

第9章 酸碱平衡

9-1 酸碱质子理论

9-2 水的离子积和pH

9-3 酸碱盐溶液中的电离平衡

9-4 水溶液化学平衡的计算

9-5 缓冲溶液



本章要求：

- 1、了解酸碱质子理论
- 2、掌握溶液酸度的概念和pH值的意义，熟悉pH与氢离子浓度的相互换算。
- 3、能应用化学平衡原理，分析水、弱酸、弱碱的电离平衡，掌握多元弱酸电离的机理；掌握同离子效应、盐效应等影响电离平衡移动的因素；熟练掌握有关离子浓度的计算。
- 4、了解缓冲溶液的组成；缓冲作用原理；缓冲溶液的性质。掌握缓冲溶液pH值的计算。
- 5、掌握各种盐类水解平衡的情况和盐溶液pH值的计算。

本章重点：酸碱质子理论，有关溶液 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 计算。

本章难点：有关溶液 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 计算。

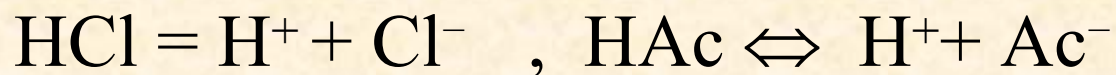
第九章 酸碱平衡

9--1 酸碱理论

比较重要的酸碱理论有： 电离理论、溶剂理论、质子理论、电子理论和软硬酸碱理论。

一、电离理论(Arrhenius 阿仑尼乌斯理论)：

酸定义：在水溶液中电离出的阳离子全部是 H^+ 的化合物称作酸。如：



NaHCO_3 ， NaHSO_4 等，根据酸的定义,它们不是酸而是酸式盐.

在水溶液中电离出的阴离子全部是 OH^- 的化合物称作碱。

如： NaOH. KOH, Ba(OH)₂ 等.

酸碱反应的实质是： H⁺和OH⁻作用生成H₂O

如盐酸与氢氧化钠的反应：

酸的电离式： $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

碱的电离式： $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

中和反应： $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

由于氢离子在水溶液中是以水合离子的形式存在, 故一般写为： H_3O^+

盐酸的电离式可以写成： $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

溶液中酸碱的强度由溶液中[H⁺]浓度来决定。

电离理论的**优点**：能简便地解释典型酸碱在水溶液中的反应。

电离理论的**缺点**：只适用于水溶液，并限于分子，把碱限制为氢氧化物，指出酸碱是两种不同的物质，但忽略了酸碱这两种物质在对立中的相互关系。

二、质子理论（布朗斯特酸碱理论）

1、酸碱定义：

凡是能给出质子（ H^+ ）的物质称作酸。如： HI ， NH_4^+ ， HCO_3^- 等。

凡是能接受质子（ H^+ ）的物质称作碱。如： NH_3 ， HSO_4^- ， SO_4^{2-} ， HCO_3^- ， I^- 等。

酸碱不是彼此孤立的，而是统一在对质子的关系上，这种关系是：



如： $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ， $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ ，



布朗斯特(1879-1947)
丹麦物理化学家。因其酸、碱质子理论而著名于世。



从上可看出，酸都含有氢原子，同时酸可以是分子、负离子或正离子。同样碱可以是分子或是离子。

质子理论强调指出酸和碱的相互依赖关系，没有酸就没有碱，它们之间的这种关系称为共轭关系，即一种酸与其释放质子而产生的碱称为共轭酸碱。

如： $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 则 CO_3^{2-} 是 HCO_3^- 的共轭碱，而 HCO_3^- 是 CO_3^{2-} 的共轭酸。 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 是共轭关系。

同样 NH_4^+ 与 NH_3 是共轭酸碱关系。



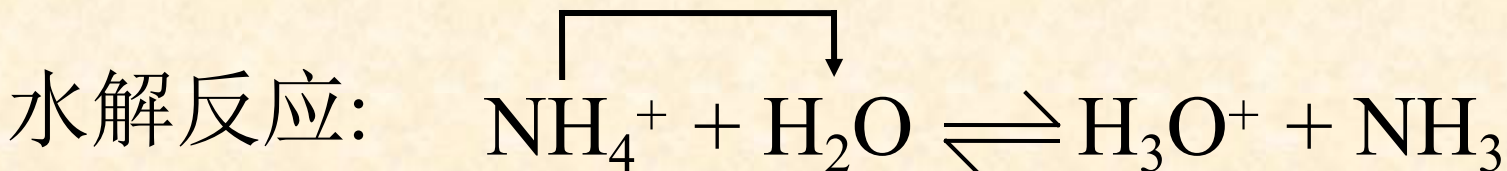
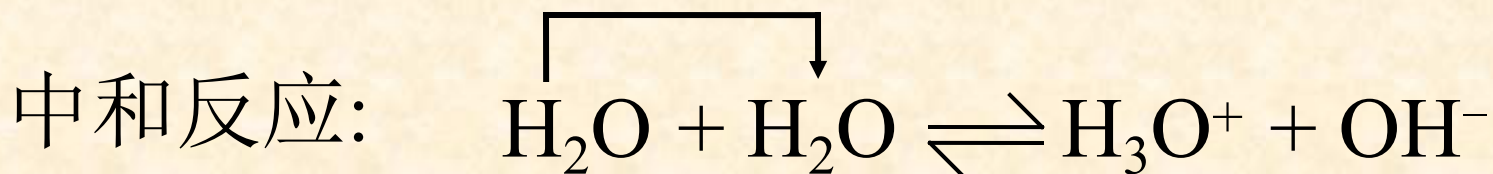
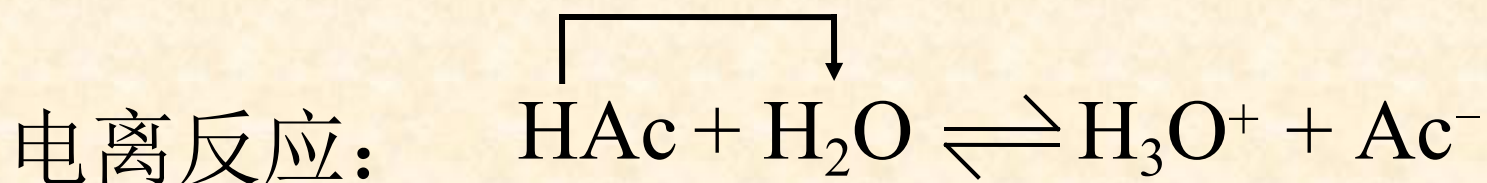
共轭酸碱对 (conjugate acid-base pair)

