



# 第3章 水溶液化学

主讲教师：薛卫东教授

联系方式：[xuewd@uestc.edu.cn](mailto:xuewd@uestc.edu.cn)

13982071680

电子科技大学材料与能源学院



# 本章学习要求

- ❖ 了解溶液的通性。
- ❖ 明确酸碱的近代概念，酸碱的解离平衡和缓冲溶液的概念，掌握有关pH值的计算；了解配离子的解离平衡及其移动；
- ❖ 掌握溶度积和溶解度的计算，理解溶度积规则及其有关应用；
- ❖ 了解表面活性剂的结构、性质和应用。



# 问题:

- 1) 为什么海水不易结冰？为什么冬天马路上要撒盐水？
- 2) 喜马拉雅山顶上烧开水，为什么开水温度只有 $80^{\circ}\text{C}$ ？
- 3) 为什么医院给病人作静脉点滴用的葡萄糖溶液的质量百分数是5%？
- 4) 为什么生理盐水浓度的质量百分数是0.9%？



## 3.1 溶液的通性

**溶液有两大类性质：**

- 1) **与溶液中溶质的本性有关**：溶液的颜色、比重、酸碱性和导电性等；
- 2) **与溶液中溶质的独立质点数有关，而与溶质的本身性质无关**——**溶液的依数性**，如溶液的**蒸气压、凝固点、沸点和渗透压**等。

●**难挥发的非电解质稀溶液**有一定的**共同性**和**规律性**。

该类性质称为**稀溶液的通性**，或称为**依数性**。

●包括：**稀溶液蒸气压的下降、沸点上升、凝固点下降和稀溶液的渗透压**。（与纯溶剂比较）。



## 组成的标度 —— 溶剂A + 溶质B

### 1、质量摩尔浓度 $m$

**1kg溶剂中所含溶质的物质的量**，SI单位 $\text{mol.kg}^{-1}$

$$m_B = n_B / w_A$$

$n_B$ ——溶质B的物质的量，单位为mol。

$w_A$ ——溶剂的质量，单位为kg。



## 2、摩尔分数(或物质的量分数)

——以溶液中的总物质的量除任何一物质的量，即为该物质的摩尔分数，单位：无量纲。

设：一双组分溶液，溶剂A和溶质B的物质的量分别为 $n_A$ 和 $n_B$ ，则：

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

$$x_A + x_B = 1$$

**注意：无论有若干种物质，摩尔分数之和总是等于1。**



## 3.1.1 非电解质溶液的通性

### 1、蒸气压下降

■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**。

问题：蒸气压与温度有什么关系？

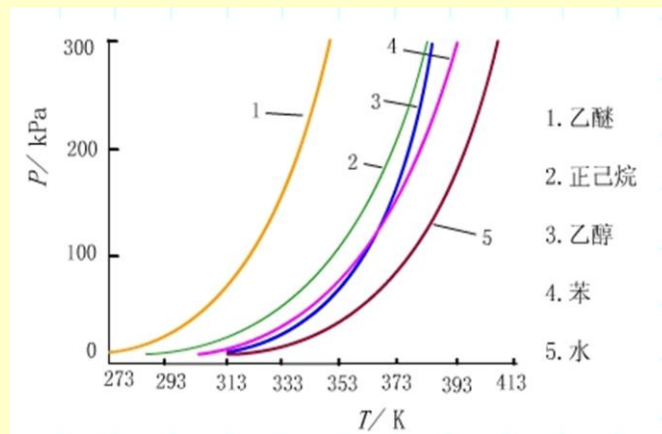
■不同溶剂蒸气压不同，相同溶剂温度升高，蒸气压增大。

例如：



$$p(\text{H}_2\text{O}, l, 298\text{K}) = 3167 \text{ Pa}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}, l, 373\text{K}) = 101.325 \text{ kPa}$$





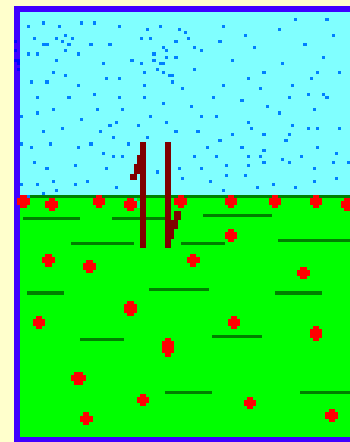
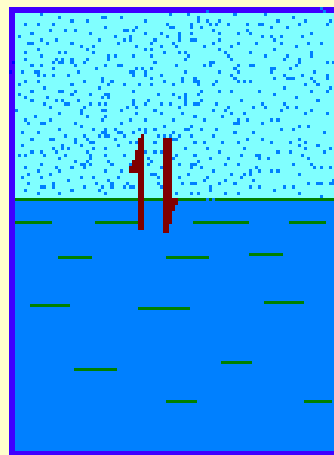
# 溶液的蒸气压下降

假设：溶剂的蒸气压为 $p^*$ ，溶液的蒸气压为 $p$ 。

实验表明： $p < p^*$

其差值  $\Delta p = p^* - p$  为  
溶液的蒸气压下降。

拉乌尔定律：



$$\Delta p = p^* \cdot x_B$$

适用范围：溶质难挥发、非电解质、稀溶液。





# 溶液中溶剂的蒸气压下降

法国物理学家**拉乌尔**据实验得出以下定量关系：**在一定温度下，难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降 $\Delta p$ 与溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的本性无关。**即：

$$\Delta p = p_A \cdot x_B$$

其中： $x_B$ 是溶质B在溶液中的摩尔分数， $p_A$ 是纯溶剂的蒸汽压。**若溶液的质量摩尔浓度为 $m_B$ ，则：**

$$\begin{aligned}\Delta p &= p_A \cdot x_B = p_A \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx p_A \cdot \frac{n_B}{n_A} \\ &= p_A \cdot \frac{\frac{n_B}{w_A}}{\frac{M_A}{w_A}} = (p_A \cdot M_A) \cdot \frac{n_B}{w_A} = k \cdot m_B\end{aligned}$$

式中， $k$ 为只与溶剂性质有关的常数。



# 蒸气压下降的应用

## 测定溶质分子的相对摩尔质量

设质量为 $W_B$ 的溶质溶于质量为 $W_A$ 的溶剂中，则有：

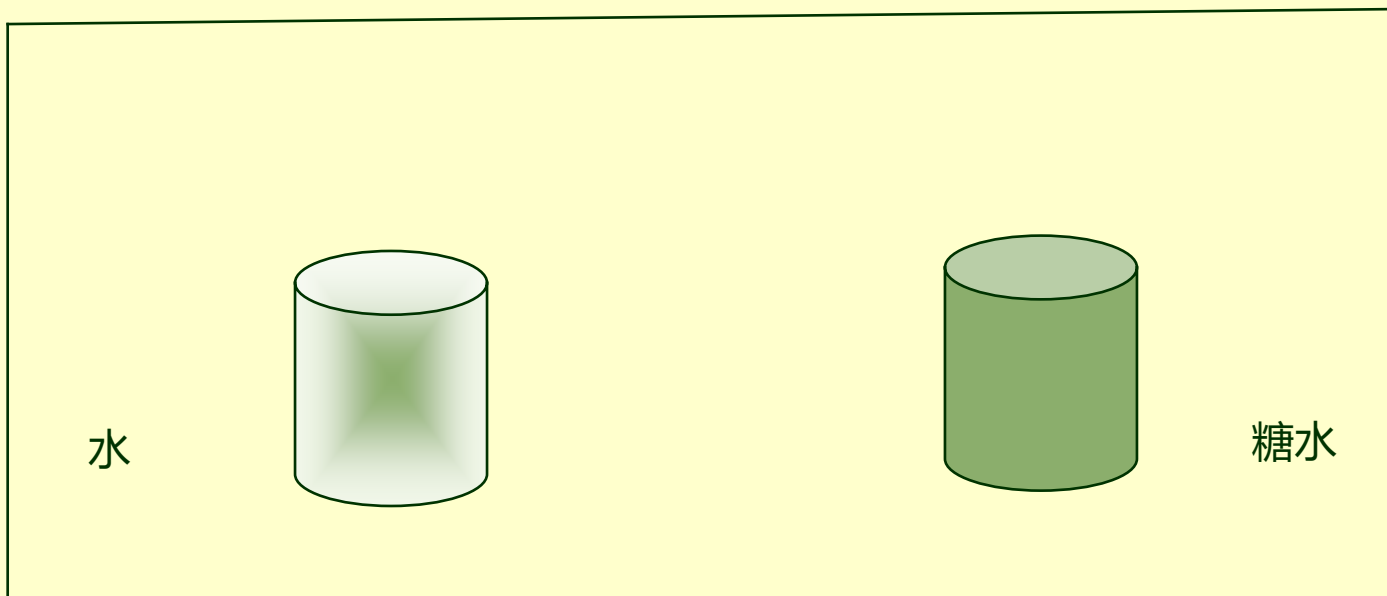
$$\Delta p = p_A \cdot \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

## 干燥剂工作原理

$\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 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。



问题：在封闭体系中，两杯水有何变化？



## 2、溶液的沸点上升和凝固点下降

**沸点 (boiling point)**：液体蒸气压达到101.325kPa(1atm)时的温度。即：液体蒸气压与外界压力相等时的温度。

固体表面的分子也能蒸发，具有一定的蒸气压。固体与其蒸气在密闭容器中可达到平衡。

**难挥发物质的溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点，二者之差为：**

$$\Delta T_{bp} = k_{bp} \cdot m$$

$k_{bp}$  称为溶剂的摩尔沸点上升常数，单位为  $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。

