

第四章 电离平衡与酸碱理论

Chapter 4 The Ionization Equilibria & Theories of Acids & Bases

在第二、三章中我们讨论了化学反应速率和化学平衡（包括均相和异相反应）。我们把其中的水溶液中进行的化学平衡，特别把溶液中共同存在的 H_3O^+ 离子(hydrated hydrogen ion)和 OH^- 离子(hydroxide ion)作为第四章的主要讨论对象。

关于酸碱，我们首先沿用中学的酸碱定义。这种定义称为 Arrhenius 酸碱理论。Arrhenius 虽然出身农家，但成为近代最著名的化学家之一，荣获 1903 年 Nobel chemical prize。在 Arrhenius 提出电离学说前，当时已有的科学基础是：

- (1) Raoult 证明： $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NaCl}(\text{aq})$ 所下降的冰点为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 蔗糖溶液的两倍。
 - (2) van't Hoff 研究证明： $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NaCl}(\text{aq})$ 的渗透压为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 蔗糖溶液的两倍。
 - (3) Faraday 认为电流通过酸、碱、盐溶液时，化合物因受电流作用而分离为离子。
- 在此基础上，Arrhenius 得出了现代化学中最重要的学说——电离学说。

§ 4-1 弱酸弱碱的电离平衡

The Ionic Equilibria of Weak Acids and Weak Bases

一、强电解质与弱电解质 (Strong and Weak Electrolytes)

1. 导电机理：电解质溶液（或熔体）的导电是由于离子的迁移，沟通电路（如图 4.1）。向 $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2$ 溶液中通以电流，蓝色的 Cu^{2+} 离子向电源负极迁移，紫色的 MnO_4^- 离子向电源正极迁移，这证明了在溶液中带有相反电荷的离子是独立存在的。
2. 一般认为：表观电离度大于 30% 的电解质，称为强电解质，而弱电解质的电离度小于 3%。（均指 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液）
3. 对于同一种电解质，其浓度越小，电离度越大。 $5\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的醋酸溶液的电离度可达 82%。
4. 强电解质的表观电离度总是小于 100%，如 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸的 $\alpha = 92.6\%$ 。这是因为电荷相反的离子总会相碰撞而形成一定数量的、暂时结合的“离子对”，限制了离子的活动性，使离子的“有效浓度”小于它们的真实浓度，溶液的导电率也就会相应减少。

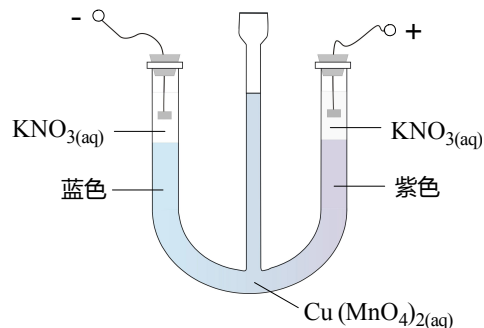


Fig. 4.1 The positive ions migrate toward the negative plate and negative ions toward the positive plate

有些说法：“凡是盐类都是强电解质”，“凡是水溶液导电不显著的化合物都不是电解质或不是强电解质”等都不妥，确切地说：“凡是离子型的化合物都是强电解质”，因为有些盐具有共价性，如 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 HgCl_2 等，它们在水溶液中电离程度小。然而，即使溶解性小的离子化合物，如 BaSO_4 饱和溶液， $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ，其导电性不显著，是因为 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 溶解度太小， $[\text{Ba}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 太低的缘故。然而 $\text{BaSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的电离度达 97.5%，所以 BaSO_4 是强电解质。

二、水溶液中的酸碱标度 [The Scales of Acids(aq) and Bases(aq)] —— H_3O^+ 离子, pH

- 定义：丹麦生物化学家 Sørensen 于 1909 年首先提出用氢离子浓度的负对数表示酸度，称为 pH。
- 表达式： $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ，同理， $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$
- 水的自偶电离 (Autoionization of water) :
 - 在 25°C 时， $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w$ ，则 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
 - K_w 是温度的函数。

$^\circ\text{C}$	0	25	40	60
K_w	0.115×10^{-14}	1.008×10^{-14}	2.94×10^{-14}	9.5×10^{-14}

- pH 只适用于 H_3O^+ 离子浓度的 pH 范围为 1—14 之间的溶液，对于高浓度的强酸、强碱，往往直接用物质的量浓度表示，否则 pH 会成为负值。

三、一元弱酸和一元弱碱的电离平衡 (The Ionization Equilibria of Weak Monoacids and Monobases) (K_a 和 K_b)

HCN $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ $K_a = 1.3 \times 10^{-10}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$

