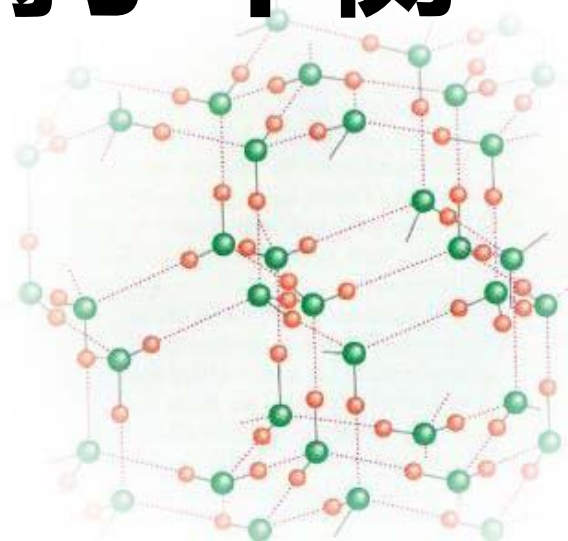


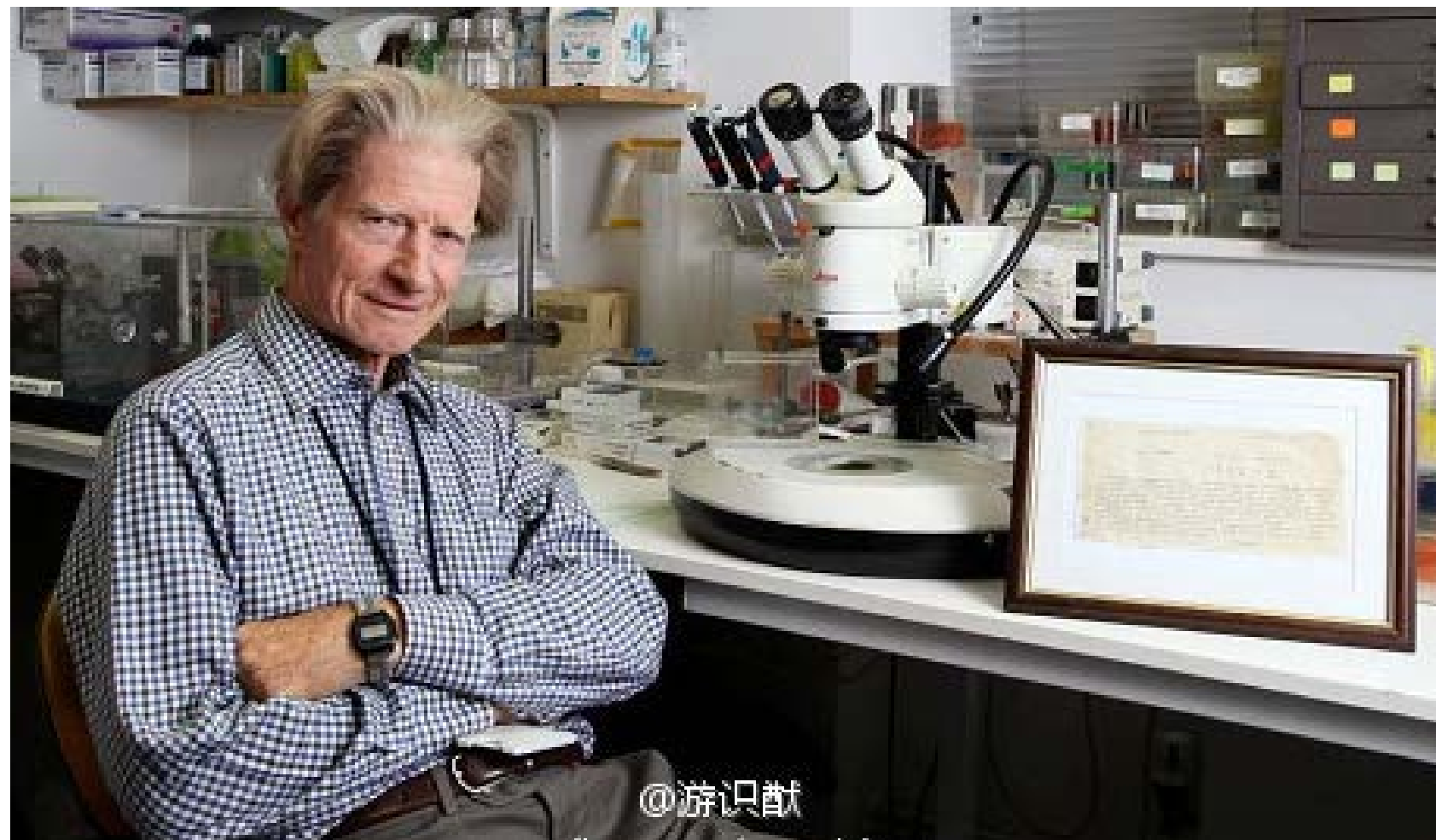


西安交通大学化学学院
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY SCHOOL OF CHEMISTRY

第六章 水溶液中的离子平衡

参考学时：4





SCIENCE REPORT

Summer HALF, 1949.

NAME GURDON

Division D22 Subject Biology

Place $\frac{K}{18}$ $\frac{11}{18}$ $\frac{18}{18}$ Marks $\frac{231}{550}$

It has been a disastrous half. His work has been far from satisfactory. His prepared stuff has been badly learnt, and several of his test pieces have been torn over; one of such pieces of prepared work scored 2 marks out of a possible 50. His other work has been equally bad, and several times he has been in trouble, because he will not listen, but will insist on doing his work in his own way. I believe he has ideas about becoming a Scientist; on his present showing this is quite ridiculous, if he can't learn simple Biological facts he would have no chance of doing the work of a Specialist, and it would be sheer waste of time, both on his part, and of those who have to teach him.

C. J. 507.

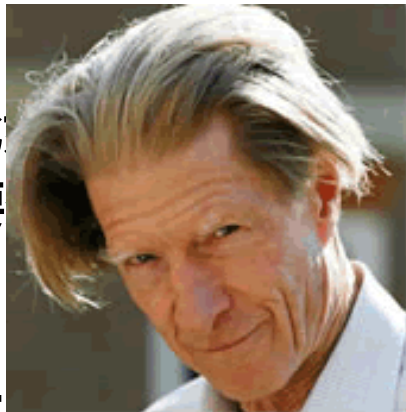
梦想与执着



当遇到麻烦，比
长这个工作。但我要

一个是最差学生
是，经过多年坚持和
中伸弥与英国科学家

良科学与技术学院做助教授，我的研
课题的话就麻烦了，所以我不得不哄骗
题。



John Gurdon
University of Cambridge



Shinya Yamanaka
Kyoto University

2012年诺贝尔生理学或医学奖揭晓



— 约翰·格登

没什么前途。但
是日本科学家山
里学或医学奖。

Part 6

第六章 水溶液中的离子平衡

- 6.1 强电解质溶液理论
- 6.2 酸碱理论简介
- 6.3 单相离子平衡-弱酸、弱碱的解离平衡
- 6.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡
- 6.5 配位平衡
- 6.6 氧化还原平衡



6.1 强电解质溶液理论

□ 6.1.1 强电解质和弱电解质

□ 6.1.2 离子互斥理论

□ 6.1.3 活度和活度因子

□ 6.1.4 离子强度

6.1.1 强电解质和弱电解质

- **电解质**：在水溶液里或熔融状态下能够导电的化合物，如酸、碱、盐等。
- **强电解质**：在水溶液中，完全电离的电解质。
- **弱电解质**：在水溶液中，部分电离的电解质。

解离度 α

$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}}$$

$\alpha > 60\%$ 的物质称为 **强电解质**

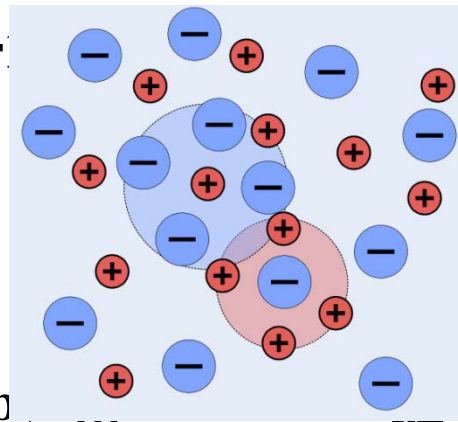
$< 5\%$ 的物质称为 **弱电解质**

6.1.2 离子互斥理论

□ 实验测定结果表明，强电解质溶液的解离度都小于

如： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl 溶液的 $\alpha = 86\%$ ；

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl 溶液的 $\alpha = 92\%$ 。



□ 为了解释强电解质在溶液中的行为，1923年 P. Debye

出了**电解质离子相互作用理论**，其理论要点如下：

- 强电解质在水溶液中是全部解离的；
- 强电解质溶液与理想溶液的偏差主要是由于离子间的静电引力所引起的；

6.1.3 活度和活度因子

□ 溶液中离子的有效浓度（即实际能起作用的浓度）称为**活度**，用 a 表示。活度 a_B 与电解质的**浓度** c_B 或 m_B 之间存在下列关系：

$$\gamma_B = \frac{\alpha_B}{c_B} = \frac{\text{实际测定值}}{\text{理论计算值}}$$

$$\gamma_B = \frac{\alpha_B}{b_B} = \frac{\text{实际测定值}}{\text{理论计算值}}$$

- 式中 γ_B 称为溶质B的**活度因子**，它反映了电解质溶液中离子之间相互牵制作用的强弱。

离子强度 (I)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

- m_i 和 z_i 分别为溶液的浓度和该离子的电荷数。

6.1.4 离子强度

不同离子强度时的活度因子 (298.15 K)

离子强度/ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	活度系数		
	$Z = 1$	$Z = 2$	$Z = 3$
1×10^{-4}	0.99	0.95	0.90
5×10^{-4}	0.97	0.90	0.80
1×10^{-3}	0.96	0.86	0.73
5×10^{-3}	0.92	0.72	0.51
1×10^{-2}	0.89	0.63	0.39
5×10^{-2}	0.81	0.44	0.15
0.1	0.78	0.33	0.08
0.2	0.70	0.24	0.04

- I 值愈大，活度因子愈小，活度就愈小；
- I 值愈小，活度因子愈大，活度就愈大。
- 当离子强度相同时，离子所带电荷愈多，活度因子就愈小，活度就愈小。



6.2 酸碱理论简介

- 6.2.1 酸碱电离理论
- 6.2.2 酸碱质子理论
- 6.2.3 酸碱电子理论
- 6.2.4 水的解离平衡和溶液的pH

6.2.1 酸碱电离理论

□ 阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 酸碱电离理论

➤ 1887年瑞典化学家阿仑尼乌斯提出了酸碱理论：

- 溶于水后电离出的阳离子全部为 H^+ 的物质为酸
- 溶于水后电离出的阴离子全部为 OH^- 的物质为碱

此理论可解释许多水溶液中发生的过程，也可定量描述酸碱的相对强弱。

但无法正确说明非水溶液中的酸碱反应！！



6.2.1 酸碱电离理论

阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 酸碱电离理论

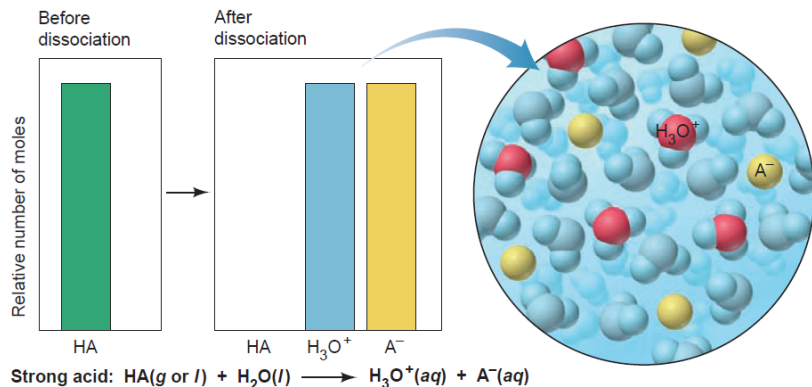


FIGURE 18.2 The extent of dissociation for strong acids. The bar graphs show the relative numbers of moles of species before (left) and after (right) acid dissociation occurs. When a strong acid dissolves in water, it dissociates completely, yielding $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ and $\text{A}^-(aq)$ ions; virtually no HA molecules are present.

