

大学化学  
College Chemistry  
第二章 溶液与离子平衡



# 第二章 溶液与离子平衡

上海大学  
Shanghai University

**2-1 稀溶液的依数性(自学)**

**2-2 酸碱质子理论**

**2-3 弱酸弱碱的解离平衡**

**2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡**



## 2-2 酸碱质子理论

上海大学  
Shanghai University

### 2-2-1 酸碱的定义

- 1. 阿仑尼乌斯电离理论**
- 2. Bronsted-Lowry酸碱质子理论**
- 3. Lewis酸碱电子对理论**
- 4. 软硬酸碱理论**



## 2-2 酸碱质子理论

上海大学  
Shanghai University

中和反应的实质是：



这是阿仑尼乌斯在**1887**年时提出的理论。一般称为阿仑尼乌斯电离理论。

电离理论只适用于水溶液。





## 2-2 酸碱质子理论

上海大学  
Shanghai University

### Bronsted-Lowry酸碱质子理论

#### 2-2-1-1 定义：

- (1) 酸——凡是能给出质子( $H^+$ )的分子或离子。
- (2) 碱——凡是能与质子结合的分子或离子。
- (3) 两性物质——既能给出质子，又能结合质子的物质。

酸	分子酸: $HCl$ , $HAc$ 正离子酸: $H_3O^+$ , $NH_4^+$ 负离子酸: $HCO_3^-$ , $H_2PO_4^-$
碱	分子碱: $NH_3$ 正离子碱: $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ 负离子碱: $OH^-$ , $Ac^-$ , $HCO_3^-$
两性物质	$H_2O$ , $HCO_3^-$ , $H_2PO_4^-$

酸碱的定义范围更大了，没有了盐的名称和定义。



## 2-2 酸碱质子理论

上海大学  
Shanghai University

### 2-2-1-2 共轭酸碱对

**HAc** 是酸，有反应：



**HAc** 与 **Ac<sup>-</sup>** 是一对共轭酸碱对。

**HAc** 是 **Ac<sup>-</sup>** 的共轭酸，而 **Ac<sup>-</sup>** 是 **HAc** 的共轭碱。  
有酸必有碱。

共轭酸越强，它的共轭碱就越弱；共轭碱越强，它的共轭酸就越弱。

同一个共轭酸碱对中，共轭酸的  $K_a$  与共轭碱的  $K_b$  的乘积等于水的离子积常数。

$$K_a \times K_b = 10^{-14}$$



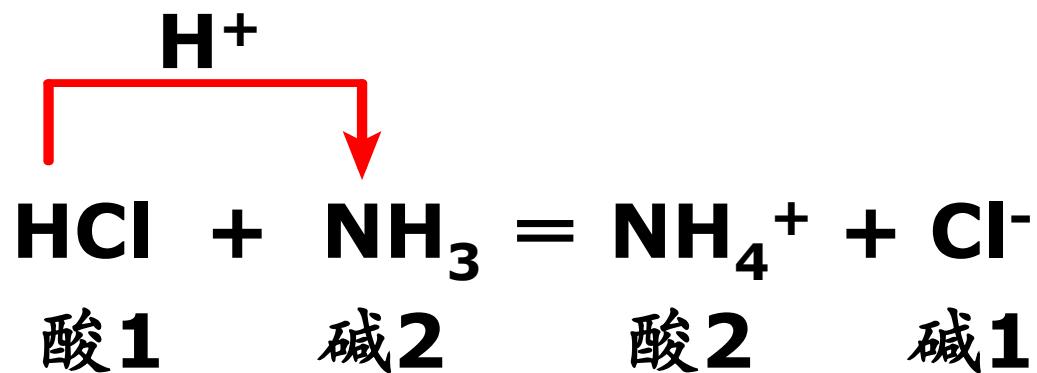
## 2-2 酸碱质子理论

上海大学  
Shanghai University

### 2-2-1-3 酸碱反应的实质

酸碱反应的实质，就是两个共轭酸碱对之间质子传递的反应。

例如：



酸向碱转移质子，生成新的酸和碱。

强酸放出质子，转化为较弱的共轭碱。



## 2-3 弱酸弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 2-3-1 水的电离和溶液的酸碱性

#### 1. 水的电离平衡



并有  $K_w^\ominus = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  (25°C)

$K_w^\ominus$  常称水的离子积常数，而且  $K_w^\ominus$  不随水溶液中其它离子的浓度变化而变化。



## 2-3-1 水的电离和溶液的酸碱性

上海大学  
Shanghai University

### 水的自耦电离平衡



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_w^\ominus = K \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.56 \text{ mol/L}$$

298 K时，实验测得：

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_w^\ominus = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$



## 2-3-1 水的电离和溶液的酸碱性

上海大学  
Shanghai University

水的自耦电离平衡



$$\Delta_f G_m^\ominus \quad -237.13 \quad -237.13 \quad -237.13 \quad -157.24$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 79.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_w^\ominus = -2.303RT \log K_w^\ominus$$

$$\log K_w^\ominus = -14.00$$

$$K_w^\ominus = 1.00 \times 10^{-14} \text{ 水的离子积}$$



## 2-3-1 水的电离和溶液的酸碱性

上海大学  
Shanghai University

### 2. pH值

水溶液中氢离子的浓度称为溶液的**酸度**。

由于溶液中 $[H^+]$ 一般很小，直接读写都不方便，故用其**负对数**表示。

**1909**年，丹麦生物化学家**Sørensen**提出

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$\text{同样: } pOH = -\lg[OH^-]$$

$$\text{因为: } [OH^-][H^+] = 10^{-14}$$

$$\text{所以: } pH + pOH = 14$$



## 2-3-1 水的电离和溶液的酸碱性

上海大学  
Shanghai University

### 2. pH值

酸性溶液  $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   $pH < 7$

中性溶液  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   $pH = 7$

碱性溶液  $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   $pH > 7$

$[H^+]$ 或 $[OH^-] > 1.0 \text{ mol/L}$ 时，直接用浓度表示



## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

- 常见的弱酸: HAc, HCOOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S ...
- 常见的弱碱: NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Al(OH)<sub>3</sub> ...

在水中解离过程:





## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 1. 一元弱酸和弱碱的解离平衡和平衡常数



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a^\theta = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{C^\theta} \cdot \frac{[\text{Ac}^-]}{C^\theta}}{\frac{[\text{HAc}]}{C^\theta}}$$

$$K_b^\theta = \frac{\frac{[\text{NH}_4^+]}{C^\theta} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{C^\theta}}{\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{C^\theta}}$$

$K_a^\theta$ 是弱酸电离平衡常数， $K_b^\theta$ 是弱碱电离平衡常数。



## 2-3-2 弱酸和弱碱的电离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 1. 一元弱酸和弱碱的电离平衡和平衡常数

$$\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^- \quad K_i^\ominus = \frac{\frac{[\text{A}^+]}{C^\ominus} \cdot \frac{[\text{B}^-]}{C^\ominus}}{[\text{AB}]}$$

电离平衡常数( $K_i^\ominus$ )简称电离常数。

(1)  $K_i^\ominus$ 无量纲；

(2)  $K_i^\ominus$ 是衡量弱电解质的电离程度大小的特性常数；

$K_i^\ominus$ 越小，弱电解质解离越弱；

一般而言： $K_i^\ominus = 10^{-4} \sim 10^{-7}$  弱电解质

$K_i^\ominus = 10^{-2} \sim 10^{-3}$  中强电介质

(3) 对于给定的电解质而言， $K_i^\ominus$ 与温度  $T$ 有关， $K_i^\ominus$ 与浓度无关。



## 2-3-2 弱酸和弱碱的电离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 2. 电离平衡体系中的简单计算

#### (1) 电离度( $\alpha$ )和稀释定律

电离度：指弱电解质在溶液中达到电离平衡后，已电离的弱电解质分子百分数

$$\alpha = \frac{\text{已电离的浓度}}{\text{起始浓度}} \times 100\%$$

关于 $\alpha$ 的几点说明：

(a)  $\alpha$ 是衡量弱电解质的电离程度大小的特性常数；

$\alpha$ 越小，弱电解质解离越弱。

(b) 对于给定的电解质而言， $\alpha$ 与T和C有关。



## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 稀释定律



起始	C	0	0
平衡时	$C - C\alpha$	$C\alpha$	$C\alpha$

其电离平衡常数为：

$$K_a^\theta = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{C^\theta} \cdot \frac{[\text{Ac}^-]}{C^\theta}}{\frac{[\text{HAc}]}{C^\theta}} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

当  $C_{\text{酸}} / K_a \geq 500$  时，  $1-\alpha \approx 1$

$$K_a^\theta = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



## 2-3-2 弱酸和弱碱的电离平衡

上海大学  
Shanghai University

### (2) 一元弱酸或弱碱电离平衡计算公式



起始  $C \quad 0 \quad 0$

平衡时  $C - [H^+] \quad [H^+] \quad [A^-]$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \quad [H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C = 0$$

合理解为:  $[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}$

当满足  $C/K_a \geq 500$  时,

$$C - [H^+] \approx C$$

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}$$



## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

$$K_a^\ominus = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \xrightarrow{\text{orange arrow}} \quad \frac{C}{K_a^\ominus} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2}$$

$$\alpha \leq 5\%$$

$$\frac{C}{K_a^\ominus} = \frac{(1-0.05)}{0.05^2} = 380 \approx 400$$

pH计不确定度为5%时，即 $\alpha \leq 5\%$ ,  $C/K_a \geq 380$

$$1-\alpha \approx 1$$

$$K_a^\ominus \approx C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$C - [H^+] \approx C$$

$$K_a^\ominus \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{\sqrt{K_a C}}{C}$$

$$= \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



## 2-3-2 弱酸和弱碱的电离平衡

上海大学  
Shanghai University

例1：计算常温下 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc溶液中 $\text{H}^+$ 浓度、溶液的pH值以及此时HAc的电离度。

$$(K_a = 1.8 \times 10^{-5})$$

$$[\text{H}^+] = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

$$\alpha = 1.34\%$$

例2：将 $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酸溶液 $125 \text{ mL}$ 加水稀释至 $500 \text{ mL}$ ，求稀释前后溶液的pH值变化多少？

$$(\text{已知丙酸的} K_a = 1.34 \times 10^{-5})$$

$$\text{稀释前 pH} = 2.63$$

$$\text{稀释后 pH} = 2.93$$

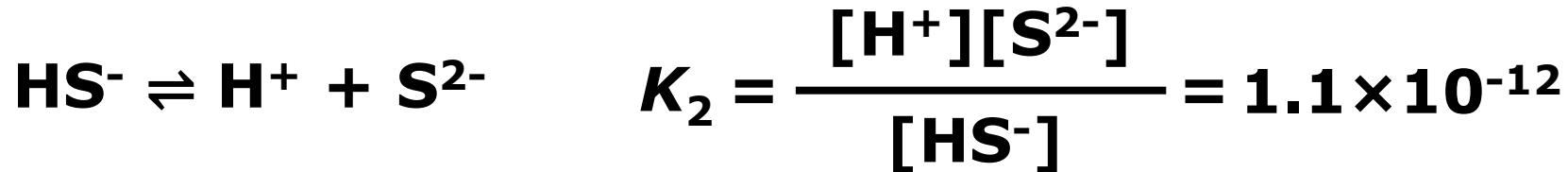
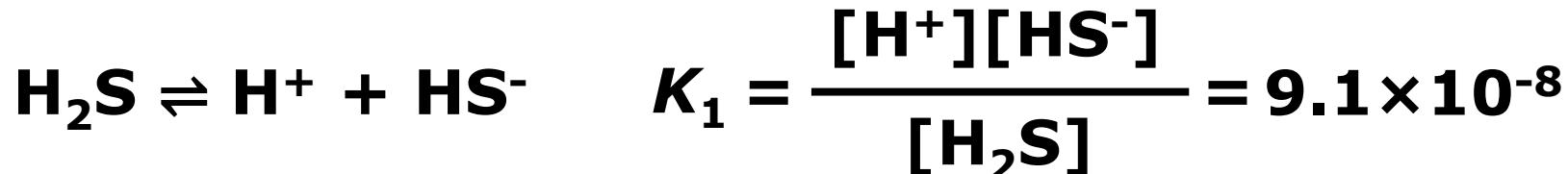
思考：弱酸溶液稀释，其电离度将会变大还是变小？



## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 3. 多元弱酸碱的电离平衡(分步电离)



根据多重平衡规则：

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 \times K_2 = 1.0 \times 10^{-19}$$

溶液中， $[\text{H}^+] \neq 2[\text{S}^{2-}]$



## 2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学  
Shanghai University

### 4. 同离子效应

在弱电解质溶液中加入与弱电解质有相同离子的强电解质时，可使弱电解质的电离度降低的现象，叫同离子效应。



若加入大量的 $\text{NaAc}$ (即 $\text{Ac}^-$ )，根据化学平衡移动原理(勒夏特列原理)，平衡将向左移动，使 $\text{HAc}$ 的电离度减小。



若加入大量的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ (即 $\text{NH}_4^+$ )，根据化学平衡移动原理(勒夏特列原理)，平衡将向左移动，使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离度减小。



## 4. 同离子效应

(1) 计算常温下  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc溶液中  $\text{H}^+$  浓度和 HAc 的电离度；

(2) 若上述溶液同时存在  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaAc，计算此时的  $\text{H}^+$  浓度和 HAc 的电离度。

$$(K_a^\ominus = 1.75 \times 10^{-5})$$

解：

(1) 因为  $C/K_a^\ominus > 500$ ，所以使用简化公式计算  $[\text{H}^+]$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a C} \\ &= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.32\%$$



## 4. 同离子效应

(2)



起始	0.1	0	0.2
平衡时	0.1-x	x	0.2+x

其电离平衡常数为：

同离子效应：

$[\text{H}^+]$ 和 $\alpha$ 都大大降低。

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{\frac{C^\theta}{[\text{HAc}]}} = \frac{x(0.2+x)}{(0.1-x)}$$

$$K_a^\theta = \frac{\frac{C^\theta}{C^\theta}}{\frac{[\text{HAc}]}{C^\theta}} = \frac{x(0.2+x)}{(0.1-x)} = 1.75 \times 10^{-5}$$

因为 $x$ 很小，

$$\begin{aligned} \text{所以: } 0.1 - x &\approx 0.1 & 2x &= 1.75 \times 10^{-5} \\ 0.2 + x &\approx 0.2 & x &= 8.75 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{8.75 \times 10^{-6}}{0.1} \times 100\% = 0.88\%$$



## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

体系	pH值
<b>100 mL纯水</b>	$\approx 7$
<b>100 mL纯水 + 1 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl</b>	$\approx 3$
<b>100 mL纯水 + 1 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH</b>	$\approx 11$

体系	pH值
<b>100 mL含0.1 mol·L<sup>-1</sup> HAc + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaAc的混合液</b>	$\approx 5$
<b>上述混合液 + 1 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl</b>	$\approx 5$
<b>上述混合液 + 1 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH</b>	$\approx 5$

这说明HAc和NaAc 的混合溶液具有缓冲作用。



## 2-3-3 缓冲溶液

### 1. 缓冲溶液的定义

由弱酸及其弱酸盐组成的混合溶液，它的**pH**值能在一定范围内不因稀释或者外加少量酸碱而发生显著变化，这种溶液叫**缓冲溶液**。缓冲溶液具有缓冲作用。

**pH**: 血液 7.35~7.45, 胃液 (HCl) 1.0~3.0 , 唾液 6.35~6.85

常见的缓冲溶液：

- **Tris-HCl**缓冲溶液
- **Britton-Robinson**缓冲溶液(**BR**,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{HAc}$ - $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
- 磷酸盐缓冲溶液(**PBS**,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )



## 2-3-3 缓冲溶液

### 2. 缓冲溶液的组成和分类

(1) 弱酸—相应盐的水溶液(酸性缓冲溶液)



(2) 弱碱—相应盐的水溶液(碱性缓冲溶液)



(3) 多元酸的不同盐的水溶液

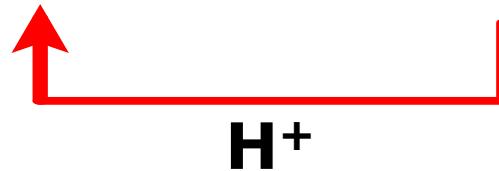




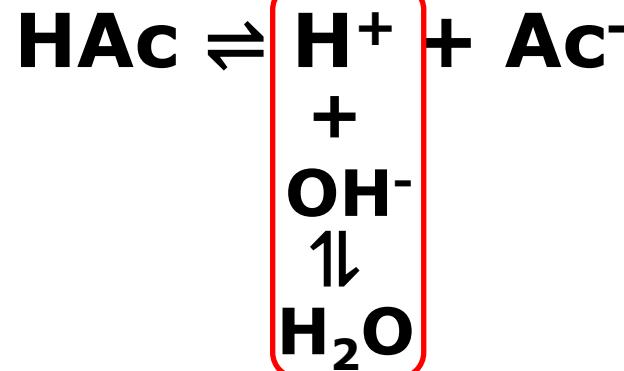
## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

### 3. 缓冲原理-化学平衡移动原理



外加少量  $\text{H}^+$ , 大量存在的  $\text{Ac}^-$  中的一部分能与外加的  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{HAc}$ , 抵消外加的  $\text{H}^+$ , 而不对缓冲溶液的  $\text{pH}$  值产生明显的影响。



外加少量  $\text{OH}^-$ , 大量存在的  $\text{HAc}$  中的一部分能与外加的  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{H}_2\text{O}$ , 抵消外加的  $\text{OH}^-$ , 而不对缓冲溶液的  $\text{pH}$  值产生明显的影响。



## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

### 4. 缓冲溶液pH值的计算

弱酸(HA)和弱酸盐(A<sup>-</sup>)所组成的缓冲溶液, [H<sup>+</sup>]或pH值的计算公式按如下方法推导:



起始  $C_{\text{酸}}$  0  $C_{\text{盐}}$

平衡  $C_{\text{酸}} - [H^+]$   $[H^+]$   $C_{\text{盐}} + [H^+]$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][C_{\text{盐}} + [H^+]]}{C_{\text{酸}} - [H^+]}$$

[H<sup>+</sup>]与  $C_{\text{酸}}$  或  $C_{\text{盐}}$  相比, 可以忽略, 所以  $K_a = \frac{[H^+]C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$

$$[H^+] = K_a \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$$



## 2-3-3 缓冲溶液

### 4. 缓冲溶液pH值的计算

弱碱(**BOH**)和弱碱盐(**B<sup>+</sup>**)所组成的缓冲溶液, **[OH<sup>-</sup>]**或**pOH**值的计算公式:



$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$$



## 2-3-3 缓冲溶液

### 5. 缓冲容量

当缓冲比  $C_{\text{酸}} : C_{\text{盐}} = 1:10 \sim 10:1$  时，缓冲溶液能较好地发挥缓冲作用。

由  $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}})$  得到

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

HAc 的  $\text{p}K_a = 4.75$ ，欲配制 pH 值为 3.75~5.75 左右的缓冲溶液，可选择 HAc - NaAc 缓冲对；

当  $C_{\text{酸}} : C_{\text{盐}} = 1:1$  时，缓冲容量最大，缓冲能力最强。

缓冲比一定时，缓冲溶液的总浓度越大，缓冲容量越大，缓冲能力越强。

所选缓冲溶液不能与反应物或生成物起反应。

由  $\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg(C_{\text{碱}} / C_{\text{盐}})$  得到

$$\text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1$$



## 2-3-3 缓冲溶液

例1：

- (1) 计算等体积0.2 mol/L的HAc和0.2 mol/L的NaAc混合后，该缓冲溶液的pH值；
- (2) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L HCl (忽略体积变化)，求溶液的pH值；
- (3) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L NaOH (忽略体积变化)，求溶液的pH值；
- (4) 若将原缓冲溶液稀释10倍，求溶液的pH值。  
( $pK_a = 4.75$ )

解题思路：

- (a) 考虑体积变化引起的浓度变化： $C_1V_1 = C_2V_2$
- (b) 考虑是否反应(中和反应？)
- (c) 判断反应后所属的体系(弱酸、弱碱或者缓冲体系？)



## 2-3-3 缓冲溶液

(1) 计算等体积0.2 mol/L的HAc和0.2 mol/L的NaAc混合后，该缓冲溶液的pH值：

缓冲溶液体系，混合后浓度减小一半：

$$C_{\text{HAc}} = 0.2 / 2 = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NaAc}} = 0.2 / 2 = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}}$$

$$= 4.75 - \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$



## 2-3-3 缓冲溶液

(2) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L HCl (忽略体积变化), 求溶液的pH值;

仍然是缓冲溶液体系, 混合后反应发生前浓度变化如下:

$$C_{\text{HAc}} = 0.1 \times 0.09 / (0.09 + 0.01) = 0.09 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NaAc}} = C_{\text{HAc}} = 0.09 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0.01 \times 0.01 / (0.09 + 0.01) = 0.001 \text{ mol/L}$$



反应前	0.001	0.09	0.09	0
反应中	-0.001	-0.001	+0.001	+0.001
反应后	0	0.089	0.091	0.001

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}} = 4.75 - \lg \frac{0.091}{0.089} = 4.74$$



## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

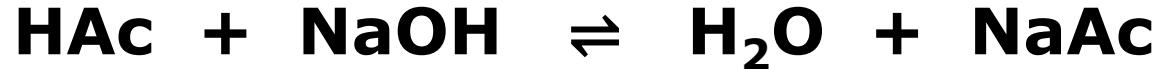
(3) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L NaOH (忽略体积变化), 求溶液的pH值;

仍然是缓冲溶液体系, 混合后反应发生前浓度变化如下:

$$C_{\text{HAc}} = 0.1 \times 0.09 / (0.09 + 0.01) = 0.09 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NaAc}} = C_{\text{HAc}} = 0.09 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0.01 \times 0.01 / (0.09 + 0.01) = 0.001 \text{ mol/L}$$



反应前	0.09	0.001	0	0.09
反应中	-0.001	-0.001	+0.001	+0.001
反应后	0.089	0	0.001	0.091

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}} = 4.75 - \lg \frac{0.089}{0.091} = 4.76$$



## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

(4) 若将原缓冲溶液稀释10倍，求溶液的pH值。

仍然是缓冲溶液体系，稀释后浓度变化如下：

$$C_{\text{HAc}} = 0.1 / 10 = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{NaAc}} = 0.1 / 10 = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}}$$

$$= 4.75 - \lg \frac{0.01}{0.01} = 4.75$$



## 2-3-3 缓冲溶液

上海大学  
Shanghai University

例2：在20 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液中，分别加入

- (1) 10 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl溶液
- (2) 20 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl溶液
- (3) 30 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl溶液

试分别计算各混合溶液的pH值。 $(K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.74 \times 10^{-5})$

- (1) pOH = 4.76, pH = 9.24
- (2) pH = 5.27
- (3) pH = 1.70

例3：在50 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液中需加入多少克固体(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，才能使溶液的pH值控制为8.94？

(M = 132, K<sub>NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</sub> = 1.74 × 10<sup>-5</sup>)

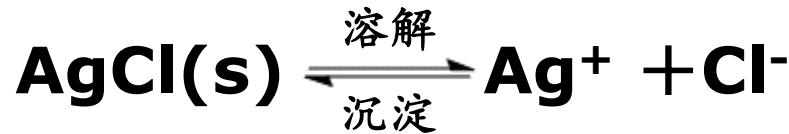
0.675 g

# 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

## 2-4-1 沉淀溶解平衡



在溶液中有下列平衡：



**AgCl**不断地溶解到水中，溶液中离子不断沉积到固体上，一定时间后达到平衡。



# 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学  
Shanghai University

## 2-4-2 溶度积

当上述反应达到平衡时，其平衡常数为：

$$K_{sp}^{\theta} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

上式中的  $K_{sp}^{\theta}$  即为溶度积常数，简称溶度积。



$$K_{sp}^{\theta} = [\text{A}^{n+}]^m[\text{B}^{m-}]^n$$



# 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学  
Shanghai University

## 2-4-2 溶度积

溶度积和溶解度之间的关系：

溶解度( $s$ )：溶解物质克数 / 100克水(溶剂) 或 摩尔/升

溶度积( $K_{sp}$ )：需用(涉及离子浓度) 摩尔/升

难溶电解质的组成比例不同， $K_{sp}$  表达式也不同

AB型： $\text{AgBr}$   $K_{sp}^{\theta}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s^2$

AB<sub>2</sub>型： $\text{Mg(OH)}_2$   $K_{sp}^{\theta}(\text{Mg(OH)}_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4s^3$

AB<sub>3</sub>型： $\text{Fe(OH)}_3$   $K_{sp}^{\theta}(\text{Fe(OH)}_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 27s^4$

相同类型的难溶电解质， $K_{sp}$  越大，溶解度越大。



## 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学  
Shanghai University

例：已知298K， $\text{PbI}_2$ 的 $K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}$ ，求 $\text{PbI}_2$ 在水中的溶解度？



平衡浓度 / mol·L<sup>-1</sup>:  $s$   $2s$

$$K_{sp}^\Theta(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\Theta}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-9}}{4}} = 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



## 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学  
Shanghai University

### 2-4-3 溶度积规则



平衡时有:  $[A^+][B^-] = K_{sp}$

假如此时向溶液中加入一些  $A^+$  或  $B^-$ ,

则溶液中有:  $[A^+][B^-] > K_{sp}$

此时就可以看到溶液中有沉淀生成。

假如设法减小  $A^+$  或  $B^-$  的浓度, 则平衡就向右移动,  
固体又不断溶解。

综合起来就是( $Q$ 为反应商) :

$[A^+][B^-] = Q < K_{sp}$  固体溶解

$[A^+][B^-] = Q = K_{sp}$  溶解平衡

$[A^+][B^-] = Q > K_{sp}$  生成沉淀

这就是溶度积规则。



## 2-4-3 溶度积规则

例：298 K，往50 mL 0.001 mol·L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>溶液中加入相同浓度的NaOH 150 mL，问能否产生Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀？如改为0.1 mol·L<sup>-1</sup>氨水呢？

$$(K_{sp}=1.8\times10^{-11}, K_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=1.74\times10^{-5})$$



# 2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学  
Shanghai University

## 2-4-4 盐效应

在  $\text{PbSO}_4$  中加入少量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液可以抑制  $\text{PbSO}_4$  的溶解，但若加入过多  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液后  $\text{PbSO}_4$  的溶解度又会有所上升。见表：

加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol/L)	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2
$\text{PbSO}_4$ 溶解 (mmol/L)	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.023

盐效应是使难溶电解质溶解度增大的一种作用，但是要注意的是：当加入的强电解质还有同离子效应时，盐效应总比同离子效应的作用小。



## 2-4-4 同离子效应和盐效应

上海大学  
Shanghai University

例1：

- (1) 计算用1 L纯水洗涤AgCl到饱和时，溶液中的[Ag<sup>+</sup>]；
- (2) 用0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl水溶液洗涤AgCl到饱和时，溶液中的[Ag<sup>+</sup>]。

例2：

求25°C时Mg(OH)<sub>2</sub>在水中的溶解度和在0.5 mol·L<sup>-1</sup>氨水中的溶解度。

$$(K_{sp}=1.21\times 10^{-11}, K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}=1.74\times 10^{-5})$$

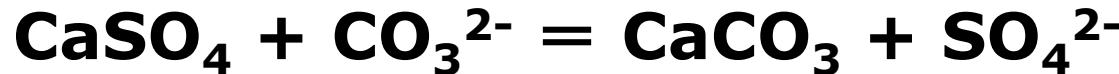


## 2-4-5 沉淀的转化

上海大学  
Shanghai University

$\text{CaSO}_4$ 转化为 $\text{CaCO}_3$

$\text{AgCl}$ 转化为 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 等等。



此式的平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp, CaSO}_4}}{K_{\text{sp, CaCO}_3}} = 3.3 \times 10^3 \rangle\rangle 1$$

可见平衡强烈地偏向右边，转化比较完全。

一般来说：

在平衡常数  $K \gg 1$  的情况下是比较容易发生转换的；

在平衡常数  $K \ll 1$  的情况下是难以发生转换的；

在平衡常数  $K$  接近 1 的情况下创造一定的条件还是有可能发生转换的。



## 2-4-5 沉淀的转化

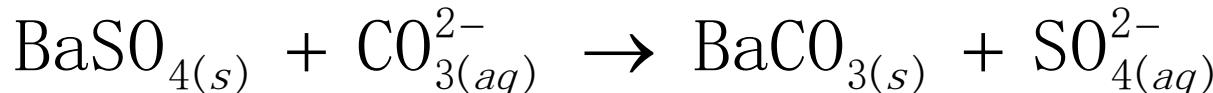
上海大学  
Shanghai University

例：在1.0 L 1.6 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中，能否使0.10 mol的BaSO<sub>4</sub>沉淀完全转化为BaCO<sub>3</sub>？

解：查得  $K_{sp}$  (BaSO<sub>4</sub>) = 1.08 × 10<sup>-10</sup>

$K_{sp}$  (BaCO<sub>3</sub>) = 2.58 × 10<sup>-9</sup>

沉淀转化反应为：



$$K = \frac{K_{sp, \text{ BaSO}_4}}{K_{sp, \text{ BaCO}_3}} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = 0.042$$

设：能转化BaSO<sub>4</sub> x mol，则：

$$K = \frac{[\text{SO}_{4}^{2-}]}{[\text{CO}_{3}^{2-}]} = \frac{x}{1.6 - x} = 0.042$$

$$x = 0.064 \quad \text{即} : [\text{SO}_{4}^{2-}] = 0.064(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$



## 2-4-6 分步沉淀和沉淀分离

上海大学  
Shanghai University

溶液中同时含有几种可被沉淀的离子时，加入沉淀剂，各种沉淀的生成会有先后顺序。这种先后沉淀的现象叫**分步沉淀**。

例：在含有 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cl}^-$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{I}^-$ 的溶液中，逐滴加入 $\text{AgNO}_3$ 溶液， $\text{AgCl}$ 和 $\text{AgI}$ 哪个先沉淀？

$\text{AgCl}$ 沉淀需要的 $\text{Ag}^+$ 浓度：

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^{\theta}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\text{AgI}$ 沉淀需要的 $\text{Ag}^+$ 浓度：

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}, \text{AgI}}^{\theta}}{[\text{I}^-]} = \frac{8.51 \times 10^{-17}}{0.01} = 8.51 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

当 $\text{I}^-$ 沉淀完全时， $[\text{I}^-] < 10^{-5}$ ，此时的 $\text{Ag}^+$ 浓度：

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{8.51 \times 10^{-17}}{10^{-5}} = 8.51 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

此时还未达到 $\text{AgCl}$ 沉淀需要的 $\text{Ag}^+$ 浓度，所以可以先将 $\text{I}^-$ 分离出来，而把 $\text{Cl}^-$ 留在溶液中，达到分离的目的。



## 2-4-6 分步沉淀和沉淀分离

上海大学  
Shanghai University

例：控制pH值以形成或不形成氢氧化物。在提纯硫酸铜实验中为何要先调pH值为4左右，再加热过滤？