- 对于 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ，设 HA 的起始浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，

c	0	0	平衡时有 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = x$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$c-x$	x	x	

由 mass action law 得 $\frac{x^2}{c-x} = K_a$ ， $x^2 + K_a \cdot x - c \cdot K_a = 0$ (1)

$$\therefore x = [\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \frac{K_a}{2} \sqrt{1 + \frac{4c}{K_a}} \quad , \quad \text{即} [\text{H}^+] \text{ 直接与 } c / K_a \text{ 有关。}$$

对于不同的 c / K_a 值， $[\text{H}^+]$ 有不同的相对误差：

c / K_a	100	300	500	1000
相对误差 (%)	5.2	2.9	2.2	1.5

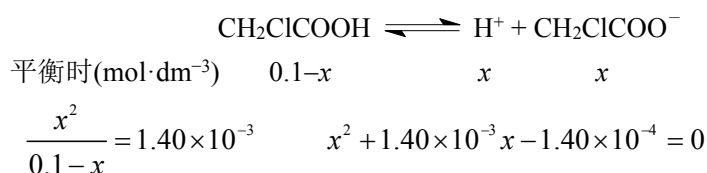
若把 $[\text{H}^+] = 0.05c$ 代入上面的电离平衡式中，得 $\frac{(0.05c)^2}{c - 0.05c} = K_a$ ， $\frac{c}{K_a} = \frac{0.95}{(0.05)^2} = 380$

- 即 $c / K_a > 380$ 时， $[\text{H}^+]$ 就小于 $5\%c$ ， $c - x \approx c$ ，则 $x^2 / c = K_a$ ，所以近似公式 $[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_a \cdot c}$ 可以使用的必要条件为 $c / K_a > 380$ 。

- 电离度 (Ionization degree) α ， $\alpha = [\text{H}^+] / c = \sqrt{K_a / c}$

Sample Exercise 1: 已知 $K_{a,\text{CH}_2\text{ClCOOH}} = 1.40 \times 10^{-3}$ ，试求 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一氯乙酸 (CH_2ClCOOH) 溶液的 $[\text{H}^+]$ 。

Solution: $c / K_a = 0.1 / 1.40 \times 10^{-3} = 71.44 < 380$ ，即 $[\text{H}^+] > 5\%c$ ， $\therefore$ 应用精确法计算



$$\text{解得 } x = [\text{H}^+] = 1.12\times 10^{-2} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

也可以用逐步逼近法计算：该法是一次一次地进行近似计算，直到得到准确结果为止。

$$\text{令 } 0.1-x \cong 0.1, \text{ 则 } x^2 / 0.1 = 1.4\times 10^{-4}, \quad x = 1.18\times 10^{-2} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

$$\frac{x^2}{0.1-1.18\times 10^{-2}} = 1.40\times 10^{-3}, \quad \text{解得 } x = 1.11\times 10^{-2} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3});$$

$$\frac{x^2}{0.1-1.11\times 10^{-2}} = 1.4\times 10^{-3}, \quad \text{解得 } x = 1.11\times 10^{-2} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

这种方法运算起来比一元二次方程来要简便得多。

Sample Exercise 2: 已知 $K_{a,\text{HCN}} = 4.93\times 10^{-10}$ ，试计算浓度为 $1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCN 溶液的 pH。

$$\text{Solution: } c / K_{a,\text{HCN}} = \frac{1.0\times 10^{-5}}{4.93\times 10^{-10}} = 2\times 10^4,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.0\times 10^{-5} \times 4.93\times 10^{-10}} = 7.02\times 10^{-8}, \text{ 即 } \text{pH} = 7.15$$

这样的计算显然不行，不是近似公式不妥，而是稀的弱酸溶液通过计算怎么会变成了碱呢，这是不可理解的。还有一类问题： $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸稀释 100 倍时的 pH，如何计算？

2. 对于 $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$ ，(BOH) 为弱碱



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}, \quad \text{同样方法可得 } [\text{OH}^-] \cong \sqrt{K_b \cdot c} \quad (c / K_b > 380)$$

$$\alpha = [\text{OH}^-] / c = \sqrt{K_b / c}$$

从上面的例子中，我们可以清楚地看到：如果要计算一个很弱的一元酸和一个非常稀的酸的氢离子浓度，即使 $c / K > 380$ ，也不能利用近似公式来计算，因为此时必须考虑到水的电离所产生的氢离子浓度，在 25°C 时，纯水中 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 为 $1.0\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。这就是我们在下面要讲的同离子效应。

