



药品



第五章 电解质溶液

袁欣

山东高等医学专科学校



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

目录



第一节 强电解质溶液理论



第二节 酸碱质子理论



第三节 水溶液中的质子转移平衡



第四节 弱酸弱碱溶液的pH计算

学习目标

- ◆ **掌握** 共轭酸碱对解离平衡常数之间的关系；一元弱酸(碱)、多元弱酸(碱)和两性物质溶液的pH计算；缓冲溶液的组成、配制及其相关计算；溶度积规则和难溶性电解质溶液中各离子浓度的计算。
- ◆ **熟悉** 酸碱质子论的基本理论；缓冲作用原理；难溶性电解质沉淀溶解平衡的特点。
- ◆ **了解** 活度、活度系数、离子强度的概念；缓冲溶液在医药上的应用。



第一节

强电解质溶液理论





电解质：指在水溶液中或熔融状态下能够导电的化合物。

- 强电解质（完全电离）
- 弱电解质（部分电离）

一、离子相互作用理论

几种强电解质的表观解离度
(298K, 0.10mol/L)

电解质	KCl	ZnSO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄
解离度(%)	86	40	92	92	61





一、离子相互作用理论

几个实验事实：

几种盐的水溶液的凝固点下降情况

盐	b (mol/kg)	$\Delta T_f/K$ (计算值)	$\Delta T_f/K$ (实验值)	i (实验值/计算值)
KCl	0.20	0.372	0.673	1.81
KNO ₃	0.20	0.372	0.664	1.78
MgCl ₂	0.10	0.186	0.519	2.79
Ca(NO ₃) ₂	0.10	0.186	0.461	2.48





一、离子相互作用理论

1887年，阿仑尼乌斯是这样在电离理论中解释这些现象的：

▲电解质在水溶液中是全部解离的。

▲解离“似乎” 又是不完全的。然而，强电解质离子晶体在水中应是完全解离的。如何解释这一矛盾？



1923年，德拜和休克尔提出**离子相互作用理论**。

阿仑尼乌斯

观点：强电解质在溶液中是完全解离的，但是由于离子间的相互作用，每一个离子都受到相反电荷离子的束缚，这种离子间的相互作用使溶液中的离子并不完全自由，其表现是**溶液的导电能力下降、电离度下降、依数性异常**。

