

多相体系的酸碱解离平衡：气相的影响

张晓武, 刘湃, 黄启燊, 庞树峰, 高志明, 张韞宏*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488

摘要: 酸碱平衡是化学教学中十分重要的内容,而在目前的教学中仅仅描述了均相溶液中的酸碱解离与pH缓冲问题,并未描述多相体系中气相成分对体系酸碱解离与pH缓冲的影响。针对该问题,本文以典型的气溶胶多相体系为例,通过对多相缓冲理论和有效解离常数 pK_a^* 的分析,讨论了多相体系中组分挥发性和吸湿性对体系酸碱平衡的影响,进而开拓学生思维,并为多相体系酸碱平衡的教学提供新范例。

关键词: 多相缓冲理论; 酸碱平衡; 有效解离常数

中图分类号: G64; O6

Acid-Base Dissociation Equilibrium in Multiphase System: Effect of Gas

Xiaowu Zhang, Pai Liu, Qishen Huang, Shufeng Pang, Zhiming Gao, Yunhong Zhang *

Chemistry & Chemical Engineering School, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China.

Abstract: Acid-base equilibrium is a crucial topic in chemical education. However, current teaching practices only focus on describing acid-base dissociation and pH buffering in homogeneous solutions, without considering the influence of gas-phase components on acid-base dissociation and pH buffering in multiphase systems. To address this issue, this paper takes a typical aerosol multiphase system as an example and examines the impact of component volatility and hygroscopicity on the acid-base equilibrium in multiphase systems through the analysis of multiphase buffering theory and the effective dissociation constant pK_a^* . By doing so, it aims to stimulate students' thinking and provide a new paradigm for teaching acid-base equilibrium in multiphase systems.

Key Words: Multiphase buffer theory; Acid-base equilibrium; Effective dissociation constant

1 引言

酸碱平衡是化学教学中最基本、最重要的化学平衡之一,其在无机化学、有机化学、分析化学、物理化学中均占据十分重要的地位^[1-4],是现代化学发展进步的重要基石,也是化学专业本科生学好四大化学必须掌握的内容之一。然而,在目前的化学教育中,酸碱平衡理论以及pH缓冲容量的描述仅仅体现在均相的体相溶液中,并未描述多相体系中气相成分^[4]对体系的酸碱解离以及pH缓冲的影响。

本文以典型的气溶胶多相体系为例,基于多相缓冲理论^[5,6],分析均相溶液中酸碱解离常数 pK_a 和多相体系有效解离常数 pK_a^* 之间的关系,阐明气溶胶多相体系中弱酸/碱置换强酸/碱现象,使学生更好地理解气溶胶挥发性、吸湿性与多相体系酸碱性的关系,开拓学生思维,为化学教学过程中多相体系酸碱平衡的学习提供新范例。

收稿: 2023-10-10; 录用: 2023-11-21; 网络发表: 2023-12-14

*通讯作者, Email: yhz@bit.edu.cn

基金资助: 2023年研究生案例教学建设(3100012052304); 北京市高等教学学会课题(1330012052301)

2 体相溶液酸碱解离平衡

在体相溶液中，不同缓冲体系的pH通常由缓冲物质的酸式解离常数 $K_{a,X}$ 决定^[5]。对于酸HA及碱BOH，分别存在如下解离平衡：



在教科书中，其酸式解离常数定义式分别为：

$$K_{a,\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]} \quad (2.3)$$

$$K_{a,\text{BOH}} = \frac{K_w}{K_{b,\text{BOH}}} = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{BOH(aq)}]}{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O(aq)}]} \quad (2.4)$$

式中， K_w 为水的解离常数， $\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$ ； $K_{a,\text{BOH}}$ 和 $K_{b,\text{BOH}}$ 为碱BOH的酸式及碱式解离常数， $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； $[\text{X(aq)}]$ 为溶液中物种X的质量摩尔浓度， $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

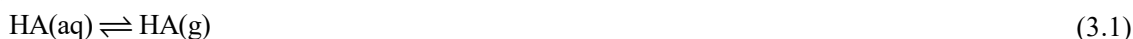
根据pH定义，结合式(2.3)及(2.4)可以得到：

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{HA}} + \lg \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]} \quad (2.5)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{BOH}} + \lg \frac{[\text{BOH(aq)}]}{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O(aq)}]} \quad (2.6)$$

3 多相体系酸碱解离平衡

相比于体相溶液，气溶胶体系具备极大的比表面积，存在显著的气粒分配过程。因此，在气溶胶多相体系中，酸碱解离不仅表现为酸/碱在液相中的解离平衡，同时需要考虑酸/碱在气溶胶中挥发性的影响。



式中 X(aq) 和 X(g) 分别为在液相和气相中的挥发性物质X，X为酸HA或碱BOH。

酸/碱在气相及微滴液相间的分配平衡，势必会影响微滴中酸碱的解离平衡。因此，在多相体系酸碱解离常数中引入气相是有必要的。

由此，多相体系有效酸解离常数(effective acid dissociation constant)^[5,6]， $K_{a,i}^*$ 可表示为：

$$K_{a,\text{HA}}^* = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}] + [\text{HA(g)}]} \quad (3.3)$$

$$K_{a,\text{BOH}}^* = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{BOH(aq)}] + [\text{BOH(g)}]}{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O(aq)}]} \quad (3.4)$$

值得注意的是，此处为了使挥发性物种X的浓度可以在气相和液相间直接相加或比较，而引入等效摩尔浓度 $[\text{X(g)}]$ ，X分别表示HA和BOH：

$$[\text{X(g)}] = \frac{\frac{p_X \cdot V_{\text{sys}}}{RT}}{\frac{\rho_w}{RT \cdot AWC}} = \frac{p_X \rho_w}{RT \cdot AWC} \quad (3.5)$$

其中， p_X 为挥发性物种X在气相中的分压，Pa； V_{sys} 为气溶胶多相体系总体积， m^3 ； R 为理想气体常数， $8314.47 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； T 为绝对温度，K； ρ_w 为水的密度， $10^{12} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ； AWC (aerosol water content) 为气溶胶水含量， $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^{-3} \text{空气})$ ；

而气-液相间的物质分配则由Henry定律决定：

$$p_X = \frac{[X(\text{aq})]}{H_X} \quad (3.6)$$

H_X 为Henry系数, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 。

由此, 式(3.3)及(3.4)可分别表示为:

$$\begin{aligned} K_{\text{a,HA}}^* &= \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA}(\text{aq})] + [\text{HA}(\text{g})]} = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA}(\text{aq})] + \frac{[\text{HA}(\text{aq})]\rho_w}{H_{\text{HA}}RT \cdot \text{AWC}}} \\ &= K_{\text{a,HA}} \left/ \left(1 + \frac{\rho_w}{H_{\text{HA}}RT \cdot \text{AWC}} \right) \right. \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} K_{\text{a,BOH}}^* &= \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{BOH}(\text{aq})] + [\text{BOH}(\text{g})]}{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]} \\ &= \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{BOH}(\text{aq})] + \frac{[\text{BOH}(\text{aq})]\rho_w}{H_{\text{BOH}}RT \cdot \text{AWC}}}{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]} \\ &= K_{\text{a,BOH}} \left(1 + \frac{\rho_w}{H_{\text{BOH}}RT \cdot \text{AWC}} \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

由式(3.7)和(3.8)可知, 在气溶胶多相体系中, 酸/碱解离常数不仅受环境温度影响, 同时考虑了亨利系数 H_X (挥发性)和 AWC (吸湿性)的影响, 这与教科书中体相溶液的解离平衡常数有明显不同。

4 多相体系缓冲容量(Multiphase Buffering Capacity)

在第3小节, 我们讨论了气溶胶挥发性和吸湿性对多相体系酸/碱解离常数的影响, 而酸/碱解离会直接影响体系pH。为了讨论气溶胶挥发性和吸湿性对体系液相pH的影响, 我们用缓冲容量(β)^[5]来描述在加入酸/碱后, 缓冲物质抑制体系pH改变的能力, 即,

$$\beta = -\frac{dn_{\text{acid}}}{dpH} = \frac{dn_{\text{base}}}{dpH} \quad (4.1)$$

前面已经提到, 在气溶胶多相体系中, 不仅存在酸碱的解离平衡, 同时存在气-液相间的气粒分配平衡。

以碱BOH及其盐BA为例, 定义 $[\text{BOH}]_{\text{tot}}^*$ 为BOH的总等效质量摩尔浓度(total equivalent molality), 包含液相中的 B^+ 离子, 以及气相和液相中的BOH, 即,

$$[\text{BOH}]_{\text{tot}}^* = [\text{B}^+(\text{aq})] + [\text{BOH}(\text{aq})] + [\text{BOH}(\text{g})] \quad (4.2)$$

在液相中加入 n_{base} ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)一元强碱, 会引入等量的一价阳离子, 则满足电荷守恒:

$$n_{\text{base}} + [\text{H}^+(\text{aq})] + [\text{B}^+(\text{aq})] = [\text{A}^-(\text{aq})] + [\text{OH}^-(\text{aq})] \quad (4.3)$$

根据水的离子积定义, 可得,

$$[\text{OH}^-(\text{aq})] = \frac{K_w}{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]} \quad (4.4)$$

根据式(4.2)及(3.4)可得,

$$\begin{aligned} [\text{BOH}]_{\text{tot}}^* &= [\text{B}^+(\text{aq})] + ([\text{BOH}(\text{aq})] + [\text{BOH}(\text{g})]) = [\text{B}^+(\text{aq})] + K_{\text{a,BOH}}^* \frac{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \\ &= [\text{B}^+(\text{aq})] \left(1 + \frac{K_{\text{a,BOH}}^* [\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

则,

$$[B^+(aq)] = [BOH]_{\text{tot}}^* \frac{[H^+(aq)]}{[H^+(aq)] + K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)]} \quad (4.6)$$

将式(4.4)、(4.6)代入式(4.3)，移项可得，

$$n_{\text{base}} = [A^-(aq)] + \frac{K_w}{[H^+(aq)][H_2O(aq)]} - [H^+(aq)] - [BOH]_{\text{tot}}^* \frac{[H^+(aq)]}{[H^+(aq)] + K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)]} \quad (4.7)$$

在体系中加入一元强碱前后，对缓冲容量的定义式变形可得，

$$\begin{aligned} \beta_{\text{BOH}} &= \frac{dn_{\text{base}}}{d[H^+(aq)]} \frac{d[H^+(aq)]}{\text{dpH}} \\ &= 2.303 [H^+(aq)] \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]^2} + 1 + \frac{K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)]}{([H^+(aq)] + K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)])^2} [BOH]_{\text{tot}}^* \right) \\ &= 2.303 \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]} + [H^+(aq)] + \frac{K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)][H^+(aq)]}{([H^+(aq)] + K_{a,BOH}^* [H_2O(aq)])^2} [BOH]_{\text{tot}}^* \right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

而对于含多种碱 B_iOH 的体系，其电荷守恒为，

$$n_{\text{base}} + [H^+(aq)] + \sum_i [B_i^+(aq)] = [A^-(aq)] + [OH^-(aq)] \quad (4.9)$$

基于式(4.6)，液相中 $[B_i^+(aq)]$ 总和可表示为，

$$\sum_i [B_i^+(aq)] = \sum_i \frac{[H^+(aq)]}{[H^+(aq)] + K_{a,B_iOH}^* [H_2O(aq)]} [B_iOH]_{\text{tot}}^* \quad (4.10)$$

则总的缓冲容量可表示为，

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]} + [H^+(aq)] + \sum_i \frac{K_{a,B_iOH}^* [H_2O(aq)][H^+(aq)]}{([H^+(aq)] + K_{a,B_iOH}^* [H_2O(aq)])^2} [B_iOH]_{\text{tot}}^* \right) \quad (4.11)$$

类似地，对于多种酸 HA_i 缓冲体系而言，可以得到，

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]} + [H^+(aq)] + \sum_i \frac{K_{a,HA_i}^* [H^+(aq)]}{([H^+(aq)] + K_{a,HA_i}^*)^2} [HA_i]_{\text{tot}}^* \right) \quad (4.12)$$

结合式(4.11)和(4.12)，可以得到多相缓冲容量的通用表达式为，

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]} + [H^+(aq)] + \sum_i \frac{K_{a,i}^* [H^+(aq)]}{([H^+(aq)] + K_{a,i}^*)^2} [X_i]_{\text{tot}}^* \right) \quad (4.13)$$

式中三项依次为体系中 OH^- 、 H^+ 和 X_i 的缓冲容量， β 为各物种缓冲容量之和。其中 X_i 既可以为酸也可以为碱，当 X_i 为酸时， $K_{a,i}^* = K_{a,X_i}$ ；当 X_i 为碱时， $K_{a,i}^* = K_{a,X_i}^* [H_2O(aq)]$ ，需特别注意的是，当 X_i 为碱性气体时，由于气体需要与水结合才能发挥碱性，其碱式解离常数中存在水的浓度项，故在计算 $K_{a,i}^*$ 时， $[H_2O(aq)]$ 项可被约去，即 $K_{a,i}^* = K_{a,X_i}$ 。

而当体系中缓冲物质 $[X_i]_{\text{tot}}^*$ 值为零时，式(4.13)则变为，

$$\beta = 2.303 \left(\frac{K_w}{[H_2O(aq)][H^+(aq)]} + [H^+(aq)] \right) \quad (4.14)$$

即水的自缓冲作用。

5 实际应用

为了使学生更好地理解物质的挥发性和吸湿性在多相体系中的作用，我们选取一些实例进行说明。

5.1 含水量和化学组成对pH缓冲区间的影响

我们以2015年9月北京大气成分中 $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 三个缓冲体系为例，对应物种浓度如表1所示。

表1 2015年9月北京大气成分中一些缓冲物质总量及环境条件^[7]

缓冲物质	总等效质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ^a	总等效摩尔浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ^b		
		$AWC = 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$AWC = 500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	bulk
Total SO_4^{2-}	19.58	2.04	0.41	0.41
Total HNO_3	21.93	3.48	0.70	0.70
Total NH_3	12.90	7.59	1.52	1.52

^a大气中各缓冲物质的总等效质量浓度(即气相、液相中溶解和解离的缓冲物种质量浓度之和);

^b通过式(5.1)将等效质量浓度转化为等效摩尔浓度

环境温度 $T = 298 \text{ K}$

$$[X_i(\text{g})] = \frac{m_i \rho_w}{AWC \cdot M_i} \quad (5.1)$$

式中, m_i 为物质*i*质量浓度, $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^{-3}\text{空气})$; M_i 为物质*i*的摩尔量, $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, *i*表示 SO_4^{2-} 、 NH_3 、 HNO_3 。

首先根据式(5.1)将各物质的等效质量浓度转化为等效摩尔浓度, 结果如表1所示。再根据式(4.13)及表1和表2中参数, 绘制不同 AWC 条件下各缓冲物种的 β 与体系pH的曲线, 如图1所示。

表2 平衡常数定义式及计算参数

水相解离平衡						
平衡关系	定义式 ^a	参数 ^b			单位	ref.
		$K(T_0)$	a	b		
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{a,\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]\gamma_{\text{H}^+(\text{aq})}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})}}{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})]\gamma_{\text{HSO}_4^-(\text{aq})}}$	1.02(-2) ^c	8.85	25.14	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	[5]
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_{b,\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]\gamma_{\text{NH}_4^+(\text{aq})}\gamma_{\text{OH}^-(\text{aq})}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]\gamma_{\text{NH}_3(\text{aq})}a_w}$	1.81(-5)	-1.5	26.92	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	[8]
$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$K_{a,\text{HNO}_3} = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{NO}_3^-(\text{aq})]\gamma_{\text{H}^+(\text{aq})}\gamma_{\text{NO}_3^-(\text{aq})}}{[\text{HNO}_3(\text{aq})]\gamma_{\text{HNO}_3(\text{aq})}}$	15.4	29.17	16.83	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	[5]
$\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]\gamma_{\text{H}^+(\text{aq})}\gamma_{\text{OH}^-(\text{aq})}}{a_w}$	1.01(-14)	-22.52	26.92	$\text{mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}$	[8]
气-液分配平衡						
平衡关系	定义式	参数			单位	ref.
		$K(T_0)$	a	b		
$\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$	$H_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]\gamma_{\text{NH}_3(\text{aq})}}{p_{\text{NH}_3}}$	5.69(-4)	13.79	-5.39	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	[8]
$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{g})$	$H_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{HNO}_3(\text{aq})]\gamma_{\text{HNO}_3(\text{aq})}}{p_{\text{HNO}_3}}$	2.07	N/A ^d	N/A	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	[8]

^a定义式中 γ_i 为物种*i*的活度系数, 可通过热力学模型计算得到^[9], a_w 为水活度;

^b参数*a*和*b*如式所示 $K = K(T_0) \exp \left[a \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + b \left(1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{T_0}{T} \right) \right]$, 式中 $T_0 = 298 \text{ K}$;

^c 1.02(-2)即 1.02×10^{-2} ; ^d N/A表示未找到, 计算时数值取为0

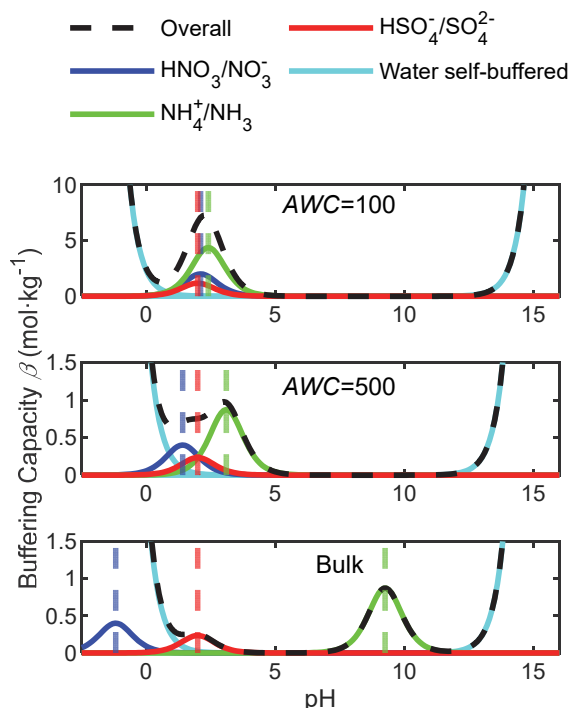


图1 $AWC = 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $AWC = 500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 及Bulk溶液中各缓冲物质的缓冲容量 β (实线), Overall为各缓冲物质缓冲容量的和(虚线)

假设Bulk溶液中物质组成与 $AWC = 500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的液相组成相同,

图中竖直虚线为相应条件下 HNO_3 (蓝色)、 HSO_4^- (红色)、 NH_3 (绿色) $\text{p}K_{\text{a}}^*$ 值位置; 电子版为彩图, 后同

由图1可以看出, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 缓冲对 β 曲线的峰值pH值随 AWC 的增大而增大; 相反地, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ 缓冲对 β 曲线的峰值pH值随 AWC 的增大而减小; $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 缓冲对 β 曲线的峰值pH值基本不随 AWC 的变化而改变。这种随 AWC 变化而呈现出的 β 曲线峰值pH值的不同变化, 便是由于气溶胶多相体系中缓冲物质挥发性的不同造成的。

$$\beta_{\text{X}_i} = 2.303 \left(\frac{K_{\text{a},i}^* [\text{H}^+(\text{aq})]}{([\text{H}^+(\text{aq})] + K_{\text{a},i}^*)^2} [\text{X}_i]_{\text{tot}}^* \right) \quad (5.2)$$

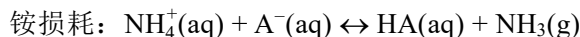
将式(4.13)与式(4.14)作差(即扣除掉体系中水的自缓冲作用), 得到式(5.2)缓冲物质 X_i 的缓冲容量 β_{X_i} 。我们对式(5.2)求极值, 得知 β_{X_i} 在 $[\text{H}^+(\text{aq})] = K_{\text{a},i}^*$ 时取得极大值, 即图1中缓冲容量峰值对应的pH值即为缓冲物质的 $\text{p}K_{\text{a},i}^*$ 值。

不难想象, AWC 越大, 缓冲物质在液相中溶解的越多, 而挥发至气相中的量越少, 而由式(3.7)及式(3.8)可知, 酸/碱缓冲物质的 $K_{\text{a},i}^*$ 值随 AWC 变化呈现相反趋势的变化。而对于非挥发性缓冲物质, 其 $K_{\text{a},i}^*$ 值与体相溶液的 $K_{\text{a},i}$ 值相等, 故其 $\text{p}K_{\text{a},i}^*$ 值不受 AWC 影响。

由此可见, 大气中酸/碱解离平衡与大气中酸/碱物质的气-粒分配平衡有十分密切的联系, 即在多相体系中, 气相成分对体系的酸碱平衡有十分重要的影响。

5.2 大气颗粒物中弱酸/碱置换强酸/碱过程

对于大气中铵损耗^[10]和硝酸盐损耗^[9]的现象, 可以总结为如下的反应:



式中, HA和 A^- 分别为弱酸和弱酸根离子。

铵损耗和硝酸盐损耗可以分别视为弱碱制备强碱和弱酸制备强酸的反应。这在体相溶液中是难以观察到的，这也是由气溶胶极大的比表面积，极大地加快了挥发性物种向气相中扩散，从而改变物种 pK_a^* 引发的。

首先，基于式(3.7)和式(3.8)，我们绘制 $pK_{a,i}^*$ 和 $pK_{a,i}$ 随 AWC 的变化关系(如图2所示)。

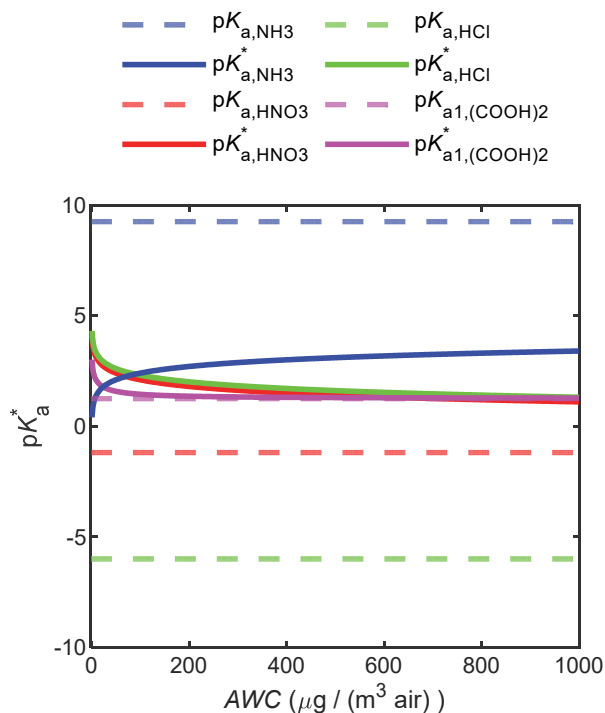


图2 $T = 298\text{K}$ 时, pK_a^* 随 AWC 变化

多相体系(实线), 体相溶液(虚线)

由图2可以看出，对于碱 NH_3 而言，气溶胶多相体系 pK_{a,NH_3}^* 明显小于体相溶液 pK_{a,NH_3} ，而对于酸 HNO_3 及 HCl 而言，其气溶胶多相体系 $pK_{a,x}^*$ 明显大于体相溶液 $pK_{a,x}$ 。从解离的角度来看，在气溶胶多相体系中，由于挥发性酸/碱不断从液相挥发至气相，在体系中物种的等效摩尔浓度相同时，气溶胶液相中解离的酸/碱比例相对体相溶液明显减少，致使传统认为的强酸/碱的酸/碱性变弱了。对于挥发性较弱的乙二酸，随 AWC 增大，气溶胶多相体系 $pK_{a,x}^*$ 很快便接近体相溶液 $pK_{a,x}$ ，这也从反面说明了物种挥发性对多相体系酸/碱解离的重要影响。

从气-粒分配的动力学过程^[11]来说，气溶胶是分散在无限大的气相之中的，物种的挥发速度与气溶胶半径紧密相关，半径越小，则比表面积越大，相对的物种挥发速度则越快，这也是在气溶胶多相体系中可以发生弱酸/碱置换强酸/碱的直接驱动力。

通过5.1和5.2节这两个例子，我们可以看出，气溶胶的挥发性和吸湿性对大气气溶胶颗粒组成存在明显影响，进而影响了体系的酸碱平衡及 pH 缓冲性质，同时也体现了在多相体系中气相对体系酸碱平衡的重要影响。

6 结语

酸碱平衡与 pH 缓冲是非常重要的基本问题，在化学教学过程中，“强酸/碱制备弱酸/碱”的结论是建立在溶解均相的体相溶液的前提之下的。在酸碱反应及解离平衡的教学中，大气气溶胶多相体系的酸碱平衡理论的引入对拓展学生知识、启蒙学生思想具有十分重要的意义。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版, 2022: 295–432.
- [2] 武汉大学, 吉林大学, 等. 无机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 359–406.
- [3] 武汉大学. 分析化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 110–260.
- [4] 赵温涛, 郑艳, 王光伟, 马宁, 黄根平. 有机化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 13–16.
- [5] Zheng, G. J.; Su, H.; Wang, S. W.; Andreae, O. M.; Pöschl, U.; Cheng, Y. F. *Science* **2020**, 369 (6509), 1374.
- [6] Zheng, G. J.; Su, H.; Cheng, Y. F. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, 57 (34), 12571.
- [7] Du, W.; Dada, L.; Zhao, J.; Chen, X.; Daellenbach, K. R.; Xie, C.; Wang, W.; He, Y.; Cai, J.; Yao, L.; et al. *Clim. Atmos. Sci.* **2021**, No. 4, 1.
- [8] Kim, Y. P.; Seinfeld, J. H.; Saxena, P. *Aerosol. sci. tech.* **1993**, 19 (2), 157.
- [9] Wang, B. B.; Laskin, A. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2014**, 119, 3335.
- [10] Wang, N.; Jing, B.; Wang, P.; Wang, Z.; Li, J. R.; Pang, S. F.; Zhang, Y. H.; Ge, M. F. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 6225.
- [11] Chen, Z.; Liu, P.; Liu, Y.; Zhang, Y. H. *Accounts. Chem. Res.* **2021**, 54 (19), 3667.