Acid		Proton	Conjugate Base	Base		Proton	Conjugate Acid
HCl	→	H ⁺	Cl ⁻	H ₂ O	+	H ⁺	H ₃ O ⁺
H ₂ SO ₄	→	H ⁺	HSO ₄ ⁻	NH ₃	+	H ⁺	NH ₄ ⁺
H ₂ O	→	H ⁺	OH ⁻	OH ⁻	+	H ⁺	H ₂ O
HSO ₄ ⁻	→	H ⁺	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	+	H ⁺	HS ⁻
NH ₄ ⁺	→	H ⁺	NH ₃	CO ₃ ²⁻	+	H ⁺	HCO ₃ ⁻
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	→	H ⁺	[Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	F ⁻	+	H ⁺	HF
				[Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺	+	H ⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺

质子理论中无盐的概念，电离理论中的盐，在质子理论中都是离子酸或离子碱，如 NH₄Cl 中的 NH₄⁺ 是离子酸，Cl⁻ 是离子碱。

2、酸碱反应:

由于酸碱的共轭关系，质子理论认为酸碱反应的实质是两个共轭酸碱对之间的质子的传递或转移。而水溶液中的电离反应、中和反应以及盐的水解反应等均属于酸碱反应，其实质都是质子的传递或转移。如：



3、酸碱的强度

酸碱的强度就是酸给出或碱接受质子倾向大小的程度。因此酸碱的强度是相对的。

确定酸碱的相对强度，通常有两种方法：

A、从反应的方向确定：

酸碱反应的基本方向是：

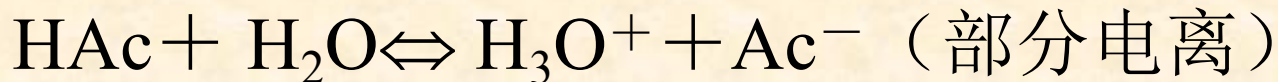
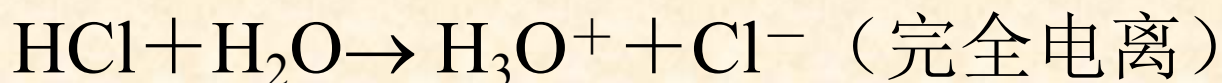
强酸 + 强碱 = 弱酸 + 弱碱（式中强弱均指相对而言）。

如： $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

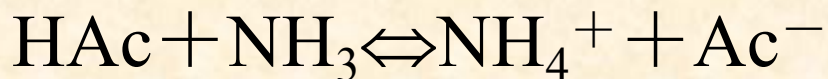
因此可知，酸性是 $\text{HCl} > \text{NH}_4^+$ ，碱性是 $\text{NH}_3 > \text{Cl}^-$

B、 选取一种溶剂作为标准， 确定酸或碱的相对强度。

在水溶液中， 比较酸的强弱， 通常以水做标准的质子接受体。



质子理论认为， 酸碱的强弱只是相对的， 不是固定不变的。 如： HAc在水中是弱酸， 但在NH₃中却是强酸：



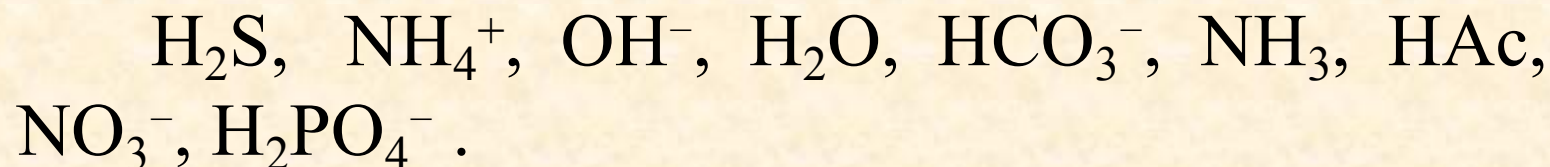
即酸碱的强弱总是相对于某种溶剂而言。

总之，酸碱的强弱首先取决于物质的本性，其次还与溶剂性质有关。对于同一物质，溶剂的酸性愈强，溶质的酸性愈弱，它的碱性就愈强，相反，溶剂的碱性愈强，则溶质的碱性愈弱，它的酸性愈强。

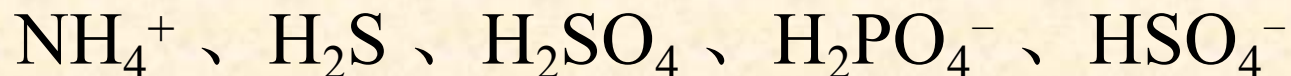
对于酸碱强度的定量问题，质子理论也与电离理论一样，可以用酸常数 (K_a) 和碱常数 (K_b) 来定量地衡量在一定溶剂中酸或碱的强度。

