

高等学校教学用书

溶液平衡

林树昌 编著

北京师范大学出版社



高等学校教学用书

溶 液 平 衡

林树昌 编著

北京师范大学出版社

(京)新登字 160 号

责任编辑: 刘秀兰

责任印制: 贾爱荣

高等学校教学用书

溶 液 平 衡

林树昌 编著

北京师范大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京师范大学印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.875 字数: 369 千

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—1 000

ISBN7—303—03293—3/0·177 定价: 8.40 元

前 言

溶液平衡是以化学热力学原理研究电解质溶液化学平衡的一门学科。因此,早年有关这方面的内容都包括在电化学的著作中。本世纪 60 年代溶液平衡才逐渐发展成为一门独立的学科,至 70 年代则相继出版了一些专著,其书名有叫作《化学平衡》、《离子平衡》或《溶液平衡》。随着溶液平衡原理在处理各类化学反应中的广泛应用,有些学者也编著了专门讨论有关某类化学反应溶液平衡的书籍。本书由于所包括的内容涉及溶液平衡的几个主要领域,故取名为《溶液平衡》。

本书是在多年来为分析专业研究生、助教进修班和讲习班编写的《溶液平衡讲义》的基础上,修改补充而成的。主要包括活度、水和非水体系的酸碱平衡、络合平衡、沉淀溶解平衡和氧化还原平衡。取材除来自有关文献外,相当部分是我们的科学研究成果。为方便读者充分了解本书的内容,给出了部分数据和应用实例,并设计和绘制了一些图表。

本书在编写上具有以下特点:

1. 在讲述基本概念和原理时,也阐述了它们的发展历程;
2. 介绍了近年来通过微型计算机进行数值计算所获得的新成果,更正和充实了以往的某些认识和想法;
3. 列举了应用溶液平衡原理解决有关分析化学问题的一些实例,使理论与实践相结合。

本书的编写和出版,曾得到许多老师和朋友的鼓励和支持。书稿承吴立民教授审阅,对书稿的修改和完善提出了宝贵的意见。在

整理书稿过程中,曾得到林平娣、杨欣、曾向群和尚军同志的热情帮助。在此一并致以衷心感谢!

限于作者水平,书中会有缺点和错误,敬希读者批评指正。

林树昌

一九九三年五月

于北京师范大学化学系

目 录

第一章 离解平衡与活度	(1)
§ 1-1 电离学说与离解平衡	(1)
§ 1-2 活度和活度系数	(8)
第二章 溶液中的酸碱平衡	(30)
§ 2-1 酸碱概念的变迁	(31)
§ 2-2 酸碱的离解常数	(37)
§ 2-3 酸碱溶液酸度的计算	(57)
§ 2-4 酸碱缓冲溶液	(109)
§ 2-5 滴定曲线的敏锐指数与滴定液的缓冲 容量的变化	(144)
§ 2-6 滴定曲线与滴定过程型体分布图并联 讨论滴定规律	(157)
§ 2-7 某些酸碱体系的滴定原理	(172)
第三章 非水溶液酸碱平衡	(201)
§ 3-1 溶剂概述	(203)
§ 3-2 溶剂影响溶质溶解度和酸碱强度的 主要因素	(208)
§ 3-3 非水溶液的酸碱滴定	(218)
§ 3-4 非水溶液的氧化还原、络合、沉淀 滴定法概述	(238)
第四章 处理酸碱溶液平衡的图解法	(242)
§ 4-1 型体分布图	(242)
§ 4-2 浓度对数图解法	(252)

