

6.2 酸碱平衡

- ★ 6.2.1 酸碱理论
- ★ 6.2.2 弱电解质的解离平衡
- ★ 6.2.3 缓冲溶液

6.2.1 酸碱理论

1. 酸碱质子理论

1) 质子酸碱的定义

凡能给出质子 (H^+) 的物质都是酸；凡能接受质子的物质都是碱。

在质子理论中, 酸和碱不局限于分子, 还可以是阴, 阳离子. 若某物质既能给出质子又能接受质子 (既是酸又是碱) 称为酸碱两性物质. 如 HSO_4^- , NH_3 , HCO_3^- 等.

在质子理论中没有盐的概念。

2) 共轭酸碱对

21世纪高等院校教材

根据酸碱质子理论, 酸和碱不是孤立的. 酸给出质子后生成碱, 碱接受质子后变成酸, 这种对应关系互称为**共轭关系**.



右边的碱是左边酸的共轭碱; 左边的酸又是右边碱的共轭酸.

酸越强, 它对应的共轭碱的碱性就越弱; 反之, 酸越弱, 它对应的共轭碱就越强.

思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

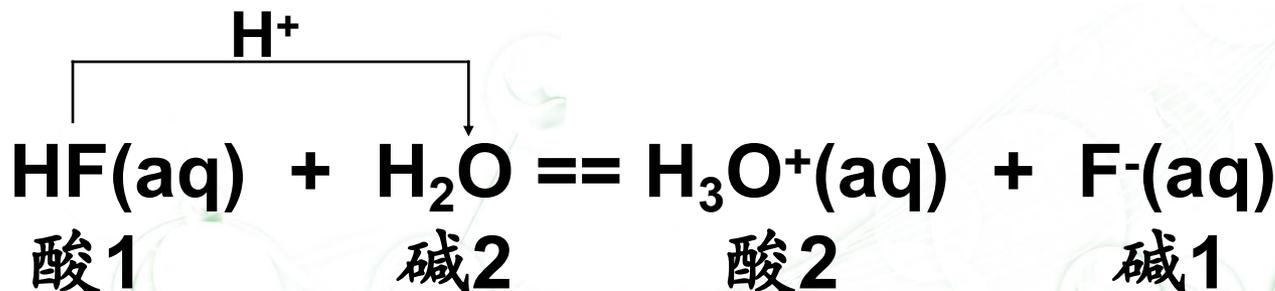
副 编 李 彬

6.4 共轭酸碱之间具有什么关系?
 SO_4^{2-} 是否是 H_2SO_4 的共轭碱?

3) 酸碱反应的实质

酸碱反应的实质就是两个共轭酸碱对之间质子传递的反应。

a、酸碱电(解)离反应:



b、酸碱中和反应:



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

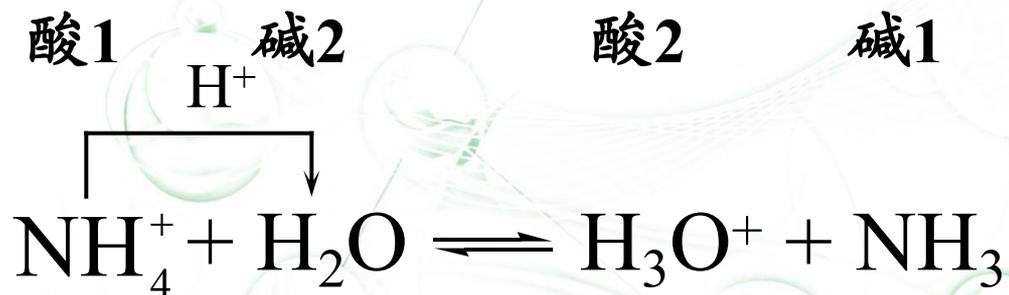
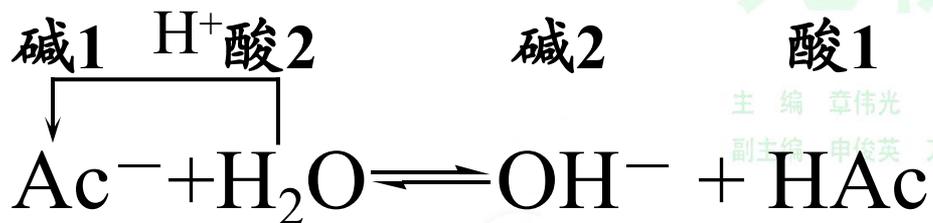
c、盐类水解反应

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



4) 酸碱质子理论的局限

质子理论扩大了电离理论中酸碱的范围,又可在非水溶剂或气态下使用.但因以质子放出和接受为标准,对不含氢的化合物就不能解释.

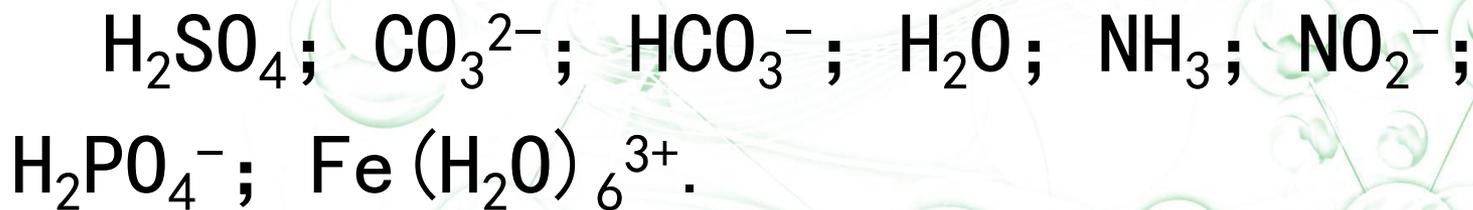
练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.5 指出下列物质哪些是酸, 哪些是碱, 哪些既是酸又是碱(两性), 并写出它们对应的共轭碱或酸的形式.



