



普通化学 (乙)

第4章 溶液中的化学平衡

主讲老师：厉刚



目 录

第1节 弱酸弱碱的解离平衡

第2节 沉淀溶解平衡

第3节 氧化还原反应与电化学

第1节 弱酸弱碱的解离平衡



1.1 强电解质与弱电解质

1.2 酸碱质子理论

1.3 酸碱的相对强弱

1.4 溶液酸度的计算

1.5 酸碱平衡的移动

1.1 强电解质与弱电解质

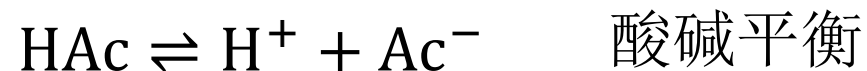


电解质：熔融态或水溶液中能电离出离子、具有导电性的物质。

非电解质： ?

强电解质：完全电离，以离子或离子对的形式存在。

弱电解质：部分电离，溶液中除了离子还有电解质分子。



离子氛



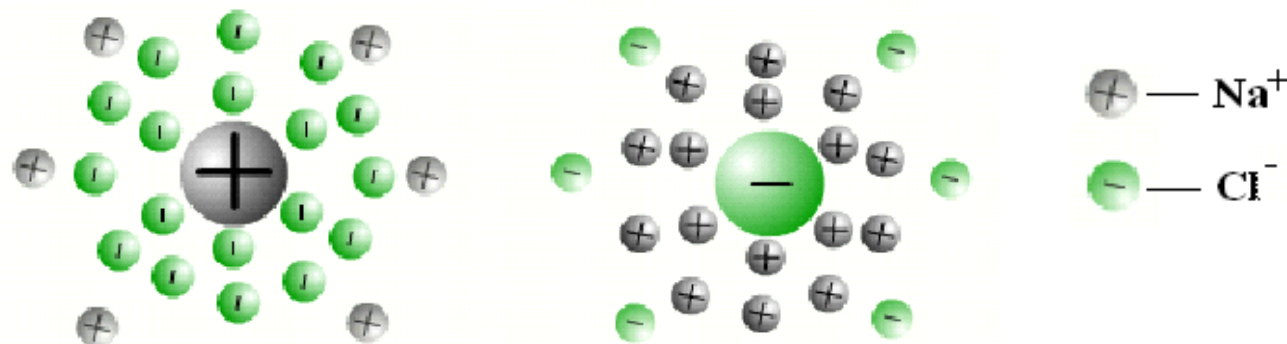
由于离子间的相互作用，使得每一个离子的周围都吸引着一定数量**带相反电荷**的离子。由于离子电场是球形对称的，这些带相反电荷的离子构成一个对称的球体，称为**离子氛**。



德拜
(Debye 1884~1966)



休克尔
(Joseph Hückel 1896~)



NaCl溶液中离子氛示意图

活度和活度系数



由于离子氛的存在使得离子参加化学反应的有效浓度要比实际浓度低，有效浓度称为活度。

$$a = \gamma \frac{c}{c^\ominus}$$

a —活度

γ —活度系数

c —浓度

- (i) 对于稀溶液，离子间相互作用降低到极微弱的程度，活度系数 ≈ 1 ，此时活度 \approx 浓度。
- (ii) 对于强电解质溶液，若浓度比较大，必须用活度代替浓度。

离子强度 I ：反映离子间牵制作用强弱的物理量。（Lewis在1921年提出的一个概念）

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 \quad (b_i \text{ 为离子 } i \text{ 的质量摩尔浓度, 本教材为 } c_i)$$

例 若溶液中含KCl的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， BaCl_2 的浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，求该溶液的离子强度 I 。

$$I = (0.1 \times 1 + 0.1 \times 1 + 0.2 \times 4 + 0.4 \times 1) / 2 = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

注意： $I < 1 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ 的稀溶液，活度系数 ≈ 1

1.2 酸碱质子理论



a、酸碱电离理论（1880~1890，阿累尼乌斯）

酸：解离的正离子全部为 H^+ 的物质，如盐酸等；

碱：解离的负离子全部为 OH^- 的物质，如氢氧化钠等。

b、酸碱质子理论（1923年，布朗斯特、劳莱）

酸：能给出质子(H^+)的物质，如盐酸、 NaH_2PO_4 等；

碱：能接受质子(H^+)的物质，如水、氨等。

c、酸碱电子理论（1923年，路易斯）

酸：能接受电子对的物质，如金属离子 Al^{3+} 等；

碱：能给出电子对的物质，如水、氨等。

d、软硬酸碱理论（Hard-Soft-Acid-Base，简称HSAB理论，1963年，皮尔逊）

是酸碱电子理论的拓展。

硬酸-硬碱：静电相互；软酸-软碱：共价键

该理论在1923年由丹麦化学家布朗斯特(Brönsted)和英国化学家劳莱(Lowry)各自独立提出。

酸碱定义

酸：凡是能给出质子的物质。

碱：凡是能接受质子的物质。

酸和碱可以是阴离子、阳离子或中性分子。



共轭酸碱对

酸碱共轭关系



共轭酸碱对



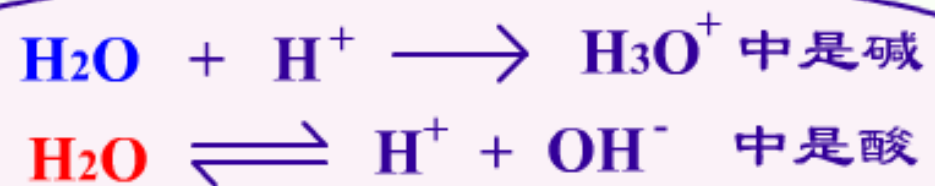
酸越强，对应的共轭碱就越弱；酸越弱，对应的共轭碱就越强。

	质子酸	共轭碱	
酸性 增 强	HClO_4	ClO_4^-	碱性 减 弱
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HCl	Cl^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
	HF	F^-	
	HAc	Ac^-	
	NH_4^+	NH_3	
	H_2O	OH^-	
	HS^-	S^{2-}	

两性物质



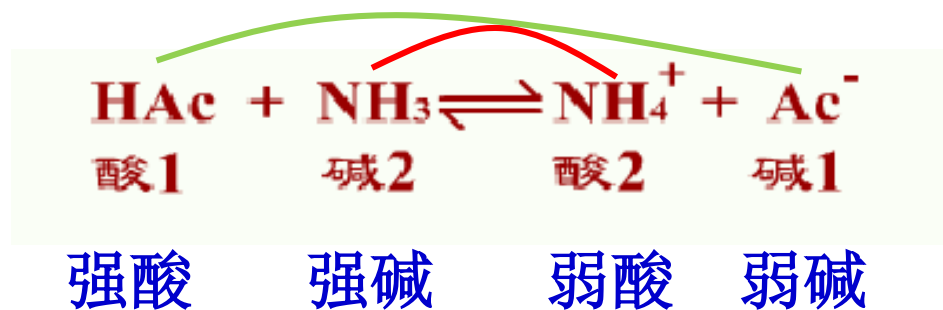
既能给出质子又能接受质子的物质称为（酸碱）两性物质。



酸碱反应的实质

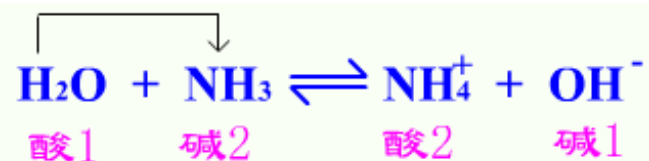
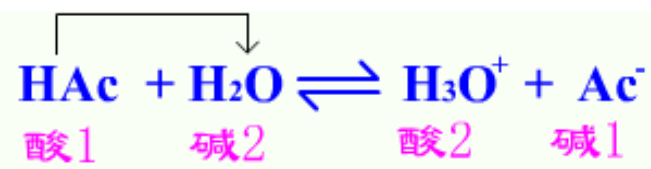
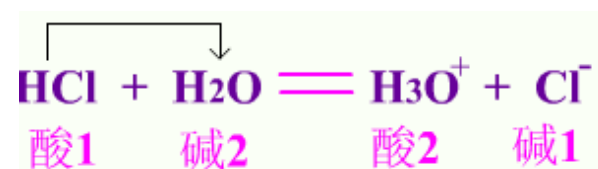


质子在两个共轭酸碱对之间的传递。

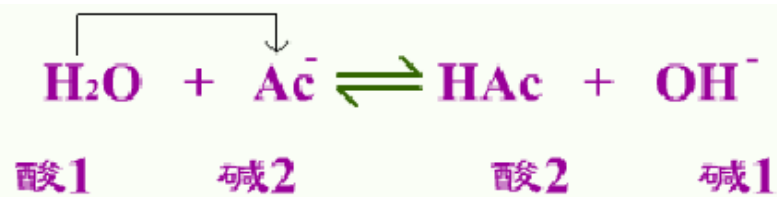


根据酸碱质子理论，许多反应均可以看成是酸碱反应。

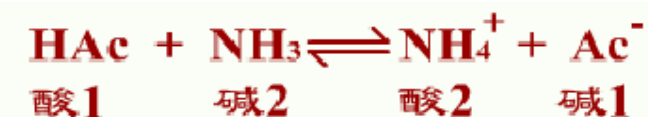
(a) 解离反应



(c) 水解反应



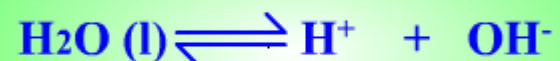
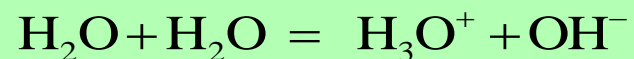
(b) 中和反应



1.3 酸碱的相对强弱



1、水的解离平衡与离子积常数



$$K_w^\theta = \frac{c(\text{H}^+)}{c^\theta} \cdot \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\theta}$$

简写成: $K_w^\theta = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$

水的解离常数 K_w^\ominus ，又称离子积常数。

水的离子积常数与温度的关系



$T/^{\circ}\text{C}$	0	25	40	60
K_{W}^{\ominus}	0.115×10^{-14}	1.008×10^{-14}	2.95×10^{-14}	9.5×10^{-14}

水的解离是吸热反应，温度升高，离子积常数变大。

$$\left(\frac{\partial \ln K^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

溶液的酸碱性



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

$$25^{\circ}\text{C} \quad K_{\text{w}}^{\theta} = \frac{c(\text{H}^{+})}{c^{\theta}} \frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\theta}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

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

溶液显中性

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

溶液显酸性

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

溶液显碱性

2、弱酸弱碱的解离平衡

(1) 一元弱酸弱碱的解离常数



$$K_a^\ominus = \frac{\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \frac{c(\text{Ac}^-)}{c^\ominus}}{\frac{c(\text{HAc})}{c^\ominus}}$$

简写为: $K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$

弱酸的解离常数 K_a^\ominus ，简称酸常数。 K_a^\ominus 越大，酸性越强。



$$K_b^\ominus = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

碱的解离常数 K_b^\ominus ，简称碱常数。
 K_b^\ominus 越大，碱性越强。

酸	K_a^\ominus	$\text{p}K_a^\ominus$	碱	K_b^\ominus	$\text{p}K_b^\ominus$
HIO_3	1.96×10^{-1}	0.71	IO_3^-	5.10×10^{-14}	13.29
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.90×10^{-2}	1.23	HC_2O_4^-	1.69×10^{-13}	12.77
H_2SO_3	1.54×10^{-2}	1.81	HSO_3^-	6.49×10^{-13}	12.19
HSO_4^-	1.20×10^{-2}	1.92	SO_4^{2-}	8.33×10^{-13}	12.08
H_3PO_4	7.52×10^{-3}	2.12	H_2PO_4^-	1.33×10^{-12}	11.88
HNO_2	4.60×10^{-4}	3.34	NO_2^-	2.17×10^{-11}	10.66
HF	3.53×10^{-4}	3.45	F^-	2.83×10^{-11}	10.55
HC_2O_4^-	6.40×10^{-5}	4.19	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.56×10^{-10}	9.81
HAc	1.76×10^{-5}	4.76	Ac^-	5.68×10^{-10}	9.25
H_2CO_3	4.30×10^{-7}	6.37	HCO_3^-	2.32×10^{-8}	7.63
HSO_3^-	1.02×10^{-7}	6.91	SO_3^{2-}	9.80×10^{-8}	7.01
H_2PO_4^-	6.23×10^{-8}	7.21	HPO_4^{2-}	1.60×10^{-7}	6.79
H_2S	5.70×10^{-8}	7.24	HS^-	1.75×10^{-7}	6.76
HClO	2.95×10^{-8}	7.53	ClO^-	3.39×10^{-7}	6.47
NH_4^+	5.64×10^{-10}	9.25	NH_3	1.77×10^{-5}	4.75
HCN	4.93×10^{-10}	9.31	CN^-	2.03×10^{-5}	4.69
HCO_3^-	5.61×10^{-11}	10.25	CO_3^{2-}	1.78×10^{-4}	3.75
HPO_4^{2-}	2.20×10^{-13}	12.66	PO_4^{3-}	4.54×10^{-2}	1.34
HS^-	1.20×10^{-15}	14.92	S^{2-}	8.33	-0.92

(2) 共轭酸碱对的 K_a^\ominus 与 K_b^\ominus 之间的关系



$$K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \quad K_b^\ominus = \frac{c(\text{HAc})c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

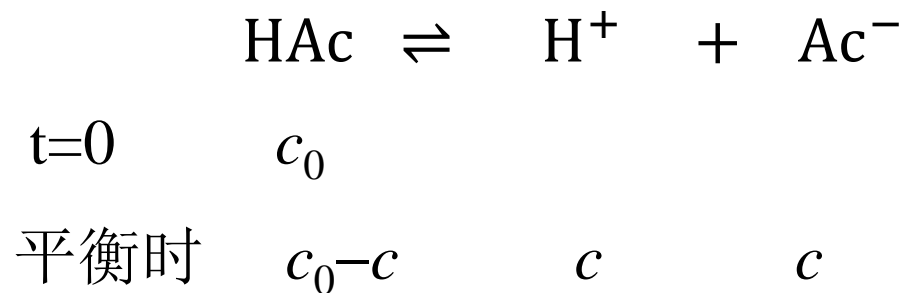
$$K_a^\ominus \times K_b^\ominus = c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) = K_w^\ominus$$

3、解离度和稀释定律



(1) 解离度 (α)

$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{弱电解质的初始分子数}} \times 100\%$$



$$\alpha = \frac{c}{c_0} \times 100\%$$

(2) 解离度和解离常数之间的区别



HAc溶液在25°C时的解离度、解离常数与浓度的关系

溶液浓度(mol/L)	解离度 α	解离常数 K_a^\ominus
0.2	0.934	1.76×10^{-5}
0.1	1.33	1.76×10^{-5}
0.02	2.96	1.80×10^{-5}
0.001	12.4	1.76×10^{-5}

(i) 解离常数与弱酸浓度无关，仅与温度有关。

(ii) 解离度的大小与电解质浓度有关。解离度随弱酸浓度的减小而增大。

为什么？

(3) 稀释定律



起始浓度 (mol/L) c_0 0 0

平衡浓度 (mol/L) $c_0(1-\alpha)$ $c_0\alpha$ $c_0\alpha$

$$K^{\ominus} = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

对于弱电解质：当 $\alpha < 5\%$ 时， $1-\alpha \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^{\ominus}}{c_0}}$$

稀释定律



例1 将300 mL、 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc溶液稀释到什么体积才能使解离度增加一倍？

$$K_a^{\ominus} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \approx c_0 \alpha^2$$

$$0.20 \times \alpha^2 = \frac{0.20 \times 300 \times 10^{-3}}{V} \times (2\alpha)^2$$

$$\therefore V = 1.2 \text{ L}$$

例2 氨水为一元弱碱，当氨水浓度为 $0.200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离度 α 为0.946%，问当浓度为 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 时解离度 α 为多少？



$$K_b^\ominus = c_0 \alpha^2$$

$$c_1 \alpha_1^2 = c_2 \alpha_2^2$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{c_1 \alpha_1^2}{c_2}} = \alpha_1 \sqrt{2} = 1.34\%$$

1.4 溶液酸度的计算



计算溶液的酸度，实际上就是计算溶液中 H^+ 的浓度或pH值。 $\text{pH} = -\lg(c(\text{H}^+)/c^\ominus)$

1、质子平衡式 (proton balance equation, PBE)

质子平衡式：酸碱溶液的平衡系统中，碱得到的质子数等于酸失去的质子数。

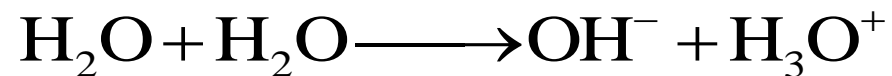
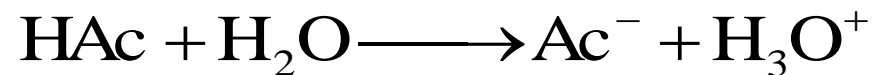
- ① 选择参考组分：溶液中大量存在并参与质子转移的物质。
- ② 得质子和失质子的物质分别归组。

$$\Sigma \text{得质子后的物质数量} = \Sigma \text{失质子后的物质数量}$$

参考组分在质子平衡式中不出现！

HAc水溶液

参考组分: HAc、H₂O



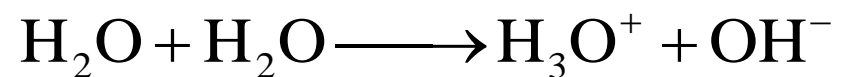
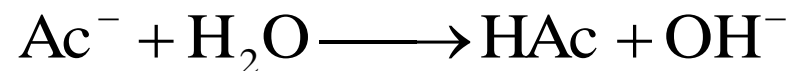
质子平衡式: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Ac}^-)$

一元弱碱水溶液



NaAc水溶液

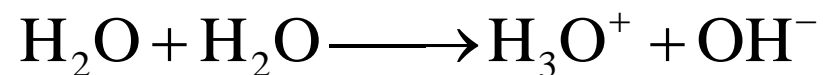
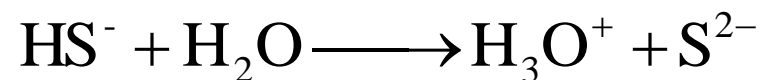
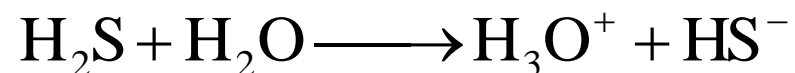
参考组分: Ac^- 、 H_2O



质子平衡式: $c(\text{H}^+) + c(\text{HAc}) = c(\text{OH}^-)$

H_2S 水溶液

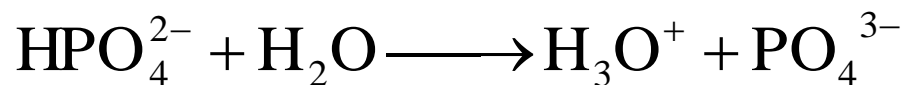
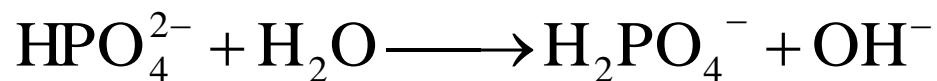
参考组分: H_2S 、 H_2O



质子平衡式: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$

Na_2HPO_4 水溶液

参考组分: HPO_4^{2-} 、 H_2O

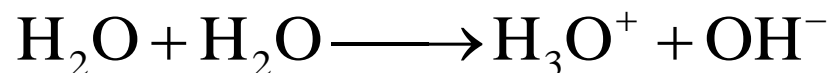
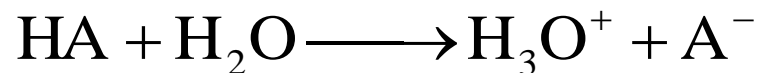


