



第四章 解离平衡



学习要求

- 1、熟悉弱电解质解离平衡的计算，了解活度、离子强度等概念；
- 2、掌握缓冲溶液的原理和计算；
- 3、明确近代酸碱理论的基本概念；
- 4、掌握溶度积概念、沉淀溶解平衡的特点和有关计算。

本章分两部分：

酸碱平衡：单相解离平衡

沉淀溶解平衡：多相解离平衡



4.1 酸碱理论

- 人们对酸碱的认识起初很模糊，只凭感觉器官的感受决定。例如，酸指一切有酸味的物质（如醋酸、乳酸），碱指一切有涩味而溶液有滑腻感的物质（如苛性钠、苛性钾）。
- 这样划分酸和碱是很不科学的。



到17世纪末，英国化学家波义耳

根据实验总结出朴素的酸碱理论：

凡物质的水溶液能溶解某些金属，跟碱接触会失去原有特性，而且能使石蕊试液变红的物质叫酸；

凡物质的水溶液有苦涩味，能腐蚀皮肤，跟酸接触后失去原有特性，而且使石蕊试液变蓝的物质叫碱。

氯化铁溶液符合波义耳的定义，但它是盐不是酸。碳酸钾也符合波义耳碱的定义，但它也是盐。



法国化学家拉瓦锡：

认为**氧是酸碱的灵魂**，他果断地提出一切非金属氧化物溶于水生成的是酸，如二氧化硫溶于水生成亚硫酸，二氧化碳溶于水生成碳酸。

一切金属氧化物溶于水生成的是碱，如氧化钾和氧化钠溶于水生成苛性钾和苛性钠。



1789年法国年轻化学家文托雷:

指出氢氟酸不含氧, 但它有**一切酸的性质**。

后来英国化学家戴维:

用多种实验事实证明, 氢溴酸、盐酸和氢碘酸中都不含氧, 却有酸的一切性质。于是认为**氢是酸的基本元素**。



1884年，瑞典化学家阿仑尼乌斯：

- 创立电离学说，酸碱理论进一步得到完善：电解质电离时所产生的阳离子全部是氢离子的化合物叫酸，电离时所生成的阴离子全部是氢氧根离子的叫碱。
—— Arrhenius (阿仑尼乌斯) 电离理论
- 酸碱电离理论：但它把酸和碱局限于水溶液中，且把碱限制在氢氧化物。
- 无法解释 NaCO_3 ， Na_3PO_4 呈碱性；
- NH_4Cl 现酸性的事实；
- 无法解释非水溶液中的酸碱行为



1. 酸碱质子论

- 1、酸碱的定义
- 1923年丹麦化学家布朗斯特 (J. N. Bronsted 1879—1947) 和英国化学家劳瑞 (T. M. Lowry, 1874—1936) 提出质子酸碱理论：
 - 凡能释放 H^+ 的含氢原子的分子或离子为酸，
 - 凡能接受 H^+ 的分子或离子为碱。



酸 = 碱 + 质子(H^+)

中性分子 HCl Cl^- H^+

正离子 $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ $[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$

负离子 $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-}

酸和其释放质子后的相应的碱构成**共轭酸碱对**。



这个理论的**优点**是：

(1) 扩大了酸碱的范围，酸(碱)可以是中性分子、正离子或负离子，且把中和、解离、水解等反应都概括为质子传递反应；

(2) 同一物质在不同反应中可以有不同的身份，如 HSO_4^- ， NH_3 ；

(3) 可用于非水体系或无水条件，如无水醋酸跟氨气的反应；



4) 质子理论比阿仑尼乌斯理论更好地判断酸和碱。

例如，同属强酸的 HNO_3 和 H_2SO_4 ，究竟何者更强，在阿仑尼乌斯理论中是无法判断的。

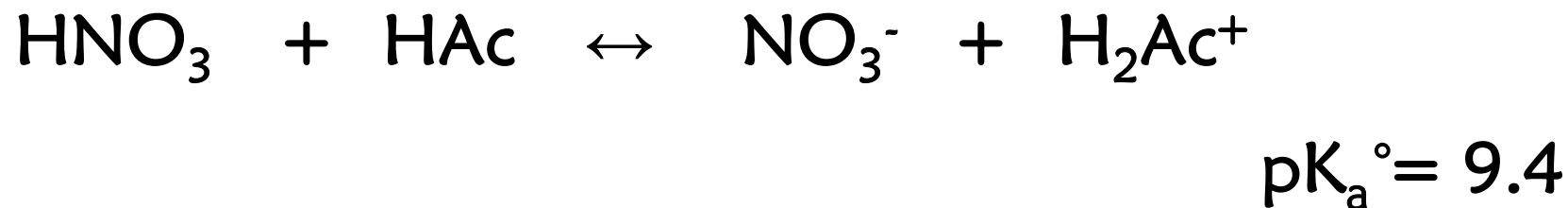
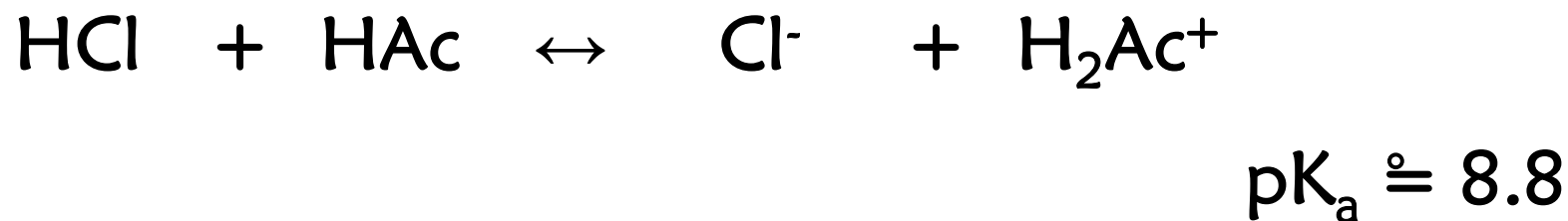
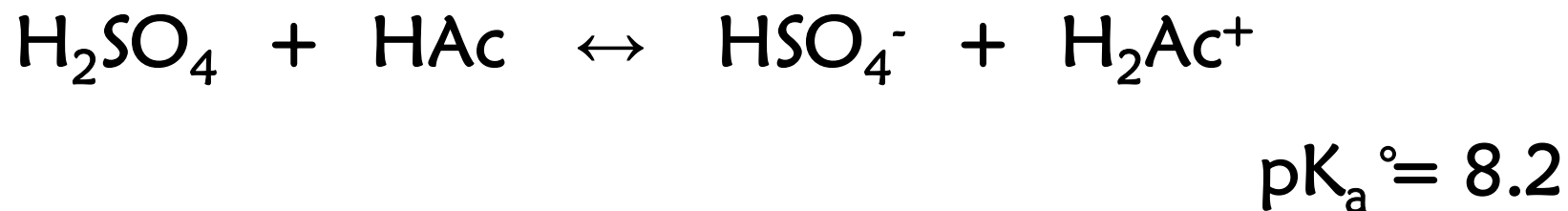
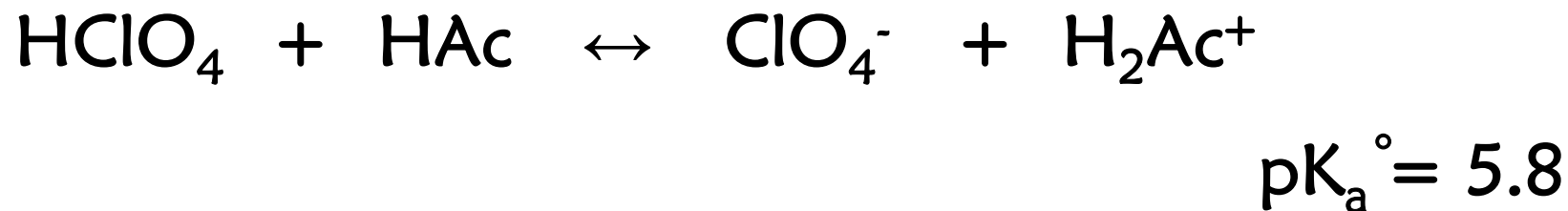
但在质子理论中就可相互比较。

(拉平效应和分辨效应)

在HAc中， $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$



在非水溶剂中,





对于这四种强酸，在水中完全电离，因此在水中不能分辨出它们彼此之间的强弱。所以这种情况下 H_2O 被称为 **拉平试剂**，具有 **拉平效应**；

而在 HAc 中却可以分辨这四种强酸的彼此强弱。所以这种情况下称 HAc 为 **分辨试剂**，具有 **分辨效应**。



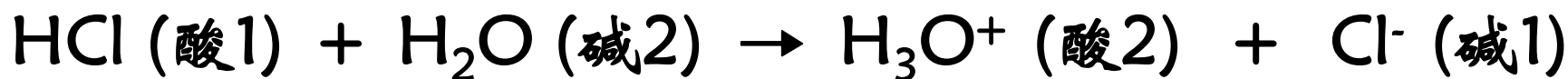
缺点：其适用范围只限于含氢的物质，对一些明显具有酸性的氧化物，如三氧化硫、二氧化硅、二氧化碳等，由不含氢，就不能纳入酸的范围了。



2、酸碱反应 (实质是质子传递反应)

实际的酸碱反应是在两个共轭酸碱对之间进行的。

强酸的电离:



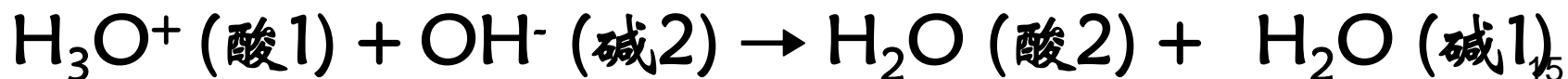
弱酸的解离:



弱碱的解离:

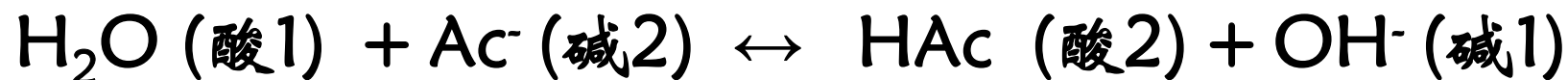


中和反应:





弱酸盐的水解:



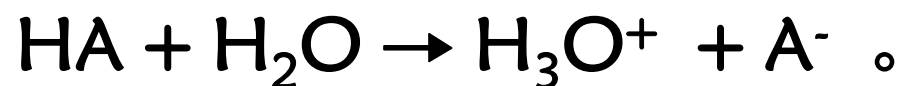
弱碱盐的水解:



反应方向总是从较强酸、较强碱向生成较弱酸、较弱碱进行。



如果水中有比 H_3O^+ 更强的酸，则必有：

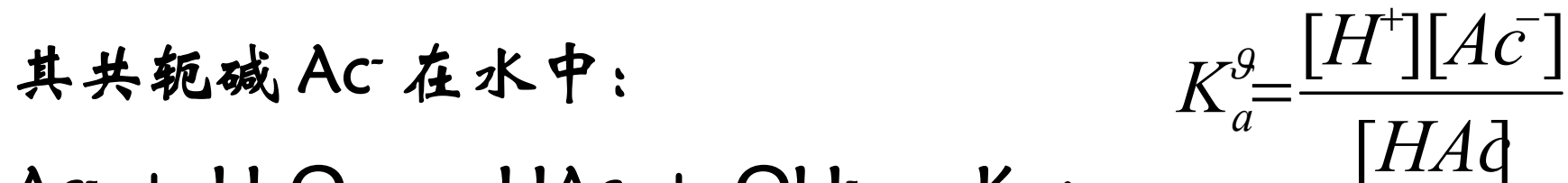


因此在水中能存在的最强的质子酸是 H_3O^+ 。

同理：在水中 OH^- 是最强的质子碱。



3. 共轭酸碱对的常数间的关系 (解离常数)



$$K_b^\theta = \frac{\left(\frac{[\text{HAc}]}{C^g}\right)\left(\frac{[\text{OH}^-]}{C^g}\right)}{\left(\frac{[\text{Ac}^-]}{C^g}\right)\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{C^g}\right)} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

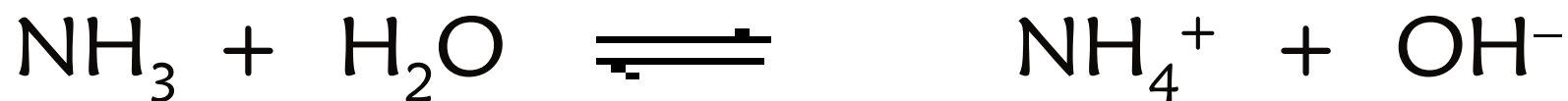
因 $C^\theta = 1 \text{ mol.l}^{-1}$
可以简化, 只会影响量纲
不影响数值。

$$K_a^\theta \cdot K_b^\theta = \frac{[\text{H}^+][\cancel{\text{Ac}^-}]}{[\cancel{\text{HAc}}]} \times \frac{[\cancel{\text{HAc}}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{Ac}^-}]} = K_w^\theta$$



$$K_a^{\ominus} \text{HAc} = \frac{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^{\ominus}}\right)\left(\frac{[\text{Ac}^-]}{C^{\ominus}}\right)}{[\text{HAc}]}$$

K_a^{\ominus} 称为酸标准解离常数 (简称酸常数)



$$K_b^{\ominus} \text{NH}_3 = \frac{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{C^{\ominus}}\right)\left(\frac{[\text{OH}^-]}{C^{\ominus}}\right)}{[\text{NH}_3]}$$

K_b^{\ominus} 称为碱常数



例：已知 NH_3 的 $K_b^\ominus = 1.77 \times 10^{-5}$ ，求 NH_4^+ 的 K_a 及
 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液的 pH 值

解： $K_a^\ominus = (1.0 \times 10^{-14}) / (1.77 \times 10^{-5})$
 $= 5.6 \times 10^{-10}$

$$[H^+] = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c} = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.1$$



2、酸碱电子理论

1. Lewis的酸碱电子理论的提出

质子理论无法解释:如 SnCl_4 、 AlCl_3 等的酸碱性行为,
美国物理化学家路易斯提出酸碱电子论。

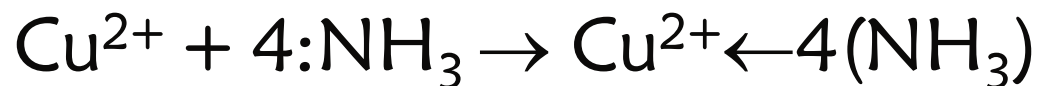
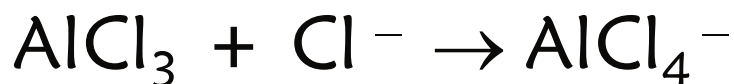
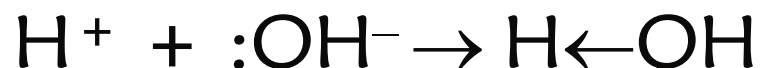
2. 理论要点:

凡可以接受**电子对**的分子、原子团、离子为酸
(electron pair acceptor) ;

凡可以给出**电子对**的分子、原子团、离子为碱
(electron pair donor) 。



3. 酸碱反应的实质：酸碱反应的实质是形成配位键的反应；碱提供电子对，酸以空轨道接受电子对形成配位键。



4. Lewis的电子理论有关酸、碱的划分

凡金属阳离子及缺电子的分子都是酸；

凡与金属离子结合的阴离子或中性分子都是碱。



碱 (电子给予体)	酸 (电子接受体)	反应产物
$[\text{H}:\ddot{\text{O}}:]^-$	H^+	$\text{HO} \rightarrow \text{H}$
$(\text{R}:)_3\text{N}:$	HNO_3	$\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{HNO}_3$
$\text{Ca}:\ddot{\text{O}}:$	$\text{S}(:\text{O})_3$	$\text{CaO} \rightarrow \text{SO}_3$
$\text{H}_3\text{N}:$	Cu^{2+}	$(\text{H}_3\text{N})_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
$\text{H}_3\text{N}:$	BF_3	$\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$

质子论是电子论的一种特例



优点：摆脱了体系必须具有某种离子或元素和溶液的限制，以电子的授受关系来说明酸碱的反应，较为全面，称为路易斯酸(碱)或者广义的酸(碱)。一切化学反应都可概括为酸碱反应。

缺点：由于适应面极广，显得酸碱的特征不明显。太笼统，不易掌握酸碱的特性，无法判断酸碱性的强弱。



3. 软硬酸碱 (HSAB) 规则

1963年R.Pearson 提出**软硬酸碱规则**：

硬亲硬，软亲软。

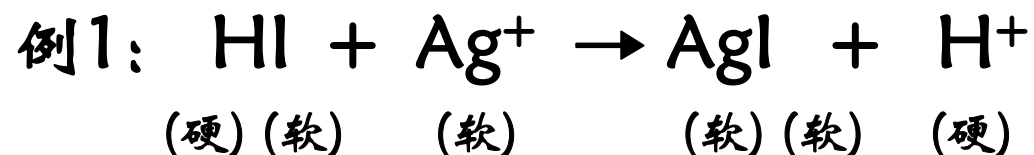
- [注]1.该规则基本上是经验的，比较粗糙，不能符合所有实际情况。但不失为一个有用的简单规律。
- 2.硬和软并不等同于强和弱。酸碱的硬软分类也不是绝对的。
- 3.对路易斯酸碱理论的补充，判断酸碱强弱与反应方向。



硬酸	电荷数较大、半径较小、外层电子被原子核束缚得较紧，因而不容易变形(极化性低)的阳离子，如 Al^{3+} ， Fe^{3+} ， H^{+} 等。
软酸	电荷数较少，半径较大，外层电子被原子核束缚得比较轻松因而容易变形的阳离子(如有易激发的d电子)，如 Cu^{+} ， Ag^{+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} 等。
交界酸	介于硬酸和软酸之间的酸称为交界酸，如 Zn^{2+} ， Pb^{2+}



硬碱	电负性大（吸引电子能力强）、半径小，不易失去电子（对外层电子“抓得紧”），不易变形（难被极化）的原子，以这类原子为配位原子的碱称为硬碱，如 N, O, F 等。
软碱	电负性小（吸引电子能力弱），半径较大，易失去电子（对外层电子“抓得松”），容易变形（易被极化）的原子，如 I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ 等，以这类原子为配位原子的碱称为软碱。
交界碱	介于硬碱和软碱之间的碱叫做交界碱，如 Cl ⁻ , Br ⁻



例2: 配合物的中心原子是酸 (一般是金属离子),
配体是碱。





软硬酸碱的分类

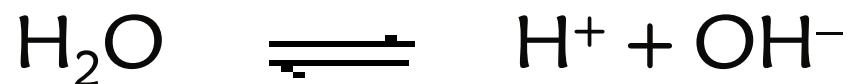
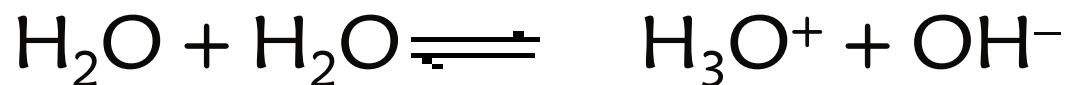
酸类	
(硬)	$H^+, Li^+, Na^+, K^+; Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}; Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}; Cl^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Cr^{3+},$ $Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, CH_3 Sn^{3+}; Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{3+}, Hf^{4+}, WO^{4+}, Sn^{4+}; UO_2^{2+};$ $(CH_3)_2Sn^{2+}, VO_2^{2+}, MoO^{3+}, Be(CH_3)_2, BF_3, B(OR)_3; Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3, RPO_2^+, ROPO_2^+; RSO_2,$ $ROSO_2^+, SO_3, RCO^+, CO_2, NC^+; I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}, Cr^{6+}; HX(\text{成氢键分子})$
(交界)	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, B(CH_3)_3, SO_2, NO^+, Ru^{2+}, Os^{2+}, R_3C^+,$ $C_6H_5^+, GaH_3, Cr^{2+}$
(软)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+; Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Tl^{3+}, Tl(CH_3)_3, CH_3Hg^+, Co(CN)_5^{2-}, Pt^{4+}, Te^{4+}; BH_3,$ $Ga(CH_3)_3, GaCl_3, RS^+, RSe^+, RTe^+; I^+, Br^+, HO^+, RO^+; InCl_3, GaI_3, I_2, Br_2, ICN$ 等; 三硝基苯等, 氰乙烯 等, 醌类等, O, Cl, Br, I, N, RO, RO ₂ ; CH ₂ ; M ⁰ (金属原子), 金属
碱类	
(硬)	$H_2O, OH^-, O^{2-}, F^-; CH_3CO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}; Cl^-, CO_3^{2-}, ClC_4^-, NO_3^-, ROH, RO^-, R_2O; NH_3, RNH_2, N_2H_4$
(交界)	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2$
(软)	$R_2S, RSH, RS^-; I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, S^{2-}, R_3P, R_3As, (RO)_3P, CN^-, RNC, CO; C_2H_4, C_6H_6, H^-, R^-$



溶液的酸碱性

一、水的自偶电离

1. 水的离子积常数 K_w^\ominus



298K, 纯水中的

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_w^\ominus = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\ominus} \right) \left(\frac{[\text{OH}^-]}{C^\ominus} \right) = 1.0 \times 10^{-14}$$

K_w^\ominus 水的离子积常数

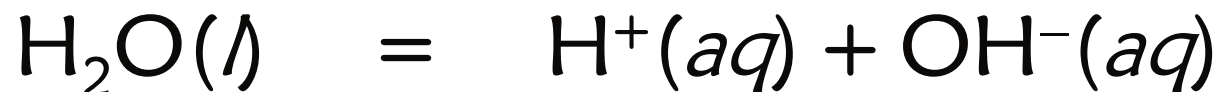


意义：在一定温度下，水中的氢离子浓度与氢氧根离子浓度的乘积为一常数。

水的解离是个吸热反应，温度升高，水的离子积增大，但随温度变化不明显(如333K时 $K_w^\ominus = 9.6 \times 10^{-14}$)。因此普通温度下作一般计算时，可以**认为**水的离子积为 1.0×10^{-14}



2. 热力学方法计算 K_w^\ominus



$$\Delta_r G^\ominus = 79.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_W^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{2.303RT} = -13.99$$

$$K_W^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\because \Delta_r H = 57.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0,$$

K_w^\ominus 将随温度升高而增大



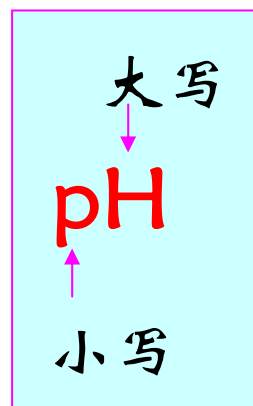
强酸强碱的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 可用 H^+ 或 OH^- 的物质的量浓度来表示。

对于酸性或碱性很弱的溶液，通常用氢离子活度的负对数来表示，称为 **pH 值**。

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

稀溶液中，可用氢离子浓度代替氢离子的活度：

$$pH = -\lg(c_{H^+} / c^\theta) = -\lg c_{H^+}$$





$$pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg(c_{OH^-} / c^\theta)$$

常温下同一溶液中:

$$pK_W^{\ominus} = pH + pOH = 14.00$$



酸性溶液: $[H^+] > [OH^-]$

中性溶液: $[H^+] = [OH^-]$

碱性溶液: $[H^+] < [OH^-]$

不能把 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ 认为是溶液中性的不变的标志: 因为在非常温时中性溶液中的 $[H^+] = [OH^-]$, 但都不等于 $1.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$



例1、 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl溶液中，

$$[\text{H}^+] = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 1.0$$

$$\text{pOH} = 14.0 - 1.0 = 13.0$$

例2、 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH溶液中，

$$[\text{OH}^-] = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\lg(0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 1.0$$

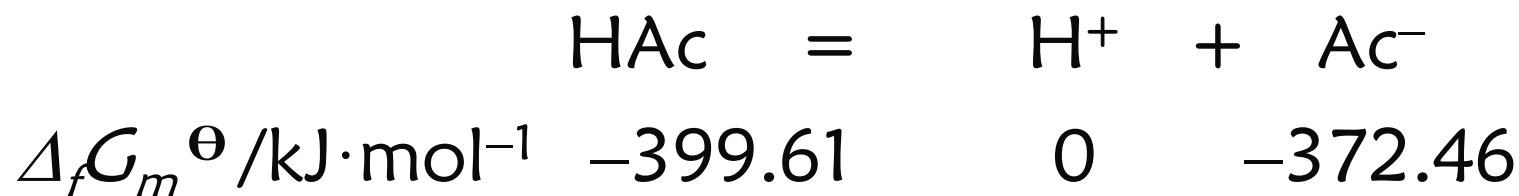
$$\text{pH} = 14.0 - 1.0 = 13.0$$



4.2 弱酸、弱碱的解离平衡

一、一元弱酸、弱碱的解离平衡

1. 一元弱酸的电离过程



$$\Delta_r G_m^\theta = 27.15 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

$$K_a^\theta = 1.74 \times 10^{-5}$$

K_a^θ 随 T 升高而增大



$\Delta_r G_m$ 不太大，一定温度区间范围内温度改变对 K_a^θ 数值影响不大，一般以298K代替。

2. 一元弱碱的电离过程

计算 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 的平衡常数：



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ mol}^{-1} \quad -263.76 \quad \quad -79.37 \quad \quad -7.27$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_b^\theta \quad \quad K_b^\theta = 1.76 \times 10^{-5}$$



解解度(电离度 $\alpha\%$): 平衡时弱电解质的电离百分率

$$\alpha\% = (\text{已解离的分子数/原分子数}) \times 100$$

$$= (\text{已电离的浓度/初始浓度}) \times 100$$



初始浓度	c	0	0
------	---	---	---

平衡浓度	$c - c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$
------	---------------	-----------	-----------

$$\therefore K_a = (c\alpha / c^{\ominus})^2 / \{c(1-\alpha) / c^{\ominus}\} = (c\alpha)^2 / \{c(1-\alpha)\}$$

当 $\alpha < 5\%$ 时, ($c/K_a > 400$),

$$1 - \alpha \approx 1 \quad K_a = c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_a/c} \quad \text{—— 稀释定律}$$

表明随着溶液浓度的降低, 电离度增大。



例 对于一元弱酸，其pH值计算如下：



起	c_A	0	0
平	$c_A - x$	x	x

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

当 $c_A/K_a > 400$, $c_A - x \approx c_A$

$$x^2 = k_a^\theta c_A$$

$$[\text{H}]^+ = x =$$

$$\sqrt{K_a^\theta c}$$

$$[\text{OH}] = ?$$

$$\alpha = [\text{H}^+]/c_A = \sqrt{K_a^\theta / c}$$



例、计算下列各浓度的HAc溶液的 $[H]^+$ 和电离度

(1) 0.1 mol dm^{-3} (2) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

解： (1) $x^2/0.1-x = K_a^\ominus$

$$c_a/K > 400, \quad 0.1-x \approx 0.1$$

$$[H]^+ = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\alpha = 1.3\%$$

(2) $c_A/K < 400$, 故不能近似计算。

$$x^2/c-x = 1.8 \times 10^{-5}$$

解一元二次方程：

$$x = [H]^+ = 7.16 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

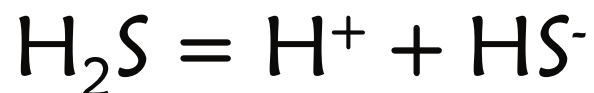
$$\alpha = 71.6\%$$



二、多元弱酸、弱碱的电离平衡

特点：分步进行

1. 二元弱酸的电离平衡



$$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$$



$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-]$$

$$K_{a1} \times K_{a2} = K = [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]$$



多元弱酸、弱碱的电离以第一步为主

溶液中同时存在 H_2S 、 HS^- 、 H^+ 、 S^{2-}

$$K_a = K_{a1} \times K_{a2} = ([\text{H}^+])^2 \times ([\text{S}^{2-}]) / ([\text{H}_2\text{S}])$$

饱和 H_2S 水溶液, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

可求出不同pH下的 $[\text{S}^{2-}]$



例、计算 0.1 mol dm^{-3} 的 H_2S 水溶液 (饱和水溶液) 的 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 及 pOH 。



起始浓度 0.1 0 0

平衡浓度 0.1-x x x

$c/K_{a1} > 400$, 近似地: $0.1-x = 0.1$

$$x^2/0.1 = K_{a1} \quad x = [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由二级平衡: $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

平衡浓度: 1.1×10^{-4} 1.1×10^{-4} y

$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 1.3 \times 10^{-13}$$

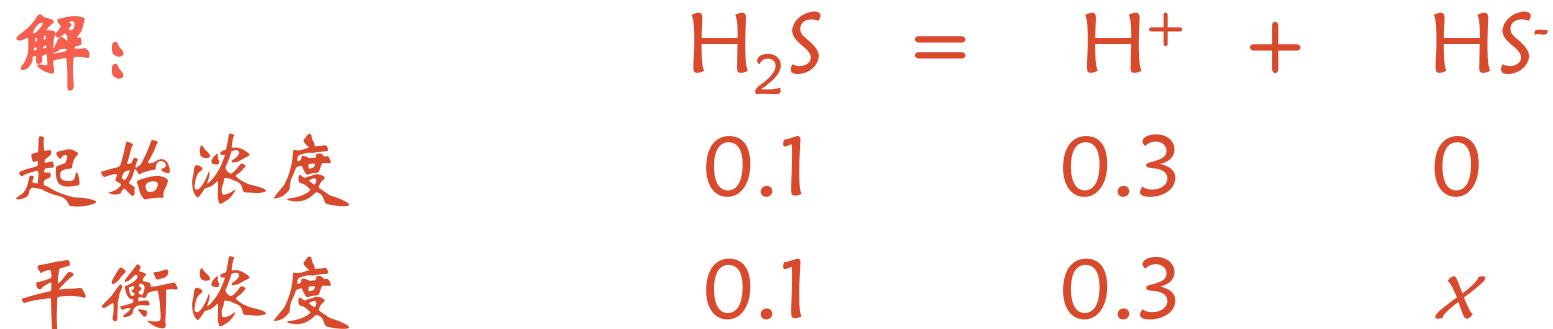
$$y = K_{a2} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

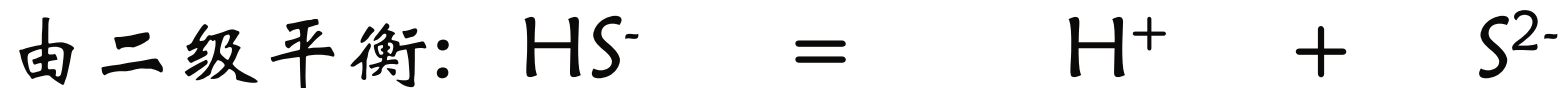
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] =$$



例、在 0.3 mol dm^{-3} 的盐酸溶液中通入 H_2S 水溶液至饱和，求溶液中的 $[\text{HS}^-]$ 和 $[\text{S}^{2-}]$



$$[\text{HS}^-] = K_{a1} \times 0.1/0.3 = 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



平衡浓度： 3.7×10^{-6} 0.3 y

$$[\text{S}^{2-}] = y = 1.3 \times 10^{-13} \times 3.7 \times 10^{-6} / 0.3 = 1.6 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



H_2SO_4 的电离平衡



$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] = 1.2 \times 10^{-2}$$

注意:

(1) 一般情况下, 多元弱酸中, $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, 通常 $K_1/K_2 > 10^2$, 求 $[\text{H}^+]$ 时, 可做一元弱酸处理。

(2) 二元弱酸中, 酸根浓度近似等于二级电离常数, 与酸原始浓度关系不大, 由于 $K_{a1} \gg K_{a2}$, 所以第一步解离出来的 $[\text{H}^+]$ 大大超过第二步解离出来的 $[\text{H}^+]$; 并且由于同离子效应, 第一步解离出来的 H^+ 抑制了第二步解离的 H^+ 。因此溶液中的 $[\text{H}^+]$ 可按第一步解离来算, 如 H_2CO_3 , 并且 $[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2}$ 。



(3) 在多元弱酸溶液中, 酸根浓度极低, 在需要大量酸根离子参加的化学反应中, 要用相应的盐。

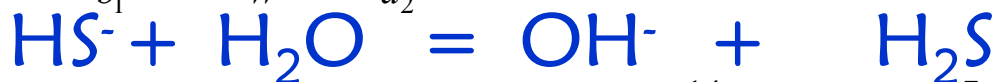


例试计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中, $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ 以及 S^{2-} 的电离度.

解: S^{2-} 在水溶液中的分步电离平衡



$$K_{b_1} = K_W / K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-14} / 1.3 \times 10^{-13} = 0.76$$



$$K_{b_2} = K_W / K_{a_1} = 1.0 \times 10^{-14} / 1.1 \times 10^{-7} = 9.1 \times 10^{-8}$$

由于 $K_{b_1} \gg K_{b_2}$, 溶液 $[\text{OH}^-]$ 取决于第一步电离,



起始浓度 0.1 0 0

平衡浓度 x 0.1-x 0.1-x

$$[\text{OH}^-][\text{HS}^-]/[\text{S}^{2-}] = 0.76,$$

$$(0.1-x)^2 / x = 0.76 \quad 0.1-x \approx 0.1$$

$$x = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{OH}^-] = 0.1 - 1.3 \times 10^{-3} = 9.9 \times 10^{-2} = [\text{HS}^-]$$

$$\alpha \% = (0.1 - 1.2 \times 10^{-3} / 0.1) \times 100 = 99\%$$



2. 弱酸弱碱盐水溶液

例：计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Ac 溶液中， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HAc 、 H^+ 的浓度。

解： $\text{NH}_4^+ + \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HAc}$

平衡时： $\begin{matrix} c-x & c-x & & x & & x \end{matrix}$

$$K^\theta = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HAc}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

$$= K_w / \{K_a \cdot K_b\} = 3.09 \times 10^{-5} \quad c/K^\theta > 380$$

$$K^\theta = x^2 / (0.1 - x)^2$$



$$C-X \approx C$$

$$x^2 / 0.1^2 = 3.09 \times 10^{-5}$$

$$x = 5.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{HAc}] = 5.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



平衡时 $5.56 \times 10^{-4} \quad x \quad 0.1 - 5.56 \times 10^{-4}$

$$x(0.1 - 5.56 \times 10^{-4}) / 5.56 \times 10^{-4} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [\text{H}^+]$$



三、盐类水溶液的酸碱性

酸和碱的中和反应可得到盐，大多数的盐溶液是酸性或碱性的：

0.1M NaAc pH=8.9; 0.1M NH₄Cl pH=5.2

只有少数盐的溶液是中性的(NH₄Ac, NaCl)。

盐的水解：盐的离子和溶液中纯水解离出的 H⁺ 或 OH⁻ 间的反应。



[注] 只有解离出的 $[H^+]$ 或 $[OH^-] < 5\%C$ 的时候, 才能使用上述公式进行近似计算。

例: $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc溶液中 c_{Ac^-} , c_{OH^-} , pH 值。

解: $K_h^\theta = K_w^\theta / K_a^\theta = 1.0 \times 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.68 \times 10^{-10} \therefore c / K_h > 400$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg 7.5 \times 10^{-6}) = 8.87$$

$$[Ac^-] = 0.10 - 7.5 \times 10^{-6} \approx 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



例：0.10 mol·L⁻¹的 NH₄Cl 的 pH 值

解：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.77 \times 10^{-5}} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.13$$



3、多元弱酸强碱盐的水解

多元弱酸强碱盐是分级水解的。



水解常数:

$$\begin{aligned} K_{h1}^{\theta} &= \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w^{\theta}}{K_2^{\theta}} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{-4} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} K_{h2}^{\theta} &= \frac{c(H_2CO_3) \cdot c(OH^-)}{c(HCO_3^-)} = \frac{c(H_2CO_3) \cdot c(OH^-) \cdot c(H^+)}{c(HCO_3^-) \cdot c(H^+)} = \frac{K_w^{\theta}}{K_1^{\theta}} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.3 \times 10^{-7}} = 2.3 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

因为 $K_{h1}^{\theta} \gg K_{h2}^{\theta}$ ，所以多元弱酸强碱盐的水解一般只考虑第一级水解，忽略第二级水解。



根据 CO_3^{2-} 的第一级水解平衡, $[\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$;

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c - [\text{OH}^-] \approx c$$

则有:

$$K_{h1}^{\theta} = \frac{K_w^{\theta}}{K_{a2}^{\theta}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w^{\theta} \cdot c}{K_{a2}^{\theta}}}$$

例: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 的 pH 值。

解:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w^{\theta}}{K_{a2}^{\theta}} \cdot c} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 0.10}{5.6 \times 10^{-11}}} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

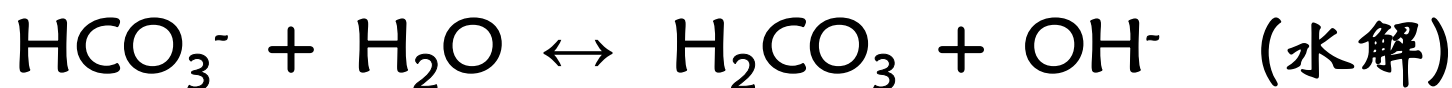
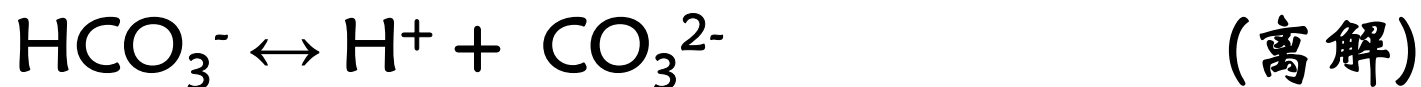
$$p\text{OH} = 2.37$$

$$p\text{H} = 14 - 2.37 = 11.63$$



4、弱酸的酸式盐的水解

如 HCO_3^- 在水溶液中有两种变化:



$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 可以代表 $[\text{OH}^-]$ 的生成浓度; 被 $[\text{H}^+]$ 中和的 $[\text{OH}^-]$ 可用 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 代表, 故体系中 $[\text{OH}^-]$ 可表示为: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]$



$$\frac{K_w^\theta}{[H^+]} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{K_{a1}^\theta} = \frac{K_{a2}^\theta \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^\theta \cdot (K_w^\theta + K_{a2}^\theta \cdot [HCO_3^-])}{[HCO_3^-]}}$$

由于 $K_{a2}^\theta = 5.6 \times 10^{-11}$ ，说明 HCO_3^- 电离的程度很小

$K_{h2}^\theta = 2.4 \times 10^{-8}$ ，说明 HCO_3^- 的水解程度也很小

因此： $[HCO_3^-] \approx c_0$ (弱酸的酸式盐浓度)

当 $K_{a2}^\theta \cdot c_0 \gg K_w$ 时， $K_{a2}^\theta \cdot c_0 + K_w^\theta \approx K_{a2}^\theta \cdot c_0$



$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}^{\ominus} \cdot K_{a_2}^{\ominus}}$$

$$= \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}}$$

$$= 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.31$$

[注] NaHCO_3 溶液的 $[H^+]$ 与其盐溶液浓度 c_0 无直接关系，但公式推导过程中用到了 c_0 不能过小的条件。否则 $K_{a_2}^{\ominus} \cdot c_0 \gg K_w^{\ominus}$ 不成立。



四、同离子效应和盐效应

在弱电解质中加入一种含有**相同离子**(阳离子或阴离子)的强电解质后,使得解离平衡发生移动,降低了弱电解质解离度的作用,称为**同离子效应**。

如 HAc 中加入 NaAc :





在弱电解质的溶液中加入**不含相同离子的其他强电解质**时，由于溶液中离子间的相互牵制作用增强，使得该弱电解质的解离度**略有增加**，称为**盐效应**。(如 HAc 中加入 NaCl)

在发生同离子效应的同时，必伴随着盐效应。

但同离子效应的影响大得多，一般可以忽略盐效应。



例：比较在 1.0L 纯 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 中和加入
0.10mol 固体 NaAc 以后，二者的解离度 α 和 $[\text{H}^+]$

解：1) 纯 HAc 中： $C / K_a^\theta > 400$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a^\theta \cdot c} \\ &= \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\alpha = [\text{H}^+] / C = 1.3 \times 10^{-3} / 0.1 = 1.3 \times 10^{-2}$$



2) 加入固体 NaAc 以后, 解离度 α 减小:

$$C_{\text{HAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad C_{\text{Ac}^-} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} - [\text{H}^+], \quad [\text{Ac}^-] = C_{\text{Ac}^-} + [\text{H}^+]$$

$$K_a^\theta = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a^\theta \cdot [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-]$$

$$= 1.76 \times 10^{-5} \times 0.10 / 0.10$$

$$= 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = [\text{H}^+] / c_{\text{HAc}} = 1.76 \times 10^{-5} / 0.1 = 1.76 \times 10^{-4}$$



4.3 强电解质溶液

1923年，荷兰的德拜（Debye）和德国的休克尔（Hückel）提出强电解质溶液理论。

1. 离子氛 (ionic atmosphere) 概念

观点：强电解质在水溶液中是完全电离的，但是溶液中离子浓度较大时，离子间平均距离较小，由于离子间的相互作用，每一个离子都受到相反电荷离子的束缚，这种离子间的相互作用使溶液中的离子并不完全自由。

即在每一个离子周围形成了一个带相反电荷的“离子氛”，由于离子氛的存在，离子的运动受到限制，故表现出来的离子浓度小于强电解质全部解离时应有的浓度。

溶液浓度越大，这样影响越显著。



1、表观解离度

强电解质(如离子化合物 KCl , NaOH 或强极性化合物 HCl , H_2SO_4 等)在水溶液中可以完全解离成为离子, 其解离度应该等于1。但在实验测定时, 它们的解离度都小于1。



KCl / mol·L ⁻¹	0.10	1.0	2.0
解离度	0.862	0.756	0.712

表观解离度：实验测得的“解离度”，表观上使人们觉得解离度降低，离子的数目少于电解质全部解离时应有的数目，并非真正的解离度。



2. 活度和活度系数

活度：电解质溶液中离子实际发挥作用的有效浓度。

溶质活度 $a = \gamma (b / b^\ominus)$

b ：质量摩尔浓度，溶液中溶质的物质的量除以溶剂的质量，单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

b^\ominus ：为 $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

γ ：为活度系数，表示电解质溶液中离子间相互牵制作用的大小。离子浓度越大，电荷越高，彼此间相互牵制作用也越大， γ 值越小。其数值上等于活度与浓度之比。



稀水溶液中，物质的量浓度 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和质量摩尔浓度 $b(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 在数值上几乎相等，则有：

$$a = \gamma (c / c^\ominus)$$

$$c^\ominus = 1 \quad \underline{a = \gamma c} \quad (\checkmark)$$

$b_{\text{NaCl}} / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.10	0.010	0.0010
a	0.078	0.009	0.00097
γ	0.78	0.9	0.97



① 溶液浓度越稀，单位体积内离子数目越少，离子间牵制作用越弱，浓度和活度在数值上差距越不明显，活度系数越接近于1。

② 单个离子的活度系数无法从实验中测得，故取电解质的两种离子活度系数的平均值，称为**平均活**

度系数：
$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$$

③ 离子自身所带电荷越高，所在溶液的离子强度越大，则活度系数越小。

如二价离子对活度系数的作用比同浓度的一价离子要大4倍。



活度系数 γ 既与溶液中离子强度有关又与离子的电荷数有关，统一描述这两个物理量对 γ 的影响，提出离子强度 I (ionic strength) 的概念。

$$\lg r = -0.509 Z_1 Z_2 I^{\frac{1}{2}}$$

离子强度 I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

Z_i 表示溶液中 i 离子的电荷数

浓度较稀时可用 c 代替 b ，离子强度的单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

离子强度可用来衡量溶液中离子和它的离子氛之间相互作用的强弱。



$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}
一价离子 γ	0.99	0.96	0.89	0.78

$I = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	一价离子	二价离子	三价离子	四价离子
γ	0.99	0.95	0.90	0.83



注意：

浓度较大的溶液，其离子强度较大时，计算中要用活度，否则偏差较大；

通常溶液浓度较低时，离子强度也较小，一般近似认为活度系数等于 1.0，用浓度代替活度进行计算。

本课程中绝大多数计算中都可以用 C/C^\ominus 代替 a 。



例：0.10 mol·kg⁻¹ HCl 和 0.10 mol·kg⁻¹ CaCl₂ 溶液各 1 kg 混合，求：形成溶液的离子强度

解：混合溶液中 $b(\text{H}^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $Z(\text{H}^+) = 1$;

$b(\text{Ca}^{2+}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $Z(\text{Ca}^{2+}) = 2$;

$b(\text{Cl}^-) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $Z(\text{Cl}^-) = -1$

则：

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_i b_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} [0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 2^2 + 0.15 \times (-1)^2] \\ &= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$



- ① 离子强度越大，离子间相互作用越显著，活度系数越小；
- ② 离子强度越小，活度系数约为1。稀溶液接近理想溶液，活度近似等于浓度。
- ③ 离子电荷越大，相互作用越强，活度系数越小。

$$\lg r = -0.509 Z_1 Z_2 I^{\frac{1}{2}}$$

r : 活度系数; Z_1 、 Z_2 分别表示离子电荷; I 为溶液离子强度。



4.4、缓冲溶液

1. **实验事实**：向纯水($\text{pH}=7.0$)中加入少量酸或碱， pH 值会发生显著变化

向HAc-NaAc混合液中加入少量酸或碱，溶液的 pH 值几乎不变。

2. **缓冲溶液**：是一种能抵抗少量强酸、强碱和水的稀释而保持体系的 pH 值基本不变的溶液。



1、缓冲作用机理和计算公式

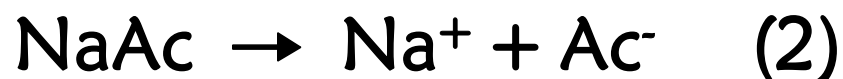
缓冲溶液具有能对抗外来**少量**的强酸或强碱或**稍加**稀释，而保持溶液的pH值基本不发生改变的作用。

原理：同离子效应

组成：弱酸及其弱酸盐 或者弱碱及其弱碱盐，称为
缓冲对。



如 HAc-NaAc 缓冲体系:



(2)式 NaAc 解离出的大量的 Ac^- 对(1)式 HAc 的解离平衡产生同离子效应。

因此在缓冲溶液体系存在着大量的 HAc 和 Ac^- , 而 $[\text{H}^+]$ 很小。



加入少量强酸时:

缓冲溶液中大量的 Ac^- 与强酸解离出的 H^+ 结合成 HAc , 使溶液中的 $[\text{H}^+]$ 几乎没有升高。

Ac^- 称为缓冲溶液的抗酸部分。

加入少量强碱时:

缓冲溶液中的 H^+ 即与强碱解离出的 OH^- 结合成难解离的 H_2O , 促使溶液中的 HAc 立即解离出 H^+ 来补充消耗的 H^+ , 使得溶液中的 $[\text{H}^+]$ 几乎没有降低。

HAc 称为缓冲溶液的抗碱部分

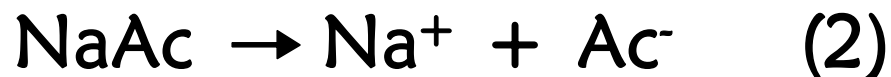


稍加稀释时：

$[H^+]$ 降低的同时， $[Ac^-]$ 也降低了，同离子效应减弱，促使了 HAc 解离度增加，所产生的 H^+ 可维持溶液中的 pH 值基本不变。



缓冲溶液的酸度计算:



则: $K_a^\ominus(\text{HAc}) = [\text{H}^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}]$

$$[\text{H}^+] = K_a^\ominus [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-]$$

HAc 的解离度很小, 及 Ac^- 同离子效应的影响,

平衡时 $[\text{HAc}]$ 近似等于其起始浓度, 且 $[\text{Ac}^-]$ 可认

为就是盐 NaAc 的浓度。



$$\text{令: } [\text{HAc}] = C_{\text{酸}} \quad [\text{Ac}^-] = C_{\text{盐}}$$

$$\begin{aligned} \text{则: } [\text{H}^+] &= K_a^\ominus [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] \\ &= K_a^\ominus C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[K_a^\ominus] - \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$

同理，对于弱碱-弱碱盐组成的缓冲体系：

$$\text{pOH} = \text{p}K_b^\ominus + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{碱}}}$$



[注]①缓冲溶液的pH值首先决定于 K_a^\ominus ，所以首先要

找与溶液所要控制pH值相当的弱酸

②其次决定于溶液中弱酸和弱酸盐的浓度之比。

当 $C_{\text{酸}}/C_{\text{盐}}$ 从0.1变化到10时，可得到pH值在 $pK_a \pm 1$ 之间的缓冲溶液。

③缓冲溶液能抵抗稀释，因为稀释时虽然改变了缓冲对的浓度，但缓冲对浓度的比值不变，所以缓冲溶液的pH值不改变。



例: (1) 求 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 组成的缓冲溶液的 pH 值。

(2) 在上述 50.0 mL 缓冲溶液中加入 $1.0 \text{ mL } 1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 后引起的 pH 值变化

(3) 50.0 mL 纯水中加入同量的 NaOH 后引起的 pH 值变化

解: (1) $\text{pOH} = \text{p}K_b^\ominus + \lg(c_{\text{盐}}/c_{\text{碱}})$

$$= -\lg(1.8 \times 10^{-5}) + \lg(1.00/1.00) = 4.74$$

$$\text{pH} = 14 - 4.74 = 9.26$$

(2) 加入的 1.0 mL 1.00 mol·L⁻¹ NaOH 相当于在缓冲溶液中加入了 0.001 mol 的 OH⁻，将消耗 0.001 mol 的 NH₄⁺，生成 0.001 mol 的 NH₃·H₂O。所以平衡时：

$$c_{\text{盐}}(\text{NH}_4^+) = (1.00 \times 0.050 - 0.001) / 0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{碱}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (1.00 \times 0.050 + 0.001) / 0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} + \lg (c_{\text{盐}}/c_{\text{碱}})$$

$$= -\lg(1.8 \times 10^{-5}) + \lg [(1.00 \times 0.050 - 0.001) / 0.051] / [(1.00 \times 0.050 + 0.001) / 0.051]$$

$$= 4.72$$



$$\text{pH} = 14 - 4.72 = 9.28 \text{ 几乎没什么变化}$$

(3) 同量的 NaOH 加入 50.0 mL 纯水中, 则:

$$[\text{OH}^-] = 0.001 / 0.051 = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1.70 \quad \text{pH} = 12.30$$

纯水的 pH 值改变了 5.3 个单位。



(4) 假如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 的浓度为 $5.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
加入同量的 $1.0 \text{ mL } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 后引起的

pH 值变化:

$$pOH = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) + \lg \frac{(5.00 \times 0.050 - 0.001) / 0.051}{(5.00 \times 0.050 + 0.001) / 0.051} = 4.74$$

$$pH = 14 - 4.74 = 9.26$$



缓冲溶液的配制

原则：(1) 缓冲溶液不与反应物或生成物发生副反应

(2) 缓冲溶液中弱酸的 pK_a^\ominus 或弱碱的 pK_b^\ominus 要尽可能和所需的 pH 值相近。

(3) 具有较大的缓冲容量：

缓冲容量(β)定义：

使单位体积缓冲溶液的 pH 值改变一个单位所需加入的一元强酸(或一元强碱)的物质的量(mol)。



$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH}$$

(前面的负号是为保证 β 为正值)

β 越大，缓冲溶液的缓冲作用越明显。

对弱酸-弱酸盐缓冲体系：

$$\beta = 2.3 \frac{C_a K_a^\theta}{(K_a^\theta + [H^+])^2}$$



[注] ①当 $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus$ 时, 即 $c_{\text{盐}} : c_{\text{酸}} = 1:1$, β 呈现极大

值: $\beta_{\text{max}} = 0.575 C_a$

②缓冲物质总浓度越大, 缓冲容量越大。

过分稀释将导致缓冲能力的下降。

③ $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus \pm 1$ 时, $\beta = 1/3 \beta_{\text{max}}$, 一般将此范围称为缓冲溶液的有效缓冲范围

$\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus \pm 2$ 时, $\beta = 1/25 \beta_{\text{max}}$



例：欲配置1.0L 的 $\text{pH} = 5.00$ ， $[\text{HAc}] = 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液，需用多少克 $\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体？需用多少 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc ？

解：由公式 $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus + \lg(c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}})$

$$5.00 = 4.75 + \lg(c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}})$$

$$\lg(c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}}) = 0.25 \qquad c_{\text{盐}}/c_{\text{酸}} = 1.75$$

$$[\text{Ac}^-] = 1.75 \times 0.20 = 0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

所以需要 $\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体

$$0.35 \times 1.0 \times 136.1 = 48\text{g}$$



需要 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 的体积
 $= 0.20 \times 1.0 / 2.0 = 0.10 \text{ L}$

配制时，将48克 $\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于少量水中，待完全溶解后，再加入 $0.10 \text{ L } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc，最后用水稀释至 1.0 L 。

缓冲作用在生物等方面的重要意义

在工业生产上，为了使某些反应在一定的pH值范围内进行，常用到缓冲溶液。土壤中一般均含有碳酸及其盐类、土壤腐植质酸及其盐类组成的缓冲对，是很好的缓冲溶液，具有比较稳定的pH值，有利于微生物的正常活动和农作物的发育成长。

人体血液pH值维持在 7.40 ± 0.03 ，最适于细胞代谢及整个机体的生存。其中主要含有 H_2CO_3 -

NaHCO_3 (主要)， NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 ，血浆蛋白-血浆蛋白盐，血红朊-血红朊盐等。



当人体新陈代谢过程中产生的酸（如磷酸、乳酸等）进入血液中后， HCO_3^- 即与它们结合生成 H_2CO_3 分子， H_2CO_3 分子被血液带到肺部并以 CO_2 的形式排出体外；

而人们吃的蔬菜和果类中含有柠檬酸钠(或钾)盐、磷酸氢二钠和碳酸氢钠等碱性盐类，它们在体内产生碱性，产生的碱进入血液后，血液中的 H^+ 即与它结合，而 H^+ 的消耗由 H_2CO_3 分子解离来补充，从而使血液的pH 值保持在一定范围内。



4.5、沉淀溶解平衡

沉淀溶解平衡：是一种可逆的**多相**解离平衡，即

束缚于固相中的正负离子会不断脱离固相表面进入溶液相，而已经溶解于液相的自由离子也会不断从液相回到固相表面结晶而析出。

当溶解和沉淀速率相同时即达到平衡。



一、溶度积常数



当溶解与结晶速度相等时，达到平衡状态

$$K^\ominus = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) / a(\text{AgCl}) \\ \approx [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

固体AgCl的 $a = 1$

稀溶液中Ag⁺和Cl⁻的活度系数几乎等于1

$$K^\ominus_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ 为一常数,}$$

该常数称为溶度积常数，用 K_{sp}^\ominus 表示。



$$\text{则 } K^{\theta}_{sp}(A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$



$$K_{sp} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$$



$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$



- 意义:
- ①在难溶电解质的饱和溶液中，温度一定时各离子浓度和标准浓度之比的乘积为一常数。
 - ②对于给定的难溶电解质，温度不同，溶度积常数也不相同：通常随温度升高而增大，但变化不大。
 - ③溶度积的数值反映了物质的溶解能力，与溶解度密切相关，但不能直接反映出该难溶电解质溶解度的大小。只有相同类型的化合物，才能用 K_{sp}° 比较溶解度的大小。在换算时要注意浓度单位：有关溶度积的计算，离子浓度单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



溶解度：对易溶物质通常用100g水中饱和时所含溶质的克数；
对难溶物则可用每升溶液中溶解的“物质的量”来表示。

溶解度小于 $0.01\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 的为“**难溶**”；

溶解度在 $0.01\sim 0.1\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 之间为“**微溶**”；

溶解度大于 $0.1\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 的为“**易溶**”。



例：AgCl 在25°C 时，每升饱和溶液中含 1.80×10^{-3} 克，求其溶度积。

$$\begin{aligned} \text{解：} [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ g} / 143.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1 \text{ L} \\ &= 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (1.25 \times 10^{-5})^2 = 1.56 \times 10^{-10}$$



例：在25°C时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.2 \times 10^{-11}$ ，

求其溶解度。

解： $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.2 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$

$$x = (K_{\text{sp}}^{\ominus} / 4)^{1/3} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{溶解度 } S &= (1.4 \times 10^{-4}) \times 58.3 = 8.2 \times 10^{-3} \text{ g / L} \\ &= 8.2 \times 10^{-4} \text{ g / 100g H}_2\text{O} \end{aligned}$$



AB型难溶电解质:

$$S = \sqrt{K_{sp}^{\theta}}$$

A₂B或AB₂型:

$$S = \sqrt[3]{K_{sp}^{\theta} / 4}$$

A₃B或AB₃型:

$$S = \sqrt[4]{K_{sp}^{\theta} / 27}$$

这里的溶
解度 s
的单位是
 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

简单换算公式只适用于少数在溶液中不发生副反应的情况。

溶解度极小，溶液的质量近似等于溶剂水的质量

例3：溶度积可由实验测定，也可由反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算。试计算298K时 AgCl 的 K_{sp}^\ominus

解：查表得 $\text{AgCl}(s) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110	76.98	-131.3
--	------	-------	--------

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= [\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+) + \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-)] - \Delta_f G^\ominus(\text{AgCl}) \\ &= (76.98 - 131.3) - (-110) = 55.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{sp}^\ominus$$

$$\ln K_{sp}^\ominus = \frac{-55.68 \times 10^3}{8.315 \times 298} = -22.47 \quad K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10}$$



定义离子积: 表示任何情况下离子浓度的乘积

$$Q_i = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$



据平衡移动原理，判断沉淀溶解平衡的移动。

①若 $Q_i > K_{sp}^\ominus$ ，过饱和溶液，有沉淀析出，相应离子的浓度减小，直到离子积等于其溶度积为止。

②若 $Q_i = K_{sp}^\ominus$ ，溶液恰好为饱和溶液，固态难溶电解质与溶液间达到溶解平衡，无沉淀析出。

③若 $Q_i < K_{sp}^\ominus$ ，不饱和溶液，无沉淀析出。

如溶液中有该电解质固体存在，则向沉淀溶解的方向进行直至饱和。



例：20mL $0.0020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 中加入10mL
 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 有无沉淀生成？

解： $Q_i = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$
 $= (0.020 \times 10 / 30) \times (0.0020 \times 20 / 30) =$
 8.9×10^{-6}

查表知： $K_{sp}^\ominus = 1.08 \times 10^{-10}$

所以 $Q_i > K_{sp}^\ominus$ 有沉淀析出



2. 沉淀的生成和溶解

根据溶度积规则，向电解质溶液中加入某种沉淀剂，使其中某电解质的离子积大于溶度积，则有该难溶电解质的沉淀析出。

沉淀物的溶解度、沉淀剂的浓度和试剂的用量等均影响沉淀的生成。溶液中沉淀物的溶度积越小，沉淀越易完全。



若溶液中含有几种均能与加入的沉淀剂作用生成几种难溶电解质时，通常是最先达到沉淀析出条件的难溶电解质首先析出。

在同一溶液中，两种或几种物质先后沉淀的过程，称**分步沉淀**。

利用分步沉淀，可以实现离子的分离。两种难溶电解质的溶度积相差越大，分离得越完全。



在讨论沉淀生成时，往往遇到多个平衡共处于一个体系之中。因此在同一溶液中各种离子的平衡是同时建立的，所涉及多重平衡的离子，其浓度必须同时满足几个平衡。



例：向 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中滴加 AgNO_3 溶液，

求：① 开始有 Ag_2CrO_4 沉淀生成时的 $[\text{Ag}^+]$?

② 若要将 CrO_4^{2-} 沉淀完全， $[\text{Ag}^+]$ 需要多大?

解：①

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}^{\theta}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-3}}} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



②一般来说一种离子与沉淀剂生成沉淀物后，在溶液中残留量不超过 1.0×10^{-5} 时，即可认为该离子已被完全沉淀。

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}^{\theta}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-5}}} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在定性分析中，溶液中残留量不超过 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，认为该离子已被完全沉淀。

在定量分析中，溶液中残留量不超过 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，认为该离子已被完全沉淀。

同类型的难溶盐，其 K_{sp} 越小，沉淀后溶液中残留离子浓度越小。



同离子效应和盐效应

在难溶强电解质溶液中加入与其具有相同离子的强电解质，使难溶电解质溶解度减小，被称为**同离子效应**。

若加入可溶性强电解质，则溶液中离子总数骤增，使得难溶电解质解离出的离子活度降低，其乘积小于 K_{sp}° ，所以难溶性电解质继续溶解以保持平衡，于是难溶电解质的溶解度增大，为**盐效应**。盐效应引起难溶性电解质溶解度的变化很小，一般可忽略。



例：足量的AgCl固体放在1L纯水中，溶解度是多少？若放在1L $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中，溶解度又是多少？

解：在纯水中 $\text{AgCl (s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

起始浓度	0	0
------	---	---

平衡浓度	s	s
------	---	---

则： $K_{sp}^{\ominus} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2 = 1.8 \times 10^{-10}$;

$$s = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



沉淀剂的用量

根据同离子效应，添加过量的沉淀剂，可使沉淀趋于完全。但沉淀剂的用量也要适量。



如 PbSO_4 中加入 Na_2SO_4 对其溶解度的影响 (实验值)。

Na_2SO_4 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.010	0.040	0.10	0.20
PbSO_4 溶解度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.5 $\times 10^{-4}$	1.6 $\times 10^{-5}$	1.3 $\times 10^{-5}$	1.6 $\times 10^{-5}$	2.3 $\times 10^{-5}$

同离子效应为主

盐效应为主

沉淀剂一般过量 20% ~ 50%



沉淀剂过量有时会因为配位化合物的生成或酸式盐的生成而促使沉淀物溶解。

如AgCl在NaCl中的溶解度。

NaCl浓度/ mol·L ⁻¹	0	3.4e-3	9.2e-3	3.6e-2	3.5e-1	5.0e-1
AgCl溶解度 / mol·L ⁻¹	1.25e-5	7.2e-7	9.1e-7	1.9e-6	1.7e-5	2.8e-5

有[AgCl₂]⁻
生成而溶解



同时沉淀剂的解离程度也影响沉淀的生成:

如沉淀 Mg^{2+} 为 $Mg(OH)_2$ 用强碱如 $NaOH$ 为沉淀剂的效果, 比用弱碱如 $NH_3 \cdot H_2O$ 为沉淀剂的效果大得多。



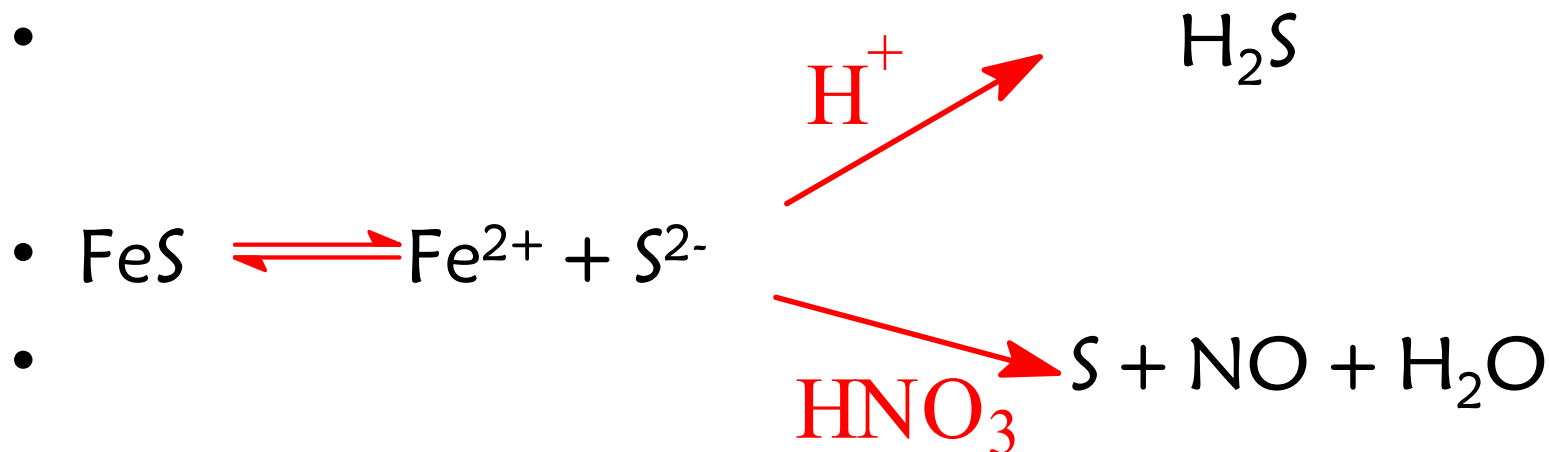
(2) 沉淀的溶解

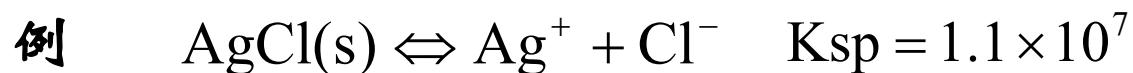
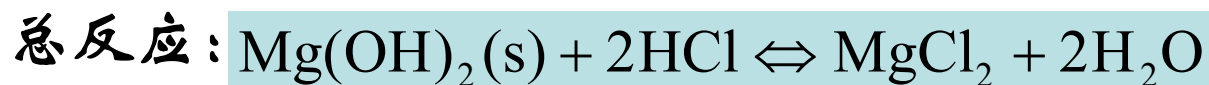
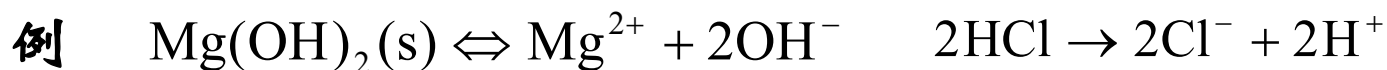
当 $Q < K_{sp}$ 时沉淀发生溶解，使 Q 减小（设法使离子浓度降低）的方法有

(1) 利用氧化还原方法降低某一离子的浓度。

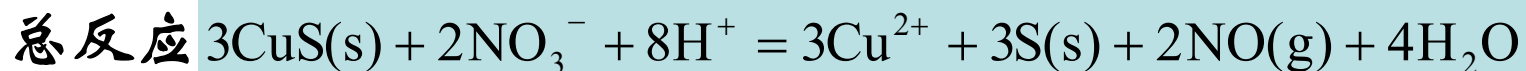
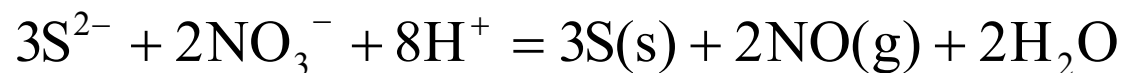
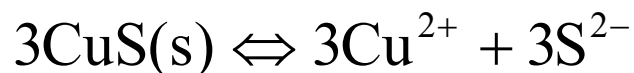
(2) 生成弱电解质。

(3) 生成配合物。 HgI_2 和 HgI_4^{2-} ， $AgCl$ 和 $Ag(NH_3)^{2+}$





例 $\text{CuS}(\text{s})$ 不溶于 HCl , 但溶于 HNO_3 :





例：向含有KCl、KI 各 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液中，逐滴加入沉淀剂 AgNO_3 溶液。

哪种离子先沉淀？

氯离子开始沉淀时溶液中碘离子的浓度是多少？

$$\text{已知 } K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16},$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10}$$



解：AgI开始沉淀时需要的

$$[\text{Ag}^+] = 1.5 \times 10^{-16} / 0.01 = 1.5 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

AgCl开始沉淀所需要的

$$[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此 AgI 首先沉淀。



待到AgCl也同时沉淀时，对两者均为饱和溶液，
均应满足它们的溶度积。同时在同一溶液中，Ag⁺
浓度应当相等，则上两式可写为：

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{K_{sp}^\theta(AgCl)}{K_{sp}^\theta(AgI)} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-16}} = 1.1 \times 10^6$$

即I⁻消耗至溶液中Cl⁻浓度比I⁻浓度大1.1×10⁶
倍时，AgCl才能开始沉淀。



此時的濃度也可據此算出。

因為 $[\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{I}^-] = 0.01 / 1.1 \times 10^6 = 9.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

或者 Cl^- 開始沉淀時的

$$[\text{Ag}^+] = 1.6 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

則此時溶液中 $[\text{I}^-] = 1.5 \times 10^{-16} / 1.6 \times 10^{-8}$

$$= 9.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

若溶液中 $[\text{Cl}^-] > 1.1 \times 10^6 [\text{I}^-]$ ，則先生成 AgCl 沉淀。



例：如果溶液中 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 的浓度都为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，
利用生成氢氧化物使 Fe^{3+} 定量沉淀完全而使
 Mg^{2+} 不沉淀的条件是什么？

解： $Fe(OH)_3$ 的 $K_{sp}^\ominus = 4.0 \times 10^{-38}$ ；

$Mg(OH)_2$ 的 $K_{sp}^\ominus = 1.8 \times 10^{-11}$

Fe^{3+} 沉淀完全时：

$$[OH^-] = \sqrt[3]{K_{sp} / [Fe^{3+}]} = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-38}}{1.0 \times 10^{-5}}} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$pOH = 10.8$ 则 $pH = 3.2$



而 $Mg(OH)_2$ 开始沉淀时:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{sp} / [Mg^{2+}]} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.10}} = 1.3 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

$$pOH = 4.9 \quad \text{则} \quad pH = 9.1$$

可见当 $pH = 9.1$, $Mg(OH)_2$ 开始沉淀时, Fe^{3+} 早已沉淀完全。

因此控制 pH 值在 $3.2 \sim 9.1$ 之间, 即可让 Fe^{3+} 沉淀完全而 Mg^{2+} 不发生沉淀, 从而达到将二者分离的目的。

表 10-12 一些金属离子在不同浓度时生成氢氧化物所需的pH值

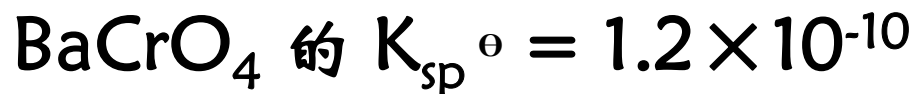
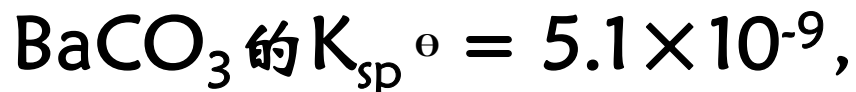
离子	$c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$					K_{sp}^{\ominus}
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5} (沉淀完全)	
Fe^{3+}	1.9	2.2	2.5	2.9	3.2	4.0×10^{-38}
Al^{3+}	3.4	3.7	4.0	4.4	4.7	1.3×10^{-33}
Cr^{3+}	4.3	4.6	4.9	5.3	5.6	6.0×10^{-31}
Cu^{2+}	4.7	5.2	5.7	6.2	6.7	2.2×10^{-20}
Fe^{2+}	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	8.0×10^{-16}
Ni^{2+}	7.2	7.7	8.2	8.7	9.2	2.0×10^{-15}
Mn^{2+}	8.1	8.6	9.1	9.6	10.1	1.9×10^{-13}
Mg^{2+}	9.1	9.6	10.1	10.6	11.1	1.8×10^{-11}

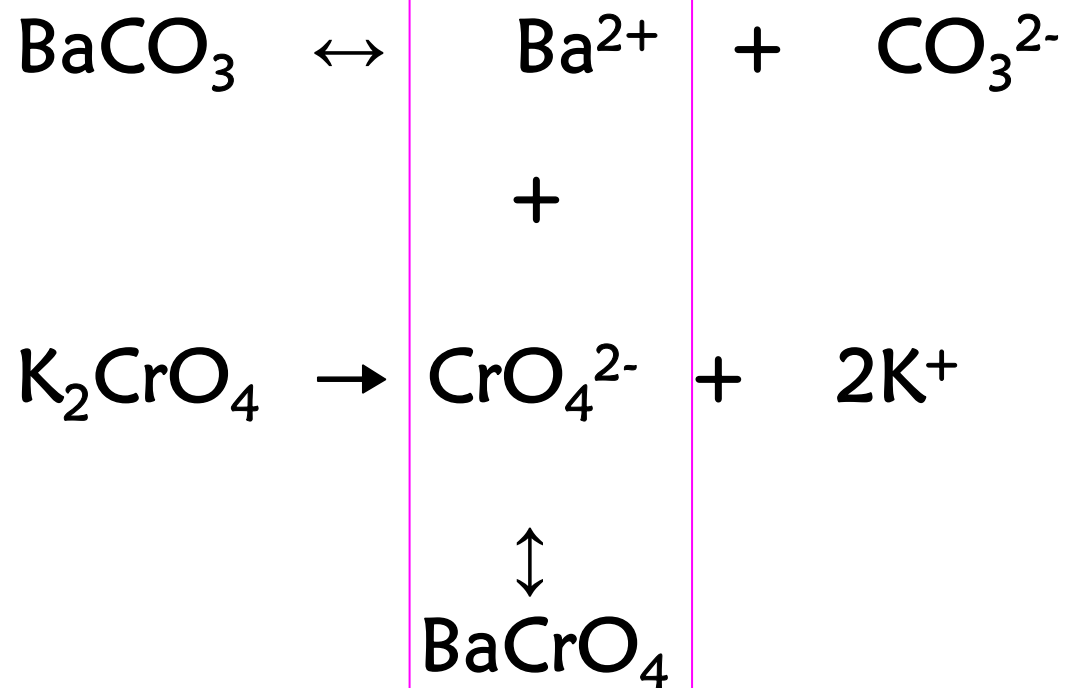


沉淀的转化

定义：向含有某一沉淀的溶液中，加入适当的试剂，使之转化为另一种沉淀。

如：白色 BaCO_3 粉末加入淡黄色的 K_2CrO_4 溶液，搅拌沉降后，得到无色的溶液和淡黄色沉淀。







由一种难溶物质转化为更难溶物质的过程比较容易。

若上述两种沉淀同时存在，则：

$$[\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}] = 1.2 \times 10^{-10} / 5.1 \times 10^{-9} = 0.02$$

即只要 $[\text{CrO}_4^{2-}] > 0.02 [\text{CO}_3^{2-}]$ ，则 BaCO_3 就会转变为 BaCrO_4

反之，由一个溶解度较小的物质转化为溶解度较大的物质，较为困难。上例中只有保持

$[\text{CO}_3^{2-}] > 50 [\text{CrO}_4^{2-}]$ 时，才能使 BaCrO_4 转化为 BaCO_3



应用：沉淀的转化可应用于分离混合物质、
废水处理，锅垢处理等方面。



$$\text{即: } x / (1.5-x) = 0.022$$

$$\text{得: } [\text{SO}_4^{2-}] = x = 0.032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

在0.15L 溶液中含有 SO_4^{2-} 的量为:

$$0.032 \times 0.15 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

相当于有 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的 BaSO_4 被转化掉。

故被转化掉的 BaSO_4 的质量为

$$4.8 \times 10^{-3} \times 233 = 1.1\text{g}$$



例：锅炉中的锅垢中含有的 CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 ,
 MgSO_4 , 其中 CaSO_4 不易用一般方法溶解清除,
能否利用 CaCO_3 的溶度积 (8.7×10^{-9}) 小于 CaSO_4
溶度积 (2.45×10^{-5}) 进行清除?

答： $\text{CaSO}_4(s) + \text{CO}_3^{2-}(aq) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$

$$K^\theta = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_{sp}^\theta(\text{CaSO}_4)}{K_{sp}^\theta(\text{CaCO}_3)} = \frac{2.45 \times 10^{-5}}{8.7 \times 10^{-9}} = 2.8 \times 10^3$$

沉淀转化的平衡常数越大，转化越易实现。



阅读文献:

- 1 刘昆元, 刘湘兰. 怎样计算混合溶液的pH值. 化学通报, 1982, (10): 59
- 2 赵梦月. 多重平衡原理在无机化学上的应用. 化学通报, 1983, (2): 39
- 3 汪群拥, 尹占兰. 略谈现代酸碱理论的发展. 大学化学, 1991, (1): 13
- 4 戴安邦. 软硬酸碱概念及其规则. 化学通报, 1978, (1): 26
- 5 侯廷武, 徐洁. 质子理论的有力佐证. 大学化学, 1986, (3): 33
- 6 严宣申. 弱电解质电离平衡中的几个问题. 化学教育, 1983, (3): 1
- 7 吕余庆. 为什么用一种物质也能配成缓冲溶液. 化学通报, 1988, (4): 10
- 8 朱文祥. 缓冲溶液的机制——关于征答(17)的应答综述. 大学化学, 1991, (4): 47
- 9 应礼文. 阿累尼乌斯与电离理论. 大学化学, 1987, (5): 55
- 10 高鸿. 分析化学: “酸碱质子理论”, “活度和活度系数”, “标准缓冲溶液pH值的测定”, 福州: 福建科学技术出版社, 1988
- 11 彭崇慧. 酸碱平衡的处理(修订本), 北京: 北京大学出版社, 1982
- 14 李克安. 多元酸分步滴定的可行性研究. 大学化学, 1993, 8(1): 15
- 15 余兴华. 计算两性溶液时应注意的一个问题. 大学化学, 1987, 2(1): 56
- 20 石秀梅, 田语林. 弱酸及其共轭碱溶液pH值得关系. 大学化学, 1998, (1): 51
- 21 孙家跃. 标度二元氧化物酸碱性质的新方法. 化学通报, 1991, (2): 19.
- 22 雷秀斌, 梅平, 秦子斌. 阳离子和氢氧化物在水溶液中的酸碱性. 化学通报, 1987, (7): 42