

4.1 酸碱质子理论与酸碱平衡

Brønsted-Lowry ACID-BASE CONCEPT AND ACID-BASE EQUILIBRIUM

4.1 酸碱质子理论与酸碱平衡

较重要的酸碱理论:

- ①(阿仑尼乌斯)电离理论;
- ②(富兰克林)溶剂理论;
- ③(布朗斯特德和劳莱)质子理论;
- ④(路易斯)电子理论;
- ⑤软硬酸碱理论。

电离理论对酸碱的定义:

acid: 电离时所产生的阳离子(cation)全部是氢离子(hydron)的物质。

base: 电离时所产生的阴离子(anion)全部是氢氧根(hydroxide radical)的物质。

4.1 酸碱质子理论与酸碱平衡

salt: 电离时生成金属离子和酸根的化合物。

水解(hydrolysis): 弱酸盐或弱碱盐与水反应生成相应的弱酸或相应的弱碱的过程。

4.1 酸碱质子理论与酸碱平衡

4.1.1 酸、碱与酸碱反应的实质

4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

4.1.1 酸、碱与酸碱反应的实质

acid: 能给出质子(proton, H⁺)的物质。

base: 能接受H⁺的物质。

当一种物质给出质子之后,其剩余部分就是碱。

1. 酸碱的共轭关系与酸碱半反应:

如醋酸(CH₃COOH, 简写为HAc):

说明: $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ (即CH₃COO⁻)

共轭关系 **acid** **base (conjugated base) + H⁺**

共轭酸碱对 (conjugated acid-base pair): 因一个质子的得失而相互转变的每一对酸碱。

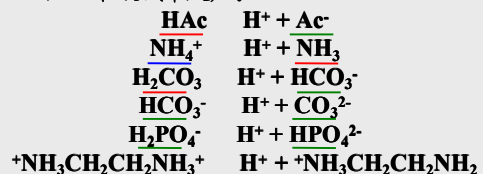
4.1.1 酸、碱与酸碱反应的实质

再如NH₃, **base** **conjugated acid**



酸碱半反应: 酸及其共轭碱(或碱及其共轭酸)相互转变的反应。

如以下酸碱半反应:



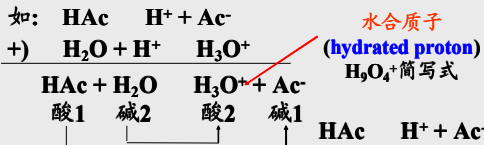
4.1.1酸、碱与酸碱反应的实质

注意: ①酸、碱是相对的;

如 HCO_3^- 在水为溶剂,
 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 的半反应中它是酸;

同样是水为溶剂,在:
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ 半反应中它就是碱。

②共轭酸碱对是不能独立存在的。



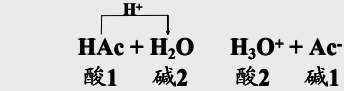
7



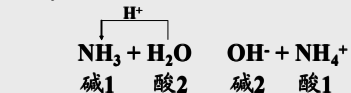
4.1.1酸、碱与酸碱反应的实质

2.酸碱反应的实质:

(1)酸碱解离(dissociation)反应: HAc 水中 dissociate:



NH_3 在水中的解离反应:



质子的转移反应。



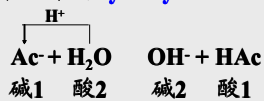
8



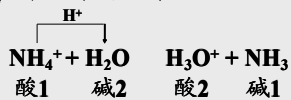
4.1.1酸、碱与酸碱反应的实质

(2)电离理论中的水解(hydrolyzation)反应(质子理论中也是酸碱解离反应):

NaAc 在水中的 hydrolyze:



NH_4Cl 在水中的水解:



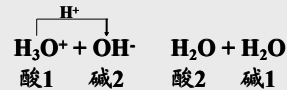
9



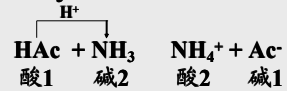
4.1.1酸、碱与酸碱反应的实质

(3)酸碱中和(neutralization)反应:

NaOH 与 HCl 的 neutralize:



HAc 与 NH_3 的酸碱反应:



酸碱反应的实质就是质子的转移。
 质子理论中无盐的概念。



10



4.1.1酸、碱与酸碱反应的实质

3.溶剂的质子自递反应与水的离子积:

一个水分子可以从另一个水分子中夺取质子,形成 H_3O^+ 和 OH^-

溶剂质子自递反应: 仅仅在 solvent 分子间发生的质子传递作用。

溶剂质子自递常数(K_w^0): 溶剂的 solvent 自递反应的平衡常数。

对水分子: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

水的质子自递常数又称水的离子积,用 K_w^0 表示。可简写为 $K_w^0 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ 或 $K_w^0 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 。

25°C时, $K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$ 。



11



4.1.2酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

据酸碱质子理论,酸或碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子的能力大小。

水溶液中,酸或碱给出或接受质子能力的大小可用酸或碱的解离平衡常数衡量。

1.酸、碱解离平衡与解离平衡常数:

(1)一元弱酸(weak acid)(弱碱,weak base):

醋酸在水中的解离平衡:



平衡常数为:

$$K_a^0 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_a^0(\text{HAc})$$



12



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

K_a^\ominus 越大,该弱酸给出质子的能力越强.

注意: 酸的浓度 $c_{\text{HAc}} \neq$ 酸度 $[\text{H}^+]_{\text{HAc}}$

氨(NH_3)在水中的解离平衡为:



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

K_b^\ominus 越大,该弱碱接受质子的能力越强.

