第八章 酸碱平衡

8.1 酸碱理论

(1) 酸碱理论发展简史

- 酸碱的早期定义:
 - 酸:有酸味,能使蓝色石蕊变红的物质
 - 碱:有涩味,使红色石蕊变蓝的物质
- Arrhenius酸碱电离理论 (1887)
- Brønsted-Lowry酸碱质子理论 (1923)
- Lewis酸碱电子理论 (1923)
- Pearson软硬酸碱理论 (1963)

(2) Arrhenius酸碱电离理论

在水溶液中

- 酸: 电离出的阳离子均为 $H^+(H_3O^+)$ 的物质
- 碱:电离出的阴离子皆为OH-的物质

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

缺陷

- 并非只有含OH-的物质才具有碱性(Na₂CO₃、Na₃PO₄)
- 仅局限于水溶液体系

在液氨中NH₄Cl和NaNH₂的反应

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightleftharpoons 2NH_3$$

(3) Brønsted-Lowry酸碱质子理论

酸: 能给出质子的分子或离子

碱:能与质子结合的分子或离子

例: HCl、HAc、NH₄+等是酸; OH-、Ac-、NH₃、CO₃²-等是碱。

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^ Ac^ NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$
 $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^-$

共轭酸碱对

- 成对出现
- 酸给出质子变为对应共轭碱
- 碱接受了质子变为对应的共轭酸

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

• 共轭酸碱对的半反应不能单独存在

HCl在水中完全电离: H2O作为碱

给出质子 接受质子

酸碱质子理论的特点

- 酸碱的共轭关系
- 扩大了酸碱的范围

NH₄Cl中的NH₄+是酸 纯碱中的CO₃²-是碱 NaAc中的Ac-是碱; 小苏打中的HCO3-是碱

盐的水解:

酸或碱与溶剂分子(H2O)间的质子传递

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

 $Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$

弱酸(弱碱)的电离平衡

弱酸(弱碱)与溶剂分子(H2O)间的质子传递

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^ NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^ NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$
 $Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$

• 酸和碱可以是分子型或离子型的。

HF,
$$PO_4^{3-}$$

• 两性物:可给出质子作为酸,可接受质子作为碱

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

8.1.2 酸碱的强弱

HCI(强酸)

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

HF(弱酸)

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

(1) 电离平衡常数

- 比较酸、碱的强度必须选定一种溶剂
- 弱酸弱碱的强弱用电离平衡常数*K*表示

例:
$$T = 298$$
K时,

 $HAc (aq) + H_2O (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Ac^-(aq)$

$$-\Delta G^{\alpha} = 2.303T \lg K_a^{\alpha}$$

$$K_a^{\alpha} = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

酸常数

 K_a^{o} : 酸的电离平衡常数,无量纲,简写为 K_a

共轭碱的电离平衡常数

碱常数(Kb): 碱的电离平衡常数

Ac⁻ (aq) + H₂O (l)
$$\Rightarrow$$
 OH⁻ (aq) + HAc (aq)
$$K_{b} = \frac{[OH^{-}][HAc]}{[Ac^{-}]} = \frac{[OH^{-}][HAc][H_{3}O^{+}]}{[Ac^{-}][H_{3}O^{+}]}$$

$$= \frac{[HAc][H_{3}O^{+}][OH^{-}]}{[Ac^{-}][H_{3}O^{+}]}$$

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

 $K_{\rm w} = K_{\rm a} \cdot K_{\rm b} = 1.0 \times 10^{-14}$

表 8.2 水溶液中的共轭酸碱对和 K。值*

共轭酸(HA)	共轭碱(B)	Ka	
HClO₄ HI	ClO4		
HBr	I- Br-		强酸和强碱
HCI	Cl-		大小十月五4000中 李
H ₂ SO ₄	HSO ₄		在水中几乎100%电离
HNO ₃	NO ₃		
 最强酸 H ₃ O ⁺	 H ₂ O 最弱碱 ↓	1	L. I. E. 30 / 33 / 44 / 44 /
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄	5. $90 \times 10^{-2} (K_{a_1})$	水中最强(弱)酸(碱)
H ₂ SO ₃	HSO ₃	$1.54 \times 10^{-2} (K_{a_1})$	
HSO₄	SO ₄ -	$1.20 \times 10^{-2} (K_{a_2})$	
H₃PO₄	H₂PO∓	$7.52\times10^{-3}(K_{a_1})$	
HNO ₂	NO ₂	4.6×10 ⁻⁴	共轭酸的酸性越强,
HF	F-	3.53×10 ⁻⁴	ハイルロメロリロメーエルでリエリ
HC ₂ O ₄	C ₂ O ₄ ²	6.40 \times 10 ⁻⁵	其共轭碱就越弱
HCIO	ClO-	2.95×10^{-5}	アイノトガルが外の人とうつ
HAc	Ac-	1.76 \times 10 ⁻⁵	
H_2CO_3	HCO ₃	4. $30 \times 10^{-7} (K_{a_1})$	
HSO₃ .	SO3-	$1.02 \times 10^{-7} (K_{a_2})$	浓度相同时各弱酸(碱)的相对
H ₂ S	HS-	$9.1 \times 10^{-8} (K_{a_1})$	
H₂PO₄	HPO ²	6.23×10 ⁻⁸ (K_{a_2})	强度可根据 $K_{\rm a}(K_{ m b})$ 定性比较
NH.†	NH ₃	5. 64×10^{-10}	
HCN	CN-	4. 93×10 ⁻¹⁰	
H ₂ SiO ₃	HSiO ₃	$2.2 \times 10^{-10} (K_{a_1})$	
HCO₃	CO3-	5. $61 \times 10^{-11} (K_{a_2})$	
HSiO ₃	SiO}-	$2 \times 10^{-12} (K_{a_2})$	
HS-	S2-	$1.1 \times 10^{-12} (K_{a_2})$	$oldsymbol{v} = oldsymbol{v} - oldsymbol{v}$
HPO?	PO¾-	$2.2 \times 10^{-13} (K_{a_3})$	$K_{\rm w} = K_{\rm a} \cdot K_{\rm b}$
最弱酸 H₂O	OH-最强碱	1.0×10 ⁻¹⁴	$K_{\mathbf{b}}(\mathbf{HCO_3^-}) = ?$
ОН-	O ² -		-
+ OH ⁻ ← H ₂ O +			
H_2	H-		14

$$HAc (aq) + H2O (l) \rightleftharpoons H3O+(aq) + Ac-(aq)$$

$$Ac^{-}(aq) + H_2O(1) \rightleftharpoons OH^{-}(aq) + HAc(aq)$$

碱的电离反应,不是其共轭酸电离反应的逆反应

(2) 电离度

电离度α:溶液中已电离的电解质分子占原来总分子数 的份额或百分数

$$\alpha = \frac{n_{\text{已电离的电解质}}}{n_{\text{e}}}$$

- α 表示弱电解质的相对强弱
- α与浓度有关
- 两者的简化关系式为

$$\alpha = (K_a/C)^{1/2}$$

(3) 酸碱强弱与溶剂的关系

- 同一溶剂中,酸碱的相对强弱决定于各酸碱的本性
- 不同溶剂中,同一酸碱相对强弱则由溶剂的性质决定。

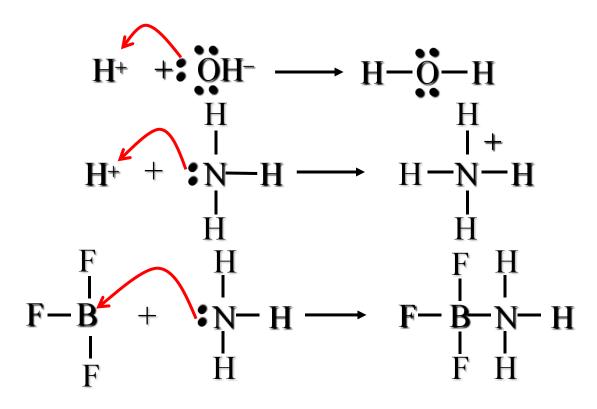
- HAc在水中是弱酸,
- HAc在液氨中则是一个较强的酸: 因为液氨接 受质子的能力比水强,促进了HAc的电离
 HAc + NH₃ (l) ≠ NH₄+ + Ac⁻
- HAc在液态HF中是弱碱:

$$HAc + HF \rightleftharpoons H_2Ac^+ + F^-$$

(4) Lewis酸碱电子理论

酸: 凡是能接受电子对的分子、离子或原子团

碱:能给出电子对的分子、离子或原子团



Lewis酸 Lewis碱

不同酸碱理论的讨论对象

酸碱电离理论: H+和OH-

酸碱质子理论: 质子

酸碱电子理论: 电子

(5) 酸碱反应的类型

自耦反应:溶剂间质子传递的反应
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

电离反应:溶质和溶剂间的质子传递反应 $HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$ 溶质 溶剂

