

自我介绍

魏 璐 副教授

科研方向：高安全性固态电池与超级电容器

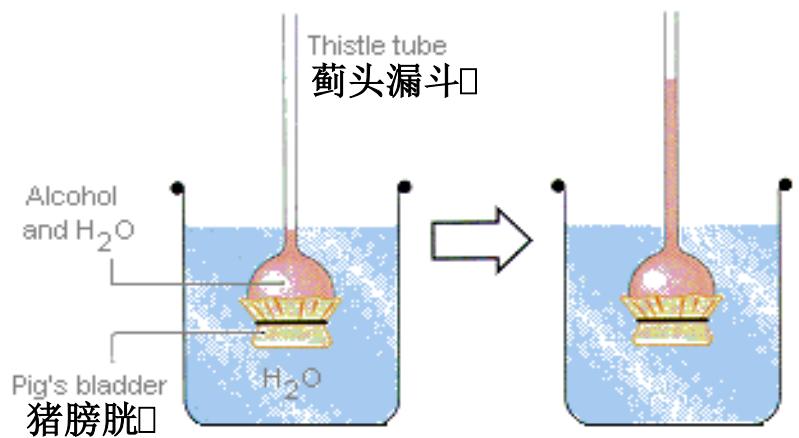
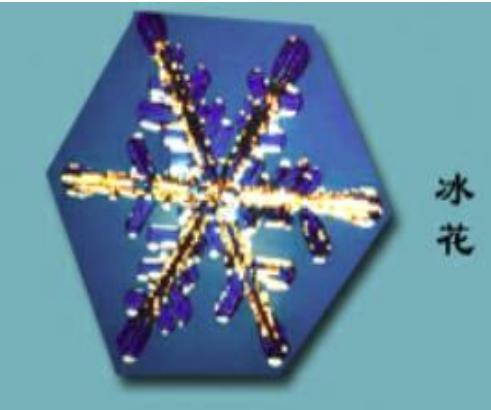
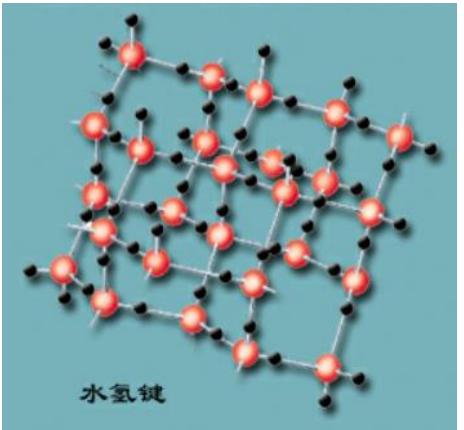
科研团队：固态离子学课题组 (Group leader: 郭新教授)

E-mail: lwei@hust.edu.cn

Tel. (Wechat): 15107183118

人生格言：尽最大的努力，做最坏的打算，
持最好的心态！

第四章 溶液化学与离子平衡



第四章 溶液化学与离子平衡

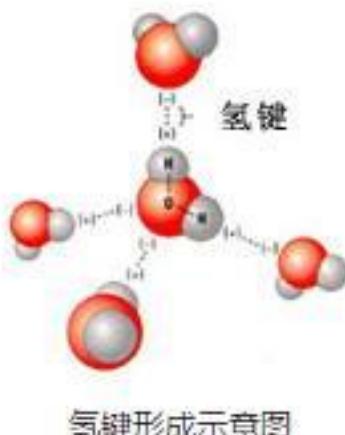
水分子中的氢键

因为水分子具有极性，所以，一个水分子中的氢原子能够与附近另一水分子中的氧原子发生正负电荷相吸现象，从而在邻近水分子之间形成一种相互联结的作用力。在化学上，将这一作用力称为氢键。

氢键的存在导致水具有了一系列独特的物理化学性质。根据元素周期律，同族元素的同系物，其熔点和沸点应随分子量的增加而增高。水与它同族的 **H₂S**、**H₂Se** 和 **H₂Te** 相比，熔点和沸点都应该最低。但事实正好相反，因为存在氢键，水分子间的作用力大大增强，需要更多的能量才能破坏它们原有的结构。让我们设想一下，如果水分子中没有氢键，那么水的熔点将低于-85℃，沸点将低于-60℃。那样的话，地球上将不可能存在大量的液态水，生命也因此无法生存。

水与同族同系物的熔点和沸点比较

化合物	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
沸点 (℃)	100	-60.3	-41.3	-2.2
熔点 (℃)	0	-85.5	-65.7	-51



4.0 主要内容

溶液：由不同化学物质混合后构成的混合物体系。□

- 4.1 液体及由液体构成的多组分体系
- 4.2 稀溶液的通性
- 4.3 相平衡
- 4.4 溶液中的酸碱平衡
- 4.5 配离子的解离平衡
- 4.6 溶液中的沉淀溶解平衡
- 4.7 表面化学与胶体溶液

4.1 液体及由液体构成的多组分体系

4.1.1. 分子间力与液体性质

物质的聚集状态与分子间作用力和分子运动状态：分子间作用力大，分子运动弱，物质呈固态；分子间作用力和分子运动中等，物质呈液态；分子间作用力小，分子运动剧烈，物质呈气态。

分子间作用力与液体表面张力：液体表面分子的能量高于液体内部分子的能量，因此液体尽可能保持最小表面积。要增大液体的面积，就必须施加额外的能量，即液体具有表面张力。

分子间作用力与液体粘度：液体表面分子间作用力越大，液体的粘度越大。

4. 1. 2 溶液的形成与性质

溶液(solution): 广义地说, 两种或两种以上物质彼此以分子或离子状态均匀混合所形成的体系。

混合物体系

- 单相 (均相) 混合物 → 溶液
- 多相混合物 → 胶体、乳状液

溶液以物态可分为气态溶液 (空气、天然气) 、液态溶液 (海水、食醋) 和固态溶液 (药物在载体中或载体在药物中以分子状态分散时)。根据溶液中溶质的导电性又可分为电解质溶液和非电解质溶液。

4. 1. 2 溶液的形成与性质

溶剂 (solvent) 和溶质 (solute)

如果组成溶液的物质有不同的状态，通常将液态物质称为溶剂，气态或固态物质称为溶质。

如果都是液态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

4.1.2.1 溶液的形成过程

- 物质溶解于水，通常经过两个过程：一种是溶质分子（或离子）的扩散过程，这是物理过程，需要吸收热量；另一种是溶质分子（或离子）和溶剂（水）分子作用，这是化学过程，放出热量。
- 固体溶质进入溶液后，首先发生微粒（分子或离子）的扩散（吸热）过程，接着是形成水合离子或水合分子的水合过程（放热）。这里有化学键的破坏和形成，严格说都是物理-化学过程。
- 物质的溶解遵从“**相似者相溶**”原则。具有相似结构的物质可能具有相似的分子间力，从而可以相互溶解。

4.1.2.1 溶液的形成过程

理想溶液

理想溶液是溶质与溶剂混合为溶液时，既不放热，也不吸热，溶液体积等于溶质体积和溶剂体积之和。溶质分子结构和性质越是与溶剂分子相接近，混合后的溶液行为就越和理想溶液相近。

4.1.2.2 溶液组成的表示法

在液态的非电解质溶液中，溶质B的浓度表示法主要有如下四种：

1. 物质的量分数
2. 质量摩尔浓度
3. 物质的量浓度
4. 质量分数

4.1.2.2 溶液组成的表示法

1. 物质的量分数 x_B (mole fraction)

溶质B的物质的量与溶液中总的物质的量之比称为溶质B的物质的量分数，又称为摩尔分数，单位为1。

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n(\text{总})}$$

4.1.2.2 溶液组成的表示法

2. 质量摩尔浓度 m_B (molality)

溶质B的物质的量与溶剂A的质量之比称为溶质B的质量摩尔浓度，单位是 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这个表示方法的优点是可以用准确的称重法来配制溶液，不受温度影响，电化学中用的很多。

$$m_B \overset{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$$

4.1.2.2 溶液组成的表示法

3. 物质的量浓度 C_B (molarity)

溶质B的物质的量与溶液体积 V 的比值称为溶质B的物质的量浓度，或称为溶质B的浓度，单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，但常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$C_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$$

4.1.2.2 溶液组成的表示法

4. 质量分数 w_B (mass fraction)

溶质B的质量与溶液总质量之比称为溶质B的质量分数，单位为1。

$$w_B = \frac{m_B}{m(\text{总})}$$

4.2. 稀溶液的通性

4.2.1 非电解质溶液的通性

实验结果表明：难挥发的非电解质 稀溶液的性质（蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和溶液渗透压）与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比，而与溶质的本性无关。此定律叫做稀溶液定律，又称为依数定律。以上性质称为稀溶液的依数性。

4.2.1 非电解质溶液的通性

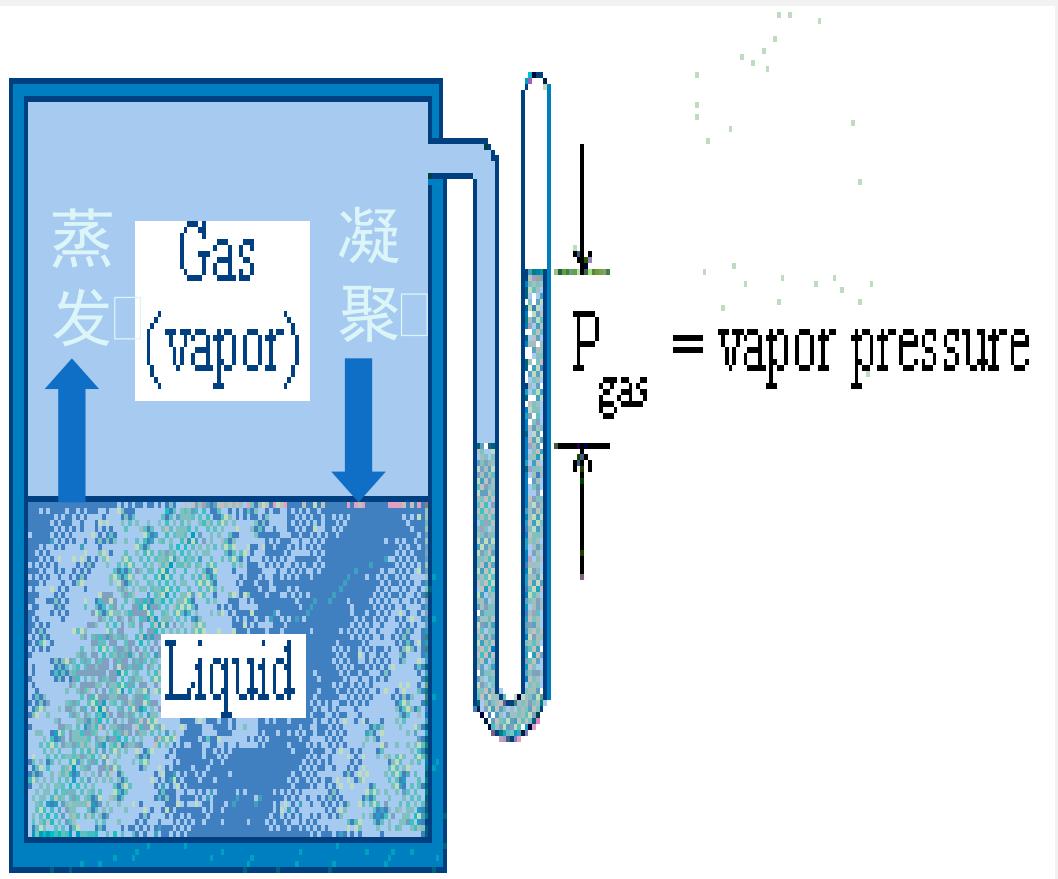
1) 蒸发与凝聚

把液体(如水)置于密闭的容器中, 将发生蒸发与凝聚两个过程。液体表面的粒子向相邻气相中逃逸并形成蒸汽的过程叫做蒸发, 蒸发是吸热、系统熵值增大的过程。与此同时, 气相中的蒸气分子可能受到液体表面吸引而撞回表面, 叫凝聚。凝聚是放热、系统熵值减小的过程。

液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的, 随着蒸发的进行, 蒸气浓度逐渐增大, 凝聚的速率也就随之加大。凝聚的速率和蒸气的速率达到相等时, 液体和它的蒸气就处于平衡状态。

4.2.1 非电解质溶液的通性

2) 蒸气压的定义



在一定温度下，液体及其蒸气达到相平衡时，蒸气所具有的压力称为该温度下液体的**饱和蒸气压**，简称**蒸气压**。

4.2.1 非电解质溶液的通性

3) 蒸气压的微观解释

- 由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的，蒸发刚开始时，蒸气分子不多，凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增大，凝聚的速率也就随之加大。当凝聚的速率和蒸气的速率达到相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时蒸气所具有的压力叫做该温度下液体的饱和蒸气压，或简称蒸气压。

4.2.1 非电解质溶液的通性

不同溶剂蒸气压不同，相同溶剂温度升高，蒸气压增大。例如：

水的饱和蒸气压

$t(^{\circ}\text{C})$	0	25	50	75	100
$p(k\text{Pa})$	0.613	3.17	12.33	38.54	101.325

20°C $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.36\text{kPa}$,
 $p_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 5.85\text{kPa}$ 。

4.2.1 非电解质溶液的通性

4) 拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1887年，法国化学家Raoult从实验中归纳出一个经验定律：在定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的物质的量分数 x_A ，用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有A, B两个组分，则 $x_A + x_B = 1$

$$p_A = p_A^* (1 - x_B) \quad \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

拉乌尔定律也可表示为：溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。

4.2.1 非电解质溶液的通性

5) 亨利定律 (Henry's Law)

1803年英国化学家Henry根据实验总结出另一条经验定律：在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度（用物质的量分数 x 表示）与该气体的平衡分压 p 成正比。用公式表示为：

$$p = k_x x \quad \text{或} \quad x = p / k_x$$

式中 k_x 称为亨利定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。若浓度的表示方法不同，则其值亦不等，即：

$$p = k_m m_B \quad \downarrow \quad \text{质量摩尔浓度} \square \quad \quad p = k_c c_B \quad \downarrow \quad \text{物质的量浓度} \square$$

4.2.1 非电解质溶液的通性

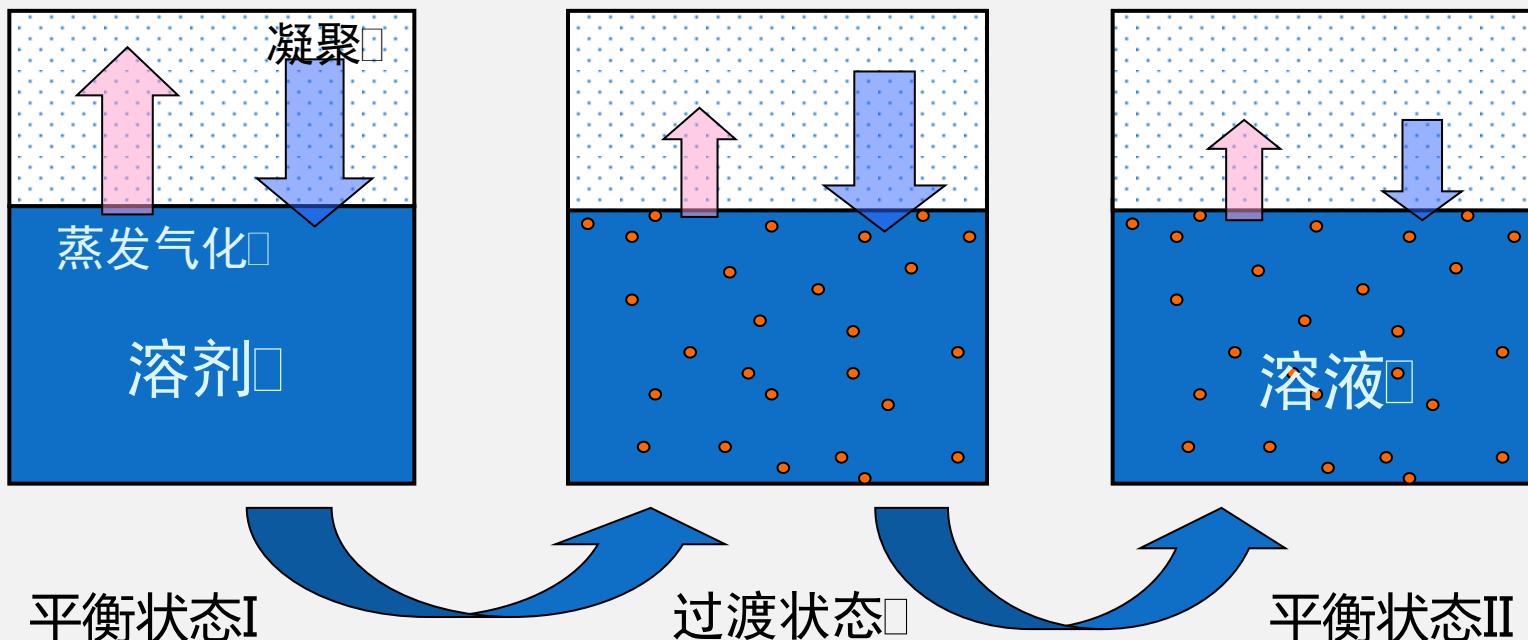
使用亨利定律应注意：

- (1) 式中 p 为该气体的分压。对于混合气体，在总压不大时，亨利定律分别适用于每一种气体。
- (2) 溶质在气相和在溶液中的分子状态必须相同。如 HCl ，在气相为 HCl 分子，在液相为 H^+ 和 Cl^- ，则亨利定律不适用。
- (3) 溶液浓度愈稀，对亨利定律符合得愈好。对气体溶质，升高温度或降低压力，降低了溶解度，能更好服从亨利定律。

4.2.1.1 溶液的蒸汽压下降

对于二组分稀溶液，加入非挥发性溶质B以后，溶剂A的蒸气压会下降。

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B \quad (\text{溶质B的物质的量分数})$$





4.2.1.1 溶液的蒸汽压下降

1) 溶液蒸汽压下降的解释

- 溶液的蒸气压力比纯溶剂的要低，其原因可以理解如下：
- 由于溶剂溶解了难挥发的溶质，溶剂的一部分表面或多或少地被溶质的微粒所占据，从而使得单位时间内从溶液中蒸发出的溶剂分子数比原来从纯溶剂中蒸发出的分子数要少，也就是使得溶剂的蒸发速率变小。



4.2.1.1 溶液的蒸汽压下降

1) 溶液蒸汽压下降的解释(续)

- 纯溶剂气相与液相之间原来势均力敌的蒸发与凝聚两个过程，在加入难挥发溶质后，由于溶剂蒸发速率的减小，使凝聚占了优势，结果使系统在较低的蒸气浓度或压力下，溶剂的蒸气(气相)与溶剂(液相)重建平衡。
- 在达到平衡时，溶液中溶剂的蒸气压力低于纯溶剂的蒸气压力。
- 显然，溶液的浓度越大，溶液的蒸气压下降越多，其关系符合拉乌尔定律。

4.2.1.1 溶液的蒸汽压下降

2) 蒸气压下降的应用

——测定溶质分子的相对摩尔质量(M_B)

设质量为 W_B 的溶质溶于质量为 W_A 的溶剂中，则有：

$$\Delta p = p_A \cdot \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

干燥剂工作原理

CaCl_2 、 NaOH 、 P_2O_5 等易潮解的固态物质，常用作干燥剂。因其易吸收空气中的水分在其表面形成溶液，该溶液蒸气压较空气中水蒸气的分压小，使空气中的水蒸气不断凝结进入溶液而达到消除空气中水蒸气的目的。