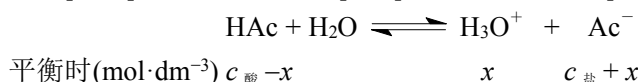
四、同离子效应和缓冲溶液 (Common Ion Effect and Buffered Solution)

1. 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。

2. Henderson—Hasselbalch equation

(1) 一元弱酸及其离子型盐 (weak monacids and ionic salts) 以 $\text{HAc} \sim \text{NaAc}$ 为例

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

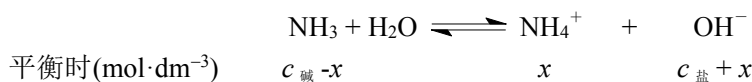


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x \cdot (c_{\text{盐}} + x)}{c_{\text{酸}} - x},$$

$\because x \ll 1$ ，而 $c_{\text{酸}}$ 、 $c_{\text{盐}}$ 都大大大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c_{\text{酸}} - x \cong c_{\text{酸}}$ ， $c_{\text{盐}} + x \cong c_{\text{盐}}$

$$\therefore K_a \cong \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} \quad \therefore \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}, \quad \text{或者} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

(2) 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



$$K_b = \frac{x \cdot (c_{\text{盐}} + x)}{(c_{\text{酸}} - x)} \cong \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{碱}}} \quad \therefore [\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}}, \quad \text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{盐}}} = \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{碱}}}$$

Sample Solution 3: What is the pH of a buffer solution that is $0.12 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in lactic acid, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, and $0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium lactate? For lactic acid, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$.

Solution: $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq})$

$$\begin{array}{ccccccc} 0.12 - x & & x & & 0.10 + x & & \\ K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} & = & \frac{x \cdot (0.10 + x)}{0.12 - x} \\ \therefore K_a \ll 1, & \therefore x \ll 1, & 0.10 + x \cong 0.10, & 0.12 - x \cong 0.12 \end{array}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = x = \frac{0.12 K_a}{0.10} = 1.2 \times 1.4 \times 10^{-4} = 1.7 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77 \quad \text{或者} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}} = 3.85 + (-0.08) = 3.77$$

Practice Exercise: Calculate the pH of a buffer composed of $0.12 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ benzoic acid and $0.20 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sodium benzoate. For benzoic acid $K_a = 6.5 \times 10^{-5}$. Answer: 4.41

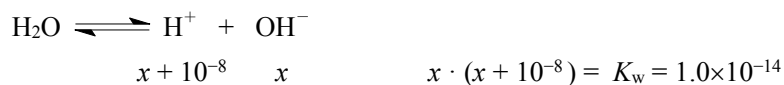
Sample Exercise 4: 已知 $K_{\text{HSO}_4^-} = 1.26 \times 10^{-2}$ ，试求 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液的 pH。

Solution: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$$\begin{array}{ccccccc} 0.1 - x & & x + 0.1 & & x & & \\ \frac{x \cdot (0.1 + x)}{0.1 - x} & = & 1.26 \times 10^{-2}, & x^2 + 0.1126x - 1.26 \times 10^{-3} = 0 \end{array}$$

$$x = 0.0103 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \quad \therefore [\text{H}^+] = 0.1103 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 0.957$$

(3) 当溶液的 H_3O^+ 或 OH^- 离子浓度接近 10^{-7} 时，必须考虑水的离解。例如浓度为 $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的盐酸稀释 100 倍后，其溶液的 pH 值为：



$$x^2 + 10^{-8}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0 \quad \text{解得} \quad x = 9.51 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} + 9.51 \times 10^{-8} = 1.051 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \quad \text{pH} = 6.98$$

3. 缓冲溶液 (Buffered solutions)

(1) solution that resist a change in pH upon addition of small amounts of acid or base are called buffered solution, or merely buffer. 它是一种酸度具有相对稳定性的溶液。

(2) 缓冲溶液的组成 (composition of buffered solution)

a 弱酸 — 弱酸盐、b 弱碱 — 弱碱盐、c 强酸、d 强碱、e 弱酸弱碱盐。

(3) 缓冲容量 (或者称缓冲能力) (buffer capacity)

a. 衡量缓冲溶液具有缓冲能力的尺度，称为缓冲容量。

b. 影响缓冲容量的因素：

(i) 与缓冲剂的浓度有关

例如 $0.1\text{M HAc} - 0.1\text{M NaAc}$ } 向 50ml 此溶液中加入 { pH 从 4.74 降至 4.73
 $0.01\text{M HAc} - 0.01\text{M NaAc}$ } 0.05ml、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸 { pH 从 4.74 降至 4.65

(ii) 与缓冲剂的组分的比值有关

当弱酸与弱酸盐的总浓度固定时， $c_{\text{盐}} : c_{\text{酸}} = 1 : 1$ 的组分的缓冲容量最大，此时 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}}$ 。