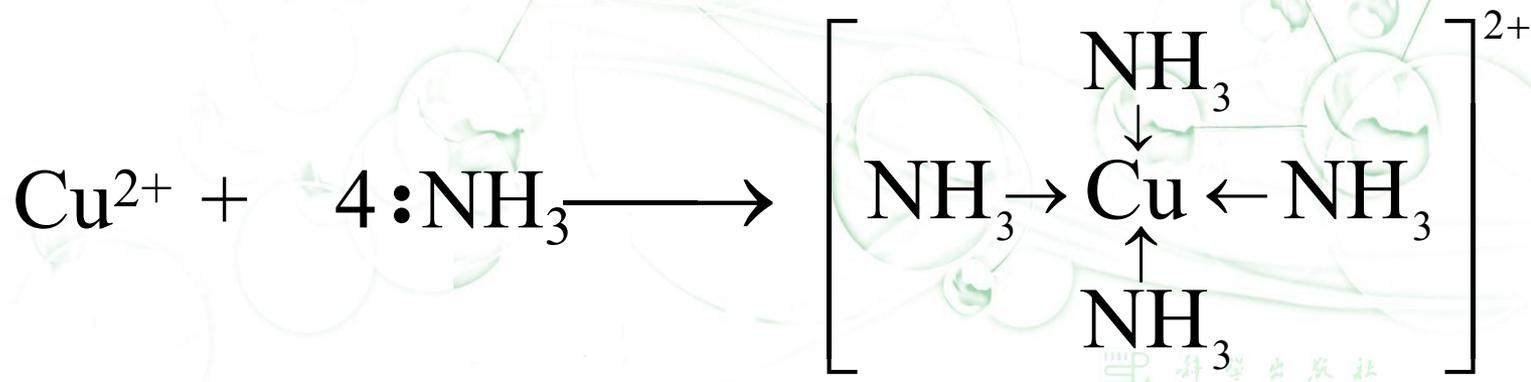
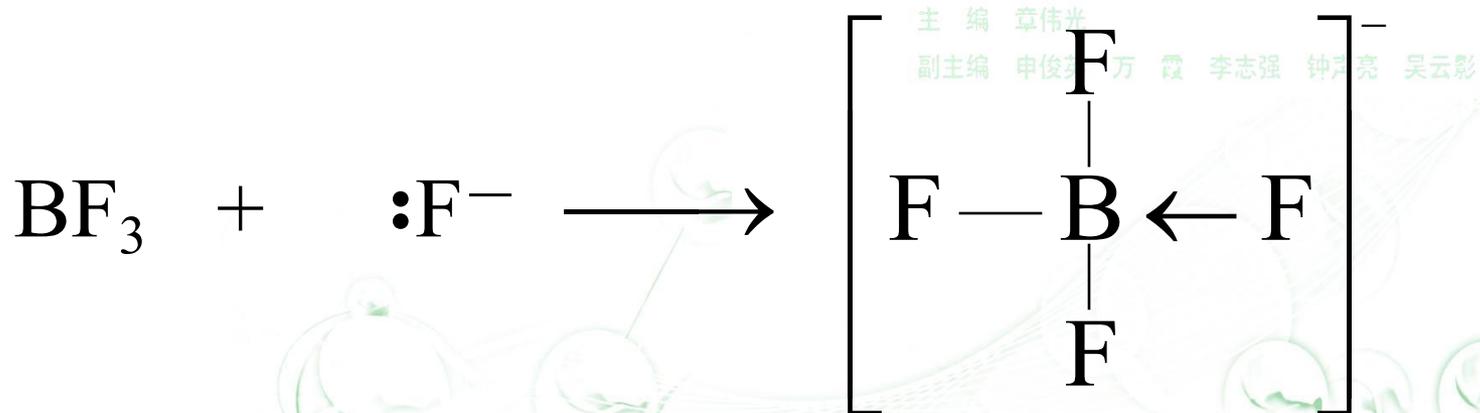
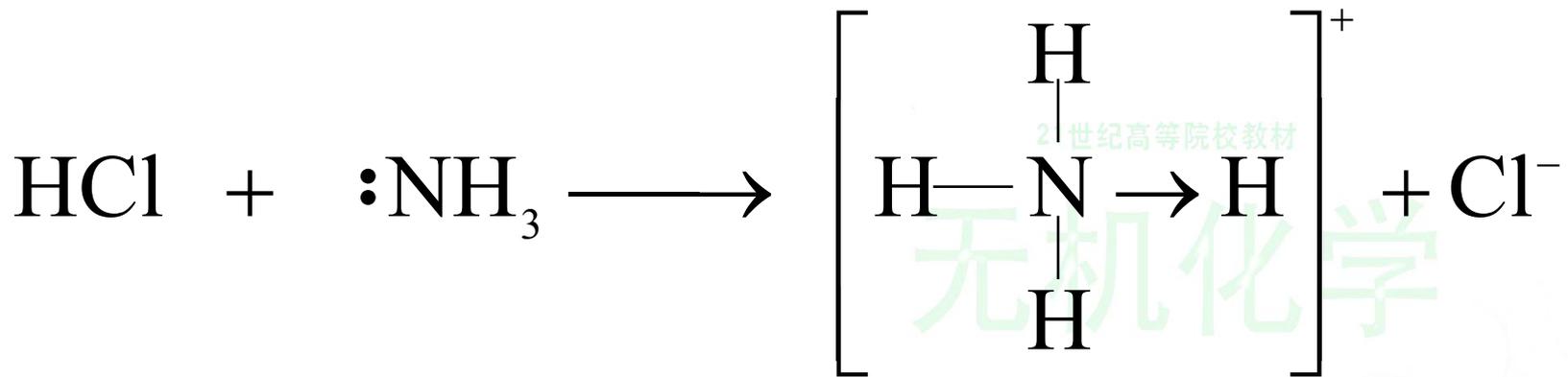
2. 酸碱电子理论

1) 电子(路易斯)酸碱的定义

路易斯酸：凡是接受电子对的分子、离子或原子。如 Fe^{3+} ， Na^+ ， Ag^+ ， BF_3 等。

路易斯碱：凡是给出电子对的离子或分子。如： X^- ， :NH_3 ， :CO ， $\text{H}_2\text{O:}$ 等。

酸碱反应的实质是通过配位键形成酸碱配合物



2) 电子理论的应用

根据电子理论：金属离子都是酸，与金属离子结合的不不管是阴离子或中性分子都是碱。而一切盐类、金属氧化物等大多数无机化合物都是酸碱配合物。

3) 电子理论的优缺点

进一步扩大了酸和碱的范围，排除了必须有氢原子的限制。但这一理论太笼统，使人不易掌握酸碱的特性，难以确定酸碱的相对强弱。

练习题

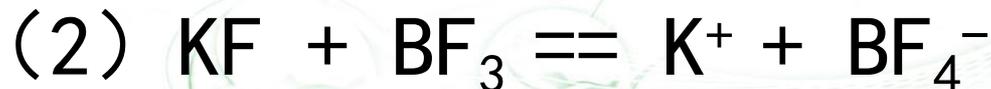
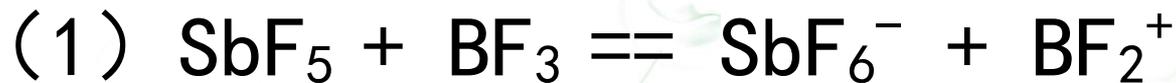
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.6 根据酸碱电子理论，判断 BF_3 在下列两个反应中所起的作用。



在(1)反应中它是_____；在(2)反应中它是_____。

6.7 NH_3 , Cu^{2+} , HCO_3^- , Cl^- 四种分子和离子中:

- (1) 既是质子酸又是质子碱有_____;
它们对应的共轭酸和共轭碱是_____;
- (2) 既是Lewis(电子)碱又是质子碱的有_____;
- (3) 是Lewis酸而不是质子酸有_____;
- (4) 是质子酸而不是Lewis酸的是_____.

