

理 论 篇

酸碱反应

1.1 酸碱的理论

酸碱物质和酸碱反应是化学研究的重要内容,在科学实验和生产实际中有着广泛的应用,人们对酸碱物质的认识不断深入。水溶液的酸碱性常用 pH 值表示,酸性溶液的 $\text{pH} < 7$,碱性溶液的 $\text{pH} > 7$ 。

1887 年由阿仑尼乌斯提出的酸碱电离理论认为:在水溶液中电离时产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物叫作酸;在水溶液中电离时产生的阴离子全部是 OH^- 的化合物叫作碱。他指出了酸碱反应的实质是 H^+ 和 OH^- 结合生成 H_2O 。酸碱的相对强弱可以根据它们在水溶液中解离出的 H^+ 或 OH^- 浓度的大小来衡量。这一酸碱电离理论对化学,尤其是酸碱理论的发展起了积极作用,至今仍得以广泛的应用。

1.2 电解质溶液的解离平衡

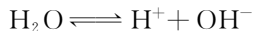
人们按物质在水溶液中或熔融状态下能否导电而将其分为电解质和非电解质。通常还根据导电能力的强弱把电解质分为强电解质和弱电解质。

1.2.1 水的解离平衡

1. 水的解离

弱电解质解离后形成带电离子,带电离子又重新组合成分子,因此弱电解质解离过程是个可逆过程。当温度一定时,会达到一个动态平衡,称作弱电解质的解离平衡。解离平衡也是化学平衡,可用化学平衡表达式来表示。

纯水是极弱的电解质,它微弱的解离可表示为:



2. 水的解离平衡常数

在一定温度下,达到解离平衡时,纯水的平衡常数表示为:

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

$[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$ 的乘积为一常数,这个常数 K_w 称为水的离子积常数。

水的离子积常数随温度的升高而增大。但在无机及分析化学中常温下作一般计算时可认为 OH^- 和 H^+ 浓度都为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

K_w 是指在一定温度下,水中的氢离子浓度与氢氧根离子浓度乘积为一常数, 25°C 时为 1.0×10^{-14} 。

K_w 与其他平衡常数一样,是温度的函数。

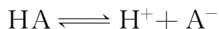
1.2.2 弱酸、弱碱的解离平衡

1. 解离平衡和平衡常数

(1) 解离平衡

弱电解质在水溶液中是部分解离的,在水溶液中存在着已解离的弱电解质的组分离子和未解离的弱电解质分子之间的平衡,即解离平衡。

一元弱酸 HA 在水溶液中存在下列解离平衡:



(2) 弱酸解离平衡常数

$$K_{\text{a}(\text{HA})} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$[\text{H}^+]$ 、 $[\text{A}^-]$ 和 $[\text{HA}]$ 分别表示平衡时, H^+ 、 A^- 和 HA 的平衡浓度。

① 以 K_{a} 表示弱酸的解离常数,以 K_{b} 表示弱碱的解离常数。一些弱酸、弱碱的解离常数见附录 A。

弱碱 NH_3 在水溶液中存在下列解离平衡:



$$K_{\text{b}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

② K_{a} 和 K_{b} 是衡量弱电解质解离程度大小的特性常数,其值越小,表示解离程度越小,电解质越弱。在温度相同时,可用解离常数比较同类型电解质的强弱,即随 K_{a} 和 K_{b} 值越大,酸或碱的强度就越强。例如,通常人们根据 K_{a} 的相对大小对酸进行分类:

K_{a}	$\geq 10^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	$\leq 10^{-4}$	$< 10^{-7}$
酸强度	强酸	中强酸	弱酸	极弱酸

③ 弱酸、弱碱的解离常数与其他平衡常数一样,不随浓度的改变而改变。温度的改变对解离常数有一定的影响,但在一定范围内,影响不太大。因此,在常温范围内可认为温度对解离常数没有影响。

2. 解离度和稀释定律

(1) 解离度

电解质导电能力的差异在于它们解离程度的差异,解离程度用解离度 α 来表示。

解离度:弱电解质在溶液中解离达平衡后,已解离的弱电解质的分子百分数称为解离度。实际应用中常以已解离的那部分弱电解质浓度百分数表示。

$$\text{解离度 } \alpha = \frac{\text{已解离的弱电解质分子数(浓度)}}{\text{溶液中原电解质分子数(浓度)}} \times 100\%$$

