



第3章

水化学与水污染

3.1 溶液的通性

3.2 水溶液中的单相离子平衡

3.3 难溶电解质的多相离子平衡

3.4 胶体与界面化学

3.5 水污染及其危害

3.1 溶液的通性

溶液有两大类性质：

- 1) **与溶液中溶质的本性有关**：溶液的颜色、密度、酸碱性和导电性等；
- 2) **与溶液中溶质的独立质点数有关**：而与溶质的本身性质无关——溶液的依数性，如溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压等。

●难挥发的非电解质稀溶液有一定的**共同性**和**规律性**。该类性质称为稀溶液的**通性**，或称为**依数性**。

●包括：**稀溶液蒸气压的下降、沸点上升、凝固点下降和稀溶液的渗透压**。（与纯溶剂比较）。

组成的标度 —— 溶剂A + 溶质B

1. 质量摩尔浓度 m :

1kg溶剂中所含溶质的物质的量，SI单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$m_{\text{B}} = n_{\text{B}}/w_{\text{A}}$$

n_{B} ——溶质B的物质的量，单位为mol。

w_{A} ——溶剂的质量，单位为kg。

2. 摩尔分数(或物质的量分数)——以溶液中的总物质的量除任何一物质的量，即为该物质的摩尔分数，是单位为一的量。

设有双组分溶液，溶剂A和溶质B的物质的量分别为 n_A 和 n_B ，则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

$$x_A + x_B = 1$$

注意：无论有若干种物质，摩尔分数之和总是等于1。

3.1.1 非电解质溶液的通性

1. 蒸气压下降

在一定温度下，液体及其蒸气达到相平衡时，蒸气所具有的压力称为该温度下液体的**饱和蒸气压**，简称**蒸气压**。

思考：蒸气压与温度有什么关系？

答：不同溶剂蒸气压不同，相同溶剂温度升高，蒸气压增大。例如：

$$p(\text{H}_2\text{O}, l, 298\text{K})=3167 \text{ Pa}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}, l, 373\text{K})=101.325\text{kPa}$$

溶液中溶剂的蒸气压下降

法国物理学家拉乌尔据实验得出以下定量关系：在一定温度下，难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降 Δp 与溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的本性无关。即：

$$\Delta p = p_A \cdot x_B$$

干燥剂工作原理

CaCl_2 、 NaOH 、 P_2O_5 等易潮解的固态物质，常用作干燥剂。因其易吸收空气中的水分在其表面形成溶液，该溶液蒸气压较空气中水蒸气的分压小，使空气中的水蒸气不断凝结进入溶液而达到消除空气中水蒸气的目的。

2. 溶液的沸点上升

沸点：液体蒸气压达到101.325kPa(1atm)时的温度。

沸腾温度：液体蒸气压与外界压力相等时的温度。

固体表面的分子也能蒸发，具有一定的蒸气压。固体与其蒸气在密闭容器中可达到平衡。

难挥发物质的溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点，二者之差为：

$$\Delta T_{\text{bp}} = T_{\text{bp}} - T_{\text{b}} = k_{\text{bp}} \cdot m$$

k_{bp} 称为溶剂的摩尔沸点上升常数，单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

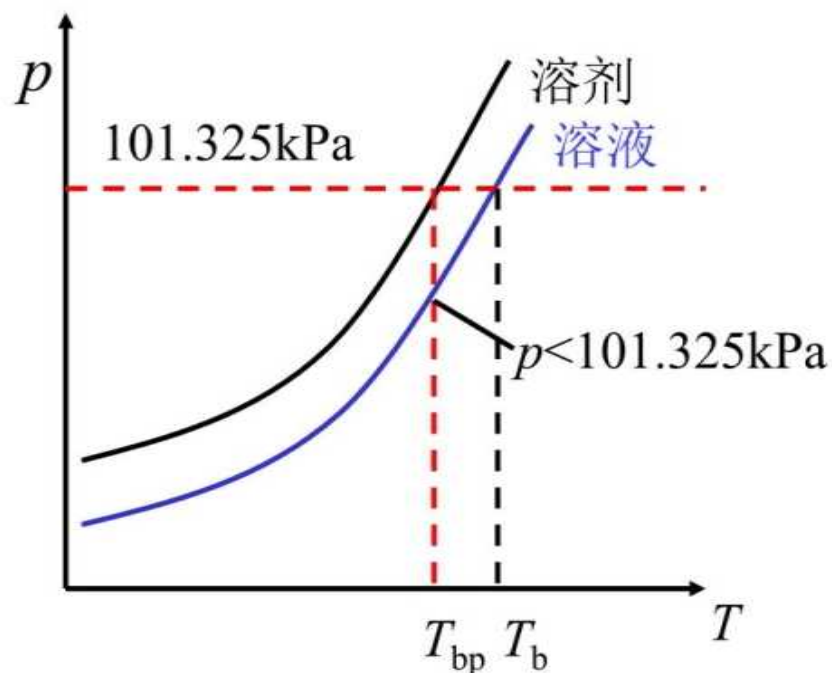


图3.1 沸点上升示意图

凝固点（熔点）：液相和固相蒸气压相等时的温度——固相与液相共存时的温度。

溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点，它们之差为：

$$\Delta T_{\text{fp}} = T_{\text{fp}} - T_{\text{f}} = k_{\text{fp}} m$$

k_{fp} 称为溶剂的摩尔凝固点下降常数。

特点

➤ $K_{\text{fp}}, k_{\text{bp}}$ 只与溶剂种类有关

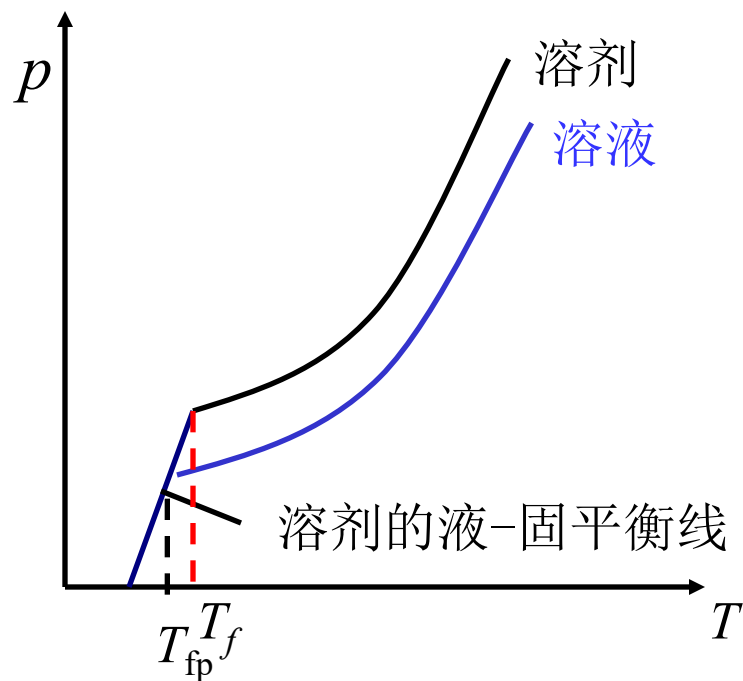


图3.2 凝固点下降示意图

3. 凝固点下降的应用

➤ 防冻剂工作原理

冬天为防止汽车水箱结冰，可加入甘油、乙二醇等以降低水的凝固点，避免因结冰，体积膨胀而使水箱破裂。

➤ 雪路撒盐

食盐-冰 ($30\text{g NaCl} + 100\text{g H}_2\text{O(s)}$) -22°C

CaCl_2 -冰 ($42.5\text{g CaCl}_2 + 100\text{g H}_2\text{O(s)}$) -55°C

➤ 低熔合金的制备

利用固态溶液凝固点下降原理，可制备许多有很大的实用价值的合金。如33%Pb(mp. 327.5°C)与67%Sn(mp. 232°C)组成的焊锡，熔点为 180°C ，用于焊接时不会使焊件过热，还用作保险丝。

4. 溶液的渗透压

渗透现象——溶剂通过半透膜进入溶液或溶剂从稀溶液通过半透膜进入浓溶液的现象（单向扩散）

渗透压——阻止渗透进行所施加的最小外压,用 Π 表示。在数值上,

$$\Pi V = nRT \text{ 或}$$

$$\Pi = \frac{n}{V} RT = cRT$$

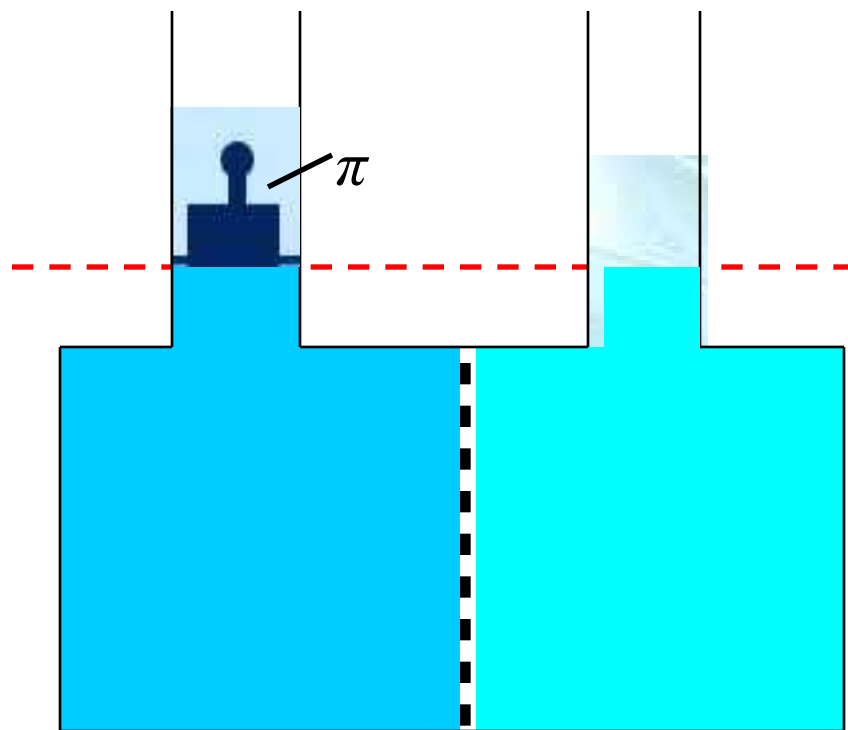


图3.3 溶液渗透压示意图

渗透压测定的应用

等渗溶液

人体血液的渗透压约为780kPa，病人注射或输液时，使用0.9%的NaCl溶液（ $0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）或5%的葡萄糖溶液（ $0.28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ），这两种溶液与红细胞和血浆都是等渗溶液（即渗透压相等）。

反渗透

若外加在溶液上的压力大于渗透压，则会使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动，使纯溶剂体积增加，该过程叫反渗透。广泛用于海水淡化、工业废水的处理及溶液的浓缩等，关键在于耐高压半透膜的制备。

5. 稀溶液的依数性

难挥发非电解质稀溶液的性质(蒸气压下降, 沸点上升和凝固点下降, 以及溶液渗透压)与一定量溶剂中溶质分子的数目成正比, 而与溶质本性无关的现象, 称为**稀溶液的依数性**, 也称**稀溶液定律**。

浓溶液中溶质的微粒数较多, 溶质微粒间的相互作用及溶质微粒与溶剂分子间的相互作用复杂, 使稀溶液定律的定量关系产生偏差。而在电解质溶液中, 由于电解质的解离, 使得稀溶液定律的定量关系不适用。

思考: 相同浓度的电解质溶液的蒸气压与非电解质比如何变化?

答: 其蒸气压下降, 沸点上升和凝固点下降, 以及溶液渗透压的数值变化均比同浓度的非电解质大。

3.1.2 电解质溶液的通性

阿仑尼乌斯根据电解质溶液不服从稀溶液定律的现象，提出了电离理论。1903年他获得了诺贝尔化学奖。电离理论认为电解质分子在水溶液中解离成离子，使得溶液中的微粒数增大，故它们的蒸汽压、沸点、熔点的改变和渗透压数值都比非电解质大。

解离度——溶液中已解离的电解质的分子数与电解质总分子数之比。

$$\text{解离度}\alpha = \frac{\text{已解离的电解质浓度}}{\text{电解质的起始浓度}} \times 100\%$$

附例3.1 将质量摩尔浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 BaCl_2 , HCl , HAc , 蔗糖水溶液的粒子数、蒸气压、沸点、凝固点和渗透压按从大到小次序排序:

解: 按从大到小次序排序如下:

粒子数 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$

蒸气压 蔗糖 $\rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$

沸点 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$

凝固点 蔗糖 $\rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$

渗透压 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$

3.2 水溶液中的单相离子平衡

根据解离度的大小，将电解质分为强电解质和弱电解质两类。强电解质在水中全部解离，而弱电解质在水溶液中只有部分解离，大部分仍以分子形式存在。弱电解质在水溶液中存在解离平衡。

水溶液中的单相离子平衡一般分为酸、碱的解离平衡及配离子的解离平衡两类。

3.2.1 酸碱在水溶液中的解离平衡

1. 酸碱的概念

按先后次序，酸碱理论主要有以下几种：

❖ 酸碱电离理论（阿氏水离子论）

在水溶液中解离时所生成的正离子全部是 H^+ 的化合物是**酸**；所生成的负离子全部是 OH^- 的化合物是**碱**。酸碱中和反应的实质是 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 。

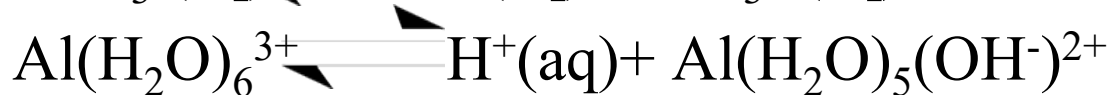
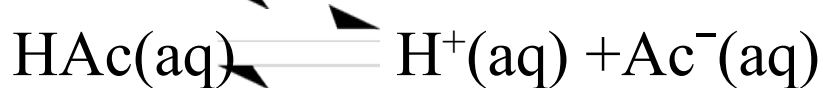
酸碱电离理论的缺陷：

- 把酸、碱的定义局限于以水为溶剂的系统。
- 无法解释 NH_3 、 Na_2CO_3 均不含 OH^- ，也具有碱性。

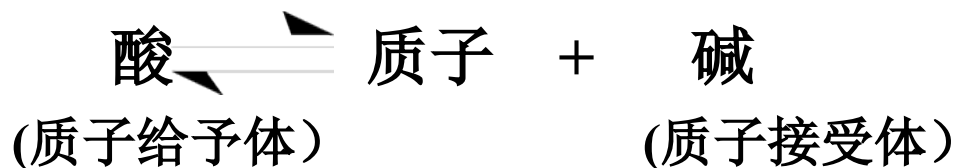
酸碱质子理论

凡能给出质子的物质都是**酸**；凡能结合质子的物质都是**碱**。

如在水溶液中



酸、碱可以是分子，也可以是离子。酸给出质子后可以再结合质子，因此酸给出质子后就变为碱：



共轭酸碱概念

酸与对应的碱的这种相互依存、相互转化的关系称为酸碱共轭关系。酸失去质子后形成的碱被称为该酸的**共轭碱**；碱结合质子后形成的酸被称为该碱的**共轭酸**。共轭酸与它的共轭碱一起称为**共轭酸碱对**。例如：

共轭酸碱对



酸碱质子理论是概念的一场革新：

两性物质： H_2O , HCO_3^- (所有酸式根)

无盐的概念： NH_4Cl (酸碱复合物)

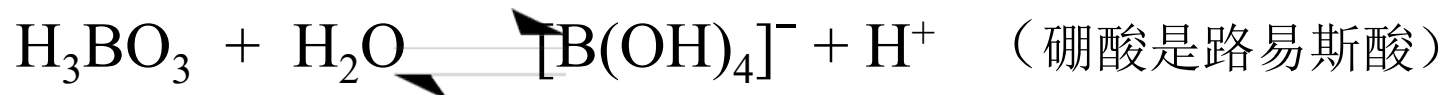
酸碱质子理论扩大了酸碱的范围，它比电离理论更广泛，其酸碱的定义只以 H^+ 为判据，与溶剂无关，可以解释 NH_3 、 Na_2CO_3 以及 NH_4Cl 等的酸碱性。

酸碱电子理论

凡能接受电子对的物质是酸，凡能给出电子对的物质是碱,也称为路易斯酸碱理论。



酸 + 碱 = 酸碱加合物

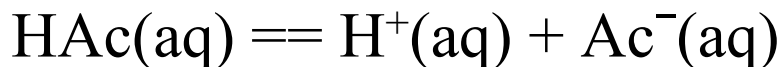


酸碱电子理论摆脱了酸必须含有H的限制，包括的范围更广。

2. 酸碱离子平衡及pH计算

除少数强酸、强碱外，大多数酸和碱溶液都存在解离平衡，其平衡常数称为**解离常数** K_a 或 K_b ，其值可由热力学数据求算，也可由实验测定。

❖ 一元弱酸和一元弱碱



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

同类型弱酸(碱)的相对强弱可由解离常数值的大小得出，如HF(3.53×10^{-4})和HAc(1.76×10^{-5})均为一元弱酸，但HF的酸性比HAc强。

一元弱酸和一元弱碱的电离

设一元弱酸HA的浓度为 c , 解离度为 α



起始浓度	c	0	0
------	-----	---	---

平衡浓度	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$
------	---------------	-----------	-----------

$$K_a = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \approx c\alpha^2$$

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

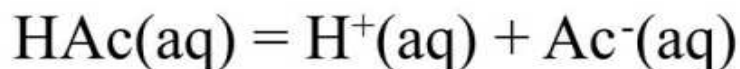
$$\text{同理, 对于一元弱碱: } c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c}$$

溶液的酸度(H^+ 离子浓度)常用pH表示, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$, 溶液的碱度(OH^- 离子浓度)可用pOH表示。

例题

附例3.1 已知HAc的 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$, 计算3.0%米醋(含HAc浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的pH。

解: 设米醋溶液中 H^+ 的平衡浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $0.50 - x$ x x

$$K_a = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\because K_a / c < 10^{-4} \quad \therefore 0.50 - x \approx 0.5$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.5} = 1.76 \times 10^{-5}$$

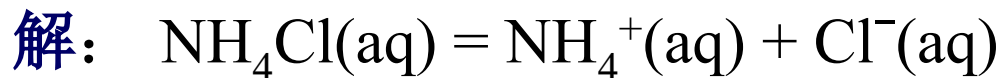
$$x = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.5}$$

$$x = 2.97 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(2.97 \times 10^{-3}) = 3 - 0.47 = 2.53$$

例题

例3.2 计算 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液中 H^+ 浓度及其pH。



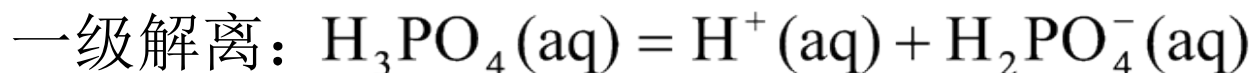
$$K_a = 5.65 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c} = \sqrt{5.65 \times 10^{-10} \times 0.1} = 7.52 \times 10^{-6} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

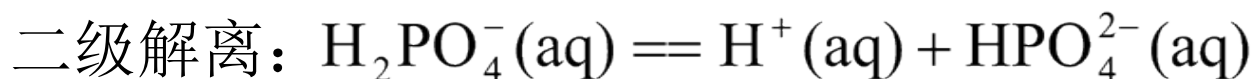
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(7.52 \times 10^{-6}) = 5.12$$

3 多元弱酸和多元弱碱

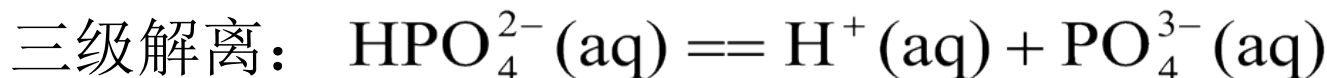
多元弱酸(碱)的解离是分级进行的, 每一级解离都有一个解离常数, 以磷酸为例:



$$K_{a,1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c^\ominus} = 7.52 \times 10^{-3}$$



$$K_{a,2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c^\ominus} = 6.25 \times 10^{-8}$$



$$K_{a,3} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c^\ominus} = 2.2 \times 10^{-13}$$

说明

式中, $K_{a,3} \ll K_{a,2} \ll K_{a,1}$, 每级解离常数差3~6个数量级。
因此, H^+ 浓度的计算以一级解离为主。

- ▶ 计算 H^+ 浓度时, 当 $K_{a,2} / K_{a,1} < 10^{-3}$ 时, 可忽略二、三级解离平衡。
- ▶ 比较多元弱酸的酸性强弱时, 只需比较它们一级解离常数数值即可。

思考: 根据反应式 $H_2S(aq) = 2H^+(aq) + S^{2-}$, H^+ 浓度是 S^{2-} 离子浓度的两倍, 此结论是否正确?

是错误的, $H_2S(aq)$ 以一级电离为主, 因此 H_2S 溶液中 $c(H^+) \approx c(HS^-)$ 。

例题

附例3.3 已知 H_2CO_3 的 $K_{a,1} = 4.30 \times 10^{-7}$, $K_{a,2} = 5.61 \times 10^{-11}$, 计算 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液中 H^+ 和 pH。

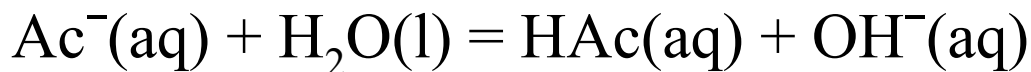
解: $\because K_{a,2} \ll K_{a,1}$, 求 $c(\text{H}^+)$ 只需考虑一级电离

~~$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a,1} \cdot c} = \sqrt{4.30 \times 10^{-7} \times 0.0200} = 9.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$~~

$$\text{pH} = -\lg 9.27 \times 10^{-5} = 4.03$$

共轭酸碱解离常数之间关系

根据已知弱酸(碱)的解离常数 $K_a(K_b)$ ，可计算得其共轭离子碱(酸)的 $K_b(K_a)$ 。以 Ac^- 为例



$$K_b = \frac{c(\text{HAc})c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)}$$

Ac^- 的共轭酸是 HAc : $\text{HAc}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$

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

$$K_a \cdot K_b = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-) \cdot c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc}) \cdot c^\ominus} = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) / (c^\ominus)^2 = K_w$$

即 $K_a \cdot K_b = K_w$ ， K_w 称为水的**离子积常数**
常温时， $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

思考1：对于共轭酸碱的概念，若其共轭酸越强，则其共轭碱越弱。此结论正确吗？

K_a 、 K_b 互成反比，体现了共轭酸碱之间的强度对立统一的辩证关系。

溶液pH的实验测定：

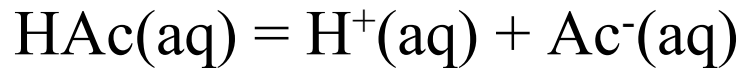
- pH试纸(广泛, 精密)
简单、方便、粗略
- pH计（酸度计）
较精确、可数字显示或自动记录

4. 缓冲溶液和pH的控制

同离子效应

在弱酸的溶液中加入该酸的共轭碱，或在弱碱的溶液中加入该碱的共轭酸，使得弱酸或弱碱的解离度大大下降的现象，称为同离子效应。

如HAc的水溶液中，



加入NaAc，由于 $\text{NaAc} = \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

使得HAc解离平衡向左移动，HAc的解离度降低。

例题

例3.3 在 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc溶液中加入一定量固体NaAc, 使NaAc的浓度等于 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 求该溶液中 H^+ 浓度, pH和HAc的解离度 α 。

解: 设已解离的HAc的浓度为 $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



起始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 0.1 0 0.1

平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $0.1-x$ x $0.1+x$

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x(0.1+x)}{(0.1-x)} \approx x = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, \text{pH} = 4.75$$

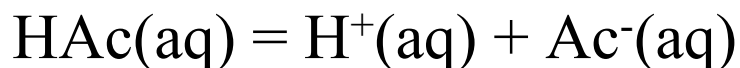
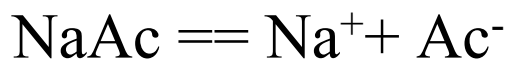
$$\alpha = x / c = 1.76 \times 10^{-5} / 0.1 = 0.018\%$$

与例3.1相比, 同离子效应使 α_{HAc} 从1.34%降为0.018%, $c(\text{H}^+)$ 从 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 减少到 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (降低76倍)。

缓冲溶液

弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸所组成的溶液具有一个重要性质，该溶液的pH在一定范围内不因稀释或外加少量酸或碱而发生显著变化，即对外加的酸和碱具有缓冲能力，这种溶液称作**缓冲溶液**。

以HAc和NaAc的混合溶液为例：



系统中大量HAc、 Ac^- 存在，使 H^+ 相对较少。当溶液中加入少量强酸时， H^+ 与 Ac^- 结合生成HAc，使 H^+ 的浓度保持基本不变。

若往系统中加入少量强碱，则 H^+ 与 OH^- 结合生成 H_2O ，使HAc解离平衡右移，HAc的浓度减少，而 H^+ 的浓度仍保持基本不变。

缓冲溶液的pH

当加入大量的强酸或强碱，使溶液中的 Ac^- 或 HAc 耗尽，则溶液将失去缓冲能力。

组成缓冲溶液的一对共轭酸碱，如 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 又称为**缓冲对**。
可用通式表示缓冲对之间存在的平衡：



$$K_a = \frac{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\} \cdot \{c(\text{共轭碱})/c^\ominus\}}{c(\text{共轭酸})/c^\ominus}$$

$$c(\text{H}^+) = K_a \cdot \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})}$$

例题

附例3.4 40.00 cm³ 1.000mol·dm⁻³ HAc与20.00cm³ 1.000 mol·dm⁻³ NaOH混合，求混合液的pH？

解： HAc + NaOH = NaAc + H₂O

由于HAc过量，反应平衡后生成0.02000mol的Ac⁻，并剩余0.02000mol HAc，溶液总体积为60cm³。于是

$$\begin{aligned}c(\text{Ac}^-) &= c(\text{HAc}) = 0.02000\text{mol} / 60.00 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \\ &= 0.3333\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

已知HAc的pK_a为4.76

因此

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} = 4.76 - \lg \frac{0.3333}{0.3333} = 4.76$$

例题

附例3.5 已知若在 50.00 cm^3 含有 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HAc 和 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaAc缓冲液中，加入 0.050 cm^3 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸，求其pH。

解： 50.00 cm^3 缓冲溶液中加入盐酸后总体积为 50.05 cm^3 ，加入的 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸由于稀释，浓度变为：

$$\frac{0.050 \text{ cm}^3}{50.05 \text{ cm}^3} \times 1.000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由于加入的 H^+ 的量相对于溶液中 Ac^- 的量而言很小，可认为加入的 H^+ 完全与 Ac^- 结合成HAc分子。于是

$$c(\text{HAc}) = (0.1000 + 0.001) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.101 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$c(\text{Ac}^-) = (0.1000 - 0.001) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.099 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 4.76 - \lg \frac{0.101}{0.099} = 4.74$$

说明

计算结果表明，50 cm³ HAc-NaAc缓冲溶液中，若加入少量的强酸 (0.05cm³ 1.0mol·dm⁻³ 的盐酸)，溶液的 pH 由 4.76 变为 4.74，仅改变 0.02；但若在 50cm³ 纯水中加入 0.05cm³ 1.0mol·dm⁻³ HCl 溶液，则由于 H⁺ 的浓度约为 0.001mol·dm⁻³，pH等于3。即pH改变了4个单位。

思考：缓冲溶液的缓冲能力与哪些因素有关？

缓冲能力主要与以下因素有关：

- **缓冲溶液中共轭酸的pK_a值：**缓冲溶液的pH在其pK_a值附近时，缓冲能力最大。
- **缓冲对的浓度：**缓冲对的浓度均较大时，缓冲能力较大。
- **缓冲对的浓度比：**为1:1或相近(0.1~10)时,缓冲能力较大。

缓冲溶液的选择和配制

► 据所需pH选择缓冲对

缓冲溶液的pH不仅取决于缓冲对中共轭酸的 K_a ，还取决于缓冲对中两种物质浓度的比值。缓冲对中任一物质的浓度过小都会使溶液丧失缓冲能力，故两者浓度之比最好趋近于1，此时缓冲能力最强。

当 $c(\text{共轭酸}) = c(\text{共轭碱})$ 时， $\text{pH} = \text{p}K_a$

因此选择缓冲体系时，应选择共轭酸的 $\text{p}K_a$ 与要求的pH相近的缓冲对。

一般认为，当缓冲对的浓度比在0.1和10之间才具有缓冲作用，因此，缓冲溶液的pH和 $\text{p}K_a$ 之间有以下关系：

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

常用缓冲溶液

常用缓冲溶液的缓冲范围

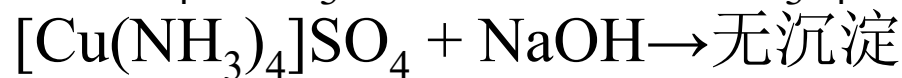
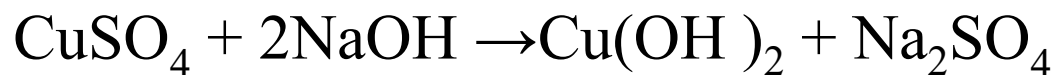
缓冲溶液	共轭酸碱对	pK_a	缓冲范围
$HCO_2H/NaOH$	$HCO_2H-HCO_2^-$	3.75	2.75~4.75
CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na	$HAc-Ac^-$	4.75	3.75~5.75
NaH_2PO_4/Na_2HPO_4	$H_2PO_4-HPO_4^{2-}$	7.21	6.21~8.21
$NH_3 \cdot H_2O /NH_4Cl$	$NH_4^+ - NH_3$	9.25	8.25~10.25
$NaHCO_3/Na_2CO_3$	$HCO_3^- - CO_3^{2-}$	10.25	9.25~11.25
$Na_2HPO_4/NaOH$	$HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$	12.66	11.66~13.66

3.2.2 配离子的解离平衡

配离子和配位化合物

由中心离子或中心原子和若干个中性分子或离子（称为配位体）通过配位键结合而成的复杂离子叫做**配离子**（络离子），如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

含有配离子的化合物称为**配位化合物**(配合物，络合物)。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，配离子与简单离子具有很不相同的性质。如



1. 配离子的组成

可解离的配合物也称配盐，配盐由两部分组成：

➤配离子

由中心原子(或中心离子)与配位体以配位键结合的、带电荷的原子团。配离子不再具有简单离子原有的性质；

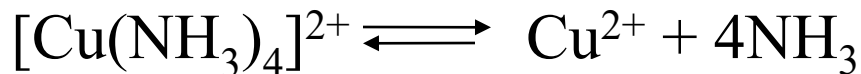
➤带有与配离子异号电荷的离子

该部分仍保留其原有的性质

配盐在水中可完全解离：如

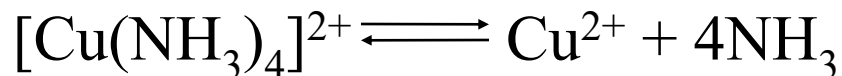


配离子类似于弱电解质，是难解离的物质，在水溶液中仅少量解离，并存在着解离平衡。



配离子的解离平衡常数

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子总的解离平衡可简单表示为:



其总的解离常数 $K_{\text{解离}}$ 或 K_i (Instability Constant)为

$$K_{\text{解离}} = \frac{\{c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus\} \{c(\text{NH}_3)/c^\ominus\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}/c^\ominus} = 4.78 \times 10^{-14}$$

当忽略浓度量纲时, 可简化为:

$$K_{\text{解离}} = \frac{c(\text{Cu}^{2+})\{c(\text{NH}_3)\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}} = 4.78 \times 10^{-14}$$

配离子的稳定常数

对于同一类型的配离子， $K_{\text{解离}}$ 越大，配离子越易解离即越不稳定。因此，配离子的解离平衡常数又称作**不稳定常数**，用 K_i ($K_{\text{不稳}}$)表示。

$$K_i = K_{\text{解离}} = \frac{\{c(\text{Cu}^{2+})\} \{c(\text{NH}_3)\}^4}{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}\}}$$

配离子的稳定性可以用**稳定常数** K_f (Formation Constant 或 $K_{\text{生成}}$)表示，定义：

$$K_f = \frac{c\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}\}}{\{c(\text{Cu}^{2+})\} \{c(\text{NH}_3)\}^4}$$

显然，

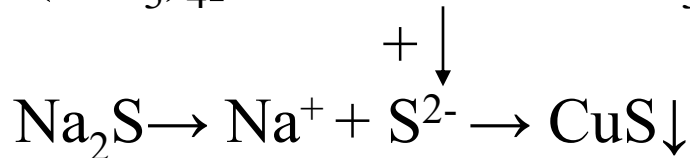
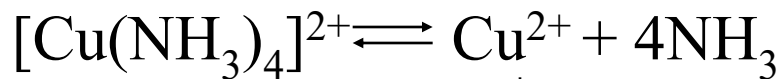
$$K_f = 1 / K_i$$

2. 配离子解离平衡的移动

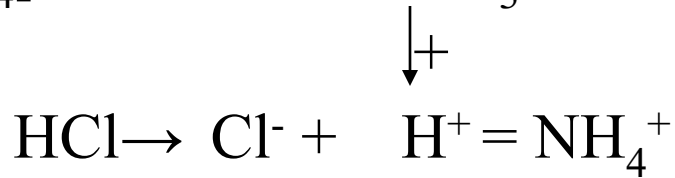
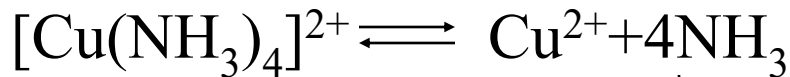
思考： 在什么情况下可以促使配离子解离？

加入可以与配离子中的中心离子或配体生成更难解离的化合物降低溶液中中心离子或配体的浓度，使配离子不断解离。

降低中心离子的浓度



降低配体的浓度



3.3 难溶电解质的多相离子平衡

可溶电解质的解离平衡是单相体系的离子平衡。
难溶电解质在水溶液中，存在固体和溶液中离子之间的平衡，即**多相离子平衡**。

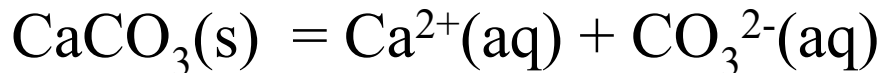
难溶盐的定义：

习惯上将100g H_2O 中溶解度小于0.01g的物质称作难溶物。

3.3.1 溶度积和多相离子平衡

溶度积

在一定温度下，溶解与结晶速率相等时，便建立了固体和溶液中离子之间的动态平衡，称为**多相离子平衡**或**溶解平衡**，此时的溶液称为饱和溶液。如 CaCO_3 在水中的溶解度虽小，但仍有一定数量的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 存在于溶液中。同时，溶液中的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 又会结合而不断析出。



平衡常数表达式为

$$K_s = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) / (c^\ominus)^2$$

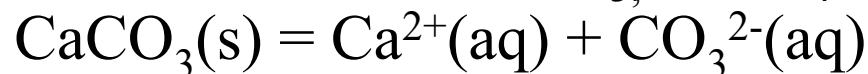
当温度一定时，其离子浓度的乘积为一常数，这个平衡常数 K_s (旧称 K_{sp})称为**溶度积常数**，简称**溶度积**。

溶度积和溶解度的关系

难溶电解质的溶度积和溶解度都表示其溶解能力的大小。

若溶解度以 $s \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示

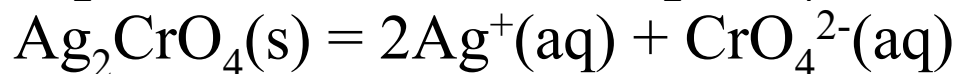
AB型难溶物质，如 AgCl , CaCO_3 , BaSO_4 等，有



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ s s

$$K_s(\text{CaCO}_3) = s^2$$

A_2B 型或 AB_2 型难溶物质，如 Ag_2CrO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等，有



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $2s$ s

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2s)^2 s = 4s^3$$

思考： 可以用 K_s 的大小判断溶解度的大小吗？

同类型的物质可以判断，不同类型时不能判断。

对同类型的难溶电解质，可用溶度积 K_s 的大小来比较溶解度 s 的大小。但不同类型的难溶电解质则不宜直接用溶度积 K_s 的大小来比较溶解度 s 的大小。如：

溶度积	CaCO_3	AgCl	Ag_2CrO_4
K_s	8.7×10^{-9}	1.56×10^{-10}	9×10^{-12}
s	9.4×10^{-5}	1.25×10^{-5}	1.31×10^{-4}
关系式	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt[3]{K_s / 4}$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/618133006020006112>