

溶液反应的 化学

〔日〕大滝仁志・田中元治・舟桥重信著

俞开钰 译

高等教育出版社

溶液反应的化学

【日】大濑仁志・田中元治・舟橋重信 著
俞开钰 译

高等教育出版社

溶液反应的化学

[日]大滝仁志·田中元治·舟橋重信 著

俞开钰 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 237,000

1985年9月第1版 1985年12月第1次印刷

印数 00,001—6,200

书号 13010·0980 定价 2.30 元

前 言

我们对“溶液反应的化学”颇感兴趣,并以此为话题经常交谈,并对若干问题进行了探讨。大约十年前,受分析化学杂志编辑委员会的委托,有机会在该杂志上举办了题为“为分析化学工作者写的热力学和反应动力学”的讲座,前后历时八个月。这个讲座的讲稿,是以平常我们所考虑的,而且已经弄清楚的问题为中心编写成的。可以说内容是有一定的局限性,这一点我们内心实感不安。可是后来,几所大学的各系,将这个讲座的部分内容选作教材,我们知道后既高兴又惭愧。此外,有些同行前辈建议我们将这些内容汇编成小册子,我们虽然万分感激,但总觉得这不过是对我们的一种鼓励而已。

可是去年,东京大学出版社向我们约稿,于是我们赶忙将旧稿重新审阅了一下。人们常说十年沧桑变化巨大,我们发现当时经过探索所得到的结论,固然有一部分内容至今也仍然适用,但需要修改补充之处甚多。于是在旧稿的基础上进行修改加工,结果完成了一个内容比较全面的原稿。但顾及到本书的售价,又不得不将温度滴定、酸碱反应的热力学(大部分)、非电解质的热力学、金属配合物稳定常数的定量研究等部分内容忍痛割爱,最后汇编成本书。

本书的前身是为分析化学工作者开辟的讲座而写的讲稿,但是我们这次编写的目的,是力求使内容起到定量理解溶液反应的入门书的作用。当前化学教育中,溶液化学不能认为是受到足够重视的。因此,殷切期望本书无论是对大学的系与化学有关的专业学生或者大学研究生院的低年级的青年研究生会有所帮助。

如能通过本书把热力学和动力学两方面的研究结合起来,以加深对溶液反应的理解,著者将感到十分高兴。

热切希望各位读者,对本书提出宝贵意见或批评。

著 者

1977年9月

目 录

前言	1
1 化学平衡的某些基本概念	1
1.1 化学平衡	1
1.2 电极电位	3
2 活度和活度系数	7
2.1 电解质的活度和活度系数	7
2.2 活度系数的值	10
2.3 混合电解质溶液的活度系数	21
文 献	26
3 水和离子的相互作用	28
3.1 水	28
3.2 氢离子	29
3.3 水合离子	31
3.4 水合自由能	41
3.5 水合焓和水合熵	43
文 献	45
4 酸碱平衡	46
4.1 水溶液的 pH	46
4.2 酸和碱的定义	50
4.3 酸碱的离解	51
4.4 质子离解平衡的热力学	54
4.4.1 水的质子离解	55
4.4.2 有机酸和铵离子的质子离解	56
4.4.3 无机酸的质子离解	57
4.5 金属离子的水解	59
4.6 二元酸的离解	61
4.7 酸离解常数随温度的变化	64