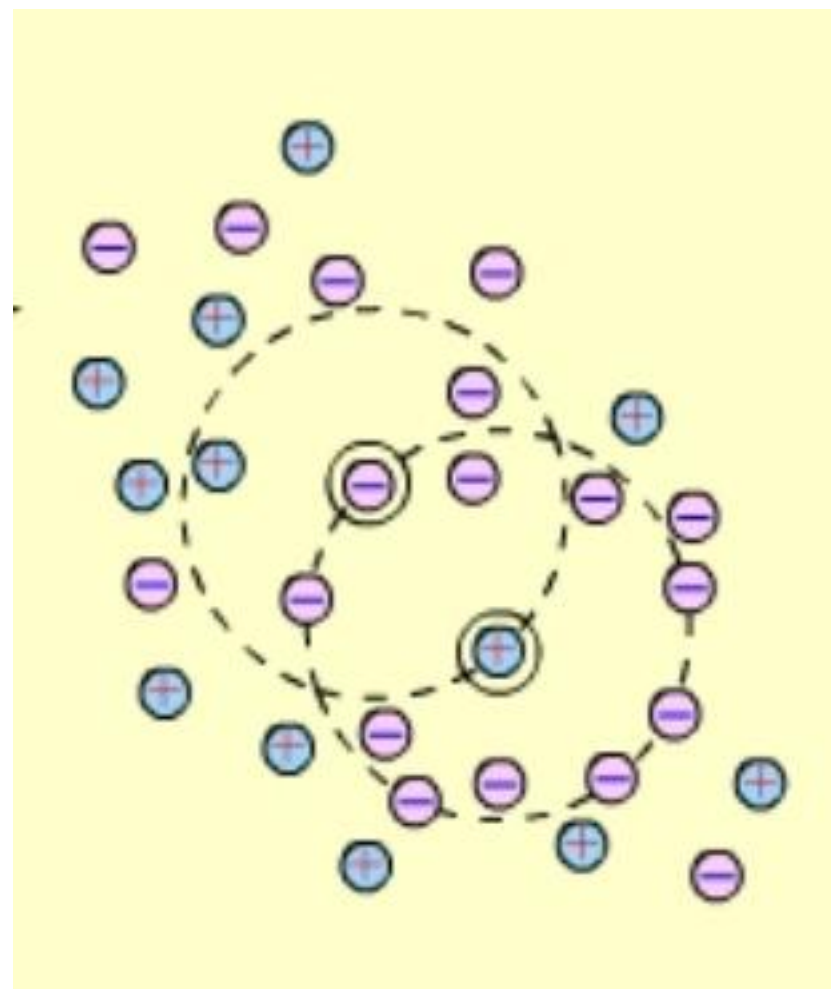




一、离子相互作用理论

阳离子的周围存在一球形对称且带负电荷的离子群，称为**离子氛**；阴离子的周围也有带正电荷的离子氛存在。

离子氛的形成使溶液中离子的行动受到了限制，导致溶液的依数性偏差和导电性下降，因此由导电性测得的解离度小于100%。



离子氛示意图





二、活度、活度系数和离子强度

活度： 是指有效浓度，即单位体积的电解质溶液中表现出来的表观离子有效浓度，即扣除了离子间相互作用的浓度。以 α 表示。

$$\alpha = \gamma \cdot c$$

式中， γ 为离子的活度系数，无量纲； c 为离子的浓度。

- 1.离子浓度越大，离子间相互作用越强， γ 越小。通常情况下，稀溶液中 $\gamma < 1$ 、 $\alpha < c$ ；极稀溶液中 $\gamma \rightarrow 1$ 、活度与浓度也趋于相等。
- 2.弱电解质溶液中也有活度问题，但比同浓度的强电解质为弱，活度系数可近似视为1。
- 3.中性分子、纯固体及纯液体其活度视为1。





二、活度、活度系数和离子强度

4.是溶液中所有离子共同作用的结果，单个离子的活度系数至今无法测定，常以平均活度系数表示。对于AB型电解质，离子平均活度系数可定义为正离子的活度系数和负离子的活度系数的几何平均值。

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$$

平均活度：平均活度系数与浓度的乘积。

$$\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c$$

活度系数不仅与浓度有关，还与离子所带的电荷有关。

离子强度：

路易斯于1921年提出离子强度的概念。

溶液中各种离子的浓度乘以离子电荷数的平方总和的1/2。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

式中， c_i 为溶液中第*i*种离子的浓度； z_i 为第*i*种离子的电荷。





二、活度、活度系数和离子强度

例5-1 计算0.050mol/L AlCl_3 溶液的离子强度。

解：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$= [(0.050) \times 3^2 + (3 \times 0.050) \times 1^2]$$
$$= 0.30 \text{ mol/L}$$

离子强度*I*表示离子在溶液中产生的电场强度的大小。离子电荷越大，离子浓度越大，离子强度就越大。

(1)离子强度越大，离子间相互作用越显著，活度系数越小。

(2)离子强度越小，活度系数趋于1。稀溶液接近理想溶液，活度近似等于浓度。





第二节

酸碱质子理论





阿仑尼乌斯于1887年提出酸碱的电离理论。

酸：在水中电离产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物。

碱：在水中电离出的阴离子全部是 OH^- 的化合物。

酸碱反应的实质： $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

该理论局限性：

- 酸碱限定在以水为溶剂的体系。
- 碱限定为氢氧化物。

无法解释的现象：

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 、 Na_2CO_3 等为什么有碱性？
- $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ （气态下和苯中）





第二节 酸碱质子理论

1923年，由丹麦的布朗斯特和英国科学家劳莱同时提出酸碱质子理论，该理论突破了非水溶剂和无溶剂体系的限制。



丹麦物理化学家布朗斯特（因其酸碱质子理论而著名于世）





一、酸碱的概念与强度

(一) 基本概念

1. 酸碱的定义

酸：能给出质子 (H^+) 的物质 (质子的给予体)。

如： HAc 、 HCl 、 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 、 H_2CO_3

碱：能接受质子的物质 (质子的接受体)。

如： PO_4^{3-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 NH_3

能给出质子又能接受质子的物质称为**酸碱两性物质**，如 H_2O 、 HCO_3^- 为两性物质。





一、酸碱的概念与强度

(一) 基本概念 2. 酸碱的共轭关系

(共轭)酸 $\rightleftharpoons$ (共轭)碱 + 质子



酸失去质子变为其共轭碱；碱得到质子变为其共轭酸

共轭酸碱对：通过一个质子的得失相互转化的酸碱对。

如： H_2SO_4 - HSO_4^- 、 HSO_4^- - SO_4^{2-} 、 H_2O - OH^- 、

H_3O^+ - H_2O 、 HCO_3^- - CO_3^{2-} 、 NH_4^+ - NH_3

3. 酸碱的相对性

同一物质在不同的共轭酸碱对中，可表现出不同的酸碱性。





一、酸碱的概念与强度

(二) 酸碱的强度 (具有相对性)

酸越强，其共轭碱的碱性越弱；反之，酸越弱，其共轭碱的碱性越强。

化合物酸碱性的强弱除与物质的本性有关外，还与反应对象及溶剂有关。

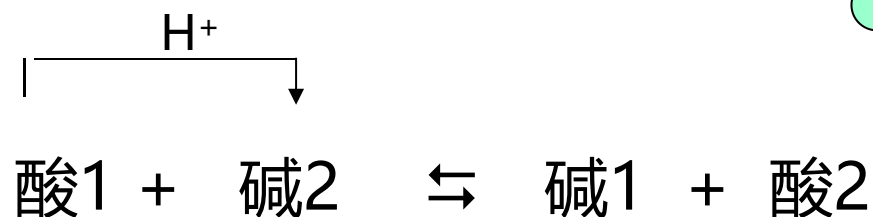
同一种酸碱在不同的溶剂中，由于溶剂接受或给出质子的能力不同，而显示不同的酸碱性。

如HAc在水中为弱酸，在液氨中为强酸； HNO_3 在水中的酸性比在乙酸中的酸性强。



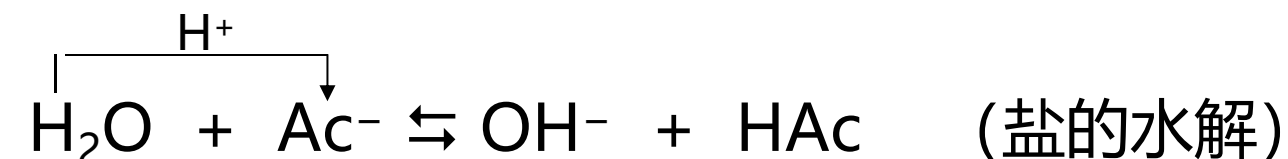
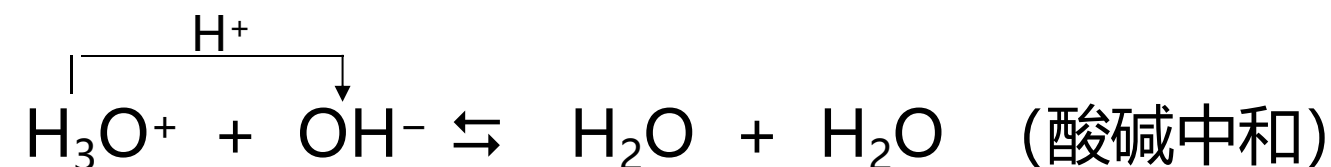
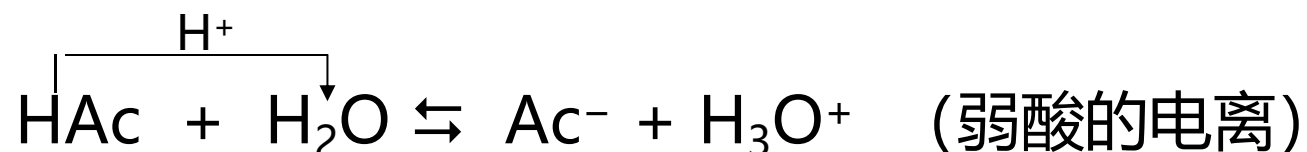
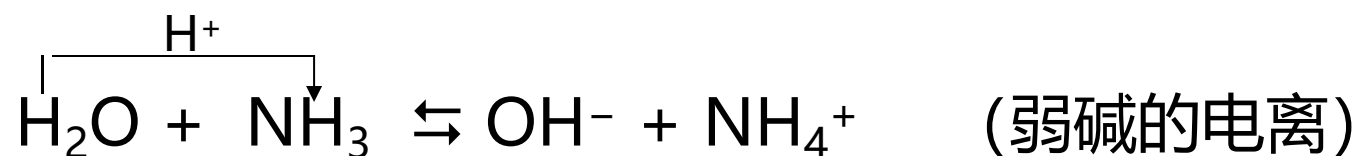