第五章 金属离子的络合平衡	(302)
§ 5-1 概述	(302)
§ 5-2 络合物形成常数和分布系数	(310)
§ 5-3 络合物形成常数的测定	(326)
§ 5-4 络合反应的副反应系数和络合物的条件 形成常数	(336)
§ 5-5 酸碱平衡与络合平衡的相互影响	(348)
§ 5-6 金属离子缓冲溶液和配位体缓冲溶液	(360)
§ 5-7 络合滴定曲线	(390)
§ 5-8 络合平衡图解法	(400)
第六章 难溶化合物的沉淀溶解平衡	(400)
§ 6-1 沉淀反应	(400)
§ 6-2 用浓度对数图解法处理沉淀溶解平衡	(402)
§ 6-3 应用浓度对数图解法讨论常见阳离子硫化 氢系统分组条件	(416)
§ 6-4 沉淀滴定的滴定曲线方程	(426)
第七章 氧化还原平衡	(432)
§ 7-1 克式量电位	(432)
§ 7-2 氧化还原平衡的对数图	(436)
§ 7-3 氧化还原滴定的理论计算	(443)
附录	
表一 弱酸在水中的离解常数	(448)
表二 一些氧化还原电对的克式量电位	(459)

第一章 离解平衡与活度

§ 1-1 电离学说与离解平衡

一、电离学说

电解质溶液能够导电的现象,人们很早就知道了。直到 1805 年,格罗特斯(C. J. D. Grotthuss)才第一次试图解释这一现象。他认为:电解质是由有正负两端的质点组成的,当溶于水后,便分散为单独的带正负两端的颗粒,在溶液中散乱地分布着。在有电流通过时,它们便把正的一端朝向阴极,负的一端朝向阳极,并彼此接成链状。这时,靠近异号电极的部分会分裂出去,在电极上析出成为电解产物。当电流切断时,溶质又恢复了原状。按照这个说法,要使有明显的电流通过溶液,就必须有较大的电动势,才能使分子分裂,而产生导电的作用。但事实上,很多溶液只需有很小的电动势就能电解。为了解决这个矛盾,法拉第(M. Faraday)在 1833 年,假定电解质溶液中是存在着单独的带有正、负电荷的质点,并接受了惠韦尔(Whewell)的建议,把这种质点称之为离子* (ion);带正电荷的称为阳离子(cation),带负电荷的称为阴离子(anion)。但是

* 离子(ion)一词起源于西腊文,表示游荡的意思。所用词头“ana—”和“cata—”分别表示向上和向下的意思。因此阴离子是沿着电势梯度向上运动的离子;而阳离子是向下运动的离子。这些名称以及阳极(anode)和阴极(cathode)等术语,是由 Whewell 在 1834 年向 Fraaday 建议的。

法拉第没有解释这些离子是怎样产生的。后来在 1857 年,克劳胥斯(R. J. E. Clausius)对此做了如下的说明:电解质分子的正负两部分结合得并不牢固,在它们溶于水后,彼此碰撞时可以撞开,而形成离子。离子只能在暂短的时间内存在,而且数量不多。但在电流作用下,它们可以不断地产生,不断地输送电流。由于分子分裂为离子并不消耗能量,所以电解时不需要很大的外加电动势。

1883 年,阿累尼乌斯(S. Arrhenius)提出了他的电离学说的初期看法,他认为:凡能形成导电溶液的物质,当其溶解于水中时,有一部分“活泼分子”能自发地离解成离子,而且对于盐、强酸、强碱的稀溶液来说,它们离解的程度是很大的。但是这一学说直到 1886 年范霍夫(J. H. Van't Hoff)关于稀溶液理论的研究完成以前,并未得到重视。

范霍夫对稀溶液的性质作过专门的研究。他发现,非电解质稀溶液的渗透压(p)和溶有 1 mol 溶质的溶液体积(V),以及溶液的绝对温度(T)之间,存在着下列关系:

$$pV = RT \quad (1.1)$$

上式中 R 为比例常数,其数值与理想气体常数相同。也就是说,(1.1)式与理想气体状态方程式的形式相同,所不同的是这里用溶液的渗透压代替了理想气体状态方程式中的气体压力;用 1mol 分子溶质所占的溶液体积(稀度)代替了气体的体积。因此,范霍夫由此得出结论:稀溶液的渗透压,等于其溶质在相同温度下,化为理想气体并占有溶剂体积时,所产生的气压。这就是著名的范霍夫定律。