3. 软硬酸碱理论

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 软硬酸碱的定义

① 硬酸

电荷数较高, 半径小, 外层电子被原子核束缚得较紧因而不易变形(极化率小)的阳离子. 如碱金属的 M^+ 离子, 碱土金属的 M^{2+} 离子, Al^{3+} , Sc^{3+} , RE^{3+} (稀土), 高价阳离子 Ti^{4+} 等.



② 软酸

电荷数较少, 半径较大, 外层电子被原子核束缚得比较松, 因而容易变形(极化率较大)的阳离子. 如 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Br_2 , I_2 , BH_3 等.

③ 交界酸

介于软酸与硬酸之间的酸. 如 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , $\text{B}(\text{OH})_3$, SO_2 等.



无机化学

④ 硬碱

电负性大(吸引电子能力强)半径小, 难被氧化(不易失去电子), 不易变形(难被极化)的Lewis碱. 如 F^- , Cl^- , H_2O , OH^- , O^{2-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- 等.

⑤ 软碱

电负性小(吸引电子能力弱)半径较大,易被氧化(易失去电子),容易变形(易被极化)的Lewis碱. 如 I^- , H^- , SCN^- , CO , CN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_2S , RS^- 等.

⑥ 交界碱

介于软碱与硬碱之间的碱. 如 NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N_2 , $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N , N_3^- 等.

2) 软硬酸碱原则

硬酸配硬碱, 软酸配软碱; 但软硬不相配
(即形成的酸碱配合物稳定性差)

因为硬-硬, 软-软结合能形成稳定配合物, 且反应速度较快. 而硬-软结合的倾向较小, 所形成的配合物不够稳定, 且反应速度较慢. 交界酸碱不论对象是硬还是软, 均能与之反应, 所形成配合物的稳定性及反应速度适中.

3) 软硬酸碱理论的应用

21世纪高等院校教材

软硬酸碱理论能够对无机化学中许多繁杂的现象进行一定说明或归纳. 例如汞, 银, 铅等过渡元素的离子都是软酸, S^{2-} 是软碱, 它们形成的矿物一般是硫化物. 而 I A, II A 等主族元素以及某些过渡元素的离子为硬酸, 它们形成的的矿物一般是氧化物, 氟化物, 碳酸盐和硫酸盐, 因为 O^{2-} , F^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 均为硬碱.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟元

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.8 根据软硬酸碱概念, 下列物质属软酸的是 ()

(A) H^+ (B) Ag^+ (C) NH_3 (D) AsH_3

6.9 请用软硬酸碱理论解释为什么Hg在自然界中以辰砂(组成为HgS)矿形式存在?

6.2.2 弱电解质的解离平衡

1. 水的解离与水溶液的pH值

1) 水的离子积

在任何水溶液中存在水的自偶解离平衡



其平衡常数

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

水的离子积

离子平衡浓度

295K下，纯水： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

2) 溶液的pH值

① 溶液的酸度

把水溶液中氢离子的浓度称为溶液的酸度. 溶液酸度的大小与酸或碱本身的电离情况及溶液的浓度有关.

酸的浓度指每升溶液中含有的酸的物质的量, 单位 mol/L .

② pH值

溶液中氢离子浓度的负对数叫做pH值。

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

对应：

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

在常温下： $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w^\ominus = 14$

例题

21世纪高等院校教材

6.10 已知 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl和 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HAc溶液, 问:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

- A: 它们的酸的浓度如何?
- B: 它们的溶液酸度如何?
- C: 它们的pH值又如何?
- D: 上述溶液均稀释1倍, 其酸的浓度, 溶液酸度和pH值均如何变化?

2. 一元弱酸、弱碱

21世纪高等院校教材

1) 酸常数

无机化学

主编 申俊英

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

以HA代表弱酸, 其体系中存在下面平衡:



简写为: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

在一定温度下, 体系达平衡后, 其平衡常数:

酸常数

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

平衡
浓度

一般根据 K_a^\ominus 值大小将酸强度分为四类：

强酸

$$K_a^\ominus \geq 1$$

$$pK_a^\ominus \leq 0$$

中强酸

$$K_a^\ominus = 10^{-1} \sim 10^{-4}$$

$$pK_a^\ominus = 1 \sim 4$$

弱酸

$$K_a^\ominus = 10^{-5} \sim 10^{-7}$$

$$pK_a^\ominus = 5 \sim 7$$

很弱酸

$$K_a^\ominus = 10^{-8} \sim 10^{-14}$$

$$pK_a^\ominus = 8 \sim 14$$

一般 K_a^\ominus (或 K_b^\ominus) 值越大, 表示酸 (或碱) 的电离程度就越大.

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英

万 伟 李强 钟声亮 吴云

2) 碱常数

21世纪高等院校教材

无机化学

弱碱B的电离平衡:



主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

其平衡常数:

碱常数

$$K_b^\theta = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

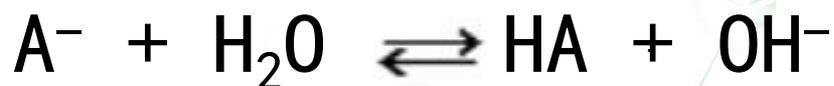
平衡
浓度

酸常数和碱常数均为平衡常数. 所以与浓度无关, 而只受体系本身性质和温度的影响.

按照酸碱质子理论：某弱酸HA及其共轭碱的 K_a^θ 和 K_b^θ 的表示式为：



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



$$K_b^\theta = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

两式相乘得：

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

结论

共轭酸碱对的 K_a^\ominus 和 K_b^\ominus 互成反比, 其乘积等于 K_w^\ominus . 即弱酸的酸性越强(K_a^\ominus 越大), 其共轭碱的碱性就越弱(K_b^\ominus 越小).

3) 电离度

为了定量描述电解质在溶液中电离的程度大小，引入电离度 (α) 的概念。电离度 (又称解离度) (α) 是电离平衡时弱电解质的解离百分率。

$$\alpha\% = \frac{\text{已电离的浓度}}{\text{弱电解质的初始浓度}} \times 100 = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_0} \times 100$$

电离度的大小除与电解质的本性有关外,还与溶剂(极性),溶液浓度,温度等有关.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

一般来说,溶剂的介电常数越大(即极性越强),电离度越大;溶液浓度越稀,电离度越大;温度对电离度的影响不是很大.

当 $\alpha < 5\%$ 时 (或 $C/K \geq 500$) , $1-\alpha \approx 1$

$$K_a(HA) = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\theta(HA)}{c}}$$

该式称为稀释定律. 对同一弱电解质 K_a^θ 不随浓度而变化, 而 α 随 c 值的减小而增大. 当 c 固定时, α 随 K_a^θ 的增大而增大. 说明浓度相同条件下, K_a^θ 值的大小反映了不同弱电解质解离度的大小.