向 50ml、 $0.18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{HAc} - 0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaAc}$ 中加入 0.05ml、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸，溶液的 pH 从 3.79 变到 3.76。缓冲组分比例离 1 : 1 越远，缓冲容量越小。

(4) 缓冲范围 (buffer range)

对于任何一个缓冲体系，都有一个有效的缓冲范围，这个范围就在 pK_{a} (或 pK_{b}) 两侧各一个 pH (或 pOH) 单位之内，即 $\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{a}} \pm 1$ ， $\text{pOH} \approx \text{pK}_{\text{b}} \pm 1$ 。

(5) 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。人体液的 pH 随部位的不同而不同。例如，血浆的 $\text{pH} = 7.36 \sim 7.44$ ，唾液的 $\text{pH} = 6.35 \sim 6.85$ ，胆囊胆汁的 $\text{pH} = 5.4 \sim 6.9$ 。人体中有如下缓冲对： $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ 和 Na 蛋白质—H 蛋白质。如果血液的 pH 低于 7.3 或高于 7.5，会出现酸中毒或碱中毒；如果血液的 pH 降低至 7.0 或升高至 7.8，都会迅速致命。

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。土壤也有缓冲系统，它由碳酸—碳酸盐、土壤腐植质酸及其盐类所组成。这是保证植物生长的必要条件。

c. 半导体器件硅片表面的氧化物 (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 SiO_2 ，以保持硅片的平整。

五、多元弱酸的电离 (The Dissociation of Weak Polyacids)

1. 多元弱酸是分步电离的，无机酸中有大量的多元酸，特别是多元含氧酸，如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 H_2SO_3 、 H_2CO_3 、 H_3AsO_4 等等。

对于 H_3PO_4 ： $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightleftharpoons{K_{\text{a1}}} \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{H}_2\text{PO}_4^- \xrightleftharpoons{K_{\text{a2}}} \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
 $\text{HPO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{\text{a3}}} \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ，但溶液中只存在同一种 H^+ 离子浓度。

2. 多元弱酸溶液中存在的各种平衡式

(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, PBE)

a. 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，常用符号 PBE 表示。

b. 如何求质子平衡式？

一种方法是由物料平衡式和电荷平衡式推导，但这种推导有时较烦；另一种方法由质子得失的关系得出：首先选择适当的物质作为质子传递的参照物，通常选择那些在溶液中大量存在并参与质子传递的物质，如溶剂和溶质本身，这些物质称为参考水准(reference level)或零水准(zero level)，然后，从参考水准出发，根据得失质子的物质的量相等的原则，写出质子平衡式。

例如，在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ 中，选 HPO_4^{2-} (溶质) 和 H_2O (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
HPO_4^{2-}	H_2PO_4^- , H_3PO_4	PO_4^{3-}
H_2O	H_3O^+	OH^-

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

从物料和电荷平衡中也可以得出上式：令 Na_2HPO_4 溶液浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则 $[\text{Na}^+] = 2c$

$$\text{由物料平衡: } [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c \quad (1)$$

$$\text{由电荷平衡: } [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Na}^+] = 2c \quad \therefore 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \\ = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$\text{整理后, 得: } 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

2. 含氧酸的强度 (The strengths of oxyacids)

(1) 含氧酸是由中心原子连接氧原子和 OH 基团组成的，其通式为 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ 。例如：



(2) Pauling 规则：

a. 规则一：含氧酸逐级电离常数 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} ... 之比为 $1 : 10^{-5} : 10^{-10} \dots$

例如 H_3PO_4 : $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$

H_2SO_3 : $K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$

b. 规则二：含氧酸的第一级电离常数决定于 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ 中的 m 值

m	0	1	2	3
K_{a1}	$\leq 10^{-7}$	$\approx 10^{-2}$	$\approx 10^3$	$\approx 10^8$

例如： HClO $K_a = 3.2 \times 10^{-8}$, HClO_2 $K_a = 1.1 \times 10^{-2}$, HClO_3 $K_a = 10^3$, HClO_4 $K_a = 10^9$

Practice Exercise: 已知 H_3PO_3 和 H_3PO_2 的 K_{a1} 分别为 1.6×10^{-2} 和 1.0×10^{-2} 。试画出它们的结构式。

3. 多元弱酸的电离平衡 以 H_2S 为例



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

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

不同的书所用的 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的 K_{a1} , K_{a2} 差别很大，我们一般采用 Pauling 的数据。

