第3章酸、碱和离子平衡

- 3.1 酸碱质子理论
- 3.2 弱酸和弱碱的解离平衡
- 3.3 缓冲溶液
- 3.4 难溶电解质的沉淀-溶解平衡

- 3.1 酸碱质子理论
- 3.1.1 酸碱理论的发展简史
- 3.1.2 酸碱质子理论
- 3.1.3 酸碱反应



阿仑尼乌斯 (1859-1927)

3.1.1 酸碱理论的发展简史

瑞典物理化学家,1887年提出酸碱电离理论,1903年 获诺贝尔化学奖。酸碱电离理论赋予了酸碱的科学 定义,提高了人们对酸碱本质的认识,但有局限性。

酸: 在水中电离产生的正离子全部是 H⁺ 碱:在水中电离产生的负离子全部是 OH⁻

酸碱电离理论的不足之处:

- (1) 限定介质为水,不能解释非水溶剂中的酸碱
- (2) 不能解释不产生 H+、OH-, 但有酸碱性的物质的性质



布朗斯特

以质子的转移为判别标准

1923年丹麦的布朗斯特和剑桥大学

的劳莱同时提出了酸碱的质子理论

3.1.2 酸碱质子理论

1. 定义 质子酸(Brønsted 酸)

能给出质子的分子或离子

HAC
$$\implies$$
 H⁺ + AC⁻

HCO₃⁻ \implies H⁺ + CO₃²⁻

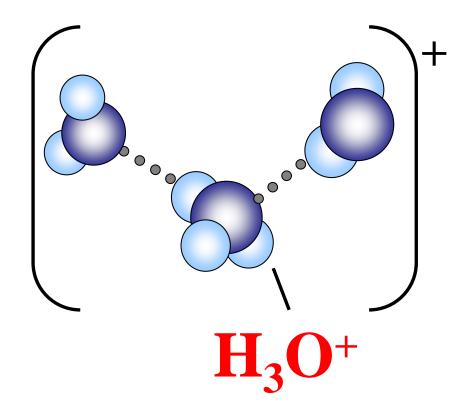
[Fe(H₂O)₆] ³⁺ \implies H⁺ + [Fe(H₂O)₅(OH)]²⁺

质子碱(Brønsted 碱)

能与质子结合的分子或离子

$$NH_{3}$$
 + H^{+} \longrightarrow NH_{4}^{+}
 CO_{3}^{2-} + H^{+} \longrightarrow HCO_{3}^{-}
 OH^{-} + H^{+} \longrightarrow $H_{2}O$

质子 H^+ , 在水溶液中以水合质子 (H_3O^+) 形式存在 , 习惯上仍写作 H^+



质子酸

质子碱

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$$

酸碱两性物质

$$HPO_4^{2-}$$
 $H^+ + PO_4^{3-}$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