结论

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于浓度为 $C_{\text{酸}}$ 的一元弱酸溶液，其

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\theta \cdot C_{\text{酸}}}$$

公式**使用前提**：上述近似公式只有在当弱电解质的离解度 $\alpha < 5\%$ 或 C/K_a 的值大于等于500，**且不存在其他物质时才能使用**。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

主 编 申俊武

6.11 在含有 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 的溶液中， HAc 的浓度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算该溶液中的 $[\text{H}^+]$ ， $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的浓度。（已知 $K_a^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$ ）

解：在同时含有HAc和HCl的溶液中，因HCl为强电解质，完全解离，则溶液中H⁺的存在会抑制HAc的解离，使其电离出的H⁺很少，可忽略。则溶液中的[H⁺]由HCl控制，即溶液中的[H⁺] ≈ 0.05 mol · L⁻¹。设平衡时[Ac⁻] = x mol · L⁻¹



代入酸常数表达式得

$$K_a^\theta = \frac{(0.05 + x) \cdot x}{0.05 + x}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$\therefore x$ 很小

$\therefore 0.05 + x \approx 0.05, 0.05 - x \approx 0.05$

$\therefore x = K_a^\theta = 1.76 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w^\theta}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{0.05} = 2.0 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$



5) 一元弱碱强酸盐 $[H^+]$ 的计算

21世纪高等院校教材

在酸碱质子理论中,象 NH_4Cl 这样在中学教材中称为强酸弱碱盐的物质,其实是一元质子酸,其水解反应实质就是酸的电离平衡反应.



NH_4^+ 的酸常数

$$K_a^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_b^\theta}$$

水的离子积

共轭碱 $NH_3 \cdot H_2O$
的碱常数

因其发生酸式电离,可看作一元弱酸处理,如果 $C/K^\theta \geq 500$,则溶液氢离子浓度用下式计算

强酸弱碱盐溶液的 $[H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{K_a^\theta \cdot c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_b^\theta} \times c_{\text{盐}}}$$

酸常数

碱常数

盐浓度

水离子积

6) 一元弱碱的电离平衡计算

同理：对于一元弱碱，其

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^\ominus \cdot c_{\text{碱}}}$$

在弱碱的离解度 $\alpha < 5\%$ 或 c/K_b^\ominus 的值大于等于 500，且不存在其他物质时才能使用上述公式。

7) 一元弱酸强碱盐 $[OH^-]$ 的计算

21世纪高等院校教材

以NaAc水溶液为例:



无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$K_b^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta}$$

水的离子积

碱常数

酸常数

弱酸(HAc)的共轭碱
(Ac^-)的碱常数 K_b^θ

弱酸(HAc)的
酸常数 K_a^θ

因发生碱式电离, 可看作一元弱碱处理, 如果 $c/K^{\theta} \geq 500$, 则溶液的 $[\text{OH}^-]$ 浓度用下式计算

即弱酸强碱盐溶液的:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志

水离子积

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^{\theta} \cdot c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^{\theta}}{K_a^{\theta}} \times c_{\text{盐}}}$$

碱常数

酸常数

盐浓度

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.12 将2.0 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl加入48.0 mL水中配成溶液, 测得该溶液的pH与某弱酸HA ($K_a^\ominus = 4.0 \times 10^{-5}$) 溶液的pH完全相同, 求弱酸HA的浓度是多少? 如果NaA溶液的pH=9.00, 此溶液的浓度是多少?

解: HCl 溶液的浓度为

$$2.0 \times 0.10 / (2+48) = 0.004 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}, \text{ 即}$$
$$[\text{H}^+] = 0.004 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

由 $[\text{H}^+] = (K_a c)^{1/2}$ 得:

$$\therefore c = [\text{H}^+]^2 / K_a = 0.004^2 / 4.0 \times 10^{-5} = 0.4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

对于平衡: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = (K_b^\ominus C_{\text{盐}})^{1/2} = (K_w^\ominus C_{\text{盐}} / K_a^\ominus)^{1/2}$$

$$\therefore c_{\text{盐}} = [\text{OH}^-]^2 K_a^\ominus / K_w^\ominus = (10^{-5})^2 \times 4.0 \times 10^{-5} / 10^{-14}$$
$$= 0.4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.13 今有1.0L $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水,问:

(1) 氨水的 $[\text{H}^+]$ 是多少?

(2) 加入5.35g NH_4Cl 后,溶液的 $[\text{H}^+]$ 是多少?
(忽略加入 NH_4Cl 后溶液体积的变化, NH_4Cl 的分子量为53.5)

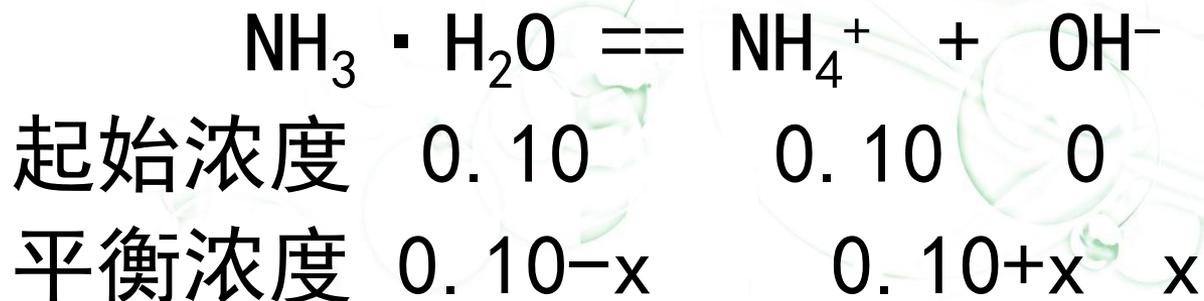
(3) 加入 NH_4Cl 前后氨水的电离度各为多?
(NH_3 的 $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$)

解： (1) $[OH^-] = (K_b^\ominus c)^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.10)^{1/2}$
 $= 0.00134 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

$[H^+] = K_w^\ominus / [OH^-] = 10^{-14} / 0.00134$
 $= 7.46 \times 10^{-12} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

(2) NH_4Cl 的浓度 $= 5.35 / 53.5 \div 1 = 0.10 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

设平衡时 $[OH^-] = x \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$



代入 K_b^θ 表达式:

$$(0.10+x)x / (0.10-x) = 1.8 \times 10^{-5}$$

因 x 很小, 则 $0.10+x \approx 0.10$ $0.10-x \approx 0.10$

$$\therefore x = 1.8 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_w^\theta / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-5} \\ &= 5.56 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

