

第3章

水化学与水污染

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!

[首 页](#)

[上一页](#)

[下一页](#)

[末 页](#)



本章学习要求

- ❖ 了解溶液的通性。
- ❖ 明确酸碱的近代概念，酸碱的解离平衡和缓冲溶液的概念，掌握有关pH的计算；了解配离子的解离平衡及其移动；
- ❖ 掌握沉淀与溶解平衡、溶度积规则及其有关计算；
- ❖ 了解胶体的聚沉、保护及表面活性剂的结构和应用；
- ❖ 了解水体的主要污染物的来源及其危害。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

首 页

上一页

下一页

末 页

3



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）。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$m_B = n_B / w_A$$

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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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

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

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

$$x_A + x_B = 1$$

www.bjcugb.com

注意：无论有若干种物质，摩尔分数之和总是等于1。

北地人的精神家园！



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：

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

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

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！



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：

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

其中 x_B 是溶质B在溶液中的摩尔分数， p_A 是纯溶剂的蒸气压。若溶液的质量摩尔浓度为 m_B ，则

$$\begin{aligned}\Delta p &= p_A \cdot x_B = p_A \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx p_A \cdot \frac{n_B}{n_A} \\ &= p_A \cdot \frac{n_B}{\frac{w_A}{M_A}} = (p_A \cdot M_A) \cdot \frac{n_B}{w_A} = k \cdot m_B\end{aligned}$$

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!

式中， k 为只与溶剂性质有关的常数。



蒸气压下降的应用

测定溶质分子的相对摩尔质量

设质量为 W_B 的溶质溶于质量为 W_A 的溶剂中，则有：

$$\Delta p = p_A \cdot \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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：

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

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

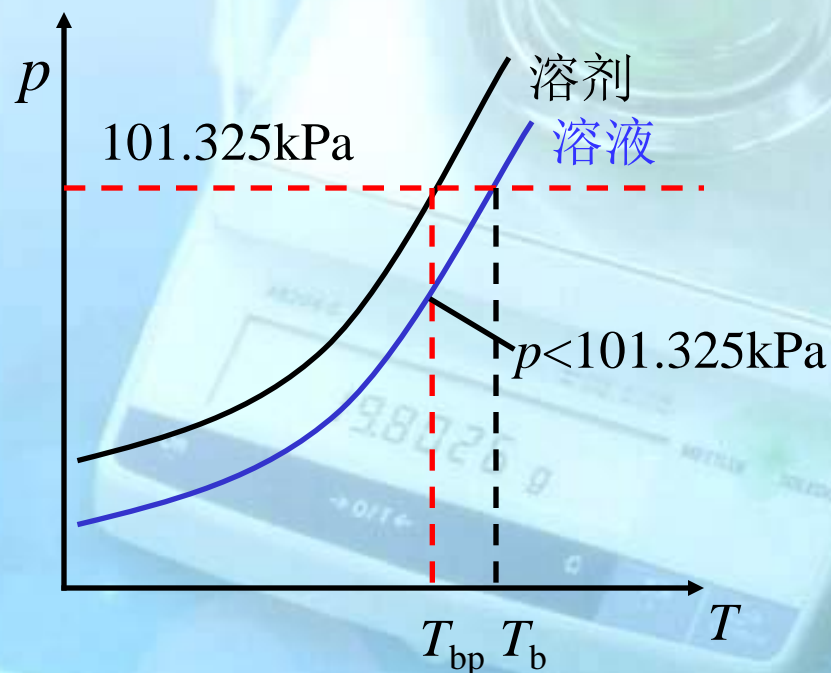


图3.1 沸点上升示意图



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

➤ 同种溶剂： $k_{\text{fp}} > k_{\text{bp}}$

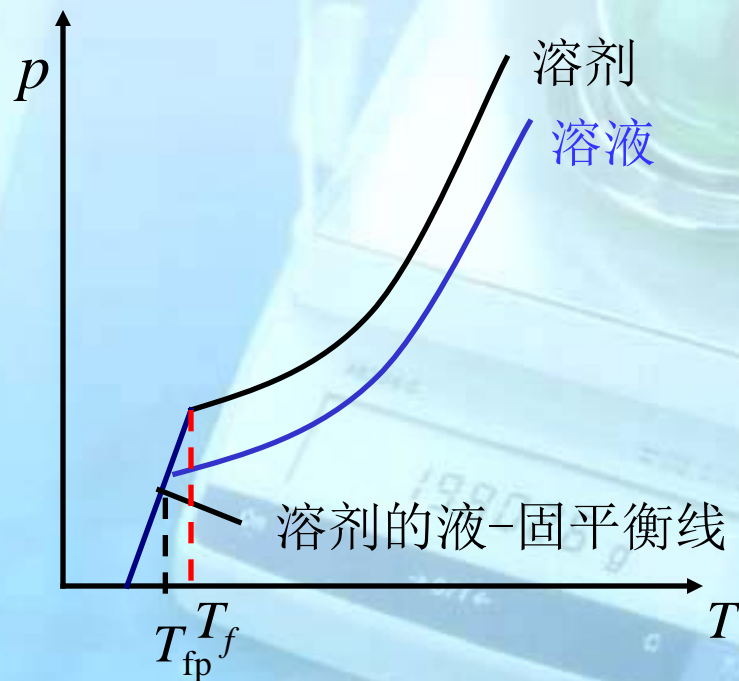


图3.2 凝固点下降示意图



3. 沸点和凝固点测定的应用

➤ 测定分子的相对分子质量

以凝固点下降应用较多。因为 $k_{fp} > k_{bp}$, $\Delta T_{fp} > \Delta T_{bp}$, 所以实验误差较小, 且凝固时有结晶析出, 易于观察。

当溶质的相对摩尔质量 M_B 很大时, 由于 ΔT_f 太小, 准确性差, 因此只适用于 M_B 较小的情况。

➤ 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。



➤ 冷冻剂工作原理

工业冷冻剂如在冰水中加氯化钙固体,由于溶液中水的蒸气压小于冰的蒸气压,使冰迅速熔化而大量吸热,使周围物质的温度降低。

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。又如自动灭火设备和蒸汽锅炉装置的伍德合金,熔点为 70°C ,组成为Bi: 50%、Pb: 25%、Sn: 12.5%、Cd: 12.5%。



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,

$$\Pi V = nRT \text{ 或}$$

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

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

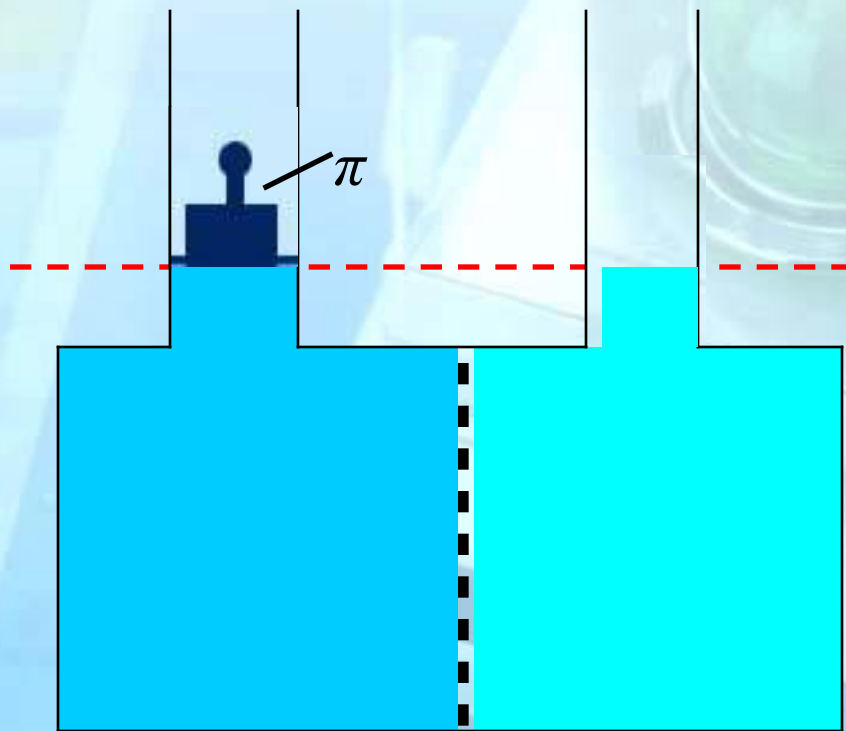


图3.3 溶液渗透压示意图



渗透压测定的应用

测定分子的相对分子质量

渗透压有较大数值，容易测定，因此可以准确测定化合物的相对摩尔质量。

例如：浓度为 $0.00100\text{mol kg}^{-1}$ 的某高分子物质（如蛋白质）的水溶液，其沸点升高的数值为 $\Delta T_{\text{fp}} = 0.00186\text{K}$ ，因此用沸点升高的方法测定是十分困难的。若用渗透压法，则

