

第 7 章 酸碱平衡

7.1 弱酸和弱碱的解离平衡

7.2 盐类的水解

7.3 电解质溶液理论和酸碱理论的发展

1887 年阿仑尼乌斯提出
电离学说，重新定义了酸碱。

在水中解离时所生成的阳离子全部是氢离子的化合物叫酸；

解离时所生成的阴离子全部是氢氧根离子的化合物叫碱。

阿仑尼乌斯认为电解质在水溶液中是解离的，但解离都是不完全的，存在解离平衡。

这种观点对于弱电解质是完全正确的。

但对于强电解质则表现出局限性。

现代结构理论和测试方法
均证明， 像 **KCl** 这样的强电
解质在水中是完全解离的。

7.1 弱酸和弱碱的解离平衡

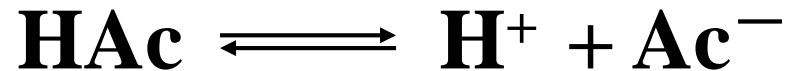
7.1.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

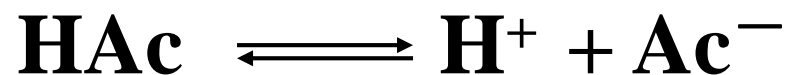
1. 解离平衡常数

作为弱电解质的弱酸和弱碱在水溶液中存在着解离平衡。

将醋酸的分子式 CH_3COOH
简写成 HAc ，其中 Ac^- 代表醋酸
根 CH_3COO^- 。

则醋酸的解离平衡可表示成





酸式解离的解离平衡常数用 K_a^\ominus 表示，经常简写作 K_a 。

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$K_{\text{a}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

若用 c_0 表示醋酸溶液的起始浓度，
则有

$$K_{\text{a}} = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0 - c(\text{H}^+)}$$

解该一元二次方程，可以在已知弱酸的起始浓度和平衡常数的前提下，求出溶液的 $c(\text{H}^+)$ 。

当解离平衡常数 K 很小，酸的起始浓度 c_0 较大时，
则有 $c_0 \gg c(\text{H}^+)$ ，于是式

$$K_a = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0 - c(\text{H}^+)}$$

可简化成 $K_a = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0}$

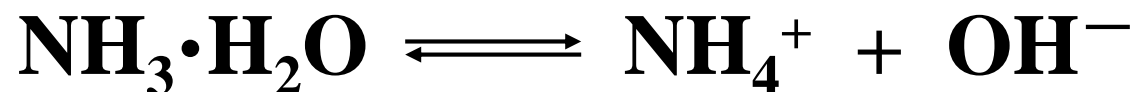
$$K_a = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0}$$

所以 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c_0}$

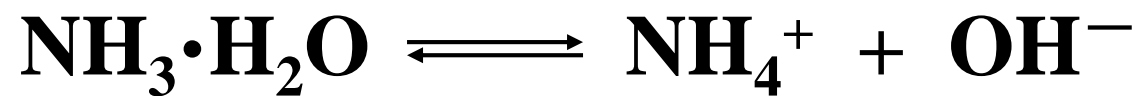
在一元弱酸体系中，其适用
条件为

$$c_0 > 400 K_a$$

氨水 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离平衡可以表示成



碱式解离的解离平衡常数用 K_b^\ominus 表示，经常简写作 K_b 。



$$K_{\text{b}} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

若用 c_0 表示氨水溶液的起始浓度，则有

$$K_b = \frac{[c(\text{OH}^-)]^2}{c_0 - c(\text{OH}^-)}$$

当解离平衡常数 K 很小，碱的起始浓度 c_0 较大时，

则有 $c_0 \gg c(\text{OH}^-)$ ，于是式

$$K_b = \frac{[c(\text{OH}^-)]^2}{c_0 - c(\text{OH}^-)}$$

可简化成 $K_b = \frac{[c(\text{OH}^-)]^2}{c_0}$

$$K_b = \frac{[c(\text{OH}^-)]^2}{c_0}$$

所以 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c_0}$

在一元弱酸体系中，其适用
条件为

$$c_0 > 400 K_b$$

K_a 和 K_b 值越大，表示弱酸、弱碱解离出离子的趋势越大。

一般把 K_a 小于 10^{-2} 的酸称为弱酸，碱也类似。

K_a 和 K_b 与温度有关。

但由于弱电解质解离过程的热效应不大，所以温度变化对二者影响较小。

2. 解离度

弱酸、弱碱在溶液中解离的程度可以用解离度 α 表示。

HAc 的解离度 α 表示平衡时已经解离的醋酸的浓度与醋酸起始浓度之比。

即

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{c(\text{H}^+)}{c_0} \\ &= \frac{\sqrt{K_a c_0}}{c_0} \\ &= \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}\end{aligned}$$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{b}}}{c_0}}$$

解离度 α 常用百分数表示。

平衡常数 K_a 和 K_b 不随浓度变化，但解离度 α 却随起始浓度的变化而变化。

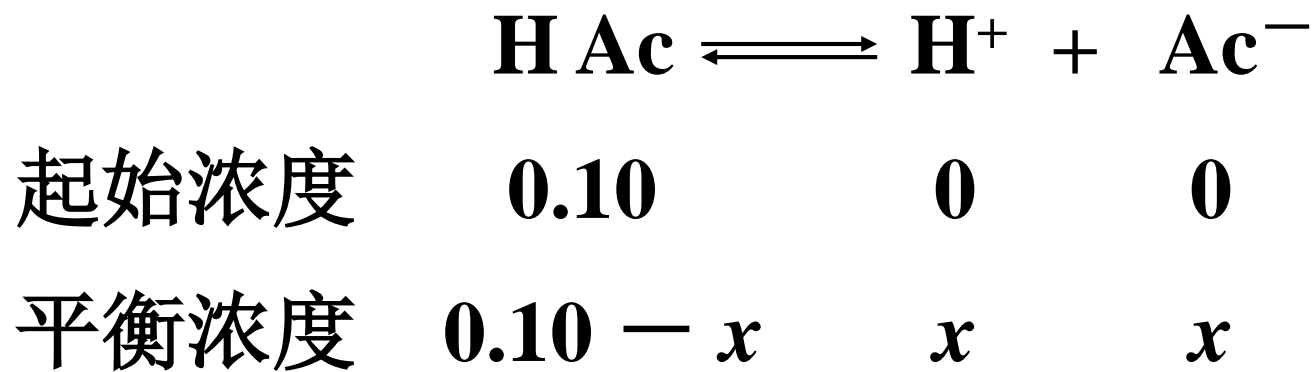
K 一定时起始浓度 c_0 越小，解离度 α 值越大。

例 7—1 (1) 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 的 $c(\text{H}^+)$ 和解离度 α ;
(2) 计算 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $c(\text{OH}^-)$ 和解离度 α 。

已知 HAc 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

解： 设平衡时解离掉的
 $c(\text{HAc})$ 为 x



将平衡浓度代入平衡常
数的表达式中：

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$= \frac{x^2}{0.10 - x}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

解一元二次方程得

$$x = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$x = 1.33 \times 10^{-3}$$

即 $c(\text{H}^+) = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

则 $\text{pH} = 2.876$

平衡时解离掉的 $c(\text{HAc})$ 为
 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\alpha = \frac{c(\text{HAc})_{\text{已解离}}}{c(\text{HAc})_{\text{起始}}} \times 100 \%$$

故

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1.33 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 \% \\ &= 1.33 \% \end{aligned}$$

解离度很小，解离掉的 HAc 也很少。

这一点从 $K = 1.8 \times 10^{-5}$ 就已经很清楚了。

能否考虑采用近似计算，以避免用公式法解一元二次方程的繁琐运算，并保证误差很小呢？

起始浓度用 c_0 表示, $c_0 = 0.10$,
已解离部分为 $x = 1.33 \times 10^{-3}$

即 $c_0 \gg x$

此时, 可以近似地有

$$c_0 - x \approx c_0, \quad 0.10 - x \approx 0.10$$

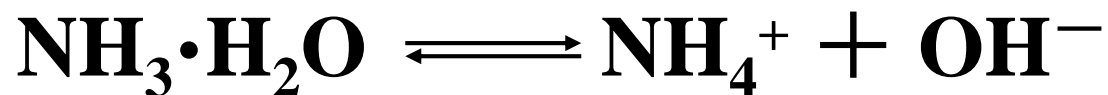
采用近似计算

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_a c_0} \\&= \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-5}} \\&= 1.34 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2.873$$

与用公式法解一元二次
方程所得结果相比较 误差很小。

(2) 反应方程式



起始	1.0×10^{-3}	0	0
----	----------------------	---	---

平衡	$1.0 \times 10^{-3} - y$	y	y
----	--------------------------	-----	-----

其中 y 表示平衡时已解离的
 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度。

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$= \frac{y^2}{1.0 \times 10^{-3} - y}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{y^2}{1.0 \times 10^{-3} - y} = 1.8 \times 10^{-5}$$

由于 $c_0 < 400 K_b$ ，不能近似计算。

故解一元二次方程得

$$y = 1.25 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \alpha &= \frac{1.25 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-3}} \times 100 \% \\ &= 12.5 \% \end{aligned}$$

3. 同离子效应



达到平衡后，向溶液中加入固体NaAc，

强电解质完全解离



由于 Ac^- 的引入，将破坏已建立的弱电解质的解离平衡



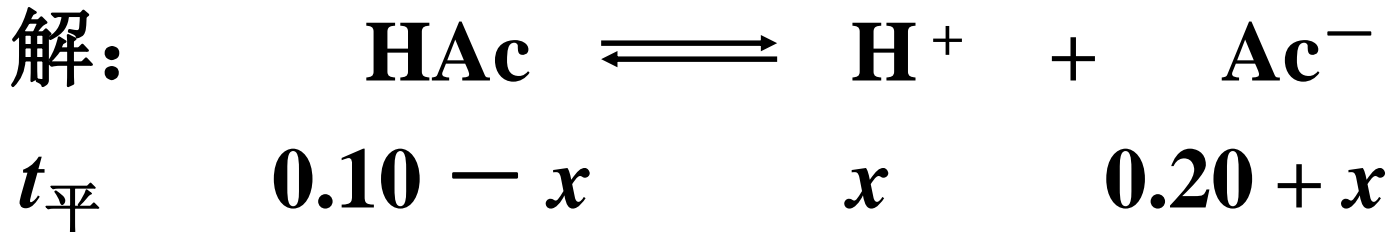


Ac^- 增多，弱电解质的解离平衡左移，使 HAc 的解离度减小。

例 7—2 如果在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液中加入固体 NaAc, 使 NaAc 的浓度达到 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

求该溶液的 $c(\text{H}^+)$ 和解离度 α 。

解:



$$\begin{aligned} K_{\text{a}} &= \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \\ &= \frac{x(0.20 + x)}{0.10 - x} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{x (0.20 + x)}{0.10 - x}$$

$c_0 > 400 K_a$, 加上引进 NaAc
导致平衡左移, 可以近似有

$$0.20 + x \approx 0.10 - x \approx 0.10$$

$$K_a = \frac{0.20 x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{0.20 x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

解得 $x = 9.0 \times 10^{-6}$

$$\alpha = 9.0 \times 10^{-3} \%$$

与例 8-1 中 $\alpha = 1.34 \%$ 相比，
解离度明显降低。

在弱电解质的溶液中，加入与其具有相同离子的强电解质，从而使解离平衡左移，降低弱电解质的解离度。

这种现象称为同离子效应。

7.1.2 水的解离平衡和溶液的 pH 值

1. 水的离子积常数



$$K = c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-)$$



$$K = c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-)$$

K 称为水的离子积常数，经常用 K_{w} 表示。

常温下， $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$ 。



$\Delta H > 0$ 吸热反应

T 升高时, K 值变大; 降低时,
 K 值变小。

K_w 是标准平衡常数，故根据 K_w
利用公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

可以求得水的解离反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 酸性

$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 中性

$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ 碱性

常温下, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
表示中性。

非常温时, 溶液的中性只能以
 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
为标志。

2. 溶液的 pH

pH 是用来表示溶液酸碱性的一种简便方法。

p 代表一种运算，表示对于一种相对浓度或标准平衡常数取对数，之后再取其相反数。

pH 是 H^+ 相对浓度的负对数，即

$$\text{pH} = -\lg [c(\text{H}^+)]$$

同理 $\text{pOH} = -\lg [c(\text{OH}^-)]$

因为常温下，

$$c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{所以 } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