中和反应:溶质之间的质子传递反应 $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$

8.2 水的自耦电离平衡

溶剂自耦电离平衡:

溶剂分子之间的质子传递反应

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^ NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^ HAc + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + Ac^-$$

(1) 水的离子积常数 $(K_{\rm w})$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$\lg K^{\Theta} = \frac{-\Delta G^{\Theta}_{298}}{2.30RT} = -14.00$$

$$K^{\Theta} = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$
 ($T = 298K$)

水的离子积 K_{w} :

水的自耦电离平衡的标准电离平衡常数

水的离子积与温度有关

$$\lg K^{\Theta} = \frac{-\Delta G^{\Theta}}{2.30RT} = -14.00$$

t/°C	0	10	20	24	25	50	100
K_{w}	1.153×10 ⁻¹⁵	2.915×10 ⁻¹⁵	6.871×10 ⁻¹⁵	9.848×10 ⁻¹⁴	1.012×10 ⁻¹⁴	5.309×10 ⁻¹⁴	5.45×10 ⁻¹³

一般采用
$$K_{\rm w}$$
=1.0 × 10⁻¹⁴

例: HCl溶液中,当H⁺浓度为1.3 mol·l⁻¹时,OH⁻的浓度是多少?

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 1.3 \text{ M}$$

$$[OH^{-}] = \frac{K_{W}}{[H_{3}O^{+}]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.3} = 7.7 \times 10^{-15} M$$

(2) 溶液酸度和碱度的常用表示法 (pH, pOH)

$$pH = -lg [H3O+]$$

$$pOH = -lg [OH-]$$

$$pKw = -lg Kw$$

$$pH + pOH = pKw = 14$$

- pH和pOH的使用范围一般在0-14之间
- 在这个范围以外,用物质的量浓度表示酸度和碱度更方便
- 在室温条件下:

酸性 pH<7, 碱性 pH>7, 中性 pH=7, pH+pOH=14

例:在100°C,pH=6.5的水溶液是酸性的吗?

已知: 在100 °C时, $K_{W}^{0} = 5.5 \times 10^{-13}$

中性水溶液:
$$\frac{[H_3O^+]}{c^{\alpha}} = \sqrt{K_W^{\alpha}} = 7.4 \times 10^{-7}$$
pH=lg($\frac{[H_3O^+]}{c^{\alpha}}$)=6.1

在100°C时pH=6.5的水溶液是碱性

中性: $[H_3O^+] = [OH^-]$

8.3 弱酸弱碱的电离平衡

- 弱酸弱碱电离平衡:
 - 弱酸、弱碱与溶剂水分子之间的质子传递反应
- *n*元弱酸(碱)

在水溶液中能电离出n个H3O+(OH-)的弱酸(碱)

一元弱酸
$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$

二元弱酸
$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$$

 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$

三元弱酸
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^ H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$
 $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$

8.3.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡

例:已知HAc酸常数为 1.76×10^{-5} ,计算 $0.1 \text{ mol·}L^{-1} HAc$ 水溶液的电离度:

HAc (aq) + H₂O (l)
$$\rightleftharpoons$$
 H₃O⁺(aq) + Ac⁻(aq)
设[H₃O⁺] = x 0.10 - x x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10} = 1.76 \times 10^{-5}$$

所以,
$$x = [H_3O^+]$$

= $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol·dm}^{-3}$

此时电离度
$$\alpha = 1.3 \times 10^{-3}/0.10$$
 = 1.3%

 $\frac{c}{K} = \frac{0.10}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{3}$

• 一元弱酸[H+]

$$\frac{c}{K_a} > 400$$
? Yes: $x = \sqrt{K_a c}$ No: 解一元二次方程

• 一元弱碱[OH-]

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c} \qquad \frac{c}{K_b} > 400$$