二、酸碱反应实质



质子在酸碱之间的转移过程

质子论中酸碱反应的范围扩大了，不仅包括通常所说的中和反应，而且还包括酸碱在水溶液中的电离反应、水解反应、水的质子自递反应等。



酸碱反应总是由较强的酸和较强的碱作用，向着生成较弱的酸和较弱的碱的方向进行。相互作用的酸和碱愈强，反应进行得愈完全。





第三节

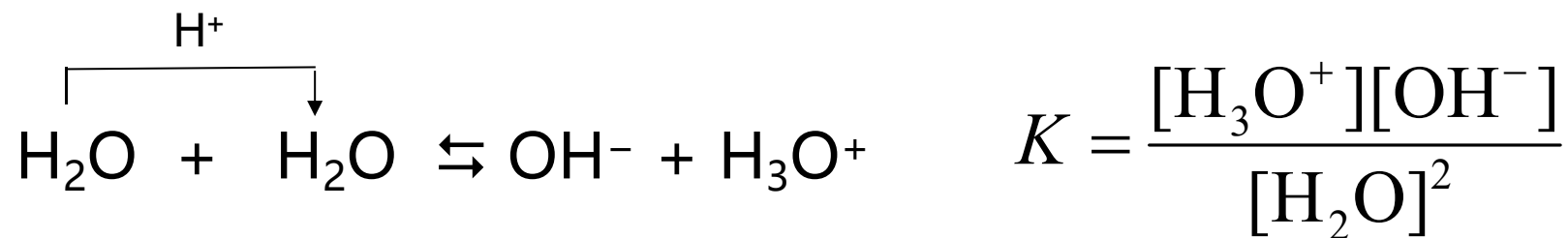
水溶液中的质子转移平衡





一、水的质子自递反应和水溶液的酸碱性

(一) 水的质子自递平衡



水的离子积常数

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

常温下 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

298K纯水: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
 $= 1 \times 10^{-7} \text{mol/L}$

K_w 适用于
纯水和稀溶液体系
 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 可
互求



- 在任何水溶液中 H_3O^+ 和 OH^- 都同时存在!
- K_w 在一定温度下是定值!





一、水的质子自递反应和水溶液的酸碱性

(二) 水溶液的酸碱性

常温下	中性溶液	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{mol/L} = [\text{OH}^-]$
	酸性溶液	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{mol/L} > [\text{OH}^-]$
	碱性溶液	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{mol/L} < [\text{OH}^-]$

水溶液中： $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 越大，酸性越强，碱性越弱。

$[\text{OH}^-]$ 越大，碱性越强，酸性越弱。

溶液的pH

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

中性溶液：pH=7

298K

酸性溶液：pH<7

碱性溶液：pH>7

pH↓，酸性越强；pH↑，碱性越强。

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

常温时

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$





一、水的质子自递反应和水溶液的酸碱性

(二) 水溶液的酸碱性

溶液的pH

中性溶液

酸性增强

碱性增强

pH $[\text{H}_3\text{O}^+]$

0	10^0
1	10^{-1}
2	10^{-2}
3	10^{-3}
4	10^{-4}
5	10^{-5}
6	10^{-6}
7	10^{-7}
8	10^{-8}
9	10^{-9}
10	10^{-10}
11	10^{-11}
12	10^{-12}
13	10^{-13}
14	10^{-14}





二、水溶液中弱酸弱碱的解离平衡

(一) 一元弱酸弱碱溶液的解离



1. 解离平衡 在一定条件下，当弱电解质分子解离成离子的速率与离子结合成分子的速率相等时的状态。
具有等、定、动、变的化学平衡特征。

解离常数

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$\left\{ \begin{array}{l} K_a \text{ 弱酸的解离常数} \\ K_b \text{ 弱碱的解离常数} \end{array} \right.$

