

## 论化学平衡中的独立等量关系

邵利民\*

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 物料平衡等式(MBE)、电荷平衡等式(CBE)和质子平衡等式(PBE)是化学平衡定量解析中的常用等量关系。本文从理论上证明了CBE可以由MBE导出, 因此在计算中不是一个必不可少的独立条件。由于H<sup>+</sup>来源的多样性, 在涉及酸碱的化学平衡中, CBE比MBE的计算效率更高。这些结论与计算实践相一致, 即在配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡的计算中, MBE为主, CBE起辅助作用; 在酸碱平衡计算中, CBE为主, MBE为辅。PBE也不是一个独立等量关系, 而且仅适用于酸碱平衡, 可以被效率更高的CBE代替。本研究明确了化学平衡中的独立等量关系, 不仅有助于提高化学平衡定量解析的效率, 而且使其理论结构更加简洁明晰。

**关键词:** 物料平衡; 电荷平衡; 质子平衡; 独立条件

**中图分类号:** G64; O6

## Independent Equations in Chemical Equilibrium

SHAO Li-Min\*

*(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)*

**Abstract:** Mass balance equation (MBE), charge balance equation (CBE), and proton balance equation (PBE) are commonly used in computations of chemical equilibria. This paper presented a proof that CBE can be derived from MBE, so it is not an independent equation. Although CBE is not a necessary condition, it is more efficient than MBE in chemical equilibria involving acid and base. The higher efficiency of CBE in this regard was found to be a variety of H<sup>+</sup> sources. The conclusions are consistent with practical computations that MBE is the primary equation in computations of complexation, redox and precipitation equilibrium, whereas CBE is the primary equation in those of acid-base equilibrium. PBE is neither an independent equation, and only applicable in acid-base equilibrium; its function is completely and more efficiently implemented by CBE. So it is unnecessary to keep PBE in the textbook of quantitative analytical chemistry. This research clarifies the independent equation in chemical equilibria, which not only increases computation efficiency, but also makes the theoretical framework concise and clear.

**Key Words:** Mass balance equation; Charge balance equation; Proton balance equation; Independent equation

化学平衡是指多个化合物置于溶剂中, 各种成分宏观上不再发生变化的一种状态。化学平衡的定量解析既是化学分析的理论基础, 也是分析化学课程的核心内容。

\*通讯作者, Email: lshao@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省重大教学研究项目(2015zdjy006)

在化学平衡的定量解析中, 可供使用的等量关系式包括物料平衡等式(mass balance equation, MBE), 电荷平衡等式(charge balance equation, CBE)和质子平衡等式(proton balance equation, PBE)。各种分析化学教材都会介绍这些等式。

在分析化学经典的“公式化”课程体系中, 基于这些等式推导出各种实用计算公式, 而对于无公式可用的复杂问题, 则需要从这些等式出发, 再辅以各种近似处理, 最终完成计算<sup>[1,2]</sup>。在分析化学“去公式化”课程体系中, 基于这些等量关系进行推导, 然后通过软件完成数值运算和方程求解<sup>[3]</sup>。

这些等式在理论上是化学平衡定量性质的反映, 实际中则是定量解析的出发点; 作为化学平衡定量性质与纯数值计算的连接纽带, 其重要性不言而喻。然而, 当前分析化学课程体系没有明确这些等式之间的独立性。如果难以判断哪些(个)等式是必要的, 那么求解效率不仅会降低, 化学平衡定量解析的理论结构也有失清晰。

本文对上述等式进行了系统研究, 证明CBE可以由MBE导出, 因此不是一个独立等量关系; 剖析CBE尽管是一个非独立条件, 然而在酸碱平衡中广泛应用的原因; 分析PBE的特点, 认为PBE不是一个独立等量关系, 其在酸碱平衡计算中的作用可以完全被效率更高的CBE代替。在上述研究的基础上, 提出MBE是化学平衡的独立等量关系, 定量解析应该基于MBE这一原则。

