

## 4.3.1 弱电解质的解离平衡

---

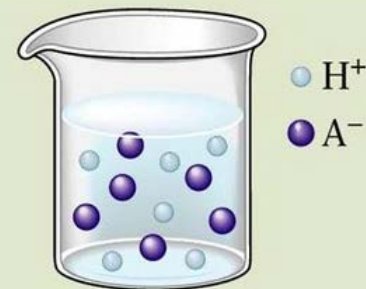
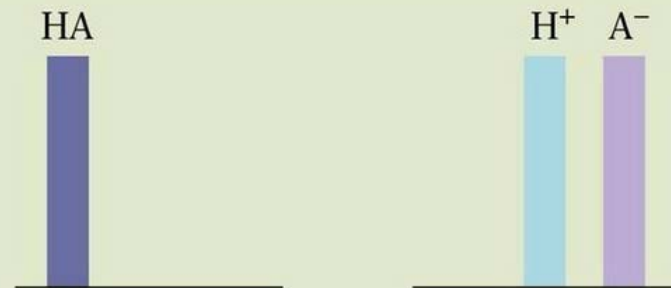
天津大学

李坤



# 电离理论

强酸  
(强碱)



0.01 mol·L<sup>-1</sup>的HNO<sub>3</sub>水溶液中  
 $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

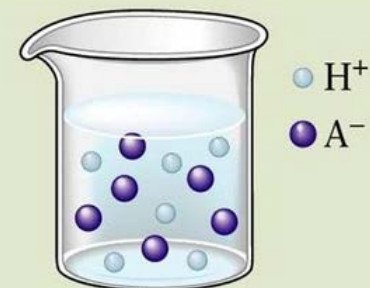
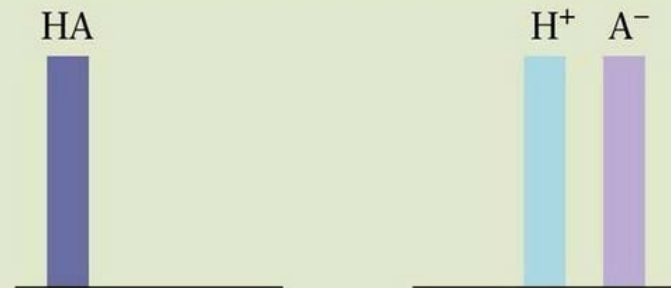
0.2 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH水溶液中  
 $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



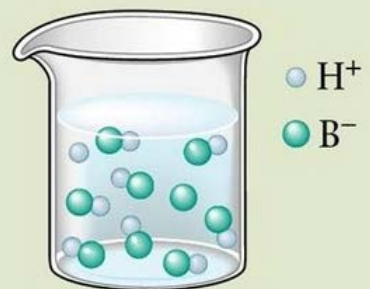


# 电离理论

强酸  
(强碱)



弱酸  
(弱碱)



0.10 mol·L<sup>-1</sup>的CH<sub>3</sub>COOH水溶液中  
 $c(\text{H}^+) = ?$   $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = ?$

0.40 mol·L<sup>-1</sup>的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O水溶液中  
 $c(\text{NH}_4^+) = ?$   $c(\text{OH}^-) = ?$





# 单相离子平衡



平衡常数

$$K_{AB}^{\ominus} = \frac{\frac{c(A^+)}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c(B^-)}{c^{\ominus}}}{\frac{c(AB)}{c^{\ominus}}}$$

不考虑单位时

$$K_{AB}^{\ominus} = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$

$K_{AB}^{\ominus}$  称为弱电解质AB的解离常数

$K_{AB}^{\ominus} \leq 10^{-4}$	弱电解质
$10^{-3} \leq K_{AB}^{\ominus} \leq 10^{-2}$	中强电解质



# 水的自偶解离



标准平衡常数 
$$K^\ominus = \frac{\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\ominus}}{\frac{c(\text{H}_2\text{O})}{c^\ominus}}$$

不考虑单位时

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

$K_w^\ominus$  称为水的离子积常数  
简称水的离子积



# 水溶液的酸碱性

298.15 K时,  $K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$

纯水 (中性) :  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

酸性 :  $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{OH}^-)$

碱性 :  $c(\text{H}^+) < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{OH}^-)$