4.8 哈密特(Hammett)规则——酸碱强度的线性自由能关系(LFER).....	69
文 献.....	74
5 非水溶剂中的酸碱平衡	76
5.1 溶剂的分类.....	76
5.1.1 惰性溶剂.....	77
5.1.2 两性溶剂.....	79
5.1.3 疏质子溶剂(Protogenic Solvent)和亲质子溶剂(Protophilic Solvent).....	81
5.2 非水溶剂和混合溶剂中的 pH.....	84
5.2.1 水-有机溶剂混合物中的氢离子活度.....	84
5.2.2 混合溶剂中的 pH 测定法和测定 pH 的标准物质.....	87
5.2.3 非水溶剂中的 pH 测定法和测定 pH 的标准物质.....	90
5.3 溶剂的性质和酸碱平衡.....	90
5.3.1 相对介电常数.....	91
5.3.2 溶剂的酸碱性.....	93
5.3.3 溶剂的离子积.....	98
5.3.4 在不同溶剂中酸解离常数的比较.....	101
文 献.....	103
6 配合物形成反应	105
6.1 配合物和配合物形成反应.....	105
6.2 配合物的稳定常数和配位体.....	107
6.2.1 配位体的碱性和配合物的稳定常数.....	107
6.2.2 螯合效应.....	110
6.3 配合物的稳定常数和中心金属.....	115
6.3.1 中心金属的电荷和离子半径.....	116
6.3.2 原子序数和电子结构.....	117
6.3.3 两种金属离子的配合物稳定常数.....	122
6.4 沉淀反应.....	123
6.5 软硬酸碱(HSAB).....	127
6.5.1 软硬酸碱理论的发展和定性讨论.....	128
6.5.2 软和硬的定量讨论.....	134

6.5.8 软硬酸碱和配合物形成的热力学	137
文 献	138
7 非水溶剂中的化学反应	142
7.1 溶液中的化学反应	142
7.2 离子的溶剂化	143
7.2.1 离子溶剂化的静电理论	144
7.2.2 金属/金属离子体系的氧化还原电位	146
7.3 溶剂参数	147
7.3.1 溶解参数	147
7.3.2 接受体的溶剂化焓	148
7.3.3 接受体数目(Acceptor Number), ΔN	151
7.3.4 光学尺度	153
7.3.5 以反应速度为基础的尺度	153
7.4 冰醋酸中的配合物形成反应	155
7.4.1 铜(II)配合物的生成	155
7.4.2 钴配合物的生成	159
7.4.3 锌和镉的配合物形成	161
7.4.4 水合配合物的生成	163
7.5 溶剂对配合物生成的影响	163
7.6 分子配合物生成和 $S_N 2$ 反应的溶剂效应	164
文 献	168
8 氧化还原平衡	170
8.1 电池和电池的标准电位	176
8.2 氧化还原体系的种类	178
8.2.1 金属/金属离子体系	179
8.2.2 气体/离子体系	179
8.2.3 离子/离子体系	179
8.3 金属/金属离子体系的电位	179
8.4 气体/离子体系的电位	182
8.5 离子/离子体系的电位	183
8.6 含有沉淀或配合物的电池的电动势	184
8.6.1 含有沉淀的电池的电动势	185

8·6·2 含有配合物的电池的电动势	186
文 献	187
9 反应速度	189
9·1 反应速度方程式	189
9·2 反应级数和速度常数的确定	191
9·3 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ 的反应速度	197
文 献	207
10 反应速度理论	208
10·1 阿仑尼乌斯方程式和活化碰撞理论	208
10·2 过渡状态理论(绝对反应速度理论)	210
文 献	214
11 反应速度的大小和平衡常数	215
11·1 溶液内反应速度的限度	215
11·2 酸碱反应的速度	217
11·3 配合物形成反应的速度	220
11·4 反应速度和生成常数	223
11·5 平衡状态的动力学意义	226
文 献	228
12 取代反应	230
12·1 取代反应的机理	230
12·1·1 取代反应的分类	230
12·1·2 按缔合(A)机理进行的反应	233
12·1·3 按离解(D)机理进行的反应	233
12·1·4 缔合机理和离解机理的比较	235
12·2 配合物形成反应	236
12·2·1 配合物形成反应机理(爱根机理)	236
12·2·2 影响配合物形成反应的几个因素	241
12·2·3 金属离子的溶剂交换反应速度	245
12·3 含有多齿配位体的金属配合物的金属取代反应	248
12·4 含有多齿配位体的金属配合物的配位体取代反应	251
文 献	255

