

电离平衡与酸碱滴定

Back

NEXT

§ 5—1 强电解质溶液

强弱电解质的区别

溶解度大小与电离度大小的区别

电解质稀溶液

难挥发非电解质稀溶液

依数性上的差别

说明

强电解质并非完全电离

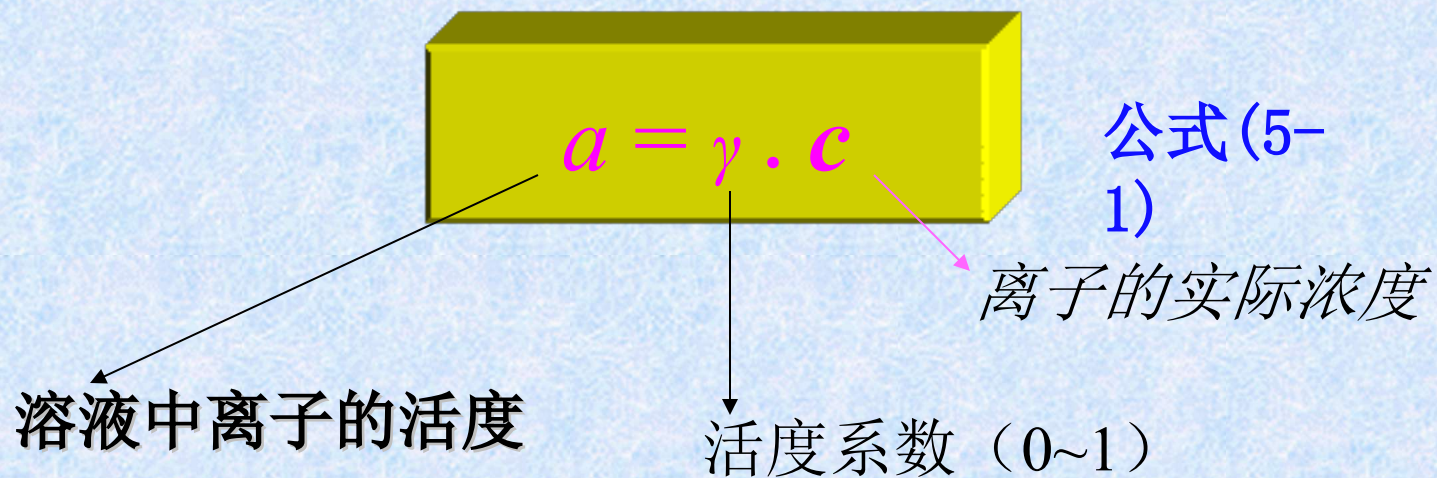


一、强电解质溶液理论

德拜—休格尔：离子互吸理论(离子间相互影响—离子氛)

1. 活度(a)

单位体积的电解质溶液中离子的有效浓度称为该溶液的活度。



γ 的大小可通过离子强度求得。



§ 5-2 弱电解质的电离平衡

一、电离平衡常数和电离度

1. 电离常数 (K_i)



当在一定温度下，该电离达到平衡时，存在如下关系：

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

公式(5-2)

K_i 称为电离（平衡）常数

酸的电离常数 K_a

碱的电离常数 K_b



表5-3 醋酸溶液在不同温度下的电离常数

$T(K)$	273	283	293	303	313	323
$K(\times 10^{-5})$	1.657	1.729	1.753	1.750	1.703	1.633

表5-4 不同浓度醋酸溶液的电离常数和电离度

$C(mol/l)$	0.2	0.1	0.02	0.01	0.01
$K_a(\times 10^{-5})$	1.76	1.76	1.80	1.76	1.76
$\alpha(\%)$	0.93	1.32	2.96	4.10	12.4

K_i 与温度（**有关**），与平衡时各物质的初始浓度（**无关**）， K_i 越大，弱电解质的电离程度越**大**）， K_i 从本质反映了弱电解质的**强弱**）。

同类型的弱酸或弱碱的相对强度可由 K_a 或 K_b 的大小决定，

如：HAc $K_a=1.76 \times 10^{-5}$
 HCN $K_a=4.93 \times 10^{-10}$

2. 电离度 (α)

表示在电离平衡状态下，弱电解质的电离程度。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{分子总数}} \times 100\%$$

$$\alpha = \frac{C_{\text{离}}}{C} \times 100\%$$

α 越大，电离的百分率越高。



3. 稀释定律

K_i 与 α 都用来表示弱电解质的相对强弱，它们之间必然存在一定的内在关系。

例如:

	HAc	\rightleftharpoons	H^+	+	Ac^-
起始浓度 (mol/L)	c		0		0
电离浓度 (mol/L)	$c\alpha$		$c\alpha$		$c\alpha$
平衡浓度 (mol/L)	$c(1-\alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$

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

由于 $\alpha \leq 5\%$ (即 $c/K_i \geq 500$) , $1-\alpha \approx 1$ $\therefore K_i \approx c\alpha^2$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{c}} \quad (\alpha \leq 5\%)$$

