

第4章 溶液中的化学平衡

第一节 电离平衡与酸碱

一 基本概念与质子平衡式书写

0. 基本概念

① 酸碱质子理论

酸	能够给出质子 (H^+) 的物质	酸 $HA \rightarrow H^+ + \text{共轭碱 } A^-$
碱	能够接受质子 (H^+) 的物质	碱 $B^- + H^+ \rightarrow \text{共轭酸 } HB$
两性物质	既能给出质子, 又能接受质子的物质	

- 酸碱反应的实质是质子转移 $HA + B^- \rightarrow A^- + HB$ 强酸强碱 \rightarrow 弱酸弱碱
- 酸越强, 其共轭碱越弱; 碱越强, 其共轭酸越弱

② 水的解离

- 水解离生成水合氢离子和氢氧根

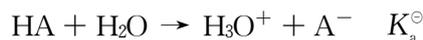


水离子积 K_w^\ominus 纯水解离反应的平衡常数, $25^\circ C$ 下为 10^{-14}

- 结论: $25^\circ C$ 的水溶液中必有 $c(H_3O^+)c(OH^-) = 10^{-14}$

③ 弱电解质的解离

- 弱电解质在水中的解离可以视为与水发生酸碱反应, 其平衡常数大小代表酸碱性强弱



解离常数 弱酸解离成对应离子和 H^+ 的平衡常数 K_a^\ominus
弱碱解离成对应离子和 OH^- 的平衡常数 K_b^\ominus

- 共轭酸碱对 $K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus$ · 多元弱酸弱碱在水中逐步解离 (一个反应解离出一个 H^+)

1. 质子平衡式书写

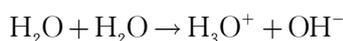
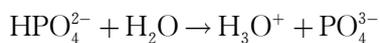
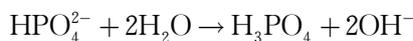
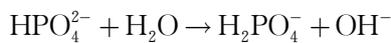
质子平衡式 描述酸碱反应中质子迁移守恒的式子

- ① 写出假设不发生任何质子迁移时, 溶液内含有的会得失质子的离子和溶剂, 作为参照物
- ② 写出从参照物出发得失质子生成产物的反应式
- ③ 用这些产物的浓度表示出得失质子的浓度
若参照物获得/失去 n 个质子生成 A , 则这部分获得/失去的质子量为 $n \cdot c(A)$
- ④ 得到“得质子浓度 = 失质子浓度”的等式, 即质子平衡式

例 1 写出 Na_2HPO_4 在水中解离的质子平衡式

解 假设只有盐全部电离, 不发生任何质子迁移, 则体系中有 Na^+ 、 HPO_4^{2-} 和 H_2O

其中 HPO_4^{2-} 和 H_2O 会发生质子迁移, 可能的情况如下:



以上就是质子的所有传递情况, 现在来分析

· 获得了质子的物质有 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 、 H_3O^+

其中 H_2PO_4^- 、 H_3O^+ 获得 1 个质子, H_3PO_4 获得 2 个, 因此获得的 H^+ 浓度应该为

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

· 给出了质子的物质有 OH^- 和 PO_4^{3-} , 均获得 1 个质子, 因此给出的 H^+ 浓度应该为

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{PO}_4^{3-})$$

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

二 溶液酸碱度、解离度计算

1. 解离度

解离度

$$\alpha = \frac{\text{已解离分子数}}{\text{原有分子数}}$$

· 与解离常数以及弱电解质浓度有关, 浓度越稀, 解离度越大

2. 溶液酸度计算

· 计算一元弱酸/弱碱及其盐的混合物 (即同离子效应) 的 pH

同离子效应 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, 使弱电解质解离度降低

pH

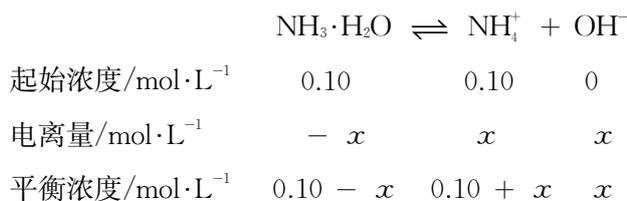
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