这时的中性溶液中

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

非常温时，溶液的中性的标志为

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

所以非常温时

$$\text{pH} = \text{pOH}$$

表示中性。

3. 酸碱指示剂

借助于颜色的改变来指示溶液 pH 的物质称为酸碱指示剂。

酸碱指示剂通常是一种复杂的有机物，并且都是弱酸或弱碱。

以甲基橙为例，



分子 HIn 显红色，而酸根离子 In^- 显黄色。

溶液中 $c(\text{In}^-) = c(\text{HIn})$ 时，溶液显橙色。



其平衡常数的表达式为:

$$K_{\text{i}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

$$K_i = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

当 $c(\text{In}^-) = c(\text{HIn})$ 时,

$$c(\text{H}^+) = K_i$$

这时溶液显 HIn 和 In^- 的中间颜色—橙色。

故将 $\text{pH} = \text{p}K_i$ 称为指示剂
的理论变色点。

距离理论变色点很近时，显
色并不明显，因为任何一种物质
的优势都还不够大。

当 $10 c(\text{In}^-) = c(\text{HIn})$ 时,
明显地显示出 HIn 的颜色。

当 $c(\text{In}^-) = 10 c(\text{HIn})$ 时,
明显地显示出 In^- 的颜色,

这时有关系式

$$\text{pH} = \text{p}K_i \pm 1$$

这是指示剂的变色范围。

各种颜色互相掩盖的能力并不相同。

因此各种指示剂的实际变色范围并不恰好在 $\text{p}K_{\text{i}} \pm 1$ 间隔中。

故实际变色范围 pH

甲基橙 3.2 ~ 4.4 之间;

酚酞 8.2 ~ 10.0 之间。

选用指示剂时，可以从有关
化学手册中查找其变色点和实际
变色范围。

常见的几种酸碱指示剂

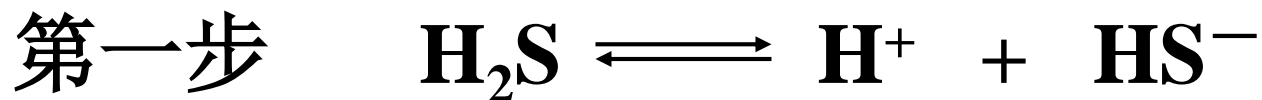
指示剂	变色范围 pH	酸 色	碱 色
溴酚蓝	3.0 ~ 4.6	黄	蓝
溴百里酚蓝	6.0 ~ 7.6	黄	蓝
中性红	6.8 ~ 8.0	红	亮黄
酚 酞	8.2 ~ 10.0	无色	紫红
达旦黄	12.0 ~ 13.0	黄	红

7.1.3 多元弱酸的解离平衡

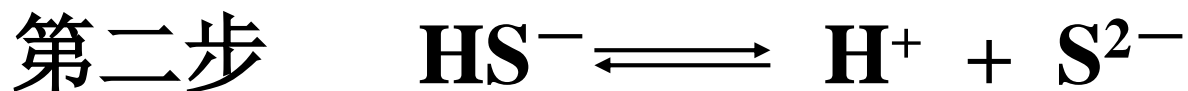
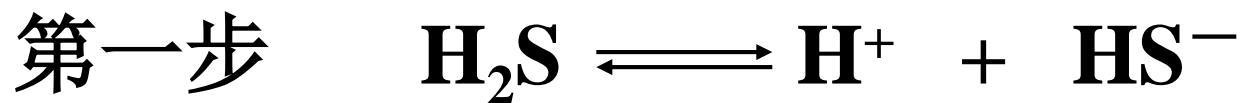
对于多元酸的判断，要根据分子中可以解离的氢原子的个数。

如亚磷酸 H_3PO_3 分子中有三个氢原子，但它是二元酸，因为只有两个可以解离的氢原子。

以 H_2S 为例，讨论二元弱酸的分步解离平衡，



$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.1 \times 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-7} \quad K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$$

分析：H₂S 的 K_1 是 K_2 的 10^6 倍，由第二步解离出的 H⁺ 极少。

其余的二元弱酸，如 H₂CO₃，H₂C₂O₄ 也是这样。

可以从两个方面说明其原因。

首先，从带负电荷的 HS^- 中，再解离出一个 H^+ ，要比从中性分子 H_2S 中解离出一个 H^+ 难得多。

其次，从平衡的角度考虑：

第一步解离出的 H^+ ，使第二步的解离平衡左移



也给第二个 H^+ 的解离增加难度。

二元弱酸第二步解离出来的
 $c(\text{H}^+)$ 远远小于第一步的。

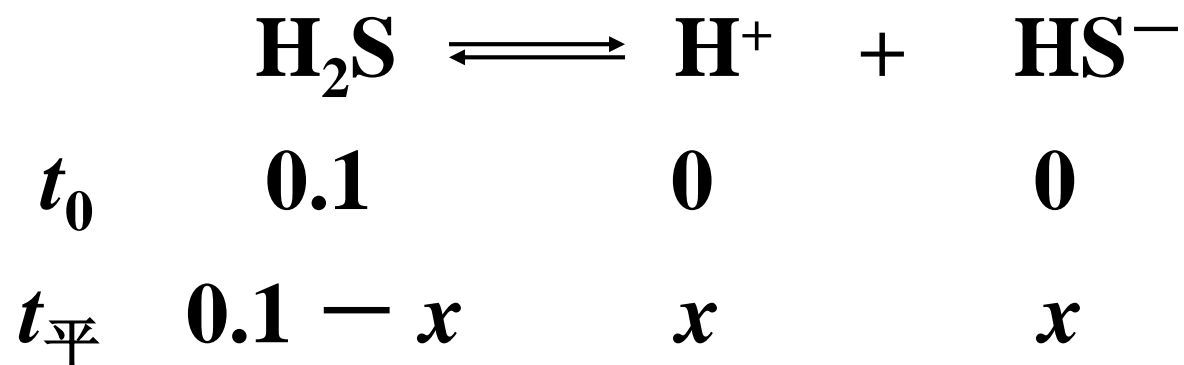
所以二元弱酸的 $c(\text{H}^+)$ 由第
一步解离决定。

第二步解离中，解离掉的 HS^- 与第二步解离得到的 H^+ 一样少，也可以忽略。

故溶液的 $c(\text{HS}^-)$ 也由第一步解离所决定。

在常温常压下， H_2S 气体在水中的饱和浓度约为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，
据此可以计算出 H_2S 饱和溶液中的 $c(\text{H}^+)$ ， $c(\text{HS}^-)$ ， $c(\text{S}^{2-})$ 。

设平衡时已解离的 H_2S 浓度为 x



$K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$, 足够小, 可近似计算。



$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$= \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1}$$

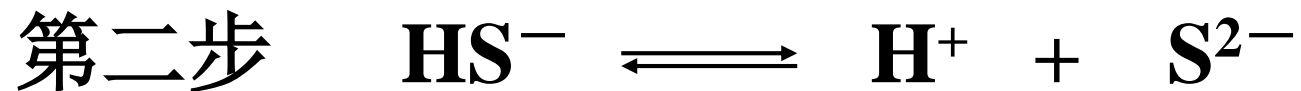
$$= 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\frac{x^2}{0.1} = 1.1 \times 10^{-7}$$

解得 $x = 1.05 \times 10^{-4}$

即 $c(\text{H}^+) = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c(\text{HS}^-) = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

因为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-)$, 所以

$$\begin{aligned} K_2 &= c(\text{S}^{2-}) \\ &= 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

第一步和第二步的两个方程式
相加，得



$$K = \frac{[c(\text{H}^+)]^2 c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = 1.4 \times 10^{-20}$$

结论：

溶液的氢离子浓度由第一级解离决定；

负一价酸根的浓度等于体系中的氢离子浓度；

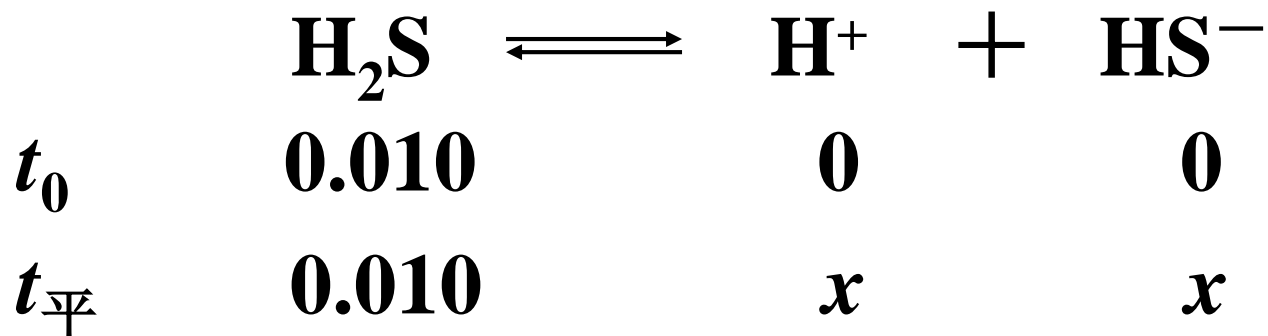
负二价酸根的浓度在数值上等于 K_2 。

例 7—3 (1) 求 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2S 溶液中 H^+ , HS^- 及 S^{2-} 的浓度。

(2) 若向上述溶液中加入几滴浓盐酸, 使其浓度达到 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求溶液中 S^{2-} 的浓度。已知

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-7} \quad K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$$

解：（1）二元弱酸的 $c(\text{H}^+)$ 由第一步解离决定。



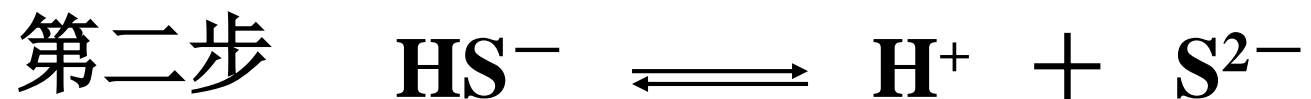
$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \\
 &= \frac{x^2}{0.010} \\
 &= 1.1 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

解得 $x = 3.3 \times 10^{-5}$

即 $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-)$

$$= 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}$$

$$= 1.3 \times 10^{-13}$$

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

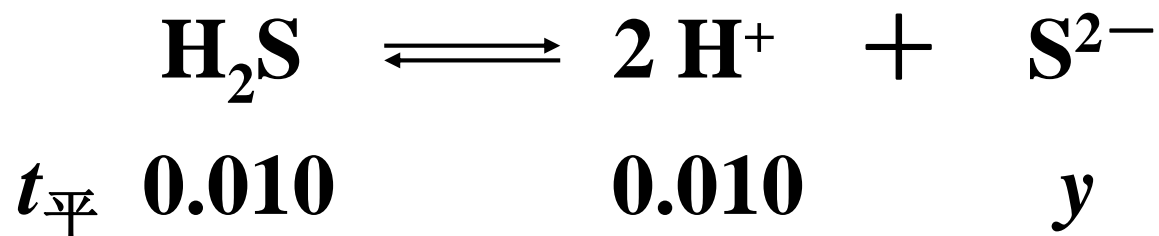
因为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-)$ ，所以

$$c(\text{S}^{2-}) = 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 盐酸完全解离, 使体系中
 $c(\text{H}^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

已解离的 $c(\text{H}_2\text{S})$ 以及 H_2S 解
离出的 $c(\text{H}^+)$ 均可以忽略不计。

设 $c(\text{S}^{2-})$ 为 y , 故有



$$\begin{aligned} K &= \frac{[c(\text{H}^+)]^2 c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \frac{0.010^2 y}{0.010} = 1.4 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

$$\frac{0.010^2 y}{0.010} = 1.4 \times 10^{-20}$$

解得 $y = 1.4 \times 10^{-20}$

即 $c(\text{S}^{2-}) = 1.4 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

和二元酸相似，三元酸也是分步解离的， K_1 ， K_2 ， K_3 相差很大。

(1) 氢离子浓度由第一步解离决定的；

(2) 负一价酸根离子的浓度等于体系中的氢离子浓度；

(3) 负二价的酸根离子的浓度等于第二级电离常数 K_2 。

例7-4 已知 H_3PO_4 的各级解离常数:

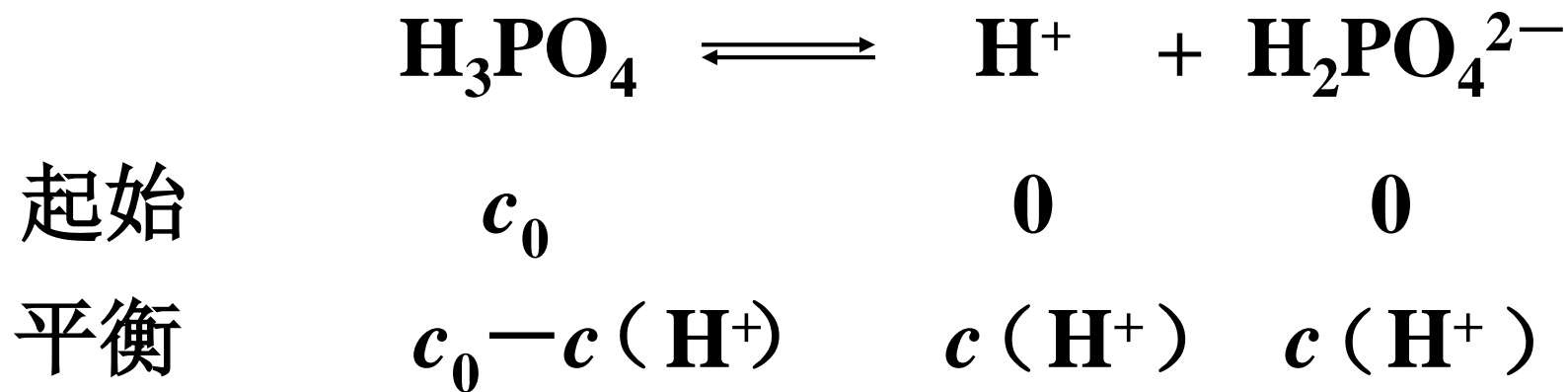
$$K_1 = 7.1 \times 10^{-3} ;$$

$$K_2 = 6.3 \times 10^{-8} ;$$

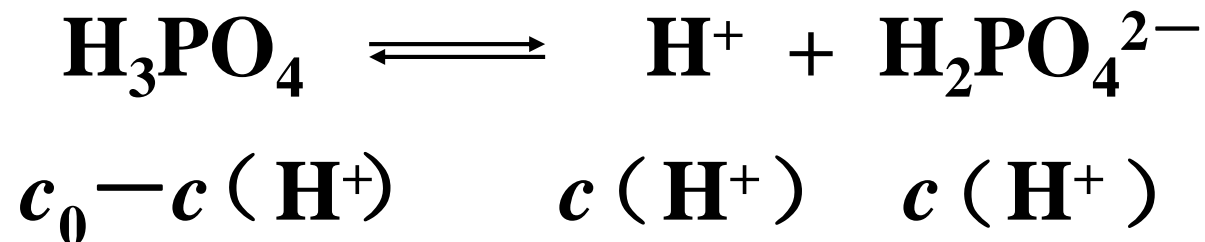
$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$$

求 H_3PO_4 的起始浓度 c_0 多大时, 体系中 PO_4^{3-} 的浓度为 $4.0 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

解：因为 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，体系中的 $c(\text{H}^+)$ 由磷酸的第一步解离决定。



平衡



$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{c(\text{H}^+)c(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} \\ &= \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0 - c(\text{H}^+)} \end{aligned}$$

$$K_1 = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{c_0 - c(\text{H}^+)}$$

所以 $c_0 = \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{K_1} + c(\text{H}^+) \quad (1)$

第三步解离 $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

$$K_3 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

所以 $c(\text{H}^+) = \frac{K_3 c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})}$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_3 c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})}$$

式中 $c(\text{HPO}_4^{2-}) = K_2$

得 $c(\text{H}^+) = \frac{K_2 K_3}{c(\text{PO}_4^{3-})}$

$$\begin{aligned}
 c(\text{H}^+) &= \frac{K_2 K_3}{c(\text{PO}_4^{3-})} \\
 &= \frac{6.3 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13}}{4.0 \times 10^{-18}} \\
 &= 7.6 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

将 $c(\text{H}^+)$ 代入式 (1)

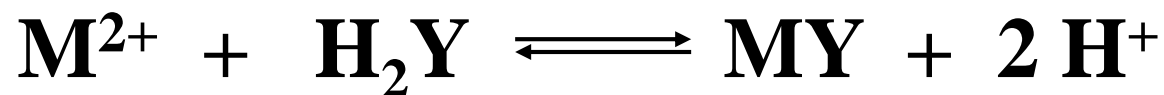
$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{[c(\text{H}^+)]^2}{K_1} + c(\text{H}^+) \quad (1) \\ &= \frac{(7.6 \times 10^{-3})^2}{7.1 \times 10^{-3}} + 7.6 \times 10^{-3} \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

故 H_3PO_4 的起始浓度为

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}。$$

7.1.4 缓冲溶液

某化学反应



反应条件 pH 为 6 ~ 8

现在 1 dm³ 的水溶液中，拟将
0.01 mol 的 M²⁺ 转化成 MY。

实际上，当反应完成 5 % 时，
即产生 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol H}^+$ ，使
溶液 $\text{pH} = 2$ 。

早已破坏了反应条件。

控制反应体系的 pH ，是保证反应正常进行的一个重要条件。

人们研究出一种可以控制体系 pH 的溶液，即所谓缓冲溶液。

缓冲溶液是一种能抵抗少量强酸、强碱和较多水的稀释而保持体系的 pH 基本不变的溶液。

缓冲溶液保持 pH 值不变的作用称为缓冲作用，

缓冲作用的原理与前面讲过的同离子效应有密切的关系。

缓冲溶液一般是由弱酸和弱酸盐组成或由弱碱和弱碱盐组成的。

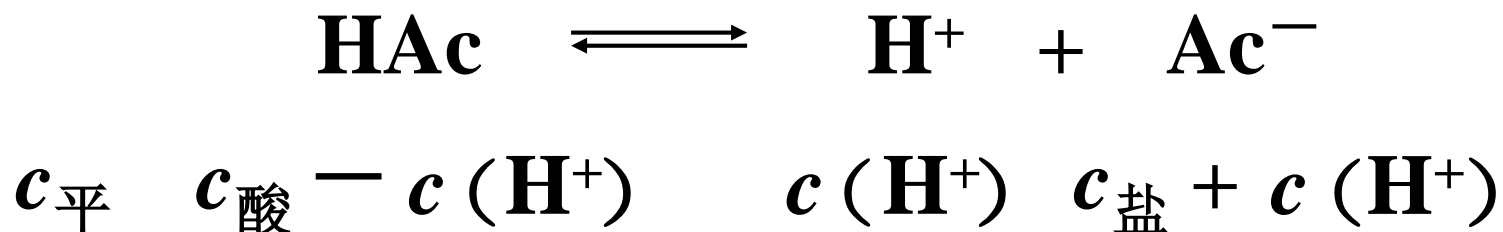
例如 HAc 和 NaAc ,
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 等
都可以配制成保持不同 pH 的
缓冲溶液。

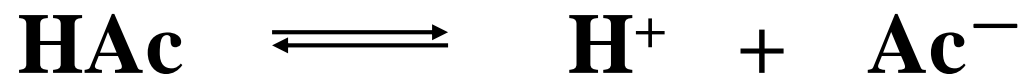
下面以 HAc 和 NaAc 为例,
对问题进行分析。

溶液中存在起始浓度为 $c_{\text{酸}}$ 的
弱酸的解离平衡，



由于起始浓度为 $c_{\text{盐}}$ 的强电解质弱酸盐 NaAc 的存在，故平衡时各物质的浓度如下





$$c_{\text{平}} = c_{\text{酸}} - c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = c_{\text{盐}} + c(\text{H}^+)$$

近似有 $c_{\text{酸}} = c(\text{H}^+) = c_{\text{盐}}$

$$K_a = \frac{c_{\text{盐}} c(\text{H}^+)}{c_{\text{酸}}}$$

$$\text{所以 } c(\text{H}^+) = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

$$c(\text{H}^+) = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

取负对数

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

上式说明：缓冲溶液的 pH 首先决定于弱酸的 K_a 值，其次决定于弱酸和弱酸盐的浓度之比。

下面通过例 7-5 来说明缓冲溶液抵御外来少量酸碱及大量水的稀释而保持 pH 基本不变的原理。

例 7—5 缓冲溶液中有 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 和 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaAc,
试计算

(1) 缓冲溶液的 pH;

(2) 将 10.0 cm^3 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液加入到 1.0 dm^3 该缓冲溶液中引起的 pH 变化;

(3) 将 10.0 cm^3 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液加入到 1.0 dm^3 该缓冲溶液中引起的 pH 变化;

(4) 将 1.0 dm^3 该溶液加水稀释至 10 dm^3 , 引起的 pH 变化。

解：(1) 根据

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

因为 $c_{\text{酸}} = c_{\text{盐}} = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

故 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} = 4.74$

**(2) 在 1.0 dm^3 缓冲溶液中，
含 HAc 和 NaAc 各 1.0 mol ，加入
的盐酸相当于 0.010 mol H^+ ，它将
消耗 0.010 mol NaAc 并生成 0.010
 mol HAc ，**

故有浓度

$$c(\text{Ac}^-) = 1.0 - 0.010 = 0.99$$

$$c(\text{HAc}) = 1.0 + 0.010 = 1.01$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

所以

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 4.74 - \lg \frac{1.01}{0.99} \\ &= 4.73\end{aligned}$$

加入 10.0 cm^3 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
HCl 溶液后，缓冲溶液的 pH 几乎
没有变化。

若将这些 HCl 溶液加入到 1.0
 dm^3 纯水中，pH 将从 7 变化为 2。

(3) 在 1.0 dm^3 缓冲溶液中, 加入的 NaOH 相当于 0.010 mol OH^- , 它将消耗 0.010 mol 的 HAc 并生成 0.010 mol NaAc ,

故有浓度

$$c(\text{HAc}) = 1.0 - 0.01 = 0.99$$

$$c(\text{Ac}^-) = 1.0 + 0.01 = 1.01$$

根据
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

所以
$$\begin{aligned}\text{pH} &= 4.74 - \lg \frac{0.99}{1.01} \\ &= 4.75\end{aligned}$$

加入 10.0 cm^3 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
NaOH 溶液后，缓冲溶液的 pH 几
乎没有变化。

若将这些 **NaOH** 溶液加入到
 1.0 dm^3 纯水中，pH 将从 7 变化为
12。

(4) 将 1.0 dm^3 该溶液加水稀释至 10 dm^3 , $c_{\text{酸}}$ 和 $c_{\text{盐}}$ 的数值均变化为原来的十分之一, 但两者的比值不变。

根据
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

故该缓冲溶液的 pH 不变。

例题的计算结果说明，分别加入这些盐酸和 NaOH ，纯水的 pH 将改变 5 个单位。

相比之下可以清楚地看到缓冲溶液对外来少量强酸和强碱的抵抗作用。

缓冲溶液中发挥作用的弱酸和弱酸盐（或弱碱和弱碱盐）称为缓冲对。

上例中的 HAc 和 Ac^- 即为缓冲对。

缓冲对的浓度大时，缓冲溶液抵抗外来少量酸碱的影响，保持体系 pH 不变化的能力强。

它的缓冲容量大。

由
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

可以看出，当 $c_{\text{酸}} = c_{\text{盐}}$ 时，

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$$

因此配制缓冲溶液时，
要先找出具有与溶液拟控制的 pH 相当的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值的弱酸来，
再与该弱酸的强碱盐按一定的比例配成浓度合适的溶液。

