

# 第八章 电离平衡与酸碱理论

(ionization equilibrium, acid and basic theory)

## 主要内容:

1. 电解质电离理论
2. 弱酸, 弱碱的电离平衡
3. 同离子效应和缓冲溶液
4. 盐的水解
5. 酸碱理论

## 注意:

1. 强弱电解质特点
2. 一些公式，精确公式，近似公式，  
大数小数相加问题
  - a. 学会判断哪些可忽略，如水的电离平衡
  - b. 如有化学反应首先考虑化学反应.
  - c. 几个平衡要同时满足;
3. 多重平衡问题

# § 1. 电解质溶液 (electrolytic solution)

- 电解质：溶于水溶液中或在熔融状态下就能够导电（自身电离成阳离子与阴离子）的化合物
  - 强电解质：在水溶液中或熔融状态中几乎完全发生电离，如强酸强碱，碳酸钙，硝酸钾等大部分盐
  - 弱电解质：在水溶液中或熔融状态下不完全发生电离，如弱酸碱，醋酸铅，氯化汞等
- 电解质导电强弱的性质与溶解度无关

## ► 电解质溶液的依数性

(colligative properties of electrolytic solution)

溶质粒子间以及溶质和溶剂间相互作用大大增强  
→ 电解质溶液的反常行为

电解质溶液的凝固点下降，蒸气压下降，沸点升高和渗透压都比同浓度非电解质稀溶液数值大得多。

存在下列的共同关系：

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T_f'}{\Delta T_f} = \frac{\Delta T_b'}{\Delta T_b} = \frac{\pi'}{\pi} = i$$

$$\Pi = i c R T$$

i: 范霍夫系数

# ▶阿仑尼乌斯电离理论

(Arrhenius theory of electrolytic dissociation)

▶电解质在水溶液中有一部分自发地分解为带电荷的粒子，这种分解过程叫**电离**过程，

▶因电离而产生的带正负相反电荷的粒子叫做**离子**

▶溶液的导电性不是由于分子而是由于离子的运动而产生

电解质在溶剂中电离出自由移动的离子的分数，称为电离度。  
用  $\alpha$  表示

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有的电解质分子数}}$$

# □ 强电解质溶液理论

## (1) 离子氛 (ionic atmosphere)

溶液中异号离子之间互相吸引，形成“离子氛”

## (2) 离子强度——离子相互作用

$$I = 1/2 \sum (m_i z_i^2)$$

$z_i$  正负离子电荷数绝对值

$m_i$  离子浓度 (mol/kg, 质量摩尔浓度)

## (3) 活度和活度系数

电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度，即为活度 (activity)。通常用  $a$  表示

$$a = \gamma m \quad \gamma = a / m$$

$$\lg \gamma = -A \cdot \sqrt{I}$$

## § 2. 弱酸弱碱电离

(Dissociation of weak acid and basic)

### 一、水的电离 $K_w$ 和 pH

(the dissociation of water and PH)



$$[H^+][OH^-] = K_w^\theta$$

$K_w^\theta$  称为水的离子积常数 (ionic product)

$$298K \text{ 时, } K_w^\theta = 1.00 \times 10^{-14}$$

水的自偶电离是一个吸热反应，故 $K_w^\theta$ 值随温度升高而增大。其满足公式：

$$\lg \frac{K_{w1}^\theta}{K_{w2}^\theta} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) (\Delta H > 0)$$

-----van't Hoff 方程

常温时认为 $K_w^\theta = 1.00 \times 10^{-14}$

若在离子强度较大的水溶液中，则应以活度代替浓度，即：

$$K_w^\theta = a_{H^+} a_{OH^-}$$

思考题：可以说 $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液是中性溶液吗？



# pH值和pOH

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

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

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$$

$$pK_w^\theta = \text{pH} + \text{pOH}$$

例1: pH=14和pH=1的两种强电解质溶液等体积混合, 求混合后溶液的pH值.

解: pH = 14     $[\text{OH}^-] = 1\text{mol/L}$

pH = 1     $[\text{H}^+] = 0.1\text{mol/L}$

两种溶液等体积混合后,  $[\text{OH}^-] = 0.45\text{mol/L}$

混合后溶液的 pH = 13.7

例2: pH=14和pH=8的两种强电解质溶液等体积混合, 求混合后溶液的pH值.

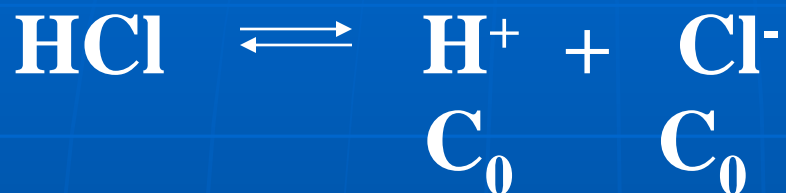
解: pH = 14     $[\text{OH}^-] = 1\text{mol/L}$

pH = 8     $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{mol/L}$

两种溶液等体积混合后,  $[\text{OH}^-] = 0.5\text{mol/L}$

混合后溶液的 pH = 13.7

例3: 计算 $1.00 \times 10^{-7} \text{M}$  HCl 溶液的pH值



$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = C_0 + [\text{OH}^-]$$
$$= C_0 + K_w / [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 - C_0[\text{H}^+] + K_w^\theta = 0$$

**HCl**是强电解质!

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0}{2} + \sqrt{\frac{C_0^2}{4} + K_w^\theta}$$

$$[\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \quad \text{pH} = 6.79$$

例4：已知水在298K下的离子积常数为 $1 \times 10^{-14}$ ，  
求反应： $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 的  $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K})$

解：根据Van't Hoff 等温方程式（化学反应等温式）

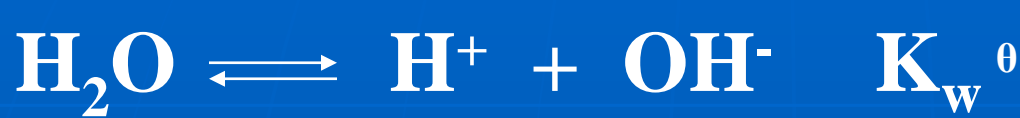
$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\theta + RT \ln Q$$

平衡时， $\Delta_r G_{m,T} = 0 \quad K^\theta = Q$

$$\Delta_r G_m^\theta(298\text{K}) = -RT \ln K_w^\theta$$

$$\begin{aligned} \therefore &= -8.314 \times 298 \times \ln(10^{-14}) \\ &= 79900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 79.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 二、一元弱酸的电离 (dissociation of weak monoacid)