方法:

- ① 写出弱酸或弱碱的电离方程式, 列三段式, 设电离出的 H^+ 为 x
- ② 由于电离度往往很低, $x \rightarrow 0$, 因此所有的“常数 $\pm x$ ”都可以略去 x
- ③ 列出平衡常数表达式, 求解出 x , 进而计算 pH

例 2 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入固体 NH_4Cl , 使其浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算溶液 pH 及 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离度

解 设 $c(\text{OH}^-) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 列三段式



$$\text{则 } K_b^\ominus = \frac{x(0.10+x)}{0.10-x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore c_0 / K_b^\ominus = 0.100 / (1.8 \times 10^{-5}) > 500$$

$$\therefore 0.10 - x \approx 0.10 \quad \text{且} \quad 0.10 + x \approx 0.10$$

$$\therefore \frac{x(0.10+x)}{0.10-x} \approx x = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{即} \quad c(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 + \lg c(\text{OH}^-) = 14 - 4.74 = 9.26$$

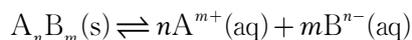
$$\alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 1.8 \times 10^{-2}\%$$

第二节 沉淀溶解平衡

一 溶度积与溶解度

1. 溶度积

- 难溶电解质 $A_n B_m$ 实际上会有部分溶解，当溶液达到饱和时，并形成动态平衡：



该反应的平衡常数称为溶度积常数

溶度积常数

$$K_{\text{sp}}^\ominus = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

2. 溶度积与溶解度的换算

溶解度 s 宏观上溶解于溶液中的难溶电解质的量

- 用溶解度 s (单位: mol/L) 表示出溶液中相关离子的浓度
- 列出溶度积表达式, 求解

3. 溶度积规则

离子积 Q_i 任一时刻的 $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$

溶度积规则

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_i > K_{\text{sp}}^\ominus \quad \text{生成沉淀} \\ Q_i = K_{\text{sp}}^\ominus \quad \text{饱和溶液} \\ Q_i < K_{\text{sp}}^\ominus \quad \text{沉淀溶解} \end{array} \right.$$

- 沉淀溶解平衡同样有“同离子效应”和“盐效应”

例 1 已知 25°C 下 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -55.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求：

(1) AgCl 的溶度积；(2) AgCl 在水中的溶解度；(3) AgCl 在 0.01 mol/L NaCl 溶液中的溶解度；

解 (1) 由 $RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus = -(-\Delta_r G_m^\ominus)$ ，计算得 $K_{\text{sp}}^\ominus = 1.7 \times 10^{-10}$

(2) 设溶解度为 s ，则有



平衡浓度 s s

因此 $s^2 = K_{\text{sp}}^\ominus = 1.7 \times 10^{-10}$ ，解得溶解度 $s = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) 同样设溶解度为 s ，此时



平衡浓度 s $s + 0.01$

由于 $0.01 / K_{\text{sp}}^\ominus > 500$ ，因此 $s + 0.01$ 近似为 0.01

因此 $0.01s = K_{\text{sp}}^\ominus = 1.7 \times 10^{-10}$ ，解得溶解度 $s = 1.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第三节 配位解离平衡

一 稳定/解离平衡常数

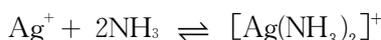
稳定常数 K_f^\ominus 配离子形成反应“形成体 + 配体 \rightarrow 配离子”的平衡常数

解离常数 K_d^\ominus 配离子解离反应“配离子 \rightarrow 形成体 + 配体”的平衡常数

两者间关系为 $K_f^\ominus \cdot K_d^\ominus = 1$

例 4 在 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子溶液中加入 KBr 溶液使 KBr 浓度为 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，问是否有 AgBr 沉淀生成？已知 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.12 \times 10^7$ ， $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$ 。

解 设解离生成 $c(\text{Ag}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则



平衡浓度 x $2x$ $0.1 - x$

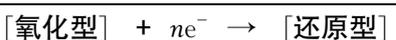
因此 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{x \cdot 2x}{0.1 - x} = 1.12 \times 10^7$ ，由 K_f^\ominus 极大，因此 $0.1 - x$ 近似为 0.1

解得 $x = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

因此沉淀反应的离子积 $Q_i = 1.3 \times 10^{-3} \times 0.10 = 1.3 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr})$

\therefore 有沉淀产生

电极反应 两个电极上发生的氧化/还原半反应，属于每个氧化还原电对[氧化型]/[还原型]：



正负极的电极反应相减消去电子后，得到电池反应

注意：若其它没有发生氧化还原的物质参与反应，也要写进去

3. 电池表示、电池反应以及电极反应之间的转换

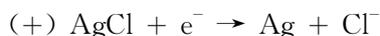
- 找出两组氧化/还原电对，确定核心元素的氧化数
- 写电极反应 写出 [氧化型] + $ne^- \rightarrow$ [还原型] 的形式
 - 根据电子守恒（等于总的氧化数变化数）调整电子数量
 - 根据原子守恒补充已知的相关物质并配平
- 写电池反应 将两个电极反应相减，消去电子即可
- 写电池符号 注意将不同相用竖线分开，注意惰性电极、并标出浓度、分压

例 1 已知原电池(-) Pt(s)|H₂(g, 100kPa)|HCl(0.1mol/L)|AgCl(s)|Ag(s) (+)，写出电极反应和电池反应

解 负极的相关物质为 H₂ (氧化数 0) 和 HCl (H 氧化数+1)，发生氧化反应

正极的相关物质为 AgCl (Ag 氧化数+1)，Ag (氧化数 0)，发生还原反应

因此电极反应



2 (+) - (-)，就得到了电池反应



二 电极电势相关计算

0. 电动势、电极电势与反应吉布斯自由能变之间的关系

电动势 1C 电子从原电池的负极经外电路移动到正极所做的电功，与反应的 G 变有关

标准电动势 温度 T ，所有溶质浓度 c^\ominus ，气体分压 p^\ominus 时，电池的电动势

电极电势 电极具有的相对电势值，与对应电极反应的 G 变有关

标准电极电势 温度 T ，所有溶质浓度 c^\ominus ，气体分压 p^\ominus 时，电极的电势

标准电极电势测定

规定标准氢电极的标准电极电势为 0

“标准氢电极作负极，待测电极作正极”的电池标准电动势作为待测电极的标准电极电势

① 电动势与 ΔG 的关系

电动势与电池反应 G 变的关系

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad \Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$$

n : 发生 1mol 反应所转移的电子摩尔数 F : 法拉第常数, 96500C/mol

② 电极电势与 ΔG 的关系

电极电势与电极反应 G 变的关系

$$\Delta_r G_m = -nFE_{(\pm)} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -nFE_{(\pm)}^\ominus$$

n : 发生 1mol 反应所转移的电子摩尔数 F : 法拉第常数, 96500C/mol

③ 电极电势与电动势的关系

电极电势与电动势的关系

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} \quad E^\ominus = E_{(+)}^\ominus - E_{(-)}^\ominus$$

· 电动势 $E > 0$, 反应正向进行; 反之则反向进行

注意事项

· 因为电动势和电极电势实质上是描述 1 库仑电子所获的能量, 因此是强度性质, 不能直接加和

④ 电动势与标准电动势的关系/电极电势与标准电极电势的关系

能斯特方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

· 对应反应的浓度商 (气体记分压, 液固不计数)

若是电动势, 则是电池反应的浓度商; 若是电极电势, 则是电极反应的浓度商

1. 标准电极电势计算

情景: 所求电极反应由其它反应叠加得到, 其他反应的电极电势或平衡常数已知

① 列出每个参数及其对应的反应

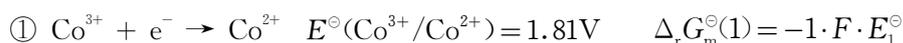
② 根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 等, 将所有的参数转换成 $\Delta_r G_m^\ominus$

③ 根据盖斯定律得到所求电极反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$

④ 最后根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ 将 $\Delta_r G_m^\ominus$ 转换为 E^\ominus !切忌直接由盖斯定律叠加电极电势, 必错!