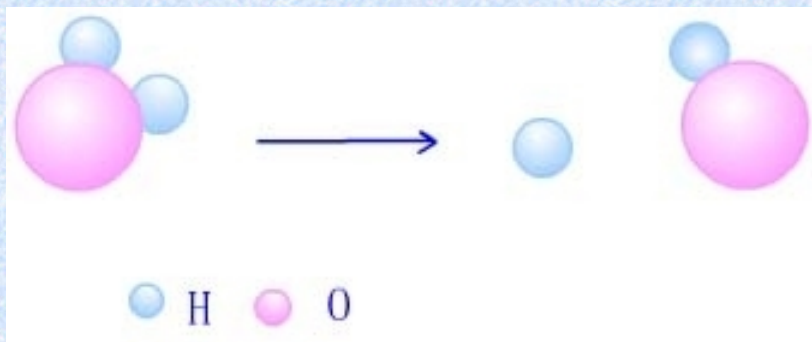
公式(5-3)
稀释定律

即: 在一定温度下, 弱电解质的电离度随溶液的浓度的降低而增大。

如果 $C(\text{HAc})$ 降低, α 会增大, 但 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 会 (降低) 。

二、水的电离和溶液的酸碱性

纯水是很弱的电解质，在常温下微弱地解离，存在 H^+ 、 OH^- 与 H_2O 间的解离平衡：



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K [H_2O] = [H^+] \times [OH^-]$$

$$K_w = K [H_2O] = [H^+] \times [OH^-]$$

K_w ：水的离子积常数（简称水的离子积）

K_w 与温度有关，

常温下 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{mol/L}$, $K_w = 10^{-14}$

溶液的酸碱性



中性溶液: $[H^+] (=) [OH^-]$, $[H^+] (=) 10^{-7} \text{mol/L}$, $pH=7.0$, $pOH=7.0$;

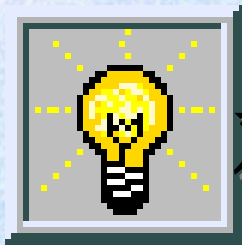
酸性溶液: $[H^+] (>) [OH^-]$, $[H^+] (>) 10^{-7} \text{mol/L}$, $pH < 7.0$, $pOH > 7.0$;

碱性溶液: $[H^+] (<) [OH^-]$, $[H^+] (<) 10^{-7} \text{mol/L}$, $pH > 7.0$, $pOH < 7.0$ 。

根据溶液的pH值不同可分为:

酸性溶液、中性溶液和碱性溶液

pH越(小), $[H^+]$ 越(大), 酸性越(强), pOH也就越(大)



对水溶液有:

$$pH + pOH = 14$$

溶液中 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 的计算: 例1, 例2 to see p-81

酸碱质子理论简介

酸碱理论的研究，已经有两百多年的历史：

最初：人们把有酸味，能使蓝色石蕊变红的物质叫酸；
有涩味，使红色石蕊变蓝的叫碱。

1887年，Arrhenius 提出了**酸碱电离理论**：

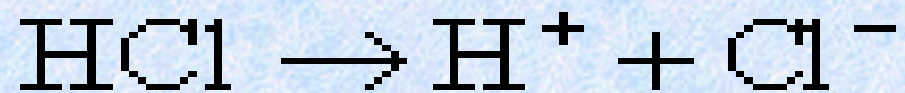
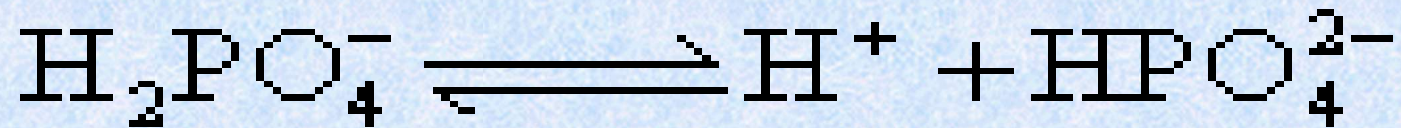
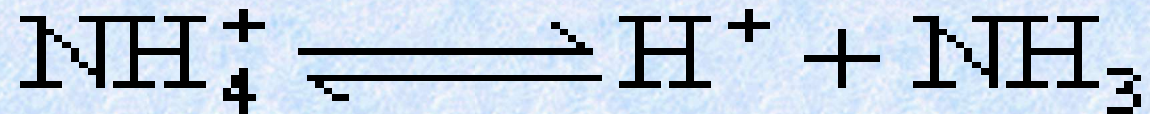
凡是在水溶液中能够电离产生 H^+ 的物质叫作酸，
凡是在水溶液中能够电离产生 OH^- 的物质叫作碱。

酸碱电离理论从物质的化学组成上揭示了酸碱的本质，并应用化学平衡原理找到了衡量酸碱强弱的定量标度，是人们对酸碱认识由现象到本质的一次质的飞跃，对化学的发展起了很大作用，而且至今仍然普遍应用

但这个理论也有缺陷的，实际上并不是只有含 OH^- 的物质才具有碱性，如氨的水溶液也显碱性，可作为碱来中和酸。酸碱电离理论另一个缺陷是将酸碱概念局限于水溶液体系，由于科学的进步和生产的发展，越来越多的反应在非水溶液中进行，对于非水体系的酸碱性，酸碱电离理论就无能为力了。

1923年，丹麦化学家布朗斯特（Bronsted）和英国化学家劳莱（Lowrey）进一步发展了酸碱理论，提出了**酸碱质子理论**（也叫质子理论）来理解酸碱的本质：

