

有关溶液的两个问题探析

浙江省义乌大成中学 322002 陈 庆

一、稀溶液冷却时,溶质不和冰一起析出而只析出冰的原因

溶液冷却时析出的固态物质,可能是冰,也可能是溶质,或冰和溶质一起析出,这应由溶液的浓度决定。下面以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液为例予以说明。

表 1 是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在不同浓度下的凝固点。表 2 是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在不同温度下的溶解度。如果用这两个表的数据作图,可得到图 1,常称之为相图。图中 LA 线是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的冰点下降曲线, AN 是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解度曲线(AN 线不能无限延长, N 点是饱和溶液的沸点,为 108.9°C)。 LA 和 AN 曲线以上的区域(区域 I)为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不饱和溶液区。 LAB 区域(区域 II)为冰和溶液两相平衡区。 NAC (区域 III)为溶液和固相 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的两相平衡区。 A 点是 LA 和 NA 的交点,在这一点上三相[冰、溶液、固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]共存,常称三相点。这是溶液所能存在的最低温度点,又称为最低共熔点。 BC 以下的为固相区。

表 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的凝固点

质量分数 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ g/100 g 溶液	凝固点 / $^\circ\text{C}$
16.7	-5.5
28.6	-11
37.5	-18
38.4	-19.1

表 2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度

温度 / $^\circ\text{C}$	溶解度 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ g/100 g 水
0	41.4
20	43.0
40	44.8
60	46.8
80	48.8
100	50.8
108.9(沸点)	51.8

利用相图,很容易判断溶液在冷却时开始析出何种物质。例如,一份 25°C 20% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(相当于相图上的 P 点)慢慢冷却,当冷到

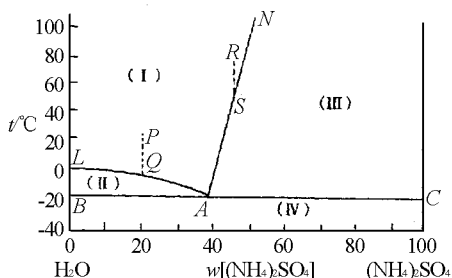


图 1

-7°C 时(图中 Q 点),达到该溶液的凝固点。如果再冷却就有冰析出。随着冰的析出,溶液的浓度不断增大,凝固点不断地降低,故凝固点随着 QA 曲线下降,最后当冷到 -19.1°C (A 点)时,溶液的浓度达到饱和(38.4%)。这时再冷却,冰和固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 就会同时析出,并形成低共熔混合物。

如果在 80°C 将一份 45% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(图中的 R 点)冷却,到 44°C (图上的 S 点)时变成饱和溶液。如果再冷却,则 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 将析出。随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不断析出,溶液质量分数不断变小,并沿着 SA 线下降,最后也达到 A 点,这时再冷却则 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和冰将同时析出。

如果将一份质量分数正好是 38.4% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液冷却,则它在 A (-19.1°C) 之前不会有任何固相析出,只有当冷到 -19.1°C 时,冰和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 同时析出。

由于稀溶液在相图中总是处于 LA 曲线的上方,故它冷却时,总是先析出冰,而不会析出固态溶质或溶质和冰的混合物。

二、盐类从水溶液中结晶时是否含结晶水及所含结晶水数目多少的问题

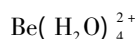
在水溶液中所有的离子都是以水合离子形式存在的。水与离子间结合力的大小与离子的半径、电荷和电子构型等因素有关。一般说,半径小、电荷高、非 8 电子构型的离子与水分子间的结合力强。由于正离子比负离子半径小得多,因此

正离子的水合作用比负离子强烈得多。

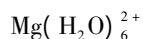
一般把直接与正离子相连接的水分子数,称为该离子的配位数。离子的配位数的大小与它的电荷和半径有关。例如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 等可形成六水合离子 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 而半径较小的 Be^{2+} 由于空间限制, 只能形成四水合离子 $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 。 Ba^{2+} 固然半径比 Mg^{2+} 还大, 允许更多的 H_2O 排列在它的周围, 但由于它与 H_2O 的结合力小, 反而降低了它的配位数。对半径更大, 电荷更低的 K^+ 、 Rb^+ 等离子, 由于它们与 H_2O 的结合力更小, 因而其水合离子很不稳定, 很容易失去水分子。

当盐类从溶液中结晶出来时, 这些水合离子是失去水分子进入晶体, 还是带着水分子进入晶体呢? 这主要取决于下列两种过程中哪一种使体系能量(严格说是自由能)降得更低。因为水合离子失水要消耗水合能, 但水合离子失水后离子半径变小, 结晶时可放出较多的晶格能。这两个能量项中哪一个起更重要作用, 就决定了晶体是否带有结晶水。例如对 Na^+ 、 K^+ 等离子来说, 由于它们与水结合力很弱, 水合能很小, 当它们从水中结晶出来时, 往往以无水盐形式出现, 如 NaCl 、 KBr 等。对 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 等来说, 由于它们半径小、电荷高, 能与水结合成相当牢固的水合离子, 因此它们从溶液中结晶时常带有一定数目的水分子。

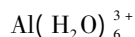
配位在阳离子周围的水分子, 常称为配位水。因此这些离子相应的晶体所含的结晶水数往往就等于配位水数。如:



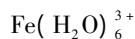
相应的水合盐有: $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等;



相应的水合盐有: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等;



相应的水合盐有: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等;



相应的水合盐有: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。

阳离子带有配位水是盐类含有结晶水的重要

原因, 但不是唯一原因, 结晶水还能以如下几种形式存在。

晶格水: 在一些水合物中, 水分子在晶格中占有确定位置, 但它们既不同阳离子也不同阴离子直接相连, 这种结晶水就称为晶格水。例如, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中, 除六个水分子作为配位水与 Al^{3+} 相联结外, 其余的六个水分子是晶格水, 它们以确定位置排布在 K^+ 的周围, 但因距离过远而不能直接相连。

阴离子水: 这种形式的结晶水是通过氢键和阴离子相联结。例如在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中, 五个水分子中的 4 个水分子是作为配位水以平面四边形配位在 Cu^{2+} 周围, 另一个水分子却通过氢键与 SO_4^{2-} 和两个配位水相结合, 2 个 SO_4^{2-} 在平面四边形的上和下, 形成一个不规则的八面体。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构如图 2 所示。

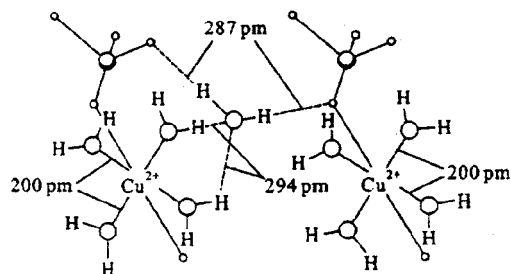


图 2

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等晶体中, 除阳离子结合六个水分子外, SO_4^{2-} 也结合一个阴离子水。

羟基水: 在一些水合物中, 结晶水实际上是以羟基形式存在, 即结构单元是 OH^- 。例如, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结构式分别为 $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 、 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 故 $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中两个结晶水是以羟基形式存在于晶体结构中, 这些羟基水一旦被除去, 原来的晶体就受到破坏而变成另一种物质了。

泡沸石水: 这种水分子在晶格中占有相对无规则的位置。例如, 泡沸石(硅铝酸盐)是由硅氧四面体和铝氧四面体组成三维的网状结构, 它可以失去或吸收水分子而不会使晶体结构发生任何明显的变化。

(收稿日期: 2013-12-23)