

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
- (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： $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 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⁻** 是一对共轭酸碱对。

HAc 是 **Ac⁻** 的共轭酸，而 **Ac⁻** 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。

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



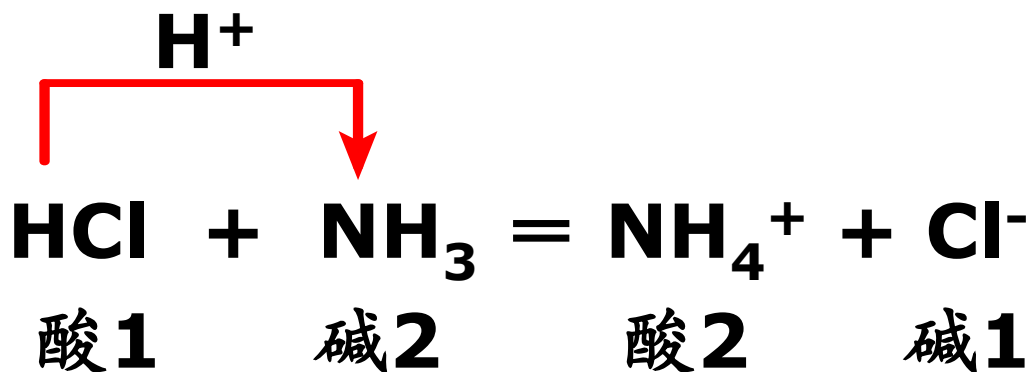
2-2 酸碱质子理论

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。

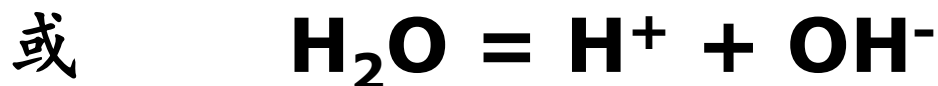
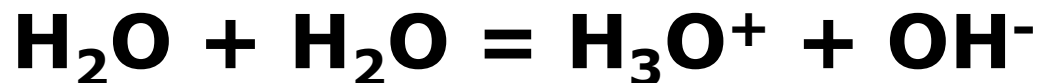


2-3 弱酸弱碱的解离平衡

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

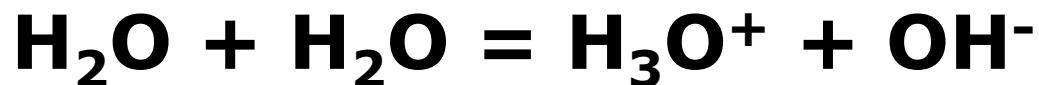
K_w^\ominus 常称水的离子积常数，而且 K_w^\ominus 不随水溶液中其它离子的浓度变化而变化。



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



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

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

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

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

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



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

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

同样： $pOH = -\lg[OH^-]$

因为： $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$

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

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

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

$[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-] > 1.0 \text{ mol/L}$ 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_2CO_3 , H_2S ...
- 常见的弱碱: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$...

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



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

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



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

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

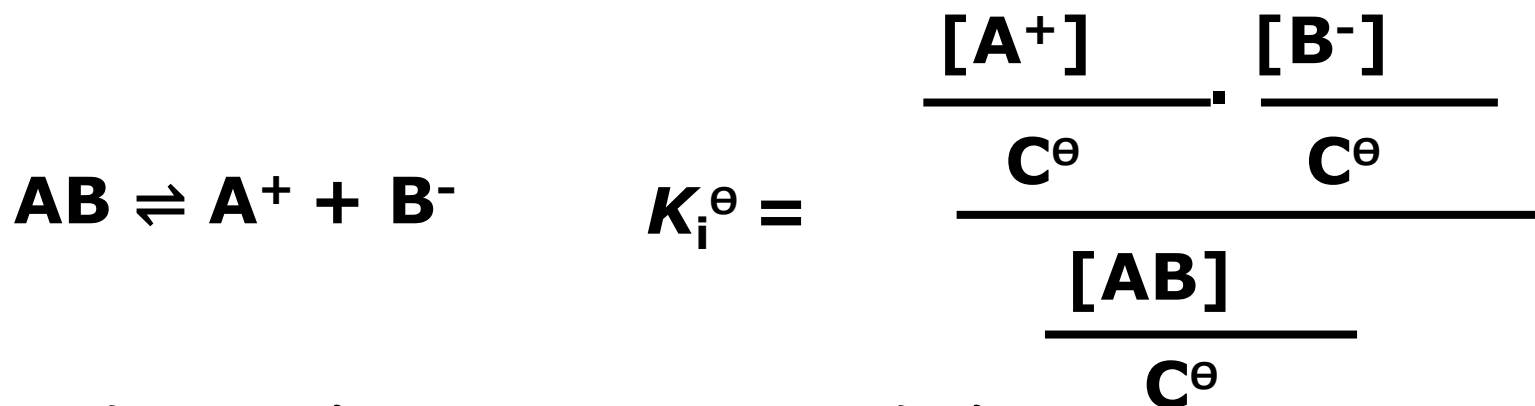
K_a^θ 是弱酸电离平衡常数， K_b^θ 是弱碱电离平衡常数。



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



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

$K_i^\ominus = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ 中强电解质

(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(α)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 α 的几点说明：

(a) α 是衡量弱电解质的电离程度大小的特性常数；

α 越小，弱电解质解离越弱。

(b) 对于给定的电解质而言， α 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：

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

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

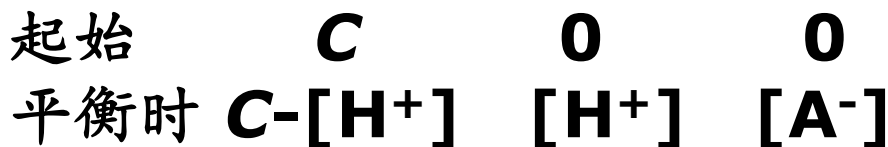
$$K_a^\ominus = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



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



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

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a C = 0$$

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

当满足 $C/K_a \geq 500$ 时,
 $C - [\text{H}^+] \approx C$

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$$



2-3-2 弱酸和弱碱的解离平衡

上海大学
Shanghai University

$$K_a^\ominus = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \rightarrow \frac{C}{K_a^\ominus} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2}$$

$$\alpha \leq 5\%$$

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

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

$$1-\alpha \approx 1$$

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

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

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

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

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

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

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



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 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 mL 加水稀释至 500 mL，求稀释前后溶液的 pH 值变化多少？

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

$$\text{稀释前 } \text{pH} = 2.63$$

$$\text{稀释后 } \text{pH} = 2.93$$

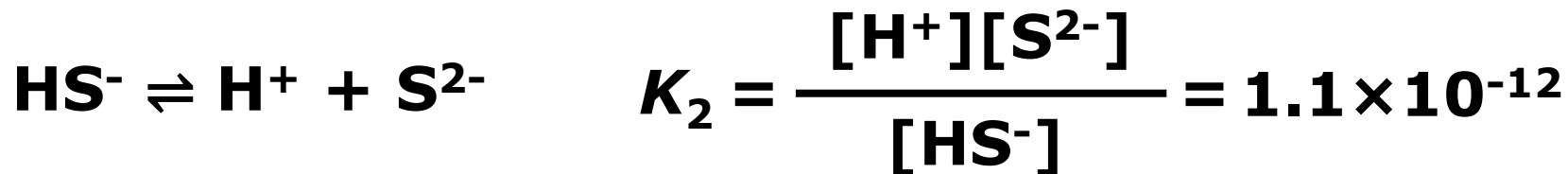
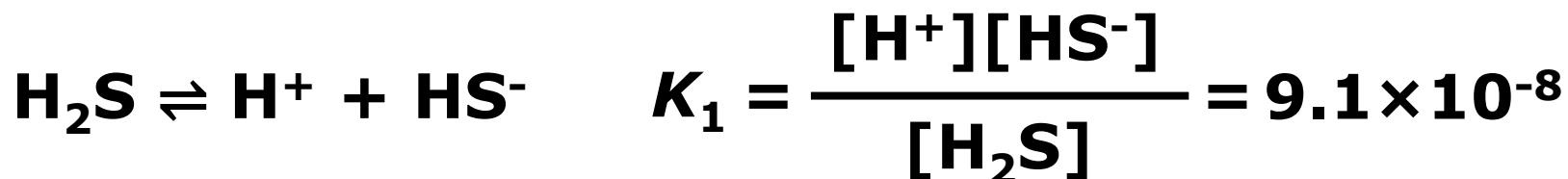
思考：弱酸溶液稀释，其电离度
将会变大还是变小？



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**NaAc**(即**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**HAc**的电离度减小。



若加入大量的**NH₄Cl**(即**NH₄⁺**)，根据化学平衡移动原理(**勒夏特列原理**)，平衡将向左移动，使**NH₃·H₂O**的电离度减小。



4. 同离子效应

上海大学
Shanghai University

(1) 计算常温下 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液中 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 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

上海大学
Shanghai University

(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：
[H⁺]和 α 都大大降低。

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

因为x很小，

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

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



2-3-3 缓冲溶液

上海大学
Shanghai University

体系	pH值
100 mL纯水	≈ 7
100 mL纯水 + 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	≈ 3
100 mL纯水 + 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH	≈ 11

体系	pH值
100 mL含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc的混合液	≈ 5
上述混合液 + 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	≈ 5
上述混合液 + 1 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH	≈ 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

上海大学
Shanghai University

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, H_3PO_4 -HAc- H_3BO_3)
- 磷酸盐缓冲溶液(PBS, Na_2HPO_4 - KH_2PO_4)



2-3-3 缓冲溶液

上海大学
Shanghai University

2. 缓冲溶液的组成和分类

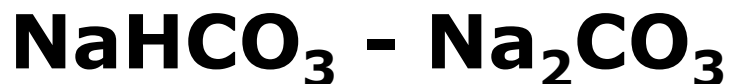
(1) 弱酸—相应盐的水溶液(酸性缓冲溶液)



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



外加少量 OH^- ，大量存在的 HAc 中的一部分能与外加的 OH^- 结合生成 H_2O ，抵消外加的 OH^- ，而不对缓冲溶液的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^-)所组成的缓冲溶液, $[H^+]$ 或pH值的计算公式按如下方法推导:



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

$[H^+]$ 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

上海大学
Shanghai University

4. 缓冲溶液pH值的计算

弱碱(BOH)和弱碱盐(B^+)所组成的缓冲溶液, $[\text{OH}^-]$ 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

上海大学
Shanghai University

5. 缓冲容量

当缓冲比 $C_{\text{酸}}:C_{\text{盐}}=1:10\sim10:1$ 时，缓冲溶液能较好地发挥缓冲作用。

由 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} - \lg(C_{\text{酸}}/C_{\text{盐}})$ 得到

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} \pm 1$$

HAc 的 $\text{pK}_{\text{a}}=4.75$ ，欲配制 pH 值为 $3.75\sim5.75$ 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 $\text{pOH} = \text{pK}_{\text{b}} - \lg(C_{\text{碱}}/C_{\text{盐}})$ 得到

$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{b}} \pm 1$$



2-3-3 缓冲溶液

上海大学
Shanghai University

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

上海大学
Shanghai University

(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：

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

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

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

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



2-3-3 缓冲溶液

上海大学
Shanghai University

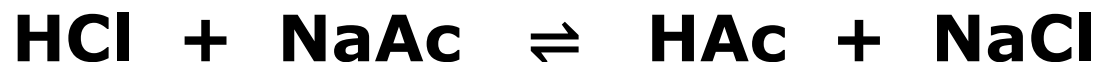
(2) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L HCl (忽略体积变化), 求溶液的pH值;

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

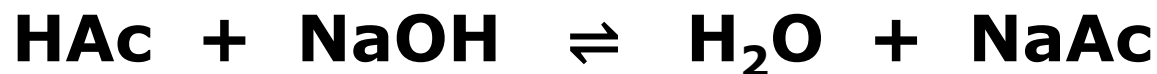
(3) 往上述90 mL HAc-NaAc缓冲溶液中加入10 mL 0.01 mol/L NaOH (忽略体积变化), 求溶液的pH值;

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：

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

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

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

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



2-3-3 缓冲溶液

上海大学
Shanghai University

例2：在20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，分别加入

(1) 10 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液

(2) 20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液

(3) 30 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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) $\text{pOH} = 4.76$, $\text{pH} = 9.24$

(2) $\text{pH} = 5.27$

(3) $\text{pH} = 1.70$

例3：在50 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中需加入多少克固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，才能使溶液的pH值控制为8.94？

($M = 132$, $K_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}} = 1.74 \times 10^{-5}$)

