# 第3章 电解质溶液

## 3.1典型试题及解析

**例3-1.** 若要比较一些难溶电解质溶解度的大小，是否可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较，即：溶度积较大的，溶解度应较大；溶度积较小的，溶解度也较小，为什么？

**答:** 同一类型的难溶电解质可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较，否则不能。因为存在着化学计量数的方次问题。

**例3-2.** 写出下列各种物质的共轭酸。

 HS− H2O  S2− [Al(OH)(H2O)5]2+

**解：**  H2S H3O+  HS− [Al(H2O)6]3+

**例3-3.** 写出下列各种物质的共轭碱。

H3PO4  HAcHS− HNO3  HClO  [Al(H2O)6]3+

**解：**  Ac−  S2−  ClO−  [Zn(OH)(H2O)5]+

**例3-4.** 要使沉淀溶解，可采用哪些措施？举例说明。

**答:** 措施主要有加酸、加碱、加配合剂(形成配合物)、加氧化剂。例如：

Fe(OH)3 + 3HCl = FeCl3 + 3H2O

Al(OH)3 +NaOH = Na[Al(OH)4]

AgCl + 2NH3 = [Ag(NH3)2]Cl

3CuS + 8HNO3 = 3Cu(NO3)2 + 2NO↑+ 4H2O↓+ 3S

**例3-5.** 计算下列各溶液的pH值：

(1) 20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 HCl和20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 NH3⋅H2O溶液混合；

(2) 20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 HCl和20 cm3 0.20 mol⋅dm−3 NH3⋅H2O溶液混合；

(3) 20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 NaOH和20 cm3 0.20 mol⋅dm−3 NH4Cl溶液混合；

(4) 20 cm3 0.20 mol⋅dm−3 HAc和20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 NaOH溶液混合；

(5) 20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 HCl和20 cm3 0.20 mol⋅dm−3 NaAc溶液混合；

(6) 20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 NaOH和20 cm3 0.10 mol⋅dm−3 NH4Cl溶液混合。

**解：**(1) HCl为强酸，NH3为弱碱，两者量皆为0.10×20 = 2 mmol，故能完全反应，生成NH4Cl。



设平衡时，*c*(H+) = *x* mol·dm−3

 + H2O ⇌ NH3⋅H2O+ H+，

平衡浓度/mol⋅dm−3 0.050− *x x x*

又 

所以

解得*x* = 5.3×10-6 mol·dm−3

pH = −lg*c*(H+) = −lg(5.3×10−6) = 5.28

(2) HCl物质的量0.10×20 = 2 mmol 强酸，NH3⋅H2O物质的量0.20×20 = 4 mmol 强碱，

两者溶液混合后，部分中和，得一缓冲溶液：





NH3⋅H2O的解离平衡为：NH3⋅H2O ⇌+OH−，

pH= 14−pOH



(3) NaOH为强碱，其物质的量为0.10×20 = 2 mmol，

NH4Cl为弱碱强酸盐，其物质的量为0.20×20 = 4 mmol，

两溶液混合后：+OH− ⇌ NH3⋅H2O

反应后，生成NH3⋅H2O的浓度为：



剩余的浓度为：



即*c*(NH3⋅H2O) = *c*()，得到一缓冲溶液，由(2)中计算知pH = 9.26

(4) 混合后，HAc部分可被NaOH中和，剩余HAc的浓度为：



生成的NaAc浓度：

故混合后变成了一缓冲溶液：

HAc ⇌ Ac− + H+

平衡浓度/ mol⋅dm−3 0.050− *x* 0.050+*x x*



(5) NaAc的量大于HCl的量，混合后，生成HAc的浓度为：



剩余NaAc的浓度为：



根据(4)小题计算知pH = 4.74

(6) NaOH的量等于NH4Cl的量，两溶液混合后完全发生中和反应，生成NH3⋅H2O的浓度为：



所以 

pH = 14 −pOH = 14+lg(9.49×10−4) = 10.98

**例3-6.** 判断下列反应的方向(用箭头表示，未注明者为标准条件)，并通过计算说明理由。

(1) BaSO4(s)+  (0.1 mol·dm−3)( ) BaCO3(s) +  (0.01 mol·dm−3)