(1) K_a (或 K_b)的大小可表示弱酸(或弱碱)在水溶液中的解离程度。

K_a (或 K_b)越大，弱酸（或弱碱）的解离程度越大，酸(或碱)越强。

(2) K_a (或 K_b)取决于电解质本身的性质，与温度、溶剂有关，与电解质的浓度无关。

例：298K水溶液中 HAc $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$

HCN $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$





二、水溶液中弱酸弱碱的解离平衡

(一) 一元弱酸弱碱溶液的解离

2. 解离度

$$\alpha = \frac{\text{已解离的弱电解质分子数}}{\text{弱电解质分子总数}} \times 100\%$$

$$\alpha = \frac{\text{已解离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质起始浓度}} \times 100\%$$

α 表示弱电解质在水溶液中的解离程度。

α 大小与电解质的本性、溶剂、温度及溶液浓度有关。

$c \uparrow, \alpha \downarrow$

298K时, 0.1mol/L CH_3COOH 的 $\alpha=1.33\%$ 。





二、水溶液中弱酸弱碱的解离平衡

(一) 一元弱酸弱碱溶液的解离

3. 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系

在HA-A⁻溶液中: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

即 $K_a \cdot K_b = K_w$

例5-2 已知298K时HCN的 K_a 为 4.93×10^{-10} , 计算CN⁻的 K_b 。

解: $\because$ CN⁻是HCN的共轭碱

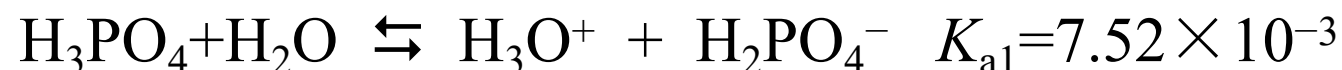
$$\therefore K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.03 \times 10^{-5}$$





二、水溶液中弱酸弱碱的解离平衡

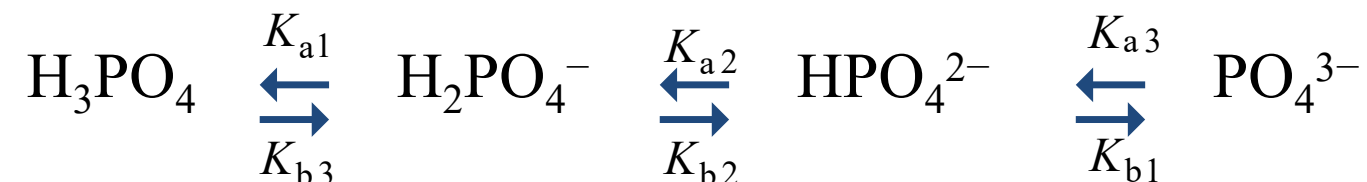
(二) 多元弱酸(碱)的逐级解离



$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, 多元弱酸的酸性主要由第一步解离所决定。 K_{a1} 越大, 多元弱酸的酸性越强。

多元弱碱也逐级解离, 碱性的强弱取决于 K_{b1} 的大小。 K_{b1} 越大, 多元弱碱的碱性越强。

多元弱酸与对应的多元弱碱间的各级解离常数的关系:



$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_{a2} \cdot K_{b2} = K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w$$





二、水溶液中弱酸弱碱的解离平衡

(三) 同离子效应和盐效应

1. 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，使弱电解质的解离度降低的现象称为**同离子效应**。

2. 盐效应

在弱电解质溶液中加入与弱电解质不具有相同离子的强电解质，该弱电解质的解离度增大。这种现象称为**盐效应**。

同离子效应与盐效应的作用相反，但因同离子效应远超过盐效应，所以在离子浓度较小的溶液中常常忽略盐效应的影响。





第四节

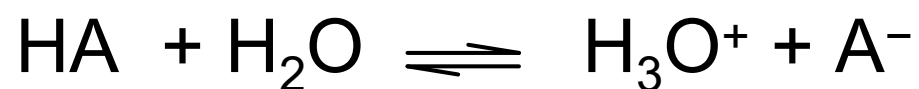
弱酸弱碱溶液的pH计算





一、一元弱酸弱碱溶液的pH计算

1. 一元弱酸溶液



当弱酸的 $K_a \cdot c_a \geq 20 K_w$ 时，忽略水的解离对 H_3O^+ 浓度的影响，只考虑弱酸的解离对 H_3O^+ 浓度的贡献。

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] \\ [\text{HA}] \approx c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \end{cases} \longrightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_a}}{2} \quad (\text{近似式})$$

