§2-2 分布系数、副反应系数及条件平衡常数

分析化学所面临的是控制怎样的介质条件使被测物按着即定的反应定量完成，同时尽可能使共存组分不参与反应。所面对的体系中有多种平衡同时存在，提出了处理平衡问题的新方法。

一、分析浓度与平衡浓度

分析浓度:某物质在溶液中存在各种型体平衡浓度之和。用c 表示。

在分析体系中常有各种电解质，加入试剂或被测物时，不是以单一的型体存在。

如 HAc在水中有HAc，Ac^-

总浓度 $c_{HAc} = [HAc] + [Ac^-]$

H_3A在水中

$$c_A = c_{H_3A} = [H_3A] + [H_2A] + [HA] + [A]$$

将 M加入到含有配体X的体系内

$$c_M = [M] + [MX] + [MX_2] + [MX_3] + [MX_4]$$

如果M与A进行滴定反应，称主反应

$$M + A \rightleftharpoons MA$$

将H_3A和M同时引入含X的体系，则

$$c_A = [H_3A] + [H_2A] + [HA] + [A] + [MA]$$

$$c_M = [M] + [MX] + [MX_2] + [MX_3] + [MX_4] + [MA]$$

将除产物MA以外的平衡浓度的总和记为[A′]和[M′]

$$[A'] = [H_3A] + [H_2A] + [HA] + [A]$$

$$c_A = [A'] + [MA]$$

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + [MX_3] + [MX_4]$$

$$c_M = [M'] + [MA]$$

[A′], [M′]被称为总平衡浓度

二、分布系数

浓度为 c 的 HA 水溶液，各型体的分布情况

$$c_{\mathrm{HA}} = [\mathrm{HA}] + [\mathrm{A}^-] = [\mathrm{HA}] + \frac{K_{\mathrm{a}}[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{H}^+]}$$

$$= [\mathrm{HA}] \cdot (1 + \frac{K_{\mathrm{a}}}{[\mathrm{H}^+]}) = [\mathrm{HA}] \cdot \frac{[\mathrm{H}^+] + K_{\mathrm{a}}}{[\mathrm{H}^+]}$$

定义 $\frac{[\mathrm{H}_i\mathrm{A}]}{c_{\mathrm{A}}} = \delta_i$ 为分布系数，即某型体的平衡浓度在分析浓度中占的分数

$$\delta_1 = \frac{[\mathrm{HA}]}{c_{\mathrm{HA}}} = \frac{[\mathrm{H}]}{[\mathrm{H}] + K_{\mathrm{a}}}$$

$$\delta_0 = \frac{[\mathrm{A}]}{c_{\mathrm{HA}}} = \frac{K_{\mathrm{a}}}{[\mathrm{H}] + K_{\mathrm{a}}}$$

结论：δ_i 只是$[\mathrm{H}^+]$的函数，知道 pH 即可求δ，$[\mathrm{H}_i\mathrm{A}] = \delta_i c$

求平衡浓度的一种途径

〈例〉计算 pH = 4.0, pH = 8.0 时 0.1 mol/L HAc 溶液的[HAc], [Ac^-]。

解：pH = 4.0

$$\delta_1 = \frac{10^{-4}}{10^{-4}+10^{-4.74}} = \frac{10^{-4}}{10^{-3.93}} = 10^{-0.07} = 0.85$$

$$\delta_0 = 0.15$$

[HAc] = 0.085 (mol/L), [Ac^-] = 0.015 (mol/L)