13 金属配合物的氧化还原反应	259
13·1 电子转移反应的速度	260
13·2 外层反应机理和内层反应机理	262
13·2·1 外层反应机理	262
13·2·2 内层反应机理	264
13·3 金属配合物之间的电子转移反应	265
文 献	270
附表	273
附表 1 电解质的水合数	274
附表 2(a) 单原子离子的性质和水合热力学参数(25°C)	276
附表 2(b) 与多原子离子的水合热力学参数(25°C)	280
附表 3 水溶液中脂肪族一元羧酸质子离解的热力学 参数(25°C)	281
附表 4 水溶液中苯甲酸衍生物质子离解的热力学参 数(25°C)	282
附表 5 水溶液中脂肪族多元酸质子离解的热力学参 数(25°C)	283
附表 6 水溶液中苯酚衍生物质子离解的热力学参数 (25°C)	284
附表 7 水溶液中脂肪胺质子离解的热力学参数(25°C)	285
附表 8 水溶液中芳香胺衍生物质子离解的热力学参 数(25°C)	286
附表 9 水溶液中氨基酸质子离解的热力学参数(25°C)	287
附表 10 无机酸的热力学参数(25°C)	288
附表 11 溶剂的物理性质及各种参数	290
附表 12 配合物的生成速度常数	294
附表 13 配位溶剂分子的交换速度	302

1

化学平衡的某些基础概念

化学反应大致可分为可逆反应和不可逆反应两类。酸碱反应、配合物形成反应、离子交换反应、溶剂萃取反应、沉淀反应等都属于可逆反应,而有机物或金属配合物的热分解反应中,有的反应属于不可逆反应。

可逆反应中,随着反应的进行,同时必定有逆反应发生,某时间后,正逆两个反应的反应速度相等到达平衡。本书前八章讨论的内容就是研究已经到达这种化学平衡的状态。

热力学是讨论反应物体系与生成物体系的自由能、焓和熵的差值,根据这些差值定性或定量地研究化学反应进行的一门学问,因而它给研究化学反应提供了理论基础。

另一方面,通过测定不同条件下化学反应的速度,可以阐明化学反应的机理,这个问题将在第9章以后叙述。

1.1 化学平衡

在单相体系中存在化学组分 1、2、 $\dots$ 、 N 时,该体系总的自由能 G 可表示为:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_N n_N = \sum_1^N \mu_j n_j \quad (1.1)$$

式中, μ_j 是化学组分 j 的化学位, μ_j 可以定义为: 使 j 以外的一

切化学组分的摩尔数(n)保持一定, 只使 j 的摩尔数(n_j)变化微小量(Δn_j)时, 体系总的自由能的变化量:

$$\mu_j = \left[\frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{n_i} = RT \ln \lambda_j \quad (1.2)$$

式中, λ_j 称为化学组分 j 的绝对活度。绝对活度对所有的化学组分来说, 都可以从同一个基准点来确定其活度的大小, 但是这样的绝对基准点却不能确定。于是为了方便起见, 只好对每个化学组分设定一个基准, 并以此为基础讨论与活度大小有关的问题。在基准点的化学位称为标准化学位(μ_j°), 于是化学组分 j 的化学位可以表示为:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \alpha_j \quad (1.3)$$

α_j 是化学组分 j 的相对活度, 通常简称活度。

在温度和压力一定的条件下, 对式(1.1)全微分并将式(1.3)代入则可得:

$$\begin{aligned} dG &= \sum_1^N \mu_j dn_j + \sum_1^N n_j d\mu_j \\ &= \sum_1^N \mu_j dn_j + RT \sum_1^N n_j d\ln \alpha_j \end{aligned} \quad (1.4)$$