但是,当把这一定律应用于电解质溶液时,则发生很大的偏差。范霍夫对此未能作出解释,只是根据实验结果引用一个系数“ i ”来校正原来的公式

$$pV = iRT$$

$$p = i \frac{1}{V} RT = icRT$$

i 称为范霍夫系数, 它的数值随电解质的不同而有差别。对碱金属的氯化物或氢氧化物等 1 : 1 价电解质的极稀溶液, i 近似于 2; 对 1 : 2 价电解质近似于 3; 对 1 : 3 价电解质近似于 4。

不仅如此, 当时还发现, 适用于非电解质稀溶液的一些其它依数性, 如沸点升高、冰点降低等等, 都不能应用于电解质溶液。所得的实测数值都比理论计算的数值大了 i 倍。即:

$$i = \frac{p'}{p} = \frac{\Delta t'_{mp}}{\Delta t_{mp}} = \frac{\Delta t'_{bp}}{\Delta t_{bp}} \quad (1.2)$$

(1.2) 式中 p 、 Δt_{bp} 、 Δt_{mp} 为根据溶液的浓度 (m) 从理论上计算出的渗透压、沸点升高值、冰点降低值。 p' 、 $\Delta t'_{bp}$ 、 $\Delta t'_{mp}$ 为各该数值的实测值。

怎样来说明理论与实际之间的矛盾? 阿累尼乌斯在 1887 年发表了题为:《论溶于水中的物质的离解》* 的出色论文, 对上述反常现象作出了解释。他认为: 既然稀溶液的渗透压及其它依数性与溶液中独立存在的质点数目成正比, 那么 i 值就表明质点数目增加的倍数。如 $i=2$ 就表示溶液中实有的质点数比溶于其中的分子数多一倍。这些多出的质点, 正是电解质在溶液中发生离解的结果。因此, 范霍夫系数 (i) 相当于溶液中实有的质点数 (即离子与未离解的分子数之和) 与假设没有离解时质点数 (即所取溶质的分子数) 之比。同时, 阿累尼乌斯放弃了“活泼分子”的设想, 又提出了电离度 (degree of electrolytic dissociation) 的概念。即电解质溶于水后, 离解的分子数与溶质分子总数之比称为电离度, 以 α 表。

$$\alpha = \frac{\text{离解的分子数}}{\text{溶质的分子总数}}$$

假定配成的溶液中有 m 个分子, 其中发生了离解的比率是 α ,

* “über die Dissociation der in Wasser”

那么溶液中将剩有 $m(1-\alpha)$ 个未离解的分子。如果每个分子离解成 v 个离子,则在溶液中将会有 $m(1-\alpha)$ 个未离解的分子和 vma 个离子,即总共有 $m-ma+vma$ 个质点。故,范霍夫系数 i 为:

$$i = \frac{m-ma+vma}{m} = 1-\alpha+v\alpha$$

则

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1}$$

i 值可用溶液的冰点降低或沸点升高等多种方法测得,因此由上式就可求出该溶液的 α 值。阿累尼乌斯还认为:电解质导电能力的大小,也反映出离解程度的多少,于是他又提出了用电导法测定电离度的方法,也得到与上述方法相一致的结果。从此,阿累尼乌斯的电离学说便得到了普遍的重视。这个学说的基本要点可概括为:

(1) 电解质的分子在溶液中自发地离解为带相反电荷的质点,即阳离子和阴离子。全部阳离子所带的电荷总和等于阴离子所带的电荷总和。因此整个溶液仍然保持电中性。即所谓“电中性原则”。

(2) 离子的性质不同于中性原子或分子。溶液的性质是离子性质的总和。例如:

① 溶液的反应决定于其中所含离子的反应。如 HCl 溶液之显酸性是由于有 H^+ ; HCl 与 $AgNO_3$ 溶液生成 $AgCl$ 沉淀的性质是由于在两种溶液中分别含有 Cl^- 和 Ag^+ 。

② 溶液的颜色决定于所含离子的颜色。如固体 $CuCl_2$ 是绿色; $CuBr_2$ 是棕色; $Cu(NO_3)_2$ 是蓝色。但它们溶于大量水中,其溶液都是蓝色。这是由于 Cu^{2+} 是蓝色的原故。

③ 任何酸与碱的中和热,在相同反应条件下都相同。这是由于中和反应的本质是:



与酸碱中其它成分关系。

(3) 当电流通过溶液时,离子便向着与自己符号相反的电极移

动,并在电极上失去电荷而发生化学变化,生成新物质,这就是电解。

二、离解平衡

1. 离解作用的实质

电解质在溶液中可以发生离解,这在电离学说创立的当时是难以理解的,因为那时原子还被认为是不可分割的最小质点。所以,阿累尼乌斯电离学说发表后半个世纪之久,还未得到举世公认。但是随着原子结构和分子结构理论的发展,今天来解释这一现象,就不再感到有任何困难了。

离解现象的产生有它的内因和外因。

就内因看,一种物质是否能够离解,与它自身的结构特征有关。我们知道有些典型的电解质是由离子键构成的物质,当它们还是晶体的时候,就已经是以离子状态而存在的了,只不过这些离子不能自由运动,而是在晶格的一定位置上作平衡振动而已。一旦外界的条件具备,它们就可能被拆散,成为自由运动的离子。这个外界条件,就是由极性分子构成的溶剂。

根据库仑定律,离子间的静电引力(f)可由下式表示:

$$f = \frac{e_1 e_2}{r^2 D} \quad (1.3)$$

(1.3)式中 e_1 、 e_2 是两种离子的电荷; r 是离子间的距离; D 是溶剂的介电常数(dielectric constant),它表示在此溶剂中电荷间的作用力比在真空中减弱至多少倍。水是较强的极性分子,它的介电常数较大(25℃时为78.5),所以在水溶液中离子间的引力大为减弱,很容易形成水化离子而溶解在水中。

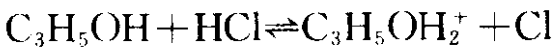
除了具有离子键的电解质以外,还有些具有极性共价键的化合物也是电解质。其分子的极性越强,离解的程度也越大。例如,HCl是一个强极性共价化合物,这是它可以离子化的内因。但是当它溶解在介电常数很小(25℃时为2.27)的苯中,也不能离解。而

溶解在水中,它则是一个强酸。由此可见,抛开溶剂而谈电解质的强弱是没有意义的。由于目前对非水溶液的研究一般说来数据还不是很丰富,所以通常讲电解质的强弱都是指的以水为溶剂。

由上面提到的两种情况可知,电解质的离解并不是单纯地生成两种电荷相反的简单离子,而是与离子的溶剂化相伴进行的。溶解时使离子分开所需要的能量,主要是由离子溶剂化所放出的能量来供给。

但是除了溶剂化以外,有时溶剂的分子还同溶质的某些原子形成氢键,从而使溶质离解。在溶解能力特别强的溶剂中(如 H_2O 、 HF),氢键的形成往往在离解过程中起主要作用。

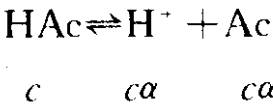
也有时酸的氢离子与溶剂生成络离子,此时溶剂的介电常数的大小就不起主要作用了。例如,就介电常数来说,当 25°C 时,乙醇是 24.3,而间-二硝基苯是 34,但 HCl 溶于乙醇中是强电解质(强酸),而在间-二硝基苯中却是弱电解质(弱酸)。其原因便可用乙醇分子与氢离子间生成一种络离子(即溶剂化质子)来说明:



2. 离解平衡

电解质经溶剂化而离解的反应是可逆的,存在着离解平衡。因此,我们可以把质量作用定律应用到离解反应。

先以弱电解质 HAc 为例,设 HAc 的浓度为 $c\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其电离度为 α ,在离解达到平衡时,溶液中各种组分的平衡浓度为:



把平衡浓度代入平衡常数表达式:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1.4)$$

由(1.4)式可知,在不同的浓度时测出电离度(α),便可计算出平衡常数(K_c),如表 1-1 所示。

表 1-1 25℃时 HAc 的离解常数

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	α	K_c
0.000111	0.327	1.77×10^{-5}
0.00102	0.123	1.78×10^{-5}
0.00981	0.0412	1.80×10^{-5}
0.100	0.0133	1.82×10^{-5}
0.200	0.00934	1.76×10^{-5}

由表 1-1 的数据可以看出, HAc 的离解过程基本上服从质量作用定律, K_c 大体上是一常数(严格地说 K_c 与浓度有关)。我们用同样的方法处理强电解质 KCl, 所得结果如下表:

表 1-2 18℃时 KCl 的离解常数

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	α	K_c
0.0001	0.9936	0.0154
0.001	0.9802	0.0485
0.01	0.9424	0.154
0.1	0.8624	0.541
1.0	0.7565	2.35

由表 1-2 可以看出, 强电质的离解在通常的意义上是不服从质量作用定律的。质量作用定律只适用于可逆过程, 在强电解质稀溶液中, 离解是完全的, 并不存在正逆反应的平衡, 当然也不会有平衡常数。而在强电解质较浓的溶液中, 虽然离子化是完全的, 但却存在着未离解的离子对或其它离子缔合物。这些未离解的部分与已离解的自由离子之间, 当然也是处于可逆的平衡状态, 因此也应有离解平衡常数, 但处理这些问题比较复杂, 不是阿累尼乌斯电离学说所能办到的。表 1-2 中的 α 值, 对强电解质并不代表真实的电离度, 由它所算出的 K_c 值, 当然也不会是常数。

§ 1-2 活度和活度系数

一、活度和活度系数的概念

强电解质的晶体都是典型的离子晶格,这已被 X-射线分析所证实,因而溶解后完全离解也是十分可能的。但根据近年来的研究,这个假定不完全正确。在强电解质的浓溶液中,由于离子的强烈吸引,有离子对或离子三联体等各种缔合物存在。这些情况说明,强电解质虽然完全离子化了,但不一定完全离解。尽管如此,在分析化学中由于都是稀溶液,在讨论一般问题时,我们是把强电解质作为完全离解来看待。

1923 年,德拜(P. Debye)和尤格尔(W. Hückel)首先提出了关于强电解质溶液的理论^[8]。他们认为,强电解质在溶液中是全部离解的,而且强电解质溶液与理想溶液产生偏差,主要是由于正、负离子之间的静电引力所引起的。德拜和尤格尔根据离子间的静电引力与离子的热运动这一对矛盾,提出了强电解质溶液中的离子氛模型。可以这样设想,正、负离子之间的静电引力要使离子像在晶格中那样做规则的排列,但离子在溶液中的热运动又要使离子混乱的分布。

在强电解质溶液中,由于离子浓度很大,引力很强,所以离子在溶液内的分布不是均匀的。在阳离子的周围,阴离子多一些;在阴离子的周围,阳离子多一些。处于中心地位的叫中心离子,其周围的带有相反电荷的离子就好像有一层电性相反、电量大小相等的电荷包围着。从平均统计来看,相反电荷的分布是球形对称的,把它叫做离子氛(ionic atmosphere)。当然中心离子和离子氛都是相对的,所取的中心离子同时又是其它相反电荷离子的离子氛的组成成分。如图 1-1 所示。

由于离子氛的存在,就使中心离子的运动受到很大的束缚。同

样,离子氛中的离子也有相同的机会成为中心离子,也要受到其它离子的限制。这样强电解质溶液中的离子已经不是完全自由的离子了,它们当然不会服从由理想状态(假定溶液中质点间不发生相互作用)所推导出的任何公式。不仅强电解质本身不服从,在强电解质存在下,也会使弱电解质发生对理想行为的明显偏离。严格地说,任何实际上的溶液都是

非理想溶液,所以不能完全符合从理想状态出发得到的质量作用定律。只是在电解质的稀溶液,这种偏差可以忽视而已。

为了解决这类问题,早在 1907 年路易士(G. N. Lewis)曾在《美国科学技术学会会志》发表文章提出了活度(activity)的概念。如果以活度代替浓度代入质量作用定律的基本公式中进行计算,则计算的结果可与实验结果相符。而且从一种效应所得到的活度,可以推广到其它 效应中去。

在理想体系中,各组分不相互影响,每种组分的化学位(μ)只取决于它在体系总体积中存在的粒子数量,因而可由各种组分的浓度(c_i)表示为:

$$\mu_i = \mu + RT \ln c_i \quad (1.5)$$

(1.5)式中 μ 是一个与温度和压力有关的常数。如果第 i 种组分在理想溶液里的浓度是以质量摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)表示, μ 即 $c_i = 1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时 μ 的数值,称为 i 组分的标准化学位。 R 是气体常数, T 是绝对温度。

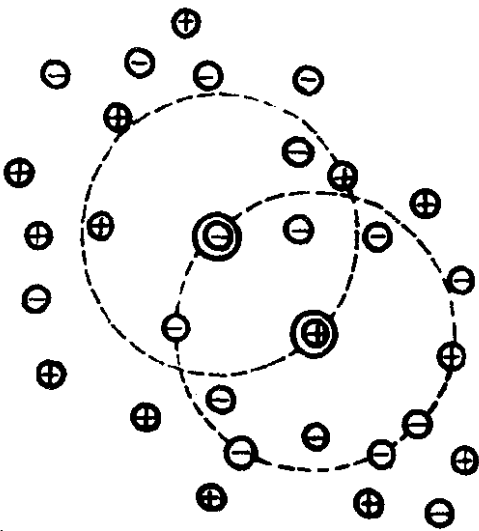


图 1-1 离子氛模型

由于在实际体系中,各组分之间存在有相互影响,应当以活度代替浓度。路易士还用下列化学位定义了活度(a_i)。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.6)$$

由此可见,某一组分在实际体系中的化学位,取决于活度以及常数 μ_i° 的值。同时,(1.6)式表明, μ_i° 值即某一组分在一定温度和压力下活度为1的 μ_i 数值,此时则称为该组分的标准状态。因此, $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$ 这个差值,即表示1mol的*i*种组分从标准状态转移到活度为 a_i 状态所做的功。

在被研究的实际体系中,某一组分的活度与其浓度之间有如下校正关系:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (1.7)$$

(1.7)式中 γ_i 称为活度系数,表示*i*组分处于实际溶液与理想溶液的偏差。对于理想溶液, $\gamma_i = 1$,即 $a_i = c_i$ 。则(1.5)与(1.6)式是一样的。但(1.6)式更具有普遍意义,它可以用于任何(理想的或非理想的)体系。凡是由理想溶液所导出的一些热力学方程式。将其中的 c_i 换作 a_i ,就能用之于处理非理想溶液。从这个意义来说,活度就相当于校正的浓度。

活度的绝对值无法用实验方法确定,但我们可以获得当条件变化时活度的相对变化。为了求得这个相对数值,可选定某一状态作为标准状态,并人为的规定其活度为1,相对于它来测定活度。

对于溶液来说,标准状态的定义则因溶剂和溶质而有所不同,溶剂的标准状态是纯溶剂。其活度由下式确定。

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (1.8)$$