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



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

- 电荷平衡:  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$   
 $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$   
 $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - K_w^\theta / [\text{H}^+]$

- 物质平衡:  $[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

设起始HA浓度为 $C_0$   $\Rightarrow [\text{HA}] = C_0 - [\text{A}^-]$

$$[\text{HA}] = C_0 - ([\text{H}^+] - K_w^\theta / [\text{H}^+])$$

$$K_a^\theta = \frac{\left( [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right) [H^+]}{C_0 - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}$$

►  $K_a^\theta$  相对  $K_w^\theta$  很大，电离出  $[H^+]$  比水电离出的  $[H^+]$  大很多，这时，水的电离不考虑：

$$K_a^\theta = \frac{[H^+]^2}{C_0 - [H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{-K_a^\theta}{2} + \sqrt{\frac{K_a^{\theta 2}}{4} + K_a^\theta C_0}$$

► 当  $K_a^\theta$  很小 (即  $C_0/K_a^\theta \geq 400 \rightarrow$  电离度  $\alpha \leq 5\%$ )，弱酸电离度小， $[H^+]$  小于  $5\% C_0$ ，用  $[HA]$  起始浓度代替平衡浓度

$$C_0 - [H^+] = C_0$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a^\theta C_0}$$

# 电离度 $\alpha$

$$\alpha = \frac{\text{已解离的浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\% = \frac{c_0 - c_{\text{eq}}}{c_0} \times 100\%$$

例1: 求0.1M HAc 的 pH值和解离度。

$$K_a^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$$

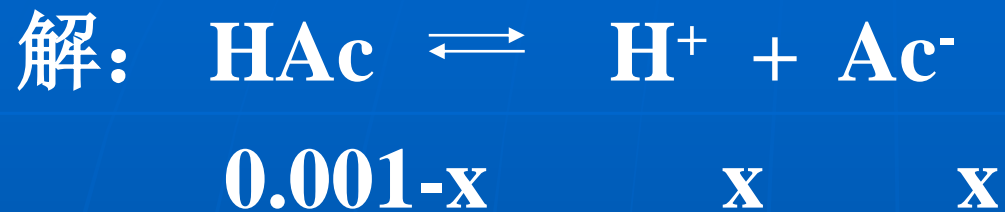


$$\frac{x^2}{0.1-x} = K_a^\theta$$

$$c/K_a^\theta \geq 400, \quad [\text{H}^+] = (K_a^\theta C_0)^{1/2} = 1.34 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = 2.87 \quad \alpha = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.34\%$$

例2：求0.001M HAc 的 pH值和解离度，  
 $K_a^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$



$$\frac{x^2}{0.001-x} = K_a^\theta$$

$$c/K_a^\theta < 400$$

$$[H^+] = \frac{-K_a^\theta}{2} + \sqrt{\frac{K_a^{\theta 2}}{4} + K_a^\theta c_0}$$

$$\therefore [H^+] = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.90, \quad \alpha = \frac{1.26 \times 10^{-4}}{0.001} \times 100\% = 12.6\%$$



例3：试计算 $1.0 \times 10^{-5}$  M的HCN 的pH值。

$$K_a^\theta = 4.93 \times 10^{-10}$$



$$[\text{H}^+][\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = 4.93 \times 10^{-10} \quad (1)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \quad (2)$$

$$\text{电荷平衡: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a^\theta [\text{HCN}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w^\theta}{[\text{H}^+]}$$

$K_a$  很小，故  $[\text{HCN}]_0 = [\text{HCN}]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\theta c_0 + K_w^\theta} = 1.22 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6.91$$

## 注意:

(a)  $K_a^\theta$  随温度升高而增大, 但不随  $c_0$  变化而变化

(b) 同是一元弱酸,  $K_a^\theta$  越大酸性越强

(c) 一元弱酸的电离度  $\alpha$ , 用电离平衡来计算, 分几种情况 (上面三个例题)。

(d)  $K_a^\theta$  与浓度无关, 但  $\alpha$  与浓度有关 (见上面例题)

### 三、一元弱碱的电离

用处理一元酸的方法，可以导出精确公式：

$$K_b^\theta = \frac{\left( [OH^-] - \frac{K_w^\theta}{[OH^-]} \right) [OH^-]}{c_0 - [OH^-] + \frac{K_w^\theta}{[OH^-]}}$$

$$\text{当 } [OH^-] > 10^{-6} M, \frac{[OH^-]^2}{c_0 - [OH^-]} = K_b^\theta$$

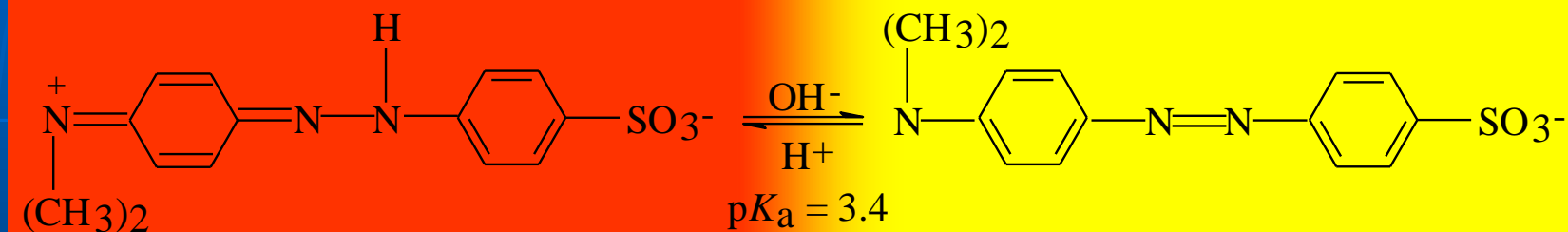
$$\text{当 } \frac{c_0}{K_b^\theta} < \mathbf{400} \quad [OH^-] = -\frac{K_b^\theta}{2} + \sqrt{\frac{K_b^{\theta 2}}{4} + K_b^\theta c_0}$$

$$\text{当 } \frac{c_0}{K_b^\theta} \geq \mathbf{400}, [OH^-] = \sqrt{K_b^\theta c_0}$$

