

❖ § 4.1 酸碱质子理论

❖ 4.1.1 酸碱定义和共轭酸碱对

❖ 1. 酸碱理论的发展历史

- ❖ 三百多年前：英国物理学家R·Boyle指出，酸有酸味，使蓝色石蕊变红，碱有涩味和滑腻感，使红色石蕊变蓝。
- ❖ 1771 A. L. Lavoisier根据硫和磷分别在氧气中燃烧后的产物溶于水显酸性，指出O是所有酸类物质的共同组成元素。
- ❖ 1881 英国化学家H. Davy以不含氧的盐酸否定上述观点，提出氢才是一切酸所不可缺少的元素。

- ❖ 1887 瑞典化学家S. A. Arrhenius提出了酸碱的电离理论.
- ❖ 酸：凡是在水溶液中电离产生的阳离子全部是 H^+ (H_3O^+) 的化合物。
- ❖ 碱：凡是在水溶液中电离产生的阴离子全部是 OH^- 的化合物。
- ❖ 1923 年 提出了酸碱质子理论，扩大了酸碱范围。
- ❖ 2. 质子酸碱的定义和共轭酸碱对
- ❖ 凡是能供质子的物质就是酸，凡是能接受质子的物质就是碱。
- ❖ 如：酸： $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_3$ ；碱： $\text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HAc}$



- ❖ 质子酸碱的共轭关系：
- ❖ 质子酸 $\rightleftharpoons$ 质子 + 质子碱
- ❖ 酸中含有碱，碱可以变成酸。质子酸、碱的这种对应互变关系称为质子酸碱共轭关系。处于共轭关系的质子酸、碱就组成了一个共轭质子酸碱对。
- ❖ 如：质子酸 $\rightleftharpoons$ 质子 + 质子碱
共轭质子酸碱对
- ❖
$$\begin{array}{l} \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- \\ \text{HCl} - \text{Cl}^- \end{array}$$
- ❖
$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \\ \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HSO}_4^- \end{array}$$

- ❖ 既可以作为酸给出质子，又可以作为碱接受质子的物质叫做酸碱两性物。
- ❖ 如： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
- ❖ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$
- ❖ 4.1.2 酸碱反应的实质—质子转移反应
- ❖ 质子酸碱反应
- ❖ 如：醋酸在水溶液中的解离：

❖ 酸碱半反应:



4.1.3 溶剂的酸碱性

- ❖ 溶剂通常分为 H_2O 溶剂和非水溶剂。
- ❖ 所谓溶剂的酸碱性就是指溶剂的质子活性，也就是溶剂是否具有接受或给出质子的能力。
- ❖ 质子（迁移性）溶剂：能结合或给出质子的溶剂。它们具有质子活性。
- ❖ 惰性溶剂：不能结合或给出质子的溶剂。
- ❖ 两性溶剂：即可结合质子，也可以给出质子，典型的如 H_2O 。
- ❖ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

以水为标准，质子溶剂可分为三类：

1. 两性溶剂：如 H_2O 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2. 酸性溶剂：具有一定的两性，酸性显著地比水强，较易给出质子。如 HAc 、 HCOOH
3. 碱性溶剂：也具有一定的两性，碱性显著地比水强。较易接受质子。如液氨、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

❖ 质子溶剂具有质子自递作用，如：



❖ 4.2 分布曲线

❖ 不同pH溶液中酸碱存在形式的分布情况：

1. 分布系数 δ ：分布系数是溶液中各物种(型体)平衡时的摩尔分数，即其平衡浓度占总浓度的分数。❖ 酸碱溶液中求分布系数的方法是利用平衡常数表达式，将各物种的平衡浓度用 K_a 和 $[H^+]$ 来表示。对一元酸碱如HAc或NaAc：设总浓度为C，❖ δ_{HOAc} 为 δ_1 ， δ_{OAc^-} 为 δ_0 。❖ 则 $\delta_1 = [HAc] / C = [HAc] / ([HAc] + [Ac^-])$ ❖ $= 1 / (1 + [Ac^-] / [HAc])$ ❖ 将 $K_a = ([H^+] * [Ac^-]) / [HAc]$ 代入上式：❖ 则： $\delta_1 = [H^+] / ([H^+] + K_a)$ ； $\delta_0 = K_a / ([H^+] + K_a)$ ❖ 显然， $\delta_{HAc} + \delta_{Ac^-} = \delta_1 + \delta_0 = 1$

