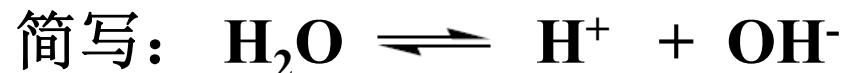


4.3 酸碱在水溶液中的电离平衡

一 水的电离和水溶液的酸碱性



平衡常数: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, 称为水的离子积常数

$$[]: c^{eq}/c^\theta$$

水溶液的pH值: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

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

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

T/K	K_w
273	1.5×10^{-15}
291	7.4×10^{-15}
295	1.00×10^{-14}
298	1.27×10^{-14}
323	5.6×10^{-14}
373	7.4×10^{-13}

二 水溶液中一元弱酸和弱碱的解离平衡



酸常数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

P600: 附录5 常见 K_a 和 K_b

碱常数

对于一对共轭酸碱对: K_a 和 K_b 可以相互换算

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

三 稀释定律：

弱电解质MA溶于水中



起始	c	0	0
平衡	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

α : 解离度

$$K^\theta = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)} \approx c \alpha^2$$

当 $\alpha < 5\%$ 或 $c/K^\theta \geq 400$, $1 - \alpha \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^\theta}{c}}$$

当 $c \downarrow, \alpha \uparrow$ —— 稀释定律

4.4 水溶液化学平衡的计算(pH的计算)

一 一元弱酸 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

起始浓度: $c \quad 0 \quad 0$

平衡浓度: $c - [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] \quad [\text{A}^-]$
 $c(1 - \alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)}$$

当 $\alpha < 5\%$ 或 $c/K_a \geq 400$, $1 - \alpha \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c}$$

最简式

溶液中不存在其它能提供 H^+ 或 A^- 的物质

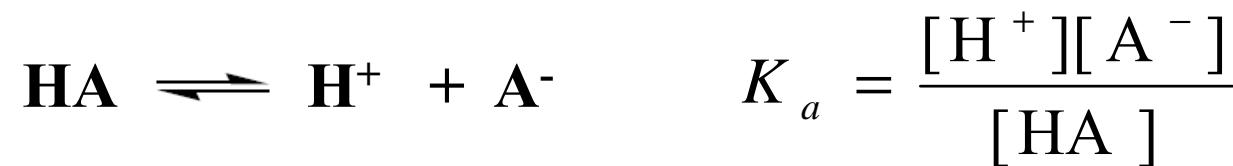
当 $\alpha > 5\%$ 或 $c/K_a \leq 400$, 解方程:

近似式

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c}$$

当 $c/K_a \geq 400$, 且 $c \cdot K_a \approx K_w$: 考虑水的电离



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 - K_a \cdot [\text{HA}] - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}] + K_w} \approx \sqrt{K_a c + K_w}$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c}$$

例4.14 0.1mol·dm⁻³的HAc，求[H⁺]、α



$$\frac{c}{K_a} = \frac{0.1}{1.75 \times 10^{-5}} = 5714 >> 400 \quad \text{可以使用最简式}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{0.1 \times 1.75 \times 10^{-5}} = 1.32 \times 10^{-3} (mol \cdot dm^{-3})$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c} \times 100\% = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.32\%$$

例4.15 1.0×10^{-5} mol·dm⁻³的HAc，求[H⁺]、α

解： HAc \rightleftharpoons H⁺ + Ac⁻ $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

起始	c	0	0
平衡	$c - x$	x	x

$$\frac{c}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5}} \ll 400 \quad \text{不能使用最简式!}$$

$$K_a = \frac{x^2}{1.0 \times 10^{-5} - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

解一元二次方程(或使用近似式)：

$$[\text{H}^+] = x = 7.1 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c} \times 100\% = \frac{7.1 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 100\% = 71.0\%$$

例4.16 已知某弱酸HA的 $K_a = 2.0 \times 10^{-13}$, 试计算浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HA 溶液的pH和电离度。

解：不考虑水的电离： $c/K_a > 400$,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = 4.47 \times 10^{-8}$$

pH = 7.35, 为碱性, 显然不对

$\because cK_a \approx K_w$, \therefore 水的电离不能忽略

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a c + K_w} = 1.095 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = 6.96$$

$$[\text{A}^-] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \approx K_a \frac{c}{[\text{H}^+]} = 1.826 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\alpha = [\text{A}^-]/c = 1.826 \times 10^{-4} \%$$

二 一元弱碱 与一元弱酸类似



当 $\alpha < 5\%$ 或 $c/K_b \geq 400$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c}$$

最简式

当 $\alpha > 5\%$ 或 $c/K_b \leq 400$

$$[OH^-] = \frac{-k_b + \sqrt{k_b^2 + 4K_b c}}{2}$$

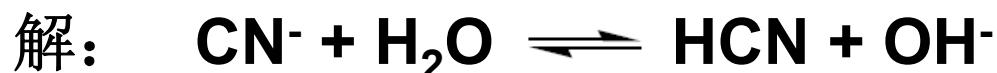
近似式

溶液中不存在其它能提供 OH^- 或 HA 的物质

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{c}$$

若存在，同离子效应

例4.17 3.25g固体KCN溶于水配成500 mL水溶液，计算该溶液的酸度(已知HCN的酸常数为 4.93×10^{-10})。



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.01 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{CN}^-) = \frac{3.25}{65.0 \times 0.500} = 0.100(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$c/K_b = 0.100/2.01 \times 10^{-5} = 4.98 \times 10^3 >> 400$ ，可用最简式计算

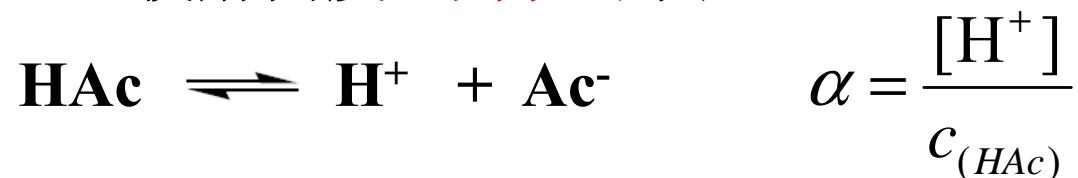
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.100 \times 2.01 \times 10^{-5}} = 1.40 \times 10^{-3}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1.40 \times 10^{-3}) = 2.85$$

$$\text{pH} = 14.00 - 2.85 = 11.15$$

三 同离子效应和盐效应 (common ion effect & salt effect)

同离子效应：在弱电解质溶液中加入含有相同离子的电解质，使解离度 α 下降 的效应。



加入NaAc后， $[\text{Ac}^-] \uparrow$, 平衡 左移， $[\text{H}^+] \downarrow$ ， $\alpha \downarrow$

盐效应：在弱电解质溶液中加入其它强电解质，使解离度 α 增加



$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{(\text{HAc})}} = \frac{a_{(\text{H}^+)}}{f_{(\text{H}^+)} \cdot c_{(\text{HAc})}}$$

加入其它强电解质后， $I \uparrow$, $f \downarrow$, $\alpha \uparrow$

但增加不多，一般可忽略

在发生同离子效应的同时，必然伴随盐效应，但是：

同离子效应 $>>$ 盐效应

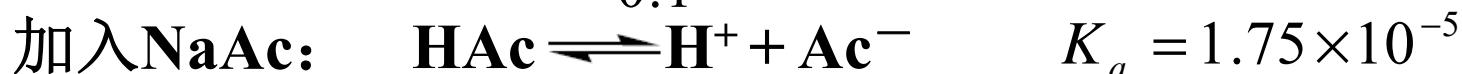
例4.18 向1 L 0.1 mol·dm⁻³的HAc溶液中加入一定量固体NaAc，使溶液中的Ac⁻浓度变为1.0mol·dm⁻³，[H⁺]和 α 有何变化？

解：未加NaAc：

$$\frac{c}{K_{a1}} = \frac{0.1}{1.75 \times 10^{-5}} \gg 400$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 1.75 \times 10^{-5}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.32\%$$



起始	0.1		y
平衡	0.1-x	x	1.0
	≈ 0.1		

因为 α 比原来更小，可认为
 $0.1-x \approx 0.1$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{1.0} = 1.75 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$-\alpha = \frac{1.75 \times 10^{-6}}{0.1} \times 100 \% = 0.00175 \%$$

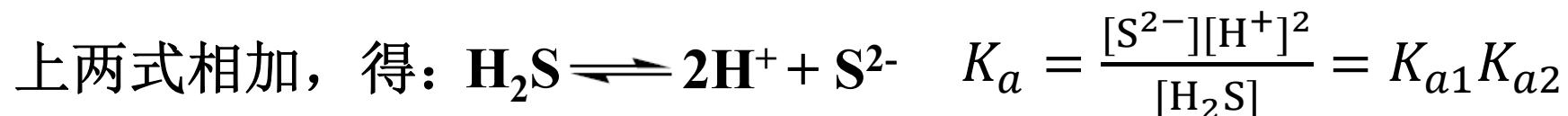
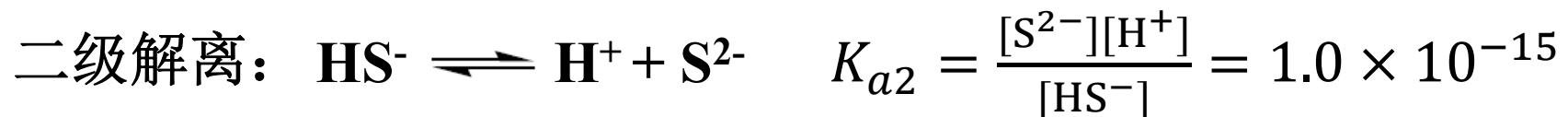
同离子效应
可以明显抑
制弱酸或弱
碱的解离