## 1 电荷平衡不独立于物料平衡的证明

对于化学平衡, 物料平衡等式MBE是指溶液中来自同一物质的所有组分的浓度之和保持不变; MBE的基础是物质守恒定律(conservation of mass), 是独立等量关系。电荷平衡等式CBE是指溶液中正、负电荷的浓度相等, 其基础是电中性原则。下面通过归纳法证明CBE不是一个独立于MBE的等量关系式。

### 1.1 包含2个成分的简单分子

设分子式为 $C_xD_y$ 。 $C_xD_y$ 在溶液中电离出 $C^{y+}$ 和 $D^{x-}$ , 根据 $C_xD_y$ 的分子构成, 得到如下MBE:

$$\frac{1}{x}[C^{y+}] = \frac{1}{y}[D^{x-}]$$

整理后得到:

$$y[C^{y+}] = x[D^{x-}]$$

容易发现, 上式就是CBE。所以, 形如 $C_xD_y$ 的简单分子, 其化学平衡的CBE不独立于MBE。

### 1.2 包含3个成分的复杂分子

设分子式为 $A_aB_bD_y$ , 其中A、B和D所带电荷分别是 $+m$ 、 $-n$ 和 $-1$ ;  $A_aB_b$ 的净电荷为 $+y$ 。为 $(A_aB_b)^{y+}$ 设定一个摩尔数和电荷均相同的虚拟成分 $C^{y+}$ , 下面将证明,  $(A_aB_b)^{y+}$ 的物料和电荷定量性质等价于 $C^{y+}$ 。证明过程中, 仅考虑电离出 $A^{m+}$ 和 $B^{n-}$ 的那部分 $(A_aB_b)^{y+}$ ; 对于平衡后没有继续电离的 $(A_aB_b)^{y+}$ , 其物料和电荷定量性质与 $C^{y+}$ 的等价性显然。

由于虚拟成分 $C^{y+}$ 与 $(A_aB_b)^{y+}$ 的摩尔数相同, 得到如下MBE:

$$\frac{1}{a}[A^{m+}] = [C^{y+}] \quad (1)$$

$$\frac{1}{b}[B^{n-}] = [C^{y+}] \quad (2)$$

以上两式表明, 出现在任意MBE中的 $[A^{m+}]$ 和 $[B^{n-}]$ 都可以分别被 $a[C^{y+}]$ 和 $b[C^{y+}]$ 替代。所以,  $(A_aB_b)^{y+}$ 的物料定量性质被等效转移到虚拟成分 $C^{y+}$ 。

(1)  $\times am$  - (2)  $\times bn$ , 得到:

$$m[A^{m+}] - n[B^{n-}] = am[C^{y+}] - bn[C^{y+}] \quad (3)$$

另外,  $(A_aB_b)^{y+}$ 的净电荷为 $+y$ , 所以有如下关系成立:

$$am - bn = y \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)，得到：

$$m[A^{m+}] - n[B^{n-}] = y[C^{y+}] \quad (5)$$

式(5)中， $m[A^{m+}] - n[B^{n-}]$ 是离子 $A^{m+}$ 和 $B^{n-}$ 的电荷定量关系， $y[C^{y+}]$ 是虚拟成分 $C^{y+}$ 的电荷定量特征。以 $y[C^{y+}]$ 替代CBE中的 $m[A^{m+}] - n[B^{n-}]$ ，CBE仍然成立，所以 $(A_aB_b)^{y+}$ 的电荷定量性质被等效转移到虚拟成分 $C^{y+}$ 。

综上所述，三成分化合物 $A_aB_bD_y$ 的MBE和CBE与二成分化合物 $CD_y$ 等价。1.1节中已经证明，二成分化合物的CBE可被MBE导出，所以 $A_aB_bD_y$ 的CBE也可以被其MBE导出，并非一个独立条件。