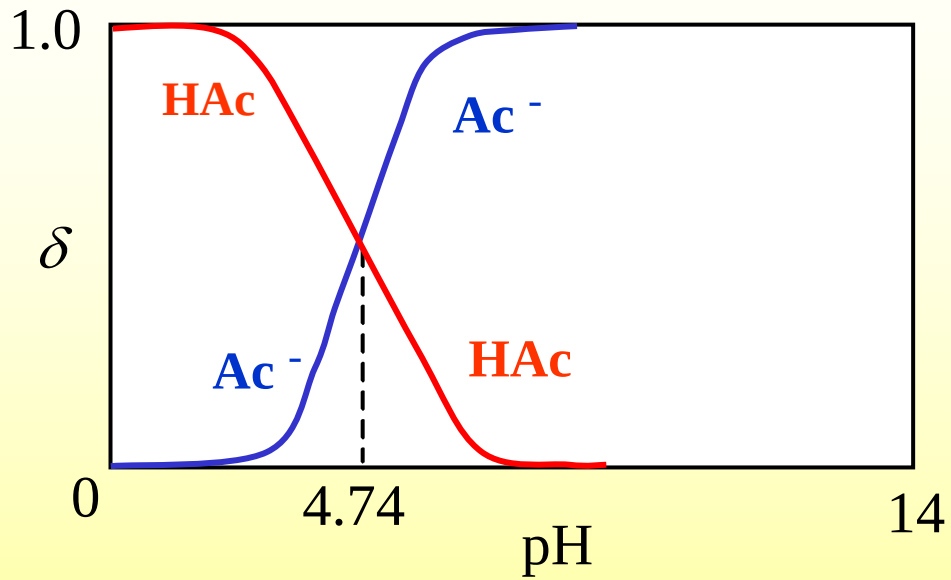
pH = 8.0

$$\delta_1 = \frac{10^{-8}}{10^{-8}+10^{-4.74}} = 10^{-3.26}$$