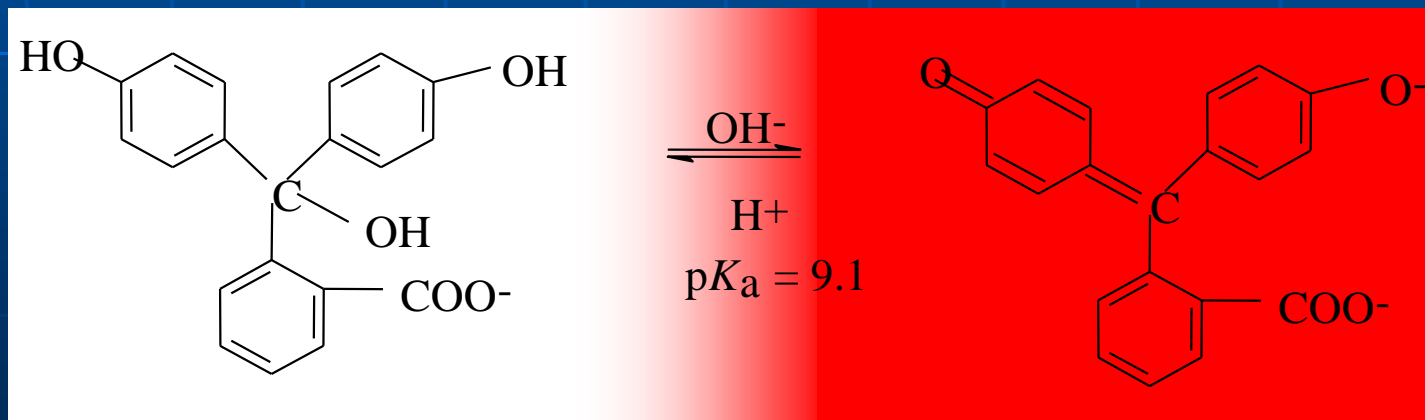
## 四、酸碱指示剂

酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱，其共轭酸碱形式具有明显不同的颜色。

### 甲基橙



### 酚酞



- 注意此处 $\text{pK}_a$ 是指酸式电离常数的对数值取负。

# 作用原理



indicator

酸色

碱色

$$K_a^\theta = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \longrightarrow \text{pH} = \text{p}k_a - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

作用于人眼的颜色由  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  确定，

$[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  时， $\text{pH} = \text{p}K_a$  ← 指示剂的变色点

理论变色点:  $pK_a$

理论变色pH范围

$$0.1 < \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 10$$

根据  $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$  即:  $\text{p}K_a \pm 1$

- 实际变色点是变色区间内酸式色与碱式色浓度相等时的pH值。

## ➤ 影响指示剂变色范围的各种因素

### (1) 指示剂的用量

-指示剂具有酸碱性质，会与滴定剂作用，用量过大会引起较大的误差

### (2) 温度—T对 $K_a^\theta$ 的影响

### (3) 离子强度—活度代替浓度, 变色点会移动

$$a_{H^+} = K_a^\theta \frac{a_{HIn}}{a_{In^-}} = K_a^\theta \frac{\gamma_{HIn}[HIn]}{\gamma_{In^-}[In^-]}$$

$[HIn]=[In^-]$ 时，

$$pH = K_a + \frac{\gamma_{HIn}}{\gamma_{In^-}}$$

### (4) 与溶剂或溶质的反应

## 五、多元弱酸弱碱的电离

(dissociation of polyprotic acid and base)

- 在水溶液中一个分子能解离出一个以上 $H^+$ 的弱酸叫多元酸。
- 多元弱酸是分步电离的→分步平衡



$$K_{a1}^{\theta} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$



$$K_{a2}^{\theta} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$K_{a1}^{\theta} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2}^{\theta} = 1.0 \times 10^{-14}$$



□ 由于一般情况下,  $K_{a1}^{\theta} \gg K_{a2}^{\theta}$ , 多元弱酸电离产生的  $[H^+]$  主要是第一步产生的, 第二步电离产生的  $[H^+]$  相对是很少, 与第一步相比忽略不计, 故多元弱酸电离的  $[H^+]$  由第一步电离计算即可。

**Sample Exercise :** 已知  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  下, 硫化氢的饱和水溶液的总浓度  $[H_2S] = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试求此饱和的  $H_2S$  水溶液中  $H_3O^+$ 、 $HS^-$  和  $S^{2-}$  离子的浓度。



$$\because c / K_{a1}^\theta \gg 400$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}^\theta c} = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\frac{y \cdot (1.05 \times 10^{-4} + y)}{1.05 \times 10^{-4} - y} = K_{a2}^\theta = 1.0 \times 10^{-14}$$

$\begin{matrix} 1.05 \times 10^{-4} - y & & 1.05 \times 10^{-4} + y & & y \end{matrix}$

$$\because K_{a2}^\theta \ll 1 \quad \text{HS}^- \text{ 的解离程度是很小的}$$

$$1.05 \times 10^{-4} \pm y \cong 1.05 \times 10^{-4}$$

$$\therefore y = [\text{S}^{2-}] = K_{a2}^\theta = 1.0 \times 10^{-14}$$

➤ 所以饱和H<sub>2</sub>S溶液中

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HS}^-] = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] \cong 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

# 结论

(1) 多元弱酸的氢离子浓度按**第一级电离平衡**来计算，所以比较多元弱酸的强弱时，只要比较第一级电离常数的大小；

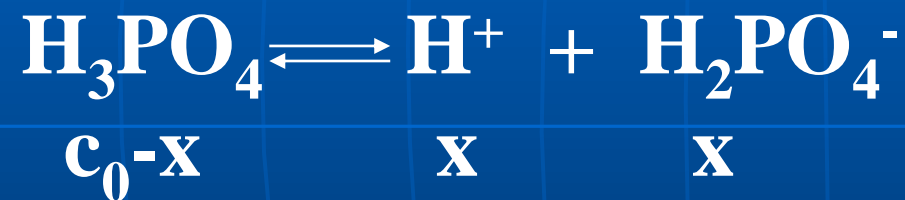
(2) 二元弱酸的酸根离子浓度等于第二级电离常数；

(3) 二元弱酸的酸式酸根离子浓度基本等于氢离子浓度；

对三元弱酸 如:  $\text{H}_3\text{PO}_4$



**[H<sup>+</sup>]**由第一步电离计算得:



$$\frac{x^2}{c_0 - x} = 7.5 \times 10^{-3}$$

当  $c_0/K_a \leq 400$ ,  $x$  不能忽略,

$$x = \frac{-K_{a1}^\theta}{2} + \sqrt{\frac{K_{a1}^{\theta 2}}{4} + K_{a1}^\theta c_0}$$