### 1.3 包含 $N(N > 3)$ 个成分的复杂分子

上面已经证明，复杂分子中两个成分的物料和电荷定量性质可以等效转移到一个虚拟成分上，所以，包含 $N$ 个成分的分子的MBE和CBE与包含 $N - 1$ 个成分的成分等价。以此类推，最终可以获得一个与原分子在物料和电荷定量性质方面等价的、只有两个成分的简单分子，而对于此简单分子，1.1节中已经证明，其CBE可以被MBE导出，所以该复杂分子的电荷平衡也可以被其物料平衡导出，并非一个独立条件。

### 1.4 多组分混合溶液或者发生化学反应的体系

如果溶液包含多个化合物，且化合物之间没有化学反应，那么存在一个CBE，反映溶液整体的电中性。每个化合物也存在一个反映自身电中性的CBE，从这些CBE可以得出溶液整体的CBE。根据以上证明，每个化合物自身的CBE都可以由其MBE推导出，因此溶液整体的CBE可以由所有化合物的MBE推导出，不是一个独立等式。

对于发生化学反应的体系，达到平衡后，生成物与剩余反应物之间宏观上不再发生反应，所以相应溶液可以视为上述“包含多个化合物，且化合物之间没有化学反应”的等价溶液，根据上面的分析，该溶液的CBE不独立于MBE。

## 2 由物料平衡导出电荷平衡的实例

通过实例演示如何从MBE导出CBE。既作为例证以说明CBE的不独立性，同时解释复杂化学平衡MBE的列出规则：明确化合物中特定元素的去向后，根据化合物的分子构成和化学反应计量关系列出。需要指出的是，CBE在实际应用中根据电中性原则可以准确快速地列出，而不必从MBE导出。

### 2.1 $FeCl_3$ 和 $NaF$ 混合溶液

$Fe^{3+}$ 与 $F^-$ 发生配位反应，平衡后溶液中存在如下组分： $Fe^{3+}$ 、 $Cl^-$ 、 $Na^+$ 、 $F^-$ 、 $FeF^{2+}$ 、 $FeF_2^+$ 、 $FeF_3$ 、 $FeF_5^{2-}$ 。以Fe元素为基准，得到如下MBE：

$$[Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] + [FeF_2^+] + [FeF_3] + [FeF_5^{2-}] = [Cl^-]/3 \quad (6)$$

以F元素为基准，得到如下MBE：

$$[F^-] + [FeF^{2+}] + 2[FeF_2^+] + 3[FeF_3] + 5[FeF_5^{2-}] = [Na^+] \quad (7)$$

(6) × 3 - (7)，整理后得到：

$$3[Fe^{3+}] + 2[FeF^{2+}] + [FeF_2^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [F^-] + 2[FeF_5^{2-}]$$

可以发现，上式即是该混合溶液的CBE。

### 2.2 $K_2CrO_7$ 、 $FeSO_4$ 和 $HCl$ 混合溶液

$CrO_7^{2-}$ 与 $Fe^{2+}$ 发生氧化还原反应。根据 $K_2CrO_7$ 分子构成以及化学反应计量关系，得到如下MBE：

$$[K^+]/2 = [CrO_7^{2-}] + [Cr^{3+}]/2 \quad (8)$$

根据  $\text{FeSO}_4$  分子构成以及化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \quad (9)$$

根据  $\text{HCl}$  分子构成以及化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[\text{H}^+] + 7[\text{Cr}^{3+}] - [\text{OH}^-] = [\text{Cl}^-] \quad (10)$$

根据化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad (11)$$

(8)  $\times$  2 + (9)  $\times$  2 + (10) - (11), 整理后得到:

$$[\text{K}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}^+] + 3[\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{CrO}_7^{2-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

可以发现, 上式即是该混合溶液的 CBE。

### 2.3 $\text{KBrO}_3$ 和 $\text{NaBr}$ 混合溶液

$\text{BrO}_3^-$  与  $\text{Br}^-$  发生氧化还原反应。根据  $\text{KBrO}_3$  分子构成以及化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[\text{K}^+] = [\text{BrO}_3^-] + [\text{Br}_2]/3 \quad (12)$$

根据  $\text{NaBr}$  的分子构成以及化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Br}^-] + 5[\text{Br}_2]/3 \quad (13)$$