$$Q_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

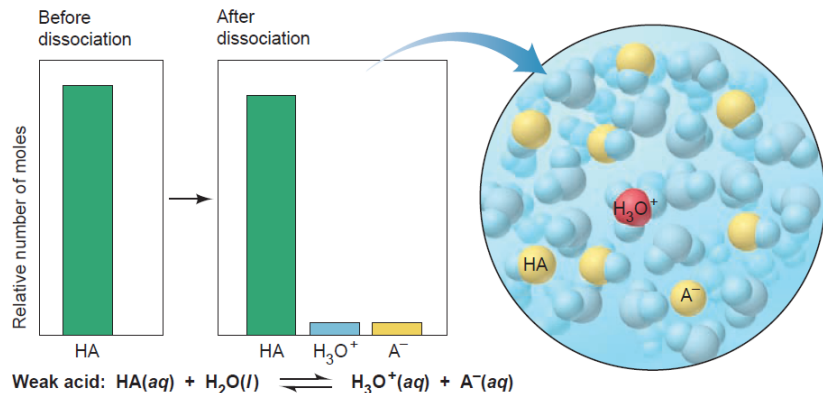


FIGURE 18.3 The extent of dissociation for weak acids. In contrast to a strong acid in water (see Figure 18.2), a weak acid dissociates very little, remaining mostly as intact acid molecules and, thus, yielding relatively few $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ and $\text{A}^-(aq)$ ions.

(at equilibrium, $Q_c = K_c \gg 1$)

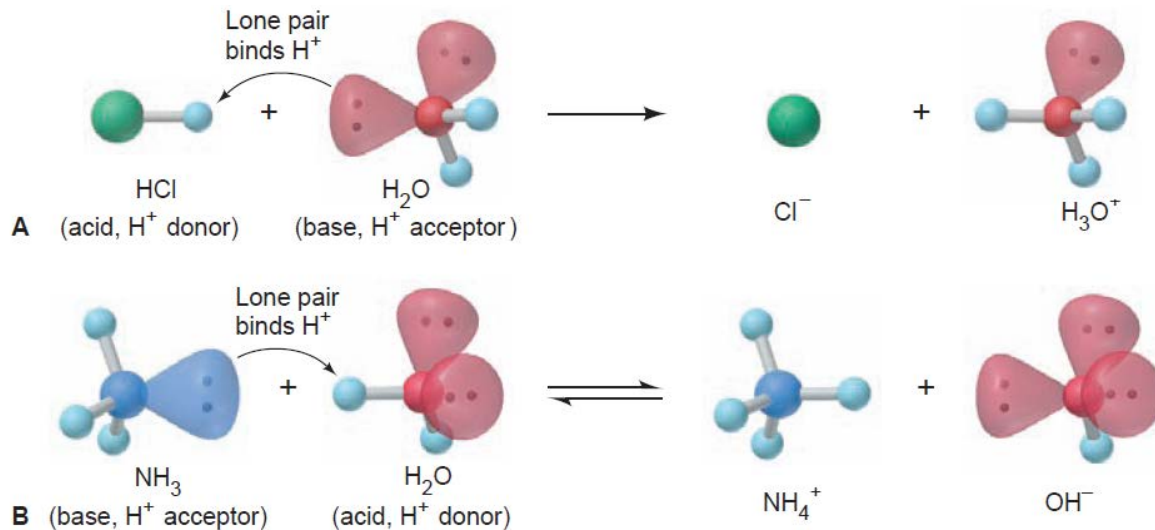
(at equilibrium, $Q_c = K_c \ll 1$)

6.2.2 酸碱质子理论

□ 布朗斯特酸碱质子理论

1923年布朗斯特和劳莱各自独立的提出了酸碱质子理论：

- 任何可给出质子的物质叫酸
- 任何可接受质子的物质叫碱



6.2.2 酸碱质子理论

□ 布朗斯特酸碱质子理论

- 根据这一理论，酸给出质子变成碱，碱接受质子变成酸，称为**共轭酸碱对**。

Table 18.2 The Conjugate Pairs in Some Acid-Base Reactions

	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">Acid <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div></div><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">+</div><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">Base <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div></div><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">\rightleftharpoons</div><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">Base <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div></div><div style="text-align: center; margin-right: 10px;">+</div><div style="text-align: center;">Acid <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div></div></div>						
Reaction 1	HF	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	F ⁻	+	H ₃ O ⁺
Reaction 2	HCOOH	+	CN ⁻	\rightleftharpoons	HCOO ⁻	+	HCN
Reaction 3	NH ₄ ⁺	+	CO ₃ ²⁻	\rightleftharpoons	NH ₃	+	HCO ₃ ⁻
Reaction 4	H ₂ PO ₄ ⁻	+	OH ⁻	\rightleftharpoons	HPO ₄ ²⁻	+	H ₂ O
Reaction 5	H ₂ SO ₄	+	N ₂ H ₅ ⁺	\rightleftharpoons	HSO ₄ ⁻	+	N ₂ H ₆ ²⁺
Reaction 6	HPO ₄ ²⁻	+	SO ₃ ²⁻	\rightleftharpoons	PO ₄ ³⁻	+	HSO ₃ ⁻

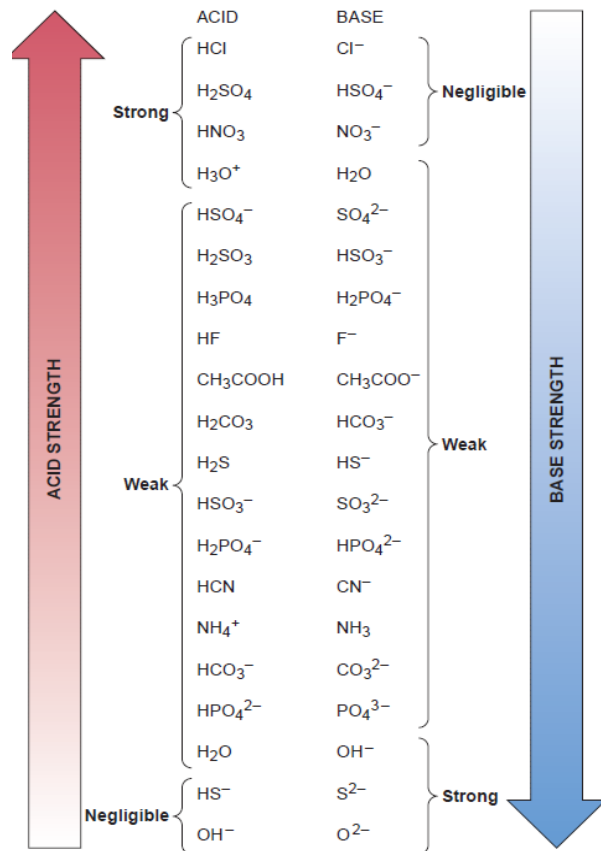
6.2.2 酸碱质子理论

□ 布朗斯特酸碱质子理论

- 扩大了酸和碱的范围
- 扩大了酸碱反应的范围
- “盐”的概念消失了

布朗斯特酸碱质子理论缺点是对那些**不含质子的物质**无法解释。

如： SO_3 、 CO_2



6.2.3 酸碱电子理论

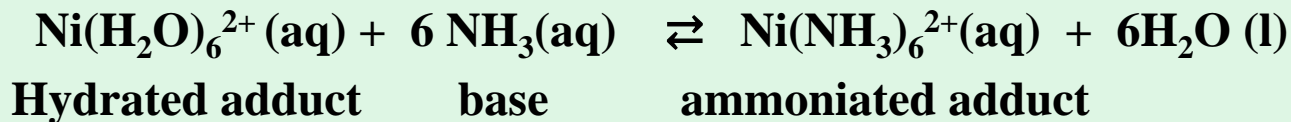
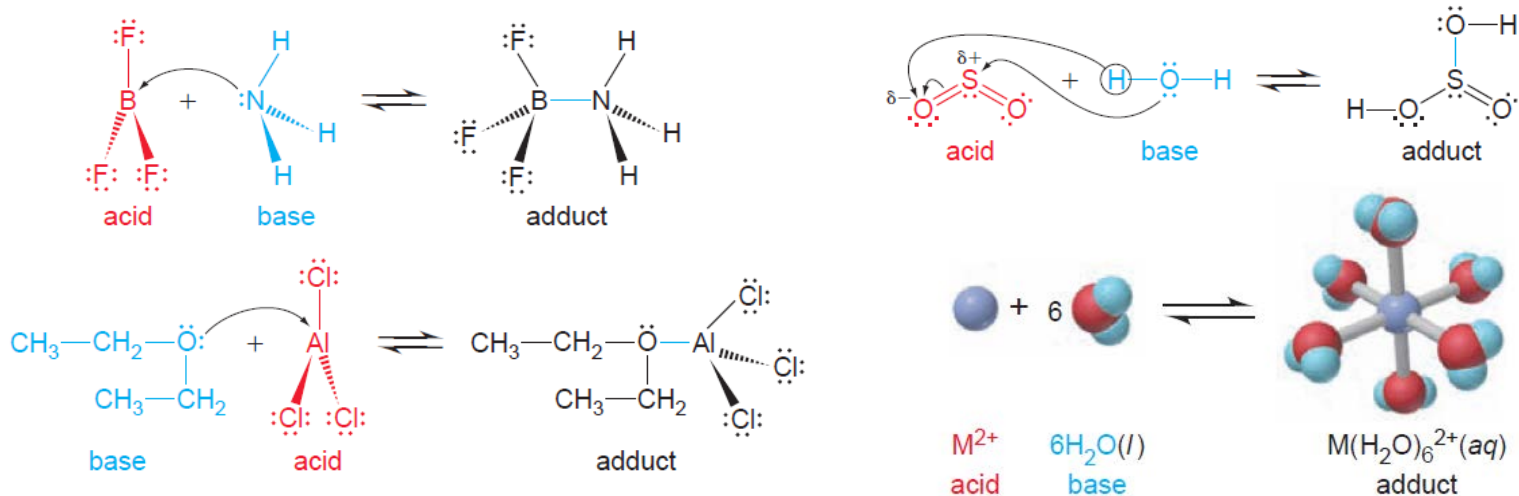
□ 路易斯 (Lewis) 酸碱电子理论

- 与布朗斯特质子酸碱同时，路易斯提出了**电子酸碱理论**：
 - **能接受电子对的物质为酸**
如： AlCl_3 、 ZnCl_2 、 BF_3 等。
 - **能给出电子对的物质为碱**
如： NH_3 、 Br^- 、 S^{2-} 等。
- 路易斯酸碱电子理论几乎适用于所有的无机化合物，特别是配合物，故又称为**广义酸碱理论**。
本书仍沿用酸碱电离理论。

6.2.3 酸碱电子理论

□ 路易斯 (Lewis) 酸碱电子理论

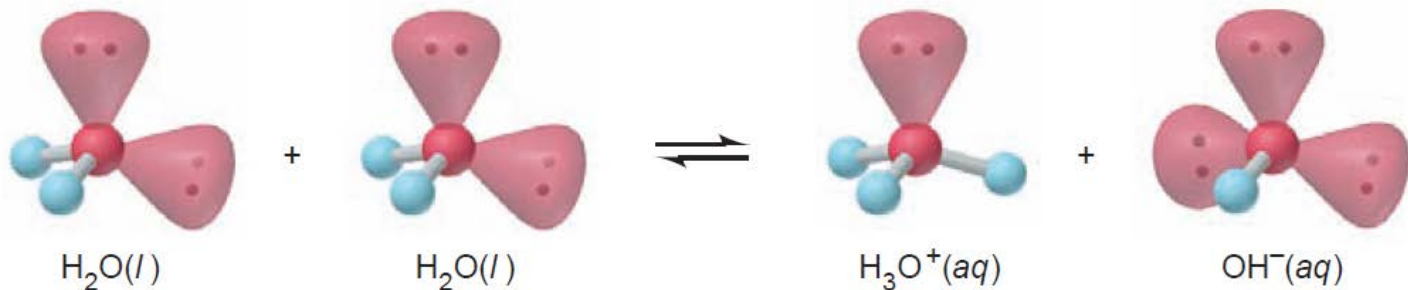
不同种类的路易斯酸碱



6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

□ 水的解离

纯水有极微弱的导电能力，说明水是电离的。



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$



6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

□ 水的解离 — 根据热力学数据计算：

$$\Delta H^\phi = +55.90 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\phi = -80.44 \quad \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\phi = +79.89 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \lg K^\phi &= \frac{-\Delta G^\phi}{2.303RT} \\ &= \frac{-(+79.89) \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298.15} = -13.99 \end{aligned}$$

$$K^\phi = 1.0 \times 10^{-14}$$

6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

□ 水的离子积

通常将此平衡常数 K^{\ominus} 称为水的离子积记为 K^{\ominus}_w , 即

$$K^{\ominus}_w = \left\{ \frac{C(H^+)}{C^{\ominus}} \cdot \frac{C(OH^-)}{C^{\ominus}} \right\}_{\text{平}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

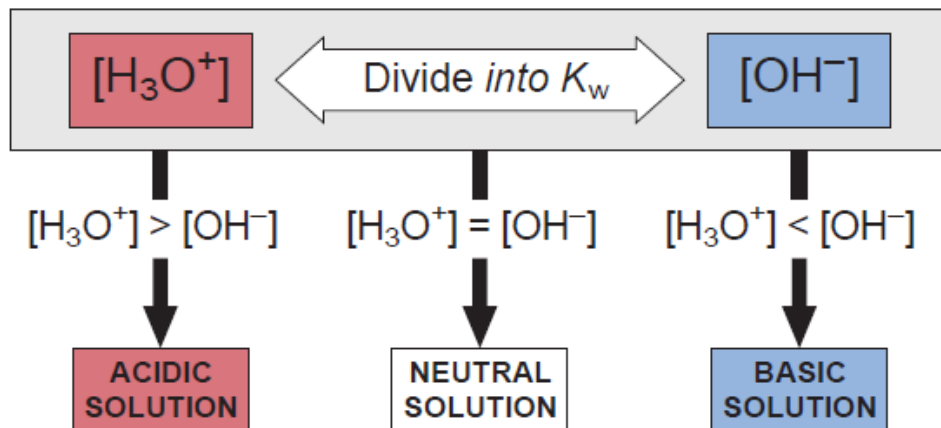


FIGURE 18.4 The relationship between $[H_3O^+]$ and $[OH^-]$ and the relative acidity of solutions.

6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

□ 水的离子积

K_w^\ominus 不随组成而变，只是温度的函数。

$T / ^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30	50	100
$K_w^\phi / 10^{-14}$	0.186	0.293	0.452	0.681	1.008	1.471	5.476	51.3

- 只要知道水溶液的 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ ，就可以计算另一个。为了简便，提出了pH函数的概念。

6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

□ pH 函数定义

$$\left. \begin{aligned} pH &= -\lg C(H^+) / C^\phi \\ pOH &= -\lg C(OH^-) / C^\phi \\ pK_w^\phi &= -\lg K_w^\phi \end{aligned} \right\} pH + pOH = pK_w^\phi = 14$$

- “ p ” 是一种运算符号，它表明某数值（无量纲）的 **负常用对数**。



6.2.4 水的解离平衡和溶液pH

$\text{pH} < 7$ 酸性溶液

$\text{pH} = 7$ 中性溶液

$\text{pH} > 7$ 碱性溶液

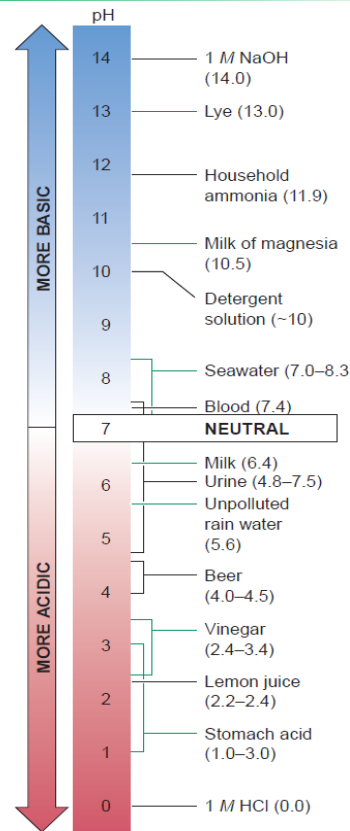



FIGURE 18.5 The pH values of some familiar aqueous solutions.



6.3 单相离子平衡-弱酸、弱碱解离平衡

- 6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡
- 6.3.2 多元弱酸的解离平衡
- 6.3.3 电解质对酸碱平衡的影响
- 6.3.4 酸碱滴定法



6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

□ 基本概念

- 水是很强的溶剂，许多物质在水中溶解，并解离成正、负离子，我们将这种物质叫**电解质**。根据电解质在水中解离的程度不同，又将其大致分为三类，即通常把解离度
 - $> 30\%$ 的物质称为 **强电解质**
 - $< 5\%$ 的物质称为 **弱电解质**
 - 居中的物质称为 **中强电解质**
- 当电解质在解离前和解离后的相态相同（都为液态）时，这种解离平衡叫**单相离子平衡**。



6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

◆ 醋酸是一种弱电解质，其水溶液存在下列平衡：



其标准平衡常数表达式为：

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

标准平衡常数简式为：

$$K_a^\theta = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

上式中：

- $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 和 $c(\text{HAc})$ 分别为解离平衡时 H^+ 、 Ac^- 、 HAc 的浓度，均以 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示
- c^\ominus 为标准浓度，也以 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示。
- K_a^\ominus 为弱酸标准解离常数，其数值的大小是弱酸相对强弱的量度。 K_a^\ominus 是无因次量，也是温度的函数，随着温度的变化而变化。如不注明，特指 298.15 K (25°C) 时的数值。



6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

◆ 若醋酸的起始浓度为 c ，平衡时溶液中 H^+ 的浓度为 x

只考虑酸的解离，不考虑水解离的 H^+ $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) = x$



平衡时 $c - x$ x x

$$K_a^\theta = \frac{x^2}{c - x} \quad \text{或} \quad x^2 + K_a^\theta x - K_a^\theta c = 0$$

若 K_a^θ 很小, $(K_a^\theta / c < 10^{-3})$, $c - x \approx c$

$$K_a^\theta = \frac{x^2}{c} \quad x = \sqrt{K_a^\theta c}$$



6.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡

设解离度为 $\alpha = c(\text{H}^+) / c(\text{HAc})$, 则



$$c(1 - \alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$$

$$K_a^\theta = \frac{(c\alpha)^2}{c(1 - \alpha)}$$

同样若 K_a^θ 很小, $(K_a^\theta / c < 10^{-3})$, $1 - \alpha \approx 1$

$$K_a^\theta = c\alpha^2 \qquad \alpha = \sqrt{K_a^\theta / c} \quad \text{——稀释定律}$$

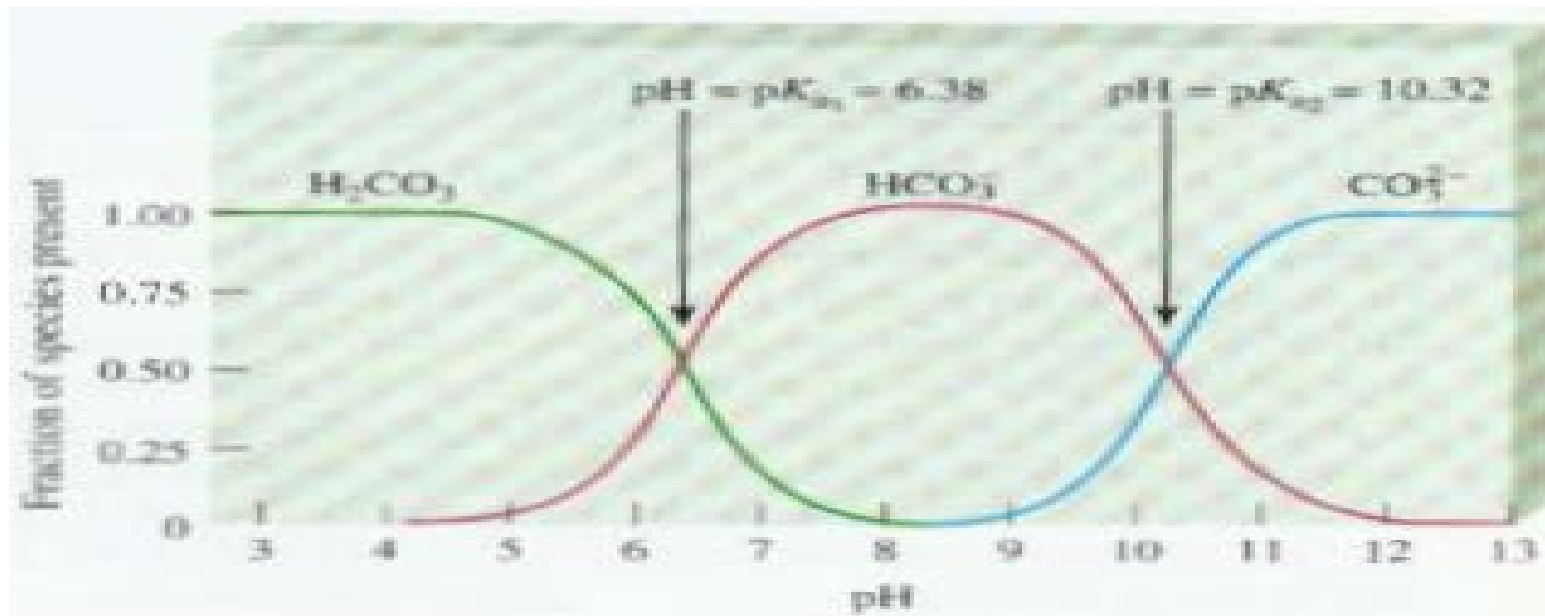
6.3.2 多元弱酸的解离平衡



$$pK_{a,1}^{\phi} = 6.38$$



$$pK_{a,2}^{\phi} = 10.32$$



6.3.2 多元弱酸的解离平衡

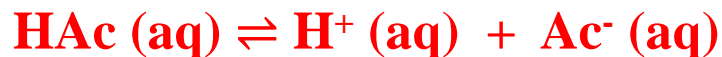
由于 $K^{\ominus}_1 \gg K^{\ominus}_2$

对于多元弱酸（弱碱）溶液来说，溶液的酸碱性主要决定于它的第一级电离。

只要 $K^{\ominus}_1 / K^{\ominus}_2 > 10^4$ ，采用近似计算就不会带来太大的误差。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 浓度对酸碱解离平衡的影响



初始	c	0	0
平衡	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a^\theta = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)}$$

由于弱电解质在一般浓度下的 $\alpha < 0.05$, 所以 $1 - \alpha \approx 1$, 则可简化为:

$$K_a^\theta = c\alpha^2 \quad \text{或} \quad \alpha = \sqrt{K_a^\theta / c} \quad \text{则} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a^\theta c}$$

- 溶液越稀, 解离度越大; 当浓度相同时, 不同弱电解质的解离度与 K_a^θ 的平方根成正比, 即 K_a^θ 越大, 解离度越大。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

■ 问题:

向 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中添加固体 NaAc, 使 NaAc 的浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问溶液的 $\text{pH} = ?$ HAc 的离解度 = ?

$$K_a(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$$

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 同离子效应



加入NaAc **0.10 - x** **x** **0.10 + x**

$$\frac{x \cdot 0.10}{0.10} = 1.75 \times 10^{-5} \Rightarrow x = C(\text{H}^+) = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$$

$$\alpha = c(\text{H}^+)/c = 0.018\%; \quad \text{pH} = 4.76$$

未加 NaAc

$$\frac{x^2}{0.10} = 1.75 \times 10^{-5} \Rightarrow x = C(\text{H}^+) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$\alpha = c(\text{H}^+)/c = 1.3\%; \quad \text{pH} = 2.89$$

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 同离子效应

可见加入NaAc后溶液的 pH 从 2.89 升至 4.76,

$c(\text{H}^+)$ 从 1.3×10^{-3} 降至 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

解离度从 1.3% 降至 0.018%

说明解离程度大幅度下降。

- 当弱电解质溶液中加入具有相同离子的强电解质时，弱电解质的电离平衡会移动，使弱电解质的电离度下降，这种现象叫同离子效应。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 同离子效应

举例:	50 mL 水	pH = 7	} 改变4个单位
+ 0.05 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的 HCl		pH = 3	
+ 0.05 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的 NaOH		pH = 11	

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 同离子效应

25 mL 0.2 mol·L ⁻¹ HAc	}	pH = 4.74	}	改变 0.01 个单位
25 mL 0.2 mol·L ⁻¹ NaAc				
+ 0.05 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的 HCl	pH = 4.73			
+ 0.05 mL 1.0 mol·L ⁻¹ 的 NaOH	pH = 4.75			

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

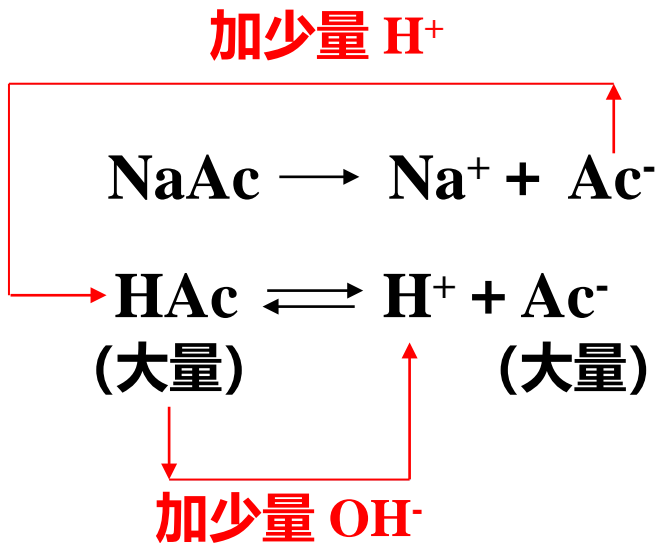
□ 缓冲溶液

实践证明，由**弱酸和弱酸盐**或**弱碱与弱碱盐**组成的溶液，其pH值不因外加少量的酸、碱或稀释作用而发生显著变化，这种溶液叫做**缓冲溶液**。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

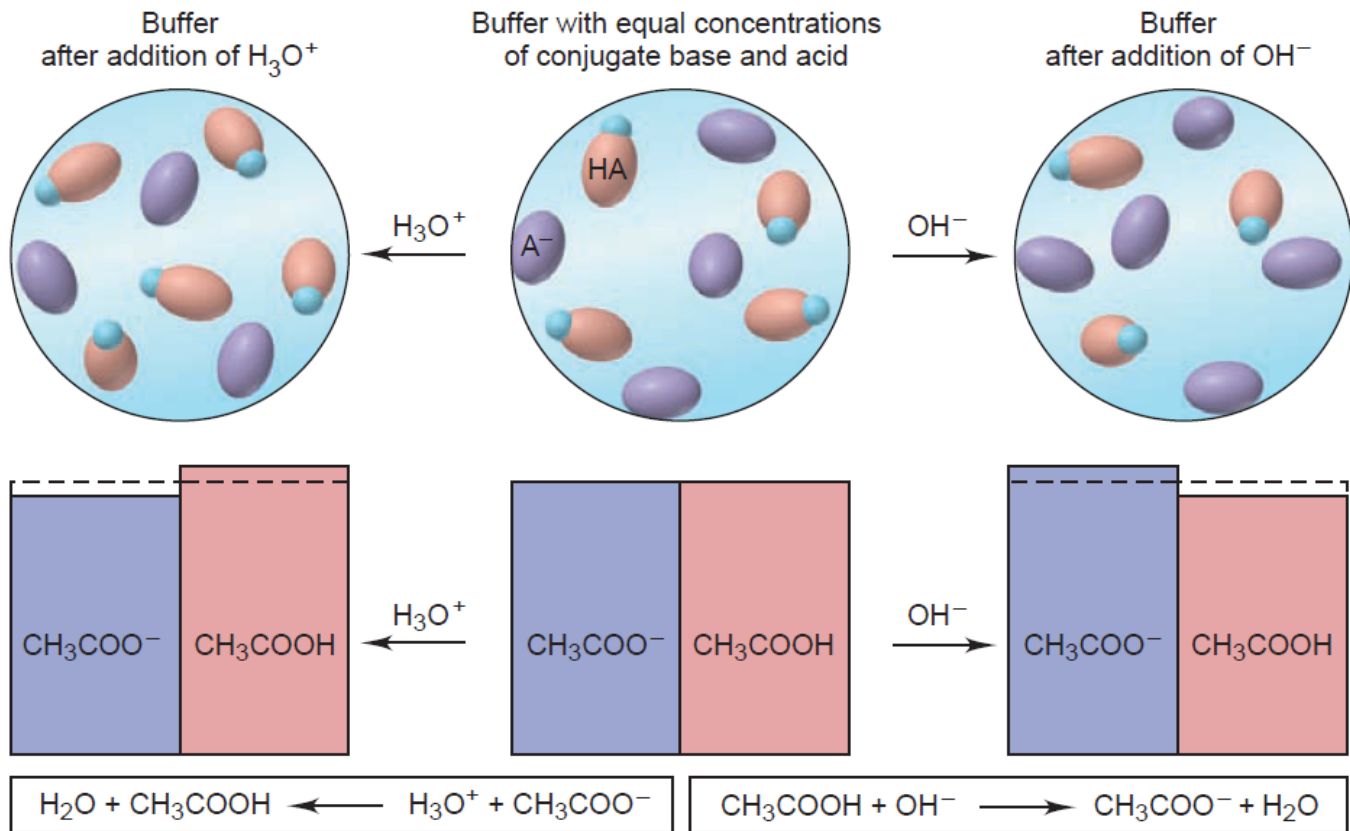
□ 缓冲 (Buffer) 原理

以 HAc-NaAc 溶液为例，在此体系中，溶液中 HAc 和 Ac^- 的浓度都很大，由于 Ac^- 的同离子效应，可抵抗外来酸碱对体系的影响。



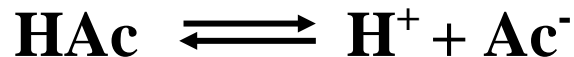
6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 缓冲



6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 如何计算缓冲溶液的 pH



平衡浓度 $c_{\text{酸}} - x$ x $c_{\text{盐}} + x$

$\because x$ 很小

\therefore

$$K_{\text{酸}}^{\phi} = \frac{x(c_{\text{盐}} + x)}{c_{\text{酸}} - x}$$

$$K_{\text{酸}}^{\phi} = \frac{x \cdot c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 如何计算缓冲溶液的 pH

于是

$$x = c(H^+) = K_a^\phi \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}}$$

Henderson-Hasselbalch equation

或

$$pH = pK_a^\phi + \lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$$

加一滴酸, 则 $c_{\text{盐}} \searrow$, $c_{\text{酸}} \nearrow$, 但 $\frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$ 变化很小。

加一滴碱, 则 $c_{\text{盐}} \nearrow$, $c_{\text{酸}} \searrow$, 但 $\frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}$ 变化很小。

∴ 溶液的pH值几乎不变

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 缓冲容量

$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 1.000 \text{ M}$. When we add 0.010 mol of OH^- to 1.00 L of buffer, $[\text{A}^-]$ becomes 1.010 M and $[\text{HA}]$ becomes 0.990 M :

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{init}}}{[\text{HA}]_{\text{init}}} = \frac{1.000 \text{ M}}{1.000 \text{ M}} = 1.000$$

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{final}}}{[\text{HA}]_{\text{final}}} = \frac{1.010 \text{ M}}{0.990 \text{ M}} = 1.02$$

$$\text{Percent change} = \frac{1.02 - 1.000}{1.000} \times 100 = 2\%$$

Now suppose that the component concentrations are $[\text{HA}] = 0.250 \text{ M}$ and $[\text{A}^-] = 1.750 \text{ M}$. The same addition of 0.010 mol of OH^- to 1.00 L of buffer gives $[\text{HA}] = 0.240 \text{ M}$ and $[\text{A}^-] = 1.760 \text{ M}$, so the ratios are

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{init}}}{[\text{HA}]_{\text{init}}} = \frac{1.750 \text{ M}}{0.250 \text{ M}} = 7.00$$

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{final}}}{[\text{HA}]_{\text{final}}} = \frac{1.760 \text{ M}}{0.240 \text{ M}} = 7.33$$

$$\text{Percent change} = \frac{7.33 - 7.00}{7.00} \times 100 = 4.7\%$$

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 缓冲容量

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \left(\frac{10}{1} \right) = \text{p}K_{\text{a}} + 1 \quad \text{and} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \left(\frac{1}{10} \right) = \text{p}K_{\text{a}} - 1$$

通常，尽量保持 $c_{\text{盐}}$ 和 $c_{\text{酸}}$ 近似相等，这样溶液将具有最大的缓冲能力。于是，缓冲溶液的 pH 值将取决于 K_{a}^{\ominus} （或 K_{b}^{\ominus} ）。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

□ 缓冲体系的选定

例: $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$

$$K_a^\phi = 1.8 \times 10^{-4}$$

$\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3$

$$K_{\text{HCO}_3}^\phi = 5.6 \times 10^{-11}$$

$\text{HAc} \sim \text{NaAc}$

$$K_a^\phi = 1.8 \times 10^{-5}$$

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4}^\phi = 6.23 \times 10^{-8}$$

$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} \sim \text{NH}_4\text{Cl}$

$$K_b^\phi = 1.8 \times 10^{-5}$$

欲配制 $\text{pH} = 3$ 的缓冲溶液，选哪组合适？

显然，应选择 $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$ 。

6.3.3 电解质对酸碱解离平衡的影响

问题

1. $\text{HCOOH} \sim \text{HCOONa}$

$$K_a^\phi = 1.8 \times 10^{-4}$$

$\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3$

$$K_{\text{HCO}_3}^\phi = 5.6 \times 10^{-11}$$

$\text{HAc} \sim \text{NaAc}$

$$K_a^\phi = 1.8 \times 10^{-5}$$

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4}^\phi = 6.23 \times 10^{-8}$$

$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} \sim \text{NH}_4\text{Cl}$

$$K_b^\phi = 1.8 \times 10^{-5}$$

如果欲配制 $\text{pH} = 9.26$ 的缓冲溶液，选哪组合适？

2. 一般来说弱酸和弱酸盐或弱碱与弱碱盐可以配置缓冲溶液，弱酸与强碱或者弱碱与强酸能否配成缓冲溶液？



6.3.4 酸碱滴定法

□ 滴定原理 — 强碱滴定强酸

滴定反应： $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

$\text{NaOH} (0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \rightarrow \text{HCl} (0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, 20.00 \text{ mL})$

- 滴定过程中 pH 值的变化
- 滴定曲线的形状
- 滴定突跃
- 影响滴定突跃的因素和指示剂的选择



6.3.4 酸碱滴定法

◆ 阅读6.3.4 1 酸碱指示剂，回答以下问题：

- 酸碱滴定法
- 酸碱指示剂
- 指示剂变色原理
- 指示剂变色范围

讨论：影响指示剂变色范围的因素有哪些？为什么？



6.3.4 酸碱滴定法

□ 酸碱指示剂 — 变色原理

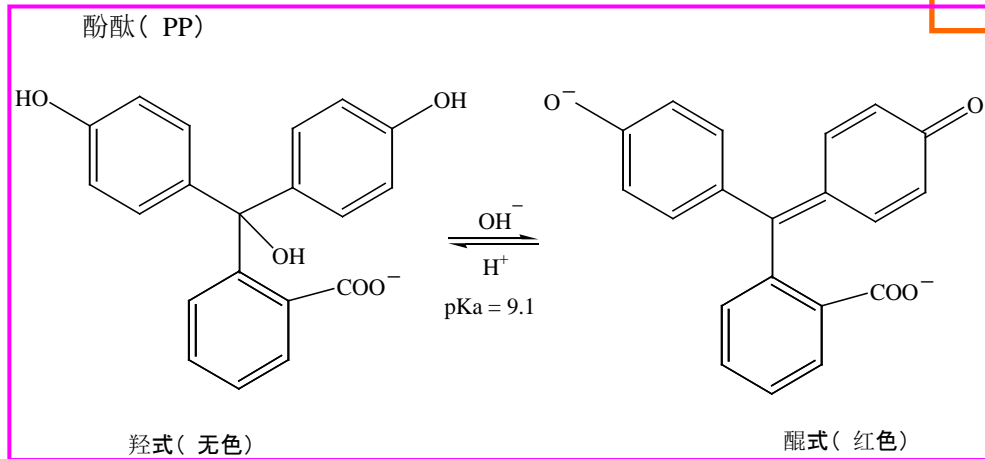
- 弱的有机酸或有机碱；
- 酸式型体和碱式型体具有明显不同的颜色 → 指示终点；
- 溶液pH变化 → 指示剂分子结构改变 → 颜色变化 → 指示终点变化。



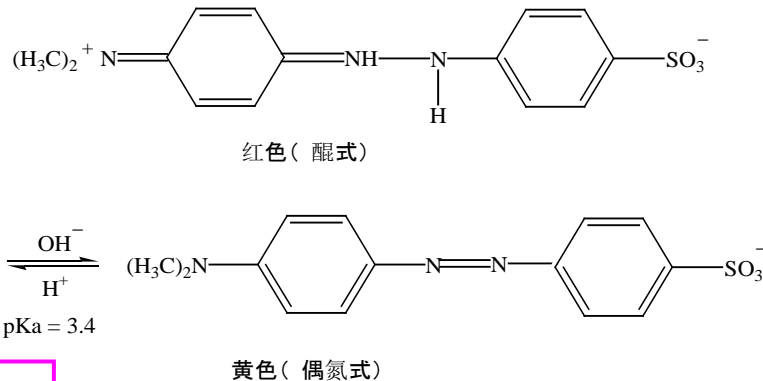
6.3.4 酸碱滴定法

□ 常用酸碱指示剂的变色原理

酚酞 (Phenolphthalein)



甲基橙 (MO)

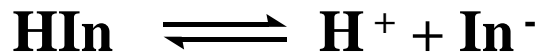


甲基橙 (Methyl Orange)



6.3.4 酸碱滴定法

□ 酸碱指示剂的变色范围



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \Rightarrow \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]}$$

K_{HIn} 一定, $[\text{H}^+]$ 决定比值大小, 影响溶液颜色。

碱式色

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10 \Rightarrow \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} \geq 10 \Rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$$

酸式色

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$$

理论变色点

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1 \Rightarrow \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} = 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$$



6.3.4 酸碱滴定法

□ 酸碱指示剂的变色范围

指示剂理论变色范围: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

指示剂理论变色点: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}, [\text{In}^-] = [\text{HIn}]$

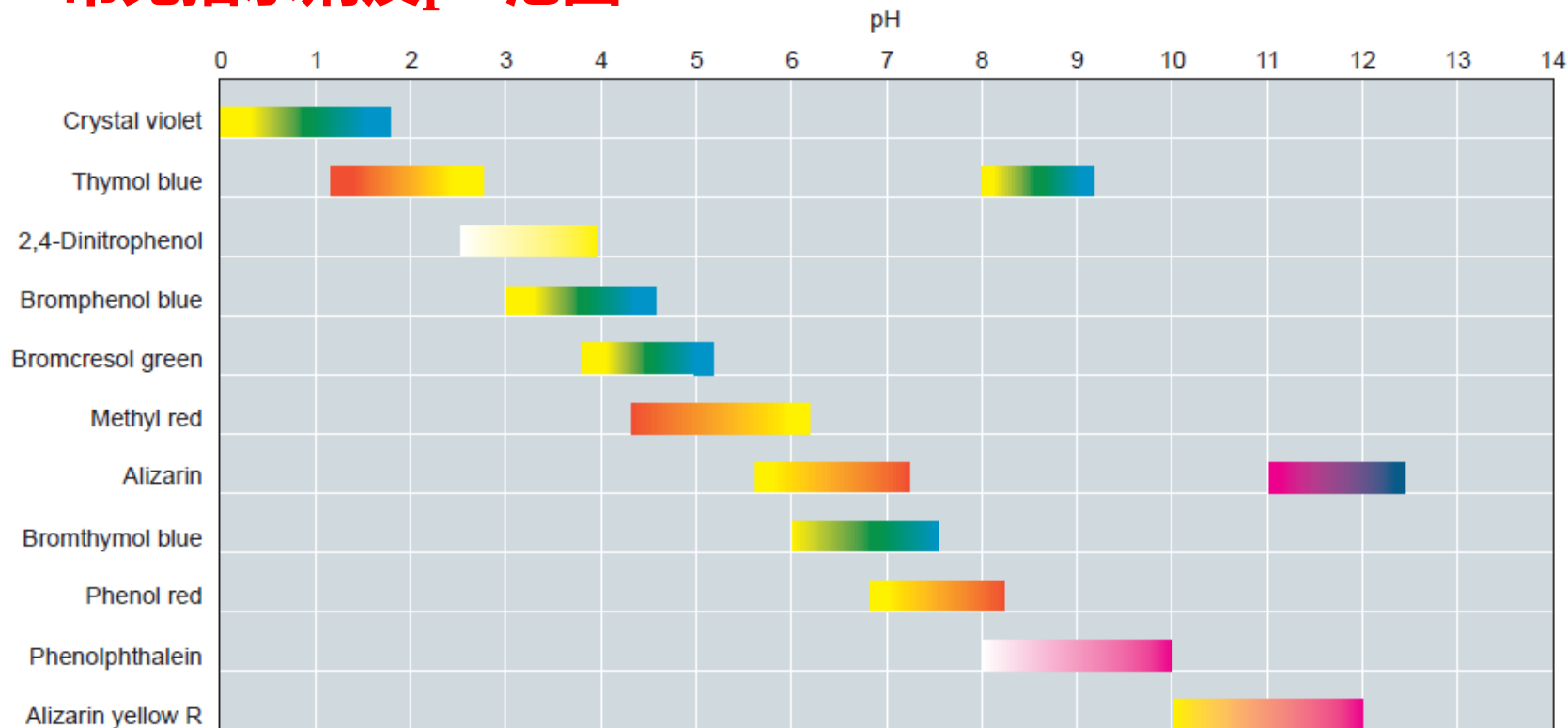
- 指示剂的变色范围与 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 有关;
- 指示剂的变色范围越窄, 指示变色越敏锐;
- 指示剂的理论变色范围和实际变色范围有差异。

名称	$\text{p}K_{\text{a}}$	理论范围	实际范围
甲基橙	3.4	2.4 ~ 4.4	3.1 ~ 4.4
甲基红	5.1	4.1 ~ 6.1	4.4 ~ 6.2
酚酞	9.1	8.1 ~ 10.1	8.0 ~ 10.0
百里酚酞	10.0	9.0 ~ 11.0	9.4 ~ 10.6



6.3.4 酸碱滴定法

□ 常见指示剂及pH范围





6.3.4 酸碱滴定法

□ 影响酸碱指示剂变色范围的因素

- **指示剂用量**：尽量少加，否则终点不敏锐。指示剂本身为弱酸碱，多加增大滴定误差。双色指示剂，如MO不影响变色范围，但用量多时颜色变化不明显，且指示剂本身也消耗一定量的滴定剂；单色指示剂，如PP影响变色范围，多加使在pH较低时变色。
- **温度**： T 变化， K_w 、 K_{HIn} 变化。
甲基橙 18 °C 3.1 ~ 4.4; 100 °C 2.5 ~ 3.7
- **离子强度**：中性电解质的存在使指示剂的表观离解常数改变，影响指示剂的变色范围。
- **溶剂的影响**：极性 $\rightarrow K_{HIn} \rightarrow$ 变色范围。
- **滴定次序**：无色 \rightarrow 有色，浅色 \rightarrow 深色。

6.3.4 酸碱滴定法

■ **混合指示剂** — 利用彼此颜色互补使变色更敏锐，变色范围更窄。

- 两种或两种以上指示剂的混合

溶液的酸度	甲基红	溴甲酚绿	→ 混合
pH < 4.0	红	黄	酒红
pH = 5.1	橙色	绿色	灰色
pH > 6.2	黄	蓝	绿
变色点			pH = 5.1

- 指示剂与惰性染料混合

溶液的酸度	甲基橙	靛蓝	→ 混合
pH ≥ 3.1	红	蓝	紫色
pH = 4.1	橙色	蓝	浅灰色
pH ≥ 4.4	黄	蓝	黄绿
变色点			pH = 4.1

6.3.4 酸碱滴定法

□ 强碱滴定强酸 — 滴定过程中pH值的变化

滴定前: $[\text{H}^+] = 0.1000 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 1.00$

滴定开始到化学计量点前: $[\text{H}^+] = \frac{20.00 - V_{\text{NaOH}}}{20.00 + V_{\text{NaOH}}} \times 0.1000$

$V_{\text{NaOH}} = 19.98 \text{ mL}$ (计量点前 0.1%) $\text{pH} = 4.30$

化学计量点时: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, $\text{pH} = 7.00$

化学计量点后: pH 值取决于过量的 NaOH 的浓度

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{NaOH}} - 20.00}{20.00 + V_{\text{NaOH}}} \times 0.1000$$

$V_{\text{NaOH}} = 20.02 \text{ mL}$ (计量点后 0.1%) $\text{pH} = 9.70$



6.3.4 酸碱滴定法

0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 滴定 20.00mL 0.1000mol·L⁻¹ HCl

NaOH/mL	T%	剩余HCl	过量NaOH	pH	[H ⁺]计算
0.00	0	20.00		1.00	滴定前: $[H^+] = c_{HCl}$
18.00	90.0	2.00		2.28	$sp前: [H^+] = \frac{c_{HCl} \times V_{HCl} - c_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$
19.80	99.0	0.20		3.30	
19.98	99.9	0.02		4.30	} 突跃 $sp: [H^+] = [OH^-] = 10^{-7.00}$
20.00	100.0	0.00	0.00	7.00	
20.02	100.1		0.02	9.70	
20.20	101.0		0.20	10.70	sp 后:
22.00	110.0		2.00	11.68	$[OH^-] = \frac{c_{NaOH} \times V_{NaOH} - c_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$
40.00	200.0		20.00	12.52	



6.3.4 酸碱滴定法

Volume of NaOH added (mL)	pH
00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.10
40.05	9.80
40.10	10.10
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

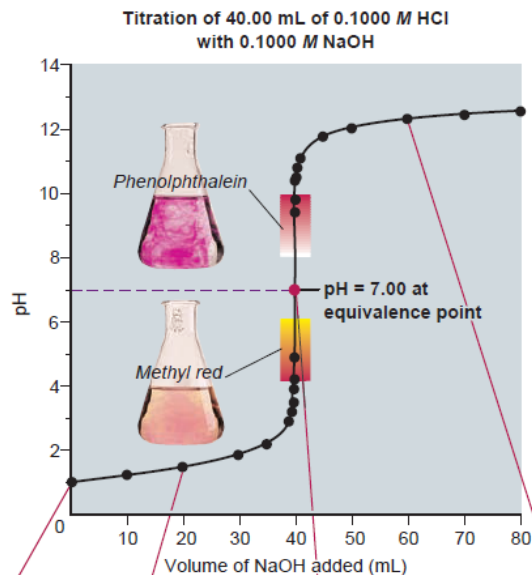
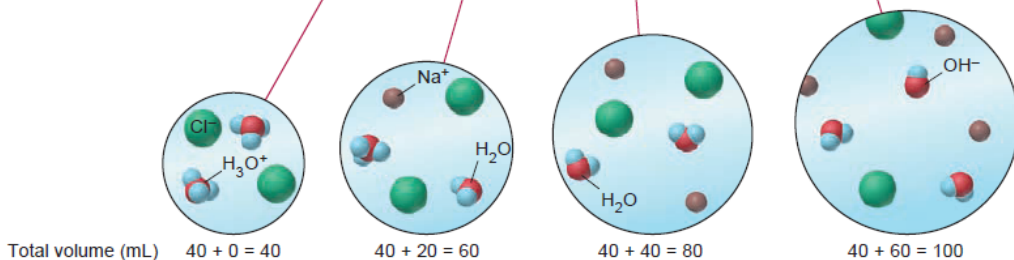


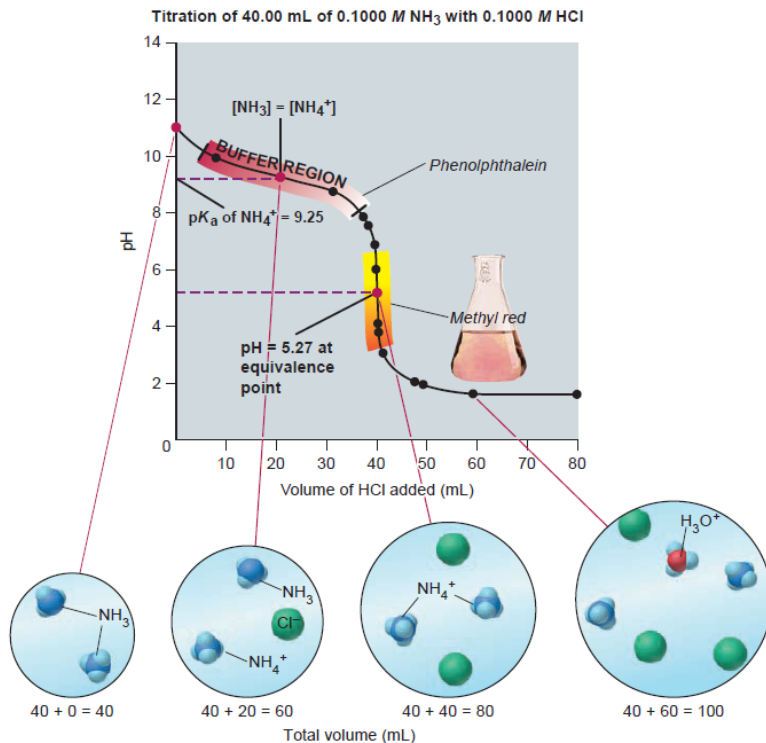
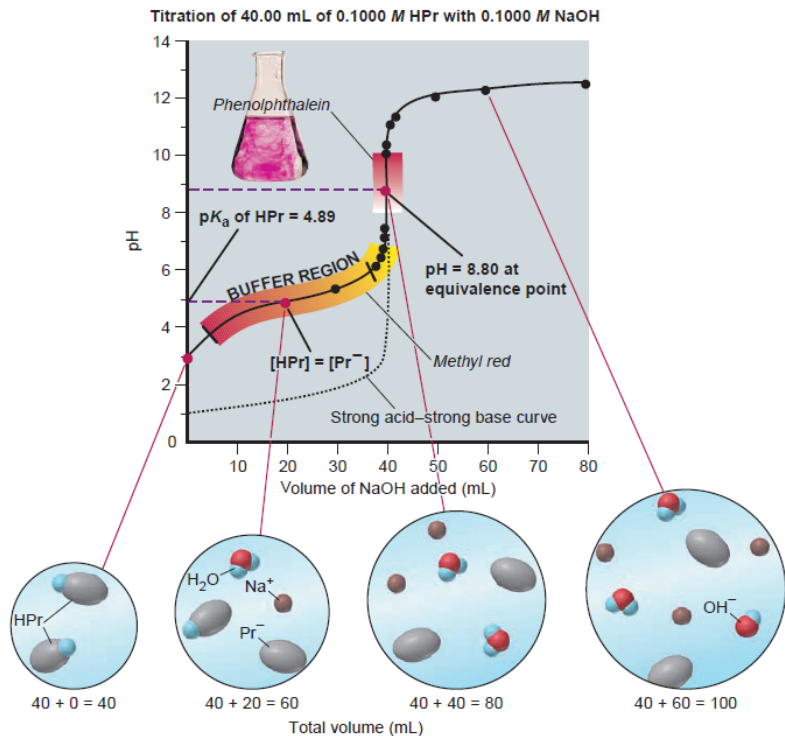
FIGURE 19.7 Curve for a strong acid–strong base titration. Data obtained from the titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl with 0.1000 M NaOH are shown at left. The titration curve shows pH increasing gradually at first and then rapidly near and at the equivalence point, which occurs when amount (mol) of OH^- added = amount (mol) of H_3O^+ originally present. In a strong acid–strong base titration, pH = 7.00 at the equivalence point, and an indicator that changes color on the steep portion of the curve is used (methyl red and phenolphthalein are shown in the photos). Beyond this point, added OH^- causes a gradual pH increase again. Each blow-up circle depicts the relative numbers of species present, other than solvent, in a tiny portion of the solution at key points during the titration. The circles increase in size in proportion to the total volume of the solution.





6.3.4 酸碱滴定法

□ 不同的滴定曲线

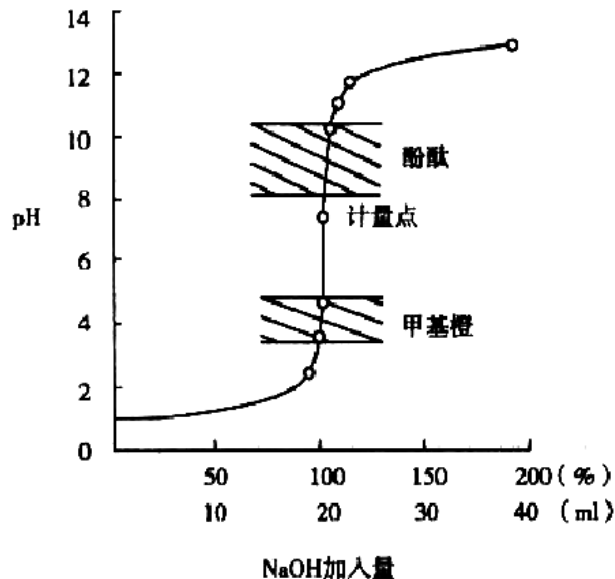




6.3.4 酸碱滴定法

□ 滴定曲线的形状

以滴定剂的加入量（滴定分数）为横坐标，溶液的 pH 为纵坐标作图



用 NaOH (0.1000mol/L) 滴定 HCl
溶液 (0.1000mol/L) 的滴定曲线

- 滴定开始，强酸缓冲区， ΔpH 微小；
- 随滴定进行，HCl 减少， ΔpH 渐增大；
- sp 前后0.1%， ΔpH 最大， $\Delta\text{pH} = 5.4$ ，
酸 \rightarrow 碱
- 继续滴 NaOH，强碱缓冲区， ΔpH 减少。



6.3.4 酸碱滴定法

□ 滴定突跃

➤ **滴定突跃**：化学计量点前后，滴定不足0.1% 或滴定过量0.1%引起溶液pH值突然改变的现象，相应pH的变化范围称为滴定突跃范围。滴定突跃范围是选择指示剂的依据。

- **影响滴定突跃的因素和指示剂的选择**

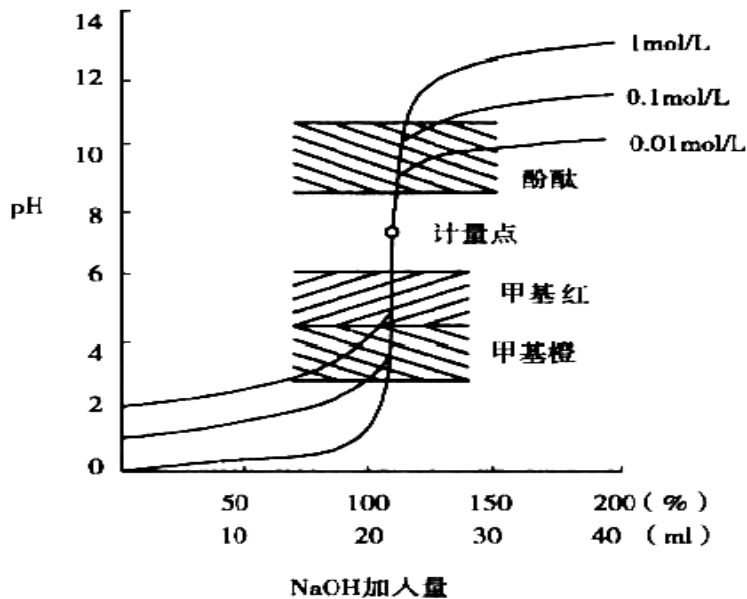
影响因素 — 浓度：浓度增大， ΔpH 增大，可选指示剂增多。例：浓度增大10倍， ΔpH 增大2个单位。

选择原则：

- 指示剂变色点的 pH 处于滴定突跃范围内
(指示剂变色范围部分或全部落在滴定突跃范围内)



6.3.4 酸碱滴定法



不同浓度的强碱滴定

强酸的曲线

甲基橙	(3.1 ~ 4.4)	** 3.45
甲基红	(4.4 ~ 6.2)	** 5.1
酚酞	(8.0 ~ 10.0)	** 9.1

➤ $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} \rightarrow 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

$\Delta \text{pH} = 3.3 \sim 10.7$

选择甲基橙, 甲基红, 酚酞

➤ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} \rightarrow 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

$\Delta \text{pH} = 4.3 \sim 9.7$

选择甲基红, 酚酞, 甲基橙 (差)

➤ $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} \rightarrow 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

$\Delta \text{pH} = 5.3 \sim 8.7$

选择甲基红, 酚酞 (差)

- 滴定突跃范围的大小与酸碱溶液的浓度有关。浓度越大, 突跃范围越宽; 浓度减少, 变色范围变窄

6.3.4 酸碱滴定法

□ 强碱滴定一元弱酸



- 滴定过程中 pH 值的变化
- 滴定曲线的形状
- 影响滴定突跃的因素和指示剂的选择
- 弱酸被准确滴定的判别式

6.3.4 酸碱滴定法

□ 强碱滴定一元弱酸 — 滴定过程中pH值的变化

- 滴定前：取决于 HAc 的浓度

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \quad \text{pH} = 2.88$$

- 滴定开始到化学计量点前：取决于剩余的 HAc 和生成的 Ac⁻

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} \quad 19.98 \text{ mL NaOH} \quad \text{pH} = 7.75$$