例：

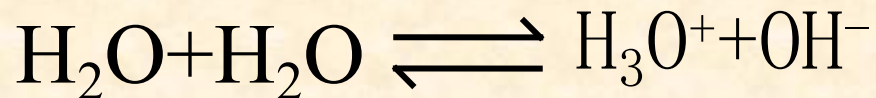
1、根据酸碱质子理论，在水溶液中，下列分子或离子中哪些只是酸？哪些只是碱？哪些既是酸又是碱？



2、写出下列各分子或离子的共轭碱的化学式：



9--2 水的离子积和pH



这是水的质子自递作用，亦称自偶电离。

上式可简写为： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

达到平衡时有： $K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ 。由于水的电离很微弱，电离前后水的浓度几乎不变，故可看作是常数。则有 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w$ (水的离子积)，因在295K时 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ (mol/L)}$ 所以 $K_w = 10^{-14}$ 。与温度有关，常温下可看作常数。

平衡常数: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

295K时, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

水的离子积常数与温度的关系

T/K	K_w	T/K	K_w
273	1.3×10^{-15}	298	1.27×10^{-14}
291	7.4×10^{-15}	323	5.6×10^{-14}
295	1.00×10^{-14}	373	7.4×10^{-13}

溶液的pH值和[H⁺]的关系

通常用[H⁺]表示溶液的酸度，用[OH⁻]表示溶液的碱度。根据水的离子积含义，溶液的酸度和碱度可以统一用[H⁺]表示。

中性溶液： $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{mol/L}$

酸性溶液： $[H^+] > [OH^-]$ ， $[H^+] > 10^{-7} \text{mol/L}$

碱性溶液： $[H^+] < [OH^-]$ ， $[H^+] < 10^{-7} \text{mol/L}$

pH值：溶液中氢离子浓度的负对数称为pH值。即：

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

溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 亦可以用 pOH 来表示：

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

在室温下， $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}} = 10^{-14}$ ，两边取负对数，得：

$$(-\lg[\text{H}^+]) + (-\lg[\text{OH}^-]) = 14$$

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

pH 和 pOH 均可作为溶液酸碱性的量度，但通常都习惯应用 pH 值来表示。

pH 值一般仅适用于 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 在 1mol/L 以下的溶液，当溶液的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 大于 1mol/L 时，则常用摩尔浓度表示，而不用 pH 值表示。

pH 和 pOH 关系

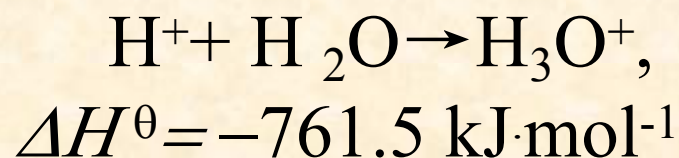
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{W}} = 10^{-14} \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{W}} = 14$$

pH = 7 则 pOH = 7 中性溶液

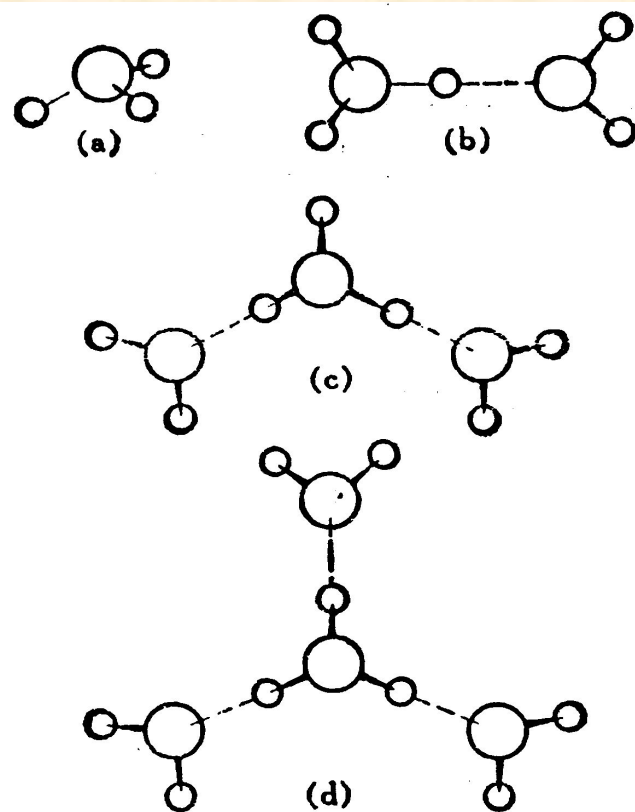
pH < 7 则 pOH > 7 酸性溶液，pH越小酸性越强

pH > 7 则 pOH < 7 碱性溶液，pH越大碱性越强

水溶液中 H^+ 以何种形式存在？



此时 $c(\text{H}^+) \approx 10^{-130} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，
若要在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}^+$ 的水
溶液中找到一个未水合的 H^+ ，
则体积要大到可容纳 10^{70} 个地
球。



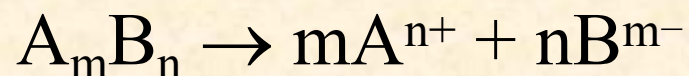
水合质子的结构

(a) H_2O (b) H_3O^+ (c) H_3O^+ (d) H_3O^+

9--3 酸碱盐溶液中的电离平衡

一、强电解质

在水溶液中能完全电离成离子的电解质称为强电解质。（如：NaCl, KBr等）



强电解质在经典理论上，在溶液中是完全电离的，但是由于离子间的相互作用，每一个离子都受到相反电荷离子的束缚，这种离子间的相互作用（与溶液中的离子强度有关）使溶液中的离子并不完全自由，其表现是：溶液导电能力下降，电离度下降，依数性异常。



二、弱电解质

弱电解质：在水溶液中部分电离的电解质。

弱电解质的电离是可逆的，当弱电解质溶于水时，开始时电离速度大于分子化的速度，随着溶液中离子数目的增多，分子化的速度增大，电离速度相应降低，当两者速度相等时，达到了动态平衡，这种平衡称为弱电解质的电离平衡。如：

HAc的电离平衡： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

其平衡常数的表达式为：

$$K_a = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$$

K_a 称为弱酸电离平衡常数，简称电离常数。





电解质的电离常数随温度的变化而变化。

而由电离常数的大小可以衡量电解质的相对强弱。

一元弱酸HA的电离常数 K_a 的通式是：



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

同理：一元弱碱BOH的电离常数 K_b 的通式为：

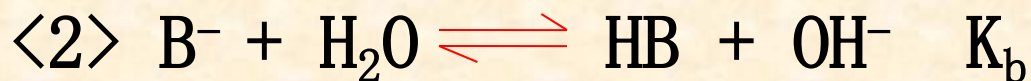
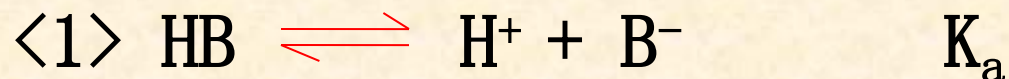


$$K_b = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/[\text{BOH}]$$

以上弱电解质的电离常数表明：在电离达到平衡时，已电离的各离子浓度的乘积与未电离的分子浓度的比值是一常数。



对于共轭酸碱对:



在共轭酸碱对中, K_a 越大, K_b 越小。不同一元弱酸, K_a 越大, 电离度越大, 酸性越强。(多层平衡规则)

如: NH_3 的 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$,

则: NH_4^+ 的 $k_a = k_w / k_b = 10^{-14} / (1.77 \times 10^{-5}) = 5.64 \times 10^{-10}$

电离度：是电离达到平衡时弱电解质电离的百分率。

$$\alpha = \frac{\text{弱电解质已电离的浓度}}{\text{弱电解质的起始浓度}} \times 100\%$$

电解质的电离度的大小除了与电解质的本性有关外，还与溶液的浓度，温度等因素有关，同一电解质，在一定的温度下，浓度越小，电解度越大(可根据化学平衡移动原理说明)。

注意的是：电解质的电离常数和电离度都能表示弱电解质电离程度的大小，或者说它们都是电解质强弱的标志，但它们是两个不同的概念。

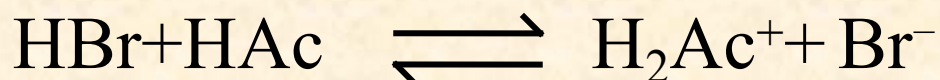
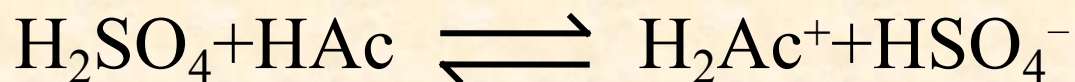
三、拉平效应和区分效应

将酸的强度拉平（即酸的强弱在溶剂中表现不出来）的作用称为溶剂的拉平效应。具有拉平效应的溶剂称为拉平溶剂。如：



同理，液氨对HAc和HCl具有拉平效应，是HAc和HCl的拉平溶剂，醋酸对NaOH和NH₃具有拉平效应，是NaOH和NH₃的拉平溶剂。

能够将酸或碱的强弱区分的作用称为溶剂的区分效应，具有区分效应的溶剂称为区分性溶剂。如：



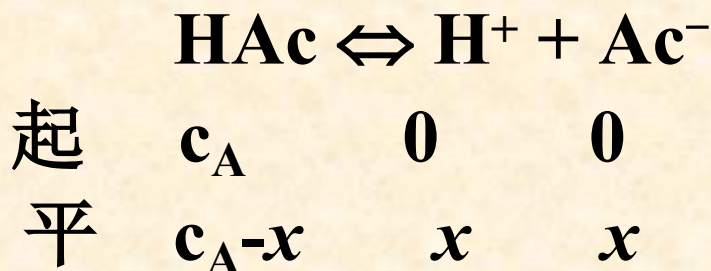
在非水溶剂如甲醇中，可以区分出氢卤酸的相对强弱为 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ，甲醇是这些强酸的区分溶剂，甲醇的作用称为区分效应

溶剂的拉平效应和区分效应与溶质、溶剂的酸、碱相对强度有关。如水是 HCl 、 HBr 、 HI 等强酸的拉平溶剂，而对 HCl 、 HNO_2 、 HAc 、 H_2CO_3 来说却是区分溶剂，在水中它们的酸性的强弱可以显示出明显的差别。

9--4 水溶液化学平衡的计算

一、一元弱酸

对于一元弱酸，其pH值计算如下：设达平衡时溶液中 H^+ 浓度为 x ，则



$$K_a = [H^+][Ac^-] / [HAc] = x x / (c_A - x)$$

当 $c_A/K_a \geq 500$, $c_A - x \approx c_A$

$$x^2 = K_a c_A$$

$$[H^+] = x = \sqrt{K_a c}$$

例、计算下列各浓度的HAc溶液的 $[H^+]$ 和电离度，

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

(1) 0.1 mol dm^{-3}

(2) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

解： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

起 c_A 0 0

平 $c_A - x$ x x

(1) $K_a = [\text{H}^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = x^2 / 0.1 - x$

$$c_a/K = 0.1 / 1.8 \times 10^{-5} > 500, \quad 0.1 - x \approx 0.1$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\alpha = [\text{H}^+] / c_A = 1.3\%$$

