text{H}_2\text{S}) \times K_{a_2}(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} \\
 &= \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} \\
 &= \frac{(10^{-4.9})^2 \times 10^{-13}}{10^{-1}} \\
 &= 10^{-21.8}
 \end{aligned}$$

根据 C 选项分析中得到的 $K_{a_1}(\text{H}_2\text{S})$, 可计算得到 $K_{a_2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$ 。

例 2 (2023 湖北卷) H_2L 为某邻苯二酚类配体, 其 $pK_{a_1} = 7.46$, $pK_{a_2} = 12.4$ 。常温下构建 $\text{Fe(III)} - \text{H}_2\text{L}$ 溶液体系, 其中 $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。体系中含 Fe 物种的组分分布系数 δ 与 pH 的关系如图所示。分布分数 $\delta(x) = \frac{c(x)}{2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$, 已知 $\lg 2 \approx 0.30$, $\lg 3 \approx 0.48$ 。下列说法正确的是 ()



Fe(III)- H_2L 体系部分物种分布图

- A. 当 $\text{pH} = 1$ 时, 体系中 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HL}^-)$
- B. pH 在 $9.5 \sim 10.5$ 之间, 含 L 的物种主要为 L^{2-}
- C. $\text{L}^{2-} + [\text{FeL}]^+ \rightleftharpoons [\text{FeL}_2]^-$ 的平衡常数的 $\lg K$ 约为 14
- D. 当 $\text{pH} = 10$ 时, 参与配位的 $c(\text{L}^{2-}) \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

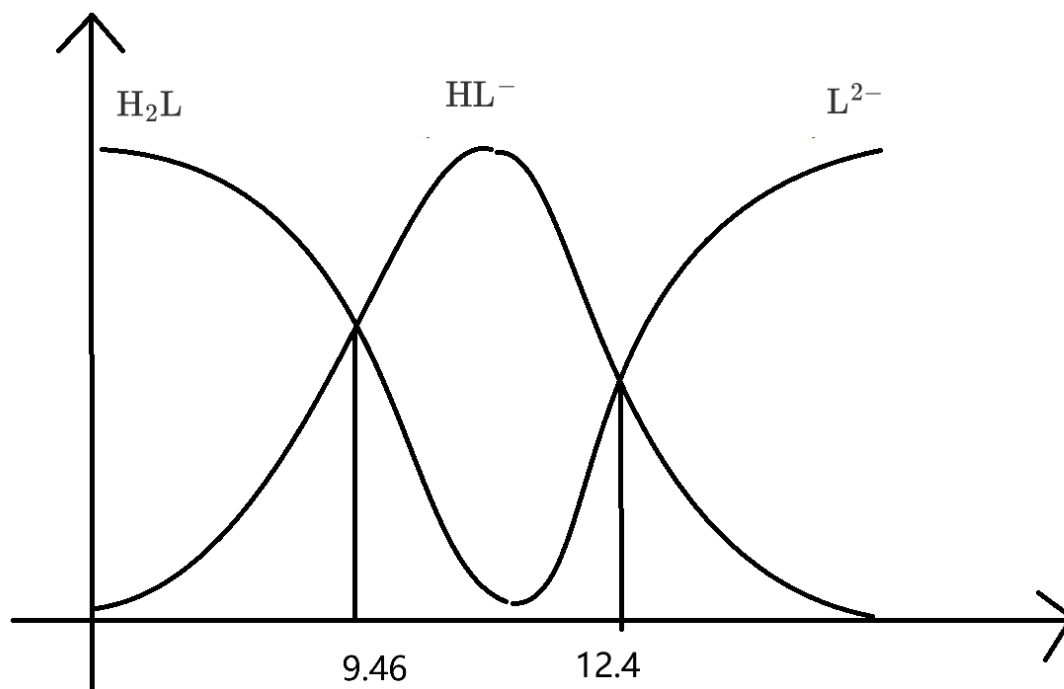
解析:

- A 选项: 由图可知, 当 $\text{pH} = 1$ 时, $c([\text{FeL}]^+) = 0.5 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以溶液中剩余的 $c(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据 $\text{pH} = 1$ 可知此时 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以对应 $c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由题意可得

$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} = \frac{0.1 \times c(\text{HL}^-)}{4.9 \times 10^{-3}} = 10^{-7.46}, \text{ 可解得 } c(\text{HL}^-) \approx 4.9 \times 10^{-9.46}.$$

所以此时溶液中有 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{HL}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

- B 选项: 当 pH 在 9.5 ~ 10.5 之间时, 根据图像可知, 此时溶液中含铁离子主要是 $c([\text{FeL}_3]^{3-}) = c([\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}) = 0.5 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以其消耗的 L^{2-} 的浓度为 $3.0 \times 10^{-4} + 2.0 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以此时溶液中剩余的 $c(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-4} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 画出此时 H_2L , HL^- , L^{2-} 的分布分数图像如下:



当 pH 在 9.5 ~ 10.5 之间时, 大约位于图中两交点中点, 此时几乎全为 HL^- , 所以此时 $c(\text{HL}^-) \approx 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以含 L 的物种主要为 HL^- 。

- C 选项: 由图可知, 当 $c([\text{FeL}_2]^-) = c([\text{FeL}]^+)$ 时, $\text{pH} \approx 4.1$, 此时 $c([\text{FeL}_2]^-) = c([\text{FeL}]^+) = 0.5 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 消耗掉的 L 是 $2.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-4} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 4.1 时, 根据 B 选项绘制的分布分数图像可知, 主要以 H_2L 为主, 所以剩余的 $c(\text{H}_2\text{L}) = 4.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})}$, 代入相关值可计算得到此时 $c(\text{L}^{2-}) = 4.7 \times 10^{-14.66} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又因为 $K = \frac{c([\text{FeL}_2]^-)}{c([\text{FeL}]^+) \cdot c(\text{L}^{2-})} = \frac{1}{c(\text{L}^{2-})}$, 代入相关值并转化求得, $\lg K \approx 13.96 \approx 14$ 。
- D 选项: 由 B 选项分析可得, 参与配位的 $c(\text{L}^{2-}) \approx 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键点

弄清楚给定图像横纵坐标轴的浓度大小关系 (从上往下是从小到大还是从大到小), 学会利用图像进行分析, 弄清每一个交点的化学意义。

易错点及注意事项

1. 若给定图像坐标轴是 $-\lg c$, 则从左到右, 从上到下, c 逐渐增大; 反之, 逐渐减小。
2. 题目给定的 Fe(III) 指的是三价铁。
3. 若一个物质同时存在 K_{a1} 和 K_{a2} , 若其中一个难以求解时, 可以考虑求出另一个然后变形得到。

