

三 电解质溶液的通性

1 阿仑尼乌斯电离理论

几种电解质水溶液的凝固点下降情况

盐	$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\Delta T_f/\text{K}$ (计算值)	$\Delta T_f'/\text{K}$ (实验值)	$i = \Delta T_f' / \Delta T_f$
KCl	0.20	0.372	0.673	1.81 (~2)
KNO ₃	0.20	0.372	0.664	1.78 (~2)
MgCl ₂	0.10	0.186	0.519	2.79 (~3)
Ca(NO ₃) ₂	0.10	0.186	0.461	2.48 (~3)

- 四种溶液的 ΔT_f 的实验值都比计算值大。
- KCl和KNO₃溶液的 ΔT_f 值比较接近(正、负离子都是1价)
- MgCl₂或Ca(NO₃)₂的 ΔT_f 值与KCl和KNO₃溶液有明显差别

几种电解质不同浓度水溶液的*i*值

物质	$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	0.100	0.0500	0.0100	0.00500
CH_3COOH	1.01	1.02	1.06	1.06
NaCl	1.87	1.89	1.93	1.94(2)
KCl	1.86	1.88	1.94	1.96(2)
MgSO_4	1.42	1.43	1.62	1.69(2)
K_2SO_4	2.46	2.57	2.77	2.86(3)

- 同一电解质， i 的数值随溶液的稀释而增大。
- 浓度相同的不同电解质，正、负离子电荷越大， i 的偏差越大
- 电荷比浓度的影响更大

依数性定律为什么不适用于电解质溶液？

1887年Arrhenius依据电解质溶液依数性和导电性的关系，提出了电离理论：

- 电解质在溶液中会自发解离成带电粒子—离子
- 电解质只发生部分电离，电离百分率称为解离度
- 溶液导电由离子迁移引起

弱电解质：符合阿氏理论 $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$$\text{解离度 } \alpha = \frac{\text{已解离的溶质分子}}{\text{解离前溶质分子总数}} \times 100\%$$

强电解质：完全解离，所以强电解质的 $\alpha = 100\%$

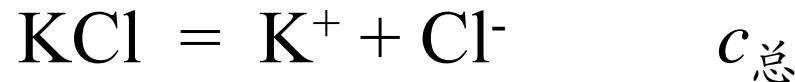
但据导电性实验测得的 $\alpha < 100\%$

表观解离度

强电解质的表观解离度

电解质	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	Ba(OH) ₂	KCl	ZnSO ₄
表观解离度 %	92	92	61	91	81	86	40

盐	m ($mol \cdot kg^{-1}$)	$\Delta T_f / K$ (计算值)	$\Delta T'_f / K$ (实验值)	$i = \Delta T'_f / \Delta T_f$
KCl	0.20	0.372	0.673	1.81



起始浓度: $c \quad 0 \quad 0$

平衡浓度: $c(1 - \alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha \quad c(1 + \alpha)$

α : 表观解离度

$$i = \frac{\Delta T'_f}{\Delta T_f} = \frac{c(1 + \alpha)}{c} = \frac{0.673}{0.372}$$

凝固点下降值与
溶质的量成正比

$$\alpha = 0.809 = 80.9\%$$

2 德拜-休克尔强电解质溶液理论

1923年，德拜和休克尔提出了强电解质溶液理论。

离子氛：

强电解质在水中是完全电离的，由于正、负离子的相互作用，正离子的周围存在由负离子形成的“离子氛”，负离子情况相似。
。



离子氛示意图

离子之间有着相互牵制作用，使得单位体积的电解质溶液内所含离子数显得比完全解离所计算出的离子数少，表现为似乎没有完全解离。

离子强度 I: 衡量溶液中离子与其离子氛之间相互作用的强弱。

$$I = \frac{1}{2} \sum c_B z_B^2$$

离子浓度

—————

离子电荷数

例4.9 求0.01M的BaCl₂溶液的离子强度

解: $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 $c(\text{Cl}^-) = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times (-1)^2) = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

活度和活度系数

由于离子之间相互作用的存在，使得溶液中能自由运动的离子浓度小于真实浓度。

活度(a)：离子在参加化学反应时表现出来的有效浓度。

$$a = f \cdot c$$

活度系数

浓度

活度系数： $f < 1$ ，受离子强度的影响， $I \uparrow, f \downarrow$

离子强度很小的溶液(弱电解质和难溶盐)， $f \approx 1, a \approx c$

实际应用：

- 1 可以将电解质溶液等效为不同浓度的非电解质溶液处理
(溶质浓度 = 离子活度之和)
- 2 冷凝剂：33g NaCl + 100 g 水， -21 °C 凝固
(实验室常用冰盐制冷剂)
- 3 金属处理：NaCl + NaNO₂ + H₂O 沸点可达140 °C (发蓝工艺)

例4.10 在1000g 水中溶解3 g 碘化钾,将溶液降温至产生500 g 冰时的温度是多少? (水的 $K_f = 1.855 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