$$\begin{aligned}\pi &= cRT = (0.00100 \times 10^3 \times 8.314 \times 298.15) \text{ Pa} \\ &= 2.48 \times 10^3 \text{ Pa}\end{aligned}$$

此数值可以很精确地测定。

www.bjcu.edu.cn

北地论坛

北地人的精神家园！



等渗溶液与反渗透

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 mol dm^{-3} ）或5%的葡萄糖溶液（ 0.28 mol 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。

www.bjtu.edu.cn

北地论坛

北地人的精神家园！



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**。

思考: 为什么依数性定律不适用于浓溶液和电解质溶液?

答: 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?

www.bjcg5.com

北地论坛
北地人的精神家园

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。

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

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



附例3.1 将质量摩尔浓度均为 0.10 mol 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	$\text{蔗糖} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$
沸点	$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$
凝固点	$\text{蔗糖} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2$
渗透压	$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HAc} \rightarrow \text{蔗糖}$

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!



从部分电解质的 0.1mol kg^{-1} 溶液的凝固点下降数值与理论值的比较可以得到电解质溶液的偏差 i 值

电解质	实测 $\Delta T'_f / \text{K}$	计算 $\Delta T_f / \text{K}$	$i = \Delta T'_f / \Delta T_f$
NaCl	0.348	0.186	1.87
HCl	0.355	0.186	1.91
K_2SO_4	0.458	0.186	2.46
CH_3COOH	0.188	0.186	1.01

可以看出，产生的偏差有以下规律：

$\text{A}_2\text{B}(\text{AB}_2)$ 强电解质 > AB 强电解质 > AB 弱电解质 > 非电解质

思考：你还能举例说明电离理论的其他应用吗？

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！

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**。

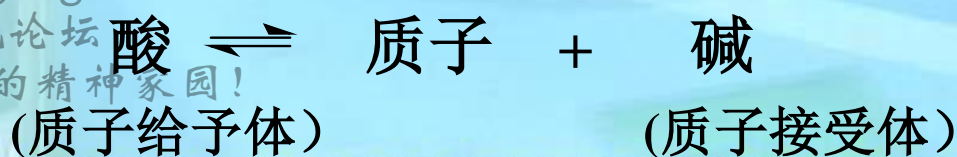
如在水溶液中



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：

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！

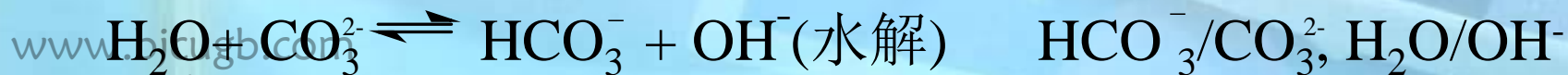
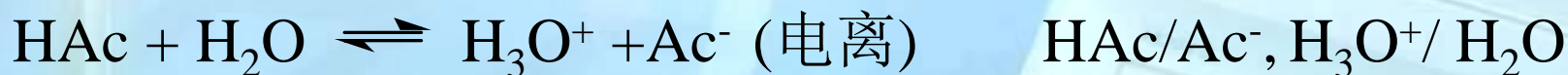




共轭酸碱概念

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



www.bjrb.com
北地论坛
北地人的精神家园！



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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

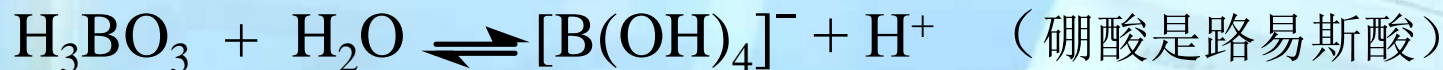


酸碱电子理论

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

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。

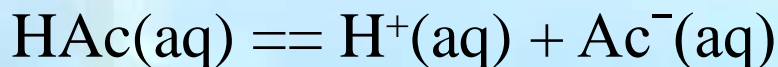
北地论坛
北地人的精神家园!



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。

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!
HF, H₂SO₃, HNO₂, H₃PO₄ 一般称为中强酸。



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 $c(1-\alpha)$ ca ca

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

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

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

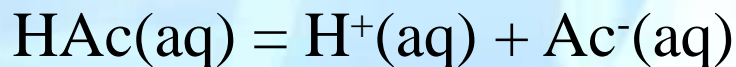
溶液的酸度(H^+ 离子浓度)常用pH表示, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+ / c^\ominus)$,

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 mol dm^{-3})的pH。

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



平衡浓度/ mol dm^{-3} $0.50 - x$ x x

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

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

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

$$x = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.5} = 2.97 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{H}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

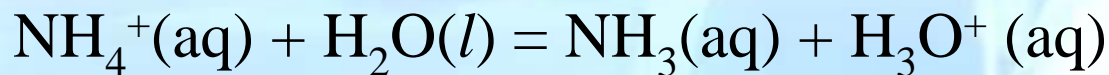
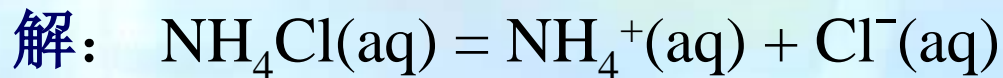
www.bjcugb.com
北地论坛

北地人的精神家园!

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

例题

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



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

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

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

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!



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:

一级解离: $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$

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

二级解离: $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$

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

三级解离: $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

www.bjcugb.com
北地论坛
北地人的精神家园!

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

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 $c(H^+) \approx c(HS^-)$ 。

www.bjcggb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

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 $0.0200 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{CO}_3$ 溶液中 H^+ 和 CO_3^{2-} 的浓度及 pH。

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

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

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



第一步解离生成的 H^+ 抑制了第二步解离, 因此

$$c(\text{H}^+) \approx c(\text{HCO}_3^-) \approx 9.27 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{a,2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c^\ominus} \approx c(\text{CO}_3^{2-}) / c^\ominus$$

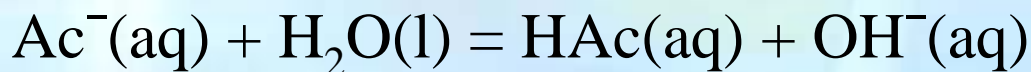
$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{a,2} c^\ominus = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

思考: 当 $K_{a,1} \gg K_{a,2}$ 时, 二价酸根的浓度是否都等于 $K_{a,2}$ 。



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



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

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

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

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

www.bjcugb.com

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: 对于共轲酸碱的概念, 若其共轲酸越强, 则其共轲碱越弱。此结论正确吗?

K_a 、 K_b 互成反比, 体现了共轲酸碱之间的强度对立统一的辩证关系。

思考2: 设有一个二元酸, 其一级和二级解离常数分别为 $K_{a,1}$ 和 $K_{a,2}$, 共轲碱的一级和二级解离常数分别为 $K_{b,1}$ 和 $K_{b,2}$, 它们之间有何关系?