凡是能给出质子的分子或离子称为酸，
凡是能接受质子的分子或离子称为碱。



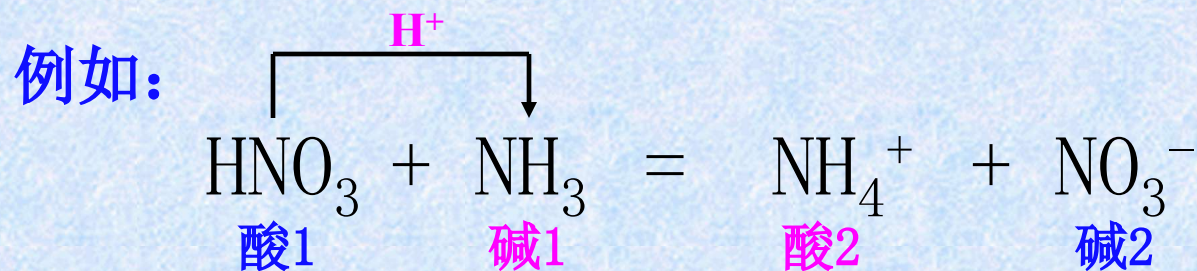
可见，酸给出质子生成相应的碱，而碱结合质子后又生成相应的酸；酸与碱之间的这种依赖关系称共轭关系。相应的一对酸碱被称为**共轭酸碱对**。



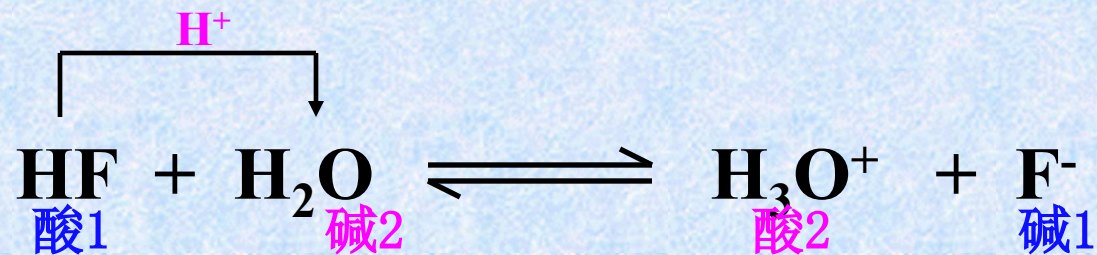
HAc 的共轭碱是 Ac^- ， Ac^- 的共轭酸是 HAc ， HAc 和 Ac^- 是一对共轭酸碱。

质子理论中的酸碱反应：

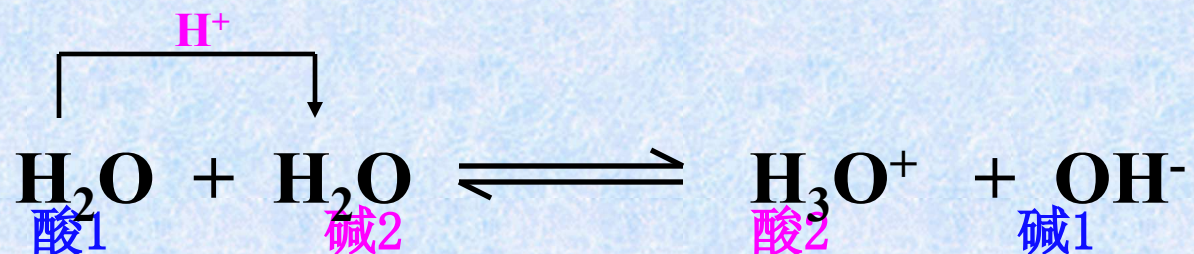
根据酸碱质子理论，酸碱反应的实质是质子转移反应两个共轭酸碱对之间传递质子的反应。即：



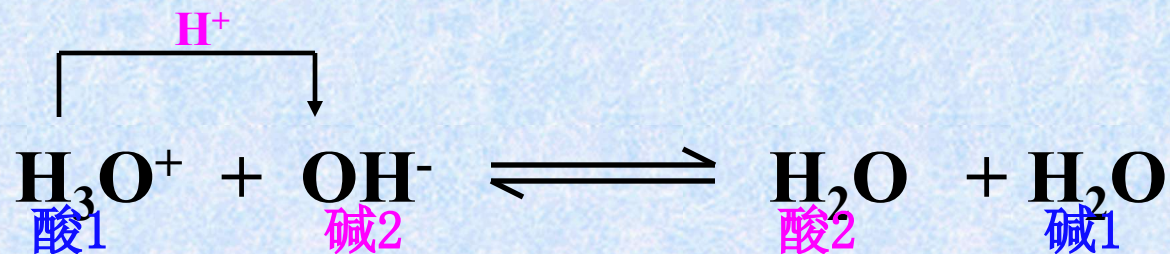
酸的电离:



水的电离:

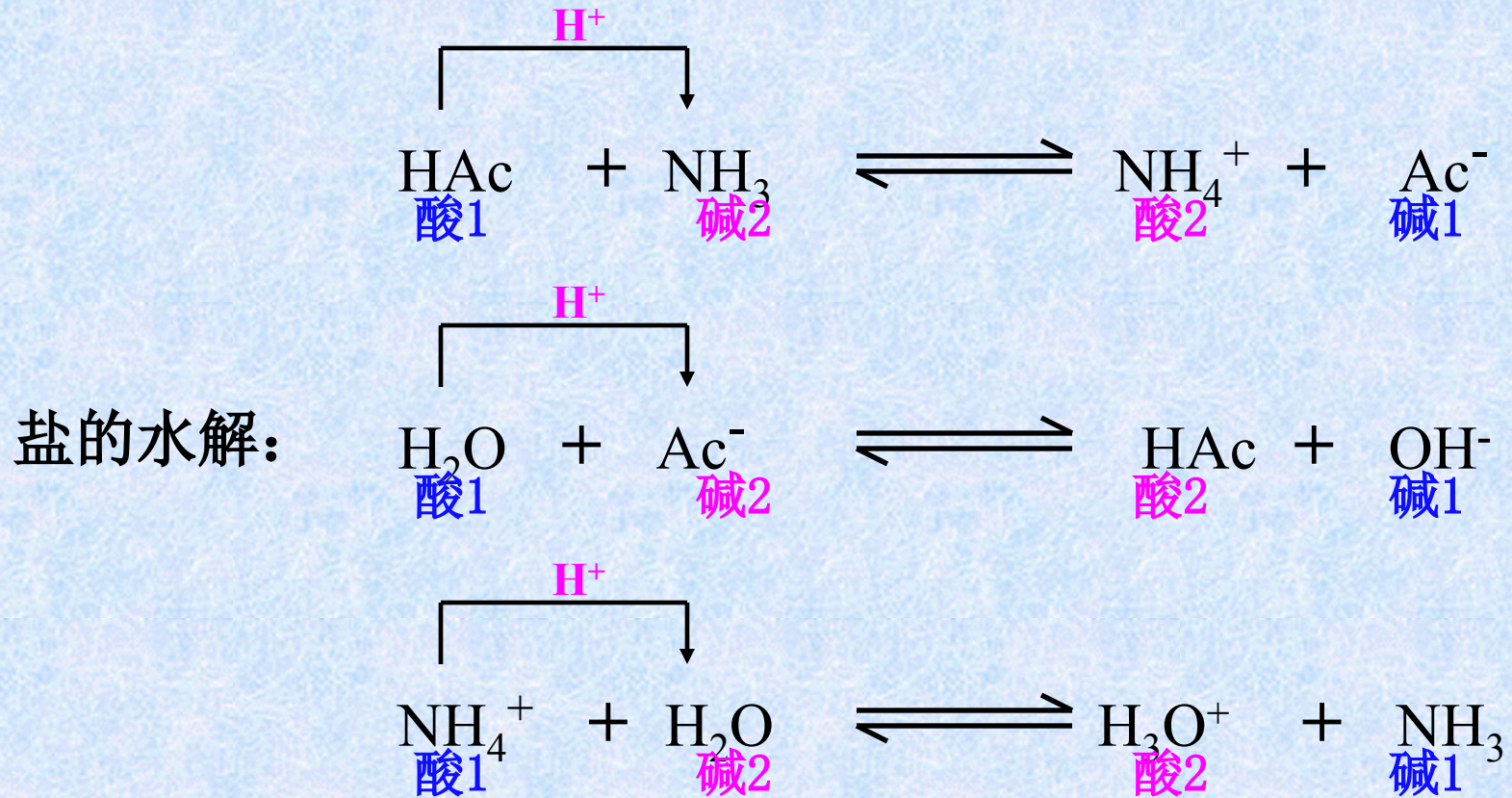


中和反应:



← Back

Next →



酸碱质子理论使人类对酸碱的认识实现了从现象到本质的飞跃，但该理论也有局限性。它把酸和碱只限于水溶液，只限于质子的释放和接收，无法解释非水溶剂中和气体间发生的酸碱反应。随着对酸碱认识的扩展，人们相继提出了溶剂理论、质子电子理论和软硬酸碱理论。本章仅讨论了酸碱质子理论，其它理论可查阅有关参考书。

三、酸碱指示剂

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或弱的有机碱，溶液的pH改变时，由于质子转移引起指示剂的分子或离子结构发生变化，使其在可见光范围内发生了吸收光谱的改变，因而呈现出不同的颜色。

常用酸碱指示剂的变色范围

碱色	变色范围	酸色	中间色
甲基橙	3.1—4.4	红	
酚酞	8.0—10.0		



百里酚蓝 1.2~2.8
8.0~9.6

紫



甲基橙 3.1~4.4



酸碱指示剂 变色范围
酚酞 8.0~9.6

蓝



pH值: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

四、一元弱酸、弱碱的电离平衡

1、一元弱酸HA溶液中[H⁺]的计算

	HA	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
起始浓度 (mol/l)	C		0		0
平衡浓度 (mol/l)	C-x		x		x

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C-x} \quad K_a = \frac{x^2}{C-x} \quad x^2 + K_a x - K_a C = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2} \quad (\text{精确公式})$$

当 $\frac{C}{K_a} \geq 500$ 或 $\alpha \leq 5\%$ $C - x \approx C,$

$$K_a = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C}, \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (\text{近似公式})$$

2、一元弱碱溶液中[OH⁻]的计算

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \quad (\text{精确公式})$$

当 $\frac{C}{K_b} \geq 500$, 或 $\alpha \leq 5\%$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$ (近似公式)

例：计算下列各浓度HAc溶液的[H⁺]和 α 。

(1) 0.10mol/L; (2) 1.0×10⁻⁵mol/L。

解：(1) $\frac{C}{K_a} = \frac{0.10}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^3 > 500$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.10}} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$(2) \quad \frac{C}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5}} < 500$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{7.1 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 100\% = 71\%$$

例: 计算 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ HCN 溶液的 pH。

解: $\frac{C}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-5}}{4.93 \times 10^{-10}} > 500$