当 $\frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$ 从 0.1 变化到 1 时,

缓冲溶液的 pH 在 $\text{p}K_{\text{a}} \pm 1$ 之间变化。

例如 HAc 的 $pK_a = 4.74$ ，故用 HAc 和 NaAc 组成的缓冲溶液可以控制 pH 在 $3.74 \sim 5.74$ 之间。

例 7—6 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 配制 $\text{pH} = 10$ 的缓冲溶液，求比值 $\frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$ 。

解：弱碱 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$
 $\text{pH} = 10$ 的缓冲溶液，其 $\text{pOH} = 4$ ，

根据公式 $\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$

所以 $\lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = \text{p}K_b - \text{pOH}$

$$\begin{aligned}\lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} &= \text{p}K_{\text{b}} - \text{pOH} \\ &= -\lg 1.8 \times 10^{-5} - 4 \\ &= 0.74\end{aligned}$$

所以 $\frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = 5.5$

使用氨水和氯化铵配制上述缓冲溶液时，两者的浓度均不得过低，注意保证缓冲容量。

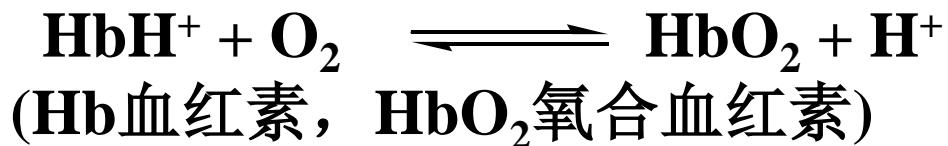


人体内的血液是怎样起到缓冲作用的？

人的血液呈微碱性，pH的正常值应在7.35—7.45之间。血液的缓冲作用主要是靠 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 体系完成的。正常血浆中 HCO_3^- 和 H_2CO_3 的浓度分别约为 $0.024 \text{ mol dm}^{-3}$ 和 $0.0012 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}_1}^\theta - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{c(\text{HCO}_3^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 6.1 - \lg \frac{1}{20} = 6.1 - (-1.3) = 7.4$$

肾和肺是支配 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 缓冲体系的两个重要器官。缓冲作用涉及以下两个重要平衡：



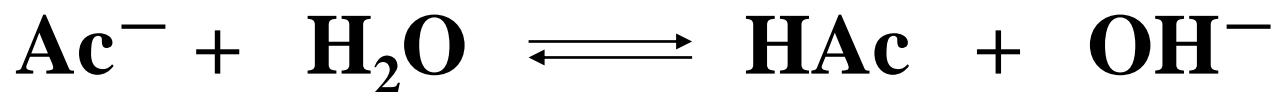
7.2 盐类的水解

盐解离产生的离子与水作用，
使水的解离平衡发生移动从而影响
溶液的酸碱性

这种作用叫做盐类的水解。

7.2.1 水解平衡常数

1. 弱酸强碱盐



水解平衡常数用 K_h 表示

$$\begin{aligned}
 K_{\text{h}} &= \frac{c(\text{HAc}) \, c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} \\
 &= \frac{c(\text{HAc}) \, c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} \cdot \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)} \\
 &= \frac{c(\text{OH}^-) \, c(\text{H}^+)}{\frac{c(\text{HAc}) \, c(\text{OH}^-)}{c(\text{HAc})}}
 \end{aligned}$$

$$K_{\text{h}} = \frac{c(\text{OH}^-) c(\text{H}^+)}{\frac{c(\text{HAc}) c(\text{OH}^-)}{c(\text{HAc})}}$$

$$= \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$$

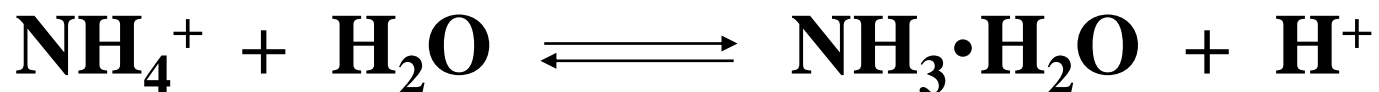
$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$$

所以

$$K_{\text{h}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$
$$= 5.56 \times 10^{-10}$$

由于盐的水解平衡常数相当小，故计算中可以采用近似的方法来处理。

2. 强酸弱碱盐



$$\begin{aligned} K_{\text{h}} &= \frac{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} \cdot \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{OH}^-)} \\ &= \frac{c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-)}{\frac{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}} \end{aligned}$$

$$K_{\text{h}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-)}{\frac{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}}$$

$$= \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}}$$

综合以上结论

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

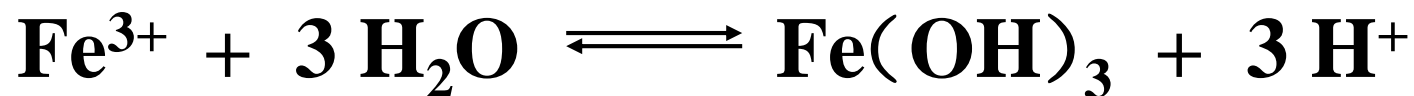
$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

水解后生成的弱酸和弱碱，
其解离平衡常数 K_a 和 K_b 越小，
则盐类的水解平衡常数 K_h 越大。

盐类水解反应吸热， $\Delta H > 0$ ， T 增高时， K_h 增大。

故升高温度有利于水解反应的进行。

例如 Fe^{3+} 的水解



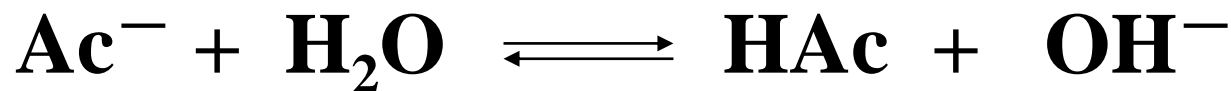
若不加热，水解不明显。

加热时颜色逐渐加深，最后得到深棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

7.2.2 水解度和水解平衡的计算

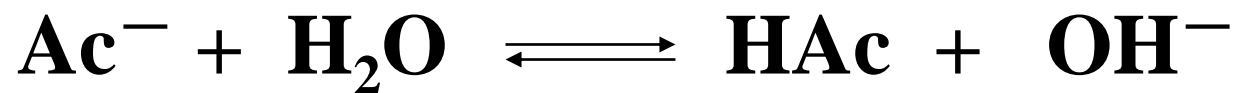
1. 单水解过程的计算

NaAc 水解反应的方程式如下



起始浓度: c_0 0 0

平衡浓度: $c_0 - x$ x x



起始浓度: c_0 0 0

平衡浓度: $c_0 - x$ x x

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{c(\text{HAc}) c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

K_h 很小，近似有 $c(\text{Ac}^-) \approx c_0$ ，即

$$K_h = \frac{[c(\text{OH}^-)]^2}{c_0}$$

所以 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{c_0 K_h}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{c_0 K_h}$$

因为 $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

所以 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}}$$

$$= \sqrt{c_0 K_b}$$

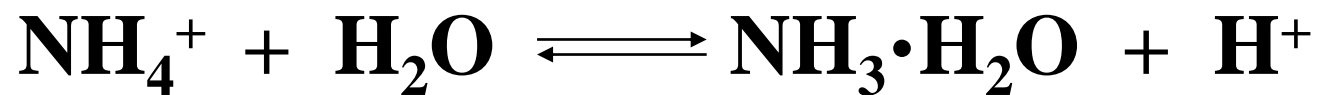
$$h = \frac{c_{\text{盐 (已水解)}}}{c_0} \times 100 \%$$

$$= \frac{c(\text{OH}^-)}{c_0} \times 100 \%$$

$$= \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} \times 100 \%$$

$$= \sqrt{\frac{K_w}{c_0 K_a}} \times 100 \%$$

NH_4Cl 是典型的强酸弱碱盐，其水解反应的方程式、 $c(\text{H}^+)$ 以及水解度表达式如下



$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_0 K_{\text{h}}}$$

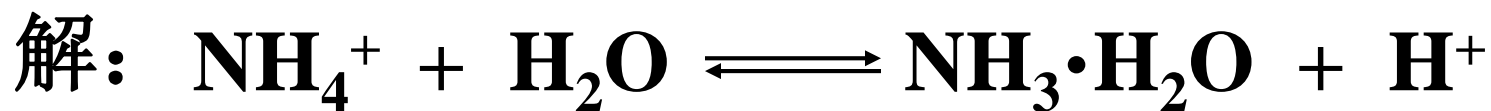
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c_0 K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}}}$$

$$h = \frac{c \text{ (H}^+)}{c_0}$$

$$= \sqrt{\frac{K_h}{c_0}}$$

$$= \sqrt{\frac{K_w}{c_0 K_b}}$$

例 7-7 求 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液的 pH 和水解度。



$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_b}} \\ &= \sqrt{\frac{0.10 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \end{aligned}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{0.10 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}}$$

$$= 7.5 \times 10^{-6}$$

所以 $\text{pH} = 5.13$

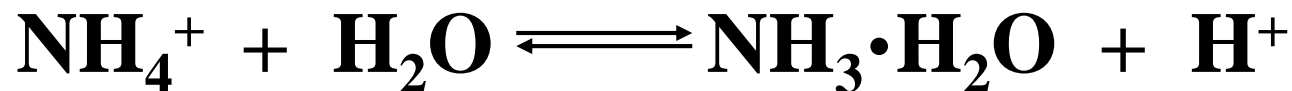
$$\begin{aligned}\text{所以 } h &= \frac{c(\text{H}^+)}{c_0} \times 100 \% \\ &= \frac{7.5 \times 10^{-6}}{0.10} \times 100 \% \\ &= 7.5 \times 10^{-3} \%\end{aligned}$$

从水解度的计算公式

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c_0}}$$

可以看出，当水解平衡常数 K_h 一定时，盐的起始浓度 c_0 越小，水解度 h 越大，即稀溶液的水解度比较大。

溶液稀释后水解度会增大也可从平衡角度得出：



$$K_{\text{h}} = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

稀释至原体积的 10 倍时，各浓度均为原平衡浓度的十分之一。

反应商用 Q 表示, 则

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\frac{1}{10} c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{1}{10} c(\text{H}^+)}{\frac{1}{10} c(\text{NH}_4^+)} \\ &= \frac{1}{10} \cdot \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} \\ &= \frac{1}{10} K_h \end{aligned}$$

$$Q = \frac{1}{10} K_h$$

因为 $Q < K_h$ ，水解平衡右移，
水解度增大。

例 7—7 中曾计算出：

$0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液

$$h = 7.45 \times 10^{-3} \%$$

同理也可以计算出：

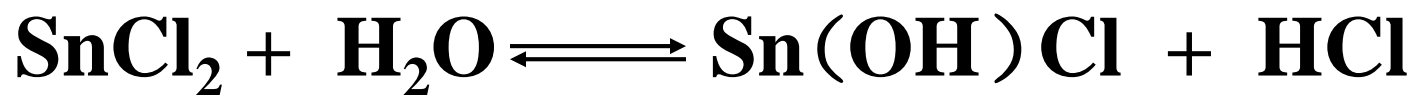
$0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液

$$h = 2.4 \times 10^{-2} \%$$

计算结果表明，较稀的 NH_4Cl 溶液，水解度大。

盐的水解会使溶液的酸度改变，
根据平衡移动的原理，可以通过调
解溶液的酸度来控制盐的水解。

例如



为了抑制 SnCl_2 的水解，抑制水解产物 Sn(OH)Cl 的生成，可以用盐酸来配制 SnCl_2 溶液。

7.3 电解质溶液理论和酸碱理论的发展

7.3.1 强电解质溶液理论

阿仑尼乌斯认为，电解质在水溶液中是解离的，包括 KCl 这样的强电解质在内，这种解离都是不完全的。

他的根据是，KCl 若完全解离，其溶液中的微粒数目将是 KCl 分子数目的 2 倍，其冰点下降值 ΔT_f 应为相同浓度葡萄糖溶液的 2 倍。

但实验结果却表明这个倍数小于 2。

现代结构理论和测试手段均证明，**KCl** 这样的盐类，不仅溶于水中不以分子状态存在，就是在晶体中也不以分子状态存在。

就是说 **KCl** 这类电解质在水中是完全解离的。

这一矛盾现象的发现，促进了电解质溶液理论的发展。

1923 年，荷兰人德拜（Debye）和德国人休克尔（Hückel）提出了强电解质溶液理论，成功地解释了上面提出的矛盾现象。

1. 离子强度

德拜—休克尔理论指出，强电解质溶液中不存在分子，解离是完全的。

由于离子间的静电作用，正离子的周围围绕着负离子；负离子的周围围绕着正离子。

由于离子间作用的存在，离子的活动受到限制，正负离子间相互制约，离子的行动并不完全自由。

因此，1 mol 的离子不能发挥1 mol 粒子的作用。

溶液中离子的浓度越大、离子所带电荷数目越多，离子之间的相互作用就越强。

用离子强度 I 衡量一种溶液对于存在于其中的离子的影响的大小

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

式中， b_i 表示*i*种离子的质量
摩尔浓度

z_i 表示溶液中*i*种离子的电荷数

离子强度 I 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CaCl_2 溶液等体积混合，所形成的溶液中，各种离子的质量摩尔浓度分别约为

$$**$b_{\text{H}^+} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1},$**$$

$$**$b_{\text{Ca}^{2+}} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1},$**$$

$$**$b_{\text{Cl}^-} = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1};$**$$

