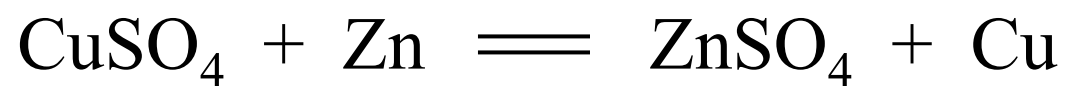


## 溶液的用途

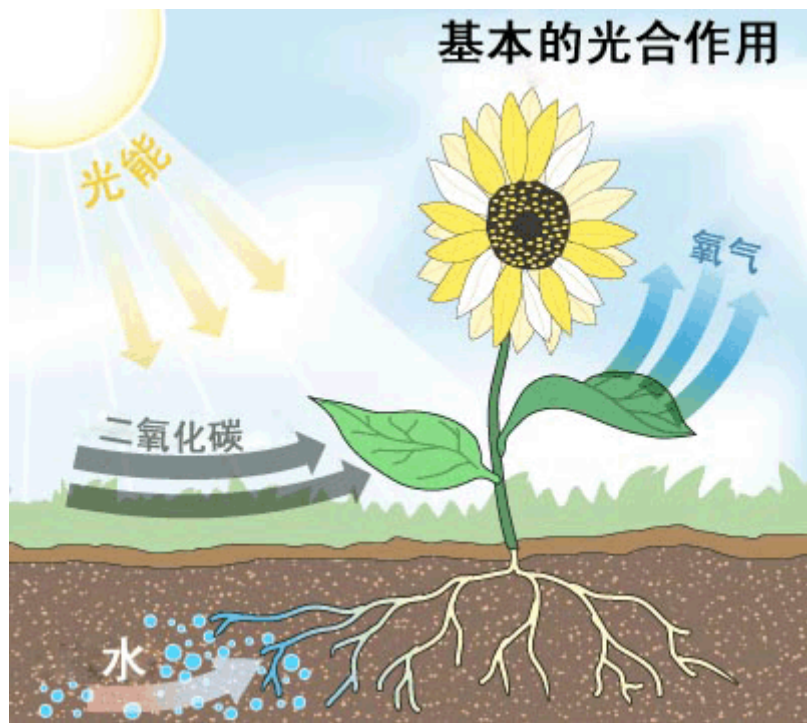


干燥的硫酸  
铜和锌？



不起作用！

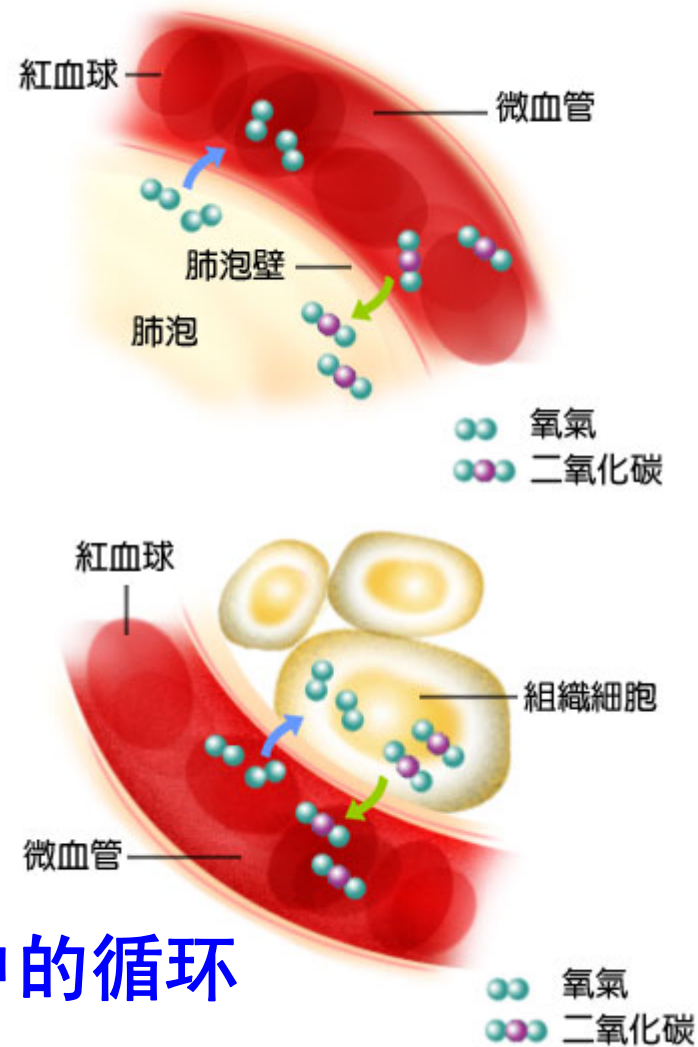
在溶液中进行的化学反应速率较快



## 养料的吸收

## $O_2$ 和 $CO_2$ 在血液中的循环

对动植物的生理活动的重要意义



## 第六章 水溶液中的平衡与滴定分析

### 6.1 电解质溶液理论简介

### 6.2 酸碱理论简介

### 6.3 单相离子平衡

### 6.4 多相离子平衡

### 6.5 配位平衡

### 6.6 氧化还原平衡

## 6.1 电解质溶液理论简介

### 1. 强电解质和弱电解质

在水溶液中或熔融状态下能导电的物质称**电解质**，不能导电的称非电解质。根据其水溶液导电能力强弱可分为**强电解质**和**弱电解质**

#### 一些电解质水溶液凝固点降低值

$c/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\Delta T_f$ (实验)/K			$\Delta T_f$ (理论)/K
	$\text{KNO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{MgSO}_4$	
0.01	0.03587	0.03606	0.0300	0.01858
0.05	0.1718	0.1758	0.1294	0.09290
0.10	0.3331	0.3470	0.2420	0.1858
0.50	1.414	1.692	1.018	0.9290

## ➤ 电离学说和电离度



Svante August  
Arrhenius  
(1859~1927)

瑞典物理化学家  
获1903年Nobel化学奖

1887 年，瑞典化学家 Arrhenius 依据电解质溶液依数性和导电性的关系，提出**电离学说**

- 电解质在溶液中自动解离成带电质点(离子)的现象叫**电离**
- 正负离子不停运动，相互碰撞又结合成分子，因此在溶液里电解质仅**部分****电离**，电离的百分率叫**电离度** ( $\alpha$ )

## 2. 活度和活度系数

由电解度计算得到的平衡常数  $K$

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K (\text{CH}_3\text{COOH})$	$K (\text{NaCl})$	$K (\text{KCl})$
0.0001	$1.78 \times 10^{-5}$	0.0129	0.0126
0.001	$1.80 \times 10^{-5}$	0.0419	0.0480
0.01	$1.83 \times 10^{-5}$	0.1358	0.1516
0.1	$1.85 \times 10^{-5}$	0.4854	0.5349

1907 年, Lewis 提出**有效浓度**概念: 非理想溶液不符合拉乌尔定律, 是因为溶剂和溶质间有复杂的作用, 尚未弄清前, 用实验数据对实际浓度  $c$  校正

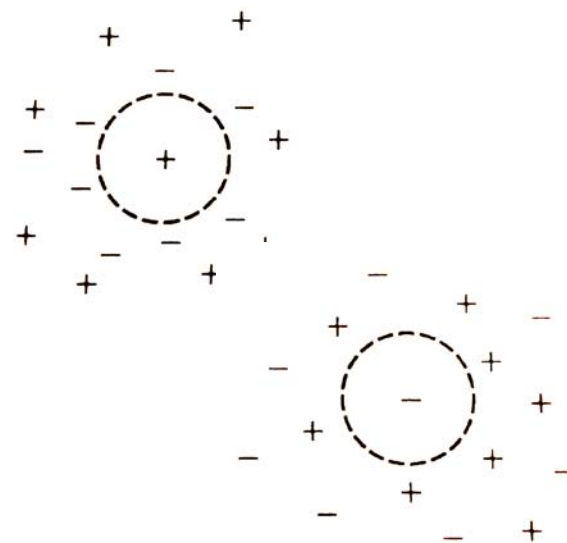
$$a = \gamma c \quad 0.5 < \gamma < 0.9$$

$a$ : 有效浓度, 称**活度**;  $\gamma$ : 校正因子, 称**活度系数**<sub>6</sub>

### 3. 强电解质溶液理论

1912 年，X 射线结构分析确认强电解质 NaCl 晶体由  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  组成，不存在 NaCl 分子；同年，荷兰物理学家 Debye 和德国物理学家 Huckel 提出强电解质理论

- 强电解质在水溶液中完全电离
- 因异性离子间的相互吸引，离子的行动不完全自由
- 中心离子周围形成一个带相反电荷的离子氛



离子氛示意图

## 4. 离子强度的概念

强电解质溶液中离子受带相反电荷**离子氛**影响，表观上离子数目减少，有效浓度(**活度**)低于实际浓度；活度系数 (通常  $\gamma < 1$ ) 反映溶液中离子间作用力，与所有离子浓度和所带电荷有关，为此提出**离子强度**

$$I = 1/2 \sum m_i (z_i)^2$$

$m_i$ : 第  $i$  种离子的质量摩尔浓度；  $z_i$ : 该离子电荷数

离子强度  **$I$**  反映离子间作用力的强弱：

$I$  值  $\uparrow$ ，离子间作用力  $\uparrow$ ，  $\gamma \downarrow$

$I$  值  $\downarrow$ ，离子间作用力  $\downarrow$ ，  $\gamma \uparrow$

很稀的溶液， $\gamma \approx 1$ ，不考虑活度系数的校正



## 6.2 酸碱理论简介

### ➤ 酸和碱的古典定义

酸	碱
使石蕊溶液变红	使石蕊溶液变蓝
味道是酸的	味道是苦的
与活泼金属反应	手感滑腻
与碱反应	与酸反应

## 1. 酸碱电离理论

1887 年，瑞典化学家 Arrhenius 提出**酸碱电离理论**：凡是在**水溶液**中电离出阳离子都为 **H<sup>+</sup>** 的物质叫**酸**，凡是电离出阴离子都为 **OH<sup>-</sup>** 的物质叫**碱**



Arrhenius 的**盐总是中性的**

## 酸碱电离理论的优缺点

### 优点:

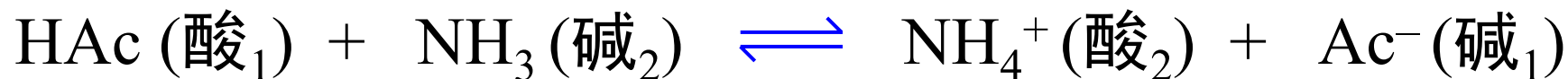
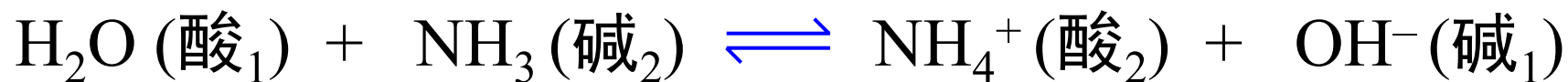
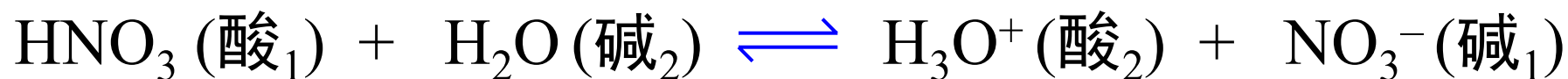
可解释许多水溶液中发生的过程，也可定量描述酸碱的相对强弱

### 局限:

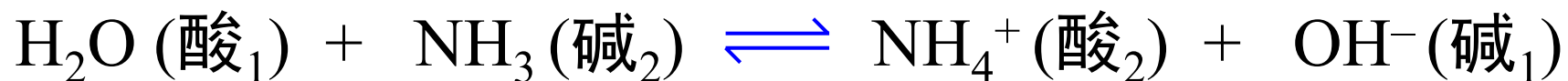
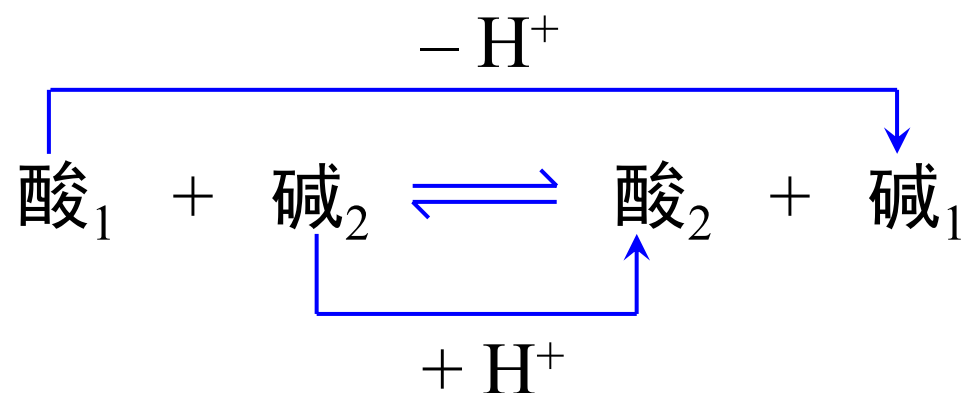
- (1) Arrhenius 酸碱理论仅限于水溶液，而未包含非水溶液；
- (2) Arrhenius 的盐总是中性的，但有些盐是有酸碱性的，如  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaHSO}_4$ ；
- (3)  $\text{H}^+$  在水中只是瞬时存在，应写为水合质子  $\text{H}_3\text{O}^+$

## 2. 酸碱质子理论

1923年，丹麦化学家Brønsted和英国化学家Lowry分别独立提出了更基本的**酸碱质子理论**：凡是能提供质子的物质叫酸，凡是能接受质子的物质叫碱



根据此理论，酸给出质子变成碱，碱接受质子变成酸，成**共轭酸碱对**



$\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{OH}^-$ ， $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  各是一对共轭酸碱对

## 酸碱质子理论的优缺点

### 优点:

#### (1) 扩大了酸碱的范围

**酸:** 分子酸  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

多元酸的酸式阴离子  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$

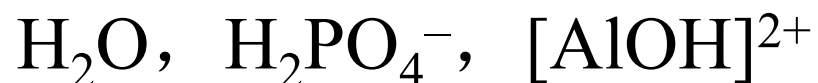
阳离子酸  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$

**碱:** 分子碱  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$

弱酸的酸根阴离子  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

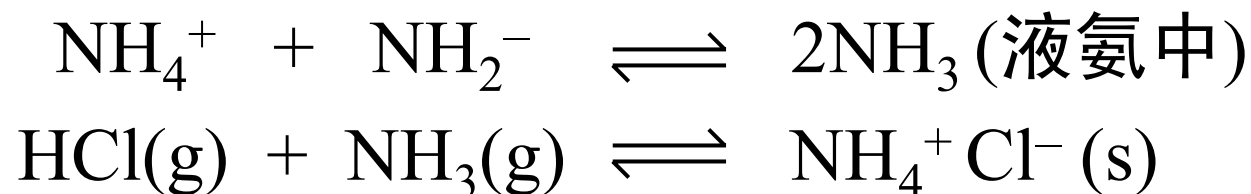
阳离子碱  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$

既能提供又能接受质子的物质，称**两性物质**：



**盐**的概念消失了

(2) 扩大了酸碱反应的范围，适用于任何溶剂系统和气相反应系统。例如：

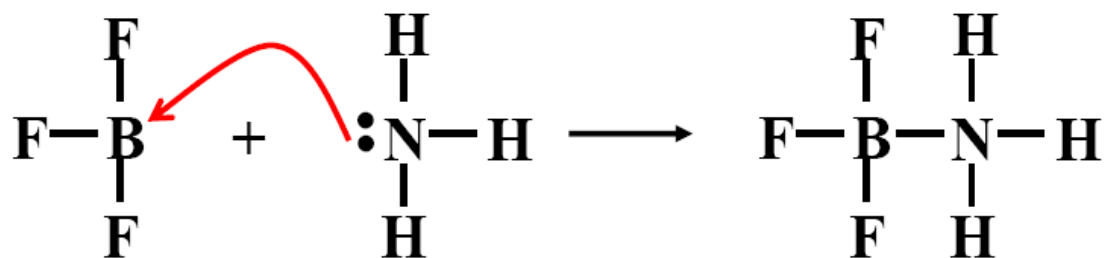


**局限：**

必须有质子，必须有溶剂

### 3. 酸碱电子理论

1938 年，美国化学家 Lewis 提出了一个普遍性的酸碱理论，即**酸碱电子理论**：凡是能接受电子对的物质为酸，凡是能给出电子对的物质为碱



**Lewis 酸   Lewis 碱**

Lewis 酸碱电子理论几乎适用于所有的无机化合物，特别是配合物，又称**广义酸碱理论**



## 4. 软硬酸碱理论

1963年, Pearson 在 Lewis 酸碱电子理论基础上, 提出**软硬酸碱理论**: 根据 Lewis 酸碱得失电子对难易程度, 将酸分为软、硬酸, 碱分为软、硬碱

硬酸:  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  ...;      软酸:  $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  ...

硬碱:  $\text{F}^{-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  ...;      软碱:  $\text{I}^{-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  ...

交界酸:  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  ...;      交界碱:  $\text{Br}^{-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  ...

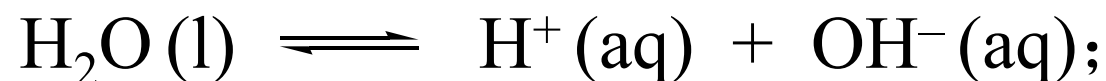
酸碱结合倾向的规律: 硬酸优先和硬碱结合, 软酸优先和软碱结合

**本书大部分仍沿用 Arrhenius 酸碱电离理论**

## 5. 水的解离和水溶液的 pH

### ➤ 水的解离

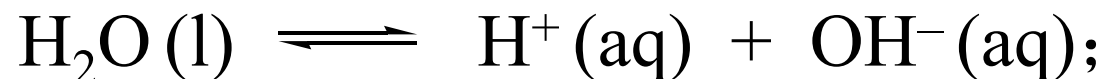
常温下纯水是中性的，有极微弱的导电能力，说明水是很弱的电解质，发生微弱解离，存在解离平衡：



$$\Delta_r H_m^\theta = 55.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

既是质子酸，又是质子碱；同时水分子间可发生质子转移，即所谓**自偶电离**

根据热力学数据可以计算：



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -237.18 \qquad 0 \qquad -157.30$$

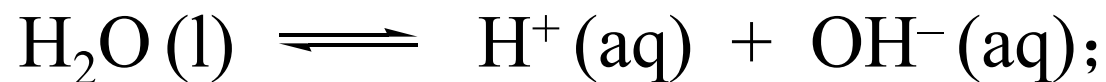
$$\Delta_r G_m^\theta (298 \text{ K}) = -157.30 + 237.18 = 79.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -2.303RT \lg K^\theta$$

$$\lg K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{2.303RT} = \frac{-(79.88) \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -14.00$$

$$\therefore K^\theta (298 \text{ K}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

## 水的离子积



$$K^\theta (298 \text{ K}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

将此平衡常数  $K^\theta$  称为**水的离子积**，记为  $K^\theta_{\text{w}}$ ，即解离平衡时

$$K^\theta_{\text{w}} (298 \text{ K}) = \frac{c(\text{H}^+)}{c^\theta} \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\theta} = 1.0 \times 10^{-14}$$

298 K 时，纯水中

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

水的离子积  $K_w^\theta$  不随组成而变，只是温度的函数

$$\lg K^\theta = -\left(\frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303R}\right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{2.303R}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = 55.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

水的解离是吸热反应，温度升高时，水的解离度增大， $K_w^\theta$  增大

### 不同温度下水的离子积

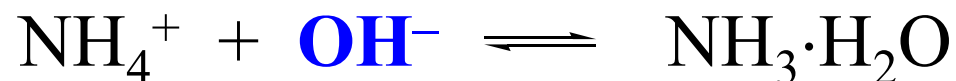
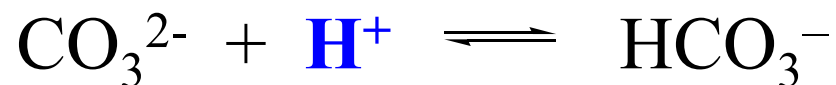
温度/ °C	0	10	20	25	30	40	50	100
$K_w^\theta/10^{-14}$	0.114	0.292	0.681	1.01	1.47	2.92	5.50	51.3

在电解质水溶液中：

(1) 有些电解质电离出  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$



(2) 水溶液中的某些离子与  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  发生反应



使水溶液中

$c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$  水溶液不再呈中性

$$K_w^\theta (298 \text{ K}) = \frac{c(\text{H}^+)}{c^\theta} \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\theta} = 1.0 \times 10^{-14}$$

只要知道水溶液的  $c(\text{H}^+)$  或  $c(\text{OH}^-)$ ，就可计算另一个。为简便，提出 **pH 函数** 概念

### ➤ pH 函数

**定义：p 表示负对数，即  $p = -\lg$**

$$\text{pH} = -\lg[c(\text{H}^+)/c^\theta], \quad \text{pOH} = -\lg[c(\text{OH}^-)/c^\theta]$$

$$\text{p}K_w^\theta = -\lg K_w^\theta$$

$$\therefore \text{p}K_w^\theta = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

## 水溶液的酸碱性

$$\text{p}K_{\text{w}}^{\theta} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

当溶液为中性时,  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ ;

当溶液显酸性时,  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pOH} > 7$ ;

当溶液显碱性时,  $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pOH} < 7$

通常只用  $\text{pH}$  表示溶液的酸碱性, 仅适用于  $c(\text{H}^+)$  或  $c(\text{OH}^-)$  均小于  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的稀溶液



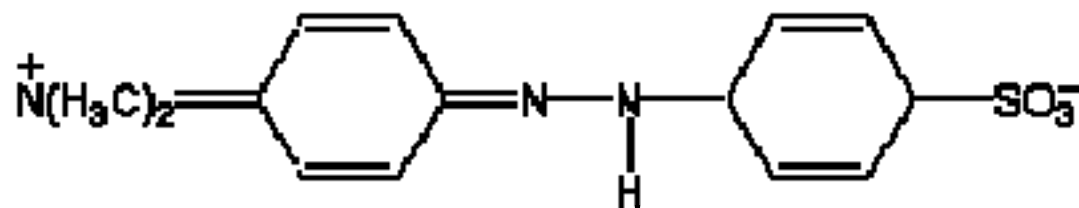
# 水溶液酸碱性的判断方法

## 1. 用指示剂判断

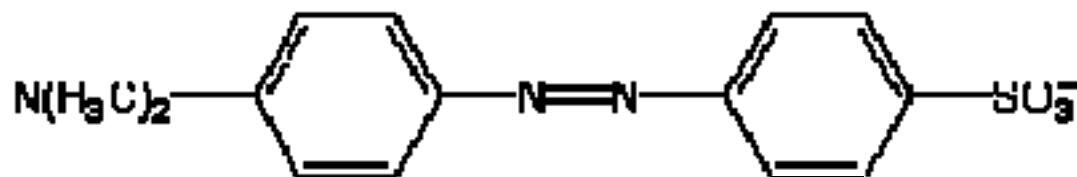
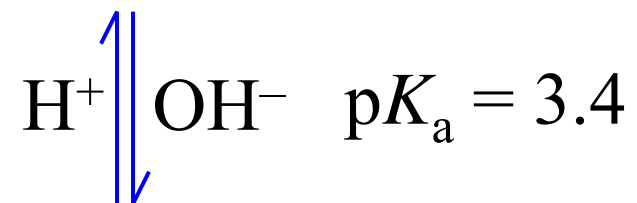
大多酸碱指示剂是结构复杂的**有机弱酸**或**有机弱碱**，在水溶液中产生解离平衡，且当溶液的酸碱性改变时会使平衡移动

指示剂在解离前后有不同的颜色，根据其不同颜色反映水溶液的酸碱性变化

## 甲基橙 (MO)

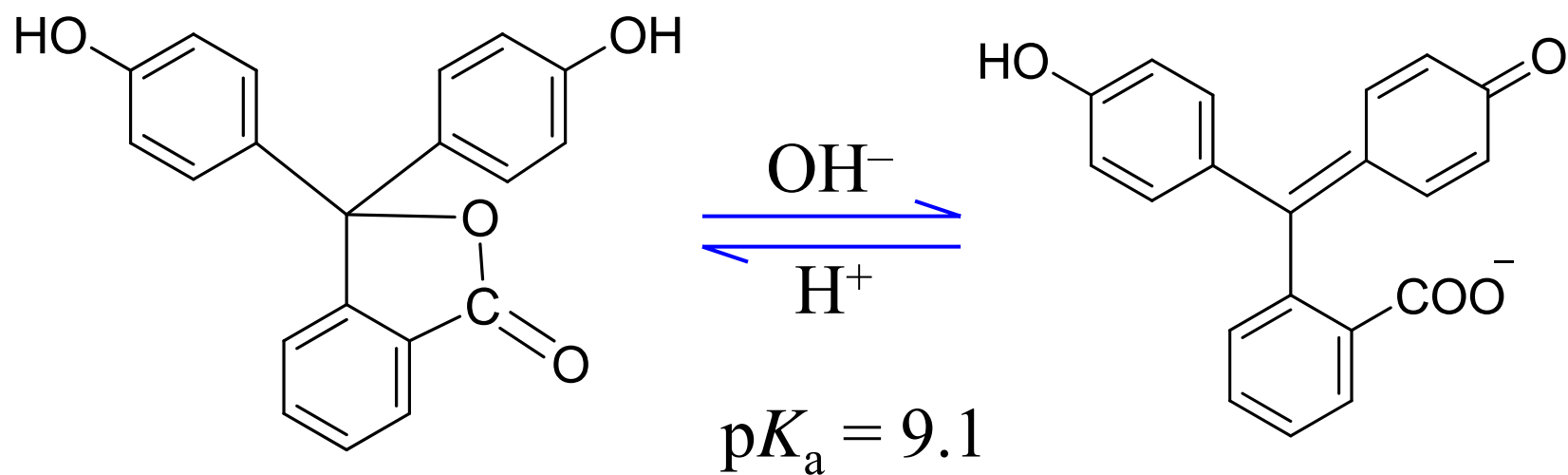


红色 (醌式)



黄色 (偶氮式)

## 酚酞 (PP)



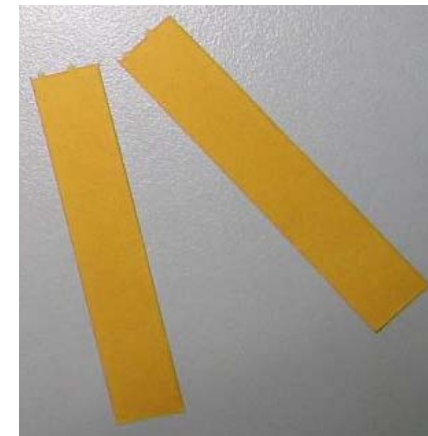
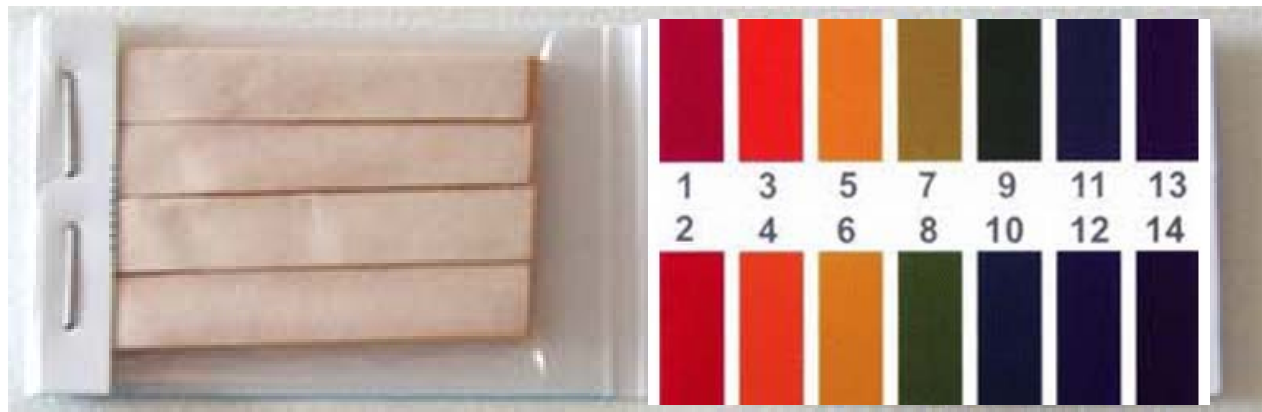
无色

红色 (醌式)

## 几种常见酸碱指示剂的颜色变化

指示剂	颜色变化		变色的 pH 范围
	酸色	碱色	
甲基橙	红	黄	3.1 ~ 4.4
甲基红	红	黄	4.2 ~ 6.3
石 蕊	红	蓝	5.0 ~ 8.0
酚 酞	无色	红	8.3 ~ 10.0

## 2. pH 试纸测量

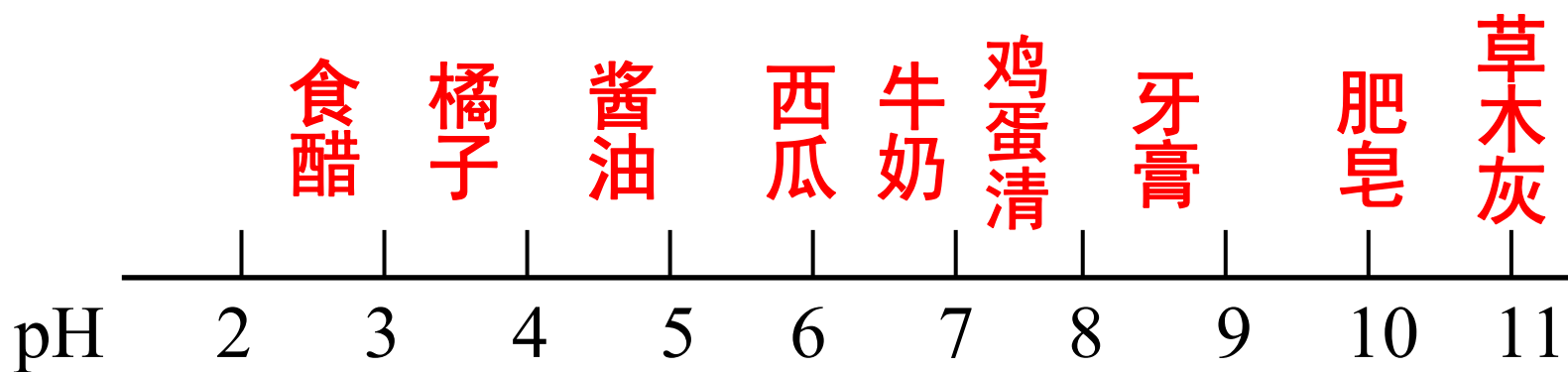
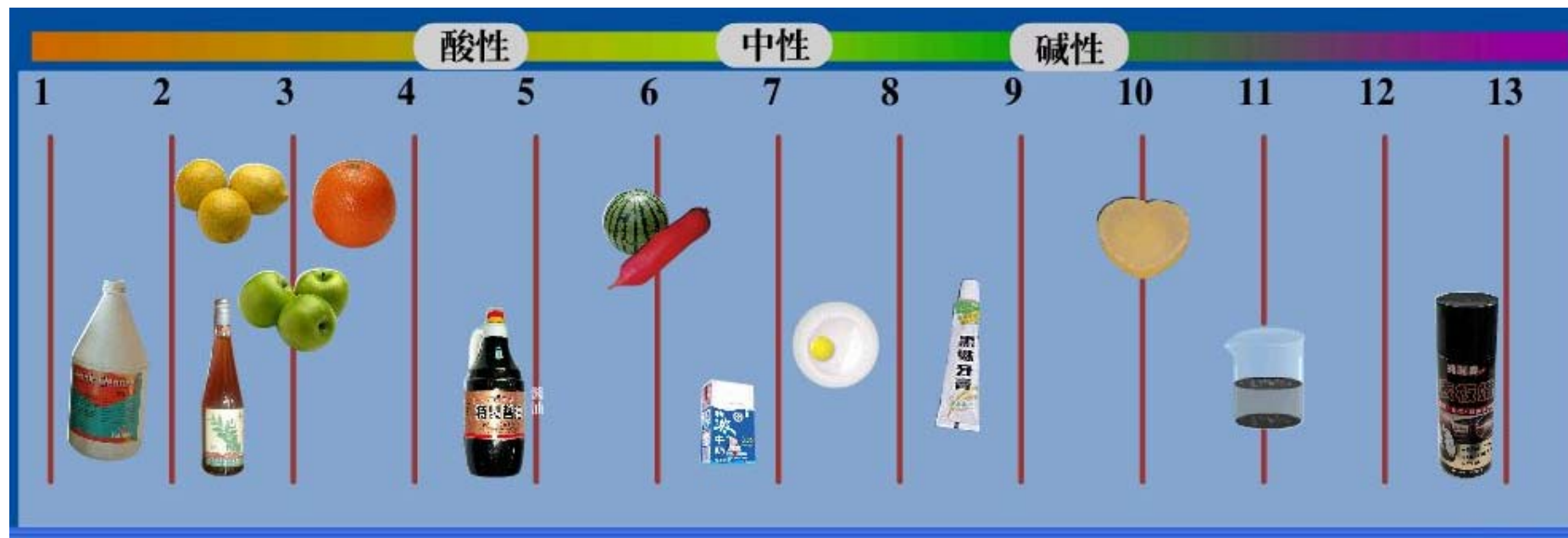


### 3. pH 计测量



pH 计，又称酸度计，专门用于**测量 pH 的仪器**：用对  $c(\text{H}^+)$  敏感的电极组成原电池，准确测量溶液的 pH

# 身边物质的 pH 值



## 6.3 单相离子平衡

电解质在解离前后，相态相同 (都为液态) 的平衡叫**单相离子平衡**

### 强酸和强碱

- 常见强酸：HCl、HBr、HI、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>
- 常见强碱：NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>
- 某些金属氧化物 (Na<sub>2</sub>O、CaO) 与水反应也生成强碱

### 强酸和强碱的性质

- 都属于**强电解质**，在水中**完全电离**
- 溶液中存在较高浓度的强酸或强碱时，通常可忽略其他弱酸或弱碱的电离，包括水的自偶电离



## 1. 一元弱酸、弱碱的解离平衡

设某一元弱酸 HA 溶液，部分电离，达平衡时：



$K^\theta$  表达式: 
$$K_a^\theta = \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta][c(\text{A}^-)/c^\theta]}{c(\text{HA})/c^\theta}$$

简写为: 
$$K_a^\theta = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{A}^-)$ ,  $c(\text{HA})$ : 平衡浓度，单位  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$c^\theta$ : 标准浓度， $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$K_a^\theta$ : **弱酸标准解离常数**，弱酸相对强弱的量度；无量纲，温度的函数；一般指 298 K 的数值

同样，对于一元弱碱 BOH 溶液，则有：



$K^\theta$  表达式：

$$K_b^\theta = \frac{[c(\text{B}^+)/c^\theta][c(\text{OH}^-)/c^\theta]}{c(\text{BOH})/c^\theta}$$

简写为：

$$K_b^\theta = \frac{c(\text{B}^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{BOH})}$$

$K_b^\theta$ ：弱碱标准解离常数

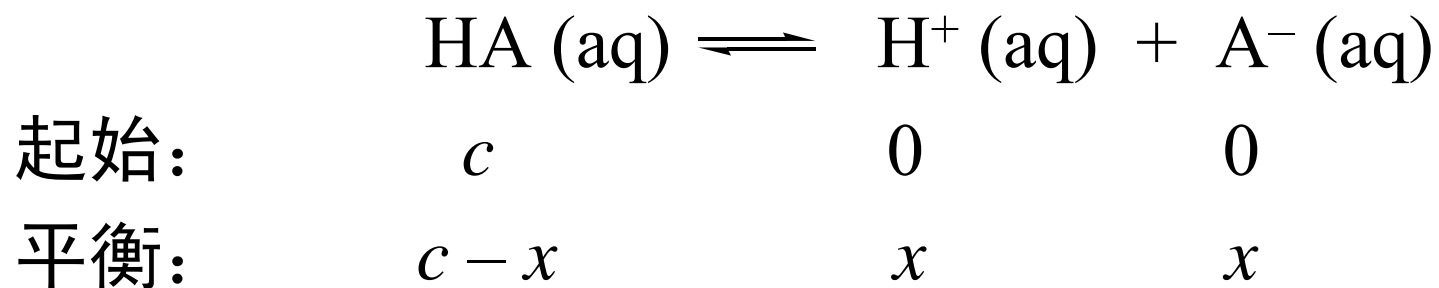
常见弱酸、弱碱标准解离常数值见附录三

在弱酸、弱碱的水溶液中，

$$c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$$

计算溶液中的  $c(\text{H}^+)$  或 pH 是重要内容

设一元弱酸溶液中 HA 的起始浓度为  $c$ ，平衡时  $\text{H}^+$  的浓度为  $x$ ，则有：



$$\therefore K_a^\theta = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$K_a^\theta = \frac{x^2}{c-x}$$

由于弱酸的  $K_a^\theta$  很小,  $x$  也很小, 并且远小于  $c$ , 故

$$c-x \approx c$$

$$\therefore K_a^\theta = \frac{x^2}{c} \quad \text{或} \quad cK_a^\theta = x^2$$

$$\text{则} \quad c(\text{H}^+) = x = \sqrt{cK_a^\theta}$$

上述计算没有考虑水的离解, 通常在酸、碱溶液中, 水的离解非常小, 可不考虑

## 解离度

设弱酸的解离度为  $\alpha$ ，根据定义有

$$\alpha = c(\text{H}^+)/c(\text{HA}) \quad \boxed{\text{起始}}$$

$$\text{因为 } c(\text{H}^+) = x = \sqrt{cK_a^\theta}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{K_a^\theta/c}$$

一定温度下， $K_a^\theta$  是常数，上式表明：溶液稀释时，弱电解质的解离度必然增大，称**稀释定律**

对于一元弱酸:  $c(\text{H}^+) = x = \sqrt{cK_a^\theta}$

$$\alpha = c(\text{H}^+)/c(\text{HA}) = \sqrt{K_a^\theta/c}$$

同样, 对于一元弱碱:

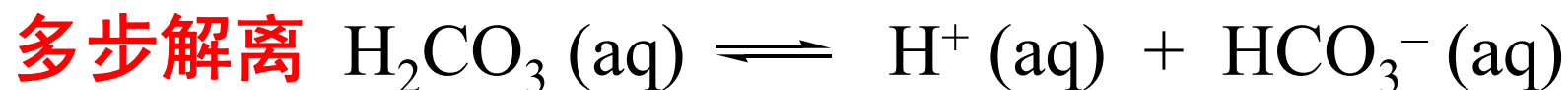
$$c(\text{OH}^-) = x = \sqrt{cK_b^\theta}$$

$$\alpha = c(\text{OH}^-)/c(\text{BOH}) = \sqrt{K_b^\theta/c}$$

由于采取了近似处理, 上述公式的适用条件:

离解度较小的弱酸、弱碱溶液, 一般  $\alpha < 5\%$  或  $c/K^\theta \geq 400$

## 2. 多元弱酸、弱碱的解离平衡



$$K_{\text{a}1}^{\theta} = \frac{[\text{c}(\text{H}^+)/c^{\theta}][\text{c}(\text{HCO}_3^-)/c^{\theta}]}{\text{c}(\text{H}_2\text{CO}_3)/c^{\theta}} = 4.30 \times 10^{-7}$$



$$K_{\text{a}2}^{\theta} = \frac{[\text{c}(\text{H}^+)/c^{\theta}][\text{c}(\text{CO}_3^{2-})/c^{\theta}]}{\text{c}(\text{HCO}_3^-)/c^{\theta}} = 5.61 \times 10^{-11}$$

一般  $K_1^{\theta} \gg K_2^{\theta}$ ,  $\text{c}(\text{H}^+)$  **由一级解离决定**; 对多元弱酸、弱碱, 只按一级解离常数算  $\text{c}(\text{H}^+)$  或  $\text{c}(\text{OH}^-)$ , 通常  $K_1^{\theta}/K_2^{\theta} \geq 10^4$  误差可忽略

对多元弱酸、弱碱，有时**整体考虑**更简便



总的标准解离常数

$$K^\theta = \frac{[c(\text{H}^+)/c^\theta]^3 [c(\text{A}^{3-})/c^\theta]}{c(\text{H}_3\text{A})/c^\theta}$$

简写为

$$K^\theta = \frac{[c(\text{H}^+)]^3 c(\text{A}^{3-})}{c(\text{H}_3\text{A})}$$

多元弱酸、弱碱的总标准解离常数与分级标准解离常数的关系

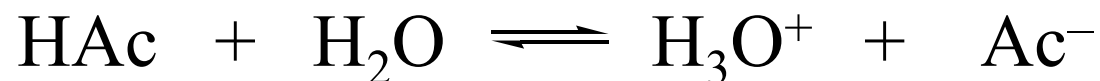
$$K^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta \cdot K_3^\theta \dots\dots$$



### 3. 电解质对酸碱解离平衡的影响

电离平衡和其他化学平衡一样，也是一个暂时的、相对的动态平衡。外界条件改变，旧平衡被破坏，经过分子或离子间的相互作用，在新条件下建立新平衡

#### ➤ 浓度对酸碱解离平衡的影响

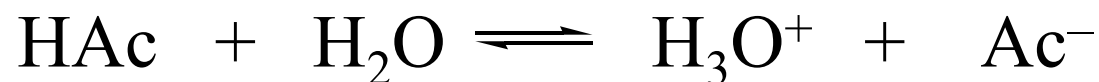


↑ [HAc]，平衡右移

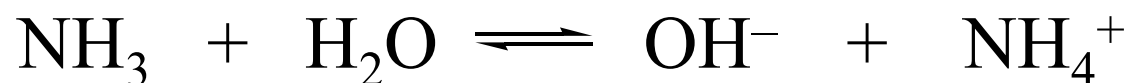
加入 NaAc，↑ [Ac<sup>-</sup>]，平衡左移

加入 HCl，↑ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]，平衡左移

## ➤ 同离子效应



↑  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  或  $[\text{Ac}^-]$ , 平衡左移



↑  $[\text{OH}^-]$  或  $[\text{NH}_4^+]$ , 平衡左移

在**弱电解质**溶液中加入含共同离子的**强电解质**,  
弱电解质的解离平衡向左移动, 使弱电解质的解离度  
降低, 称**同离子效应**

反之, 减小解离平衡产物离子的浓度, 平衡右移

【例题1】向  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc 溶液中加入固体NaAc, 使溶液中  $[\text{NaAc}] = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。求在 NaAc 加入前后溶液的 pH 和 HAc 的解离度的变化。

解：已知  $K_a^\theta = 1.76 \times 10^{-5}$

加入 NaAc 前

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{cK_a^\theta} = \sqrt{0.100 \times 1.76 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 2.88$$

$$\alpha(\text{HAc}) = \sqrt{K_a^\theta/c} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5}/0.100} = 1.33\%$$

0.100 mol·L<sup>-1</sup> HAc 液中**加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaAc 后**



起始:        0.100                    0                    0.100

平衡:        0.100 - x                    x                    0.100 + x

根据标准平衡常数关系式

$$K_a^\theta = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x(0.100 + x)}{0.100 - x} \approx x = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = 1.76 \times 10^{-5}, \quad \text{pH} = 4.75$$

$$\alpha(\text{HAc}) = c(\text{H}^+) / 0.100 = 1.76 \times 10^{-5} / 0.100 = 0.0176\%$$

加入 NaAc 前后: pH 从 **2.88 升至 4.75,**

解离度从 **1.33% 降至 0.0176%**

## ➤ 缓冲溶液

### 缓冲溶液的概念

计算

50 mL 纯水  $\text{pH} = 7$

50 mL HAc – NaAc  
 $c(\text{HAc}) = c(\text{NaAc})$   
 $= 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $\text{pH} = 4.75$

加入 0.05 mL  
 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$

$\text{pH} = 3$

加入 0.05 mL  
 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$

$\text{pH} = 11$

$\Delta\text{pH} = 4$

$\text{pH} = 4.74$

$\text{pH} = 4.76$

$\Delta\text{pH} = 0.01$

## 缓冲作用与缓冲溶液

含**共轭酸碱对** (如  $\text{HAc}$  和  $\text{Ac}^-$ ) 的混合溶液能缓解外加少量酸、碱或水的影响, 保持溶液 pH 不发生显著变化的作用叫**缓冲作用**, 具有缓冲能力的溶液叫**缓冲溶液**

### 缓冲溶液的组成

- (a) 一定量**弱酸与其共轭碱**的混合溶液,  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$
- (b) 一定量**弱碱与其共轭酸**的混合溶液,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$

## 缓冲溶液作用原理



起始:  $c(\text{弱酸})$                       0                       $c(\text{弱酸盐})$

平衡:  $c(\text{弱酸}) - x$                        $x$                        $c(\text{弱酸盐}) + x$

根据标准平衡常数关系式

$$K_a^\theta = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = x \cdot \frac{c(\text{弱酸盐}) + x}{c(\text{弱酸}) - x}$$

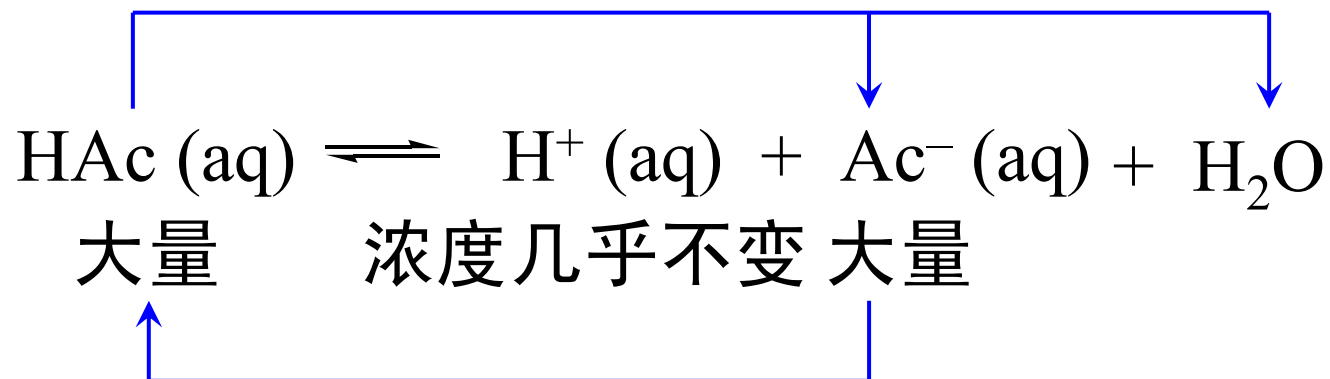
$$\text{因为 } x \text{ 很小 } \therefore K_a^\theta \approx x \cdot \frac{c(\text{弱酸盐})}{c(\text{弱酸})}$$

$$c(\text{H}^+) = x \approx K_a^\theta \frac{c(\text{弱酸})}{c(\text{弱酸盐})}$$

$$c(\text{H}^+) = x \approx K_a^\theta \frac{c(\text{弱酸})}{c(\text{弱酸盐})}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a^\theta + \lg \frac{c(\text{弱酸盐})}{c(\text{弱酸})}$$

外加少量  $\text{OH}^-$



外加少量  $\text{H}^+$

**缓冲作用的基本原理**



## 弱酸 – 弱酸盐缓冲溶液的 $c(\text{H}^+)$ 的计算公式

$$c(\text{H}^+) \approx K_a^\theta \frac{c(\text{弱酸})}{c(\text{弱酸盐})}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a^\theta + \lg \frac{c(\text{弱酸盐})}{c(\text{弱酸})}$$

## 同理，弱碱 – 弱碱盐缓冲溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 的计算公式

$$c(\text{OH}^-) \approx K_b^\theta \frac{c(\text{弱碱})}{c(\text{弱碱盐})}$$

$$\therefore \text{pOH} = \text{p}K_b^\theta + \lg \frac{c(\text{弱碱盐})}{c(\text{弱碱})}$$

## 缓冲溶液的缓冲能力

缓冲溶液的缓冲能力称**缓冲容量**，有一定限度

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\theta} + \lg \frac{c(\text{弱酸盐})}{c(\text{弱酸})} \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}}^{\theta} + \lg \frac{c(\text{弱碱盐})}{c(\text{弱碱})}$$

对同一缓冲溶液，pH 决定于共轭酸碱对的浓度比；仅当比值改变不大，pH 才不会有大的变化

∴ **保持共轭酸碱对的浓度接近**，一般以 1：1 或相近比例配制，溶液的缓冲能力最大

从弱酸或弱碱的标准解离常数，可知道该缓冲溶液的缓冲范围

## 常用缓冲溶液的配比及缓冲范围

$$\frac{c(\text{共轭碱} / \text{酸})}{c(\text{共轭酸} / \text{碱})} = 1:10 \sim 10:1$$

∴ 其相应 pH 及 pOH 变化范围为

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\theta} \pm 1; \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}}^{\theta} \pm 1$$

称缓冲溶液的**有效缓冲范围**，取决于解离常数  $K_{\text{a}}^{\theta}$  和  $K_{\text{b}}^{\theta}$

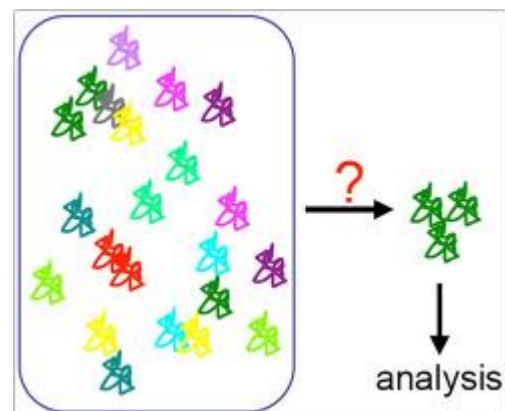
**实际配缓冲溶液：**需用  $\text{p}K_{\text{a}}^{\theta}$  或  $\text{p}K_{\text{b}}^{\theta}$  等于或接近该 pH 的共轭酸碱对， $K_{\text{a}}^{\theta}$ 、 $K_{\text{b}}^{\theta}$  是配缓冲溶液的主要依据，并适当调节酸碱比例，即得所需 pH

## 常用的缓冲溶液和缓冲范围 (计算值)

缓冲溶液	$K^\theta$	$\text{p}K^\theta$	缓冲范围
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H} - \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	$1.40 \times 10^{-3}$	2.85	1.85 – 3.85
$\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$	$1.77 \times 10^{-4}$	3.75	2.75 – 4.75
$\text{HAc} - \text{NaAc}$	$1.76 \times 10^{-5}$	4.75	3.75 – 5.75
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$6.23 \times 10^{-8}$	7.21	6.21 – 8.21
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$	$1.77 \times 10^{-5}$	9.25	8.25 – 10.25
$\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	$5.61 \times 10^{-11}$	10.25	9.25 – 11.25

欲配  $\text{pH} = 7$  的缓冲溶液，选哪组合适？

## 缓冲溶液的应用



蛋白质纯化



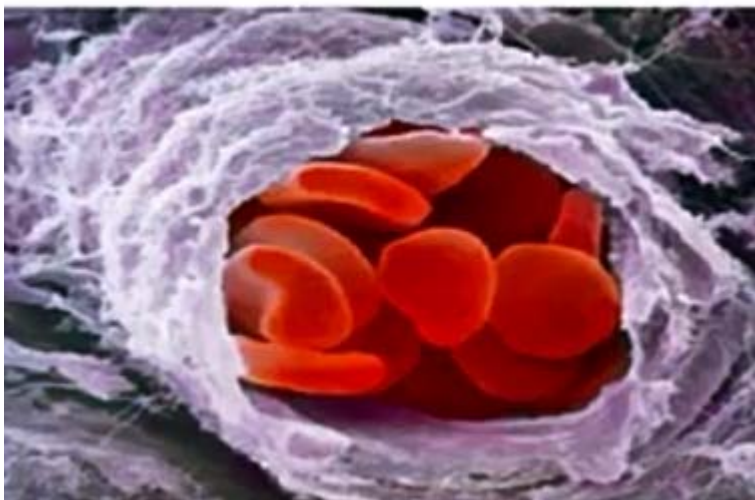
人的肠胃



人体的血液

## 血液的 pH 缓冲作用

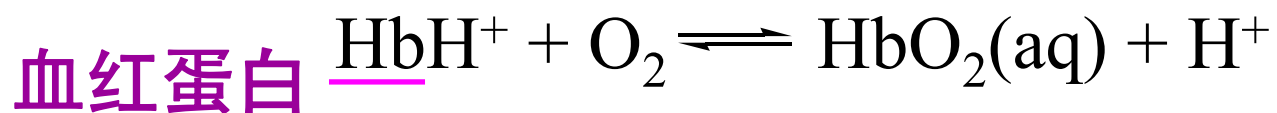
- 血液中的主要缓冲体系是**碳酸-碳酸氢盐** (pH ~ 7.4):



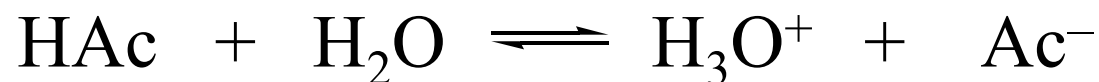
扫描电镜下的血红细胞

**包含两个平衡**: 第一个是 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的第一电离平衡, 第二是 $\text{CO}_2$ 与水的化合平衡

- 上述缓冲体系对血液的**吸氧-放氧平衡**有直接影响



## ➤ 盐效应



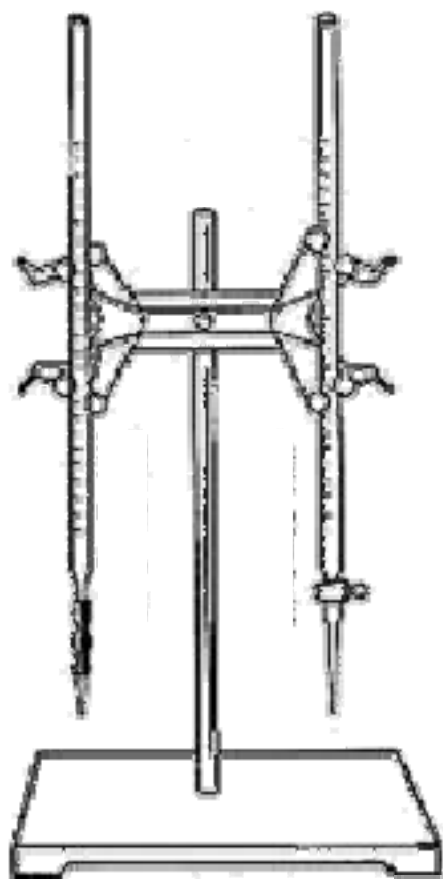
加入 NaAc,  $\text{Ac}^-$  产生同离子效应,  
 $\text{Na}^+$  也会有影响

在弱电解质溶液中强电解质, 该弱电解质的解离度会增大, 称**盐效应**

加入强电解质, 离子强度  $\uparrow$ , 使得活度系数  $\downarrow$ ,  
偏离 1 的程度  $\uparrow$ , 原来解离出的离子的有效浓度 (活度)  $\downarrow$ , 只有再解离出部分离子, 才能维持平衡

$\therefore$  实际解离的离子浓度增加, 即**解离度增大**

## 4. 酸碱滴定法



用已知浓度的**标准溶液**标定**未知溶液**浓度的方法，称**滴定法**，包括酸碱滴定、氧化还原滴定等

- 酸碱滴定使用酸碱指示剂来指示**等当点** **物质的量相等**
- 滴定装置通常使用酸碱滴定管，如图示



## ➤ 酸碱指示剂

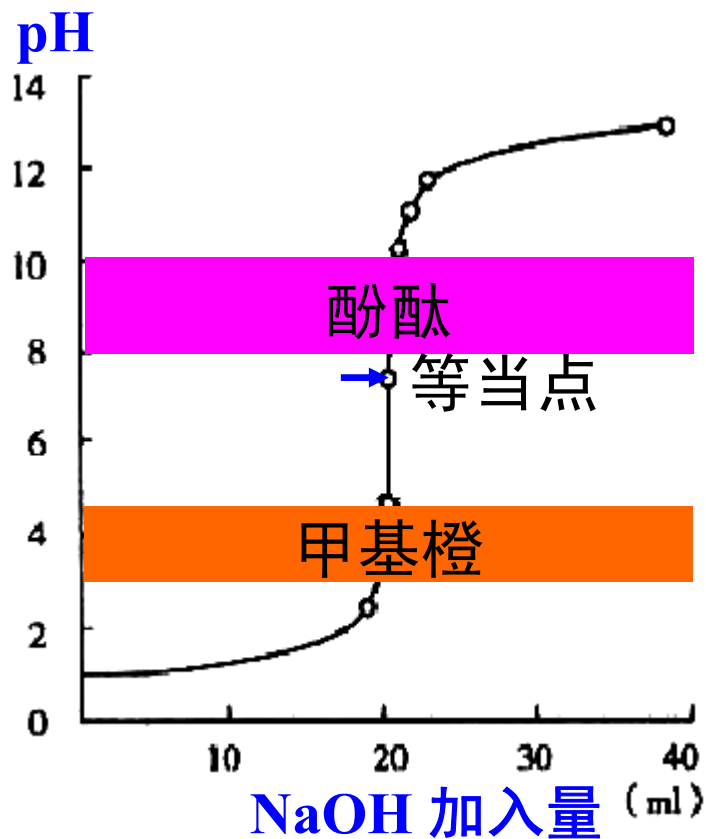
理想的**酸碱指示剂**应在**酸碱等当点**处变色，但具体实验中此要求没必要，因为在等当点附近，pH变化常较剧烈，一滴试剂足以使指示剂立即变色



用**碱滴定酸**，以**酚酞**为滴定终点指示剂

## ➤ 酸碱滴定曲线

强碱—强酸 ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  滴定  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$  为例)



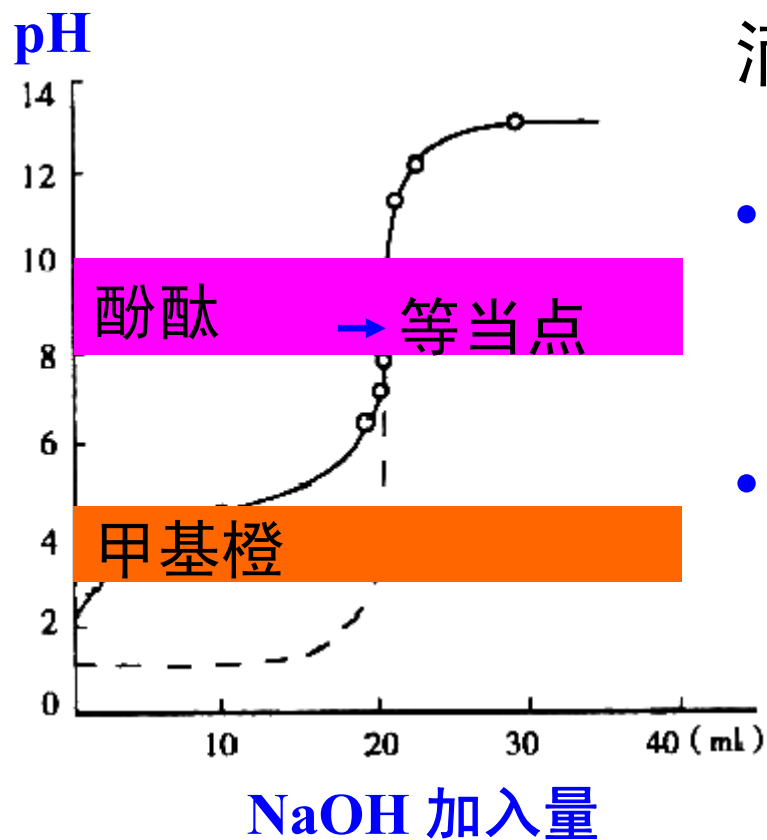
- 滴定开始, 溶液**酸性**,  $\text{pH} = 1$
- 等当点处, 溶液酸碱量相当,  $\text{pH} = 7$
- 等当点后, 溶液**碱性**,  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

• 强碱—强酸滴定具有**显著的滴定**

$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  滴定 **突跃**, 便于选择指示剂  
 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$  滴定曲线

等当点前后加少量酸碱使溶液 **pH 显著改变**

强碱–弱酸 ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$   
滴定  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HAc}$  为例)



- 相同浓度下滴定开始, HAc 溶液 pH 显著高于强酸 pH
- 强碱–弱酸滴定曲线的突跃区间显著小于强酸–强碱滴定曲线的突跃区间
- 该体系等当点的 pH 较高, 酚酞指示剂是较好的选择

$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  滴定  
 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HAc}$  滴定曲线

## 6.4 多相离子平衡

任何物质在水中都有一定程度的溶解，没有绝对不溶的物质，常以**溶解度**区分：

溶解度  $< 0.01 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$  的物质，**难溶电解质**

溶解度  $0.01 \sim 0.1 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$  的物质，**微溶电解质**

溶解度  $> 0.1 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$  的物质，**易溶电解质**

物质在水中的溶解有很大不同：对难溶和微溶电解质，溶解前是固体，溶解在水中的全部解离成水合离子，存在**沉淀－溶解平衡**；解离前后物质不属同一相，称**多相离子平衡**

## 生物矿化

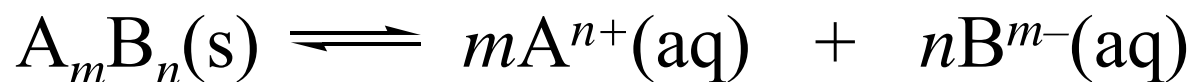


贝壳：由碳酸钙组成的坚固材料

## 1. 溶解度与溶度积

难溶电解质的**溶解度**定义为：一定温度，饱和溶液中溶解的溶质的物质的量浓度， $s$ 表示，单位  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

饱和难溶电解质 $A_mB_n$ 水溶液，存在多相离子平衡：



**标准平衡常数**  $K^\theta = \left[\frac{c(A^{n+})}{c^\theta}\right]^m \left[\frac{c(B^{m-})}{c^\theta}\right]^n = [c(A^{n+})]^m [c(B^{m-})]^n$

难溶电解质解离的标准平衡常数，称**标准溶度积常数**，简称**溶度积**，记为  $K_{\text{sp}}^\theta$ ；温度的函数，一般指 298 K 的数值，常见难溶电解质的溶度积见**附录四**

## 溶度积 $K_{\text{sp}}^\theta$ 与溶解度 $s$ 的换算

### 各类难溶电解质的 $K_{\text{sp}}^\theta$ 与 $s$ 的关系

难溶电解质的类型	$K_{\text{sp}}^\theta$ 与 $s$ 的关系
AB	$K_{\text{sp}}^\theta = s^2$
AB <sub>2</sub> 或 A <sub>2</sub> B	$K_{\text{sp}}^\theta = 4s^3$
AB <sub>3</sub> 或 A <sub>3</sub> B	$K_{\text{sp}}^\theta = 27s^4$

一般形式:  $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$

平衡浓度(mol·L<sup>-1</sup>)  $ms$   $ns$

$\text{A}_m\text{B}_n$  型:  $K_{\text{sp}}^\theta = (ms)^m \times (ns)^n = (m^m \times n^n) s^{m+n}$

**【例题2】** 25 °C 时, AgSCN 和 Cd(OH)<sub>2</sub> 的溶度积分别  
 $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgSCN}) = 1.03 \times 10^{-12}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Cd}(\text{OH})_2\} = 4.0 \times 10^{-15}$   
计算它们在该温度下的溶解度

解: 设溶解度为  $s$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgSCN}) = s^2 = 1.03 \times 10^{-12},$$

$$\therefore s(\text{AgSCN}) = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Cd}(\text{OH})_2\} = 4s^3 = 4.0 \times 10^{-15},$$

$$\therefore s\{\text{Cd}(\text{OH})_2\} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgSCN}) > K_{\text{sp}}^{\theta}\{\text{Cd}(\text{OH})_2\}$$

$$\text{但 } s(\text{AgSCN}) < s\{\text{Cd}(\text{OH})_2\}$$



$K_{\text{sp}}^{\theta}$  的大小不能直接反映难溶电解质溶解度  $s$  大小，仅相同类型的化合物，如  $\text{A}_2\text{B}$  或  $\text{AB}_2$  等，才能用  $K_{\text{sp}}^{\theta}$  直接比较溶解度  $s$  大小

例如：

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = s^2 = 1.77 \times 10^{-10}$$

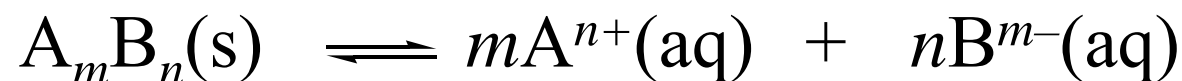
$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI}) = s^2 = 8.51 \times 10^{-17}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})$$

$$\therefore s(\text{AgCl}) > s(\text{AgI})$$

## 2. 溶度积规则

在某一系统中，沉淀的生成或溶解，可用溶度积  $K_{\text{sp}}^{\theta}$  判断



定义**离子积**：

$$J = \left[ \frac{c(A^{n+})}{c^{\theta}} \right]^m \left[ \frac{c(B^{m-})}{c^{\theta}} \right]^n = [c(A^{n+})]^m [c(B^{m-})]^n$$

**离子积**：溶液中某难溶电解质，**任意时刻**以解离方程式中化学计量数为方次的各离子相对浓度的乘积， $J$  表示，**特殊的反应商**

## 溶度积规则

比较  $J$  与  $K_{\text{sp}}^{\theta}$ ，判断沉淀－溶解平衡的移动

$$(1) J = [c(\text{A}^{n+})]^m [c(\text{B}^{m-})]^n > K_{\text{sp}}^{\theta}$$

溶液过饱和，反应有沉淀；随着沉淀析出，离子浓度减小，直到  $J = K_{\text{sp}}^{\theta}$

$$(2) J = [c(\text{A}^{n+})]^m [c(\text{B}^{m-})]^n = K_{\text{sp}}^{\theta}$$

溶液饱和，固态电解质与溶液达沉淀－溶解平衡

$$(3) J = [c(\text{A}^{n+})]^m [c(\text{B}^{m-})]^n < K_{\text{sp}}^{\theta}$$

溶液不饱和，无沉淀；若将电解质放入溶液，会向沉淀溶解方向进行，直到达到饱和，即  $J = K_{\text{sp}}^{\theta}$

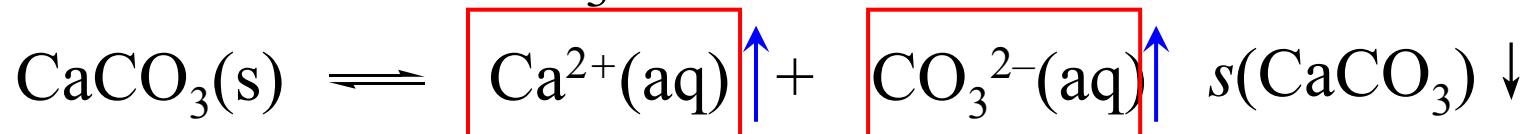
## 沉淀 – 溶解平衡的移动 (影响因素)

### ➤ 温度

### ➤ 同离子效应

在溶液中加入与难溶电解质有相同离子的易溶电解质，会使难溶电解质的溶解度减小

例如：在饱和  $\text{CaCO}_3$  溶液中，存在平衡



### ➤ 溶液 pH 值 生成难溶盐、配离子、氧化还原反应等



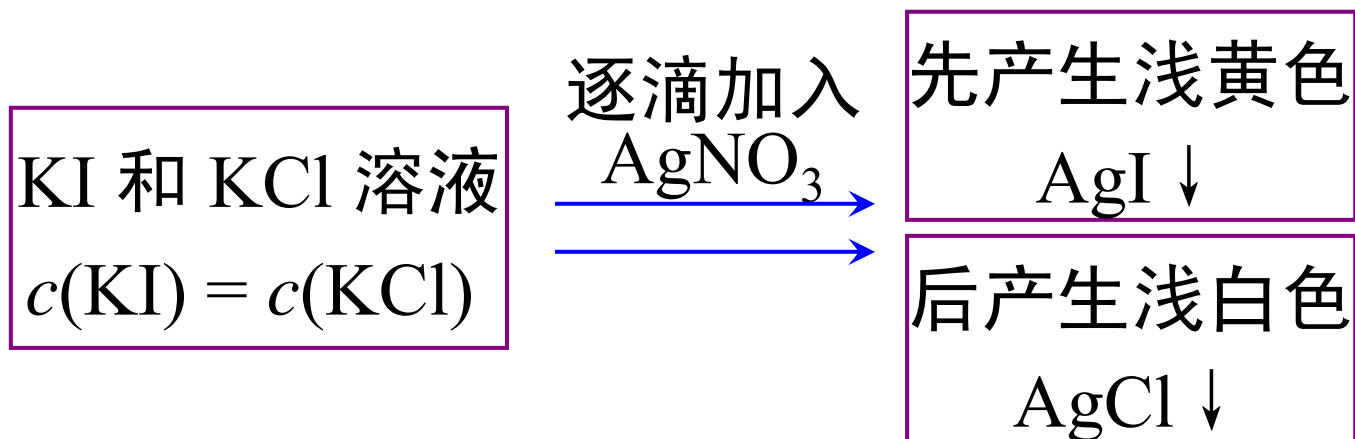
由于该平衡存在  $\text{OH}^{-}$ ，改变溶液 pH 将使平衡发生移动

### 3. 溶度积规则的应用

#### (1) 沉淀的生成

向电解质溶液中加入某种沉淀剂，使某电解质的  $J$  大于  $K_{sp}^{\theta}$ ，该难溶电解质沉淀析出

若溶液中含几种均能与加入的沉淀剂作用，生成几种难溶电解质时，通常最先达到溶度积的难溶电解质先析出



**【例题3】** 在含有 KI 和 KCl 各  $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合溶液中，逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，当  $\text{AgCl}$  沉淀开始析出时，溶液中  $c(\text{I}^-)$  和  $c(\text{Ag}^+)$  各为多少？要使  $c(\text{Cl}^-)$  降到  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下，溶液中  $c(\text{Ag}^+)$  至少应为多少？已知  $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$

解：  $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) = 1.77 \times 10^{-10}$

要使  $\text{AgCl} \downarrow$  析出，溶液中的  $\text{Ag}^+$  浓度

$$c(\text{Ag}^+) \geq \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.0100} = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

这时溶液中  $\text{I}^-$  浓度  $K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-) = 8.51 \times 10^{-17}$

$$c(\text{I}^-) = 8.51 \times 10^{-17} / (1.77 \times 10^{-8}) = 4.81 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

要使溶液中  $\text{Cl}^-$  去除完全，即  $c(\text{Cl}^-) \leq 1.0 \times 10^{-5}$ ，则

$$c(\text{Ag}^+) \geq \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{1.00 \times 10^{-5}} = 1.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\therefore$  当  $\text{AgCl} \downarrow$  开始析出时，溶液中

$$c(\text{I}^-) = 4.81 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

说明  $\text{AgCl} \downarrow$  开始析出时， $\text{I}^-$  早已沉淀完全，溶液中  $c(\text{Ag}^+)$  也很小

在同一溶液中，几种物质先后沉淀的过程，称**分步沉淀**，可分离不同离子；难溶电解质的**溶度积相差越大**，分离越完全

## (2) 沉淀的溶解

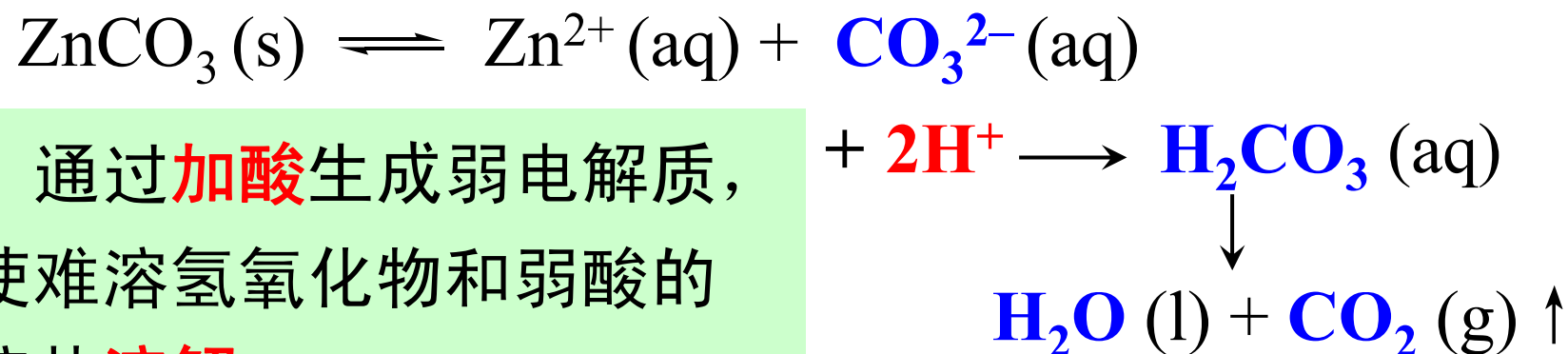
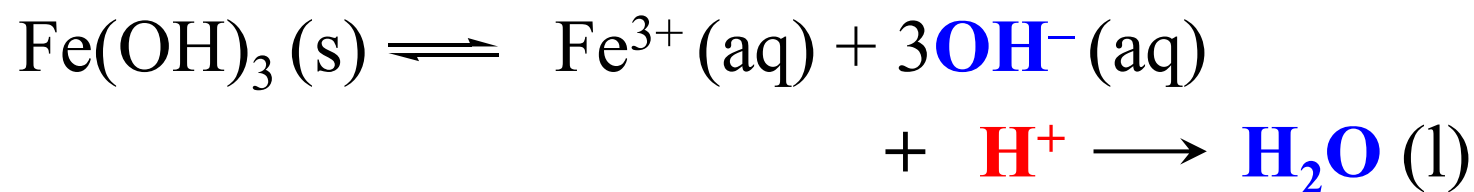
根据溶度积规则，向含难溶电解质的饱和溶液，加入某种试剂，若能降低该电解质沉淀的某一离子浓度，使其  $J < K_{sp}^{\theta}$ ，沉淀就会逐步溶解



## 降低离子浓度的方法

降低离子浓度的方法很多：

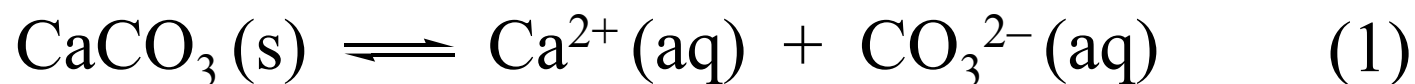
可利用生成气体、弱电解质、难溶盐、难溶氢氧化物、配离子反应、氧化还原反应等



通过**加酸**生成弱电解质，  
可使难溶氢氧化物和弱酸的  
难溶盐**溶解**

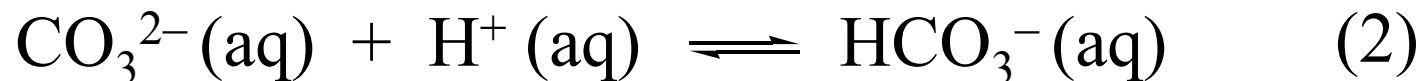
## 锅炉除垢

### 沉淀 – 溶解平衡

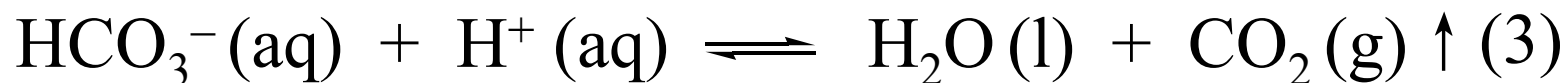


$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3)$$

### 酸碱平衡



$$1/K_{\text{a}2}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3)$$



$$1/K_{\text{a}1}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

(1) + (2) + (3), 得



已知  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3) = 4.96 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{a1}}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.30 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{a2}}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.61 \times 10^{-11}$

根据多重平衡法则，总反应的标准平衡常数

$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{a1}}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3)K_{\text{a2}}^{\theta}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{4.96 \times 10^{-9}}{(4.30 \times 10^{-7}) \times (5.61 \times 10^{-11})}$$

$= 2.06 \times 10^8$       **总反应的标准平衡常数大**

**加酸溶解：** 包含沉淀 – 溶解和酸碱平衡的**多重平衡**，  
平衡常数由  **$K_{\text{sp}}^{\theta}$  和  $K_{\text{a}}^{\theta}$  共同决定**， $K_{\text{sp}}^{\theta}$  越大， $K_{\text{a}}^{\theta}$  越小，酸溶解进行得越彻底

## 【思考题】

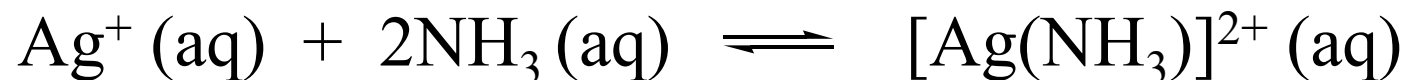
1. 为什么  $\text{MnS(s)}$  溶于  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuS(s)}$  不溶  $\text{HCl}$ ?
2. 为什么  $\text{CaCO}_3\text{(s)}$  溶于  $\text{HAc}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{(s)}$  不溶  $\text{HAc}$ ?

提示:

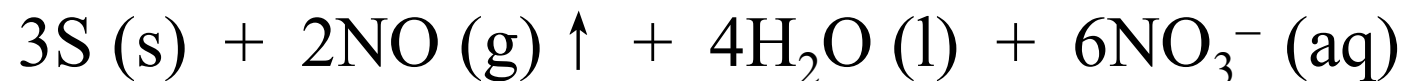
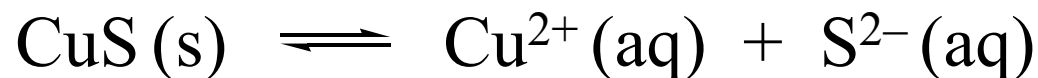
加酸溶解 = 沉淀 – 溶解平衡 + 酸碱平衡

$$K^{\theta} = \frac{K^{\theta}_{\text{sp}}}{K^{\theta}_{\text{a1}}K^{\theta}_{\text{a2}}}$$

## 配离子反应



## 氧化还原反应



### (3) 沉淀的转化

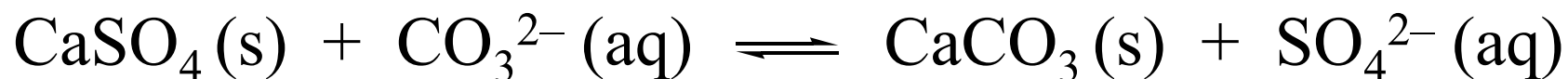
由一种难溶电解质沉淀转化为另一种难溶电解质沉淀，称**沉淀的转化**，**向生成更难溶解物质的方向进行**：可应用于水垢去除、污水处理和固体分离等

在分析化学中常先将难溶强酸盐转化为难溶弱酸盐，然后再用酸溶解使阳离子进入溶液

### 锅炉除垢

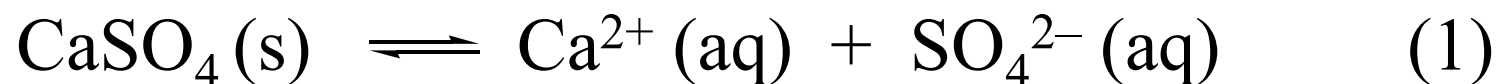
锅垢成分： $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4$

清除:



转化相当完全

包含两个沉淀 – 溶解平衡:



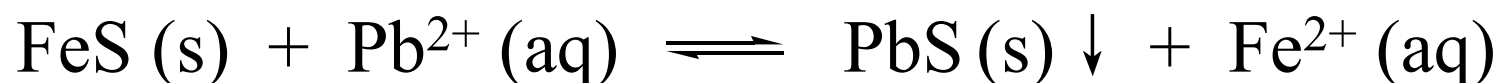
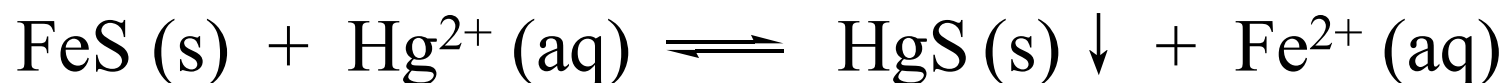
$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaSO}_4) = 7.10 \times 10^{-5}$$



$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3) = 4.96 \times 10^{-9}$$

$$\therefore K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3)} = \frac{7.10 \times 10^{-5}}{4.96 \times 10^{-9}} = 1.43 \times 10^4$$

## 黄铁矿渣治理重金属 (FeS)



已知:  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{FeS}) = 1.59 \times 10^{-19}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{HgS}) = 6.44 \times 10^{-53}$

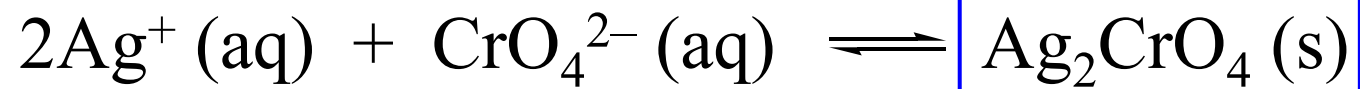
$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbS}) = 9.04 \times 10^{-27}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CdS}) = 1.40 \times 10^{-29}$

**思考:** 为什么沉淀转化能够发生?

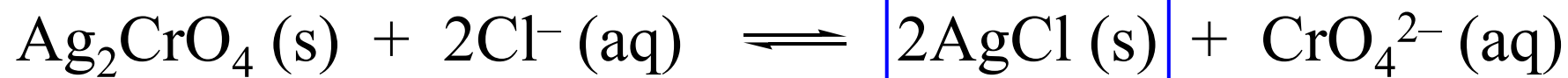
**提示:** 
$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{MS})}$$



## 大化实验：沉淀转化



砖红色沉淀



白色沉淀

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}, \quad K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

思考：为什么沉淀转化能够发生？

---

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}, \quad K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

(1) 通过计算  $J$  和  $K_{\text{sp}}^{\theta}$ , 判断沉淀的生成或溶解

比较溶液中  $J(\text{AgCl})$  与  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})$

比较溶液中  $J(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  与  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

(2) 通过溶解度  $s$  计算

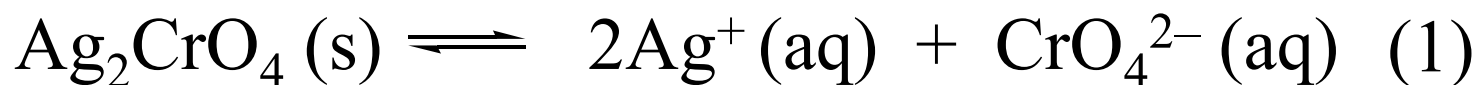
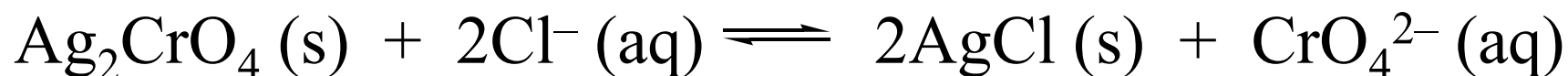
$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4s^3 = 1.12 \times 10^{-12}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = s^2 = 1.77 \times 10^{-10}$$

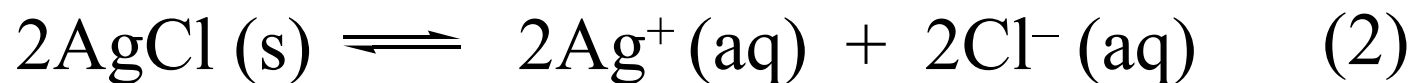
$$\therefore s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > s(\text{AgCl})$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}, \quad K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

(3) 通过计算总反应的标准平衡常数  $K^{\theta}$



$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$



$$[K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})]^2$$

$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})]^2} = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-10})^2} = 3.57 \times 10^7$$

### 3. 沉淀滴定法

#### ➤ 沉淀滴定的条件

- 沉淀反应完全程度高
  - 沉淀组成固定，溶解度小
  - 反应迅速，达到平衡时间短
  - 有合适的指示终点的方法
- 定量**  
**恒定的化学计量关系**

**银量法**：生成**难溶性银盐**反应为基础的沉淀方法



**指示剂**：过量滴定剂与指示剂反应形成另一种**不同颜色**的沉淀而指示终点到达

## ➤ 铬酸钾指示剂法

$\text{AgNO}_3$  滴定  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Br}^-$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  为指示剂

等当点前:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$  白色

等当点:  $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$  砖红色

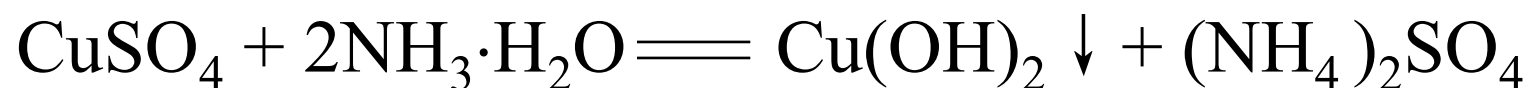
### 滴定条件

- 指示剂用量控制  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度约为  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 酸度控制  $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$
- 滴定时充分振摇 使沉淀吸附的  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Br}^-$  及时释放
- 预分离干扰离子  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等
- 适用范围 不适用  $\text{I}^-$ ,  $\text{AgI}$  强吸附作用, 终点不明显

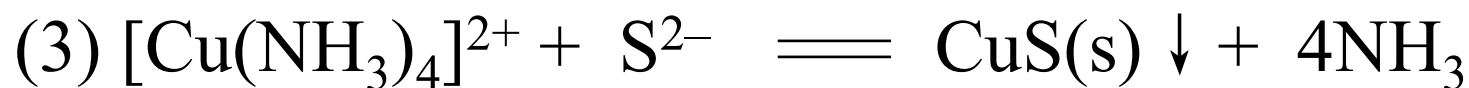
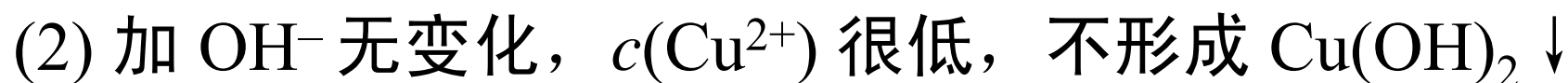
## 6.5 配位平衡

### 1. 配位平衡

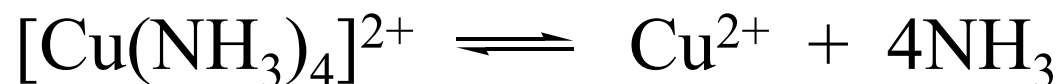
#### ➤ 配离子的解离平衡



**实验：将铜氨配离子溶液分为三份**



[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> 配合物溶液中，有极少量 Cu<sup>2+</sup>，表明 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 发生了解离平衡：



标准平衡常数

$$K^{\theta}_{\text{不稳}} = \frac{[c(\text{Cu}^{2+})/c^{\theta}][c(\text{NH}_3)/c^{\theta}]^4}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}/c^{\theta}}$$

简写

$$K^{\theta}_{\text{不稳}} = \frac{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$$

$K^{\theta}_{\text{不稳}}$ ：**不稳定常数**，数值越大，表明配合物越不稳定，解离程度越大，常见配离子不稳定常数见**附录五**

## ➤ 累积不稳定/稳定常数

由于配体是多个，配合物解离是分步进行的，每步都有一解离平衡，存在相应的标准平衡常数  $K^\theta_{\text{不稳}1}$ ,  $K^\theta_{\text{不稳}2}$ ,  $K^\theta_{\text{不稳}3}$ , ..., 称**分级不稳定常数**

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子的**各级平衡**:



显然  $K^\theta_{\text{不稳}} = K^\theta_{\text{不稳}1} \cdot K^\theta_{\text{不稳}2} \cdot K^\theta_{\text{不稳}3} \cdot K^\theta_{\text{不稳}4}$



同样，也可用配离子生成，即配位反应的标准平衡常数，衡量其稳定性

如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子的形成：



标准平衡常数  $K^\theta_{\text{稳}} = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} / c^\theta}{[c(\text{Cu}^{2+}) / c^\theta][c(\text{NH}_3) / c^\theta]^4}$

简写

$$K^\theta_{\text{稳}} = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+})[c(\text{NH}_3)]^4}$$

$K^\theta_{\text{稳}}$ ： **稳定常数**，数值越大，表明配合物越稳定，解离程度越小，也称**累积稳定常数**

配离子形成也是分步进行的，每一步配位反应，也存在分步配位反应的标准平衡常数，即**分级稳定常数**  $K_{\text{稳}1}^{\theta}, K_{\text{稳}2}^{\theta}, K_{\text{稳}3}^{\theta}, \dots$

显然，根据多重平衡法则

$$K_{\text{稳}}^{\theta} = K_{\text{稳}1}^{\theta} \cdot K_{\text{稳}2}^{\theta} \cdot K_{\text{稳}3}^{\theta} \cdot K_{\text{稳}4}^{\theta}$$

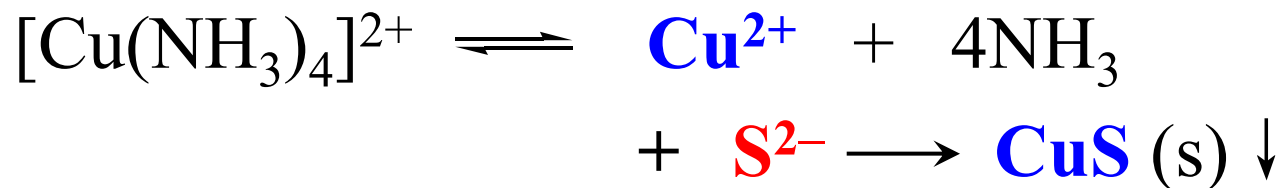
并且

$$K_{\text{稳}}^{\theta} = 1/K_{\text{不稳}}^{\theta}$$

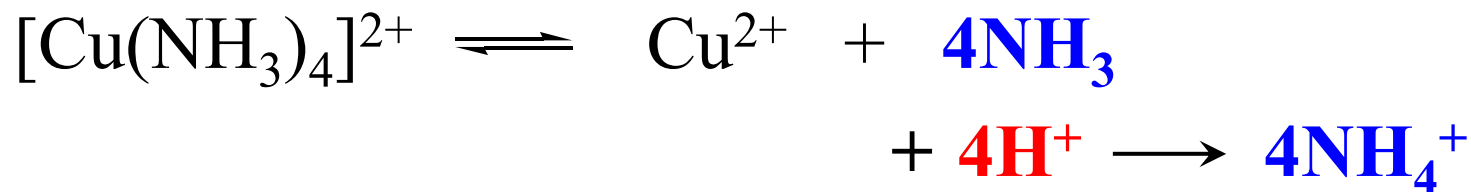
$$K_{\text{稳}1}^{\theta} = 1/K_{\text{不稳}4}^{\theta}, \quad K_{\text{稳}2}^{\theta} = 1/K_{\text{不稳}3}^{\theta}, \quad \dots$$

## 配离子的解离平衡或配位平衡的移动

遵守平衡移动原理：配离子溶液中加入某种电解质，平衡将向生成更难溶物质或更稳定的配离子方向移动



溶液颜色变浅



## 配离子稳定性

与中心离子和配体的结构、电荷、半径等诸多因素有关，一般：

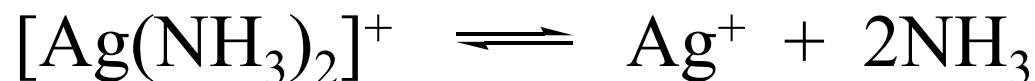
- 过渡金属离子形成的配合物比主族金属离子形成的配合物稳定；
- 同一金属，高价态的离子形成的配合物比低价态的离子形成的配合物稳定；
- 螯合物比具有相同配位原子的非螯合物稳定

## 配合物的应用

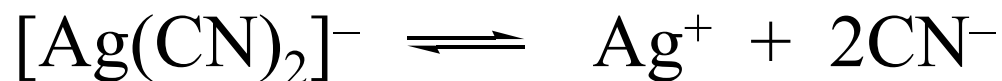
### (1) 判断配离子与配离子、配离子与难溶物的转化

利用配离子的  $K^\theta_{\text{不稳}}$ ，可判断配离子与另一种配离子、配离子与难溶物间的相互转化

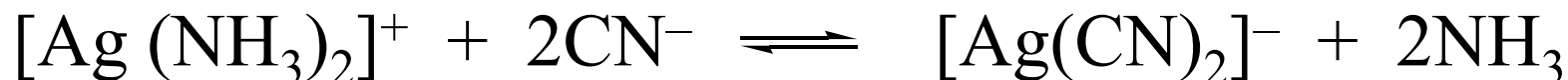
**相同类型配离子**可用  $K^\theta_{\text{不稳}}$  直接判断



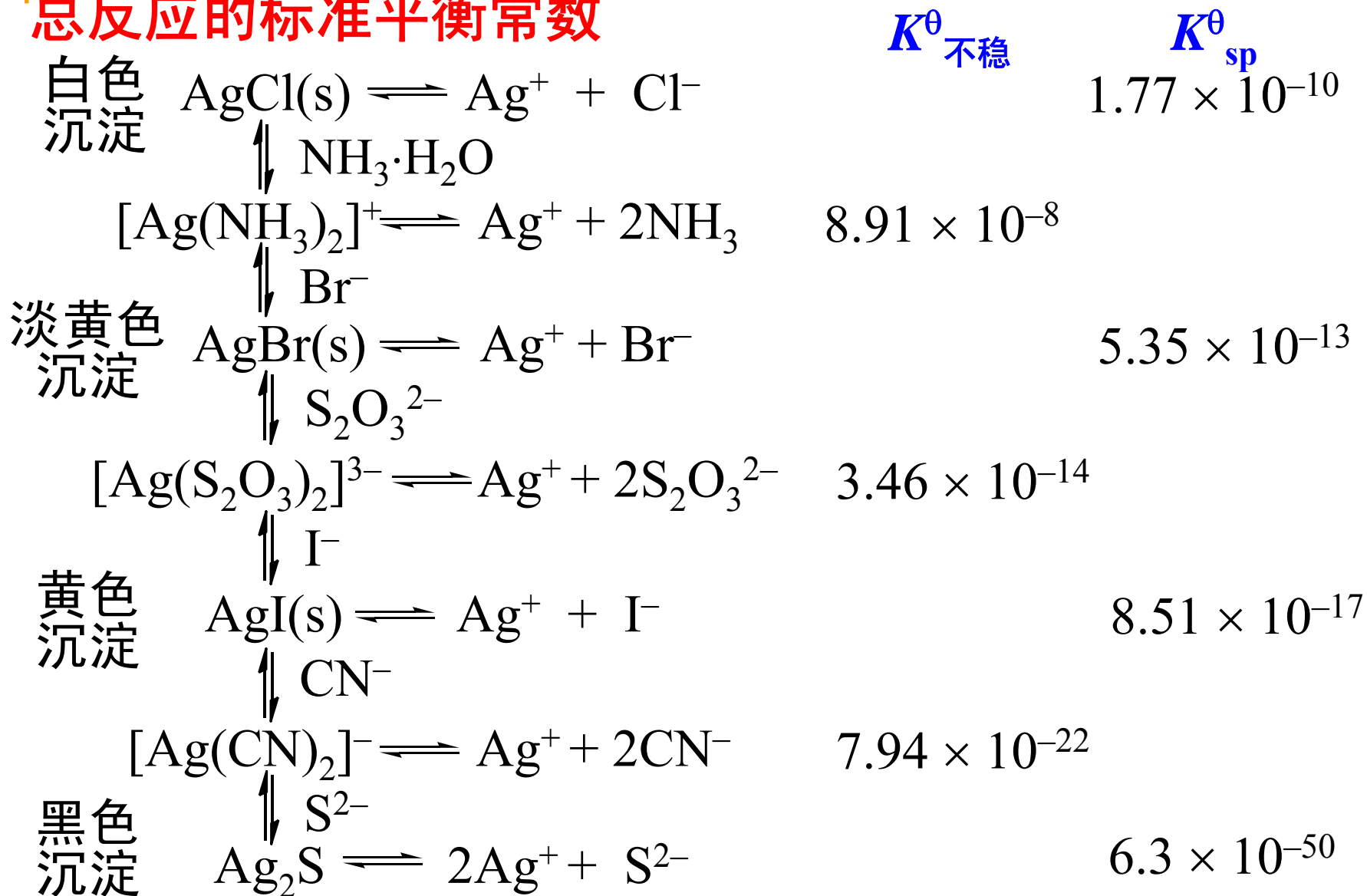
$$K^\theta_{\text{不稳}} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} = 8.91 \times 10^{-8}$$



$$K^\theta_{\text{不稳}} \{ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \} = 7.94 \times 10^{-22}$$