$$NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$$

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

2. 共轭酸碱对

3.1.3 酸碱反应

1. 酸碱解离、酸碱反应、盐类水解实质

酸解离

$$HAc + H_2O \implies Ac^- + H_3O^+$$

$$HAc \implies Ac^- + H^+$$

碱解离

$$NH_3 + H_2O \implies NH_4^+ + OH^-$$

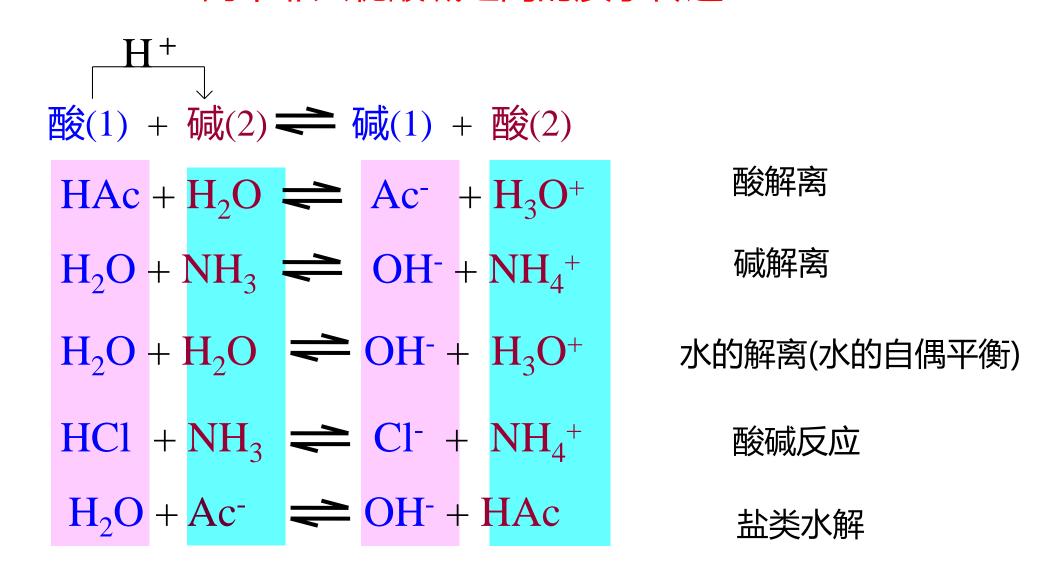
盐类水解

在溶液中盐电离出来的弱离子,与水所解离出来的 H+或 OH-结合生成弱电解质的反应

$$NaAc \rightarrow Na^+ + Ac^-$$

$$H_2O + Ac^- \rightleftharpoons OH^- + HAc$$

两个非共轭酸碱之间的质子传递



2. 酸碱反应的方向

强酸
$$(1) + 强碱(2) \rightarrow 弱碱(1) + 弱酸(2)$$

HCl Cl- NH₃ NH₄+

强酸 弱碱 (相对)强碱 弱酸

$$HCl + NH_3 \rightarrow Cl + NH_4$$

3. 布朗斯特酸碱理论的特点

- ▶ 酸、碱通过给出和接受质子的共轭关系
- > 扩大酸碱定义范围,包括分子、离子酸碱
- ➤ 把Arrhenius理论中的电离、中和、盐的水解统一为 "质子传递反应"
- > 扩大至非水体系乃至无溶剂体系
- 只限于有质子传递的物质,不能合理说明不交换质子物质的酸碱性

第3章酸、碱和离子平衡

- 3.1 酸碱质子理论
- 3.2 弱酸和弱碱的解离平衡
- 3.3 缓冲溶液
- 3.4 难溶电解质的沉淀-溶解平衡

3.2 弱酸和弱碱的解离平衡

3.2.1 一元弱酸弱碱的解离平衡

3.2.2 多元弱酸的解离平衡

3.2.3 酸碱平衡的移动 — 同离子效应

3.2.1 一元弱酸弱碱的解离平衡

- 1. 解离常数
- (1) 如何判断溶液的酸碱性?

$$c_{H_3O^+} = c_{OH^-}$$
 中性
298K $pH < 7$ 酸性
 $pH = 7$ 中性
 $pH > 7$ 碱性

生活中常见"溶液"的 pH 值



花青素-大自然的酸碱指示剂



人血液	牛奶	23	番茄汁	葡萄酒	柠檬汁
7.4	6.8	5.7	4.2	3.4	2.2

人血液 pH 超出 ±0.4 将有生命危险!

(2) 酸解离平衡常数

在温度 T 时,弱酸 HA 在溶液中存在着平衡

$$K_{\rm a}^{\theta}({\rm HA}) = \frac{\left(c_{{\rm H}_3{\rm O}^+}/c^{\theta}\right)\left(c_{{\rm A}^-}/c^{\theta}\right)}{c_{{\rm H}_\Delta}/c^{\theta}}$$

$$c^{\theta} = 1 \text{mol·L}^{-1}$$
,简化为 $K_a^{\theta}(\text{HA}) = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$

K_a^θ 性质

- a. 是酸的特征常数 $,K_{a}^{\theta}$ \uparrow ,酸解离出质子的能力越大
- b. $K_a^{\theta} = f(T)$, 温度变化不大时近似看作常数

c.
$$pK_a^\theta = -lgK_a^\theta K_a^\theta \uparrow, pK_a^\theta \downarrow$$

d. 按 K^{θ} 大小可划分强弱酸

$$10^{-3} < K_a^{\theta} \le 10^{-2}$$
 中强酸 $10^{-7} < K_a^{\theta} \le 10^{-4}$ 弱酸 $K_a^{\theta} \le 10^{-7}$ 极弱酸

