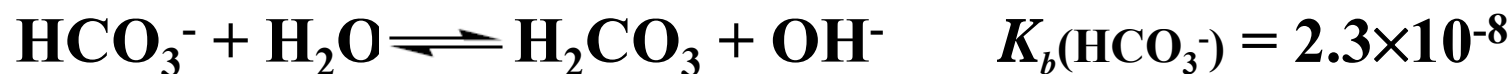


五 酸碱两性物质的电离

NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 NaHS 和 K_2HPO_4 等

定性判断:

如 NaHCO_3 在水中的电离



因为: $K_b(\text{HCO}_3^-) = 2.3 \times 10^{-8} > K_a(\text{HCO}_3^-) = 5.6 \times 10^{-11}$

所以 NaHCO_3 的水溶液显碱性。

若两性物质的 酸常数>碱常数, 则此物的水溶液呈酸性

详细计算：以 NaHCO_3 为例， NaHCO_3 起始浓度为 $c \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,



溶液中 $[\text{H}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3]$

把上述三个平衡代入上式，整理得

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{[K_{a1}(K_{a2}[\text{HCO}_3^-] + K_w)]}{(K_{a1} + [\text{HCO}_3^-])}$$

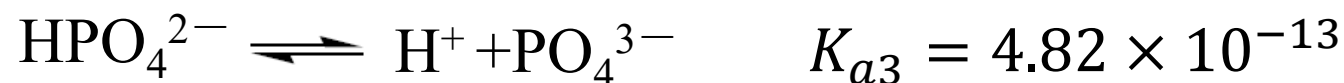
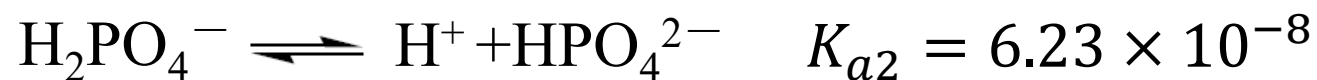
当 K_{a2} 与 K_{b2} (K_w/K_{a1})相差不大时： $[\text{HCO}_3^-] \approx c$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{[K_{a1}(cK_{a2} + K_w)]}{(K_{a1} + c)}$$

—— 若： $cK_{a2} \gg K_w, c > 20K_{a1}$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

例4.23：求 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 的pH值



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}} = \sqrt{6.23 \times 10^{-8} \times 4.82 \times 10^{-13}}$$

$$= 1.73 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9.76$$

推广：不同的弱酸/弱碱（非共轭酸碱对）形成的混合溶液

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K'_a}$$

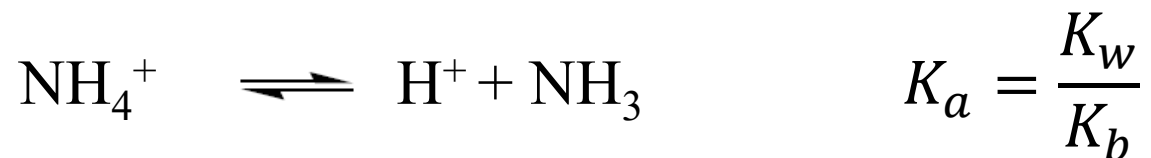
与浓度无关

K_a ：发生酸式电离的物质的酸常数

K'_a ：发生碱式电离的物质的共轭酸的酸常数 $\frac{K_w}{K'_b}$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}K'_a}{2}$$

例4.24：求 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Ac}$ 的pH值



$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a K'_a} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} K'_a} \\ &= \sqrt{\frac{1 \times 10^{-14}}{1.79 \times 10^{-5}}} \times 1.76 \times 10^{-5} \\ &= 1.0 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

4.5 缓冲溶液(Buffer Solution)

例4.25 在 1 dm^3 $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HCl溶液和 1 dm^3 含 0.1 mol HAc和NaAc的溶液中滴加 1 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HCl或NaOH溶液, 计算溶液的pH变化。

同离子效应

		$1.78 \times 10^{-5} \text{ M HCl}$ (1 dm^3)	0.1 mol HAc/NaAc 溶液 (1 dm^3)
原溶液	pH	4.75	4.75
加 HCl	pH	3.93	4.75
	ΔpH	0.82	$- 8.68 \times 10^{-4}$
加 NaOH	pH	9.91	4.75
	ΔpH	5.16	8.68×10^{-4}

一 缓冲溶液的定义

能够抵抗外加少量酸、碱或稀释，而本身pH不发生显著变化的作用称**缓冲作用**，具有缓冲作用的溶液称为**缓冲溶液**

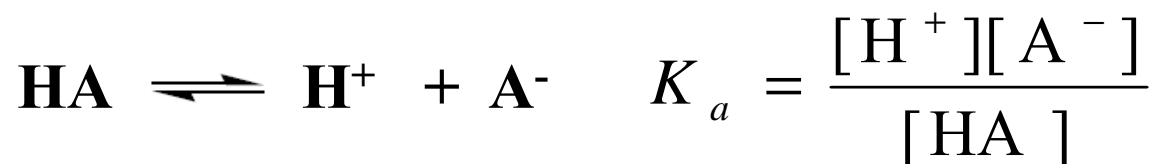
二 缓冲溶液的组成

缓冲溶液有数种：

- 强酸，强碱的浓溶液
- **弱酸或弱碱形成的共轭酸碱对**
- 两性酸碱物质的溶液

三 缓冲溶液的原理和pH计算

缓冲作用的原理
是同离子效应



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

缓冲对：组成缓冲溶液的一对**共轭酸碱对**

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{共轭酸}]}{[\text{共轭碱}]} \approx \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{碱}}}$$