解: 产生500g冰时, 溶液中剩余500g水和3g KI

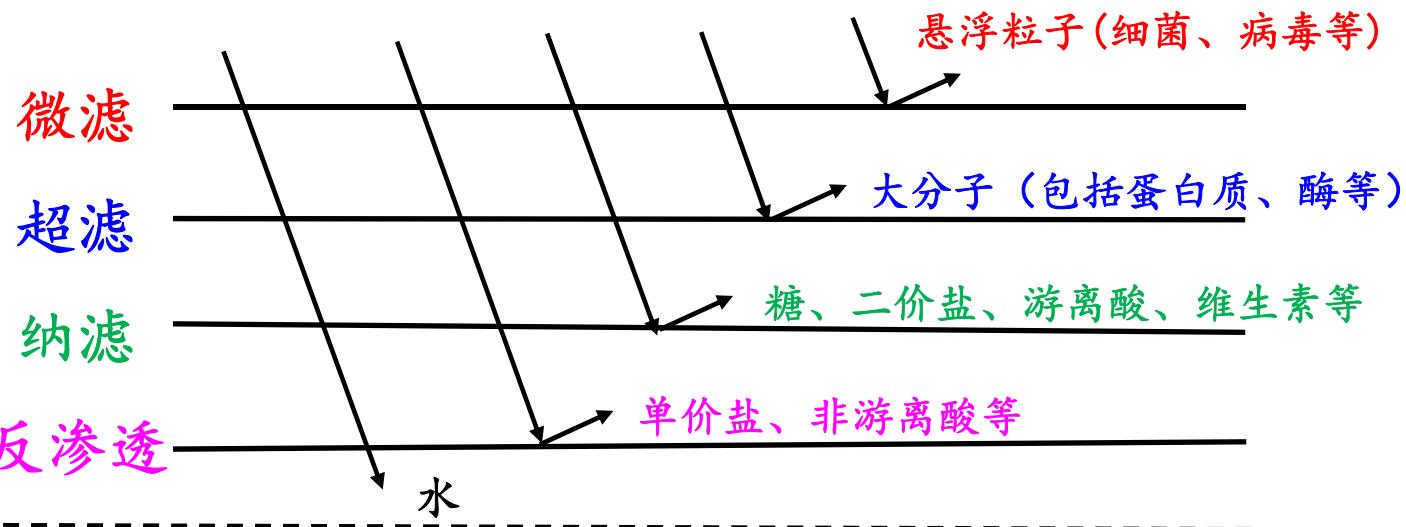
$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = 1.855 \times \frac{\frac{3 \times 2}{166}}{0.5} = 0.134K$$

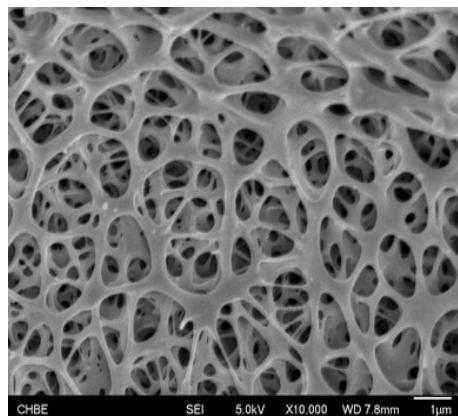
答: 此时溶液降温至 - 0.134 °C

知识介绍：典型的膜分离技术

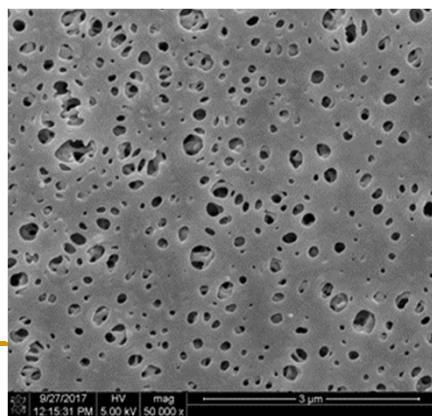
- 微滤, MF
- 超滤, UF
- 纳滤, NF
- 反渗透, RO



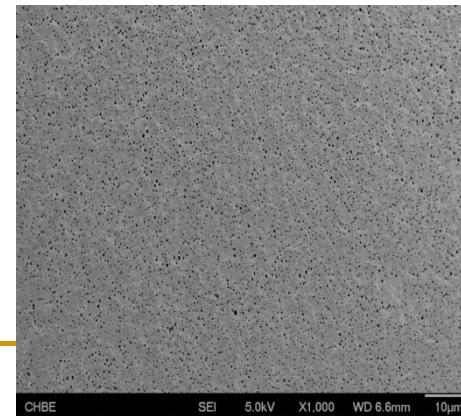
MF



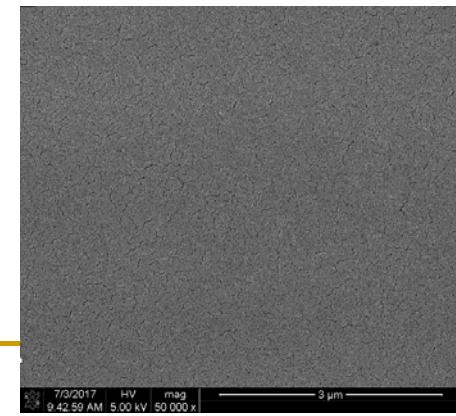
UF

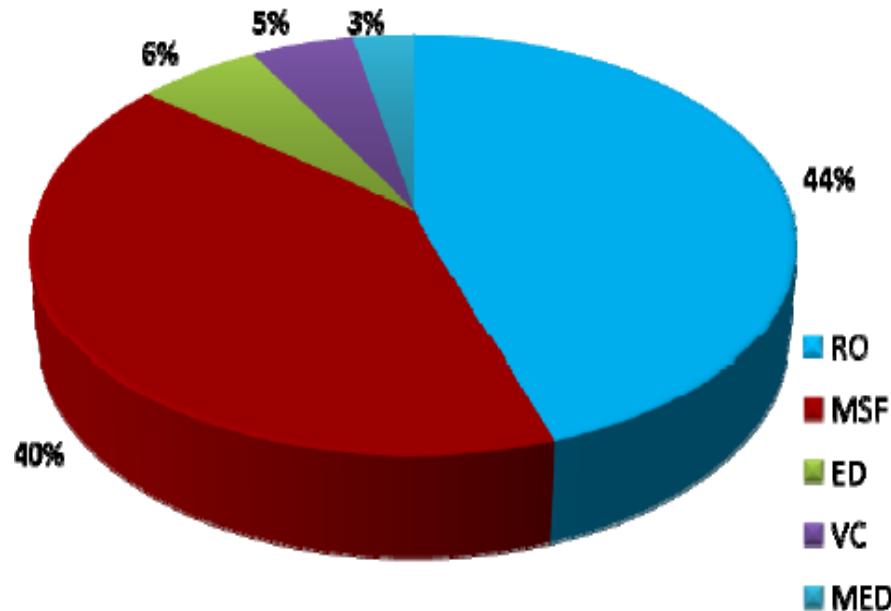


NF



RO



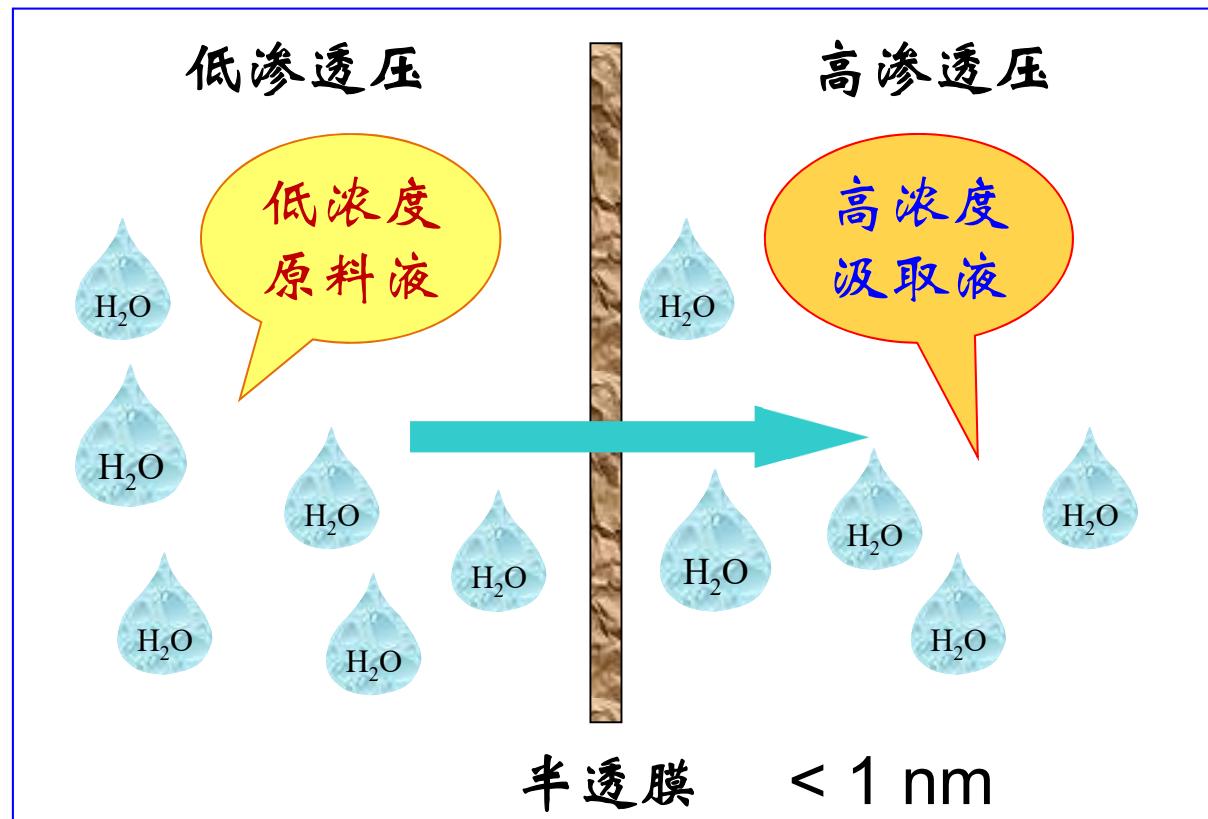


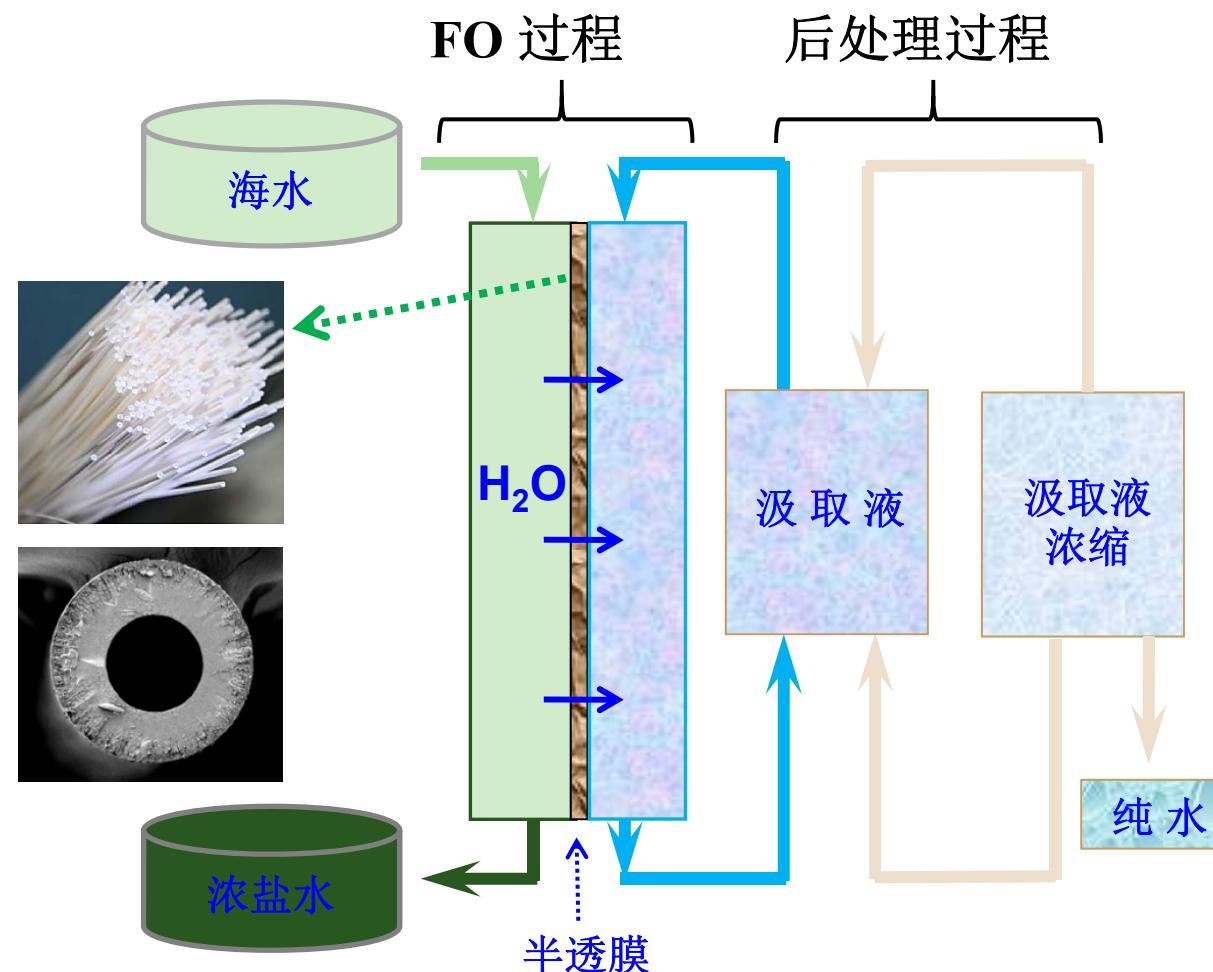
- 优点
- 分离效果好
 - 操作方便
 - 环境安全
 - 设备紧凑

- 缺点
- 高压操作耗能高
 - 膜污染
 - 浓差极化
 - 低回收率

正渗透膜分离技术

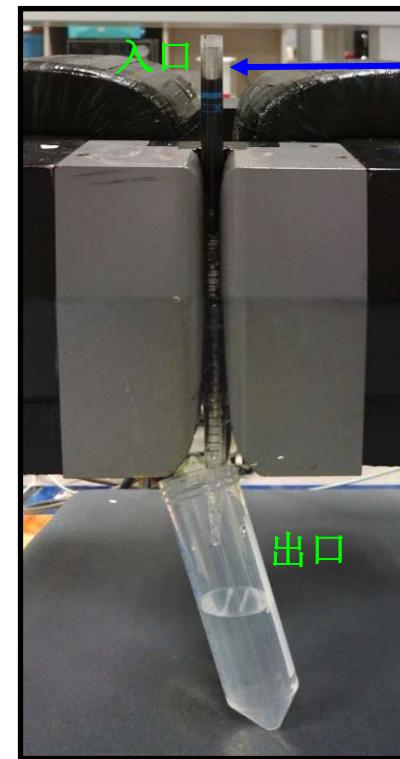
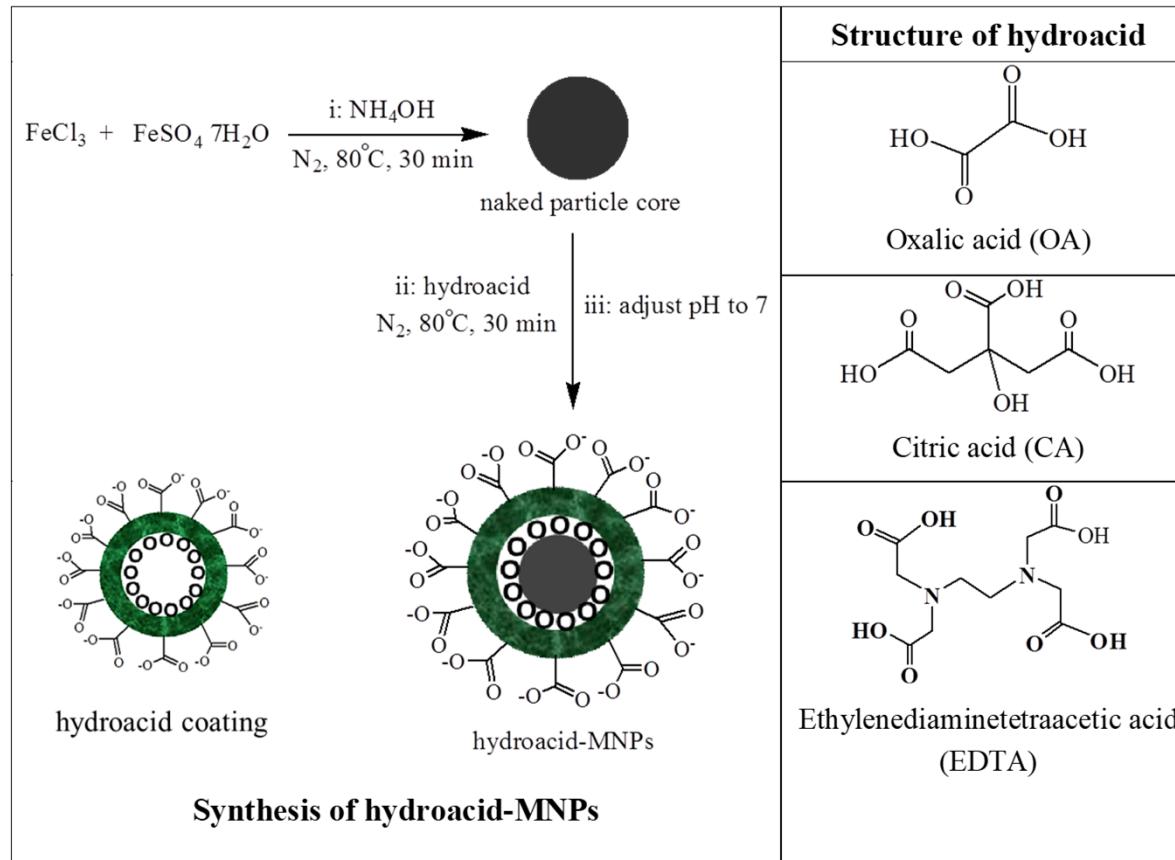
- 正渗透 (Forward Osmosis, FO) : 水或其它溶剂分子由低浓度溶液通过半透膜进入较高浓度溶液中的现象。





磁性纳米材料汲取液

○ 1. 磁性纳米材料海水淡化

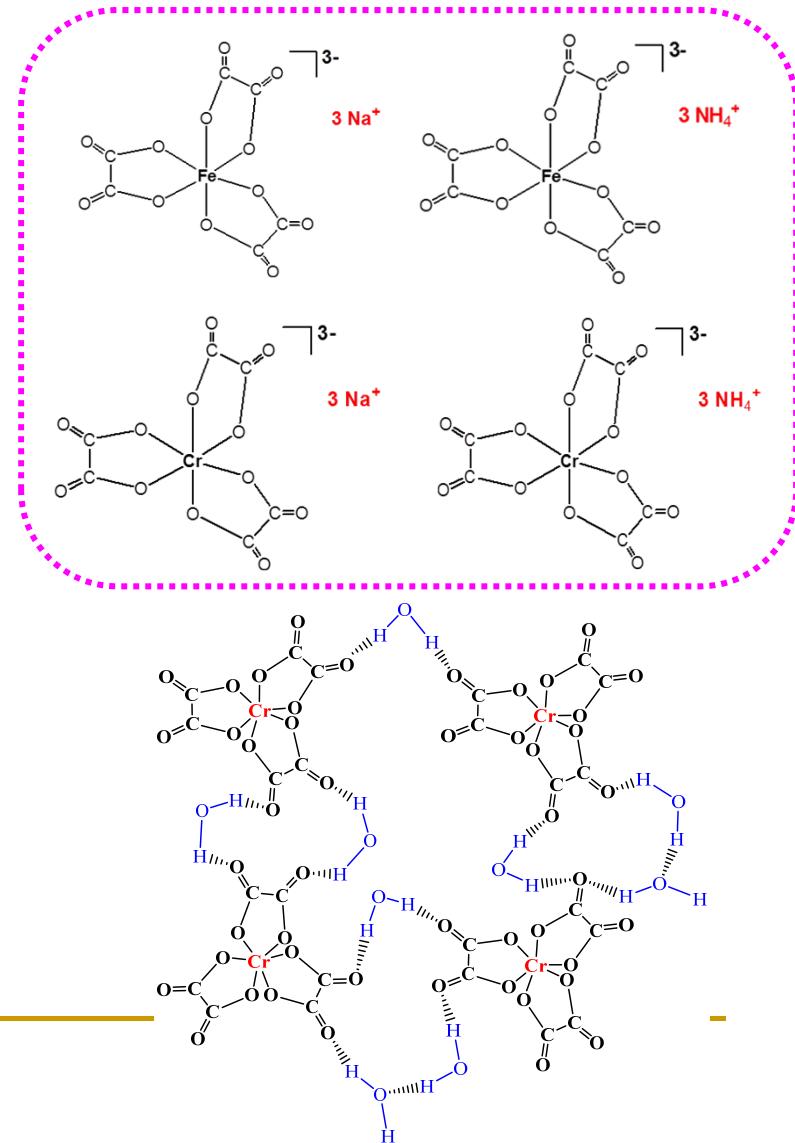
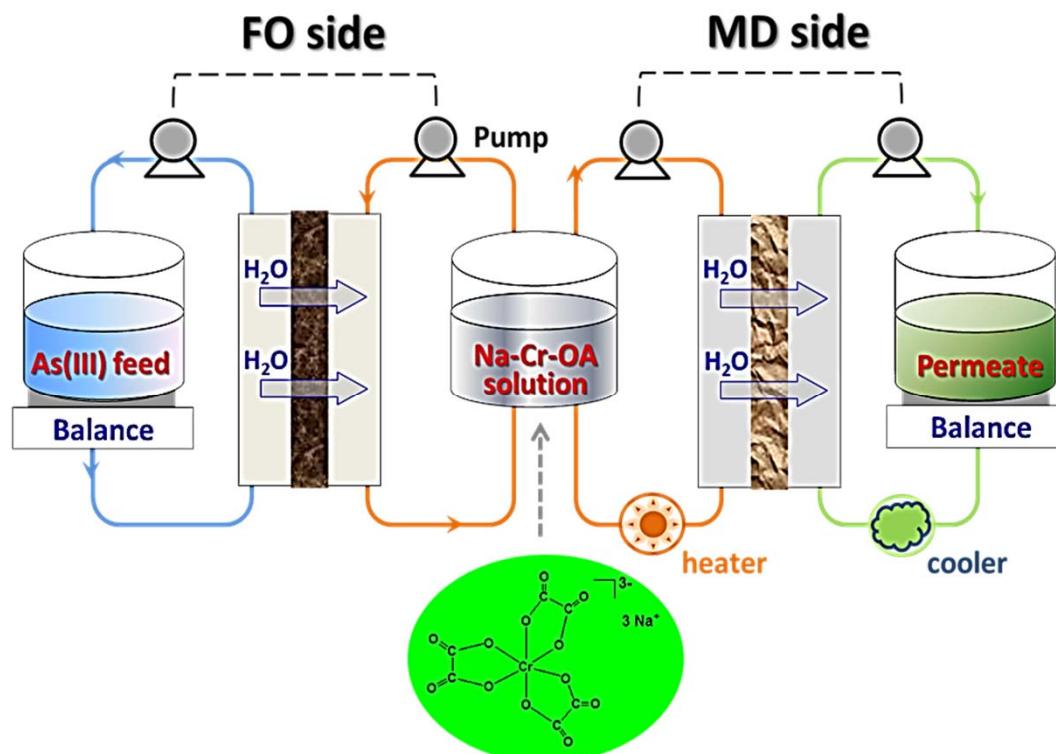


装铁丝网的塑料管



配合物汲取液

○ 2. 配合物处理含砷(III)废水和海水淡化



4.2 酸碱理论

一 酸碱理论的发展

1 酸碱电离理论(1887, Arrhenius): 电解质在水中能电离

酸: 电离出的阳离子全部是 H^+ ; 碱: 电离出的阴离子全部是 OH^-

2 酸碱质子理论(1923, J.N. Brønsted & T.M. Lowry)

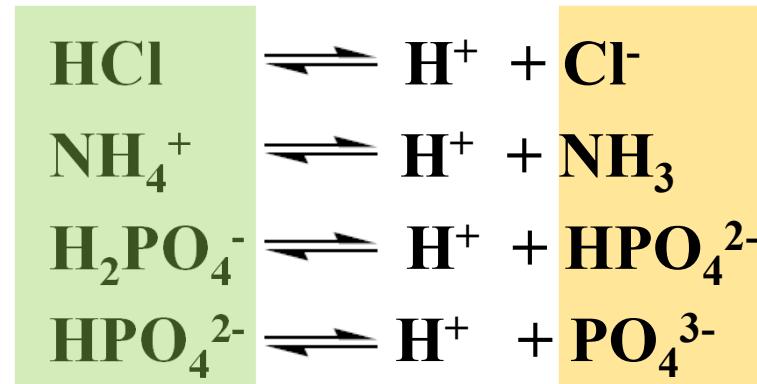
酸: 能给出质子 (H^+) 的物质; 碱: 能接受质子的物质

3 酸碱电子理论(1923, Gilbert N. Lewis)

酸: 能接受电子对的物质; 碱: 能给出电子对的物质

二 酸碱质子理论

1 定义：凡能给出质子的物质都是酸 (Brønsted 酸)
凡能接受质子的物质都是碱 (Brønsted 碱)



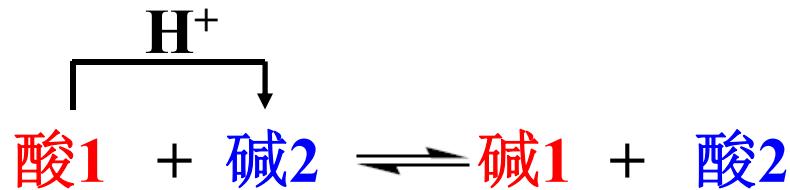
- HA与A⁻形成一对共轭酸碱对，互称共轭酸或共轭碱，只得失一个质子。
- H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2O 等物质即可给出质子也可得到质子，是两性物质。
- 溶液中不存在游离质子，质子与另一碱(或溶剂结合)



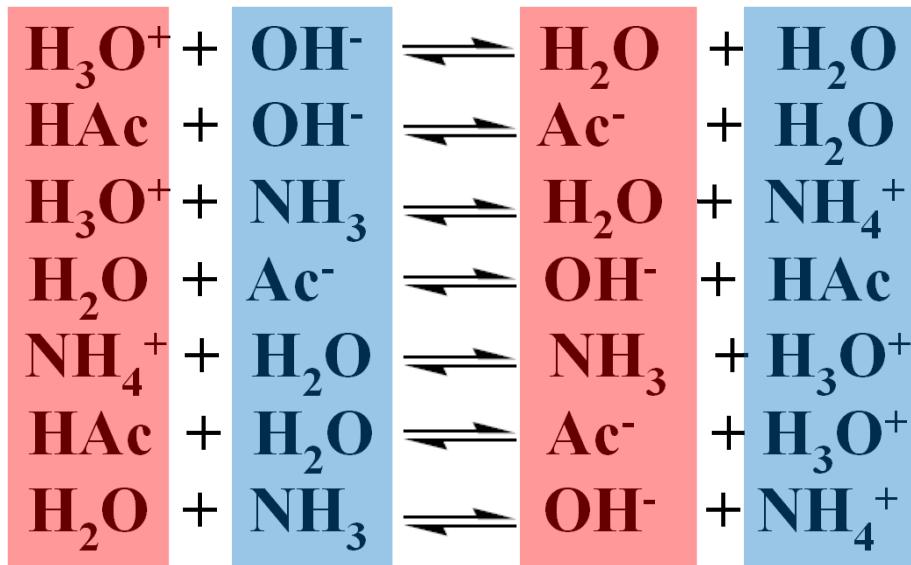
例4.11 以下哪些物种是酸碱质子理论的酸，哪些是碱，哪些具有酸碱两性？请分别写出它们的共轭碱或酸。

物种	酸 or 碱	共轭酸	共轭碱
SO_4^{2-}	碱	HSO_4^-	----
S^{2-}	碱	HS^-	----
H_2PO_4^-	两性	H_3PO_4	HPO_4^{2-}
NH_3	碱 (两性)	NH_4^+	---- (NH_2^-)
HSO_4^-	两性	H_2SO_4	SO_4^{2-}
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	两性	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$
CO_3^{2-}	碱	HCO_3^-	----
NH_4^+	酸	----	NH_3
H_2S	酸	----	HS^-
H_2O	两性	H_3O^+	OH^-
OH^-	碱	H_2O	----
H_3O^+	酸	----	H_2O
HS^-	两性	H_2S	S^{2-}
HPO_4^{2-}	两性	H_2PO_4^-	PO_4^{3-}

2 酸碱反应的实质：质子在共轭酸碱对之间的传递



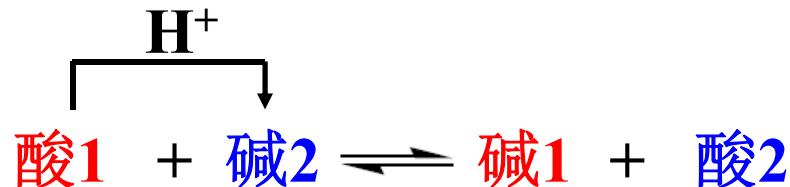
中和反应



盐类的水解

弱酸的电离
弱碱的电离

2 酸碱反应的实质：质子在共轭酸碱对之间的传递



- 质子由酸1传递给碱2，生成碱1和酸2
- 反应可逆，达平衡时终止
- 包括中和反应，解离反应，水解反应

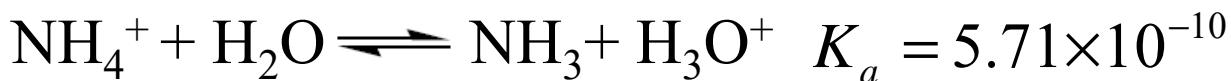
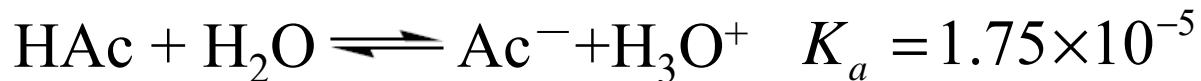
酸碱质子理论的优点和不足

- 扩展了酸碱物质和酸碱反应的范围(没有盐的概念)
- 将酸，碱通过共轭酸碱对联系起来
- 扩大了酸碱理论的应用范围，可在非水溶液中应用
- 难以解释非质子反应(如BF₃是酸)



3 酸碱强弱的判断

(1) 由电离常数判断



酸的 K_a 越大，酸性越强
碱的 K_b 越大，碱性越强

例4.12：比较 NH_4^+ 、 HAc 、 H_2CO_3 、 HF 的酸性强弱。

$$\text{HAc}: \quad K_a = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{NH}_4^+: \quad K_a = 5.64 \times 10^{-10}$$

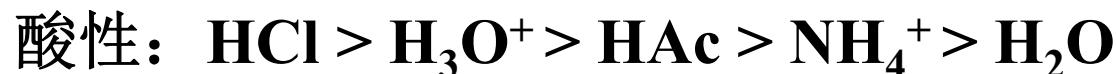
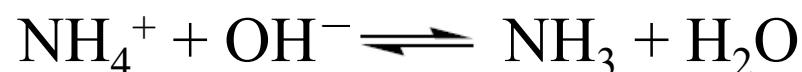
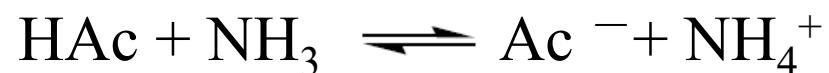
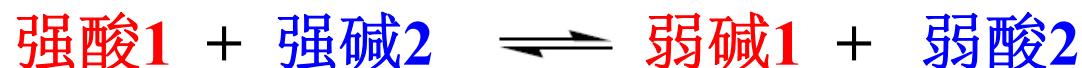
$$\text{H}_2\text{CO}_3: \quad K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$\text{HF}: \quad K_a = 3.53 \times 10^{-4}$$

判断时用 K_{a1} or K_{a2} ?

所以酸性： $\text{HF} > \text{HAc} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4^+$

(2) 由共轭关系判断，某酸的酸性越强，其共轭碱的碱性越弱



例4.13：比较碱的强度： Ac^- 、 NH_3 、 HCO_3^- 、 F^-

它们的共轭酸分别是： HAc 、 NH_4^+ 、 H_2CO_3 、 HF

$$\text{HAc}: \quad K_a = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{NH}_4^+: \quad K_a = 5.64 \times 10^{-10}$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3: \quad K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$\text{HF}: \quad K_a = 3.53 \times 10^{-4}$$

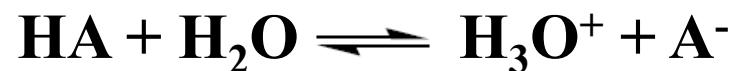
酸性： $\text{HF} > \text{HAc} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4^+$

碱性： $\text{F}^- < \text{Ac}^- < \text{HCO}_3^- < \text{NH}_3$

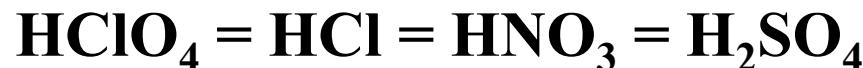
(3) 拉平效应和区分效应



水溶液中：



接受质子的能力过强



拉平效应：溶剂(如水)将酸(或碱)的强度拉平的效应。

此溶剂——**拉平溶剂**。

水是**HClO₄**, **HCl**等的拉平溶剂；

如何区分强酸的强度？



接受质子的能力较弱



区分效应: 溶剂使强酸(或强碱)的强度得以显现差别的效应。

此溶剂——**区分溶剂**

甲醇是 HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 等的区分溶剂

水是 HNO_2 , HAc 等的区分溶剂

三 酸碱电子理论简介

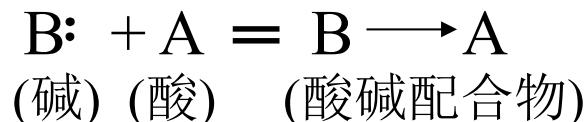
酸：接受电子对的物质(分子或离子)，即电子对接受体(Lewis酸)

如： Na^+ 、 Al^{3+} (金属离子)、 H^+ 、 BF_3

碱：给出电子对的物质(分子或离子)，即电子对给予体(Lewis碱)

如： OH^- 、 NH_3

酸碱反应实质：电子对转移 (形成配位键)



酸碱电子理论的意义：

- 大大扩展了酸碱物质和酸碱反应的范围：绝大多数物质都能归为酸、碱或酸碱配合物，绝大多数反应都能归为酸碱之间或酸碱与酸碱配合物之间的反应。
- 过于笼统，酸碱特征不明显，不易区分各种酸碱的差别