

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 $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的物质
- 碱：电离出的阴离子皆为 OH^- 的物质



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



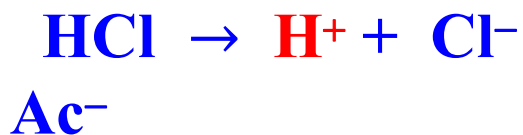
(3) Brønsted-Lowry酸碱质子理论

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、 NH_4^+ 等是酸；

OH^- 、 Ac^- 、 NH_3 、 CO_3^{2-} 等是碱。



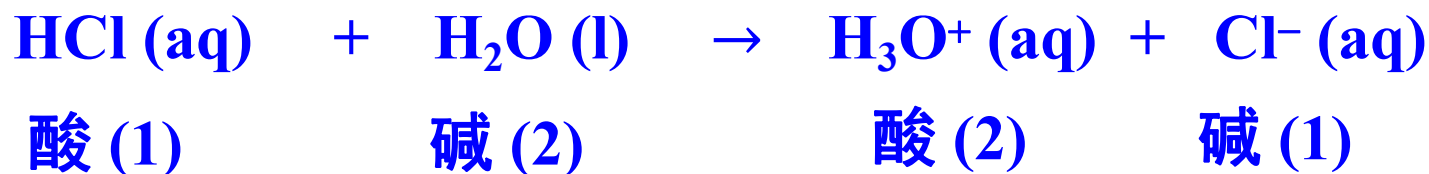
共轭酸碱对

- 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



- 共轭酸碱对的半反应不能单独存在

HCl在水中完全电离： H_2O 作为碱



给出质子

接受质子

酸碱质子理论的特点

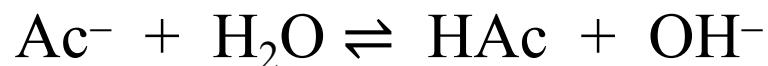
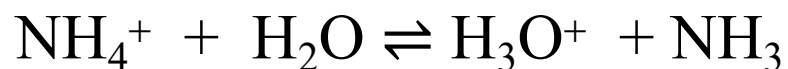
- 酸碱的共轭关系
- 扩大了酸碱的范围

NH_4Cl 中的 NH_4^+ 是酸
纯碱中的 CO_3^{2-} 是碱

NaAc 中的 Ac^- 是碱；
小苏打中的 HCO_3^- 是碱

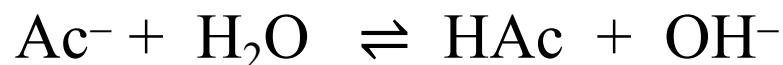
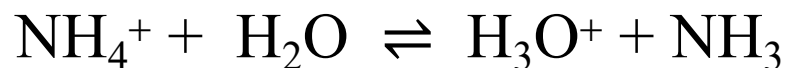
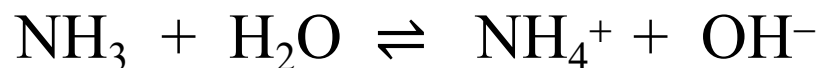
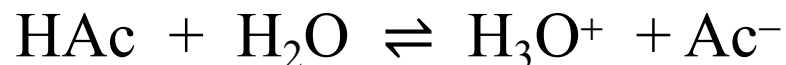
盐的水解:

酸或碱与溶剂分子(H₂O)间的质子传递



弱酸(弱碱)的电离平衡

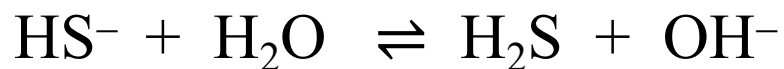
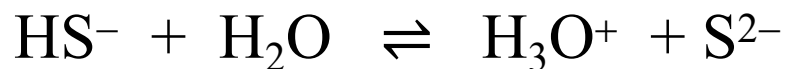
弱酸(弱碱)与溶剂分子(H₂O)间的质子传递