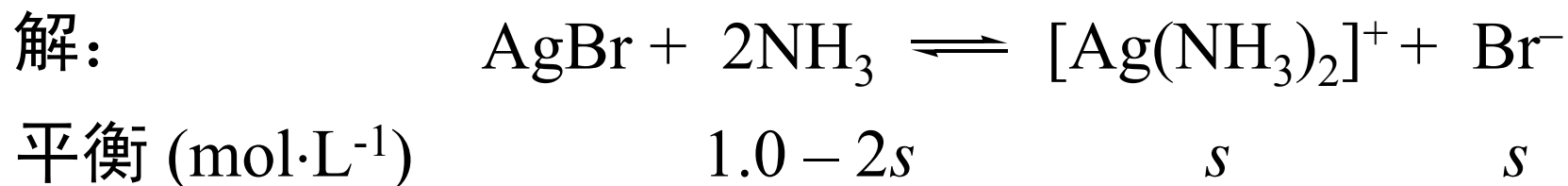
不同类型配离子、配离子与难溶盐转化，要计算  
总反应的标准平衡常数



**【例题4】** 计算 AgBr 在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水中的溶解度。

已知:  $K_{\text{稳}}^{\theta} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} = 1.12 \times 10^7$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13}$$



$$K_{\text{稳}}^{\theta} \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} \cdot K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr}) = 5.99 \times 10^{-6} = \frac{s^2}{(1.0 - 2s)^2}$$
$$\approx s^2$$

$$s = 2.45 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

AgBr 在氨水中溶解度不大，或者说 AgBr 难溶于氨水

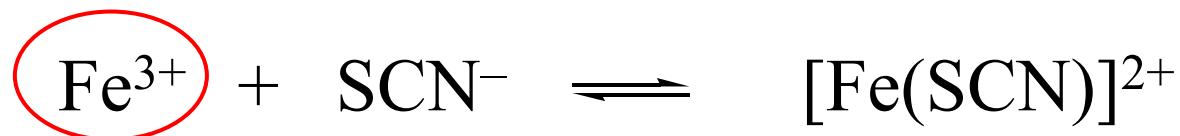
这类**沉淀和配位**的多重平衡在生产和科学实验中均有广泛应用：

- 必须要用海波 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 溶液溶解胶片上未感光的  $\text{AgBr}$  乳胶，而不是用氨水
- 可用生成  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀的方法回收  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  定影液或  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  电镀液中的  $\text{Ag}^+$



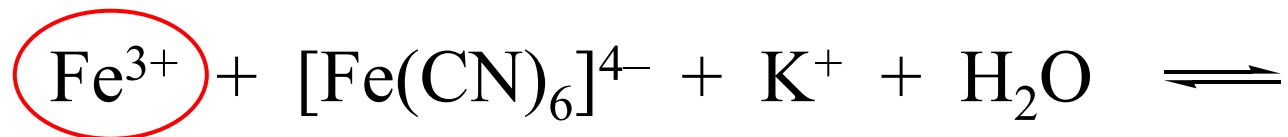
## (2) 配合物在其他方面的应用

### 分析化学

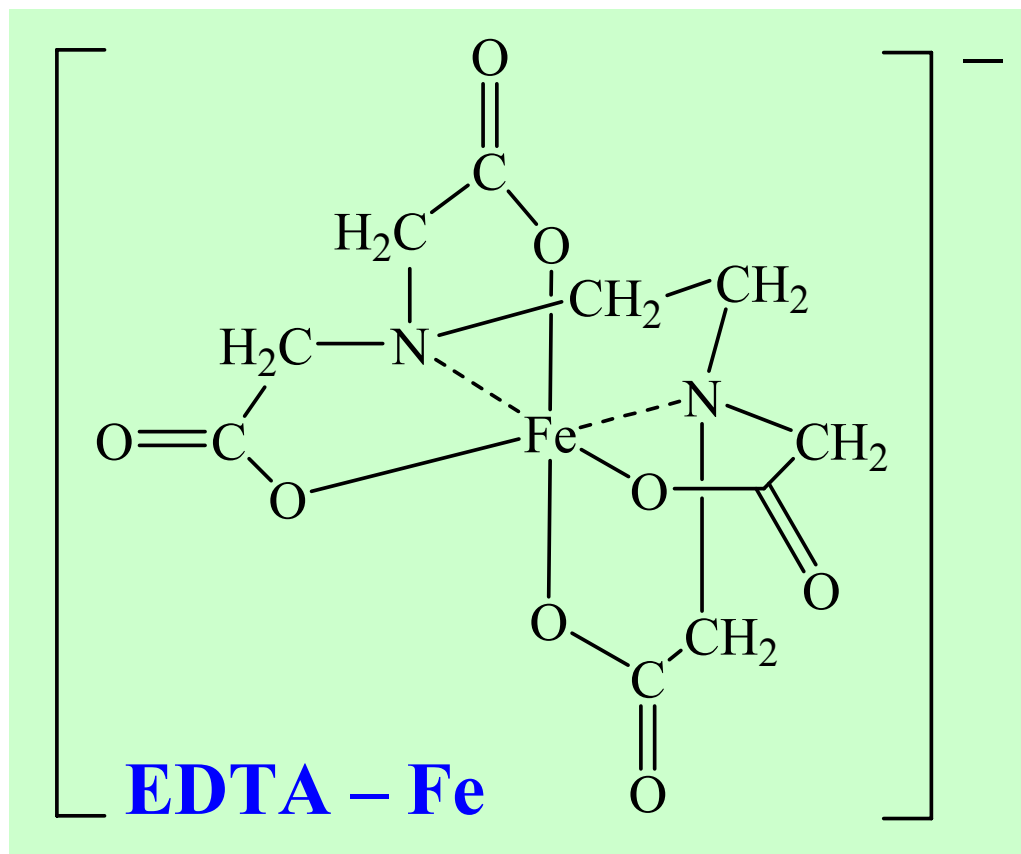
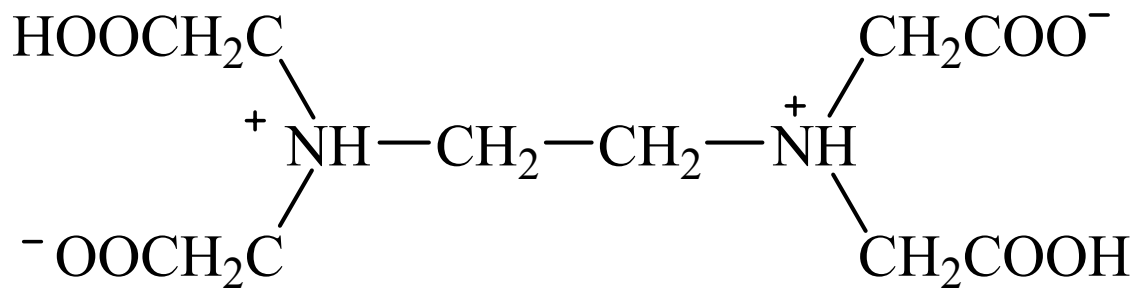


血红色

定性鉴定



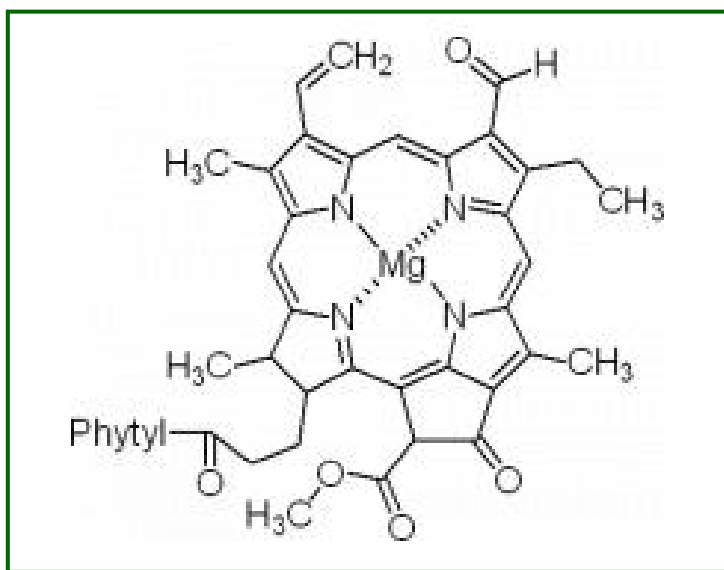
普鲁士蓝 ↓



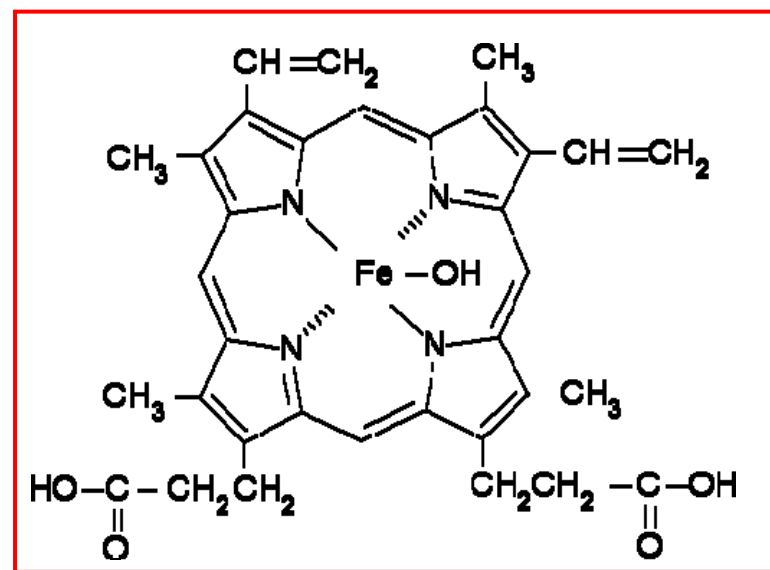
# 定量分析

## 生物体中的配合物

已知的多种生物酶，约 1/3 是复杂金属离子配合物，金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等) 起催化剂作用，如起光合作用的**叶绿素**，起运送氧作用的**血红素**



叶绿素



血红素

## 2. 配位滴定法

➤ 螯合剂是最常用的滴定试剂 **EDTA 二钠盐**

➤ 金属离子指示剂

能与金属离子生成有色配合物，指示滴定过程中金属离子浓度变化的显色剂

滴定前  $M + \text{In} \rightleftharpoons \text{MIn}$  显配合物颜色

滴定中  $M + Y \rightleftharpoons MY$

终点时  $\text{MIn} + Y \rightleftharpoons MY + \text{In}$

置换，**显游离指示剂颜色**

➤ 酸度选择和控制

## ➤ 指示剂的封闭与消除

- 指示剂的封闭：某些 M 与 In 生成极稳定配合物，过量 EDTA 不能从 MIn 中将金属离子夺出，等当点时**指示剂不变色或终点推后**

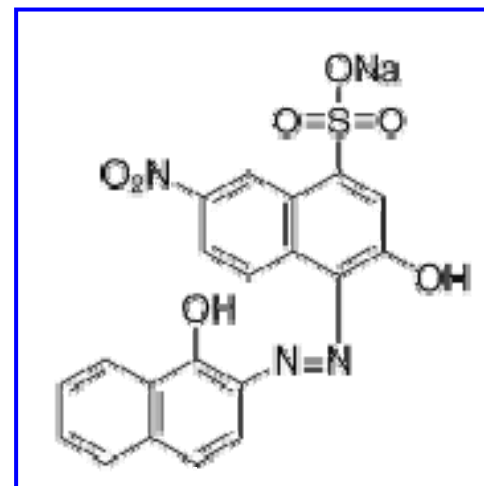
- 消除：加入**掩蔽剂**

## ➤ 常用金属离子指示剂

铬黑 T (EBT)

- 终点：酒红→纯蓝
- 缓冲体系： $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$
- 封闭离子： $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$
- 掩蔽剂：三乙醇胺

适宜 pH：7.0~11.0



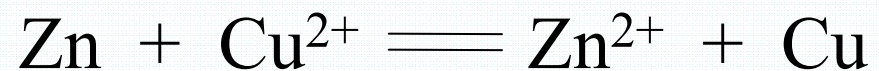
## 6.6 氧化还原平衡

### 1. 氧化还原反应

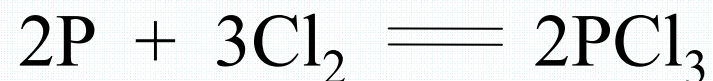
#### ➤ 氧化还原反应概念的发展



与氧结合



电子得失



电子偏移

**定义：**在化学反应过程中有电子得失或偏移的反应称**氧化还原反应**

## ➤ 氧化数

又称氧化态或氧化值，表示一种元素的原子在化合物中所带的形式 (表观) 电荷数

与中学化学中所讲的化合价概念总体是一致的，但化合价只能是整数，氧化数可以为分数

## 确定氧化数的原则：

- (1) 单质中元素原子的氧化数等于零；
- (2) 离子化合物中，元素原子的氧化数等于相应离子的正、负电荷数；

NaCl: Na 的氧化数为 + 1, Cl 的氧化数为 - 1

复杂离子中，所有元素原子氧化数的代数和等于该离子的电荷数

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ : S 的氧化数为 + 5/2

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ : Fe 的氧化数为 + 8/3



(3) 共价化合物中，电负性较大的元素氧化数为负，电负性较小元素的氧化数为正，总的代数和为零；

$\text{CH}_4$ : C 的氧化数为  $-4$ ，H 的氧化数  $+1$

(4) 氢的氧化数为  $+1$  或  $-1$  (在盐型氢化物中)；

$\text{BaH}_2$ : H 的氧化数为  $-1$

氧的氧化数一般为  $-2$ ，在过氧化物中为  $-1$ ；

$\text{H}_2\text{O}_2$ : O 的氧化数为  $-1$

氟化物  $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}_2$  中 O 的氧化数分别为  $+2$  和  $+1$

各元素可能存在的氧化数与它在周期表中的位置密切相关，大多数元素的最高氧化态都等于它们的族数。了解各元素常见氧化态，对系统掌握无机化学知识很有帮助

根据**氧化数**的概念，重新定义**氧化还原反应**：

在化学反应过程中由于有电子得失或偏移，而引起元素氧化数改变的反应称**氧化还原反应**

## ➤ 氧化还原反应的相关概念

### 氧化反应和还原反应

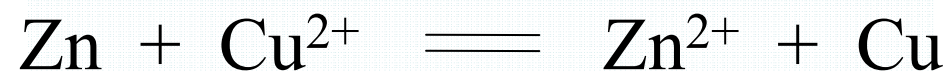
反应中失去电子或电子偏离，使元素氧化数升高的反应称**氧化反应**；

反应中得到电子或电子偏近，使元素氧化数降低的反应称**还原反应**

## 氧化剂和还原剂

失去电子或电子偏离，使本身氧化数升高的物质叫**还原剂**；

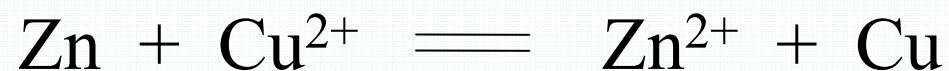
得到电子或电子偏近，使本身氧化数降低的物质叫**氧化剂**



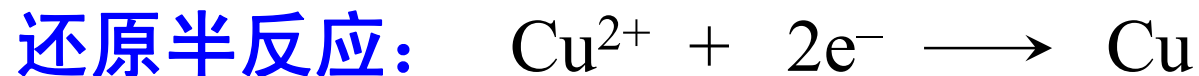
还原剂：Zn

氧化剂：Cu<sup>2+</sup>

## 氧化半反应和还原半反应

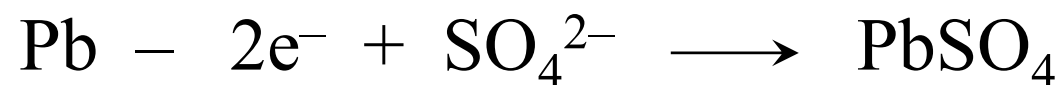


还原剂失去电子被氧化

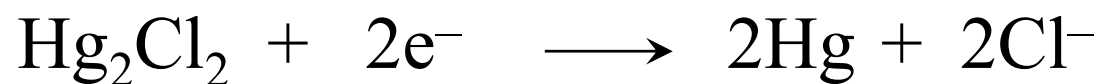
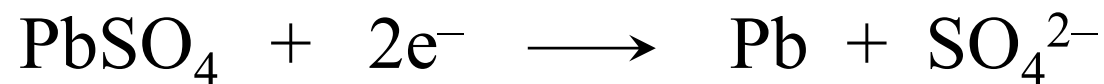


氧化剂得到电子被还原

## 氧化半反应

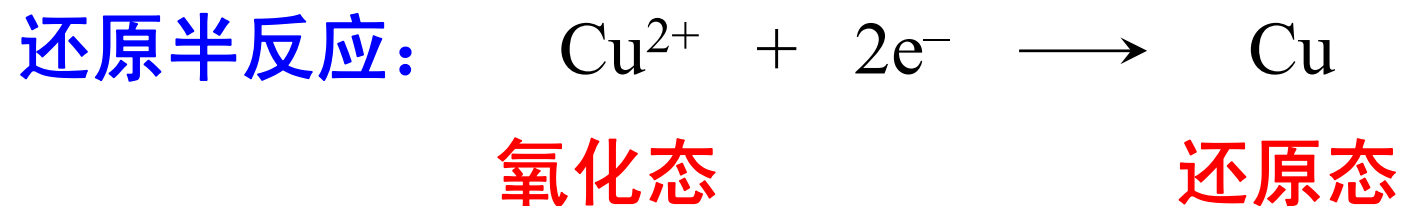
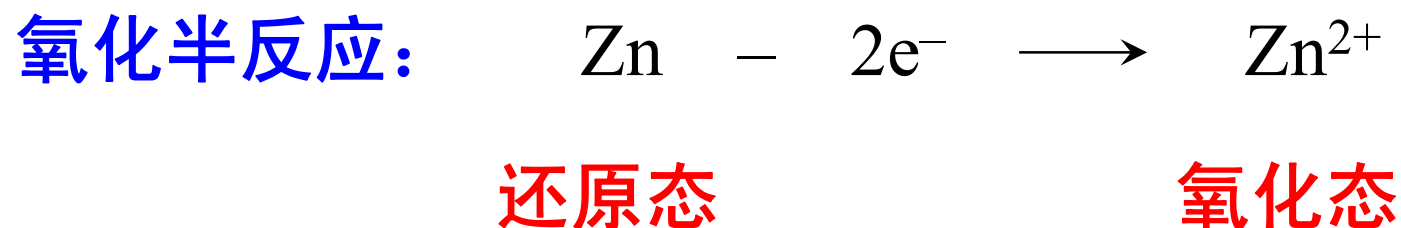


## 还原半反应



## 氧化态和还原态

每一半反应都分别包含着同一元素不同氧化态的两种物质：氧化数较高的物质叫**氧化态**，氧化数较低的物质叫**还原态**



氧化半反应:  $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$

还原态  $- 2\text{e}^- \longrightarrow$  氧化态

还原半反应:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

氧化态  $+ 2\text{e}^- \longrightarrow$  还原态

一般表达式: 氧化态  $+ ne^- \rightleftharpoons$  还原态



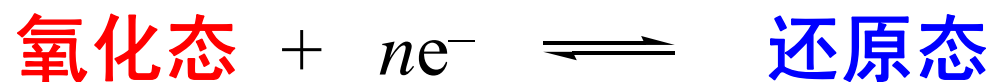
一般表达式： 氧化态 +  $ne^- \rightleftharpoons$  还原态

## 氧化还原电对

上述关系式称为氧化还原电对，常表示为：

氧化态 / 还原态

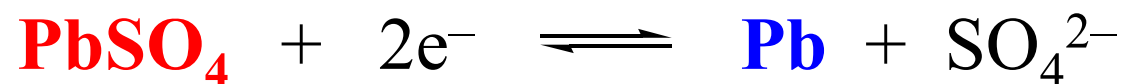
这种同一元素的氧化态和还原态的彼此依靠、相互转化的关系，是一种共轭关系



氧化态 / 还原态



$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$



$\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

## ➤ 氧化还原电对的特点

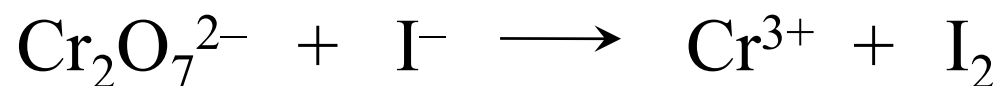
(1) 氧化还原电对构成了同一元素的共轭关系:

强的氧化态对应弱的还原态

弱的氧化态对应强的还原态

强氧化剂 1 + 强还原剂 2  $\longrightarrow$  弱还原剂 1 + 弱氧化剂 2

例如:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{I}_2 / \text{I}^-$



(2) 物质的氧化性和还原性是相对的

例如:  $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

## 2. 氧化还原反应方程式配平 (离子-电子法)

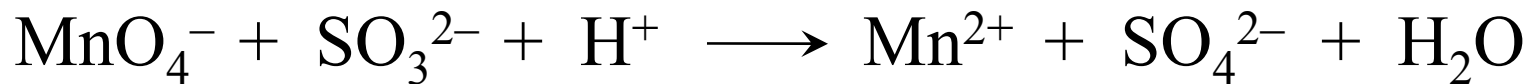
### 离子-电子法配平原则:

A. 得失电子总数相等;      B. 反应前后原子数相等

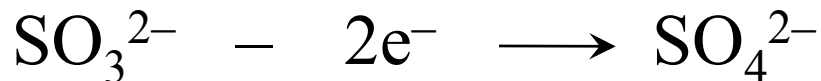
### 离子-电子法配平步骤:

- |       |       |
|-------|-------|
| 1. 分解 | 2. 配平 |
| 3. 合并 | 4. 检查 |

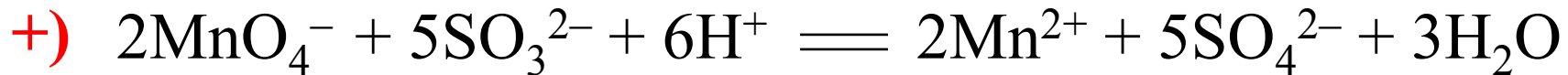
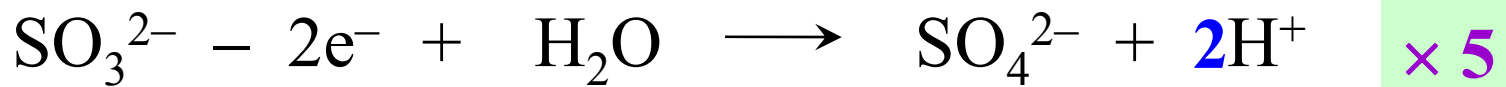
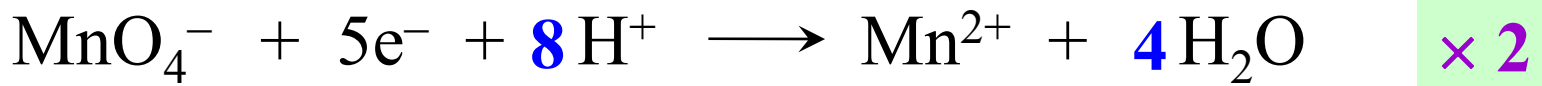
### 【例题1】配平反应方程式



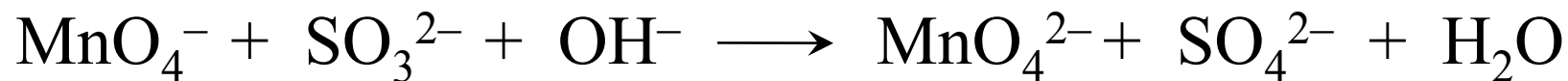
写出半反应式:



### 配平半反应式:



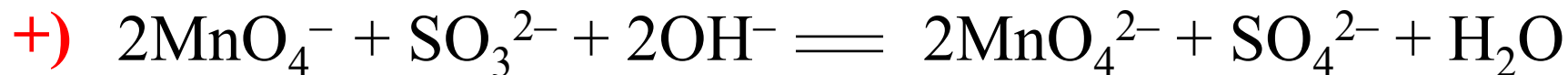
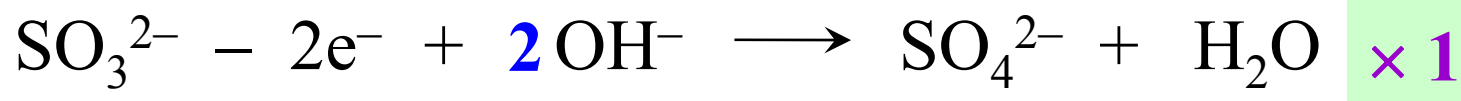
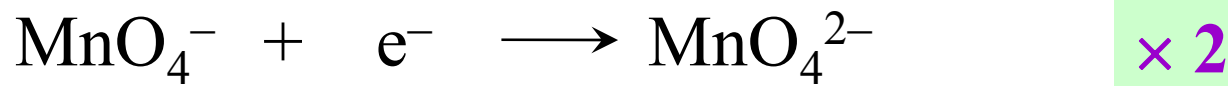
### 【例题2】配平反应方程式



写出半反应式：



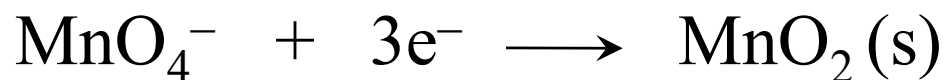
配平半反应式：



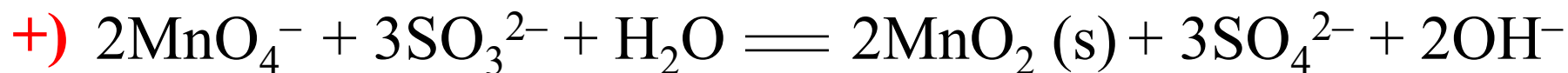
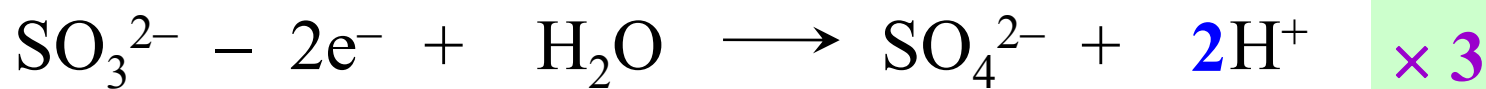
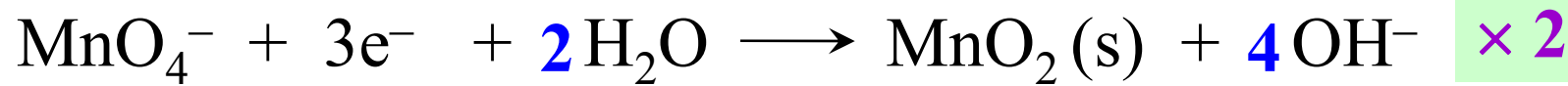
### 【例题3】配平反应方程式



写出半反应式：



配平半反应式：



## 参与反应的介质的配平

参与反应的介质： $\text{H}^+$ ， $\text{OH}^-$ ， $\text{H}_2\text{O}$

介质种类	反应物中	
	多一个O (需消耗)	少一个O (需提供)
酸性	$2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{O}} \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{O}} 2\text{H}^+$
碱性	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}} 2\text{OH}^-$	$2\text{OH}^- \xrightarrow{-\text{O}} \text{H}_2\text{O}$
中性	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}} 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{O}} 2\text{H}^+$



## 配平注意事项

总原则：写出的方程式必须与实验事实相符

➤ 反应介质：

酸性介质中，不能出现  $\text{OH}^-$

碱性介质中，不能出现  $\text{H}^+$

➤ 难溶或弱电解质应写成分子形式

➤ 注明沉淀的生成，气体的产生等

### 3. 氧化还原反应的标准平衡常数

氧化还原反应进行的限度可用反应的标准平衡常数  $K^\theta$  表示

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

**$\Delta G$  物理意义：** 恒温恒压下，系统所做**最大有用功**

恒温恒压下  $\Delta_r G_m^\theta = W'_{\max} = -nFE^\theta$

$$RT \ln K^\theta = nFE^\theta$$

$$E^\theta = (RT/nF) \ln K^\theta$$

两电对标准电极电势相差越大， $E^\theta$  越大， $K^\theta$  越大，氧化还原反应进行得越完全

## 4. 氧化还原滴定

### ➤ 氧化还原反应的速度

氧化剂或还原剂的性质、浓度、温度、催化剂

### ➤ 指示剂

自身指示剂:  $\text{MnO}_4^-$       粉红色

特殊指示剂: 淀粉 +  $\text{I}_3^-$       深蓝色配合物

### ➤ 分类与应用

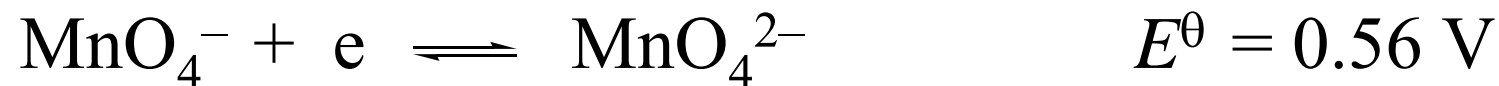
高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法等

## ➤ KMnO<sub>4</sub>法

### 原理



常用



## ➤ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法

### 原理



### 优点:

易提纯，可用作标准物质，溶液稳定  
不与 $\text{Cl}^-$ 反应，可在  $\text{HCl}$  介质进行

### 缺点:

滴定时需指示剂： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (橙色)、 $\text{Cr}^{3+}$  (绿色)  
氧化能力低于  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{KMnO}_4$  应用更广  
有毒

## ➤ 碘量法

### 原理



### 特点:

$\text{I}_2/\text{I}^-$  电对的可逆性好，副反应少

电极电位在很大 pH 范围内 ( $\text{pH} < 9$ ) 不受酸度影响

以淀粉为指示剂，灵敏度高

## 第六章 小结

### ■ 1. 弱电解质溶液的特性

**单相离子平衡：**一元弱酸、弱碱的解离平衡和解离常数，解离度、pH计算，稀释定律

**同离子效应**

**缓冲溶液的配制和有关计算**

### ■ 2. 多相离子平衡

难溶电解质溶液的**溶度积和溶解度**  
**溶度积规则和应用**

### ■ 3. 配位平衡

配离子的解离平衡

配位平衡的移动

### ■ 4. 氧化还原平衡

氧化还原电对

氧化还原方程式半反应式法的配平

氧化还原反应的标准平衡常数