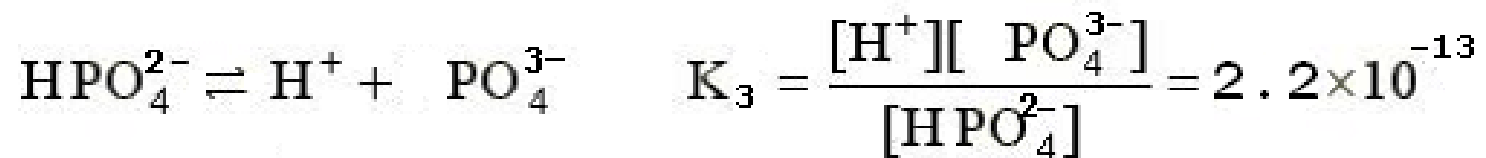
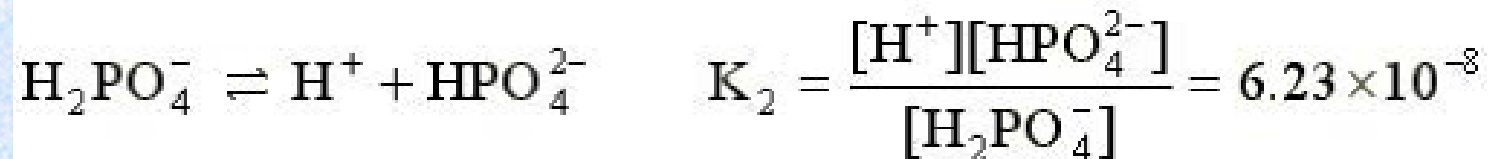
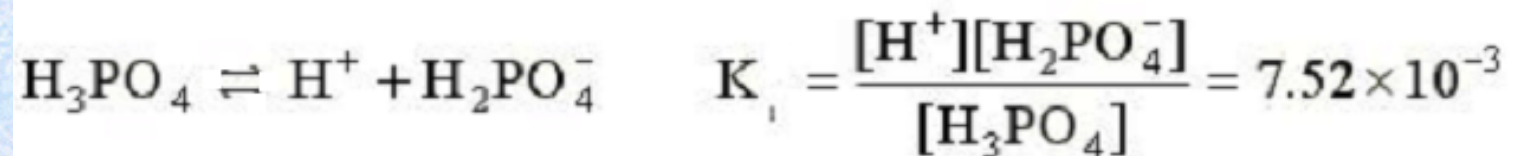
$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C + K_w} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg 1.2 \times 10^{-7} = 6.9$$

五、多元弱酸的电离平衡

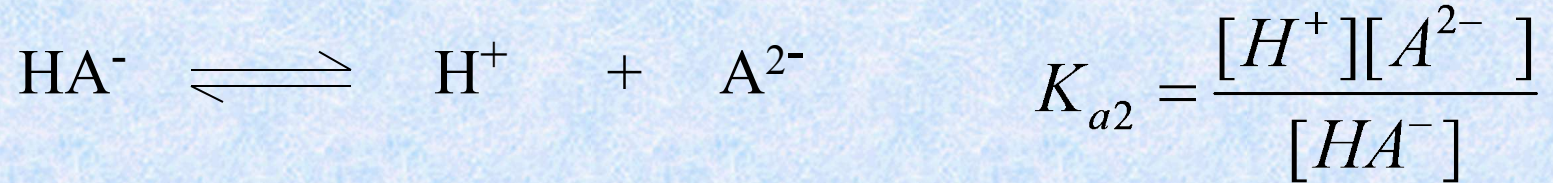
1、多元弱酸、弱碱的电离

多元弱酸、弱碱的离解是分级进行的，各级离解都有相应的离解常数。例如，磷酸的离解分三步进行：



一般说 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，故 $[\text{H}^+]$ ，亦即溶液的酸性主要由一级离解所决定。因此，对不同的多元酸、碱只需比较它们的一级离解常数值，便可以知道它们酸碱性的相对强弱。

2、多元弱酸溶液中[H⁺] 的计算



$$K_{a1} \gg K_{a2}$$

多元弱酸溶液中的H⁺主要来源于一级电离，二级及以上电离可忽略

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-] \quad K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$\frac{C}{K_{a1}} \geq 500,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C}$$

$$[\text{A}^{2-}] = ?$$

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

$$[\text{A}^{2-}] = K_{a2}$$

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

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-]$$

注意:

(1) **酸的浓度:** 又称酸的分析浓度, 它包括未离解的酸浓度和已离解的酸的浓度。

酸的强度: 因电离度不同而有强酸和弱酸之分。

酸度: 指氢离子浓度。

(2) 多元弱酸溶液中的 $[H^+]$, 可近似用一级电离的 $[H^+]$ 。

例: 室温时, CO_2 饱和溶液的浓度为 0.04 mol/L , 计算溶液中各物种的平均浓度。



$$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11} \quad K_{a1} \gg K_{a2}$$