电荷数分别为

$$Z_{\text{H}^+} = 1, \quad Z_{\text{Ca}^{2+}} = 2, \quad Z_{\text{Cl}^-} = 1。$$

故

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} [0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 2^2 + 0.15 \times (-1)^2] \\ &= 0.2 \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{aligned}$$

2. 活度

若强电解质的离子浓度为 c ，由于离子强度的存在，其发挥的有效浓度为 a ，则有真分数 f 存在，使

$$a = f \cdot c$$

$$a = f \cdot c$$

式中， c 为浓度， a 为有效浓度或称为活度， f 称为活度系数。

用 f 修正后，得到活度 a ，它能更真实地体现溶液的行为。

$$a = f \cdot c$$

溶液的离子强度越大，离子自身的电荷数越大，离子自身的浓度越大，则其活度系数 f 的数值越小。

这时，活度 a 偏离浓度 c 越远。

这种情况下，若用浓度进行计算，
所得结果将偏离实际情况较远，故这
时有必要用活度计算和讨论问题。

弱电解质的溶液中，离子强度较小，且是更重要的是解离平衡的存在。

因此，不必考虑活度和活度系数。

但在本章的计算中，如不特殊说明，
则近似地认为

$$a = c , \quad f = 1$$

但讨论问题，有时要用到 a 和 f 。

3. 盐效应

在 HAc 中加入 NaAc 。

除了 Ac^- 离子对 HAc 电离平衡产生同离子效应使解离度减小以外， Na^+ 离子对平衡也有一定的影响。

这种影响称为盐效应。

实验表明，盐效应将使解离度增大。

在例 7—1 中曾计算 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
HAc 溶液的 $c(\text{H}^+)$ 和解离度。

$$c(\text{H}^+) = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 \% = 1.34 \%$$

这是忽略了溶液中离子之间的相互作用，以浓度代替活度的近似结果，或者说成是认为 $f = 1$ 的近似结果。

现向 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HAc
中加入 NaCl, 使 NaCl 的浓度达
到 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。



用活度表示

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}} \\ &\approx \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{0.10} \\ &= 1.8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

解得 $a_{\text{H}^+} = 1.34 \times 10^{-3}$

若不考虑活度，或者说认为 $f = 1$ ，
则 $c(\text{H}^+) = 1.34 \times 10^{-3}$

它表示解离掉的 $c(\text{HAc})$ 。

$$\alpha = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 \% = 1.34 \%$$

实际上加入 **NaCl**，使溶液中的离子浓度增大，离子氛的作用加强，活度系数 f 变小。

当 $c(\text{NaCl}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，活度系数 $f = 0.7$ 。

由 $a = f c(\text{H}^+)$

得 $c(\text{H}^+) = \frac{a}{f}$

$$= \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.7}$$
$$= 1.9 \times 10^{-3}$$

说明已经解离出的

$$c(\text{H}^+) = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

才使得 H^+ 的活度

$$a_{\text{H}^+} = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{c(\text{HAc})_{\text{已解离}}}{c(\text{HAc})_{\text{起始}}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \alpha &= \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% \\ &= 1.34\% \end{aligned}$$

已经解离出的 $c(\text{H}^+)$ 可以代表
已解离掉的 $c(\text{HAc})$ ，故

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{c(\text{HAc})_{\text{已解离}}}{c(\text{HAc})_{\text{起始}}} \times 100\% \\ &= \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% \\ &= 1.9\%\end{aligned}$$

加入 **NaCl** 以后, $\alpha = 1.9 \%$

与未加入 **NaCl** 时, $\alpha = 1.34 \%$

相比, 加入**NaCl**, 解离度增大。

这就是说盐效应使弱电解质
的解离度增大。

因为强电解质的加入，增大了溶液的离子强度，使得活度系数 f 偏离 1 的程度增大，

原来解离出的离子的有效浓度变小，不能与未发生解离的分子保持平衡。

只有再解离出部分离子，才能实现平衡。

于是实际解离出的离子浓度增加，即弱电解质的解离度增大。

盐效应 引起的 解离度 增大并不显著，在计算中经常忽略由盐效应引起的弱电解质的解离度的变化，尤其是有同离子效应存在时更是如此。

7.3.2 酸碱质子理论

阿仑尼乌斯的电离学说，使人们对酸碱的认识发生了一个质的飞跃。

阿仑尼乌斯理论在水溶液中是成功的。但其在非水体系中的适用性，却受到了挑战。

20 世纪 20 年代丹麦人布朗斯特和英国人劳莱提出的酸碱质子理论。

该理论大大地扩大了酸碱的物种范围，使酸碱理论的适用范围扩展到非水体系乃至无溶剂体系。

1. 酸碱定义

在反应中给出质子的分子
或离子叫做酸；

在反应中接受质子的分子
或离子叫做碱。

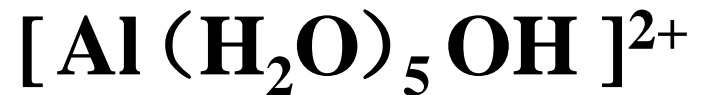
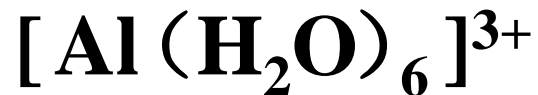
质子酸

质子碱

分子



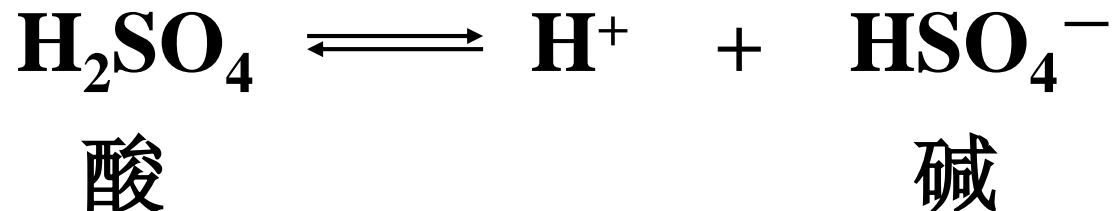
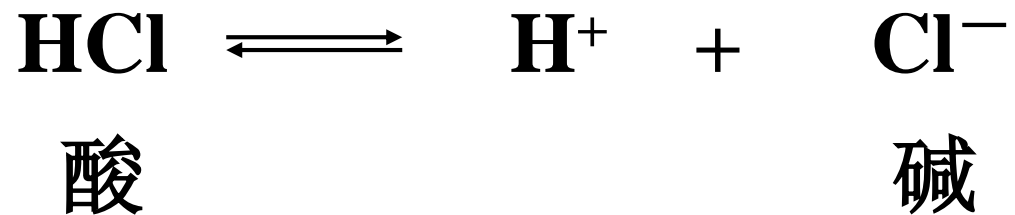
正离子



负离子



酸给出质子后，变成碱



同理，碱接受质子后，变成酸

故有 酸 \rightleftharpoons 碱 + 质子

处于上述关系中的一对酸碱，互为共轭酸碱。



Ac^- 是 HAc 的共轭碱，而
 HAc 是 Ac^- 的共轭酸。

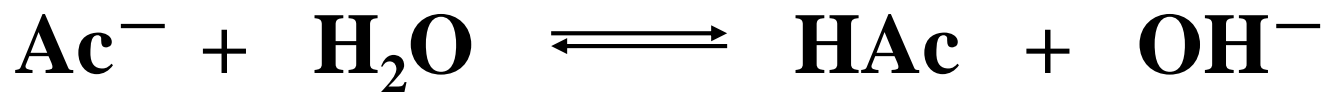
2. 酸碱的强弱

在质子酸碱理论中仍可用解离平衡常数来表示酸和碱的强度，例如：

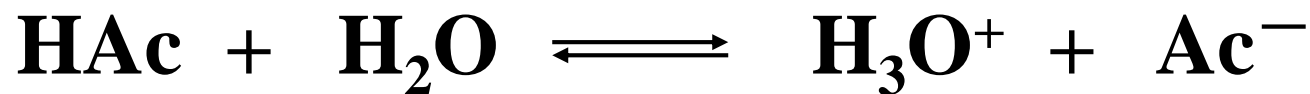
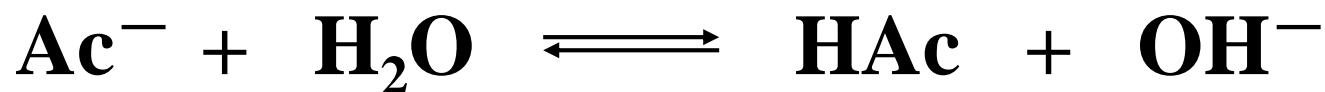


碱的强弱可以用如下的思路来考虑：

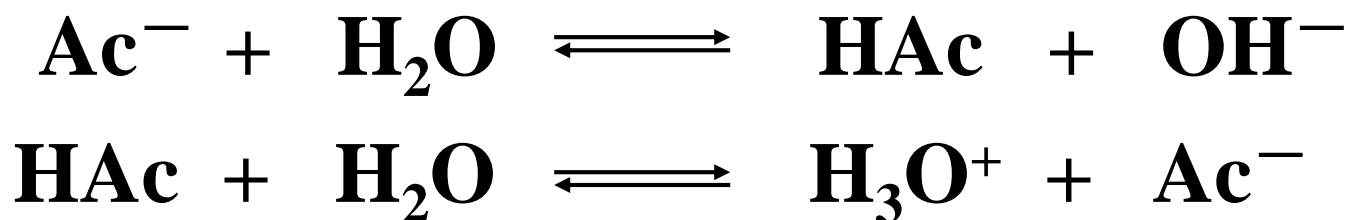
Ac^- 是 HAc 的共轭碱，它与 H_2O 发生反应时起碱的作用，结合了质子生成了酸



从反应式



可以看出，水解反应的平衡常数 K_h 正是 HAc 的共轭碱 Ac^- 接受 H^+ 反应的平衡常数 K_b 。



由于水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

所以，对于一对共轭酸碱，有

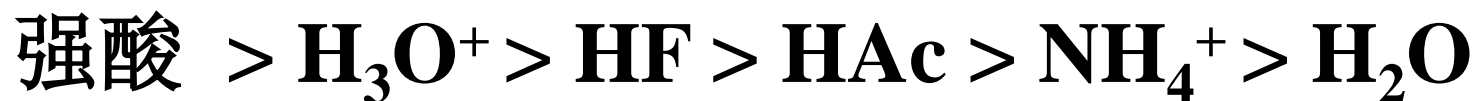
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{或} \quad K_a \cdot K_b = K_w$$