- 酸和碱可以是分子型或离子型的。

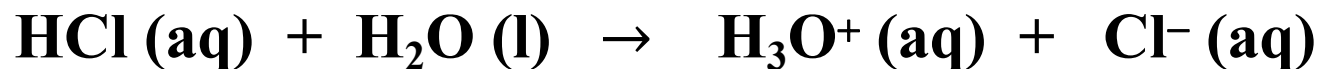


- 两性物：可给出质子作为酸，可接受质子作为碱

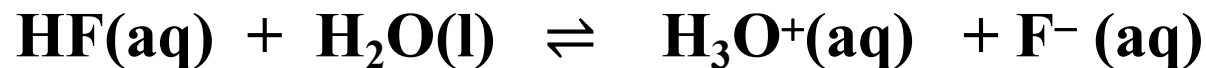


8.1.2 酸碱的强弱

HCl(强酸)



HF(弱酸)



(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： $T = 298\text{K}$ 时，



$$-\Delta G^\circ = 2.303T \lg K_a^\circ$$

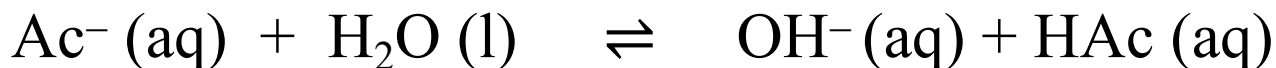
$$K_a^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

酸常数

K_a° ：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(K_b): 碱的电离平衡常数



$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \\ &= \frac{[\text{HAc}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \\ &= \frac{K_w}{K_a} \end{aligned}$$

$$K_w = K_a \cdot K_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

表 8.2 水溶液中的共轭酸碱对和 K_a 值*

共轭酸(HA)	共轭碱(B)	K_a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	
HI	I ⁻	
HBr	Br ⁻	
HCl	Cl ⁻	
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
HNO ₃	NO ₃ ⁻	
<hr/>		
最强酸 H ₃ O ⁺	H ₂ O 最弱碱	1
H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	$5.90 \times 10^{-2} (K_{a1})$
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	$1.54 \times 10^{-2} (K_{a1})$
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$1.20 \times 10^{-2} (K_{a2})$
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$7.52 \times 10^{-3} (K_{a1})$
HNO ₂	NO ₂ ⁻	4.6×10^{-4}
HF	F ⁻	3.53×10^{-4}
HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	6.40×10^{-5}
HClO	ClO ⁻	2.95×10^{-5}
HAc	Ac ⁻	1.76×10^{-5}
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$4.30 \times 10^{-7} (K_{a1})$
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	$1.02 \times 10^{-7} (K_{a2})$
H ₂ S	HS ⁻	$9.1 \times 10^{-8} (K_{a1})$
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	$6.23 \times 10^{-8} (K_{a2})$
NH ₄ ⁺	NH ₃	5.64×10^{-10}
HCN	CN ⁻	4.93×10^{-10}
H ₂ SiO ₃	HSiO ₃ ⁻	$2.2 \times 10^{-10} (K_{a1})$
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$5.61 \times 10^{-11} (K_{a2})$
HSiO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻	$2 \times 10^{-12} (K_{a2})$
HS ⁻	S ²⁻	$1.1 \times 10^{-12} (K_{a2})$
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	$2.2 \times 10^{-13} (K_{a3})$
最弱酸 H ₂ O	OH ⁻ 最强碱	1.0×10^{-14}
<hr/>		
OH ⁻	O ²⁻	
<hr/>		
H ₂	H ⁻	



强酸和强碱

在水中几乎100%电离

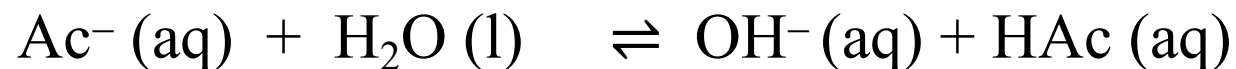
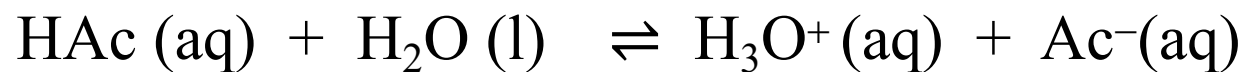
水中最强(弱)酸(碱)

