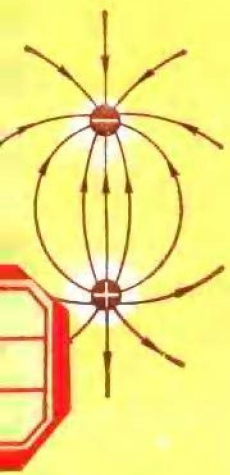
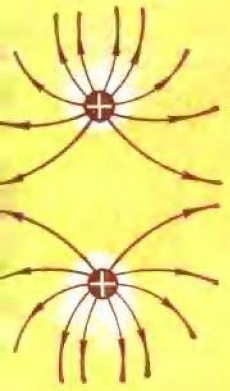


化学基础

第三分册

[美] E.R. 图恩 合著
G.L. 埃立斯
蒋亦芹等译 罗伯儒等校



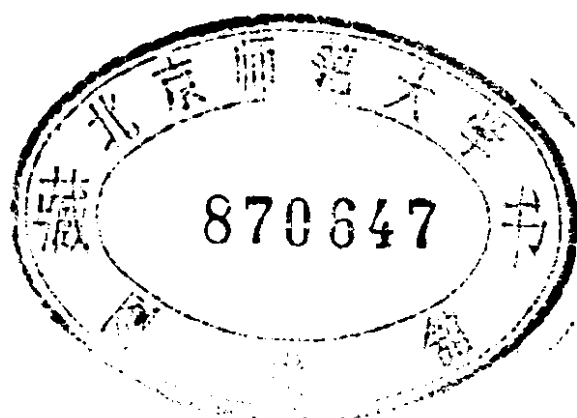
文化教育出版社

化学基础

第三分册

[美] E. R. 图恩 合著
G. L. 埃立斯

蒋亦芹等译 罗伯儒等校



文化教育出版社

内 容 简 介

本书是按美国 Ernest R. Toon 和 George L. Ellis 二氏合著的《化学基础》教师版第二版(1973 年)译出的。本书系美国比较广泛采用的中学化学课本之一。全书共二十一章,连附录约 80 万字,分三个分册译出。第一二两分册已先后出版,这个第三分册一部分是前面两个分册中理论的延伸和扩展,一部分是全书仅有的关于具体元素化合物的描述性化学,但因有已知理论的指导,讲得比较深透。本书对中学化学教师的教学有一定的启发和帮助,对高中和大学一年级学生也有参考价值。

化 学 基 础

第三分册

[美] E. R. 图 恩 合著
G. L. 埃立斯

蒋亦芹等译 罗伯儒等校

*

文化教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 13.375 字数 275,000

1981 年 2 月第 1 版 1982 年 2 月第 1 次印刷

印数 1—16,000

书号 7057·028 定价 0.97 元

译者的话

本书系美国 Ernest R. Toon 和 George L. EHis 二氏合著的《化学基础》教师版第二版(1973年)汉译本的第三分册,内容包括该书的第十六章到第二十一章以及最后的附录部分。本书所涉及的六章内容可分为两个主要部分,一是第一二两分册理论内容的延伸和扩展,一是全书仅有的描述性化学部分。后一部分内容充分运用了前面学过的理论,因而能讲得比一般化学教材深透。本书所讲的理论,如伴同化学反应发生的电能、反应机理、有机化合物的合成、核化学等等都是较深的理论,但著者取材生动,不少理论还用了生动的比喻,深入浅出,引人入胜,不难理解。参加本书翻译工作的有卢敏亚(第16章),蒋亦芹(第17章),阮德水(第18章和19章),刘剑杰等(第20章),宁远谋(第21章和附录)。负责校订工作的有罗伯儒、宁远谋、吴自慎等。限于译校者的水平,译文和编排上的不妥之处在所难免,诚挚希望读者批评指正,以便以后改正。