$$\frac{C}{K_{a1}} = \frac{0.04}{4.2 \times 10^{-7}} = 9.5 \times 10^4 > 500$$

$$[HCO_3^-] = [H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

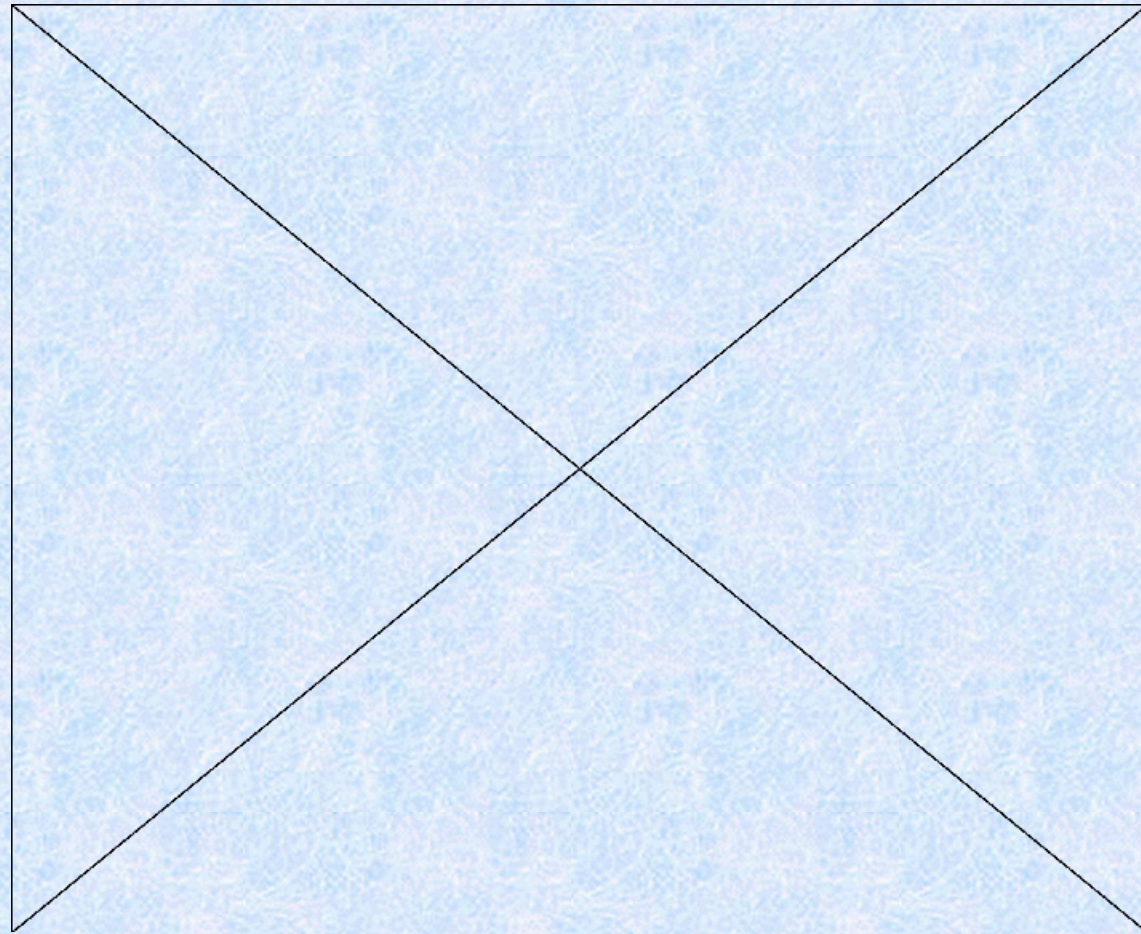
$$[H_2CO_3] = 0.040 - 0.00013 = 0.040 \text{ mol/L}$$



六、同离子效应和盐效应

(一) 同离子效应

例：在0.1mol/L HAc溶液中加入NaAc晶体，使NaAc的浓度也等于0.1mol/l（设溶液体积不变），计算该溶液中 $[H^+]$ 和醋酸的电离度 α （ $K_a=1.75 \times 10^{-5}$ ）。



解：



起始浓度 (mol/L)	0.1	0	0.1
平衡浓度 (mol/L)	0.1-x	x	0.1+x

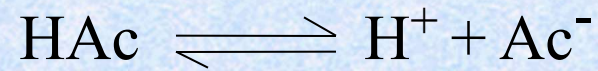
$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x(0.1+x)}{0.1-x} \quad 0.1 \pm x \approx 0.1$$

$$K_a = \frac{0.1x}{0.1} = 1.75 \times 10^{-5} \quad x = [H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 0.018\%$$

答：该溶液中的 $[H^+]$ 浓度为 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ， α 为0.018%。

由此可见，由于 Ac^- 的加入，醋酸溶液中 $[H^+]$ 和 α 都将低了， α 降低了约70倍。



再如，在氨水中加入固体醋酸铵：

分别滴加
酚酞指示剂
溶液呈红色

同离子效应——氨水体系

氨水

氨水

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$\text{NH}_4\text{OAc} \rightarrow \text{OAc}^- + \text{NH}_4^+$

随着醋酸铵的加入，溶液由明显的红色变为很浅的粉色。说明由于强电解质醋酸铵完全解离产生的铵根离子，抑制了氨水的解离。也就是氨水解离平衡向反应式左边（解离反应的逆反应方向）移动。

同离子效应：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时，使弱电解质的电离度降低，这种现象叫**同离子效应**。

(二) 盐效应

在弱电解质溶液中，如加入其它强电解质盐时，增大了溶液中离子的浓度，使溶液中离子间的相互牵制作用增强，即活度降低，离子结合为分子的机会减少，降低了分子化的速度，弱电解质的电离平衡会向右移动，从而使弱电解质的电离度略有增大，这种现象称为**盐效应**。