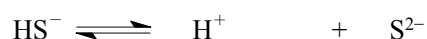
大学化学	Pauling	分析化学（无机）武大
9.5×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.3×10^{-7}
1.3×10^{-14}	1.0×10^{-14}	7.1×10^{-15}

Sample Exercise：已知 25°C 、 1atm 下，硫化氢的饱和水溶液的 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，试求此饱和的 H_2S 水溶液中 H_3O^+ 、 HS^- 和 S^{2-} 离子的浓度。

Solution: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$

$0.1-x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0.1-x} = K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7} \quad c/K_a \gg 380 \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}c} = 1.05 \times 10^{-4} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$



$1.05 \times 10^{-4} - y \quad 1.05 \times 10^{-4} + y \quad y$

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

$$\because K_{a2} \ll 1 \quad \therefore y \ll 1 \quad \therefore 1.05 \times 10^{-4} \pm y \cong 1.05 \times 10^{-4}$$

$$\therefore y = [\text{S}^{2-}] = K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}, \text{ 所以饱和 } \text{H}_2\text{S} \text{ 溶液中, } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HS}^-] = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, [\text{H}_2\text{S}] \cong 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

从上式中，我们可以得到如下结论：

- (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) 对于饱和的 H_2S 溶液：

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{即 } [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{S}],$$

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} \times 0.1 = 1.1 \times 10^{-22}$$

从上式可知，控制溶液的 pH，可以控制硫离子浓度，进而控制溶液中各种金属离子硫化物沉淀的生成。

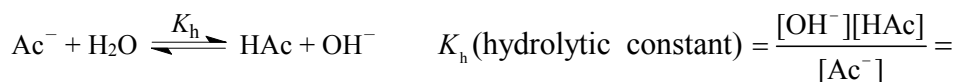
Practice Exercise：Saccharin, a sugar substitute, is a weak acid with $\text{p}K_a = 11.68$ at 25°C . It ionizes in aqueous solution as follows: $\text{HNC}_7\text{H}_4\text{SO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NC}_7\text{H}_4\text{SO}_3^-(\text{aq})$. What is the pH of a 0.10 M solution of the substance?

§ 4-2 盐的水解

The Hydrolysis of Salts

一、各类盐的水解平衡 (The Hydrolysis Equilibria of Salts)

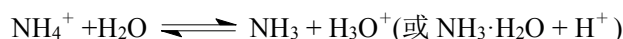
1. 弱酸强碱组成的盐 以 NaAc 为例 (显碱性)



$$\frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{HAc}]}{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} = \overline{K_b}$$

故酸越弱，即 K_a 越小，它的酸根离子的水解程度越大。

2. 弱碱强酸组成的盐 以 NH_4Cl 为例 (显酸性)



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \overline{K_a}$$

3. 弱酸弱碱组成的盐 以 NH_4Ac 为例

设 $\text{NH}_4\text{Ac}(\text{aq})$ 的原始浓度为 $c \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

根据电荷平衡，得： $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$ ①

根据物料平衡，得： $c = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$ ②

①式 - ②式： $[\text{H}^+] - [\text{NH}_3] = [\text{OH}^-] - [\text{HAc}] \quad \therefore [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{HAc}]$ ③

由 $\overline{K_a} = [\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$ ，得 $[\text{NH}_3] = \overline{K_a}[\text{NH}_4^+]/[\text{H}^+]$ ④

由 $K_a = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ ，得 $[\text{HAc}] = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/K_a$ ⑤

由 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ，得 $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$ ⑥

以 ④、⑤和⑥式代入 ③ 式，得 $[\text{H}^+] = \overline{K_a} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{K_a}$ ，则

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{Ac}^-]}{K_a}\right) = \overline{K_a}[\text{NH}_4^+] + K_w \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\overline{K_a}[\text{NH}_4^+] + K_w)}{K_a + [\text{Ac}^-]}}$$

由于 $\overline{K_a}$ 、 $\overline{K_b} \ll 1$ ， $\therefore [\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 改变很小，可以看作 $[\text{NH}_4^+] = [\text{Ac}^-] \approx c$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\overline{K_a}c + K_w)}{K_a + c}} \quad \text{若 } \overline{K_a}c \gg K_w, \text{ 则 } \overline{K_a}c + K_w = \overline{K_a}c, \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \overline{K_a}c}{K_a + c}},$$

若 $c \gg K_a$ ，则 $c + K_a \approx c$ ， $\therefore [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot \overline{K_a}}$ 。

文字叙述：任何两性物质溶液中的氢离子浓度等于相应的两个酸的离解常数的乘积的平方根。

Sample Exercise: 试计算 0.100M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 的 pH。

已知 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的 $K_a = 4.3 \times 10^{-3}$

$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons ^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$ $K_b = 6.0 \times 10^{-5}$

Solution: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_a} = \sqrt{K_a \cdot K_w / K_b} = \sqrt{4.3 \times 10^{-3} \times 1.67 \times 10^{-10}}$

$= 8.47 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 6.07$

二、影响水解的因素 (The Affect factors on Hydrolysis)

1. 内因：离子本身与 H^+ 或 OH^- 离子结合能力的大小。
2. 外因：
 - (1) 温度：升高温度，水解程度增大。这是由于水解反应伴随着吸热反应所致。
 - (2) 酸度：可以控制水解。
 - (3) 盐的浓度：盐的浓度越小，水解程度越大。
3. 多级水解的水解程度只取决于第一步水解程度。

§ 4-3 酸碱理论

The Theories of Acids and Bases

在化学史上，从早期化学家波义耳 (Boyle, 1684 年) 提出酸碱理论，到 1963 年皮尔逊 (Pearson) 提出软硬酸碱理论 (SHAB) 的将近三百年中，酸碱定义名目颇多，我们只能选择其中有代表性的酸碱理论来讨论。

一、水离子论 (Ionic Theory) (1887 年 Arrhenius)

1. 定义：在水溶液中，电离出来的阳离子全部是氢离子的化合物，称为酸；电离出来的阴离子全部是氢氧根离子的化合物，称为碱。
2. 优点：能简便地解释水溶液中的酸碱反应，酸碱强度的标度很明确。
3. 缺点：把酸碱限制在水溶液中，碱限制于氢氧化物中。

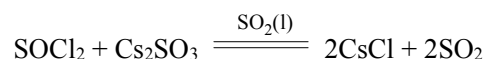
二、溶剂论 (Solvent Theory) (1905 年 Franklin)

它是从各种不同溶剂 (包括非质子溶剂) 中，也同样存在酸碱反应，发展起来的。

1. 定义：能离解出溶剂特征正离子的物质，称为该溶剂的酸；能离解出溶剂特征负离子的物质，称为该溶剂的碱。

2. 实例：	溶剂	酸离子	碱离子
	水	H^+ 或 H_3O^+	OH^-
质子型溶剂	$\text{NH}_3(\text{l})$	$\text{NH}_4^+(\text{H}^+\text{NH}_3)$	NH_2^-
	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ 或 H^+	CH_3COO^-
非质子型溶剂	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$	NO^+	NO_3^-
	$\text{COCl}_2(\text{l})$	COCl^+	Cl^-
	$\text{SO}_2(\text{l})$	SO^{2+}	SO_3^{2-}

典型的中和反应： $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNH}_2 \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{l})} \text{NaNO}_3 + 2\text{NH}_3$



3. 优点：将酸碱扩大到非水体系。
4. 缺点：不能解释不电离的溶剂及无溶剂的酸碱。
5. 拉平效应和区分效应

(1) 溶剂的种类

- a. 两性的中性溶剂：既可以为酸，又可以为碱的溶剂。如 H_2O 、 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等。当溶质是较强的酸时，这种溶剂呈碱性；当溶质是较强的碱时，这种溶剂呈酸性。
- b. 酸性溶剂：也是两性溶剂，但酸性比水大。如 HCOOH 、 CH_3COOH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ 和 Cl_3CCOOH 等。
- c. 碱性溶剂：也是两性溶剂，但碱性比水大。如乙二胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

(2) 拉平效应

实验证明 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 的酸强度是有区别的，其强度顺序为： $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ ，但在水溶液中看不到它们的强度差别。这种将各种不同强度的酸拉平到溶剂化质子水平的效应，称为拉平效应。具有拉平效应的溶剂，称为拉平溶剂。水的碱性是这些强酸产生拉平效应的因由。在液氨中醋酸也成为强酸。

(3) 区分效应

能区分酸（或碱）的强弱作用，称为区分效应。具有区分效应的溶剂，称为区分溶剂。如冰醋酸可以把 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 的酸性区分开来。由于 H_2^+Ac 的酸性强于 H_3O^+ ，这四种酸就不能全部将其质子转移给 HAc 了。 $\text{HClO}_4 + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2^+\text{Ac} + \text{ClO}_4^-$ 的程度最大， $\text{HNO}_3 + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2^+\text{Ac} + \text{NO}_3^-$ 的程度最小，所以冰醋酸称为 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 的区分溶剂。

三、质子论 (Proton Theory) (1923 年 Brønsted and Lowry)