译者

校者

1981年2月

目 录

第十六章 微溶物饱和溶液中的平衡1	
溶度积和沉淀的形成(1) 沉淀的溶解(14) 勒沙特列原理在周围环境的应用(25) 容量分析(沉淀法)(29) 定性分析(32)	
专题阅读材料.....34	
犯罪侦查中的化学(34)	
第十七章 氧化-还原反应和伴随化学反应发生的电能49	
氧化-还原反应和氧化-还原方程式(51) 电化学电池(74) 标准态电池的电势(93) 非标准态电池的电势(97) 氧化-还原反应的平衡常数(100) 标准态自由能变化(102) 电化学电池工作原理的应用(105) 电解池(115)	
第十八章 卤素139	
VIIA 族的元素(140) 卤素的制备(143) 卤化氢和卤素含氧酸(151)	
专题阅读材料164	
工业化学: 弗拉施法(164) 接触法(168) 哈柏法和奥斯瓦特法(172) 索尔未法(176) 从海水中提取镁(178) 从海水制淡水(181)	
第十九章 过渡元素和配位化合物185	
过渡元素(187) 络离子和配位化合物(197) 过渡元素的冶金术(215)	
第二十章 有机化学228	
有机化合物的一般特征和分类(231) 有机化合物的类型、制法、反应、命名法和用途(238) 合成的聚合物(301) 有机化学的近代分析技术(307)	

专题阅读材料	321
生物化学: DNA, RNA 和蛋白质的合成(321)	
第二十一章 原子核化学	336
原子核的组成和结构(337) 放射性(347) 来自原子核的 能量(366) 放射性同位素(377) 放射线的照射(380)	
附录1 化学中用到的数学运算和数学概念	390
附录2 米制(即公制)	411
附录3 常用表	413

第十六章 微溶物饱和溶液中的平衡

引言

在这以前，我们已经把平衡定律应用于气体和酸碱体系。在本章，我们将把平衡原理的定量方面引伸到微溶物的体系。有几个与沉淀(微溶物)有关的问题我们对它们很感兴趣。这些问题是：

1. 怎样能计算出沉淀溶解度的近似值？
2. 我们怎样来预言两种溶液混和时是否有沉淀形成？
3. 哪些试剂或方法能用来溶解某些具体的沉淀？

在本章，我们将引进络离子的概念并应用它与勒沙特列原理一起来帮助我们预言某特定试剂对各种沉淀溶解度的影响。假如你进行实验纲要中定性分析部分中的任一实验，你就将有机会应用本章中阐述的原理和概念。当我们应用沉淀反应作为定量的容量分析的基础时，我们也将有机会复习化学计算。

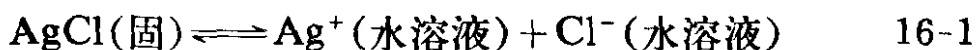
溶度积和沉淀的形成

16-1 离子浓度和微溶盐类的近似溶解度

把平衡定律应用于饱和溶液中存在的微溶固体及其离子

之间的平衡，可以得出一个能为化学家在实际中运用的平衡表达式。这个表达式能用来计算离子浓度和近似溶解度，用来确定当两种溶液混和时是否有沉淀形成，并用来帮助设计出分离溶液中离子混和物的方法。

研究氯化银的饱和溶液。这个平衡可表示为：



这个反应的平衡定律表达式是：

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad 16-2$$

注意，这个 K_{sp} 中并不包含代表固体 AgCl 的“浓度”这一项。 K_{sp} 被称为溶度积常数。许多微溶物的 K_{sp} 都已测出并表列于手册中。表 16-1 是一张简要的一览表。

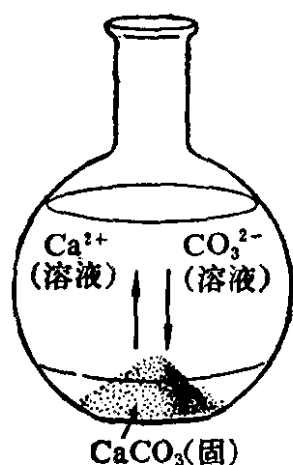


图 16-1 在碳酸钙饱和溶液中，固体 CaCO_3 与 Ca^{2+} （水溶液）和 CO_3^{2-} （水溶液）离子处于平衡。加入固体 CaCO_3 并不改变离子的浓度。