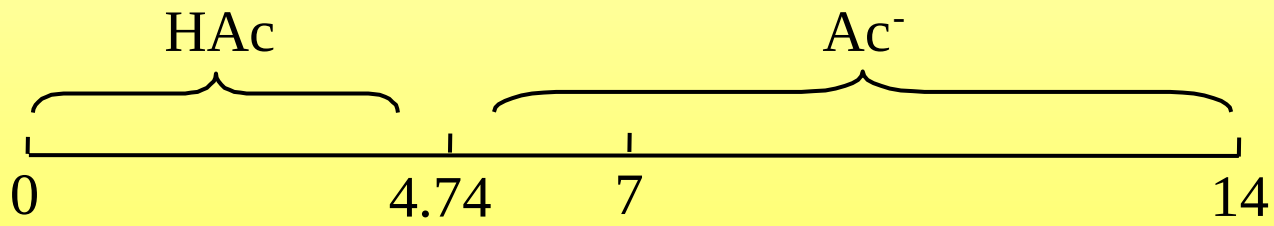
$$\delta_0 = 1$$

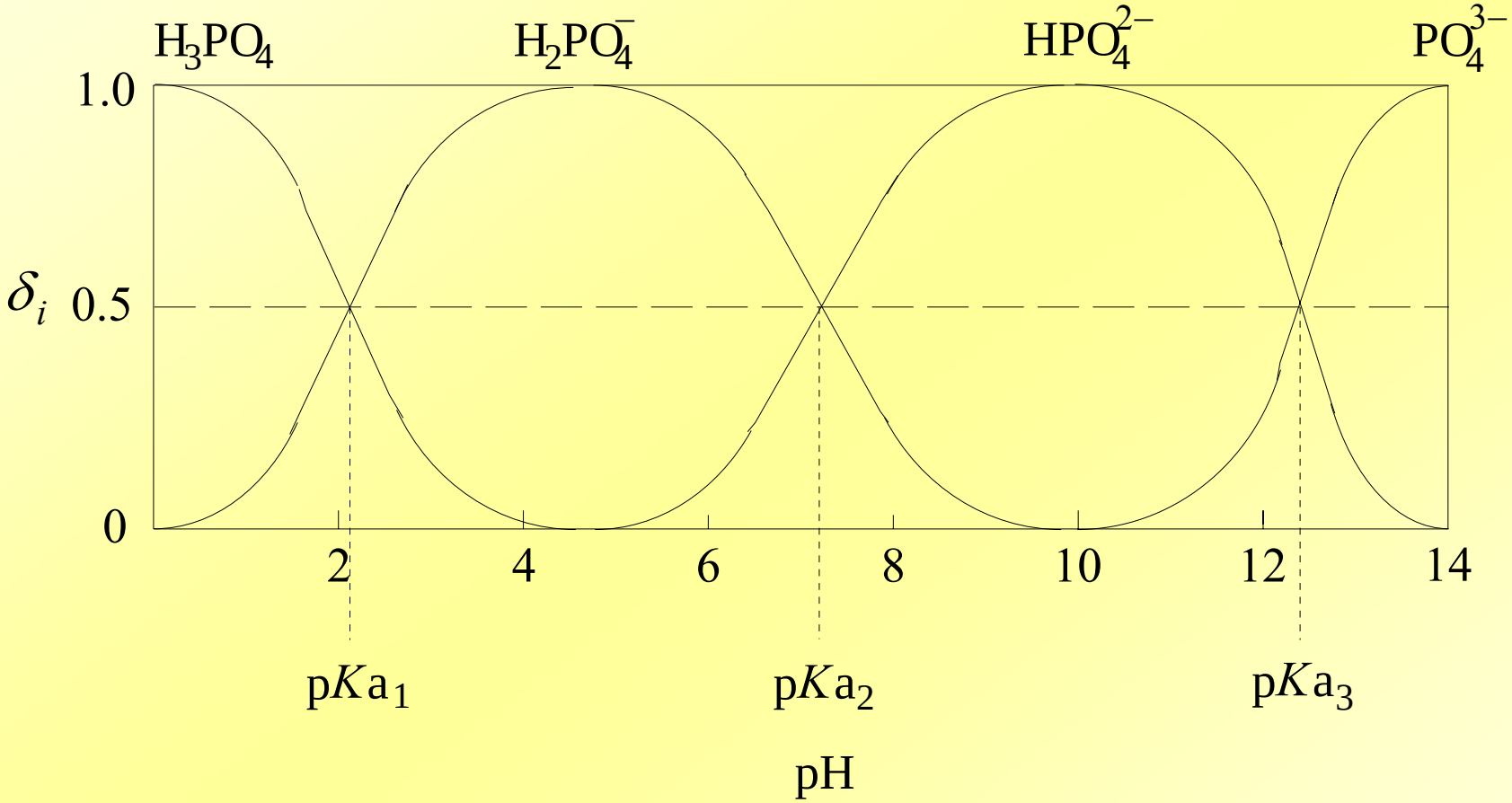
[HAc] = $10^{-4.26}$ (mol/L), [Ac^-] = 0.1 (mol/L)