已知：(BaSO4)= 1.1×10−10，(BaCO3)=5.1×10−9

(2) Mg(OH)2(s)+2( )Mg2+ (0.01 mol·dm−3) + 2NH3⋅H2O(0.1 mol·dm−3)

已知：(NH3⋅H2O) = 1.8×10−5，(Mg(OH)2) = 1.8×10−11

**解：**(1) BaSO4(s) ⇌ Ba2++，(BaSO4)， ①

BaCO3(s) ⇌ Ba2++，(BaCO3)， ②

反应式①－②＝③

即BaSO4 (s) + ⇌ BaCO3(s) +，，③



所以反应向左进行。

(2) Mg(OH)2(s) ⇌Mg2++2OH−，(Mg(OH)2)，①

2NH3⋅H2O ⇌2+2OH−，(NH3⋅H2O)，②

反应式①－②＝③

即Mg(OH)2(s)+2⇌Mg2+ + 2NH3⋅H2O，，③



所以反应向右进行。

**例3-7.** 在含有Mn2+、Pb2+各0.010 mol·dm−3溶液中通入H2S达饱和(H2S浓度为0.10 mol·dm−3)，问溶液的*c*(H+)应控制在何值时，可使Mn2+与Pb2+分离？

已知：(MnS) = 1.4×10−15，(PbS) = 3.4×10−28，

(H2S) = 1.1×10−7， (H2S) = 1.0×10−14。

**解：** Pb2+完全沉淀时(即*c*(Pb2+)<1.0×10−5 mol·dm−3)，溶液中*c*(S2−)至少要达到：



此时*c*(H+)为：



即*c*(H+)≤1.8 mol·dm−3时PbS沉淀完全。

Mn2+不形成MnS沉淀时溶液中最大的*c*(S2−)为：



此时*c*(H+)为：



把*c*(H+)控制在1.8 mol·dm−3~2.8×10−5 mol·dm−3之间或pH控制在小于4.55，通H2S达饱和，就可分离Pb2+和Mn2+。

**例3-8.** 一溶液含有Fe2+ 和Fe3+，它们的浓度都是0.050 mol·dm−3，如果要求Fe3+离子沉淀完全而Fe2+离子不生成沉淀，须控制pH值为多少？

已知：

**解：** 

pHmin = 14−pOH = 14−[−lg(6.5×10−12)] = 2.81

pH = 2.81，这是Fe3+离子沉淀完全时的最低pH。

若使Fe2+不沉淀，溶液的pH值不能高于Fe2+开始沉淀时的pH。即



pHmax = 14−[−lg(3.1×10-8)] = 6.49

所以若要分离Fe2+和Fe3+，溶液的pH须控制在2.81~6.49之间。

**例3-9.** 将50 cm3含0.95 gMgCl2的溶液与等体积的1.80 mol·dm−3氨水混合，问在所得的溶液中应加入多少克固体NH4Cl才可防止Mg(OH)2沉淀生成？

已知：(NH3·H2O) = 1.8×10−5，Mg(OH)2的= 5.61×10−12

**解：** Mg(OH)2的解离平衡为：Mg(OH)2(s) ⇌ Mg2+(aq)+2OH−(aq)，

MgCl2的摩尔质量为95.21g·mol−1，混合后总体积为100 cm3，则





要使Mg(OH)2沉淀生成，所需的*c*(OH−)为：



NH3·H2O的解离平衡为：NH3·H2O ⇌+OH−，





为防止Mg(OH)2沉淀生成应加入固体NH4Cl的质量为：

*M* = 2.2×0.100×53.49 =11.8 g