在表 16-1 中 AgCl 的 K_{sp} 是 1.8×10^{-10} 。这个很小的常数值表示，在 AgCl 的饱和溶液中 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的浓度是非常小的。换句话说，方程式 16-1 表示的平衡大部移向左方。这意思是说，在有显著数量的 AgCl 溶解之前平衡就

表 16-1 溶度积常数

(K_{sp} 在 25°C)

盐	K_{sp}	盐	K_{sp}
AgC ₂ H ₃ O ₂	2.5×10^{-9}	FeS	3.7×10^{-19}
AgBr	7.7×10^{-13}	Fe(OH) ₃	6.0×10^{-38}
Ag ₂ CO ₃	8.2×10^{-12}	HgS	3×10^{-53}
AgCl	1.8×10^{-10}	MgCO ₃	2.5×10^{-5}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	MgC ₂ O ₄	8.6×10^{-5}
AgCN	1.6×10^{-14}	Mg(OH) ₂	6×10^{-12}
AgI	8.3×10^{-17}	MnS	1.4×10^{-15}
Ag ₂ S	1.6×10^{-49}	NiS	1.8×10^{-21}
Al(OH) ₃	3×10^{-33}	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
BaCO ₃	4.9×10^{-9}	PbCrO ₄	1.8×10^{-14}
BaCrO ₄	1.2×10^{-10}	Pb(IO ₃) ₂	2.6×10^{-13}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	PbI	7.1×10^{-9}
CaCO ₃	4.8×10^{-9}	PbSO ₄	1.6×10^{-8}
CaC ₂ O ₄	2.3×10^{-9}	PbS	8.4×10^{-28}
CaF ₂	4.9×10^{-11}	SrCO ₃	7×10^{-10}
CaSO ₄	2.6×10^{-5}	SrCrO ₄	3.6×10^{-5}
CdS	1.0×10^{-28}	SrSO ₄	7.6×10^{-7}
CoS	1.0×10^{-21}	TlBr	3.6×10^{-6}
CuCl	3.2×10^{-7}	TlCl	1.9×10^{-4}
Cu(OH) ₂	1.6×10^{-19}	TlI	8.9×10^{-8}
CuS	8.5×10^{-45}	Zn(OH) ₂	2×10^{-14}
Cu ₂ S	1.6×10^{-48}	ZnS	4.5×10^{-24}
Fe(OH) ₃	6.0×10^{-38}		

建立起来了。对这种情况的另一种说法是, 只有当 Ag⁺ 离子和 Cl⁻ 离子的浓度足够低以致它们的浓度乘积不超过 K_{sp} 值

时，它们才能够在同一溶液中同时存在而处于平衡。当原始浓度超过 K_{sp} 表示的平衡值时，那么它们就通过固体 AgCl 的结晶作用而降低它们的浓度。在氯化银饱和溶液中， Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的浓度能很容易地利用溶度积常数计算出来。

用溶度积常数或其它平衡常数求解习题时，我们要假定所涉及的溶液与理想溶液相似。也就是说，我们将不考虑由于溶液中存在其它离子而引起的离子间引力以致偏离理想状态。溶液中离子间的引力阻碍它们自身的运动，从而使它们较少“活动”。这个作用使它们的有效浓度（称为它们的活度）比测得的或计算所表示的摩尔浓度为低。在精确的测量中，宁可用活度而不用摩尔浓度。一种物质的活度等于它的浓度和一个用实验测得的被称为活度系数的校正因素的乘积。例如， Ag^+ 离子在 AgCl 饱和溶液中的活度是：

$$a_{\text{Ag}^+} = f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+]$$

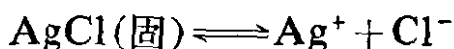
这里， a_{Ag^+} 是 Ag^+ 离子的活度， f_{Ag^+} 是活度系数，它的值可用实验方法间接测得。在我们的关于微溶盐类的计算中，除非特别标明，我们将用摩尔浓度，并且也将假定溶解物与溶剂不起反应。重要的是要认识我们计算上的这些假定和局限性，但是在这里去应用上述的改正式是并不重要的。例题 16-1 说明 K_{sp} 是怎样用来计算离子浓度和近似溶解度的。