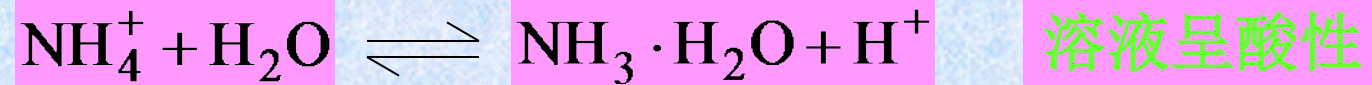
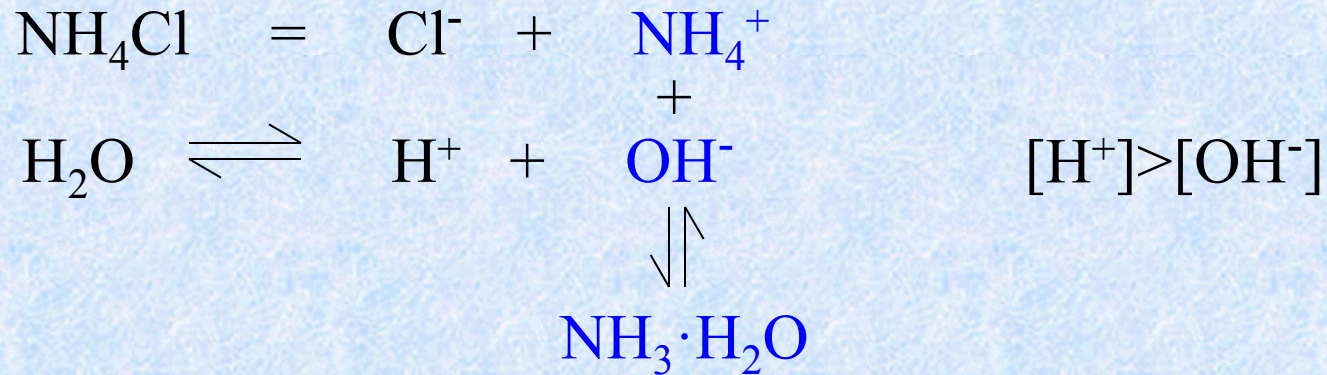
发生同离子效应时也往往伴随有盐效应。一般情况下，同离子效应的影响比盐效应强烈的多。稀溶液可只考虑同离子效应。

§ 5—3 盐类的水解

盐溶于水后，电离出的阴、阳离子与水中的 H^+ 或 OH^- 作用，生成难电离的弱酸或弱碱，使水的电离平衡发生移动，达平衡后溶液中 $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$ ，从而使溶液呈酸性或碱性，这一过程叫做**盐的水解**。

一、强酸弱碱盐的水解

现以NH₄Cl 的水解为例：



$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_h = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

水解常数:表示水解进行的程度

一定温度下，K_w为常数，K_h与K_b成(反)比，即形成盐的碱越弱，K_b越(小)，K_h越(大)，水解趋势越(强)，溶液的酸性越(强)。

强酸弱碱盐溶液中 $[H^+]$ 如何计算?

例如:	NH_4^+	$+ H_2O$	\rightleftharpoons	$NH_3 \cdot H_2O$	$+ H^+$
起始浓度(mol/l)	C			0	0
平衡浓度(mol/l)	C-x			x	x

$$K_h = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][H^+]}{[NH_4^+]}$$

平衡时, $[NH_3 \cdot H_2O] = [H^+]$

$$[NH_4^+] \approx C$$

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{C} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}}$$

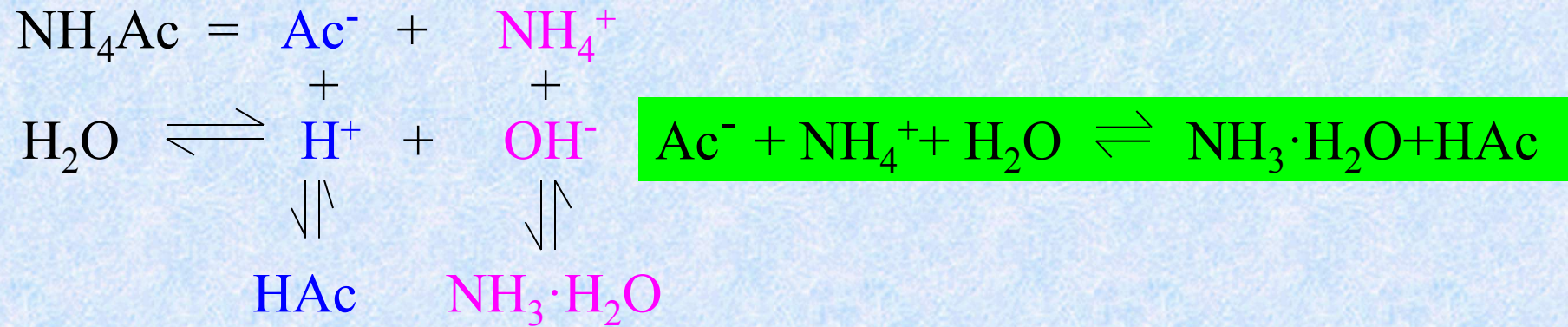
二、强碱弱酸盐的水解

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}}$$

组成盐的酸越弱, K_a 越 (小), 盐的水解程度就越 (大),
 K_h 越 (大), 溶液的碱性越 (强) 。

三、一元弱酸弱碱盐的水解



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HAc}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HAc}] \cdot K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{Ac}^-][\text{H}^+]} \qquad K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

一定温度下， K_w 是一个常数， K_h 与 K_a 、 K_b 之积成（反）比，与盐溶液浓度（无关），生成的弱酸弱碱越弱， K_a 、 K_b 之积越（小），水解趋势越（大），与强酸弱碱盐和强碱弱酸盐相比，弱酸弱碱盐水解常数最（大），因此水解最（强烈）。

一元弱酸弱碱盐溶液中 [H⁺] 如何计算?