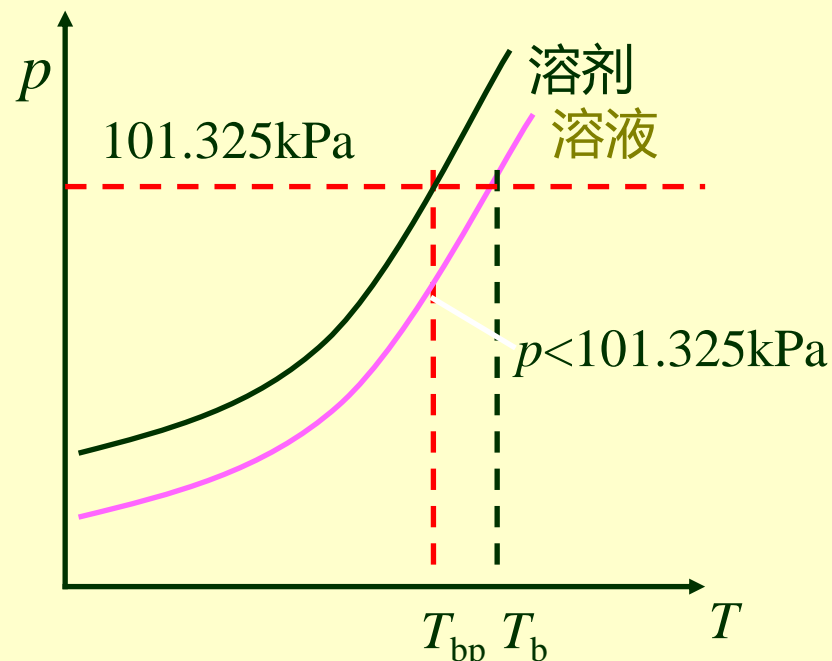


图3.1 沸点上升示意图

**凝固点 (freezing point) :** 液相和固相蒸气压相等时的温度——固相与液相共存时的温度。

溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点，它们之差为：

$$\Delta T_{fp} = k_{fp} m$$

$k_{fp}$  称为溶剂的摩尔凝固点下降常数。

## 特点

➤  $K_{fp}, k_{bp}$  只与溶剂种类有关

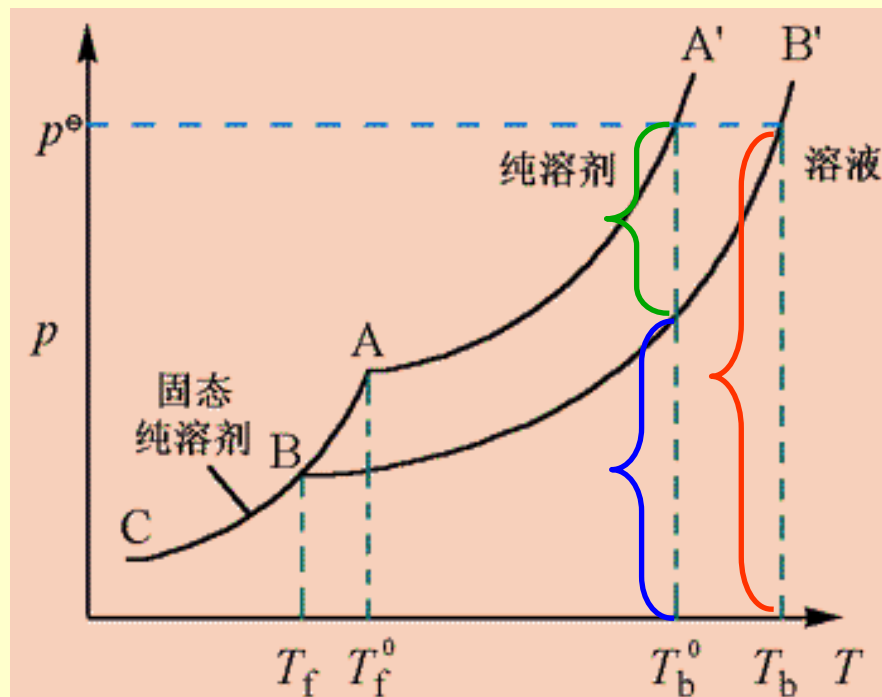


图3.2 凝固点下降示意图

# 凝固点下降的应用



宜昌撒盐除雪



恩施山区撒盐除雪



# 沸点和凝固点测定的应用

## 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。



## 问题：

**冬天北方公路上撒盐的目的和原理是什么？**

- 氯离子和钠离子会破坏水的结晶网状结构，使水不能结冰。
- 稀溶液的依数性。实验表明，如果食盐溶液里含有20%的盐分，它的冰点就会降低到 $-16^{\circ}\text{C}$ 。





## ➤ 冷冻剂工作原理

工业冷冻剂如在冰水中加氯化钙固体,由于溶液中水的蒸汽压小于冰的蒸汽压,使冰迅速熔化而大量吸热,使周围物质的温度降低。

食盐-冰 ( $30\text{g NaCl} + 100\text{g H}_2\text{O(s)}$ )  $-22^\circ\text{C}$

$\text{CaCl}_2$ -冰 ( $42.5\text{g CaCl}_2 + 100\text{g H}_2\text{O(s)}$ )  $-55^\circ\text{C}$

## ➤ 低熔合金的制备

利用固态溶液凝固点下降原理,可制备许多有很大的实用价值的合金。如33%Pb(mp. $327.5^\circ\text{C}$ )与67%Sn(mp. $232^\circ\text{C}$ )组成的焊锡,熔点为 $180^\circ\text{C}$ ,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 $70^\circ\text{C}$ ,组成为Bi: 50%、Pb: 25%、Sn: 12.5%、Cd: 12.5%。



## 4、溶液的渗透压

**渗透现象**——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）

**渗透压**——阻止渗透进行所施加的最小外压,用  $\pi$  表示。在数值上,

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT = cRT$$

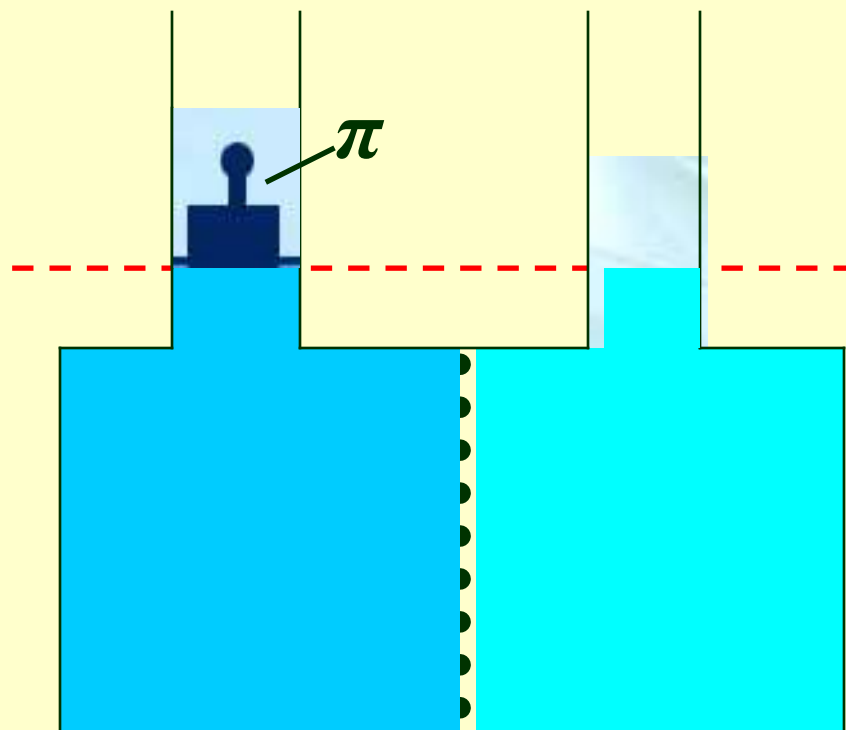


图3.3 溶液渗透压示意图

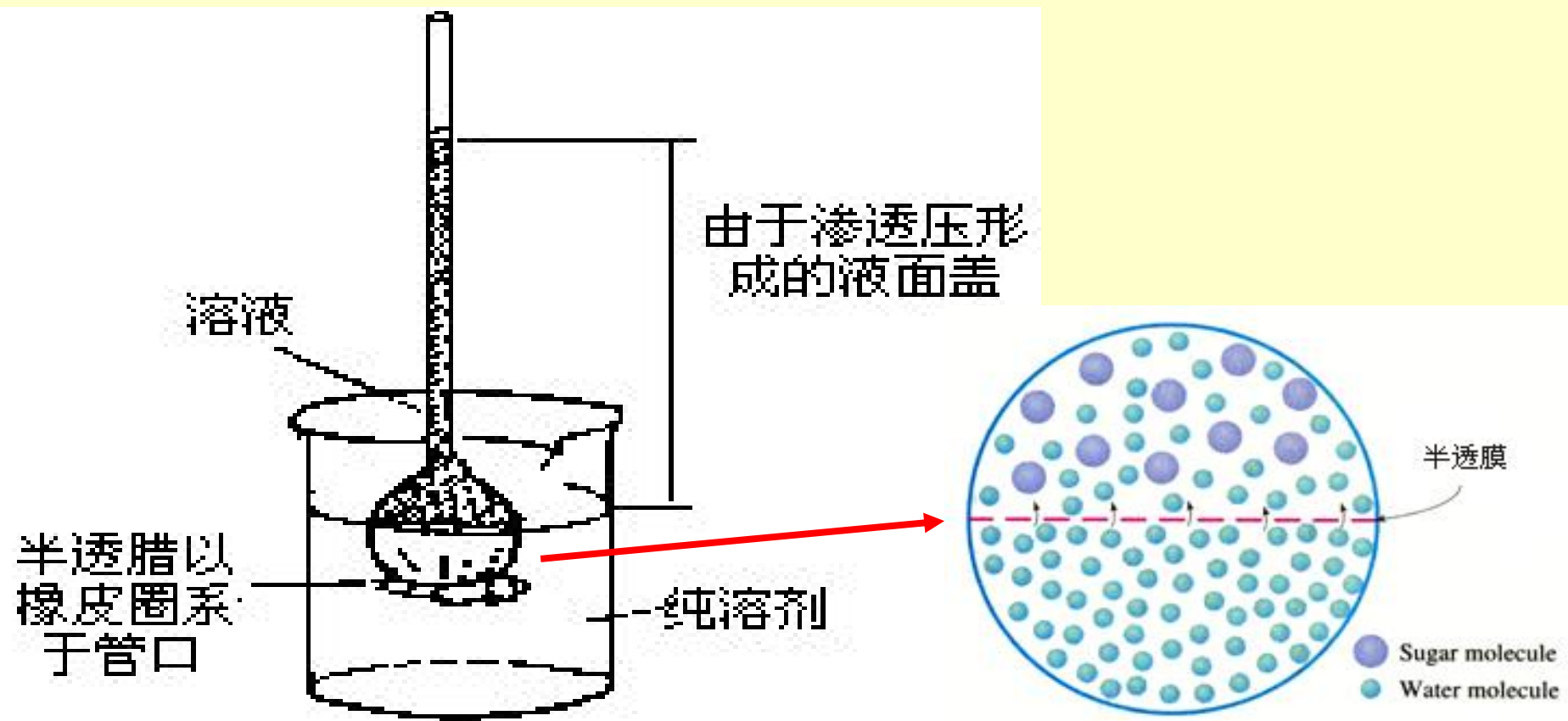


图3.2 一个显示渗透现象的简单装置



## 测定分子的相对摩尔质量

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。

**例如：**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，则渗透压

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

- 此数值可以很精确地测定。



## 5、稀溶液的依数性

■ **难挥发非电解质稀溶液**的性质与一定量溶剂中溶质分子的数目成正比,而与溶质本性无关的现象,称为**稀溶液的依数性**,也称**稀溶液定律**。

**注意：以下体系不适用**

■ **浓溶液**（溶质的微粒数较多，相互作用强）

■ **电解质溶液**（电解质的解离）

**思考：**相同浓度的电解质溶液的蒸气压与非电解质比如何变化？

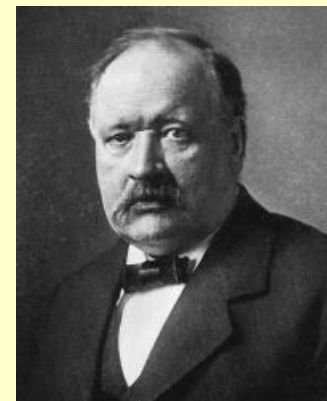
**答：**由于电离，使质点数增加，故电解质溶液的蒸气压下降，沸点上升和凝固点下降，以及溶液渗透压的数值变化均比同浓度的非电解质大。



## 3.1.2 电解质溶液的通性

**电解质溶液通性：**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。

**阿仑尼乌斯（瑞典化学家）1883年**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年获得了诺贝尔化学奖。



Arrhenius, 1859-1927

**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。

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



附例3.1 将质量摩尔浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HAc}$ , 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	$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$
蒸气压	$\text{蔗糖} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$
沸点	$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$
凝固点	$\text{蔗糖} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$
渗透压	$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$



## 电解质的 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 溶液的凝固点下降数值与理论值的比较可以得到电解质溶液的偏差 $i$ 值

电解质	实测 $\Delta T'_f / \text{K}$	计算 $\Delta T_f / \text{K}$	$i = \Delta T'_f / \Delta T_f$
NaCl	0.348	0.186	1.87
HCl	0.355	0.186	1.91
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.458	0.186	2.46
CH <sub>3</sub> COOH	0.188	0.186	1.01

产生偏差的规律:

$\text{A}_2\text{B}(\text{AB}_2)$ 强电解质 > AB强电解质 > AB弱电解质 > 非电解质

# 补充：电解质溶液的真实浓度——活度

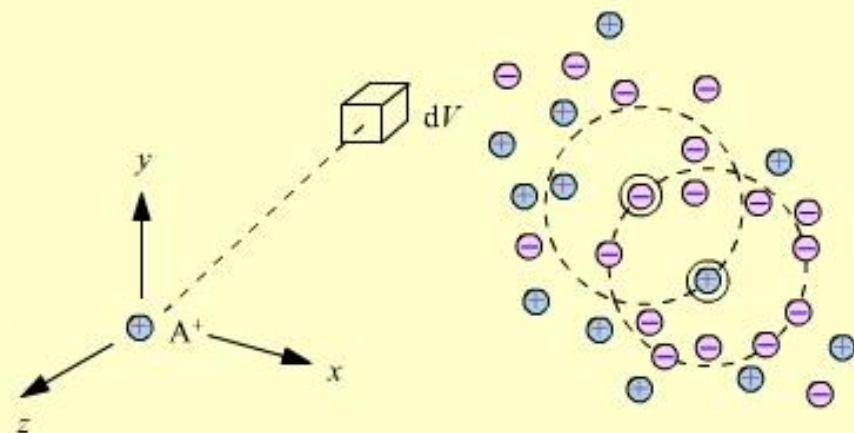
## 1、离子氛（ionic atmosphere）模型

■理论基础：静电理论和波尔兹曼分布定律。

■德拜-休克尔认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

上式是强电解质稀溶液中离子活度系数的计算公式，称为德拜-休克尔极限定律（极稀溶液）。



离子氛示意图

2、活度：是为使理想溶液（或极稀溶液）的热力学公式适用于真实溶液，用来代替浓度的一种物理量。是组分的有效浓度或称热力学浓度。

$$a = \gamma C$$





## 3.2 水溶液中的单相离子平衡

电解质分类（解离度）：

■ 强电解质和弱电解质两类。

强电解质在水中全部解离；

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。

■ 单相离子平衡可分为：

- 酸、碱的解离平衡
- 配离子的解离平衡



## 3.3.1 酸碱解离平衡

### 1. 酸碱理论

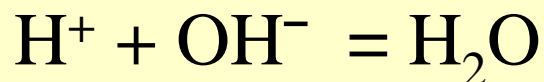
#### A、电离理论：（1887年，Arrhenius）

##### （1）要点：

- 解离出的正离子全部是 $\text{H}^+$ 的物质叫酸；
- 解离出的负离子全部是 $\text{OH}^-$ 的物质叫碱；
- 酸碱共轭。（见教材六版91页表3.6，五版120页表3.4）



- **酸碱反应的实质是：**



- (2) 优缺点：**

■ Arrhenius 电离理论简单，是第一个电解质溶液理论，对溶液理论的发展具有重要作用；

■ 缺点是**把酸碱的概念局限于水溶液系统内**，难于解释非水系统进行的反应。例如：

●  $\text{NH}_3$  与  $\text{HCl}$  在气相或者在苯中反应也生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，电离理论就不能解释。



## B、质子理论（布朗斯特-劳里酸碱理论，1923）

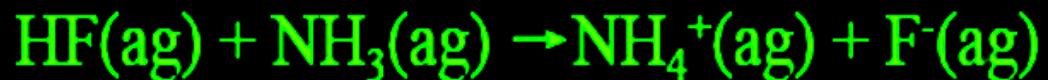
### 质子理论(J.N.Brönsted等人提出)

#### (1) 要点

- 反应中任何能给出质子的分子或离子，即**质子给予体**叫做**酸**。
- 反应中任何能接受质子的分子或离子，即**质子接受体**叫做**碱**。
- **酸碱反应**是由**质子给予体**向**质子接受体**的转移质子过程。



布朗斯特，1923





## (2) 质子理论的特点:

▲ 该定义不涉及发生质子转移的环境，故而在气相和任何溶剂中均通用.

▲ 质子理论中无盐的概念，电离理论中的盐，在质子理论中都是离子酸或离子碱，如 $\text{NH}_4\text{Cl}$  中的 $\text{NH}_4^+$ 是离子酸， $\text{Cl}^-$ 是离子碱.

▲ 得失质子的物质组成共轭酸碱对





# 共轭酸碱对

Acid		Proton		Conjugate Base
HCl	→	H <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→	H <sup>+</sup>	+	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	→	H <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	H <sup>+</sup>	+	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	→	H <sup>+</sup>	+	NH <sub>3</sub>
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	→	H <sup>+</sup>	+	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>
Base		Proton		Conjugate Acid
H <sub>2</sub> O	+	H <sup>+</sup>	→	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
NH <sub>3</sub>	+	H <sup>+</sup>	→	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
OH <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	H <sub>2</sub> O
S <sup>2-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	HS <sup>-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
F <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	HF
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>2+</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>



# 共轭酸碱概念

■酸与对应的碱的这种相互依存、相互转化的关系称为**酸碱共轭关系**。

■酸失去质子后形成的碱被称为该酸的**共轭碱**；

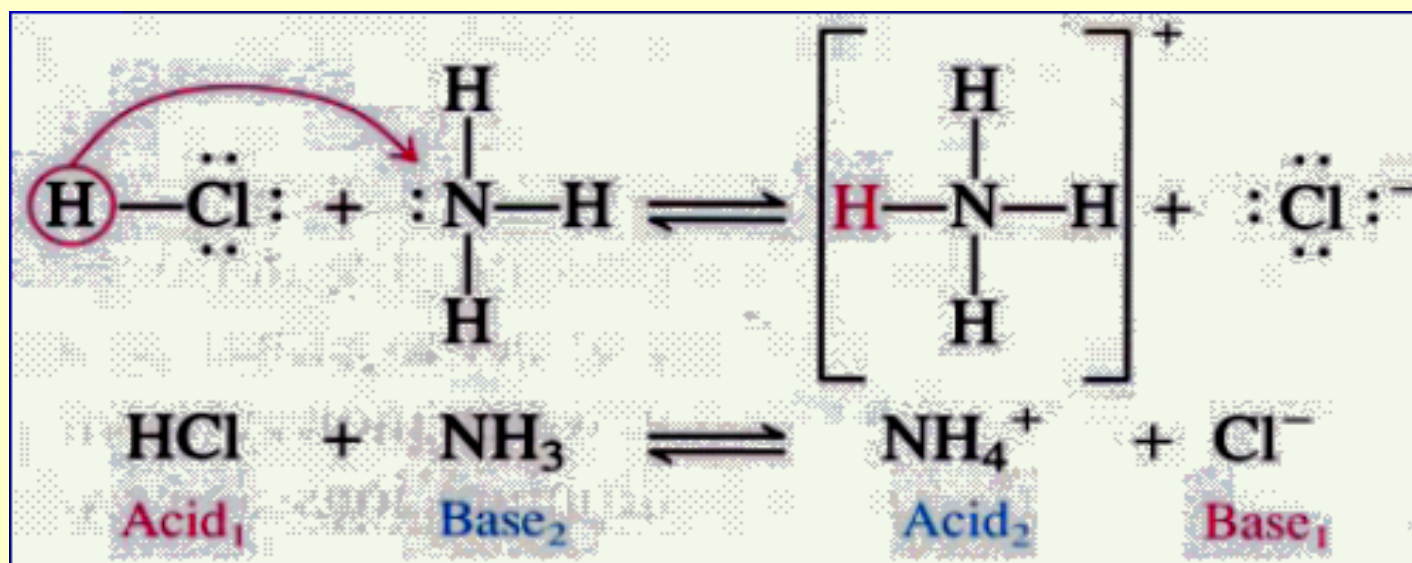
■碱结合质子后形成的酸被称为该碱的**共轭酸**。

■共轭酸与它的共轭碱一起称为**共轭酸碱对**。例如：

## 共轭酸碱对



## 酸碱反应的实质——两个共轭酸碱对之间的质子传递。



- 酸越强，其共轭碱越弱；碱越强，其共轭酸越弱；
- 反应总是由**相对较强的酸和碱**向**生成相对较弱的酸和碱**的方向进行。

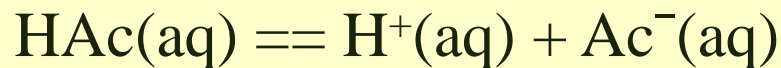




## 2、酸碱离子平衡及pH值计算

■大多数酸和碱溶液都存在解离平衡——解离常数 $K_a$ 或 $K_b$ ，其值可由热力学数据求算，也可由实验测定。

### ❖ 一元弱酸和一元弱碱



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

■同类型弱酸(碱)的相对强弱可由解离常数值的大小得出，如HF( $3.53 \times 10^{-4}$ )和HAc( $1.76 \times 10^{-5}$ )均为一元弱酸，但HF的酸性比HAc强。

■HF、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 一般称为中强酸。



# 一元弱酸和一元弱碱的解离

设：一元弱酸HA的浓度为 $c$ ，解离度为 $\alpha$



起始浓度       $c$           0          0

平衡浓度    $c(1-\alpha)$        $ca$        $ca$

$$K_a = \frac{(c\alpha / c^\ominus)^2}{c(1-\alpha) / c^\ominus} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)c^\ominus} \approx (c / c^\ominus) \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{K_a c^\ominus / c} \quad \text{因此 } c(\text{H}^+) = ca = \sqrt{K_a c^\ominus c}$$

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

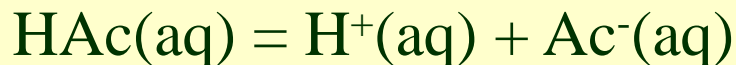
溶液的**酸度**( $\text{H}^+$ 离子浓度)常用pH值表示,  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+ / c^\ominus)$ ,  
溶液的**碱度**( $\text{OH}^-$ 离子浓度)可用pOH表示。



## 例题

**附例3.1** 已知HAc的 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ , 计算米醋(含HAc浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )的pH值。 (关键是求 $\text{H}^+$ 的平衡浓度)

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



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

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

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

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

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

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

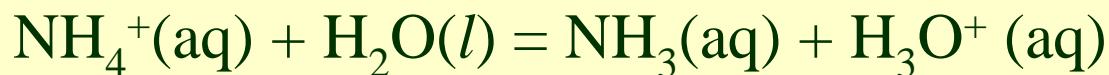
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)/c^\ominus = -\lg(2.97 \times 10^{-3}) = 3 - 0.47 = 2.53$$



## 例题

例3.2 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中 $\text{H}^+$ 浓度及其pH值。

解:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$



$$K_a = 5.65 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c} = \sqrt{5.65 \times 10^{-10} \times 0.1} = 7.52 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)/c^\ominus = -\lg(7.52 \times 10^{-6}) = 5.12$$



### 3、多元弱酸和多元弱碱

■ **多元弱酸(碱)的解离是分级进行的，每一级解离都有一个解离常数,以磷酸为例：**

**一级解离：**  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$

$$K_{a,1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c^\ominus} = 7.52 \times 10^{-3}$$

**二级解离：**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$

$$K_{a,2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c^\ominus} = 6.25 \times 10^{-8}$$

**三级解离：**  $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

$$K_{a,3} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c^\ominus} = 2.2 \times 10^{-13}$$



# 说明

式中,  $K_{a,3} \ll K_{a,2} \ll K_{a,1}$ , **每级解离常数差3~6个数量级。**  
因此,  $H^+$ 浓度的计算以一级解离为主。

## 小结:

- 计算 $H^+$ 浓度时, 当 $K_{a,2} / K_{a,1} < 10^{-3}$ 时, 可忽略二、三级解离平衡。
- 比较多元弱酸的酸性强弱时, 只需比较它们一级解离常数即可。

**思考:** 根据反应式  $H_2S(aq) = 2H^+(aq) + S^{2-}$ ,  $H^+$ 浓度是 $S^{2-}$ 离子浓度的两倍, 此结论是否正确?

是错误的,  $H_2S(aq)$ 以一级电离为主, 因此 $H_2S$ 溶液中  
 $c(H^+) \approx c(HS^-)$ 。



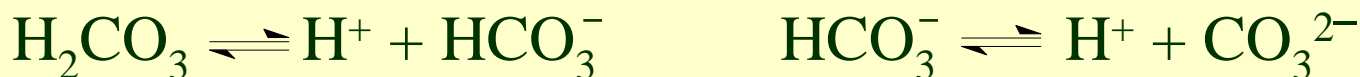
## 例题

附例3.3 已知 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的 $K_{a,1} = 4.30 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a,2} = 5.61 \times 10^{-11}$ 。  
计算 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液中 $\text{H}^+$ 和  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度及pH值。

解:  $\because K_{a,2} \ll K_{a,1}$ , 求 $c(\text{H}^+)$ 只需考虑一级电离

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a,1} c} \approx \sqrt{4.30 \times 10^{-7} \times 0.0200} = 9.27 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = -\lg 9.27 \times 10^{-5} = 4.03$$



**第一步解离生成的 $\text{H}^+$ 抑制了第二步解离**, 因此

$$c(\text{H}^+) \approx c(\text{HCO}_3^-) \approx 9.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

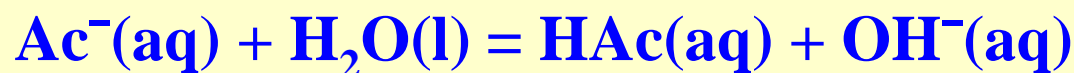
$$K_{a,2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c^\ominus} \approx c(\text{CO}_3^{2-}) / c^\ominus$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{a,2} \cdot c^\ominus = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



# 共轭酸碱解离常数之间关系

■由弱酸(碱)的解离常数 $K_a(K_b)$ , 可计算其共轭离子碱(酸)的 $K_b(K_a)$ 。以 $\text{Ac}^-$ 为例:



$$K_b = \frac{c(\text{HAc})c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-) \cdot c^\ominus}$$

**Ac<sup>-</sup>的共轭酸是HAc:**  $\text{HAc}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$

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

$$K_a \cdot K_b = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-) \cdot c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc}) \cdot c^\ominus} = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) / (c^\ominus)^2 = K_w$$

即  $K_a \cdot K_b = K_w$ ,  $K_w$ 称为水的**离子积常数**

常温时,  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$





思考1: 对于共轭酸碱的概念, 若其共轭酸越强, 则其共轭碱越弱。此结论正确吗?

$K_a$ 、 $K_b$ 互成反比, 体现了共轭酸碱之间的强度对立统一的辩证关系。

思考2: 设有一个二元酸, 其一级和二级解离常数分别为 $K_{a,1}$ 和 $K_{a,2}$ , 共轭碱的一级和二级解离常数分别为 $K_{b,1}$ 和 $K_{b,2}$ , 它们之间有何关系?

已知 $K_a$ 或 $K_b$ , 可求共轭酸碱对中另一个碱或酸的 $K_b$ 或 $K_a$ 的值。在本题中,  $K_{a,1} \cdot K_{b,2} = K_w$ ,  $K_{a,2} \cdot K_{b,1} = K_w$ 。



# 溶液pH值的实验测定：

pH试纸(广泛,精密)

简单、方便、粗略

➤ pH计 (酸度计)

较精确 (需标准缓冲液校)、可数字显示或自动记录





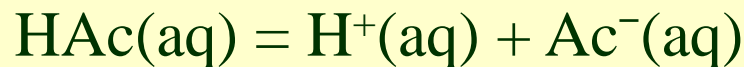
## 4、缓冲溶液和pH的控制

### (1) 同离子效应

▲在弱酸的溶液中加入该酸的共轭碱，

▲在弱碱的溶液中加入该碱的共轭酸，

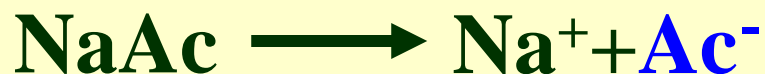
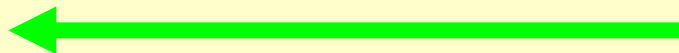
■使得弱酸或弱碱的解离度大大下降的现象——同离子效应。如HAc的水溶液中，



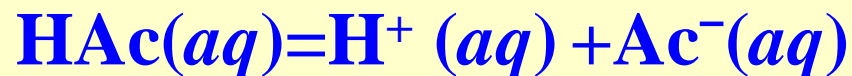
加入NaAc，由于 $\text{NaAc} = \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

使得HAc解离平衡向左移动，HAc的解离度降低。

■多组分溶质系统中，易溶强电解质对弱电解质解离平衡的影响，**实质是解离平衡的移动。**



**结论：**在弱电解质溶液中，加入具有同名离子的强电解质，则弱电解质的解离度降低——**同离子效应。**



- 未加入NaAc时:  $C_{\text{酸}} - X \quad X \quad X$
- 加入NaAc后:  $C_{\text{酸}} - X' \quad X' \quad C_{\text{碱}} + X'$
- 对比加入NaAc后有何不同:
- ■  $\text{Ac}^-$  浓度大量增加  $X \rightarrow C_{\text{碱}} + X'$
- ■ 因移动,  $\text{H}^+$  与  $\text{Ac}^-$  结合成HAc分子,
- ▲  $C_{(\text{H}^+)} \downarrow$ ,  $X \rightarrow X'$  ( $X > X'$ )
- ▲  $C_{\text{HAc}} \uparrow$ ,  $C_{\text{酸}} - X \rightarrow C_{\text{酸}} - X'$  ( $X > X'$ )



## 例题

例3.3 在 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc溶液中加入一定量固体NaAc, 使NaAc的浓度等于 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求该溶液中 $\text{H}^+$ 浓度, pH和HAc的解离度 $\alpha$ 。

解: 设已解离的HAc的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$     0.1        0        0.1

平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$      $0.1-x$      $x$          $0.1+x$

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc}) \cdot c^\ominus} = \frac{x(0.1+x)}{c^\ominus(0.1-x)} \approx x/c^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{pH} = 4.75$$

$$\alpha = x/c = 1.76 \times 10^{-5} / 0.1 = 0.018\%$$

与例3.1相比: 同离子效应使 $\alpha_{\text{HAc}}$ 从1.33%降为0.018%,  $c(\text{H}^+)$ 从 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 减少到 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (降低76倍)。

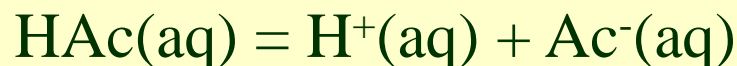


## (2) 缓冲溶液 (Buffer Solution)

**缓冲溶液**——溶液的pH值在一定范围内不因稀释或外加少量酸或碱而发生显著变化，即**对外加的酸和碱具有缓冲能力**。

**适用体系**——弱酸及其共轭碱、  
弱碱及其共轭酸所组成的溶液。

■以HAc和NaAc的混合溶液为例：



(1) **系统中大量HAc、Ac<sup>-</sup>存在，使H<sup>+</sup>相对较少**。当溶液中加入少量强酸时，**H<sup>+</sup>与Ac<sup>-</sup>结合生成HAc，使H<sup>+</sup>的浓度保持基本不变**。

(2) **若往系统中加入少量强碱，则H<sup>+</sup>与OH<sup>-</sup>结合生成H<sub>2</sub>O，使HAc解离平衡右移，HAc的浓度减少，而H<sup>+</sup>的浓度仍保持基本不变**。



# 缓冲溶液的pH值

(3) 当加入大量的强酸或强碱，使溶液中的 $\text{Ac}^-$ 或 $\text{HAc}$ 耗尽，则溶液将失去缓冲能力。

■组成缓冲溶液的一对共轭酸碱——缓冲对，如 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 。  
可用通式表示缓冲对之间存在的平衡：



$$K_a = \frac{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\} \cdot \{c(\text{共轭碱})/c^\ominus\}}{c(\text{共轭酸})/c^\ominus}$$

$$c(\text{H}^+)/c^\ominus = K_a \cdot \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})}$$





## 例题

附例3.4 40.00 cm<sup>3</sup> 1.000mol·dm<sup>-3</sup> HAc与20.00cm<sup>3</sup> 1.000 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH混合，求混合液的pH值？

解：HAc + NaOH = NaAc + H<sub>2</sub>O

由于HAc过量，反应平衡后生成0.02000mol的Ac<sup>-</sup>，并剩余0.02000mol HAc，溶液总体积为60cm<sup>3</sup>。于是

$$\begin{aligned} c(\text{Ac}^-) &= c(\text{HAc}) = 0.02000\text{mol} / 60.00 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \\ &= 0.3333\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

已知HAc的pK<sub>a</sub>为4.76

因此

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} = 4.76 - \lg \frac{0.3333}{0.3333} = 4.76$$



## 例题

**附例3.5 若在 $50.00\text{ cm}^3$ 含有 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HAc和 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaAc的缓冲液中，加入 $0.050\text{ cm}^3$   $1.000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸，求其pH值。**

**解：** $50.00\text{ cm}^3$ 缓冲溶液中加入盐酸后总体积为 $50.05\text{ cm}^3$ ，加入的 $1.000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸由于稀释，浓度变为：

$$\frac{0.050\text{ cm}^3}{50.05\text{ cm}^3} \times 1.000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \approx 0.0010\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

**由于加入的 $\text{H}^+$ 的量相对于溶液中 $\text{Ac}^-$ 的量而言很小，可认为加入的 $\text{H}^+$ 完全与 $\text{Ac}^-$ 结合成HAc分子。于是**

$$c(\text{HAc}) = (0.1000 + 0.001)\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.101\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3},$$

$$c(\text{Ac}^-) = (0.1000 - 0.001)\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.099\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 4.76 - \lg \frac{0.101}{0.099} = 4.74$$



# 说明

- 在 $50\text{cm}^3$  HAc-NaAc 缓冲溶液中，若加入量少的强酸 ( $0.05\text{cm}^3$   $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸)，溶液的pH值由4.76降至4.74，仅改变0.02；
- 若在 $50\text{cm}^3$ 纯水中加入 $0.05\text{cm}^3$   $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl 溶液，则由于 $\text{H}^+$ 的浓度约为 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，pH值等于3。即pH值改变了4个单位。

思考：缓冲溶液的缓冲能力与哪些因素有关？

答：缓冲能力主要与以下因素有关：

- 缓冲溶液中共轭酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值：缓冲溶液的pH值在其 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值附近时，缓冲能力最大。
- 缓冲对的浓度：缓冲对的浓度均较大时，缓冲能力较大。
- 缓冲对的浓度比：为1：1或相近(0.1~10)时,缓冲能力较“大”。



# 缓冲溶液的选择和配制

➤ 根据所需pH值选择缓冲对  
缓冲溶液的pH值不仅取决于缓冲对中共轭酸的 $K_a$ ，还取决于缓冲对中两种物质浓度的比值。两者浓度之比最好趋近于1，此时缓冲能力最强。

当 $c(\text{共轭酸}) = c(\text{共轭碱})$ 时， $\text{pH} = \text{p}K_a$

因此选择缓冲体系时，应选择共轭酸的 $\text{p}K_a$ 与要求的pH值相近的缓冲对。

当缓冲对的浓度比在0.1和10之间才具有缓冲作用，缓冲溶液的pH和 $\text{p}K_a$ 之间有以下关系：

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$



# 常用缓冲溶液及其缓冲范围

缓冲溶液	共轭酸碱对	$pK_a$	缓冲范围
HCOOH/NaOH	HCOOH-HCOO <sup>-</sup>	3.75	2.75-4.75
CH <sub>3</sub> COOH-CH <sub>3</sub> COONa	HAc - Ac <sup>-</sup>	4.75	3.75-5.75
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.21	6.21-8.21
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O -NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - NH <sub>3</sub>	9.25	8.25-10.25
NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.25	9.25-11.25
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -NaOH	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12.66	11.66-13.66



## 例题

附例3.6: 要配制 $10\text{cm}^3$  pH=5的HAc-NaAc缓冲液, 问需浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的HAc和NaAc溶液各多少 $\text{cm}^3$ ?