共轭酸的酸性越强,
其共轭碱就越弱

浓度相同时各弱酸(碱)的相对
强度可根据 K_a (K_b) 定性比较

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

$$K_b(HCO_3^-) = ?$$



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

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

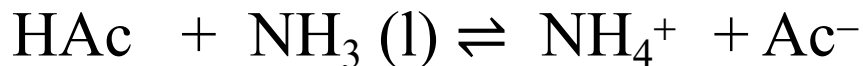
- α 表示弱电解质的相对强弱
- α 与浓度有关
- 两者的简化关系式为

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

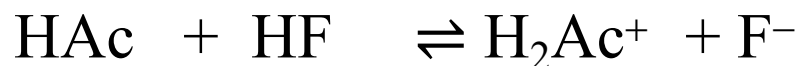
(3) 酸碱强弱与溶剂的关系

- 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



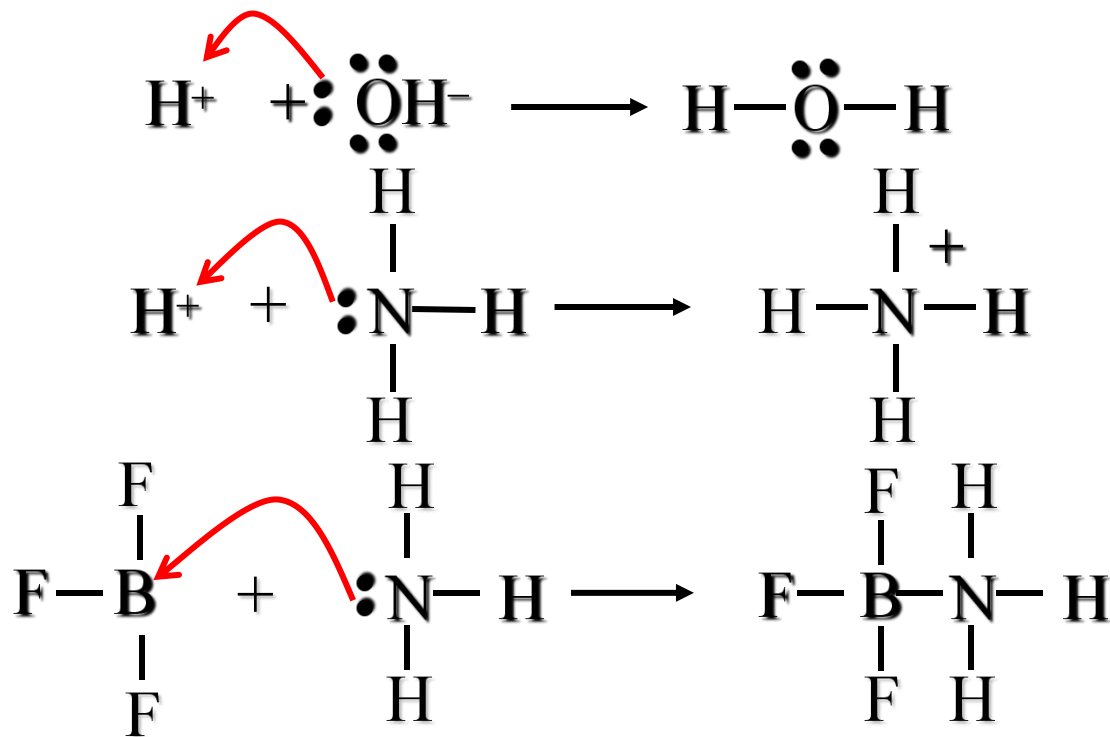
- HAc在液态HF中是弱碱：



(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

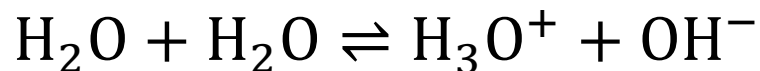
酸碱电离理论： H^+ 和 OH^-

酸碱质子理论：质子

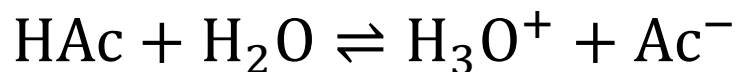
酸碱电子理论：电子

(5) 酸碱反应的类型

自耦反应：溶剂间质子传递的反应

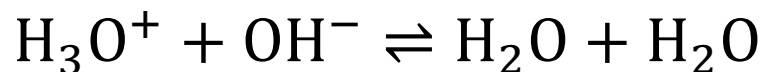


电离反应：溶质和溶剂间的质子传递反应



溶质 溶剂

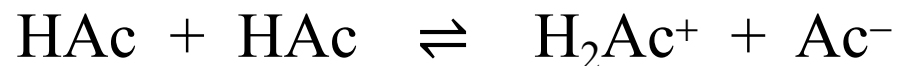
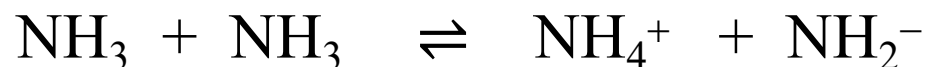
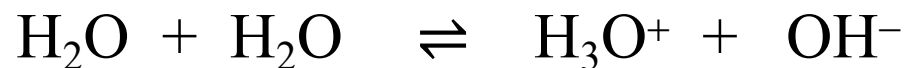
中和反应：溶质之间的质子传递反应



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



(1) 水的离子积常数 (K_w)



$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta G_{298}^\ominus}{2.30RT} = -14.00$$

$$K^\ominus = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (T = 298\text{K})$$

