

# 实验化学补充讲义

清华大学普化教研组

一九八一年九月

## 前 言

实验化学补充讲义主要是配合普通化学实验来提高学生们的化学基础理论水平，内容包括弱电解质及缓冲溶液的 pH 值计算、溶度积规则的应用、络合物、电极电位及其应用等，并对有关的计算提出了较高的要求，同时，把涉及到的一些基础知识加以复习。由于本课程学时有限，安排讲课学时较少，因此，讲义内容写得详细一些，以便于同学们自学。由于编写讲义时间比较仓促，希同学们在使用过程中多提宝贵意见！

# 目 录

## 前言

第一章 电解质溶液	1
第一节 弱电解质的电离平衡	1
一、弱电解质的电离平衡	1
二、电离度及电离平衡计算	2
三、多元弱酸（或弱碱）的电离平衡	4
第二节 水的离子积和溶液的 pH 值	6
一、水的电离平衡和水的离子积	6
二、溶液的 pH 值	7
三、酸碱指示剂	9
第三节 同离子效应和缓冲溶液	10
一、同离子效应	10
二、缓冲溶液	13
第四节 溶解平衡	16
一、溶度积	16
二、溶度积与溶解度的相互换算	18
三、溶度积规则	20
四、分步沉淀	24
五、沉淀的转化	25
第五节 络合物	26
一、络合物的概念	26
二、络合物在溶液中的行为	28
三、络合物形成时的特征及其应用	33
习题	34
第二章 氧化还原反应与电化学	39
第一节 氧化还原反应	39
一、氧化还原反应的本质	39
二、氧化剂和还原剂	40

三、氧化还原反应方程式的配平·····	42
第二节 原电池·····	43
第三节 电极电位·····	45
一、电极电位及其测定·····	46
二、浓度对电极电位的影响·····	50
三、电极电位的应用·····	54
第四节 电解·····	59
习题·····	61



# 第一章 电解质溶液

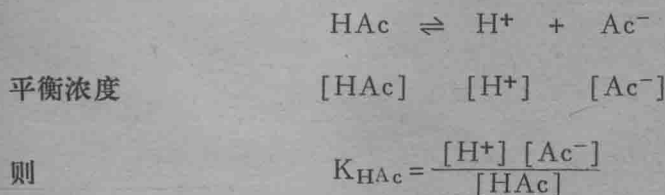
## 第一节 弱电解质的电离平衡

我们已经知道，强酸、强碱及大多数盐类都是强电解质，而弱酸、弱碱和水都是弱电解质；强电解质在水溶液中几乎全部电离，弱电解质只是部分电离。下面我们着重讨论弱电解质在水溶液中的电离过程。

### 一、弱电解质的电离平衡

弱电解质在水溶液中只有一小部分电离成相应的正、负离子，绝大部分仍然以未电离的分子状态存在。因此在弱电解质溶液中，始终存在着未电离的分子与电离生成的正、负离子之间的平衡，这种平衡叫做电离平衡，它同其它化学平衡一样，也是一种动态平衡。即平衡时，分子电离成离子和离子又结合成分子的过程仍在进行，两者的速度相等，未电离的分子浓度和已电离出来的各离子浓度不再改变。这时，已电离的各离子浓度的乘积与未电离的分子浓度的比值是一常数，叫做电离常数。

例如，在醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，常简称为  $\text{HAc}$ ) 水溶液的电离平衡中：



上式中， $K_{\text{HAc}}$  是  $\text{HAc}$  的电离常数；方括号表示离子或分子平衡时的浓度，如  $[\text{HAc}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$  分别表示平衡时  $\text{HAc}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Ac}^-$  的浓度，单位都是摩 / 升。

所以，弱电解质电离常数  $K$  的大小，可以衡量电解质的相对强弱，即电离的程度。在相同温度下，电离常数大的，其电离能力强，该电解质容易电离。例如，氢氰酸  $\text{HCN}$  的电离常数为  $4.93 \times 10^{-10}$ ，醋酸  $\text{HAc}$  为  $1.76 \times 10^{-5}$ ，虽然都是弱酸，但前者  $K$  值小，说明氢氰酸更难电离，它是比醋酸更弱的酸。