**例3-10.**  Ag2CrO4分别用Na2SO4和NaCl溶液处理，是否会出现沉淀转化现象，为什么？



**[分析]** 沉淀转化是有条件的，一般来说，由一种难溶电解质转化为另一种更难溶电解质是比较容易的，反之则比较困难，甚至不可能转化。转化的可能程度可以用反应平衡常数的数值来衡量。常利用转化平衡式和难溶电解质的溶度积常数来计算它的平衡常数。

**解：**(1)沉淀转化反应为：Ag2CrO4(s) + ⇌ Ag2SO4(s) + 



沉淀转化反应*K*θ很小，反应向右趋势很小，故Ag2CrO4不能转化为Ag2SO4。

(2)沉淀转化反应为：Ag2CrO4(s) + 2Cl−⇌ 2AgCl(s) + 



沉淀转化反应*K*θ很大，反应向右趋势相应较大，故Ag2CrO4能转化为AgCl。

## 3.2 试题

一. 填空题

1. 根据酸碱质子理论，下列分子或离子中：H2O、OH−、HS−、HCl、NH3、、S2−，为酸的是 ，为碱的是 ，为两性物质的是 。

2. 缓冲溶液的pH值首先决定于 和 的大小，其次才与 有关。缓冲溶液的缓冲容量一般表示为 和 。当 时，缓冲溶液具有最大的缓冲容量。若在一定的范围内稀释缓冲溶液，则 无变化。

3. 一元弱酸HCN溶液，加水稀释，HCN的解离度将 ，溶液的*c*(H+)将 ，HCN的解离常数将 。

4. 将0.1 mol·dm−3 NH3⋅H2O中，加入少量NH4Ac固体， NH3⋅H2O的解离度将 ， pH值将 ，这种现象称为 。

5. 在酸碱质子理论中， 是质子的给予体， 是质子的接受体。这种共扼酸碱对，是相互依存，相互转化的关系，称为 。共扼酸的酸性越强，其共扼碱的碱性 ，其电离常数和的乘积为 。

6. 在相同浓度的Cl−和的混合溶液中逐滴加入AgNO3溶液，先生成 色沉淀，后生成 色沉淀，这种现象叫做 。

已知：(AgCl)=1.56 ×10−10，(Ag2CrO4)=9.0 ×10−12。

7. 在 色的Ag2CrO4沉淀中加入一定量的NaCl溶液，沉淀的颜色变为 色，反应的离子方程式为 ，这种现象称为 。

8. 按照酸碱质子理论，[Fe(H2O)5(OH)]2+的共轭酸是 ，共轭碱是 。

9. 现有BaSO4多相平衡体系，加入BaCl2溶液，由于 效应，溶解度将会 。

10.在AgCl的饱和溶液中加入KNO3，则AgCl的溶解度会 ，这种现象称为 。

11. 根据溶度积规则，使难溶电解质沉淀溶解的原则是 ，常用的方法有 、 等。

二. 判断题

1. 二元弱酸的负二价离子的浓度近似等于。 ( )

2. 0.10 dm3 1.0 mol·dm−3的NaOH溶液，与0.10 dm3 2.0 mol·dm−3的NH4Cl溶液混合即可作为缓冲溶液。 ( )

3. 在HAc−Ac−共轭酸碱对中HAc是弱酸，Ac−是强碱。 ( )

4. PbI2和CaCO3的溶度积均近似为10−9，从而可知在它们的饱和溶液中，前者的Pb2+浓度与后者的Ca2+浓度近似相等。 ( )

5. 室温下，饱和H2S溶液中，*c*(H+):*c*(S2−)=2:1。 ( )

6. 对缓冲溶液进行稀释，其pH值始终保持不变。 ( )

7. 所谓沉淀完全就是用沉淀剂将溶液中某一离子除净。 ( )

8. 难溶电解质的溶度积常数越小，溶解度越小。 ( )

9. 一定温度下，AgCl水溶液中，Ag+与Cl−浓度的乘积是一个常数。 ( )

