

高等学校教材

水 化 学

武汉水利电力学院 陈绍炎 主编

水利电力出版社

高等学校教材

水 化 学

武汉水利电力学院 陈绍炎 主编

水利电力出版社

内 容 提 要

本书主要介绍水化学的基本理论知识。内容包括：水溶液中酸碱反应，固体物质溶解与沉淀，络合反应和氧化还原反应到达平衡时有关组分的物种分配关系；各种平衡体系的图算方法。同时，还结合天然水特征、水及废水处理工艺过程中的实例加以讨论。

本书为高等学校环境工程、应用化学专业本科学生的选修课教材；也可作为化学工程类专业学生的教学参考书；还可供从事水及废水处理工作的工程技术人员参考使用。

高等学校教材

水 化 学

武汉水利电力学院 陈绍炎 主编

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开本 10印张 221千字

1989年6月第一版 1989年6月北京第一次印刷

印数：0001—2400册 定价2.05元

ISBN 7-120-00621-5/O·7

前 言

水化学是一门新近发展的学科，也是水及废水处理工艺过程中的基础理论之一。因此，掌握一定的水溶液化学的基础知识，将有助于学生对专业课程内容的理解和深化。

本书是根据1983年水电部制定的，“高等学校水利电力类专业教材编审出版规划”的要求而编写的。本书初稿曾在校内作为选修课教材使用多年，又经几次修改后成为本书。本书由陈绍炎担任主编，书中绪论、第一章和第二章由施燮钧同志编写，其余部分由陈绍炎同志编写。

本书内容包括：水溶液中酸碱反应，固体物质溶解与沉淀，络合反应和氧化还原反应到达平衡时有关组分的物种分配关系；各种平衡体系的图算方法。全书在阐述水化学基本理论的同时，还结合天然水特征、水及废水处理工艺过程中的一些实例加以讨论。

本书编写过程中，承武汉水利电力学院王杏卿教授审阅全稿，提出了许多宝贵意见，还得到校内有关同志的热情帮助，对此表示衷心感谢。

限于编者水平，书中缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1988年元月

目 录

前 言

绪 论	1
第一节 水化学研究的范围和方法	1
第二节 天然水中的杂质及其与环境的关系	2
一、大气水	2
二、地表水	3
三、地下水	3
第三节 水化学与水的利用	4
一、工业用水	4
二、生活用水	5
三、废水	5
第一章 酸碱平衡	6
第一节 概述	6
一、酸碱反应在水化学中的地位	6
二、酸碱的意义	6
三、本章讨论的问题	7
第二节 酸碱电离	7
一、水的电离和离子积	7
二、酸和碱的电离常数	8
三、电离常数的浓度表示法	9
四、共轭酸碱电离常数的关系	10
五、酸的复合电离常数	10
第三节 酸碱平衡计算法	11
一、平衡常数式	11
二、物料衡算	11
三、电中性条件	12
四、质子条件	12
第四节 酸碱平衡计算示例	13
一、强酸溶液	13
二、一元弱酸溶液	14
三、一元共轭酸碱溶液	14
四、一元弱碱溶液	15
五、弱酸强碱溶液	16
第五节 酸碱平衡双对数图算法	17

一、一元酸碱体系	18
二、二元酸碱体系	21
三、双对数图算法应用举例	24
第六节 图算法的温度和离子强度校正	27
第七节 酸碱的离子分率	28
一、一元酸的离子分率	28
二、二元酸的离子分率	28
三、 α 值的特性	29
第八节 酸碱滴定方程	30
一、用强碱滴定酸	30
二、用强酸滴定共轭碱	31
三、滴定方程通式	32
四、酸碱滴定例题	32
五、多元酸的滴定	33
第九节 缓冲强度和中和容量	34
一、缓冲强度	34
二、酸中和容量和碱中和容量	37
第二章 碳酸和碳酸盐平衡	40
第一节 概述	40
第二节 碳酸盐水溶液的密闭体系	41
第三节 敞开于大气中的碳酸盐水溶液体系	44
一、 CO_2 的溶解	44
二、碳酸盐平衡	45
第四节 碳酸盐碱度与酸度的测定	47
一、碳酸盐碱度与酸度的意义	47
二、碱度的测定	47
三、理论终点pH	49
四、在敞开体系中碱度与pH的关系	49
五、天然水的碱度	50
第五节 碱度和酸度的计算	50
一、计算式	51
二、计算例题	52
三、图算法	54
四、图算例题	55
第三章 络合平衡	58
第一节 概述	58
第二节 络合平衡的基本函数	59
一、络合物稳定常数($K_{\text{稳}}$)和累积系数(Φ)	59
二、络合离子分率	61