(3) 碱解离平衡常数

一元弱碱如 B 的解离平衡为 $B + H_2O \Longrightarrow BH^+ + OH^-$

$$K_{\rm b}^{\theta}(B) = \frac{\left(c_{\rm BH^+}/c^{\theta}\right)\left(c_{\rm OH^-}/c^{\theta}\right)}{c_{\rm B}/c^{\theta}}$$

$$c^{\theta} = 1 \text{mol·L}^{-1}$$
,简化为: $K_b^{\theta}(B) = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{OH^-}}{c_B}$

(4) 共轭酸碱对酸碱常数间的关系

a. 水的质子自递常数(水的离子积)

$$T \qquad H_2O + H_2O \implies H_3O^+ + OH^-$$

$$K_{\rm w}^{\theta} = \left(c_{{\rm H}_3{\rm O}^+}/c^{\theta}\right)\left(c_{{\rm OH}^-}/c^{\theta}\right) = c_{{\rm H}_3{\rm O}^+} \cdot c_{{\rm OH}^-}$$

25℃时精确测定:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.004 \times 10^{-7} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c_{\text{OH}^-} = 1.004 \times 10^{-7} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\rm w}^{\theta} = 1.00 \times 10^{-14}$$
 温度 $T \uparrow$, $K_{\rm w}^{\theta} \uparrow$, 但变化不明显

b. 共轭酸碱对酸碱常数间的关系

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$NH_4^+ + H_2O \implies NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a^{\theta}(NH_4^+) = \frac{c_{NH_3} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{NH_4^+}}$$

$$NH_3 + H_2O \implies NH_4^+ + OH_2^-$$

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^ K_b^{\theta}(NH_3) = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_3}}$$

$$K_{a}^{\theta}(NH_{4}^{+}) \times K_{b}^{\theta}(NH_{3}) = \frac{C_{NH_{3}} \cdot C_{H_{3}O^{+}} \cdot C_{NH_{4}^{+}} \cdot C_{NH_{4}^{-}}}{C_{NH_{4}^{+}} \cdot C_{NH_{3}^{-}}}$$

$$= c_{_{\rm H_3O^+}} \cdot c_{_{\rm OH^-}} = K_{_{\rm w}}^{^{\theta}} = 10^{^{-14}}$$

① + ② 得:
$$H_2O + H_2O \implies OH^- + H_3O^+ \qquad K_w^{\theta}$$

$$K_{\mathrm{w}}^{\theta} = K_{\mathrm{a}}^{\theta} (\mathrm{NH}_{4}^{+}) \cdot K_{\mathrm{b}}^{\theta} (\mathrm{NH}_{3})$$

$$K_a^{\theta} \times K_b^{\theta} = K_w^{\theta}$$
 $pK_a^{\theta} + pK_b^{\theta} = pK_w^{\theta} = 14$

一对共轭酸碱中酸的 K_a^{θ} 越大,则其共轭碱的 K_b^{θ} 越小

酸强度
$$H_3O^+ > HF > HAc > NH_4^+ > H_2O$$

碱强度
$$H_2O < F^- < Ac^- < NH_3 < OH^-$$

$K_{\rm a}^{\theta}$, $K_{\rm b}^{\theta}$ 如何得到



- (1) 由实测系统中各物质的平衡浓度, 经化学平衡定律式计算得到
- (2) 由热力学函数计算得到 $\Delta_r G_m^{\theta} = -RT \ln K^{\theta}$

P48 由热力学函数计算 NH₃ 的解离常数

(3) 同时平衡规则计算得到

化学手册上列出了常见弱酸、弱碱的 $K_a^{\theta}, K_b^{\theta}$

2. 一元弱酸弱碱的解离平衡

以 HAc 水溶液为例,溶液中 H+的来源有二:

- (1) 来自 HAc 的解离 (2) 来自 H₂O 的解离

由于 H_2O 的 $K_w^{\theta} = 1.0 \times 10^{-14}$,是很弱的两性物质,其自偶反应趋势很弱

酸的浓度不是太小

酸的强度与水相比不是太弱

计算时可以忽略水的解离

条件: $cK_{\alpha}^{\theta}(HAc) \ge 20K_{\omega}^{\theta}$ 可不考虑水的质子自递

设平衡时 $c_{H,O^+} = x \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$HAc + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Ac^-$$