10. AgCl和Ag2CrO4的溶度积分别为1.56×10−10和9.0×10−12，则AgCl的溶解度大于Ag2CrO4的溶解度。 ( )

三. 选择题

1. 将等体积、等浓度的HAc与NaAc的稀溶液相混合，( )不发生变化。

(A) pH值 (B) HAc的解离常数

(C) 解离度*α* (D) HAc的浓度

2. 在下列溶液中，AgCl的溶解度最大的是 ( )。

(A) 0.1 mol·dm−3的NH3·H2O (B) 纯水

(C) 0.1 mol·dm−3的HCl (D) 0.1 mol·dm−3的NaCl

3. PbI2沉淀的(PbI2)＝8.49×10−9，则PbI2在水中的溶解度s(mol·dm−3)是 ( )。

(A) *s*= (B) *s*= (C) *s*=  (D) *s*= 

4. 已知Fe(OH)2的= 1.8×10−15，则在pH = 7.0的缓冲溶液中，Fe(OH)3的溶解度是( )mol·dm−3。

(A) 0.18 (B) 1.3×10−4 (C) 7.6×10−6  (D) 1.8×10−8

5. 配制pH=9.0的缓冲溶液，选择最佳缓冲对为( )。

(A) HNO2－NaNO2 p(HNO2) = 3.14

(B) HAc－NaAc p(HAc) = 4.76

(C) NaH2PO4－Na2HPO4 p(H3PO4) = 7.20

(D) NH3－NH4Cl p(NH3) = 4.76

6. 某溶液含有KCl、KBr、K2CrO4浓度均为0.01 mol·dm−3，向溶液中逐滴加入0.01 mol·dm−3的AgNO3溶液时，最先和最后沉淀的是( )。已知：(AgCl)=1.56 ×10−10，(AgBr)=7.7 ×10−13，(Ag2CrO4)=9.0 ×10−12。

(A) AgBr，Ag2CrO4 (B) Ag2CrO4，AgCl

(C) AgBr，AgCl (D) 共同沉淀

7. 一醋酸溶液的pH值与1.0×10−3 mol·dm−3盐酸相同，则醋酸溶液的浓度为 ( )。 ((HAc)=1.74×10−5)

(A) 1.74×10−4 mol·dm−3 (B) 5.75×10−4 mol·dm−3

(C) 1.74 mol·dm−3 (D) 0.0575 mol·dm−3

8. 在生产试剂NaCl工艺中，为除去溶液中离子，而加入BaCl2和Na2CO3。为实现这一条件，应采取的措施是 ( )。

已知：( BaSO4) = 1.1×10−10，( BaCO3) = 5.1×10−9。

(A) BaCl2和Na2CO3可同时或分步加入到溶液中；

(B) BaCl2和Na2CO3必须同时加入到溶液中，最后过滤除去BaSO4、BaCO3等；

(C) 必须先加入BaCl2溶液，过滤除去BaSO4后再加入Na2CO3；

(D) 以上措施均能实现工艺条件。

9. Mg(OH)2的溶度积是1.2×10−11(291K)，在该温度时，下列pH值中，哪一个是Mg(OH)2饱和溶液的pH值( )。

(A) 11.46 (B) 10.46 (C) 9.73 (D) 5.76

10. 抑制FeCl3水解应( )。

(A) 升高温度 (B) 加盐酸 (C) 加水稀释

11. Al2(SO4)3溶液与Na2CO3溶液混合生成( )。

(A) Al2(CO3)3和Na2SO4  (B) Al(OH)3和Na2SO4

(C) Al(OH)3和Na2SO4 并放出CO2

12. AgBr沉淀易溶于下列哪一种水溶液中( )。

(A) H2SO4 (B) AgNO3 (C) NaOH (D) Na2S2O3

13. 影响缓冲溶液的缓冲容量的因素有( )和( )。

(A) 缓冲溶液的pH值 (B) 弱酸(或弱碱)的 ()值

(C) 缓冲溶液的总浓度 (D) 缓冲组分的浓度比

14. 向NaHCO3溶液中加入适量的Na2CO3，则( )。

(A) 溶液的pH值减小 (B) 溶液的pH值不变

(C) HCO3 −的解离度减小 (D) HCO3 −的解离度增大

15. 1.0 dm3水中含0.20 mol某一元弱酸(其=10−4.8 )和0.020 mol该弱酸的钠盐，则该溶液的pH值为( )。

(A) 2.8 (B) 3.8 (C) 4.8 (D) 5.8

四. 判断下列反应进行的方向，并简单说明。(未注明者为标准条件)

PbCO3(s) + S2− == PbS(s) + 

已知：( PbCO3) = 3.3×10−14，( PbS) = 3.4×10−28。

五. 计算题

1.现有125 cm3 1.0 mol·dm−3的 NaAc溶液，欲配制250 cm3 pH值为5.0的缓冲溶液，需要加入6.0 mol·dm−3的HAc溶液多少cm3？已知：p(HAc) = 4.76