解: 
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$

$$\lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = \text{p}K_a - \text{pH} = 4.75 - 5.0 = -0.25$$

$$\frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 0.562$$

由于两者浓度相同, 因此只需体积比和总体积满足:

$$V(\text{HAc})/V(\text{NaAc})=0.562 \quad \text{又} \quad V(\text{HAc}) + V(\text{NaAc}) = 10\text{cm}^3$$

$$\text{因此: } V(\text{HAc}) = 3.6\text{ cm}^3; \quad V(\text{NaAc}) = 6.4\text{ cm}^3$$

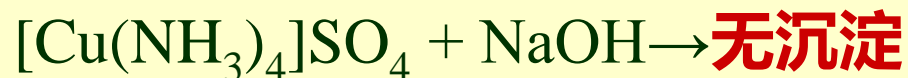
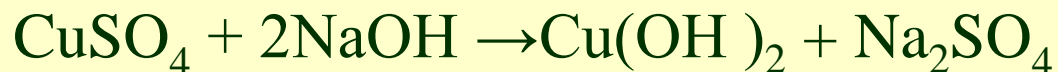


## 3.2.2 配离子的解离平衡（延伸知识）

### ■ 配离子和配位化合物

●由**中心离子或中心原子**和若干个中性分子或它种离子（称为**配位体**）通过配位键结合而成的复杂离子叫做**配离子（络离子）**。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

含有配离子的化合物称为**配位化合物(配合物，络合物)**。  
如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，配离子与简单离子具有很不相同的性质。如





# 1、配离子的组成

可解离的配合物也称**配盐**，配盐由两部分组成：

## ➤ 配离子

由中心原子(或中心离子)与配位体以配位键结合的、带电荷的原子团。配离子不再具有简单离子原有的性质；

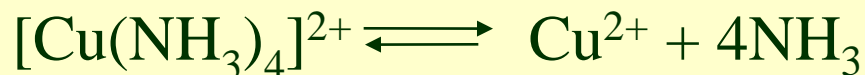
## ➤ 带有与配离子异号电荷的离子

该部分仍保留其原有的性质

配盐在水中可完全解离：如



配离子类似于弱电解质，是难解离的物质，在水溶液中仅少量解离，并存在着解离平衡。

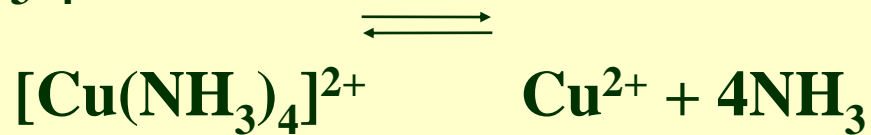






# 配离子的解离平衡常数

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子总的解离平衡可简单表示为:



其总的解离常数  $K_{\text{解离}}$  或  $K_i$  (Instability Constant) 为

$$K_{\text{解离}} = \frac{\{c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus\} \{c(\text{NH}_3)/c^\ominus\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}/c^\ominus} = 4.78 \times 10^{-14}$$

当忽略浓度量纲时, 可简化为:

$$K_{\text{解离}} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \{c(\text{NH}_3)\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}} = 4.78 \times 10^{-14}$$



# 配离子的稳定常数

对于同一类型的配离子， $K_{\text{解离}}$ 越大，配离子越易解离即越不稳定。因此，配离子的解离平衡常数又称作不稳定常数，用 $K_i$  ( $K_{\text{不稳}}$ )表示。

$$K_i = K_{\text{解离}} = \frac{\{c(\text{Cu}^{2+})\}\{c(\text{NH}_3)\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}\}}$$

配离子的稳定性可以用稳定常数 $K_f$  (Formation Constant 或  $K_{\text{生成}}$ )表示，定义：

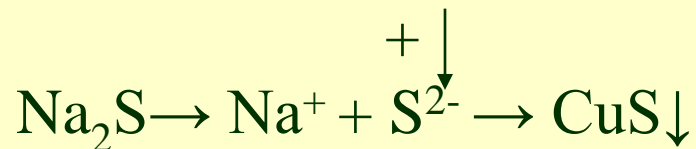
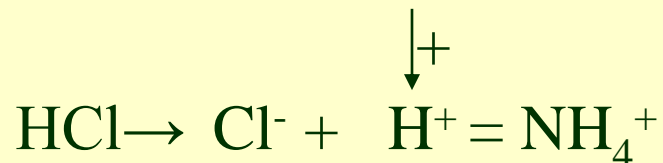
$$K_f = \frac{\{c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})\}\{c(\text{NH}_3)\}^4}$$

显然，

$$K_f = 1 / K_i$$



加入可以与配离子中的中心离子或配体生成更难解离的化合物降低溶液中中心离子或配体的浓度，使配离子不断解离。（平衡移动原理）

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$$




### 3.3 难溶电解质的多相离子平衡

■可溶电解质的解离平衡是单相体系的离子平衡。

■难溶电解质在水溶液中，存在固体和溶液中离子之间的平衡，即多相离子平衡。

■难溶盐的定义：

●习惯上将100g  $\text{H}_2\text{O}$ 中溶解度小于0.01g的物质称作难溶物。

溶解度符号： $S$ ,

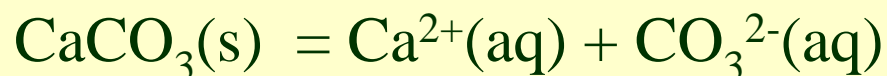
溶解度单位： $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$



### 3.3.1 溶度积和多相离子平衡

**溶度积**(Solubility Product):  $K_{sp}$

■ **多相离子平衡或溶解平衡**: 是在一定温度下, **溶解与结晶速度相等**时, 便建立了固体和溶液中离子之间的动态平衡。此时的溶液称为**饱和溶液**。如:

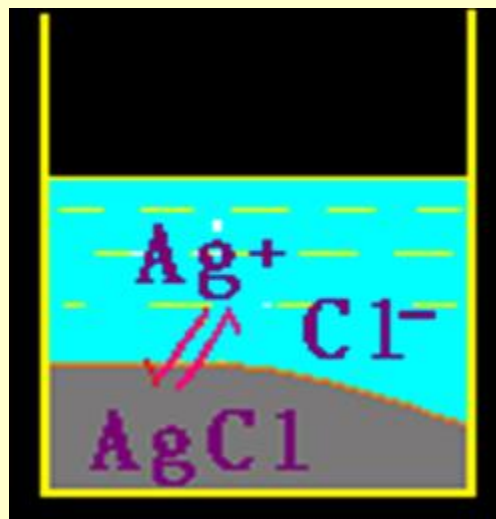
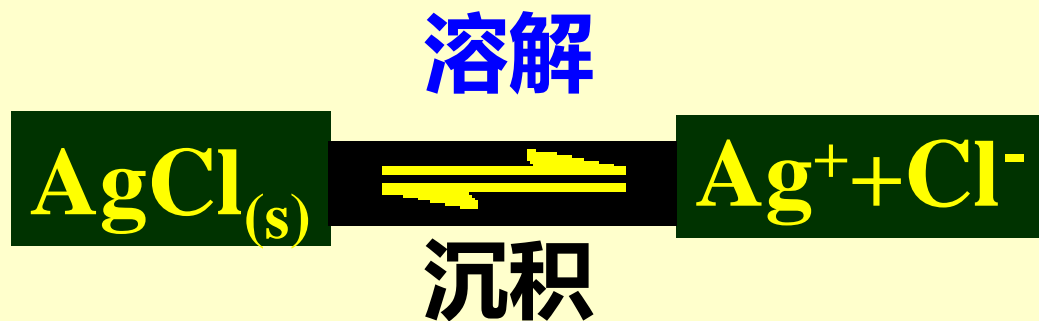


**平衡常数表达式为**

$$K_{sp} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) / (c^\ominus)^2$$

■ 当温度一定时, 其离子浓度的乘积为一常数, 这个平衡常数 $K_s$ (旧称 $K_{sp}$ )称为溶度积常数, 简称**溶度积**。

■在难溶强电解质饱和溶液中存在着多相离子平衡：

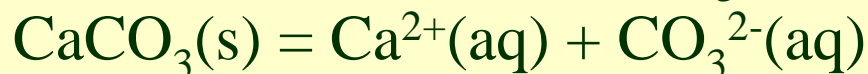




# 溶度积和溶解度的关系

**难溶电解质的溶度积和溶解度都表示其溶解能力的大小。**  
**若溶解度以  $s \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示**

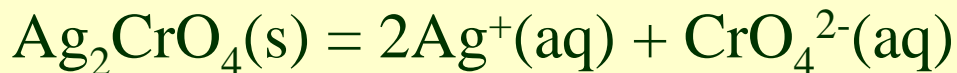
● **AB型难溶物质，如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$  等，有**



**平衡浓度**/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$                        $s$                        $s$

$$K_s (\text{CaCO}_3) = s^2$$

●  **$\text{A}_2\text{B}$ 型或 $\text{AB}_2$ 型难溶物质，如  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等，有**



**平衡浓度**/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$                        $2s$                        $s$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2s)^2 s = 4s^3$$

**思考：可以用  $K_s$  的大小判断溶解度的大小吗？**

**答：同类型的物质可以判断，不同类型时不能判断。**



■对同类型的难溶电解质，可用溶度积 $K_s$ 的大小来比较溶解度 $s$ 的大小；但不同类型的难溶电解质则不宜直接用溶度积 $K_s$ 的大小来比较溶解度 $s$ 的大小。如：

溶度积	$\text{CaCO}_3$	$\text{AgCl}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$
$K_s$	$8.7 \times 10^{-9}$	$1.56 \times 10^{-10}$	$9 \times 10^{-12}$
$s$	$9.4 \times 10^{-5}$	$1.25 \times 10^{-5}$	$1.31 \times 10^{-4}$
关系式	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt[3]{K_s / 4}$





# 不同电解质类型的溶解度与溶度积的关系

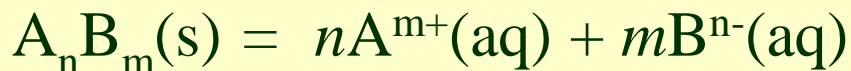
表 9-18 溶解度与溶度积的换算

电解质类型	例	计算公式 (溶解度用 $s(\text{mol/L})$ 表示)
AB	AgBr	$K_{sp}=s^2$
$A_2B$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$K_{sp}=4s^3$
$AB_2$	$\text{CaF}_2$	$K_{sp}=4s^3$
$A_3B_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_{sp}=27 \times 4 \times s^5=108 \times s^5$



## 3.3.2 溶度积规则及其应用

### 1. 溶度积规则



$Q_c$ 为任意状态下有关离子浓度的乘积即**浓度商**

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

$$\left. \begin{array}{l} Q_c > K_s \quad \text{有沉淀析出直至达饱和} \\ Q_c = K_s \quad \text{溶解达平衡, 饱和溶液} \\ Q_c < K_s \quad \text{无沉淀析出, 或沉淀溶解} \end{array} \right\} (3.20)$$

■溶度积规则可用于判别沉淀的发生或溶解。



# 溶度积规则的应用

附例3.7: 废水中 $\text{Cr}^{3+}$ 的浓度为  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 加入固体 $\text{NaOH}$ 使之生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 设加入固体 $\text{NaOH}$ 后溶液体积不变, 计算: (已知 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶度积为 $6.3\times 10^{-31}$ )

- 1) 开始生成沉淀时, 溶液 $\text{OH}^-$ 离子的最低浓度;
- 2) 若要使 $\text{Cr}^{3+}$ 的浓度小于 $7.7\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以达到排放标准, 此时溶液的pH值最小应为多少?

解: 1)  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq})$

要生成沉淀时,  $Q_c > K_s$ , 设 $c(\text{OH}^{-}) = x$

$c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^{-})^3 = 0.010x^3 > 6.3\times 10^{-31}$ , 得

$x > 4.0\times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; pH=4.6

2)  $7.7\times 10^{-5}x^3 \leq 6.3\times 10^{-31}$ , 解得  $x \geq 2.0\times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

pOH =  $-\lg c(\text{OH}^{-}) < 8.7$ , 即: pH  $\geq 14 - 8.7 = 5.3$

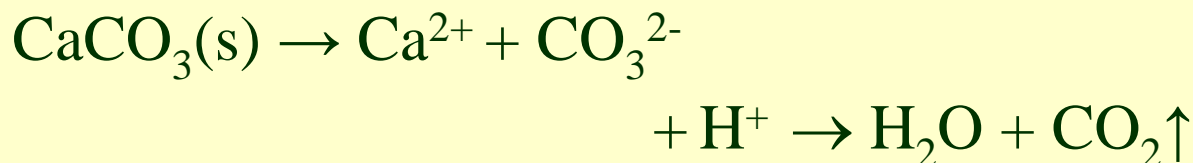


## 2、沉淀的溶解

### ■沉淀溶解的条件：

- 降低溶度积常数中相关离子的浓度，使得 $Q_c < K_s$

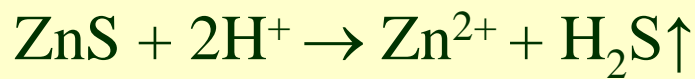
#### (1) 利用酸碱反应



$c(\text{CO}_3^{2-})$ 下降， $Q_c < K_s$ ， $\text{CaCO}_3$ 溶解。

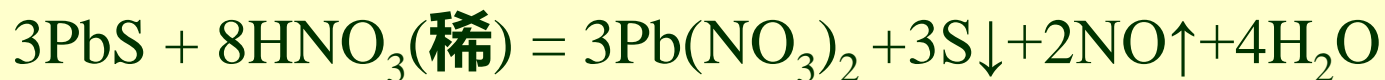
又如：

部分金属硫化物 $\text{FeS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $\text{NiS}$ 等能溶于稀酸：

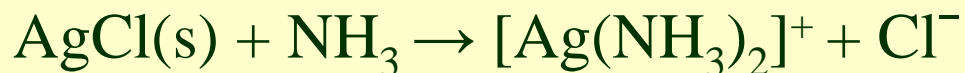


## (2) 利用氧化还原反应

有一些金属硫化物如 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{PbS}$ 等，其 $K_s$ 太小，**不溶于非氧化性酸**，但可加入**氧化性酸**，极大地降低了 $\text{S}^{2-}$ 离子的浓度，使之溶解。



## (3) 利用络合（配位）反应



$c(\text{Ag}^+)$ 下降,使得 $Q_c < K_s$



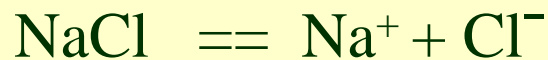
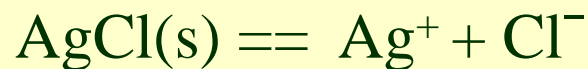
- **小结：沉淀的溶解方法：**
  - ★ 酸碱反应溶解（包括铵盐、HAc及稀HCl）
  - ★ 配位溶解（氨水、过量碱）
  - ★ 氧化还原溶解（氧化性酸 $\text{HNO}_3$ ）
  - ★ 氧化-配位溶解（王水）



### 3、同离子效应

■在难溶电解质饱和溶液中，加入含有与难溶物组成中相同离子的强电解质，使难溶电解质的溶解度降低的现象称为同离子效应。

■同离子效应使得 $Q_c > K_s$ ，例如在AgCl饱和液中加入NaCl时，由于Cl<sup>-</sup>离子的大量存在，使AgCl的溶解度下降。



$c(\text{Cl}^-)$ 上升，使得 $Q_c > K_s(\text{AgCl})$ ，此时 $c(\text{Ag}^+)$ 下降即AgCl的溶解度下降。



附例3.8: 计算 $\text{BaSO}_4$ 在 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度, 并与其在水中的溶解度比较。  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1.08 \times 10^{-10}$

解: 设 $s \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为 $\text{BaSO}_4$ 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$                        $s$                        $s + 0.1$

$$K_s = s(s + 0.1) \approx 0.1s = 1.08 \times 10^{-10}$$

解得:  $s = 1.08 \times 10^{-9}$

$\text{BaSO}_4$ 在纯水中的溶解度为 $s_0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$s_0 = \sqrt{K_s} = 1.04 \times 10^{-5}$$

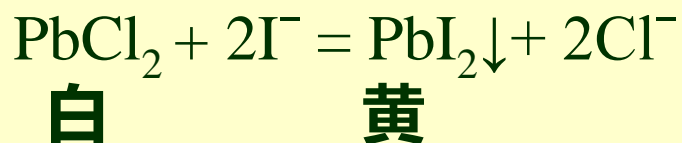
溶解度降低了约 $10^4$  (一万) 倍。





## 4、沉淀的转化

■**沉淀的转化：**是一种沉淀向另一种更难溶的沉淀转化的过程。如：



$$K_s(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5} \quad K_s(\text{PbI}_2) = 1.39 \times 10^{-8}$$

■**沉淀转化应用：**

■**锅炉中的锅垢的主要成分：** $\text{CaSO}_4 (K_s = 7.10 \times 10^{-5})$ ，由于  $\text{CaSO}_4$  不溶于酸，难以除去。

■**若用** $\text{Na}_2\text{CO}_3$ **溶液处理，可转化为更难溶但质地疏松、易溶于酸的物质** $\text{CaCO}_3 (K_s = 4.96 \times 10^{-9})$ **，从而可以容易地用醋酸等弱酸清除。**实际中不用醋酸，用盐酸。



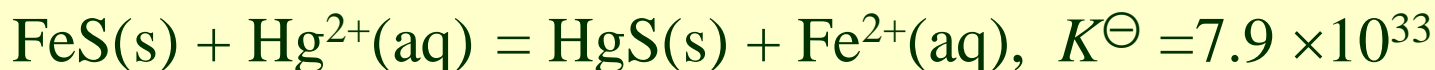
# 沉淀的转化的应用

## 含 $\text{Hg}^{2+}$ 废水处理:

■含 $\text{Hg}^{2+}$ 废水 → 可用易溶硫化物如 $\text{Na}_2\text{S}$ 等进行处理。

**问题:** 处理后的水中存在大量的硫离子, 造成新的污染。

■利用沉淀转化的方法, 如用 $\text{FeS}$  (见363页附录7) 处理含 $\text{Hg}^{2+}$ 废水, 则可以解决这个问题。



因过量的 $\text{FeS}$ 不溶于水, 可以过滤除去。



## 3.4 胶体与界面化学（不要求）

■ 一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的系统称为**分散系统**，简称**分散系**。

■ 分散系中被分散的物质称为**分散相**。

■ 分散相所处的介质称为**分散介质**。

思考：用淀粉和水制成的淀粉糊是一种分散系统。请指出该分散系统中的分散相和分散介质。

在淀粉糊中，分散相是淀粉颗粒，分散介质是水。



## 3.4.1 分散系分类

### ❖ 按分散相粒子的大小分类：

- **分子分散体系**：分散相粒子的直径小于 $10^{-9}\text{m}$ ，属于真溶液。例如氯化钠、葡萄糖等水溶液。
- **胶体分散体系**：分散相粒子的直径在 $10^{-9}\text{m} \sim 10^{-7}\text{m}$ 之间，属于胶体。例如蛋白质、核酸等水溶液。
- **粗分散体系**：分散相粒子的直径大于 $10^{-7}\text{m}$ ，易聚沉。例如牛奶，豆浆，泥浆等。

### ❖ 按胶体与水的亲合力分类：

#### ➤ **憎液溶胶**

分散相粒子与水的亲合力较弱，如 $\text{AgI}$ 胶体等。

#### ➤ **亲液溶胶**

分散相粒子与水的亲合力较强，如蛋白质、淀粉等。

# 1、胶体的结构

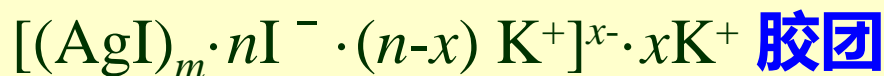
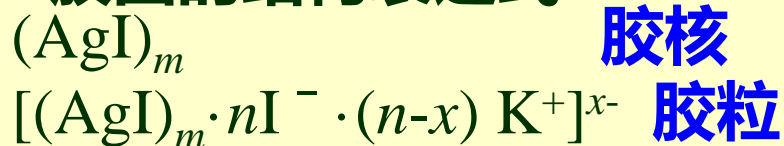
- **胶核**：是胶体的核心部分，它是不溶于水的粒子，呈电中性
- **胶粒**：是胶核上吸附了大量离子形成紧密层，由于吸附的正、负离子不相等，因此胶粒带电。
- **胶团**：是胶粒及其带相反电荷的离子(自然也有其它离子)构成的胶体基本结构单元。

■ 以碘化银胶体为例：



■ 过量的 KI 用作稳定剂

■ 胶团的结构表达式：



■ 同一种胶体，胶粒的结构可以因制备方法的不同而不同。

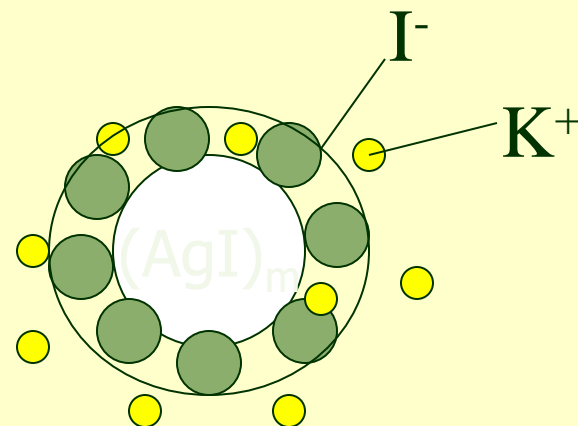
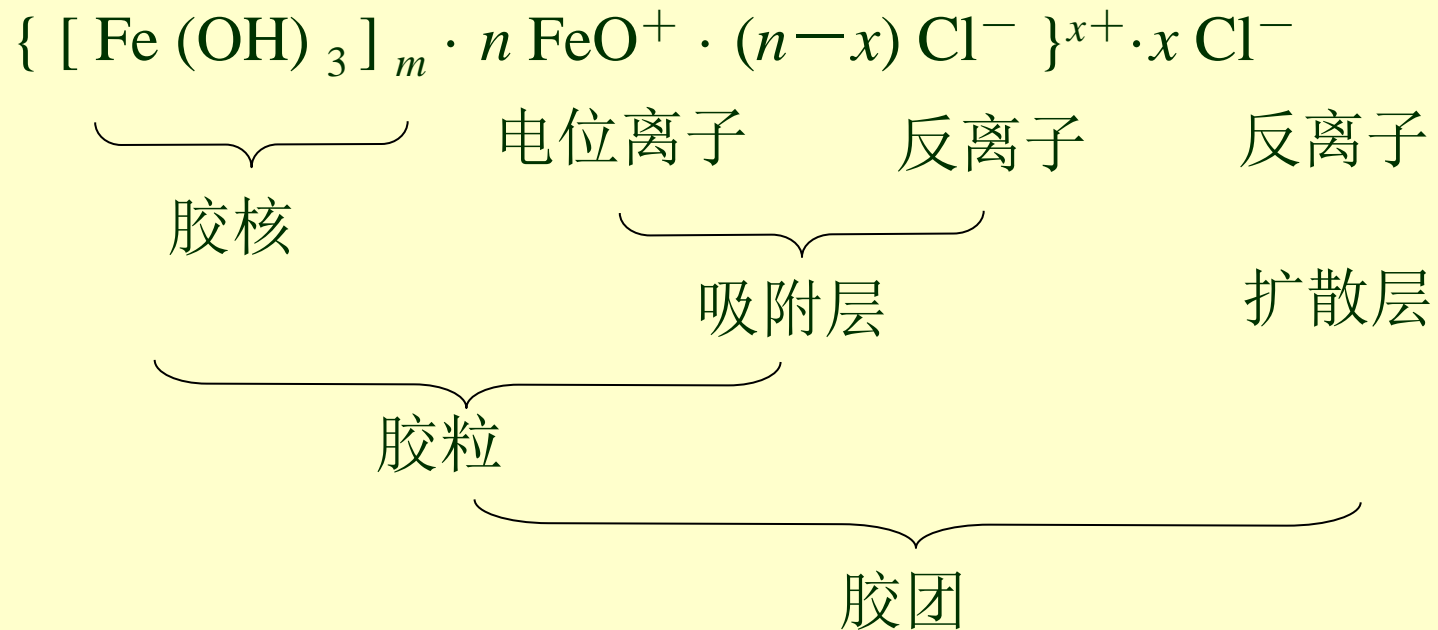


图3.4 胶体结构示意图



# 胶团结构





## 2、胶体的稳定性

思考：胶体的稳定性如何？

■ **胶体是热力学不稳定系统。**

■ **胶体能够长时间不发生沉降而稳定存在，原因主要有：**

➤ **胶体粒子的布朗运动。**

➤ **胶体粒子带有电荷，胶粒之间有很强的相互排斥。**

■ **胶体粒子带有电荷的原因：**

**胶体是一高度分散的系统，胶体粒子的总表面积非常大，因而具有高度的吸附能力，并能选择性地吸附某种离子。**



## 3.4.2 胶体的聚沉与保护

### ❖ 胶体的聚沉

■使胶粒聚集成较大的颗粒而沉降的过程称为胶体的聚沉。  
。促使胶体聚沉的因素有：

➤ 加入电解质：电解质中带有与胶粒异号电荷的离子导致了溶胶的聚沉。

■使溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度称为聚沉值，单位 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。电解质与胶粒异号电荷的离子的价数越高，聚沉效率越大，聚沉值越小。

➤ 将两种带异号电荷的溶胶混合

➤ 加热

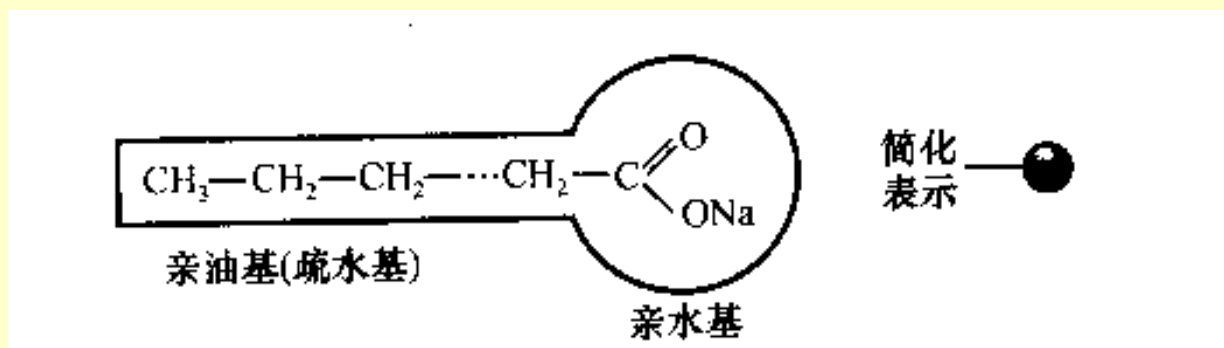


### 3.4.3 表面活性剂

■ **表面活性剂**：能显著降低两相之间表面张力的物质。

■ **表面活性剂的结构特点**：

● 表面活性剂具有两类性质完全不同的基团：亲水基团和亲油基团（疏水基团）。



**双亲分子结构**

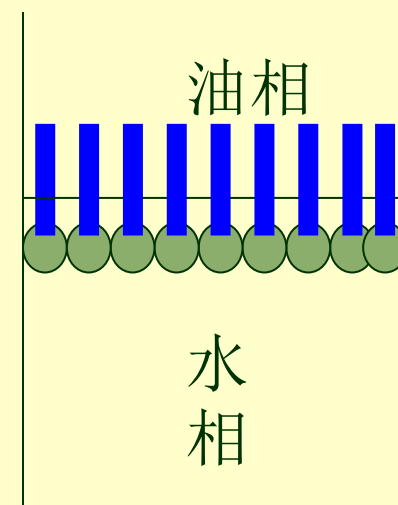


图3.5 表面活性剂在两相界面的排列

● 表面活性剂在两相界面作定向排列。使得两相之间的表面张力大大降低。



# 1、表面活性剂分类

■表面活性剂通常也按亲水基团的化学结构来分类，

离子型：亲水基团是离子结构的，

非离子型：亲水基团是共价结构的。

## ●离子型表面活性剂

阳离子型(亲水基团是阳离子)、

阴离子型(亲水基团是阴离子)

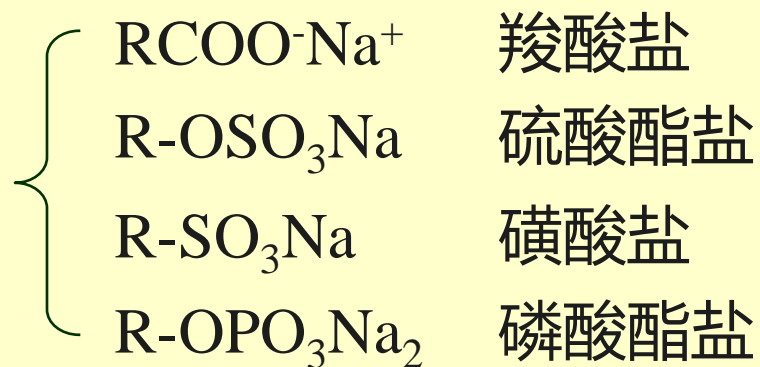
两性型(亲水基团既有阳离子又有阴离子)表面活性剂。

■注意：阳离子型和阴离子型的表面活性剂不能混用，否则可能会发生沉淀而失去活性作用。



## 2、表面活性剂举例

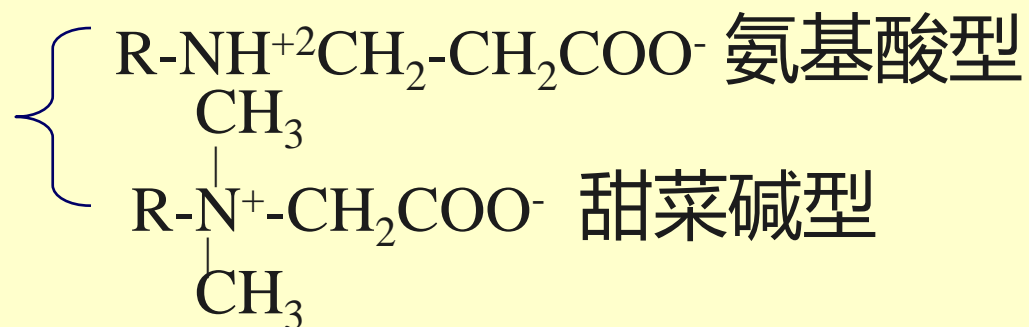
### 阴离子表面活性剂



### 阳离子表面活性剂



### 两性表面活性剂



**非离子型**  $\text{R-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}_n\text{H}$  聚氧乙烯醚类

### 3、表面活性剂的应用

#### ► 洗涤作用

洗涤剂是一种使用面很广的表面活性剂。肥皂是包含17个碳原子的硬脂酸钠盐。

当洗涤剂用来洗涤衣服或织物上的油污时，由于亲油基与油脂类分子之间有较强的相互作用力而进入油污中。另一端的亲水基与水分子之间存在较强的作用力而溶于水，这样通过洗涤剂分子使水分子包围了油污，降低了油污与织物之间的表面(界面)张力，再经搓洗，振动便可除去织物上的油污。

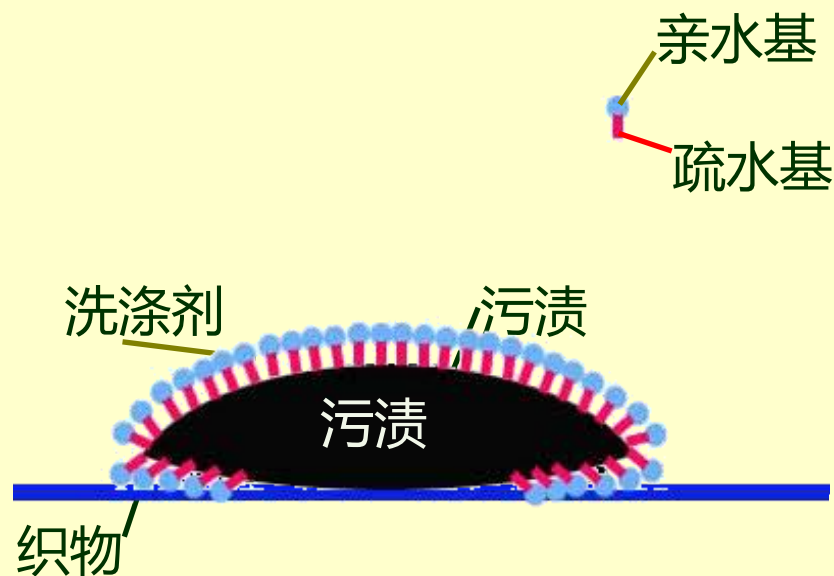
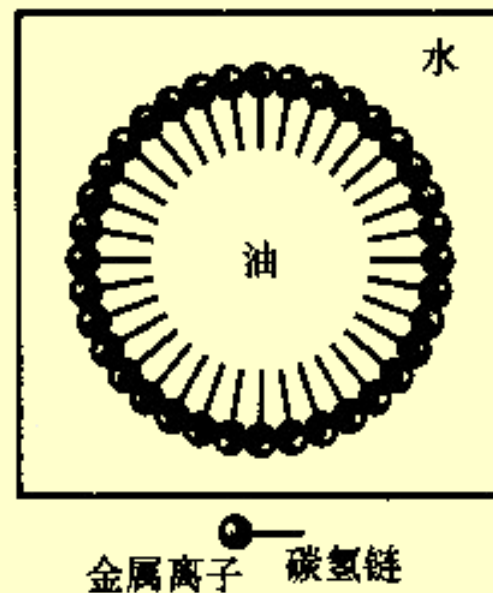