1. 定义：An acid is a substance (molecule or ion) that can transfer a proton to another substance. Likewise a base is a substance that can accept a proton.
2. Classification of acids and bases
 - (1) acids: molecular acids: H_2SO_4 、 HCl 、 CH_3COOH ，anion acids: HSO_4^- 、 HC_2O_4^- ，cation acids: H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ；
 - (2) bases: molecular bases: NH_3 、 N_2H_4 、 NH_2OH ，anion bases: OH^- 、 S^{2-} 、 CH_3COO^- 。

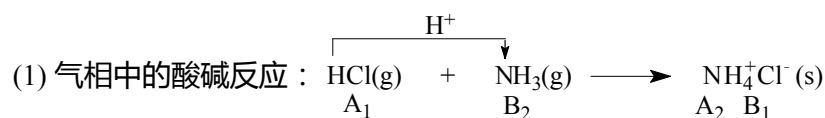
3. Conjugate acid-base pairs: The word conjugate means “joined together as a pair”

酸碱统一在质子上，其关系式为： $\text{A (酸)} \rightleftharpoons \text{B (碱)} + \text{H}^+$ (质子)

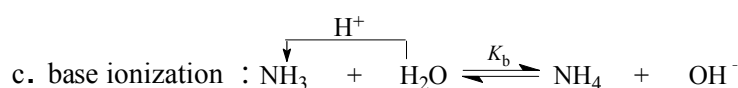
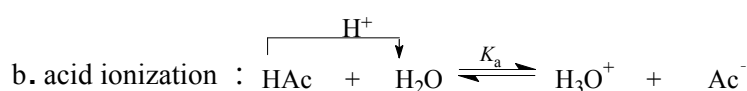
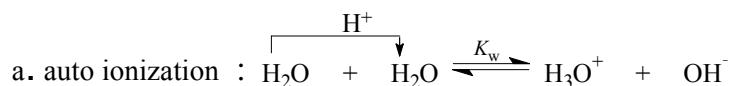
这种关系称为共轭酸碱对，所以酸碱质子理论又称为共轭酸碱理论。

Practice Exercise: What is the conjugate base of each of the following acids: HClO_4 、 H_2S 、 PH_4^+ 、 HCO_3^- ? What is the conjugate acid of each of the following bases: CN^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 、 HCO_3^- ?

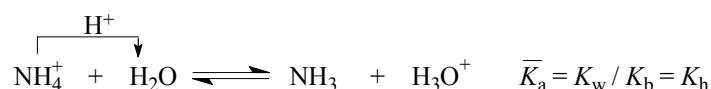
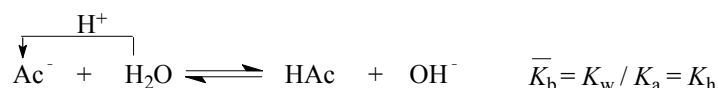
4. 用质子理论来解释一些反应：



(2) 离解反应 (dissociation reactions) :



(3) hydrolysis: 实际上可以看作水和离子酸、离子碱的反应：



5. 特点：

- (1) 质子论中不存在盐的概念。因为在质子论中，组成盐的离子已变成了离子酸和离子碱。
- (2) 酸碱是共轭的，弱酸共轭强碱，弱碱共轭强酸 (The stronger an acid, the weaker its conjugate base; the stronger a base, the weaker its conjugate acid.)。因此我们已知某酸的强度，就可以知道其共轭碱的强度。

6. 优点：

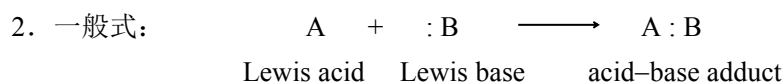
- (1) 把酸碱反应扩大到气相、液相、电离和水解等反应；
- (2) 在水溶液中，质子论的酸强度标度与 Arrhenius 理论中的酸强度标度是一致的。

7. 缺点：不能说明无质子型溶剂 (如 SO_3 、 BF_3) 的酸碱反应，酸的定义范围并没有扩大。

四、电子论 (Electron Theory) (1923 年 G.N.Lewis)

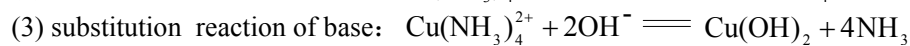
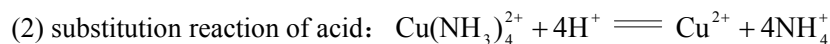
G.N.Lewis was the first to notice this aspect of acid-base reactions. He proposed a definition of acid and base that emphasizes the shared electron pair: A Lewis acid is defined as an electron-pair acceptor, and a Lewis base is defined as an electron-pair donor.

1. 定义：凡是能接受电子对的物种(species)，称为酸；凡是能给出电子对的物种，称为碱。



3. Types of reactions





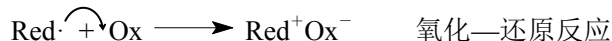
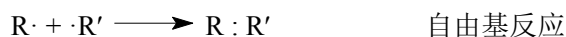
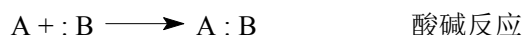
4. 优点:

(1) 它包括了水离子论、溶剂论和质子论等三种理论;

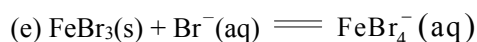
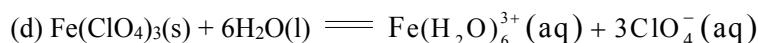
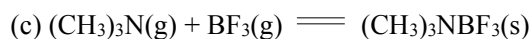
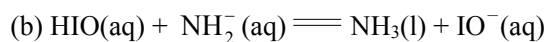
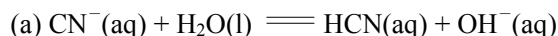
(2) 它扩大了酸的范围。

5. 缺点: 无统一的酸碱强度的标度。

由于电子论包括了所有的酸碱理论, 所以该理论又称为广义酸碱理论。酸碱电子论的提出, 可以把所有的化学反应分为三大类:



Practice Exercise: Identify the Lewis acid and Lewis base in each of the following reactions:



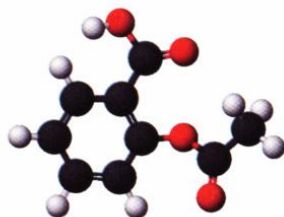
A CLOSER LOOK

If you think you have an "acid stomach," you're correct! The pH is about 1.5, due largely to hydrochloric acid, which is needed for the enzyme pepsin to catalyze the digestion of proteins in food. As soon as food reaches your stomach, acidic gastric juices are released by glands in the mucous lining of the stomach. Hydrogen ions are produced in blood plasma by the ionization of dissolved CO_2 . These ions are transported through the stomach lining along with Cl^- , which provides charge balance. Because the stomach wall contains protein just like some foods, it is a wonder the stomach does not digest itself. In fact, it sometimes does, producing a hole—an ulcer. Most often, however, the stomach wall resists the attack of H_3O^+ , thanks to a protective layer of mucus-producing cells. These cells prevent the H_3O^+ and Cl^- ions from diffusing back into the blood plasma. Ordinarily, these cells are continuously being sloughed off and replaced at the rate of about half a million cells per minute.

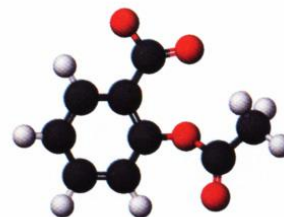
When you eat too much food, or when your stomach is irritated by very spicy food, it responds with an outpouring of acid, and the pH is lowered to the point where discomfort is felt. You know you can take an antacid to relieve an "acid stomach," and their chemistry was described on page 165.

The stomach wall can also be damaged by the action of aspirin. Aspirin, acetylsalicylic acid, is a weak carboxylic acid (Section 11.5) with $K_a = 3.2 \times 10^{-4}$.

Stomach Acidity



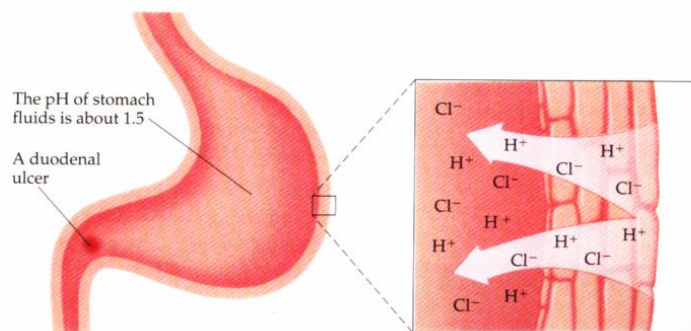
aspirin, acetylsalicylic acid
Weak acid



acetylsalicylate ion
Conjugate base

At the pH of the stomach, most of the conjugate base, the acetylsalicylate ion, reacts with H_3O^+ , leaving aspirin largely un-ionized. The equilibrium lies to the left. In the neutral form aspirin molecules are able to penetrate the stomach wall,

and, once inside, are in a region of lower acidity. They are therefore able to ionize and produce H_3O^+ . The accumulation of H_3O^+ in the wall can cause bleeding, but the amount of blood lost per aspirin tablet is not generally harmful.



The lining of the stomach contains cells that secrete a solution of hydrochloric acid. The pH of the solution is about 1.5. Some people's stomachs produce more acid than is needed for the primary digestion of food, resulting in indigestion, among other things.