根据  $\text{H}_2\text{O}$  的分子构成以及化学反应计量关系, 得到如下 MBE:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Br}_2] = [\text{OH}^-] \quad (14)$$

(12) + (13) + (14), 整理后得到:

$$[\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{BrO}_3^-] + [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$$

可以发现, 上式即是该混合溶液的 CBE。

### 2.4 沉淀 $\text{MnS}$ 的溶解平衡

将固体  $\text{MnS}$  置于纯水中, 沉淀溶解出  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$ ; 部分  $\text{S}^{2-}$  发生水解, 产生  $\text{HS}^-$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ; 水解导致溶液  $\text{OH}^-$  增加, 致使  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀出现。对于这一复杂体系, 来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{H}^+$  的总量为  $[\text{H}^+] + [\text{HS}^-] + 2[\text{H}_2\text{S}]$ , 来自  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{OH}^-$  的总量为  $[\text{OH}^-] + 2[\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}]$ , 其中  $[\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}]$  表示沉淀  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的假想浓度, 用于建立等量关系。根据  $\text{H}_2\text{O}$  的分子构成, 得到如下 MBE:

$$[\text{H}^+] + [\text{HS}^-] + 2[\text{H}_2\text{S}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}]$$

根据  $\text{MnS}$  的分子构成, 得到如下 MBE:

$$[\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

通过以上两式, 消去  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的假想浓度, 可以得到:

$$2[\text{Mn}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-]$$

可以发现, 上式即是该混合溶液的 CBE。

## 3 酸碱平衡的特殊性

CBE 已经被证明不是独立于 MBE 的一个等量关系式, 因此在定量计算中并非必须; 实际情况也是如此, 配位平衡、氧化还原平衡以及沉淀平衡的定量计算中, MBE 为主, CBE 基本不用, 最多有时起辅助作用。然而, CBE 具有两个优点: ①能够在总体上建立溶液中带电成分的浓度关系, 无需考虑其来源; ②容易列出, 不易出错。由于这两个优点, 当溶液中的某个带电成分存在多个来源时, CBE 能够显著提高计算效率, 这在酸碱平衡的定量计算中尤为突出。

大多数酸碱平衡计算与  $[\text{H}^+]$  有关, 而计算关键是得到一个关于  $[\text{H}^+]$  的代数方程。列出 CBE, 然后代入分布分数即可得到这个方程。如果仅使用 MBE, 则需要考虑  $\text{H}^+$  的多个提供源(酸、 $\text{H}_2\text{O}$ )和多个消耗源(碱), 然后进行推导和化简, 最终得到这个方程, 过程比较繁琐(存在多个酸碱组分尤其如此),

而且容易出错。所以，在酸碱平衡的计算中，为了提高效率，通常以CBE为主，MBE为辅。下面试举两例。

例如，通过MBE计算二元弱酸 $H_2A$ 和一元弱酸 $HB$ 混合溶液的 $[H^+]$ 。分别根据 $H_2A$ 、 $HB$ 和 $H_2O$ 的分子构成，得到如下3个MBE：

$$[H^+]_A + [HA^-] + 2[H_2A] = 2([A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A])$$

$$[H^+]_B + [HB] = [B^-] + [HB]$$

$$[H^+]_w = [OH^-]$$

其中， $[H^+]_A$ 、 $[H^+]_B$ 和 $[H^+]_w$ 分别表示 $H_2A$ 、 $HB$ 和 $H_2O$ 离解出的氢离子的浓度。以 $[H^+]$ 表示混合溶液中氢离子的浓度，那么存在以下等式：

