

· 程 · 序 · 教 · 学 ·

# 溶液平衡基础知识

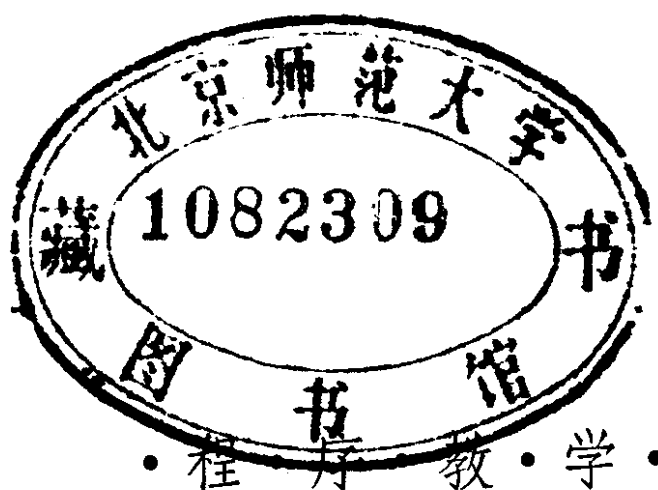
张孙玮 汤福隆 编著



浙江人民出版社

张孙玮 汤福隆 编著

8411/166/27



---

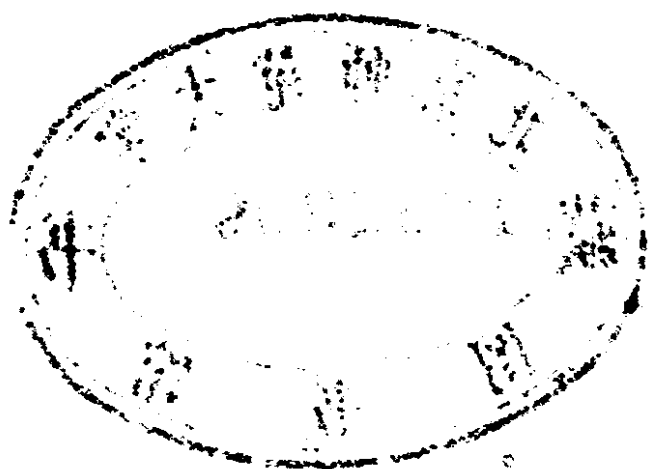
## 溶液平衡基础知识

---

浙江人民出版社

责任编辑：胡松乔

封面设计：贺锡华



## 溶液平衡基础知识

张孙玮 汤福隆

---

浙江人民出版社出版  
(杭州武林路196号)

浙江新华印刷厂印刷  
(杭州环城北路天水桥堍)

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张6 字数134,000 印数0,001—4,000

1983年2月第1版 1983年2月第1次印刷

---

统一书号：7103·1239 定 价： 0.50 元

## 前 言

本书主要是为中学化学教师和正在自学进修大学化学课程的青年编写的。在祖国向着四个现代化迈进的新时期中，许多有志青年，虽然未能进入大学，然而，却坚韧不拔、走自学成才的道路。他们当中，有的担负着为祖国培养下一代的光荣任务，有的正在电视大学就学，有的在其他战线工作。他们迫切期望能有一些内容适宜、形式生动的自学读物，来帮助学习。溶液中关于化学平衡的有关知识和计算方法是学习化学课程的重点、难点之一。本书采用程序教学形式，即改变以往的文字叙述形式为循序渐进、由浅入深的讲述、思考、提问、练习相交替的教学形式，来帮助读者理解、掌握和运用这些知识。编写本书时既注意内容上的系统性和完整性，又注意适当联系中学实际，有助于教师进行高中化学教学。同时也兼顾电视大学学生和大学基础化学课程自学者的需要。

本书写成后承杭州大学化学系金松寿教授审阅，并提出了许多宝贵意见，谨此表示深切感谢。

编 者

一九八一年末于杭州

## 谈谈怎样阅读本书

溶液中的化学平衡，主要包括

酸碱平衡

络合物平衡

沉淀平衡

氧化还原平衡

有关这类化学平衡的基础知识和基本计算，以及运用这些知识来解释或判断化学反应能否进行，或者能否进行到底（定量完成）；完成这些化学反应的基本条件是什么；反应物或者生成物的浓度变化怎样；用量怎样合理控制等等，是基础化学的重点内容，却又是学习中的难点之一。有些读者对于这方面的知识，由于没有融会贯通因而不能运用自如，自学中使用一般教材常常事倍功半，收效不大。不少中学化学教师在进修或教学工作中也常常遇到类似的困难。为此，我们在长期教学实践的基础上，采用国外广泛使用的程序教学方式，把有关溶液中化学平衡的基础知识及其计算分成若干章节进行介绍，每一节包括为数不多的段落与语句，使你读起来易于明白而不至于头疼乏味。在每一节中只向你说明一个问题，或者要求你回答一个问题或作一次简单练习，而就在这一节的虚线下面，我们给出正确答案。因此，建议你在读这本书的时候，手上拿一支铅笔，同时用一张纸先盖住答案，直到在指定的空格中写出你的答案或计算结果之后，再揭开答案来核对做的练习是否正确。此外本书还选择了一些重要的例子，必要时并作出详细注

释，以帮助你逐步领会到要掌握这些知识的关键所在。

在每一章的最后，都编有一套“自我测验题”，它能检查你对本章内容掌握的程度。在你学完每一章后，不要忘记进行一次自我检查，因为做这些题目的过程除了使你了解自己哪些内容已经掌握，哪些仍有困难之外，还是一次结束该章学习前的总复习。

本书每一章的开头，有一个提要，它告诉你在该章中将要学习的内容。如果有关内容你已经学习过且已熟悉的话，你可以直接翻到该章的“自我测验题”处，把题目做上一遍；如果成绩较好，就可以仅仅学习没有做出来的那些题目的有关几节；如果有许多题目没做出来，那就应该从这一章的开头学起。

本书最后有一个总的“自我测验题”，它能够考查你在结束本书学习前，对内容的了解和掌握的程度。我们希望，如果本书叙述的内容对于你的进修或工作有所助益的话，那么，不妨稍稍集中精力，坚持把本书读完，这样效果将更好些。

现在，你可以开始自己来教自己有关溶液中各种化学平衡的基础知识及其计算方法了。

## 目 录

第一章 pH 值计算的初步知识[ 1 ]

自我测验题 I [17]

第二章 酸碱平衡[ 20 ]

自我测验题 II [65]

第三章 沉淀平衡[ 69 ]

自我测验题 III [87]

第四章 络合物及其在溶液中的平衡[ 90 ]

自我测验题 IV [130]

第五章 氧化还原平衡[133]

自我测验题 V [169]

总自我测验题[173]

附录[177]

# 第一章 pH 值计算的初步知识

---

通过本章的学习，你将掌握：

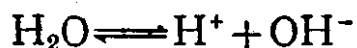
pH 值的基本概念

强酸和强碱稀溶液 pH 值的计算方法

溶液稀释后 pH 值的计算

酸碱中和反应后溶液 pH 值的计算

【1】 水是一种极弱的电解质，纯水很不容易导电，但仍有一定程度的、可以测量出来的电导值，说明水可以微弱地电离，生成氢离子和氢氧离子：



从纯水的电导值大小，可以计算出在 25℃ 时水中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度各等于  $10^{-7}$  摩尔/升。

由此可见，纯水能微弱地电离为\_\_\_\_和\_\_\_\_离子，在室温下它们的浓度各是\_\_\_\_摩尔/升。

-----  
 $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ ； $10^{-7}$

【2】 在水溶液中，由于  $\text{H}^+$  离子是失去仅有的一个电子后形成的“裸露”质子，半径很小，易被水分子吸引，生成水合氢离子（也称水合质子），通常用  $\text{H}_3\text{O}^+$  来表示它。

其实水合质子的实际结构更复杂些，有人认为是  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ，但是，为了方便起见，水合氢离子也简写为  $\text{H}^+$ 。

在水溶液中，离子都是以水合离子形式存在的，水合氢氧离子的组成可能是  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ ，但一般也仍简写为  $\text{OH}^-$ 。

因此，虽然在水溶液中氢离子和氢氧离子均以水合离子形式存在，但为了书写方便起见，通常仍把它们写作为\_\_\_\_和\_\_\_\_。

-----  
 $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$

**【3】** 当纯水的电离过程达到平衡时，由电离所生成的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子浓度的乘积，跟溶液中未电离的水分子的浓度比值是一个常数，即：

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

此式也可以写作

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

我们已经知道，1升纯水中仅有  $10^{-7}$  摩尔的水分子电离，与1升水含有55.5摩尔的水分子相比较是十分微小的，因此可以认为电离前后水分子的摩尔数几乎不变。也就是说， $K$  是一常数， $[\text{H}_2\text{O}]$  的值也是一常数， $K[\text{H}_2\text{O}]$  一项的值是常数乘以常数，它的积仍是常数，这个新的常数我们用  $K_w$  来表示：

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

$K_w$  是水中  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  的乘积，所以把  $K_w$  称做水的离子积常数，简称为水的离子积。已知  $25^\circ\text{C}$  时水中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度都是  $1 \times 10^{-7}$  摩尔/升，所以  $K_w$  的值等于

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14}$$

在一定温度时，水中氢离子和氢氧离子浓度的乘积是一常

数，此常数通常简称为\_\_\_\_\_，用符号\_\_\_\_\_表示。在室温下，它的值等于\_\_\_\_\_。

水的离子积； $K_w$ ； $1 \times 10^{-14}$

**【4】**  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  的乘积是一个常数，不仅纯水是这样，就是在酸性的或碱性的稀溶液中也是这样。

在常温下，凡是氢离子浓度与氢氧离子浓度相等，并各等于  $10^{-7}$  摩尔/升的溶液称为中性溶液。

按照酸碱电离学说的观点，凡在水中能电离出氢离子的化合物称作酸，在水中能电离出氢氧离子的化合物称作碱。必须注意，在酸溶液里也不是没有  $OH^-$ ，只是含有的  $H^+$  更多一些。在碱溶液里也不是没有  $H^+$ ，只是含有的  $OH^-$  更多一些。总之，不管稀溶液是酸性、碱性或中性，在常温下，溶液中的  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  的乘积都等于  $1 \times 10^{-14}$ 。这一规律说明了在溶液中这两种离子的依存关系和它们之间的数量关系。只要知道了溶液中  $H^+$  的浓度，也就可以知道溶液中  $OH^-$  的浓度，反之亦然。例如已知常温下某溶液  $H^+$  的浓度为  $1 \times 10^{-2}$  摩尔/升，该溶液的  $OH^-$  浓度为：

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12} \text{ 摩尔/升}$$

由此可知：

(1) 在稀的酸性溶液中， $H^+$  浓度\_\_\_\_\_  $OH^-$  浓度，并不是\_\_\_\_\_  $OH^-$ 。在稀的碱性溶液中， $OH^-$  浓度\_\_\_\_\_  $H^+$  浓度，并不是\_\_\_\_\_  $H^+$ 。

(2) 当已经知道溶液中  $H^+$  或  $OH^-$  中一种离子的浓度时，可以根据关系式\_\_\_\_\_计算出另一种离子的浓度。

(1) 大于; 没有 大于; 没有

(2)  $[H^+][OH^-] = K_w$

**【5】** 当溶液中  $[H^+]$  越大, 溶液的酸性越强,  $[OH^-]$  便越小。相反,  $[H^+]$  越小, 则  $[OH^-]$  便越大, 表示溶液的酸性越弱, 碱性越强。

溶液的酸碱性跟  $H^+$  浓度和  $OH^-$  浓度的关系, 在温度一定时可以表示如下:

酸性溶液  $[H^+] > [OH^-]$ ;  $[H^+] > 10^{-7}M$

中性溶液  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$

碱性溶液  $[H^+] < [OH^-]$ ;  $[H^+] < 10^{-7}M$

因此, 水溶液的酸性、中性和碱性可以用  $[H^+]$  统一表示。

若溶液中  $[H^+] = 10^{-5}M$ , 该溶液称为\_\_\_\_性溶液; 另一溶液中  $[H^+] = 10^{-9}M$ , 该溶液呈\_\_\_\_性。

酸; 碱

**【6】** 通常, 当酸或碱溶液的浓度较大时, 常用摩尔浓度表示。如  $3M HCl$ 、 $6M HNO_3$  等, 但在许多溶液中的  $H^+$  浓度很小, 如果以摩尔浓度表示时, 数值极小, 例如是  $0.00134M$ , 或者是  $0.000000001M$  等等。为了方便起见, 前者通常写成  $1.34 \times 10^{-3}M$ , 后者写成  $10^{-9}M$ , 但用这样的数值, 计算时仍不方便。为此, 化学上常采用  $H^+$  浓度的负对数来表示溶液的酸碱性, 称为溶液的 pH 值, 即

$$pH = -\lg[H^+]$$

例如, 纯水的  $[H^+] = 1 \times 10^{-7}M$ , 它的 pH 值便是

$$pH = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7$$

$[H^+] = 0.1M$  的酸性溶液，它的 pH 值是

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-1} = 1$$

在  $[H^+] = 10^{-10}M$  的碱性溶液中，溶液的 pH 值是

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-10} = 10$$

所以，所谓溶液的 pH 值，指的是该溶液中氢离子浓度的\_\_\_\_\_，其相互换算的关系式是\_\_\_\_\_。

负对数； $pH = -\lg[H^+]$

**【7】** 如果已知溶液中强酸或强碱的浓度，或已知  $[H^+]$  及  $[OH^-]$  值，便不难计算出这些溶液的 pH 值来。例如计算下列溶液的 pH：(1)  $0.01M$  HCl 溶液；(2)  $0.0001M$  NaOH 溶液。

(1) 因  $0.01M$  HCl 溶液中的  $[H^+] = 0.01M = 10^{-2}M$ ，所以

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$$

(2) 因为 pH 是用氢离子浓度来定义的，所以要先利用水的离子积公式计算出  $0.0001M$  NaOH 溶液中的  $[H^+]$ ，然后再可求 pH。

NaOH 是强碱，在溶液中全部电离，所以

$$[OH^-] = 0.0001M = 10^{-4}M$$

根据水的离子积公式

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}M$$

再将  $[H^+]$  换算成 pH 值，得

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-10} = 10$$

按照这一计算方法，可以计算出  $0.001M$  KOH 溶液的 pH 值等于\_\_\_\_\_； $0.001M$  HCl 溶液的 pH 值等于\_\_\_\_\_。

【8】 若已知溶液的 pH 值，也不难用反对数的方法，换算出氢离子浓度或氢氧离子浓度。例如

(1) 已知溶液的 pH 值等于 9，计算氢离子浓度和氢氧离子浓度。

解：由于  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 9$

$$\lg[\text{H}^+] = -9$$

所以  $[\text{H}^+] = 10^{-9}(\text{M})$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}(\text{M})$$

(2) 已知溶液的 pH 是 3.45，计算氢离子浓度。

解：由于  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3.45$

$$\lg[\text{H}^+] = -3.45 = 0.55 - 4 = \overline{4}.55$$

查反对数得  $[\text{H}^+] = 3.55 \times 10^{-4}$

按照这一方法，可以计算出与 pH 值为 2.50 和 13.0 相应的氢离子浓度为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

---

$$3.16 \times 10^{-3}; 10^{-13}$$

【9】 pH 值与  $[\text{H}^+]$  的相互关系是：

1. pH 值 越小， $[\text{H}^+]$  越大，酸度 越高；相反，pH 值 越大， $[\text{H}^+]$  越小，酸度 越低。

2. 中性溶液的 pH 是 7，在酸性溶液中  $\text{pH} < 7$ ，碱性溶液中  $\text{pH} > 7$ 。

3. 凡 pH 值减少 1 个单位，相当于  $[\text{H}^+]$  增大了 10 倍。pH 值增大 1 个单位，则相当于  $[\text{H}^+]$  减小至原来的 1/10。

同样， $[\text{OH}^-]$  也可用 pOH 表示：

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

因为  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$

两边取负对数得

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

$$(-\lg[\text{H}^+]) + (-\lg[\text{OH}^-]) = 14$$

故得  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{pOH}$  和溶液酸碱性之间的相互关系如下表。

表 1  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{pOH}$  和溶液酸碱性的关系

| $[\text{H}^+]$ | $[\text{OH}^-]$ | $\text{pH}$ | $\text{pOH}$ | 溶液酸碱性             |
|----------------|-----------------|-------------|--------------|-------------------|
| $10^1$         | $10^{-15}$      | -1          | 15           | ↑<br>酸性增强         |
| $10^0$ 或1      | $10^{-14}$      | 0           | 14           |                   |
| $10^{-1}$      | $10^{-13}$      | 1           | 13           |                   |
| $10^{-2}$      | $10^{-12}$      | 2           | 12           |                   |
| $10^{-3}$      | $10^{-11}$      | 3           | 11           |                   |
| $10^{-4}$      | $10^{-10}$      | 4           | 10           |                   |
| $10^{-5}$      | $10^{-9}$       | 5           | 9            |                   |
| $10^{-6}$      | $10^{-8}$       | 6           | 8            | → 中性<br>↓<br>碱性增强 |
| $10^{-7}$      | $10^{-7}$       | 7           | 7            |                   |
| $10^{-8}$      | $10^{-6}$       | 8           | 6            |                   |
| $10^{-9}$      | $10^{-5}$       | 9           | 5            |                   |
| $10^{-10}$     | $10^{-4}$       | 10          | 4            |                   |
| $10^{-11}$     | $10^{-3}$       | 11          | 3            |                   |
| $10^{-12}$     | $10^{-2}$       | 12          | 2            |                   |
| $10^{-13}$     | $10^{-1}$       | 13          | 1            |                   |

现在，我们可以知道，当 pH 值减小 2 个单位时， $[H^+]$  实际上增大\_\_\_\_\_。

100 倍

**【10】** 水溶液的 pH、 $[H^+]$  或  $[OH^-]$  可以用很多不同的实验方法来测定，其中包括应用酸碱指示剂。借助于颜色的变化来指示出溶液 pH 值的物质称为酸碱指示剂。不同的指示剂在各不相同的 pH 范围时发生颜色变化，发生颜色变化的 pH 范围叫做指示剂的变色范围，各种指示剂的变色范围是由实验测定的。合理地使用表 2 所列出的指示剂，可以相当准确地确定溶液的 pH 值或  $[H^+]$ 。

表 2 典型的几种酸碱指示剂

| 名 称     | 变色 pH 范围  | 酸 中 颜 色<br>(低 pH) | 碱 中 颜 色<br>(高 pH) |
|---------|-----------|-------------------|-------------------|
| 甲 基 紫   | 0.0—1.6   | 黄                 | 紫                 |
| 甲 基 黄   | 2.9—4.0   | 红                 | 黄                 |
| 甲 基 橙   | 3.1—4.4   | 红                 | 黄                 |
| 甲 基 红   | 4.8—6.2   | 红                 | 黄                 |
| 溴百里酚蓝   | 6.0—8.0   | 黄                 | 蓝                 |
| 百 里 酚 蓝 | 8.0—9.6   | 黄                 | 蓝                 |
| 酚 酞     | 8.2—10.0  | 无 色               | 红                 |
| 茜 素 黄   | 10.1—12.0 | 黄                 | 红                 |

由几种酸碱指示剂组合而成的混合指示剂，可以用来测定各种水溶液的 pH，准确到一个 pH 单位以内，这种混合指示剂能显示出一个完整的色阶。常用的 pH 试纸便是按照这一原理制成的。应用这一方法测定溶液的 pH 值，在工、农业生产

和分析化学中都广泛采用。

现在，你应该清楚：

(1) 借助于颜色的改变来指示溶液 pH 值的物质，我们称它为\_\_\_\_\_。

(2) 有一溶液用酚酞试验时呈红色，但用茜素黄试验时呈黄色，按表 2 所示，可以确定该溶液的 pH 一定在\_\_\_\_左右。

-----  
(1)酸碱指示剂 (2)10

**【11】** 强酸或强碱在溶液中完全电离，所以在计算这类溶液的 pH 值时，只要在浓度不太大（一般在小于 1 M）时，可以按酸或碱的实际浓度来计算（参见本章第 7、8 节）。然而，若酸或碱的浓度很小（一般认为在小于  $10^{-6}M$ ）时，便不能按通常的方法计算，不然将得出错误结论。例如，试求  $10^{-7}M$  HCl 溶液的 pH 值。若按照一般的 pH 值计算方法：

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

计算结果是 pH 值等于 7，溶液呈中性，这显然是与稀酸溶液的事实不相符合的。

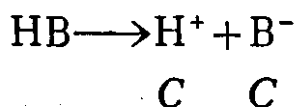
又如，将上述稀酸溶液稀释 100 倍，求稀释后溶液的 pH 值。若按照一般概念，在稀释 100 倍后， $[H^+]$  将降低 100 倍，pH 值将增大 2 个单位。或稀释后酸的浓度是  $10^{-7}/100$ ，即等于  $10^{-9}M$ ，按照一般的 pH 值计算方法：

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-9} = 9$$

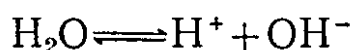
结果是 pH 值大于 7，呈碱性。同时，如果稀释倍数越大，计算出的 pH 值也越大，碱性越强。这一结论显然也是错误的。

那么,为什么当酸或碱的浓度小于 $10^{-6}M$ 时,不能按通常的计算方法计算呢?原因是在这类溶液中除了酸或碱电离出 $H^+$ 或 $OH^-$ 离子外,水分子也要电离生成 $H^+$ 和 $OH^-$ 离子。在纯水中电离生成的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 是 $10^{-7}M$ ,当酸或碱的浓度很大(大于 $10^{-6}M$ )时,由水电离产生的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 相比之下是很小的,可以忽略不计。但是,当强酸或强碱的浓度很小时,由水电离产生的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 相对来说已足够大,甚至可能比由酸或碱产生的 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 更大,再不能忽略不计。上述计算错误,是将由水电离产生的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 不加考虑而造成的。

当强酸或强碱的浓度很小,例如有一强酸HB的浓度为 $C$ ,因为在溶液中全部电离,由此产生的 $H^+$ 浓度应该也等于 $C$ :



但由于 $C$ 很小( $<10^{-6}M$ ),所以水的电离不能忽略



由水电离产生的 $H^+$ 浓度等于溶液中 $OH^-$ 的浓度,所以溶液中 $H^+$ 的总浓度是:

$$[H^+] = C + [OH^-]$$

$$[H^+] = C + \frac{K_w}{[H^+]}$$

消除分母得:  $[H^+]^2 - C[H^+] - K_w = 0$

这是一个一元二次方程式,它的解是:

$$[H^+] = \frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + K_w}$$

凡是浓度小于 $10^{-6}M$ 的强酸、强碱稀溶液的pH值,均可以用这一办法处理。