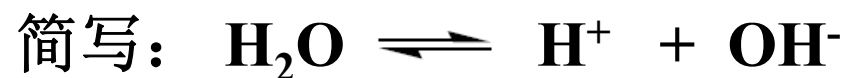


## 4.3 酸碱在水溶液中的电离平衡

### 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

$$[ ]: c^{\text{eq}}/c^\ominus$$

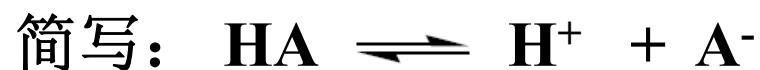
水溶液的pH值:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

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

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

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

## 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 $K_b$

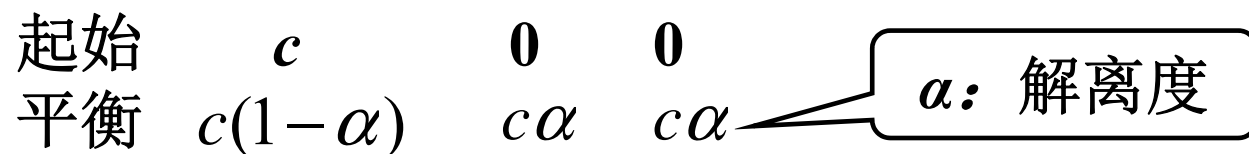
碱常数

对于一对共轭酸碱对:  $K_a$ 和 $K_b$ 可以相互换算

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

### 三 稀释定律:

弱电解质MA溶于水中



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

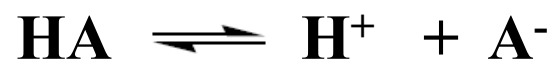
当  $\alpha < 5\%$  或  $c/K^\theta \geq 400$ ,  $1 - \alpha \approx 1$

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

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



起始浓度:  $c$                        $0$                        $0$

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

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

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  $\text{H}^+$  或  $\text{A}^-$  的物质

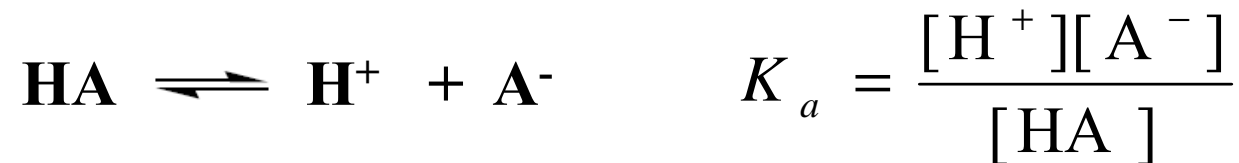
当  $\alpha > 5\%$  或  $c/K_a \leq 400$ , 解方程:

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 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的HAc, 求 $[\text{H}^+]$ 、 $\alpha$

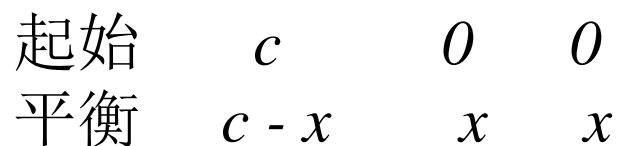
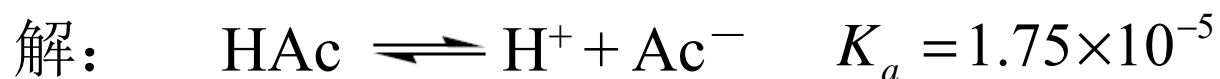


$$\frac{c}{K_a} = \frac{0.1}{1.75 \times 10^{-5}} = 5714 \gg 400 \quad \text{可以使用最简式}$$