已知 K_a 或 K_b , 可求共轲酸碱对中另一个碱或酸的 K_b 或 K_a 的值。在本题中, $K_{a,1} \cdot K_{b,2} = K_w$, $K_{a,2} \cdot K_{b,1} = K_w$ 。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!



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

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!

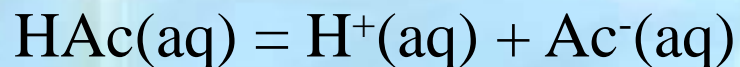


4. 缓冲溶液和pH的控制

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。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！

例题

例3.3 在 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ HAc溶液中加入一定量固体NaAc, 使NaAc的浓度等于 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, 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 $x \text{ mol dm}^{-3}$



起始浓度/ mol dm^{-3} 0.1 0 0.1

平衡浓度/ mol dm^{-3} $0.1-x$ x $0.1+x$

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

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

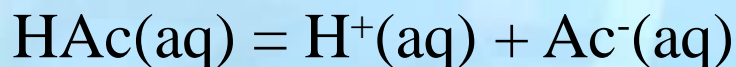
$$\alpha = x/c = 1.76 \times 10^{-5} / 0.1 = 0.018\%$$

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 $1.34 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 减少到 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (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：



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

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

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

www.bhgc.com
北地论坛
北地人的精神家园！

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

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！

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

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

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

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

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!

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

说明

计算结果表明, 50 cm^3 HAc-NaAc缓冲溶液中, 若加入少量的强酸(0.05 cm^3 1.0 mol dm^{-3} 的盐酸), 溶液的pH由4.76降至4.74, 仅改变0.02; 但若在 50 cm^3 纯水中加入 0.05 cm^3 1.0 mol dm^{-3} HCl 溶液, 则由于 H^+ 的浓度约为 0.001 mol 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 $\text{p}K_a$ 值:** 缓冲溶液的pH在其 $\text{p}K_a$ 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：

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

www.bingb.com
北地论坛
北地人的精神家园！



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

www.bjcugb.com
北地人的精神家园!

例题

附例3.6: 要配制 10cm^3 $\text{pH}=5$ 的HAc-NaAc缓冲液, 问需浓度为 1.0 mol dm^{-3} 的HAc和NaAc溶液各多少毫升?

解:
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$$
$$\lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = \text{p}K_a - \text{pH} = 4.75 - 5.0 = -0.25$$
$$\frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 0.562$$

由于两者浓度相同, 因此只需体积比和总体积满足:

$$V(\text{HAc})/V(\text{NaAc})=0.562 \quad \text{又} \quad V(\text{HAc}) + V(\text{NaAc}) = 10\text{cm}^3$$

$$\text{因此: } V(\text{HAc}) = 3.6\text{ cm}^3; \quad V(\text{NaAc}) = 6.4\text{ cm}^3$$

www.bjtu.cn

北地论坛

北地人的精神家园!



附例3.7:

1.比较同浓度 Na_2S , NaAc , NaCN , Na_2CO_3 溶液pH的大小。
(已知有关的 K_a , K_b)

2.定性比较 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 下列溶液的pH(根据化学知识)。

HAc , $\text{HAc} + \text{NaAc}$, H_3PO_4 , NaAc , Na_2CO_3 , NaOH

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

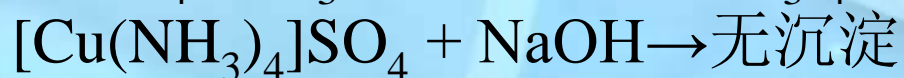
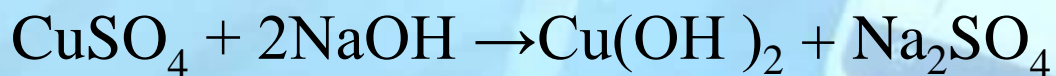


3.2.2 配离子的解离平衡

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它种离子（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



www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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

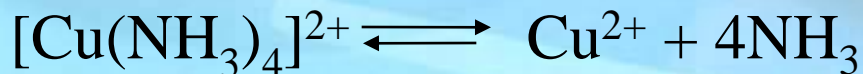


配离子类似于弱电解质，是难解离的物质，在水溶液中仅少量解离，并存在着解离平衡。

www.bjcugb.com

北地论坛

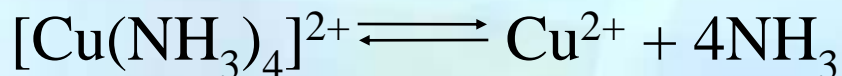
北地人的精神家园！





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:

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

www.bjcu.edu.com

北地论坛

北地人的精神家园!

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：

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

www.bjcugb.com

显然，
北地人的精神家园！

$$K_f = 1/K_i$$

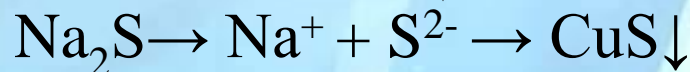


2. 配离子解离平衡的移动

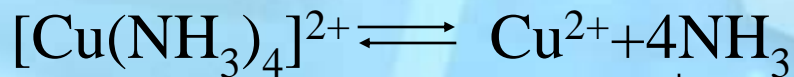
思考：在什么情况下可以促使配离子解离？

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



www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



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。

www.bjcugb.com

北地论坛

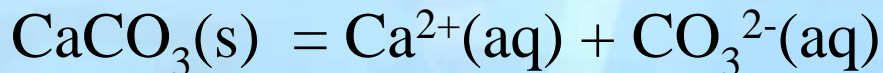
北地人的精神家园！



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。

北地论坛
北地人的精神家园!

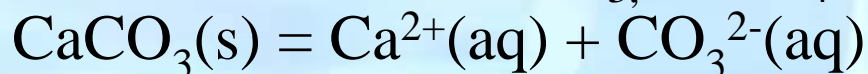


溶度积和溶解度的关系

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 $s \text{ mol dm}^{-3}$ 表示

AB型难溶物质，如 AgCl , CaCO_3 , BaSO_4 等，有



平衡浓度/ mol 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/ mol 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？

www.bjgl.cn 同类型的物质可以判断，不同类型时不能判断。

北地论坛
北地人的精神家园！



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	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt{K_s}$	$s = \sqrt[3]{K_s / 4}$

www.bjcugb.com

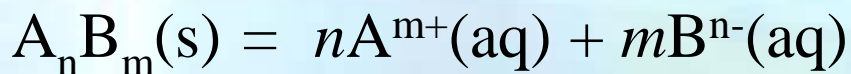
北地论坛

北地人的精神家园！



3.3.2 溶度积规则及其应用

1. 溶度积规则



Q_c 为任意状态下有关离子浓度的乘积即浓度商

$$Q_c = c(A^{m+})^n \cdot c(B^{n-})^m$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_c > K_s \text{ 有沉淀析出直至达饱和} \\ Q_c = K_s \text{ 溶解达平衡, 饱和溶液} \\ Q_c < K_s \text{ 无沉淀析出, 或沉淀溶解} \end{array} \right\} (3.20)$$

溶度积规则可用于判别沉淀的发生或溶解

www.北地论坛
北地人的精神家园!



2. 溶度积规则的应用

附例3.7: 废水中 Cr^{3+} 的浓度为 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$, 加入固体 NaOH 使之生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 设加入固体 NaOH 后溶液体积不变, 计算:

- 1) 开始生成沉淀时, 溶液 OH^- 离子的最低浓度;
- 2) 若要使 Cr^{3+} 的浓度小于 4.0 mg dm^{-3} ($7.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) 以达到排放标准, 此时溶液的pH最小应为多少?

解: 1) $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$

要生成沉淀时, $Q_c > K_s$, 设 $c(\text{OH}^-) = x$

$c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)^3 = 0.010x^3 > 6.3 \times 10^{-31}$, 得

$x > 4.0 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$

2) $7.7 \times 10^{-5} x^3 \geq 6.3 \times 10^{-31}$, 解得 $x \geq 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$

$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) < 8.7$, 即 $\text{pH} \geq 14 - 8.7 = 5.3$

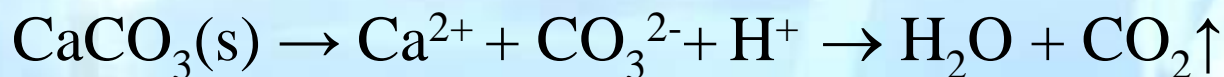


2. 沉淀的溶解

沉淀溶解的条件:

降低溶度积常数中相关离子的浓度, 使得 $Q_c < K_s$

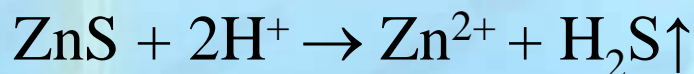
► 利用酸碱反应



$c(\text{CO}_3^{2-})$ 下降, $Q_c < K_s$, CaCO_3 溶解。

又如:

部分金属硫化物 FeS 、 ZnS 、 MnS 、 NiS 等能溶于稀酸:



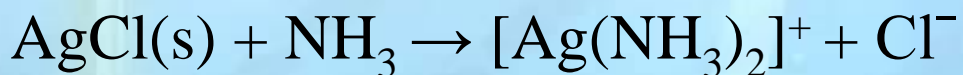


► 利用氧化还原反应

另有一些金属硫化物如 Ag_2S 、 CuS 、 PbS 等，其 K_s 太小，不溶于非氧化性酸，但可加入氧化性酸，极大地降低了 S^{2-} 离子的浓度，使之溶解。



► 利用络合（配位）反应



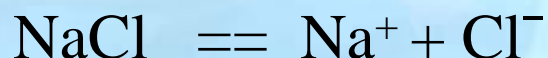
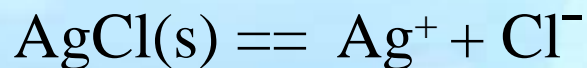
$c(\text{Ag}^+)$ 下降,使得 $Q_c < K_s$



3. 同离子效应

在难溶电解质饱和溶液中，加入含有与难溶物组成中相同离子的强电解质，使难溶电解质的溶解度降低的现象称为**同离子效应**。

同离子效应使得 $Q_c > K_s$ ，例如在AgCl饱和液中加入NaCl时，由于Cl⁻离子的大量存在，使AgCl的溶解度下降。



$c(\text{Cl}^-)$ 上升，使得 $Q_c > K_s(\text{AgCl})$ ，此时 $c(\text{Ag}^+)$ 下降即AgCl的溶解度下降。

思考:AgCl(s)在0.01mol.dm⁻³下列溶液中的溶解度比在水中大的是 (3)

www.btygh.com

北地论坛

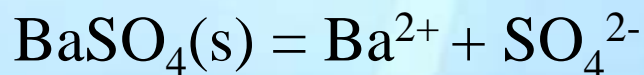
北地人的精神家园

(1)KCN (2)AgNO₃ (3)NH₃ (4)NaCl



附例3.8: 计算 BaSO_4 在 $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度，并与其在水中的溶解度比较。 $K_s(\text{BaSO}_4) = 1.08 \times 10^{-10}$

解: 设 $s \text{ mol dm}^{-3}$ 为 BaSO_4 在 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度



平衡浓度/ mol dm^{-3} s $s + 0.1$

$$K_s = s(s + 0.1) \approx 0.1s = 1.08 \times 10^{-10}$$

解得: $s = 1.08 \times 10^{-9}$

BaSO_4 在纯水中的溶解度为 $s_0 \text{ mol dm}^{-3}$

$$s_0 = \sqrt{K_s} = 1.04 \times 10^{-5}$$

溶解度降低了约 10^4 (一万) 倍。

www.bjgl.cn
北地论坛
北地人的精神家园!



同离子效应的应用

➤ 工业上生产 Al_2O_3 的过程



加入适当过量的沉淀剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，可以使溶液中 Al^{3+} 沉淀完全。

思考： 过量沉淀剂改为 NaOH 行吗？

➤ 铅用作阳极材料

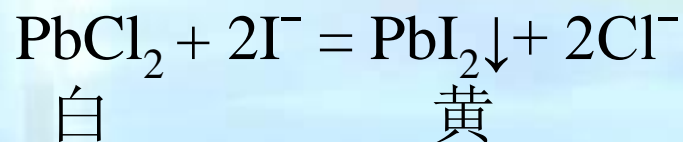
又如，在硫酸或硫酸盐介质中进行电镀或其他电化学处理时，常可以用廉价的铅电极取代昂贵的铂电极用作阳极材料。就是由于存在大量的硫酸根离子，因同离子效应使得铅电极表面的硫酸铅极难溶解。

www.bicugh.com
北地人
北地人的精神家园！



4. 沉淀的转化

一种沉淀向另一种更难溶的沉淀转化的过程称为沉淀的转化，如：



$$K_s(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5} \quad K_s(\text{PbI}_2) = 1.39 \times 10^{-8}$$

沉淀转化应用：

锅炉中的锅垢的主要成分为 CaSO_4 ($K_s = 7.10 \times 10^{-5}$), 由于 CaSO_4 不溶于酸，难以除去。若用 Na_2CO_3 溶液处理，可转化为更难溶但质地疏松、易溶于酸的物质—— CaCO_3 ($K_s = 4.96 \times 10^{-9}$)，从而可以容易地用醋酸等弱酸清除。在实际应用中用盐酸来代替醋酸。

www.bjdggh.com

北地论坛

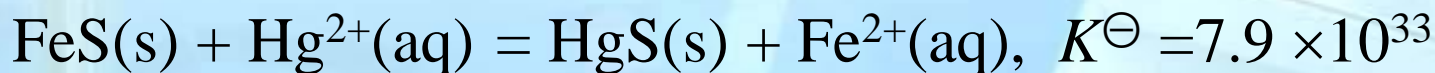
北地人的精神家园！



沉淀的转化的应用

废水处理

含 Hg^{2+} 废水可以用硫化物进行处理，但若用易溶硫化物如 Na_2S 等进行处理时，处理后的水中存在大量的硫离子，造成新的污染。利用沉淀转化的方法，如用 FeS 处理含 Hg^{2+} 废水，则可以解决这个问题。



因过量的 FeS 不溶于水，可以过滤除去。



3.4 胶体与界面化学

一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的系统称为**分散系统**，简称**分散系**。

分散系中被分散的物质称为**分散相**。

分散相所处的介质称为**分散介质**。

思考：用淀粉和水制成的淀粉糊是一种分散系统。请指出该分散系统中的分散相和分散介质。

在淀粉糊中，分散相是淀粉颗粒，分散介质是水。



3.4.1 分散系分类

❖ 按分散相粒子的大小分类:

- 分子分散体系: 分散相粒子的直径小于 10^{-9}m , 属于真溶液。例如氯化钠、葡萄糖等水溶液。
- 胶体分散体系: 分散相粒子的直径在 $10^{-9}\text{m} \sim 10^{-7}\text{m}$ 之间, 属于胶体。例如蛋白质、核酸等水溶液。
- 粗分散体系: 分散相粒子的直径大于 10^{-7}m , 易聚沉。例如牛奶, 豆浆, 泥浆等。

❖ 按胶体与水的亲合力分类:

➤ 憎液溶胶

分散相粒子与水的亲合力较弱, 如 AgI 胶体等。

➤ 亲液溶胶

分散相粒子与水的亲合力较强, 如蛋白质、淀粉等。

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园!



1. 胶体的结构

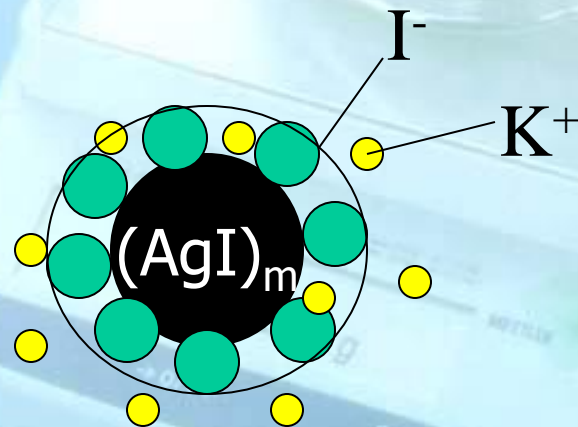
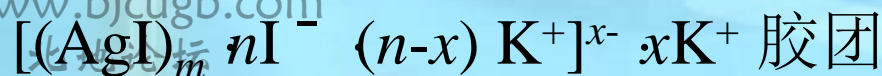
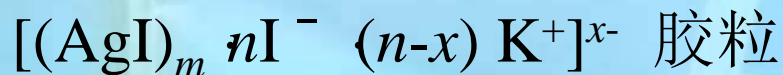
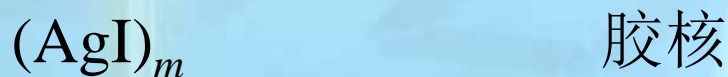
胶体的核心部分是不溶于水的粒子，称为**胶核**。胶核是电中性的。胶核上吸附了大量离子形成紧密层，称为**胶粒**。由于吸附的正、负离子不相等，因此胶粒带电。胶粒周围分散着与胶粒带相反电荷的离子(自然也有其它离子)。胶粒及其带相反电荷的离子构成胶体的基本结构单元——**胶团**。

以碘化银胶体为例：



过量的 KI 用作稳定剂

胶团的结构表达式：



附图3.4 胶体结构示意图

同一种胶体，胶粒的结构可以因制备方法的不同而不同。



2. 胶体的稳定性

思考：胶体的稳定性如何？

胶体是热力学不稳定系统。

但胶体能够长时间不发生沉降而稳定存在，原因主要有：

- 胶体粒子的布朗运动。
- 胶体粒子带有电荷，胶粒之间有很强的相互排斥。

胶体粒子带有电荷的原因：胶体是一高度分散的系统，胶体粒子的总表面积非常大，因而具有高度的吸附能力，并能选择性地吸附某种离子。

思考：在上例碘化银胶体的制备中，为何吸附 I^- 而不是 K^+ ？

答：在碘化银胶核的表面，碘化银优先吸附和组成有关的 I^- 。

www.bjcu.cn
北地论坛
北地人的精神家园！



3.4.2 胶体的聚沉与保护

❖ 胶体的聚沉

使胶粒聚集成较大的颗粒而沉降的过程称为胶体的聚沉。
促使胶体聚沉的因素有：

➤ **加入电解质**：电解质中带有与胶粒异号电荷的离子导致了溶胶的聚沉。

使溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度称为**聚沉值**，单位 mmol dm^{-3} 。电解质与胶粒异号电荷的离子的价数越高，聚沉效率越大，聚沉值越小。

➤ **将两种带异号电荷的溶胶混合**

➤ **加热**

❖ 胶体的保护

加入某些高分子化合物，如动物胶、蛋白质、淀粉等

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！

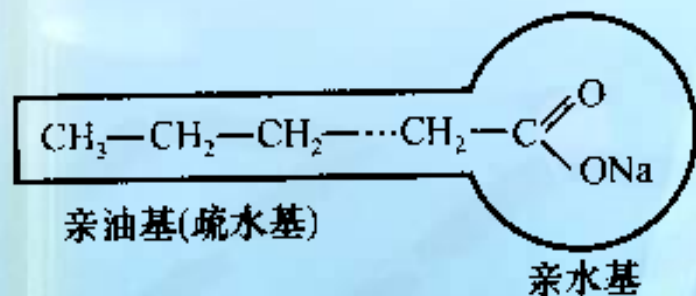


3.4.3 表面活性剂

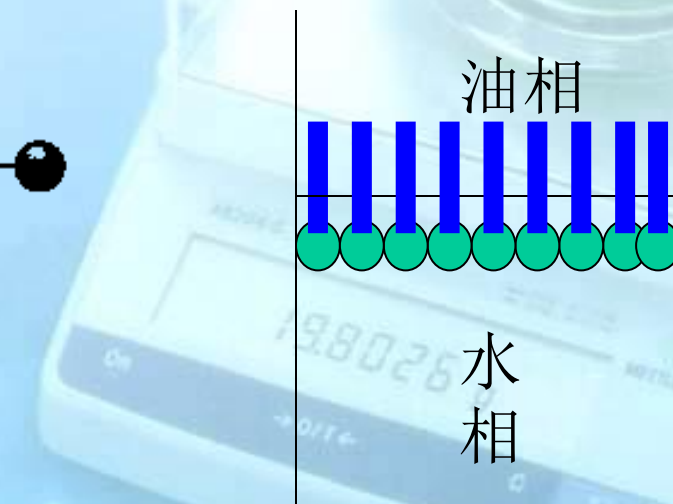
凡能显著降低两相之间表面张力的物质称表面活性剂。

表面活性剂的结构特点：

表面活性剂具有两类性质完全不同的基团：亲水基团和亲油基团（疏水基团）。



简化表示



双亲分子结构

表面活性剂在两相界面作定向排列。
使得两相之间的表面张力大大降低。

图3.5 表面活性剂在两相界面的排列



1. 表面活性剂分类

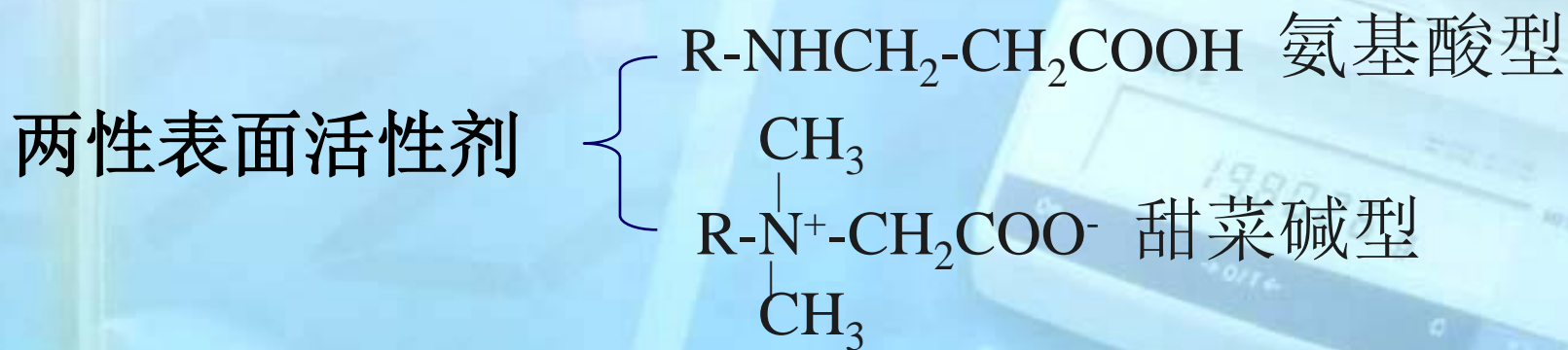
表面活性剂通常也按亲水基团的化学结构来分类，亲水基团是离子结构的称为**离子型**，亲水基团是共价结构的称为**非离子型**。

离子型表面活性剂又可分为**阳离子型**（亲水基团是阳离子）、**阴离子型**（亲水基团是阴离子）和**两性型**（亲水基团既有阳离子又有阴离子）表面活性剂。

显然阳离子型和阴离子型的表面活性剂不能混用，否则可能会发生沉淀而失去活性作用。



2. 表面活性剂举例



www.bcd709.com
北地论坛
北地人的精神家园!