- ◆ 加入少量强酸： A^- 与 H^+ 结合成 HA ，平衡左移， $[\text{H}^+]$ 不会显著增加， A^- 具有抗酸能力；
- ◆ 加入少量强碱： OH^- 与 H^+ 结合成 H_2O ，平衡右移， HA 解离出 H^+ 进行补充， $[\text{H}^+]$ 不会显著减少， HA 具有抗碱能力；
- ◆ 稀释： $[\text{HA}]$ 与 $[\text{A}^-]$ 降低倍数相等，比值不变， $[\text{H}^+]$ 不变， pH 不变。

例4.26 求下列溶液的pH:

- (1) 5.0mL 0.20mol·dm⁻³HAc与9.0mL 0.20mol·dm⁻³NaAc混合
- (2) 往上述混合溶液中加入0.10 mL 1.0mol·dm⁻³ HCl
- (3) 往上述混合溶液中加入0.10 mL 1.0mol·dm⁻³ NaOH
- (4) 往上述混合溶液中加入2.0 mL 1.0mol·dm⁻³ NaOH

解: (1) HAc—Ac⁻组成缓冲溶液

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$c_{\text{HAc}} = \frac{5.0 \times 0.20}{5.0 + 9.0} = 0.071 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$c_{\text{Ac}^-} = \frac{9.0 \times 0.20}{5.0 + 9.0} = 0.13 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = 4.76 - \lg \frac{0.071}{0.13} = 5.00$$

(2) 加入0.1ml1.0M的HCl, H^+ 与 Ac^- 发生酸碱中和, $[HAc] \uparrow$ $[Ac^-] \downarrow$

$$c_{HAc} = \frac{5.0 \times 0.20 + 0.10 \times 1.0}{5.0 + 9.0 + 0.10} = 0.078 (mol \cdot dm^{-3})$$

$$c_{Ac^-} = \frac{9.0 \times 0.20 - 0.10 \times 1.0}{5.0 + 9.0 + 0.10} = 0.12 (mol \cdot dm^{-3})$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{HAc}}{c_{Ac^-}} = 4.76 - \lg \frac{0.078}{0.12} = 4.95$$

(3) 加入0.1ml1.0M的NaOH, OH^- 与HAc发生中和, $[HAc] \downarrow$ $[Ac^-] \uparrow$

$$c_{HAc} = \frac{5.0 \times 0.20 - 0.10 \times 1.0}{5.0 + 9.0 + 0.10} = 0.064 (mol \cdot dm^{-3})$$

$$c_{Ac^-} = \frac{9.0 \times 0.20 + 0.10 \times 1.0}{5.0 + 9.0 + 0.10} = 0.13 (mol \cdot dm^{-3})$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{HAc}}{c_{Ac^-}} = 4.76 - \lg \frac{0.064}{0.13} = 5.08$$

缓冲溶液不因加入少量的酸或碱使pH发生显著变化。

(4) 加入2.0 mL 1.0M的NaOH, HAc全部反应, 剩余的为NaOH和NaAc混合液

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{2.0 \times 1.0 - 5.0 \times 0.2}{5.0 + 9.0 + 2.0} = 0.0625 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 0.0625 = 12.80$$

缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。当加入大量强酸或强碱, 使得缓冲对中的一种消耗将尽时, 就失去了缓冲能力。

四 缓冲溶液的应用和选择

1 缓冲溶液的用途:

- 控制溶液的pH值: 加入少量外来酸碱, pH变化小
稀释, pH不变
- 生命现象: 人体血浆pH: 7.35 ~ 7.45

2 缓冲溶液的选择:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{碱}}}$$

(1) $c_{\text{酸}} = c_{\text{碱}}$ 时, 缓冲能力最强, $\text{pH} = \text{p}K_a$, 故共轭酸碱对的 $\text{p}K_a$ 与所配缓冲溶液pH尽量接近。

有效缓冲范围:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

所配缓冲溶液pH值	选择的缓冲对	$\text{p}K_a$
4 ~ 6	$\text{HAc} - \text{Ac}^-$	4.76
6 ~ 8	$\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$	7.20
8 ~ 10	$\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$	9.24

(2) $c_{\text{酸}}, c_{\text{碱}}$ 越大, 缓冲能力越强。(实际 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

(3) 调节 $c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}}$, 可以调节缓冲溶液至所需 pH 值。

HAc—NaAc 缓冲溶液	$c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}}$	1	0.1	10	10~0.1
	pH	4.76	5.76	3.76	3.76~5.76
NH ₄ Cl—NH ₃ 缓冲溶液	$c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}}$	1	10	0.1	10~0.1
	pH	9.24	8.24	10.24	8.24~10.24

3 缓冲溶液的配制方法:

- 以HA和A⁻配制
- 以过量HA与少量强碱配制
- 以过量A⁻与少量强酸配制

例4.27 要配制一定体积 $\text{pH} = 3.20$ 的缓冲溶液, 选用 HCOOH-HCOONa 、 HAc-NaAc 、 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaH}_2\text{BO}_3$ 中的哪一对为好?

$$K_a(\text{HCOOH}) = 1.77 \times 10^{-4},$$

$$K_a(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5},$$

$$K_a(\text{H}_3\text{BO}_3) = 7.3 \times 10^{-10}$$

答: 因为 HCOOH-HCOONa 所形成缓冲对的 $\text{p}K_a = 3.75$, 在要配制缓冲溶液的 pH 值范围内, 所以用此做缓冲溶液比较好。

例4.28 欲配制 $\text{pH} = 4.70$ 的缓冲溶液 500 mL ，问应用 $50\text{ mL } 1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 和多少 $\text{mL } 1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 混和，并需加多少水？

解： $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$

$$4.70 = 4.76 - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \qquad \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.14$$

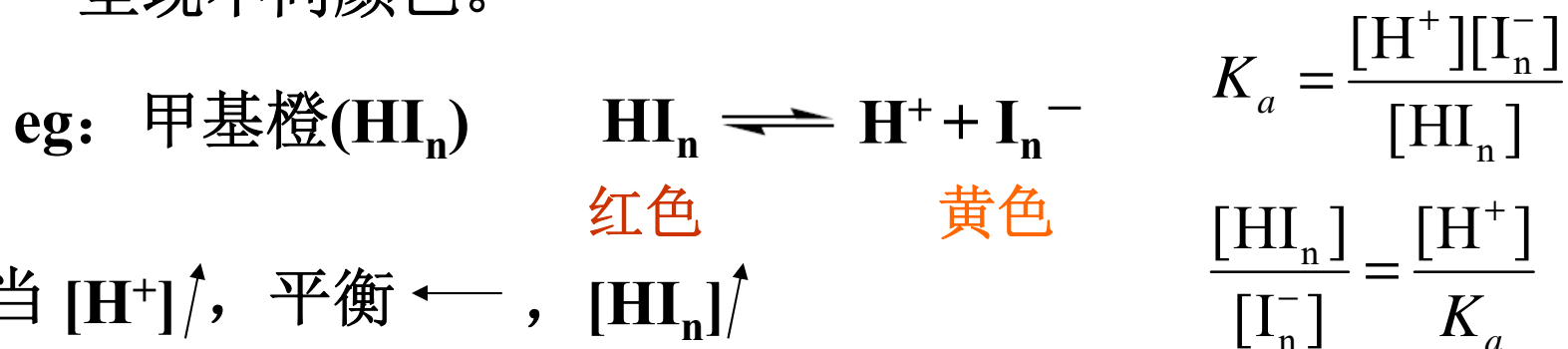
要形成缓冲溶液， HAc 必须过量，溶液中 HAc 被 NaOH 部分中和， $[\text{Ac}^-]$ 由 NaOH 的量决定。

$$[\text{Ac}^-] = \frac{50 \times 1.0}{500} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \qquad [\text{HAc}] = \frac{1.0 \times V_{\text{HAc}} - 50 \times 1.0}{500}$$

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{1.0 \times V_{\text{HAc}} - 50 \times 1.0}{50 \times 1.0} = 1.14 \qquad V_{\text{HAc}} = 107 \text{ mL}$$
$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 500 - 50 - 107 = 343 \text{ mL}$$

4.6 酸碱指示剂(Acid-base Indicator)

定义：一些结构较复杂的有机弱酸(碱)，随着溶液酸度不同，呈现不同颜色。



如果 $\frac{[\text{HI}_n]}{[\text{I}_n^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \geq 10$ 即 $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$

指示剂90%以 HI_n 形式存在，呈现 HI_n 的红色

反之当 $[\text{H}^+] \downarrow$, 平衡 \rightarrow , $[\text{I}_n^-] \uparrow$

如果 $\frac{[\text{HI}_n]}{[\text{I}_n^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \leq \frac{1}{10}$ 即 $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$

指示剂90%以 I_n^- 形式存在，呈现 I_n^- 的黄色；

如果 $\frac{[\text{HI}_n]}{[\text{I}_n^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 1$ 即 $\text{pH} = \text{p}K_a$

指示剂的 HI_n 与 I_n^- 各占**50%**，呈现中间色(橙色)。

指示剂的变色范围

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

常用指示剂的变色范围

指示剂名称	变色范围pH	颜色	
		酸色	碱色
甲基橙	3.1-4.4	红	黄
甲基红	4.4-6.2	红	黄
溴百里酚蓝	6.2-7.6	黄	蓝
酚酞	8.2-10.0	无色	红

测定pH值的方法:

- pH试纸(广泛试纸, 精密试纸)
- pH计