电离常数  $K$  和其它平衡常数一样，温度不变时，不因浓度的变化而改变；但随温度的变化而改变，一般地说，温度对电离常数的影响不显著，同时，我们大多研究常温下的电离平衡，所以可以不考虑温度对电离常数的影响。

电离常数是通过实验测定的。表 1—1 列出了一些常见的弱电解质的电离常数。通常在一般的化学手册中也可以查到。

表 1—1 常见弱电解质的电离常数

电解质	电离方程式	电离常数
醋酸	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	$1.76 \times 10^{-5}$
硼酸	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$7.3 \times 10^{-10}$
碳酸	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$(K_1)^* 4.3 \times 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$(K_2) 5.61 \times 10^{-11}$
氢氰酸	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4.93 \times 10^{-10}$
氢硫酸	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$(K_1) 1 \times 10^{-7}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$(K_2) 1.3 \times 10^{-13}$
蚁酸	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1.77 \times 10^{-4}$
氢氟酸	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$3.53 \times 10^{-4}$
硅酸	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$(K_1) 2 \times 10^{-10}$
	$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$(K_2) 1 \times 10^{-12}$
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.79 \times 10^{-5}$

\* $K_1$ 、 $K_2$  分别表示一级电离和二级电离的电离常数。

## 二、电离度及电离平衡计算

大家已经知道，弱电解质的电离程度还可以用电离度来表示。电离度是指在电离平衡时，已电离的电解质浓度占电解质原始浓度的百分数，通常用  $\alpha$  表示，即：

$$\text{电离度} (\alpha) = \frac{\text{已电离的电解质浓度}}{\text{电解质的原始浓度}} \times 100\%$$

在 25°C 时，由实验测得 0.1M HAc 溶液中，HAc 的电离度  $\alpha$  为 1.33%，这表

表 1—2 0.1M 弱酸溶液的电离度 (25°C)

名称	分子式	电离常数 K	电离度 $\alpha$ (%)
亚硝酸	$\text{HNO}_2$	$5.1 \times 10^{-4}$	7.16
蚁酸	$\text{HCOOH}$	$1.8 \times 10^{-4}$	4.24
醋酸	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{HAc})$	$1.76 \times 10^{-5}$	1.33
氢氰酸	$\text{HCN}$	$4.93 \times 10^{-10}$	0.007

明溶于水中的每一万个 HAc 分子中, 只有 133 个分子电离成  $H^+$  和  $Ac^-$ 。

弱电解质电离度的大小, 和电离常数一样, 也可以表示弱电解质的相对强弱。在浓度和温度相同的条件下, 电离度大的, 电解质较强; 电离度小的, 电解质较弱, 如表 1—2 所示。

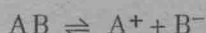
电解质电离度的大小除与电解质的本性有关外, 还与溶液的浓度、温度等因素有关。同一电解质, 在一定温度下, 浓度越小, 电离度越大。表 1—3 列出醋酸溶液在不同浓度时的电离度与氢离子浓度。显然, 随 HAc 浓度的降低, 其电离度增大, 但氢离子浓度却减小, 即溶液的酸性减弱。

表 1—3 HAc 溶液在不同浓度时的电离度与  $H^+$  浓度 (25°C)

[HAc](M)	0.2	0.1	0.01	0.005	0.001
$\alpha$ (%)	0.934	1.34	4.19	5.85	12.4
$[H^+](M)$	$1.868 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-3}$	$4.19 \times 10^{-4}$	$2.93 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-4}$

电离度通常是从电解质溶液的电导测定而得到的。

电离常数和电离度既然都可以表示弱电解质的相对强弱, 那么它们之间就有着一定的关系。设弱电解质的分子式为 AB, 摩尔浓度为 C, 电离度为  $\alpha$ , 则平衡时, 每种离子的浓度应为  $C\alpha$ , 而未电离的分子浓度为  $C - C\alpha$ 。



开始浓度                      C      0      0

平衡浓度                       $C - C\alpha$     $C\alpha$     $C\alpha$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

当  $\frac{K}{C} < 10^{-4}$  时,  $\alpha$  很小,  $1 - \alpha \approx 1$ 。

$$\therefore K = C\alpha^2$$

$$\text{或 } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

上式表示溶液的浓度、电离度和电离常数之间的关系, 叫做稀释定律。它的意义是: 在一定温度下, 当溶液被稀释时, 其电离度  $\alpha$  值将增大, 电离常数 K 值保持不变。