2. (1)在10 cm3 1.5×10−3 mol·dm−3的MnSO4溶液中，加入5.0 cm3 0.15 mol·dm−3的氨水溶液，能否生成Mn(OH)2沉淀？

已知：= 1.8×10−5，Mn(OH)2的= 1.9×10−13

(2)若在原MnSO4溶液中，先加入0.495 g (NH4)2SO4固体(忽略体积变化)，然后再加入上述氨水5.0 cm3，能否生成Mn(OH)2沉淀？

3. 计算：在298 K时，Ag2CrO4(s)在0.1 mol·dm−3 AgNO3溶液中的溶解度。

已知：

六. 综合分析题

1. 欲使溶液中某离子沉淀完全，加入的沉淀剂应该是越多越好。这种说法对不对？为什么？

2. 盐效应和同离子效应均影响难溶强电解质的溶解度，这两种影响有何分别与联系？

3. 什么是溶度积规则？如何应用该规则判断沉淀的生成和溶解？为什么有时按溶度积规则计算应当有沉淀产生，实际上却观察不到？

4. 因为BaSO4的比BaCO3的小，所以不能通过与Na2CO3溶液作用将BaSO4转化成BaCO3，此结论正确吗？为什么？

## 3.3 参考答案

一. 填空题

1. H2O、HS−、HCl、；H2O、OH−、HS−、NH3、、S2−；H2O、HS−、。

2. ，；*c*酸/*c*盐和*c*碱/*c*盐；±1；±1；*c*酸/*c*盐(或*c*碱/*c*盐)=1；pH值。

3. 增大，减小，不变。 4. 降低，减小，同离子效应。

5. 质子酸，质子碱，酸碱共扼关系，越弱，。 6. 白， 砖红，分步沉淀。

7. 砖红，白，Ag2CrO4 + 2Cl− = 2AgCl(s) + ，沉淀的转化。

8. [Fe(H2O)6]3+，[Fe(H2O)4(OH)2]+。

9. 同离子；减小。

10.升高；盐效应。 11. 离子积*Q* <；酸溶解、配位溶解。

二. 判断题

1. √ 2. √ 3. √ 4. × 5. × 6. × 7. × 8. × 9. × 10. ×

三. 选择题

1. B 2. A 3. C 4. A 5. D 6. A 7. D 8. C 9. B 10. B 11. C 12. D 13. A C 14. C 15. B

四. 反应向右进行

五. 计算题(略)

1. 12 cm3。 2. (1)有沉淀生成；(2)无沉淀生成。 3. 溶解度*s* = 1.12×10−10 mol·dm−3。

六. 综合分析题

1.答：不对。如在Pb2+溶液中加入Cl−可生成沉淀，但过量后沉淀溶解生成，沉淀又溶解了。

2. 答：盐效应使难溶强电解质的溶解度增大；同离子效应使难溶强电解质的溶解度减小。同离子效应引起的溶解度的变化很大；盐效应引起的溶解度的变化很小，一般情况下不予考虑。

3. 答：当*Q* <时，溶液不饱和，若体系中有沉淀物，则沉淀物将发生溶解。

当*Q* >时，沉淀从溶液中析出。

当*Q* =时，饱和溶液与沉淀物平衡。

这就是溶度积规则，经常用它来判断沉淀的生成和溶解。

在配制溶液或进行化学反应时，有时候计算的*Q*已经略大于，但尚未观察到有沉淀生成。这可能是由于*Q*是按浓度*c*计算的，不是按活度*a*计算的。

即使活度之积已经略大于溶度积，也可能观察不到沉淀的生成，因为溶液可能以过饱和状态存在，由于没有结晶中心存在，固相暂时不能析出，所以观察不到沉淀的生成。此外人眼的观察能力有限，溶液中产生的沉淀量过少时，也可能观察不到。

4. 答：不正确。溶解度大的沉淀转化为溶解度小的沉淀较为容易，溶解度小的沉淀转化为溶解度大的沉淀，较为困难。BaSO4、BaCO3的溶解度相差不大，BaCO3稍小于BaSO4，那么只要Na2CO3的浓度足够，转化可以实现。