例: 计算0.010 mol·dm⁻³二氯代乙酸(CHCl₂COOH)溶 液中氢离子浓度。已知该酸的 $K_a = 4.5 \times 10^{-2}$ 。

解: 设溶液中该酸已电离部分为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,则有 $CHCl_2COOH + H_2O \rightleftharpoons CHCl_2COO^- + H_3O^+$

平衡浓度 0.010-x

 $mol \cdot dm^{-3}$

$$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_a = \frac{[\text{CHCl}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0.010 - x} = 4.5 \times 10^{-2} = 0.2 < 400$$

$$[H_3O^+] = x = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{x}{c} \times 100\% = 84\%$$

若按简化公式算 $x = [H_3O^+] = (K_ac)^{1/2} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

例:将2.45 g 固体NaCN配制成500 cm³水溶液,计算此溶液的pH。(已知HCN的 $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$)

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCN$$

解: CN-浓度为 $2.45/(49 \times 0.5) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$K_{b(CN^{-})} = \frac{[OH^{-}][HCN]}{[CN^{-}]} = \frac{K_{w}}{K_{a}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$c/K_b = 0.10/2.0 \times 10^{-5} = 5000 > 400$$
,可简化计算:
$$[OH]^- = (K_b c)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol·dm}^{-3}$$

$$pH = 14 - pOH = 11.15$$

8.3.2 多元弱酸、弱碱的电离平衡

• 多元弱酸、弱碱在水溶液中的电离是分步进行的

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^ K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8.9 \times 10^{-8}$$
 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$
 $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-13}$

- K_{a1} 、 K_{a2} 分别为 H_{2} S的第一、第二步电离的平衡常数
- $K_{a1} \gg K_{a2}$

 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 6.9 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO3_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$$

一般相差104-105

第一步电离出的H₃O+能 抑制第二、第三步的电 离,由第二、第三步电 离出的H₃O+与第一步电 离的相比是微不足道的。

高价金属水合阳离子多元离子酸

$$Al(H_2O)_6^{3+}$$

$$Fe(H_2O)_6^{3+}$$

$$Cu(H_2O)_4{}^{2^+}$$

$$[Al(H_{2}O)_{6}]^{3+} + H_{2}O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_{2}O)_{5}]^{2+} + H_{3}O^{+}$$

$$[Al(OH)(H_{2}O)_{5}]^{2+} + H_{2}O \rightleftharpoons [Al(OH)_{2}(H_{2}O)_{4}]^{+} + H_{3}O^{+}$$

$$[Al(OH)_{2}(H_{2}O)_{4}]^{+} + H_{2}O \rightleftharpoons [Al(OH)_{3}(H_{2}O)_{3}] + H_{3}O^{+}$$

多元弱酸溶液电离平衡的计算

- [H₃O⁺]主要决定于第一步电离,计算溶液 [H₃O⁺] 时均可忽略第二、第三步电离而将多元酸当作一元酸处理。
- 在二元弱酸 H_2A 溶液中酸根的浓度与该酸的起始浓度无关, K_{a2} 越小,酸根的浓度越低

$$[A^{2-}] \approx K_{a2}$$

【例】计算 $0.10 \text{ mol·dm}^{-3} \text{ H}_2\text{S水溶液的}[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和[S²⁻]以及 H_2S 的电离度。

$$H_2S + H_2O \implies H_3O^+ + HS^- \qquad (K_{a1} = 8.9 \times 10^{-8})$$

 $HS^- + H_2O \implies H_3O^+ + S^{2-} \qquad (K_{a2} = 1.2 \times 10^{-12})$

解: $(1) K_{a1} >> K_{a2}$, 计算 $[H_3O^+]$ 和 $[HS^-]$ 可忽略第二步电离平衡

(2) $c/K_{a1} >> 400$,可用简化计算公式:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$$

所以, $[H_3O^+] = (K_{a1} \cdot c)^{1/2} = 9.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH = 4.0

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$
 考虑到 $[H_3O^+] \approx [HS^-]$

所以,
$$[S^{2-}] = K_{a2} = 1.2 \times 10^{-12} \,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