初始浓度/ $mol \cdot L^{-1}$ c

平衡浓度/ $mol \cdot L^{-1}$ c - x

$$K_{\rm a}^{\theta}({\rm HAc}) = \frac{c_{{\rm H}_3{\rm O}^+} \cdot c_{{\rm Ac}^-}}{c_{{\rm HAc}}} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$x = c_{\text{H}_{3}\text{O}^{+}} = \frac{-K_{\text{a}}^{\theta} + \sqrt{(K_{\text{a}}^{\theta})^{2} + 4cK_{\text{a}}^{\theta}}}{2}$$

若 c/K_a^θ (HAc) ≥ 500

则解离的 HAc 很少,可近似认为 $c-x \approx c$

$$K_{\rm a}^{\theta}({\rm HAc}) = \frac{x^2}{c - x} = \frac{x^2}{c}$$

最简式
$$x = c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{c \cdot K_\text{a}^\theta}$$

一元弱酸解离平衡计算小结

$$cK_{\rm a}^{\rm \theta}({\rm HAc}) \geq 20K_{\rm w}^{\rm \theta}$$

(1) 若
$$c/K_a^{\theta}$$
(HAc) \geq 500 最简计算式 $c_{H_3O^+} = \sqrt{c \cdot K_a^{\theta}}$

$$c_{_{\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{^{+}}}} = \sqrt{c \cdot K_{_{\mathrm{a}}}^{^{\theta}}}$$

(2) 若
$$c/K_a^\theta$$
(HAc)<500

简化计算式

$$c_{_{\rm H_3O^+}} = \frac{-K_{_{\rm a}}^{_{\theta}} + \sqrt{(K_{_{\rm a}}^{_{\theta}})^2 + 4cK_{_{\rm a}}^{_{\theta}}}}{2}$$

有时也可用解离度 α 来表示弱酸(碱)的解离能力

$$\alpha = \frac{$$
平衡时解离的弱酸浓度 $_{\times 100\%}$ 弱酸的初始浓度

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

起始浓度: c

0

 $\mathbf{0}$

平衡浓度: c-x

Y

 \mathcal{X}

$$\begin{cases} K_{a}^{\theta}(HA) = \frac{x^{2}}{c - x} & \rightleftarrows c/K_{a}^{\theta}(HA) > 500 \\ \alpha = \frac{x}{c} & c - x \approx c \end{cases} \qquad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{a}^{\theta}(HA)}{c}}$$

例1: 计算下列 HAc 溶液的 pH 值与 α 。 HAc 浓度 c 分别为:

- (1) $0.010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- (2) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

解: (1) 浓度为 0.010 mol·L⁻¹ 时

$$cK_{\rm a}^{\theta}({\rm HAc}) > 20K_{\rm w}^{\theta}$$

 $cK_a^{\theta}(HAc) > 20K_w^{\theta}$ 故只考虑 HAc 与 H₂O 反应

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$

$$\frac{c}{K_{\rm a}^{\theta}({\rm HAc})} = \frac{0.010}{1.75 \times 10^{-5}} > 500$$

$$c_{_{\rm H_3O^+}} = \sqrt{cK_{_a}^{_{\theta}}({\rm HAc})} = 4.18 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot{\rm L}^{-1}$$

pH =
$$3.38$$
 $\alpha = \frac{4.18 \times 10^{-4}}{0.010} \times 100\% = 4.18\%$

续解: (2) 浓度为 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 时

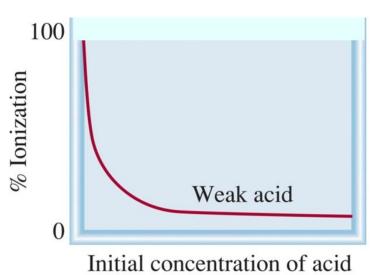
$$\frac{c}{K_{\rm a}^{\theta}(\text{HAc})} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5}} < 500$$

$$K_{a}^{\theta}(\text{HAc}) = \frac{c_{\text{H}_{3}\text{O}^{+}} \cdot c_{\text{Ac}^{-}}}{c_{\text{HAc}}} = \frac{x^{2}}{c - x}$$

$$x = c_{_{\mathrm{H_3O}^{+}}} = 7.1 \times 10^{-6} \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$$

pH =
$$5.15$$
 $\alpha = \frac{7.1 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 100\% = 71\%$