质子平衡式: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{PO}_4^{3-})$

2、一元弱酸（碱）水溶液酸度的计算



溶液中平衡:



质子平衡式:

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

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

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w^\theta}{c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_a^\theta c(\text{HA})}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_w^\theta}{c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{H}^+)^2 = K_a^\theta \cdot c(\text{HA}) + K_w^\theta$$

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

$$K_a^\theta \cdot c(\text{HA}) \geq 20K_w^\theta$$

$$c(\text{HA}) = c_a - c(\text{H}^+)$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\theta \{c_a - c(\text{H}^+)\}}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{-K_a^\theta + \sqrt{K_a^{\theta 2} + 4K_a^\theta c_a}}{2}$$

$$\xrightarrow{c_a - c(\text{H}^+) \approx c_a} c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\theta c_a}$$

一元弱酸水溶液 $c(\text{H}^+)$ 计算公式小结



$$c_a K_a^\theta \geq 20K_w^\theta \text{ 且 } c_a / K_a^\theta \geq 500$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_a K_a^\theta}$$

$$c_a K_a^\theta \geq 20K_w^\theta \text{ 但 } c_a / K_a^\theta < 500$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{-K_a^\theta + \sqrt{K_a^{\theta 2} + 4K_a^\theta c_a}}{2}$$

$$c_a K_a^\theta \leq 20K_w^\theta \text{ 但 } c_a / K_a^\theta \geq 500$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_a K_a^\theta + K_w^\theta}$$

一元弱碱水溶液 $c(\text{OH}^-)$ 计算与弱酸类似，只需将

$$c(\text{H}^+) \Rightarrow c(\text{OH}^-); \quad c_a \Rightarrow c_b; \quad K_a^\ominus \Rightarrow K_b^\ominus$$

例3 已知25°C时HAc的 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$, 计算0.10 mol·L⁻¹HAc溶液的pH值及HAc的解离度。

因为 $c_a K_a^\ominus \geq 20K_w^\ominus$ 且 $c_a / K_a^\ominus \geq 500$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_a K_a^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

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

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c_a} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% = 1.3\%$$

例4 计算25°C时0.10 mol·L⁻¹CHCl₂COOH(二氯代乙酸)溶液的pH值?
已知25°C时CHCl₂COOH的 $K_a^\ominus = 5.0 \times 10^{-2}$ 。

$$c_a K_a^\ominus \geq 20K_w^\ominus \text{ 但 } c_a / K_a^\ominus < 500 \quad c(\text{HAc}) = c_a - c(\text{H}^+) \neq c_a$$

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{-K_a^\ominus + \sqrt{K_a^{\ominus 2} + 4K_a^\ominus c_a}}{2} \\ &= \frac{-5.0 \times 10^{-2} + \sqrt{(5.0 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 5.0 \times 10^{-2} \times 0.10}}{2} \\ &= 0.050(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1.30$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus c_a} = \sqrt{5.0 \times 10^{-2} \times 0.10} = 0.071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.15$$

例5 已知25°C时 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b^\ominus=1.8\times 10^{-5}$ ，计算25°C时 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液的pH值。

$$K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = K_w^\ominus / K_b^\ominus = \frac{10^{-14}}{1.8\times 10^{-5}} = 5.6\times 10^{-10}$$

$$c_a K_a \geq 20K_w \text{ 且 } c_a / K_a \geq 500$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_a K_a} = \sqrt{0.050 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 5.3 \times 10^{-6} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 5.28$$

例6 已知25°C时HAc的 $K_a^\ominus=1.8\times 10^{-5}$ ，计算25°C时0.10 mol·L⁻¹NaAc溶液的pH值。

$$K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc})} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$c_b K_b^\ominus \geq 20 K_w^\ominus \text{ 且 } c_b / K_b^\ominus \geq 500$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{c_b K_b^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 7.5 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w^\ominus}{c(\text{OH}^-)} = 1.33 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 8.88$$