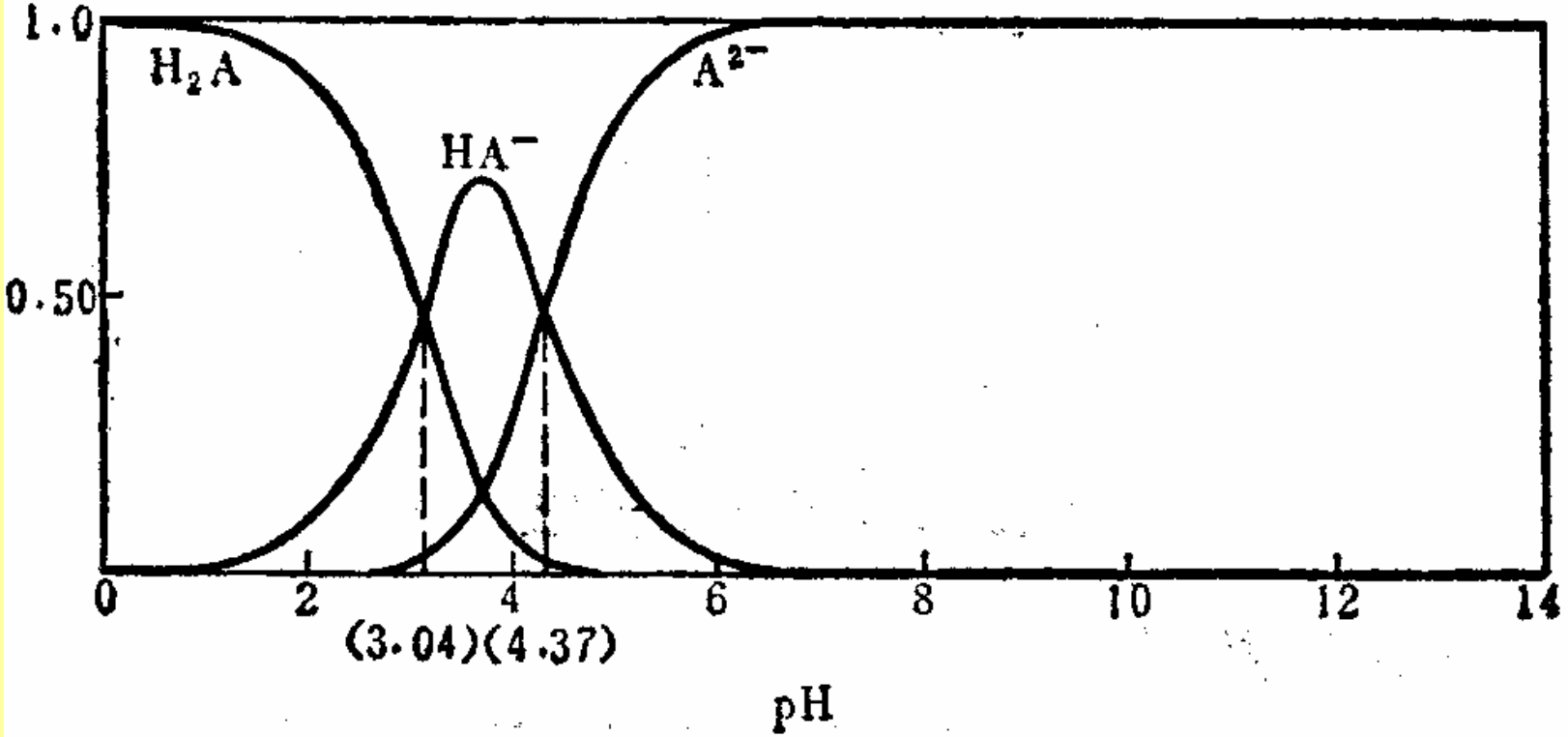
将δ对pH作图可得分布系数曲线



简化后可得优势区域图




H_3PO_4
$H_2PO_4^-$
HPO_4^{2-}
PO_4^{3-}
1.0
δ_i 0.5
0
2
4
6
8
10
12
14
pKa$_1$
pKa$_2$
pKa$_3$
pH



酒石酸

对于H_3A

$$\beta_1^{H}=\frac{1}{K_{a_3}},\quad \beta_2^{H}=\frac{1}{K_{a_3}K_{a_2}},\quad \beta_3^{H}=\frac{1}{K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}}$$

$$\delta_0=\frac{1}{1+\beta_1^{H}[H]+\beta_2^{H}[H]^2+\beta_3^{H}[H]^3}$$

$$\delta_1=\frac{\beta_1^{H}[H]}{1+\beta_1^{H}[H]+\beta_2^{H}[H]^2+\beta_3^{H}[H]^3}$$

$$\delta_2=\frac{\beta_2^{H}[H]^2}{1+\beta_1^{H}[H]+\beta_2^{H}[H]^2+\beta_3^{H}[H]^3}$$

$$\delta_3=\frac{\beta_3^{H}[H]^3}{1+\beta_1^{H}[H]+\beta_2^{H}[H]^2+\beta_3^{H}[H]^3}$$

$$\delta_i=\frac{\beta_i^{H}[H]^i}{\sum\beta_i^{H}[H]^i}\qquad\left(\beta_0^{H}=1\right)$$