例 2 已知 298.15 K 时 $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.81\text{V}$, $E^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28\text{V}$ 。计算 298.15K 时 $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co})$

解 列出所有相关的电极反应, 并表示出所有 $\Delta_r G_m^\ominus$



因此由 ③ = ① + ②: $\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2)$

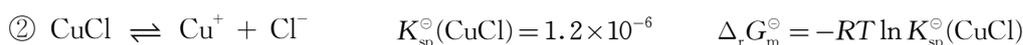
因此有 $-1 \cdot F \cdot E_1^\ominus - 2 \cdot F \cdot E_2^\ominus = -3 \cdot F \cdot E_3^\ominus$, 整理得到:

$$E_3^\ominus = \frac{E_1^\ominus + 2E_2^\ominus}{3} = 0.41\text{V}$$

显然, 如果只看③=①+②然后认为 $E_3^\ominus = E_1^\ominus + E_2^\ominus$, 那就寄了

例 3 已知 298.15 K 时 $E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52\text{V}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$, 计算 298.15K 时 $E^\ominus(\text{CuCl}/\text{Cu})$

解 以上参数对应的反应如下:

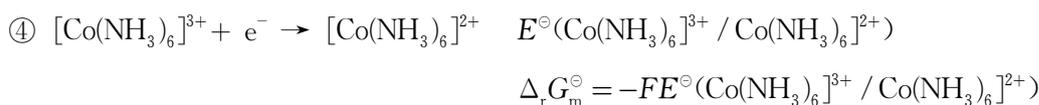
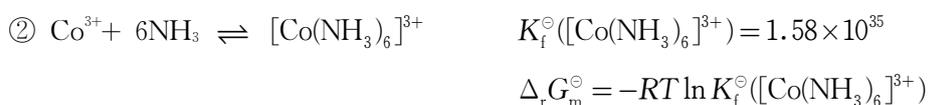


$$\text{由} \textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2}: -FE^\ominus(\text{CuCl}/\text{Cu}) = -RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) - FE^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})$$

$$\therefore E^\ominus(\text{CuCl}/\text{Cu}) = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) + E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.17\text{V}$$

例 4 已知 $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92\text{V}$, $K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 1.58 \times 10^{35}$, $K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1.29 \times 10^5$, 计算 $E^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$

解 以上参数对应的反应如下:



由④ = ① - ② + ③:

$$-FE^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = -FE^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) - RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$$

从而解得

$$\therefore E^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})}{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})} = 0.14\text{V}$$

2. 标准电动势计算

· 一般通过两个电极电势相减得到, 或通过反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 得到

例 5 根据 298.15K 时 $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.22\text{V}$ 以及例 2 所得, 计算反应 $\text{Co}^{3+} + 3\text{Cl}^- + 3\text{Ag} \rightarrow 3\text{AgCl} + \text{Co}$ 的标准电动势。

解 该反应分解为两个电极反应:



因此电池标准电动势为

$$E^\ominus = E_{(+)}^\ominus - E_{(-)}^\ominus = 0.41 - 0.22 = 0.19\text{V}$$

同样，千万不要看到电池反应 = (+) - 3(-) 就以为 $E^\ominus = E_{(+)}^\ominus - 3E_{(-)}^\ominus$

3. 电极电势与电动势计算

· 一般先得到标准电动势/标准电极电势后，由能斯特方程代入已知条件得到

例 6 保持标准氢电极中 H_2 的压强不变，将标准浓度的 HCl 换成 0.1mol/L 的 HAc 。已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$ ，求此时氢电极的电极电势。

解 由能斯特方程，电极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)/p^\ominus}{c^2(\text{H}^+)}$$

由已知条件， $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, $p(\text{H}_2) = p^\ominus$ ，还需要确定 H^+ 的浓度

由 HAc 电离平衡：



$$\text{平衡浓度} \quad 0.1 - x \approx 0.1 \quad x \quad x$$

$$\text{则 } \frac{x^2}{0.1} = K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}, \text{ 解得 } c^2(\text{H}^+) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$\text{因此 } E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 - \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{1}{1.8 \times 10^{-6}} = -0.17\text{V}$$