一般中强酸(碱)的 K^\ominus 在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$; 弱酸(碱)的 K^\ominus 在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$; 若 $K^\ominus < 10^{-7}$, 则称为极弱酸(碱).



13



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

25°C 时 HAc $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$.

HCN $K_a^\ominus(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$.

NH_3 25°C 时 $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.79 \times 10^{-5}$.

苯胺 $K_b^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4.67 \times 10^{-10}$.

注意:

dissociation constant 具平衡常数的一般属性.

(2) 多元酸(polyacid)(多元碱, polybase):

多元酸(碱), 在水中的解离是逐级进行的.

H_2CO_3 在水溶液中的解离:



14



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

第一级解离: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

$$K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

第二级解离: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$$K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

注意: $[\text{H}^+]$ 为总浓度.

因 CO_3^{2-} 对 H^+ 的吸引力强于 HCO_3^- 对 H^+ 的吸引力, 再加上一级解离对二级解离的抑制作用, 故一般对多元酸(碱), $K_1^\ominus > K_2^\ominus > \dots$



15



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

Na_2CO_3 在水中的解离反应:

第一级解离: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$

$$K_{b1}^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

第二级解离: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$

$$K_{b2}^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

总解离平衡: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, K^\ominus

据多重平衡原理, 多元酸(碱)总解离平衡的平衡常数:

$$K^\ominus = K_1^\ominus \times K_2^\ominus \times \dots$$



16



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

2. 共轭酸碱对 K_a^\ominus 与 K_b^\ominus 的关系:

(1) 一元弱酸及其共轭碱:

HAc 与 Ac^- 的 $K_a^\ominus(\text{HAc})$ 与 $K_b^\ominus(\text{Ac}^-)$ 的关系:

将 $K_a^\ominus(\text{HAc})$ 与 $K_b^\ominus(\text{Ac}^-)$ 两表达式相乘:

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) \times K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \times \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

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

$K_b^\ominus(\text{NH}_3)$ 与 $K_a^\ominus(\text{NH}_4^+)$ 的关系:

$$K_b^\ominus(\text{NH}_3) \times K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

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



17



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

一元弱酸(弱碱)及其共轭碱(酸), K_a^\ominus 与 K_b^\ominus 之间具有以下关系:

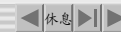
$$K_a^\ominus \times K_b^\ominus = K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$$

共轭酸碱对中, 若酸越易给质子, 酸性越强, 其共轭碱接受质子能力就越弱, 碱性(basicity)也就越弱.

例1: 已知 HAc 的 $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, 求 Ac^- 的 $K_b^\ominus(\text{Ac}^-)$.

解: $\because K_a^\ominus \times K_b^\ominus = K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$.

$$\therefore K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = K_w^\ominus / K_a^\ominus = 1.0 \times 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.7 \times 10^{-10}$$



18



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

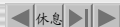
(2) 多元酸(碱):

H_2CO_3 以及 CO_3^{2-} 各级解离常数之间的关系:
将 $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 与 $K_{b2}^\ominus(\text{CO}_3^{2-})$ 两表达式相乘;

$$K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) \times K_{b2}^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times [\text{HCO}_3^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 与 $K_{b1}^\ominus(\text{CO}_3^{2-})$ 两表达式相乘:

$$K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) \times K_{b1}^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{CO}_3^{2-}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$



19



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

二元酸及其共轭碱的解离常数之间具有以下关系:

$$K_{a1}^\ominus \times K_{b2}^\ominus = K_{a2}^\ominus \times K_{b1}^\ominus = K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$$

例2: 求 H_2PO_4^- 的 $K_{b3}^\ominus(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 及 $\text{p}K_{b3}^\ominus(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, 并判断 NaH_2PO_4 水溶液的酸碱性。

解: ① H_2PO_4^- 是 H_3PO_4 的共轭碱, 而 H_3PO_4 是一种三元酸。

三元酸及其共轭碱解离常数间有以下关系:

$$K_{a1}^\ominus \times K_{b3}^\ominus = K_{a2}^\ominus \times K_{b2}^\ominus = K_{a3}^\ominus \times K_{b1}^\ominus = K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{b3}^\ominus = K_w^\ominus / K_{a1}^\ominus$$



20



4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

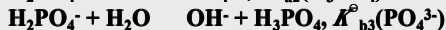
查表得: $K_{a1}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.52 \times 10^{-3}$

$$K_{b3}^\ominus = 1.0 \times 10^{-14} / 7.52 \times 10^{-3} = 1.3 \times 10^{-12}$$

$$\therefore \text{p}K_{b3}^\ominus = -\lg K_{b3}^\ominus$$

$$\therefore \text{p}K_{b3}^\ominus(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -\lg(1.3 \times 10^{-12}) = 11.89$$

② H_2PO_4^- 在水溶液中有两种解离反应:



酸式解离: 给出质子的解离;

碱式解离: 接受质子的解离。

NaH_2PO_4 也是一种两性物质。



21



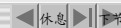
4.1.2 酸碱平衡与酸、碱的相对强弱

两性物质: 既能给出质子, 又能接受质子的物质。除 NaH_2PO_4 外, NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 以及邻苯二甲酸氢钾:  等。

两性物质 (ampholyte) 溶液的酸碱性可据两种解离平衡常数的相对大小来判断。

此例, $K_{a2}^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.23 \times 10^{-8}$; 而碱式解离的 $K_{b3}^\ominus(\text{PO}_4^{3-}) = 1.3 \times 10^{-12}$ 。

NaH_2PO_4 水溶液将是以酸式解离为主, 溶液呈现弱酸性。



22

