

酸碱反应平衡

AUG 2



血液是一种缓冲溶液，往其中加入少量酸或碱其pH变化不大。很多生物反应需要在近中性的环境下进行，由于人体新陈代谢会产生一定量酸或者碱，维持体内pH恒定对人类至关重要

学习内容

- 17.1 解释同离子效应的含义以及它与勒夏特列原理的关系
- 17.2 解释缓冲溶液为何能抵抗外界改变其pH值
- 17.3 讨论pH指示剂帮助确定溶液pH值的方法
- 17.4 描述酸碱滴定过程中成分的变化，并确定滴定曲线上的点
- 17.5 讨论与计算含有多元酸盐的溶液的pH值有关的困难
- 17.6 总结进行酸碱平衡计算的分步过程

17-1 酸碱平衡中的共离子效应

- 空气中少量的二氧化碳溶解在水中，会让水的pH降低接近2个单位；若空气中含有硫、氮氧化物等污染物，水的pH会大为降低，形成酸雨。我们说“水没有缓冲能力”，少量酸、碱溶解后其pH急剧变化
- 缓冲溶液是本章的一个重点，往缓冲溶液中加入适量酸或碱其pH基本不改变；人体血液是很重要的缓冲溶液
- 本章第二个重点是酸碱滴定，酸碱滴定中pH存在突跃——我们可以据此选择合适的指示剂
- 本章是第16章内容的延申

17-1 酸碱平衡中的共离子效应

- 第16章我们学习了单独某种酸溶液的pH如何计算，现在考虑混合溶液
- 某溶液含0.100 M HCl和0.100 M CH₃COOH，即强酸和弱酸的混合溶液
- HCl电离可以产生H₃O⁺，而CH₃COOH电离也可以产生H₃O⁺
- 我们推广电离度 α 的定义： $\alpha = [A^-]/([A^-] + [HA])$ ，即平衡时以A⁻存在的百分数，若 c_0 是HA起始浓度，那么 $[A^-] = \alpha c_0$ ， $[HA] = (1 - \alpha)c_0$
- $[H_3O^+][A^-]/[HA] = K_a$ ，对于已知pH的溶液，有：

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\alpha c_0}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{[H_3O^+]\alpha}{(1 - \alpha)c_0}, \alpha = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a} = \frac{K_a}{10^{-\text{pH}} + K_a}$$

- 因此0.100 M HCl和0.100 M CH₃COOH的混合溶液，假定乙酸不电离，盐酸完全电离。此时有 $[H_3O^+] = 0.100 \text{ M}$ ，乙酸的 $\alpha = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1 + 1.8 \times 10^{-5}} \approx 0.18\%$ ，盐酸 $\alpha = \frac{10^6}{0.1 + 10^6} \approx 1$

17-1 酸碱平衡中的共离子效应

- 我们的假设是合理的——盐酸几乎完全电离，而醋酸几乎不电离。因此弱酸（碱）的电离会被加入的强酸（碱）所抑制
- 这一情况可通过勒夏特列原理来说明，加入强酸会显著增加水合氢离子的浓度，从而使得弱酸电离的平衡左移——抑制弱酸的电离
- 例题：计算0.050 M氯乙酸溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{A}^-]$ ，以及0.050 M氯乙酸和0.050 M盐酸混合溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{A}^-]$

- 而弱酸HA及其盐（例如NaA）的混合溶液中，也会存在同离子效应——此时相同的离子为 A^-
- 0.100 M CH_3COOH 和0.100 M NaCH_3COO 的混合溶液，醋酸钠的加入会抑制醋酸的电离

17-1 酸碱平衡中的共离子效应

- 例题：计算0.100 M CH_3COOH 和0.100 M NaCH_3COO 的混合溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{A}^-]$

- 弱碱和盐的混合溶液与之类似，例如加有氯化铵的氨水，氯化铵会增加 $[\text{NH}_4^+]$ ，从而抑制 NH_3 电离
- 添加强酸或其共轭碱的盐（例如， NaA ）可显著抑制弱酸 HA 的电离
- 添加强碱或其共轭酸的盐（例如， BH^+Cl^- ）可显著抑制弱碱 B 的电离

17-2 缓冲溶液

- 醋酸和醋酸钠的混合溶液，由于同离子效应醋酸的电离被显著抑制，因此平衡时溶液中同时存在大量醋酸及醋酸根
- 我们把这种溶液称为缓冲溶液，因为向其中加入少量酸、碱或稀释溶液，其pH几乎不变
- 缓冲溶液能抵抗pH的变化，有非常重要的用途
- 缓冲溶液含有可观数量的弱酸HA及共轭碱A⁻或可观数量的弱碱B及其共轭酸HB⁺
- 显然，单纯的酸溶液HA不会含有可观数量的A⁻，单纯的碱溶液B不会含可观数量的HB⁺
- 为了同时获得可观数量的两个共轭酸碱对，必须同时加入两种物质
- 考虑0.100 M CH₃COOH和0.100 M NaCH₃COO的混合溶液，溶液的[H₃O⁺] = 1.8 × 10⁻⁵ M，来看看往其中加入少量强酸会发生什么

17-2 缓冲溶液

- 因为 $[H_3O^+] = K_a [CH_3COOH] / [CH_3COO^-]$ ，加入少量强酸会使少量 $[CH_3COO^-]$ 转变为 $[CH_3COOH]$ ；加入少量强碱会使少量 $[CH_3COOH]$ 转变为 $[CH_3COO^-]$
- 最终 $[CH_3COOH] / [CH_3COO^-]$ 稍微偏离1，因为加入的少量酸或碱相比于醋酸-醋酸钠的浓度微不足道，结果是 $[H_3O^+]$ 基本不发生变化
- 醋酸-醋酸钠缓冲溶液可以将pH维持在醋酸的 pK_a 附近约2个单位；要维持其他pH值需要用不同的物质做缓冲溶液
- 同样的，稀释缓冲溶液也不怎么改变其pH，可以自行计算0.010 M CH_3COOH 和0.010 M $NaCH_3COO$ 的混合溶液的pH
- 例题： NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液的缓冲pH范围是多少？
- 例题：25.5 g醋酸钠溶于500.0 mL的0.550 M醋酸，所得溶液的pH是多少？

17-2 缓冲溶液

- 我们可以用ICE表进行计算，也可使用Henderson-Hasselbalch方程：

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- 思考上述公式是如何推导得到的
- 上述公式的有适用范围，必须保证 $0.10 < \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} < 10$ ，且 $[\text{A}^-]$ 或 $[\text{HA}]$ 的浓度超过 K_a 的100倍
- 利用上述公式我们可以获得特定pH的缓冲溶液
- 例题：往0.300 L的0.25 M醋酸溶液中加入多少质量的醋酸钠，说得溶液的pH = 5.09？

17-2 缓冲溶液

- 还有一种办法是往醋酸钠溶液中加入一定量的强酸（如盐酸），此时部分醋酸根被质子化为醋酸，形成缓冲溶液
- 利用上述公式也可计算加入酸或碱后pH的变化
- 稀释溶液不会改变 $[A^-]/[HA]$ ，因此溶液pH几乎不变
- 例题：往0.300 L的0.250 M醋酸、0.560 M醋酸钠缓冲溶液中加入 (a) 0.0060 M HCl (b) 0.0060 M NaOH 后，pH值是多少？

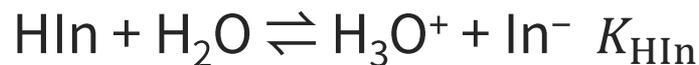
17-2 缓冲溶液

- 如果加入的酸（碱）超过一定量，则所有的醋酸根（醋酸）都被反应掉，溶液将变成强酸（强碱）性
- **缓冲容量**是指缓冲液在其 pH 值发生明显变化之前可以中和的酸或碱量
- 当弱酸与其共轭碱的浓度保持较大且彼此大致相等时，缓冲容量最大
- **缓冲范围**是往缓冲溶液中加入酸或碱pH值不会发生明显变化的范围

- 缓冲系统的一个重要例子是血液，人体的pH值必须保持在7.4
- 蛋白质研究通常必须在缓冲介质中进行，因为蛋白质分子的结构，包括它们携带的电荷的大小和种类，取决于pH值
- 酿造啤酒的第一步，麦芽糖化过程需要在pH = 5.0~5.2进行

17-3 酸碱指示剂

- 酸碱指示剂是一种颜色与pH值有关的物质
- 溶液中酸碱指示剂以两种形式存在：
 1. 弱酸HIn，其具有某种颜色
 2. 共轭碱In⁻，其具有不同的颜色
- 溶液中加入少量指示剂后，指示剂不会影响溶液的pH，相反指示剂的电离平衡主要受溶液pH的影响



- 根据勒夏特列原理，增加H₃O⁺会使平衡左移，HIn增加而In⁻减少，溶液呈现HIn的颜色；减少H₃O⁺会使平衡右移，HIn减少而In⁻增加，溶液呈现In⁻的颜色

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

17-3 酸碱指示剂

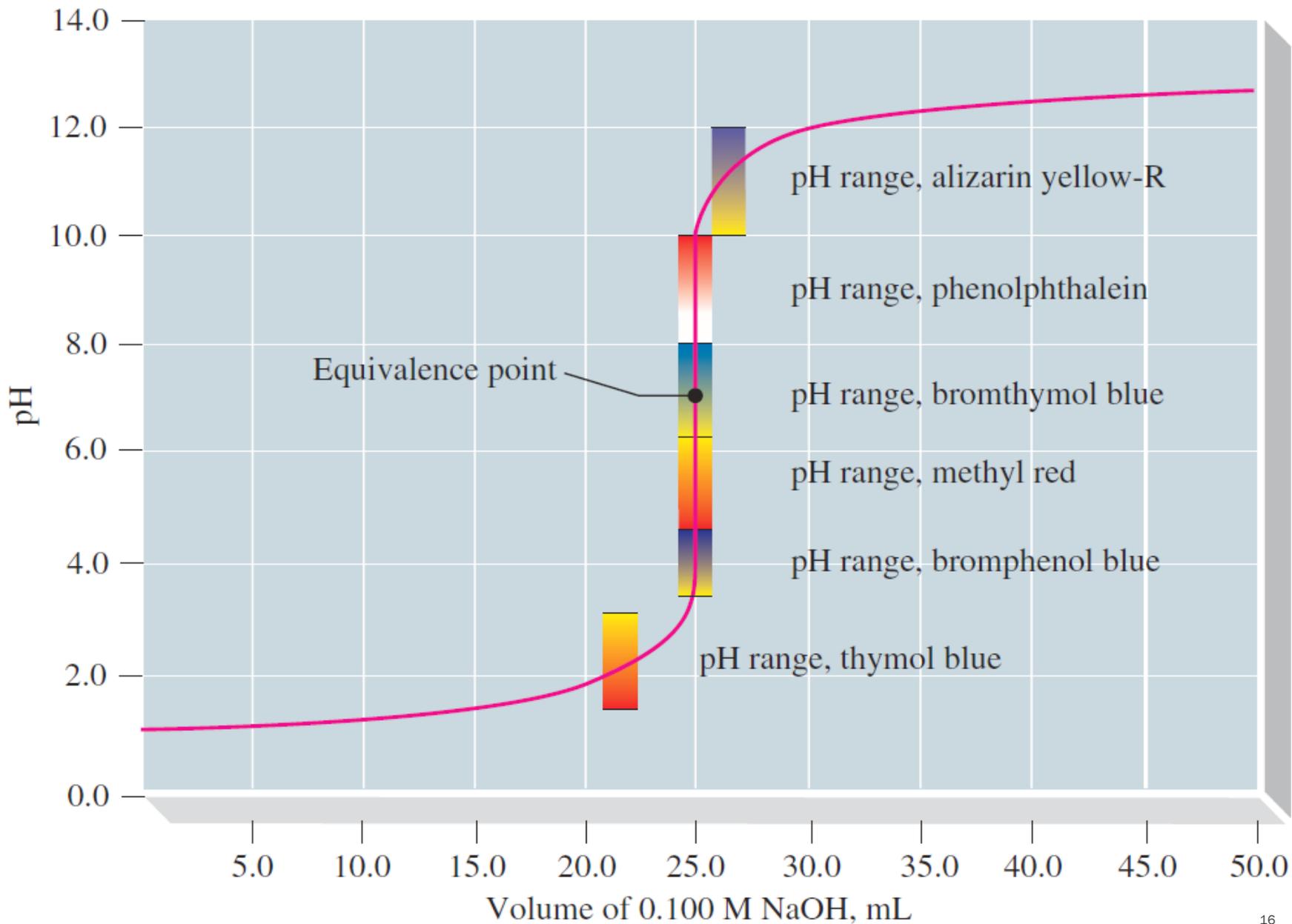
- 当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$, $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] < 0.10$, 此时溶液主要呈HIn的颜色
- 当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$, $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] > 10$, 此时溶液主要呈 In^- 的颜色
- 而 $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HIn}}$, 呈现两种离子的混合色
- 酸碱指示剂通常溶解在水或乙醇中, 使用时滴加少许指示剂加入到溶液中
- 或者用纸浸湿指示剂溶液并干燥, 得到pH试纸

17-4 中和反应与滴定曲线

- 中和反应的**等当点**是酸和碱都被消耗并且都没有过量的点
- 滴定时，被中和的溶液和指示剂加入烧杯或烧瓶中，滴定使用另一种溶液，滴定剂，逐渐加入
- 首先快速加入，直到接近终点；再一滴滴加入，直到指示剂变色
- 此时达到**滴定终点**，滴定终点必须和等当点匹配，也就是说指示剂变色时应当恰好达到等当点，因此必须选择合适的指示剂
- pH值与滴定剂体积的关系称为**滴定曲线**
- 在计算滴定过程时，更常用的物质的量单位是**毫摩尔 mmol**， $1 \text{ mol} = 1000 \text{ mmol}$
- 在看滴定曲线前，我们先做一些计算：

17-4 中和反应与滴定曲线

- 例题：用0.100 M NaOH滴定25.00 mL 0.100 M HCl，计算各个阶段的pH：(a) 起始时的pH (b) 加入24.00 mL NaOH后的pH (c) 加入25.00 mL时的pH（化学计量点） (d) 加入26.00 mL时的pH



17-4 中和反应与滴定曲线

- 强碱滴定强酸具有如下特征：
- 滴定开始时pH较低
- 在接近等当点前pH缓慢变化
- 等当点附近pH急剧上升，可能两滴（0.10 mL）溶液就相差6个单位
- 越过等当点后，pH缓慢上升
- 任何变化范围在4~10之间的指示剂都可使用

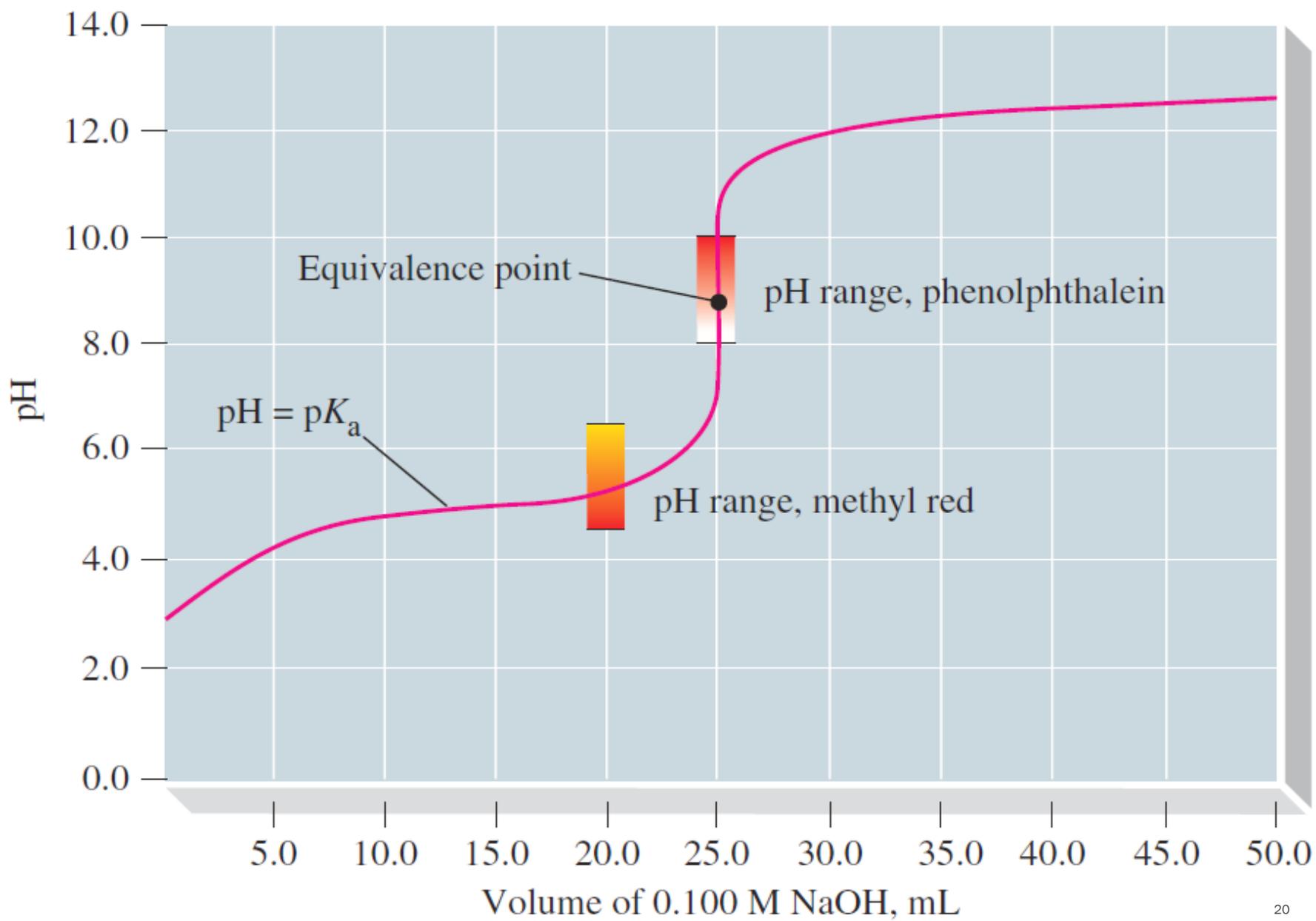
- 强酸滴定强碱的曲线之类似，请自行画出

17-4 中和反应与滴定曲线

- 强碱滴定弱酸的曲线与之前的有几个重要的区别，但有一点不变：
- **对于相同摩尔浓度的等体积酸溶液，滴定到等当点所需的碱体积与酸的强度无关**
- 用0.100 M NaOH滴定25.0 mL 0.100 M 醋酸，最初的时候溶液为0.100 M醋酸
- 加入一定量例如5 ml~20 mL NaOH时，溶液是醋酸-醋酸钠缓冲溶液
- 总之，强碱滴定弱酸时给定点的 pH 值计算通常分为两部分
 1. 基于中和反应的化学计量计算组成成分（醋酸、醋酸+醋酸钠、醋酸钠、醋酸钠+氢氧化钠）
 2. 进行平衡计算确定pH

17-4 中和反应与滴定曲线

- 例题：用0.100 M NaOH滴定25.00 mL 0.100 M醋酸，计算各个阶段的pH：(a) 起始时的pH (b) 加入10.00 mL NaOH后的pH (c) 加入12.5 mL时的pH（化学计量点） (d) 加入25.00 mL时的pH (e) 加入26.00 mL时的pH

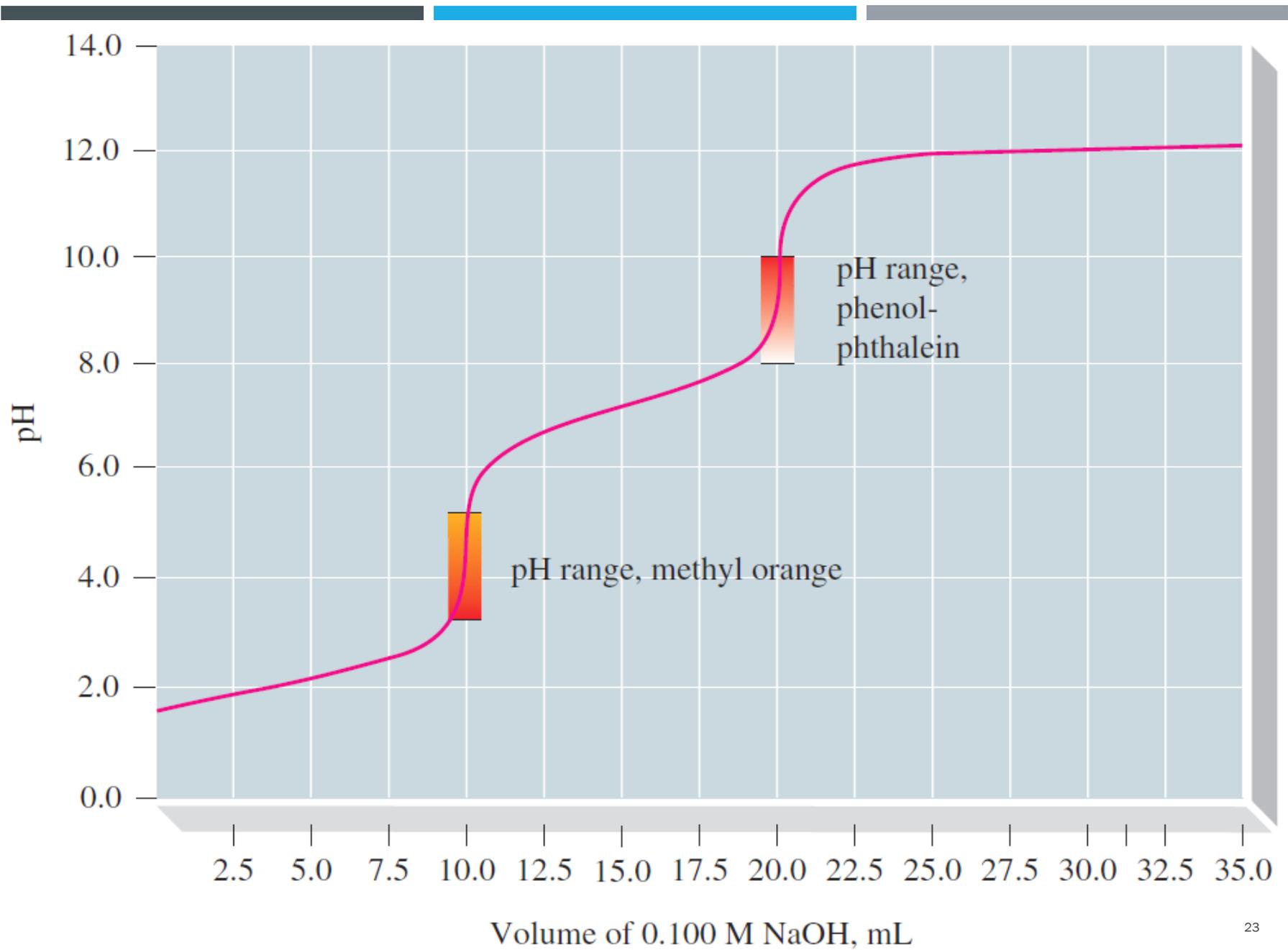


17-4 中和反应与滴定曲线

- 强碱滴定的弱酸滴定曲线的主要特征
- 初始pH 值比滴定强酸时更高（酸性较小）
- 在滴定开始时，pH 值开始急剧升高
- 在等当点之前的很长一段曲线上，pH值变化不大
- 在半中和点时， $[HA] = [A^-]$ ， $pH = pK_a$
- 在等当点， $pH > 7$
- 超过等当点时，滴定曲线与强酸强碱的滴定曲线相同
- 等当点滴定曲线的陡峭部分出现在相对较短的pH 范围内（从约pH 7到pH 10）。
- 可用于滴定的指示剂选择比强酸强碱滴定更为有限（不能使用在pH值低于 7 时变色的指示剂。）

17-4 中和反应与滴定曲线

- 弱酸和弱碱滴定的终点突跃不明显，无法精确滴定
- 多元酸的滴定可能有多个突跃，NaOH滴定磷酸预计存在三个突跃
- 首先 H_3PO_4 转化为 NaH_2PO_4 ，然后转化为 Na_2HPO_4 ，最后变成 Na_3PO_4
- 实际的滴定曲线（0.100 M NaOH滴定10.00 mL 0.100 M磷酸）如下页图，存在两个突跃
- 达到第一个滴定终点需要和磷酸相同物质的量的NaOH，而达到第二个终点需要两倍磷酸物质的量的NaOH
- 第一个滴定终点的pH为酸性，因为此时溶液为 NaH_2PO_4
- 第二个滴定终点的pH为碱性，因为此时溶液为 Na_2HPO_4
- 我们选择甲基橙作为第一步的指示剂，而酚酞为第二步的指示剂