三元弱碱也是同样规律, 分步电离, 第一级大于第二级。

□ 在多元弱酸溶液中存在着如下平衡式:

(1) 物料平衡式 (mass or material balance equation)

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

(2) 电荷平衡式 (charge balance equation)

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

(3) 质子平衡式 (proton balance equation)

根据酸碱质子理论, 酸碱反应的本质是质子的传递。当反应达到平衡时, 酸失去的质子与碱得到的质子的物质的量必然相等, 其数学表达式称为质子平衡式或质子条件式

在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ 中，选  $\text{HPO}_4^{2-}$  (溶质) 和  $\text{H}_2\text{O}$  (溶剂) 为参考水准物

参考水准物	得质子的产物	失质子的产物
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$



质子平衡式

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 是获得两个质子的产物

→  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 项前面的系数2

## 六、同离子效应 (Common Ion Effect)

- 在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质，迫使弱电解质的电离度降低的现象，称为同离子效应。

→ 实质为平衡移动的Le Chatelier 原理

- 一元弱酸及其离子型盐  
以HAc  $\sim$  NaAc为例

设起始的 $[\text{HAc}] = c_{\text{酸}}$ ，起始的 $[\text{Ac}^-] = c_{\text{盐}}$ ，平衡时 $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$





平衡时  
(mol·dm<sup>-3</sup>)

$$c_{\text{酸}} - x$$

$$x$$

$$c_{\text{盐}} + x$$

$$K_a^\theta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x \cdot (c_{\text{盐}} + x)}{c_{\text{酸}} - x}$$

当x远远小于 $c_{\text{酸}}$ 、 $c_{\text{盐}}$ 时,  $c_{\text{盐}} + x \cong c_{\text{盐}}$

$$c_{\text{酸}} - x \cong c_{\text{酸}}$$

$$\therefore K_a^\theta \cong \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}} \quad \text{即: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a^\theta \cdot c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

盐浓度的增加 → pH值上升, [H<sup>+</sup>]下降  
→ 电离度下降

同离子效应

□ 一元弱碱及其离子型盐 (weak monobases and ionic salts) 以  $\text{NH}_3 \sim \text{NH}_4\text{Cl}$  为例



平衡时 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $c_{\text{碱}} - x$   $c_{\text{盐}} + x$   $x$

$$K_b^\theta = \frac{x \cdot (c_{\text{盐}} + x)}{(c_{\text{碱}} - x)} \cong \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{碱}}}$$

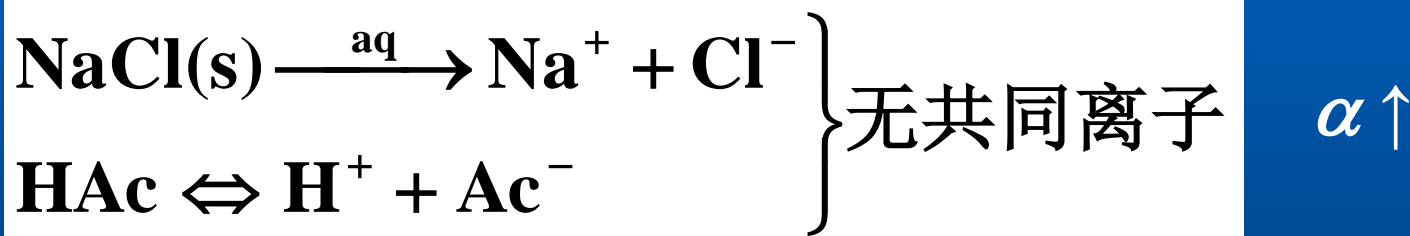
$$\text{pOH} = \text{p}K_b^\theta - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = \text{p}K_b^\theta + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{碱}}}$$

➤  $c_{\text{盐}} \uparrow$  增加  $\rightarrow \text{pOH} \uparrow \rightarrow [\text{OH}^-] \downarrow \rightarrow$  碱的电离度  $\downarrow$   
同离子效应

## 七、盐效应

在弱电解质溶液中，加入不含有共同离子的强电解质溶液，使其电离度稍有增加的现象。

如：把NaCl(s)加入到HAc溶液中



$C_{\text{总}} \uparrow$ ，离子相互间的牵制作用 $\uparrow$ ，活度系数 $\gamma \downarrow$ ，离子活度 $a \downarrow$ ，不易重新结合成为弱酸分子。

□ 同离子效应的影响比盐效应的影响大，在一般计算中可忽略盐效应的影响。

## 八、缓冲溶液

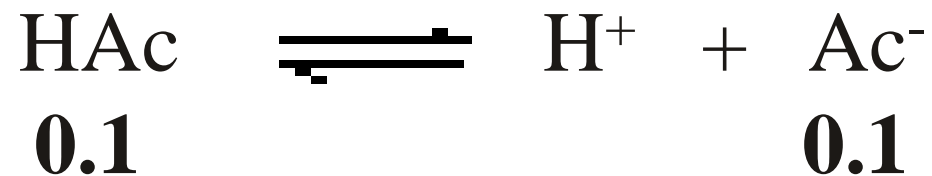
实验事实：向纯水( $\text{pH}=7.0$ )中加入少量酸或碱， $\text{pH}$ 值会发生显著变化。

向HAc-NaAc混合液中加入少量酸碱或水稀释，结果如何？

- 在一试管中放入10毫升 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc溶液和10毫升 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc溶液， $\text{pH}=\text{pK}_a=4.75$ 混合后，用甲基红作指示剂(变色范围 $\text{pH}=4.4\text{—}6.2$ 颜色红→黄)分成四份，一份加1滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl，另一份加1滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH，第三份入等体积的水稀释，第四份做比较。
  - 结果颜色均无变化。即溶液的 $\text{pH}$ 值基本不变。

**例：** 向 $1\text{dm}^3 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HAc -NaAc混合液中  
分别滴加 $0.1\text{cm}^3 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl或NaOH溶液，  
pH改变多少？

**解：** (1)  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HAc -NaAc溶液的pH值：



$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = K_a$$

$$\text{pH} = \text{pKa} = 4.75$$

(2) 滴加 $0.1\text{cm}^3$   $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 后:



$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{0.1+1\times 10^{-4}}{0.1-1\times 10^{-4}} = K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4.75$$

(3) 滴加 $0.1\text{cm}^3$   $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液后:



$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{0.1-1\times 10^{-4}}{0.1+1\times 10^{-4}} = K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4.75$$