4.2.1.1 溶液的蒸汽压下降

例4-1 已知100℃时水的蒸气压为101.3kPa, 溶解3.00g尿素[CO(NH₂)₂]于100g水中, 计算该溶液的蒸气压。

解: $n_{\text{urea}} = 3.00/60.0 = 0.05 \text{ mol}$

$$n_{\text{water}} = 100.0/18.0 = 5.55 \text{ mol}$$

$$\Delta p = \frac{n_{\text{urea}}}{n_{\text{urea}} + n_{\text{water}}} p^0 = \frac{0.05}{0.05 + 5.55} \times 101.3 = 0.904 \text{ kPa}$$

$$p = p^0 - \Delta p = 101.3 - 0.904 = 100.4 \text{ kPa}$$

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

- **沸点**：当液体蒸气压等于外界压力时，液体就会沸腾，此温度称为该液体的沸点，以 T_{bp} (boil Point) 表示。
- **凝固点 (熔点)**：物质的凝固点(或溶点)是该物质的液相蒸气压力和固相蒸气压力相等时的温度，以 T_{fp} (freezing point) 表示。
- 若固相蒸气压力大于液相蒸气压力，则固相就要向液相转变，即固体融化。反之，若固相蒸气压力小于液相蒸气压力，则液相就要向固相转变。
- 若固液两相的蒸气压力不等，两相就不能共存，必有一相要向另一相转化。

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

1) 凝固点降低

这里的凝固点是指纯溶剂固体析出时的温度。

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f$$

m_B 为非电解质溶质的质量摩尔浓度, 单位: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,A}}} \cdot M_A$$

$R=8.314$, T_f^* : 纯溶剂的凝固点, M_A : 溶剂A的摩尔质量, $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,A}}$: 纯溶剂的摩尔熔化热。□

k_f 称为凝固点降低系数 (freezing point lowering coefficients), 单位 $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

常用溶剂的 k_f 值有表可查。用实验测定 ΔT_f 值, 查出 k_f , 就可计算溶质的摩尔质量。

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

2) 沸点升高

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

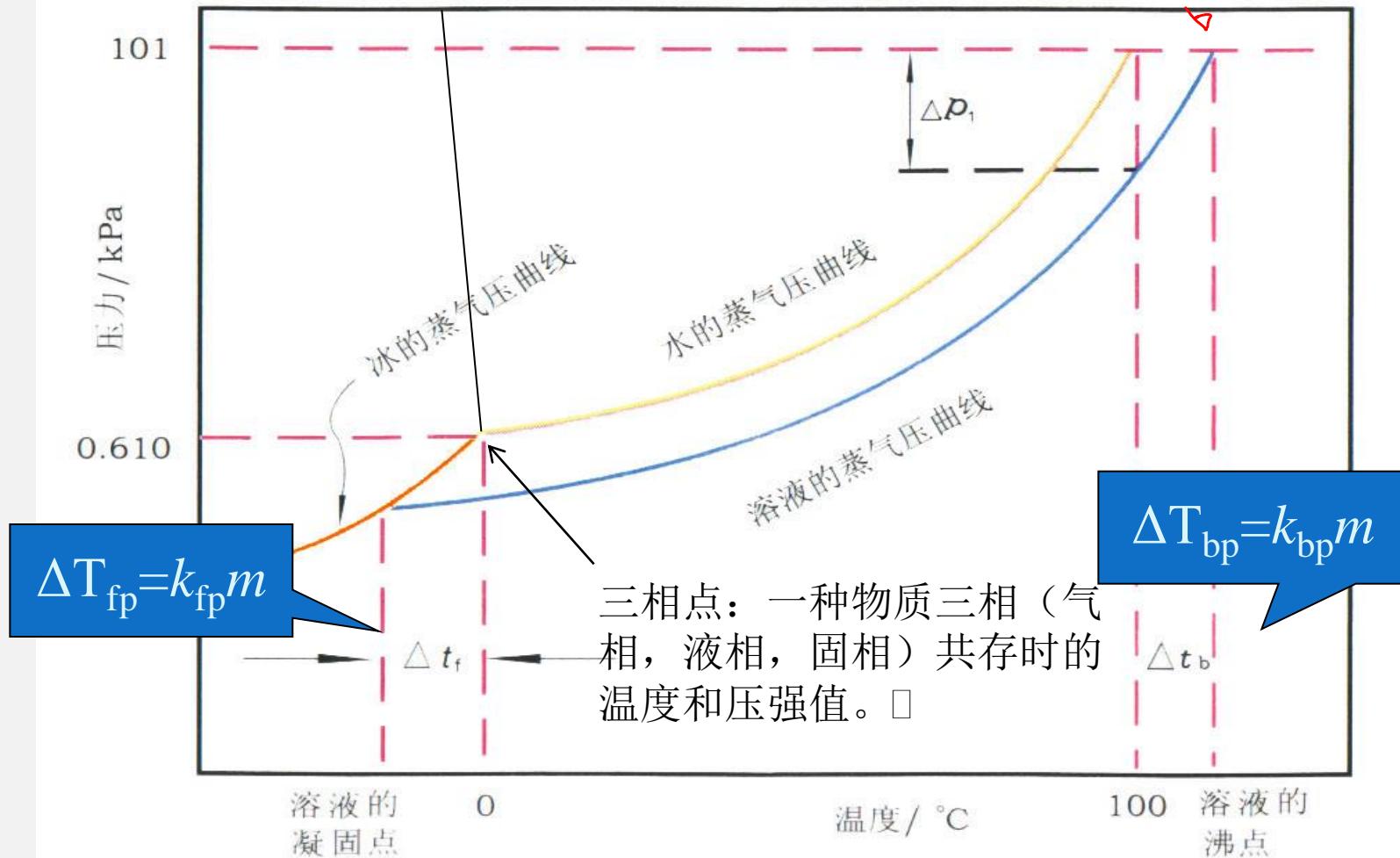
$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,A}}} \cdot M_A$$

k_b 称为沸点升高系数 (boiling point elevation coefficients) , 单位 $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。常用溶剂的 k_b 值有表可查。

测定 ΔT_b 值, 查出 k_b , 就可以计算溶质的摩尔质量。

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降



溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点下降的图解

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

由于溶液的蒸汽压比纯溶剂的低，只有在更高的温度下才能使蒸汽压达到与外压相等而沸腾，即沸点上升；

同样，由于溶液的蒸汽压下降，只有在更低的温度下才能使溶液与冰的蒸汽压相等，即凝固点下降。

溶液的沸点上升和凝固点下降的本质原因是溶剂的蒸气压下降！

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

3) 沸点和凝固点测定的应用

➤ 测定分子的相对分子质量

以凝固点下降应用较多。因为 $k_{fp} > k_{bp}$ ， $\Delta T_{fp} > \Delta T_{bp}$ ，所以实验误差较小，且凝固时有结晶析出，易于观察。

当溶质的相对摩尔质量 M_B 很小时，由于 ΔT_f 太小，准确性差，因此只适用于 M_B 较大的情况。

➤ 防冻剂工作原理

冬天为防止汽车水箱结冰，可加入甘油、乙二醇等以降低水的凝固点，避免因结冰，体积膨胀而使水箱破裂。

4.2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降

4) 低熔合金的制备

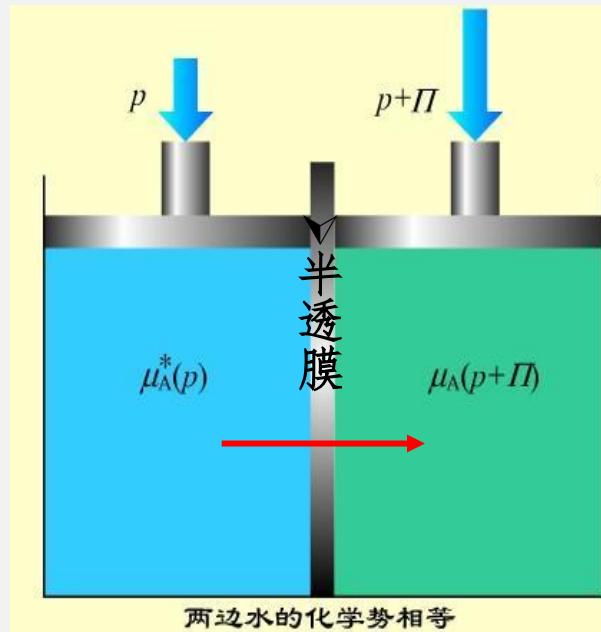
利用固态溶液凝固点下降原理，可制备许多有很大实用价值的合金。

低熔点合金，是指熔点低于 232°C (Sn的熔点) 的易熔合金；通常由Bi、Sn、Pb、In等低熔点金属元素组成。如33%Pb(mp. 327.5°C)与67%Sn(mp. 232°C)组成的焊锡，熔点为 180°C ，用于焊接时不会使焊件过热，还用作保险丝。又如自动灭火设备和蒸汽锅炉装置的伍德合金，熔点为 70°C ，组成为Bi: 50%、Pb: 25%、Sn: 12.5%、Cd: 12.5%。

4. 2. 1. 3 溶液的渗透压

渗透现象 (osmotic pressure) ——
溶剂通过半透膜进入溶液或溶剂从稀
溶液通过半透膜进入浓溶液的现象
(单向扩散)

右图显示，在半透膜左边放溶剂，右
边放溶液。只有溶剂能透过半透膜。
由于纯溶剂一侧的溶剂浓度大于溶液
一侧中的溶剂浓度，所以溶剂有自左
向右渗透的倾向。

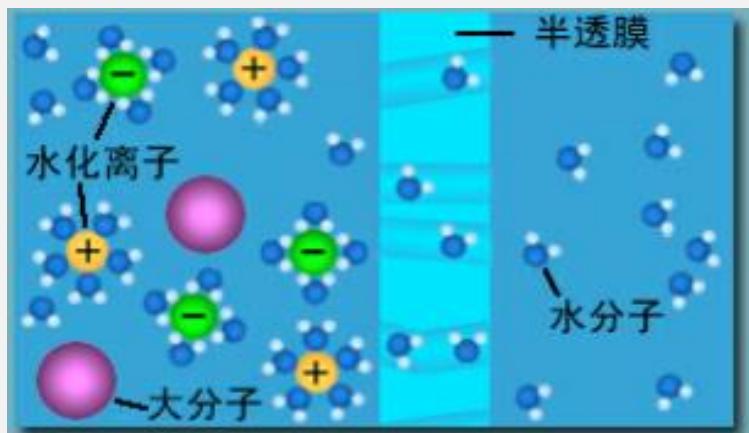


为了阻止溶剂渗透，在右边施加额外压力，使单位时间内溶剂分子从半透膜两侧通过的数目相等，即达到渗透平衡。这样，溶液液面上所增加的压力就是这个溶液的渗透压力。



4.2.1.3 溶液的渗透压

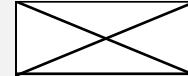
渗透压：因溶液中的溶剂分子可以通过半透膜，而溶质分子不能透过半透膜而产生的压力，以符号 Π 表示。



半透膜：只允许水分子自由通过而不允许溶质分子或离子通过的膜状物质

如：细胞膜、肠衣、牛皮纸等。





4.2.1.3 溶液的渗透压

难挥发非电解质稀溶液渗透压

范特霍夫 (J. H. Vant. Hoff) 方程：非电解质稀溶液渗透压的大小与溶液浓度的关系具有与理想气体状态方程式相同的形式。

$$\Pi \cdot V = n \cdot RT \quad \text{或} \quad \Pi = c \cdot RT$$

Π : 溶液的渗透压, kPa

V : 溶液的体积, dm^{-3}

n : 溶质的物质的量, mol

c : 溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Jacobus Henricus van't Hoff

- (1852 – 1911) was born in Rotterdam, The Netherlands, on August 30, 1852.
- Of the numerous distinctions he himself mentioned the award of the first Nobel Prize in Chemistry (1901) to him as the culmination-point of his career.



荷兰科学家范特霍夫因化学动力学和渗透压定律获第一届诺贝尔化学奖。□

Jacobus Henricus
van't Hoff in 1904



4.2.1.3 溶液的渗透压

- 溶液的渗透压产生的原因：
- 在一定温度和体积下，渗透压只与溶质的粒子数有关，而与溶质溶剂的本性无关；
- 造成渗透压的原因在于：半透膜两边的蒸气压不等。
 - 植物细胞汁的渗透压可达 20×10^5 Pa
 - 人体血液平均的渗透压为 7.7×10^5 Pa
 - 食物过咸、排汗过多，组织中的渗透压升高
 - 淡水中游泳时，眼球容易“红胀”
 - 静脉注射或输液时采用“等渗液”：0.9%的生理盐水；5.0%的葡萄糖溶液

4. 2. 2 电解质溶液的通性

稀溶液定律所表达的依数性与溶液浓度的定量关系
不适用于浓溶液和电解质溶液。

虽然浓溶液或电解质溶液也与非电解质稀溶液一样具有溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等性质，但不符合溶液依数性定律。

这是因为在浓溶液中，溶质的微粒较多，溶质微粒之间的相互影响以及溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响大大加强。这些复杂的因素使稀溶液定律的定量关系产生了偏差。而在电解质溶液中，这种偏差的产生则是由于电解质的解离。□

4.2.2. 电解质溶液的通性

阿仑尼乌斯根据电解质溶液不服从稀溶液定律的现象，提出了电离理论。1903年他获得了诺贝尔化学奖。电离理论认为电解质分子在水溶液中解离成离子，使得溶液中的微粒数增大，故它们的蒸汽压、沸点、熔点的改变和渗透压数值都比非电解质大。

解离度——溶液中已解离的电解质的分子数与电解质总分子数之比。

$$\text{解离度 } \alpha = \frac{\text{已解离的电解质浓度}}{\text{电解质的起始浓度}} \times 100\%$$

4.2.2.1 电解质稀溶液的依数性

电解质溶液中，阳离子和阴离子之间存在强烈的相互作用，因此，电解质溶液表现出比非电解质稀溶液更强更显著的变化。即电解质稀溶液具有异常的依数性。为此Van't Hoff提出了用一个修正系数*i*表达这种差异。

i：电解质溶液依数性的测量值与同浓度非电解质依数性的预测值之比。

$$\Pi = i c_B R T \quad \Delta T_{fp} = i k_{fp} m \quad \Delta T_{bp} = i k_{bp} m$$



$i \approx 1$ (弱电解质)



$i \approx 2$



$i \approx 2 \sim 3$

4.2.2.2 电解质溶液示例

附例 将质量摩尔浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 BaCl_2 , HCl , HAc , 蔗糖水溶液的粒子数、蒸气压、沸点、凝固点和渗透压按从大到小次序排序:

解: 按从大到小次序排序如下:

粒子数 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow$ 蔗糖

蒸气压 蔗糖 $\rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$

沸点 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow$ 蔗糖

凝固点 蔗糖 $\rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$

渗透压 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow$ 蔗糖



4.2.3 有关溶液通性的计算

渗透压测定的应用

例1. 1dm^{-3} 溶液中含5.0g马的血红素，在298K时测得溶液的渗透压为 $1.80 \times 10^2\text{Pa}$ ，求马的血红素的摩尔质量。

解：
$$\Pi \cdot V = n \cdot RT = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{\Pi V} = \frac{5.0 \times 8.314 \times 298}{180 \times 10^{-3} \times 1} = 6.9 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.2.3 有关溶液通性的计算

4.2.3.1 测定分子的相对分子质量

渗透压有较大数值，容易测定，因此可以准确测定化合物的相对摩尔质量。

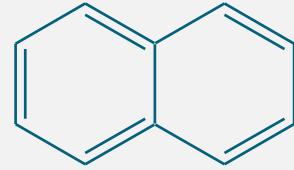
例1：浓度为 $0.00100\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的某高分子物质（如蛋白质）的水溶液，其沸点升高的数值仅为 $\Delta T_{\text{fp}} = 0.00186\text{K}$ ，因此用沸点升高的方法测定是十分困难的。若用渗透压法，则

$$\begin{aligned}\pi &= cRT = (0.00100 \times 10^3 \times 8.314 \times 298.15) \text{ Pa} \\ &= 2.48 \times 10^3 \text{ Pa}\end{aligned}$$

此数值可以很精确地测定。

4.2.3.1 测定分子的相对分子质量

例2. 纯苯的凝固点为5.40°C，0.322g萘溶于80g苯，配制成的溶液的凝固点为5.24°C。已知苯的 $k_{\text{凝}}$ 值为5.12，求萘的摩尔质量。



Naphthalene

Mol. Wt.: 128.17

解：

$$m = \frac{\Delta T_{\text{凝}}}{K_{\text{凝}}} = \frac{5.40 - 5.24}{5.12} = 0.0313 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m = \frac{0.322 / M}{80 / 1000} = 0.0313$$

故萘的摩尔质量为 $M = 128.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.2.3.2 防冻液的配制

例1. 为防止汽车水箱在寒冬冻裂，需使水的冰点下降到253K，则在每1000g水中应加入甘油多少克？

解： $\Delta T_{\text{凝}} = K_{\text{凝}} \cdot m$ $M_{C_3H_8O_3} = 92$

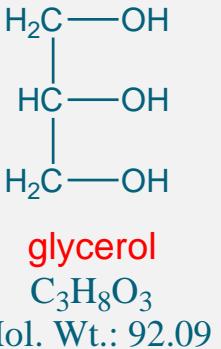
$$273 - 253 = 1.86 \times \frac{W}{92} / 1$$

故需甘油重 $W = 989 \text{ g}$

致冷剂：

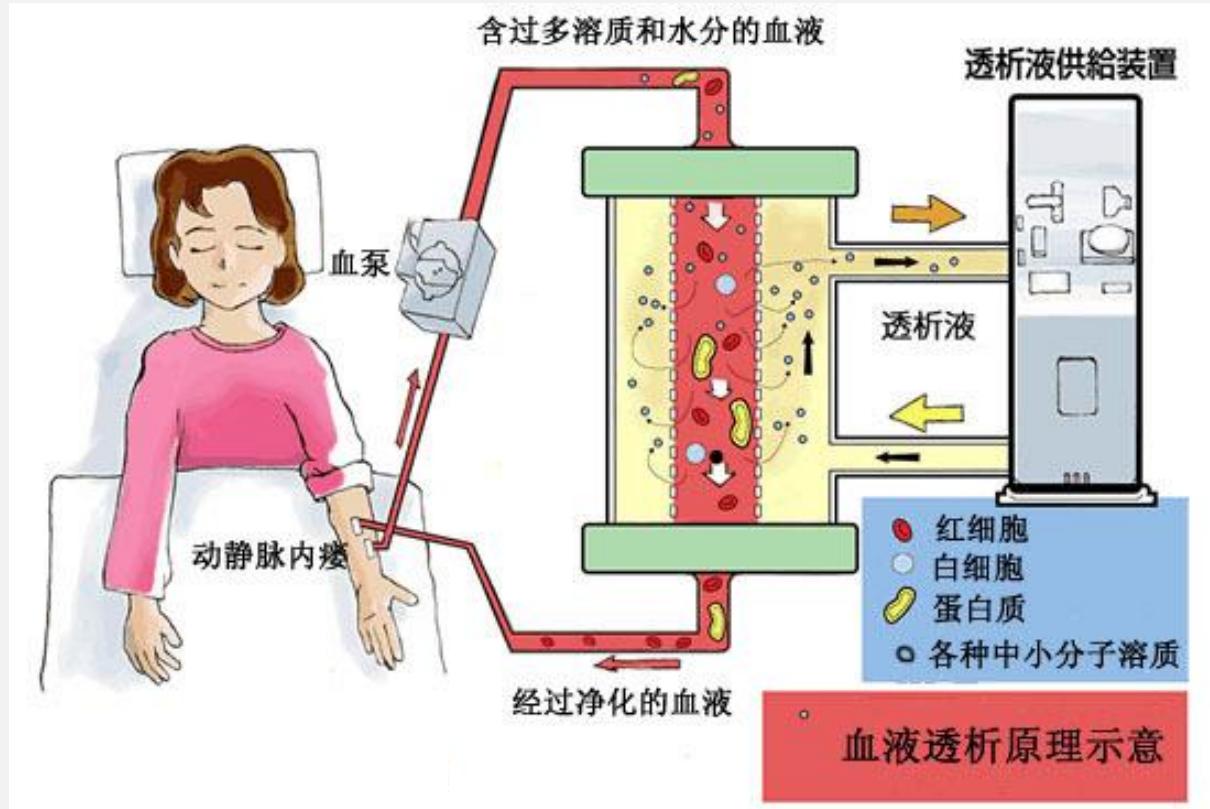
$$30 \text{ g NaCl} + 100 \text{ g H}_2\text{O}: \quad T_{\text{凝}} = 250.6 \text{ K} (-22.6^\circ\text{C})$$

$$42.5 \text{ g CaCl}_2 + 100 \text{ g H}_2\text{O}: \quad T_{\text{凝}} = 218 \text{ K} (-55.2^\circ\text{C})$$