浓度 (c/mol·L ⁻¹)	рН	α (%)
0.010	3.38	4.18
1.0×10 ⁻⁵	5.15	71



- $\succ K_a^\theta$ 表示弱酸解离出质子的能力大小,不随起始浓度变化
- $> \alpha$ 表示在指定条件下弱酸的电离程度,随着溶液稀释, α 增大

一元弱碱溶液 pH 值近似计算

F-, NO₂-, NH₃, HS-, CN-... 近似计算方法同一元弱酸

$$cK_{\rm b}^{\rm e} > 20K_{\rm w}^{\rm e}$$
 不考虑水的解离对 $c_{\rm OH}^{\rm e}$ 的贡献

$$c/K_{b}^{\theta} \ge 500 \xrightarrow{$$
最简式
$$c_{OH}^{-} = \sqrt{cK_{b}^{\theta}}$$

$$c/K_{b}^{\theta} < 500 \xrightarrow{$$
 简化计算式
$$c_{OH} = \frac{-K_{b}^{\theta} + \sqrt{(K_{b}^{\theta})^{2} + 4cK_{b}^{\theta}}}{2}$$

例2: 0.010 mol·L^{-1} 的一元弱碱($K_b^{\dagger}=1.0\times10^{-8}$)溶液与等体积水混合后,溶液的 pH 值为多少?

解: 等体积混合后:弱碱浓度 = 0.005 mol·L-1

$$\frac{c}{K_{\rm b}^{\theta}} = \frac{0.005}{1.0 \times 10^{-8}} > 500$$

$$c_{\text{OH}^{-}} = \sqrt{cK_{b}^{\theta}} = \sqrt{0.005 \times 1.0 \times 10^{-8}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.85$$

3.2.2 多元弱酸的解离平衡

多元弱酸:含有两个或两个以上可释放质子的酸 $K_{a_1}^{\theta} >> K_{a_2}^{\theta} >> K_{a_3}^{\theta}$

(1) 多元弱酸(碱)解离特点:分步解离、分步达到平衡

$$H_2S + H_2O \implies HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a_1}^{\theta} = \frac{\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HS^-}}{C_{H_2S}}}{\frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}}}$$
 $HS^- + H_2O \implies S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a_2}^{\theta} = \frac{\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HS^-}}{C_{H_3O^+}}}{\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^{2-}}}{C_{H_3O^-}}}$

(2) c_{H,O^+} 主要决定于第一步离解

$$(3)^{c}_{H_{3}O^{+}} \sim c_{A^{n-}}$$
 关系
 $H_{2}S + H_{2}O \implies HS^{-} + H_{3}O^{+}$ $K^{\theta}_{a_{1}}$
 $HS^{-} + H_{2}O \implies S^{2-} + H_{3}O^{+}$ $K^{\theta}_{a_{2}}$

$$H_2S + 2H_2O \implies S^{2-} + 2H_3O^+ \qquad K^{\theta}$$

$$K^{\theta} = K_{a_1}^{\theta} K_{a_2}^{\theta} = \frac{\left(C_{H_3O^+}\right)^2 \cdot C_{S^{2-}}}{C_{H_2S}}$$

由第三个平衡式,得出在H₂S水溶液中, [H₃O⁺] = 2[S²⁻]

$$[H_3O^+] = 2[S^{2-}]$$

$$H_2S + 2H_2O \implies S^{2-} + 2H_3O^+ K^{\theta}$$

总的离解平衡式只是两个分步解离平衡的加和,并不代表实际的电离过程

化学平衡式中的计量系数比跟相应物质的浓度比无关

$$K^{\theta} = K_{a_1}^{\theta} K_{a_2}^{\theta} = \frac{\left(C_{H_3O^+}\right)^2 \cdot C_{S^2}}{C_{H_2S}}$$