例 16-1

计算在 25°C 时 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子在其盐的饱和溶液中的浓度。在这个温度下，用摩尔/升表示的 AgCl 的近似溶解度是多少？

解

1. 写出反应的方程式和 K_{sp} 表达式。



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

2. 设 x 是达到平衡时 AgCl 必须溶解在 1 升溶液中的摩尔数(这就是 AgCl 以摩尔/升所表示的溶解度)。上面的方程式表示, 每溶解一摩尔的 AgCl 就有一摩尔的 Ag^+ 离子和一摩尔的 Cl^- 离子进入溶液。因此, Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的平衡浓度也等于 x 。

3. 把离子的平衡浓度和给出的 K_{sp} 值代入平衡定律表达式, 并解出 x 。

$$1.8 \times 10^{-10} = x \times x$$

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.3 \times 10^{-5} \text{ 摩尔/升}$$

因此 1.3×10^{-5} 摩尔的 AgCl 溶解在 1 升溶液中, Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的平衡浓度各是 1.3×10^{-5} 摩尔/升。

比较不同反应的 K 的大小。提问这样的问题: 怎样根据生成物的浓度对反应物的浓度的比来解释平衡常数的大小? 人们可能只对具有同样形式的反应的 K 值进行比较。例如, 人们可能比较 AgCl 和 AgI 的 K_{sp} , 并看出 AgCl 比 AgI 容易溶解。 AgCl 的 K_{sp} 是 1.8×10^{-10} ; AgI 的 K_{sp} 是 8.3×10^{-17} 。 AgCl 大约比 AgI 易溶 10^7 倍。

在 AgCl 饱和溶液中, 氯离子的浓度是 $(1.8 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}}$ 摩尔/升, 或者大约是 10^{-5} , 而 AgI 的溶解度是 $(8.3 \times 10^{-17})^{1/2}$ 摩尔/升, 或者大约是 10^{-9} 。

如果我们想比较 CaF_2 和 AgCl 的溶解度, 两者的 K_{sp} 大约都是 10^{-10} , 我们发现结果却完全不同。通过计算, 我们发现, CaF_2 的溶解度

是 3.5×10^{-4} 摩尔/升, 而 AgCl 是 1.4×10^{-5} 摩尔/升。它们的比率是 $3.5 \times 10^{-4} / 1.4 \times 10^{-5}$, 或者说, CaF_2 是 AgCl 溶解度的 25 倍。计算的结果可用实验数据来核对。

练习 题

求 25°C 时 AgI 的溶解度, (a) 摩尔/升, (b) 克/升。

答 (a) 9.1×10^{-9} 摩尔/升, (b) 2.1×10^{-6} 克/升

演示

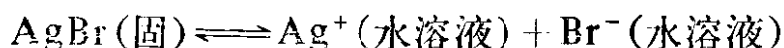
(a) 向 400 毫升含几滴酚酞的 $0.10M$ NH_3 溶液中一边搅拌, 一边加入 NH_4Cl 。随着碱性减弱, 红色溶液变为粉红色。

溶液中存在的平衡是: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 铵离子 (平衡的共同离子) 的加入迫使平衡向左移动, 于是碱性减弱。

(b) 同离子效应的演示可用向 NaCl 的饱和溶液加入浓 HCl 来作例子。

16-2 同离子效应

勒沙特列原理指出, 改变与固体处于平衡的离子浓度就有可能改变这种固体的溶解度。例如, 要降低 AgBr 饱和溶液中的 Ag^+ 离子浓度, 我们可以用加入可溶性盐如 NaBr 的方式来加入过量的 Br^- 离子。这种过量产生一种外力, 平衡体系



就将以消耗 Br^- 离子而形成额外的 AgBr 固体使平衡向左移动来进行调整。每一个起反应的 Br^- 离子将系住一个 Ag^+ 离子, 于是降低了 Ag^+ 离子的浓度直至离子浓度乘积满足下列关系:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 4.8 \times 10^{-13}$$