4.2.4 溶液依数性的实际应用

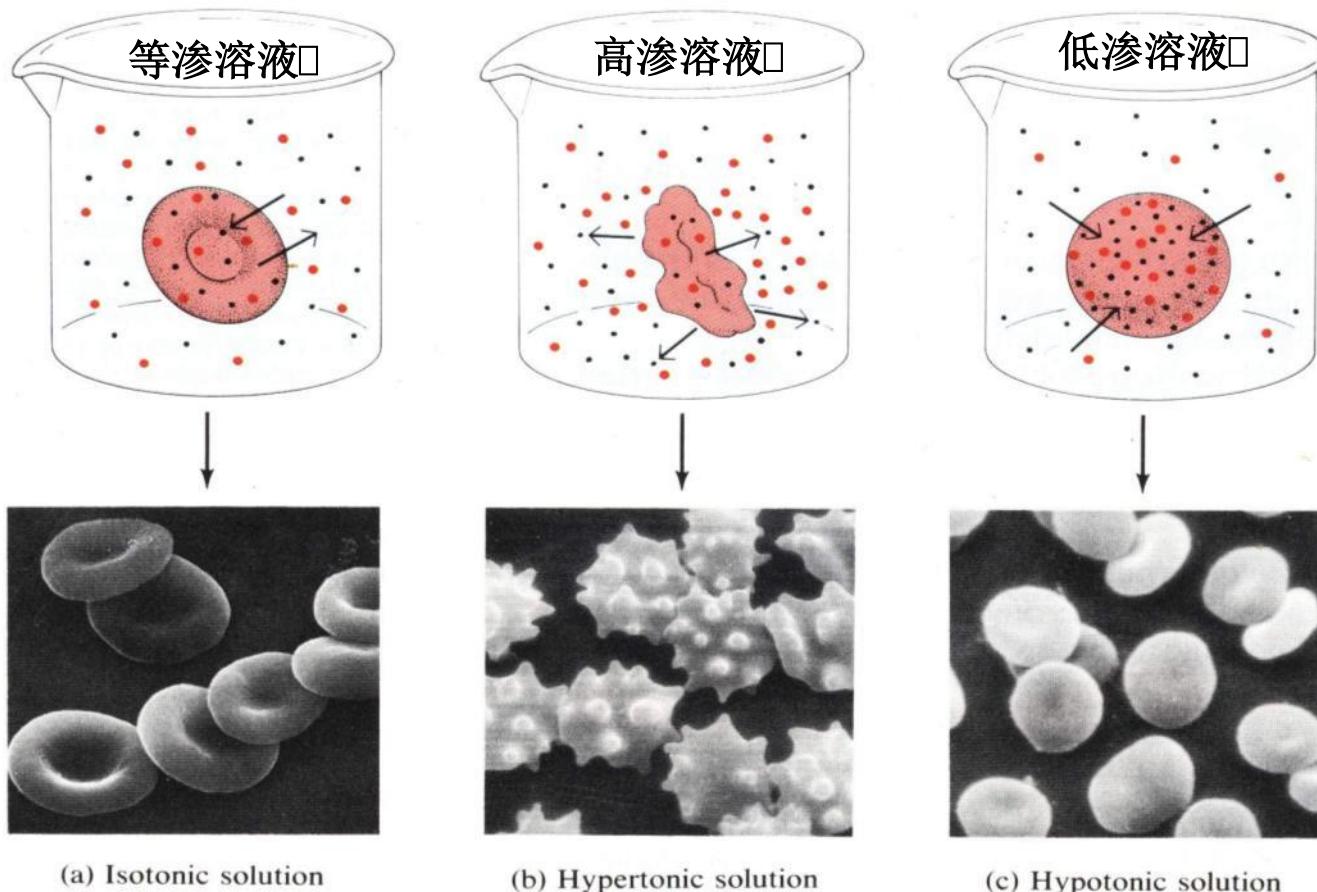
4.2.4.1 溶液渗透压的应用



透析液是一类含有多种离子和非离子物质的溶液，具有一定的渗透压，渗透压一般不低于血浆渗透压。□

血液透析俗称“人工肾”，即将血液与透析液分置于一人工合成的半透膜两侧，利用各自不同的浓度和渗透压互相进行扩散和渗透的治疗方法。血液透析可将患者体内多余水及代谢废物排出体外，并从透析液中吸收机体缺乏的电解质及碱基，以达到纠正水电解质及酸碱平衡的目的。

4. 2. 4. 2 输液和渗透

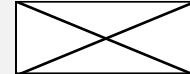


(a) Isotonic solution

(b) Hypertonic solution

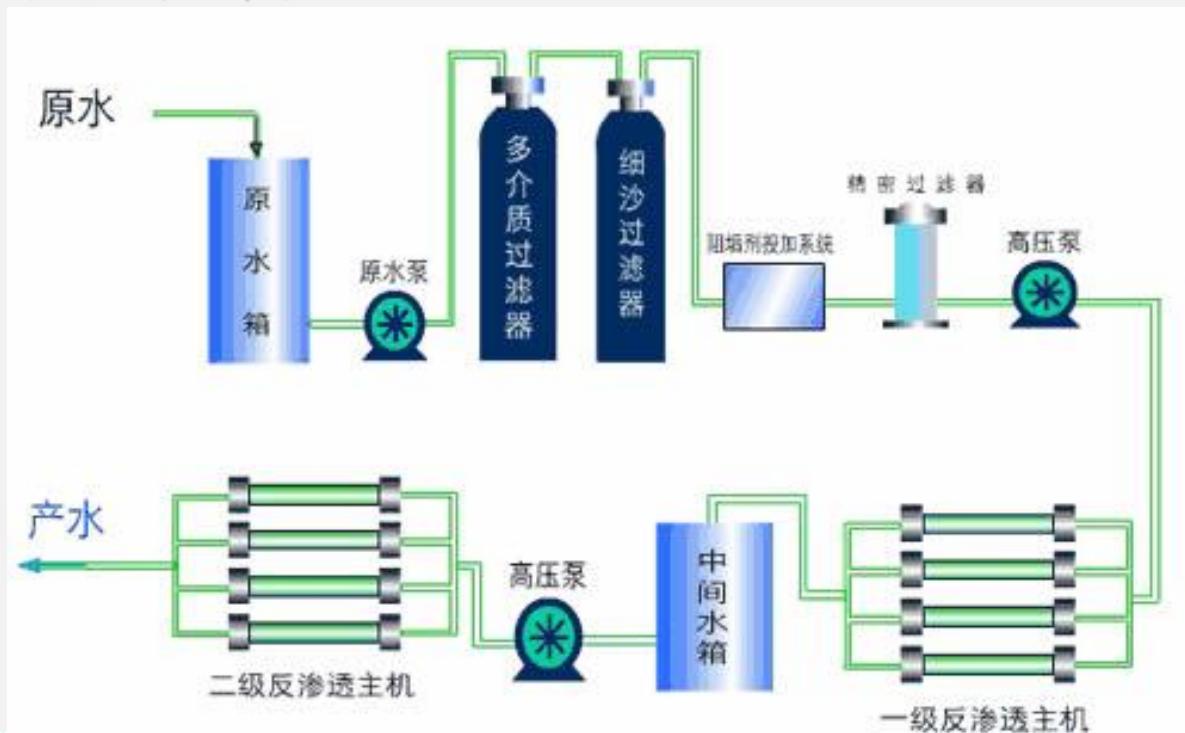
(c) Hypotonic solution

人体血液的渗透压约为780kPa，病人注射或输液时，使用0.92%的NaCl溶液 ($0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 或5%的葡萄糖溶液($0.28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，这两种溶液与红细胞和血浆都是等渗溶液（即渗透压相等）。



4. 2. 4. 3 反渗透技术

- 如果外加在溶液上的压力超过了渗透压，则反而会使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动，使纯溶剂的体积增加，这个过程叫做**反渗透**。
- 反渗透广泛应用于海水淡化、工业废水或污水处理和溶液的浓缩等方面。



4.3 相平衡

相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一。研究多相体系的平衡在化学、化工的科研和生产中有重要的意义，例如：溶解、蒸馏、重结晶、萃取、提纯及金相分析等方面都要用到相平衡的知识。

相图 (phase diagram) 表达多相体系的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化的图形，称为相图。

4. 3. 相平衡

1) 相的分类

相 (phase) 体系内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。体系中相的总数称为相数，用 f 表示。

气体，不论有多少种气体混合，只有一个气相。

液体，按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存。

固体，一般有一种固体便有一个相。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相（固体溶液除外，它是单相）。

4.3 相平衡

2) 自由度

自由度 (degrees of freedom) 确定平衡体系的状态所必须的独立强度变量的数目称为自由度, 用字母 f 表示。这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。

如果已指定某个强度变量, 除该变量以外的其它强度变量数称为**条件自由度**, 用 f^* 表示。

例如: 指定了压力, $f^* = f - 1$

指定了压力和温度, $f^{**} = f - 2$

4.3.1 纯物质的相图

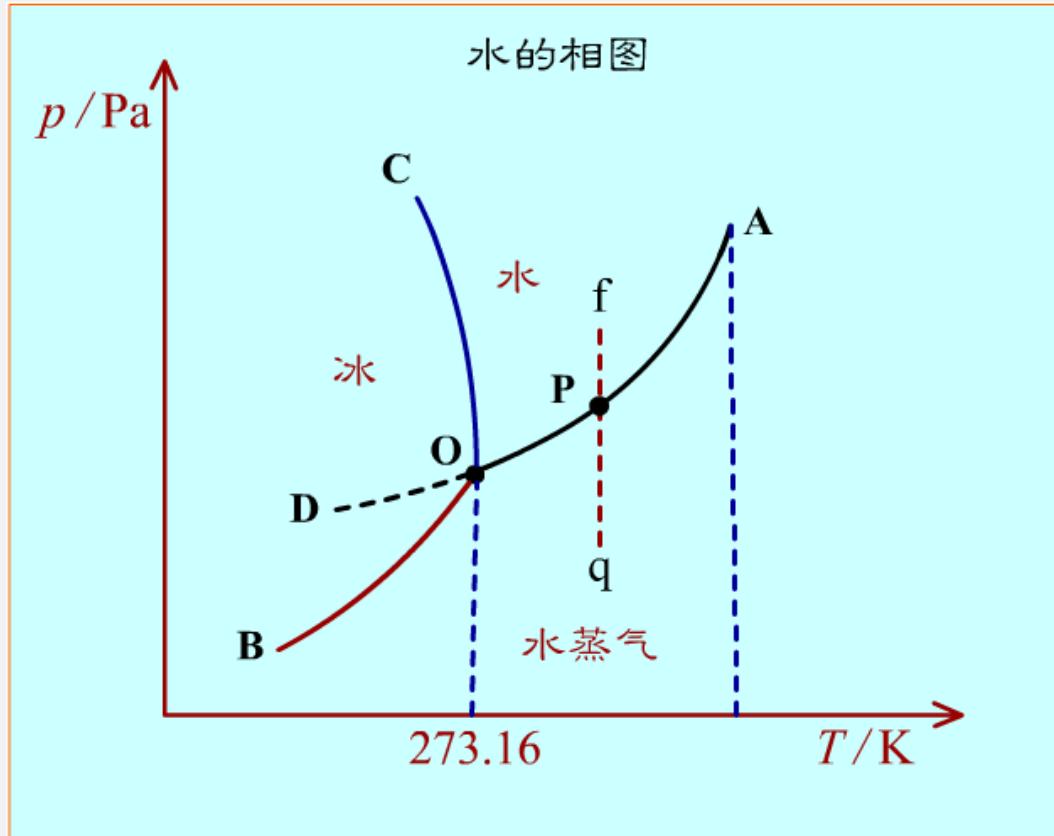
4.3.1.1 水的相图

水的相图是根据实验绘制的。图上有：

三个单相区

在气、液、固三个单相区，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。 Φ 表示相数， f 表示自由度。

$$\Phi = 1, f = 2$$



三条两相平衡线 $\Phi = 2, f = 1$ ，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由体系自定。

4.3.1.1 水的相图

OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。它不能任意延长，终止于临界点。临界点 $T = 647 \text{ K}$, $p = 2.2 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，这时气-液界面消失。高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

OB 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至0 K附近。

OC 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。即同质多晶现象（P109）。OC具有很小的负值斜率（冰的密度小于水的密度）。

4. 3. 1. 1 水的相图

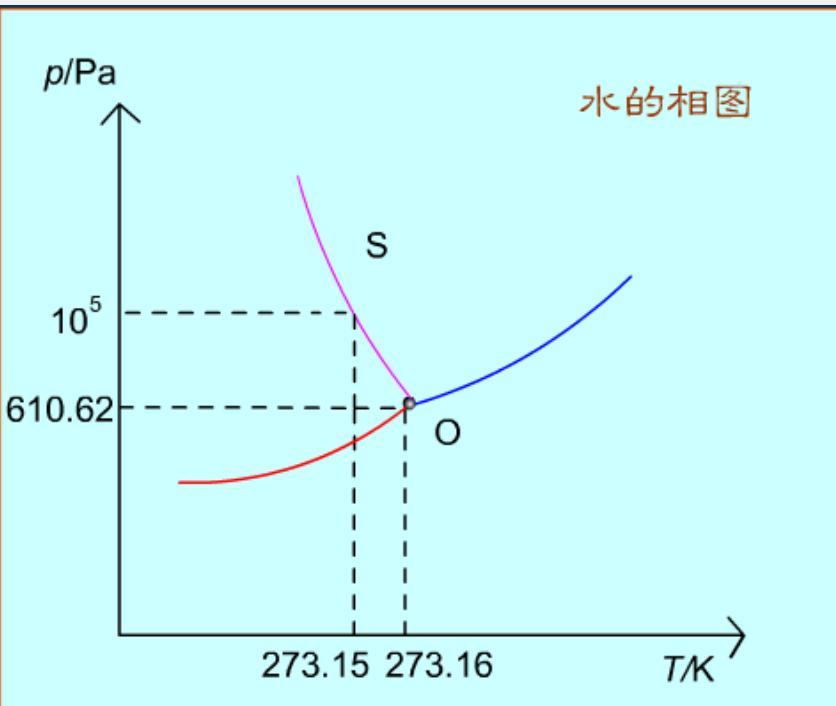
OD 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以OD线在OB线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

0点 是三相点 (triple point)，气-液-固三相共存， $F = 3, f = 0$ 。三相点的温度和压力皆由体系自定。

H_2O 的三相点温度为273. 16 K，压力为610. 62 Pa。

4.3.1.2 三相点与冰点的区别

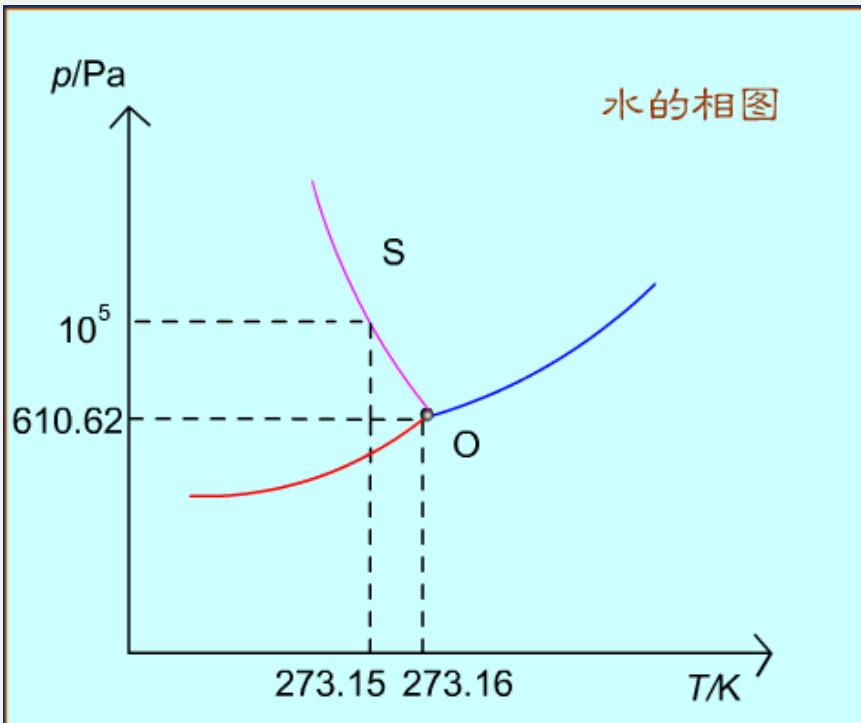
三相点是物质自身的特性，不能加以改变，如 H_2O 的三相点 $T = 273.16 \text{ K}$, $p = 610.62 \text{ Pa}$ 。冰点指的是水在一个标准大气压 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下的凝固点，也就是 273.15 K 。在不同的大气压下，冰点不同。



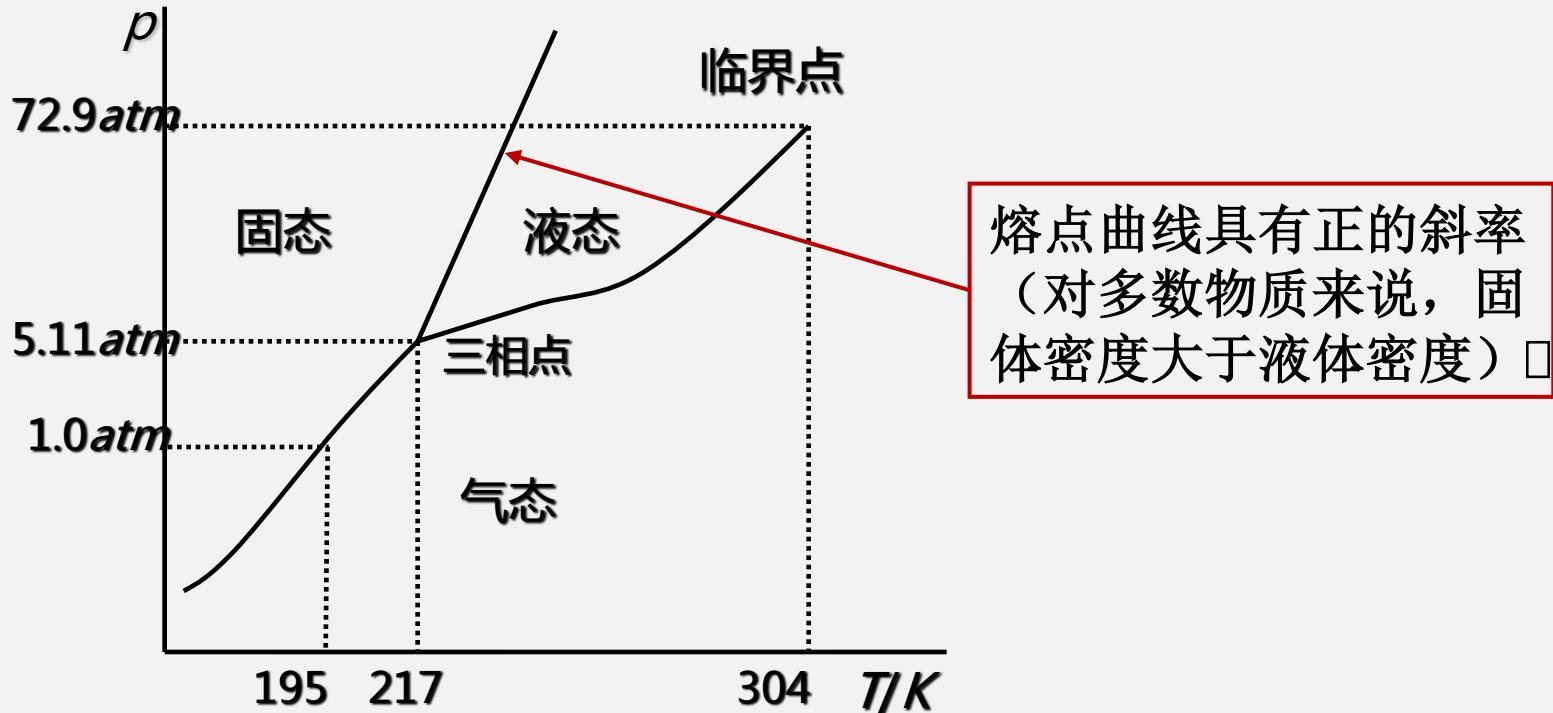
4.3.1.2.三相点与冰点的区别

冰点温度比三相点温度低0.01K是由以下因素造成的：

- (1) 因外压增加，使凝固点下降 0.00748 K；
- (2) 因水中溶有空气，使凝固点下降 0.00241 K。



4.3.2.3 CO_2 的相图



CO_2 的三相点对应的压力是 518 kPa ，因此在低于这一压力的条件下不可能存在液态的 CO_2 ；同时，在 195 K 时，其蒸气压就达到了 101 kPa ，因此在常温下，暴露在大气中的固体 CO_2 就会“沸腾”（即升华）。所以，固体 CO_2 也俗称为干冰。

4. 3. 2. 混合物的相图

混合物相图一般以温度为纵轴、以某一组分的摩尔分数为横轴，这种相图由实验得到。

基本原理：二组分体系 $C=2$ ，指定压力不变，

$$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi \quad (\text{Gibbs相律})$$

$\Phi = 1 \quad f^* = 2 \quad \text{双变量体系}$

$\Phi = 2 \quad f^* = 1 \quad \text{单变量体系}$

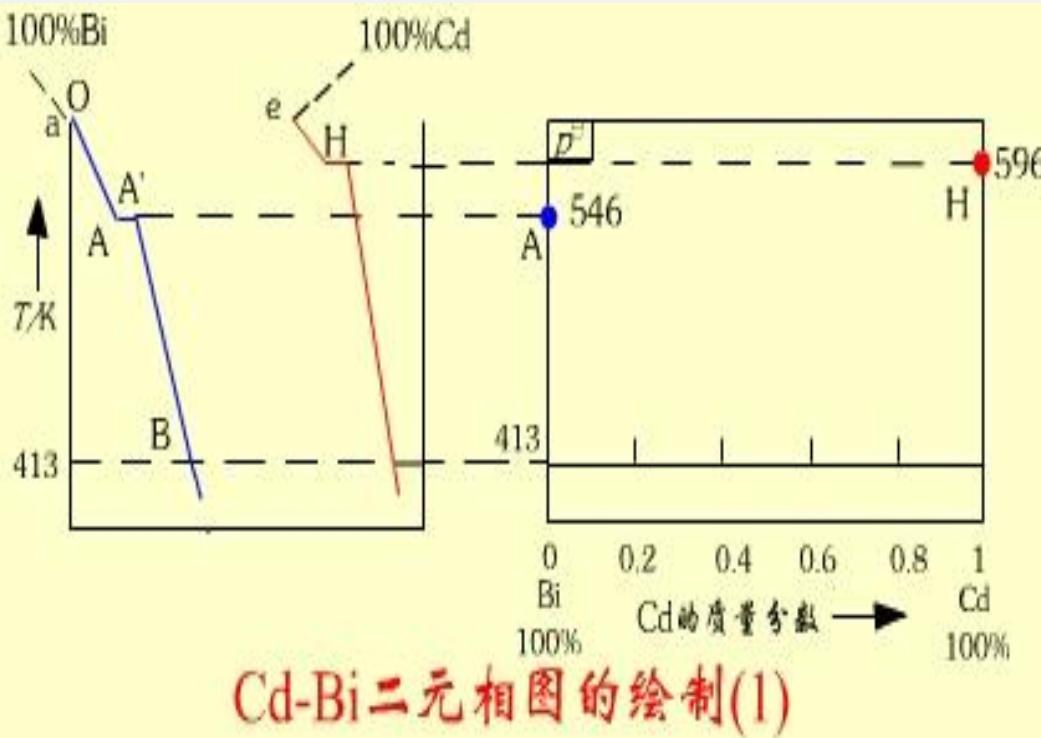
$\Phi = 3 \quad f^* = 0 \quad \text{无变量体系}$

在常压下，测定不同组成液体混合物的沸点得到其相图上的液体-蒸气平衡曲线；测定不通组成液体混合物中某一固体的沉淀温度得到液-固平衡曲线，合二为一即可得到比较完整的二元混合物相图。这种相图较复杂，实际应用中只需取一部分构成比较简单的二元混合物相图，主要包括液体-固体相图、液体-液体相图和液体-蒸气相图。

4.3.2.1 Cd-Bi二元相图的绘制 (液-固相图)

1. 标出纯Bi和纯Cd的凝固点

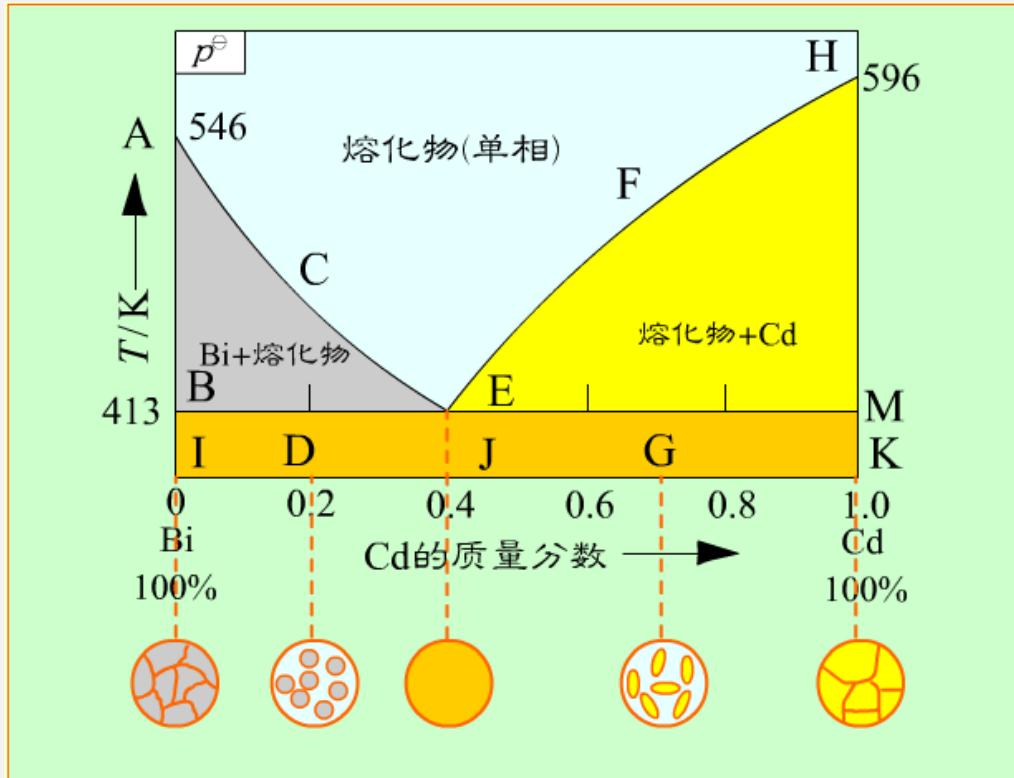
将100%Bi的试管加热熔化，记录步冷曲线，如a所示。在546K时出现水平线段，这时有Bi (s)出现，凝固热抵消了自然散热，体系温度不变，



这时条件自由度 $f^* = C + 1 - F = 1 + 1 - 2 = 0$ 。当溶液全部凝固， $F = 1, f^* = 1$ ，温度继续下降。所以546 K是Bi的熔点。同理，在步冷曲线e上，596 K是纯Cd的熔点。分别标在 $T-x$ 图上。

4.3.2.2 Cd-Bi二元相图的绘制 (液-固相图)

2. 标出不同组分含量混合物中一相的凝固点



将A, C, E点连接, 得到Bi(s)与溶液两相共存的液相组成线;
 将H, F, E点连接, 得到Cd(s)与溶液两相共存的液相组成线;
 将D, E, G点连接, 得到Bi(s), Cd(s)与溶液共存的三相线; 溶液的组成由E点表示。

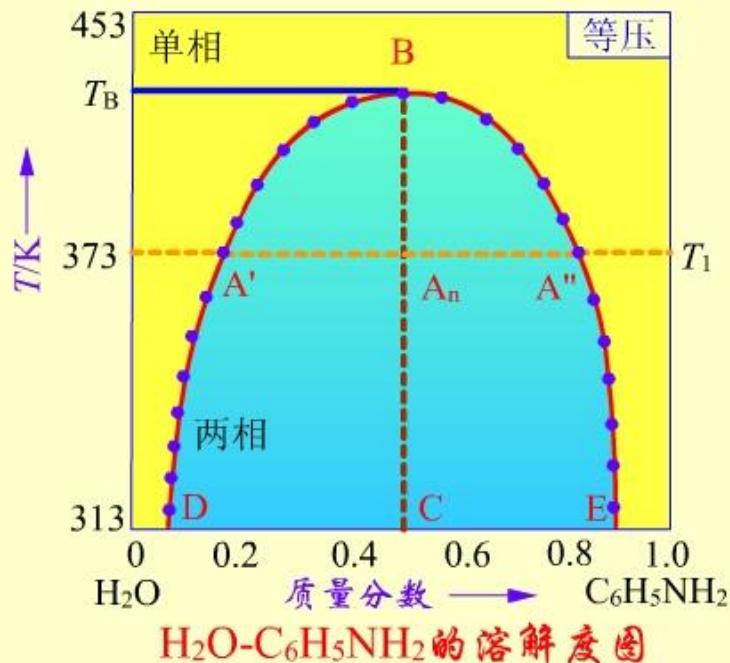
4.3.3 部分互溶的双液系 (液-液相图)

(1) 具有最高会溶温度

$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 体系在常温下只能部分互溶, 分为两层。

下层是水中饱和了苯胺, 溶解度情况如图中左半支所示; 上层是苯胺中饱和了水, 溶解度如图中右半支所示。升高温度, 彼此的溶解度都增加。到达B点, 界面消失, 成为单一液相。

B点温度称为最高临界会溶温度 (critical consolute temperature) T_B 。温度高于 T_B , 水和苯胺可无限混溶。



4. 3. 3 液体-液体相图

部分互溶的双液系

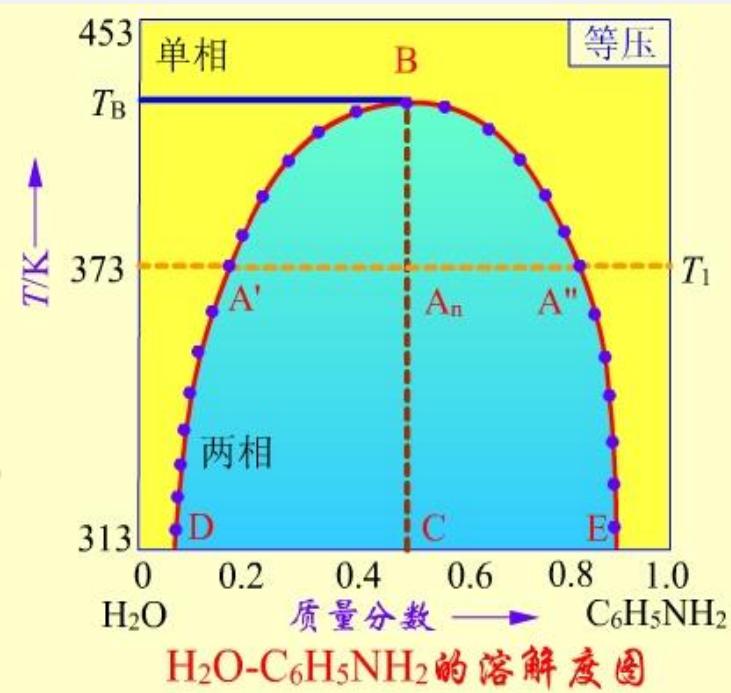
帽形区外，溶液为单一液相，
帽形区内，溶液分为两相。

在373 K时，两层的组成为
为A' 和A''，称为共轭层

(conjugate layers)，A' 和A''
称为共轭配对点。A_n是共轭层组
成的平均值。

所有平均值的连线与平衡曲线的交点为临界会溶温度。

会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，可
以用来选择合适的萃取剂。



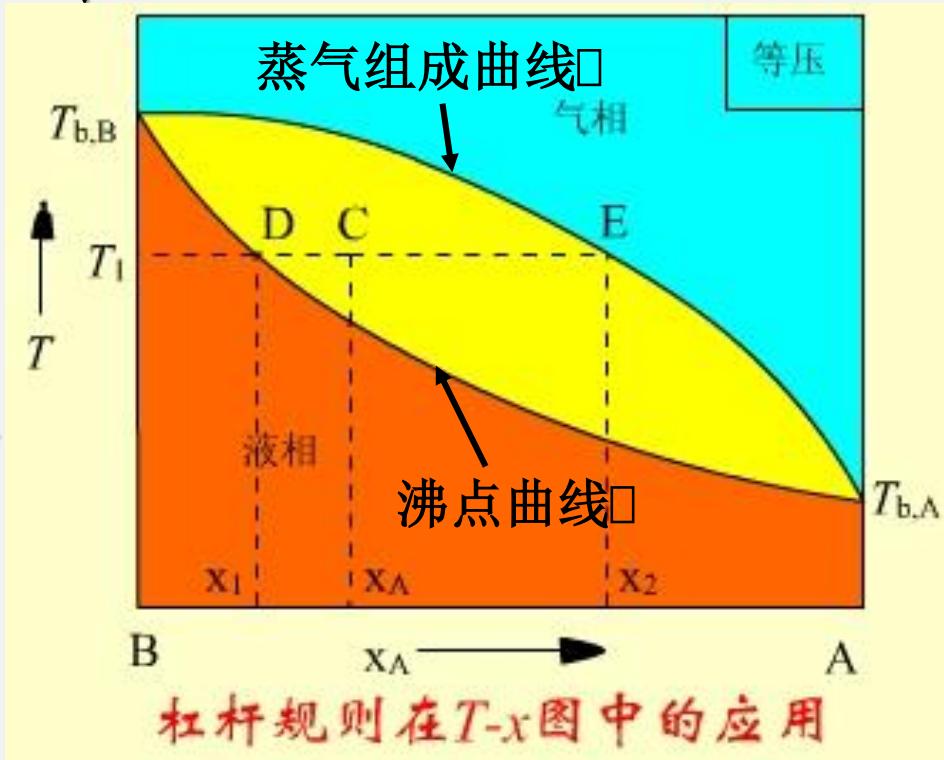
4. 3. 4. 液体-蒸气相图

液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算，即以物系点C为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，这就是可用于任意两相平衡区的杠杆规则。即

$$n_1 \cdot CD = n_g \cdot CE$$

或 $m_1 \cdot CD = m_g \cdot CE$

可以用来计算两相的相对量（总量未知）或绝对量（总量已知）。



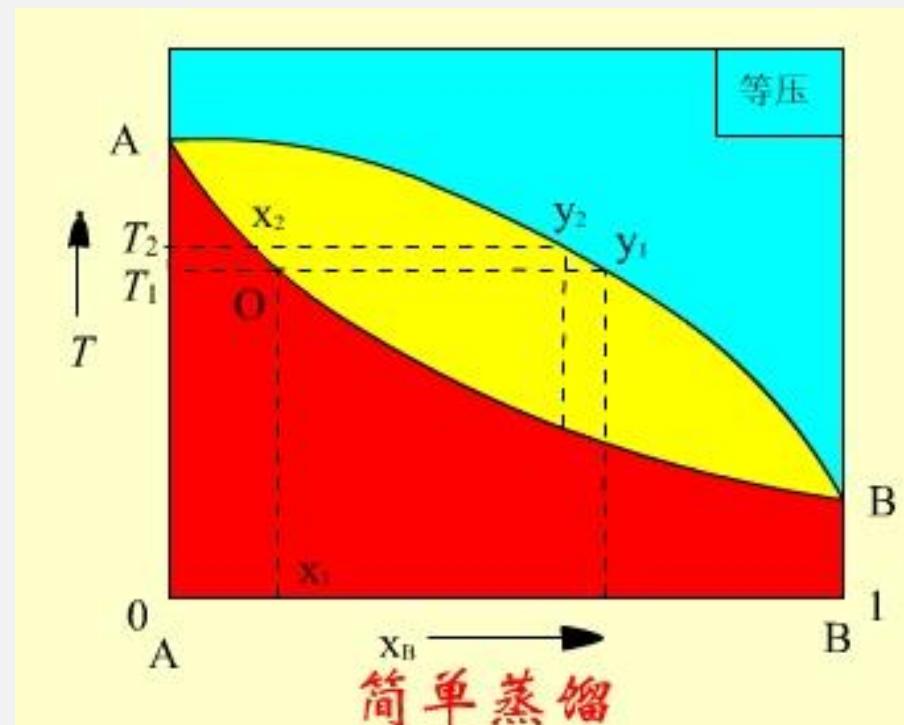
4. 3. 5. 蒸馏（或精馏）原理

简单蒸馏

简单蒸馏只能把双液系中的A和B粗略分开。

在A和B的 $T-x$ 图上，纯A的沸点高于纯B的沸点，说明蒸馏时气相中B组分的含量较高，液相中A组分的含量较高。

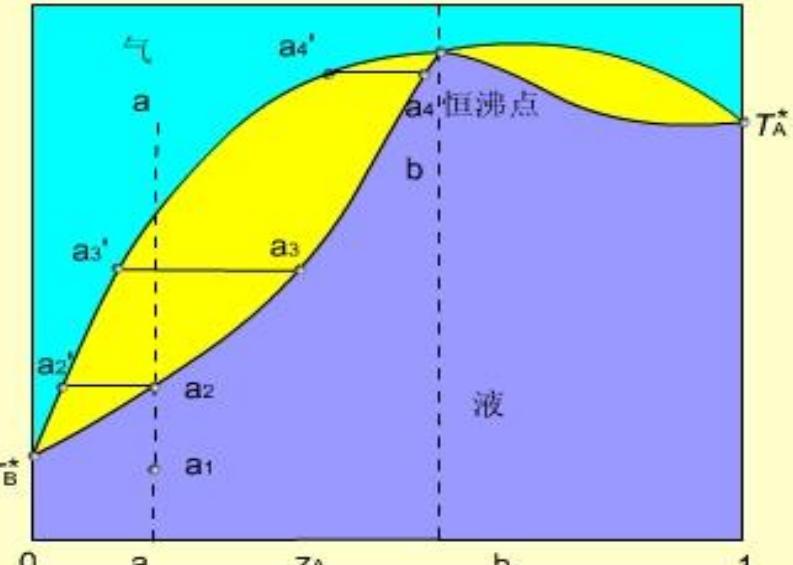
一次简单蒸馏，馏出物中B含量会显著增加，剩余液体中A组分会增多。



4. 3. 6. 非理想的完全互溶双液系

最高恒沸点混合物

在 $T-x(y)$ 图上, 处在最高恒沸点时的混合物称为**最高恒沸混合物** (high-boiling azeotrope)。



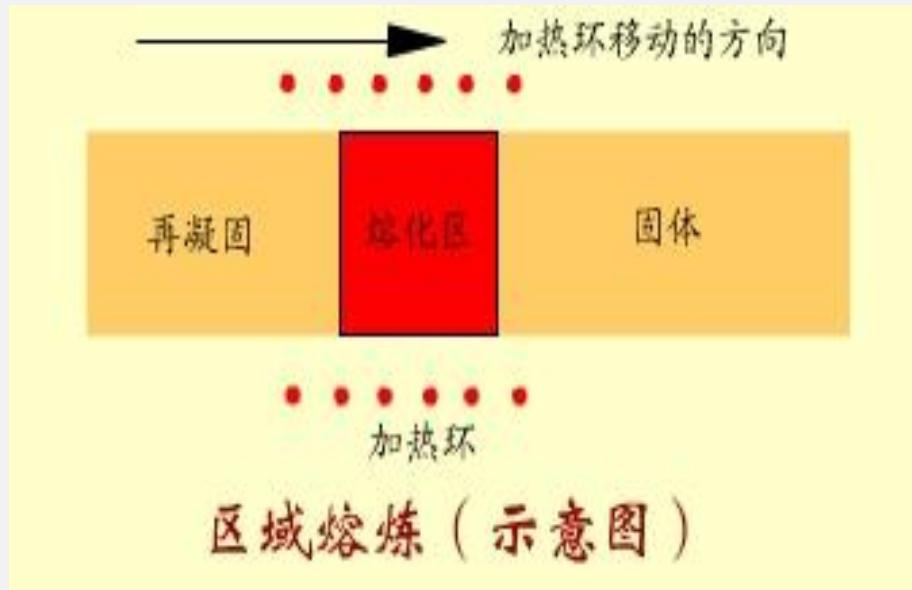
最高恒沸混合物

它是混合物而不是化合物, 其组成在定压下有定值。改变压力, 最高恒沸点的温度和组成也随之改变。

属于此类的体系有: $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 等。在标准压力下, $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 的最高恒沸点温度为 381.65 K, 含 HCl 20.24%, 分析上常用来作为标准溶液。