H₂S的电离度 $\alpha = 9.4 \times 10^{-5}/0.10 = 0.094\%$ 。

【例】计算0.10mol·dm-3 Na₂S溶液的[S²⁻]和[OH-]以及S²⁻的电 离度。

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^-$$

 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2S$

$$K_{\rm b1} = \frac{[{\rm OH^-}][{\rm HS^-}]}{[{\rm S}^{2-}]} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm a2}} = 8.3 \times 10^{-2}$$

$$K_{b2} = \frac{[OH^-][H_2S]}{[HS^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 1.1 \times 10^{-7}$$

 $K_{b1} >> K_{b2}$, 计算时只考虑第一步电离,

$$S^{2-}$$
 + H₂O \rightleftharpoons OH⁻ + HS⁻ 设[OH⁻] = x 0.10 - x x

$$K_{\rm b1} = x^2/(0.10 - x) = 8.3 \times 10^{-2}$$
 解得 $x = [OH^-] = 5.9 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³

$$[S^{2-}] = 0.10 - 0.059 = 4.1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

电离度
$$\alpha = 0.059/0.10 = 59\%$$

例:室温下 $0.28 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ 的 $H_3 PO_4$ 溶液,计算下列离子浓度:

$$H_3O^+$$
, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
 $K_{a1}=6.9\times10^{-3}$, $K_{a2}=6.2\times10^{-8}$, $K_{a3}=4.8\times10^{-13}$

解: $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$

平衡浓度 0.28-y

 $\frac{c}{K_{a1}} \approx 40 < 400$

・第一步电离
$$\frac{y^2}{0.28-y} = 6.9 \times 10^{-3} \Rightarrow y = 4.0 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

• 第二步电离 $K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

• 第三步电离 $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$ $H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$ (*)

$$K(*) = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3}$$

$$[PO_4^{3-}] = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3} \times \frac{[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3}$$

$$= 6.9 \times 10^{-3} \times 6.2 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13} \times \frac{(0.28 - 4.0 \times 10^{-2})}{(4.0 \times 10^{-2})^3}$$

 $= 7.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 来自第一步电离

- 三元弱酸或者弱碱的计算,在计算前两步电离相关浓度时,可 直接按照二元弱酸或者弱碱计算
- 第三步电离相关的浓度利用 H_3O^+ 和电离产物(PO_4^{3-})的关系

例:已知 H_3PO_4 的各级解离常数 $K_1=6.9\times10^{-3}, K_2=6.2\times10^{-8},$ $K_3=4.8\times10^{-13}$ 。求 H_3PO_4 的起始浓度 c_0 为多大时,可使 体系中PO₄3-的浓度为4×10-18 mol L-1。

解:因为 $K_1>>K_2>>K_3$,体系中的[H+]由的第一步电离决定:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

起始相对浓度
$$c_0$$
 0 0 平衡相对浓度 c_0 -[H⁺] [H⁺]

$$K_{1} = \frac{[H^{+}][H_{2}PO_{4}^{-}]}{[H_{3}PO_{4}]} = \frac{[H^{+}]^{2}}{c_{0} - [H^{+}]}$$
$$c_{0} = \frac{[H^{+}]^{2}}{K_{1}} + [H^{+}]$$

第三步解离

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$[H^+] = \frac{K_3[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$$

第二步解离

$$H_2PO_4^- \Rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$[\mathsf{HPO}_4^{2-}] = K_2$$

因此 [H⁺] =
$$\frac{K_2K_3}{[PO_4^{3-}]} = \frac{6.2 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13}}{4.0 \times 10^{-18}} = 7.4 \times 10^{-3}$$

$$c_0 = \frac{[H^+]^2}{K_1} + [H^+] = \frac{(7.4 \times 10^{-3})^2}{6.9 \times 10^{-3}} + 7.4 \times 10^{-3}$$
$$= 1.5 \times 10^{-2}$$

$$[PO_{4}^{3-}] = K_{a_{1}} \times K_{a_{2}} \times K_{a_{3}} \times \frac{c_{0}}{[H_{3}O^{+}]^{3}}$$

$$[PO_{4}^{3-}]$$

$$= K_{a_{1}} \times K_{a_{2}} \times K_{a_{3}} \times \frac{c_{0}}{(\sqrt{K_{a_{1}}c_{0}})^{3}}$$

$$c_{0} = \frac{(K_{a_{2}} \times K_{a_{3}})^{2}}{K_{a_{1}} \times [PO_{4}^{3-}]^{2}}$$

这样算对不对?