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

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

$t/^{\circ}\text{C}$	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 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

例：HCl溶液中，当 H^+ 浓度为 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时， OH^- 的浓度是多少？



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.3 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.3} = 7.7 \times 10^{-15} \text{ M}$$

(2) 溶液酸度和碱度的常用表示法 (pH, pOH)

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_{\text{w}} = -\lg K_{\text{w}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{w}} = 14$$

- 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 $\text{pH} < 7$ ，碱性 $\text{pH} > 7$ ，中性 $\text{pH} = 7$ ， $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

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： $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} = \sqrt{K_W^0} = 7.4 \times 10^{-7}$

$\text{pH} = \lg\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = 6.1$

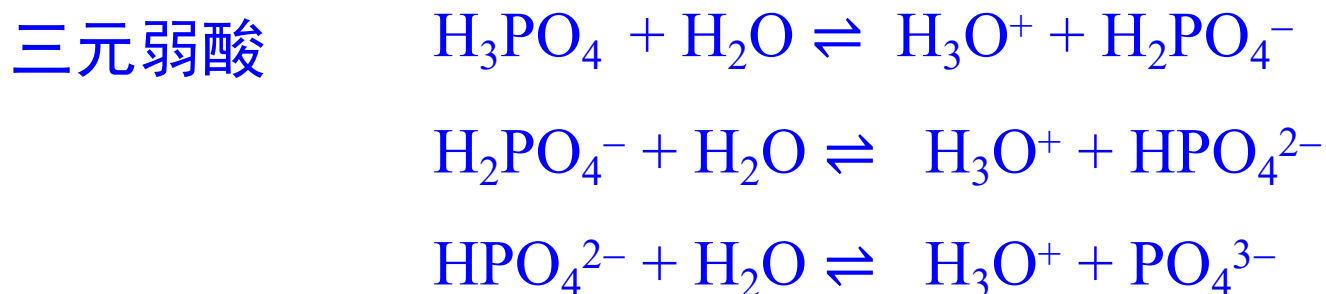
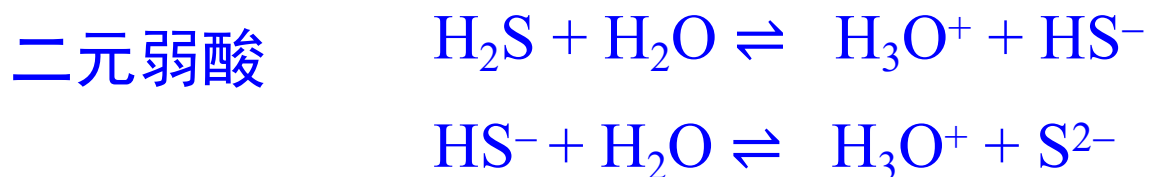
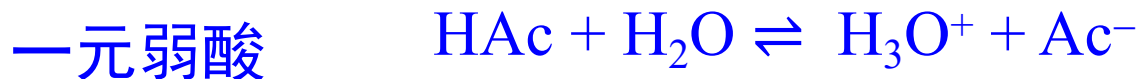
在100 °C时pH=6.5的水溶液是碱性