即 K_a 和 K_b 之积为常数。

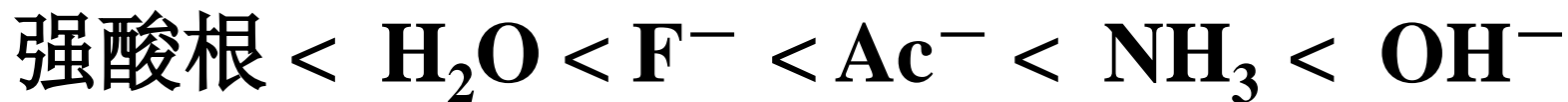
一对共轭酸碱中，酸的 K_a 越大，
则其共轭碱的 K_b 越小，

所以从酸性的次序就可以推出其
共轭碱的碱性次序。

例如，



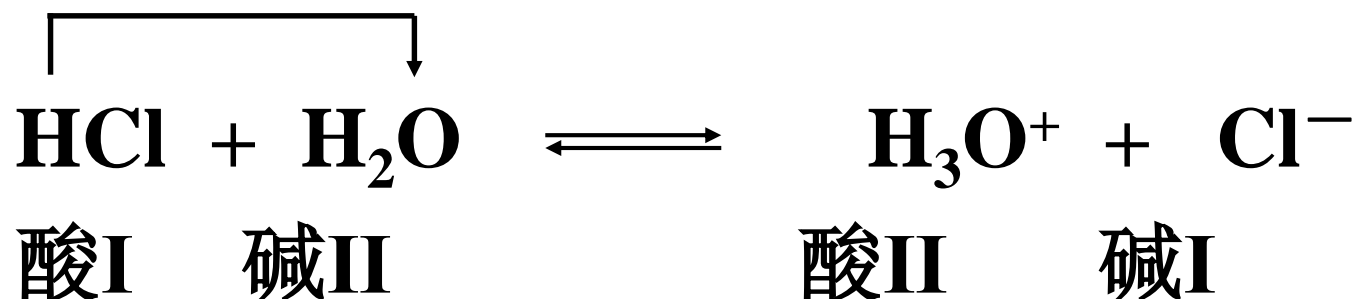
这些酸的共轭碱按着碱性从弱
到强排列起来，应有



阿仑尼乌斯酸碱体系中的一些反应，可以归结为酸碱质子理论中的酸与碱的反应。

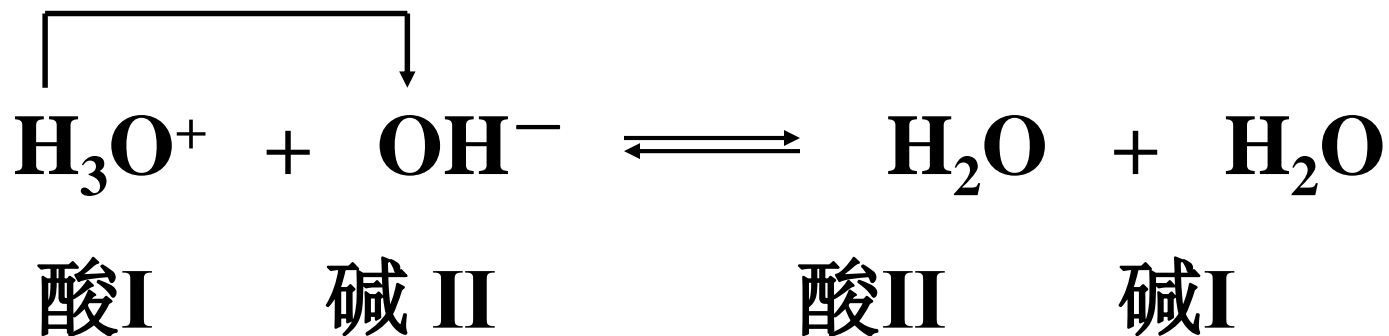
这些酸与碱反应的实质，是强酸I将质子转移给强碱II，生成弱酸II和弱碱I。

强酸的解离反应



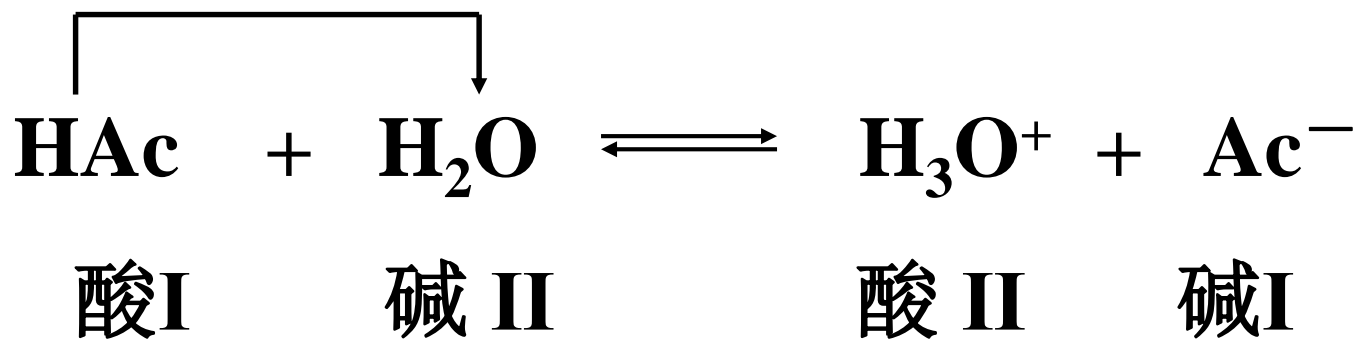
其实质是强酸 I 将质子转移给
强碱 II，生成弱酸 II 和弱碱 I。

酸碱中和反应



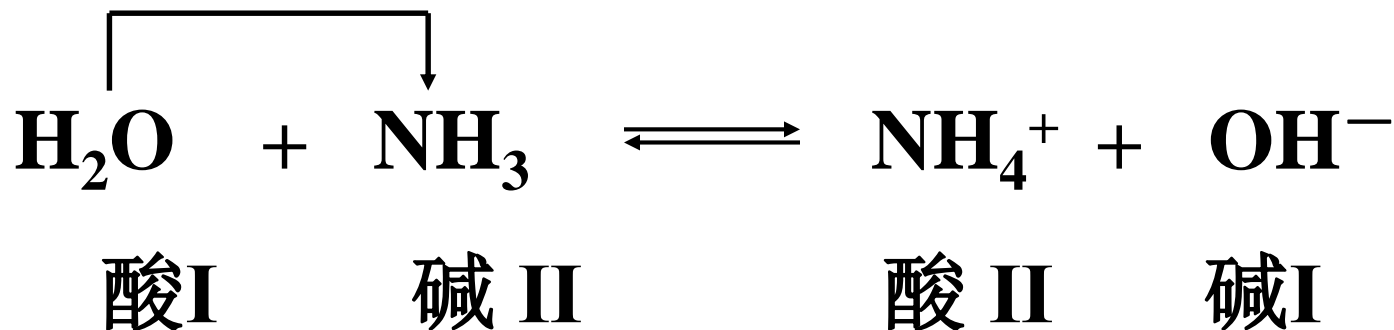
方向是强酸和强碱反应生成
弱酸和弱碱。

弱酸的解离平衡

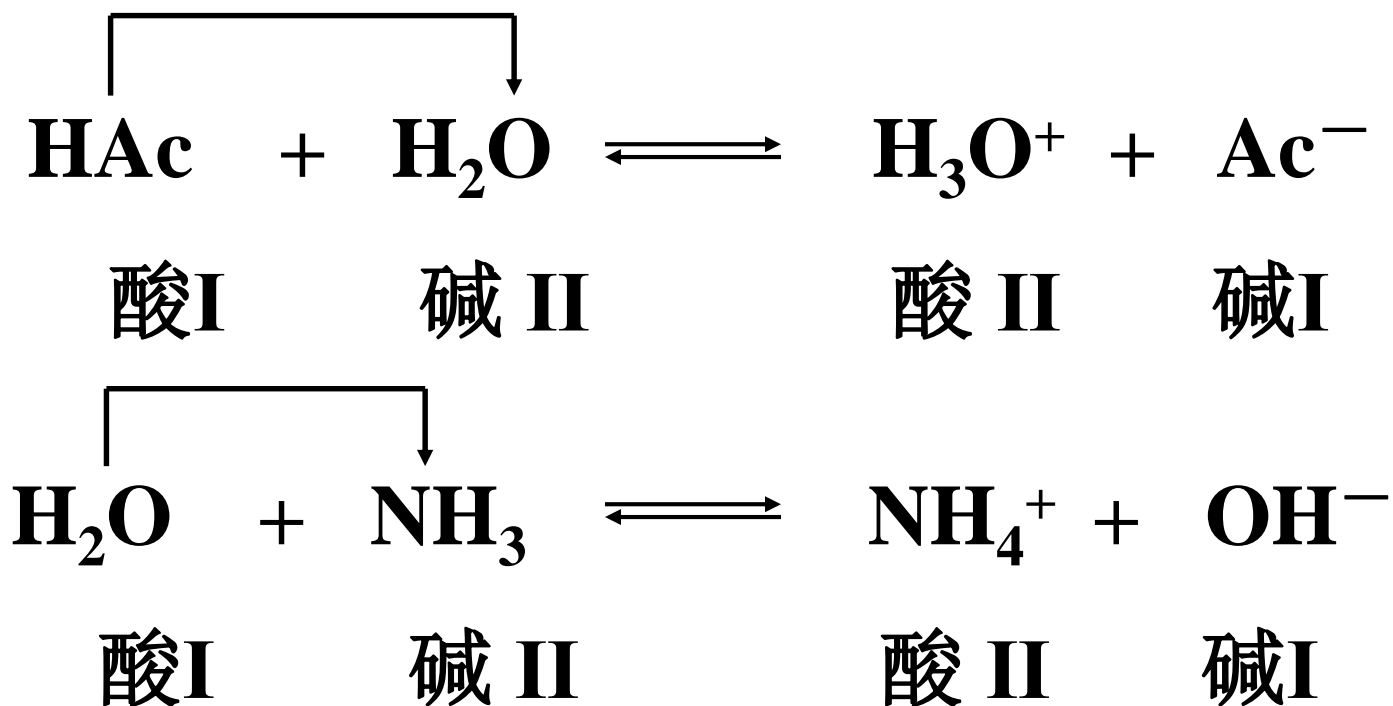


方向似乎是弱酸生成强酸。

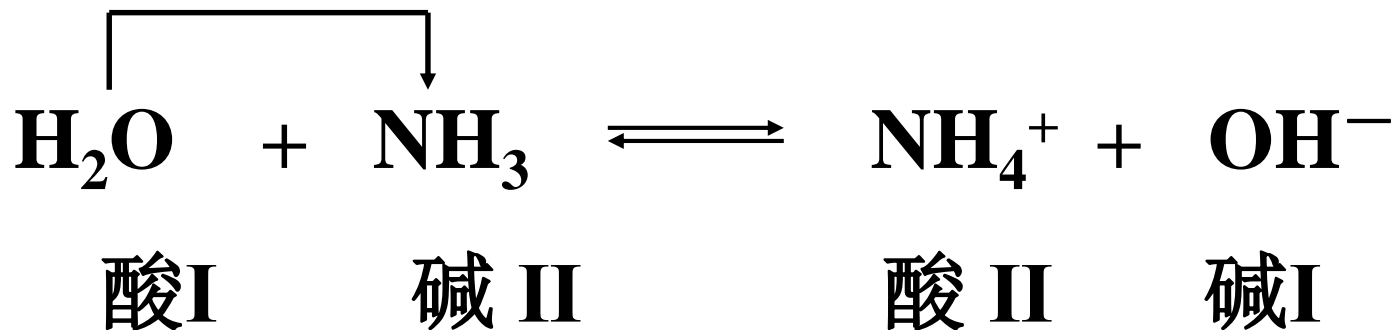
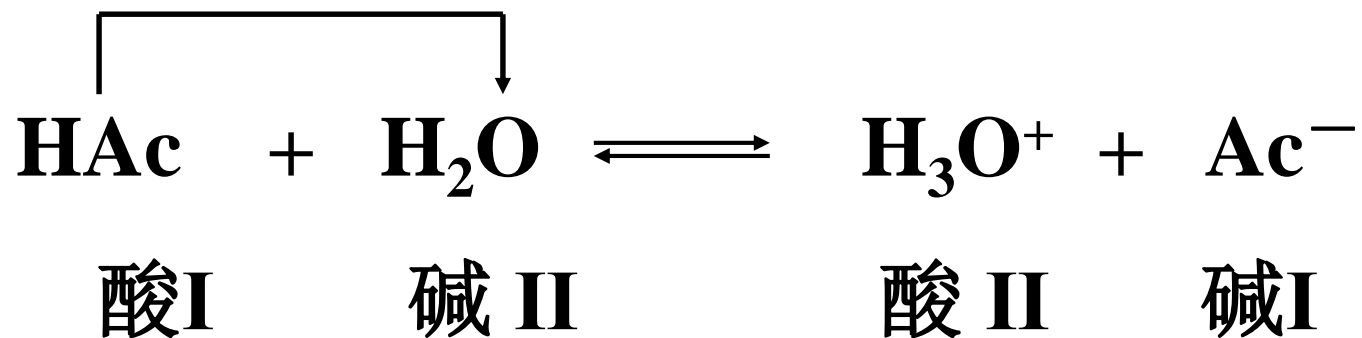
弱碱的解离平衡



方向似乎是弱碱生成强碱。

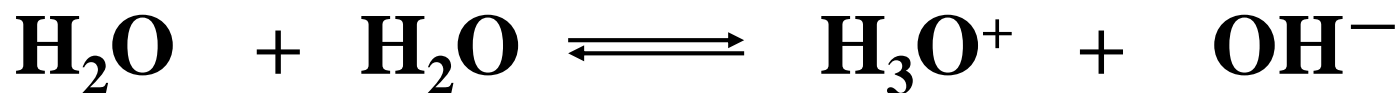
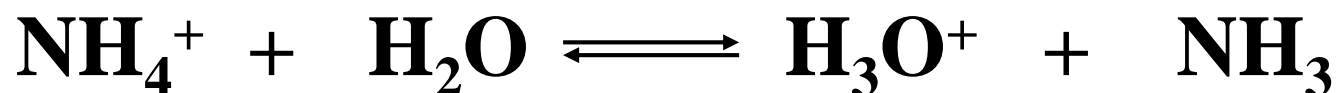
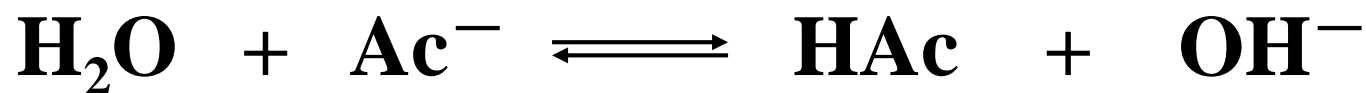


热力学理论可以说明，当 H_2O ， NH_3 ， NH_4^+ 和 OH^- 均以标准态浓度共存时，反应进行的方向是从右向左，



即由强酸、强碱生成弱酸、弱碱。

对于阿仑尼乌斯酸碱体系中弱酸盐的水解、弱碱盐的水解以及水的自偶解离等均可以看成质子转移反应。

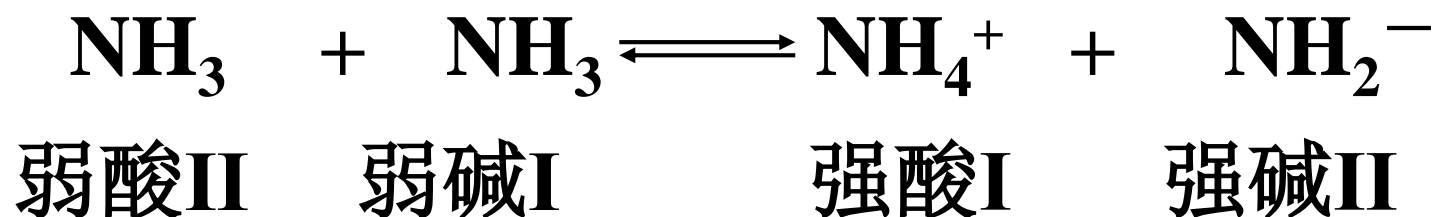


只要知道酸碱的强弱，就可以知道质子转移的方向，知道反应进行的方向。

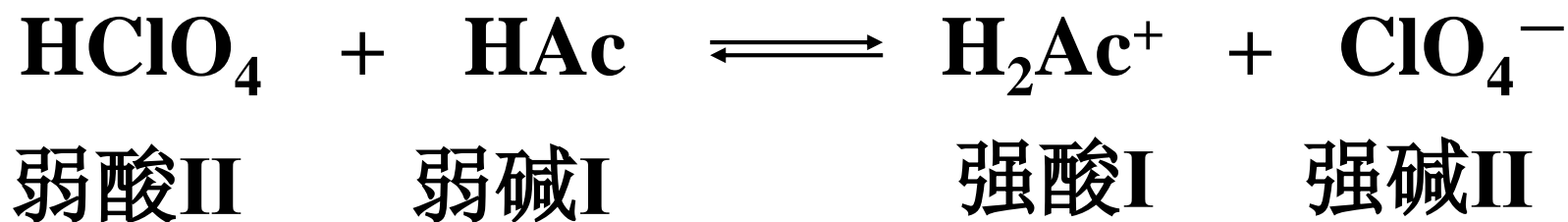
酸碱质子理论的优越性在于它不仅适用于水溶液体系，更适用于所有含质子的非水溶剂所形成的溶液体系。

常见的无机非水质子溶剂有液氨，**HAc** 和 **HF** 等。

液氨的自偶解离也可以表示为
酸碱的质子转移反应



高氯酸在冰醋酸中的解离平衡也
可以表示为质子转移反应

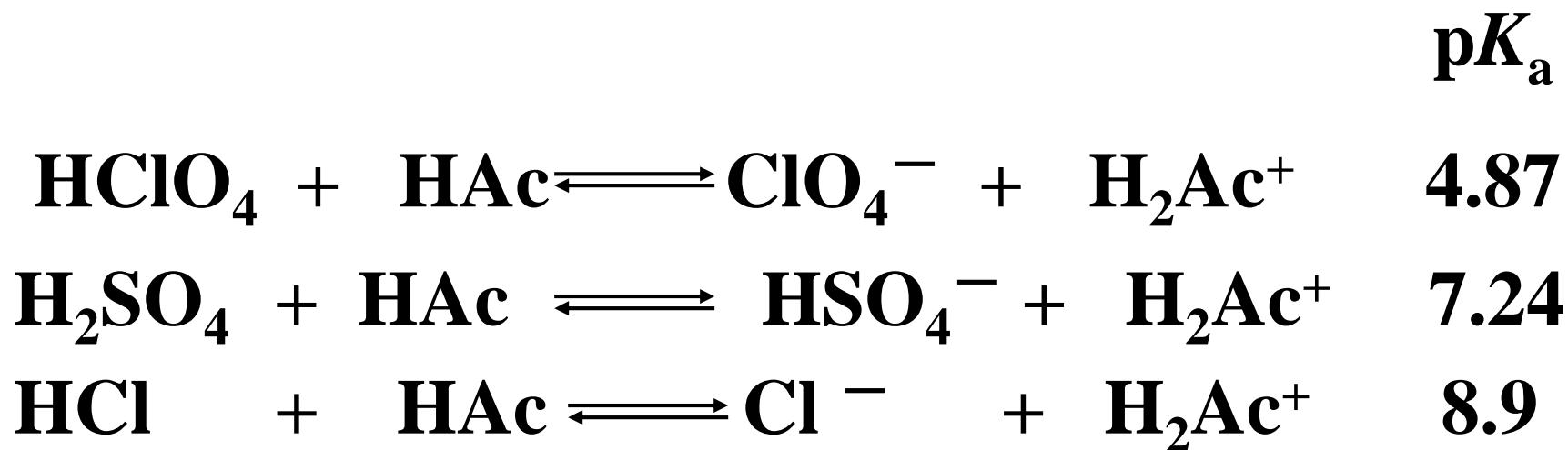


比较 HClO_4 , H_2SO_4 , HCl 和 HNO_3 的强弱, 在水中是不能完成的。

由于水接受质子的能力较强, 使四者均完全解离, 故比较不出强弱。

若放到 HAc 中，由于 HAc 接受质子的能力比 H_2O 弱得多，所以尽管四者给出质子的能力没有改变，但是在 HAc 中却是部分解离。

于是根据在 HAc 中 K_a 或 pK_a 的大小可以比较四者酸性的强弱。



所以四者从强到弱依次是



HAc 对三种强酸有区分效应，**HAc** 是四者的区分试剂。

H₂O 对三种强酸有拉平效应，是三者的拉平试剂。

酸碱质子理论的优越性在于，它不仅适用于水溶液体系，更适用于所有含质子的非水溶剂所形成的溶液体系。

酸碱质子理论的局限性在于，它仅适用含质子体系，对于不含有质子的物质，如 Cu^{2+} ， Ag^+ 等不好归类。

且对于无质子转移的反应不能研究。

7.3.3 酸碱溶剂体系理论

在 20 世纪初，酸碱质子理论产生之后，Cady 和 Elsey 提出酸碱溶剂体系理论。

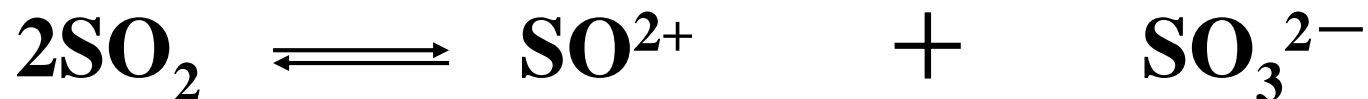
质子溶剂 H_2O 和液 NH_3 。它们的自偶解离产生一对特征离子：



特征阳离子

特征阴离子

一些非质子溶剂也有自偶解离，
如溶剂 N_2O_4 和 SO_2 ：



特征阳离子

特征阴离子

酸碱溶剂体系理论认为：

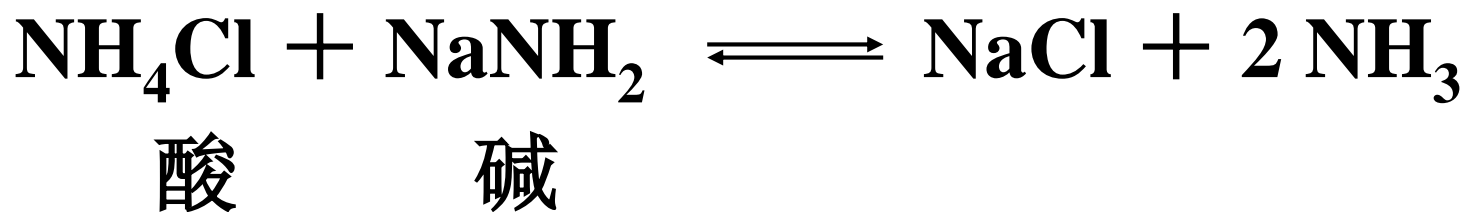
在一种溶剂中能解离出该溶剂的特征阳离子或者说能增大特征阳离子的浓度的物质称为酸；