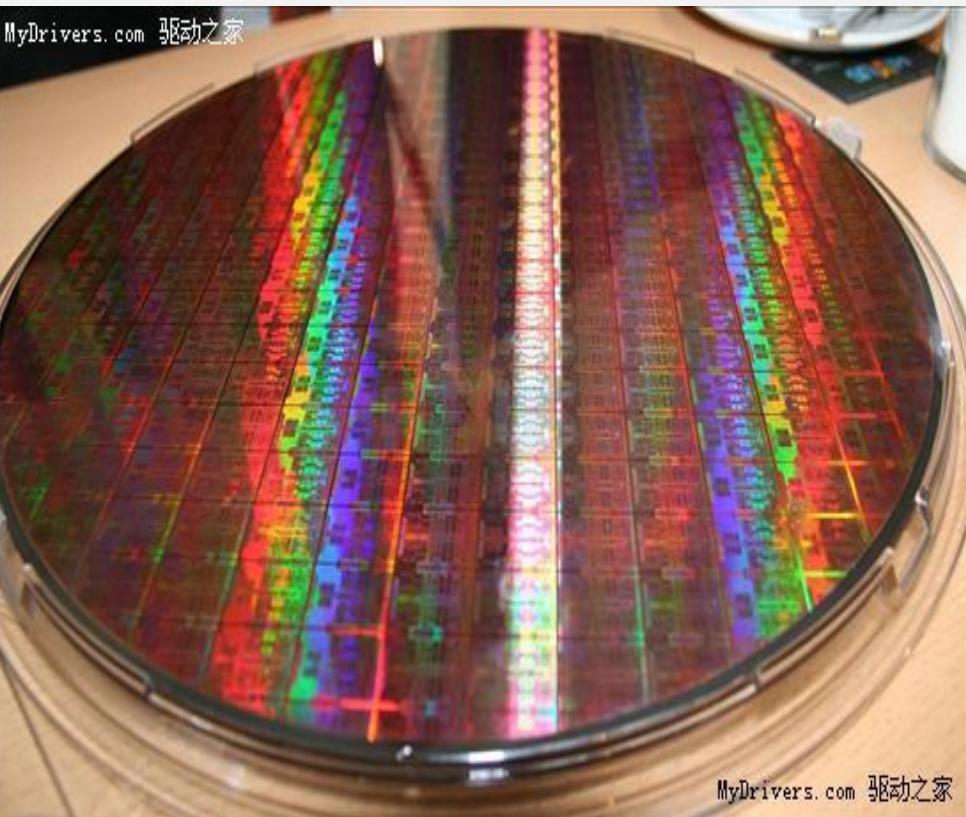
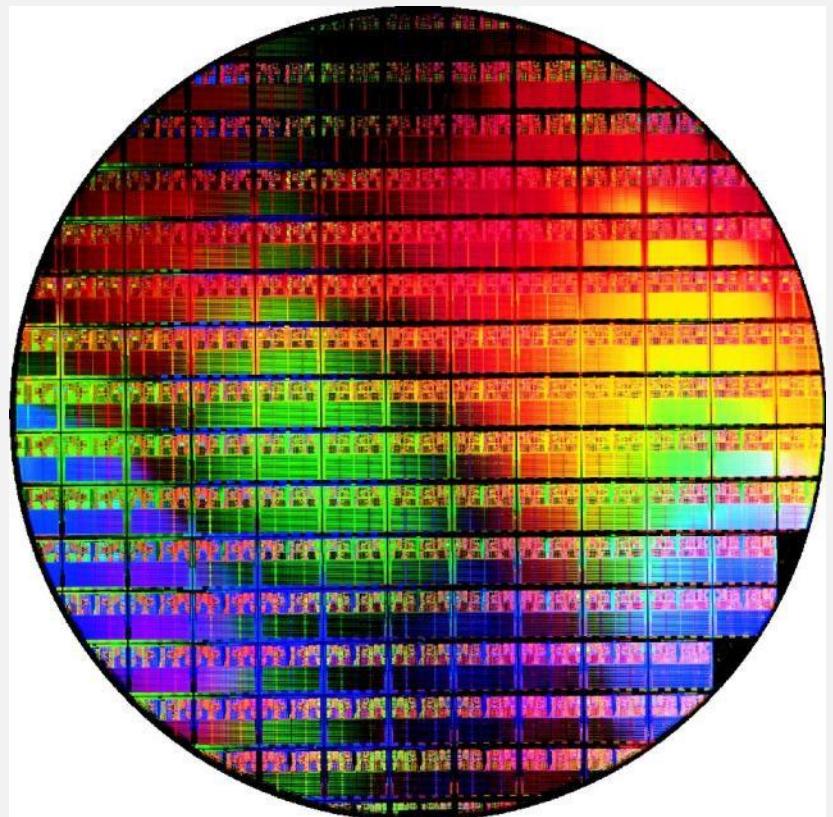
4. 3. 7. 区域熔炼 (zone melting)

区域熔炼是制备高纯物质的有效方法。可以制备8个9以上的半导体材料（如硅和锗），5个9以上的有机物，或将高聚物进行分级。



一般是将高频加热环套在需精炼的棒状材料的一端，使之局部熔化，加热环再缓慢向前推进，已熔部分重新凝固。由于杂质在固相和液相中的分布不等，用这种方法重复多次，杂质就会集中到一端，从而得到高纯物质。

4.3.7.1 高纯硅——晶圆



MyDrivers.com 驱动之家



4.4 溶液中的酸碱平衡

4.4.1 酸碱理论简介

4.4.2 酸碱的解离平衡

4.4.3 缓冲溶液及其应用

4.4.0 纯水的解离平衡及溶液酸碱性

- 纯水是一种很弱的电解质，存在着下列离解平衡：



- 其平衡常数表达式：

$$K^{\$} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

- 因水的离解很少， $[H_2O]$ 可视为常数，则有

$$K_w^{\$} = K^{\$} [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

- $K_w^{\$}$ 称为水的离子积(常数)。已精确测定过纯水中的 H^+ 浓度。在22°C时，纯水中含有 $c(H^+) = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 因此， $K_w^{\$} = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$
- 和其它弱电解质的离解有些不同，水离解时吸收的热量较多。故水的 $K_w^{\$}$ 随温度的上升，有较大的增加。

4.4.0. 纯水的解离平衡及溶液酸碱性

- $K_w^{\$}$ 值应不受 H^+ 和 OH^- 离子浓度的影响。也就是说在水溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的乘积总是等于 $K_w^{\$}$ 。因此，我们可以用 H^+ 浓度来表示水溶液的酸碱性。在 18—25°C 范围内：

- 纯水 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 7$
- 酸性溶液 $[H^+] > [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH < 7$
- 碱性溶液 $[H^+] < [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH > 7$
- 在工农业生产和科学实验中，常会用 pH 值表示水中 H^+ 离子浓度。

4.4.0.3.水溶液中的单相离子平衡

根据解离度的大小，将电解质分为强电解质和弱电解质两类。强电解质在水中全部解离，而弱电解质在水溶液中只有部分解离，大部分仍以分子形式存在。弱电解质在水溶液中存在解离平衡。

水溶液中的单相离子平衡一般分为酸、碱的解离平衡及配离子的解离平衡两类。

4.4.1. 酸碱理论简介

酸和碱的定义经历了一个相当长的时间过程，随着对电解质理论的认识，依次提出了：

- 1) 酸碱电离理论 (1884年)；
- 2) 酸碱质子理论 (1923年)；
- 3) Lewis酸碱电子理论 (1923年)；
- 4) 软硬酸碱理论 (1956年)。

4.4.1.1. 酸碱电离理论

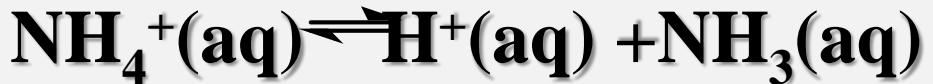
- 根据电离理论，解离时所生成的正离子全部都是 H^+ 的化合物，叫做酸；所生成的负离子全部是 OH^- 的化合物，则称做碱。
- 按照电离理论， NH_3 被认为是碱； Na_2CO_3 被认为是盐。虽然两者的水溶液都呈碱性，而且 Na_2CO_3 俗称纯碱。
- 酸碱电离理论的缺陷：
 - 把酸、碱的定义局限于以水为溶剂的系统。
 - 无法解释 NH_3 、 Na_2CO_3 均不含 OH^- ，也具有碱性。

4.4.1.2.酸碱质子理论

- 酸碱质子理论又称为质子传递理论
- 该理论认为：凡能给出质子的物质(分子或离子)都是酸；凡能与质子结合的物质都是碱。
- 酸是质子的给体，而碱是质子的受体。
- 酸碱质子理论对酸碱的区分只以 H^+ 为判据，认为 NH_3 和 Na_2CO_3 中的 CO_3^{2-} 都是碱，两者水溶液pH值的计算均使用同一简单公式。
- 酸碱质子理论扩大了酸碱的范围，它比电离理论更广泛，其酸碱的定义只以 H^+ 为判据，与溶剂无关。

4.4.1.2. 酸碱质子理论

如在水溶液中



酸、碱可以是分子，也可以是离子。酸给出质子后可以再结合质子，因此酸给出质子后就变为碱：





4.4.1.3 酸碱电子理论

与酸碱质子理论同年，Lewis提出：
凡能接受电子对的物质称为路易斯酸

凡能给出电子对的物质称为路易斯碱

该广义的酸碱理论，在配位化学和有机化学中得到应用普遍。

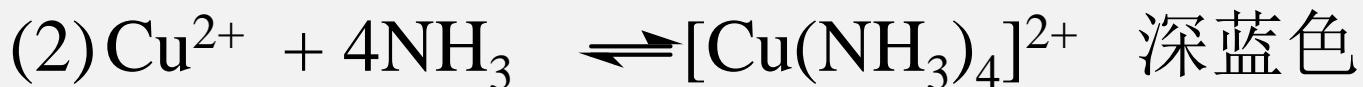


Gilbert Newton Lewis using a slide rule at his desk

4.4.1.3. 酸碱电子理论



酸 + 碱 = 酸碱加合物



酸 碱 加合物

酸碱电子理论摆脱了酸必须含有 H^+ 的限制，应用范围更广。但电子理论主要是定性说明，而质子理论可用于定量计算，因此电子理论并不能取代质子理论。

4.4.2. 酸碱的解离平衡

- 除少数强酸、强碱外，大多数酸和碱溶液中存在着解离平衡，即没有完全电离，其平衡常数又叫做解离常数，弱酸和弱碱的解离常数可分别用 K_a 和 K_b 表示，其值可用热力学数据求出，也可由实验测定。



- 若以HA代表弱酸，可写成如下通式：
- 一元酸： $\text{HA(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$
- 其解离常数为： $K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

4.4.2.1 酸和碱的共轭关系

- 根据质子理论, 酸 \rightleftharpoons 质子 + 碱
- 上面这种相互依存、相互转化的关系叫做酸碱的共轭关系。
- 酸失去质子后形成的碱叫做该酸的共轭碱, 例如 NH_3 是 NH_4^+ 的共轭碱。
- 碱结合质子后形成的酸叫做该碱的共轭酸。
- 例如 HCO_3^- 是 CO_3^{2-} 的共轭酸

4.4.2.1. 酸和碱的共轭关系

- 酸与它的共轭碱(或碱与它的共轭酸)一起叫做共轭酸碱对。
- 任何共轭酸碱的解离常数之间都有同样的关系，即：

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

- K_a 、 K_b 互成反比.
- 这体现了共轭酸碱之间的强度的关系，酸越强，其共轭碱越弱，强酸(如HCl、HNO₃)的共轭碱(Cl⁻、NO₃⁻)碱性极弱. 可认为是中性的。

4.4.2.1. 酸和碱的共轭关系

共轭酸碱对具有对立统一的辩证关系



$$K_b = \frac{\{c^{eq}(HAc) / c^\$ \} \{c^{eq}(OH^-) / c^\$ \}}{\{c^{eq}(Ac^-) / c^\$ \}}$$



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

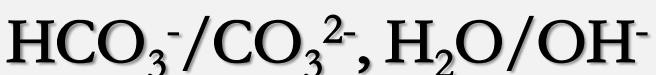
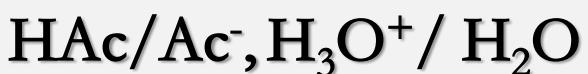
对任意酸碱
对均成立

因此有

$$K_a \cdot K_b = \{c^{eq}(H^+) / c^\$ \} \{c^{eq}(OH^-) / c^\$ \} = K_w = 10^{-14}$$

4.4.2.1. 酸和碱的共轭关系

典型的共轭酸碱对



4.4.2.2. 酸和碱在水溶液中的解离度

解离度 α =解离的摩尔数/初始摩尔数



$$K_a(HA) = \frac{(ca)^2}{c(1-a)} \approx ca^2 \quad a = \sqrt{K_a / c}$$

如上式所示：溶液的解离度 a 与其浓度 c 平方根成反比。即浓度越稀，解离度越大，这个关系式叫做稀释定律。

注意：

K_a 与电解质的浓度 c 无关；

同类电解质， K_a 越大，电解质越强；

精确计算：解一元二次方程。

对于强酸强碱，一般认为解离度为100%。

4.4.2.3 酸碱溶液的pH值计算

设一元弱酸HA的浓度为 c , 解离度为 α



起始浓度 c 0 0

平衡浓度 $c(1-\alpha)$ ca ca

$$K_a = \frac{(ca/c^{\$})^2}{c(1-\alpha)/c^{\$}} = \frac{ca^2}{(1-\alpha)} \approx ca^2 \quad a = \sqrt{K_a/c}$$

因此 $c(H^+) = c\sqrt{K_a/c} = \sqrt{K_a c}$

同理, 对于一元弱碱: $c(OH^-) = c\sqrt{K_b/c} = \sqrt{K_b c}$

溶液的酸度(H^+ 离子浓度)常用pH表示, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+/c^{\square})$, 溶液的碱度(OH^- 离子浓度)可用pOH表示。

4.4.2.3. 酸碱溶液的pH值计算

醋酸是弱酸，其 25°C 时 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ ，那么
 0.1mol dm^{-3} 的醋酸溶液中的pH值应为：

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = c\alpha = \sqrt{K_a \cdot c} \approx 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} \approx -\lg(1.33 \times 10^{-3}) = 2.88$$

$$\alpha \approx 1.33 \times 10^{-3} / 0.100 = 1.33 \times 10^{-2}$$

注意：pH计算时应注明温度、解离方程式。不做特别说明时为 25°C 。

4.4.2.3. 酸碱溶液的pH值计算

例1. 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 氨水溶液的 $[\text{OH}^-]$ 和pH值($K_b = 1.79 \times 10^{-5}$)。

解: 设 $[\text{OH}^-] = x$



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

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.10 - x} = 1.79 \times 10^{-5}$$

$$\because c / K_b > 400$$

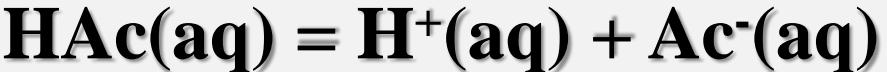
$$\therefore x = [\text{OH}^-] \approx \sqrt{1.79 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.34 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg[\text{OH}^-]) = 11.1$$

4.4.2.3. 酸碱溶液的pH值计算

例2 已知HAc的 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ ，计算3.0%米醋(含HAc浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的pH。

解：设米醋溶液中 H^+ 的平衡浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $0.50 - x$ x x

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

$$\because K_a / c < 10^{-4} \quad \therefore 0.50 - x \approx 0.5$$

$$K_a = \frac{(x)^2}{0.5} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.5} = 2.97 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{H}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)/c^\square = -\lg(2.97 \times 10^{-3}) = 3 - 0.47 = 2.53$$

4.4.2.4 多元酸碱在水中的解离平衡

- 多元酸的解离是分级进行的、每一级都有一个解离常数，以H₂S为例，其解离过程按以下两步进行。一级解离为：
- H₂S(aq)=H⁺(aq)+HS⁻(aq) (1)
- HS⁻(aq)=H⁺(aq)+ S²⁻(aq) (2)

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

4.4.2.4 多元酸碱在水中的解离平衡

一般情况下，二元酸的 $K_{a2} \ll K_{a1}$ 。

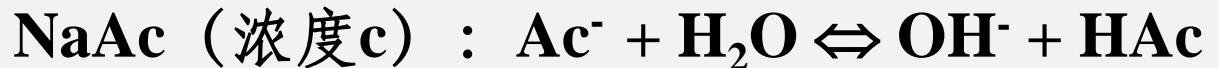
H_2S 的二级解离使 HS^- 进一步给出 H^+ ，这比一级解离要困难得多。

因为带有两个负电荷的 S^{2-} 对 H^+ 的吸引比带一个负电荷的 HS^- 对 H^+ 的吸引要强得多。又由于一级解离所生成的 H^+ 促使二级解离的平衡强烈地偏向左方，所以二级解离的解离度比一级解离要小得多。

4.4.2.5 盐的酸碱性

纯水及少数盐的溶液呈中性，大多数盐溶液呈酸性或碱性。这是由于盐的水解：盐的离子与水解离出的 H^+ or OH^- 发生反应。水解常数 K_b

①强碱弱酸盐



$$K_b = \frac{c(HAc) \cdot c(OH^-)}{c(Ac^-)} = K_w / K_a$$

$$\text{因为 } c(OH^-) = c(HAc),$$

$$c(Ac^-) = c - c(OH^-) \approx c$$

$$K_b = c(OH^-)^2 / c$$

$$\text{所以, } c(OH^-) = \sqrt{K_w \cdot c / K_a} \quad pH = 7 + (pK_a + \lg c) / 2$$