三、生成函数 $\bar{n}$	64
第三节 水溶液中络合物稳定性的一般规律	65
第四节 水溶液中的羟基络合物	68
一、pH值对金属离子羟基络合平衡的影响	68
二、金属离子总浓度对羟基络合平衡的影响	70
第五节 无机配位体(除羟基外)络合物	72
第六节 有机配位体络合物	75
一、具有多元弱酸型配位体的络合平衡	75
二、溶液的稀释度和pH对络合体系中络合度的影响	77
三、两种金属离子存在对络合平衡的影响	79
第四章 沉淀和溶解	82
第一节 概述	82
第二节 沉淀和溶解动力学过程	82
一、沉淀过程(或结晶过程)	83
二、晶体溶解过程	84
第三节 固体物质溶解度计算	84
一、用溶度积计算溶解度	85
二、用双对数图算法估算溶解度	86
第四节 固体物质溶解生成络合物对溶解度的影响	89
一、生成羟基络合物的影响	89
二、生成弱酸阴离子配位体络合物的影响	93
第五节 条件溶度积	95
第六节 碳酸盐溶解——沉淀平衡	97
一、与大气隔绝的碳酸盐溶解平衡体系(密闭体系)	98
二、敞开于大气的碳酸盐溶解平衡体系(敞开体系)	99
三、碳酸盐溶解生成络合物时的平衡体系	102
第七节 水溶液中两种固相平衡转化条件	103
一、在含一定碳酸盐组分溶液里确定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FeCO_3 稳定存在条件	104
二、在含一定铝盐和磷酸盐溶液中确定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 AlPO_4 固相稳定存在条件	108
第八节 水的稳定性(生垢倾向)判别方法	110
第五章 氧化和还原	113
第一节 概述	113
第二节 电子活度及氧化还原平衡计算	113
一、电子活度	113
二、pe值与氧化还原电位变换	114
三、pe值及氧化还原平衡计算	115
第三节 氧化还原体系pc—pe图	117
第四节 水溶液pe—pH图	121

一、绘制水的 pe — pH 图	122
二、氯水溶液的 pe — pH 图	123
第五节 固—液平衡体系的 pe — pH 图	125
一、 $Fe(OH)_3(s)$ 、 $Fe(OH)_2(s)$ — $Fe(III)$ 、 $Fe(II)(aq)$ — H_2O 体系的 pe — pH 图	125
二、 $Pb(s)$ — PbO — H_2O 体系的 pe — pH 图	128
第六节 天然水中氧化还原反应达到平衡的程度	131
第七节 天然水的 $pe(E_H)$ 值稳定问题	133
一、天然水体的 pe (或 E_H) 值	133
二、 E_H 的稳定性与氧化还原反应速度的关系	134
三、水域 E_H 值的间接估算	136
四、离子强度及络合反应对估算 E_H 值的影响	138
附录 1 活度	140
附录 2 水中常见物质的热力学数据	143
附录 3 水溶液中酸和碱的电离常数	143
附录 4 在不同 pH 下 H_2CO_3 在水溶液中的离子分率	144
附录 5 常见金属络合物稳定常数 (累积系数 Φ)	145
附录 6 溶度积常数	146
附录 7 氧化还原电位 E_H° 及 pe° 值	147
附录 8 中性水域条件氧化还原反应的平衡常数 $pe^\circ(W)$	149
附录 9 习题答案	150

绪 论

第一节 水化学研究的范围和方法

水化学是研究天然水中的化学过程及其杂质组分分配规律的一门学科，它探讨海水、河水、湖水和地下水等的水质变化和某些水处理的原理。水化学的主要依据是化学基础理论，然而，整个地球是一个“生态体系”，在这里，水、大气、岩石、生物和人类的活动都相互有影响，所以对于水化学的研究必然涉及其他一些学科，如生物、地质、水文等。

在自然界的水圈[●]内发生的化学过程比实验室里遇到的化学反应要复杂得多。尽管如此，但是当把这些化学过程进行归纳后，仍可将它们归纳于酸碱反应、溶解沉淀反应、络合反应和氧化还原反应等简单的类型。

现将天然水中发生的化学反应与实验室里的作一比较。在实验室里，物质的沉淀或结晶都是在过饱和度较大的溶液中经过一段较短的时间完成的，而天然水中物质的沉积大都是在过饱和度很小的溶液中发生的，经历的时间比较长，有时长到需要按地质年代计时。在天然水中常含有生物及其它有机杂质，这些杂质对某些化学反应有催化作用，以致影响到反应的历程和速度。天然水中有些化学反应因受生态循环的影响，一直没有达到平衡，水中生物的光合作用和代谢作用就属于此种情况。以上这些事实表明，天然水中发生的化学过程除了有一般反应的共性之外，还有其特殊性。

水化学的研究途径为：按照化学热力学判断化学反应能否发生以及反应可以到达的极限；按照化学动力学研究化学反应的历程和速度。可是实际上，由于人们对水域中化学反应动力学的基本数据掌握得不多，致使动力学的应用常遇到困难，所以对于水化学中化学过程的探讨常常侧重于化学热力学方面。

由于自然界中物质变化规律的复杂性，完全按照实际情况来研究是很困难的。因此，对于此类问题，通常需要借助于较简单的理想化模式进行研究，同时还结合图算法。这样，通常可以把许多复杂的关系反映在简明的图表上。此种方法可以使问题简化，所得结果亦较正确，而且表示的方式很直观。所以，这是水化学中常采用的方法。

随着人们对自然界认识的加深以及对维护生态平衡和治理“废气、废水、废渣”的重视，更迫切需要水化学方面的知识。此学科的建立和迅速发展即反映了这种客观的需要。但水化学牵涉面广，内容丰富，不可能在这里一一论述。本书主要讲述水化学的基础理论，文中将结合天然水特征和水处理实例加以讨论。

为了使读者能更好地理解 and 巩固所讲的内容，每章都附有习题。

● 水圈是指在大自然中水所参与的生态循环的领域。

第二节 天然水中的杂质及其与环境的关系

地球上的水量是很大的，据估计约为 $1.4 \times 10^9 \text{ km}^3$ 。如果把地球表面夷平，使天然水完全平铺在地面上，那末它的厚度可达2600m。

地球上的水在地面上的分布极不均匀。它的97%处于浩瀚的海洋中，约有2.2%形成南北极的冰山和冰川，其余不足1%处于大陆部分。在大陆水中极大部分为地下水，至于江、河、湖中的水仅占总水量的0.02%。

天然水是大自然中各种生态循环的重要组成部分，它在大自然的各个部位，生生不息，循环不已。因此，天然水中污染的杂质，便因其经历的不同，受环境影响的不同，而有不同的情况。

以下讲述各种天然水的水质概况。

一、大气水

大气水来自地表水的蒸发，其中海洋水的蒸发量占很大部分。大气中的水分会因气候条件的变动而转变成雨、雪和雹等形态降落到地面上来，这是人们可以获得的大气降水。

大气降水因为经过蒸发的过程，理应十分纯净，但实际上由于它和低空大气相接触，仍然有一定程度的污染。大气水中会夹带大气中的尘埃，且有可能与低空的气体建立起溶解平衡。

低空大气层中气体的平均组成见表0-1。其中 CO_2 、 CO 、 SO_2 和氮的氧化物等组分大都来自燃烧产物和工业地区的排放物，它们在大气中的含量，常因地区环境条件的不同而有较大差异。