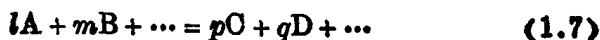
由于恒温、恒压下, 根据吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)的关系*:

$$\sum_1^N n_j d\ln \alpha_j = 0 \quad (1.5)$$

于是式(1.4)变为:

$$dG = \sum_1^N \mu_j dn_j \quad (1.6)$$

现在, 当反应



* $-SdT + Vdp - RT \sum_1^N n_j d\ln \alpha_j = 0$

到达平衡时,由于式(1.7)左右两边的化学位相等,

$$l\mu_A + m\mu_B + \dots = p\mu_O + q\mu_D + \dots \quad (1.8)$$

因此得到,

$$\left(\frac{a_O^p a_D^q \dots}{a_A^l a_B^m \dots} \right) = \left\{ \exp \frac{[(l\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \dots) - (p\mu_O^\circ + q\mu_D^\circ + \dots)]}{RT} \right\} = K \quad (1.9)$$

或

$$RT \ln K = (l\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \dots) - (p\mu_O^\circ + q\mu_D^\circ + \dots) = -\Delta G^\circ \quad (1.10)$$

K 称为平衡常数。式(1.10)等号右边($-\Delta G^\circ$)只是处在标准态的化学组分 A、B、...变为标准态的 O、D、...时的自由能变化。

自由能变化 ΔG° 可用下式表示,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.11)$$

ΔH° 和 ΔS° 分别是标准焓变和标准熵变。从式(1.10)和式(1.11)可以看出, ΔH° 和 ΔS° 可以通过测定平衡常数随温度的变化来确定。

1.2 电极电位

溶质粒子带有电荷时,若给体系加上静电外力,溶质粒子的能量由于受到外力的影响,体系总的自由能将发生变化。即在前一节谈到的化学位之外,还必须进一步考虑包含静电影响的电化学位($\bar{\mu}_j$),

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F\psi \quad (1.12)$$

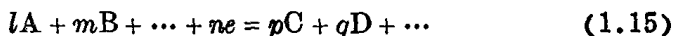
式中, F 是法拉第常数; z_j 是第 j 种离子的电荷; ψ 是按照任意的标准所测出的体系的静电位。在一个相中, i, j 两个化学组分处于平衡时,由于体系总的电化学位相等($\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_j$),于是得到,

$$\mu_i + z_i F\psi = \mu_j + z_j F\psi \quad (1.13)$$

或

$$-\Delta G = \mu_i - \mu_j = (z_j - z_i)F\psi \quad (1.14)$$

如果参与反应的各个化学组分为 A、B、…、C、D、…，通常总反应用下式表示：



式中 e 为单位电量，则式(1.14)可用下式表示：

$$\begin{aligned} \Delta G &= (l\mu_A + m\mu_B + \dots) - (p\mu_C + q\mu_D + \dots) \\ &= -n\mu_e = nF\psi \end{aligned} \quad (1.16)$$

式中 μ_e 是设想式(1.15)的反应处于平衡时的一种假想的“电子的化学位”。体系的静电位就是当选择与式(1.15)的反应无关，而且是可逆的第二个反应体系作标准时，在该反应和式(1.15)的反应之间组成的原电池的电动势。作为标准的氧化还原电对，通常选择处于标准态的反应：



这个反应的 ΔG° 一般定义为零。因此，组成的电池的电动势 E 就可以表示如下：

$$nFE = -\Delta G = n\mu_{e(H)} - n\mu_e \quad (1.18)$$

式中 $\mu_{e(H)}$ 是式(1.17)的反应处于平衡时的假想的“电子的化学位”。若采用式(1.16)将式(1.18)改写，则得：

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{nF} \{ (l\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \dots) - (p\mu_C^\circ + q\mu_D^\circ + \dots) \} \\ &\quad + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A^l \cdot a_B^m \dots}{a_C^p \cdot a_D^q \dots} \right) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_e}{a_{e(H)}} \end{aligned} \quad (1.19)$$

a_e 和 $a_{e(H)}$ 是在式(1.15)和式(1.17)中假想的电子的活度（或者简单地可以看作假想的平衡浓度）。假设标准态下氢的氧化还原反应时的“电子的活度” $a_{e(H)} = 1$ ，则可以认为体系的平衡电位（以氢的平衡电位为基准测得的电池的电动势）就是与体系中电子的“假想的平衡浓度”相对应的电位。式(1.19)右边的第一项 $(1/nF) \times$