$$[H^+] = [H^+]_A + [H^+]_B + [H^+]_w$$

通过以上4式，得到：

$$[H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [B^-] + [OH^-]$$

容易发现，上式就是该酸碱溶液的CBE，基于电中性原则可以直接列出，比上述完全基于MBE的推导过程简单得多。

再如，通过MBE计算 $Na_2CO_3$ 溶液的 $[H^+]$ 。根据 $Na_2CO_3$ 的分子构成，得到如下MBE：

$$[Na^+]/2 = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

根据 $H_2O$ 的分子构成，得到另外一个MBE：

$$[H^+] + [H^+]_{消耗} = [OH^-]$$

其中， $[H^+]_{消耗}$ 表示 $CO_3^{2-}$ 水解消耗的氢离子的浓度，易知：

$$[H^+]_{消耗} = [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3]$$

通过以上3式，得到：

$$[Na^+] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

与前例相同，上式就是该酸碱溶液的CBE，而且基于电中性原则更容易列出。

上述两例中，通过分布分数将CBE整理为关于 $[H^+]$ 的代数方程，求解即可。

#### 4 质子平衡等式

在酸碱平衡定量计算中，国内绝大多数分析化学教材使用质子平衡等式(proton balance equation, PBE)作为基本等量关系。PBE源于布朗斯特酸碱质子理论，依据质子得失而列出的一种等式。本文认为：① PBE并非一个独立于MBE或者CBE的等式；② PBE只适用于酸碱平衡的定量计算，不能用于配位平衡、氧化还原平衡和沉淀平衡；③ 在酸碱平衡计算中PBE完全可以被CBE代替。

不同教材和专著提及PBE的不独立性。文献[4]提到：“质子平衡等式不是独立的方程式，它可以由质量平衡方程与电荷平衡方程导出，……。”文献[5]认为：“对于不带电荷的酸或不带电荷的碱，电荷平衡式和质子条件是一样的。”文献[2]认为：“通过物料平衡方程式和电荷平衡方程式也可求得质子条件。”文献[6]从理论上证明了PBE不独立于MBE和CBE，“因此在处理酸碱平衡体系定量问题时，完全可以舍弃之而不会丢失一个独立条件。”文献[3]中则完全以CBE取代PBE来完成酸碱平衡的定量计算。

列出PBE时首先需要确定所谓的“质子参考水准”(这个参考水准并不唯一)，然后根据得失质子数写出等式。与基于电中性原则即可列出的CBE相比，PBE较难掌握，因而更容易出错。这种对比在教学实践中更加显著：① 凡涉及PBE的分析化学教材，介绍PBE的篇幅明显超出CBE的篇幅；

② 一定会有PBE的习题，CBE的习题几乎没有。在酸碱平衡计算中，列出等量关系式仅是一个中间步骤，应该尽可能直观高效，且不易出错；在这些方面，PBE逊色于CBE(初学者对PBE的观点明显不同于经验丰富的教师)。PBE不包含酸碱惰性离子，因而形式上比CBE简洁一些，然而这种优势在定量计算中并不明显。

综上所述，在分析化学课程体系中，保留非独立的、仅适用于四大平衡之一的、而又完全可以被CBE替代的PBE，本文认为，弊大于利，而且有悖于“奥卡姆剃刀”所暗示的简洁性原则。另外，PBE只是酸碱质子理论的一个推论，不推荐使用PBE并不意味着舍弃布朗斯特酸碱质子理论。

## 5 结 语

1) 物料平衡等式(MBE)的列出规则是化合物的分子构成以及化学反应计量关系。

2) MBE是化学平衡体系的独立等量关系，是各类平衡(酸碱、配位、氧化还原和沉淀)定量计算的基础。

3) 电荷平衡等式(CBE)不独立于MBE。然而由于 $H^+$ 来源的多样性，在涉及酸碱的化学平衡体系中，CBE计算效率更高，因此CBE为主，MBE为辅。

4) 质子平衡等式(PBE)也不独立于MBE，而且对初学者而言，比CBE更难掌握，更容易出错。PBE在酸碱平衡计算中的作用可以完全由CBE代替。

## 参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 李龙泉, 林长山, 朱玉瑞, 吕敬慈, 江万权. 定量化学分析. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002.
- [3] 邵利民. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2016.
- [4] 周性尧, 任建国. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 张锡瑜. 化学分析原理. 北京: 科学出版社, 2000.
- [6] 邵利民, 虞正亮. 化学通报, **2012**, 75, 188.