图3.6 洗涤剂的去污作用

## ➤ 乳化作用

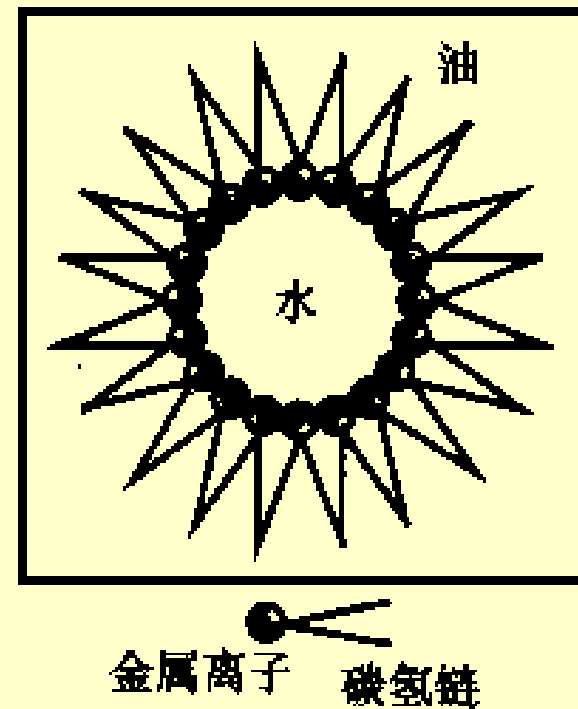
两种互不相溶的液体，若将其中一种均匀地分散成极细的液滴于另一液体中，便形成乳状液。**加入表面活性物质使形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。**

若水为分散介质而油为分散相，即油分散在水中，称为水包油型乳状液，以符号O/W表示。例如，牛奶就是奶油分散在水中形成的O/W型乳状液。



(a) O/W 型乳状液

若水分散在油中，则称为油包水型乳状液，以符号W/O表示。例如，新开采出来的含水原油就是细小水珠分散在石油中形成的W/O型乳状液。



(b) W/O型乳状液



# 乳化作用的应用

## ➤ 切削油：

机械工业在高速切削时用乳化油作为冷却剂，具有导热性能好，润滑效果高且不沾工具等特点。

## ➤ 乳化燃油

内燃机应用含10%水的乳化燃油，燃烧效果不降低但能节省燃料。

## ➤ 农用杀虫剂

农业上用的杀虫剂一般都配制成O/W型乳状液,便于喷雾,可使少量农药均匀地分散在大面积的农作物上。同时由于表面活性剂对虫体的润湿和渗透作用也提高了杀虫效果。

## ➤ 其他

人体对油脂的消化作用就是因为胆汁(胆酸盐)可以使油形成O / w型乳状液面而加速消化。



# 乳化作用的破坏

思考：什么时候人们需要消除乳化现象？

在工业生产中也会遇到一些有害的乳状液。例如含水原油不仅可以促使石油设备腐蚀，而且不利于石油的蒸馏。因此必须设法破坏这种乳状液。

**破乳剂：**

**破乳剂也是一种表面活性物质**，其特点是有高的表面活性，但弱的成膜能力。能强烈地吸附于油-水界面上，以取代原来在乳状液中形成保护膜乳化剂，而生成一种新膜。这种新膜的强度低，较易被破坏。

异戊醇、辛醇、乙醚等是优良的破乳剂。

此外，还可用于升高温度、加入电解质以及高速离心等方法来破乳。



## ➤ 起泡作用

泡沫是不溶性气体分散于液体或熔融固体中所形成的分散系统。如肥皂泡沫(气体分散在液体中)、泡沫塑料、泡沫玻璃(气体分散在固体中)等。

机械搅拌液态水，这时进入水中的空气被水膜包围形成了气泡，但这些气泡不稳定。若对溶解了表面活性剂的水溶液进行搅拌使其产生气泡，就可以形成坚固的液膜，使泡沫能保持较长时间稳定地存在。这种能稳定泡沫作用的表面活性剂叫做起泡剂。常见的起泡剂有肥皂、十二烷基苯磺酸钠等。

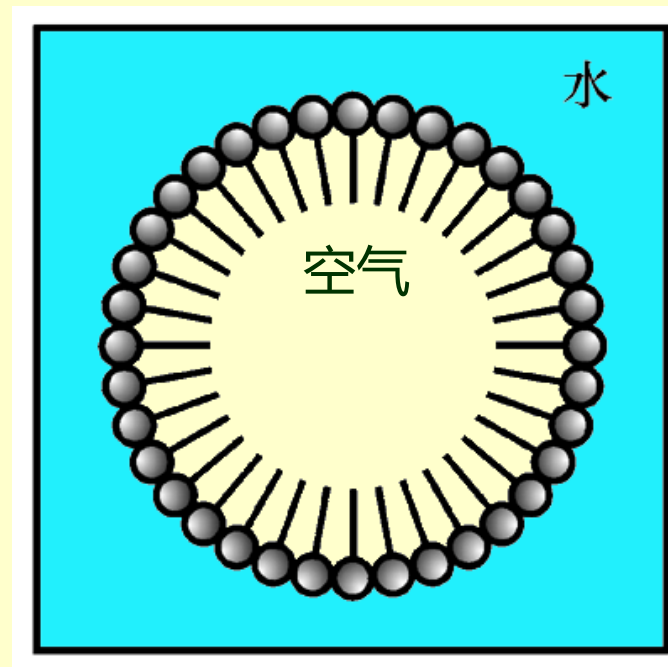


图3.7 气泡的形成示意图



# 发泡作用的应用

## ➤ 灭火剂

起泡剂常用于制造灭火器，由于大量的泡沫覆盖燃烧物的表面，使其与空气中的氧气隔绝，这样便可达到灭火的效果。

## ➤ 泡沫选矿

起泡剂也用于泡沫浮选法以提高矿石的品位。将矿石粉碎成粉末，加水、起泡剂，搅拌并吹入空气使产生气泡，用捕集剂使矿物变成憎水性。矿物由于疏水性而粘附气泡浮起，这样便可分离收集有效成分。

## ➤ 其它

啤酒、汽水、洗发和护发用品等都需用起泡剂，使产生大量的泡沫。



# 消泡作用

在另外一些情况下，则必须消除泡沫，例如，洗涤、蒸馏、萃取等过程中，大量的泡沫会带来不利。必须适当抑制发泡，往往加入一些短碳链(如 $C_5 \sim C_8$ )的醇或醚，它们能将泡沫中的起泡剂分子替代出来；又由于碳链短，不能在气泡外围形成牢固的保护膜，从而降低气泡的强度而消除泡沫。



### 3.4.4 膜化学

**膜：**是二维结构的伸展体，是两亲分子组成的有序排列的集合体。

**膜的基本功能：**是从物质群中有选择地透过或输送特定的物质 (分子、离子、电子和光子等)。它具有分离功能、生物功能和能量转换功能等。



# 分离膜

**分离膜**——**具有分离功能的膜**。是一种能有效分离提取所需物质的功能膜。

**分类**（依分离膜中微孔的大小及其疏密性分）：

**致密膜、多孔膜和纤维质膜。**

- **致密膜**中聚合物的填充方式是分子状，孔径为0~1.5nm，适用于反渗透，渗析，电渗析等操作使用。
- **多孔膜**孔径5nm~1 $\mu$ m，孔的大小与胶体粒子的大小一般，适用于超过滤，膜过滤等操作使用；
- **纤维质膜**孔径2 $\mu$ m以上，用于对更大分散质的过滤操作。



# 分离膜的应用

**表3.2 常见分离膜及其应用**

膜	应用
气体透过膜	富氧制取，富集氦
离子交换膜	海水淡化，硬水软化，电解隔膜
反渗透膜	海水淡化，盐水脱盐，超纯水制备
超滤膜	胶体分离，废液处理，溶液浓缩
透析膜	人工肾等人工器官
释放控制膜	缓释性药剂

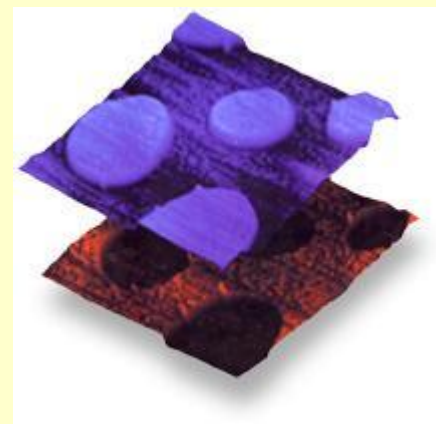


# 能量转化功能膜

**能量转化功能膜是当今重要的研究课题之一。将光能转化为化学能的重要应用之一是光解水，产生氢和氧。将光能转化为电能关键工作是制造出性能稳定的有机薄膜太阳能电池。大面积利用太阳能一定需要用膜的形式。**

- **Langmuir-Blodgett film**

用特殊的装置将不溶物膜按一定的排列方式转移到固体支持体上组成的单分子层或多分子层膜。该膜最早由朗缪尔和布劳杰特提出而得名。LB膜的研究提供了在分子水平上依照一定要求控制分子排布的方式和手段，对研制新型电子器件及仿生元件等有广泛的应用前景。







## ❖ LB膜的应用

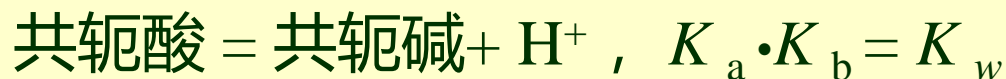
- 在生物膜的功能模拟研究中，以叶绿素、维生素、磷脂和胆固醇等物质形成的LB膜，可用以研究生物膜中的电子传递、能量传递、生物膜电现象、物质跨膜运输过程等。
- 利用LB膜可制成仿生薄膜，作为仿生传感器。
- 光色互变的LB膜可作为光记忆材料。



## 本章小结

❖ 非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降以及渗透压等与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的本性无关。

❖ 酸碱质子理论认为凡能给出质子的物质都是酸；凡能结合质子的物质都是碱。并提出了共轭酸碱的概念：



❖ 稀释定律：

$$\alpha = \sqrt{K_a \cdot c^\ominus / c}$$

❖ 一元酸碱溶液pH的近似计算：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c \cdot c^\ominus} \text{ 或 } c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c \cdot c^\ominus}$$

❖ 多元弱酸(碱)的解离是分级进行的，每一级解离都有一个解离常数。一般情况下  $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ，以一级解离为主。因此以处理一元酸碱溶液的方法来计算其pH值。

## ❖ 同离子效应

在弱酸的溶液中加入该酸的共轭碱，或在弱碱的溶液中加入该碱的共轭酸，使得弱酸或弱碱的解离度大大下降的现象，称为同离子效应。

## ❖ 缓冲溶液

弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸所组成的溶液对外加的酸和碱具有缓冲能力。当溶液的pH值在 $pK_a$ 附近时，具有最强的缓冲能力。

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a \times \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}$$



# 续

## ❖ 配离子解离平衡

配离子是由中心离子或中心原子和若干个中性分子或它种离子通过配位键组成的复杂离子，在水溶液中存在解离平衡。稳定常数和不稳定常数之间存在互为倒数的关系。改变溶液的酸度往往会引起配离子解离平衡的移动。一种配离子可以转化为更稳定的配离子。

## ❖ 多相离子平衡

难溶电解质在水溶液中，存在固体和溶液中离子之间的的多相离子平衡。当溶液中浓度商大于溶度积常数时生成难溶盐，反之难溶盐溶解。因加入含有共同离子的强电解质，而使难溶电解质溶解度降低的现象也叫同离子效应。一种难溶的电解质可以转化为更难溶的电解质。利用酸碱反应，配位反应，氧化还原反应可以使沉淀溶解。



- ❖ 胶体粒子由胶粒和带相反电荷的离子组成，胶体属于热力学不稳定的高分散系统，加入电解质溶液、将两种异号电荷的溶胶混合、加热均可促使胶体聚沉。
- ❖ 表面活性剂分子中同时存在亲水基团和亲油基团，它能起到降低表面张力的作用。由于加入表面活性物质而形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。
- ❖ 膜是一种重要的功能性材料，可用于分离、生物模拟、能量转化等目的。
- ❖ 水是宝贵的自然资源。威胁水资源的主要是人为污染。重金属、碳氢化物污染和水的富营养化是全球性的问题。