

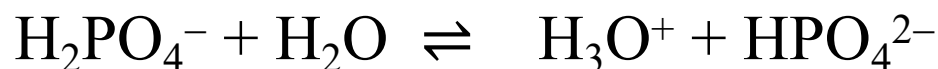
多元弱碱溶液电离平衡的计算

- 多元弱碱(如 Na_2S , Na_2CO_3 , Na_3PO_4)
- 在水中分步电离以及溶液中碱度计算原则与多元弱酸类似
- 计算时须采用碱常数 K_b

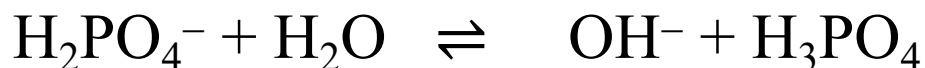
两性物的酸碱性

- 取决于相应酸常数和碱常数的相对大小

【例题】 试定性说明为什么 NaH_2PO_4 溶液呈酸性。



解：
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.23 \times 10^{-8}$$



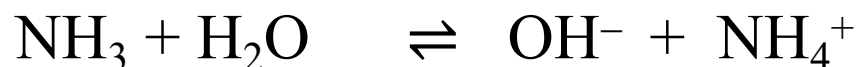
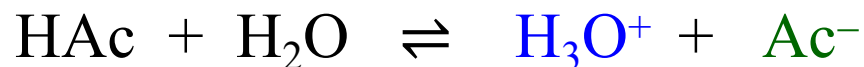
$$K_{b3} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 1.3 \times 10^{-12}$$

$\because K_{a2} \gg K_{b3} \Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 释放质子的能力大于获得质子的能力

\therefore 溶液呈酸性。

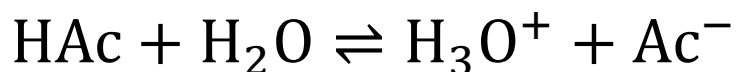
8.4 酸碱电离平衡的移动

同离子效应：往弱电解质溶液中加入具有**共同离子**的强电解质而使电离平衡向左移动，从而降低弱电解质电离度的现象



例：若向 $1.0 \text{ L}^{-1} 0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HAc}$ 溶液中加入一定量固体 NaAc ，使溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 变为 1.0 mol L^{-1} 。计算该溶液中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 HAc 的电离度。已知乙酸 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ 。

解： H_3O^+ 相关的电离平衡



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

$$[\text{Ac}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{HAc}] = ?$$

由于同离子效应， HAc 电离度很小。 $[\text{HAc}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_a \times [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

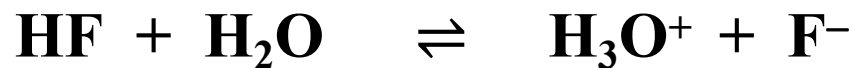
$$\text{电离度 } \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = 0.0018\%$$

思考： Ac^- 是弱碱，为什么不考虑 $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$

同离子效应对弱酸(碱)电离平衡的影响

溶 液	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	电离度 α	pH
0.10 mol·dm ⁻³ HAc	1.3×10^{-3}	1.3%	2.89
0.10 mol·dm ⁻³ HAc 1.0 mol·dm ⁻³ NaAc	1.8×10^{-6}	0.0018%	5.74
0.10 mol·dm ⁻³ NH ₃	7.7×10^{-12}	1.3%	11.11
0.10 mol·dm ⁻³ NH ₃ 1.0 mol·dm ⁻³ NH ₄ Cl	5.6×10^{-9}	0.0018%	8.25

1. 调节pH值可控制溶液中共轭酸碱的比例



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 3.53 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$$

- 利用pH值调节共轭酸碱的比例

- 利用共轭酸碱的比例调节pH值

$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_a$ (即 $\text{pH} < \text{p}K_a$)	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} < 1$	溶液中以HF为主
$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ (即 $\text{pH} = \text{p}K_a$)	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 1$	溶液中F ⁻ 与HF浓度相等
$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_a$ (即 $\text{pH} > \text{p}K_a$)	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} > 1$	溶液中以F ⁻ 为主