(3) 加入前, 氨水的电离度

$$a = [\text{OH}^-] / c_0 = 0.00134 / 0.10 = 1.34\%$$

加入后, 氨水的电离度

$$a' = [\text{OH}^-] / c_0 = 1.8 \times 10^{-5} / 0.10 = 0.018\%$$



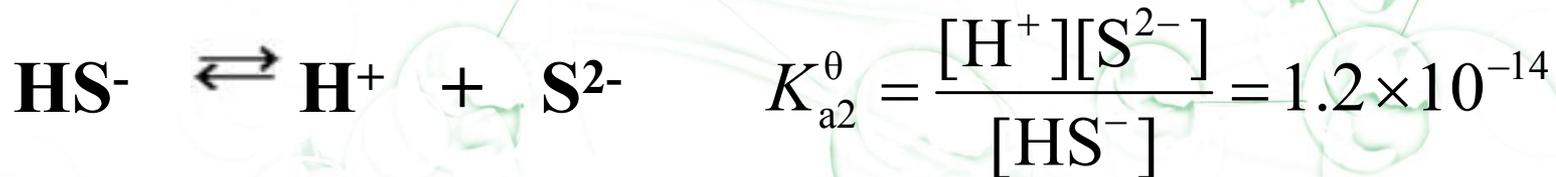
3. 多元弱酸、弱碱

21世纪高等院校教材

1) 多元弱酸的电离平衡

多元弱酸的电离是分步进行的. 例如

H₂S在水溶液中的解离平衡:



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

根据多重平衡规则：

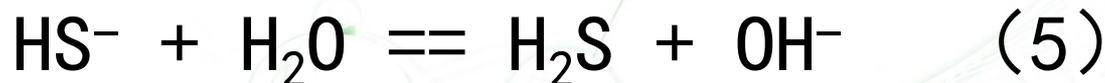
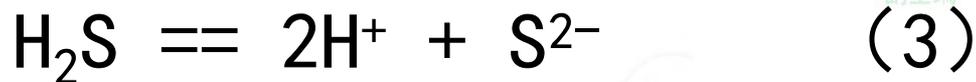
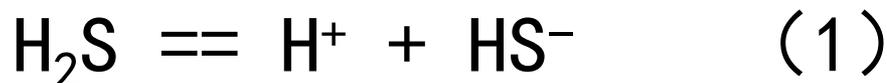


$$K^\theta = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a1}^\theta K_{a2}^\theta = 1.07 \times 10^{-21}$$

思考题

21世纪高等院校教材

6.14 在硫化氢溶液中,同时存在以下几个平衡:



问:(1)体系中哪个平衡占主导?

(2)上面的(1)至(4)式中均出现 H^+ ,这些氢离子的浓度是否相等?

(3)该溶液的氢离子浓度如何计算?为什么这样计算?

多元弱酸(碱)电离平衡特点

- ① 多元酸或碱的解离是分步进行的。既二元酸或碱分两步解离，三元酸或碱分三步解离。
- ② 因第一步解离出的 H^+ 或 OH^- 会大大抑制第二、第三步的解离，当满足 $K_1/K_2 > 10^3$ 时，多元酸或碱溶液的 H^+ 或 OH^- 浓度由第一步解离控制，即把它们近似看作一元酸(碱)来计算其溶液的pH值。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}^{\theta} \cdot c_{\text{酸}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}^{\theta} \cdot c_{\text{碱}}}$$

③ 对于二元弱酸，当 $K_{a1}^{\theta} \gg K_{a2}^{\theta}$ 时，
 $c_{\text{(酸根离子)}} \approx K_{a2}^{\theta}$ ，而与弱酸初始浓度无关。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

6.15 计算 0.10mol/L H_3PO_4 溶液中的 $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 离子的浓度. (已知: $K_{a1}=6.7 \times 10^{-3}$; $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$; $K_{a3}=4.5 \times 10^{-13}$)

解：因为 H_3PO_4 的 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ，则酸的一级解离控制溶液中的 $[H^+]$ 浓度。即



因 $C/K_{a1} < 500$ ，不能使用近似公式

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{[H^+]^2}{0.10 - [H^+]} = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.023 \text{ (mol/L)}$$

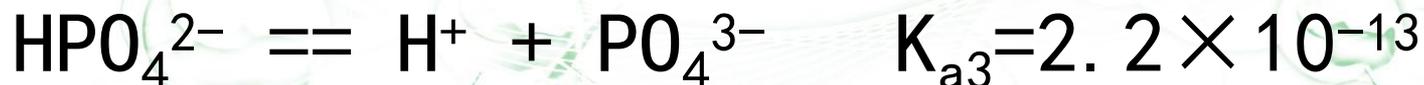
对于平衡:



$$\therefore [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}^+]$$

$$\therefore [\text{HPO}_4^{2-}] \approx K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

对于平衡



$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{4.5 \times 10^{-13} \times 6.2 \times 10^{-8}}{0.023} = 1.21 \times 10^{-18} \text{ (mol/L)}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

高价金属阳离子的酸式电离

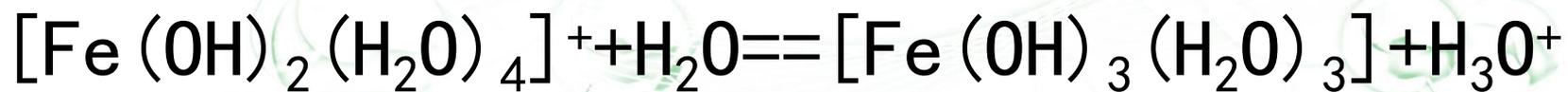
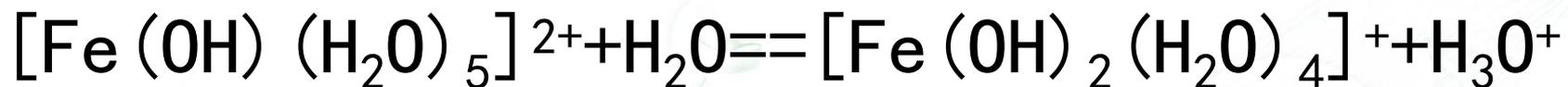
金属离子在水溶液中是以水合离子的形式存在的. 如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 等.

许多高价金属阳离子(除IIA族和镧系外)水解使溶液呈酸性. 这是因为水合离子发生酸式电离, 产生 H^+ 导致, 因此水合金属离子也是多元酸.