**结论:** 加入少量酸碱pH值不发生改变

1. 缓冲溶液定义：一种能抵抗少量强酸、强碱和水的稀释而保持体系的pH值基本不变的溶液

2. 缓冲溶液的组成：

(1) 共轭酸碱对

(2) 两性物质（如弱酸弱碱盐，多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐）

(3) 强酸（ $\text{pH} < 2$ ）强碱溶液（ $\text{pH} > 12$ ）

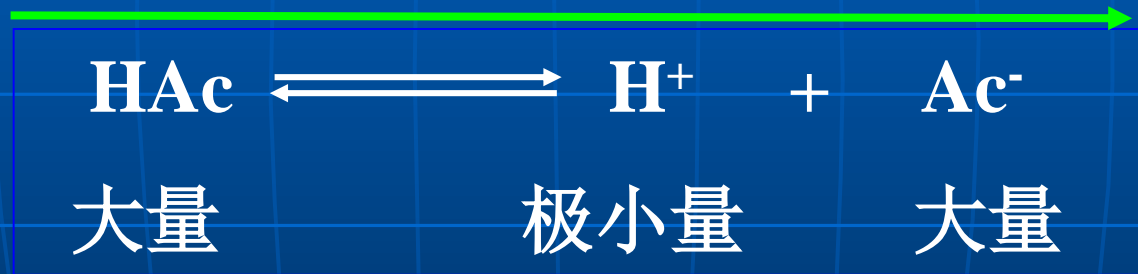


### 3. 缓冲溶液作用原理:

存在能在一定范围内移动有 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 参与的平衡

如  $\text{HAc} + \text{NaAc}$ 混合液

外加适量碱( $\text{OH}^-$ ), 平衡向右移动



外加适量酸( $\text{H}^+$ ), 平衡向左移动

$\text{NaAc}$ ——抗酸成分

$\text{HAc}$ ——抗碱成分

## 4. 缓冲溶液pH值的计算

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b^\theta + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{碱}}}$$

## 5. 缓冲容量（缓冲能力）（buffer capacity）

a. 衡量缓冲溶液具有缓冲能力的尺度，称为缓冲容量。一般用1升缓冲溶液中改变一单位PH, 需强酸强碱的量

b. 影响缓冲容量的因素：

(i) 与缓冲剂的浓度有关

(ii) 与缓冲剂的组分的比值有关

## 6. 缓冲范围 (buffer range)

$pK_a^\theta$  (或 $pK_b^\theta$ ) 两侧各一个pH (或pOH) 单位内, 即 $pH \approx pK_a^\theta \pm 1$ ,  $pOH \approx pK_b^\theta \pm 1$ 。

如: HAc-Ac<sup>-</sup>缓冲溶液的 $pK_a^\theta=4.74$ , 配制缓冲溶液时, 要使其pH值在3.74~5.74范围内

## 7. 缓冲溶液的配制

- 当弱酸弱碱与相应盐的总浓度固定时, 它们浓度比最好为1:1
- 缓冲溶液中溶液总浓度适当大一些, (但太大, 造成不必要浪费, 并会引入杂质)

### c. 根据弱酸的 $K_a^\theta$ 或弱碱的 $K_b^\theta$ 选择缓冲对

pH ~ 5    HAc - NaAc     $pK_a^\theta = 4.74$

pH ~ 7     $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$      $pK_{a2}^\theta = 7.21$

pH ~ 9     $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NH}_4\text{Cl}$      $14 - pK_b^\theta = 9.26$

pH ~ 10     $\text{NaHCO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$      $pK_{a2}^\theta = 10.33$

pH = 12     $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  -  $\text{Na}_3\text{PO}_4$      $pK_{a3}^\theta = 12.35$

✓ 除了参与和  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  有关的反应以外，缓冲溶液不能与反应系统中的其它物质发生副反应

## 8. 缓冲溶液的应用 (applications of buffered solutions)

- a. 缓冲溶液在生物化学系统非常重要。
- b. 在植物体中也含有机酸（酒石酸 tartaric acid、柠檬酸 citric acid、草酸 oxalic acid等）及其盐类所组成的缓冲系统。
- c. 半导体器件硅片表面的氧化物（ $\text{SiO}_2$ ）通常用 $\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}$ 的混合液来腐蚀，可以缓慢地除去 $\text{SiO}_2$ ，以保持硅片的平整。

例题：欲配置1.0L pH = 5.00,  $c_{(\text{HAc})} = 0.2\text{M}$ 的缓冲溶液，需要NaAc·3H<sub>2</sub>O 晶体多少克？  
2.0 mol·l<sup>-1</sup> HAc溶液多少毫升？

解：



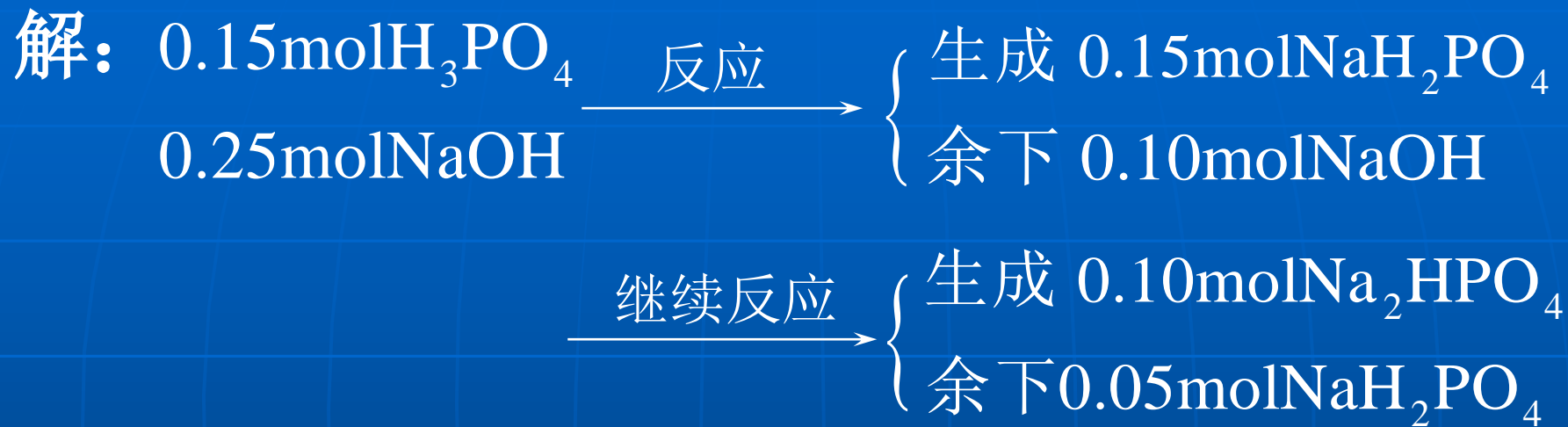
$$x = [\text{Ac}^-] = \frac{K_a^\theta [\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.20}{1 \times 10^{-5}} = 0.36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$M_{\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 136.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