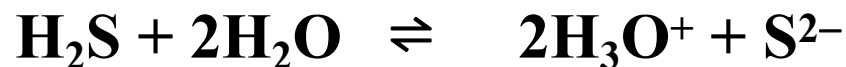


$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

溶液酸碱度		溶液中主要存在形式
$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a1}$	$\text{pH} < \text{p}K_{a1} (7.04)$	未电离的 H_2S 分子
$K_{a1} > [\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a2}$	$\text{p}K_{a1} < \text{pH} < \text{p}K_{a2}$	第一步电离产物 HS^- 离子
$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{a2}$	$\text{pH} > \text{p}K_{a2} (11.96)$	第二步电离产物 S^{2-} 离子

例 在常温常压下向 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl溶液中通入 H_2S 气体直至饱和，实验测得 $[\text{H}_2\text{S}]$ 近似为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算溶液中 S^{2-} 的浓度

解



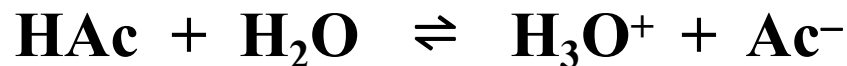
$$\begin{aligned} K_{a1} \times K_{a2} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.1 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

在饱和 H_2S 溶液中，当 $\text{pH} < 5$ 时， H_2S 电离部分可忽略不计， $[\text{H}_2\text{S}] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，所以上式可简写为：

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}} = 1.1 \times 10^{-21}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-21}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-21}}{0.30^2} = 1.3 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

2. 调节共轭酸碱对的比值控制溶液酸(碱)度



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

简化计算公式

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{弱酸}}}{C_{\text{共轭碱}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{弱碱}}}{C_{\text{共轭酸}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{弱碱}}}$$

酸碱指示剂

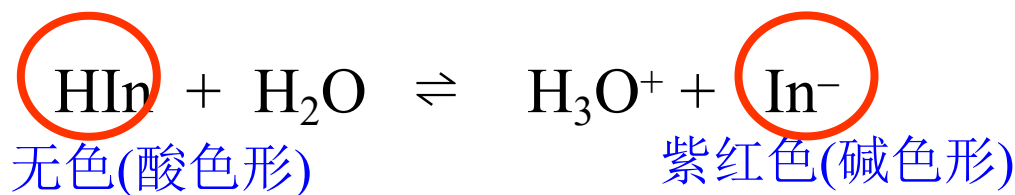
几种常用酸(碱)指示剂的变色范围

指示剂	颜色			pK_{HIIn}	变色范围(18°C) pH值
	酸色形	过渡	碱色形		
甲基橙(弱碱)	红	橙	黄	3.4	3.1--4.4
甲基红(弱酸)	红	橙	黄	5.0	4.4--6.2
溴百里酚蓝(弱酸)	黄	橙	蓝	7.3	6.0--7.6
百里酚蓝 (二元弱酸)	红(H_2In)	橙	黄(Hin^-)	1.65 ($pK_{\text{H}_2\text{In}}$)	1.2--2.8
	黄(Hin^-)	绿	蓝(In^{2-})	9.20 (pK_{HIIn^-})	8.0--9.6
酚酞(弱酸)	无色	粉红	红	9.1	8.2--10.0

酸碱指示剂的作用原理

- 一些有机弱酸(碱)存在形式随溶液酸度改变，并呈现不同的颜色。
- 在溶液中能电离出 H_3O^+ 的称为**酸色形**(HIn)，
- 能接受 H_3O^+ 的称为**碱色形**(In^-)。

酚酞（一种有机弱酸）在溶液中无色，其共轭碱 In^- 在溶液中显紫红色。



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

指示剂的pH变色范围: $pK_a \pm 1$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_{\text{HIn}} \\ \text{pH} = \text{p}K_a - 1$$

溶液以HIn为主, 显酸色(无色)