中性： $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

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 H_3O^+ (OH^-)的弱酸(碱)



- 一元弱酸[H⁺]

$$\frac{c}{K_a} > 400 ? \quad \text{Yes : } x = \sqrt{K_a c}$$

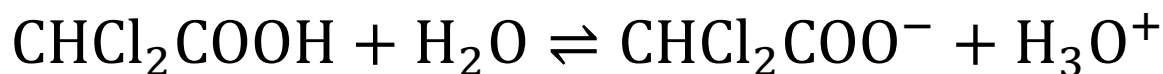
No: 解一元二次方程

- 一元弱碱[OH⁻]

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

例： 计算 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二氯代乙酸 (CHCl_2COOH) 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



平衡浓度	$0.010 - x$	x	x
$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$			

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

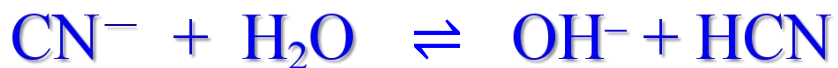
$$\frac{c}{K_a} = \frac{0.01}{4.5} \times 10^{-2} = 0.2 < 400$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

若按简化公式算 $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a c)^{1/2} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

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 $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$)



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

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

$c/K_b = 0.10/2.0 \times 10^{-5} = 5000 > 400$, 可简化计算：

$$[\text{OH}]^- = (K_b c)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

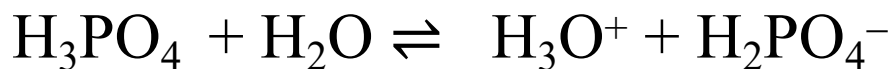
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.15$$

8.3.2 多元弱酸、弱碱的电离平衡

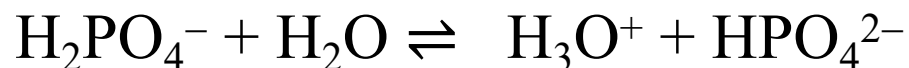
- 多元弱酸、弱碱在水溶液中的电离是分步进行的



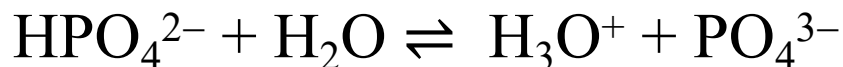
- 两步电离平衡同时存在于溶液中
- K_{a1} 、 K_{a2} 分别为 H_2S 的第一、第二步电离的平衡常数
- $K_{\text{a1}} \gg K_{\text{a2}}$



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6.9 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$