例如:

$$\text{Ac}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HAc}$$

起始浓度 (mol/l)	C	C	0	0
平衡浓度 (mol/l)	C-x	C-x	x	x

平衡时, [NH₄⁺] = [Ac⁻], [NH₃·H₂O] = [HAc]

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{HAc}]^2}{[\text{Ac}^-]^2} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

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

$$\frac{[\text{HAc}]^2}{[\text{Ac}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a^2} = \frac{K_w}{K_a K_b} \qquad [\text{H}^+]^2 = \frac{K_w K_a}{K_b}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

分析:

$K_a = K_b$	$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$	中性
$K_a < K_b$	$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$	碱性
$K_a > K_b$	$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$	酸性

四、影响盐类水解的因素

to see p-90

本次课基本要求

1. 了解电解质的电离、活度及活度系数等有关知识；
2. 理解弱电解质的电离平衡、同离子效应、盐的水解等理论；
3. 掌握弱酸、弱碱的电离平衡及其溶液中离子浓度的计算，盐溶液酸碱性的计算。



本周实验内容

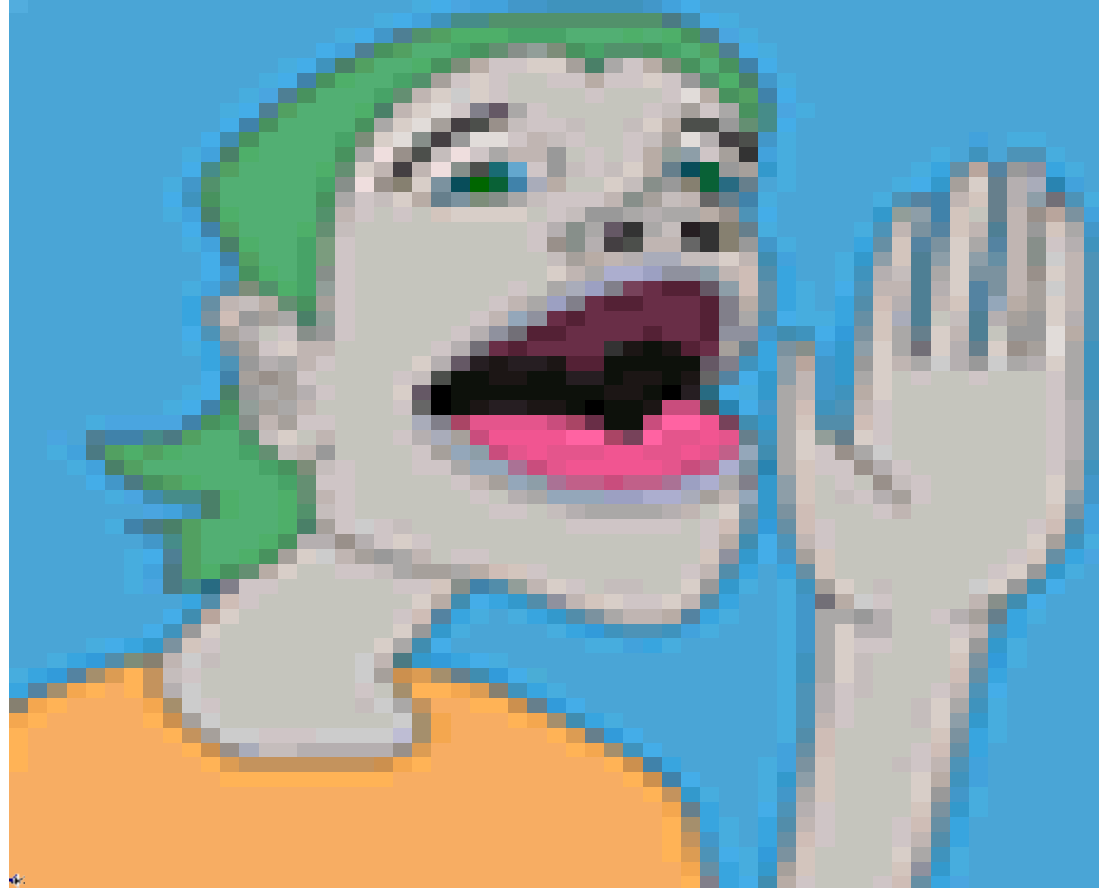
实验八 滴定分析练习

请事先预习!

实验地点：实验楼一层西头化学实验室

时 间	实验班级
周五4—5节	动科
周五晚5: 00 7: 00	园林 生科

以下为答疑时间，
有问题请举手示意。



博学之，审问之，慎
思之，明辨之，笃行之。

—— 要广博地学习，详细地询问，
谨慎地思考，清晰地分辨，切实地
实行。

基础部 刘修堂

现在为答疑时间，
有问题请举手示意。



人莫不知学之有益于己也，
然而不能者，嬉戏害人也。

—— 人们没有不知道学习对自己是
有好处的，然而其所以不学习，
是因贪玩，贪玩真害人哪！

基础部 刘修堂

现在为答疑时间，
有问题请举手示意。



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/998106023040006126>