

W·B·Guenther 著

化 学 平 衡

戴 明 冯颖铎 冯成武 译

石 油 大 学 出 版 社

化 学 平 衡

——一本物理学、生命科学的实用参考书

W. B. Guenther 著

戴 明 冯颖铎 冯成武 译

文 方 校

石油大学出版社

目 录 提 要

本书是一本实用参考书,是为从事化学、生物化学、地球化学及它们之间的交叉学科研究的科技人员而撰写的。书中叙述了一些主要化学平衡问题,重点讨论了化学平衡计算方法。值得一提的是书中还详细阐述了生物化学和地球化学的溶液平衡问题,这使它对这个领域的研究和科技人员有着重要参考价值。

读者对象:化工、化学、物理专业学生、研究生和科技人员,以及与此专业有关的研究人员。

化 学 平 衡

William B. Guenther 著

戴明 冯颖铎 冯成武 译

文方校

*

石油大学出版社出版

山东省东营市

山东省新华书店发行

石油大学印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 8印张 206.2千字

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数: 1—4200册

ISBN 7-5636-0028-0/O₆·01

定价: 1.93元

译 序

化学平衡是研究分析化学的基础理论之一。在许多讨论溶液平衡的著作中，W. B. Guenther 的《化学平衡》是一本有自己特色的教学参考书。这本书的篇幅不大，却较系统地阐述了溶液中的主要化学平衡问题（酸碱平衡、络合平衡、溶解度平衡和氧化还原平衡），特别是有关平衡的计算方法。本书非常重视用质子条件导出精确方程式，再分别用代数法和图解法求解，并反复强调校正条件常数对代入精确方程式所得到的数值与对型体分布作图所得到的数值结果的验证。在图解法中，本书所介绍的各种 pH 图、格氏 (Gran) 图、E-pH 结构图也有自己的特点。为了便于学生绘制 α , $\log \alpha$ 和 $\bar{n}$ 图，作者在附录中还列出了“绘制 α 图曲线的计算机程序”与“ α 和 $\bar{n}$ 数值计算的计算机程序”。此外，作者还考虑到生命科学和地球科学对化学平衡的要求，分别在有关章节讨论了“生理的 pH 效应”，“金属离子的生理效应”，“海水中金属离子的弱络合”，“海水中的矿物沉淀”，“磷酸盐矿物的形成”等等。因此这本书不仅对化学、化工等专业的学生，而且对生命科学和地球科学专业的学生学习化学平衡，都有很大的参考价值。

译者戴明、冯颖铎、冯成武三同志，有的是从事溶液理论研究的专家，有的是长期从事分析化学教学和研究工作的教师，他们在繁忙的工作中挤出时间合译这本书，并得到耿全喜同志的大力支持，韩哲茵、袁存光、鞠美庭同志参加校对工作，他们为的是向学习化学平衡的学生推荐一本好的教学参考书，我想他们这个良好的愿望是会实现的，这本书一定会受到广大教师和学生的欢迎。

文 方

1989年3月

序 言

本书是为从事化学、生物化学、地球化学及其交叉学科研究的学生和科学工作者学习溶液平衡提供的一本实用参考书。我所采用的教学核心方法，就是列举大量在实验研究中和自然界中遇到的实际问题作为例题。按照这个教学法本书一开始就使用对平衡问题能够给出精确解答的数学精确方程式，而不是采用传统研究方法。即通过假设近似浓度和理想的、无限稀释溶液的传统研究方法，还要强调指出的是，必须要用校正过的条件平衡常数，并且用代数精确方程式和对型体分布作图的方法验证其数值结果。由于在阐明平衡和迅速得出有效的近似数值方面的价值，图解法得到广泛采用。

由于溶液平衡涉及范围甚广，殊难穷究。所以，我只能阐述对均相逐级平衡及它们同溶解度和氧化还原平衡之间的相互关系做出基本的和严格的考查。书中详细地拟了许多例题来阐明平衡计算和图解法在各个研究领域中的用途。此外还编入一百多道练习题，并对大多数习题附有答案和解题提示。在普通化学和分析化学教材中对此处理过于简单，而在Butler, Garrels, Christ, Stumm 和Morgan等人著作（参见附录 A-6的参考书目）中对真实体系中多平衡竞争所进行的高级形式的处理又太复杂，本书试图弥补二者的不足。在现代生物学、地质学和化学的学习和研究中，还需更多的有关正确处理主要水溶液体系的平衡计算，为了突出这个重点，本书同其它著作有所不同，那些著作偏重于化学分析，而忽视其对地球科学、生命科学和非理想溶液的应用。

本书所包含的各种 pH 图、溶液图解法、格氏 (Gran) 图和 E-pH 结构图也不同于其它的著作。在其它著作中，往往没有指明我们经常需要的格氏 (线性滴定) 图的精确极限，而且，那些著

作中引用的近似方程在推导线性函数的数值时是用不上的。最后，我希望本书第十章所初步介绍的有关络合物对溶解度的影响因素，将有助于进一步研究这个难题。

全书力求使用 IUPAC 建议的符号，这一点已在《稳定常数》一些卷册中举例说明（参见附录 A-6 的参考文献）。一个例外是，本书使用了酸度常数，而未使用阴离子的质子形成常数，我这样做是由于这种用法目前依然流行，不过，我希望今后将会有所改变。

我想许多熟悉平衡计算的人在浏览此书时，将会发现书中的精确方程、对数比、 $\log \alpha$ 、 $\log c$ 和 $\bar{n}$ 图解法既新颖又不熟悉。我衷心希望他们能通读全书，那么他们就可能发现采用这些方法的优越性。与传统方法相比，在准确性和可靠性方面将有很大程度的提高。

使用 X-Y 绘图器和由南方大学数学系计算机研究所所长 C. C. Ross, Jr 博士编制的一种计算程序（参见附录 A-2, A-4），可以很方便地绘制出大量 α 、 $\log \alpha$ 和 $\bar{n}$ 图。但最好不要对图中那些不连续点进行任何修饰，它是由于在作图中使用的计算程序和绘图仪器误差所产生的。

我感激同事们对我的帮助和附录 A-6 所列参考文献的作者对我的鼓励。为完成这本书，根据我的要求，南方大学在 1974~1975 年期间给我一年的休假，对此我也表示谢意。

William B. Guenther

Sewanee Tennessee, August 1975

目 录

第一章 水溶液酸-碱化学中的电子结构	1
一、化合物中的质子	1
二、含氧酸-碱	5
三、布朗斯台特酸-碱对与“水解”	6
习题	8
第二章 化学平衡反应与 pH	10
一、平衡常数	10
二、水	13
三、一元酸	14
四、碱与 K_b	15
五、pH	16
习题	20
第三章 水溶液中一元酸-碱平衡	22
一、精确方程式法	22
二、图解法	25
三、求解 pH 的步骤	32
四、小结	36
习题	37
第四章 一元酸-碱图	40
一、平衡比图	40
二、分布对数图和浓度对数图	44
三、浓度对数图: H 和 OH 交点法	50
四、小结	53
选读书目	53

习题	54
第五章 多元酸-碱平衡:代数法和图解法	56
一、常数和惯例	56
二、 α -分布系数和图形	59
三、平衡比対数图	61
四、多元酸-碱体系的 pH 的图解法	64
五、分布対数图和浓度対数图	70
六、微观与宏观平衡常数的比较	73
七、小结	74
选读书目	75
习题	75
第六章 酸-碱方程式的应用	77
一、pH 指示剂	77
二、分离	78
三、某些生理的 pH 效应	80
四、混合物和多元体系的 pH 值计算	82
五、小结	96
习题	99
第七章 酸-碱滴定曲线	99
一、一元弱酸-强碱曲线	99
二、斜率和缓冲指数	100
三、滴定终点定位的图解法	102
选读书目	113
习题	113
第八章 金属离子-配位体体系	115
一、M-L 体系概述	115
二、从逐级平衡组推导出来的通用方程式	118
三、型体分布的一般特征	121
四、 α -图的近似图	129

五、对数比曲线图·····	129
选读书目·····	133
习题·····	133
第九章 金属离子-配位体计算的应用·····	134
一、Fe(Ⅲ)-SCN ⁻ 体系·····	136
二、Hg(Ⅱ)-Cl ⁻ 体系·····	143
三、Cu(Ⅱ)-NH ₃ -EDTA: 竞争配位体·····	144
四、EDTA 络合作用中的 pH 效应·····	146
五、铜和钴离子的氨基酸络合物·····	149
六、中等浓度下的弱络合作用: 海水问题·····	151
七、应用数据进行平衡常数的计算·····	153
八、金属离子的生理反应·····	156
习题·····	159
第十章 溶解度平衡·····	161
一、简单溶解度: 无络合反应·····	161
二、络合物形成时的溶解度·····	166
三、多级强络合·····	170
四、溶解度对 pH 的依赖性·····	174
五、小结·····	178
习题·····	179
第十一章 溶解度计算的应用·····	181
一、开放体系中 CaCO ₃ 的溶解度: CO ₂ 分压为变量·····	181
二、两性物质的溶解度: 氨基酸·····	184
三、卤化银在氨水中的溶解度·····	186
四、海水中的矿物沉淀·····	188
五、固相中独特的问题·····	190
六、磷酸钙体系: 骨骼和矿物的形成·····	191
七、氨基酸螯合作用对溶解度的影响·····	195
习题·····	197

第十二章 氧化-还原反应.....	199
一、电化学的定义和关系式.....	199
二、活度对数-电位图.....	201
三、E-pH 图	205
四、应用.....	208
习题.....	21
附录.....	219
A-1 根据Kielland和Davies 方程式得到的 离子活度系数.....	219
A-2 绘制 α -图曲线的计算机程序.....	222
A-3 附录A-2中计算机程序的典型运算.....	231
A-4 α 和 $\bar{n}$ 数值计算的计算机程序.....	23
A-5 平衡常数.....	23 ₅
A-6 参考文献.....	235
部分习题的答案和提示.....	239

第一章 水溶液酸-碱化学中的电子结构

一、化合物中的质子

物质的化学变化是荷负电的电子云与荷正电的原子核进行重排而形成一种更稳定物质的过程，现代理论支持这个观点。最轻的元素氢，是一个独特的元素。所有的其它元素在整个反应过程中都保留着原子核 (Core of inner electrons)，但是，氢的原子核只有一个质子，它大约是锂离子直径的 10^{-5} 。因此，这种独特的离子 H^+ 具有非常高的正电荷密度（即单位体积内的电荷）。它与任何物质中的电子云都能有效地相结合。其它的离子，如 Li^+ ，能在某些晶格中以实体存在，而任何物质中却不能含有以单独实体或单个离子存在的 H^+ 。一开始就搞清楚由氢所形成的各种不同型体之间的巨大差异，是很重要的。当我们讨论氢离子或氢的化合物时，每个质子就像图1—1中的 H_3O^+ 图形那样，包含在某一电子对的电子云中。有关质子化学的资料和特征，在Bockris和Reddy所写的专著[1] 的第五章中，已作了详尽的讨论。

在水中，具有酸性质子的化合物（布朗斯特特酸）形成水合氢离子 H_3O^+ 和较高的水合物，其中质子被嵌入在水中氧原子的一对未共用的电子云内。在通常的情况下，只有第二周期的元素

[1] J.O.Bockris and A.K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, Vol.1. Chapter 5, "Protons in Solution."

从B到F以及少数几种其它元素如S，才能在水中与质子结合。此外，三种最小的元素N、O和F，还显示出“氢键”现象，这种现象表明了水和上述元素的许多化合物的特殊性质。

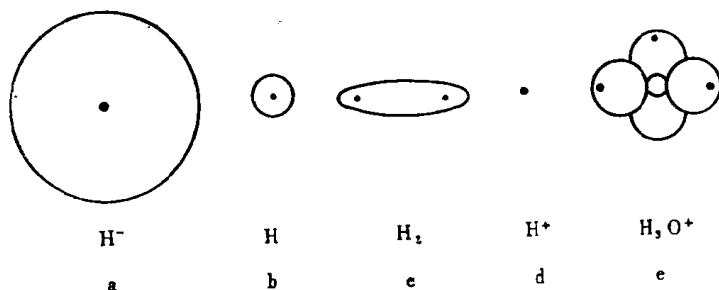


图 1—1 氢的各种形式的比例图

- a. 氢阴离子，一个质子和两个电子；b. 氢原子，一个质子和一个电子；c. 氢分子，两个分离开的质子位于两个电子云中；d. 氢核或 H^+ ，一个质子；e. 水合氢离子， H_3O^+ 中氧原子的四对电子有三对被质子化

在氢和其它原子之间所形成的正常共价键（不是氢键），不同于那些质子几乎完全嵌入其它原子的电子云中而形成的各种化学键。这就会使人们对这些化合物的传统化学键表达式产生误解。我们试将HF和LiF的几种化学键的表达式加以比较：路易斯点式结构图式（图1—2a），电子对电子云模型（相切球形）（图1—2b）和用分子轨道理论计算的电子云等密度图（图1—2c）。图1—2b中的轨道圆球与图1—2c中的密度是一致的，这比图1—2a中的点式图形更好一些。球-棒式模型对氢化物也会引起严重的误解。

质子在高负电性的原子间，从一个原子的电子云迁移到另一个原子的电子云的能力，是酸-碱化学的一个主要特征。在水溶液中，像HF这样的布朗斯台特酸，可以将质子给予水分子。像 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 这样的路易斯酸，可以认为它与布朗斯台特酸有相同特性。实际上路易斯酸 Al^{3+} 从相结合的水分子中吸引电子云并排斥 H^+ ，然后， H^+ 跃迁至邻近的水分子。上述两者中的任何一种

作用，都会使 H_3O^+ 浓度增大，使 OH^- 浓度减小。溶液的这种给予体-接受体性质，是酸-碱化学中的主要观点。

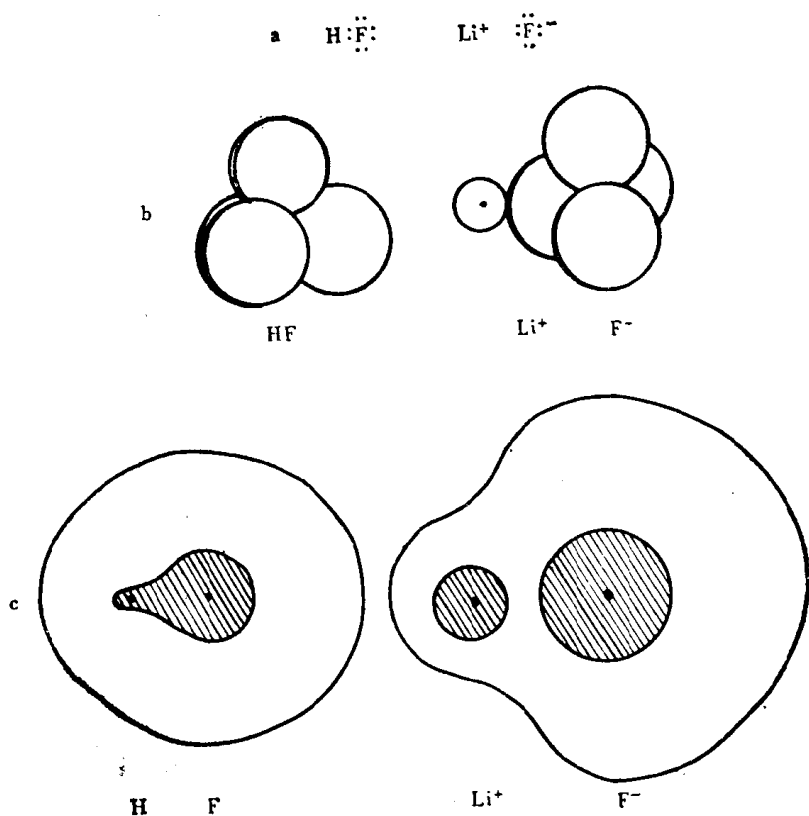


图 1-2

(a) LiF和HF的路易斯点式结构；(b) LiF和HF的电子对电子云（相切球形）模型；[参见H. A. Bent, J. Chem. Ed. 40, 446, 523 (1963).]
 (c) LiF和HF计算的等电荷密度图。内层为0.2，外层为0.002原子单位（ $6.7 \times 10^3 \text{e/nm}^3$ ）。该图表示出LiF的离子性质，而HF的两个原子核都在同一内层电子云中[参见R. F. Bader, W. H. Henneker, and P. E. Cade, J. Chem. Phys. 47, 3381 (1967); 49, 1653 (1968); and A. C. Wahl, "Chemistry by computer," Sci, Am, 1970 (April).]

酸-碱概念与几种表面上看来不同的相互作用类型，如络合、沉淀，甚至氧化-还原之间，具有某些共同的特征。按照布朗斯

台特、路易斯、Usanovich和 Lux-Flood理论,将它们加以比较,可以扩大化学电子解说的应用范围。Huheey[2] 对上述理论作过综述。结构和理论原理方面指导性的综述是有用的[3、4]。

图1—3表示出二元氢化物中原子核排斥质子和电子云吸引质子的竞争效应。

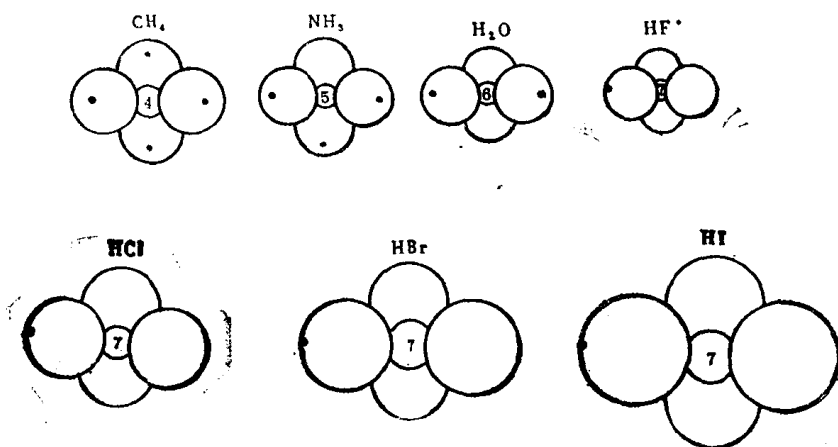


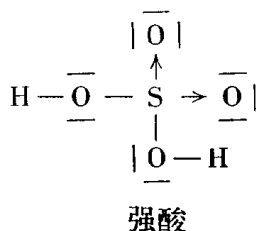
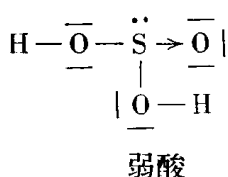
图1—3 按照中心元素在周期表中的位置所排列的二元氢化物的电子对电子云模型

内球为中心元素,数字表示其正电荷,外球表示自旋配对电子的四面体(SP^3)电子云,黑点代表嵌入电子云中的质子。由于质子实在太小,无法绘出其相对大小。注意以下的特征:(1)随着中心电荷的增大,质子向离核较远处移动,分子变得接近于水的酸性;(2)随着中心电荷的增大,电子云的直径(根据共价键半径)依次递减,而从HF至HI的中心电荷保持不变时,则随着离原子核距离的增大,电子云的大小依次递增;(3)影响酸度的强弱有两个因素:中心电荷(从 CH_4 至HF)和电子云直径(从HF至HI),HF的密集电子云比HI的扩展电子云容易接受质子

- [2] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New York 1972, Chapter 6.
- [3] G. M. Barrow, *General Chemistry*, Wadsworth Publishing Co., Belmont, California, 1972, Chapters 7 and 11, "Structure" and "Equilibria."
- [4] Henry A. Bent, *The Second Law*, Oxford University Press, New York, 1965, Chapter 32, "Thermodynamics of Acid-Base Reactions."

二、含氧酸-碱

在图1—3的二元氢化合物中，有关电子云密度大小和中心电荷影响的讨论，也同样适用于酸碱中的另一大类，即含氧酸和含氧碱。在这一类酸-碱中，质子化氧原子所连接的其它原子，通常是移去电子云的原子或原子团。移去的电子越多，质子的酸性愈强，就愈有利于将质子转移到水分子中的氧电子云中。例如，将亚硫酸与硫酸加以比较：

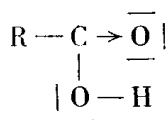


硫酸比亚硫酸多一个配位氧原子。它从硫并通过硫又从 OH 原子团移去更多的电子云。说明这种现象的另一方法，就是指出 H_2SO_4 中 S 的氧化态为 6，因此，硫具有较高的正电中心，比 S (IV) 更强烈地吸引 OH 原子团的电子云。

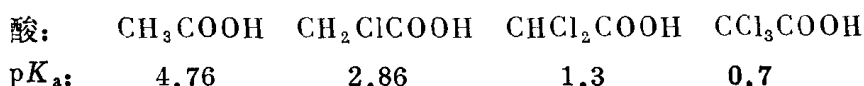
同理可以应用于其它的酸系。例如：

酸：	HOCl	HOClO	HOClO_2	HOClO_3
$\text{p}K_a$	7.5	2.0	强酸	强酸

羧酸中也含有能够移去电子云的配位氧原子：



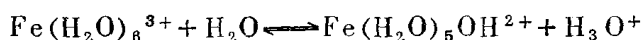
当R为烷基时， pK_a 在4~5之间。但如在R中引入其它能吸引电子云的原子团时，酸性就会增强：



因此，我们可以看出，对于大多数酸类的水溶液，质子会在水中情况和情况稍微不同的其它分子中的氧电子云之间移动。

三、布朗斯台特酸-碱对与“水解”

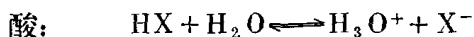
溶液中的金属离子，实际上是含氧酸类。其中多数金属离子具有较高的中心电荷，并以 d^2sp^3 轨道形成六配位键。它们能与 H_2O 以及较小含氧酸中的 OH^- 或 O^{2-} 相结合。像离子 Fe^{3+} 能牢固地与六个水分子结合，并移去氧的电子云。这里所显示的酸特性同我们已考察的其它酸类没有什么不同。

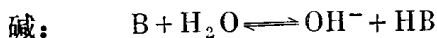
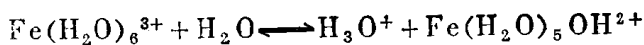


$$K_a = 7 \times 10^{-3}$$

这样，铁离子的酸性，要比醋酸强得多。稀的铁离子溶液由于羟络五水合离子的存在，往往呈现黄色。加入 HNO_3 或 HClO_4 ，使平衡向左方移动，产生淡紫色的六水合离子。

注意，我们并不需要总是用“水解”来阐述水中的酸-碱特性。那只会把问题搞得含混不清。所有的布朗斯台特酸和碱都遵循相同的质子传递方式，把下面例子中的一些反应称为离解，另外一些反应称为水解，是没有道理的。





每一种酸都有一种失去质子的共轭碱，而每一种碱也都有一种获得质子的共轭酸。由于在平衡时它们都必然存在，所以称它们是一个酸-碱对。

酸-碱对的相对强度已有人作过估算，并在图1—4中以图表的形式表示出来。一种酸，能使位于其下方的任何一种酸所对应的共轭碱得到质子，达到平衡浓度。于是，强酸可使水质子化形成 H_3O^+ ，而强碱又可被水质子化以形成 OH^- 。关于这些大课题的进一步讨论，可参考一般教

质子给予体		质子接受体	
酸强度		碱强度	
最强的酸是 H^+ HClO_4 HCl HNO_3 H_3O^+		ClO_4^-	
		Cl^-	
		NO_3^-	
		H_2O	
	pKa		
Cl_3CCOOH	0.7	Cl_3COO^-	
HSO_4^-	2.0	SO_4^{2-}	
HCOOH	3.8	HCOO^-	
CH_3COOH	4.8	CH_3COO^-	
H_2CO_3	6.4	HCO_3^-	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	8.0	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$	
NH_4^+	9.2	NH_3	
$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	9.8	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	
HCO_3^-	10.3	CO_3^{2-}	
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	11.4	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$	
H_2O		OH^-	
NH_3 CH_4 H_2 OH^-		NH_2^-	
		CH_3^-	
		H^-	
		O^{2-}	
		最强的碱是 OH^-	

图1—4 按照自由能大小表示的水溶液质子水平
[参见 Henry A. Bent, *The Second Law*, Oxford University Press New York 1965, Chapter 32; and R. W. Gurney, *Ionic Processes in solution*, McGraw-Hill, New York, 1953 (reprinted Dover, 1962), p.133.]