M与X络合

$$\delta_i=\frac{[MX_i]}{c_M}=\frac{\beta_i[X]^i}{\sum\beta_i[X]^i}$$

〈例〉Cd与CN^-的配合物，$\lg\beta_1 - \lg\beta_4$ = 5.48, 10.60, 15.23, 18.78，当$[CN^-] = 10^{-4}$ mol/L时，求各型体分布系数。

解：$$\delta_0 = \frac{1}{1+\beta_1[CN^-]+\beta_2[CN^-]^2+\beta_3[CN^-]^3+\beta_4[CN^-]^4}$$

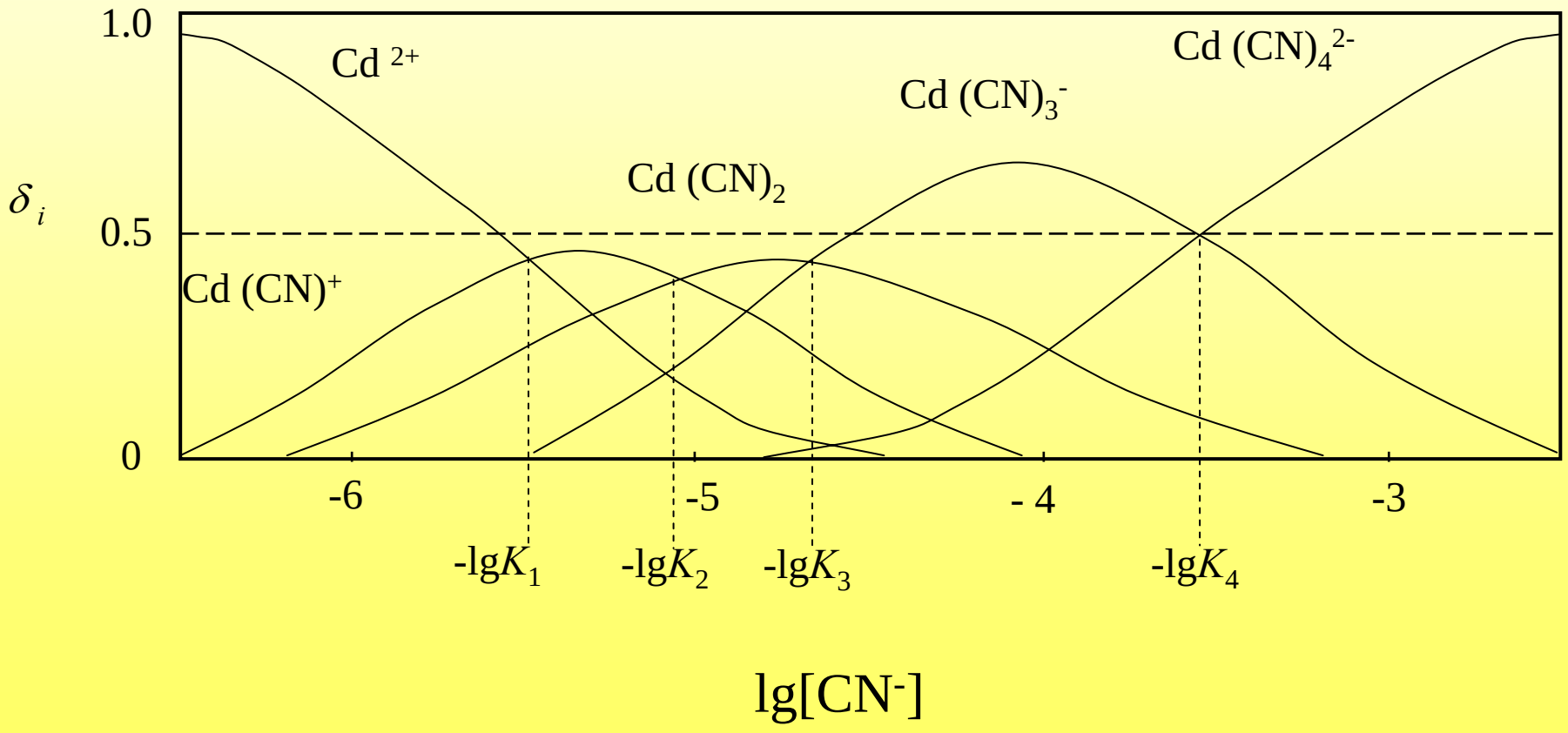
$$= \frac{1}{1+10^{5.48-4}+10^{10.6-8}+10^{15.23-12}+10^{18.78-16}}$$

$$= \frac{1}{1+10^{1.48}+10^{2.6}+10^{3.23}+10^{2.78}} = \frac{1}{10^{3.44}} = 10^{-3.44}$$

$$\delta_1 = \frac{10^{1.48}}{10^{3.44}} = 10^{-1.96} \qquad \delta_3 = \frac{10^{3.23}}{10^{3.44}} = 10^{-0.21} = 0.62$$

$$\delta_2 = \frac{10^{2.6}}{10^{3.44}} = 10^{-0.84} = 0.16 \qquad \delta_4 = \frac{10^{2.78}}{10^{3.44}} = 10^{-0.66} = 0.22$$

δ只与[CN^-]有关，可作δ~ [CN^-]图。由于***K***值较接近，因此总是几种型体共存。



三、副反应系数和条件平衡常数

1.条件平衡常数与副反应系数的关系

当试剂和被测物在分析体系中不止有一种型体时，在主反应达平衡时，试剂、被测物、产物的各型体均达到平衡，实际的平衡状态不能用 K 表示，需要有一种用总平衡浓度表达的平衡常数，即条件平衡常数 K'，或称表观平衡常数。

$$K'_{MA} = \frac{[MA']}{[M'][A']}$$

为了找到 K' 与 K 之间的关系，定义副反应系数酸效应系数

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[A']}{[A]} = \frac{[A]+[HA]+[H_2A]+\cdots}{[A]} = \sum \beta_i^H [H]^i$$

$$(\beta_0^H = 1)$$

络合效应系数

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M']}{[M]} = \sum \beta_i [X]^i \qquad (\beta_0 = 1)$$

对于 $\alpha_{MA(H)} = \frac{[MA']}{[MA]} = \sum \beta_i [H]^i$，通常不考虑此副反应

$$\alpha_{MA\ (H)} = 1$$

$$[M'] = \alpha_{M(X)}[M]$$

$$[A'] = \alpha_{A(H)}[A]$$

$$[MA'] = \alpha_{MA(H)}[MA]$$

$$K'_{MA} = \frac{[MA]\alpha_{MA(H)}}{[M][A]\alpha_{M(X)}\alpha_{A(H)}} = K_{MA} \cdot \frac{1}{\alpha_{M(X)}\alpha_{A(H)}}$$

$$\lg K'_{MA} = \lg K_{MA} - \lg \alpha_{M(X)} - \lg \alpha_{A(H)}$$

〈例〉求 CaC_2O_4 在 pH = 4 缓冲溶液中的溶解度。

解：

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons \underset{s}{Ca^{2+}} + \underset{\begin{array}{c}|H\\ HC_2O_4^-\\ H_2C_2O_4\end{array}}{C_2O_4^{2-}}$$

在水中 $K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$ s

溶解度 $s = \sqrt{K_{sp}} = 4.5\times10^{-5}$

有副反应时，用条件溶度积

$$s^2 = K'_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}'] = K_{sp}\cdot\alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}$$