- ❖ 对于二元酸碱：如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- ❖ $\delta_2 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / C = [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})$
- ❖ $\delta_1 = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / C = K_{a1}[\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})$
- ❖ $\delta_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / C = K_{a1}K_{a2} / ([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})$
- ❖ 式中 K_{a1} 、 K_{a2} 为 H_2CO_3 的逐级解离常数。
- ❖ $\delta_2 + \delta_1 + \delta_0 = 1$
- ❖ 对于三元酸碱： H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 等

- ❖ $\delta_3 = [\text{H}_3\text{PO}_4] / C = [\text{H}^+]^3 / ([\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3})$
- ❖ $\delta_2 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / C = K_{a1}[\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3})$
- ❖ $\delta_1 = [\text{HPO}_4^{2-}] / C = K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3})$
- ❖ $\delta_0 = [\text{PO}_4^{3-}] / C = K_{a1}K_{a2}K_{a3} / ([\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3})$
- ❖ 式中 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 为 H_3PO_4 的逐级解离常数。
- ❖ $\delta_3 + \delta_2 + \delta_1 + \delta_0 = 1$

- ❖ 酸溶液中各型体中 δ 表达式的规律:
- ❖ (1) δ 表达式中仅含有 $[H^+]$ 和酸的逐级解离常数, $K_{a1}, K_{a2}, \dots$
- ❖ (2) 对于 n 元酸, 其 δ 表达式的分母共有 $(n+1)$ 项, 第1项是 $[H^+]$ 的 n 次方, 然后各项 $[H^+]$ 逐级降阶并乘以酸的逐级解离常数之积。
- ❖ (3) 各种存在形式的 δ 之和等于1。这是物料平衡的另一种表达。对于碱: 两种处理方法
- ❖ 如一元碱: NH_3
- ❖ (1) 用 K_b 和 $[OH^-]$ 表示:
- ❖ $\delta_{NH_3} = [OH^-] / (K_b + [OH^-])$ $\delta_{NH_4^+} = K_b / (K_b + [OH^-])$

❖ (2) 用其共轭酸 NH_4^+ 处理:

$$\text{❖} \quad \delta_{\text{NH}_4^+} = \delta_1 = [\text{H}^+] / (\text{Ka}_{\text{NH}_4^+} + [\text{H}^+])$$

$$\text{❖} \quad \delta_{\text{NH}_3} = \delta_0 = \text{Ka}_{\text{NH}_4^+} / (\text{Ka}_{\text{NH}_4^+} + [\text{H}^+])$$

❖ 2. 分布图

❖ 酸(碱) 体系中 δ 与溶液的总浓度无关, 而只与酸(碱)的相对强度和溶液的pH值有关。对于给定的酸(碱), δ 则只是pH的函数。这种函数关系的图像就是分布曲线(分布图): $\delta \sim \text{pH}$ 图。

❖ (1) HAc的分布图见P51图4-1:

- ❖ (2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分布图: (见P52图4-2)
- ❖ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pK}_{\text{a}1}=1.23$, $\text{pK}_{\text{a}2}=4.19$, 二者相差不大。当 $\text{pH}=(\text{pK}_{\text{a}1}+\text{pK}_{\text{a}2})/2=2.71$ $\delta_1=0.9383$)
- ❖ (3) H_3PO_4 的分布图: (见P53图4-3)
- ❖ H_3PO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}1}=2.12$ $\text{pK}_{\text{a}2}=7.20$ $\text{pK}_{\text{a}3}=12.36$
- ❖ 利用分布系数可以进行一系列有关计算。

❖ § 4.3 酸碱溶液pH的计算

- ❖ 质子平衡（PBE）：酸碱平衡后，得质子后的产物所获得的质子与失去质子后的产物所失去的质子的物质的量必然相等。
- ❖ 零水准法：先选择大量存在并参与质子转移的物质作为质子参考水准（零水准），通常选择原始酸碱组分，然后由溶液中反应产物的质子的得失相等关系直接列出PBE。



例：在浓度为C的 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 溶液中：

得质子后的产物



零水准(原始组份)



失质子后的产物



(Na^+ 不产生质子转移)



如： NaHCO_3 溶液

PBE: (自学)

- ❖ 1. 一元弱 酸碱水溶液中pH的计算
- ❖ pH值可通过实验测定，如电势法，pH计等；或代数法进行计算。
- ❖ 代数法步骤：
 - ❖ (1) 列出平衡关系式 如PBE
 - ❖ (2) 代入平衡常数表达式，解方程组
 - ❖ (3) 将精确式化简有，用 K_a 表示