(2) $c_A/K < 500$ ，故不能近似计算。

$$x^2/c - x = 1.8 \times 10^{-5}$$

解一元二次方程： $x^2 + 1.8 \times 10^{-5} x - 1.8 \times 10^{-5} c = 0$

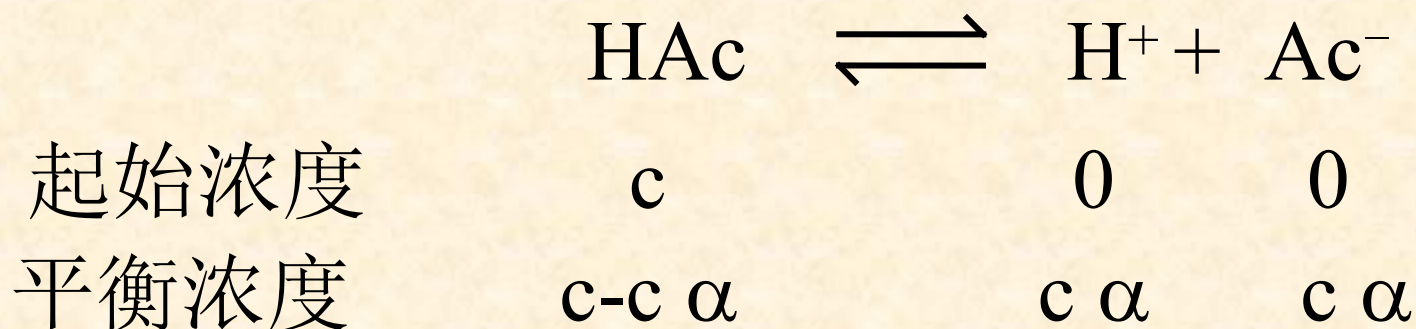
$$x = [\text{H}^+] = 7.16 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\alpha = 71.6 \%$$



电离常数与电离度的关系

以HAc为例说明。设开始时HAc的浓度为 c ，它的电离度为 α ，则：



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

当 $c_{\text{酸}}/K_a \geq 500$ ，即 $\alpha < 5\%$ 时， $1 - \alpha \approx 1$

$$K_i = c\alpha^2$$

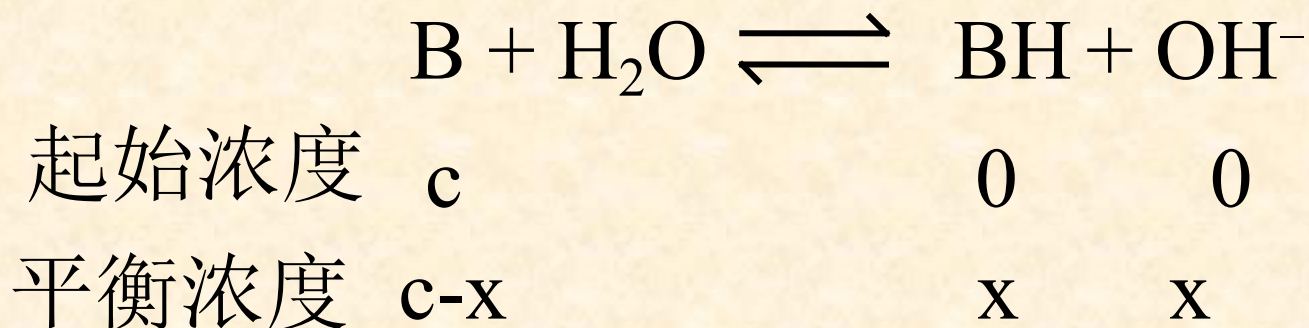
$$K_i \approx c \alpha^2 \quad \text{或} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_i}{c}}$$

上式称为**稀释定律公式**，它的意义是：同一弱电解质的电离度近似与其浓度的平方根成反比，溶液越稀，电离度越大。不同弱电解质，它们的电离度分别与其电离常数的平方根成正比，电离常数大的，电离度也大。

上面的稀释定律只适用于一元弱酸、弱碱或多元弱酸、弱碱的第一步电离。

二、一元弱碱

以B表示为一元弱碱。设开始时B的浓度为c，平衡时[OH⁻]的浓度为x，则



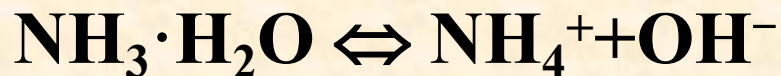
$$K_b = \frac{[BH][OH^-]}{[B]} = \frac{(x)^2}{c-x}$$

当 $c/K_b \geq 500$, 即 $\alpha < 5\%$ 时, $c-x \approx c$

$$K_b = x^2 / c \quad [OH^-] = x = \sqrt{K_b c}$$

计算 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 、pH和氨水的电离度。

解：



平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ $0.100-x$ x x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{x \cdot x}{0.100-x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c / K_b(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = 0.100 / (1.8 \times 10^{-5}) > 500$$

$$[\text{OH}^-] = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-3}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg(7.5 \times 10^{-12}) = 11.12$$

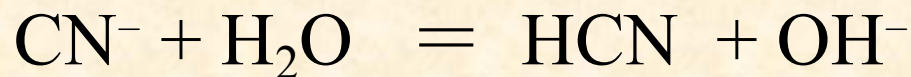
$$\alpha = \frac{c}{c} \times 100\% = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100\% = 1.34\%$$



例 将3.25 g固体KCN配成500 ml水溶液，计算溶液的pH值？(已知HCN的 $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$)

解： KCN在水中完全电离，则

$$CN^- \text{ 的浓度} = 3.25/65 \times 0.5 = 0.1 \text{ mol/L}$$



$$\text{平:} \quad c - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

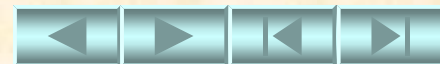
$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{(x)^2}{c-x}$$

$$K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / 4.9 \times 10^{-10} = 2.01 \times 10^{-5}$$

$$\text{而} \quad C / K_b = 0.1 / 2.01 \times 10^{-5} \gg 500$$

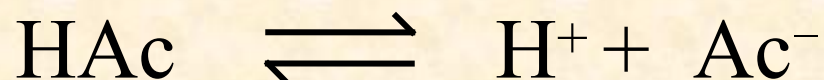
$$[OH^-] = x = \sqrt{K_b c} = \sqrt{2.01 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 2.85, pH = 11.15$$



三、同离子效应

在弱电解质中，加入同弱电解质具有相同离子的强电解质，可使弱电解质的电离度降低，此现象称为**同离子效应**。（浓度对平衡的影响）如在HAc溶液中加入NaAc溶液：

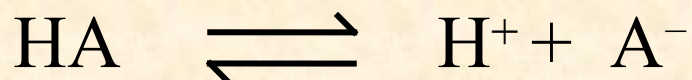


溶液中 Ac^- 大大增加，平衡向左移动，降低了HAc的电离度。

同离子效应：向弱电解质中加入具有相同离子（阳离子或阴离子）的强电解质后，解离平衡发生左移，降低电解质电离度的作用**称为同离子效应**， α 降低。

有同离子效应时，一元弱酸 $[H^+]$ 的计算：

以HA代表一元弱酸，其起始溶液为 $c_{\text{酸}}$ ，具有共同离子盐的起始浓度为 $c_{\text{盐}}$ ，设电离达到平衡时 $[H^+]$ 为 x ，则



起始浓度

$c_{\text{酸}}$

0

$c_{\text{盐}}$

平衡浓度

$c_{\text{酸}} - x$

x

$c_{\text{盐}} + x$

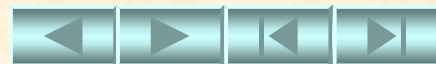
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot (c_{\text{盐}} + x)}{c_{\text{酸}} - x}$$

由于HA为弱酸，且存在同离子效应，其电离度会更小，所以 $c_{\text{盐}} + x \approx c_{\text{盐}}$ ， $c_{\text{酸}} - x \approx c_{\text{酸}}$ ，则：

$$K_a = \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

$$x = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

$$\text{即：} [H^+] = x = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$



$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

同理推导出一元弱碱及其盐共存时 $[\text{OH}^-]$ 的近似公式:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$$

在0.10mol/L HAc溶液中加入NaAc晶体, 使NaAc的浓度为0.10mol/L, 计算溶液中 $[\text{H}^+]$ 和HAc的电离度 α , 已知 $K_{\text{HAc}} = 1.76 \times 10^{-5}$ 。

解: 根据 $[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 1.76 \times 10^{-5} \times 0.1/0.1 \\ &= 1.76 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\alpha = [\text{H}^+]/c = 1.76 \times 10^{-5}/0.1 = 1.76 \times 10^{-2} \%$$



四、多元弱酸的电离

含有两个或以上可电离的 H^+ 离子的弱酸称为多元弱酸。
如: H_2CO_3 , H_3PO_4 等。

多元弱酸在水溶液中是分步进行电离的, 称为分级电离, 对应于每一级电离的相应的电离常数称为分级电离常数。如 H_3PO_4 :



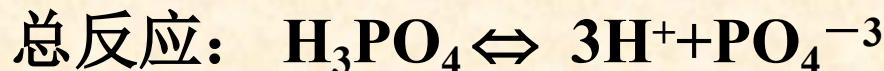
$$K_{a1} = ([\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7.08 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = ([\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]) / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.23 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = ([\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{HPO}_4^{2-}] = 4.37 \times 10^{-13}$$



$$K_a = ([\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{H}_3\text{PO}_4] = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}$$

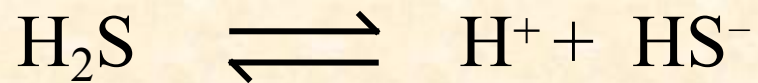
多元弱酸的电离平衡计算要注意几点：

- 1、在多元弱酸溶液中，由于 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，所以溶液中的氢离子主要来源于一级电离，因此计算溶液中的氢离子浓度时，只考虑一级电离（当 $K_1/K_2 \geq 10^2$ 时），按一元弱酸处理。
- 2、在多元弱酸溶液中，氢离子浓度只有一个，它必须同时满足溶液中所有的平衡关系式。

例：室温下，饱和 H_2S 水溶液中， $c_{\text{H}_2\text{S}}=0.10\text{mol/L}$ ，求该溶液的 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 。

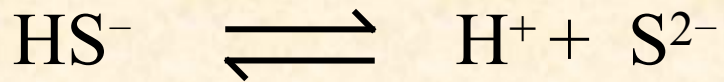
解：由于 $K_1=5.7\times 10^{-8}$ ， $K_2=1.2\times 10^{-15}$ $K_1/K_2\geq 10^2$ 所以 H_2S 作一元酸处理。

设电离平衡时溶液中的 H^+ 的浓度为 x



由于 $c_{\text{酸}}/K_1.>500$ 所以 $0.1-x \approx 0.1$

$$K_a=x^2/0.1=5.7\times 10^{-8} \quad x=[\text{H}^+]=7.5\times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_2=[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-]$$