当 $c_a/K_a \geq 500$ ， $c_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_a$ 时

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad (\text{最简式})$$





第四节 弱酸弱碱溶液的pH计算

例5-3 计算298K时0.10mol/L HAc的pH和 α (已知HAc的 $K_a=1.76\times 10^{-5}$)。

解: $\because K_a \cdot c_a = 1.76 \times 10^{-5} \times 0.10 = 1.76 \times 10^{-6} > 20K_w$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.33 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1.33 \times 10^{-3}) = 2.88$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a} \times 100\% = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% = 1.33\%$$

例5-4 计算常温下0.10mol/L NH_4Cl 溶液的pH(已知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$)。

解: $\text{NH}_4^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$

$$K_a \cdot c_a = 5.6 \times 10^{-11} > 20K_w, \quad c_a/K_a = 0.10/5.6 \times 10^{-10} > 500$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12$$





一、一元弱酸弱碱溶液的pH计算

2. 一元弱碱溶液

当 $K_b \cdot c_b \geq 20 K_w$ 且 $c_b / K_b < 500$ 时

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot c_b}}{2} \quad (\text{近似式})$$

当 $K_b \cdot c_b \geq 20 K_w$ 且 $c_b / K_b \geq 500$ 时,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} \quad (\text{最简式})$$

例5-5 计算0.10mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的pH(从例5-4知 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)。

解: $\because K_b \cdot c_b = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.1 = 1.8 \times 10^{-6} > 20 K_w$

$$c_b / K_b = 0.10 / 1.8 \times 10^{-5} > 500$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.34 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.87 = 11.13$$





例5-6 计算常温下0.10mol/L NaAc溶液的pH。

解： $\text{NaAc} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

因 Na^+ 不参与酸碱平衡，溶液的酸碱性主要取决于 Ac^- 。

$$\text{Ac}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$\therefore K_b \cdot c_b = 5.68 \times 10^{-10} \times 0.10 = 5.68 \times 10^{-11} > 20 K_w$$

$$\therefore c_b / K_b = 0.10 / 5.68 \times 10^{-11} > 500$$

$$\sqrt{K_b \times c_b} = \sqrt{5.68 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.12 = 8.88$$

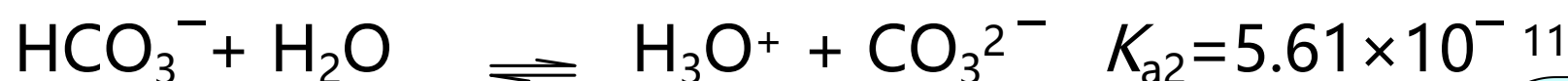
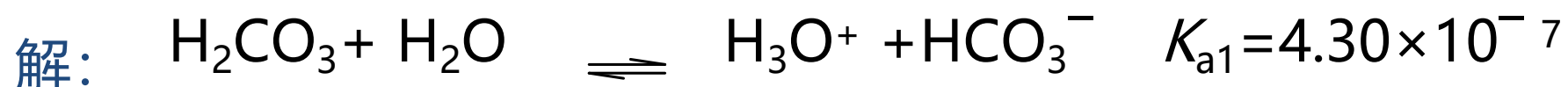




二、多元弱酸(碱)溶液的pH计算

多元弱酸分步解离, $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, 溶液的酸性主要由第一步解离所决定, 按一元弱酸计算。多元弱碱亦然。

例5-7 计算常温下0.040mol/L H_2CO_3 水溶液中的pH、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。



$$K_{a1} \cdot c_a = 4.30 \times 10^{-7} \times 0.040 = 1.72 \times 10^{-8} > 20 K_w$$

$$c_a / K_{a1} = 0.040 / 4.30 \times 10^{-7} > 500$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times c_a} = \sqrt{4.3 \times 10^{-7} \times 0.040} = 1.3 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1.3 \times 10^{-4}) = 3.89$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.3 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