17-5 多元酸盐的溶液

- 第三个滴定终点没有突跃，因为 Na_3PO_4 强烈水解，其碱性和 NaOH 差不多
- 例题：计算 $0.025 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ 的pH
- 如何计算这两个滴定终点的pH？此时溶液分别由 NaH_2PO_4 及 Na_2HPO_4 组成
- 这两个都是两性物质，我们必须同时考虑电离及水解
- 对于足够浓的 NaH_2PO_4 或 Na_2HPO_4 溶液，其pH与浓度无关，而是等于电离及水解反应的 $\text{p}K_a$ 的平均值：
- NaH_2PO_4 溶液 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ ， Na_2HPO_4 溶液 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$ （思考：如何证明？）

17-6 酸碱平衡计算：总结

- 不要将遇到的问题与此前的练习题相联系起来，记住每一种情况下如何处理问题是没必要的，更重要的是了解酸碱平衡计算中的原则
 1. 溶液中可能存在哪些物质，它们的浓度可能有多大？
 2. 组分之间是否可能发生反应；如果是，它们的化学计量是什么？
 3. 哪些平衡方程适用于特定情况？哪些是最重要的？
- 在HCl和CH₃COOH混合溶液中，H₃O⁺和Cl⁻是唯一重要的离子，而CH₃COOH基本不电离；而CH₃COOH与HNO₂的混合溶液中，H₃O⁺，CH₃COO⁻和NO₂⁻都是重要的离子，尽管它们的浓度都不高
- 计算0.10 M NaOH + 0.20 M NH₄Cl的pH时，要注意氢氧化钠和氯化铵能发生反应生成氨以及氯化钠，这样得到氨-氯化铵缓冲溶液
- 通常不考虑水的自偶电离，除非计算酸性溶液的[OH⁻]。K越大的反应越重要，含量越多的物质越重要