例 1. 已知在某温度时, 0.1M HAc 溶液中, HAc 的电离度为 1.33%。求该温度下 0.5M HAc 的电离度和两种 HAc 溶液中的  $H^+$  浓度。

解: 已知  $C_1 = 0.1M$ 、 $\alpha_1 = 1.33\%$ 、 $C_2 = 0.5M$   $K = C\alpha^2$

同一温度下:

$$C_1\alpha_1^2 = K = C_2\alpha_2^2$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{C_1\alpha_1^2}{C_2}} = \sqrt{\frac{0.1 \times (1.33\%)^2}{0.5}} = 0.60\%$$

在 0.1M 溶液中:  $[H^+]_1 = C_1\alpha_1 = 0.1 \times 1.33\% = 1.33 \times 10^{-3}M$

在 0.5M 溶液中:  $[H^+]_2 = C_2\alpha_2 = 0.5 \times 0.60\% = 3 \times 10^{-3}M$

由此可见, 电离度随溶液稀释而增大, 但不能认为  $H^+$  离子浓度也是随着稀释而增大, 即不能认为酸越稀, 其酸性也越强。酸性强弱决定于酸溶液中  $H^+$  浓度, 而后者既与电离度有关, 也与酸的总浓度有关 ( $[H^+] = C\alpha$ )。将溶液稀释, 虽然增大了电离度, 但由于溶液体积增大而使酸的总浓度减小了。为了更明显地看出它们之间的关系, 我们把公式  $[H^+] = C\alpha$  中的  $\alpha$  用  $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$  代入, 结果得出:

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

电离常数  $K$  不随浓度而变化, 所以, 在一定温度下, 一般总是酸溶液越稀,  $H^+$  浓度越小。

总之, 电离度随浓度的降低而增大, 而电离常数不随浓度而变化。所以电离常数比电离度能更好地表示出电解质的相对强弱, 在实际应用中显得更为重要。

### 三、多元弱酸 (或弱碱) 的电离平衡

人的认识总是由浅入深, 由简单到复杂。前面讨论的是一元弱酸的电离平衡, 下面我们进一步讨论多元弱酸 (或弱碱) 的电离平衡。

一元酸指的是其分子可以电离出一个  $H^+$  的酸; 一元碱是其分子可以电离出一个  $OH^-$  的碱。多元酸指的是该酸分子可以电离出二个或二个以上的  $H^+$ , 其中能电离出二个  $H^+$  的酸为二元酸, 如  $H_2SO_4$ ; 能电离出三个  $H^+$  的酸为三元酸, 如  $H_3PO_4$ 。而多元碱是指其分子可以电离出二个或二个以上  $OH^-$  的碱, 如  $Cu(OH)_2$  是二元碱,  $Al(OH)_3$  是三元碱。

多元弱酸的电离平衡比一元弱酸要复杂些。一元弱酸的电离平衡是一步完成的, 而多元弱酸的电离平衡是分级进行的, 现以二元弱酸——碳酸  $H_2CO_3$  为例。

碳酸的电离是分级进行的, 每一级电离都有相应的电离平衡和电离常数。

碳酸的一级电离是:

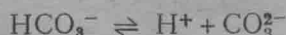


一级电离常数:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

25°C 时,  $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$

二级电离时:





二级电离常数:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

25°C 时,  $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$ 。

由此可见,  $K_1 \gg K_2$ , 二元弱酸的二级电离比一级电离困难得多。所以, 溶液中  $H^+$  主要来自一级电离, 计算  $[H^+]$  时, 可以忽略二级电离。

例 2. 计算 0.1M  $H_2S$  溶液中  $H^+$  浓度和  $S^{2-}$  浓度。

解: 计算  $[H^+]$  时, 先只考虑一级电离, 设  $[H^+] = xM$ 。



$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

查表得  $K_1 = 1 \times 10^{-7}$ , 代入上式得:

$$1 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$\because K_1$  很小,  $\therefore x$  很小,  $0.1 - x \doteq 0.1$ ,

$$\therefore x^2 = 1 \times 10^{-8}$$

$$x = 1 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = 1 \times 10^{-4}M$$

溶液中的  $S^{2-}$  是二级电离的产物, 所以,  $[S^{2-}]$  应用二级电离平衡来计算。

设  $[S^{2-}] = y M$ ,



$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

查表得  $K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$ , 代入上式:

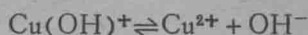
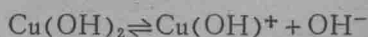
$$1.3 \times 10^{-13} = \frac{(10^{-4} + y)y}{10^{-4} - y}$$

$\because K_2$  很小,  $\therefore y$  也很小,  $10^{-4} \pm y \doteq 10^{-4}$

$$y = 1.3 \times 10^{-13} = K_2$$

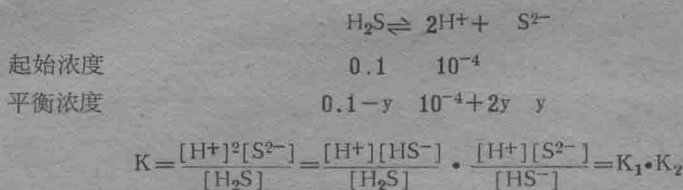
$$\therefore [S^{2-}] = K_2 = 1.3 \times 10^{-13}M \text{ [注]}$$

多元弱碱也是分级电离的, 以  $Cu(OH)_2$  为例。  $Cu(OH)_2$  难溶于水, 但它溶于水的部分仍按下式分级电离:



显然，多元弱碱的二级电离的电离度也比一级的小。

[注]：[S<sup>2-</sup>]也可以按下列平衡进行计算：



$$\frac{(10^{-4}+2y)^2 \cdot y}{0.1-y} = K_1 \cdot K_2$$

同样：  $0.1-y \approx 0.1, 10^{-4}+2y \approx 10^{-4}$

$$\frac{(10^{-4})^2 \cdot y}{0.1} = 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}$$

$$\therefore y = 1.3 \times 10^{-13}$$

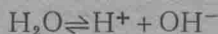
$$[\text{S}^{2-}] = K_2 = 1.3 \times 10^{-13} \text{M}$$

## 第二节 水的离子积和溶液的 pH 值

在科研、生产和日常生活中，水占有重要的地位。我们研究电解质溶液，常常需要控制其酸碱性，而电解质溶液的酸碱性又与水的电离有着直接关系。要从本质上认识溶液的酸碱性，应当首先研究水的电离。

### 一、水的电离平衡和水的离子积

用精密仪器测定纯水，发现它有微弱的导电性，这说明水是一种很弱的电解质，它能电离出极少量的 H<sup>+</sup> 离子和 OH<sup>-</sup> 离子。当纯水的电离达到平衡时：



水的电离平衡常数可用下式表示：

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

实验求得，25℃ 的水的电离常数为  $1.8 \times 10^{-16}$ 。上式中 [H<sub>2</sub>O] 是表示一升水的摩尔数，即：

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ 克/升}}{18.02 \text{ 克/摩}} = 55.5 \text{ 摩/升}$$

由于水只能微弱地电离，电离度很小。所以可以把 [H<sub>2</sub>O] 看作是一个常数。因此，上式可改写为：

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$$

令  $K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$ ，则：

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

纯水中,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , 它们的乘积是一个常数。如果纯水中加入某种电解质(如酸或碱)形成稀溶液时, 由于水的电离平衡发生移动, 从而改变  $[\text{H}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$  的相对大小, 使  $[\text{H}^+]$  与  $[\text{OH}^-]$  不再相等。但根据平衡移动的原理, 水的电离常数  $K$  不随浓度的改变而改变, 同时, 由于是稀溶液,  $[\text{H}_2\text{O}]$  仍可认为是不变的, 所以  $K[\text{H}_2\text{O}]$  乘积仍等于  $K_w$ 。这就是说, 在稀溶液中,  $[\text{H}^+]$  与  $[\text{OH}^-]$  的乘积仍为常数  $K_w$ 。我们把  $K_w$  叫做水的离子积常数, 是一个很重要的数值,  $25^\circ\text{C}$  时,  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 。

在纯水和稀溶液中,  $K_w$  不随离子浓度的变化而改变, 但随温度的变化而改变, 温度升高, 水的电离度变大,  $K_w$  明显地增大, 这可以从表 1-4 中看出。