表 0-1

大气中气体的平均组成

气体名称	体 积 百 分 率 (%)	分 压 (Pa)	气体名称	体 积 百 分 率 (%)	分 压 (Pa)
N_2	78.1	79×10^3	CO	$(0.06 \sim 1) \times 10^{-4}$	$0.06 \sim 1$
O_2	20.9	21×10^3	SO_2	1×10^{-4}	0.1
Ar	0.93	0.94×10^3	N_2O	5×10^{-6}	0.05
H_2O	0.1~2.8	$0.1 \sim 2.8 \times 10^3$	H_2	5×10^{-6}	0.05
CO_2	0.03	30	O_3	$(0.1 \sim 1.0) \times 10^{-8}$	$(1 \sim 10) \times 10^{-3}$
Ne	1.8×10^{-6}	1.8	Xe	8.7×10^{-6}	8.8×10^{-3}
He	5.2×10^{-4}	0.52	NO_2	$(0.05 \sim 2) \times 10^{-6}$	$(0.05 \sim 2) \times 10^{-3}$
CH_4	1.5×10^{-4}	0.15	Rn	6×10^{-12}	6×10^{-11}
Kr	1.1×10^{-4}	0.11			

SO_2 和 CO_2 在大气中的含量虽然不大，但由于它们在水中的溶解度比大气的主要组成物 O_2 和 N_2 的溶解度大许多（参看表0-2），所以当大气受这些气体污染程度大时，常常可使大气降水的水质受到很大影响。例如，通过含高浓度 SO_2 太气的雨水pH值可降到5.5~4.4之间，因为雨水的酸碱缓冲性很小，所以只要水中溶解有少量酸性物质，便会使水具有较强的酸性。

大气降水中还是一些会因地区不同而变化的组分,如近海地区的降水中含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 的量都较内陆地区的多,这可能是蒸发出的海水蒸汽中携带有水滴的关系。

二、地表水

当降水到达地面后,由于它与地面上动植物、土壤、岩石等相接触,会发生一系列物理和化学作用,从而使水中杂质的量为增加。而且,由于各地区的地理条件、地质组分和生物活动等情况不同,当水与这些环境接触之后就会形成杂质组成不同的各种类型天然水。

在以花岗岩为主的地质结构地区的地表水中,溶解的矿物质最少,一般不超过 30mg/L 。例如我国黑龙江、福建、湖南和广西等地的某些地表水就属于此类。

在地质结构不是以花岗岩为主的地区,其地表水通常含有中等程度的硬度、碱度和含盐量。

地球上的生物生态循环对天然水水质的影响很大,特别是对地表水。例如,有机体在水中光合作用时,会吸取水中无机碳(CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-})和放出氧,并使水的pH值上升。又如,水体中有机体在合成细胞时,会吸取水中N、P、K等营养元素。

当今,人类的活动会对水质产生很大的影响。例如,城市生活污水的排放会增加天然水中有机物和矿物质的含量。工业和农业排放的废水中有机物的种类繁多,典型废水的有机碳含量可高达 $100\sim 300\text{mg/L}$,有机氮 $10\sim 30\text{mg/L}$,有机磷 $1\sim 2\text{mg/L}$,而一般地表水的有机碳仅为 $1\sim 5\text{mg/L}$,有机氮 $<1\text{mg/L}$,有机磷 $<0.5\text{mg/L}$ 。

水中有机物如属于可进行生物降解的,则可通过天然水的自净化作用或在污水处理的过程中除去。水中不能进行生物降解的有机物,如腐植质等,则会使水带色,且会改变水中重金属离子的溶解度和各种离子间的平衡关系。

总之,地球上生态循环中每个环节几乎都影响着天然水水质的变化,而天然水水质的变化又反作用于生态环境。由此看来,掌握天然水水质变化的规律,进而控制天然水水质,对于维护“生态平衡”有着十分重要的意义。

水一大气—陆地—生物相互作用的结果,不仅使水中溶解性的矿物质质量发生变化,而且还会使水中夹带许多分散态的粘土和砂粒等杂质。这些杂质最后均会通过河流送进海洋。

有些学者认为,这些杂质进入大海之后,会进行与岩石分化作用相反的化学过程,产生新的岩石,于是使海水水质长时期稳定不变。表0-3所列为海水中的主要溶解物质。

三、地下水

地下水主要是由于雨水和地表水渗入地下而形成的。当它通过土壤时,由于过滤作用而将水中的悬浮物去除,所以地下水常常是清澈透明的。

表 0-2 气体在水中的溶解度(25°C)

气 体 名 称	溶 解 度 (mg/kg)
N_2	17.5
O_2	39.3
CO_2	1450
SO_2	94100

注 气体溶解度是指25°C该气体的压力(包括水蒸压力)为 101.3kPa (即一个标准大气压)时,它在水中的溶解度。

表 0-3

海水中主要溶解物质

溶 解 物 质	浓 度 (ppm)	溶 解 物 质	浓 度 (ppm)
Na ⁺	10500	SO ₄ ²⁻	2700
Mg ²⁺	1350	HCO ₃ ⁻	142
Ca ²⁺	400	Br ⁻	65
K ⁺	380	其他溶解固形物	34
Cl ⁻	19000	总溶解固形物	34500

地下水的含盐量和硬度常比地表水高，因为在地表水渗入地下时，沿途溶解了许多物质。

第三节 水化学与水的利用

大自然中存在的天然水的量虽然非常丰富，然而处于大陆地区的可以利用的淡水量却有限。近年来随着工业的迅速发展，用水量大为增加，有许多工业发达的地区出现了水源水量不足和水体受到严重污染的问题。再者，由于有一些现代工业对水质的要求非常高，因此还出现了需要对天然水进行深度处理的问题。

以上事实说明，随着人类物质文明的发展，水利用方面的矛盾日益突出。为了处理好这一矛盾，一个重要的环节是，必须深入了解水中发生的各种化学过程，掌握水化学的原理。

下面对工业用水、生活用水和废水三个方面作简要叙述。

一、工业用水

工业用水中需要量最大的是冷却水，它的用量约为工业用水总量的90%。在电力、石油、钢铁和许多化学工业部门都需要大量冷却水。例如，在日产千吨合成氨的工厂中，冷却水用量为22000t/h，一台发电量为100MW的机组，冷却水用量约为9000t/h。为了防止冷却水系统出现附着物和腐蚀等故障，常需要将如此大量的水进行处理。

在工业用水中，对水质要求最高的是电子工业和高参数锅炉用水。例如，在电子工业的半导体器件和集成电路生产中几乎每道工序均需“纯水”乃至“高纯水”进行清洗。它不仅要求水的含盐量达ppb[●]级，或者说，它的纯度达99.9999999%，而且要求水中几乎没有悬浮物和细菌。又如，对于压力为6~17MPa的直流锅炉，要求给水的钠含量不大于10ppb。对于如此纯净的水，必须有精密的水处理工艺才能制取。

此外，还有许多工业，如果所用水质不良会直接影响到产品质量。例如，纺织和造纸工业要求水质清澈，铁、锰和硬度盐类的含量很低。

总之，不同的工业对水质有不同的要求，为了达到这些要求，必须有相应的处理，这就必然会涉及许多水化学问题。譬如，常用的混凝、加石灰、离子交换和投加稳定剂等处

● ppb的意义为十亿分之一，对于水溶液来说约相当于1μg/L。

理都是建立在化学反应的基础上的。

二、生活用水

生活用水主要是供饮用和洗涤，它除了要求在色、臭、味等方面的物理性能必须良好外，还应对人体无毒。

对于生活用水处理，除了必须进行混凝与过滤等与工业用水相同的处理外，还常常需要用氯进行消毒， Cl_2 在水溶液中发生的氧化反应也是与水化学分不开的。

三、废水

在自然界中，水体的污染和自净化本来是一种生态平衡。而现在由于工业的发展，人为污染破坏了这种生态平衡。这不仅是由于污染量大的关系，而且由于某些污染物不易被自然界的微生物降解。因此，必须借助于人工的废水处理，否则，水体的污染将危及人类本身的生存。

废水处理的方法很多，对于各种不同的污染都应有其相应的对策。其中，化学处理是一个重要的部分。例如用石灰中和酸性水，用离子交换回收电镀废液中的金属等。即使是采用生物或物理处理，也必须在一定的化学条件下进行，例如pH值的调节。

所以，在各种水处理问题中，要获得最佳的效果，离不开水化学这一基础。

第一章 酸碱平衡

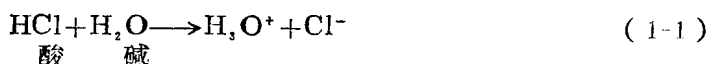
第一节 概 述

一、酸碱反应在水化学中的地位

天然水中所发生的化学过程，有一大部分可归之为酸碱反应，例如含有 CO_2 的酸性水对碳酸盐类岩石的侵蚀，大陆上流失的酸性火山灰和温泉水中的 HCl 和 SO_2 被江河水中碱性物质所中和。天然水中发生的其他类型的反应，如沉淀溶解，氧化还原和络合解离等，也大都受酸碱平衡的影响。而且，在人类的活动中，经常利用酸碱反应解决某些生产问题，例如用石灰中和工业废水中的游离酸，冷却水的加酸处理等。所以，酸碱反应在水化学中是一个非常重要的组成部分。

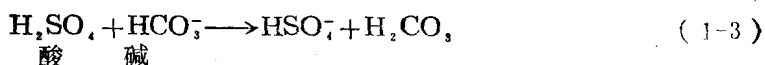
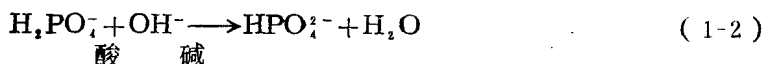
二、酸碱的意义

本书所说的酸碱是以布朗斯特(Brönsted)的质子理论为依据的。该理论指出，酸碱反应是质子传递的反应，在此反应中给出质子的称为酸，接受质子的称为碱。例如，将 HCl 加入水中，会发生(1-1)式的反应

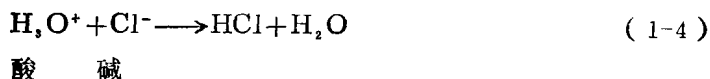


在此反应中， HCl 将一个 H^+ 传递给 H_2O ，所以 HCl 为酸， H_2O 为碱。

按照此理论，酸和碱不限于分子型物质，也可以是离子，例如我们可以把(1-2)式和(1-3)式反应中许多离子看作酸或碱。

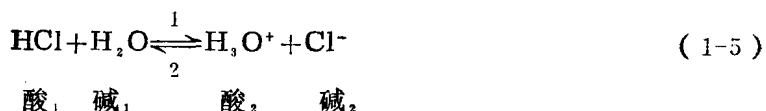


由于酸碱反应是质子传递的过程，所以它的逆反应也必然是一种酸碱反应，例如(1-1)式的逆反应为



在这里， H_3O^+ 是酸， Cl^- 是碱。

如将(1-1)式和(1-4)式表示的两个反应写成可逆反应的形式，则成



在这里，用符号1表示正向反应，2表示逆向反应。

据此原理，可以将酸碱反应写成以下的通式

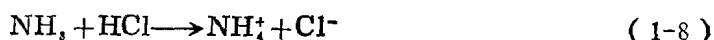


由此可以看出, HA原是酸, 在给出质子后变成碱。故酸和碱可以统一在它们与质子的之间的关系上, 如(1-7)式



酸与碱的此种关系称为共轭关系, HA—A⁻ (和HB—B⁻) 称为共轭酸碱对。

按酸碱质子理论, 反应生成物为它们的共轭碱和共轭酸, 而不看作是盐。例如, NH₃和HCl的反应生成物中NH₄⁺是新的酸, Cl⁻是新的碱。



因NH₄⁺的酸性强于Cl⁻的碱性, 故水溶液呈酸性。

三、本章讨论的问题

在水溶液中, 酸碱反应的速度是很快的, 所以对于酸碱反应的研究, 通常不注重反应的动力学, 而主要是寻求反应到达平衡时各种组成物的浓度。这可以根据平衡常数, 物料衡算和电中性等基本关系, 列出一系列方程式, 然后用解联立方程式的办法求取。但此法常常需要复杂的运算, 所以, 本章还介绍可以将计算大为简化的图算法。

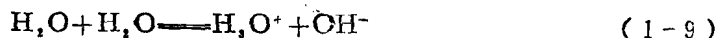
此外, 本章还讨论了酸碱滴定方程与酸碱缓冲强度, 这些问题在实际工作中经常会遇到。

第二节 酸 碱 电 离

从酸碱的质子理论来看, 酸或碱溶于水的电离反应实质上是一种酸碱反应。在这里, 也有反应平衡和平衡常数。现将这些问题介绍如下。

一、水的电离和离子积

水是一种弱电解质, 它会发生自偶电离, 如(1-9)式



此反应可看作酸碱反应, 其中一个H₂O为酸, 另一个H₂O为碱。(1-9)式的平衡常数为

$$K = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2} \quad (1-10)$$

式中 { }——表示活度的符号 (以下均采用此符号)。

在水中, H⁺与水分子有很强的结合能力, 它们除了能形成H₃O⁺外, 还可构成H₅O₂⁺, H₇O₃⁺和H₉O₄⁺等。通常应用的符号H₃O⁺、H⁺(aq)或H⁺是一种简略的表示法, 它代表上述许多水合氢离子的总和。

在稀的水溶液中, 水的活度大致与纯水本身的活度相等, 因此, 我们若以纯水作为标准状态, 则在稀溶液中{H₂O}=1。于是, (1-10)式可写成

$$K_w = K \{\text{H}_2\text{O}\}^2 = \{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}^-\} \quad (1-11)$$

或

$$K_w = \{\text{H}^+\}\{\text{OH}^-\} \quad (1-12)$$

K_w 称为水的离子积, 它的值可以通过标准状态下反应(1-9)式的自由能变量 ΔG° 求得, 有关各种物质的标准生成自由能 ΔG_f° 可查附录2。

现将25℃时的 K_w 计算如下

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{OH}^-) - 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -237.19 + (-157.29) - 2(-237.19) = 79.9 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

因

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \lg K$$

故

$$79.9 \times 1000 = -2.3 \times 8.314 \times 298 \lg K_w$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ (25℃)}$$

K_w 是随温度而变的, 当温度不是25℃时可用Vant Hoff关系式换算或查表1-1所列数据。

表 1-1 水的离子积

温 度 (℃)	K_w	$\text{p}K_w$	温 度 (℃)	K_w	$\text{p}K_w$
0	0.12×10^{-14}	14.93	25	1.01×10^{-14}	14.00
15	0.45×10^{-14}	14.35	30	1.47×10^{-14}	13.83
20	0.68×10^{-14}	14.17	40	2.95×10^{-14}	13.53

例 1-1 求50℃时水的离子积 K_w 。

解: 首先由各物质的标准生成焓 ΔH_f° (查附表2), 求在标准状态下水电离反应的焓变量 ΔH°

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{OH}^-) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 0 + (-229.95) - (-285.85) = 55.9 \text{ (kJ)}\end{aligned}$$

再用Vant Hoff关系式求 K_w (50℃)

$$\begin{aligned}\ln K_w(50^\circ\text{C}) &= \ln K_w(25^\circ\text{C}) + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T(25^\circ\text{C})} - \frac{1}{T(50^\circ\text{C})} \right) \\ &= \ln(1 \times 10^{-14}) + \frac{55.9 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)\end{aligned}$$

故

$$K_w(50^\circ\text{C}) = 5.73 \times 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w(50^\circ\text{C}) = 13.24$$

二、酸和碱的电离常数

酸和碱在水中的电离反应如(1-13)式和(1-14)式



它们的电离平衡常数分别如(1-15)式和(1-16)式

$$K_a = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\} \{\text{A}^-\}}{\{\text{HA}\}} \quad (1-15)$$

$$K_b = \frac{\{\text{HB}\} \{\text{OH}^-\}}{\{\text{B}^-\}} \quad (1-16)$$

显然, (1-13) 式和 (1-14) 式也是质子传递的酸碱反应, 在这些反应中水分子充当了另一种反应物, 即当与酸反应时它为碱, 与碱反应时它为酸。由 (1-15) 式和 (1-16) 式中的常数 K_a 或 K_b 的值可判断 HA 或 B⁻ 酸、碱性的强弱, 因为这些数值表征了酸碱物质和 H₂O 之间在达到反应平衡时的质子传递量。这里, H₂O 好像是一个用来比较的尺度。

物质酸碱性的强弱是相对的, 没有明确的分界, 通常将 pK_a 小于 0.8 的酸作为强酸, pK_b 小于 1.4 的碱作为强碱。附录 3 列出了水化学中常用的酸碱电离常数。

因反应的平衡常数决定于该反应的标准自由能变量 ΔG° , 所以此变量也可用来判别酸碱性的强弱。

例 1-2 试求 HNO₃ 溶于水的 ΔG° 和 K_a 。

解: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_{f, \text{NO}_3^-}^\circ + \Delta G_{f, \text{H}_3\text{O}^+}^\circ - \Delta G_{f, \text{HNO}_3}^\circ - \Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= -110.58 - 237.19 - (-110.50) - (-237.19) \\ &= -0.08 \text{ (kJ)}\end{aligned}$$

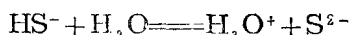
按
得

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2.3RT \lg K_a \\ -0.08 \times 1000 &= -2.3 \times 8.314 \times 298 \lg K_a \\ pK_a &= -0.01404 \quad K_a = 1.03\end{aligned}$$

此结果表明, 在标准状况下从 HNO₃ 转移 1 mol 质子于 H₂O 的过程, 会释放 0.08 kJ 自由能。 $pK_a < 0.8$, 说明 HNO₃ 的电离反应较易进行, 故为强酸。

例 1-3 试求 HS⁻ 溶于水的 ΔG° 和 K_a 。

解: HS⁻ 的电离反应为



用与上题相同的方法可算得 ΔG° 为 79.90 kJ, $pK_a = 14$ 。这些数据说明 HS⁻ 电离反应较难进行, 故为弱酸。

三、电离常数的浓度表示法

从原理上来讲, 电离常数 (K) 表达式中各种物质的量应该用活度来表示。但在实用时, 活度的估算很不方便, 为此, 有时是采用以浓度表示的平衡常数 (cK), 在两种情况是可以这样做的。

第一种情况是在很稀的溶液中, 此时, 所有活度系数都接近于 1, 活度与浓度大致相等, 所以 K 和 cK 便没有实质上的区别。

第二种情况是采用一种称为恒离子强度的方法 (亦称恒电解质法) 来研究反应平衡。它是将某种惰性电解质 (即不与研究的组分发生反应的物质) 加入溶液, 且此惰性电解质的浓度大大超过研究组分的浓度 (例如 10 倍)。在这种条件下溶液的离子强度实际上已被惰性电解质所控制, 不因反应而改变。因此, 离子强度和各种离子的活度系数接近于定值。这样, 只要平衡常数也是按照此条件下的浓度表示的, 则在计算中均可用浓度, 不再有活度系数的问题, 所以使用中很方便。

用恒离子强度法时的 cK 和用活度表示的 K 之间有一定的关系。现以反应 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O}$