$\{(l\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \dots) - (p\mu_C^\circ + q\mu_D^\circ + \dots)\}$, 应该等于参与反应的所有物质都处于标准态时电子的“标准化学位”(但是此处是 $-\mu_e^\circ/F$), 且为常数。把它写作 E° , E° 通常称为标准电极电位。此外, 当 A、B、...、C、D、... 平衡共存时, 设其平衡常数为 K , 由于

$$\begin{aligned} & (l\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \dots) - (p\mu_C^\circ + q\mu_D^\circ + \dots) \\ & = -\Delta G^\circ = RT \ln K \end{aligned} \quad (1.20)$$

因此, 下式成立:

$$nFE^\circ = RT \ln K \quad (1.21)$$

一般式(1.15)的左边用氧化态 Ox, 右边用还原态 Red 表示:

$$\text{Ox} + ne = \text{Red} \quad (1.22)$$

则该反应的电位可表示为:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.23)$$

式(1.23)一般称为能斯特(Nernst)公式。

当作为组分的化学物种 j 相同, 且反应在两相[(1)和(2)]中发生时, 由于每一相中式(1.12)成立, 于是有:

$$\bar{\mu}_{j(1)} = \mu_{j(1)} + z_j F \psi_{(1)} \quad (1.24)$$

和

$$\bar{\mu}_{j(2)} = \mu_{j(2)} + z_j F \psi_{(2)} \quad (1.25)$$

两相平衡时, 由于 $\bar{\mu}_{j(1)} = \bar{\mu}_{j(2)}$, 因此

$$\mu_{j(1)} + z_j F \psi_{(1)} = \mu_{j(2)} + z_j F \psi_{(2)} \quad (1.26)$$

若两相的静电位差 $\psi_{(1)} - \psi_{(2)}$ 以 E 表示, 则得:

$$\mu_{(2)} - \mu_{(1)} = z_j F E \quad (1.27)$$

或者

$$E = \frac{1}{z_j F} (\mu_{j(2)}^\circ - \mu_{j(1)}^\circ) + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_{j(2)}}{a_{j(1)}}$$

$$= E^{\circ} + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_{j(2)}}{a_{j(1)}} \quad (1.28)$$

设想在(1)、(2)两相之间有一个只能通过化学组分 j 的半透膜隔开,这样产生的静电位差(电动势)称为膜电位。 E° 为常数,称为标准膜电位。借助玻璃电极测定 pH 值,不外是测定电极内的内部标准液和试样溶液之间产生的玻璃膜的膜电位。

2

活度和活度系数

应用一定浓度的电解质溶液研究化学平衡和反应速度时,对化学反应时自由能变化和反应速度起作用的是电解质的有效浓度,它不是正比于电解质浓度的一个量,而是浓度(分析浓度)的复杂函数。本章将讨论这种有效浓度是由体系的哪些因素确定的?以及其热力学上的意义是什么?

2.1 电解质的活度和活度系数

通常,纯物质的活度在一大气压下温度任意时定义为1。如纯水,若用摩尔浓度表示时是 $55.51 \text{ mol dm}^{-3}$ (25°C),而若用活度表示则是1。对于与饱和食盐水成平衡的氯化钠结晶来说,固体氯化钠的活度为1(饱和食盐水中氯化钠的平均活度不是1)。

两种以上的物质混合时,它们的化学组分的活度随混合的比例不同而变化。

理想气体混合时,组分气体的活度等于每个组分的摩尔分数。理想溶液可以和理想气体一样对待,溶液中组分的活度等于每个组分的摩尔分数。

象蔗糖那样的非电解质和氯化钠那样的电解质,即使溶解在水这种溶剂中,形成的溶液也不是理想溶液,因此,溶剂的活度和溶质的活度都不等于它们的摩尔分数。另外,这些溶液用溶质的