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}(H)} = 1+\beta_1^H[H]+\beta_2^H[H]^2$$

$$= 1+10^{4.19}\times10^{-4}+10^{5.41}\times10^{-8} = 2.55$$

$$K'_{sp} = K_{sp}\cdot\alpha_{C_2O_4^{2-}(H)} = 2.0\times10^{-9}\times2.55 = 5.1\times10^{-9}$$

$$s = \sqrt{K'_{sp}} = 7.1\times10^{-5}(mol/L)$$

〈例〉计算 pH = 8.0, $[NH_3] = 10^{-2.28}$ mol/L 溶液中 ZnY 的条件稳定常数。

解：

$$\begin{array}{ccccc} & Zn & + & Y & \rightleftharpoons & ZnY \\ & | & & | & & \\ NH_3 & & & H & & \end{array}$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4$$

$$= 1+10^{2.37-2.28}+10^{4.81-4.56}+10^{7.31-6.84}+10^{9.46-9.13}$$

$$= 1+10^{0.09}+10^{0.25}+10^{0.47}+10^{0.33} = 9.1 = 10^{0.96}$$

查表 $\lg\alpha_{Y(H)} = 2.27$

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg\alpha_{Y(H)} - \lg\alpha_{Zn(NH_3)}$$

$$= 16.50 - 2.27 - 0.96 = 13.27$$

〈例〉求在 1 mol/L HCl 介质中 $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 的条件电位。

解：$\alpha_{Fe^{2+}(Cl)} = 1 + \beta_1[Cl] = 1 + 10^{0.4} = 3.5$

$$\alpha_{Fe^{3+}(Cl)} = 1 + \beta_1[Cl] + \beta_2[Cl]^2 + \beta_3[Cl]^3$$

$$= 1 + 10^{0.6} + 10^{0.7} + 10^{-0.7} = 10.2$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{\theta} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{\theta} + \frac{0.059}{1}\lg\frac{c_{Fe^{3+}}\alpha_{Fe^{2+}(Cl)}}{c_{Fe^{2+}}\alpha_{Fe^{3+}(Cl)}}$$

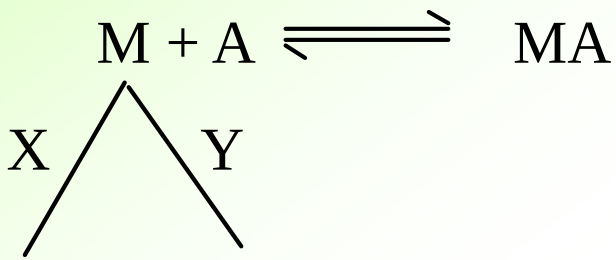
$$= E^{\theta} + 0.059\lg\frac{\alpha_{Fe^{2+}(Cl)}}{\alpha_{Fe^{3+}(Cl)}} + 0.059\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$\therefore E^{\theta'} = E^{\theta} + 0.059\lg\frac{\alpha_{Fe^{2+}(Cl)}}{\alpha_{Fe^{3+}(Cl)}}$$

$$= 0.771 + 0.059\lg\frac{3.5}{10.2} = 0.744 \quad (V)$$

2．复杂情况下的副反应系数

(1) M 有两个副反应同时存在



$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \cdots + [MX_n] + [MY] + [MY_2] + \cdots + [MY_m]$$

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \sum_{i=1}^{n} \beta_i [X]^i + \sum_{j=1}^{m} \beta_j [Y]^j - 1 = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(Y)} - 1$$

若配体有 l 种

$$\alpha_M = \alpha_{M(1)} + \alpha_{M(2)} + \cdots + \alpha_{M(l)} - (l\text{-}1)$$

这就是副反应系数的加和性。

〈例〉Zn^{2+}溶液 pH = 10.0，游离氨 0.1 mol/L，求α_{Zn}。

已知 $\lg\alpha_{Zn(OH)}= 2.4$。

Zn-NH_3 络合物　$\lg\beta_1 \sim \lg\beta_4$: 2.27, 4.61, 7.01, 9.06

解：

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4$$

$$= 1+10^{2.27-1}+10^{4.61-2}+10^{7.01-3}10^{9.06-4}$$

$$= 10^{4.01}+10^{5.06} = 10^{5.10}$$

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)}+\alpha_{Zn(OH)}-1$$

$$= 10^{5.10}+10^{2.4}-1 = 10^{5.10}$$

(2) 一种试剂与两种物质反应

$$M + A \rightleftharpoons MA$$

H　N

将 A 与 N 的反应视为副反应

$$\alpha_{A(N)} = 1 + \beta_1[N] = 1 + K_{NA}[N]$$

$$\alpha_A = \alpha_{A(H)} + \alpha_{A(N)} - 1$$

〈例〉0.02 mol/L EDTA 滴 Zn^{2+}、Mg^{2+}中 Zn^{2+}，pH = 10，终点时[NH_3] = 0.1 mol/L，求 K'_{ZnY}。已知 $\lg\alpha_{Y(H)} = 0.45$。