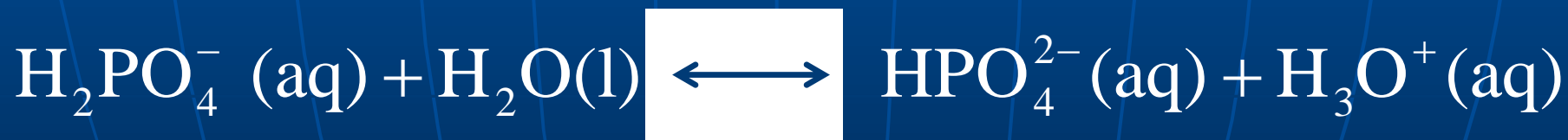
$$W = 0.36 \times 1.0 \times 136.1 = 48 \text{ g} \quad (\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$$

$$V = \frac{0.20 \times 1.0}{2.0} = 0.1 \text{ L} \quad (\text{HAc})$$

例题：求 300mL 0.50mol·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和 500mL 0.50mol·L<sup>-1</sup> NaOH的混合溶液的pH。



得到 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> — HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 缓冲溶液



$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}^{\theta} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = -\lg 6.2 \times 10^{-8} - \lg \frac{0.0500}{0.100} = 7.51$$

# □ 解这一类题目的标准途径

(1) 列出平衡方程；

(2) 根据得失质子数得到一个等式；

(3) 利用平衡方程，将其它物料浓度都改成以 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 和起始物料浓度表示；

(4) 进行合理的省略，解方程得到 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ ；

(5) 由 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 得到其他需要得到的结果。



# § 3. 酸碱中和反应

## 一、强酸与强碱的中和反应



$$\Delta_r G_m^\theta = -79.87 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow$$

$$K = \frac{1}{K_w} = 1.0 \times 10^{14}$$

K值很大，反应彻底

## 二、强酸与弱碱的中和反应

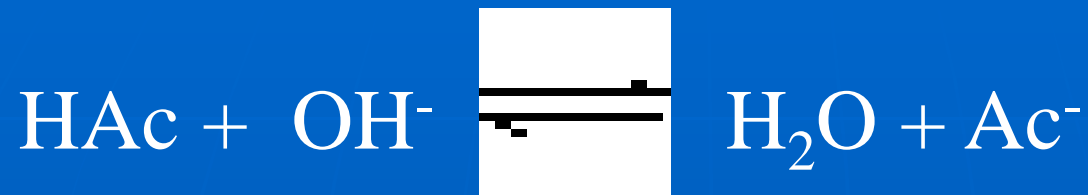
例：HCl和弱碱氨水的反应



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_b}{K_w}$$

$K_b$  大  $\rightarrow$  弱碱碱性越强  $\rightarrow$   
反应就越彻底

### 三、强碱与弱酸的中和反应



$$K = \frac{K_a}{K_w} = 1.8 \times 10^9$$

$K_a$  大  $\rightarrow$  弱酸酸性越强  $\rightarrow$  反应就越彻底

### 四、弱酸和弱碱中和反应

反应进行的成度取决于酸碱的强弱

# § 4. 酸碱理论

(The Theories of Acids and Bases)

## 一、电离理论 (Ionization Theory)

Arrhenius 1887

### 1. 酸碱的定义

**酸**——在水中电离出的阳离子全部为 $\text{H}^+$ 的物质

**碱**——在水中电离出的阴离子全部为 $\text{OH}^-$ 的物质

### 2. 优点:

#### (1) 从组成上揭示了酸碱的本质

指出 $\text{H}^+$ 是酸的特征， $\text{OH}^-$ 是碱的特征

能简便地解释水溶液中的酸碱反应

酸碱反应的实质



## (2) 酸碱强度的标度。

► 弱酸弱碱的**电离平衡常数** $K_a$ 表示酸碱传递质子的能力的强弱

平衡常数越大，表示电离程度越大，生成的 $H^+$ 或 $OH^-$ 越多，对于同类型的酸，如都是一元酸， $K$ 越大，表示生成 $H^+$ 越多，酸性也就越强。

► 根据在水溶液中电解质的**电离度** $\alpha$ 来衡量

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有的电解质分子数}}$$

► 电离度与浓度有关，而电离平衡常数与浓度无关。  
电离平衡常数全面，电离度直接

## 阿伦尼乌斯理论局限性

- 酸碱被限于水溶液,非水体系不适用

例：液氨中， $\text{KNH}_2$ (氨基化钾)使酚酞变红→ 碱？

- 碱被限制为氢氧化物

## 二、质子论 (Proton Theory)

### 1、定义：

Brønsted-Lowry, 1923

凡是能给出质子的物种（正离子、负离子或分子），称为质子酸；凡是能接受质子的物种（正离子、负离子或分子），称为质子碱。



把酸与碱统一在一个质子的交换上，称为共轭酸碱对



## □ 酸碱质子论:

### 酸分类成

分子酸:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

阴离子酸:  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-$

阳离子酸:  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

### 碱分类成

分子碱:  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$

阴离子碱:  $\text{OH}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$

阳离子碱:  $\text{N}_2\text{H}_5^+$

## 2、优点:

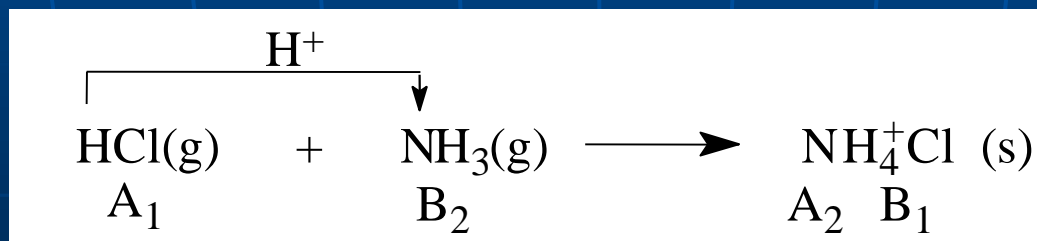
①扩大了酸碱的范围，酸碱可以是分子或离子

②把酸碱反应扩大到气相、液相、电离和水解等反应;