- ❖ 一元弱酸HA溶液：对于浓度为C的的HA溶液
- ❖ $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$;
- ❖ $[\text{A}^-] = K_a [\text{HA}] / [\text{H}^+]$
- ❖ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
- ❖ 代入则得： $[\text{H}^+] = (K_a [\text{HA}] + K_w) / [\text{H}^+]$
- ❖ $[\text{H}^+] = (K_a [\text{HA}] + K_w)^{1/2}$ 一元弱酸计算的精确式

- ❖ 若 C_{HA} 和 K_a 都不是很小, 即 $C_{\text{HA}} K_a \geq 10K_w$, 则 H^+ 主要来自弱酸的解离, 可以忽略水的解离, 则有 $[\text{HA}] = C - [\text{H}^+]$, 代入上式:
- ❖ $[\text{H}^+] = (C - [\text{H}^+]) K_a)^{1/2}$ 一元弱酸计算的近似式.
- ❖ 若弱酸不是太稀, 酸强度太弱, 即 $C_{\text{HA}}/K_a \geq 105$, 则酸本身的解离可以忽略。则有 $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$
- ❖ $[\text{H}^+] = (C K_a + K_w)^{1/2}$ 一元弱酸计算的近似式.

- ❖ 总之，作近似处理时：
- ❖ ①若 $C_{\text{HA}} K_a \geq 10K_w$ ，则忽略水的解离：
- ❖ $[H^+] = (K_a [HA])^{1/2}$
- ❖ ②若 $C/K_a \geq 105$ ，HA本身的电离很少，可以忽略，则： $[HA] \approx C_{\text{HA}}$ 则：
- ❖ $[H^+] = (C K_a)^{1/2}$ ……………一元弱酸计算的最简式
- ❖ 一元弱碱的最简式是： $[OH^-] = (C K_b)^{1/2}$

- ❖ 2. 多元弱酸溶液：对于浓度为C 的 H_2CO_3 溶液
- ❖ 质子条件PBE： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ 作近似处理：
- ❖ ①多元弱酸 $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，可以忽略第二级解离，近似为一元弱酸处理：
- ❖ ②若 $C/K_{a1} \geq 105$ ， 则： $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx C$
- ❖ ③ $CK_{a1} \geq 10K_w$ ， 则： $CK_{a1} + K_w \approx CK_{a1}$ 得：
- ❖ $[\text{H}^+] = (C K_{a1})^{1/2}$ 多元弱酸计算的最简式

- ❖ 3. 强酸溶液：对于浓度为 C 的一元强酸溶液
- ❖ ①当强酸浓度 C 不是太小时，忽略水的解离：
 - ❖ 最简式： $[H^+] = C_{\text{酸}}$
- ❖ ②当强酸浓度太小， $C < 10^{-8}$ 时，主要是水的解离：
 - ❖ $[H^+] \approx 10^{-7}$ 如 $C_{\text{酸}} = 10^{-8}$ 时，不可能 $pH=8$ ，溶液变成碱性。
- ❖ ③当强酸浓度不太小， $C \geq 4.7 \times 10^{-8}$ 时， $[H^+]$ 用精确公式计算。

- ❖ 4. 两性物质：如 NaHCO_3
- ❖ 精确式：
$$[\text{H}^+] = \left[\frac{(\text{K}_{\text{a}2} [\text{HA}^-] + \text{K}_{\text{w}})}{(1 + [\text{HA}^-] / \text{K}_{\text{a}1})} \right]^{1/2}$$
- ❖ 近似处理：也是三个条件：见P60
- ❖ ①因 $\text{K}_{\text{a}1} \gg \text{K}_{\text{a}2}$ ，酸碱的解离都很小，以C代替 $[\text{HA}^-]$
- ❖ ② $\text{C}_{\text{HA}} \text{K}_{\text{a}2} \geq 10\text{K}_{\text{w}}$ 时忽略水的解离
- ❖ ③ $\text{C} / \text{K}_{\text{a}1} \geq 10$ ，略去根式内分母中的1
- ❖ 最简式：
$$[\text{H}^+] = (\text{K}_{\text{a}} \text{K}_{\text{a}2})^{1/2}$$