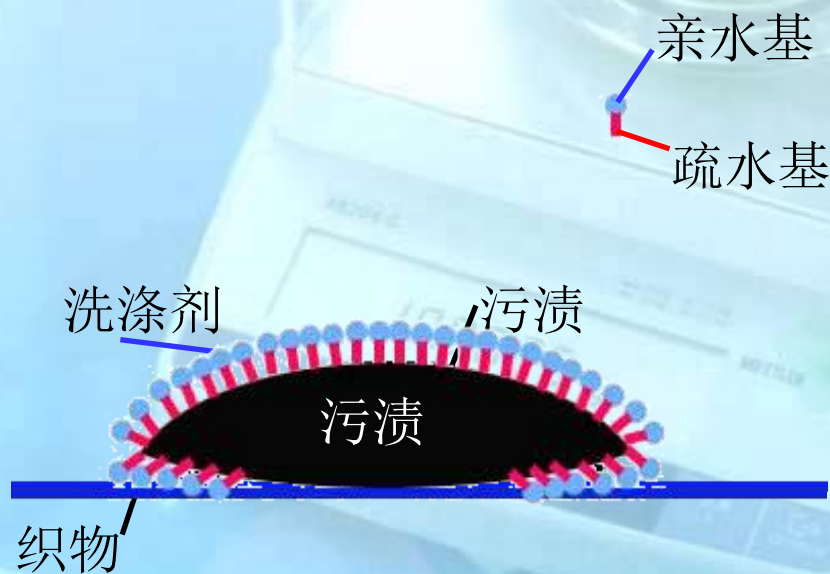


3. 表面活性剂的应用

➤ 洗涤作用

洗涤剂是一种使用面很广的表面活性剂。肥皂是最普通的一种。肥皂是包含17个碳原子的硬脂酸钠盐。

当洗涤剂用来洗涤衣服或织物上的油污时，由于亲油基与油脂类分子之间有较强的相互作用力而进入油污中。另一端的亲水基与水分子之间存在较强的作用力而溶于水，这样通过洗涤剂分子使水分子包围了油污，降低了油污与织物之间的表面(界面)张力，再经搓洗，振动便可除去织物上的油污。



附图3.6 洗涤剂的去污作用



➤ 乳化作用

两种互不相溶的液体，若将其中一种均匀地分散成极细的液滴于另一液体中，便形成乳状液。加入表面活性物质使形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。

若水为分散介质而油为分散相，即油分散在水中，称为水包油型乳状液，以符号O/W表示。例如，牛奶就是奶油分散在水中形成的O/W型乳状液。

www.npt.cn
北地论坛
北地人的精神家园！

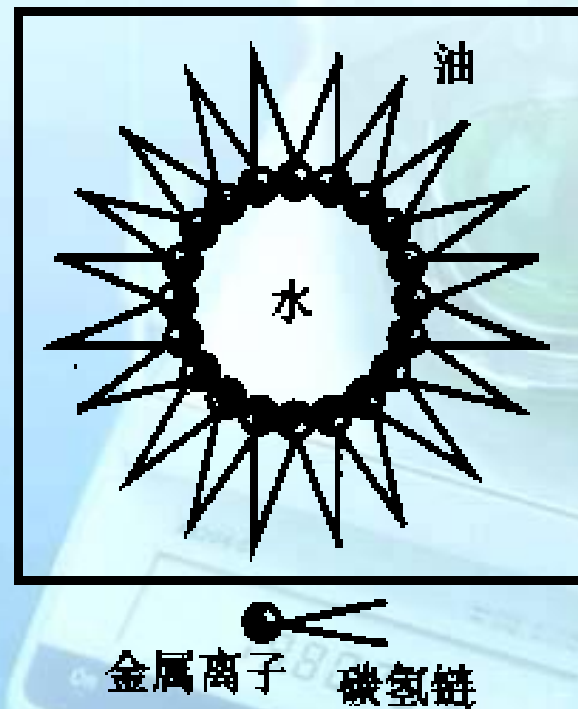


(a) O/W 型乳状液

图3.6 表面活性物质稳定乳状液示意图



若水分散在油中，则称为油包水型乳状液，以符号W/O表示。例如，新开采出来的含水原油就是细小水珠分散在石油中形成的W/O型乳状液。



(b) W/O型乳状液

图3.6 表面活性物质稳定乳状液示意图



乳化作用的应用

❖ 切削油

机械工业在高速切削时用乳化油作为冷却剂，具有导热性能好，润滑效果高且不沾工具等特点。

❖ 乳化燃油

内燃机应用含10%水的乳化燃油，燃烧效果不降低但能节省燃料。

❖ 农用杀虫剂

农业上用的杀虫剂一般都配制成O/W型乳状液,便于喷雾,可使少量农药均匀地分散在大面积的农作物上。同时由于表面活性剂对虫体的润湿和渗透作用也提高了杀虫效果。

❖ 其他

人体对油脂的消化作用就是因为胆汁(胆酸盐)可以使油形成O/W型乳状液面而加速消化。



乳化作用的破坏

思考：什么时候人们需要消除乳化现象？

在工业生产中也会遇到一些有害的乳状液。例如含水原油不仅可以促使石油设备腐蚀，而且不利于石油的蒸馏。因此必须设法破坏这种乳状液。

为要破坏有害的乳状液，可加入破乳剂。

破乳剂也是一种表面活性物质，其特点是有高的表面活性，但弱的成膜能力。能强烈地吸附于油-水界面上，以取代原来在乳状液中形成保护膜乳化剂，而生成一种新膜。这种新膜的强度低，较易被破坏。

异戊醇、辛醇、乙醚等是优良的破乳剂。

此外，还可利用升高温度、加入电解质以及高速离心等方法来破乳。



► 起泡作用

泡沫是不溶性气体分散于液体或熔融固体中所形成的分散系统。如肥皂泡沫(气体分散在液体中)、泡沫塑料、泡沫玻璃(气体分散在固体中)等。

机械搅拌液态水，这时进入水中的空气被水膜包围形成了气泡，但这些气泡不稳定。若对溶解了表面活性剂的水溶液进行搅拌使其产生气泡，就可以形成坚固的液膜，使泡沫能保持较长时间稳定地存在。这种能稳定泡沫作用的表面活性剂叫做起泡剂。常见的起泡剂有肥皂、十二烷基苯磺酸钠等。

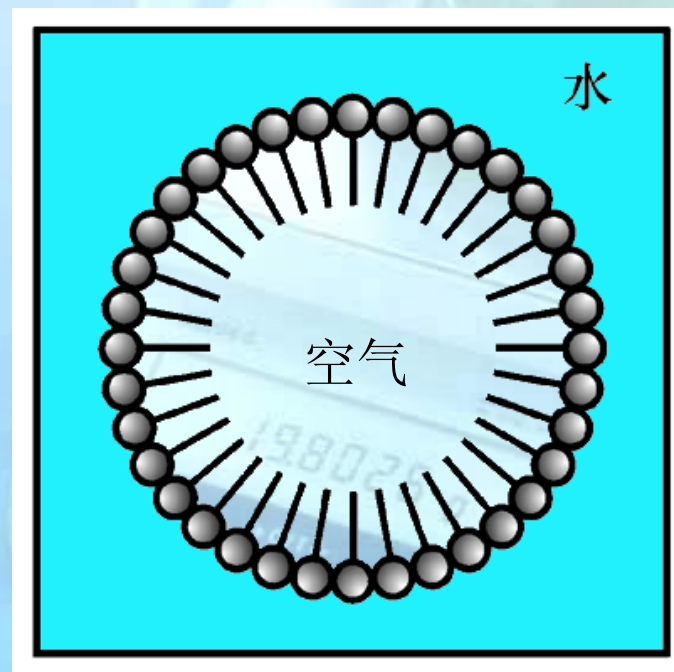


图3.7 气泡的形成示意图



起泡作用的应用

❖ 灭火剂

起泡剂常用于制造灭火器，由于大量的泡沫覆盖燃烧物的表面，使其与空气中的氧气隔绝，这样便可达到灭火的效果。

❖ 泡沫选矿

起泡剂也用于泡沫浮选法以提高矿石的品位。将矿石粉碎成粉末，加水、起泡剂，搅拌并吹入空气使产生气泡，用捕集剂使矿物变成憎水性。矿物由于疏水性而粘附气泡浮起，这样便可分离收集有效成分。

