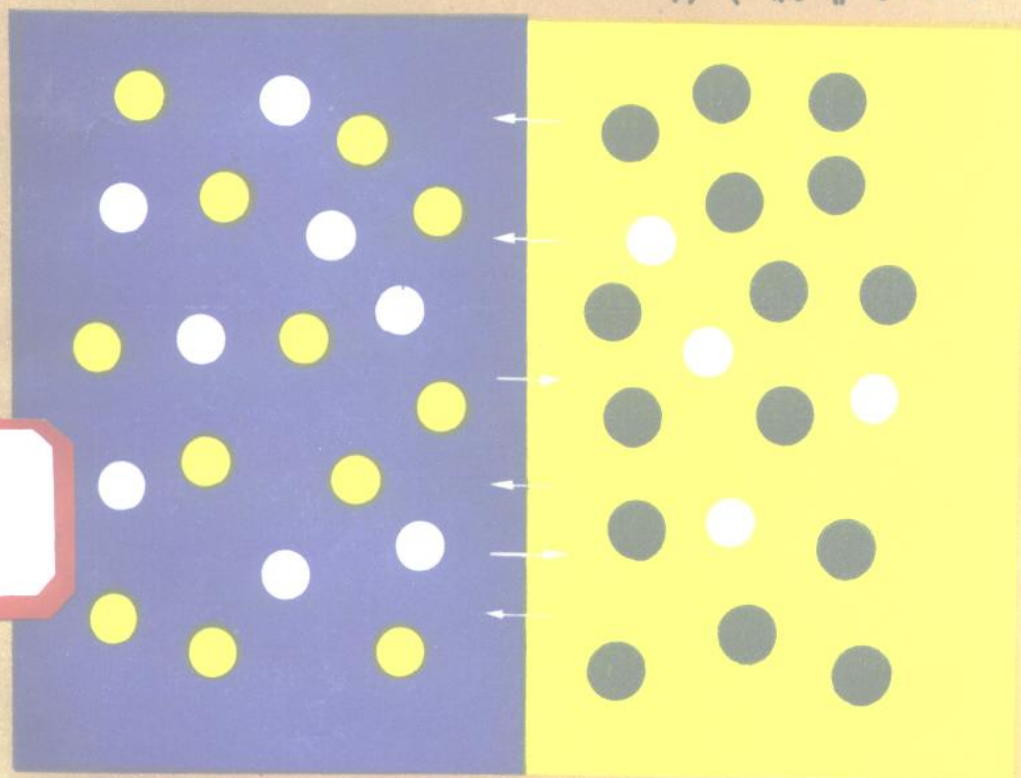




水溶液中的 离子平衡 与化学反应

严宣申 王长富 编

高等教育出版社



高等学校教学参考书

水溶液中的离子平衡 与化学反应

严宣申 王长富 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是编者在多年从事无机化学教学实践基础上编写的, 主要介绍水溶液中的化学平衡问题:1. 电离平衡;2. 沉淀溶解平衡;3. 络合平衡;4. 氧化还原平衡。本书帮助读者理解和记忆元素的无机化学性质, 便于读者自学无机化学课程。本书还介绍了简便的计算方法, 学习和思考问题的方法, 有利于培养读者的思维能力。

本书作为高等院校化学、化工类专业本科生及大專生的学习参考书, 亦可供从事无机化学教学工作的教师、科研人员作教学参考书。

高等学校教学参考书

水溶液中的离子平衡与化学反应

严宣申 王长富 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 6.25 字数 150 000

1993年7月第1版 1993年7月第1次印刷

印数 0001—2 210

ISBN 7-04-001927-2/O·687

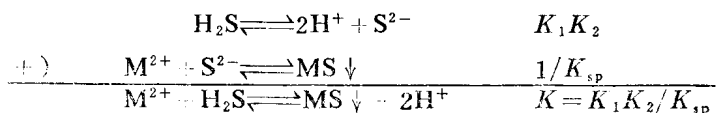
定价 4.10 元

前 言

本书试图运用水溶液中的四种化学平衡(电离平衡、沉淀溶解平衡、络合(配位)反应及氧化还原反应)原理阐述元素及其化合物的某些性质,企望帮助读者掌握一些学习无机化学的方法。

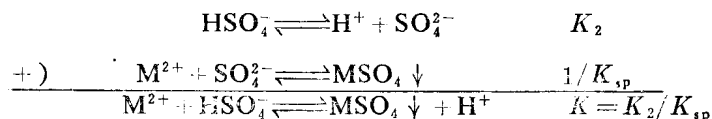
在本书中,处理平衡反应的要领有三:

1. 把水溶液中的“复杂”反应看作几个“简单”反应的组合,将“简单”反应的多种平衡常数按组合关系推导出“复杂”反应的平衡常数。众所周知, H_2S 通入含 M^{2+} 溶液中,有些 M^{2+} 如 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等和 H_2S 作用生成 CuS 、 HgS 等沉淀,有些 M^{2+} 如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等不和 H_2S 作用,得不到沉淀。上述“复杂”反应都是由两个“简单”反应组合而成的,其通式为:



把 H_2S 的 $K_1 K_2$ 及 MS 的 K_{sp} 值代入上式,可以求出相关反应的 K 值。以 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 H_2S 反应为例,生成 CuS 、 HgS 沉淀反应的 K 值分别为 1.5×10^{14} 、 2.3×10^{31} 。它们的 K 值很大,表示这些反应是完全的。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 H_2S 反应的 K 值分别为 1.2×10^{-3} 、 4.6×10^{-7} ,表明反应倾向很小,很难生成 FeS 和 MnS 沉淀。

又如,把 M^{2+} 和 HSO_4^- 作用生成 MSO_4 的反应看成是两个“简单”反应的组合,其通式为:

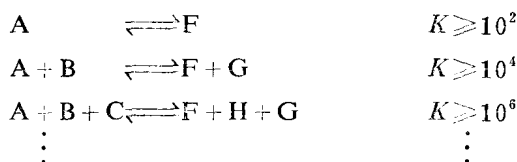


把 $K_2 (=1.2 \times 10^{-2})$ 和有关难溶硫酸盐的 K_{sp} 代入,可求得生成

PbSO_4 和 BaSO_4 反应的 K 值分别为 6.3×10^5 、 9.1×10^7 。 K 值都很大,表示这两个反应都很完全。

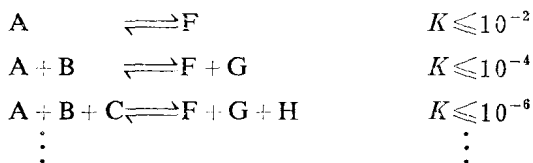
从表面看来,上述二类反应似乎生成了一些毫不相干的化合物(如生成 MS 、 MSO_4 及其他难溶弱酸盐的反应),但深入考察它们某些情况便能找出其内涵。例如,当考虑弱酸能否和 M^{2+} 作用生成难溶弱酸盐时,都必须综合考虑弱酸电离常数和难溶弱酸盐的溶度积间的关系。

2. 用反应的平衡常数 K 值判断反应完全的程度 设完全反应达平衡时,生成物浓度是反应物浓度的 100 倍以上,则下列各类型的完全反应的 K 值分别为:



看来,根据反应平衡常数判断反应的完全程度时,必须注意参与平衡的分子的物质的量和离子的物质的量。一般平衡中反应物、生成物的分子和离子的物质的量往往为 2mol 或 3mol,因此可以认为 $K \geq 10^6$ 的反应是完全的。

反之,若把达平衡时反应物浓度是生成物浓度的 10 0 倍以上定为难于发生的反应,那么



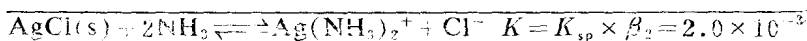
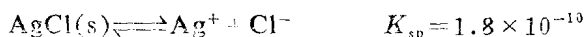
同理,可以认为 $K \leq 10^{-6}$ 是难以发生的反应。

显然, K 值介于 10^{-6} — 10^6 之间的反应是一些虽能进行但不完全的反应。

这样,根据反应的平衡常数把化学反应分成完全的、不完全

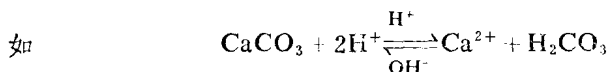
的、难以发生的三类是有其实际意义的。

3. 注意浓度对 化学反应平衡 移动(即反应倾向)的影响 实际工作中,水溶液中各物浓度常在 10^0 — $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,即浓度的最大变化范围为 10^2 倍,一般为 10 或 10^{-1} 倍。这个浓度改变量对反应平衡常数 $K \geq 10^6$ 或 $K \leq 10^{-6}$ 反应倾向的影响不大。例如,浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 作用生成 BaSO_4 沉淀都是很完全的反应。即改变平衡体系中某物的浓度(改变 10 或 10^{-1} 倍)对完全反应、难以发生的反应的影响不大,粗略说来可以不必考虑浓度改变对这两类反应倾向的影响。但改变平衡体系中某物的浓度对不完全反应倾向的影响却很明显(或促进或抑制)。例如, AgCl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的反应



$K \approx 10^{-3}$, 介于 10^{-6} — 10^6 之间,此时改变反应物或生成物的浓度将对反应倾向发生明显的影响。事实是, AgCl 明显溶解于浓度 $> 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 而难溶于浓度 $< 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。当有过量、较浓的 Cl^- (设为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在时, 则 AgCl 和浓度 1 — $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的反应明显被抑制。

当然,如果参与化学平衡的某些物质浓度改变幅度很大,那就是另一回事了。例如,在水溶液中能轻而易举地把 H^+ 浓度从 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 改变为 $10^{-14}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (改变了 10^{14} 倍!),可以肯定,如此大的浓度改变必将对反应的倾向产生明显的影响。因此,许多在酸性介质中的反应方向恰好和它们在碱性介质中的反应方向相反。



总之,既要注意反应平衡常数值的大小,又要顾及浓度对于平

衡移动的影响。

为了使读者自学方便，本书在叙述过程中的举例所涉及的元素性质以常见元素及其化合物的性质为主，并在某些章节之后附有少量习题供选做。

希望读者按照本书介绍的简便方法能对自己熟悉的各类反应加以归纳整理。实践证明，这样做将有助于把零散的元素及化合物的性质系统化，加强在理解基础上的记忆。

还建议读者能把书中介绍的简便方法应用于尚未学过的水溶液中的化学反应，特别是用它来考察化学反应的实验条件。经验表明，开始用这些方法研究一些“复杂”反应时，往往并不总是一帆风顺的，不免会遇到一些麻烦。然而，恰好是当克服这些困难之后，便能促使读者更好地、正确地运用四种化学平衡来处理溶液中大多数化学反应的问题，并从中增强自己这方面的能力。

水溶液中所进行的化学反应一般可分为两大类：一类是在反应过程中反应物和生成物中的原子或离子没有氧化数的变化，如酸碱反应、沉淀反应、络合（配位）反应；另一类是在反应过程中反应物和生成物中的原子或离子有氧化数的变化，即氧化还原反应。

本书共四章，着重讨论水溶液中上述两类反应进行过程中的平衡问题。第一章电离平衡除主要介绍酸碱反应中的离子平衡外，也对酸碱平衡和沉淀平衡、络合（配位）平衡的关系进行了初步讨论。第二章沉淀溶解平衡除主要介绍沉淀的生成和溶解外，还对沉淀平衡和络合平衡的关系及其应用进行了初步讨论。第三章络合（配位）反应着重介绍络合（配位）离子配位数的测定和络合（配位）平衡中的一些复杂情况。第四章氧化还原反应除介绍单质和酸、碱之间的反应外，着重讨论氧化还原反应和溶液酸度、沉淀或络合（配位）离子生成的关系。

作者在多年从事无机化学教学过程中认识到，向学生传授知识的同时，同样重要的应介绍一些学习和思考问题的方法。为此，

依我们的一得之愚编写此书,供读者参考。由于本书仓促写成,错误遗漏一定不少,望读者批评指正。

本书在编写过程中承蒙武汉大学张畹蕙教授审阅了全部书稿,提出许多宝贵的意见,也得到高等教育出版社李振林、王惠姝同志的热情帮助,仅向他们表示衷心的感谢。

严宣申 王长富

1985年12月于北京大学化学系

符 号 表

$[A], [B]$	物质 A、B 的平衡浓度
β_m	络合(配位)离子的累积稳定常数
c	物质的量浓度
$\varphi^\ominus$	标准电极电势
$\varphi_A^\ominus$	酸性溶液的标准电极电势
$\varphi_B^\ominus$	碱性溶液的标准电极电势
$\varphi_L^\ominus$	按氧化态由高到低排列的元素电势图中某氧化态之左方电对的标准电极电势
$\varphi_R^\ominus$	按氧化态由高到低排列的元素电势图中某氧化态之右方电对的标准电极电势
$\Delta G^\ominus$	吉布斯标准自由能变
K	反应的平衡常数
$K_a(K_b)$	弱酸(碱)的电离常数
K_1, K_2, K_3	多元弱酸的第一、二、三级电离常数
K_{sp}	溶度积常数
$K_{sp, M(OH)_2}$	难溶物 $M(OH)_2$ 的溶度积常数
$K_{sp, MS}$	难溶物 MS 的溶度积常数
ML_m^{z+}	配位数为 m , 电荷为 $z+$ 的络合(配位)离子
K_w	水的离子积
S	难溶化合物的溶解度
$S^\ominus$	分子溶解度或固有溶解度
$E^\ominus$	标准电动势

目 录

第一章 电 离 平 衡

1.1 电离平衡常数	1
一、强酸和可溶性弱酸盐的反应	2
二、弱酸和可溶性弱酸盐的反应	3
1.2 省略计算和判断一定 pH 值时弱酸(碱)的主要型体	5
一、什么条件下能用省略计算?(以弱酸为例)	5
二、判断某 pH 值时,弱酸(碱)的主要型体	8
1.3 电离常数和溶度积的关系	15
一、难溶氢氧化物的生成和溶解	16
二、难溶弱酸盐的沉淀和溶解	24
三、易溶弱酸盐和金属离子的反应	40
1.4 电离平衡和络合(配位)平衡的关系	52
1.5 阳离子的水解	55
一、阳离子的水解	55
二、阳离子水解的产物	57

第二章 沉淀-溶解平衡

2.1 难溶化合物的溶解度和溶度积	62
2.2 沉淀转化	66
2.3 分步沉淀	69
2.4 溶度积和稳定常数	71
一、 AgX 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KCN 之间的反应	71
二、某些 $\text{M}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应	75

三、 $M(NH_3)_m^{2+}$ 能否和 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 S^{2-} 作用生成相应沉淀	77
2.5 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 分离, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 分离及其他	80
一、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的分离	80
二、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的分离	85
三、除去杂质铁	86
四、沉淀反应中的其他问题	83

第三章 络合(配位)反应

3.1 络合(配位)离子的逐级稳定常数及累计常数(β_m)	92
3.2 络合(配位)离子配位数的测定	98
一、 $Ag(CN)_m^{1-m}$ 配位数的测定	98
二、 $Cu(cN)_m^{2-m}$ 配位数的测定	99
三、 $Ag(NH_3)_m^+$ 、 $Ag(S_2O_3)_m^{1-2m}$ 络离子配位数和稳定常数的测定	101
3.3 络合(配位)平衡之间的关系	103
一、一种络离子形成体和几种配位体之间的络合(配位)平衡	103
二、一种配位体和几种形成体之间的络合(配位)平衡	104
三、有沉淀生成的络合(配位)反应	105

第四章 氧化还原反应

4.1 单质和酸、碱的反应	112
一、氧化还原反应完全程度和电池电动势(E°)间的关系	112
二、金属和 HCl 、稀 H_2SO_4 的反应	116
三、金属和 HNO_3 的反应	119
四、金属和混合酸的作用	123
五、金属和碱的作用	124
六、非金属和 HNO_3 及浓 H_2SO_4 的反应	126
七、非金属和碱的反应	128
4.2 氧化还原反应和溶液酸度的关系	129
一、 φ_A° 和 φ_B°	130
二、酸(碱)性介质对氧化还原反应的影响及氧化(还原)剂的制备	142

三、 φ -pH 图在判断氧化还原反应中的应用	143
四、几个实例	152
4.3 生成络合(配位)离子对氧化还原反应的影响	154
一、氧化型或还原型是络合(配位)离子	154
二、氧化型、还原型都能和同一种配位体形成络合(配位)离子的 反应	157
4.4 一些铜、汞化合物的性质和氧化还原反应速度简介	160
一、为什么在水溶液中可溶性 Cu(I)的简单盐不稳定? 如何制 备 Cu(I)化合物?	160
二、如何制备 Hg (I) 化合物? 在什么条件下易使 Hg(I) 转化为 Hg(II)?	164
三、HgS 能否溶于 HNO ₃ ?	166
四、氧化还原反应速度简介	167
4.5 化学反应的系统化	172
一、Ag ⁺ 和多种分子、阴离子反应进行的倾向	173
二、EDTA 和多种阳离子反应进行的倾向	176

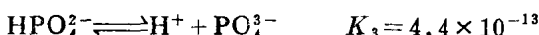
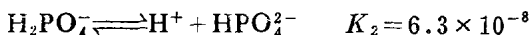
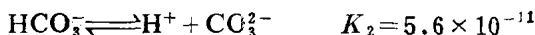
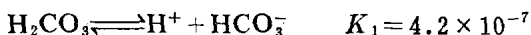
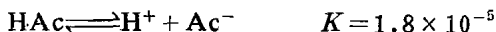
附 录

1. 弱酸、弱碱的电离常数	179
2. 难溶化合物的溶度积	180
3. 络合(配位)物的稳定常数	182
4. 标准电极电势	183

第一章 电 离 平 衡

1.1 电离平衡常数

一定温度下,弱酸、弱碱在水溶液中电离达平衡后,生成物平衡浓度与反应物平衡浓度之比即该物质在此温度下的电离平衡常数。一元弱酸如 HAc 、二元弱酸如 H_2CO_3 、三元弱酸如 H_3PO_4 都有各自的电离平衡常数如下:



K 值的大和小,表示弱电解质电离的“易”和“难”。由 K_1 值看, H_3PO_4 相对易电离, HAc 较难, H_2CO_3 则更难。对于多元弱酸, $K_1 > K_2 > \dots$, 其中有些弱酸如 H_3PO_4 , 其 K_1 比 K_2 大许多, 而另一些弱酸, 相邻的两个 K 值相差很小, 如 EDTA (乙二胺四乙酸) 的 $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \times 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \times 10^{-11}$ 。

若将 H_3PO_4 的三个电离方程式相加, 得



多元弱酸的电离是分步进行的, 所以 H_3PO_4 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 远大于 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 。如 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液中的 $[\text{H}^+] =$

$2.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 1.2 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 $[\text{H}^+]/[\text{PO}_4^{3-}] = 2.0 \times 10^{16}$ 。这个计算结果表明, 溶液中 $[\text{H}^+]$ 不是 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 的 3 倍, 但上述 H_3PO_4 的平衡关系式近似表明, 当 H_3PO_4 浓度改变不大时, 若 $[\text{H}^+]$ 减小至原先浓度的 $1/10$, 则 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 增大至原先浓度的 10^3 倍。

一、强酸和可溶性弱酸盐的反应

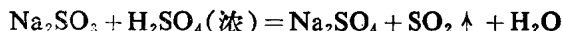
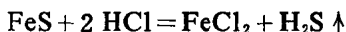
强酸和可溶性弱酸盐, 如醋酸盐、碳酸盐、磷酸盐等反应, 都生成相应的弱酸:



这类反应常用于弱酸的制备。由于弱酸(或酸酐)性质的不同, 弱酸的制备大致可分为三种不同的方法。

1. 若强酸和弱酸盐反应的产物之一具有挥发性

例如, H_2S 、 CO_2 、 SO_2 等, 则这些反应可用来制备相应的弱酸:



H_2S 、 CO_2 、 SO_2 溶于水即得相应的酸溶液。

由于 SO_2 在水和水溶液中的溶解度较大 (20°C 时, SO_2 溶解度为 $39.4 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$) 且挥发性低于 H_2S 、 CO_2 , 所以要用浓 H_2SO_4 和 Na_2SO_3 反应制备 SO_2 。使逸出的 SO_2 溶于水得 H_2SO_3 溶液。

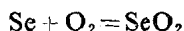
2. 若强酸和弱酸盐反应生成沉淀物

例如, H_2SiO_3 、 $\text{HSb}(\text{OH})_6$ (锑酸) 是难溶物, 可用这种方法直接制备它们。但是难溶沉淀物中常混有杂质。如由 Na_2SiO_3 和 HCl 反应生成的 H_2SiO_3 沉淀中含有杂质 Na^+ 和 Cl^- , 过滤后经多

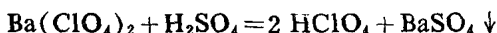
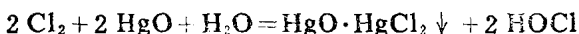
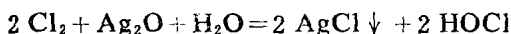
次洗涤才能得到比较纯净的产物。

3. 对于那些非挥发性的含氧酸

一般用酸酐和水的反应来制备它们。如 H_2SeO_3 (亚硒酸)、 H_3PO_3 (亚磷酸)

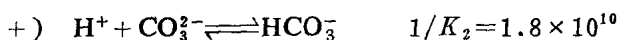


对于那些难以制备的含氧酸，一般采用使反应中生成物之一为难溶盐而同时可以得到酸的方法制备：



二、弱酸和可溶性弱酸盐的反应

大家知道， CO_3^{2-} 和 HAc (弱酸) 反应生成 HCO_3^- 、 CO_2 ，反应之所以能进行的原因是： HAc 的 K_a 大于 H_2CO_3 的 K_1 、 K_2 ，即相对而言， HAc 的酸性强于 H_2CO_3 。两者的反应及平衡常数为：

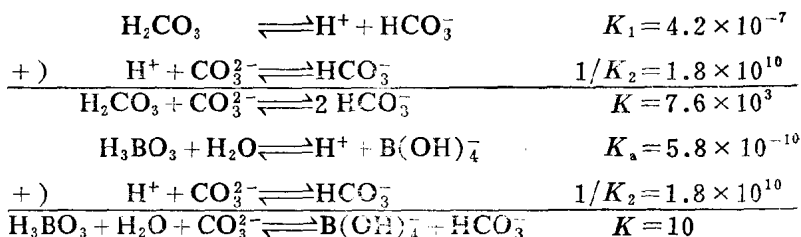


生成 HCO_3^- 和 H_2CO_3 反应的 K 值都较大，表明上述两个反应进行的倾向都较强。即相对强酸能使相对弱酸的弱酸根转化为弱酸，而电离常数 K_a 值大小可用来比较弱电解质的相对强弱。

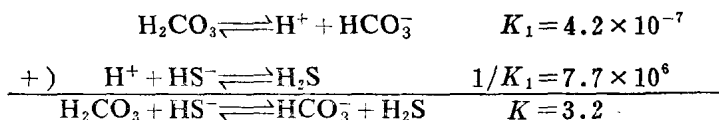
由下表中数据可知：既然 HAc 能使 $\text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ，那末可以肯定，比 HAc 强的 H_3PO_4 、 HF 毫无疑问更能使 $\text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ 。另一方面， H_2CO_3 、 H_3BO_3 只能使 $\text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HCO}_3^-$ ，但不

弱 酸	H ₃ PO ₄	HF	HAc	H ₂ CO ₃	H ₂ S	H ₃ BO ₃	HCO ₃ ⁻
K ₁	7.6 × 10 ⁻³	6.8 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁵	4.2 × 10 ⁻⁷	1.3 × 10 ⁻⁷	5.8 × 10 ⁻¹⁰	5.6 × 10 ⁻¹¹

可能生成 H₂CO₃。

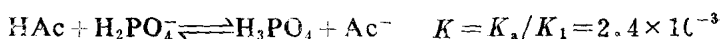


显然,两种弱酸的 K_1 值相差越大,则生成弱酸的反应越完全。当两种弱酸的 K 值相近时,则将发生互相顶替的反应。如 H₂S 和 H₂CO₃ 的 K_1 值相近,



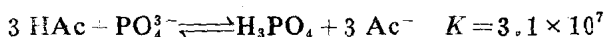
反应平衡常数仅为 3.2,表明正、逆反应都不完全。实验事实是:把 CO₂ 气体通入 Na₂S 溶液,逸出的气体中含有能使 Pb(Ac)₂ 试纸变黑的 H₂S 气体;当把 H₂S 气体通入 NaHCO₃ 溶液,逸出的气体通过 Ca(OH)₂ 溶液时,溶液变混浊。这表明发生了互相的“顶替”反应。用 K 值的判断和实验事实相符。

上述用比较弱酸 K_1 值大小来判断这类反应的倾向是一种简单而又有效的方法。只要数据应用恰当,那么用 K_1 值判断的这类反应倾向基本上和实验事实相符。下面再以 HAc 和 PO₄³⁻ 的反应为例进行讨论。因为 HAc 的 K_1 值明显大于 HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻ 的 K (即 K_3 、 K_2) 值,所以当把过量 HAc 加到 PO₄³⁻ 溶液中时,能够生成 HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻。



表明 HAc 不可能使 H_2PO_4^- 显著转化为 H_3PO_4 。

如果把上面三个反应式相加，得



这个反应的 K 值很大，似乎应该判断为过量 HAc 和 PO_4^{3-} 作用“易”生成 H_3PO_4 和 Ac^- 。但事实上，生成物中酸性的 H_3PO_4 和碱性的 Ac^- 不可能都以一定浓度共存。在 HAc 和 PO_4^{3-} 的混合溶液中，只能是 $[\text{Ac}^-]$ 较大，而 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 很小。

这种情况和前面提到 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ 平衡都表明：把几个平衡式相加及相应电离平衡常数相乘，是符合热力学规定的，是正确的。但平衡体系中有关物质的浓度需视具体情况而定，在上面提到的两个例子中 $[\text{H}^+] \approx 3[\text{PO}_4^{3-}]$ ， $[\text{Ac}^-] \approx 3[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 。

对于强电解质就不同，由于它们在溶液中“完全”电离，因此可以很容易知道各离子浓度间的关系。如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中的 $[\text{NO}_3^-] \approx 3[\text{Al}^{3+}]$ 。这里所以用“ $\approx$ ”而不用“ $=$ ”，是因为阳离子 Al^{3+} 和 NO_3^- 间有不同程度的络合及 Al^{3+} 部分水解。其他强电解质也有类似的情况。

1.2 省略计算和判断一定 pH 值时弱酸(碱)的主要型体

一、什么条件下能用省略计算？(以弱酸为例)

1. 一般当弱酸(碱)电离度 $< 5\%$ 时，可用省略计算

设弱酸 HA 的起始浓度为 c ，电离平衡常数为 K_a ，电离度为 α ，则