4.4.2.5 盐的酸碱性

②强酸弱碱盐



$$K_a = \frac{c(NH_3 \cdot H_2O) \cdot c(H^+)}{c(NH_4^+)} = K_w / K_b$$

$$c(NH_3 \cdot H_2O) = c(H^+)$$
$$c(NH_4^+) = c - c(H^+) \approx c$$

$$K_a = c^2(H^+)/c \quad c(H^+) = \sqrt{K_w \cdot c / K_b} \quad pH = 7 + (pK_b - \lg c) / 2$$

③强酸强碱盐

强酸强碱盐不发生水解，其溶液基本上呈中性。如 $NaCl$ 溶液、 KCl 溶液等。

4.4.2.5 盐的酸碱性

④弱酸弱碱盐



$$\begin{aligned}
 K_h &= \frac{c(NH_3 \cdot H_2O) \cdot c(HAc)}{c(NH_4^+) \cdot c(Ac^-)} \\
 &= \frac{c(HAc)}{c(H^+) \cdot c(Ac^-)} \cdot \frac{c(NH_3 \cdot H_2O)}{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)} \cdot [c(H^+) \cdot c(OH^-)] \\
 &= K_w / (K_a \cdot K_b)
 \end{aligned}$$

因为 $c(NH_3 \cdot H_2O) = c(HAc)$, $c(NH_4^+) = c(Ac^-)$

$$K_h = c^2(HAc) / c^2(Ac^-) = c^2(H^+) / (K_a)^2$$

$$c(H^+) = \sqrt{(K_w \cdot K_a) / K_b}$$

4.4.3. 缓冲溶液及其应用

缓冲溶液

定义：

在弱酸中加入该酸的共轭碱或在弱碱中加入该碱的共轭酸所构成的溶液叫做缓冲溶液 (*buffer solution*)。

性质：

其pH值能在一定范围内不因稀释或外加的少量酸或碱而发生显著变化，对外加的酸和碱具有缓冲的能力，即缓冲溶液可以抵抗外加少量酸、碱，而pH值变化不大。

4.4.3 .1 缓冲溶液的组成

- 共轭碱与H⁺结合生成共轭酸；外加少量碱，平衡向右移动，共轭酸转变成共轭碱和H⁺。其中的共轭酸如HAc、HF、NH₄⁺、H₂PO₄⁻等起抵抗碱的作用；共轭碱如Ac⁻、F⁻、NH₃、HPO₄²⁻等则起抵抗酸的作用。
- 缓冲对
- 组成缓冲溶液的一对共轭酸碱，如HAc和Ac⁻、NH₄⁺和NH₃、H₂PO₄⁻和HPO₄²⁻等均称为缓冲对。

4.4.3 .2 缓冲溶液的作用机制

例如，在HAc与Ac⁻组成的缓冲溶液中，存在如下平衡



在该缓冲溶液中，存在大量的HAc和Ac⁻：

- ① 加入少量H⁺时，与Ac⁻作用，c(H⁺)几乎不变。
- ② 加入少量OH⁻时，与HAc作用，c(H⁺)几乎不变。
- ③ 适当稀释时，HAc解离增大，c(H⁺)几乎不变。

4.4.3.3. 缓冲溶液的pH值

对于一缓冲对，



- 其pH值取决于缓冲对或共轭酸碱对中的 K_a 值以及缓冲对的两种物质浓度之比值，即：

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{\text{(共轭酸)}}}{c_{\text{(共轭碱)}}}$$

- 缓冲对中任一种物质的浓度过小都会使溶液丧失缓冲能力。一般共轭酸碱对的浓度比值取0.1—10之间为好，如果此比值为1，则有 $pH = pK_a$ 。

4.4.3.4 缓冲溶液的缓冲容量

- 当缓冲溶液中加入大量的强酸或强碱，溶液中的弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸中的一种消耗将尽时，就失去缓冲能力了。所以，缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。
- 缓冲能力用**缓冲容量**表示，即为改变缓冲溶液单位pH值时所添加的强酸或强碱的物质的量，常用 β 表示。

$$\beta = \frac{dn_{Base}}{d_{pH}} = -\frac{dn_{Acid}}{d_{pH}}$$

规律：当缓冲溶液各组分浓度相同时，缓冲溶液的总浓度越大， β 越大；当缓冲溶液总浓度相同时，各组分浓度比为1:1时， β 最大。

4.4.3.5. 缓冲溶液的配制

- 在选择具有一定pH值的缓冲溶液时，应当选用 pK_a 接近或等于该pH值的弱酸与其共轭碱的混合溶液。
- 例如，如果需要pH=5左右的缓冲溶液，选用HAc-Ac⁻(HAc-NaAc)的混合溶液比较适宜，因为HAc的 $PK_a=4.75$ ，与所需的pH值接近。

缓冲溶液的有效缓冲范围：

$$pH = (pK_{a(b)}^{\$} \pm 1)$$

4.4.3. 5.缓冲溶液的配制

例1. 用HAc+NaAc配制pH=4.0的缓冲溶液，求所需
 C_{HAc}/C_{NaAc} 的比值。

解：

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{HAc}}{c_{NaAc}}$$

$$4.0 = -\lg(1.75 \times 10^{-5}) - \lg \frac{c_{HAc}}{c_{NaAc}}$$

所以 $\frac{c_{HAc}}{c_{NaAc}} = 5.75$

4.4.3. 5. 缓冲溶液的配制

例2. 试配制一缓冲溶液，能维持pH=10.2左右。

解：根据题意，应配制一种碱性缓冲溶液，首先要选择合适的弱碱。

$$pH = (14 - pK_b) \pm 1 \Rightarrow pK_b = (14 - 10.2) \pm 1 = 3.8 \pm 1$$

$$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 的 } pK_b = -\lg(1.71 \times 10^{-5}) = 4.77$$

所以可选 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 体系。

$$10.2 = 14.0 - 4.77 + \lg \frac{c_{\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad pH = pK_a - \lg \frac{c_{\text{(共轭酸)}}}{c_{\text{(共轭碱)}}}$$

$$\frac{c_{\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 9.33 \quad \text{所以可选 } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ 的 } \text{NH}_3\text{H}_2\text{O} \text{ 与 } 0.11 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ 的 } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ 组成缓冲溶液。}$$

4.4.3.7 缓冲溶液的应用

● 半导体工业

氢氟酸腐蚀硅片: $\text{HF-NH}_4\text{F}$

①在半导体器件生产中需要用HF酸除去硅片表面未用胶膜保护的那部分氧化膜 SiO_2 :



此反应速率与HF浓度有关, 反应进行消耗 H^+ , 造成pH不稳定, 腐蚀不均匀。所以常用 $\text{HF-NH}_4\text{F}$ 缓冲体系来腐蚀 SiO_2 。



4.4.3.7 缓冲溶液的应用

②土壤液体缓冲系统（土壤具有维持一定pH值的能力，是保证植物正常生长的条件）



③人体血液的pH只在7.3~7.5，也是依靠 H_2CO_3^-
 NaHCO_3 以及其它物质构成的缓冲系统。当pH值
变化超过0.5时，可能会导致生命危险。

4.5. 配离子的解离平衡

- 配离子与配合物
- 由一个简单正离子(称中心离子)与几个中性分子或其他离子(配位体)结合而成的复杂离子叫配离子，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ；
- 含有配离子的化合物称为配合物，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 。配离子类似于弱电解质，是一类难解离的物质，在水溶液中只有少量解离，存在着解离平衡。如：



4.5.1 配位化合物的分类

配位化合物

配离子 { 正配离子: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
负配离子: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
六氰 (qíng) 合亚铁络合离子 ◻

配 盐 : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

配位分子: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
四羰基合镍 ◻ 五羰基合铁 ◻

4.5.5 配离子的解离平衡

配离子和其它离子组成的配盐一般为强电解质，如遇水后立刻解离为相应的配离子和对离子：

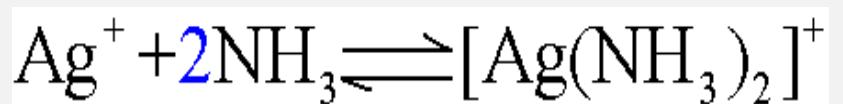


配离子具有典型的弱电解质性质，是一种难解离物质，在水中存在如下解离平衡：



$$K_{\text{不稳}}^{\$} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$K_{\text{不稳}}^{\$}$ 又称为解离常数。

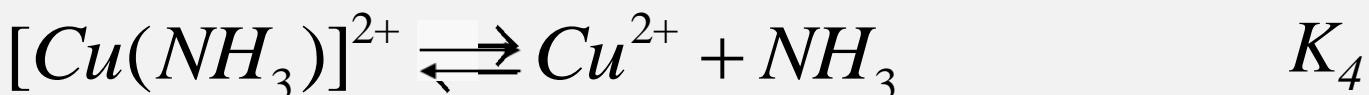
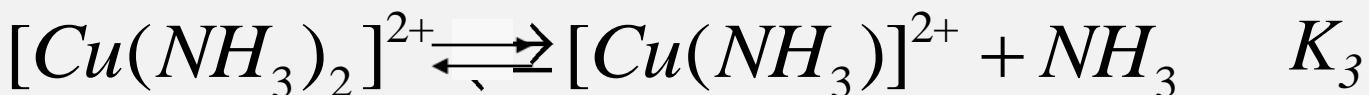
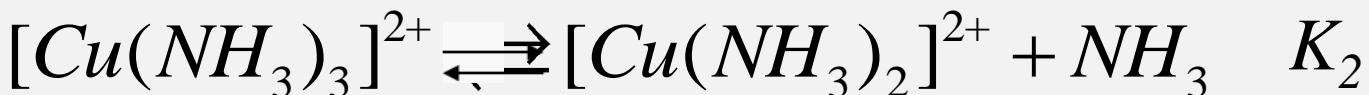
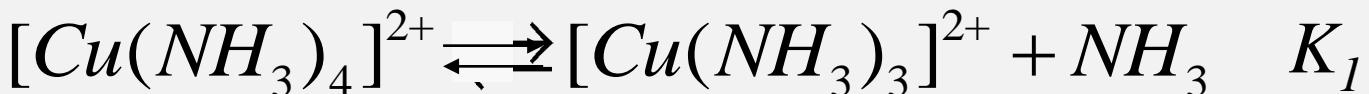


$$K_{\text{稳}}^{\$} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}^{\$}}$$

4.5.5 配离子的解离平衡

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+}$ 的离子在溶液中的解离与多元弱电解质解离一样，是分级解离的。若各级解离度常数分别为 K_1, K_2, K_3, K_4 , 则有

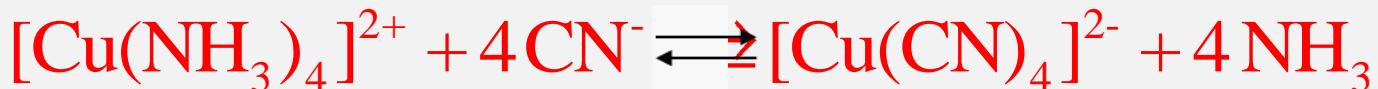
$$K = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$$



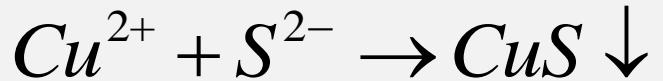
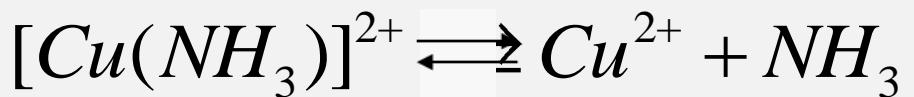
对同一类型(配位体数目相同)的配离子来说, K 越大, 表示配离子越易解离, 即配离子越不稳定, 所以配离子的 K 又称为不稳定常数。

4.5.6 配离子解离平衡的移动

- 与所有平衡体系一样，改变配离子解离度平衡的条件，平衡将会发生移动。
- 在配离子反应中，一种配离子可以转换为另一种更稳定的配离子，即平衡向生成更难离解的配离子方向移动。如下面的反应：



- 一种配离子可以转换为另一种更难溶的盐，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中加入 Na_2S ，将产生黑色的 CuS 沉淀。



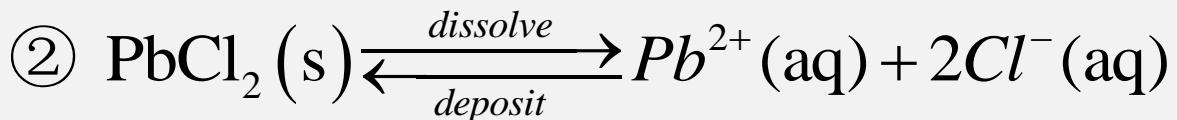
4.6 溶液中的沉淀溶解平衡

- 4.6.1 沉淀溶解平衡和溶度积
- 4.6.2 溶度积规则
- 4.6.3 沉淀的溶解与转化
- 4.6.4 沉淀溶解平衡应用

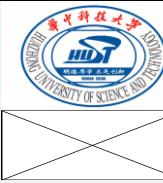
4.6.溶液中的沉淀溶解平衡

- 严格地说，在水中没有绝对不溶解的物质。就难溶强电解质来说总会或多或少溶解一些，在其饱和溶液中，溶解部分完全离解为正、负离子。
- 在一定条件下，当溶解与结晶的速率相等时，并建立了固体和溶液之间的动态平衡，这叫**多相离子平衡**，又称**溶解平衡**。
- 例如： ① $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

其平衡常数为： $K^{\$} = [c(\text{Ba}^{2+})/c^{\$}][c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\$}]$



$$K^{\$} = [c(\text{Pb}^{2+})/c^{\$}] [c(\text{Cl}^-)/c^{\$}]^2$$



4.6.1 溶度积规则

从上式可以看出，难溶电解质的饱和溶液中，当温度一定时，其离子浓度的乘积为一常数，这个平衡常数 K^3 叫做溶度积常数，简称溶度积，记为 K_{sp} 。 K_{sp} 可归纳为一个通式：

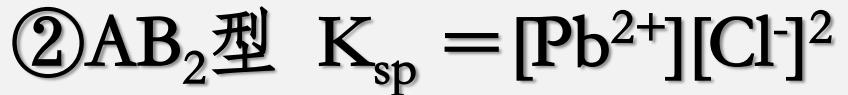
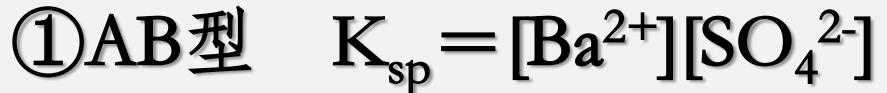
$$K_{sp}(A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

溶度积 K_{sp} 是温度的函数； K_{sp} 的大小，反映了难溶电解质的溶解能力。对于同一类型难溶物，溶度积的大小反映了溶解度大小，溶度积越小，其溶解度越小。



4.6.1 溶度积规则

按照平衡常数表达式的写法, K_{sp} 分别有

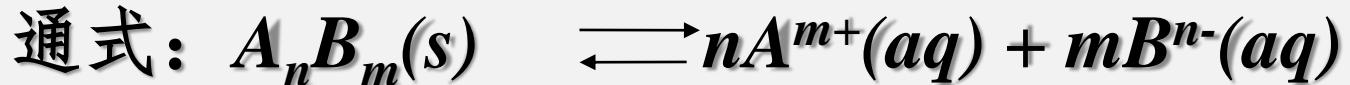


用溶度积 K_{sp} 表示时, 需在括号内注明物质的化学式。例如 $K_{sp}(BaSO_4)$ 、 $K_{sp}(PbCl_2)$ 。

当溶液中 $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^{n+} < K_{sp}(A_mB_n)$ 时, 为 **不饱和溶液**, 不仅溶液中无沉淀生成, 且原有固体物质还将不断溶解。否则, 称之为 **过饱和溶液**。溶液中会有沉淀生成, 直至达到 $[A^{n+}]^m[B^{m-}]^{n+} = K_{sp}(A_mB_n)$ 以称为溶度积规则。利用此规则。我们可以通过控制有关离子的浓度, 使沉淀生成或溶解。

4.6.1. 溶度积规则

对于任意沉淀溶解平衡：



可以根据反应熵 Q 与平衡常数 K 的相对大小来判断反应进行的方向

$$\begin{aligned} \text{其反应商 } Q &= [c(A^{m+})/c^{\ominus}]^n \cdot [c(B^{n-})/c^{\ominus}]^m \\ &= c(A^{m+})^n \cdot c(B^{n-})^m \end{aligned}$$

当：

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

有沉淀析出；

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

饱和溶液；

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

不饱和溶液，无沉淀析出
或沉淀可以溶解；

4.6.1.1 溶度积的计算

例1: 在25℃时, 不同类型的难溶电解质AgCl的 $K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10}$, Ag₂CrO₄的 $K_{sp} = 1.12 \times 10^{-12}$, 那一种物质的溶解度更大?



$$s_1 \quad s_1 \quad K_{sp}(\text{AgCl}) = s_1^2$$

$$s_1 = (K_{sp})^{1/2} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$2s_2 \quad s_2 \quad K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4s_2^3$$

$$s_2 = (K_{sp}/4)^{1/3} = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

显然, AgCl的溶解度要小于Ag₂CrO₄。

4.6.2. 沉淀的生成和溶解

- **沉淀的转化**
- 刚生成 PbSO_4 的黄色沉淀，如果加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液并搅拌之，可以观察到溶液变为淡黄色，沉淀变成黑色的 PbS 所致。这种把一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质的过程叫**沉淀的转化**。
- **沉淀的溶解**
- 根据溶度积规则，要使沉淀溶解，必须加入降低其中某一离子浓度的试剂，使离子积小于 K_{sp} 即可。
- 某些难溶盐与硝酸反应而溶解，一些难溶物与某些物质发生络合反应而溶解。

4.6.2.1 同离子效应



如加入 $B^{n-}(↑)$ 或 $A^{m+}(↑)$; 平衡左移。

这种因加入含有同离子的强电解质, 而使难溶电解质的溶解度降低的现象叫做同离子效应。

4.6.2.2 沉淀的溶解与转化

(1) 沉淀的转化

$K_{sp} \square [CaSO_4(s)] = 7.10 \times 10^{-5}$, 不溶于酸。加 $Na_2CO_3(s)$ 。



$K_{sp} \square [CaCO_3(s)(疏松, 可溶于酸)] = 4.96 \times 10^{-9}$

沉淀转化的程度可用总反应的平衡常数来衡量！

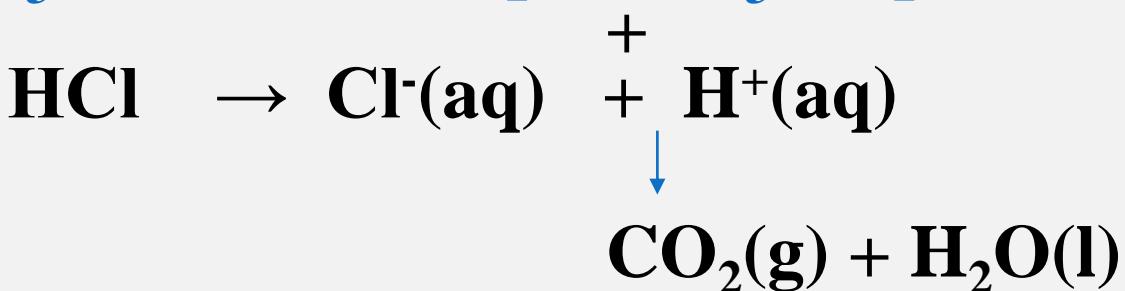
4.6.2.2 沉淀的溶解与转化

(2) 沉淀的溶解

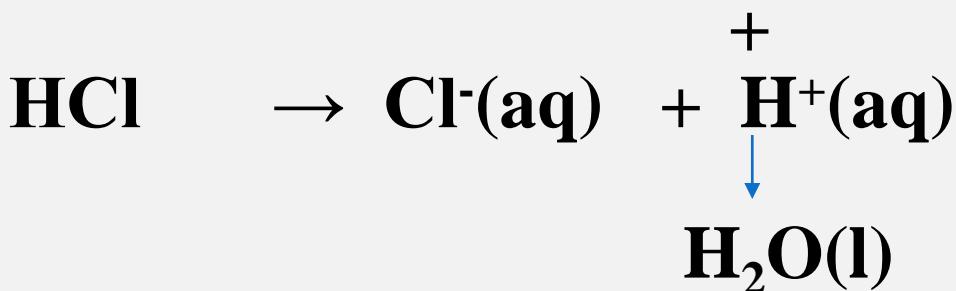
①利用酸碱反应



加入盐酸

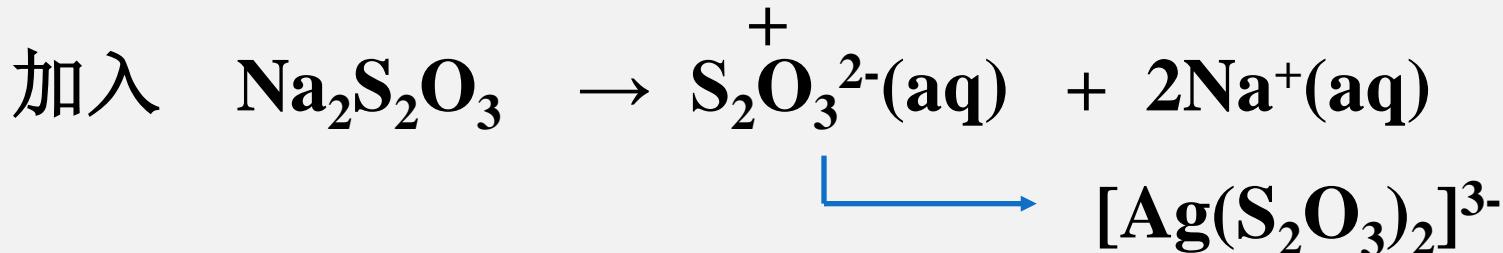


加入盐酸



4.6.2.2 沉淀的溶解与转化

②利用配合反应



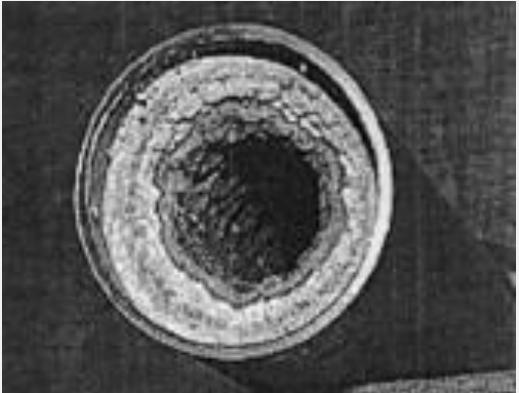
③利用氧化还原反应



$K_{sp} = 1.27 \times 10^{-36}$, 溶度积太小, 加入 H^+ 不能有效降低 S^{2-} 的浓度.