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1 = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \\ \text{pH} = \text{p}K_a$$

溶液呈现酸色与碱色的混合色, 又称过渡色(粉红色)

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{10}{1} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/10K_{\text{HIn}} \\ \text{pH} = \text{p}K_a + 1$$

溶液中以 In^- 为主, 显碱色(紫红色)

8.5 缓冲溶液

实 验 步 骤	用pH计测定的pH值*	计算的pH值
1. 将5.0cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ HAc 与9.0 cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ NaAc混合	4.84	5.01
2. 往上述pH=5.00的混合溶液中加入 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ HCl或 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ NaOH	4.79 4.91	4.96 5.09
3. 往pH=5.00的HCl 10 cm ³ 溶液中加入 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ HCl或 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ NaOH	2.07 11.81	2.00 12.00

* pH值实验值与计算值的不同来自浓度与活度的差异。

缓冲作用：

- 能缓解外加少量酸、碱或水的影响，保持溶液pH值不发生显著变化的作用

缓冲溶液：

- 具有缓冲能力的溶液



含有共轭（弱）酸碱对的溶液

缓冲溶液的组成：

- 一定量的**弱酸与其共轭碱**的混合溶液，如HAc和NaAc。
- 一定量的**弱碱与其共轭酸**的混合溶液，如NH₃·H₂O和NH₄Cl。

简化计算公式

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{弱酸}}}{C_{\text{共轭碱}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{弱碱}}}{C_{\text{共轭酸}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{弱碱}}}$$

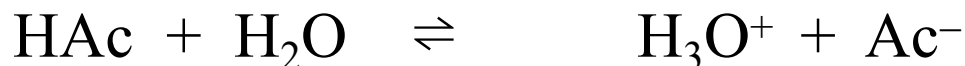
(3) 缓冲溶液的作用原理:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{弱酸}}}{c_{\text{共轭碱}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

实 验 步 骤	用pH计测定的pH值*	计算的pH值
1. 将5.0cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ HAc 与9.0 cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ NaAc混合	4.84	5.01
2. 往上述pH=5.00的混合溶液中加入 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ HCl或 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ NaOH	4.79 4.91	4.96 5.09

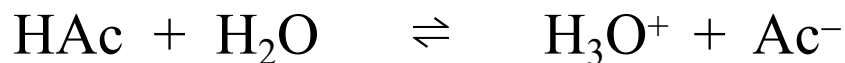
实验①混合溶液的pH:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = 9.85 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 5.01$$

(3) 缓冲溶液的作用原理:

实 验 步 骤	用pH计测定的pH值*	计算的pH值
1. 将5.0cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ HAc 与9.0 cm ³ 0.20 mol·dm ⁻³ NaAc混合	4.84	5.01
2. 往上述pH=5.00的混合溶液中加入 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ HCl或 0.10cm ³ (2滴) 1.0 mol·dm ⁻³ NaOH	4.79 4.91	4.96 5.09



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{Ac}^-}}$$

加入 0.1 mL HCl后, C_{HAc} 和 C_{Ac^-} 如何变化?

$$C(\text{HAc}) = \frac{5.0 \text{ mL} \times 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0.10 \text{ mL} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{14 \text{ mL}} = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C(\text{Ac}^-) = \frac{9.0 \text{ mL} \times 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.10 \text{ mL} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{14 \text{ mL}} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{Ac}^-}} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 4.96$$

加入少量碱/加水适当稀释, pH值不会发生太大变化

(4) 缓冲溶液的缓冲能力

缓冲溶液的缓冲能力有一定的限度

- 同一种缓冲溶液：pH值决定于共轭酸碱对的浓度比。
- 只有当该比值改变不大，溶液的pH才不会有大的变化。

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

提高缓冲能力的基本方法

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

1. 选择 $\text{p}K_a$ 或 $\text{p}K_b$ 接近目标pH值得共轭酸碱对
2. 适当提高共轭酸碱对的浓度

当共轭酸碱对的浓度比约为1:1时，则它们的浓度可以大致配制在 $0.1 - 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为宜。