③在水溶液中，质子论的酸强度标度与Arrhenius理论中的酸强度标度是一致的。

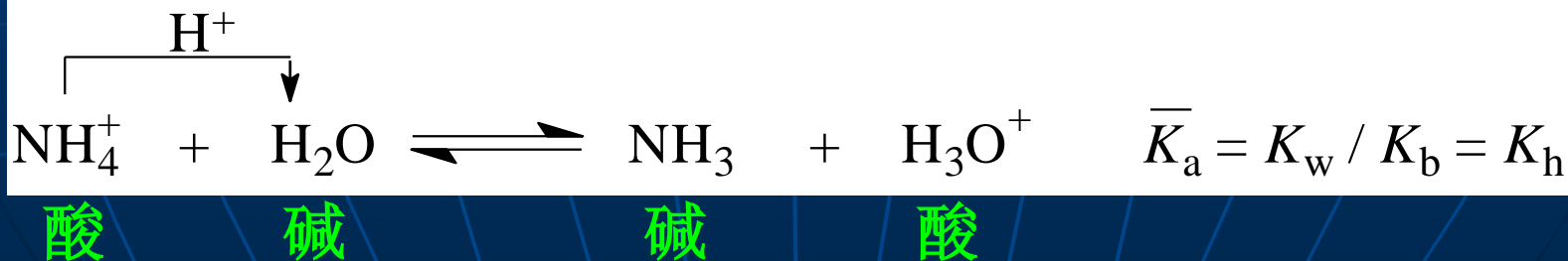
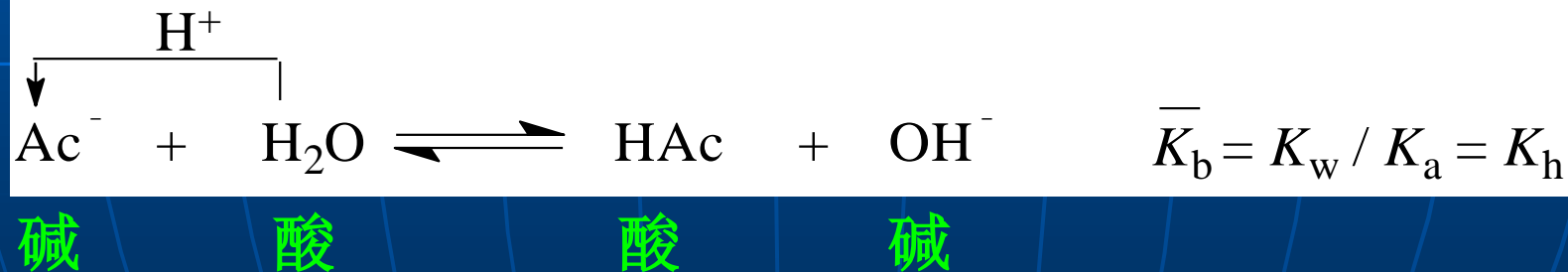
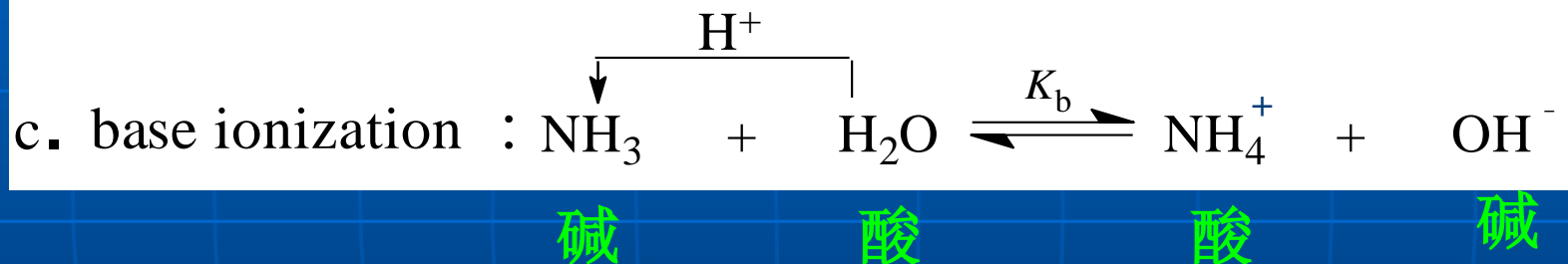
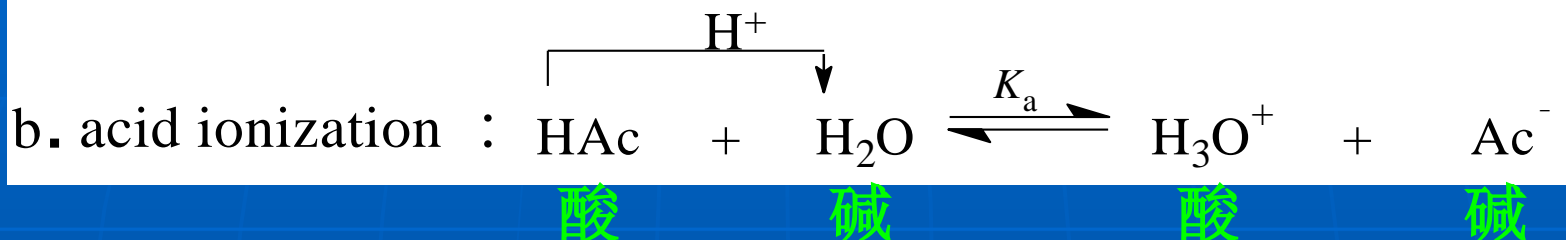
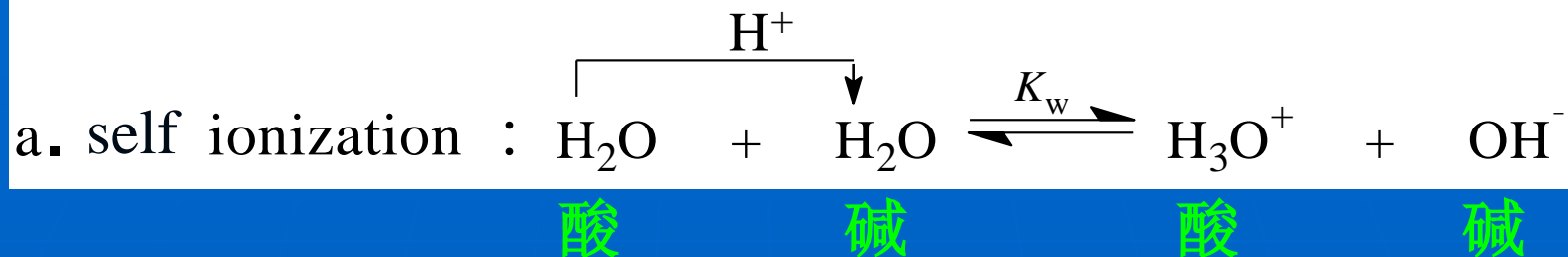
## 3、应用

