

第四章

酸碱平衡

Equilibrium of Acid and Base

4.1 溶液(Solutions)

一 溶液的定义和分类

溶液：两种或两种以上的物质混合均匀而形成的均一稳定的分散体系

溶剂：能溶解其它物质的物质

溶质：能被溶剂溶解的物质

分类： (浓度) 稀溶液、浓溶液

(溶质) 非电解质溶液、电解质溶液

(溶剂) 气态溶液、**液态溶液**、固态溶液

溶解度: 在一定温度及压力下, 一定量饱和溶液中溶质的含量。

常用100克溶剂中所能溶解溶质的最大克数表示。

也可以表示为饱和溶液的浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

饱和溶液 不饱和溶液 过饱和溶液

相似相溶原理

相似: 结构或者极性相似或相近

相溶: 两物质以分子水平的混合 (溶液)



相溶



不相溶



相溶

温度对溶解度的影响：

- 固—液溶解：一般情况下，温度升高，溶解度增大；
- 气—液溶解：温度升高，溶解度减小；

压强对溶解度的影响：

- 固—液溶解：压强对溶解度影响不大；
- 气—液溶解：压强升高，溶解度增大。

亨利定律 (Henry's Law) :

一定温度下，气体B的溶解度与溶液表面该气体的分压成正比。

$$p_B = k_c c_B \quad c_B: B\text{气体在溶液中的溶解度} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

$$p_B = k_x x_B \quad x_B: B\text{气体的摩尔分数};$$

$$p_B = k_m m_B \quad m_B: B\text{气体的质量摩尔浓度};$$

p_B : B气体的分压; k_c 、 k_x 、 k_m : 均称为亨利常数。

气体溶解度的单位不同时 k 的数值不同。

例4-1：已知在 100 kPa 及 20 °C时，纯 O₂ 在水中溶解度为 $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在此状态下，空气的饱和水溶液中，O₂ 的浓度为多少？

解：纯 O₂ 时，即 $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$

$$p_{\text{O}_2} = k_c c_{\text{O}_2}$$

$$k_c = \frac{p_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} = \frac{100}{1.38 \times 10^{-3}} = 7.25 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

空气中 $x_{\text{O}_2} = 0.21$ ，此时 $p_{\text{O}_2} = 0.21 \times 100 = 21 \text{ kPa}$

$$c_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{k_c} = \frac{21}{7.25 \times 10^4} = 2.90 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

二 非电解质稀溶液的通性(依数性)

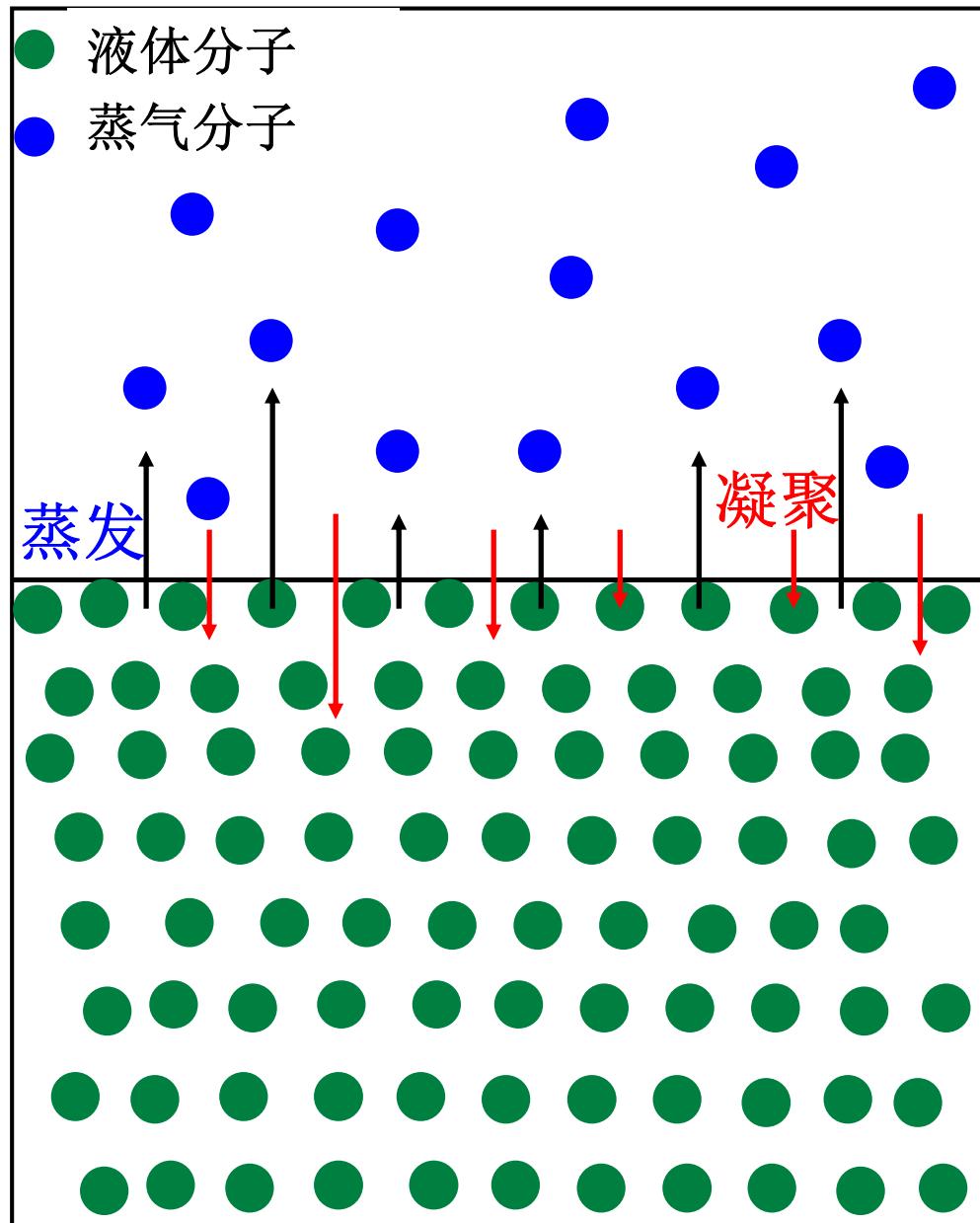
稀溶液定律(依数定律)：

难挥发的非电解质稀溶液的性质(溶液的蒸气压下降、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。又称为稀溶液的依数性。

1 溶液的蒸气压下降

a 饱和蒸气压 p^0

$r_{(\text{蒸发})} = r_{(\text{凝聚})}$ 时达平衡状态，此时液体表面蒸气的分压称为该温度下的饱和蒸汽压。



- (1) 饱和蒸气压和物质的性质有关
 (2) 饱和蒸气压和温度有关, $T \uparrow$, $p^0 \uparrow$

	$H_2O(^{\circ}C)$	p^0 (kPa)	
T 升 高 ↓	18	2.13	p^0 增 大
	23	2.81	
	25	3.17	
	100	101.3	

- (3) 蒸气压与蒸发热的关系

以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图, 得到一条直线, 符合以下方程:

Clausius–Clapeyron equation:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ΔH_{vap} : 该液体的摩尔蒸发焓。

例4-2：熔融的金属钾在 443 °C 时的蒸气压是 10 torr，在 708 °C 时的蒸气压是 40 torr，计算液态钾的蒸发热？

解： $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{40.00}{10.00} = \frac{\Delta H_{vap}}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{443 + 273} - \frac{1}{708 + 273} \right)$$

$$\Delta H_{vap} = 30.55 \text{ } kJ \cdot mol^{-1}$$

b 蒸气压下降

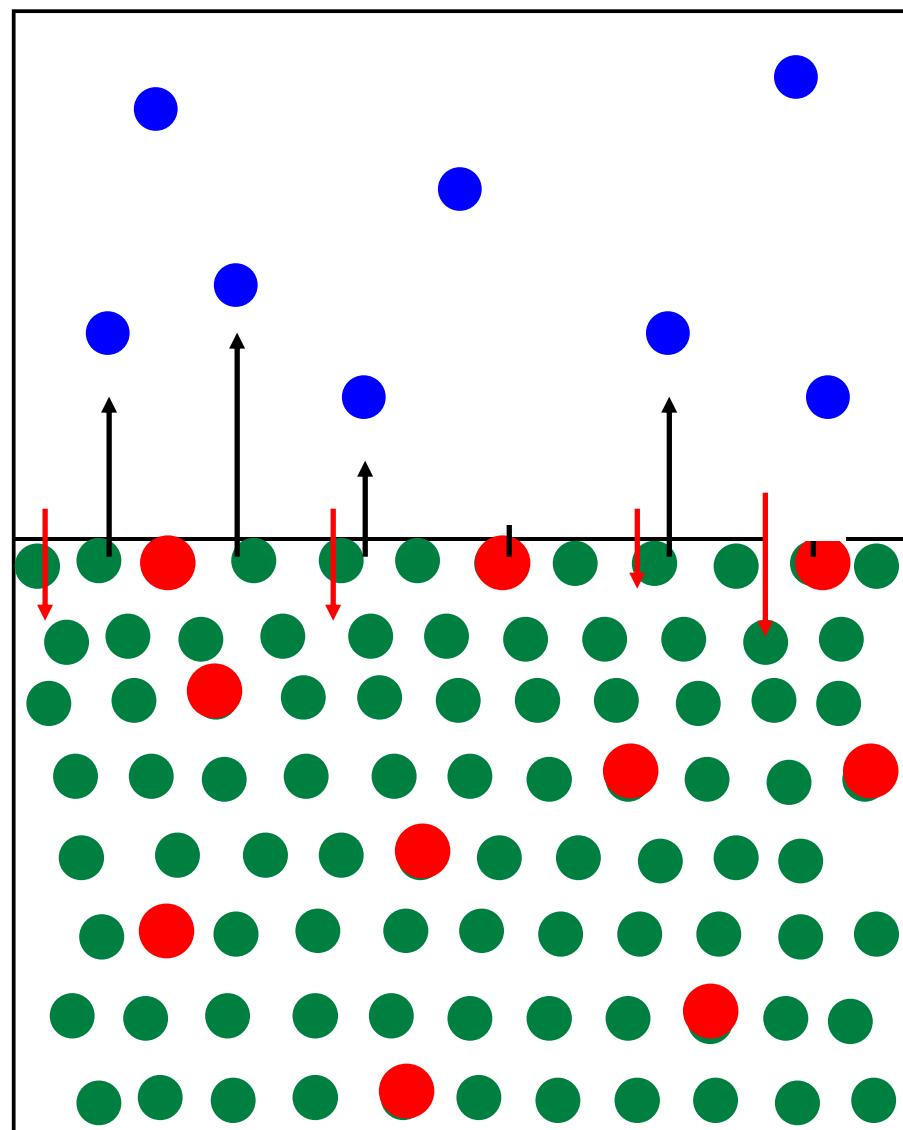
溶剂表面一部分被难挥发的溶质占据。

$r_{\text{(蒸发)}}$ 和 $r_{\text{(凝聚)}}$ 都减小，使
蒸气压下降

20°C 时糖水溶液的蒸气压降低

$\text{m/mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\Delta p / \text{Pa}$
0.0984	4.1
0.3945	16.5
0.5858	24.8
0.9968	41.0

- 液体分子
- 蒸气分子
- 溶质分子



拉乌尔定律: 一定温度下，难挥发的非电解质稀溶液
(溶质为B，溶剂为A):

$$p = p_A^\theta \cdot x_A \quad x_A = n_A / (n_A + n_B) = 1 - x_B$$

$$\Delta p = p_A^\theta - p_A^\theta \cdot x_A = p_A^\theta \cdot x_B$$

$$n_B \ll n_A, x_B \approx n_B / n_A$$

蒸气压下降常数

$$\Delta p \approx p_A^\theta \cdot n_B / n_A = p_A^\theta \cdot n_B \cdot M_A / w_A = p_A^\theta \cdot M_A \cdot m_B / 1000 = K \cdot m_B$$

蒸气压下降仅与溶剂的种类和
溶质的浓度有关，而与溶质的
种类无关。

质量摩尔浓度 m_B

n_B : 溶质B的物质的量
 n_A : 溶剂A的物质的量
 m : 质量摩尔浓度
 p_A^θ : 纯溶剂A的蒸气压

例4.3 已知在20 °C，苯的蒸气压为9.99 kPa，现称取1.07 g苯甲酸乙酯溶于10.0g苯中，测得溶液蒸气压为9.49 kPa。试求苯甲酸乙酯的摩尔质量。

解：

$$\Delta p = p_A^0 \cdot x_B$$

$$(9.99 - 9.49) = 9.99 \times (1.07/M) / [1.07/M + 10.0/78.0]$$

$$M = 158.4 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$$