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如：



2) 多元弱碱的电离平衡

多元弱酸“正盐”的水解反应按质子理论应看作多元弱碱的碱式电离反应。

以 Na_2CO_3 为例, CO_3^{2-} 二元质子碱在水中是逐级电离的, 其过程为:



$$K_{b1}^{\theta} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{W}}^{\theta}}{K_{a2}^{\theta}} = 2.1 \times 10^{-4}$$



$$K_{b2}^{\theta} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{W}}^{\theta}}{K_{a1}^{\theta}} = 2.4 \times 10^{-8}$$

因为 $K_{b1}^{\theta} \gg K_{b2}^{\theta}$ ，忽略二级及以上电离（或水解）反应，则对于二元弱酸根（二元弱碱）的电离，其溶液 $[\text{OH}^-]$ 的计算与一元弱碱的电离完全相同。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}^{\theta} \cdot c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}^{\theta}}{K_{a2}^{\theta}} \times c_{\text{盐}}}$$

水的离子积

一级碱常数

盐浓度

共轭酸二级酸常数

同理，对于三元弱酸根的电离，该碱的一级解离碱常数：

$$K_{b1}^{\theta} = \frac{K_{W}^{\theta}}{K_{a3}^{\theta}}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{K_{b1}^{\theta} \cdot c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_{W}^{\theta}}{K_{a3}^{\theta}} \times c_{\text{盐}}}$$

水离子积

一级解离碱常数

盐浓度

弱酸三级解离常数

3) 酸碱两性物质的电离

21世纪高等院校教材

(1) 多元弱酸的酸式盐溶液

多元弱酸的酸式盐如 NaHCO_3 等按质子理论, 它既是酸又是碱, 即酸碱两性物质. 在水溶液中同时存在酸式和碱式两个电离平衡.



$$\because K_{b2}^\theta > K_{a2}^\theta \quad \therefore \text{溶液显碱性}$$

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 王 霞 李吉福 钟声亮 吴云影

结论

对于酸式盐阴离子的溶液，
如果 $K_b^\theta < K_a^\theta$ ，则溶液显酸性；
如果 $K_b^\theta > K_a^\theta$ ，则溶液显碱性。



练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.16 指出下列溶液是显酸性还是碱性，并简述原因。

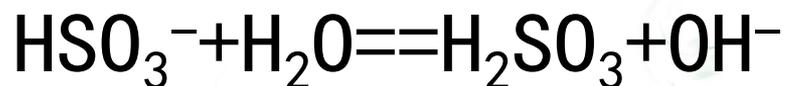


(已知： H_2SO_3 的 $K_1=1.23 \times 10^{-2}$, $K_2=5.6 \times 10^{-8}$;
 H_3PO_4 的 $K_1=7.5 \times 10^{-3}$, $K_2=6.2 \times 10^{-8}$, $K_3=2.2 \times 10^{-13}$;
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_1=5.9 \times 10^{-2}$, $K_2=6.4 \times 10^{-5}$)



无机化学

解：对于NaHSO₃溶液，存在平衡：



$$K_{b2}^\theta = K_w^\theta / K_{a1}^\theta = 8.13 \times 10^{-13}$$

$$\therefore K_{a2}^\theta > K_{b2}^\theta$$

∴ 溶液显酸性.

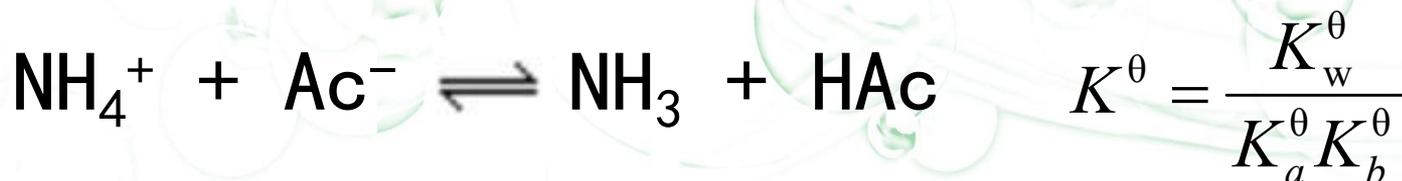
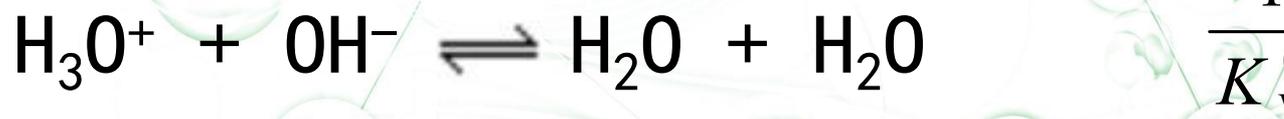
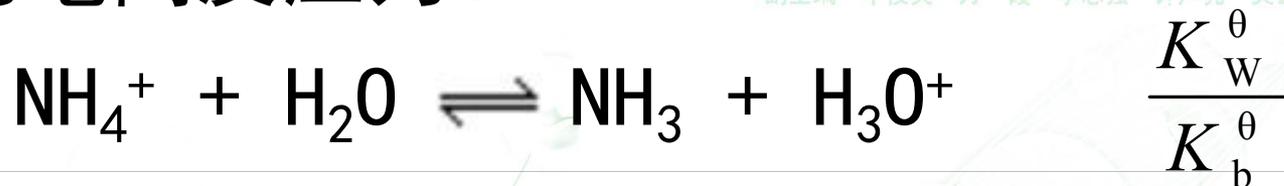
(2) 弱酸弱碱盐溶液

21世纪高等院校教材

由弱酸和弱碱组成的盐, 阴离子和阳离子都能发生电离(水解), 如 NH_4Ac 的电离反应为:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



由于HAc的 K_a^θ 与 NH_3 的 K_b^θ 基本相等.
所以 $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Ac}^-]$; $[\text{NH}_3] \approx [\text{HAc}]$
代入电离常数 K^θ 的表达式得:

$$\frac{[\text{HAc}]^2}{[\text{Ac}^-]^2} = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta \cdot K_b^\theta}$$

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

代入得: $\frac{[\text{Ac}^-]^2 [\text{H}^+]^2}{(K_a^\theta)^2 [\text{Ac}^-]^2} = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta \cdot K_b^\theta}$

因此，弱酸弱碱盐溶液的

水离子积

$$[H^+]^2 = \frac{K_w^\theta \cdot K_a^\theta}{K_b^\theta}$$

溶液中氢
离子浓度

组成弱酸
弱碱盐中
的弱酸的
酸常数

组成弱酸弱
碱盐中的弱
碱的碱常数

结论

21世纪高等院校教材

无机化学

弱酸弱碱盐的pH值与盐的浓度无关, 仅决定于弱酸和弱碱电离常数的相对大小.

当 $K_a^\theta = K_b^\theta$, $[H^+] = 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液为中性

当 $K_a^\theta > K_b^\theta$, $[H^+] > 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液为酸性

当 $K_a^\theta < K_b^\theta$, $[H^+] < 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液为碱性

因此, 归纳总结弱酸强碱盐 (如 NaAc), 强酸弱碱盐 (如 NH_4Cl), 弱酸弱碱盐 (如 NH_4Ac), 多元弱酸盐 (如 Na_2CO_3) 溶液的pH值以及电离度的计算公式如下:

对于弱酸弱碱盐 (如 NH_4Ac)，其：

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_w^\theta \cdot K_a^\theta}{K_b^\theta}$$

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

电离度

$$a = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta \cdot K_a^\theta}{K_b^\theta \cdot c_{\text{盐}}^2}}$$

对于多元弱酸盐(如 Na_2CO_3), 其:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1}^\theta \cdot c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_{a2}^\theta} c_{\text{盐}}}$$

李志强 钟声亮 吴云影

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$$

电离度

$$a = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_{a2}^\theta \cdot c_{\text{盐}}}}$$