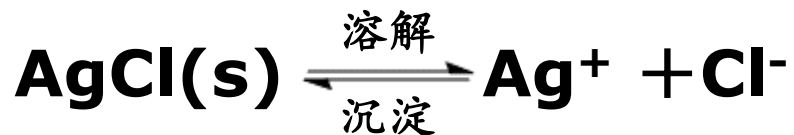
0.675 g

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：

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

上式中的 K_{sp}^{\ominus} 即为溶度积常数，简称溶度积。



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



2-4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

上海大学
Shanghai University

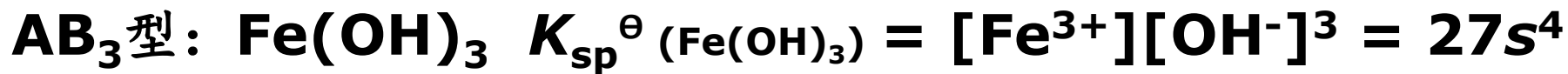
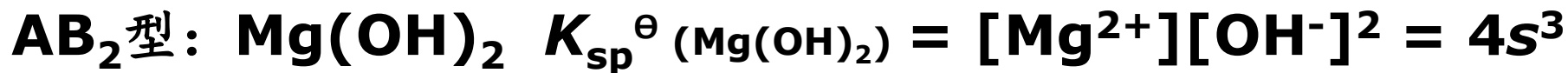
2-4-2 溶度积

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



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， PbI_2 的 $K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}$ ，求 PbI_2 在水中的溶解度？



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

s

$2s$

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

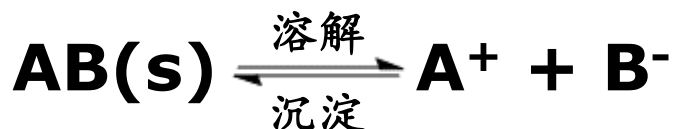
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-9}}{4}} = 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



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： $[\text{A}^+][\text{B}^-] = K_{\text{sp}}$

假如此时向溶液中加入一些 A^+ 或 B^- ,

则溶液中有： $[\text{A}^+][\text{B}^-] > K_{\text{sp}}$

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) :

$$[\text{A}^+][\text{B}^-] = Q < K_{\text{sp}}$$

固体溶解

$$[\text{A}^+][\text{B}^-] = Q = K_{\text{sp}}$$

溶解平衡

$$[\text{A}^+][\text{B}^-] = Q > K_{\text{sp}}$$

生成沉淀

这就是溶度积规则。



2-4-3 溶度积规则

上海大学
Shanghai University

例：298 K，往50 mL $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgSO_4 溶液中加入相同浓度的NaOH 150 mL，问能否产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀？如改为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水呢？

$(K_{\text{sp}}=1.8\times 10^{-11}, K_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=1.74\times 10^{-5})$



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 PbSO_4 中加入少量 Na_2SO_4 溶液可以抑制 PbSO_4 的溶解，但若加入过多 Na_2SO_4 溶液后 PbSO_4 的溶解度又会有所上升。见表：

加入 Na_2SO_4 (mol/L)	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2
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 $[\text{Ag}^+]$;
(2) 用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl水溶液洗涤AgCl到饱和时, 溶液中的 $[\text{Ag}^+]$ 。

例2:

求 25°C 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度和在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水中的溶解度。

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

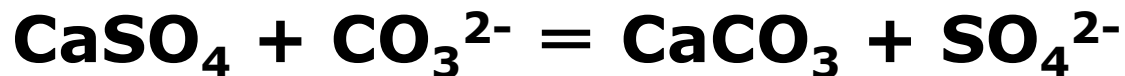


2-4-5 沉淀的转化

上海大学
Shanghai University

CaSO_4 转化为 CaCO_3

AgCl 转化为 Ag_2CrO_4 等等。



此式的平衡常数为：

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

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 **$K \gg 1$** 的情况下是比較容易发生转换的；

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

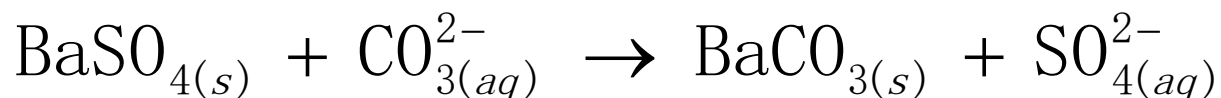
上海大学
Shanghai University

例：在 **1.0 L 1.6 mol·L⁻¹ Na₂CO₃** 溶液中，能否使 **0.10 mol** 的 **BaSO₄** 沉淀完全转化为 **BaCO₃**？

解：查得 **$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.08 \times 10^{-10}$**

$$\mathbf{K_{sp}(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9}}$$

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 **BaSO₄ 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 AgNO_3 溶液， AgCl 和 AgI 哪个先沉淀？

AgCl 沉淀需要的 Ag^+ 浓度：

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

AgI 沉淀需要的 Ag^+ 浓度：

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

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

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

此时还未达到 AgCl 沉淀所需要的 Ag^+ 浓度，所以可以先将 I^- 分离出来，而把 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？