 K^0 关系式只表示平衡时体系各种类(离子或分子)的浓度关系

在同一溶液中各离子间的平衡是同时建立的, 涉及多种平衡的离子的浓度, 必须同时满足该溶液中的所有平衡

例3: 计算 0.10 mol·L⁻¹ H₂S 水溶液中 H⁺, S²⁻ 的浓度。

解:
$$H_2S$$
 + H_2O = HS^- + H_3O^+ $K_{a_1}^{\theta} = 1.07 \times 10^{-7}$

$$HS^{-} + H_{2}O = S^{2-} + H_{3}O^{+} \qquad K_{a_{2}}^{\theta} = 1.26 \times 10^{-13}$$

对多元弱酸计算 $c_{H_3O^+}$, 如果逐级解离常数相差较大(一般差 10^3), 则只考虑多元弱酸的第一级解离,即按一元弱酸处理

$$\therefore cK_{\mathbf{a}_{1}}^{\theta} > 20K_{\mathbf{w}}^{\theta}, \mathbf{\square} \mathcal{C}/K_{\mathbf{a}_{1}}^{\theta} > 500$$

可用最简式计算
$$c_{_{\mathrm{H_3O}^+}} = \sqrt{cK_{_{\mathrm{a}_1}}^{\theta}} = 1.03 \times 10^{^{-4}} \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{^{-1}}$$

$$H_2S + H_2O \implies HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a_1}^{\theta} = 1.07 \times 10^{-7}$$
 $HS^- + H_2O \implies S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a_2}^{\theta} = 1.26 \times 10^{-13}$

续解: 因为 H_2S 的第二级解离常数很小,所以 $c_{H_3O^+}=c_{HS^-}$

$$K_{a_2}^{\theta} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{S^{2-}}}{e_{HS^-}} \approx c_{S^{2-}}$$

$$c_{s^{2}} = 1.26 \times 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

多元弱酸 pH 计算小结

对多元弱酸计算[H+],如果逐级解离常数相差较大(一般差 10³),则只考虑多元弱酸的第一级解离,即按一元弱酸处理

3.2.3 酸碱平衡的移动 — 同离子效应

例:弱酸 HAc 在水溶液中存在平衡

$$HAc + H_2O$$
 \longrightarrow $H_3O^+ +$ $Ac^ HAc$ 的解离平衡左移 $NaAc$ \longrightarrow $Na^+ +$ Ac^-

结果: $c_{H_3O^+} \downarrow$, HAc 的解离度 $\alpha \downarrow$

例:弱碱 NH₃·H₂O 在溶液中存在平衡

$$NH_3 + H_2O$$
 \longrightarrow $OH^- + NH_4^+$ $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离平衡左移 $NH_4C1 \longrightarrow C1^- + NH_4^+$

结果: $c_{OH} \downarrow$, $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离度 $\alpha \downarrow$

同离子效应 (common ion effect)

弱电解质的解离因溶液中存在同种离子而被抑制的效应

在弱电解质(如弱酸或弱碱)溶液中加入含有相同离子的强电解质时,会抑制弱电解质的电离(弱酸释放质子,弱碱得到质子)作用,从而降低弱电解质(弱酸或弱碱)的解离度的现象

弱酸/弱碱的酸/碱常数仍旧不变!

例4: 在 0.10 mol·L^{-1} HCl 溶液中通入 H_2S 至饱和,其浓度近似为 0.10 mol·L^{-1} ,计算溶液中 H^+ 、 S^2 -的浓度。

解: 对强酸和弱酸的混合溶液, H+浓度的大小一般只取决于强酸,可忽略弱酸的解离

$$c_{\rm H_3O^+} = c_{\rm HCl} = 0.1 \, {\rm mol} \cdot {\rm L}^{-1}$$

$$K_{a_{2}}^{\theta} = \frac{C_{H_{3}O^{+}} \cdot C_{S^{2-}}}{C_{HS^{-}}} \approx C_{S^{2-}}$$

$$H_{2}S + H_{2}O \implies HS^{-} + H_{3}O^{+} \qquad K_{a_{1}}^{\theta} = 1.07 \times 10^{-7}$$

$$HS^{-} + H_{2}O \implies S^{2-} + H_{3}O^{+} \qquad K_{a_{2}}^{\theta} = 1.26 \times 10^{-13}$$

$$H_{2}S + 2H_{2}O \implies S^{2-} + 2H_{3}O^{+} \qquad K^{\theta}$$

$$K^{\theta} = K_{a_{1}}^{\theta} K_{a_{2}}^{\theta} = \frac{\left(c_{H_{3}O^{+}}\right)^{2} \cdot c_{S^{2-}}}{c_{H_{2}S}} = 1.35 \times 10^{-20}$$

$$c_{S^{2-}} = \frac{K^{\theta} \cdot c_{H_{2}S}}{\left(c_{H_{2}O^{+}}\right)^{2}}$$