对于弱酸强碱盐(如NaAc), 其:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^\theta \cdot C_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_a^\theta} \times C_{\text{盐}}}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$$

电离度

$$a = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_a^\theta \cdot C_{\text{盐}}}}$$

对于强酸弱碱盐 (如 NH_4Cl), 其:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\theta \cdot C_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_b^\theta} \times C_{\text{盐}}}$$

李志强 钟声亮 吴云影

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

电离度

$$a = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_b^\theta \cdot C_{\text{盐}}}}$$

6.2.3 缓冲溶液

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 同离子效应

1) 同离子效应的定义

在醋酸溶液中, 存在如下平衡:



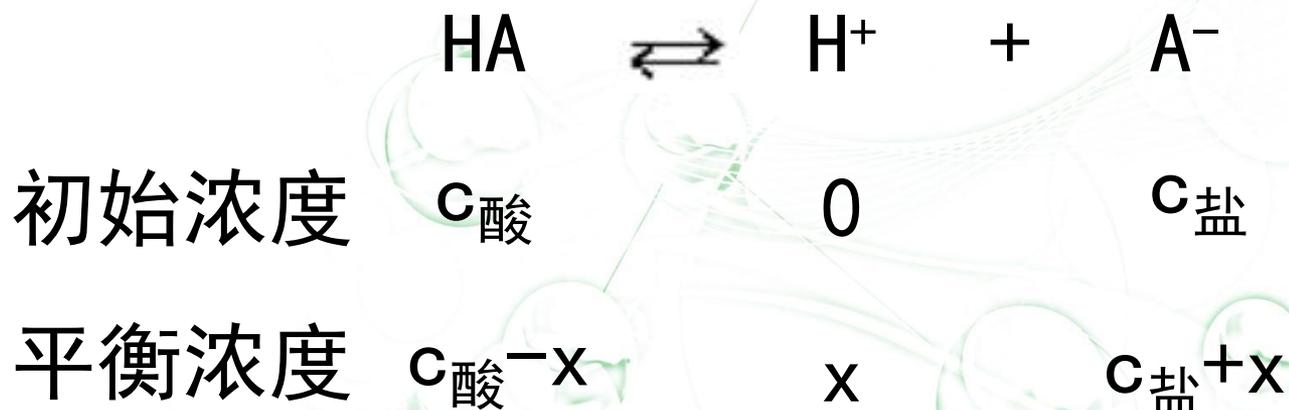
向该溶液中加入少量NaAc, 平衡向左移动, 则HAc的解离度将大大减小.

同离子效应的定义：

在已经建立电离平衡的弱电解质溶液中，加入与其含有相同离子的另一强电解质，而使平衡向降低弱电解质电离度的方向移动的作用称为同离子效应。

2) 溶液pH值(或pOH值)的计算

假设酸HA中含有盐 M^+A^- , 其HA的浓度为 $c_{\text{酸}}$, 盐(A^-)的浓度为 $c_{\text{盐}}$. 设溶液中 $[H^+]$ 为 x ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 因体系中存在下列平衡:



无机化学

∵ x 很小, 则:

$$c_{\text{盐}} + x \approx c_{\text{盐}}, \quad c_{\text{酸}} - x \approx c_{\text{酸}},$$

代入平衡常数表达式得:

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

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

两边取负对数即得到酸及其次级盐组成的缓冲溶液的pH公式

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

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

同理推出弱碱及其盐溶液中 $[\text{OH}^-]$ 的计算公式:

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

$$p\text{OH} = pK_b^\theta - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$$

2. 缓冲溶液

1) 缓冲溶液的定义

这种能够抵抗外加少量酸, 碱或适度稀释, 而本身pH值不发生显著变化的作用称为缓冲作用. 具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

2) 缓冲溶液的组成

常见的缓冲溶液有如下几类:

- (1) **弱酸及其对应的盐**: $\text{HAc}-\text{NaAc}$, $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 等.
- (2) **多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐**:
如 $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 等.
- (3) **弱碱及其对应的盐**: 如 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 等.

3) 缓冲作用原理

这种在缓冲溶液中能与 H^+ 反应生成弱电解质分子或离子的成分叫做**抗酸成分**，而能与 OH^- 离子反应生成 H_2O 的成分叫做**抗碱成分**。

由于外加入的自由 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 均被体系中的抗酸或抗碱成分所吸收，造成的仅是酸或酸根离子的浓度稍有改变，而体系中 H^+ 离子的浓度不会显著改变，因此产生缓冲作用。

思考题

21世纪高等院校教材

6.17 指出下列哪个溶液具有“缓冲作用能力”？

(1) 含 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 的溶液.

(2) 含 Na_2CO_3 的溶液

(3) 100mL水中加入 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 各一滴.

(4) 10mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和10mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$

(5) 10mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和10mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$

(6) 10mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和10mL $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$

(7) 10mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 和10mL $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

4) 缓冲溶液的pH值

21世纪高等院校教材

对于弱酸及其盐(或者酸式盐及其次及盐)体系:

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

对于弱碱及其盐体系:

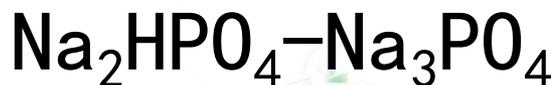
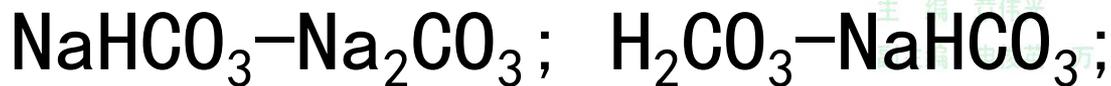
$$pOH = pK_b^\theta - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}$$

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

6. 18 写出下列缓冲溶液的pH值表达式

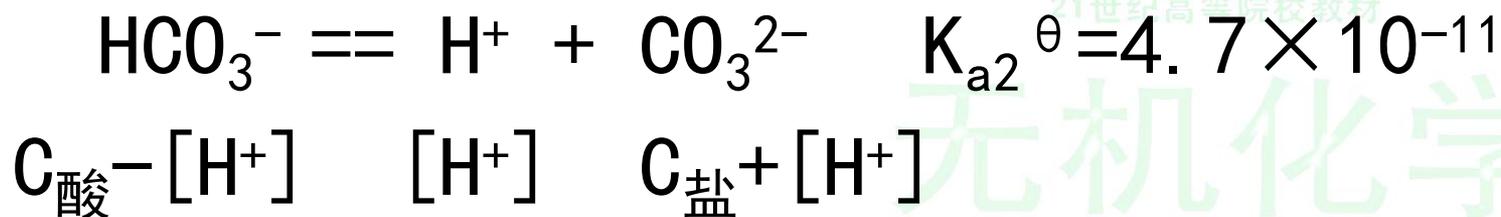


已知： H_2CO_3 的 $K_{a1}^\ominus=4.2 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2}^\ominus=4.7 \times 10^{-11}$ ；