由于第二步电离非常小,可认为 $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$ 则:

$$[\text{S}^{2-}]=K_2=1.2\times 10^{-15}$$

$$[\text{OH}^-]=K_w/[\text{H}^+]=1.3\times 10^{-10}$$

例： 在 0.3 mol dm^{-3} 的盐酸溶液中通入 H_2S 水溶液至饱和，求溶液中的 $[\text{HS}^-]$ 和 $[\text{S}^{2-}]$ 。 $K_1 = 5.7 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$

解： 设电离平衡时溶液中的 HS^- 的浓度为 x

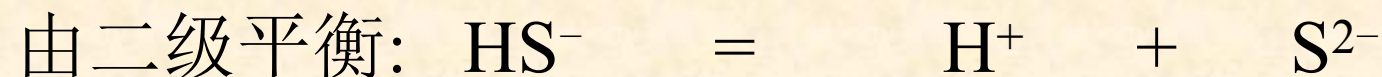


起始浓度 0.1 0.3 0

平衡浓度 0.1 0.3 x

$$K_1 = [\text{HS}^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{S}]$$

$$[\text{HS}^-] = K_1 \times 0.1 / 0.3 = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



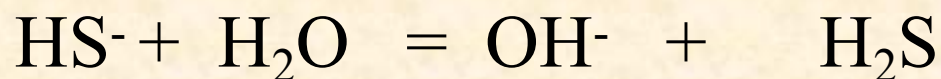
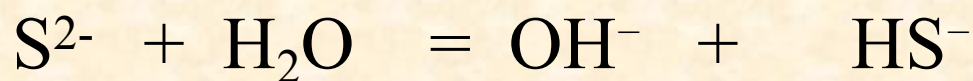
平衡浓度： 1.9×10^{-8} 0.3 y

$$K_2 = [\text{S}^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HS}^-]$$

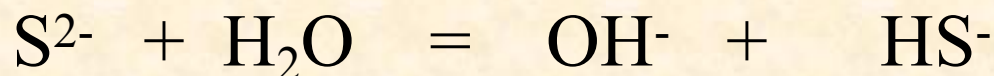
$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] = y &= K_2 [\text{HS}^-] / [\text{H}^+] = 1.2 \times 10^{-15} \times 1.9 \times 10^{-8} / 0.3 \\ &= 7.6 \times 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

计算0.1mol/LNa₂S溶液中, [S²⁻]、 [OH⁻] 以及S²⁻ 的电离度.

解: S²⁻ 在水溶液中的分步电离平衡



由于 $K_{b1} \gg K_{b2}$, 溶液[OH⁻] 取决于第一步电离,



起始浓度	0.1	0	0
平衡浓度	x	$0.1 - x$	$0.1 - x$

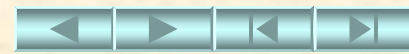
$$[\text{OH}^-][\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] = 8.3,$$

$$(0.1-x)^2 / x = 8.3 \quad 0.1-x \approx 0.1$$

$$x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{OH}^-] = 0.1 - 1.2 \times 10^{-3} = 9.9 \times 10^{-2} = [\text{HS}^-]$$

$$\alpha \% = (0.1 - 1.2 \times 10^{-3} / 0.1) \times 100 = 99\%$$



9--5 缓冲溶液

一、定义：

缓冲溶液：加入少量酸或少量碱或稀释而本身pH值不发生显著改变的溶液称为缓冲溶液。

缓冲溶液具有的抵抗外加少量酸或碱的作用称为缓冲作用。

下面是一份实验报告：

溶液	溶液pH值	滴一滴0.1M HCl 后的pH值	滴一滴0.1M NaOH后的pH值
4ml H ₂ O	7.0	3	11
4ml HAc + NaAc (均为0.1 mol · L ⁻¹)	4.7	4.7	4.7

缓冲溶液的特性：向缓冲溶液中加入少量强酸或强碱或将溶液适当稀释，而溶液本身pH值能保持相对稳定

二、缓冲溶液的组成

有以下几种:

A、弱酸及其盐。

如 $\text{HAc}-\text{NaAc}$, $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 的混合液。

B、弱碱及其盐 。

如: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

C、多元酸的酸式盐及其次级酸盐。

如: $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

三、缓冲溶液的缓冲原理

在HAc—NaAc的混合液中，存在着下列电离：



$$K_a = [\text{H}^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}]$$

$$[\text{H}^+] = K_a[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-]$$

溶液中由于NaAc完全电离而产生的Ac⁻浓度较大，同时由于同离子效应使HAc的电离平衡向生成HAc分子一方移动，使[HAc]的浓度接近未电离时的浓度。因此，溶液中弱酸分子与弱酸根离子浓度较大。加入少量强酸时，溶液中大量的Ac⁻与外加的少量的H⁺结合成HAc，当达到新平衡时，c(HAc)略有增加，c(Ac⁻)略有减少，[HAc] / [Ac⁻]变化不大，即[H⁺] = K_a[HAc] / [Ac⁻]变化不大，因此溶液的c(H⁺)或pH值基本不变。

四、缓冲溶液的计算

缓冲溶液的计算可以根据同离子效应的公式进行。

设酸HA的浓度为 $c_{\text{酸}}$ ，盐MA的浓度为 $c_{\text{盐}}$ 。由前面的讨论可知：

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

两边取对数得：

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

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

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

同理：对于弱碱及其盐组成的缓冲溶液亦有：

$$[OH^-] = \frac{K_b c_b}{c_{\text{盐}}}$$

$$pOH = pK_b - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$$

例：今有含0.10mol/L HAc和0.10mol/L NaAc的缓冲溶液(已知 $K_{\text{HAc}}=1.76 \times 10^{-5}$)计算：

- A. 该缓冲溶液的pH值.
- B. 100mL缓冲溶液中加入1.0mL1.0mol/L HCl溶液后溶液的pH值.
- C. 100mL缓冲溶液中加入1 mL1.mol/L NaOH溶液后溶液的pH值.

解：A.
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = 4.75 - \lg(0.1/0.1) = 4.75$$

B. 加入HCl溶液后,溶液的总体积为 101mL

$$[\text{HAc}] = 0.1 \times 100/101 = 0.099 \quad \text{mol/L}$$

$$[\text{NaAc}] = 0.1 \times 100/101 = 0.099 \quad \text{mol/L}$$

$$[\text{HCl}] = 1 \times 1/101 = 0.0099 \quad \text{mol/L}$$

由于HCl电离出的 H^+ 将与 Ac^- 作用生成HAc,所以

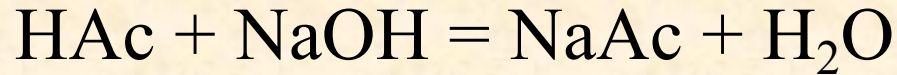
$$[\text{HAc}] = 0.099 + 0.0099 = 0.1089 \quad \text{mol/L}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.099 - 0.0099 = 0.0891 \quad \text{mol/L}$$

所以：
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = 4.75 - \lg(0.1089/0.0891) = 4.66$$

例：配制pH=5.00的缓冲溶液,需在50ml 0.10mol/L的HAc溶液中加入0.10mol/L的NaOH多少毫升？已知pKa=4.75

解：加入NaOH后，溶液所起的反应为：



则由反应所得的NaAc和与反应NaOH所剩下HAc的组成缓冲溶液。

根据： $\text{pH} = \text{pKa} - \lg(c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}})$ 得：

$$\lg(c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}) = \text{pKa} - \text{pH} = 4.75 - 5 = -0.25 = \lg(n_{\text{酸}}/n_{\text{盐}})$$

设所加入的0.10mol/L的NaOH的量是x毫升。

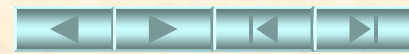
则其mol量为 $n=0.1x$ mol, 即所生成的NaAc的mol量为 $n=0.1x$ mol。

所以有： $\lg(n_{\text{酸}}/n_{\text{盐}}) = \lg[(50 \times 0.1 - 0.1x)/0.1x] = -0.25$

$$x / (50 - x) = 1.78$$

$$x = 32 \text{ 毫升}$$

答：

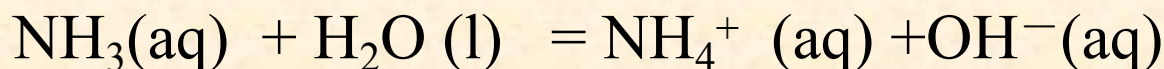


若在 50.00 mL 0.150 mol · L⁻¹ NH₃ (aq)和 0.200 mol · L⁻¹ NH₄Cl组成的缓冲溶液中，加入0.100 mL 1.00 mol · L⁻¹的HCl，求加入HCl前后溶液的pH值各为多少？

解：加入 HCl 前

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{p}K_b^{\ominus} + \lg \frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}^+) } \\ &= 14 - (-\lg 1.8 \times 10^{-5}) + \lg \frac{0.150}{0.200} = 9.26 + (-0.12) = 9.14 \end{aligned}$$

加入 HCl 后： $c(\text{HCl}) = \frac{1.00 \times 0.100}{50.10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



平衡浓度 0.150-0.0020-x 0.200+0.0020+x x

$$\frac{(0.202 + x)x}{0.148 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

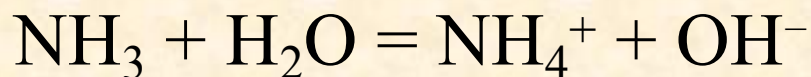
$$x = 1.3 \times 10^{-5} \quad c(\text{OH}^-) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4.89 \quad \text{pH} = 9.11$$

欲配制pH=9.20的缓冲溶液500ml，并要求溶液中的NH₃·H₂O浓度为1.0mol/L，需浓度为15mol/L的浓氨水和固体NH₄Cl各多少？

解：由 pH=9.20，得：pOH=14.00-9.20=4.80，

即 $[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-5} \text{mol/L}$



由 $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$

则： $[\text{NH}_4^+] = K_b [\text{NH}_3] / [\text{OH}^-]$

$$= 1.77 \times 10^{-5} \times 1.0 / 1.6 \times 10^{-5} = 1.1 \text{ mol/L}$$

得所需的NH₄Cl质量为： $53.5 \times 1.1 / 0.5 = 29 \text{ (g)}$

所需浓度为15mol/L的浓氨水的体积为：

$$V = 1.0 \times 0.5 / 15 = 0.033 \text{L} = 33 \text{ml}$$

缓冲溶液的选择和配制原则:

① 所选择的缓冲溶液, 除了参与和 H^+ 或 OH^- 有关的反应以外, 不能与反应系统中的其它物质发生副反应;

② pK_a 或 $14-\text{pK}_b$ 尽可能接近所需溶液的pH值;

欲配制的缓冲
溶液的 pH 值

应选择的缓冲组分

pH = 5	HAc - NaAc	$\text{pK}_a = 4.74$
pH = 7	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{pK}_{a2} = 7.21$
pH = 9	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$	$14 - \text{pK}_b = 9.26$
pH = 10	$\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{pK}_{a2} = 10.33$
pH = 12	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{pK}_{a3} = 12.35$

③ 若 pK_a 或 $14-\text{pK}_b$ 与所需pH不相等, 依所需pH调

整。 $\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$ 或 $\frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}^+)}$ 。