例: 当 $c_{\text{共轭碱}} = c_{\text{弱酸}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $= 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，如果 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 增加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则溶液的pH改变分别为：

$$\text{pH}_{(1)} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.1 - 0.01}{0.1 + 0.01} \approx \text{p}K_a - 0.1$$

$$\text{pH}_{(2)} = \text{p}K_a + \lg \frac{1 - 0.01}{1 + 0.01} \approx \text{p}K_a - 0.01$$

pH改变值：
0.01 – 0.1单位

3. 保持共轭酸碱对的浓度接近

一般以1:1或相近比例配制的溶液的缓冲能力最大。

例：当 $c_{\text{共轭碱}}/c_{\text{弱酸}} = 1/99$ ，而总浓度为 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，同样 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 增加 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，则溶液的pH改变为：

$$\text{pH}_{(1)} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{0.02}{1.98} \approx \text{p}K_{\text{a}} - 2.0$$

$$\text{pH}_{(2)} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{0.02 - 0.01}{1.98 + 0.01} \approx \text{p}K_{\text{a}} - 2.3$$

pH改变值：0.3单位

常用缓冲溶液的配比及缓冲范围：

$$\frac{c_{\text{共轭碱(酸)}}}{c_{\text{共弱酸(碱)}}} = 1/10 \sim 10/1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}}$$

其相应的pH及pOH变化范围为

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1$$

- 缓冲溶液最有效的**缓冲范围**
- 各体系的相应缓冲范围决定于它们的平衡常数 K_a 和 K_b 值。
- K_a 、 K_b 是配制缓冲溶液的主要依据，调节酸碱比值，即能得到所需的pH值。

下面哪些组合是缓冲溶液

(a) KF/HF , (b) KBr/HBr , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

常用缓冲溶液 (计算值)

缓冲溶剂	共轭酸碱对形式	pK_a	缓冲范围
$HCOOH - NaOH$	$HCOOH - HCOO^-$	3.75	2.75 – 4.75
$CH_3COOH - CH_3COONa$	$HAc - Ac^-$	4.75	3.75 – 5.75
$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$	7.21	6.21 – 8.21
$Na_2B_4O_7 - HCl$	$H_3BO_3 - H_2BO_3^-$	9.14	8.14 – 10.14
$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$	$NH_4^+ - NH_3$	9.25	8.25 – 10.25
$NaHCO_3 - Na_2CO_3$	$HCO_3^- - CO_3^{2-}$	10.25	9.25 – 11.25
$Na_2HPO_4 - NaOH$	$HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$	12.66	11.66 – 16.66

【例题】欲配制pH=9.20， $c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的缓冲溶液500 cm^3 ，问如何用浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液和固体 NH_4Cl 配制？

解： 如pH = 9.20， 则pOH = 4.80， 相应

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\frac{[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} = 0.89$$

若 $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{弱碱}}}$

则 $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 1.0/0.89 = 1.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

称取固体 NH_4Cl : $0.50 \times 1.1 \times 53.5 = 29 \text{ g}$;

浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 $15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,

所需体积为: $V = 1.0 \times 500/15 = 33 \text{ cm}^3$ 。

缓冲溶液的典型配制方法

NaAc ~ HAc缓冲溶液

- HAc + NaAc (弱酸+强电解质)
- HAc + NaOH (弱酸+强电解质)
- NaAc + HCl (强电解质+强电解质)

例：欲配置500mL pH=4.7的缓冲溶液，问：应用50 mL 1.0 mol L⁻¹的NaOH和多少 mL 的 1.0 mol L⁻¹的HAc溶液混合，并加多少水？

$$\underline{\text{pH}} = \underline{\text{p}K_a} + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \qquad \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.1$$

$$C(\text{Ac}^-) = C(\text{NaOH}) = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中所有Ac-都来自与NaOH反应的HAc。