(1)酸碱反应实质--两个共轭酸碱对之间质子传递



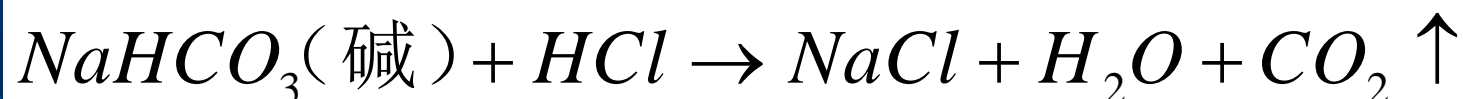
(2)酸碱电离和盐类水解--共轭酸碱对之间的反应





## 4、特点

- (1) 溶液中的平衡趋于简单化
- (2) 质子论中不存在盐的概念
- (3) 酸碱是共轭的，弱酸共轭强碱，弱碱共轭强酸
- (4) 酸和碱的概念具有相对性。  
在某个共轭酸碱对中是碱，但在另一个共轭酸碱对中却是酸，如下



## 5、酸和碱的相对强弱

►给出质子能力强的物质是强酸，接受质子能力强的碱是强碱，反之，是弱酸或弱碱

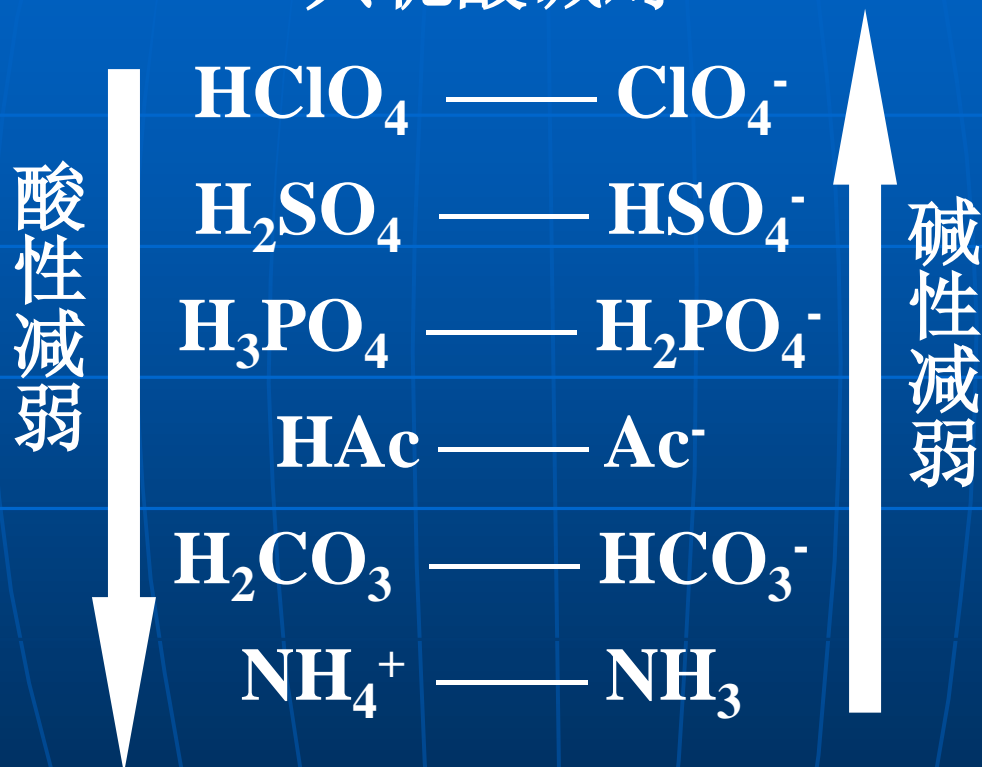
强酸具有高度给出质子的能力。如  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等。

强碱具有高度接受质子的能力。如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子等

►共轭酸碱的强度是相互制约的：酸越强，其共轭碱越弱；碱越强，其共轭酸越弱。

# 共轭酸碱的强度

## 共轭酸碱对



► 酸碱的强度是相对的，同一种酸在不同溶剂中，具有不同的强度

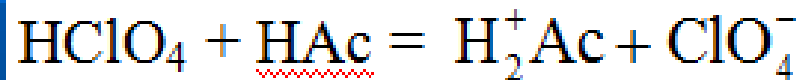
(1) 溶剂的拉平效应：通过溶剂的作用，使不同强度的酸或碱显示同等强度的效应，即溶剂将不同强度的酸拉平到溶剂化质子水平（如全部被拉平到 $\text{H}_3\text{O}^+$ 的水平）。

具有拉平效应的溶剂，称为拉平溶剂

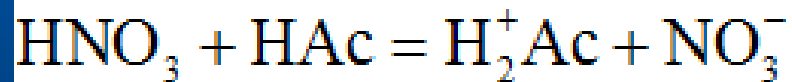
- 高氯酸、硫酸、盐酸和硝酸的酸强度的顺序为： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ ，但在水溶液中看不到它们的酸强度差别， $\rightarrow$ 水的碱性足够接受这些酸给出的质子 $\rightarrow$ 它们的酸的强度全部被拉平到 $\text{H}_3\text{O}^+$ 的水平

(2) 溶剂的区分效应：溶剂能区分酸(碱)强度的效应叫溶剂的区分效应。

冰醋酸可以把 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 和 $\text{HNO}_3$ 酸性区分开来。冰醋酸中的酸性强于 $\text{H}_3\text{O}^+$ ，上述四种酸不能全部将其质子转移给 $\text{HAc}$ 。



反应的向右趋势最大



反应的向右趋势最小

冰醋酸被称为 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 的区分溶剂。

练习:

指出下面酸的共轭碱:



指出下面碱的共轭酸:



谢谢大家！