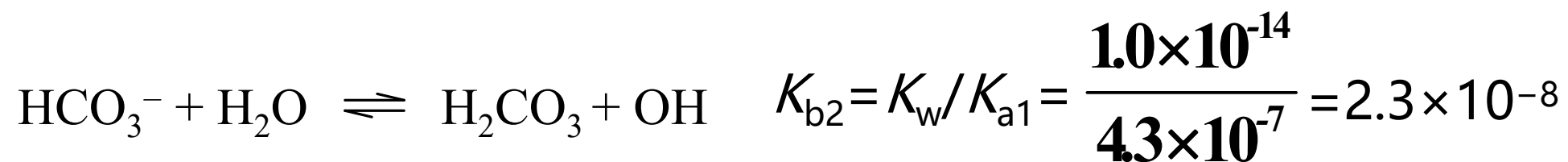
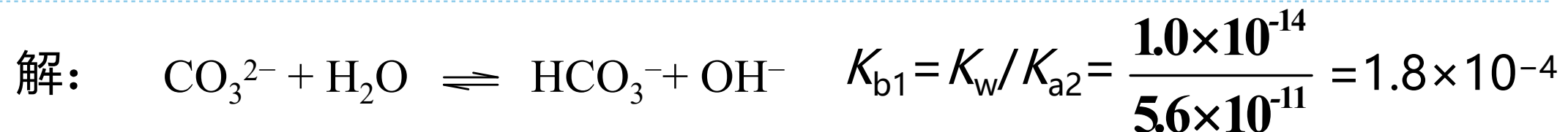
从计算结果可以看出, 二元弱酸根的浓度很低, 与二元弱酸的浓度无关。若要提高多元酸根的浓度, 需在多元酸中加入强碱或用对应的盐。





第四节 弱酸弱碱溶液的pH计算

例5-8 计算0.10mol/L Na_2CO_3 溶液的pH。



因为 $K_{b1} / K_{b2} > 100$, 按一元弱碱处理。

$$\text{由于 } K_{b1} \cdot c_b = 1.8 \times 10^{-5} > 20 K_w \text{ 且 } \frac{c_b}{K_{b1}} = \frac{0.10}{1.8 \times 10^{-4}} > 500$$

$$\text{所以 } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot c_b} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$$

$$\text{pOH} = -\lg(4.2 \times 10^{-3}) = 2.38$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.38 = 11.62$$





三、两性物质水溶液的pH计算

两性物质水溶液的酸碱性取决于其接受质子与给出质子能力的相对强弱。若给出质子的能力与获得质子的能力相当，溶液显中性；若给出质子的能力比获得质子的能力强，溶液显弱酸性；反之，溶液显碱性。

若： K_a 为两性物质作为酸的酸常数。

K_a' 为两性物质作为碱时其共轭酸的酸常数。

当 $c / K_a' \geq 20$, $c \cdot K_a \geq 20 K_w$ 时

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a' \cdot K_a} \quad (\text{最简式})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_a')$$

从公式可以看出，两性物质溶液的pH与其浓度无关。





第四节 弱酸弱碱溶液的pH计算

例5-9 定性分析 NaH_2PO_4 、 HPO_4^{2-} 水溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 的计算公式。

解：（1） NaH_2PO_4 的酸碱性取决于 H_2PO_4^- ，

$$\text{由于 } K_a = K_{a2}, K_a' = K_{a1}$$

$$\text{所以 } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

（2）由于 HPO_4^{2-} $K_a = K_{a3}, K_a' = K_{a2}$

$$\text{所以 } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$$

例5-10 计算0.10mol/L NaHCO_3 溶液的pH。

$$\text{解： } c/K_{a1} = \frac{0.10}{4.3 \times 10^{-7}} > 20, \quad c \cdot K_{a2} = 5.6 \times 10^{-12} > 20K_w$$

所以可用最简式计算。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4.3 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 4.9 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\lg(4.9 \times 10^{-9}) = 8.31$$





第四节 弱酸弱碱溶液的pH计算

例5-11 计算0.10mol/L HCOONH₄溶液的pH。

(已知甲酸的 $K_a' = 1.77 \times 10^{-4}$, 氨水的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

解: $\text{NH}_4^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_a') = \frac{1}{2}(9.25 + 3.76) = 6.50$$





药品

第五章 电解质溶液

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE