

第3章 酸碱反应和沉淀反应

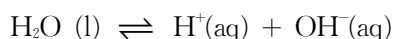
Part 1 酸碱反应

一 水的解离反应

1. 水的解离平衡

- 纯水或稀溶液中，存在水的解离反应，其平衡常数（ c^\ominus 可以不写）为水的离子积

水的解离反应



水的离子积

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w^\ominus$$

- K_w^\ominus 与温度有关：25℃ $K_w^\ominus(298.15\text{K}) = 1.0 \times 10^{-14}$

2. pH

pH

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

pOH

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

- pH 表征溶液中 H^+ 浓度，因此可表征溶液的酸碱性：

	酸性	中性	碱性
根本特征	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$
25℃ 浓度特征	$c(\text{H}^+) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{H}^+) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
25℃ pH 特征	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$

3. 酸碱指示剂

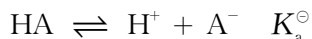
酸碱指示剂 能在一定 pH 范围内保持一定颜色的某些有机弱酸或弱碱（甲基橙、石蕊、酚酞）

二 弱电电解质的解离平衡

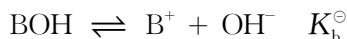
1. 解离常数

解离平衡 弱电解质在水中不能全部电离成对应的阴阳离子，即反应无法完全进行

酸的解离常数



碱的解离常数



- $K_a^\ominus / K_b^\ominus$ （统称 K_i^\ominus ）越小，弱电解质解离越困难，电解质越弱
- 本质是反应平衡常数，可通过 ΔG 计算，与浓度无关，与温度有关，但影响不大，一般可不考虑
- 多元弱酸的解离是分步的，一步反应解离出 1 个 H^+

2. 解离度

解离度

$$\alpha = \frac{\text{解离部分弱电解质浓度}}{\text{未解离时弱电解质浓度}} \times 100\%$$

- 同样表示弱电解质解离程度的大小，但与浓度有关：初始浓度越高， α 越大
- α 与 K_i^\ominus 之间存在关系，该关系还取决于酸碱的类别和初始浓度

三 溶液酸度计算

1. 一元弱电解质溶液

基本的近似与忽略

· $K_i^\ominus \gg K_w^\ominus \rightarrow$ 可以忽略水的电离 · $\frac{c}{c^\ominus} / K_i^\ominus \geq 500 \rightarrow$ 电离度非常低

计算思路与方法 (不要记公式)

- ① 写出弱酸或弱碱的电离方程式, 列三段式, 设电离出的 H^+ 或 OH^- 为 x
- ② 由于电离度往往很低, $x \rightarrow 0$, 因此所有的“常数 $\pm x$ ”都可以略去 x
- ③ 列出平衡常数表达式, 求解出 x , 进而计算 pH

例 1 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液中的 $c(OH^-)$ 、pH 和氨水的解离度, 已知 $K_b^\ominus(NH_3 \cdot H_2O) = 1.8 \times 10^{-5}$

解 设 $c(OH^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $0.100 - x$ x x

$$\therefore (c/c^\ominus) / K_b^\ominus(NH_3 \cdot H_2O) = 0.100 / (1.8 \times 10^{-5}) > 500 \quad \therefore 0.100 - x \approx 0.100$$

$$\therefore K_b^\ominus = \frac{x^2}{0.100 - x} = 1.8 \times 10^{-5}, \text{ 解得 } x = c(OH^-) = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore c(H^+) = K_w^\ominus / c(OH^-) = 10^{-14} / 1.34 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg(7.5 \times 10^{-12}) = 11.12$$

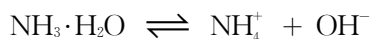
$$\alpha = c(OH^-) / c = 1.34 \times 10^{-3} / 0.100 \times 100\% = 1.34\%$$

2. 同离子效应

同离子效应 在弱电解质溶液中加入含有相同离子的易溶强电解质, 使弱电解质解离度降低的现象

例 2 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ 溶液中加入固体 NH_4Cl , 使其浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算溶液 $c(OH^-)$ 及 $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离度

解 设 $c(OH^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 列三段式



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.10 0.10 0

电离量/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $-x$ x x

平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $0.10 - x$ $0.10 + x$ x

$$\text{则 } K_b^\ominus = \frac{x(0.10 + x)}{0.10 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore c_0 / K_b^\ominus = 0.100 / (1.8 \times 10^{-5}) > 500 \quad \therefore 0.10 - x \approx 0.10 \text{ 且 } 0.10 + x \approx 0.10$$

$$\therefore \frac{x(0.10 + x)}{0.10 - x} \approx x = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{解得 } c(OH^-) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 1.8 \times 10^{-2}\%$$

四 缓冲溶液

缓冲溶液 具有缓冲作用（使溶液 pH 值基本保持不变）的溶液

- 组成：弱酸 + 弱酸盐 或 弱碱 + 弱碱盐 原理：利用电离平衡移动调整溶液中 H^+ 的浓度

五 盐类的水解

1. 水解反应

水解反应 盐的组分离子与水解离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应

弱酸离子的水解



弱碱离子的水解



① 盐溶液的酸碱性

强酸强碱盐

中性

强酸弱碱盐

酸性

弱酸强碱盐

碱性

弱酸弱碱盐

生成较大的 K_i^\ominus 弱电解质的酸碱性

② 水解常数 K_h^\ominus

水解常数 水解反应的平衡常数

必要的拓展知识

本课程中的酸碱理论是中学所学的经典酸碱理论，早已过时。现在普遍使用的是酸碱质子理论：

能给出质子的物质是酸，能接受质子的物质是碱，两者均可的物质是两性物质

根据该理论，酸碱反应的本质是质子转移：



A^- 是 HA 的共轭碱， HA 是 A^- 的共轭酸， HB 与 B^- 同理。因此，盐的水解反应本质上也是酸碱反应

对于一对共轭酸碱： $HA \rightarrow H^+ + A^- \quad K_a^\ominus$ $A^- + H_2O \rightarrow HA + OH^- \quad K_b^\ominus$ ，两者平衡常数 $K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus$

一元弱酸盐的水解常数

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

一元弱碱盐的水解常数

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus}$$

一元弱酸弱碱盐的水解常数

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus K_b^\ominus}$$

③ 水解度

水解度

$$h = \frac{\text{水解部分盐浓度}}{\text{盐的起始浓度}} \times 100\%$$

- K_h^\ominus 与 h 均可表示盐的水解程度，但 K_h^\ominus 与盐的浓度无关， h 与盐的浓度有关

盐溶液 pH 的计算

既然盐的水解反应本质就是酸碱反应，那计算方法和弱电解质那部分就是一模一样的

例 3 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液的 pH 和水解度

解 设溶液中 $c(\text{H}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NH}_4^+ & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} & + & \text{H}^+ \\ \text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) & & 0.10 - x & & x & & x \end{array}$$
$$\therefore K_h^\ominus = \frac{x^2}{0.10 - x} = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$
$$\therefore 0.10 - x \approx 0.10 \quad \text{解得 } x = 7.5 \times 10^{-6} \quad \text{即 } c(\text{H}^+) = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\therefore \text{pH} = -\lg(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12$$
$$h(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{7.5 \times 10^{-6}}{0.10} \times 100\% = 7.5 \times 10^{-3}\%$$

2. 影响盐类水解度的因素

① 水解离子的本性

- 水解产物 — 弱酸或弱碱越弱，水解程度越大
- 若水解产物是弱电解质，且为难溶或为易挥发气体，则水解程度很大或完全水解



② 盐溶液浓度、温度

- 一般盐浓度越小，温度越高，盐的水解度越大

③ 盐溶液酸度

- 降低溶液的 pH 值，可增大阴离子的水解度；升高溶液的 pH 值，可增大阳离子的水解度

3. 盐类水解的应用

① 易水解盐溶液的配制

- 为抑制水解，必须将它们溶解在相应的碱或酸中（如 SnCl_2 、 SbCl_3 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2S 溶液）

② 利用盐类水解进行离子的分离和提纯 （如除去溶液中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ）

③ 利用水解生产特定产品

Part 2 沉淀反应

电解质分类：难溶电解质：溶解度 $< 0.01\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

微溶电解质：溶解度 $0.1\text{g}\sim 0.01\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

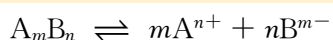
易溶电解质：溶解度 $> 0.1\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