- 化学计量点：生成 NaAc 弱碱

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c} \quad \text{pH} = 8.73$$

- 化学计量点后：pH值取决于过量NaOH的浓度

$$[OH^-] = \frac{V_{\text{NaOH}} - 20.00}{20.00 + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0.1000 \quad 20.02 \text{ mL NaOH} \quad \text{pH} = 9.7$$

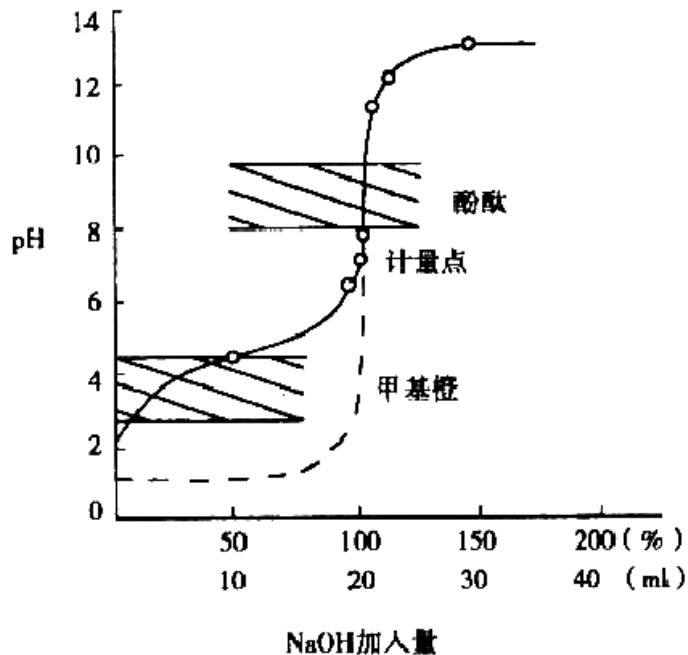
突跃范围

7.75 ~ 9.7



6.3.4 酸碱滴定法

□ 强碱滴定一元弱酸 — 滴定曲线的形状



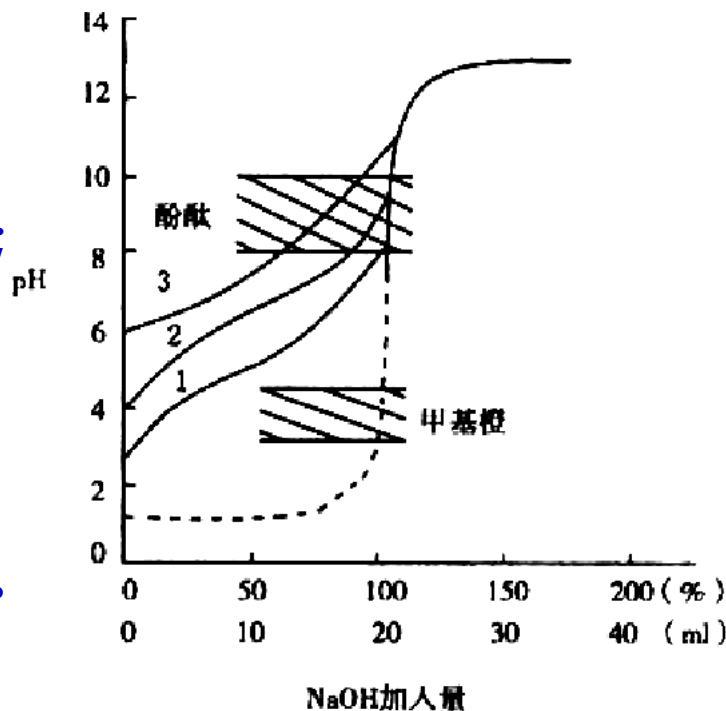
- 滴定前，曲线起点高
- 滴定开始，[HAc]减少， ΔpH 增大
- 随滴加NaOH增加，缓冲能力增强， ΔpH 微小
- 滴定近sp，[HAc]减少，缓冲能力减少， ΔpH 增加
- sp前后0.1%，酸度急剧变化， $\Delta\text{pH} = 7.76 \sim 9.7$
- sp后， ΔpH 逐渐减少（同强碱滴强酸）

6.3.4 酸碱滴定法

影响滴定突跃的因素和指示剂的选择

影响因素：酸的性质 K_a 和浓度 c 。

- ① 当 c 一定时, K_a 越大, 滴定突跃范围越大;
 K_a 越小, 滴定突跃范围越小。
- ② 滴定突跃范围起点的 pH 值随 K_a 值的增大而减少, 但终点与 K_a 无关。
- ③ K_a 值一定时, c 越大, 滴定突跃范围越大。
当浓度改变时, 突跃起点的 pH 值不变,
但终点 pH 随 c 的增大而增大。



用强碱滴定不同强度的酸的滴定曲线

1. $K_a = 10^{-5}$; 2. $K_a = 10^{-7}$; 3. $K_a = 10^{-9}$



6.3.4 酸碱滴定法

一元弱酸（碱）能被直接准确滴定的可行性判据

视觉误差： $\Delta\text{pH} = \pm 0.2 \times 2$

滴定误差： $\leq 0.1\%$

弱酸能被准确滴定的判别式

$$c \cdot K_a \geq 10^{-8}$$

弱碱能被准确滴定的判别式

$$c \cdot K_b \geq 10^{-8}$$



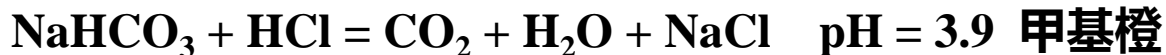
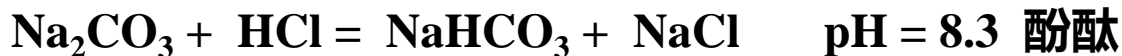
6.3.4 酸碱滴定法

□ 酸碱滴定法的应用 — 酸碱溶液的配制与标定

- HCl 标准溶液配制方法：HCl 易挥发，间接法（标定法）

基准物：

① 无水碳酸钠(Na_2CO_3)：易提纯，便宜；有强烈吸湿性， $270 \sim 300^\circ\text{C}$ 干燥1小时，干燥器中冷却；摩尔质量小，称量误差大。



② 硼砂：稳定，易制得纯品；易风化失水，湿度为60%密闭容器保存；摩尔质量大，称量误差小。





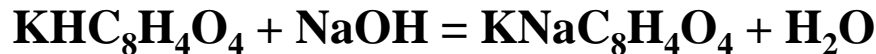
6.3.4 酸碱滴定法

□ 酸碱滴定法的应用 — 酸碱溶液的配制与标定

- NaOH 标准溶液配制方法：浓碱法（饱和溶液） 标定法

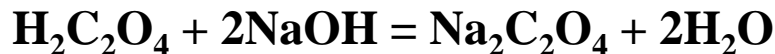
基准物

- ① 邻苯二甲酸氢钾：稳定性高，易保存，摩尔质量大



指示剂：酚酞

- ② 草酸：稳定

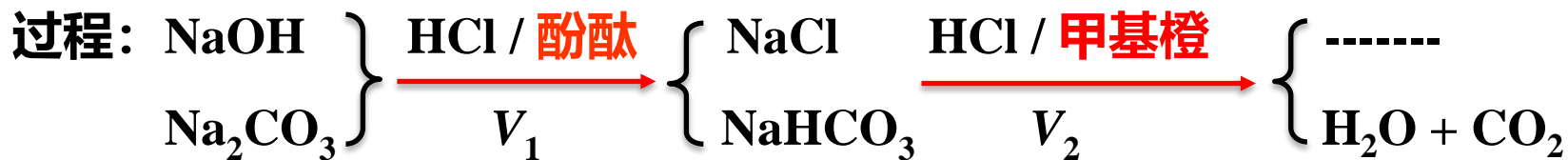


指示剂：酚酞

6.3.4 酸碱滴定法

■ 应用示例 — 混合碱 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 分析

双指示剂法



$$\text{NaOH} \% = \frac{c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) \times M_{\text{NaOH}}}{S \times 1000} \times 100\%$$

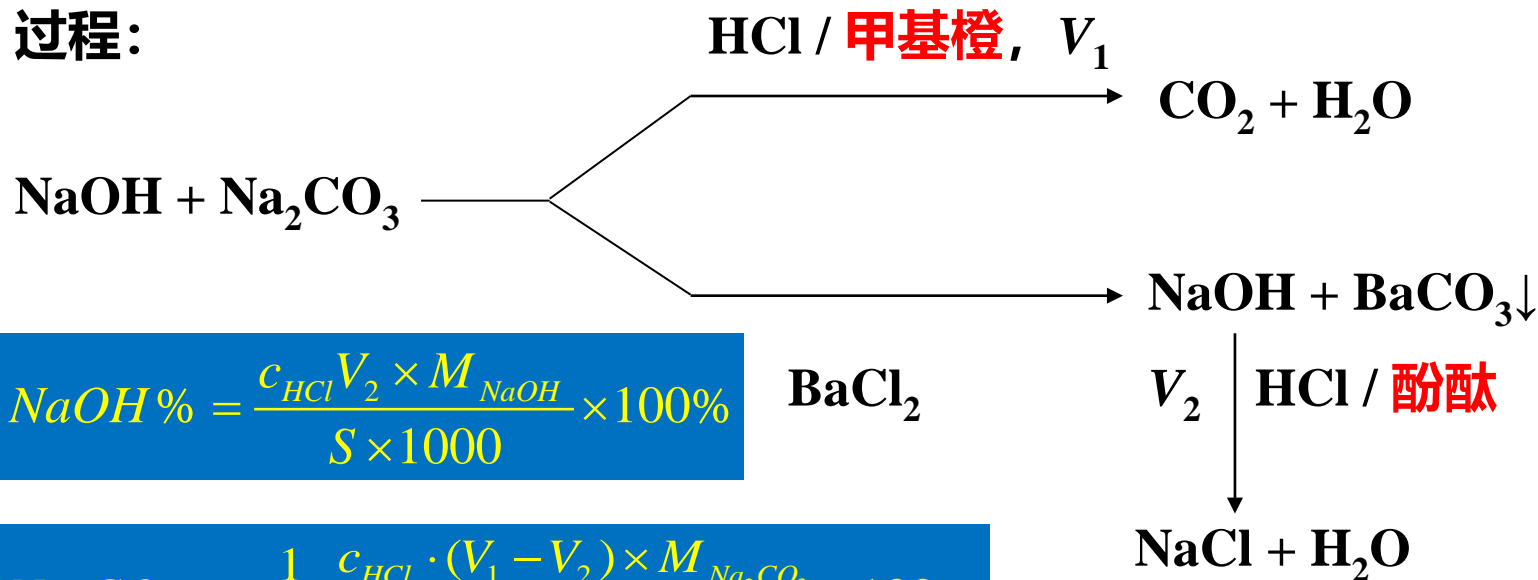
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{1}{2} \cdot \frac{2c_{\text{HCl}} \cdot V_2 \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{S \times 1000} \times 100\%$$

6.3.4 酸碱滴定法

■ 应用示例 — 混合碱 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 分析

BaCl_2 法

过程:



$$\text{NaOH}\% = \frac{c_{\text{HCl}} V_2 \times M_{\text{NaOH}}}{S \times 1000} \times 100\%$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_{\text{HCl}} \cdot (V_1 - V_2) \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{S \times 1000} \times 100\%$$