为什么不考虑过量HAc的电离？

$$\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 1.1 \quad \longrightarrow \quad c(\text{HAc}) = \frac{c(\text{Ac}^-)}{1.1}$$

$$c(\text{HAc}) \times 500 \text{ mL} + c(\text{Ac}^-) \times 500 \text{ mL} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V(\text{HAc})$$

加入的HAc，一部分和NaOH反应生成Ac⁻，一部分保持HAc

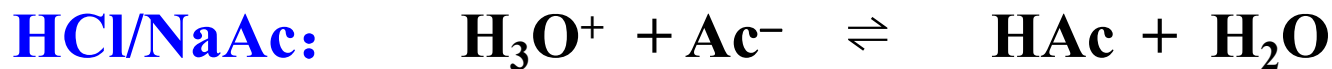
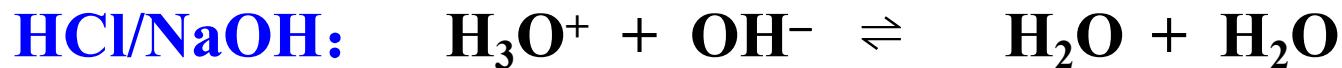
$$V(\text{HAc}) = 105 \text{ mL}$$

需要加水的体积

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2\text{O}) &= 500 - V(\text{HAc}) - V(\text{NaOH}) \\ &= 500 - 105 - 50 \\ &= 345 \text{ mL} \end{aligned}$$

8.6 酸碱中和反应

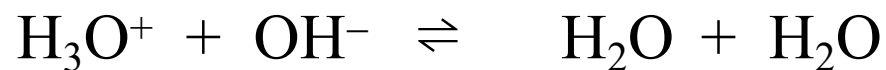
- 酸与碱(包括强酸强碱)质子传递后生成水的反应。
- 中和反应就是弱酸、弱碱电离平衡以及水自耦电离平衡的逆反应。



中和反应的类型：

1) 强酸强碱的中和反应

水自耦电离平衡的逆反应
进行的非常完全。



$$K = \frac{1}{K_{\text{w}}} = 1.0 \times 10^{14}$$

2) 强酸弱碱的中和反应

- 弱酸电离平衡的逆反应
- 反应平衡常数就是弱酸电离常数的倒数。

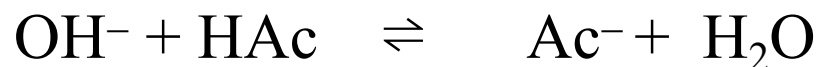


$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_b}{K_w} = 1.8 \times 10^9$$

- 强酸能够和弱碱自发发生酸碱中和反应
- 弱碱的碱性越强，中和反应平衡常数越大，反应也越彻底。

3) 强碱与弱酸的中和反应

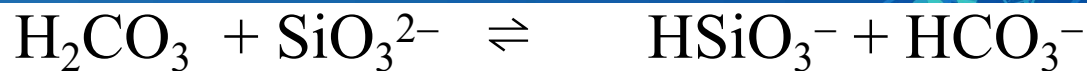
- 强碱与弱酸的反应，是弱碱电离平衡的逆反应
- 反应平衡常数是弱碱电离常数的倒数。



$$K = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HAc}]} = \frac{1}{K_{\text{b}(\text{Ac}^-)}} = \frac{K_{\text{a}(\text{HAc})}}{K_{\text{w}}} = 1.75 \times 10^9$$

弱酸酸性越强，中和反应平衡常数越大，反应也就越彻底。

4) 弱酸和弱碱的中和反应



$$K = \frac{[\text{HSiO}_3^-][\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{SiO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{\text{HSiO}_3^-}} = 2 \times 10^5$$