例7 已知25°C时 $\text{p}K_{\text{HCN}}^{\ominus}=9.21$ ，计算25°C时 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN溶液的pH值。

$$\text{p}K_a^{\ominus} = 9.21 \Rightarrow K_a^{\ominus} = 6.17 \times 10^{-10}$$

$$c_a K_a^{\ominus} \leq 20K_w^{\ominus} \text{ 但 } c_a / K_a^{\ominus} \geq 500$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_a K_a^{\ominus} + K_w^{\ominus}} = \sqrt{1.0 \times 10^{-6} \times 6.17 \times 10^{-10} + 10^{-14}} = 1.03 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

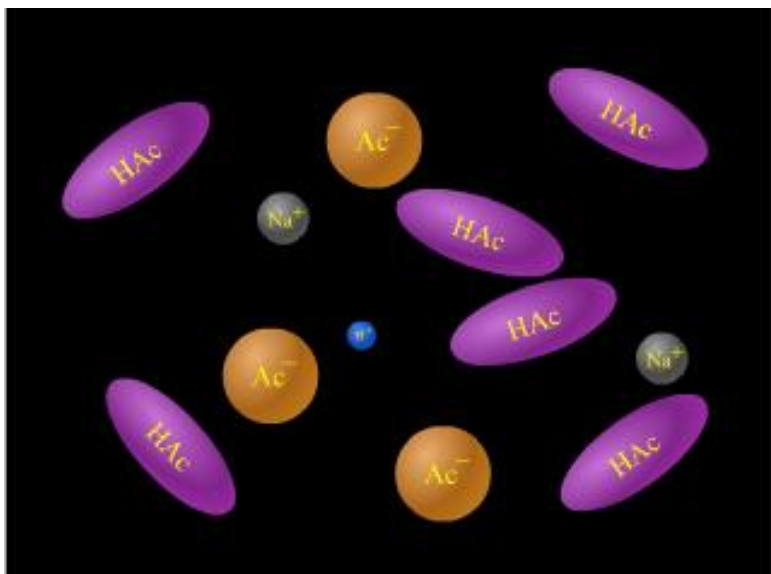
$$\text{pH} = 6.99$$

1.5 酸碱平衡的移动

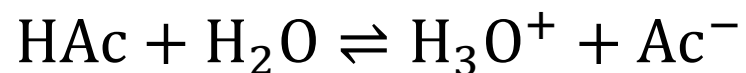


1、同离子效应

在弱电解质溶液中加入与弱电解质含有相同离子的强电解质，使弱电解质的解离度降低的现象。



例11 已知 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc溶液的 H^+ 浓度为 $1.3\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，解离度为1.3%，pH为2.89。在其中加入固体NaAc，使 Ac^- 浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求此混合溶液中 H^+ 浓度、HAc的解离度及溶液的pH值。



起始浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **0.10** **0** **0.10**

起始浓度 / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **0.10-x** **x** **0.10+x**

$$K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x(0.10+x)}{0.10-x} = \frac{0.10x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = x = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.75$$

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 0.018\%$$

解离度：1.3% → 0.018%，显著减小。

2、盐效应



在弱电解质溶液中加入强电解质，使弱电解质的解离度增大的现象。

0.10 mol·L ⁻¹ HAc	$c(\text{H}^+)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\alpha / \%$
未加NaCl 时	1.33×10^{-3}	1.33
加入NaCl后	1.82×10^{-3}	1.82

同离子效应的时候，必然会有盐效应，但同离子效应占主导，二者共存时，常忽略盐效应，只考虑同离子效应。

$\text{HAc} \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}^+$ 加入强电解质之后，解离度增大，即平衡朝右移动，为什么？

$$Q = \frac{a_{\text{Ac}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HAc}}} = \frac{c_{\text{Ac}^-} \gamma_{\text{Ac}^-} c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{a_{\text{HAc}}} < K_a^\ominus$$

第四章第一次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P219~220

1、3、6、9

THANKS
