

第9章 酸碱平衡

1. 苯甲酸的酸常数 $K_a = 6.4 \times 10^{-5}$ ，试求：

① 中和1.22g苯甲酸需0.4mol.L⁻¹的NaOH溶液多少毫升。

② 求其共轭碱的碱常数 K_b 。

③ 苯甲酸在水中的溶解度为2.06g.L⁻¹，求饱和溶液pH。

解：① $1.22/122 = 0.4 \times 10^{-3} x \quad x = 25ml$

$$\textcircled{2} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-5}} = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$\textcircled{3} \quad C = \frac{2.06}{122} = 1.69 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{-6.4 \times 10^{-5} + \sqrt{(6.4 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 6.4 \times 10^{-5} \times 1.7 \times 10^{-2}}}{2}$$

pH = 3

2. 计算下列溶液的pH值：

① 10ml 5.0×10^{-3} mol.L⁻¹的NaOH。

② 10ml 0.4mol.L⁻¹HCl与10ml 0.1mol.L⁻¹NaOH的混合液。

③ 10ml 0.2mol.L⁻¹NH₃·H₂O与10ml 0.1mol.L⁻¹HCl混合液。

④ 10ml 0.2mol.L⁻¹HAc与10ml 0.2mol.L⁻¹NH₄Cl的混合液。

解：① pOH = 2.3 pH = 11.7

② 发生中和反应，pH 取决于剩余的HCl。

$$[H^+] = 0.3 \times \frac{10}{20} = 0.15 \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 0.82$$

③ 过量的NH₃与产物NH₄Cl组成缓冲体系

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{NH}_4^+)}{C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 9.24$$

④ pH 取决于 HAc 的电离

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

pH = 2.88

3. 25℃标准压力下的CO₂气体在水中的溶解度为0.034mol.L⁻¹，求溶液的pH值和[CO₃²⁻]。

解： $[H^+] = \sqrt{cK_1} = \sqrt{0.034 \times 4.3 \times 10^{-7}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

pH = 3.92

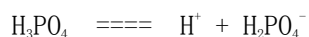
$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. 将15gP₂O₅溶于热水，稀释至750ml，设P₂O₅全部转化为H₃PO₄，计算溶液中的各组分浓度。

$$K_1 = 7.11 \times 10^{-3} \quad K_2 = 6.23 \times 10^{-8} \quad K_3 = 4.5 \times 10^{-13}$$

解:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{15 \times 2}{142} \times \frac{1000}{750} = 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$C_{\text{平}} \quad 0.28 - x \quad x \quad x$$

$$K_1 = \frac{x^2}{0.28 - x} = 7.11 \times 10^{-3} \quad x = 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{即: } [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \approx K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{0.042 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{6.23 \times 10^{-8}} = 4.5 \times 10^{-13}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 6.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. 某弱酸HA, $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电离度为0.80%, 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 电离度多大?

解:

$$\therefore \frac{c_1}{c_2} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2} \quad \therefore \frac{0.015}{0.10} = \frac{\alpha_2^2}{0.80\%^2} \quad \alpha_2 = 0.31\%$$

6. 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH 值和电离度。



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.61 \times 10^{-11}} = 1.78 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_{b1}} = \sqrt{0.100 \times 1.78 \times 10^{-4}} = 4.22 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.37 \quad \text{pH} = 11.36$$

$$\alpha = \frac{4.22 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100\% = 4.22\%$$

7. 某未知浓度的一元弱酸用未知浓度的 NaOH 滴定, 当用去 3.26 ml NaOH 时, 混合溶液的 $\text{pH}=4.00$, 当用去 18.30 ml 时, 混合溶液的 $\text{pH}=5.00$ 。求该弱酸的电离常数。

$$\text{解: } 4.00 = \text{p}K_a - \lg \frac{n_{\text{酸}} - 3.26x}{3.26x} \quad 5.00 = \text{p}K_a - \lg \frac{n_{\text{酸}} - 18.30x}{18.30x}$$

$$\text{联立解得: } n_{\text{酸}} = 37.5x \quad K_a = 9.52 \times 10^{-6}$$

8. 缓冲溶液 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 的总浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当溶液的 pH 为: ①4.00; ②5.00, HAc 和 Ac^- 的浓度分别为多大?

$$\text{解: } ① \quad 4.00 = 4.75 - \lg \frac{1 - c_{\text{碱}}}{c_{\text{碱}}} \quad c_{\text{碱}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c_{\text{酸}} = 0.85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$5.00 = 4.75 - \lg \frac{1 - c_{\text{碱}}}{c_{\text{碱}}}$$

②

$$c_{\text{碱}} = 0.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{酸}} = 0.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9. 欲配pH=5.0的缓冲溶液,需称取多少克NaAc·3H₂O固体溶解在300ml 0.5mol·L⁻¹的HAc溶液中?