最强酸 H_3O^+	H_2O 最弱碱	1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	HC_2O_4^-	$5.90 \times 10^{-2} (K_{a1})$
H_2SO_3	HSO_3^-	$1.54 \times 10^{-2} (K_{a1})$
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1.20 \times 10^{-2} (K_{a2})$
H_3PO_4	H_2PO_4^-	$7.52 \times 10^{-3} (K_{a1})$
HNO_2	NO_2^-	4.6×10^{-4}
HF	F^-	3.53×10^{-4}
HC_2O_4^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.40×10^{-5}
HClO	ClO^-	2.95×10^{-5}
HAc	Ac^-	1.76×10^{-5}
H_2CO_3	HCO_3^-	$4.30 \times 10^{-7} (K_{a1})$
HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1.02 \times 10^{-7} (K_{a2})$
H_2S	HS^-	$9.1 \times 10^{-8} (K_{a1})$
H_2PO_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_2SiO_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_2O	OH^- 最强碱	1.0×10^{-14}

- 较强的酸能与其右下侧较强的碱自发生成较弱的酸和较弱的碱。
- 较强的酸与较强的碱的位置相距越远，反应就进行得越彻底。（平衡常数之比越大）

中和反应后溶液酸度的计算方法

- 利用电离平衡计算

1) 酸碱反应按 H_3O^+ 和 OH^- 等物质的量进行反应。

a) 强酸和强碱中和反应后，溶液呈中性。

b) 强酸和弱碱反应，生成水和弱酸，按弱酸的电离平衡计算。

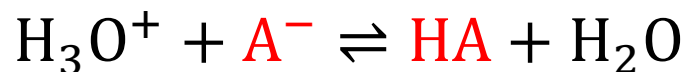
c) 强碱和弱酸反应，生成水和弱碱，按弱碱的电离平衡计算。

2) 酸碱反应物中强酸或强碱过量

过量的强酸(或强碱)的存在将抑制由反应产生的水和弱酸(或弱碱)的电离，因此混合溶液的酸度主要由剩余的强酸(或强碱)的浓度来决定。

3) 酸碱反应物中弱酸(或弱碱)过量

生成物为生成的弱酸(或弱碱)和剩余反应物的混合物，按前述同离子效应情况计算。



配制缓冲溶液并非直接将弱酸(碱)与其共轭碱(酸)相混合，通常利用强酸(强碱)去中和过量的弱碱(或弱酸)。

问题：上面反应对应的是弱酸过量还是弱碱过量

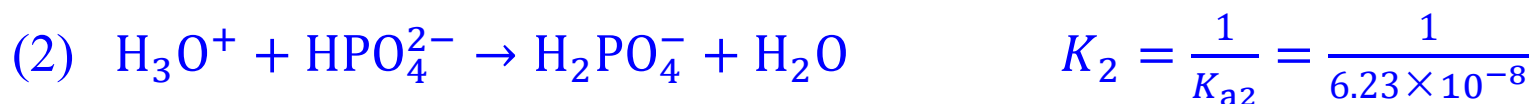
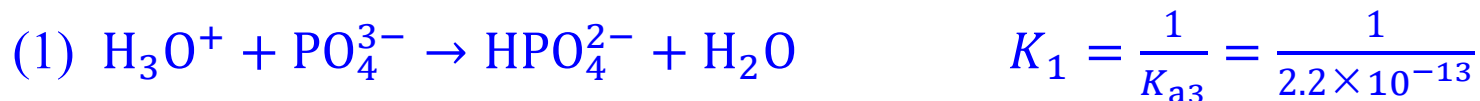
例：混合一下三个溶液，计算混合后溶液pH。

$0.20 \text{ dm}^3 \ 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$;

$0.20 \text{ dm}^3 \ 2.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$;

$0.20 \text{ dm}^3 \ 2.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$;

先不考虑平衡，令所有酸碱反应完成，再分析组成
溶液中可能的反应



先进行反应1，如果有过量的 H_3O^+ 再进行反应2。

反应后溶液中 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.167 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.667 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