4.6.3 沉淀溶解平衡应用

- (1) 判断有无沉淀的产生
- (2) 寻求沉淀完全进行的条件
- (3) 沉淀的转化
- (4) 沉淀的溶解
- (5) 阻垢



用锅炉、加热管等供应蒸汽时，硬水中溶解的钙、镁碳酸氢盐受热分解，析出白色沉淀物，渐渐积累附着在容器上，叫结垢。锅炉结垢，不但多耗燃料，且易造成局部过热，造成炉管破坏。
锅炉给水进行预先软化或加入阻垢剂可防止结垢。

4.6.4 阻垢剂

阻垢剂：能防止水垢产生或抑制沉积生长的化学药剂。

阻垢剂分子结构中一般都含有多种官能团，在水体系中表现为螯合、吸附和分散作用。

缓蚀阻垢剂 {

- 无机聚合磷酸盐
- 有机多元磷酸
- 葡萄糖酸
- 丹宁酸

阻垢分散剂 {

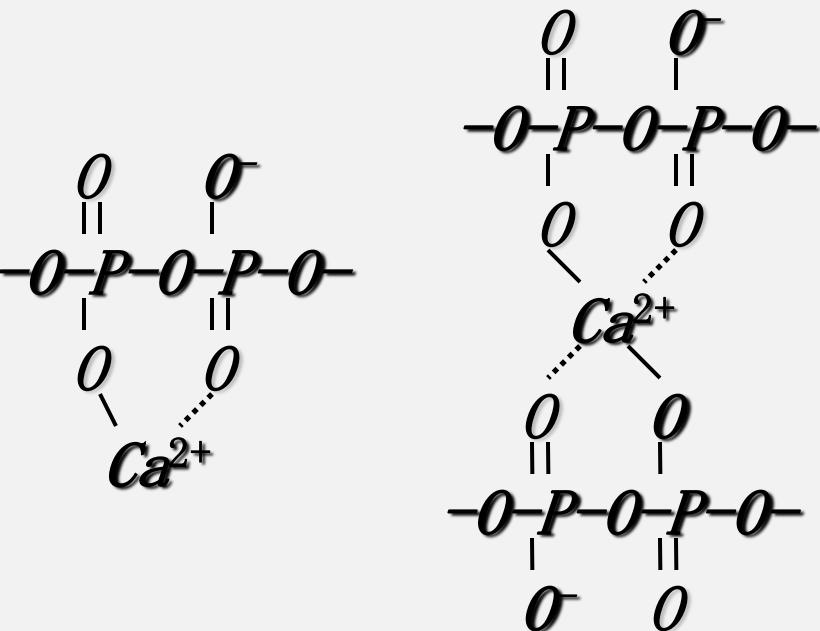
- 聚丙烯酸及其钠盐
- 水解聚马来酸酐
- 丙烯酸系和马来酸系的两元或三元共聚物

4.6.4.1 阻垢剂的作用机理

a. 络合增溶机理

阻垢剂在水中与钙镁离子形成稳定的可溶性螯合物，将更多的钙镁离子稳定在水中，从而增大了钙镁盐的溶解度，抑制了垢的沉积。

聚磷酸盐能与 Ca^{2+} Mg^{2+} 等离子，形成单环或双环螯合物，借助布朗运动或水流作用，阻止了水垢的生成。



4.6.4.1 阻垢剂的作用机理

b. 晶格畸变机理

- 阻垢剂官能团对金属离子有螯合能力，可以干扰无机垢的结晶生长过程，使晶体不能严格按正常晶格排列生长，形成了不规则的或有较多缺陷的晶体，发生了晶格歪曲现象或使大晶体内部分的内应力增大，从而使晶体易于破裂，阻碍垢的生长。

c. 凝聚与分散机理

阴离子阻垢剂在与碳酸钙微晶碰撞时发生物理化学吸附现象，使微晶粒表面形成双电层，带负电。静电斥力阻止了微晶相互碰撞，避免了大晶体形成。在吸附产物碰到其它阻垢剂分子时，将已吸附晶体转移过去，出现晶粒均匀分散现象减少了溶液中的晶核数，将碳酸钙稳定在溶液中。

4.7 表面化学与胶体溶液

- 4.7.1 表面张力
- 4.7.2 吸附现象
- 4.7.3 润湿与接触角
- 4.7.4 表面活性剂
- 4.7.5 乳化与破乳
- 4.7.6 胶体

4.7.1. 表面张力

分子间作用力与液体的表面张力：液体表面分子的能量高于液体内部分子的能量，使液体尽可能保持最小表面积。要增大液体的面积，必须施加额外的能量，即液体具有表面张力。表面张力为单位长度作用线上液体表面的收缩力。



例如，在水内部的一个水分子受到周围水分子的作用力的合力为0，但在表面的一个水分子所受合力不等于零，其合力方向垂直指向液体内部，结果导致液体表面具有自动缩小的趋势，这种收缩力称为表面张力。

4.7.2. 吸附现象

吸附：一种物质附着在另一种物质表面上的过程。

吸附剂表面的吸附力可分为三种：分子引力(范德华力)、化学键力和静电引力，因此吸附可分为三种类型：物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。

性质	物理吸附	化学吸附
吸 附 力	<i>van De Waals</i> 力	化学键力
吸 附 热	近于液化热($<40\text{ kJ/mol}$)	近于化学反应热($80\sim400\text{ kJ/mol}$)
吸 附 温 度	较低(低于临界温度)	相当高(远高于沸点)
吸 附 速 度	快	有时较慢
选 择 性	无	有
吸 附 层 数	单层或多层	单层
脱 附 性 质	完全脱附	脱附困难，常伴有化学反应

4.7.3. 润湿与接触角

接触角：静止状态下，当气、液、固三相接触时，在气——液界面张力线和固液界面张力线之间的夹角(对着液相的)称为平衡接触角，用 θ 表示。

$\theta = 0^\circ$ ：液体对固体完全润湿；

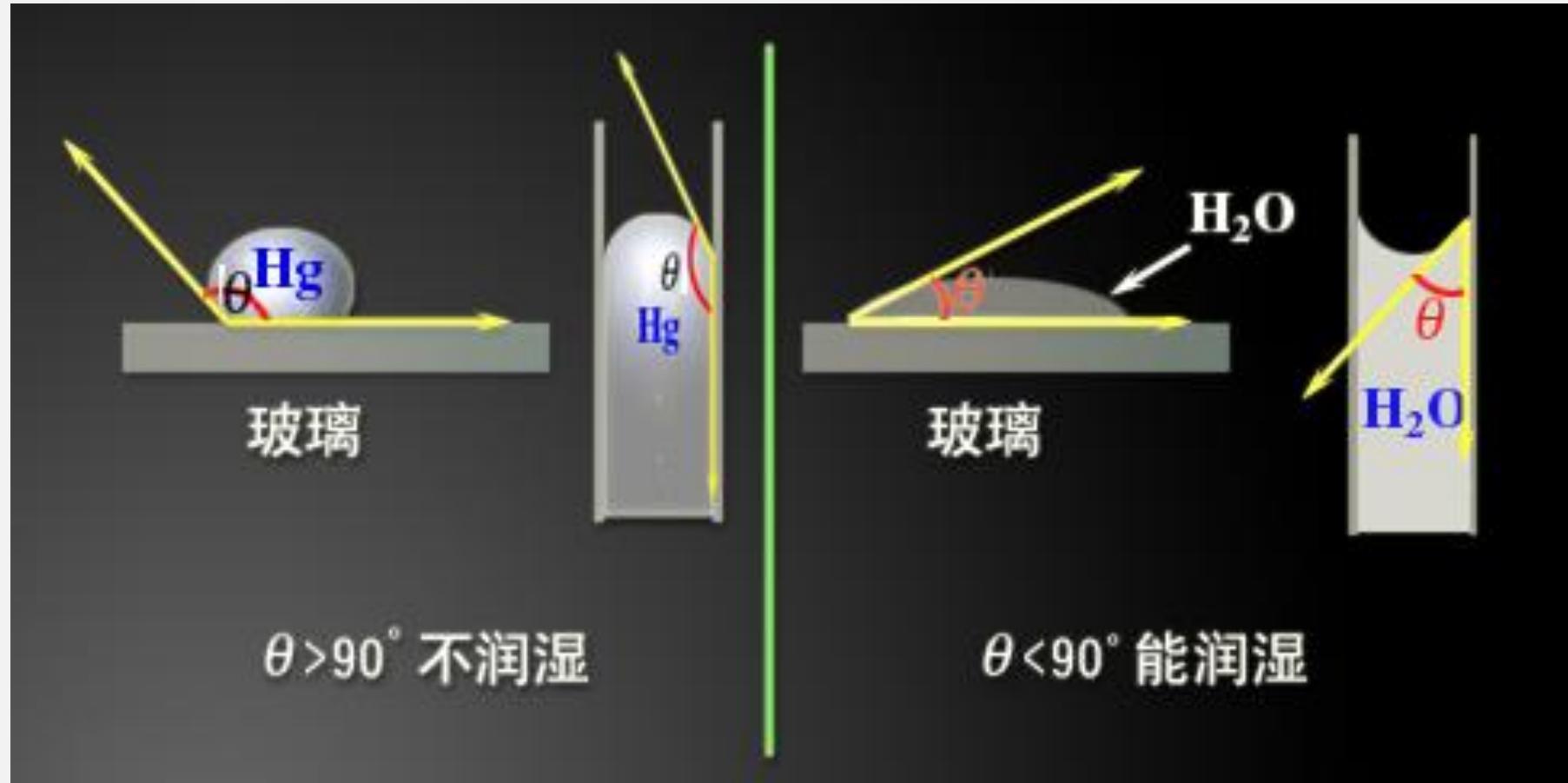
$\theta = 180^\circ$ ：液体对固体完全不润湿；

$\theta < 90^\circ$ ：液体对固体润湿；

$\theta > 90^\circ$ ：液体对固体不润湿。

4.7.3. 润湿与接触角

接触角的示意图: □



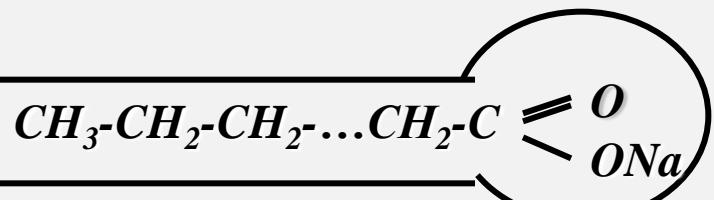
4.7.4 表面活性剂

表面活性剂是指能使溶液表面张力显著下降的物质，一般为具有亲水与疏水基团的有机两性分子，可溶于有机溶液和水。

表面活性剂在溶液中的浓度超过某一临界值后，其分子或离子会缔合形成聚集体，称为胶束（micelle）。胶束开始明显形成时的浓度称为临界胶束浓度（CMC）。

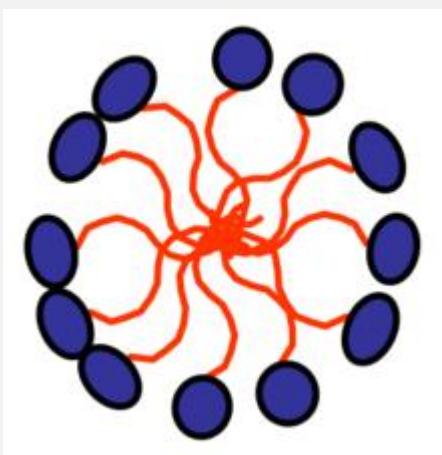
当胶束在水中形成，胶束的尾形成能够包裹油滴的核，而它们的（离子／极性）头能够形成一个外壳，保持与水接触。

表面活性剂通常分为四大类：阴离子、阳离子、非离子和两性离子（双电子）。



亲油基

油酸钠



胶束（胶团）

4.7.4.1 表面活性剂的HLB值

HLB 值：表面活性剂亲水基和亲油基之间的平衡关系。

$$HLB \text{ (亲水--亲油平衡值)} = \frac{\text{亲水基团数}}{\text{亲水基团数} + \text{亲油基团数}} \times 20$$

表面活性剂的作用：洗涤剂、乳化剂、起泡剂等。

洗涤作用：亲油基伸入油污中，降低了油污与织物间的界面张力；亲水基与水分子之间具有强的作用力。



4.7.4.2. 表面活性剂的重要作用

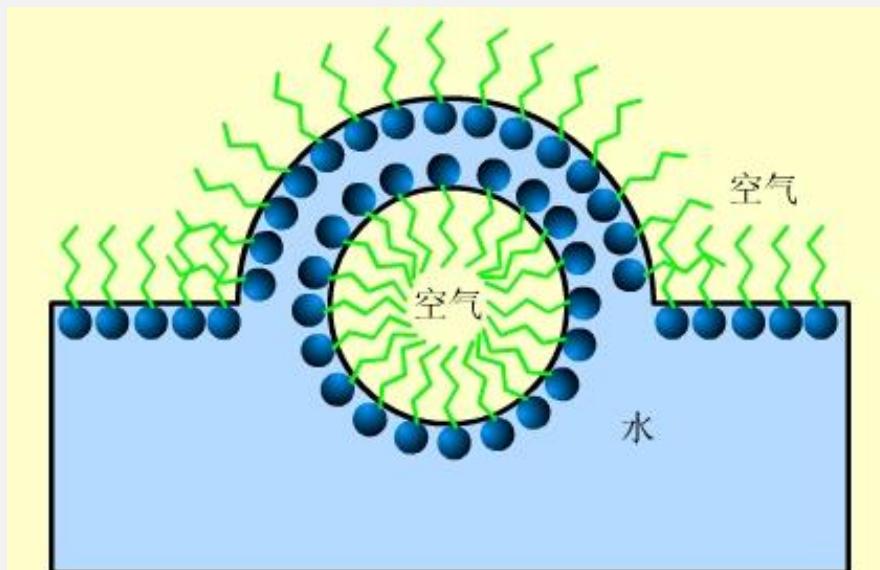
主要包括：润湿作用、起泡作用、增溶作用、洗涤作用、乳化作用。

①润湿作用：表面活性剂可以降低液体表面张力，改变接触角的大小，从而达到所需的目的。

例如，要农药润湿带蜡的植物表面，要在农药中加表面活性剂；如果要制造防水材料，就要在表面涂憎水的表面活性剂，使接触角大于 90° 。

4.7.4.2. 表面活性剂的重要作用

②起泡作用：“泡”就是由液体薄膜包围着气体。有的表面活性剂和水可以形成一定强度的薄膜，亲水基伸向水侧，非极性基伸向气泡，将气泡稳定在水中。用于浮游选矿、泡沫灭火和洗涤去污等，这种活性剂称为起泡剂。



表面活性剂的发泡作用

4.7.4.2. 表面活性剂的重要作用

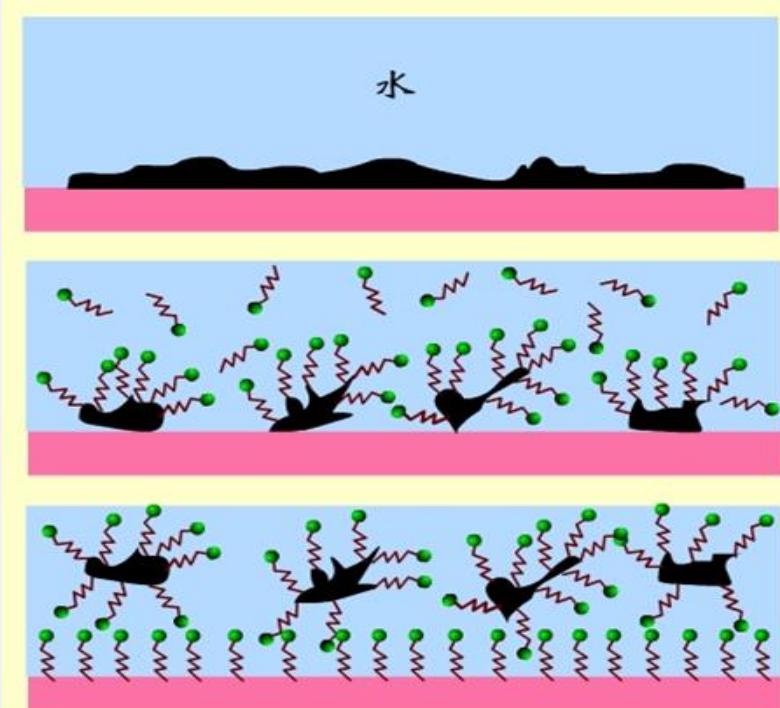
③增溶作用：非极性有机物如苯在水中溶解度很小，加入油酸钠等表面活性剂后，苯在水中的溶解度大大增加，这称为增溶作用。

增溶作用与普通的溶解概念是不同的，增溶的苯不是均匀分散在水中，而是分散在油酸根分子形成的胶束中。经X射线衍射证实，增溶后各种胶束都有不同程度的增大，而整个溶液的依数性变化不大。