在一种溶剂中能解离出该溶剂的特征阴离子或者说能增大特征阴离子的浓度的物质称为碱。

液 NH_3 为溶剂，铵盐，如 NH_4Cl 等为酸，因为它能提供 NH_4^+ ；

而氨基化合物，如 NaNH_2 等则为碱，因为它能提供 NH_2^- 。

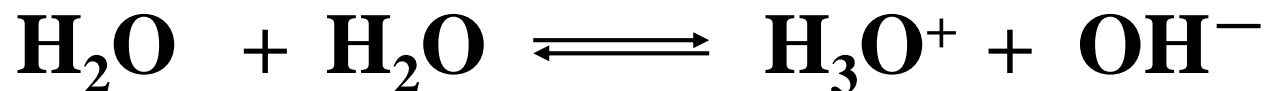
NH_4Cl 与 NaNH_2 之间的反应是酸碱中和反应。



酸碱溶剂体系理论的优越性
在解释非水体系的酸碱反应方面
是成功的。

若溶剂是水，该理论则还原成阿仑尼乌斯的酸碱理论，体系的特征阳离子是 H^+ ，而特征阴离子是 OH^- 。

其自偶解离反应如下



酸碱溶剂体系理论的局限性，
在于它只适用于能发生自偶解离
的溶剂体系，对于烃类，醚类以
及酯类等难于自偶解离的溶剂就
不能发挥作用了。

7.3.4 酸碱电子理论

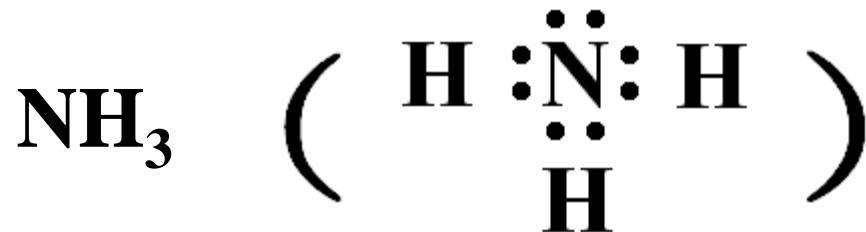
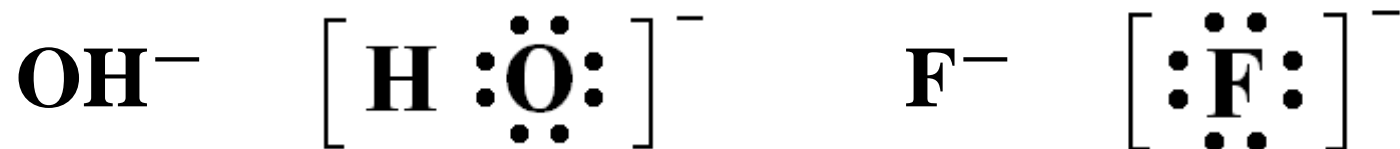
1923 年美国人 G.N. Lewis 提出了酸碱电子理论。

该理论认为，凡是在反应中接受电子对的物质都是酸，酸是电子对的接受体。

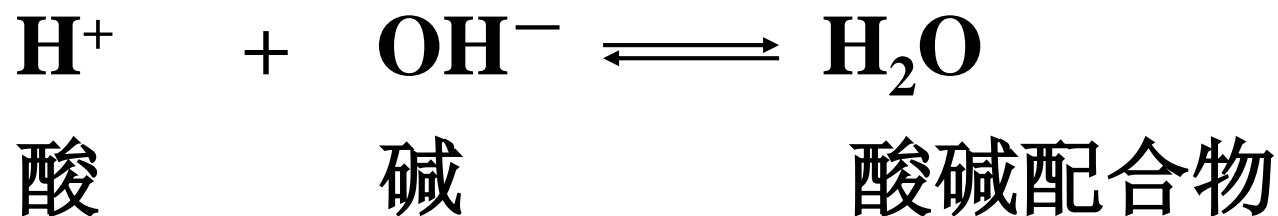
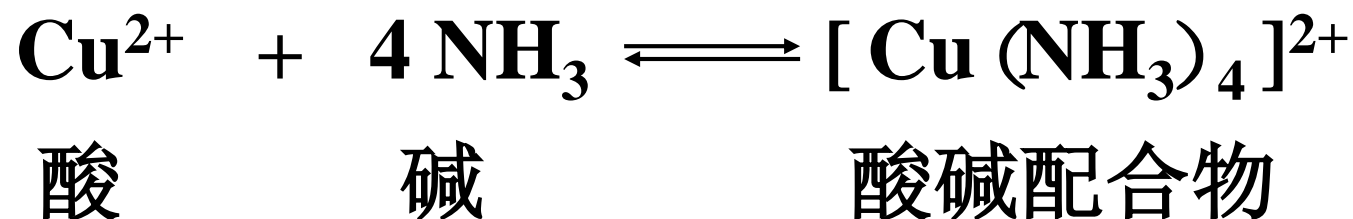
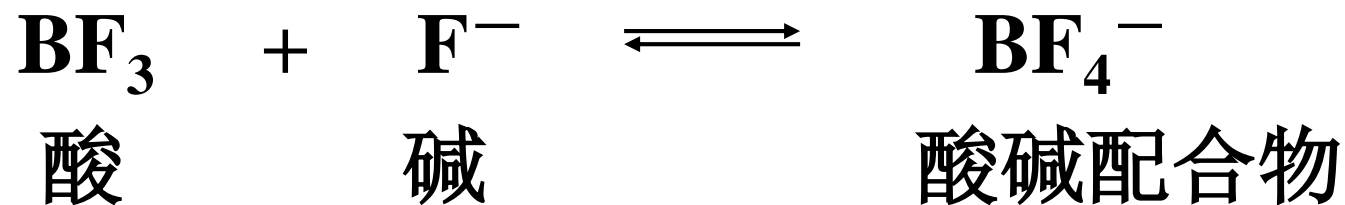
该理论认为，凡是在反应中提供电子对的物质都是碱，碱是电子对的给予体。

这种酸碱的定义涉及到了物质的微观结构，使酸碱理论与物质结构产生了有机的联系。

Lewis 碱中的电子对

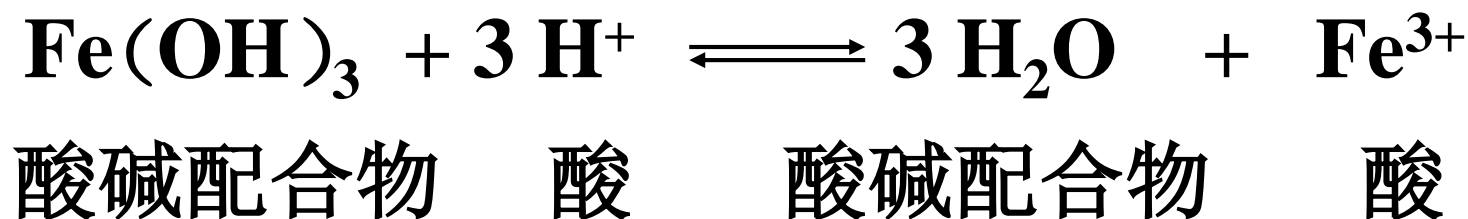
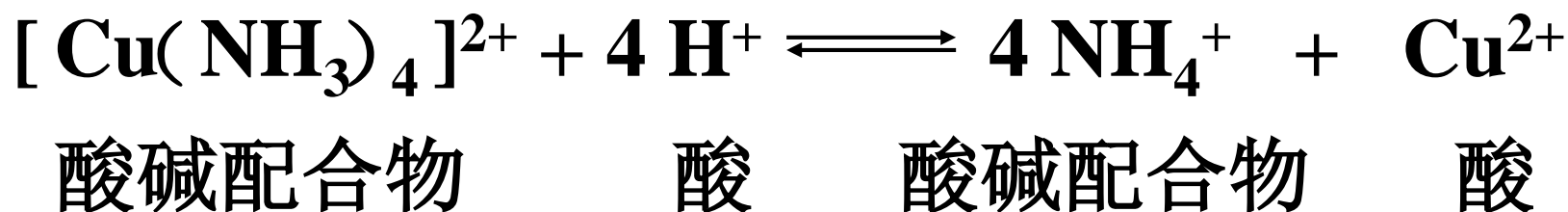


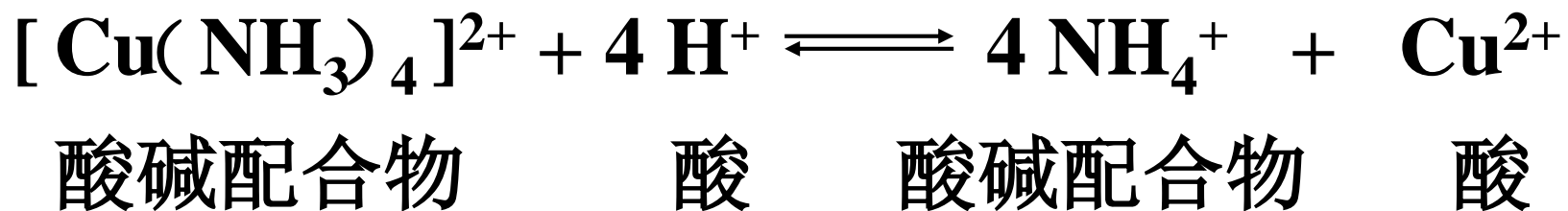
理论认为酸碱反应的实质，
是路易斯酸接受了路易斯碱的电子对，形成配位键生成酸碱配合物的过程。



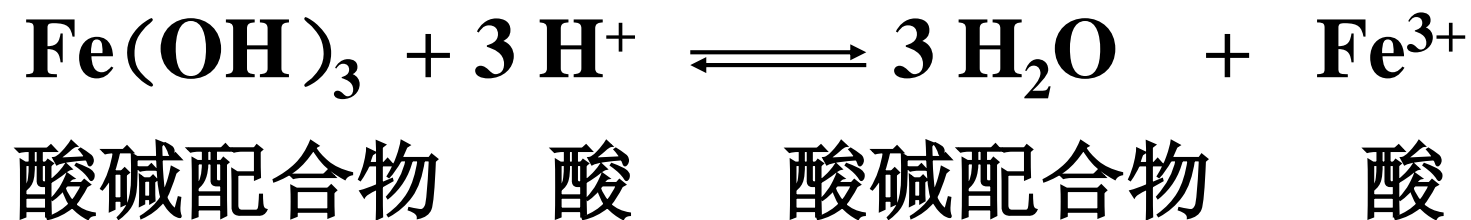
酸可以与酸碱配合物反应，生成另一种酸和另一种酸碱配合物。

这类反应称为酸取代反应。





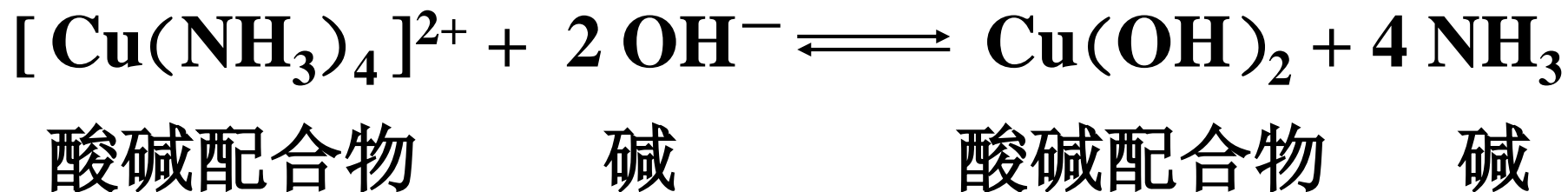
酸 H^+ 取代出酸碱配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的酸 Cu^{2+} ，同时生成酸碱配合物 NH_4^+ 。



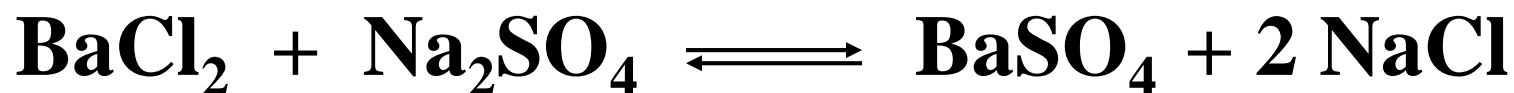
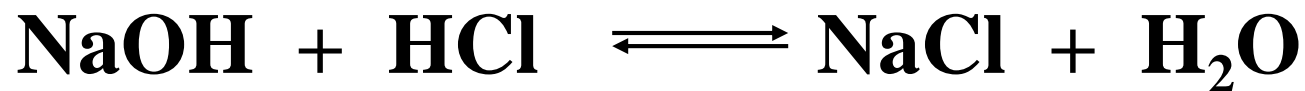
酸 H^+ 取代了酸碱配合物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中的 Fe^{3+} ，同时生成酸碱配合物 H_2O 。

碱可以与酸碱配合物反应，生成另一种碱和另一种酸碱配合物。

这类反应称为碱取代反应。



碱 OH^- 取代出酸碱配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中的酸 NH_3 ，同时生成酸碱配合物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。



该类反应可以看成两种酸碱配合物中的酸碱互相交叉取代，生成两种新的酸碱配合物，称为双取代反应。

酸碱的电子理论适应性强，大多数物质都可以包括在酸、碱及其配合物中，大多数的化学反应都可以归为酸，碱及其配合物之间的反应。

酸碱的电子理论的不足之处在于酸碱的特征不明确。