

水溶液的三个平衡, 以 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 为例

加入 $\frac{1}{2}V$ $a \text{ mol/L}$ 的 H_2SO_3 及 $\frac{1}{2}V$ $b \text{ mol/L}$ 的 Na_2SO_3

考虑热力学准静态过程的可逆性, 可以在岸上反应构造出该结果的加入物均可在此状态下处理

(如 $\frac{1}{2}V$ $(a+b) \text{ mol/L}$ 的 H_2SO_3 中加入 $\frac{1}{2}V$ $(b) \text{ mol}$ NaOH 等)

水溶液中存在反应 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$, $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$.

① 电荷守恒: 三个反应过程前后, 总电荷不变(为0), 则

$$\text{初态 } 0 = \text{末态 } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_3^-] - 2[\text{SO}_3^{2-}], \quad (\text{I})$$

$$\text{即正电荷 } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = \text{负电荷 } [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (\text{II})$$

② 物料守恒: 三个反应过程前后, S 元素浓度不变(为 $a+b$), 则

$$\text{初态 } a+b = \text{末态 } [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (\text{III})$$

Na 元素浓度不变(为 $2b$), 则

$$\text{初态 } 2b = \text{末态 } [\text{Na}^+], \quad (\text{IV})$$

$$\text{即 } \text{Na } (a+b) [\text{Na}^+] = \text{S } (2b) ([\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]) \quad (\text{V})$$

③ 质子守恒: 三个反应过程前后, H 元素浓度不变, 则

在某一自定过程下, 使所有 H 元素处于 H_2O 分子和四价硫离子中, 使含 S 的其它离子不存在,

为使四价硫离子数量不变, 即 $a+b$ 个, 则四价硫离子为 $\text{H} \frac{2b}{a+b} \text{SO}_3^{\frac{2a}{a+b}-2}$,

记 H_2O , $\text{H} \frac{2b}{a+b} \text{SO}_3^{\frac{2a}{a+b}-2}$ 为无质子状态(即质子基准物), 其余粒子较之或多或少质子, 则

$$\text{初态 } 0 = \text{末态 } [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aH})} - [\text{OH}^-] + \frac{2b}{a+b} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{b-a}{a+b} [\text{HSO}_3^-] - \frac{2a}{a+b} [\text{SO}_3^{2-}], \quad (\text{VI})$$

$$\text{即得质子 } [\text{H}^+] + \frac{2b}{a+b} [\text{H}_2\text{SO}_3] + \frac{b-a}{a+b} [\text{HSO}_3^-] = \text{失质子 } [\text{OH}^-] + \frac{2a}{a+b} [\text{SO}_3^{2-}] \quad (\text{VII})$$

(II)(V)(VII) 三式中两个推出另一个, 即只有两个相互独立, 因此质子守恒不怎么用。

$\text{H}_2\text{R} / \text{HR}^- / \text{R}^{2-}$ 在不同 pH 下的浓度推导

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HR}^-]}{[\text{H}_2\text{R}]} \quad ① \Rightarrow [\text{H}_2\text{R}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} [\text{HR}^-] \quad ③$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^{2-}]}{[\text{HR}^-]} \quad ② \Rightarrow [\text{R}^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{HR}^-] \quad ④$$

$$C_R = [\text{H}_2\text{R}] + [\text{HR}^-] + [\text{R}^{2-}] \quad (\text{初始浓度})$$

$$= [\text{HR}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$\therefore [\text{HR}^-] = \frac{K_1 [\text{H}^+] C_R}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$\therefore ③, [\text{H}_2\text{R}] = \frac{[\text{H}^+]^2 C_R}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$④, [\text{R}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 C_R}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

对 HR / R^- 及 $\text{H}_3\text{R} / \text{H}_2\text{R}^- / \text{HR}^{2-} / \text{R}^{3-}$ 均可以有类似推导。