4.7.4.2. 表面活性剂的重要作用

④ **洗涤作用**：洗涤剂中通常要加入多种辅助成分，增加对被清洗物体的**润湿作用**，又要起泡、增白、占领清洁表面不被再次污染等功能。

其中占主要成分的表面活性剂的去污过程为：憎水基团朝向织物表面和吸附在污垢上，使污垢逐步脱离表面；污垢悬在水中或随泡沫浮到水面后被去除，洁净表面被活性剂分子占领。



洗涤剂的去污过程

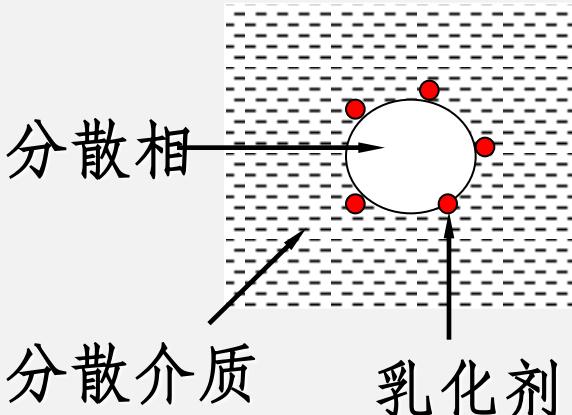
4.7.5 乳化和破乳

乳状液：一种或几种液体以微粒(液滴或液晶)形式分散在另一个相混溶的液体中，构成稳定的多相分散体系，外观呈乳状。如：牛奶、护发素等。乳状液在热力学上是不稳定的。

乳状液组成：在乳状液中以液珠形式被分散的相叫分散相(内相、不连续相)，另一相是连成一片的称为分散介质(或称 分散相外相、连续相)。

水包油乳状液，以o/w表示；

油包水乳状液，用w/o表示。



乳化剂：使分散体系稳定性大大增加，使不相混溶的两相发生乳化形成稳定乳状液的物质。乳化剂大多是由亲水基、亲油基组成两亲结构的表面活性剂。

4.7.5 乳化和破乳

- 乳化剂吸附在相界面上形成界面膜使乳状液稳定,其作用机理包括:
 - A.降低界面张力使分散体系的势能下降;
 - B.在界面上形成韧性或高粘度界面膜阻止碰撞而引起的液滴聚结;
 - C.当乳化剂分子带有电荷时,使液滴表面带电形成双电层,减少液滴接近和碰撞而聚结的几率;
 - D.起泡作用:亲水基伸向水侧,非极性基伸向气泡,将气泡稳定在水中。主要用于泡沫灭火器、矿物浮选、汽水、啤酒、洗发护发用品。



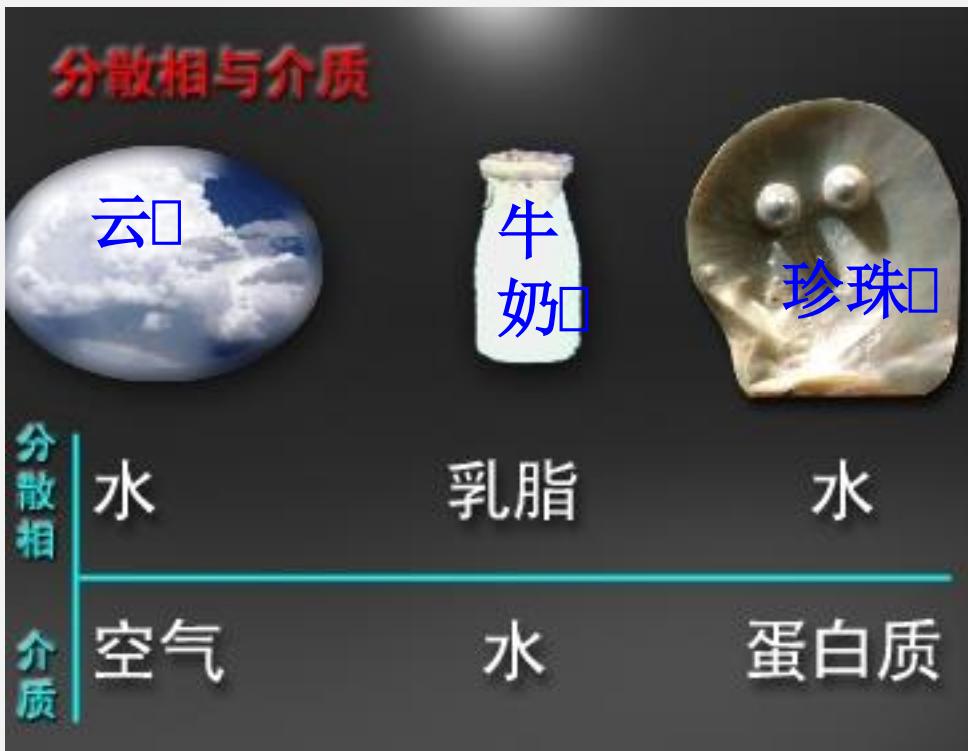
4. 7. 5. 乳化和破乳

破乳剂：改变乳状液界面膜的性质，减少液滴表面电荷使界面膜强度降低，使乳状液变得不稳定的化学物质。

无机酸、无机盐法、高分子絮凝剂是常用破乳剂。
如含高价金属离子无机盐有强烈的电性中和作用，使带电的液滴失去电荷，在碰撞中容易聚结。

4.7.6 胶体

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。其中，被分散的物质称为分散相，另一种物质称为分散介质。例如：云，牛奶，珍珠。



4.7.6 胶体

分散体系分类

(1) 小分子或小离子分散体系：分散相与分散介质以分子或离子形式彼此混溶，是均匀的单相，分子半径在 10^{-9} m以下。称为真溶液。

(2) 胶体分散体系：分散相粒子的半径在 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 之间的体系。目测是均匀的，但实际是多相不均匀体系。即为“高度分散的不均匀多相体系”。

(3) 粗分散体系：分散相粒子大于 100 nm ，目测是混浊不均匀体系，放置后会沉淀或分层。

4.7.6.1 胶体的分类

Types of colloidal dispersion

分散质	分散介质	名称	实例
气 液 固	液	液溶胶 (<i>Sol</i>)	泡沫 (<i>foam</i>) 乳状液 (<i>emulsion</i>) 溶胶 (<i>sol</i>) & 悬浊液 (<i>suspension</i>)
气 液 固	固	固溶胶 (<i>Solid sol</i>)	浮石 珍珠 合金 & 有色玻璃
液 固	气	气溶胶 (<i>Aerosol</i>)	雾 (<i>fog</i>) 烟尘 (<i>smoke</i>)

4.7.6.2. 胶体(溶胶)的特性

(1) 特有的分散程度

粒子的大小在 10^{-9} - 10^{-7} m之间，因而扩散较慢，不能透过半透膜，渗透压低，但有较强的动力学稳定性和乳光现象。

(2) 多相不均匀性

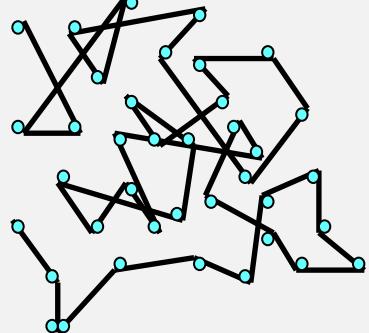
具有纳米级的粒子是由许多离子或分子聚结而成，结构复杂，有的保持了该难溶盐的原有晶体结构，而且粒子大小不一，与介质之间有明显的相界面，比表面很大。

(3) 热力学不稳定性

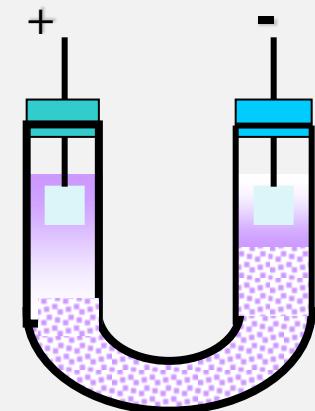
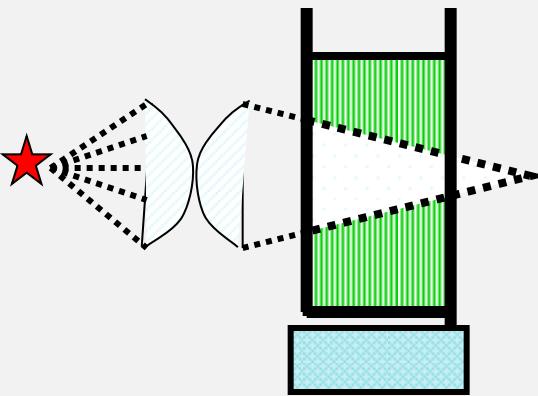
因为粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定体系，有自发降低表面自由能的趋势，即小粒子会自动聚结成大粒子。

4.7.6.3 胶体的物理性质

- a. *kinetic properties -Brownian motion;*
- b. *optical properties-Tyndall effect;*
- c. *electric properties-electrophoresis;*



Brownian

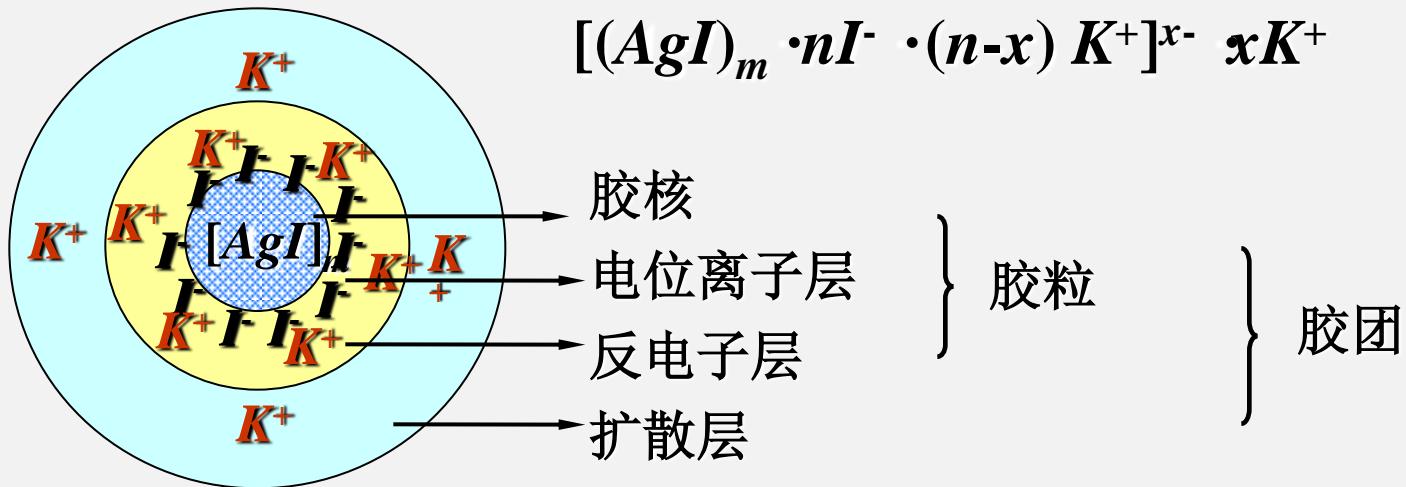


- d. *surface properties:* 胶体颗粒微小，故其比表面积大，具有极大的表面自由能，从而使胶体颗粒具有强烈的吸附能力和水化作用。

4.7.6.4 胶体结构



KI过量, 优先吸附 I^- , 带负电。



胶核: 由数百乃至数千个分散相固体物质分子组成。

电位离子层: 胶核表面吸附的一层带同号电荷的离子。

反离子层: 电位离子层外吸附的电性相反的离子。

双电层: 电位离子层与反离子层构成胶体粒子的双电层。

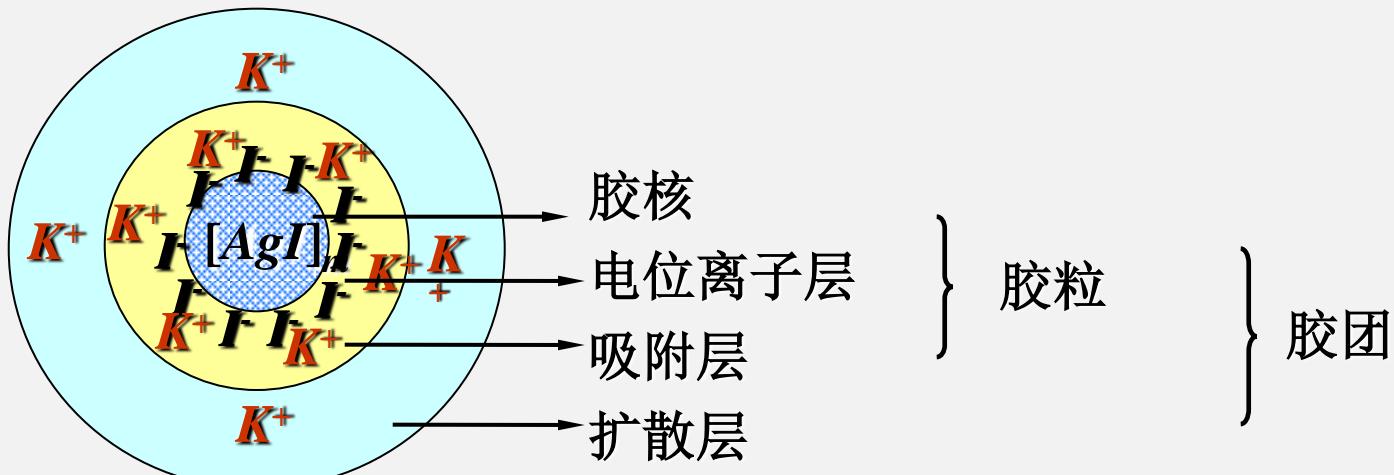
4.7.6.4 胶体结构

吸附层: 紧靠电位离子的反离子。能随胶核一起运动, 它和电位离子层一起构成了胶体粒子的固定层。

扩散层: 固定层以外的那部分反离子。它由于受电位离子的引力较小, 因而不随胶核一起运动, 并趋于向溶液主体扩散, 直至与溶液中的平均浓度相等。

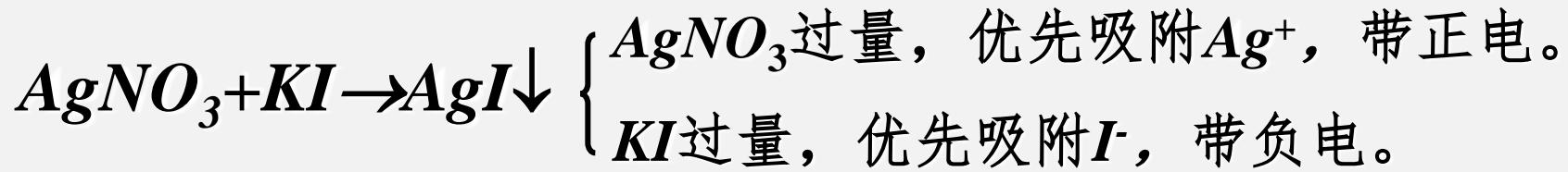
胶粒: 胶核+电位离子层+吸附层。由于胶粒内反离子电荷数少于表面电荷数, 故**胶粒总是带电**的。其电量等于表面电荷数与吸附层反离子电荷数之差, 其电性与电位离子电性相同。

胶团(即胶体粒子): 胶粒+扩散层。**胶团呈电中性**。



4.7.6.5. 胶体带电原因

①离子的选择性吸附：组成胶核的离子能与胶核的组成离子形成不溶物的离子被优先吸附。



②电离作用： $SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3 = HSiO_3^- + H^+ = SiO_3^{2-} + 2H^+$

③晶格取代：如某些盐中 Al^{3+} 、 Si^{4+} 被 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 取代。

4.6.6.6. 胶体的聚沉与保护

胶体的聚沉：使胶粒聚积成较大的颗粒而沉降的过程。

聚沉的方法（电荷中和）：

- (1) 加入电解质溶液；
- (2) 加入具有异号电荷的胶体；
- (3) 适当加热。

胶体的保护：使胶体保持稳定。（蛋白质、动物胶）

4.6.6.7 凝胶——特殊的胶体

凝胶是介于固体和液体之间的特殊分散系，胶体中的胶粒或线形大分子之间互相连接，形成立体网状结构，内部包含大量水分的粘稠胶状物。

凝胶属于胶体分散系。生命组织中细胞壁、血管壁，实验和生产中使用的硅胶、渗滤膜，食品中的粉皮、奶酪等都是凝胶。

凝胶具有触变性，即存在溶胶-凝胶转变 (sol-gel transition)



本章简要总结

一、基本概念和基本知识

稀溶液的通性（蒸气压降低，熔点降低，沸点升高，渗透压，相平衡，相图；酸碱质子理论，pH值计算，缓冲溶液，配离子的不稳定常数，溶度积规则，同离子效应，表面张力，吸附，润湿，接触角，表面活性剂，乳化与破乳，胶体与凝胶。

二、基本公式

亨利定律，拉乌尔定律，渗透压计算（范特霍夫方程）；

一元弱酸弱碱pH值

$$c_{H^+} = \sqrt{K_a c_0} \quad c_{OH^-} = \sqrt{K_b c_0}$$

缓冲溶液pH计算，溶度积计算；

$$pH = PK_a - \lg \frac{c_{acid}}{c_{base}} \quad K_{sp} = (c_A)^m (c_B)^n$$

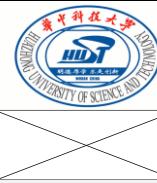
作业

- 根据酸碱质子理论, HS^{-1} 的共轭酸是 H_2S ; HCO_3^- 的共轭碱是 CO_3^{2-} 。
0. 2mol · L⁻¹ 甲酸 (HCOOH, 一元酸, $K_a=1. 77\times 10^{-4}$) 溶液, 其pH为 2. 22, 解离度为 2. 97%。
- 已知 $\text{p}K_a(\text{HAc})=4. 76$, 欲配置pH=4. 50的缓冲溶液, 采用HAc-NaAc溶液体系, 则浓度比 $c(\text{HAc})/c(\text{NaAc})=$ 1. 82。
- 1L溶液中含5. 0g马的血红素, 在298. 15K时测得溶液的渗透压为 $1. 80\times 10^2$ Pa, 则马的血红素的摩尔质量为 68856 g · mol⁻¹。
- 某难挥发非电解质稀溶液的 $K_{bp}=0. 6\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_{fp}=2\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 沸点升高了0. 3°C, 则其凝固点下降了 1 °C。
- 今有两种溶液, 一为3. 6g葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 溶于200g水中; 另一为20g未知物质溶于500g水中, 这两种溶液在同一温度下结冰, 求算未知物的摩尔质量。 ($M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=180\text{g/mol}$)
- 25°C下, 欲使0. 020mol的AgCl固体完全溶解在1. 0L的氨水中, 计算所需氨水的最小浓度。 $K_{sp, \text{AgCl}}=1. 77\times 10^{-10}$, $K_f, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+=1. 1\times 10^7$

作业

7. 25°C下, 欲使0.020mol的AgCl固体完全溶解在1.0L的氨水中, 计算所需氨水的最小浓度。

$$K_{\text{sp, AgCl}} = 1.77 \times 10^{-10}, \quad K_f, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.1 \times 10^7$$



作业

7. 25°C下, 欲使0.020mol的AgCl固体完全溶解在1.0L的氨水中, 计算所需氨水的最小浓度。 $K_{sp, AgCl} = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_f, [Ag(NH_3)_2]^+ = 1.1 \times 10^7$



平衡时 \square $x \text{ mol}$ 0.02 mol 0.02 mol

$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]} = K_f, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + K_{sp, \text{AgC}} = 1.9 \times 10^{-3}$$

$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0.02 \times 0.02}{x^2} = 1.9 \times 10^{-3}$$

x=0.46 mol/L

所需氨水的浓度=0.46+2×0.02=0.5 mol/L