H₂S 的浓度为 0.10 mol·L⁻¹, H⁺的浓度为 0.10 mol·L⁻¹, 代入下式:

$$c_{s^{2}} = \frac{K^{\theta} \cdot c_{H_2S}}{\left(c_{H_3O^{+}}\right)^2} = \frac{1.35 \times 10^{-20} \times 0.1}{(0.1)^2} = 1.35 \times 10^{-19} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

HC1 溶液中 H^+ 的存在将抑制 H_2S 的解离,可通过改变 H^+ 来调节 S^{2-} 浓度

 H_2S 溶液中有强酸存在时: $c_{H,O^+}=$ 强酸电离出的氢离子浓度

$$c_{S^{2-}} = \frac{K_{a_1}^{\theta} \cdot K_{a_2}^{\theta} \cdot c_{H_2S}}{\left(c_{H_3O^+}^{\theta}\right)^2}$$
 同選子效应

多元弱酸 pH 计算小结

对多元弱酸计算 $C_{H_3O^+}$,如果逐级解离常数相差较大(一般差 103),则只考虑多元弱酸的第一级解离,即按一元弱酸处理

1. 纯的 H_2S 水溶液中 若 $cK_{a_1}^{\theta} > 20K_{w}^{\theta}$, $c/K_{a_1}^{\theta} > 500$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HS}^-} = \sqrt{cK_{a_1}^{\theta}(\text{H}_2\text{S})}$$

$$c_{\mathbf{S}^{2-}} = K_{\mathbf{a}_2}^{\theta} (\mathbf{H}_2 \mathbf{S})$$

2. H₂S 溶液中有强酸存在时:

 $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ = 强酸电离出的氢离子浓度

$$c_{\mathbf{S}^{2-}} = \frac{K_{\mathbf{a}_1}^{\theta} \cdot K_{\mathbf{a}_2}^{\theta} \cdot c_{\mathbf{H}_2\mathbf{S}}}{\left(c_{\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+}\right)^2}$$

例5: 在100ml 0.10 mol·L⁻¹ 氨水中加入 0.01 mol 的 $(NH_4)_2SO_4$ 固体,计算氨水溶液的 pH 变化。 $K_p^{\theta}(NH_3)=1.74\times10^{-5}$

解:未加入(NH₄)₂SO₄ 固体时,只有氨水

$$\therefore c / K_{\rm b}^{\theta}(\mathrm{NH_3}) > 500$$

$$c_{\text{OH}^{-}} = \sqrt{cK_{b}^{\theta}(\text{NH}_{3})} = \sqrt{0.10 \times 1.74 \times 10^{-5}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例5: 在100ml 0.10 mol·L⁻¹ 氨水中加入 0.01 mol 的 $(NH_4)_2SO_4$ 固体,计算氨水溶液的 pH 变化。 $K_b^\theta(NH_3)=1.74\times10^{-5}$

续解: 加入 $0.01 \text{ mol } (NH_4)_2SO_4$ 固体后,设平衡时 c_{OH^-} 为 $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

平衡时 0.10-x

$$\therefore K_{b}^{\theta} (NH_{3}) = \frac{c_{NH_{4}^{+}} \cdot c_{OH^{-}}}{c_{NH_{3}}} = \frac{x(0.2+x)}{0.1-x} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$\therefore K_{b}^{\theta} (NH_{3}) = \frac{c_{NH_{4}^{+}} \cdot c_{OH^{-}}}{c_{NH_{3}}} = \frac{x(0.2+x)}{0.1-x} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$\therefore c / K_{b}^{\theta}(NH_{3}) > 500$$

将
$$0.2 + x \approx 0.2$$
; $0.1 - x \approx 0.1$ 代入上式

$$x = 8.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.94$$