



全国特种设备作业人员
安全技术培训教材

工业锅炉 水处理技术教程

杨荣和 主编

GONGYE GUOLU
SHUICHULI JISHU
JIAOCHENG

 气象出版社
China Meteorological Press

工业锅炉水处理技术教程

杨荣和 主编



内 容 简 介

本书依据国家颁布的最新法规和标准,结合南北各地工业锅炉水处理工作现状和国内外技术发展情况,详细介绍了锅炉水处理技术基础知识,全面讲解了水的预处理、膜处理、锅内加药水处理、锅外水处理、锅炉的腐蚀和保护、锅炉化学清洗、锅炉水质分析等方面的技术,最后介绍了特种设备相关法规规范和锅炉水处理节能减排技术。

本书是工业锅炉水处理作业人员的技术培训教材,也可作为相关专业人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

工业锅炉水处理技术教程 / 杨荣和主编. — 北京:
气象出版社, 2015. 11

ISBN 978-7-5029-6285-2

I. ①工… II. ①杨… III. ①工业锅炉—锅炉用水—
水处理—技术培训—教材 IV. ①TK223.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 261987 号

工业锅炉水处理技术教程

Gongye Guolu Shuichuli Jishu Jiaocheng

杨荣和 主编

出版发行: 气象出版社

地 址: 北京市海淀区中关村南大街 46 号

总 编 室: 010-68407112

网 址: www.qxcbs.com

策 划: 彭淑凡

责任编辑: 刘 畅 郭健华

封面设计: 博雅思企划

印 刷: 北京奥鑫印刷厂

开 本: 787 mm×1092 mm 1/16

字 数: 550 千字

版 次: 2015 年 11 月第 1 版

定 价: 68.00 元

邮政编码: 100081

发 行 部: 010-68409198, 68406961

E-mail: qxcbs@cma.gov.cn

终 审: 袁信轩

责任技编: 赵相宁

印 张: 22

印 次: 2015 年 11 月第 1 次印刷

编审委员会

主	编	杨荣和		
主	审	魏刚		
副	主	张居光		
委	员	周英	贾强	杨丽军
		路程	梁旭	蒋红辉
		崔晔辉	魏云鹏	金广见

前 言

锅炉水质处理,是保障锅炉设备安全、经济运行的一项重要工作内容,对于防止锅炉结垢、腐蚀,提高节能减排水平关系极大。搞好锅炉水处理,在很大程度上取决于水质处理技术的普及与提高。近年来,国家相继颁布了 GB/T 1576—2008《工业锅炉水质》标准以及 TSG G5001—2010《锅炉水(介)质处理监督管理规则》,TSG G5002—2010《锅炉水(介)质处理检验规则》,TSG G5003—2008《锅炉化学清洗规则》和 TSG G6003—2008《锅炉水处理作业人员考核大纲》。《中华人民共和国特种设备安全法》已由中华人民共和国第十二届全国人民代表大会常务委员会第三次会议于 2013 年 6 月 29 日通过,自 2014 年 1 月 1 日起施行。因此,为了认真贯彻执行国家颁布的标准和法规,以适应各地对锅炉水处理作业人员和技术人员工作的需要,我们组织了一批经验丰富、多年从事锅炉水处理的工程技术人员重新修订了原《工业锅炉水处理技术》一书。由于修订后本书内容变化较大,又增加了新的章节,涉及锅炉有关水处理的现行新技术等,因此本书更名为《工业锅炉水处理技术教程》。

本书共分十章:第一章,基础知识;第二章,水的预处理;第三章,膜处理技术;第四章,锅内加药水处理;第五章,锅炉用水的净化——锅外水处理;第六章,锅炉的腐蚀与保护;第七章,锅炉化学清洗;第八章,锅炉水质分析;第九章,特种设备法规规范;第十章,锅炉水处理节能减排。

本书可作为锅炉水处理作业人员的技术培训教材及有关人员的参考书。由于编者水平有限,书中错漏之处在所难免,恳切希望广大读者提出宝贵的意见和建议。

编者
2015 年 9 月

目 录

前 言

第 1 章	基础知识	(1)
1.1	化学基础知识	(1)
1.2	锅炉的分类、型号命名及结构	(12)
1.3	锅炉基本特性、水循环及燃烧传热与水处理的关系	(18)
1.4	锅炉用水	(21)
1.5	化学操作安全与应急处理	(35)
第 2 章	水的预处理	(40)
2.1	概述	(40)
2.2	水的混凝处理	(40)
2.3	水的沉淀软化处理	(47)
2.4	沉淀处理的设备及其运行	(50)
2.5	过滤处理	(56)
2.6	其他过滤方式	(66)
第 3 章	膜处理技术	(68)
3.1	概况	(68)
3.2	超滤	(77)
3.3	反渗透	(81)
3.4	电渗析	(91)
3.5	电除盐 EDI	(94)

第 4 章 锅内加药水处理..... (98)

4.1 水垢的形成及其危害 (98)

4.2 工业锅炉的单纯锅内加药处理 (104)

4.3 工业锅炉锅内水质调节处理 (112)

4.4 锅内加药方法与装置 (116)

4.5 锅炉排污 (118)

第 5 章 锅炉用水的净化——锅外水处理..... (124)

5.1 离子交换树脂 (124)

5.2 离子交换器 (133)

5.3 水的离子交换净化处理 (151)

5.4 水的离子交换除盐处理 (163)

第 6 章 锅炉的腐蚀与保护..... (165)

6.1 金属腐蚀概论 (165)

6.2 影响电化学腐蚀的因素及防止方法 (170)

6.3 应力腐蚀 (173)

6.4 锅炉给水系统金属的腐蚀 (177)

6.5 锅炉汽水系统金属的腐蚀 (180)

6.6 锅炉氧腐蚀的防止 (184)

6.7 停用锅炉的腐蚀与保护 (195)

第 7 章 锅炉化学清洗..... (202)

7.1 锅炉化学清洗概述 (202)

7.2 锅炉清洗常用药剂 (206)

7.3 碱洗和碱煮工艺 (221)

7.4 锅炉酸洗及工艺控制 (224)

7.5 影响锅炉酸洗腐蚀的因素及防止 (230)

7.6 锅炉清洗质量及其检验 (232)

7.7 清洗安全及废液的排放处理 (233)

第 8 章 锅炉水质分析 (238)

8.1 水质分析基本知识 (238)

8.2 化学分析法 (254)

8.3 仪器分析法 (267)

8.4 水质分析方法 (280)

8.5 常用标准溶液的配制与标定方法 (305)

8.6 有效数字及其运算规则 (312)

8.7 检测结果的误差分析 (314)

第 9 章 特种设备相关法规规范 (323)

9.1 我国特种设备法规规范概况及管理要求 (323)

9.2 锅炉水处理设备使用管理及检验法规规范 (324)

第 10 章 锅炉水处理节能减排 (328)

10.1 锅炉水处理节能减排的现状和措施 (328)

10.2 工业锅炉凝结水回收处理 (333)

第 1 章

基础知识

1.1 化学基础知识

1.1.1 基本概念

1.1.1.1 摩尔、摩尔质量和物质的量

(1) 摩尔

由于原子、分子、离子等微粒太微小,通常应用中,所取物质的量不是含有一两个原子、分子或离子,而是含有亿万个。例如 1 克水中有 3.34×10^{22} 个水分子。如果用这样的数来表示就太不方便了。因此,1971 年第 14 届国际计量大会上,决定引入一个新的物质的量的计量单位——摩尔,并规定物质体系所含有的结构粒子数目与 0.012 kg 碳(^{12}C)中的原子数目相等,则这个体系的物质的量为 1 摩尔。

摩尔是物质的量的单位,简称为摩,国际符号是 mol。常用单位有毫摩尔(mmol)或微摩尔(μmol), $1 \text{ mol} = 1000 \text{ mmol}$, $1 \text{ mmol} = 1000 \mu\text{mol}$ 。摩尔适用于任何物质体系的结构粒子,如原子、分子、离子、电子等。

已知 1 个 ^{12}C 原子的质量是 $1.993 \times 10^{-26} \text{ kg}$,所以,1 mol 碳(^{12}C)所含的碳原子数目为:

$$\frac{0.012 \text{ kg/mol}}{1.993 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 个/mol}$$

即 0.012 kg 碳(^{12}C)中含有 6.02×10^{23} 个 ^{12}C 原子,这个数值称为阿伏加德罗常数(N_A)。因此,每摩尔物质含有 6.02×10^{23} 个微粒。

(2) 摩尔质量

每摩尔物质的质量叫作摩尔质量,单位是“克/摩尔”,常用符号 M 表示,在数值上等于该物质分子量、原子量或离子量。例如: ^{12}C 原子的相对原子质量为 12,其摩尔质量为 12 g/mol ; H_2O 分子的相对分子量为 18,其摩尔质量为 18 g/mol 。

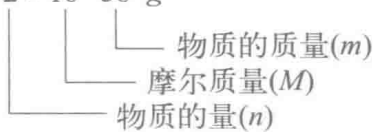
同理,1 毫摩尔的物质的质量叫作毫摩尔质量,单位是 mg/mmol 。

(3) 物质的量

摩尔质量就是 1 摩尔物质所具有的质量。由此可知, n 摩尔物质所具有的质量应该是 $n \times$ 摩尔质量。其中 n 就叫物质的量(以前叫摩尔数),其单位名称为摩尔,单位符号为 mol。现以水为例,因水的摩尔质量为 18 g/mol ,则:

$$0.5 \text{ 摩尔分子水} = 0.5 \times 18 = 9 \text{ g}$$

$$2 \text{ 摩尔分子水} = 2 \times 18 = 36 \text{ g}$$



由此可得出物质的质量(m)、摩尔质量(M)与物质的量(n)之间的换算关系:

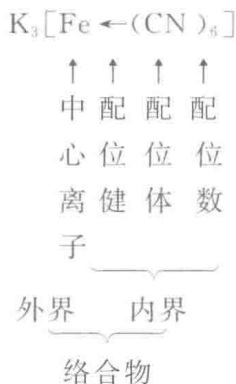
$$n(\text{摩尔}) = \frac{m(\text{克})}{M(\text{克/摩尔})} \quad (1.1)$$

所以,采用摩尔表示物质的量,不仅将无法称量的原子、分子等微粒的微观量变成可以称量的宏观量,而且将原子、分子数目和相对原子质量、相对分子质量联系起来,给化学计算带来了很大方便。

1.1.1.2 络合物及其一般化学性质

由一个简单阳离子(称为中心离子)与一定数目的中性分子或阴离子(称为配位体)以配位键结合而成的复杂离子(或分子)叫络离子(或络合分子),络合分子或含有络离子的化合物叫络合物。作配位体的物质也称络合剂,与中心离子以配位键结合的配位体的数目,称为配位数。不同的络合物在水溶液中的稳定性不同,其稳定性常以“稳定常数”表示。

络合物的组成可分为内界与外界两部分,内界是中心离子(或原子)与配位体所组成的络离子,常用方括号括起来;与络离子化合的,即方括号以外的为外界。例如,在 $K_3[Fe(CN)_6]$ (铁氰化钾)中, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 为内界,其中 Fe^{3+} 为中心离子, CN^- 为配位体,中心离子的配位数为 6, K^+ 为外界,其组成图示如下:



络合物与简单化合物完全不同。简单化合物是由两种元素或离子组成的化合物,如 H_2O 、 SO_2 、 $CuSO_4$ 等。由简单化合物组成较复杂的化合物称为分子间化合物,也称分子加成物,如 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (明矾),其特点是:它们的晶体在水溶液中可完全电离为组成该盐的简单离子。例如,明矾可电离成 K^+ 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} ,其性质与简单化合物一样,因此不属于络合物。

络合物与简单化合物的主要区别在于:在络合物中存在着难以电离的复杂离子,即络离子;而简单化合物溶于水后,随即完全电离为简单离子。含络离子的络合物虽然也能电离成络离子与外界离子,但络离子在水溶液中则不易解离成简单离子,它通常以整个离子参加反应。例如 $Cu(NH_3)_4SO_4$ (硫酸四氨合铜),与明矾不同, $Cu(NH_3)_4SO_4$ 在水溶液中电离成复杂离子

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (即络离子)。不过当络合物加入能与其形成更稳定络离子的络合剂时,则能使原来的络合物解离,同时形成新的络合物。常见的络合物有乙二胺四乙酸(EDTA)等。

络合物的用途很广。在生产和科学研究上常利用络合反应进行滴定分析,例如,以络合物 EDTA 测定水中的硬度:在 $\text{pH}=10$ 的条件下,往含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的水中加入铬黑 T 指示剂(一种络合剂), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 便与铬黑 T 生成红色络合物,这时如果往溶液中滴加 EDTA,由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可与 EDTA 形成更稳定的无色络合物,因此,当滴加的 EDTA 量与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的量相等时,也即 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 全部与铬黑 T 解离而转为与 EDTA 络合,这时溶液便显示出铬黑 T 本身的蓝色。水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量,即硬度大小就是根据这一原理来测定的。

有些难溶物质可用络合剂通过络合反应来溶解。例如,为除去锅炉中的铁锈或氧化皮,常用 EDTA 或柠檬酸作为化学清洗剂,与铁离子反应生成络合物。在循环水系统中,常加入少量的六偏磷酸钠或三聚磷酸钠,与冷却水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合,以防止系统中的钙、镁生成水垢。

1.1.1.3 电解质及其电离

(1) 电解质

凡溶解于水后或在熔融状态下能导电的物质叫电解质。如盐酸、氯化钠、氢氧化钠溶液等。凡在干燥和溶化状态或水溶液中都不能导电的物质叫非电解质。如糖、酒精、甘油等。

(2) 电解质的电离

电解质溶于水或受热熔化而离解成自由移动的正负离子的过程,叫作电离过程(或离解)。电解质溶液之所以能够导电,是因为它们在水中发生了电离,产生了不同电荷的自由运动的离子。如氯化钠溶于水后,就会电离成钠离子和氯离子:



在电解质溶液中,所有阳离子带的正电荷总数和所有阴离子带的负电荷总数是相等的,所以整个溶液仍然保持电中性。

1.1.2 溶液的浓度

1.1.2.1 溶液浓度的表示方法

在一定量的溶液(或溶剂)中,所含溶质的量称为溶液的浓度。浓度的表示方法很多,锅炉水处理中常用的有以下几种。

(1) 质量分数

溶液的浓度以溶质 B 的质量与溶液总质量之比(或百分比)表示,称为质量分数,常用 W_B 表示。即:

$$W_B = \frac{\text{溶质 B 的质量}}{\text{溶液的质量}} \times 100\% \quad (1.2)$$

其中,溶液的质量=溶质 B 的质量+溶剂的质量。

【例题 1.1】 再生钠离子交换器需用 6% 的氯化钠溶液 1500 kg,问需含 95% 氯化钠的食

盐及水各多少千克?

解:6%的氯化钠溶液中含溶质氯化钠的质量为:

氯化钠(溶质)质量=溶液的质量分数 $\times$ 溶液质量 $=6\% \times 1500=90(\text{kg})$

食盐(混合物)质量=氯化钠质量 $\div$ 质量分数 $=90 \div 95\% \approx 95(\text{kg})$

水(溶剂)质量=溶液质量-溶质质量 $=1500-95=1405(\text{kg})$

答:需食盐 95 kg,水 1405 kg。

(2)物质的量浓度

溶液浓度以单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量来表示,称为溶质 B 的物质的量浓度,简称浓度,常用 C_B 表示。即:

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} \quad (1.3)$$

式中, n_B ——溶质 B 的物质的量, mol;

V ——溶液的体积, L;

m_B ——溶质 B 的质量, g;

M_B ——溶质 B 的摩尔质量, g/mol。

值得注意的是,公式中的体积是溶液的体积而不是溶剂的体积;溶质的量是用物质的量来表示,而不是用物质的质量来表示;从一定物质的量浓度的溶液中取出任意体积溶液,其物质的量浓度不变。

【例题 1.2】 欲配制 $C_{(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)} 0.1000 \text{ mol/L}$ 的碳酸钠标准溶液 500.00 mL,需称多少克基准无水碳酸钠?

解:碳酸钠摩尔质量为:

$$M_{(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)} = (22.99 \times 2 + 12.00 + 16.00 \times 3) / 2 = 52.99 (\text{g/mol})$$

根据公式(1.3)可得:

$$m = C \cdot M \cdot V = 0.1000 \times 52.99 \times 0.5 = 2.6495 (\text{g})$$

答:需称基准无水碳酸钠 2.6495 g。

(3)质量浓度

质量浓度表示单位体积的溶液中含有溶质 B 的质量的多少,常用符号 ρ_B 表示。即:

$$\rho_B = \frac{\text{溶质 B 的质量}}{\text{溶液体积}} = \frac{m}{V} \quad (1.4)$$

质量浓度的 SI 单位为 kg/m^3 ,常用单位为 g/L、mg/L、 $\mu\text{g/L}$,也有用 mg/mL、 $\mu\text{g/mL}$ 作单位。例如,测得水中 $\rho_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ mg/L}$,即表示每升水中含有 40 mg 钙离子。

(4)体积比浓度

体积比浓度以 $V_X : V_Y$ 或 $X+Y$ 表示,这种浓度表示法只适用于溶质是液体的溶液。通常前面的数字代表浓溶液或纯溶质的体积份数,后面的数字代表溶剂的体积份数。如 1:3(或 1+3)硫酸溶液,即表示该硫酸溶液由 1 份体积的浓硫酸和 3 份体积的水混合而成。

【例题 1.3】 欲配制 1:3 硫酸溶液 1000 mL,需浓硫酸和水各多少毫升?

解:该溶液中浓硫酸和水的体积共 4 份,其中浓硫酸占 1/4,

所以,需浓硫酸: $1000 \times 1/4 = 250(\text{mL})$; 需水: $1000 - 250 = 750(\text{mL})$ 。

(5) 滴定度

滴定度是指在每 1 毫升标准滴定液(常称为滴定操作溶液)中,所含有溶质的质量或相当于可与它反应的化合物或离子的质量(g、mg、 μ g),常用符号 T 表示。

例如, $T_{\text{Cl}^-} = 1.0 \text{ mg/mL}$ 的氯化钠溶液,即表示每毫升该溶液中含有 1.0 mg Cl^- ,而常用于测定水样中 Cl^- 的 $T_{\text{Cl}^-} = 1.0 \text{ mg/mL}$ 硝酸银标准溶液,表示该硝酸银溶液 1 mL 正好可与 1.0 mg Cl^- 反应。这样根据硝酸银的消耗数即可得到水中 Cl^- 的含量。例如,若滴定时消耗了硝酸银标准溶液 15 mL ,则水样中 Cl^- 的含量为 $1 \times 15 = 15(\text{mg})$ 。

1.1.2.2 浓度的换算

(1) 质量分数 W_B 与物质的量浓度 C_B 间的换算

二者之间是以溶液密度 ρ 相联系的,其换算关系式为:

$$W_B(\%) \times \rho \times 1000 = C_B \times M_B \quad (1.5)$$

式中, $W_B(\%)$ ——质量分数;

ρ ——溶液的密度, g/cm^3 ;

C_B, M_B ——溶液中溶质 B 的物质的量浓度(mol/L)和摩尔质量(g/mol)。

(2) 滴定度 T_A 与物质的量浓度 C_B 间的换算

由于滴定反应完全时,操作溶液中 B 物质的量一定等于被测物 A 物质的量,所以滴定度 T_A 与物质的量浓度 C_B 间的换算关系为:

$$C_B = \frac{T_A}{M_A} \quad (1.6)$$

式中, M_A ——滴定度指定的被测物 A 的摩尔质量, g/mol 。

(3) 溶液的稀释

由于用浓溶液配制稀溶液时,只是加水稀释,稀释后溶液的浓度和体积发生了变化,但溶质的量并不变。

根据稀释前后溶质物质的量不变,得:

$$C_{\text{浓}} \times V_{\text{浓}} = C_{\text{稀}} \times V_{\text{稀}} \quad (1.7)$$

式中, $C_{\text{浓}}, C_{\text{稀}}$ ——稀释前、后溶液中溶质的物质的量浓度, mol/L ;

$V_{\text{浓}}, V_{\text{稀}}$ ——稀释前、后溶液的体积, L 。

【例题 1.4】 计算质量分数为 98% 浓 H_2SO_4 溶液(其密度为 $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)的物质的量浓度 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 。

解: H_2SO_4 的分子量为 98,其摩尔质量为 98 g/mol ,则由换算式得:

$$C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1\,000 \times 1.84 \times 98\%}{98} = 18.4(\text{mol/L})$$

答: 98% 浓 H_2SO_4 溶液的物质的量浓度为 18.4 mol/L 。

【例题 1.5】 配制质量分数为 5% 的 HCl 40 mL ,需用质量分数为 37% 的浓 HCl 多少毫升? (已知 5% HCl 的密度为 1.02 g/cm^3 ; 37% HCl 的密度为 1.19 g/cm^3)

解: 因稀释前后溶质的质量不变,而溶质的质量(m) = 密度(ρ) $\times$ 体积(V) $\times$ 质量分数($W\%$)

稀释前溶质的质量 $m = \rho_1 \cdot V_1 \cdot W_1$

稀释后溶质的质量 $m = \rho_2 \cdot V_2 \cdot W_2$

由于 $\rho_1 \cdot V_1 \cdot W_1 = \rho_2 \cdot V_2 \cdot W_2$

$$V_1 = \frac{1.02 \times 40 \times 5\%}{1.19 \times 37\%} = 4.6 \text{ (mL)}$$

答:需用质量分数为 37% 的 HCl 4.6 mL。

1.1.3 电解质的电离平衡

我们已经知道,电解质溶液之所以能够导电,是因为它们在水中发生了电离。各种电解质在水中电离产生的离子多少,主要取决于电解质在水中电离程度的强弱。

1.1.3.1 强电解质和弱电解质

凡在水溶液中,全部电离成离子的物质叫作强电解质,通常强酸(如硫酸、盐酸和硝酸)、强碱(如氢氧化钠)和大部分盐类都是强电解质。

凡在水溶液中只有部分电离成离子的物质叫作弱电解质,一般弱酸(如醋酸和碳酸)、弱碱(氨水)和水都是弱电解质。

由于弱电解质只有部分电离,大多数仍以分子状态存在,所以所有难以电离的电解质在电离过程中都存在着电离平衡。

1.1.3.2 弱电解质的电离平衡

(1) 电离平衡和电离平衡常数

弱电解质在水溶液中只能部分电离,并具有可逆性,因此存在着未电离的分子和已电离生成的离子之间的平衡。如氨水溶液中存在下列平衡:



在一定温度下,当氨水分子电离成为 NH_4^+ 和 OH^- 的速度等于这两个离子结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子的速度时,分子和离子之间就达到了一个动态平衡。此时,正逆两个反应过程仍在不断进行,但溶液中 NH_4^+ 、 OH^- 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子的浓度不变,这种平衡叫作电离平衡。

电离平衡是一种化学平衡。通过理论推导可知,在一定的温度下,电离平衡时,溶液中阴、阳离子浓度的乘积与分子浓度之比是一个常数,称为电离平衡常数(K),简称电离常数。故电离常数表示的是弱电解质在电离平衡时,各组分浓度的关系。

例如,氨水的电离平衡中电离常数为:

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

电离常数表达式有以下几个特征:

①式中各物质浓度均为平衡时的浓度,常以“[]”表示,单位为 mol/L;

②在一定温度下,对于弱电解质, K 是一个不变的常数,不会因溶液浓度的改变而改变;

③ K 与温度有关,不同温度下, K 值不同;

④ 不同的弱电解质,其 K 值不同。 K 值越大,电解质越易电离,表示该弱电解质越强。故 K 值的大小反映了弱电解质的相对强弱。

电离常数 K 值是通过实验测定的,在一般的化学手册中都可以查到。

(2) 电离度

在平衡状态下,电解质电离的程度可以用电离的百分率即电离度来表示。

在一定条件下的弱电解质达到电离平衡时,已电离的电解质分子数占原有电解质分子总数的百分数,叫作电离度,常用 α 表示。即:

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{\text{已电离的分子总数}}{\text{原有的分子总数}} \times 100\% \quad (1.8)$$

例如 25°C , 0.1 mol/L 的醋酸(HAc)溶液中,每 10000 个 HAc 分子里有 132 个分子电离为离子,则该醋酸的电离度为 $\alpha = \frac{132}{10000} \times 100\% = 1.32\%$ 。

不同的电解质具有不同的电离度。对同一种电解质来说,其电离度与电解质的浓度和溶剂有关。溶液的浓度越低,电离度越大。这是因为随着溶液的稀释,单位体积内离子的数目减少,使离子相互碰撞结合成分子的机会减少。根据平衡移动的规律,电离平衡向生成离子的方向移动,所以 α 增大。溶剂分子的极性越强,电离平衡越容易向生成离子的方向移动,使电解质在该溶剂中的电离度越大。

在温度、浓度相同的条件下,电离度的大小也可以反映出弱电解质的相对强弱。它与电离常数不同的是:在稀溶液中,电离常数不随浓度的改变而变化,而电离度则随浓度的降低而增大。因此,电离常数比电离度能更好地表示出电解质的相对强弱。当弱电解质的原始浓度为 C 时,电离度 α 与电离常数 K 的关系式为: $K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$ 。因为弱电解质的电离度一般很小,通常 $\alpha \ll 1$,可近似认为 $1 - \alpha \approx 1$ 。因此可得:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (1.9)$$

该式叫作稀释公式。它表明:在一定温度下,弱电解质的电离度与浓度的平方根成反比,浓度越稀电离度越大。即随着溶液的稀释,电离度不断增大。表 1.1 所示为同一电解质的溶液,在不同浓度 C 时的电离度。

表 1.1 不同浓度醋酸溶液的电离度(25°C)

溶液的浓度(mol/L)	0.2	0.1	0.02	0.001
电离度 α (%)	0.948	1.32	2.96	13.2

电离度通常可由电解质溶液的电导测定而得到,通过电离度可计算出电离平衡时各离子浓度,从而进一步确定其电离常数。

(3) 多元弱酸和多元碱的电离

在分子中含有几个可置换的 H^+ 的酸叫多元酸,如 H_2CO_3 是二元酸;含有几个 OH^- 的碱叫多元碱,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是多元碱。多元酸和多元碱的电离都是分步进行的,每步电离都有其

电离常数。例如,在 25℃ 时, H_2CO_3 在水溶液中的分步电离及电离常数为:

第一步电离: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; 一级电离常数: $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.45 \times 10^{-7}$

第二步电离: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$; 二级电离常数: $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.68 \times 10^{-11}$

从这两个电离平衡常数的大小可以看出: $K_1 \gg K_2$ 。说明 H_2CO_3 的第二步电离比第一步电离困难得多。这是由于在第一步电离时, H^+ 只需克服带有一个负电荷的 HCO_3^- 离子的吸引力,而在第二步电离时, H^+ 要克服带有两个负电荷的 CO_3^{2-} 的吸引力的缘故。故在计算 H^+ 浓度时,可忽略第二步电离,用第一步电离的 K_1 进行计算。

1.1.3.3 水的电离及其 pH 值

(1) 水的电离和离子积常数

水是一种很弱的电解质,只能微弱地发生电离: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。其电离常数为:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

由于水的电离度极小, $[\text{H}_2\text{O}]$ 可视为不变的定值,因此在一定温度下, K 与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的乘积也可视为常数,常用 K_w 表示。即:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1.10)$$

K_w 是水中 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的乘积,因此叫作水的离子积常数,简称水的离子积。此式表明,在一定温度下,水溶液中 H^+ 浓度和 OH^- 浓度成反比,但无论其怎样变化,它们浓度的乘积都恒等于水的离子积。

K_w 也会随温度而变化,因此,在应用中应明确所测定的温度。

(2) pH 值

由于水溶液或较稀的酸、碱溶液中, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 比较小,用一般浓度表示和计量都极不方便,因此,化学上常用 pH 值表示溶液的 H^+ 浓度。

pH 值就是 H^+ 浓度的负对数,即

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

经实验测定,在 25℃ 时,纯水中 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 都是 10^{-7} mol/L ,所以,纯水中 $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7$ 。

相应地, OH^- 也可用其浓度的负对数 pOH 来表示,即:

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

由于水的离子积 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$,式中两边各取负对数,得: $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg[10^{-14}] = 14$ 。表明,在常温下,水溶液中 pH 值与 pOH 值之和恒等于 14。因此,只要知道了 pH 值, pOH 值也就知道了。所以在实际应用中,一般只以 pH 值来表示溶液的酸碱性。

显然,水溶液中酸碱性与 pH 值有下列关系:

在中性溶液中: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7$ 。

在酸性溶液中: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $\text{pH} < 7$; pH 值越小,酸性越大,碱性越小。

在碱性溶液中: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $\text{pH} > 7$; pH 值越大, 酸性越小, 碱性越大。

pH 值的范围为 $0 \sim 14$, 即 pH 值只适用于 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 小于 1 mol/L 的溶液, 当 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 大于 1 mol/L 时, 一般就不用 pH 值表示, 而是直接写出其浓度。

1.1.3.4 同离子效应和缓冲溶液

(1) 同离子效应

如前所述, 弱电解质在溶液中存在电离平衡。如在此溶液中加入一种强电解质, 此强电解质的组成中有一种和弱电解质相同的离子, 则此弱电解质原来的电离平衡就会被破坏, 电离度也会因电离平衡的移动而发生变化。例如, 氨水是弱碱, 其电离平衡为: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。氯化铵 (NH_4Cl) 是强电解质, 在溶液中全部电离为 NH_4^+ 及 Cl^- , 即 $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ 。当氯化铵加到氨水中后, 由于 NH_4^+ 浓度增加, 使氨水的电离平衡朝着生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的方向移动, 其结果是氨水的电离度降低, 从而使溶液中的 OH^- 浓度降低。

像这种在弱电解质溶液中, 由于加入了相同离子的强电解质, 从而使电离平衡发生移动的现象, 称为同离子效应。

(2) 缓冲溶液和缓冲原理

在氨水溶液中加入一定量的氯化铵后, 由于同离子效应, 不仅使氨水的电离度降低, 更重要的是能使溶液中的 H^+ 浓度在一定范围内不受加入酸、碱和溶液稀释的影响, 保持相对的稳定。这种在一定程度上能抵御外来酸、碱或稀释的影响, 使溶液的 pH 值不发生改变的作用, 称为缓冲作用; 具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

常用的缓冲溶液有两种:

弱酸—弱酸盐混合, 如醋酸—醋酸钠缓冲溶液;

弱碱—弱碱盐混合, 如氨—氯化铵缓冲溶液。

缓冲溶液的缓冲作用, 可用氨—氯化铵缓冲溶液来说明。在此溶液中存在下列平衡:



在有大量的 NH_4Cl 存在的情况下, 由于同离子效应, 上述平衡向左移动, 使得 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离作用受到抑制, 因此溶液中存在大量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子; 当加入少量酸时, 溶液中的 OH^- 会立即与 H^+ 结合生成 H_2O , 使平衡向右移动, 氨水便不断电离以补充消耗掉的 OH^- 直到达到新的平衡, 从而使溶液中的 pH 值基本不变; 当加入少量碱时, 则溶液中的 NH_4^+ 会立即与 OH^- 结合成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 从而使得溶液中 OH^- 浓度也不会显著增大。因此缓冲溶液有防止外加 H^+ 或 OH^- 的影响, 而保持溶液 pH 值基本稳定的能力。

缓冲溶液的缓冲能力是有限的, 当外加酸或碱的量太多时, 缓冲溶液就无法保持溶液的 pH 值稳定了。在选用缓冲溶液时, 应注意反应物与生成物不能与缓冲溶液发生反应, 并且在不同的 pH 值范围选用不同的缓冲溶液。

(3) 缓冲溶液的 pH 值计算

以醋酸—醋酸钠缓冲溶液为例, 说明其 pH 值的计算方法。

缓冲溶液中, 醋酸钠全部电离: $\text{NaAc} = \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$ 。弱酸醋酸存在如下电离平衡:

