



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

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：？

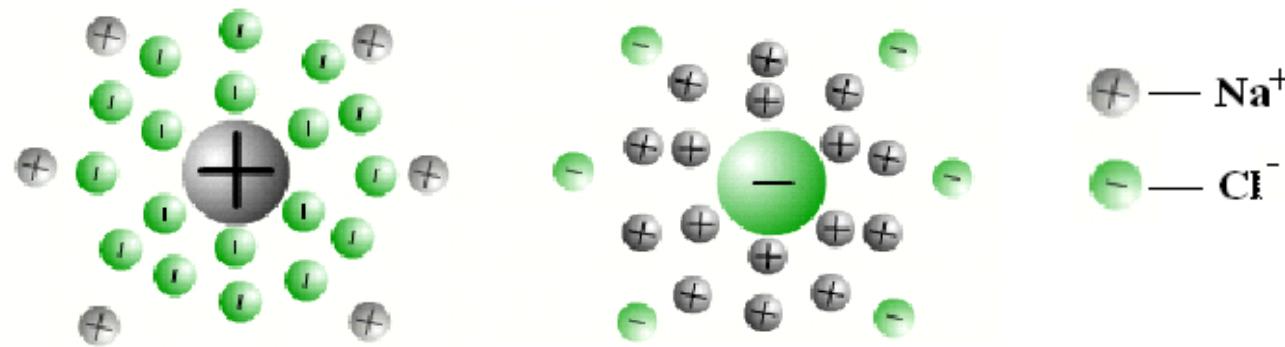
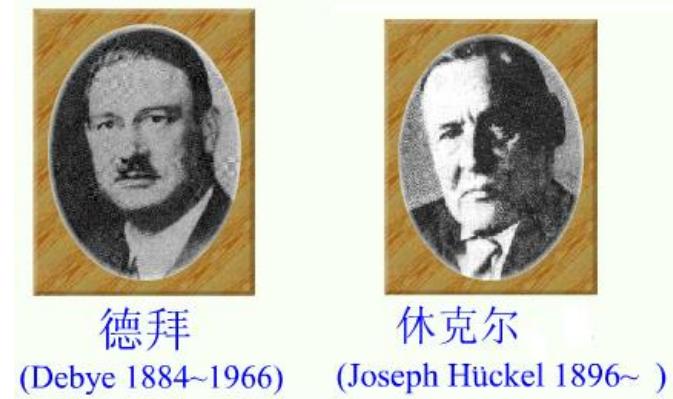
强电解质：完全电离，以离子或离子对的形式存在。

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。



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、NaH₂PO₄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Al³⁺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

酸碱质子理论



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

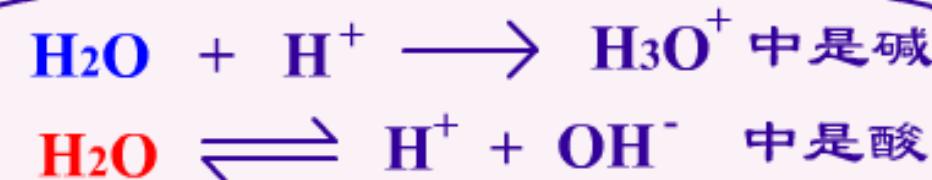
酸越强，对应的共轭碱就越弱；酸越弱，对应的共轭碱就越强。

	质子酸	共轭碱	
酸性增	HClO_4	ClO_4^-	碱
强	H_2SO_4	HSO_4^-	性
	HCl	Cl^-	增
	HNO_3	NO_3^-	强
	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。

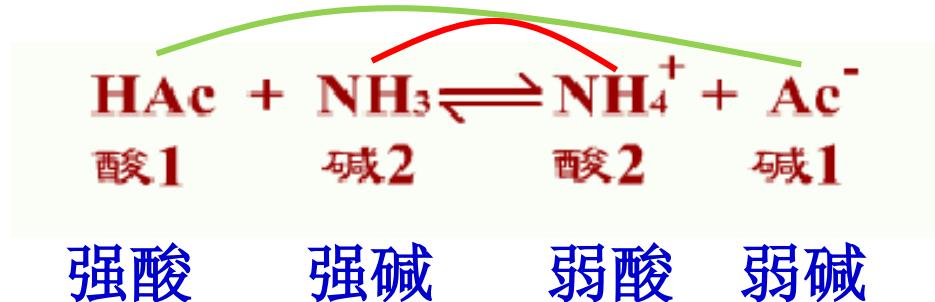


酸碱反应的实质



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

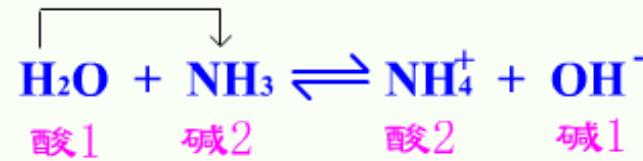
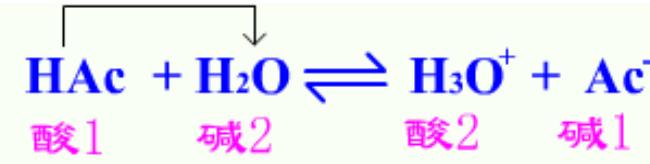
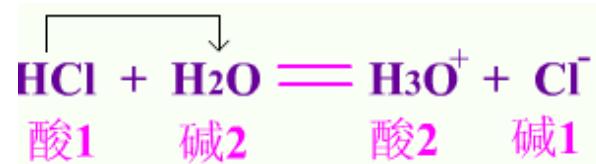
质子在两个共轭酸碱对之间的传递。



根据酸碱质子理论，许多反应均可以看成是酸碱反应。



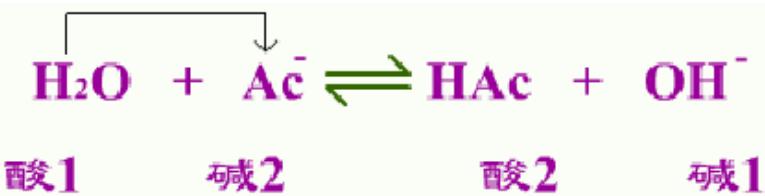
(a) 解离反应



(b) 中和反应



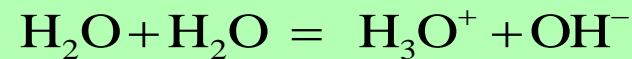
(c) 水解反应



1.3 酸碱的相对强弱



1、水的解离平衡与离子积常数



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

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

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



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

$T/^\circ\text{C}$	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



25°C $K_w^\theta = \frac{c(H^+)}{c^\theta} \frac{c(OH^-)}{c^\theta} = 1.0 \times 10^{-14}$

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

溶液显中性

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

溶液显酸性

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

溶液显碱性

2、弱酸弱碱的解离平衡



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

(1) 一元弱酸弱碱的解离常数



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

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

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



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

(1) 解离度 (α)

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



t=0 c_0

平衡时 $c_0 - c$ c c

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

(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 mol·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！

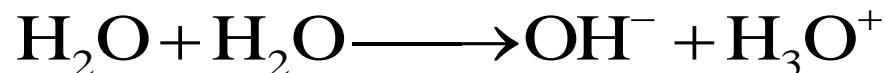
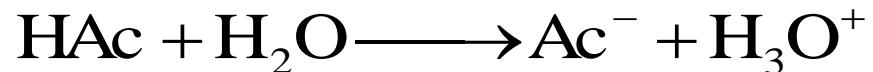
一元弱酸水溶液



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

HAc水溶液

参考组分： HAc、 H₂O



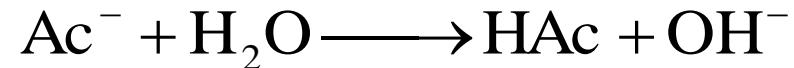
质子平衡式： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Ac}^-)$

一元弱碱水溶液



NaAc水溶液

参考组分： Ac⁻、 H₂O



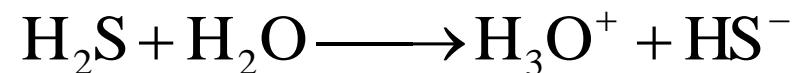
质子平衡式： $c(\text{H}^+) + c(\text{HAc}) = c(\text{OH}^-)$

多元弱酸水溶液



H₂S水溶液

参考组分： H₂S、 H₂O



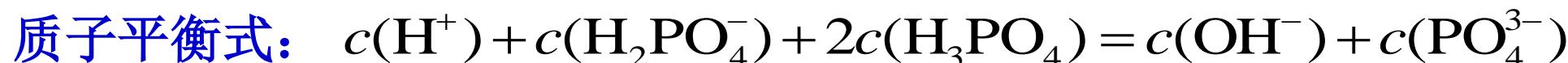
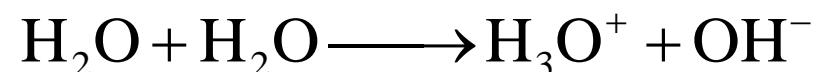
质子平衡式： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$

酸碱两性物质水溶液



Na₂HPO₄水溶液

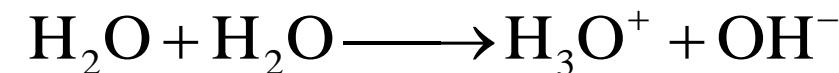
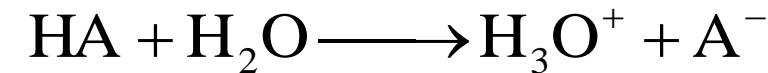
参考组分： HPO₄²⁻、 H₂O



2、一元弱酸（碱）水溶液酸度的计算



溶液中平衡:



质子平衡式:

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

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

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

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



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

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

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

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



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

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

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

一元弱酸水溶液 $c(\text{H}^+)$ 计算公式小结



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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 $K_a^\theta = 5.0 \times 10^{-2}$ 。

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

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

$$\text{pH} = 1.30$$

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

$$\text{pH} = 1.15$$



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 mol·L⁻¹ NH₄Cl溶液的pH值。

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

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

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

$$\text{pH} = 5.28$$



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。

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

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

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

$$\text{pH} = 6.99$$

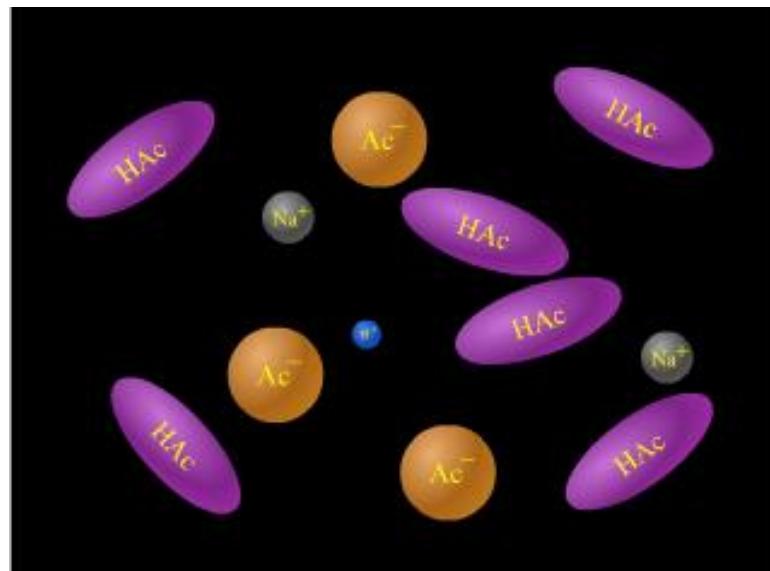
1.5 酸碱平衡的移动



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

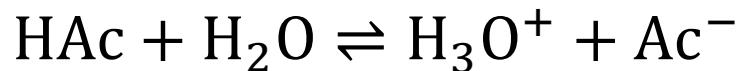
1、同离子效应

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 $1.3\times10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 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% \rightarrow 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(H ⁺)/mol·L ⁻¹	α / %
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。

HAc→Ac⁻+H⁺ 加入强电解质之后，解离度增大，即平衡朝右移动，为什么？

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

第四章第一次作业



P219~220

1、3、6、9



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

THANKS