6.4 难溶电解质的沉淀平衡

□ 6.4.1 溶解度与溶度积

□ 6.4.2 溶度积规则

□ 6.4.3 溶度积的应用

□ 6.4.4 沉淀滴定

6.4 难溶电解质的沉淀平衡

◆ 水是一种 **“万能溶剂”**，任何一种物质在水中都有一定程度的溶解，绝对不溶的物质是没有的，通常认为溶解度。

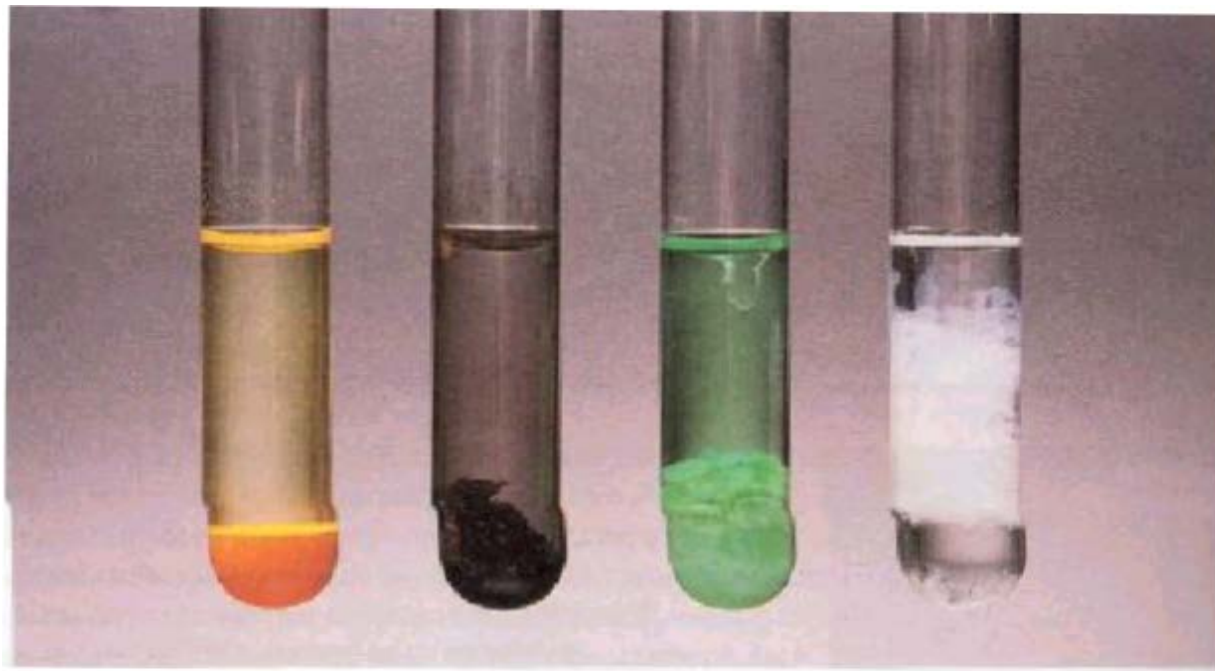
$< 0.01 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ 的为**难溶**

$0.01 \sim 0.1 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ 的为**微溶**

$> 0.1 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ 的为**易溶**

6.4 难溶电解质的沉淀平衡

□ 几种难溶电解质沉淀状况



CdS

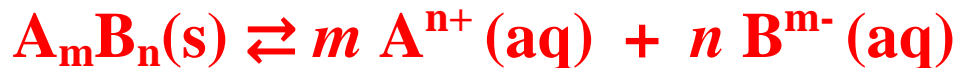
PbS

Ni(OH)_3

Al(OH)_3

6.4.1 溶解度与溶度积

- ◆ 若难溶强电解质 A_mB_n 的溶解度为 S ，将其放入水中，形成下列多相离子平衡：



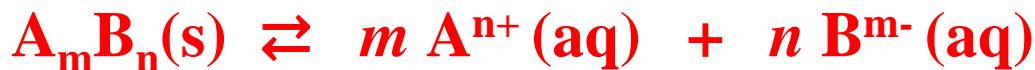
溶解平衡时 $m S$ $n S$

$$\begin{aligned} K_{sp}^{\ominus} &= [c(A^{n+})/c^{\ominus}]^m [c(B^{m-})/c^{\ominus}]^n \\ &= c(A^{n+})^m c(B^{m-})^n \end{aligned}$$

称为溶度积常数

6.4.1 溶解度与溶度积

■ K_{sp}^{\ominus} 与 S 的关系



$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = c(\text{A}^{n+})^m \cdot c(\text{B}^{m-})^n$$

$$= (mS)^m \cdot (nS)^n$$

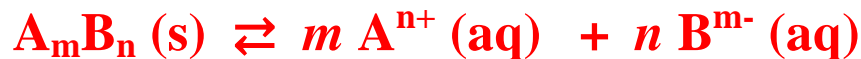
$$= m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

- AB型 $K_{\text{sp}}^{\ominus} = S^2$
- AB₂或A₂B $K_{\text{sp}}^{\ominus} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$
- A₃B或AB₃ $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 27S^4$



6.4.2 溶度积规则

◆ 对于如下解离平衡



定义**离子积**: $J = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$

依据平衡移动原理, 将 J 与 K_{sp}^{\ominus} 比较能够判断沉淀-溶解平衡的移动

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{sp}^{\ominus}$, 沉淀析出

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K_{sp}^{\ominus}$, 溶液为饱和溶液

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n < K_{sp}^{\ominus}$, 沉淀溶解

此规则称为**溶度积规则**



6.4.2 溶度积规则

◆ 电解质溶液中，平衡的移动取决于离子积的大小：

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n < K_{sp}^{\ominus}$ 溶液不饱和，无沉淀生成或原有沉淀继续溶解；

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K_{sp}^{\ominus}$ 溶液饱和，无沉淀生成也无沉淀溶解；

$J = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{sp}^{\ominus}$ 将产生沉淀。

- 根据溶度积规则，可以讨论沉淀的生成、溶解，共同离子效应，沉淀先后，沉淀的转化等问题。



6.4.2 溶度积规则

■ 问题

已知铬酸铅的溶解平衡如下：



计算：

1. 在饱和铬酸铅溶液中铅离子浓度为多少？
2. 在 100 mL 饱和溶液中，加入 5 g 铬酸钾固体后，溶液中铅离子浓度为多少？



6.4.3 溶度积的应用

➤ 沉淀的生成

➤ 沉淀的溶解

➤ 沉淀的转化

6.4.3 溶度积的应用

□ 判断沉淀的生成

- 向电解质溶液中加入某种沉淀剂，使其中某电解质的离子积大于溶度积，则有该难溶电解质的沉淀析出。
- 若溶液中含有几种均能与加入的沉淀剂作用生成几种难溶电解质时，通常是最先达到沉淀析出条件的难溶电解质首先析出。

6.4.3 溶度积的应用

□ 判断沉淀的生成

例：某溶液中含有 FeCl_2 和 CuCl_2 ，两者浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不断通入 H_2S ($0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 是否会生成 $\text{FeS} \downarrow$ ？

已知： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$$

$$K_1^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.32 \times 10^{-7}$$

$$K_2^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 7.10 \times 10^{-15}$$

6.4.3 溶度积的应用

□ 判断沉淀的生成

解：因为 $K_{\text{sp, CuS}}^{\ominus} \ll K_{\text{sp, FeS}}^{\ominus}$

\therefore CuS 先沉淀



平衡时 x 0.1 2(0.1 - x)

$$K = \frac{[2(0.1 - x)]^2}{0.1x} = \frac{(0.2)^2}{0.1x} = \frac{K_1 K_2}{K_{\text{sp, CuS}}^{\ominus}} = 1.49 \times 10^{12}$$

解得： $x = 2.68 \times 10^{-13}$ ，非常小。 $c(\text{H}^+) = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

6.4.3 溶度积的应用

□ 判断沉淀的生成



$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K^\ominus_1(\text{H}_2\text{S}) \cdot K^\ominus_2(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)}$$

$$= \frac{9.4 \times 10^{-22} \times 0.10}{(0.2)^2} = 2.3 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) = 2.3 \times 10^{-21} \times 0.10$$

$$= 2.3 \times 10^{-22} < K^\ominus_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18} \quad \therefore \text{FeS不会沉淀}$$

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解

根据溶度积规则，向含有难溶电解质 A_mB_n 的饱和溶液中，加入某种试剂，若能降低该电解质的某一离子浓度，使其离子积 J 小于 $K_{sp}^{\ominus}(A_mB_n)$ 则沉淀 A_mB_n 就会逐步溶解。

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解

降低离子浓度的方法很多，如：

可利用生成气体、弱电解质、难溶盐、难溶的氢氧化物的反应等；

配离子的反应

氧化还原反应

例

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解

例1：在 1.0 L HAc 溶液中，溶解 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnS，
问 HAc 的最初浓度至少应是多少？

$$c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

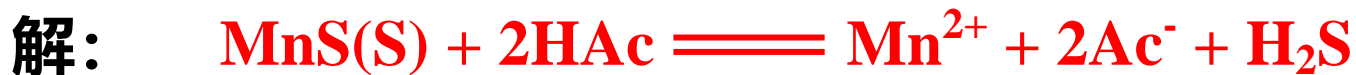
$$K_{\text{sp, MnS}}^{\ominus} = 2.5 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{HAc}}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}}^{\ominus} = 9.4 \times 10^{-22}$$

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解



平衡浓度 $c(\text{HAc})$ 0.1 2×0.1 0.1

$$K^\phi = \frac{c(\text{Mn}^{2+})c^2(\text{Ac}^-)c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{HAc})}$$
$$= \frac{c(\text{Mn}^{2+})c^2(\text{Ac}^-)c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{HAc})} \times \frac{c(\text{S}^{2-})c^2(\text{H}^+)}{c(\text{S}^{2-})c^2(\text{H}^+)}$$

$$= \frac{K_{sp}^\phi, \text{MnS} \cdot [K^\phi(\text{HAc})]^2}{K^\phi(\text{H}_2\text{S})}$$

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解

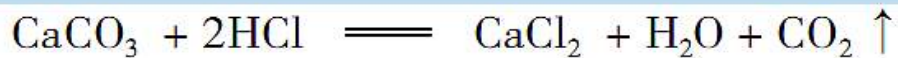


图3-62 大理石

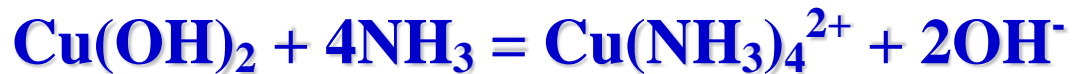
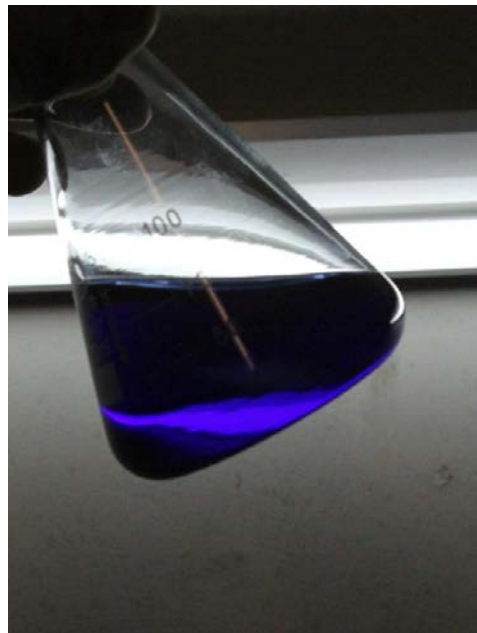


图3-63 稀盐酸



6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的溶解 — 配离子的反应



6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的转化

- 沉淀的转化反应，是把一种难溶电解质的沉淀转化为另一种难溶电解质的沉淀，它向生成更难溶解物质的方向进行。
- 沉淀的转化还可应用于分离混合物质、废水处理等方面。

例1， 例2， 例3

6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的转化

清除锅垢

锅垢成分:

CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$

清除:



$$K_{\text{sp}, \text{CaCO}_3} = 4.96 \times 10^{-9} \quad K_{\text{sp}, \text{CaSO}_4} = 7.1 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}} = K_{\text{sp}, \text{CaSO}_4} / K_{\text{sp}, \text{CaCO}_3} = 1.43 \times 10^4$$



6.4.3 溶度积的应用

□ 沉淀的转化

黄铁矿渣治理重金属 (FeS)

