

第四章

溶液及溶液中的离子平衡

回顾

- 3.1 化学反应速率的表示
- 3.2 化学反应速率的测定
- 3.3 化学反应速率的影响因素
 - 浓度、质量作用定律
 - 温度、阿伦尼乌斯公式
 - 催化剂
- 3.4 多相化学反应速率的影响因素
- 3.5 链反应

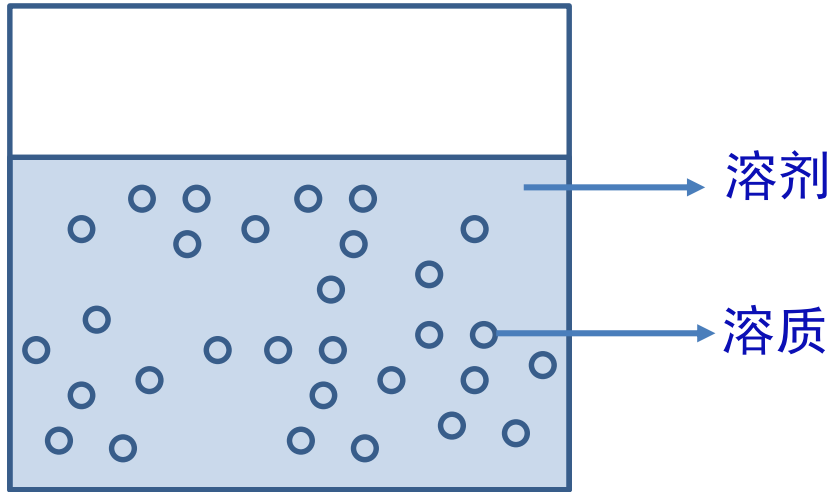
回顾

- 2.1 焓变与变化过程方向
- 2.2 熵变与变化过程方向
 - 热力学第三定律
- 2.3 吉布斯函数变与变化过程方向
- 2.4 化学反应的限度-化学平衡
 - 范特霍夫等温式
 - 范特霍夫方程式

4.1.

溶液及其浓度表示方法

溶液概述



一般： 状态保持、
连续相、含量多、水

一般： 状态改变、
分散相、含量少、非水

由一种和几种物质（溶质），
分散到另一种物质里（溶剂），
形成的均一的，稳定的混合物，
即是溶液。

- 特殊的物理化学过程
- 液体溶液
- 气体溶液：混合气体
- 固体溶液：合金

[溶液的形成、概念和特征,,,好看视频
\(baidu.com\)](http://baidu.com)

溶液浓度的表示方法

● 与物质的量（摩尔数）相关的表示

物质的量分数
(摩尔分数)

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

物质的量浓度
(摩尔浓度)

$$c_B = \frac{n_B}{V_{A+B}} = \frac{n_{\text{溶质}}}{V_{\text{溶液}}}$$

质量摩尔浓度

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

● 体积比、质量分数等

摩尔分数、质量摩尔浓度是否成正比？

4.2

溶解度与相似相溶原理

气体、液体、固体的溶解度

- 溶解度：一定的**温度**和**压力**下，100g溶剂所能溶解溶质的最大质量
- 亨利定律：中等压力下，气体在液体中的溶解度与液体上方气相中该气体的分压成正比
- 温度升高，气体溶解度下降，固体溶解度多数增大
- 压力对固体和液体的溶解度影响较小

相似相溶原理

- 溶质与溶剂在分子结构上相似 利于相互溶解
- 可形成氢键利于溶于水，R-OH， R-COOH， RCONH₂， 链长越长越不利于溶于水
- 气体沸点越高越易溶于水
- 固体熔点越低越易溶于水

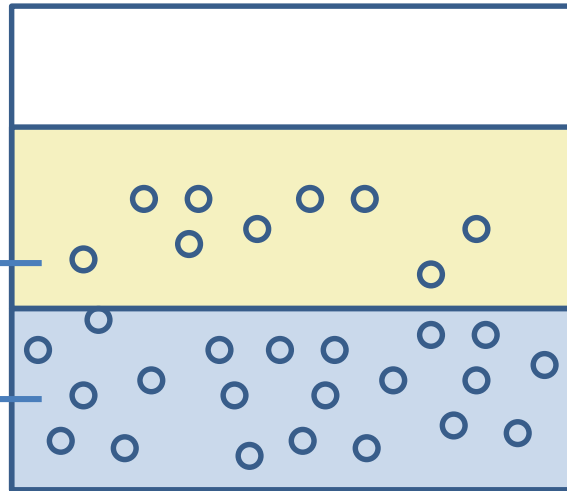
4.3

分配定律与萃取分离

分配定律

在一定的温度和压力下，某物质在互不相溶的两相中达到溶解平衡时，该物质在两相中的浓度比例是一个常数：分配系数

$$K = \frac{c_A}{c_B}$$

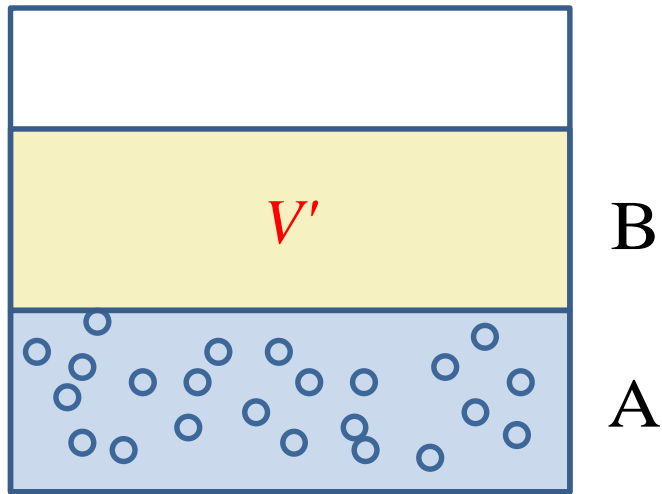


问题：有什么前提条件吗？

萃取分离

萃取：利用分配定律用其它溶剂从某溶液中提取溶质

浸取：利用溶剂从固体提取物质



溶质 m_0 , 溶液 V

$$K = \frac{c_A}{c_B} = \frac{m_1 / V}{(m_0 - m_1) / V'}$$



$$m_1 = m_0 \frac{KV}{KV + V'}$$



$$m_n = m_0 \left(\frac{KV}{KV + V'} \right)^n$$

萃取分离例题

有0.2 g 某物质溶于10 L 水中，现用萃取剂进行萃取（分配系数 $K = 0.01$ ），计算以下两种情况下残留在水中的溶质的量。

(1)：用3 L 萃取剂一次萃取。(2)：每次用1 L 萃取剂进行3次萃取。

解 (1) $m_1 = m_0 \left(\frac{KV}{KV + V'} \right) = 0.2 * \left(\frac{0.01 * 10}{0.01 * 10 + 3} \right) = 6.5 * 10^{-3} \text{ g}$

(2) $m_3 = m_0 \left(\frac{KV}{KV + V'} \right)^3 = 0.2 * \left(\frac{0.01 * 10}{0.01 * 10 + 1} \right)^3 = 1.5 * 10^{-4} \text{ g}$

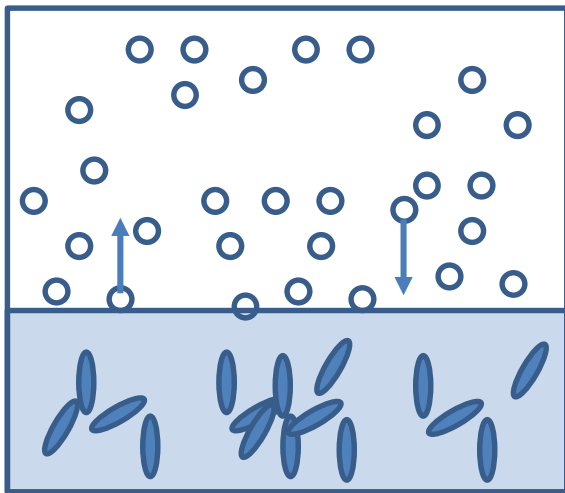
4.4

溶液的通性

非电解质稀溶液的通性

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**、**凝固点下降**、**溶液渗透压**）与一定量溶剂中溶质的物质的量成正比。

蒸气压下降: 拉乌尔定律



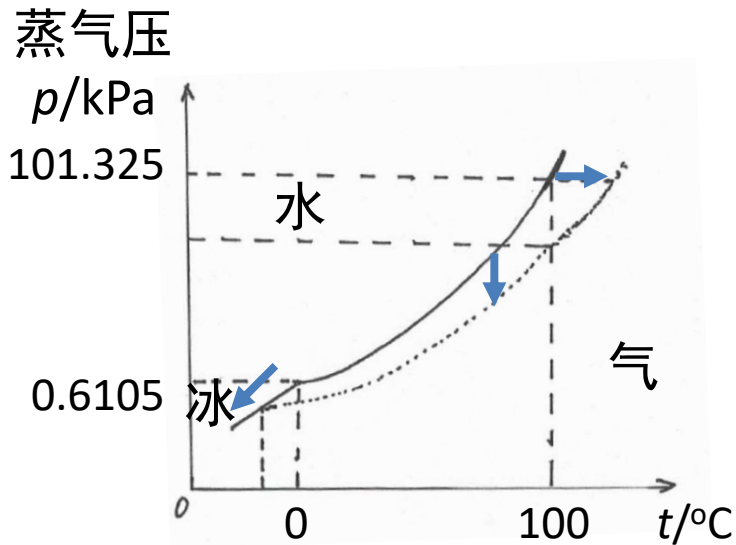
$$p_{\text{溶液}} = p^* x_{\text{溶剂}}$$
$$= p^* (1 - x_{\text{溶质}})$$

$$\Delta p = p^* - p_{\text{溶液}}$$
$$= p^* - p^* x_{\text{溶剂}}$$
$$= p^* x_{\text{溶质}}$$

非电解质稀溶液的通性

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**、凝固点下降、溶液渗透压）与一定量溶剂中溶质的物质的量成正比。

沸点上升：源于蒸气压下降



$$\Delta p \propto x_{\text{溶质}} \propto b$$

$$\Delta p = K_p b$$

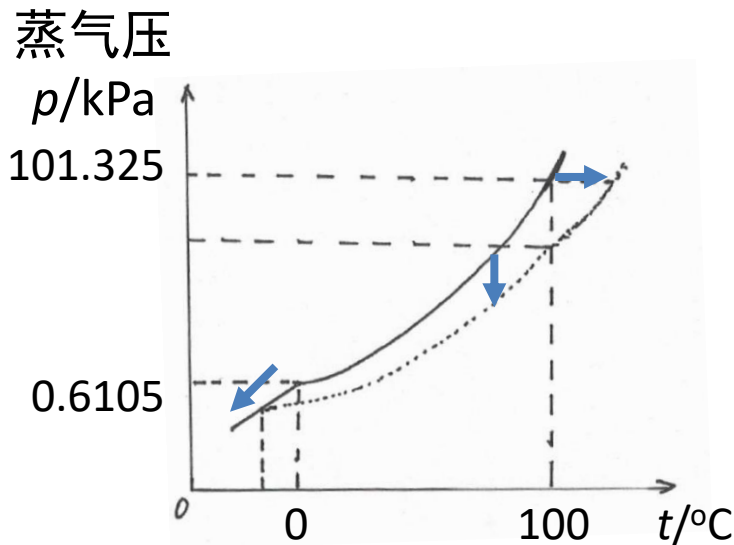


$$\Delta t_b = K_b b$$

非电解质稀溶液的通性

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、凝固点下降、溶液渗透压）与一定量溶剂中溶质的物质的量成正比。

凝固点下降：源于蒸气压下降



$$\Delta p \propto x_{\text{溶质}} \propto b$$

$$\Delta p = K_p b$$

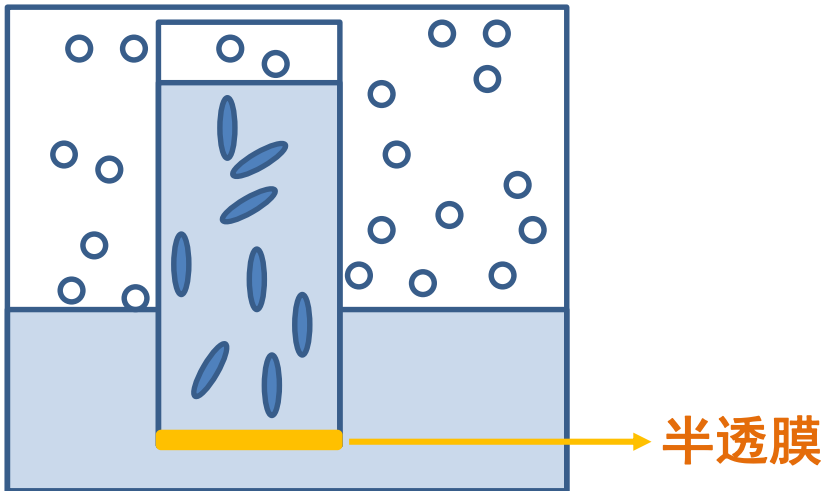


$$\Delta t_f = K_f b$$

非电解质稀溶液的通性

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、凝固点下降、**溶液渗透压**）与一定量溶剂中溶质的物质的量成正比。

溶液渗透压：源于蒸气压下降？



$$\Pi = cRT = \frac{nRT}{V}$$

$$\Pi V = nRT$$

$$R = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

应用之一：反渗透技术

以上公式中采用的很多单位并非国际单位制的基本单位，论证其合理性。

渗透压：例题

将1.00 g 血红蛋白溶于水，配制为100 mL 溶液，此溶液的渗透压为0.366 kPa (20 °C)。求：(1) 溶液的物质的量浓度；(2) 血红蛋白的分子量M；(3) 此溶液的沸点升高和凝固点降低值。

解 (1) $c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{0.366}{8.314 * 293} = 1.50 * 10^{-4} \text{ mol/L}$

(2) $(\frac{1}{M}) / 0.1 = 1.5 * 10^{-4}$

$M = 6.7 * 10^4 \text{ g/mol}$

(3) $\Delta t_b = K_b b \approx K_b c = 0.52 * (1.50 * 10^{-4}) = 7.8 * 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$

$\Delta t_f = K_f b \approx K_f c = 1.86 * (1.50 * 10^{-4}) = 2.79 * 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

课堂练习：P88，习题8（5分钟内完成，液柱压力= ρgh ）

电解质溶液

- 海水的凝固点降低、沸点上升
- NaCl + 水：凝固点达 $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$
- CaCl₂ + 水：凝固点达218K
- NaOH+NaNO₂+H₂O：沸点240 $^{\circ}\text{C}$
- 混合盐熔点降低

电解质溶液

不同0.100 mol/kg电解质使水溶液凝固点下降 (°C)

电解质	测量值	计算值 $\Delta t_f = K_f b$	i : 测量值/计算值
NaCl	0.348	0.186	1.87
HCl	0.355	0.186	1.91
K ₂ SO ₄	0.458	0.186	2.46
CH ₃ COOH	0.188	0.186	1.01

活度，有效浓度： a

活度系数： γ

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

4.5:

**溶液中的离子平衡
与离子互换反应**

酸和碱的概念

电离理论：解离时正离子全是 H^+ 为酸，负离子全是 OH^- 为碱。



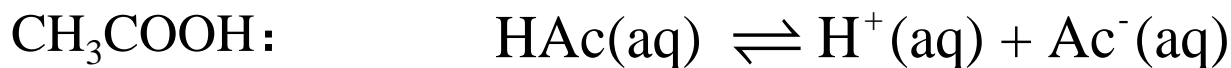
酸碱质子理论（质子传递理论）：凡能给出质子的物质（分子或离子）为酸，凡能与质子结合的物质为碱。

酸： HCl ， HAc ， NH_4^+ ， H_2PO_4^- ， HCO_3^-

碱： Cl^- ， Ac^- ， NH_3 ， HPO_4^{2-} ， CO_3^{2-}

共轭关系：酸 \rightleftharpoons 质子 + 碱

一元弱酸的解离



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

解离度 $a = \frac{c(\text{Ac}^-)}{c_0(\text{HAc})} \times 100\%$

起始浓度 (mol/L) c_a 0 0

平衡浓度 (mol/L) $c_a - c_x$ c_x c_x

$$K_a^\ominus = \frac{c_x c_x}{c_a - c_x} \approx \frac{c_x c_x}{c_a} \quad \longrightarrow \quad c_x = \sqrt{K_a^\ominus c_a} \quad \longrightarrow \quad a = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c_a}}$$

思考：在 c_a 下降过程中， a 与溶液的酸度怎么变化？

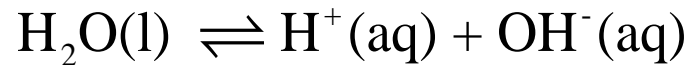
思考：P88，习题10

一元弱碱的解离



$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_b^\ominus c_b} \quad a = \sqrt{\frac{K_b^\ominus}{c_b}}$$

极弱的或者极稀的酸碱平衡



解离常数的确定：1. 实验测定； 2. 热力学计算

二元弱酸的解离

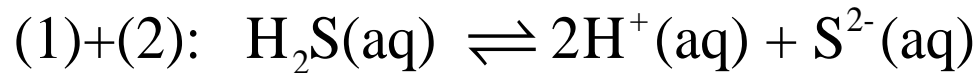


$$K_{a1}^{\ominus} = \frac{(c(\text{H}^+)/c^{\ominus}) \cdot (c(\text{HS}^-)/c^{\ominus})}{c(\text{H}_2\text{S})/c^{\ominus}} = 1.1 \times 10^{-7} \quad K_{a2}^{\ominus} = \frac{(c(\text{H}^+)/c^{\ominus}) \cdot (c(\text{S}^{2-})/c^{\ominus})}{c(\text{HS}^-)/c^{\ominus}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\longrightarrow c(\text{H}^+) \approx c(\text{HS}^-)$$

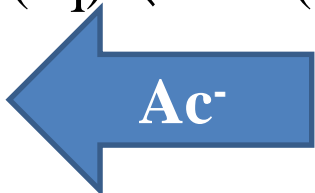
$$K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus} \quad \longrightarrow c(\text{H}^+)/c^{\ominus} = \sqrt{K_{a1}^{\ominus} c(\text{H}_2\text{S})/c^{\ominus}}$$

$$\longrightarrow c(\text{S}^{2-})/c^{\ominus} = K_{a2}^{\ominus}$$



$$K^{\ominus} = \frac{(c(\text{H}^+)/c^{\ominus}) \cdot \cancel{(c(\text{HS}^-)/c^{\ominus})} \cdot (c(\text{H}^+)/c^{\ominus}) \cdot (c(\text{S}^{2-})/c^{\ominus})}{c(\text{H}_2\text{S})/c^{\ominus} \cdot \cancel{c(\text{HS}^-)/c^{\ominus}}} = K_{a1}^{\ominus} K_{a2}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-21}$$

缓冲溶液



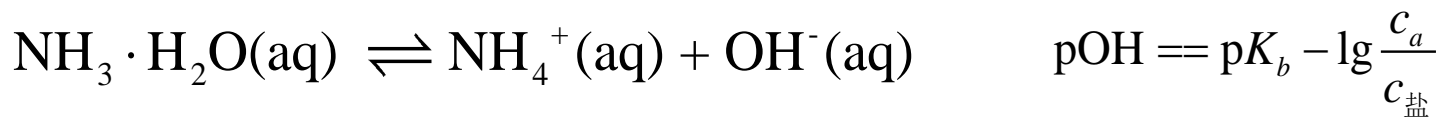
同离子效应



起始浓度 (mol/L) c_a 0 $c_{\text{盐}}$ 缓冲溶液

平衡浓度 (mol/L) $c_a - c_x$ c_x $c_x + c_{\text{盐}}$

$$K_a^\ominus = \frac{c_x(c_x + c_{\text{盐}})}{c_a - c_x} \approx \frac{c_x c_{\text{盐}}}{c_a} \quad \Rightarrow \quad c_x = K_a^\ominus \frac{c_a}{c_{\text{盐}}} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -\lg(c_x) = -\lg K_a^\ominus - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}}$$



缓冲溶液

将2 mol/L的HAc与2 mol/L的NaAc等体积混合。

- (1) 计算该缓冲溶液的pH;
- (2) 将10 mL 浓度为0.1 mol/L的HCl加入90mL该缓冲溶液, 求所得溶液的pH。

解 (1)
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}} = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) - \lg \frac{1}{1} = 4.74$$

(2) 初始浓度: $c(\text{HAc})=0.9\text{mol/L}$; $c(\text{Ac}^-)=0.9\text{mol/L}$; $c(\text{HCl})=0.01\text{mol/L}$

平衡浓度: $c(\text{HAc}) \approx 0.91\text{mol/L}$; $c(\text{Ac}^-) \approx 0.89\text{mol/L}$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}} = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) - \lg \frac{0.91}{0.89} = 4.73$$

思考: P88, 习题10

缓冲溶液的应用和选择

SiO₂的腐蚀，电镀液的配制



人体的pH值维持，土壤的pH值维持

缓冲溶液的选择：

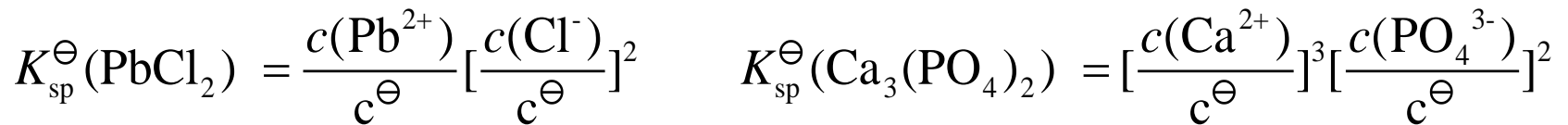
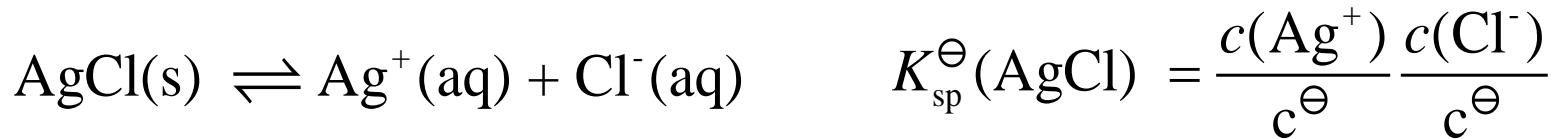
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_a}{c_{\text{盐}}}$$

溶度积

难溶物：100g水中溶解量在0.01g之下

溶度积：一定温度下达到溶解平衡的饱和溶液中离子浓度积



例：298K时 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2.0 \times 10^{-29}$ ，求 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在水中的溶解度。



平衡浓度 (mol/L)

$3c$

$2c$

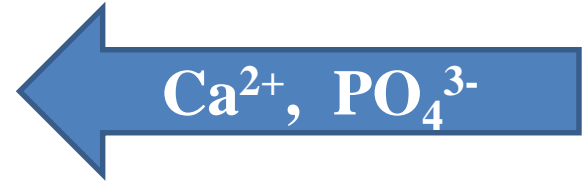
$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = (3c)^3 (2c)^2 = 2.0 \times 10^{-29}$$

$$c = 6.2 \times 10^{-7}$$

溶度积



同离子效应



例：298K时 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2.0 \times 10^{-29}$ ，求 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在 0.10 mol/L Na_3PO_4 中的溶解度。



平衡浓度 (mol/L)

$3c$

$2c + 0.10$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = (3c)^3(2c + 0.1)^2 \approx (3c)^3(0.1)^2 = 2.0 \times 10^{-29} \quad c = 4.2 \times 10^{-10}$$

溶度积规则



$$\text{溶度积: } K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^{\ominus}} \right]^3 \left[\frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c^{\ominus}} \right]^2$$

$$\text{离子积: } J = \left[\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^{\ominus}} \right]^3 \left[\frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c^{\ominus}} \right]^2$$

离子积 > 溶度积: 过饱和、有沉淀产生

离子积 = 溶度积: 饱和、处于沉淀-溶解平衡

离子积 < 溶度积: 未饱和、无沉淀或沉淀溶解

完全沉淀: 浓度小于 10^{-5}mol/L

沉淀-溶解平衡计算

例：298K时 $K_{sp}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 \times 10^{-38}$, $K_{sp}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-15}$, 在1.0 mol/L 的 Ni^{2+} 和0.1 mol/L 的 Fe^{3+} 中逐滴加入NaOH时:

- (1) 哪种离子先沉淀?
- (2) 如需使 Fe^{3+} 完全沉淀而 Ni^{2+} 不沉淀, 求溶液pH的控制范围。

解:

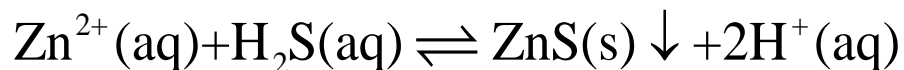
$$K_{sp}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 \times 10^{-38} = 0.1 \times x_1^3 \quad \longrightarrow \quad x_1 = 7.37 \times 10^{-13}$$

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-15} = 1 \times x_2^2 \quad \longrightarrow \quad x_2 = 4.47 \times 10^{-8} \quad \text{pH}=6.7$$

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 \times 10^{-38} = 10^{-5} \times x_3^3 \quad \longrightarrow \quad x_3 = 1.59 \times 10^{-11} \quad \text{pH}=3.2$$

课堂测试: P88, 习题12 (10分钟内完成)

溶液中的多重平衡



$$K^\ominus = \frac{[\text{c}(\text{H}^+)/\text{c}^\ominus]^2}{[\text{c}(\text{H}_2\text{S})/\text{c}^\ominus][\text{c}(\text{Zn}^{2+})/\text{c}^\ominus]} \frac{\text{c}(\text{S}^{2-})/\text{c}^\ominus}{\text{c}(\text{S}^{2-})/\text{c}^\ominus}$$

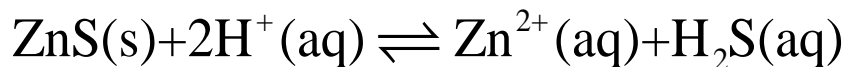
$$= \frac{[\text{c}(\text{H}^+)/\text{c}^\ominus]^2 [\text{c}(\text{S}^{2-})/\text{c}^\ominus]}{[\text{c}(\text{H}_2\text{S})/\text{c}^\ominus]} \frac{1}{[\text{c}(\text{Zn}^{2+})/\text{c}^\ominus][\text{c}(\text{S}^{2-})/\text{c}^\ominus]} = K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus / K_{sp}^\ominus(\text{ZnS})$$



+



例：求ZnS在pH3.0，含0.1 mol/L H₂S缓冲溶液中的溶解度。



平衡浓度 (mol/L)

0.001

c_x

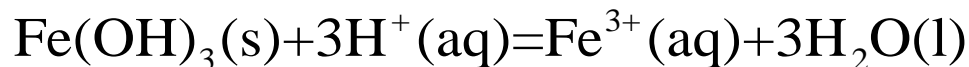
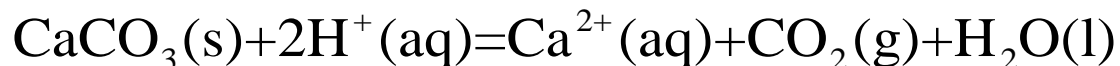
0.1

$$K^\ominus = K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) / K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus = 0.1 c_x / (0.001)^2$$

$$c_x = 1.45 \times 10^{-8}$$

沉淀的转化和溶解

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{CaSO}_4)=7.1 \times 10^{-5}; \quad K_{sp}^{\ominus}(\text{CaCO}_3)=4.96 \times 10^{-9}; \quad K_{sp}^{\ominus}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)=2 \times 10^{-29}$$



习题

第四章 (P86)

1, 5, 8, 10, 12

回顾

- 4.1 溶液及其浓度表示方法
- 4.2 溶解度与相似相溶原理
- 4.3 分配定律与萃取分离
- 4.4 溶液的通性
 - 非电解质稀溶液
 - 电解质溶液
- 4.5 溶液中的离子平衡与离子互换反应
 - 酸碱平衡
 - 沉淀-溶解平衡