解：　Zn　+　Y　$\rightleftharpoons$　ZnY

OH　NH_3　H　Mg

$$\alpha_{Y(Mg)} = 1 + \beta_1[Mg] = 1 + K_{MgY}[Mg] = 1 + 10^{8.7} \times 0.01 = 10^{6.7}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Mg)} - 1 = \alpha_{Y(Mg)} = 10^{6.7}$$

由上例知 $\alpha_{Zn} = 10^{5.1}$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 5.1 - 6.7 = 4.7$$ 不能滴

若 pH = 5.0

$$Zn + Y \rightleftharpoons ZnY$$

H ⟋ ⟍ Mg

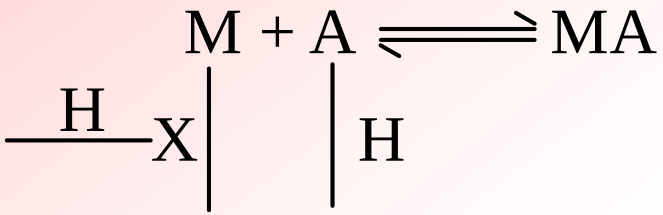
$$\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$$

$$\alpha_{Y(Mg)} = 1 + K[Mg] = 1 + 10^{8.7} \times 0.01 = 10^{6.7}$$

$$\alpha_Y = 10^{6.45} + 10^{6.70} = 10^{6.9}$$

$$\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 6.9 = 9.6$$

(3) X 可质子化（副反应的副反应）



求$\alpha_{M(X)}$时必须知道[X]：$\alpha_{M(X)}=\sum\beta_i[X]^i$

X 无质子化时，一般 $c_X >> c_M$，$[X] \approx c_X$

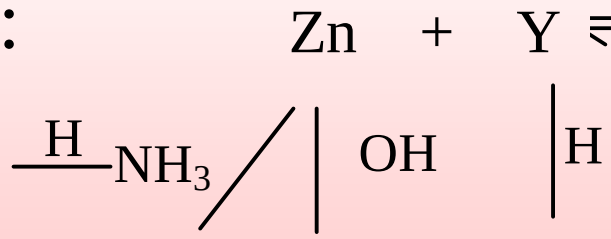
X 有质子化时，$[X']=c_X$

$$[X]=\frac{[X']}{\alpha_{X(H)}}=\frac{c_X}{\alpha_{X(H)}}$$

或 $[X]=c_X\delta_X$

〈例〉0.02 mol/L EDTA 滴定 pH = 10, c_{NH_3} = 0.2 mol/L 的 0.02 mol/L Zn^{2+}，求 K'_{ZnY}。

解：



pH = 10, lg $\alpha_{Y(H)}$ = 0.45, lg $\alpha_{Zn(OH)}$ = 2.4

$$[NH_3] = \frac{[NH_3']}{\alpha_{NH_3}} = \frac{c_{NH_3}}{1+[H]\beta_1^H} = \frac{0.1}{1+10^{-10}\cdot 10^{9.4}} = 10^{-1.1}$$

或：$$[NH_3] = c\delta_0 = c\frac{K_a}{K_a+[H]} = 0.1\times\frac{10^{-9.4}}{10^{-10}+10^{-9.4}} == 10^{-1.1}$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = 1+10^{7.01-3.3}+10^{9.06-4.4} = 10^{4.71} = \alpha_{Zn}$$

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg\alpha_{Zn} - \lg\alpha_{Y(H)} = 16.5 - 4.71 - 0.45 = 11.34$$