强电解质 $\alpha=1$,弱电解质 $\alpha \ll 1$ 。

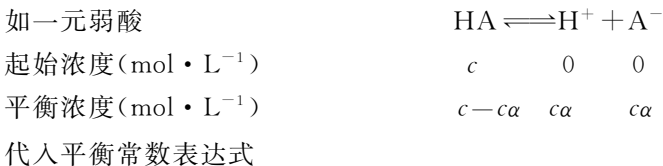
注意:

① 电解质强弱分类是针对某种溶剂而言,如乙酸在水中为弱电解质,在液氨中为强电解质。我们通常所说的电解质强弱,是针对水溶液而言的。

② 解离度 α 和解离常数 K_a 和 K_b 都可用来表示酸碱强弱,但解离度随溶液浓度 c 变化而变化, K_a 和 K_b 为常数,不随浓度变化。所以用解离度比较电解质相对强弱时,需指明电解质浓度。

(2) 稀释定律

解离度 α 与解离常数 K_a 和 K_b 之间有一定的关系。设 c 为弱酸 HA 的初始浓度, α 为其解离度,则对于一元弱酸而言存在下列解离平衡:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

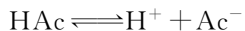
当满足 $c/K_a > 500$, 则有 $1 - \alpha \approx 1$, 所以

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

上式表明,溶液的解离度与其浓度二次方根成反比,即浓度越稀,解离度越大,这就是稀释定律。稀释定律是表示弱电解质解离度、解离常数和溶液浓度之间的定量关系的。

【例 1-1】 HAc 在 25°C 时, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。求 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 的解离度。

解:



平衡浓度

$$0.20(1-\alpha) \quad 0.20\alpha \quad 0.20\alpha$$

$$K_{a(\text{HAc})} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.20\alpha)^2}{0.20(1-\alpha)}$$

$$\alpha = 0.95\%$$

注意: α 随着溶液稀释而增大,但这并不意味着溶液中离子浓度也增大。

因为 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = c\alpha$, 即 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 不但与解离度 α 有关, 还与溶液浓度 c 有关。

(3) 离子浓度与溶液浓度关系

对于一元弱酸(采用最简式)有 $[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{cK_a}$

同理, 一元弱碱(采用最简式)有 $[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b}$

即由已知的弱酸、弱碱的解离常数, 就可以计算已知浓度弱酸、弱碱溶液中的平衡组成。

【例 1-2】 已知 HAc 的 $\text{p}K_a = 4.75$, 求 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的 pH 值。

解: $c/K_a = 0.30/10^{-4.74} > 500$

可采用最简式计算:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.3 \times 10^{-4.75}} = 2.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 2.64$$

3. 多元弱酸的分步解离

多元弱酸或弱碱的解离是分步进行的, 每一级解离都有一个解离常数。前面所讨论的一元弱酸(弱碱)的解离平衡原理也适用于多元弱酸的解离平衡。现以碳酸为例说明, 碳酸为二元弱酸, 它的解离反应分两步进行:

第一步: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

第二步: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

K_{a_1} 和 K_{a_2} 分别表示 H_2CO_3 的一级和二级解离常数。从它们数值的大小可以看出, 二级解离比一级解离困难得多。因此, H^+ 主要来自 H_2CO_3 的一级解离。近似计算 H_2CO_3 水溶液中 H^+ 的浓度时, 可忽略二级解离产生的 H^+ 。

【例 1-3】 已知 H_2S 的 $K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。计算在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2S 溶液中 $[\text{H}^+]$ 和 pH 值。

解:采用最简式计算:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.1 \times 10^{-7}} = 1.05 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 3.98$$

1.3 缓冲溶液

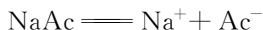
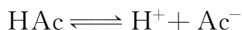
1.3.1 同离子效应和缓冲溶液

1. 同离子效应

解离平衡与所有的化学平衡一样,会随外界条件的改变而发生移动。

同离子效应:在弱电解质溶液的平衡体系中,加入与弱电解质含有相同离子的、易溶的强电解质时,使解离平衡发生移动,降低弱电解质解离作用,这种现象称为同离子效应。

例如,在 HAc 溶液加入与 HAc 含有相同离子的强电解质 NaAc 固体,由于溶液中 Ac^- 浓度的增大,会导致 HAc 电离平衡逆向移动。



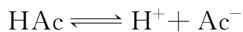
若用甲基橙作指示剂,则溶液先呈现红色。加入 NaAc 之后,溶液则呈现黄色(甲基橙在微酸性和碱性环境中呈黄色),即溶液中氢离子浓度降低了,说明 HAc 的解离度降低。同样,在氨水溶液中加入 NH_4Cl ,会使溶液中 OH^- 浓度降低,则 NH_3 在水中的解离度降低。

【例 1-4】 在 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中,加入固体 NaAc 使其浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求此混合溶液中 $[\text{H}^+]$ 和 HAc 的解离度。

解: NaAc 为强电解质,在水溶液中完全解离。

由 NaAc 解离提供的 $[\text{Ac}^-] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

设由 HAc 解离的 $[\text{H}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



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

代入解离平衡常数定义式 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x(0.100 + x)}{0.100 - x}$$

因为 HAc 的解离度很小, $0.100 - x \approx 0.100$, $0.100 + x \approx 0.100$

所以 $x \approx 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{此时 HAc 解离度 } \alpha_1 = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.100} \times 100\% = 1.8 \times 10^{-2}\%$$

在没加 NaAc 时, 在 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.100 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{此时 HAc 解离度 } \alpha_2 = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100\% = 1.34\%$$

$$\alpha_1 : \alpha_2 = 1 : 74.4$$

所以加入 NaAc 使 $[\text{H}^+]$ 和 α 均降低。

在实际应用中, 可利用同离子效应调节溶液酸碱性; 也可控制酸根离子浓度, 使某种金属离子沉淀析出, 而另一些金属离子不沉淀, 进行分离提纯。

2. 缓冲溶液

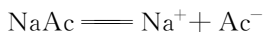
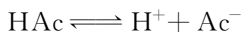
(1) 缓冲作用: 如果在 100 mL 含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 的混合溶液中, 加入少量的 HCl 或 NaOH, 或稍加稀释时, 溶液的 pH 值会稳定在 4.7 左右, 几乎无变化。溶液的这种能抵抗外加少量强酸、强碱或稀释的影响, 使 pH 值保持稳定的现象称为缓冲作用。具有缓冲作用的溶液称作缓冲溶液。

而如果在 100 mL 纯水中, 加入 0.1 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 (或 NaOH 溶液), 就会使水的 pH 值由 7 降至 3 (或由 7 升至 11), 说明水不能抵抗外来酸、碱的影响。

(2) 缓冲原理

现以 HAc-NaAc 组成的缓冲溶液为例说明缓冲作用的原理。

在 HAc-NaAc 溶液中, NaAc 完全解离成 Na^+ 和 Ac^- , 由于同离子效应, 使得 HAc 解离程度降低。该溶液的特点是溶液中存在大量的 HAc 和 Ac^- , 即 HAc 和 Ac^- 的浓度都比较大, 也即弱酸和它的弱酸盐浓度都比较大。溶液中存在如下平衡:



根据平衡移动原理, 可解释为什么外加少量强酸、强碱或稀释时, 缓冲溶液的 pH 值能基本保持稳定。

如果向该缓冲溶液中加入少量强酸, 强酸解离出的 H^+ 与大量存在的 Ac^- 结合生成 HAc, 平衡向着生成 HAc 方向移动, $[\text{H}^+]$ 几乎没有增加, pH 几乎没有降低, 保持了 pH 值的相对稳定。因为加入的 H^+ 是少量的, 而 Ac^- 浓度则要大得多, 使得溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 仅略有减小而 $[\text{HAc}]$ 略有增加。 Ac^- 充当缓冲溶液抗酸成分。

如果向该缓冲溶液中加入少量强碱, 溶液中的 H^+ 和强碱解离出来的 OH^- 结合生成弱电解质 H_2O 。由于溶液中存在着大量的 HAc 分子, 这时, HAc 进一步解离以补充被少量 OH^- 中和的 H^+ , 使平衡向着 HAc 解离的方向移动。达到新的平衡时, 只是 HAc 浓度略有减小, Ac^- 浓度略有增加, 溶液中 $[\text{H}^+]$ 保持稳定, 维持 pH 几乎

不变。HAc 充当缓冲溶液抗碱成分。

如果向该缓冲溶液中加入少量水稀释,由于 HAc 和 Ac^- 浓度同时以相同倍数稀释,HAc 和 Ac^- 浓度均减小,同离子效应减弱,促使 HAc 解离度增加,产生的 $[\text{H}^+]$ 可维持溶液的 pH 值几乎不变。

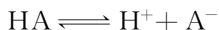
以上是弱酸和它的弱酸盐组成的缓冲溶液具有缓冲作用的原理。用同样方法可说明弱碱及其弱碱盐(如 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$)、多元弱酸所组成的两种不同酸度的盐(如 $\text{HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$)组成的缓冲溶液的缓冲作用,其中 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 起着弱酸的作用。

1.3.2 缓冲溶液 pH 值的计算

利用同离子效应和弱电解质的解离平衡原理,很容易得出计算缓冲溶液 pH 值的方法。

1. 弱酸-弱酸盐类缓冲溶液 pH 值的计算

如在弱酸-弱酸盐类溶液 HA-A^- 体系中,以 $c_{(\text{HA})}$ 和 $c_{(\text{A}^-)}$ 分别表示弱酸及其弱酸盐的初始浓度,达到平衡后,设体系中的 $[\text{H}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则



起始浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{(\text{HA})}$	0	$c_{(\text{A}^-)}$
平衡浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{(\text{HA})} - x$	x	$c_{(\text{A}^-)} + x$

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

由于 x 很小,所以 $c_{(\text{HA})} - x \approx c_{(\text{HA})}$, $c_{(\text{A}^-)} + x \approx c_{(\text{A}^-)}$

$$K_a = \frac{x c_{(\text{A}^-)}}{c_{(\text{HA})}}, \quad [\text{H}^+] = x = K_a \times \frac{c_{(\text{HA})}}{c_{(\text{A}^-)}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a(\text{HA})} - \lg \frac{c_{(\text{HA})}}{c_{(\text{A}^-)}}$$

写成通式:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{(\text{弱酸})}}{c_{(\text{弱酸盐})}}$$

由上述公式可知,在一定的缓冲溶液中, K_a 一定,溶液 pH 的大小取决于 $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ 的比值(称为缓冲对)。

2. 弱碱-弱碱盐类缓冲溶液 pH 值的计算

同理,由弱碱-弱碱盐($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{-NH}_4^+$)组成的缓冲溶液体系 pH 计算公式如下:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{C_{(\text{弱碱})}}{C_{(\text{弱碱盐})}}, \quad \text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{(\text{弱碱})}}{C_{(\text{弱碱盐})}}$$

或

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \lg \frac{C_{(\text{弱碱盐})}}{C_{(\text{弱碱})}}$$

1.3.3 缓冲溶液的应用和选择

1. 酸碱缓冲溶液的分类及选择

酸碱缓冲溶液根据用途的不同可以分成两大类,即普通酸碱缓冲溶液和标准酸碱缓冲溶液。标准酸碱缓冲溶液简称标准缓冲溶液,主要用于校正酸度计,它们的pH值一般都是严格通过实验测得。普通酸碱缓冲溶液主要用于化学反应或生产过程中酸度的控制,在实际工作中应用很广,在生物学上也有重要意义。例如人体血液的pH值能维持在7.35~7.45之间,就是靠血液中所含有的H₂CO₃-NaHCO₃以及NaH₂PO₄-Na₂HPO₄等缓冲体系,才能保证细胞的正常代谢以及整个机体的生存。

酸碱缓冲溶液选择时主要考虑以下三点:

- ① 对正常的化学反应或生产过程不构成干扰。也就是说,除维持酸度外,不能发生副反应。
- ② 应具有较强的缓冲能力。为了达到这一要求,所选择体系中两组分的浓度比应尽量接近1,且浓度适当大些为好。
- ③ 所需控制的pH值应在缓冲溶液的缓冲范围内。若酸性缓冲溶液是由弱酸及其弱酸盐组成,则pK_a应尽量与所需控制的pH值一致。

另外,在实际工作中,有时只需要对H⁺或对OH⁻有抵消作用即可,这时可以选择合适的弱碱或弱酸作为酸或碱的缓冲剂,加入体系后与酸或碱作用产生弱碱盐或弱酸盐与之组成缓冲体系。

表1-1列举了一些常见的酸碱缓冲体系,可供选择时参考。

表 1-1 一些常见的酸碱缓冲体系

缓冲体系	pK _a	缓冲范围(pH 值)
HCOOH-HCOONa	3.75	2.6~4.6
HAc-NaAc	4.75	3.6~5.6
NH ₃ -NH ₄ Cl	* 4.75	8.3~10.3
NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃	10.33	9.2~11.0
KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄	7.20	5.9~8.0
H ₃ BO ₃ -Na ₂ B ₄ O ₇	9.24	7.2~9.2

注: * 表示 pK_b