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

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

### 例4.15 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HAc, 求 $[\text{H}^+]$ 、 $\alpha$



$$\frac{c}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5}} \ll 400$$

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  $c/K_b \leq 400$

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

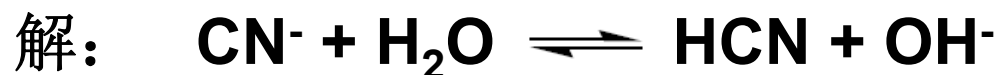
近似式

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 $4.93 \times 10^{-10}$ )。



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

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

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

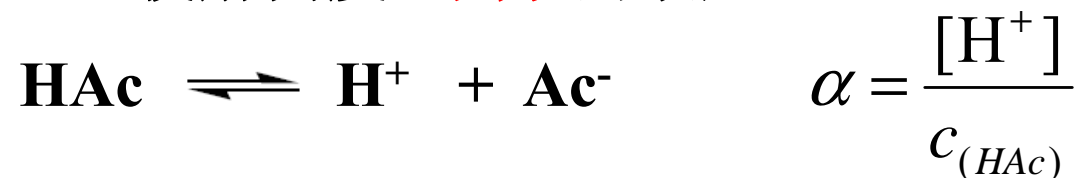
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.100 \times 2.01 \times 10^{-5}} = 1.40 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

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

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

### 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 $\alpha$ 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 $\alpha$ 增加



$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_{(\text{HAc})}} = \frac{a_{(\text{H}^+)}}{f_{(\text{H}^+)} \cdot c_{(\text{HAc})}} \quad \text{加入其它强电解质后，} I \uparrow, f \downarrow, \alpha \uparrow$$

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：

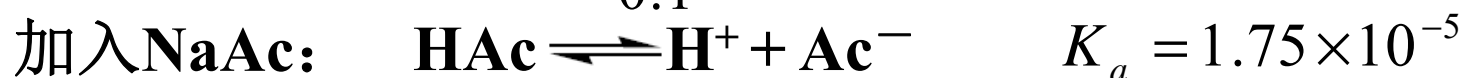
**同离子效应  $\gg$  盐效应**

例4.18 向1 L  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HAc溶液中加入一定量固体NaAc, 使溶液中的Ac<sup>-</sup>浓度变为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , [H<sup>+</sup>]和 $\alpha$ 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
	$\approx 0.1$		

因为 $\alpha$ 比原来更小, 可认为  
 $0.1-x \approx 0.1$

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

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

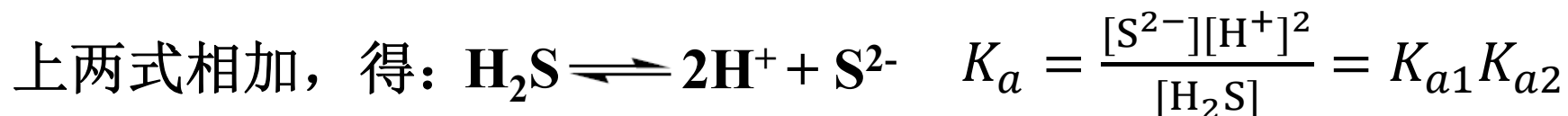
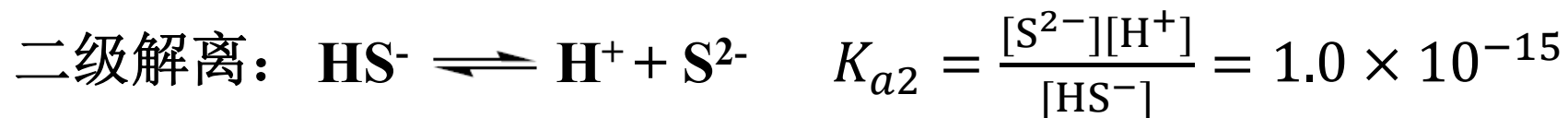
同离子效应  
可以明显抑  
制弱酸或弱  
碱的解离

## 四 多元酸和多元碱

二元弱酸： $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$

三元弱酸： $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$

多元酸，碱电离是**分级进行**的，以 $\text{H}_2\text{S}$ 为例：

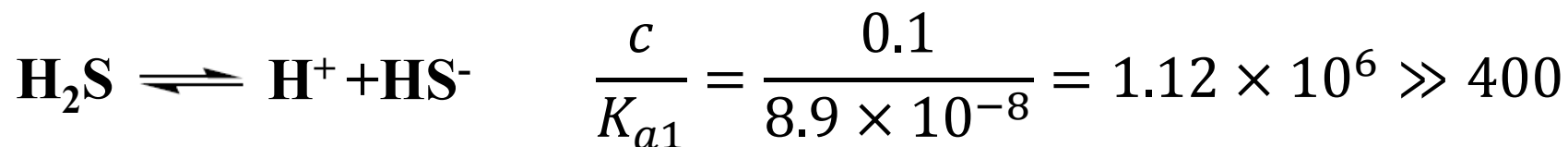


- 多元弱酸，弱碱分级电离
- $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，计算pH时，可以**只考虑第一级电离**。
- $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-] = (K_{a1} \cdot c)^{1/2}$
- $[\text{S}^{2-}] = K_{a2}$

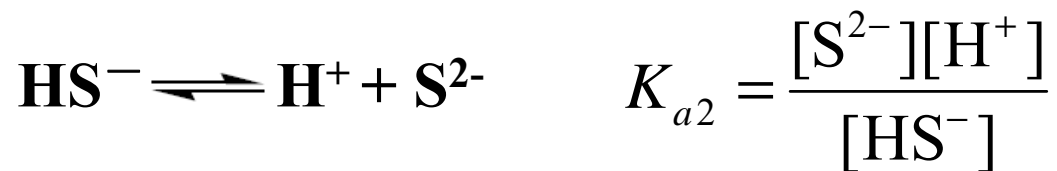
**例4.19** 饱和 $\text{H}_2\text{S}$ 溶液的浓度是 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 求 $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HS}^-]$ ,  $[\text{S}^{2-}]$ 。

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



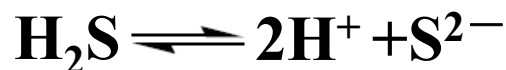
$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{0.1 \times 8.9 \times 10^{-8}} = 9.43 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



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

### 例4.20 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl中通入 $\text{H}_2\text{S}$ 至饱和, 求 $[\text{S}^{2-}]$ .

解: HCl离解的  $c(\text{H}^+) = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 与饱和 $\text{H}_2\text{S}$ 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

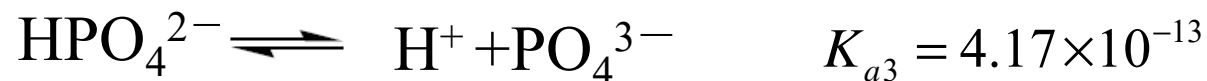
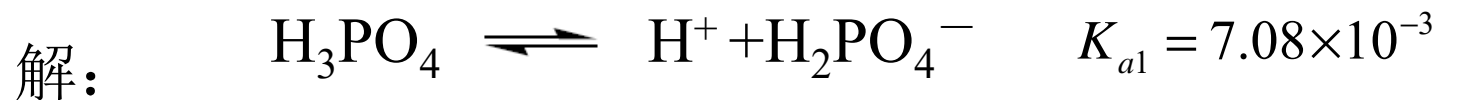
$$K_a = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a1}K_{a2} = 8.9 \times 10^{-23}$$

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

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

所以可以通过调节 $[\text{H}^+]$ 从而改变 $[\text{S}^{2-}]$ , 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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 的 $[\text{H}^+]$



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

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



$$0.1-x \qquad \qquad x \qquad x$$

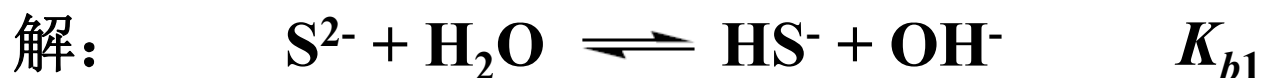
$$K_{a1} = \frac{x^2}{0.1-x} = 7.08 \times 10^{-3}$$

---

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



**例4.22 计算 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液的pH和 $\text{S}^{2-}$ 的电离度。**



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

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

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<sup>+</sup>]?**

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

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

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