- ❖ 4. 弱酸及其共轭碱混合液：如 $\text{HOAc} \sim \text{NaOAc}$
- ❖ 这实质是一种酸碱缓冲溶液，当 C_{HOAc} 、 C_{OAc^-} 不是太小，一般 $\geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，可以用最简式： $[\text{H}^+] = K_{\text{a}} C_{\text{HA}} / C_{\text{A}^-} = K_{\text{a}} n_{\text{HA}} / n_{\text{A}^-}$ 牢记最简式及使用条件并熟练运用。对精确式应能理解。
- ❖ 例：计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCN 溶液的 pH，已知 HCN 的 $K_{\text{a}} = 6.2 \times 10^{-10}$ 。
- ❖ 解： NaCN 为一元弱碱， $K_{\text{b}} = K_{\text{w}} / K_{\text{a}} = (1.0 \times 10^{-14}) / (6.2 \times 10^{-10}) = 10^{-4.79}$
- ❖ $\because C/K_{\text{b}} = 0.10 / 10^{-4.79} > 105; CK_{\text{b}} \gg 10 K_{\text{w}}$

- ❖ ∴可按最简式计算
- ❖ $[\text{OH}^-] = (\text{C} K_b)^{1/2} = (0.10 \times 10^{-4.79})^{1/2} = 10^{-2.90}$
- ❖ $\text{pOH} = -\lg(10^{-2.90}) = 2.90$; $\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 11.10$
- ❖ 例：计算总浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液的pH，已知 $\text{pK}_{a2} = 2.0$ 。
- ❖ 解1： $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \quad K_{a1}$
第一步完全解离
- ❖ $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K_{a2}$
- ❖ 第二步解离平衡

得质子后的产物:



零水准(原始组份):



失质子后的产物:



$$\text{PBE} : [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{又} \because [\text{HSO}_4^-] = c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} - [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\therefore [\text{H}^+] = c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

溶液为酸性, $[\text{OH}^-]$ 很小, 略去;

又 HSO_4^- 可视为一元弱酸, SO_4^{2-} 可视为一元弱酸根

根据分布系数, 得:



- ❖ $[\text{SO}_4^{2-}] = c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} K_{a2} / ([\text{H}^+] + K_{a2})$
- ❖ $[\text{H}^+] \approx c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} + [\text{SO}_4^{2-}]$
- ❖ 代入 K_{a2} 值, 展开, $[\text{H}^+]^2 + (0.01 - 0.100) [\text{H}^+] - 0.200 \times 0.010 = 0$
- ❖ 解之, 得 $[\text{H}^+] = 0.108$ $\text{pH} = 0.96$
- ❖ 解2: 酸中忽略水的解离。
- ❖
$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K_{a2}$$
- ❖ $C_{\text{平}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 0.100 - x \quad 0.100 + x \quad x$
- ❖ $(0.100 + x) x / (0.100 - x) = K_{a2} = 0.010$
- ❖ 展开, $x^2 + 0.110x - 0.010 = 0$;
- ❖ 解之, $x = 0.008$ 得 $[\text{H}^+] = 0.108$
 $\text{pH} = 0.96$

❖ 5、 酸碱缓冲溶液

❖ 如：50ml纯水+1滴(约0.05ml) $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液 此时：

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 0.05 / (50 + 0.05) = 0.0010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

❖ $\text{pH}=3$, $\Delta \text{pH}=-4$

❖ 但：

❖ $50\text{ml } 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc} + 50\text{ml } 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 混合液+1d $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ ，其溶液的pH值仅从4.74变为4.73, $\Delta \text{pH} = -0.01$ 。

❖ 1) . 定义

- ❖ 酸碱缓冲溶液：对溶液的酸度（pH）起稳定作用的溶液。
- ❖ 溶液中加入少量 H^+ 或 OH^- 或水，溶液的酸度基本不变。
- ❖ 三类缓冲液：
 - ❖ (1) 浓度较大的共轭酸碱。如 $\text{H}\text{OAc} \sim \text{Na}\text{OAc}$
 - ❖ (2) 两性物质。如 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3
 - ❖ (3) 浓度较大的强酸（强碱）溶液。 $\text{pH} < 2$ 或 $\text{pH} > 12$



❖ 2) . 原理

- ❖ 缓冲原理：以弱酸及其共轭碱HAc~NaAc为例： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 加少量强碱与HAc中和平衡向右；加少量强酸与 Ac^- 中和平衡向左。
- ❖ ①实质：同离子效应。就是加入与弱电解质（弱酸或弱碱）具有共同离子的强电解质，能减少弱电解质解离的现象。这儿加入强酸抑制HAc的解离；加入强碱抑制 Ac^- 的水解。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/018037013012006112>