❖ 其它

啤酒、汽水、洗发和护发用品等都需用起泡剂，使产生大量的泡沫。

www.dzlb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



消泡作用

在另外一些情况下，则必须消除泡沫，例如，洗涤、蒸馏、萃取等过程中，大量的泡沫会带来不利。必须适当抑制发泡，往往加入一些短碳链(如 $C_5 \sim C_8$)的醇或醚，它们能将泡沫中的起泡剂分子替代出来；又由于碳链短，不能在气泡外围形成牢固的保护膜，从而降低气泡的强度而消除泡沫。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



3.4.4 膜化学

膜是二维结构的伸展体，是两亲分子组成的有序排列的集合体。它的基本功能是从物质群中有选择地透过或输送特定的物质（分子、离子、电子和光子等）。膜是一种重要的基础功能材料，它具有分离功能、生物功能和能量转换功能等。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！

分离膜

具有分离功能的膜称为分离膜，是一种能有效分离提取所需物质的功能膜。根据分离膜中微孔的大小及其疏密性的不同，通常可以将膜分为致密膜、多孔膜和纤维质膜。

- ▶ 致密膜中聚合物的填充方式是分子状，孔径为 $0\sim 1.5\text{nm}$ ，适用于反渗透，渗析，电渗析等操作使用。
- ▶ 多孔膜孔径 $5\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，孔的大小与胶体粒子的大小一般，适用于超过滤，膜过滤等操作使用；
- ▶ 纤维质膜孔径 $2\mu\text{m}$ 以上，用于对更大分散质的过滤操作。

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！



分离膜的应用

表3.2 常见分离膜及其应用

膜	应用
气体透过膜	富氧制取，富集氦
离子交换膜	海水淡化，硬水软化，电解隔膜
反渗透膜	海水淡化，盐水脱盐，超纯水制备
超滤膜	胶体分离，废液处理，溶液浓缩
透析膜	人工肾等人工器官
释放控制膜	缓释性药剂

www.bjglh.com
北地论坛

北地人的精神家园！



能量转化功能膜

能量转化功能膜是当今重要的研究课题之一。将光能转化为化学能的重要应用之一是光解水，产生氢和氧。将光能转化为电能关键工作是制造出性能稳定的有机薄膜太阳能电池。大面积利用太阳能一定需要用膜的形式。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！

❖ LB膜简介

LB膜是由美国科学家兰缪尔(I. Langmuir)和勃洛杰脱(K. B. Blodgett) 建立的一种在固体表面上沉积的多层单分子膜。可在组成上、次序上作任意安排，其层数与厚度皆可以在分子水平上控制。

❖ LB膜的应用

- 在生物膜的功能模拟研究中，以叶绿素、维生素、磷脂和胆固醇等物质形成的LB膜，可用以研究生物膜中的电子传递、能量传递、生物膜电现象、物质跨膜输运过程等。
- 利用LB膜可制成仿生薄膜，作为仿生传感器。
- 光色互变的LB膜可作为光记忆材料。

www.bnu.edu.cn
北地论坛
北地人的精神家园！



3.5 水污染及其危害

水是一种宝贵的自然资源，是人类生活、动植物生长和工农业生产不可缺少的物质。

引起水体污染的原因有两个方面：

➤ 自然污染

主要是自然原因所造成的，如特殊地质条件使某些地区有某种化学元素大量富集，天然植物在腐烂过程中产生某种毒物，以降雨淋洗后夹带各种物质流入水体。

➤ 人为污染

是人类生活和生产活动中给水源带进了许多污染物，包括生活污水、工业废水、农田排水和矿山排水、废渣和垃圾倾倒入水中或岸边经降雨淋洗流入水体也会造成污染。

www.bjxue.com
北地论坛
北地人的精神家园！



3.5.1 无机物污染

❖ 重金属

重金属主要包括Hg、Cd、Pb、Cr等，此外还有As。As虽不是重金属，但毒性与重金属相似，故经常和重金属一起讨论。重金属的致害作用在于使人体中的酶失去活性，它们的共同特点是即使含量很小也有毒性，因为它们能在生物体内积累，不易排出体外，因此危害很大。



氰化物和酸碱污染

❖ 氰化物污染

氰化物的毒性很强，在水中以 CN^- 存在。若遇酸性介质，则 CN^- 能生成毒性极强的挥发性氢氰酸 HCN 。氰化物主要来源于电镀、煤气、冶金等工业的废水。 CN^- 的毒性是由于它与人体中的氧化酶结合，使氧化酶失去传递氧的作用，引起呼吸困难，全身细胞缺氧而窒息死亡。口腔粘膜吸进约50mg氢氰酸，瞬时即能致死。我国工业废水中氰化物的最大允许排放浓度(以 CN^- 计)为 0.5mg dm^{-3} 。

❖ 酸碱污染

酸碱污染可使水体的pH发生变化(pH过低或过高)，会消灭或抑制一些有助于水净化的细菌及微生物的生长，从而影响了水的自净能力。

www.bjcu.edu.cn
北地人的精神家园！



3.5.2 有机物污染

❖ 碳氢化合物污染

城市生活污水和食品、造纸等工业废水中含有大量的碳氢化合物、蛋白质、脂肪等。它们在水中的好氧微生物(指生活时需要氧气的微生物)的参与下, 与 O_2 作用降解时, 要消耗水中溶解的 O_2 , 所以常常称这些有机物为耗氧有机物。

水中含有大量耗氧有机物时, 水中溶解的 O_2 将急剧下降, 降至低于 4mg dm^{-3} 时, 鱼就难以生存。若水中含 O_2 量太低, 这些有机物又会在厌氧微生物(指在缺氧的环境中才能生活的微生物)作用下, 与水作用产生 CH_4 、 H_2S 、 NH_3 等物质, 即发生腐败, 使水变质。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!



❖ 杀虫剂、洗涤剂和多氯联苯、苯并芘等污染

随着现代石油化学工业的高速发展，产生了多种原来自然界没有的有机毒物，如有机氯农药、有机磷农药、合成洗涤剂，多氯联苯(工业上用于油漆和油墨的添加剂,热交换剂和塑料软化剂等)、苯并芘(来源于煤焦油、汽油、煤、香烟等的不完全燃烧)。这些化合物在水中很难被微生物降解，因而称为难降解有机物。它们被生物吸收后，食物链逐步被浓缩而造成严重危害。其中如苯并芘、多氯联苯等还有致癌作用。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!



❖ 石油

石油在开采、炼制、贮运、使用的过程中，原油和各种石油制品进入环境而造成污染可带来严重的后果。这不仅是因为石油的各种成分都有一定的毒性，还因为它具有破坏生物的正常生活环境，造成生物机能障碍的物理作用。石油比水轻又不溶于水，覆盖在水面上形成薄膜层，一方面阻止大气中氧在水中溶解，另一方面因石油膜的生物分解和自身的氧化作用，消耗水中大量的溶解氧，致使水体缺氧。同时，油膜堵塞鱼的鳃部，使鱼呼吸困难，甚至引起鱼死亡。若以含油污水灌田，也可因油粘膜粘附在农作物上而使其枯死。

www.bqwb.com
北地论坛
北地人的精神家园！



水污染



www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园!