一 难溶电解质的溶度积和溶解度

1. 溶度积常数

溶解平衡 一定温度下，溶解与沉淀速率相等时，晶体和溶液中的相应离子达到多相离子平衡

一般难溶电解质的溶解过程



平衡常数（溶度积）

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

- K_{sp}^{\ominus} 是表征难溶电解质溶解能力的特性常数，与浓度无关，与温度有关
- 也适用于难溶弱电解质

2. 溶解度

溶解度 s 溶解于溶液中形成离子的原难溶电解质的物质的量浓度

- 溶解度与溶度积有关，但还和溶液的具体情况有关（如同离子效应）

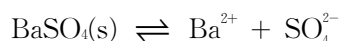
同离子效应 加入含有相同离子的易溶电解质，使难溶电解质溶解度降低

溶解度和溶度积的换算 基本方法（不要记公式!!!）

用溶解度表示出溶液中相关离子的浓度后，列出溶度积表达式求解即可

例 4 已知 298.15K 时 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = 1.08 \times 10^{-10}$ ，计算 298.15K 时的 $s(\text{BaSO}_4)$

解



平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ x x

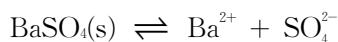
$$\therefore K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = [c(\text{Ba}^{2+})/c^{\ominus}][c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\ominus}] = x^2 = 1.08 \times 10^{-10} \quad \text{解得 } x = 1.04 \times 10^{-5}$$

$$\text{即 } s(\text{BaSO}_4) = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

例 5 计算 BaSO_4 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度

解

设溶解度为 s ，则



平衡浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ s $s + 0.10 \approx 0.10$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = s(s + 0.10) = 1.08 \times 10^{-10} \quad s = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

二 沉淀反应

1. 沉淀生成与否的判断——溶度积规则

溶度积规则

$$\text{设 } J = c^m(A^{n+})c^n(B^{m-}), \text{ 则 } \begin{cases} J < K_{\text{sp}}^{\ominus} & \text{沉淀溶解} \\ J = K_{\text{sp}}^{\ominus} & \text{饱和} \\ J > K_{\text{sp}}^{\ominus} & \text{沉淀生成} \end{cases}$$

溶解度规则的使用

假设没有沉淀反应发生（全部溶解），算出相关离子的浓度后，代入计算 J ，再与 K_{sp}^{\ominus}

例 6 在 10mL $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgSO_4 溶液中加入 10mL $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$

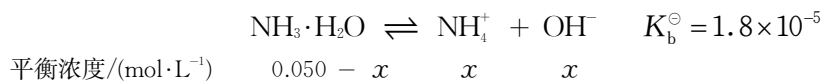
(1) 计算说明是否有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成；

(2) 若有，要使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解，最少要加入多少克 NH_4Cl ？

解 (1) 先不考虑沉淀生成与氨水的电离，计算各物质的浓度，由于 10mL 变 20mL，因此浓度减半

$$c(\text{Mg}^{2+}) = c_0(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = 0.10 / 2 = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

然后考虑氨水的电离：



同样可以认为解离度很小， $0.050 - x \approx 0.050$ ，因此

$$K_{\text{b}}^{\ominus} = \frac{x^2}{0.050 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

解得 $x = 9.5 \times 10^{-4} \rightarrow c(\text{OH}^-) = 9.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，因此

$$J = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.050 \times (9.5 \times 10^{-4})^2 = 4.5 \times 10^{-8} > K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

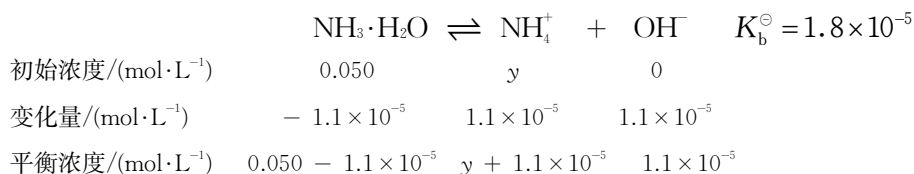
因此有沉淀生成

(2) 依然假设无沉淀反应，加入 NH_4Cl 固体后， $c(\text{Mg}^{2+})$ 不变化， $c(\text{OH}^-)$ 发生变化
因此要使沉淀溶解，根据溶度积规则，应该有

$$J = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

代入 $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，解得 $c(\text{OH}^-) < 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c(\text{OH}^-)$ 由电离平衡决定，设加入的 NH_4Cl 浓度为 y ：



同样， $0.050 - 1.1 \times 10^{-5} \approx 0.050$ ， $y + 1.1 \times 10^{-5} \approx y$ ：

$$K_b^\ominus = \frac{1.1 \times 10^{-5} y}{0.050 - 1.1 \times 10^{-5}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

解得 $y = 8.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对应的 NH_4Cl 克数为

$$0.082 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} \times 53.5 \text{ g/mol} = 0.087 \text{ g}$$

2. pH 值对沉淀反应的影响

- 主要影响 $\text{M}(\text{OH})_n$ 型难溶氢氧化物的沉淀

沉淀完全 一般 $c(\text{离子}) < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 认为沉淀完全

开始沉淀

$$J > K_{\text{sp}}^\ominus$$

沉淀完全

$$J = K_{\text{sp}}^\ominus \text{ 且 } c(\text{M}^{n+}) < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 实际应用场景: 除去特定离子 \rightarrow 要保证该离子沉淀完全, 且其它离子不沉淀

例 7 为除去 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 溶液中的 Fe^{3+} , 溶液的 pH 值应控制在什么范围?

已知: $K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.79 \times 10^{-39}$, $K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 3 \times 10^{-17}$

解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} = 6.53 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 2.81$

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{3 \times 10^{-17}}{1.0}} = 5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 5.7$

\therefore pH 应控制为: $2.81 < \text{pH} < 5.7$

3. 分步沉淀

- 当溶液中含有多种可沉淀的离子时, 加入沉淀剂, 离子沉淀存在一定顺序, 可用于离子分离

沉淀顺序判定 (一句话总结)

- 先达到沉淀条件 $J > K_{\text{sp}}^\ominus$ 的先沉淀

例 8 在含浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, I^- 、 Cl^- 溶液中滴加 AgNO_3 溶液是否能达到分离目的?

已知: $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) = 8.52 \times 10^{-17}$

解 两者开始沉淀的条件: $\text{AgCl}: c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$

$$\text{AgI}: c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})$$

由于 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-)$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})$, 因此 AgCl 的 $c(\text{Ag}^+)$ 大于 AgI 的 $c(\text{Ag}^+)$

\therefore AgI 先沉淀

AgCl 开始沉淀时 $c(\text{Ag}^+) > \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) \times (c^\ominus)^2}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

· 此时 $c(\text{I}^-) > \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) \times (c^\ominus)^2}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{8.52 \times 10^{-17}}{1.77 \times 10^{-8}} = 4.81 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

即 AgCl 开始沉淀时 AgI 已沉淀完全, 因此可以达到分离目的

(或者算出 AgI 沉淀完全时的 $c(\text{Ag}^+)$, 和 AgCl 开始沉淀时的比较)

例 9 在含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ 、 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液中加入 NaOH 溶液使其分离, 计算溶液的 pH 控制范围。已知: $K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.79 \times 10^{-39}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 5.48 \times 10^{-16}$

解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{0.30}} = 2.10 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{5.48 \times 10^{-16}}{0.20}} = 5.23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 6.72$

$\therefore \text{Fe}^{3+}$ 先沉淀

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} = 6.53 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 2.81$

\therefore 为使离子分离, pH 应控制在 2.81 ~ 6.72 之间

三 沉淀的溶解和转化

1. 沉淀的溶解

· 沉淀溶解的必要条件: $J < K_{\text{sp}}^{\ominus} \rightarrow$ 减小溶液中相关离子的浓度, 使溶解反应平衡右移

① 生成弱电解质 (弱酸、水、弱碱) 但并非所有的难溶弱酸盐都能溶于强酸, 如 CuS 、 HgS 、 As_2S_3

② 氧化还原法

③ 生成难解离的配离子

2. 沉淀的转化

在试剂作用下, 由一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质的过程

如 用 Na_2CO_3 去除锅炉内壁的锅垢(CaSO_4) $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \quad K^{\ominus} = 1.8 \times 10^4$

· 类型相同的难溶强电解质, 一般 K_{sp}^{\ominus} 大的易转化为 K_{sp}^{\ominus} 小的, K_{sp}^{\ominus} 相差越大转化越完全

3. 沉淀反应的应用

① 制备难溶化合物 ② 除去溶液中杂质 ③ 离子鉴定 ④ 离子分离