表 1-4 不同温度下水的离子积

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	0	10	20	25	40	50	100
$K_w$	$1.138 \times 10^{-15}$	$2.917 \times 10^{-15}$	$6.808 \times 10^{-15}$	$1.009 \times 10^{-14}$	$2.917 \times 10^{-14}$	$5.470 \times 10^{-14}$	$5.495 \times 10^{-13}$

在水溶液中, 知道了  $\text{H}^+$  浓度, 就可以根据水的离子积, 求出  $\text{OH}^-$  浓度; 反之, 已知  $\text{OH}^-$  浓度, 同样可求出  $\text{H}^+$  浓度。

例 1 计算  $0.001\text{M}$   $\text{NaOH}$  溶液中的  $[\text{H}^+]$  和  $0.01\text{M}$   $\text{HCl}$  溶液中的  $[\text{OH}^-]$ 。

解: (1)  $\text{NaOH}$  是强碱, 在水溶液中全部电离, 故

$$[\text{OH}^-] = 0.001\text{M}$$

根据水的离子积公式:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.001} = 10^{-11}\text{M}$$

(2)  $\text{HCl}$  是强酸, 在水溶液中也全部电离, 故

$$[\text{H}^+] = 0.01\text{M}$$

根据水的离子积公式:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.01} = 10^{-12}\text{M}$$

## 二、溶液的 pH 值

我们早已形成一个概念: 在溶液中,  $\text{H}^+$  表示酸的特性,  $\text{OH}^-$  表示碱的特性。现在由水的电离平衡而得到的水的离子积公式表明: 无论是纯水或水溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  浓度的乘积在一定温度下总是一个常数。这一规律进一步告诉我们, 中性溶液中是既有  $\text{H}^+$ , 又有  $\text{OH}^-$ ; 而酸性溶液中并不是没有  $\text{OH}^-$ ; 反之碱性溶液也不是没有  $\text{H}^+$ 。在任何水溶液中, 都同时存在着  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ , 只不过是它们的浓度不同, 因此, 使溶液呈现出中性、酸性或碱性罢了。

在常温下,  $K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ , 所以

中性溶液中:  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

酸性溶液中:  $[H^+] > [OH^-]$ ,  $[H^+] > 10^{-7}$

碱性溶液中:  $[H^+] < [OH^-]$ ,  $[H^+] < 10^{-7}$

因此, 水溶液的酸性、中性和碱性可以用  $[H^+]$  统一表示。在实际应用中, 通常用  $H^+$  浓度的负对数——pH 值来表示。即:

$$pH = -\lg[H^+]$$

例 2. 分别计算 0.01M HCl 溶液、纯水和 0.0001M NaOH 溶液的 pH 值。

解: (1) 0.01M HCl 溶液中  $[H^+] = 0.01M$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0.01 = 2$$

(2) 纯水中  $[H^+] = 10^{-7}$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

(3) 0.0001M NaOH 溶液中  $[OH^-] = 0.0001M$ , 代入水的离子积公式得:

$$[H^+] \cdot (0.0001) = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-10} = 10$$

例 3. 已知 0.1M HAc 溶液的电离度是 1.33%, 计算它的 pH 值。

解:  $[H^+] = C \cdot \alpha = 0.1 \times 1.33\% = 1.33 \times 10^{-3}M$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1.33 \times 10^{-3}) = 2.87$$

通过计算知道, 在中性溶液中,  $pH = 7$ ; 碱性溶液中,  $pH > 7$ , pH 值愈大, 溶液的碱性愈强; 酸性溶液中,  $pH < 7$ , pH 值愈小, 溶液酸性愈强。应该指出 pH 值只适用于  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  为 1 摩/升以下的溶液, 如果  $[H^+] > 1M$ , 则  $pH < 0$ ; 如果  $[OH^-] > 1M$ , 则  $pH > 14$ 。在这种情况下, 可直接用  $H^+$  或  $OH^-$  浓度, 而不必用 pH 来表示溶液的酸碱性。

如果已经知道溶液的 pH 值, 反过来也可以计算  $H^+$  浓度。

例 4. 已知溶液的  $pH = 9$ , 计算氢离子浓度。

解:

$$pH = -\lg[H^+] = 9$$

$$\lg[H^+] = -9$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-9}$$

例 5. 若溶液的 pH 是 4.35, 计算  $[H^+] = ?$

解:

$$pH = -\lg[H^+] = 4.35$$

$$\lg[H^+] = -4.35 = 0.65 - 5 = \bar{5}.65$$

查反对数表得： $[H^+] = 4.47 \times 10^{-5} M$

同样地，对于  $[OH^-]$  也可用 pOH 表示，即

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

在水溶液中，因为常温下， $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ ，所以

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

利用以上关系式，可以给 pH 计算带来一些方便，例如，前面例 2 中 0.0001M NaOH 溶液的 pH 值的计算就可以更简单一些，即

$$[OH^-] = 0.0001 M$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 0.0001 = 4$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$$

pH、pOH、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$  以及溶液酸碱性之间的关系可用图 1-1 表示。

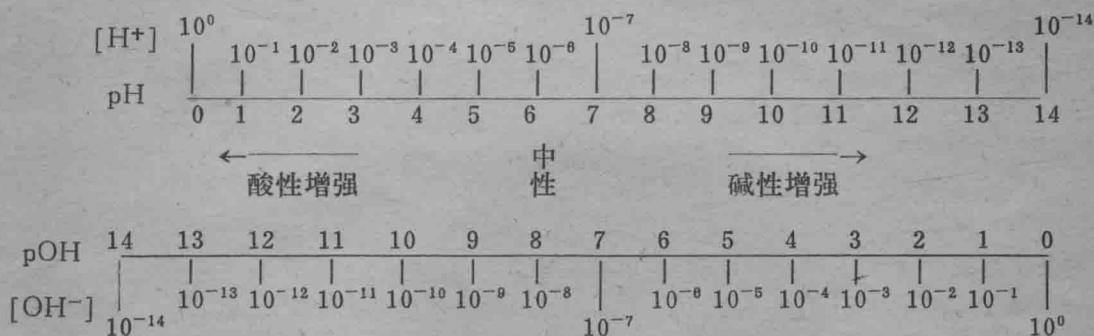


图 1-1

### 三、酸碱指示剂

测定溶液 pH 值的方法很多，通常可用酸碱指示剂、pH 试纸或 pH 计来测定。

酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱或既呈弱酸性又呈弱碱性的两性物质，它们在溶液的 pH 值改变时，由于分子（或离子）结构上的变化而引起颜色的改变。每一种指示剂都在一定的 pH 值范围内改变颜色，因此，我们可以利用它们的颜色变化，来确定溶液的 pH 值范围。表 1-5 中列出几种常用酸碱指示剂的变色范围。

pH 试纸是由多种指示剂的混合液浸制而成的。使用时，将待测溶液滴在此试纸上，把它呈现的颜色与标准色版相比，就可以知道溶液的 pH 值。

用酸碱指示剂测定溶液的 pH 值是很粗略的，用 pH 试纸测定 pH 值就比较准确了，但更精确的测定溶液 pH 值的方法是用 pH 计。关于 pH 计的原理和使用方法将在实验讲义中介绍，这里不再赘述。



表 1—5 常用酸碱指示剂的变色范围

指示剂名称	pH 变色范围	相应颜色
甲基橙	3.1~4.4	红 ~ 黄
甲基红	4.2~6.3	红 ~ 黄
石蕊	5.0~8.0	红 ~ 兰
酚酞	8.0~10.0	无色 ~ 红

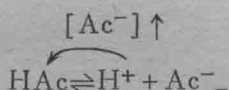
### 第三节 同离子效应和缓冲溶液

#### 一、同离子效应

弱电解质在水溶液中既然存在着电离平衡，因此利用平衡移动原理，改变平衡离子浓度必然会使电离平衡发生移动。例如，在 HAc 溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ，由于  $\text{NH}_4\text{Ac}$  是强电解质，在水中全部电离为  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Ac}^-$  离子，即



所以溶液中  $\text{Ac}^-$  离子浓度突然增大， $\text{Ac}^-$  离子大量地同  $\text{H}^+$  离子结合变成 HAc 分子，使溶液中 HAc 电离平衡向左移动：

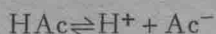


结果使溶液中  $[\text{H}^+]$  减小，HAc 的电离度降低。

例 1. 在 0.1M HAc 溶液中，加入  $\text{NH}_4\text{Ac}$  晶体使它的浓度为 0.1M，求该溶液的  $[\text{H}^+]$  和 HAc 的电离度。