单击播放

首 页

上一页

下一页

末 页



水与生态



www.bjcug.com

北地论坛
北地人的精神家园！

[单击播放](#)

[首 页](#)

[上一页](#)

[下一页](#)

[末 页](#)



3.5.3 水的富营养化

生活污水、食品等工业废水、农田排水和人畜粪便、含磷洗衣粉中，常含有磷、氮等水生植物生长、繁殖所必需的营养元素。在湖泊、水库、内海、海湾、河口等水体，水流缓慢，停留时间长，植物营养元素富集，又适宜于水生植物繁殖，因而使藻类及浮游生物大量繁殖。

由于占优势的浮游生物的颜色不同，水面往往呈现蓝色、红色、棕色或绿色等。这种现象在江河、湖泊中称为“水华”，在海中则叫做“赤潮”。

水体发生“富营养化”时，还由于缺氧，致使大多数水生动物、植物不能生存，致死的动植物遗骸，在水底腐烂沉积，使水质不断恶化。

绿色洗涤——无磷洗涤剂



3.5.4 热污染

一些热电厂、核电站及各种工业过程中的冷却水，若不采取措施而直接排入水体，均可引起热污染。热污染对水体的危害不仅仅是由于温度的提高直接杀死水中某些生物(例如鳟鱼在水温 20°C 时，可致死亡)，而且，温度升高后，必然降低了水中氧的溶解量。在这样不适宜的温度及缺氧的条件下，对水中生态系统的破坏是严重的。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！



中国的水资源危机

基本国情：

水总量不小， 2.8 万亿 m^3 (2.8Tm^3), 居世界第6。

人均太小， 2200m^3 ，相当于世均 $1/5$ ，美国 $1/6$ ，加拿大 $1/60$ ，名列世界109位，是世界13个贫水国之一。

危机的五个表现：

- 1.旱灾是对中国农业打击最大的自然灾害。
- 2.城市供水不足。
- 3.水污染日趋严重。
- 4.地下水严重超采。

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！

5.水资源浪费严重,二次水利用率太低。



选读材料 水的净化与废水处理

一级处理：物理处理法

二级处理：生物处理法
(微生物代谢)

三级处理：

化学反应法、离子交换
法、反渗透法、臭氧氧
化法、活性炭吸附法、
氯化法



www.ncsso.com
北地论坛
北地人的精神家园!



废水常用处理方法

1. 混凝法

常用混凝剂：铝盐、铁盐

中和胶体杂质的电荷

黏结胶体杂质微粒

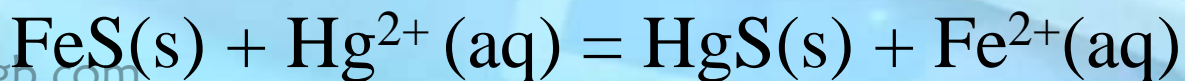
吸附胶体杂质

助凝剂：细黏土、膨润土

影响因素：pH、温度、搅拌强度

2. 化学法

(1) 沉淀反应



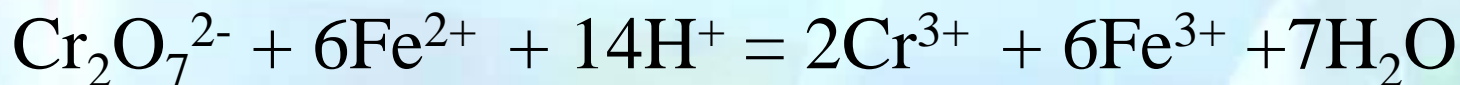
常用沉淀剂： Na_2CO_3 、 CaO 、 Na_2S

www.bjcugb.com

北地论坛
北地人的精神家园！



(2) 氧化还原法



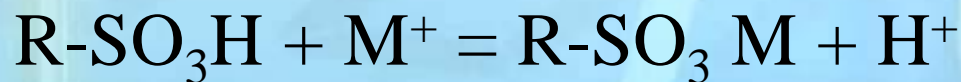
加NaOH, 调节pH为6-8, 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀

常用氧化剂: O_2 (空气)、 Cl_2 、 H_2O_2 、 O_3

常用还原剂: FeSO_4 、Fe粉、 SO_2 、 Na_2SO_3

3. 离子交换法

阳离子交换树脂



阴离子交换树脂



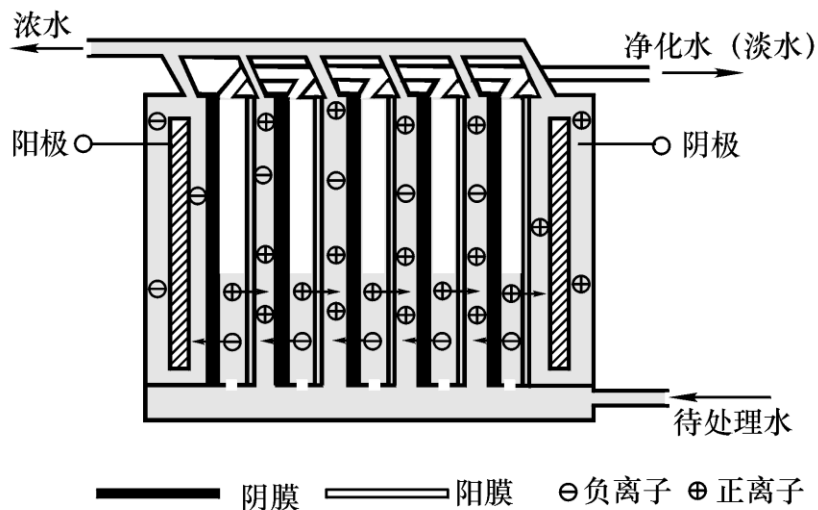
www.bicugh.com

北地论坛

北地人的精神家园!



4. 电渗析法和反渗透法



3-7



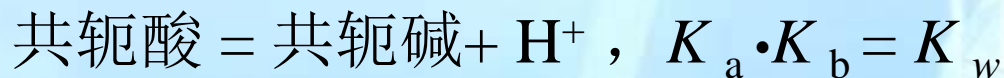
反渗透是一种利用高分子膜进行物质分离的过程，可以从水中除去90%以上的溶解盐类及99%以上的胶体、微生物、有机物等



本章小结

❖ 非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降以及渗透压等与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的本性无关。

❖ 酸碱质子理论认为凡能给出质子的物质都是酸；凡能结合质子的物质都是碱。并提出了共轭酸碱的概念：



❖ 稀释定律：

$$\alpha = \sqrt{K_a \cdot c^\ominus / c}$$

❖ 一元酸碱溶液pH的近似计算：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c \cdot c^\ominus} \text{ 或 } c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b c \cdot c^\ominus}$$

❖ 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。一般情况下 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ，以一级解离为主。因此以处理一元酸碱溶液的方法来计算其pH值。

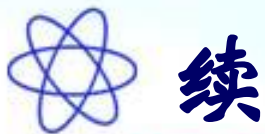


❖ 同离子效应

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。

❖ 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对外加的酸和碱具有缓冲能力。当溶液的pH值在 pK_a 附近时，具有最强的缓冲能力。



❖ 配离子解离平衡

配离子是由中心离子或中心原子和若干个中性分子或它种离子所组成的复杂离子，在水溶液中存在解离平衡。稳定常数和不稳定常数之间存在互为倒数的关系。改变溶液的酸度，会引起配离子解离平衡的移动。一种配离子可以转化为更稳定的配离子。

❖ 多相离子平衡

难溶电解质在水溶液中，存在固体和溶液中离子之间的的多相离子平衡。当溶液中浓度商大于溶度积常数时生成难溶盐，反之难溶盐溶解。因加入含有共同离子的强电解质，而使难溶电解质溶解度降低的现象也叫同离子效应。一种难溶的电解质可以转化为更难溶的电解质。利用酸碱反应，配位反应，氧化还原反应可以使沉淀溶解。



- ❖ 胶体粒子由胶粒和带相反电荷的离子组成，胶体属于热力学不稳定的高分散系统，加入大量与胶粒带相反电荷的离子或加热、离心等均可使胶体聚沉。
- ❖ 表面活性剂分子中同时存在亲水基团和亲油基团，它能起到降低表面张力的作用。由于加入表面活性物质而形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。
- ❖ 膜是一种重要的功能性材料，可用于分离、生物模拟、能量转化等目的。
- ❖ 水是宝贵的自然资源。威胁水资源的主要是人为污染。重金属、碳氢化物污染和水的富营养化是全球性的问题。

www.bjcugb.com

北地论坛

北地人的精神家园！