因此, 水溶液的酸性、中性和碱性可以统一用  $c(\text{H}^+)$  来表示。

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

纯水 (中性) :  $\text{pH} = 7$

酸性 :  $\text{pH} < 7$

碱性 :  $\text{pH} > 7$





# 解离度

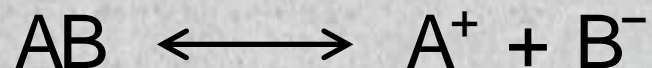
弱电解质在水中解离达到平衡后，已解离的弱电解质分子的百分数称为解离度，以  $\alpha$  表示。

$$\alpha = \frac{\text{解离部分弱电解质浓度}}{\text{未解离前弱电解质浓度}} \times 100\%$$

解离度是表征弱电解质解离程度大小的特征常数，在温度、浓度相同的条件下，解离度越小，电解质越弱。



# 解离常数与解离度之间的关系



初始浓度	$c$	$0$	$0$
变化量	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$
平衡浓度	$c - c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_{AB}^{\ominus} = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)} = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

当  $\alpha < 1\%$  (AB为弱电解质) 时,  $1 - \alpha \approx 1$ , 则有:

$$K_{AB}^{\ominus} = c\alpha^2, \text{ 即: } \alpha = \sqrt{\frac{K_{AB}^{\ominus}}{c}}$$





# 一元弱电解质的解离平衡

例：计算298 K时 $0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲酸水溶液的pH值，已知298 K时苯甲酸的解离常数  $K_a^\ominus = 6.3 \times 10^{-5}$ 。

$$c(\text{H}^+) = c(\text{PhCOOH}) \cdot \alpha$$

$$= c(\text{PhCOOH}) \times \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c(\text{PhCOOH})}}$$

$$= \sqrt{K_a^\ominus \times c(\text{PhCOOH})}$$

$$= \sqrt{6.3 \times 10^{-5} \times 0.35}$$

$$= 4.7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg[c(\text{H}^+)] = 2.32$$



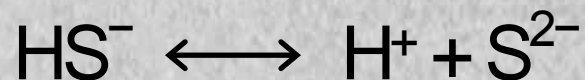
# 多元弱电解质的分级解离

分子中含有两个或两个以上可解离氢原子的酸称为多元酸。多元弱酸的解离是分步进行的，氢离子依次解离出来，其解离常数分别用 $K_{a1}^{\ominus}$ ， $K_{a2}^{\ominus}$ .....表示。

## H<sub>2</sub>S的解离

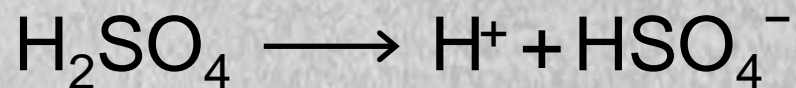


$$K_{a1}^{\ominus} = 1.10 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2}^{\ominus} = 1.30 \times 10^{-13}$$

## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的解离



强酸



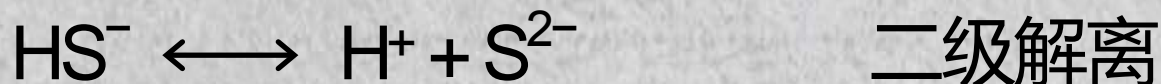
$$K_a^{\ominus} = 1.2 \times 10^{-2}$$





# 多元弱电解质的分级解离

例：计算298 K时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢硫酸水溶液中 $\text{H}^+$ 、 $\text{HS}^-$ 和 $\text{S}^{2-}$ 的浓度。



由于第二步解离比第一步解离困难得多，近似计算  $c(\text{H}^+)$  时可以忽略二级解离。

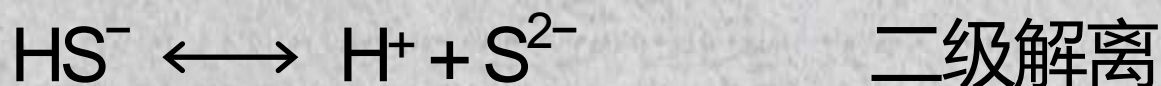
$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= c(\text{HS}^-) = \sqrt{K_{a1}^\ominus \times c(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \sqrt{1.10 \times 10^{-7} \times 0.10} \\ &= 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$





# 多元弱电解质的分级解离

例：计算298 K时， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢硫酸水溶液中 $\text{H}^+$ 、 $\text{HS}^-$ 和 $\text{S}^{2-}$ 的浓度。



$$K_{a2}^{\ominus} = \frac{\cancel{c(\text{H}^+)} \cdot c(\text{S}^{2-})}{\cancel{c(\text{HS}^-)}}$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 1.30 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**任何二元弱酸的二价负离子的浓度均约等于其二级解离常数，而与弱酸的初始浓度无关。**