解：设  $[\text{H}^+] = x\text{M}$

$\text{NH}_4\text{Ac}$  是强电解质，完全电离出的  $[\text{Ac}^-] = 0.1\text{M}$



开始浓度	0.1	0	0.1
平衡浓度	$0.1 - x$	$x$	$0.1 + x$

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

$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{x(0.1 + x)}{0.1 - x}$$

$\therefore x$  很小， $0.1 \pm x \approx 0.1$

$$x = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [H^+] = 1.76 \times 10^{-5} M$$

电离度  $\alpha = \frac{1.76 \times 10^{-5}}{0.1} \times 100\% = 0.0176\%$

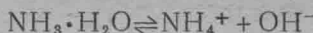
从表 1—3 知道, 0.1M HAc 溶液中,  $[H^+] = 1.33 \times 10^{-3} M$ , 电离度  $\alpha = 1.33\%$ 。与上例计算结果比较, 说明在弱酸溶液中加入该弱酸的盐, 则弱酸的电离度大大降低。

同样, 在弱碱溶液中, 加入和弱碱含有相同离子的弱碱盐, 它的电离平衡也向生成弱碱分子的方向移动, 结果使弱碱的电离度也降低了。

例 2. 在 0.4M  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液中, 加入等体积的 0.4M  $NH_4Cl$  溶液, 求混合溶液中  $NH_3 \cdot H_2O$  的电离度。

解: 0.4M  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液与 0.4M  $NH_4Cl$  溶液等体积混合时, 由于体积增大一倍, 则它们的浓度均减小一半, 即为 0.2M。

设混合溶液中  $[OH^-] = x M$



开始浓度	0.2	0.2	0
平衡浓度	0.2 - x	0.2 + x	x

$$K_{NH_3 \cdot H_2O} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

$$1.79 \times 10^{-5} = \frac{(0.2 + x) \cdot x}{0.2 - x}$$

$\therefore x$  很小,  $0.2 \pm x \approx 0.2$

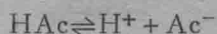
$$\therefore x = 1.79 \times 10^{-5}$$

电离度  $\alpha = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.2} \times 100\% = 0.009\%$

上述结果与 0.2M  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液的电离度  $\alpha = 0.934\%$  比较, 说明加入  $NH_4Cl$  后, 氨水的电离度降低了。

这种在弱电解质溶液中, 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的现象, 叫做同离子效应。

由弱酸的电离常数公式可以导出有同离子效应时, 计算  $H^+$  浓度的一般公式:



开始浓度	$C_{酸}$	0	$C_{盐}$
平衡浓度	$C_{酸} - x$	x	$C_{盐} + x$

$$K_{酸} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x \cdot (C_{盐} + x)}{C_{酸} - x}$$

由于同离子效应，电离度降低， $x$ 很小，所以

$$C_{\text{盐}} + x \doteq C_{\text{盐}} \quad C_{\text{酸}} - x \doteq C_{\text{酸}}$$

$$\therefore K_{\text{酸}} = \frac{x \cdot C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$

$$\therefore x = [H^+] = K_{\text{酸}} \cdot \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$$

同样，从  $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$  的同离子效应也可以得到计算  $OH^-$  浓度的一般公式：

$$[OH^-] = K_{\text{碱}} \cdot \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$$

例 3. 在同时含有  $NH_4Cl$  的  $0.1M NH_3 \cdot H_2O$  溶液中，要使  $[OH^-] = 2.8 \times 10^{-6}M$ ，问此溶液中  $NH_4Cl$  浓度应该为多少？

解：查表得  $K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1.79 \times 10^{-5}$

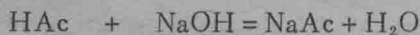
$$[OH^-] = K_{NH_3 \cdot H_2O} \cdot \frac{C_{NH_3 \cdot H_2O}}{C_{NH_4Cl}}$$

$$2.8 \times 10^{-6} = 1.79 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{C_{NH_4Cl}}$$

$$\therefore C_{NH_4Cl} = \frac{1.79 \times 10^{-5} \times 0.1}{2.8 \times 10^{-6}} = 0.64M$$

例 4. 将  $10ml$   $4M$   $HAc$  溶液加入到  $20ml$   $1M$   $NaOH$  溶液中，计算所得溶液的  $pH$  值。

解：两种溶液加到一起发生中和反应：



$$10ml \times 4M \quad 20ml \times 1M$$

$HAc$  的毫摩尔数为  $10 \times 4 = 40$ ，而  $NaOH$  的毫摩尔数为  $20 \times 1 = 20$ ，所以，反应后， $HAc$  过量  $40 - 20 = 20$  毫摩尔。这时，过量的  $HAc$  溶液与中和反应生成的  $NaAc$  发生同离子效应。它们的浓度分别为：

$$[HAc] = \frac{20}{10 + 20} = 0.67M$$

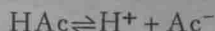
$$[NaAc] = \frac{20}{10 + 20} = 0.67M$$

$$\therefore [H^+] = K_{HAc} \cdot \frac{[HAc]}{[NaAc]} = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.67}{0.67} = 1.76 \times 10^{-5}M$$

$$\therefore \text{pH} = \lg[\text{H}^+] = -\lg 1.76 \times 10^{-5} = 4.75$$

## 二、缓冲溶液

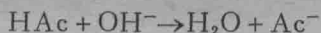
前面讨论同离子效应时，我们已经知道：



在有同离子效应时，溶液中  $\text{H}^+$  浓度可按下式计算，即

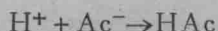
$$[\text{H}^+] = K_{\text{弱酸}} \cdot \frac{C_{\text{弱酸}}}{C_{\text{弱酸盐}}}$$

从上式可以看出，溶液中的  $[\text{H}^+]$  只取决于弱酸与弱酸盐浓度的比值。因此，我们可以设想，当在溶液中加入少量强碱（如  $\text{NaOH}$ ）时，则强碱通过中和反应，会把等当量的  $\text{HAc}$  转变为  $\text{Ac}^-$ ，即：



此时，溶液中的  $C_{\text{弱酸}}$  略为减小，而  $C_{\text{弱酸盐}}$  略为增大，但是由于加入强碱的量很少（与整个  $\text{HAc}$  量对比），引起弱酸与弱酸盐浓度比值的改变是很微小的，因而根据上式计算溶液中的  $[\text{H}^+]$  或  $\text{pH}$  值基本能保持不变。

相反地，如果在溶液中加入少量强酸（如  $\text{HCl}$ ），则强酸的  $\text{H}^+$  离子与溶液中的  $\text{Ac}^-$  离子结合形成  $\text{HAc}$  分子：



使溶液中  $\text{Ac}^-$  离子的储量稍有减小， $\text{HAc}$  的储量稍有增大，所引起的弱酸与弱酸盐比值的改变也很小，溶液的  $[\text{H}^+]$  或  $\text{pH}$  值仍能基本保持不变。

这种能够抵抗少量强酸和强碱而保持液溶酸度或  $\text{pH}$  值基本不变的溶液，叫做缓冲溶液。缓冲溶液一般是由具有同离子效应的弱酸和弱酸盐及弱碱和弱碱盐组成的。例如， $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ， $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  等都可以配制成缓冲溶液。

缓冲溶液的特点是（以  $\text{HAc} + \text{NaAc}$  缓冲溶液为例），溶液中弱酸分子和弱酸根离子浓度都较高，当遇到少量强碱时，大量的弱酸分子可以中和  $\text{OH}^-$ ，从而削弱由于加入少量强碱所引起的溶液  $\text{pH}$  值的变化；当遇到少量强酸时，大量的弱酸根离子可以结合  $\text{H}^+$ ，从而削弱由于加入少量强酸所引起的溶液  $\text{pH}$  值的变化。因此，在一定条件下，缓冲溶液具有保持  $\text{pH}$  值相对稳定的性能，即具有一定的缓冲能力。

应当注意，一定条件指的是，加入的强酸或强碱的量与缓冲溶液中弱酸或弱酸根离子（指盐量）的原储量的相比是比较小的，溶液才会有缓冲作用。否则，溶液的缓冲作用就会受到破坏，甚至完全失去。

缓冲溶液不仅能抵抗酸碱，而且还能抵抗稀释，也就是说，将缓冲溶液稀释时，该溶液的  $[\text{H}^+]$  或  $\text{pH}$  值仍然能保持不变。这是因为溶液稀释时，弱酸和弱酸盐的浓度同时成比例减小，其比值不变，所以不影响溶液的  $[\text{H}^+]$  或  $\text{pH}$  值。