这个作用降低了 AgBr 的溶解度。换句话说, AgBr 在 NaBr

中的溶解度比在纯水中小。以加入可溶性 AgNO_3 的方式来加入过量的 Ag^+ 离子也可以得到同样的结果。这种现象称为同离子效应。 NaBr 和 AgNO_3 都有一个与 AgBr 相同的离子;因此叫做同离子效应。

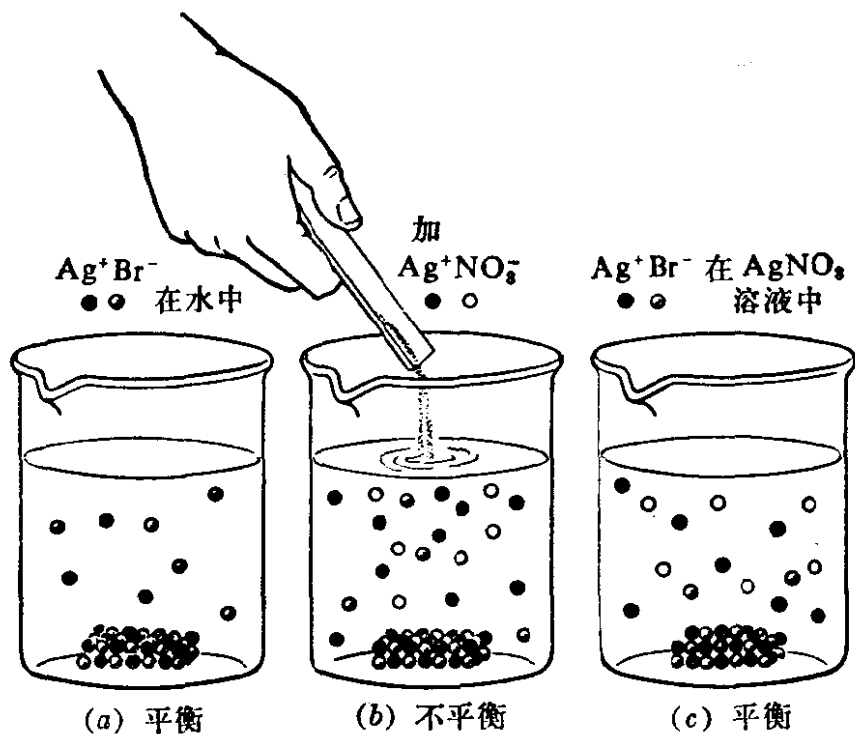


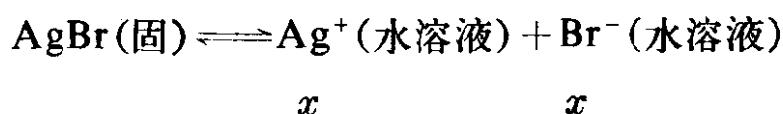
图 16-2 同离子效应。把一种可溶性银盐加入 AgBr 的饱和溶液,使 Ag^+ 离子的浓度值增加到超过了它的平衡值。要恢复平衡,额外的 AgBr 就将沉淀。在这新的平衡情况下,与原饱和溶液相比, Ag^+ 离子浓度较大,而 Br^- 离子浓度较小。可是,在溶液中的 $[\text{Ag}^+]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 的乘积始终不变。

例 16-2

比较 AgBr 在纯水中和在 $0.10M$ NaBr 溶液中的摩尔溶解度。

解

1. 设 $x =$ 在 AgBr 的饱和水溶液中的 $[\text{Ag}^+]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 。



2. 把 x 代入 K_{sp} 表达式, 并解出 x 。

$$4.8 \times 10^{-13} = x \times x$$

$$x = \sqrt{4.8 \times 10^{-13}} = \sqrt{48 \times 10^{-14}}$$

$$\begin{aligned} x = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] &= \text{在水中的摩尔溶解度} \\ &= 6.9 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

3. 在 $0.10 M \text{NaBr}$ 中, $[\text{Br}^-] = 0.10 M$ 。由 AgBr 的溶解而提供的少量 Br^- 是微不足道的。在纯水中它仅有 $6.9 \times 10^{-7} M$ 。由于同离子的存在抑制了溶解作用, 它的浓度将甚至比这个值还要小。因此, 它可以忽略不计。

设 $x = [\text{Ag}^+] = \text{AgBr}$ 的摩尔溶解度

那么 $[\text{Br}^-] = (x + 0.10) \cong 0.10$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp}$$

$$(x)(0.10) = 4.8 \times 10^{-13}$$

$$x = \frac{4.8 \times 10^{-13}}{0.10} = 4.8 \times 10^{-12} M$$

注意: $0.10 + 4.8 \times 10^{-12} \cong 0.10$, 所以我们的假设是正确的。答案指出, AgBr 在纯水中的溶解度比在 $0.10 M \text{NaBr}$ 中的溶解度约大 10^5 倍。

练习 题

比较 PbI_2 在纯水和在 $0.10 M \text{NaI}$ 溶液中的摩尔溶解度。 K_{sp} 值见表 16-1。

答 在水中的溶解度 $= 1.2 \times 10^{-3} M$ 。在 $0.10 M \text{NaI}$ 溶液中的溶解度 $= 7.1 \times 10^{-7} M$ 。在水中的溶解度是在 NaI 溶液中的溶解度的 1.7×10^3 倍

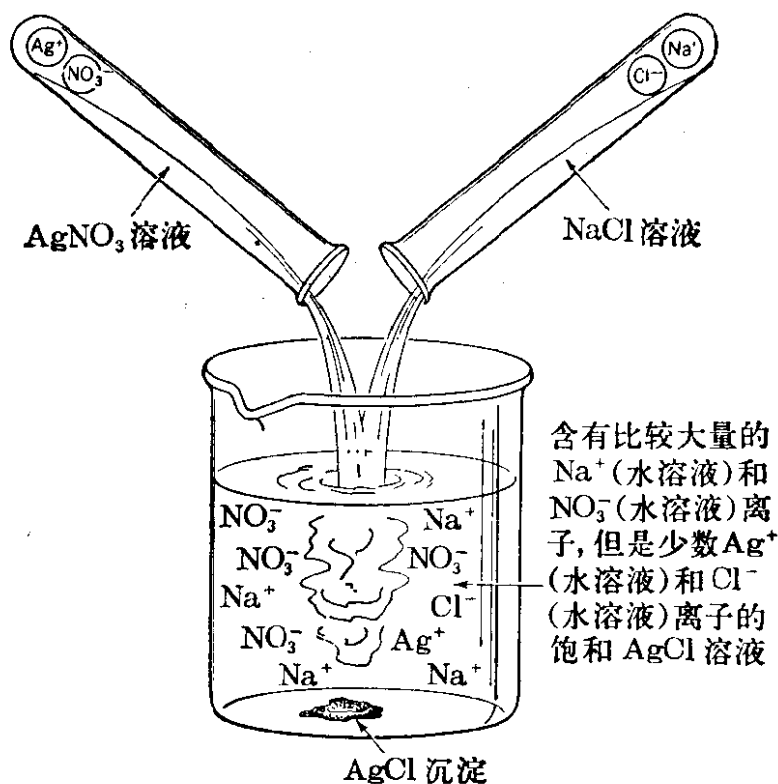


图 16-3 当 AgNO_3 和 NaCl 的溶液混和时, 形成 AgCl 沉淀直到 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子浓度减小到平衡值, 也就是说, 直到它们的乘积不超过在给定温度下的 K_{sp} 值。

16-3 预测沉淀的形成

下一步让我们来看看 K_{sp} 表达式怎样能用来确定当两种溶液混和时是否有沉淀形成。 K_{sp} 是两种离子浓度乘积的上限。 当两种离子浓度的乘积超过 K_{sp} 值时, 它们不能以平衡状态存在。它们将形成沉淀从而使浓度降低到平衡值。

为了确定是否超过了 K_{sp} , 我们可以把离子浓度代入一个类似于 K_{sp} 表达式的表达式, 求出实验的离子积。如果实验的离子积超过给定的 K_{sp} , 那就有沉淀形成。如果实验的离子积小于 K_{sp} , 那就没有沉淀形成。

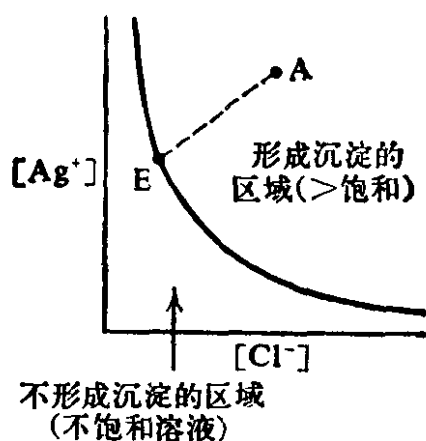


图 16-4 图解表示 $[Ag^+]$ 和 $[Cl^-]$ 之间的反比关系。除了曲线上的那些浓度外，任何浓度的组合都是不平衡的。如果我们假设起始浓度在 A 点，那么就会沿着 AE 虚线析出沉淀直至到达平衡点 E。

例 16-3

当把 1 毫升 $0.1M AgNO_3$ 加到盛有含 $1 \times 10^{-5}M Cl^-$ 离子的 1 升自来水的烧杯中时，是否有 $AgCl$ 沉淀生成？

解

1. 求 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子的浓度。

$$[Cl^-] = 1 \times 10^{-5} M$$

$$[Ag^+] = \frac{Ag^+ \text{ 毫摩尔数}}{\text{溶液毫升数}} = \frac{1 \text{ 毫升}(0.1 \text{ 毫摩尔/毫升})}{1000 \text{ 毫升} + 1 \text{ 毫升}}$$

$$= \text{约 } 0.0001 M = 1 \times 10^{-4} M$$

2. 把离子浓度代入与 K_{sp} 表达式相类似的表达式中并解出实验的离子积。

$$\begin{aligned} \text{实验的离子积} &= [Ag^+][Cl^-] \\ &= (1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-5}) \\ &= 1 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

从表 16-1 中查得 $AgCl$ 的 K_{sp} 是 1.8×10^{-10} 。因此，实验的

离子积超过了 K_{sp} 。就是说, $1 \times 10^{-9} > 1.8 \times 10^{-10}$ 。这表明有 AgCl 沉淀生成。

练 习 题

当把 10 毫升 $0.1M \text{AgNO}_3$ 加到含 $1 \times 10^{-10}M \text{KI}$ 的 90 毫升溶液中时, 是否有 AgI 沉淀生成?

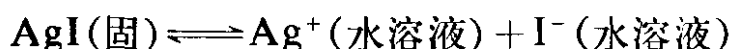
答 有

例 16-4

(a) 能与 $0.010M \text{Ag}^+$ 离子处于平衡的 I^- 离子的最高浓度是多少? AgI 的 $K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$ 。(b) 在含有由 (a) 得出的 I^- 离子浓度的一升溶液中有多少克 KI ?

解

(a) 1. 写出这反应的方程式和平衡定律表达式。



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

2. 把已知的 K_{sp} 值和 Ag^+ 离子浓度代入 K_{sp} 表达式并解出 $[\text{I}^-]$ 。

$$8.3 \times 10^{-17} = (1.0 \times 10^{-2}) [\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{10 \times 10^{-2}} = 8.3 \times 10^{-15} M$$

如果 $[\text{I}^-]$ 超过 $8.3 \times 10^{-15} \text{M}$ ① 就有 AgI 沉淀生成。

(b) KI 是一种可溶性盐。 KI 的化学式指出, 1 摩尔的 KI 提供 1 摩尔的 I^- 离子。因此, 需用 8.3×10^{-15} 摩尔的 KI 来提供 8.3×10^{-15} 摩尔的 I^- 离子。

① 原文误为 $8.3 \times 10^{-6} M$ 。——译者注