解:

$$5.00 = 4.75 - \lg \frac{0.3 \times 0.5}{x/136} \quad x = 36.3 \text{ g}$$

10. 某含杂质的一元碱样品0.5000g(分子量为59.1),用0.1000mol·L⁻¹HCl滴定,需用75.00ml;在滴定过程中,加入49.00ml酸时,溶液的pH=10.65。求该碱的电离常数和样品的纯度。

解:

$$10.65 = \text{p}K_a - \lg \frac{0.1000 \times 49.00}{0.1000 \cdot (75.00 - 49.00)}$$

$$\text{p}K_a = 10.92 \quad K_a = 1.19 \times 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.19 \times 10^{-11}} = 8.4 \times 10^{-4}$$

$$\frac{0.5x}{59.1} = 0.1 \times 0.075 \quad x = 88.65\%$$

11. 将Na₂CO₃和NaHCO₃混合物30g配成1L溶液,测得溶液的pH=10.62。计算溶液含Na₂CO₃和NaHCO₃各多少克?

解: 设NaHCO₃含x克

$$10.62 = 10.25 - \lg \frac{x/84}{(30-x)/106} \quad x = 7.59 \text{ g}$$

$$\text{则Na}_2\text{CO}_3\text{为: } 30 - 7.59 = 22.41 \text{ g}$$

12. 计算10ml 0.3mol·L⁻¹的HAc和20ml浓度为0.15mol·L⁻¹HCN混合得到的溶液中的[H⁺]、[Ac⁻]、[CN⁻]。

解:

$$K_{\text{HAc}} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{HCN}} = 4.93 \times 10^{-10}$$

$$\therefore K_{\text{HAc}} \gg K_{\text{HCN}} \quad \therefore [\text{H}^+] \text{ 取决于 HAc 的电离}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = \sqrt{\frac{10 \times 0.3}{30} \times 1.76 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{1.33 \times 10^{-3} [\text{CN}^-]}{\frac{20}{30} \times 0.15} = 4.93 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CN}^-] = 3.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

13. 今有ClCH₂COOH、HCOOH和(CH₃)₂AsO₂H,它们的电离常数分别为: 1.40×10⁻³、1.77×10⁻⁴、

6.40×10^{-7} 、试问：①配制pH=3.5的缓冲溶液选用哪种酸最好？②需要多少毫升浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸和多少克NaOH才能配成1L共轭酸碱对的总浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液。

解：①选用 HCOOH 最好。

$$\textcircled{2} \quad V_{\text{酸}} = \frac{1 \times 1.0}{4.0} = 0.25 \text{ L}$$

$$3.50 = \text{p}1.77 \times 10^{-4} - \lg \frac{1.0 - x}{x} \quad x = 0.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad m_{\text{碱}} = 0.36 \times 40 = 14.4 \text{ g}$$

14. 分别计算下列混合溶液的pH值：

① $50.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $50.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$.

② $50.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $25.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

③ $25.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $50.0 \text{ ml } 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

④ $20.0 \text{ ml } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $30.0 \text{ ml } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

解：① 完全反应，生成氨水。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.1 \times 1.77 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.88$$

$$\text{pH} = 11.12$$

② 剩余的 NH_4Cl 和生成的氨水组成缓冲体系

$$K_a = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.77 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} \quad \text{pH} = \text{p}K_a = 9.25$$

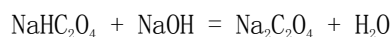
③ 碱度取决于过剩的碱

$$[\text{OH}^-] = \frac{25.0}{75.0} \times 0.2 = 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1.17$$

$$\text{pH} = 12.83$$

④ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 剩余 10 ml NaOH



反应产生的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与剩余的 NaHC_2O_4 组成缓冲体系

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 4.19$$