四 多元酸和多元碱

二元弱酸: H_2S 、 H_2CO_3 、 H_2SO_3

三元弱酸: H_3PO_4 、 H_3AsO_4

多元酸, 碱电离是分级进行的, 以 H_2S 为例:

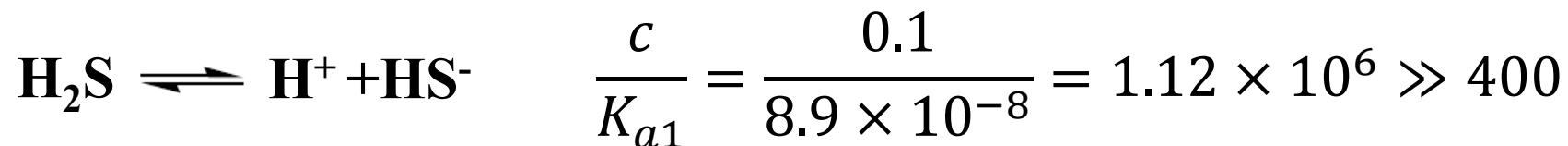


- 多元弱酸, 弱碱分级电离
- $K_{a1} >> K_{a2}$, 计算pH时, 可以只考虑第一级电离。
- $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] = (K_{a1} \cdot c)^{1/2}$
- $[\text{S}^{2-}] = K_{a2}$

例4.19 饱和H₂S溶液的浓度是0.1 mol·dm⁻³, 求[H⁺], [HS⁻], [S²⁻]。

解: 已知 $K_{a1} = 8.9 \times 10^{-8}$ $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-15}$ $K_{a1} \gg K_{a2}$

所以近似按一元弱酸的解离平衡处理, 即忽略二级解离



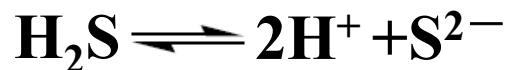
$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{0.1 \times 8.9 \times 10^{-8}} = 9.43 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] \quad K_{a2} = [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-15}$$

例4.20 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl中通入H₂S至饱和，求[S²⁻].

解：HCl离解的 $c(\text{H}^+) = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，与饱和H₂S溶液中的 $c(\text{H}^+) = 7.6 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 相比，前者占主导，即可认为溶液中 $[\text{H}^+] = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。



同离子效应

$$K_a = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a1}K_{a2} = 8.9 \times 10^{-23}$$

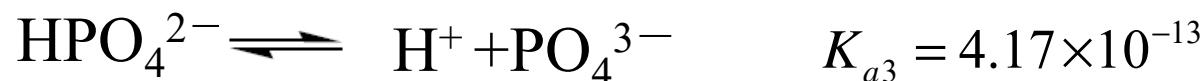
$$[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2 = [\text{S}^{2-}] \times 0.1^2 = 8.9 \times 10^{-24}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 8.9 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以可以通过调节[H⁺]从而改变[S²⁻]，对于溶液中MS沉淀的生成与溶解以及金属离子的鉴定和分离具有实用意义。

例4.21 求 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_3PO_4 的 $[\text{H}^+]$

解：



所以： $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ 只考虑第一级解离

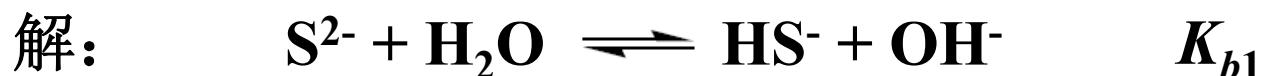
$$\frac{c}{K_{a1}} = \frac{0.1}{7.08 \times 10^{-3}} = 14.1 \ll 400 \quad \text{不能简化计算。}$$



$$K_{a1} = \frac{x^2}{0.1-x} = 7.08 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.023(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

例4.22 计算 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液的pH和 S^{2-} 的电离度。



$$K_w = K_{a2} K_{b1} \quad K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-15}} = 10$$

同理: $K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{8.9 \times 10^{-8}} = 1.12 \times 10^{-7}$

由于 $K_{b1} \gg K_{b2}$, 所以可以忽略二级电离, 一级电离按近似式计算

$$\frac{x^2}{c - x} = 10 \quad x = [\text{OH}^-] = 0.099\text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 14.0 - \text{p}[\text{OH}^-] = 13.0$$

——解离度: $\alpha = \frac{x}{c} \times 100\% = \frac{0.099}{0.10} \times 100\% = 99\%$ ——

思 考

0.1 mol/L的 HAc和0.1 mol/L的HCN的混合液的[H⁺]?

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a(\text{HAc})} c_{\text{HAc}} + K_{a(\text{HCN})} c_{\text{HCN}}}$$

0.1 mol/L的 HAc和0.1 mol/L的HCl的混合液的[H⁺]?

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$$