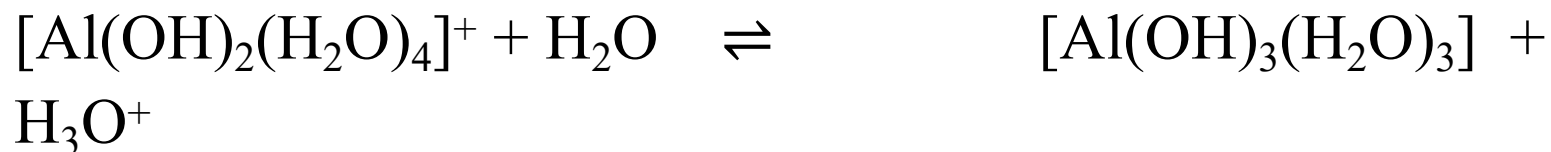
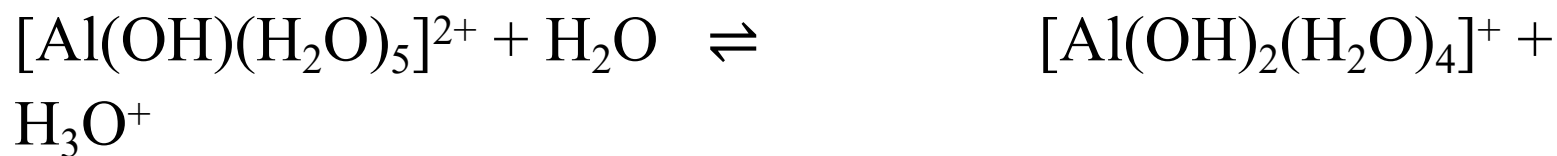
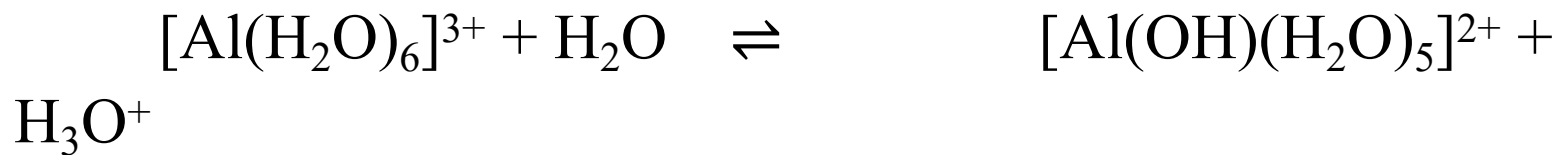
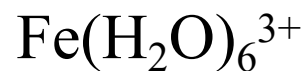
$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$$

一般相差 10^4-10^5

第一步电离出的 H_3O^+ 能抑制第二、第三步的电离，由第二、第三步电离出的 H_3O^+ 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



多元弱酸溶液电离平衡的计算

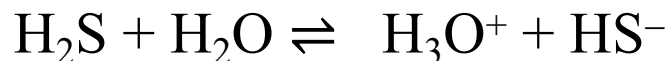
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 主要决定于第一步电离，计算溶液 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 时均可忽略第二、第三步电离而将多元酸当作一元酸处理。
- 在二元弱酸 H_2A 溶液中酸根的浓度与该酸的起始浓度无关， $K_{\text{a}2}$ 越小，酸根的浓度越低

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

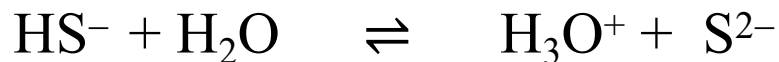
【例】计算 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2S 水溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{S}^{2-}]$ 以及 H_2S 的电离度。



解: (1) $K_{a1} \gg K_{a2}$, 计算 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{HS}^-]$ 可忽略第二步电离平衡
(2) $c/K_{a1} \gg 400$, 可用简化计算公式:



所以, $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} \cdot c)^{1/2} = 9.4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4.0$

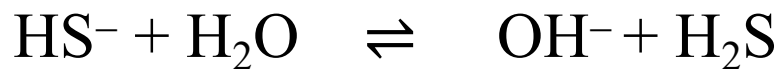
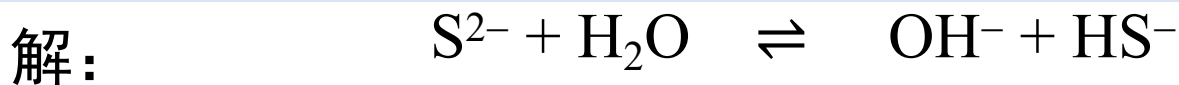


$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{考虑到 } [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$$

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

H_2S 的电离度 $\alpha = 9.4 \times 10^{-5} / 0.10 = 0.094\%$ 。

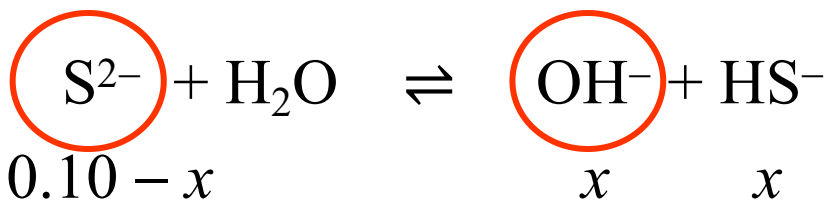
【例】计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液的 $[\text{S}^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 以及 S^{2-} 的电离度。



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

$$K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$K_{b1} \gg K_{b2}$, 计算时只考虑第一步电离,



设 $[\text{OH}^-] = x$ $0.10 - x$

x x

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

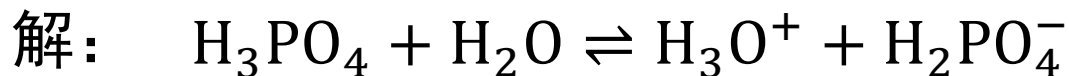
$$[\text{S}^{2-}] = 0.10 - 0.059 = 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度 } \alpha = 0.059/0.10 = 59\%$$

例：室温下 $0.28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液，计算下列离子浓度：



$$K_{a1}=6.9 \times 10^{-3}, K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}, K_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$$



平衡浓度	$0.28-y$	y	y	$\frac{c}{K_{a1}} \approx 40 < 400$
------	----------	-----	-----	-------------------------------------

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

• 第二步电离 $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8} \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

• 第三步电离 $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$



$$K(*) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3} \times \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

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

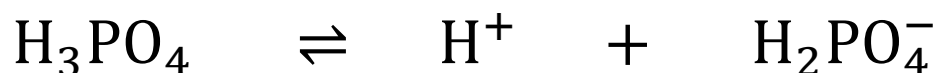
$$= 7.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

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

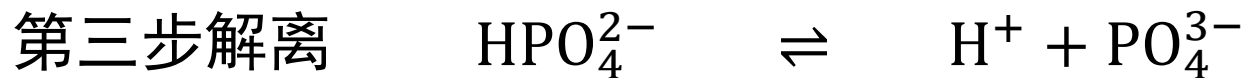
例：已知 H_3PO_4 的各级解离常数 $K_1=6.9 \times 10^{-3}$, $K_2=6.2 \times 10^{-8}$, $K_3=4.8 \times 10^{-13}$ 。求 H_3PO_4 的起始浓度 c_0 为多大时，可使体系中 PO_4^{3-} 的浓度为 $4 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ 。

解：因为 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，体系中的 $[\text{H}^+]$ 由的第一步电离决定：



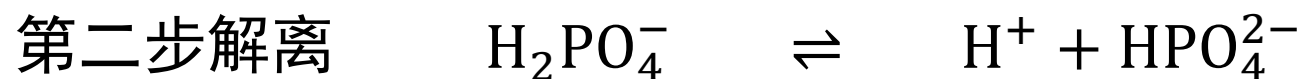
起始相对浓度	c_0	0	0
平衡相对浓度	$c_0 - [\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0 - [\text{H}^+]}$$
$$c_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1} + [\text{H}^+]$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_3[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$



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

因此 $[\text{H}^+] = \frac{K_2 K_3}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{6.2 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13}}{4.0 \times 10^{-18}} = 7.4 \times 10^{-3}$

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

$$\begin{aligned}
 [\text{PO}_4^{3-}] &= K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3} \times \frac{c_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \\
 [\text{PO}_4^{3-}] &= K_{a_1} \times K_{a_2} \times K_{a_3} \times \frac{c_0}{(\sqrt{K_{a_1} c_0})^3} \\
 c_0 &= \frac{(K_{a_2} \times K_{a_3})^2}{K_{a_1} \times [\text{PO}_4^{3-}]^2}
 \end{aligned}$$

这样算对不对？