H_3PO_4 的 $K_{a1}^\ominus=7.5 \times 10^{-3}$ ， $K_{a2}^\ominus=6.2 \times 10^{-8}$ ，

$K_{a3}^\ominus=2.2 \times 10^{-13}$ 。

解： (1) 因体系中存在主导平衡：



$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_{a2}^\theta - \lg \frac{C(\text{HCO}_3^-)}{C(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$(2) \quad \text{pH} = \text{p}K_{a1}^\theta - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-)}$$

$$(3) \quad \text{pOH} = \text{p}K_b^\theta - \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4^+)}$$

$$(4) \quad \text{pH} = \text{p}K_{a2}^\theta - \lg \frac{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{C(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$(5) \quad \text{pH} = \text{p}K_{a3}^\theta - \lg \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{PO}_4^{3-})}$$

5) 缓冲能力与缓冲范围

21世纪高等院校教材

缓冲溶液的缓冲范围一般在 $\text{pH}=\text{pK}_a^\ominus \pm 1$ 内，超过这个范围，缓冲作用将明显减弱。

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

缓冲溶液的缓冲能力与 $c_{\text{酸(碱)}}/c_{\text{盐}}$ 的比值以及 $c_{\text{酸(碱)}}$ 、 $c_{\text{盐}}$ 的浓度有关。 $c_{\text{酸(碱)}}/c_{\text{盐}}=1$ 时，缓冲溶液的缓冲能力最大（适宜浓度比在0.1~10之间）； $c_{\text{酸(碱)}}$ 、 $c_{\text{盐}}$ 的浓度越大，缓冲能力也越强（适宜浓度在0.01~0.1mol/L之间）。

6) 缓冲溶液的选择与配制

21世纪高等院校教材

缓冲溶液的选择规则:

主 编 章伟光

(1) 所选的缓冲溶液不能与反应物或生成物发生作用.

(2) 选择的缓冲溶液的 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ (或 $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$) 值越接近所需配制的 pH 值 (或 pOH 值) 越好.

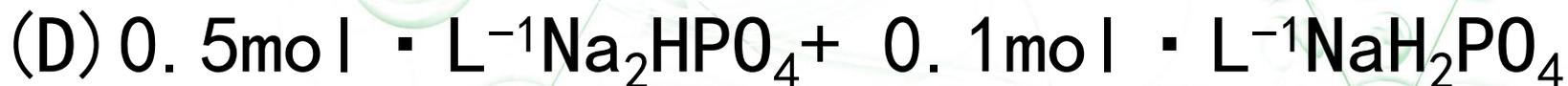
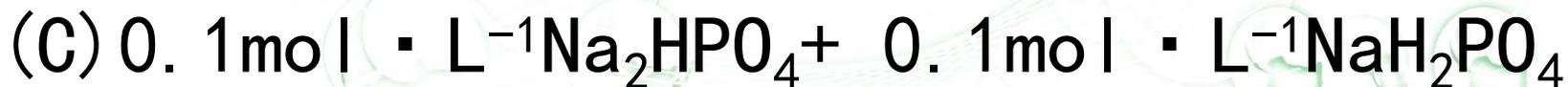
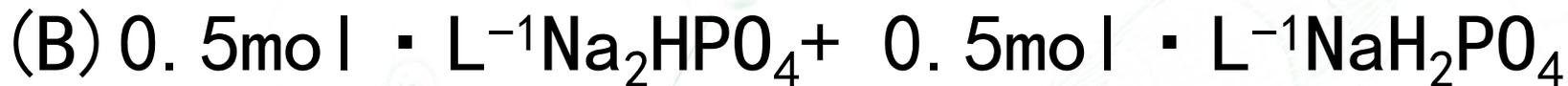
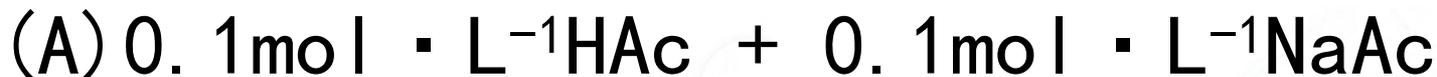
(3) 如果 pK_a^\ominus 与所需配制的pH值不完全相等, 则可利用缓冲溶液的计算公式适当调整酸(或碱)和盐的浓度, 且在不影响体系的条件下, 可适当增加酸(或碱)和盐的浓度来提高缓冲能力.

练习题

21世纪高等院校教材

6.19 需要使用pH为7~8范围内的缓冲溶液, 应选下列哪种溶液, 才有最大的缓冲能力()

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



(HAc的 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$, H_3PO_4 的 $K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}$,
 $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}=2.2 \times 10^{-13}$)

例题

21世纪高等院校教材

6.20 欲用等体积的 NaH_2PO_4 溶液和 Na_2HPO_4 溶液配制1.00L pH=7.20 的缓冲溶液，当将50.00mL的该缓冲溶液与5.00mL $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl混合后，其pH值变为6.80，问：

- (1) 缓冲溶液中 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 的浓度是多大？
- (2) 如果该缓冲溶液是由 $0.500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 与 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 配制，应分别取多少毫升？

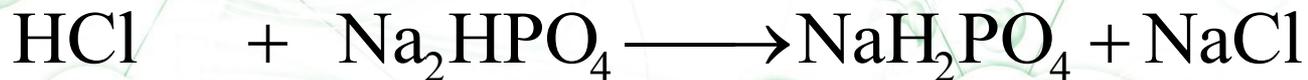


解：(1) 由公式： $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$ 得：

$$7.20 = -\lg 6.3 \times 10^{-8} - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$7.20 = 7.20 - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$\therefore c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{HPO}_4^{2-}) = c_0$$



反应前 n / mmol 5.0×0.10 $50c_0$ $50c_0$

反应后 n / mmol 0 $50c_0 - 0.50$ $50c_0 + 0.50$

$$6.80 = 7.20 - \lg \frac{50c_0 + 0.50}{50c_0 - 0.50}$$

$$\lg \frac{50c_0 + 0.50}{50c_0 - 0.50} = 0.40$$

解得： $c_0 = 0.0232 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1000 \times 0.0232 \times 2}{0.500} = 92.8 \text{mL}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{1000 \times 0.0232 \times 3}{1.0} = 69.6 \text{mL}$$



酸碱平衡小结

21世纪高等院校教材

无机化学

- 掌握酸碱质子理论和电子理论，并能利用酸碱质子理论正确写出物质的共轭酸或碱的形式。
- 掌握一元弱酸和弱碱，以及多元弱酸和弱碱溶液的pH值以及相关离子浓度和解离度的计算。

无机化学

主 编 章伟光

副 编 申俊亮 吴云影

- 掌握同离子效应的概念以及相关计算。
- 掌握缓冲溶液定义、组成、缓冲原理、缓冲能力和缓冲范围, 以及缓冲溶液的选择和缓冲溶液的配制及相关计算。