根据上述反应2进行平衡移动

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.20 - 0.60 = 6.6$$

平衡移动不改变 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 。为什么？

- 酸碱理论（电离理论、**质子理论**、电子理论）

- 酸碱平衡

- 一元弱酸
- 多元弱酸
- 两性物
- 混合酸碱

- 平衡的移动

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{c_{\text{弱酸}}}{C_{\text{共轭碱}}} & \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}} \\ [\text{OH}^-] &= K_b \frac{c_{\text{弱碱}}}{C_{\text{共轭酸}}} & \text{pOH} &= \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{弱碱}}} \end{aligned}$$

- 缓冲溶液的配制

缓冲范围 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ $\text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1$

电解质溶液

- 电离学说（Arrhenius，1887）
 - 问题起源：电解质溶液依数性实验值和计算值的偏差
 - 电离：由于溶剂作用，电解质在溶剂中自动解离成带电质点（离子）
 - 电离度（ α ）
 - 电解质在溶液里只是部分电离
 - 正负离子可因相互碰撞重新结合成分子
 - 实验证据：电导法测量电离度，依数性测电离度

活度和活度系数 (Lewis, 1907)

- 电离学说的局限

- 忽略离子的电荷、离子间的相互作用等（电导率）
- 带电的离子和不带电的中性分子等同看待（依数性）
- 强电解质问题

溶液中没有NaCl分子，

0.01 mol kg⁻¹ NaCl溶液电离度为94%

- 活度 (α): 溶液的有效浓度

- 回避微观机制
- 活度系数(γ): $\alpha = \gamma c$

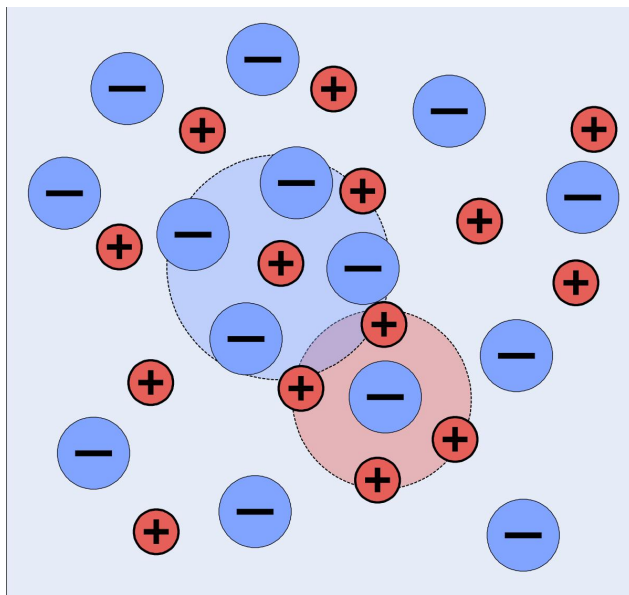
表 4.17 实验测定的活度系数 (25 °C)

活度系数 γ $\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	HCl	KCl	NaCl	NaOH	H ₂ SO ₄	CaCl ₂	CdSO ₄
0.005	0.928	0.927	0.929	—	0.639	0.785	0.50
0.01	0.904	0.901	0.904	0.89	0.544	0.725	0.40
0.05	0.830	0.815	0.823	0.82	0.340	0.57	0.21
0.10	0.796	0.769	0.778	0.766	0.265	0.524	0.17
0.20	0.767	0.718	0.735	0.757	0.209	0.48	0.137
0.50	0.757	0.649	0.681	0.735	0.154	0.52	0.067
1.00	0.809	0.604	0.657	0.757	0.130	0.71	0.041
2.00	1.011	0.576	0.670	0.70	0.124	1.55	0.035
3.00	1.32	0.571	0.710	0.77	0.141	3.38	0.036
4.00	1.76	0.579	0.791	0.89	0.171	—	—

- 多数溶质活度系数在0.9~0.5之间
- 活度系数>1
 - 水合作用消耗水，减少试剂溶剂的量



活度与离子氛 (Debye and Hückel)



- 离子氛形成的原因是库仑力的相互吸引
- 浓度越大，离子氛的作用就越大，离子真实浓度就越得不到发挥
- 强电解质水溶液中的例子只有在无限稀释时才能完全忽略离子间的相互作用