

DIDING FENXI HUAXUE XINLUN

滴定分析化学 新论

乔成立 李文新 著



化学工业出版社

DIDING FENXI HUAXUE XINLUN

滴定分析化学 新论

乔成立 李文新 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以林邦的副反应思想为指导,创新滴定分析化学理论,统一“四大滴定”分析。研究滴定分析化学理论所采用的方法相同,所得结论的数学“模型”相同,实现“四大滴定”分析化学理论的完美统一,并用经典例题对所得结论进行了验证。

本书可以作为大中专院校师生学习《分析化学》滴定分析部分的教学参考书,也可供从事化学、化工、石油、地质、冶金和环保等工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

滴定分析化学新论/乔成立,李文新著. —北京:化学工业出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-122-30352-3

I. ①滴… II. ①乔… ②李… III. ①滴定-无机分析 IV. ①O655. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 183925 号

责任编辑: 李晓红 刘 军

文字编辑: 李 玥

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 287 千字 2017 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

滴定分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。物质的化学反应分为配位反应、沉淀反应、酸碱反应和氧化还原反应，统称为“四大反应”。依据“四大反应”建立的滴定分析法分别为配位滴定法、沉淀滴定法、酸碱滴定法和氧化还原滴定法，统称为“四大滴定”分析法。“四大滴定”分析是定量分析方法的基本内容，也是分析化学学科的重要内容之一。在分析化学中，尽管仪器分析是现代分析的主要内容，但就生产实际而论，依据化学反应建立起来的分析测试方法仍是最广泛、最重要的。

一、滴定分析存在的主要问题

1. 滴定分析需要减少学时。随着分析化学学科的飞速发展，化学以外的其他学科，如：数学、统计学、信息学、物理学、生命科学和计算机科学等在分析化学中占有越来越多的份额。因此，对滴定分析在分析化学中占大量课时的状况进行改革是分析化学学科发展的需要。

2. 滴定分析的理论不统一。目前，教材都把酸碱滴定法放在“四大滴定”分析的最前面，而酸碱滴定法的理论不能很好地指导配位滴定法，所以在配位滴定中又出现了林邦理论。

3. 滴定分析的内容“臃肿”。由于滴定分析的理论不统一，使得“四大滴定”分析都按着各自的理论去处理各自的内容。如，酸碱滴定法要用大量的篇幅去研究不同酸碱体系 pH 值的计算；配位滴定法要用大量的篇幅去研究副反应系数及条件稳定常数等。

4. 没有建全滴定曲线方程。滴定曲线方程是描述滴定体系中被测离子浓度变化的，在滴定分析中有着突出的重要地位，其“全身是宝”，用其可以解决许多滴定分析的理论问题。但是，目前教材没有建全滴定分析的滴定曲线方程，更没有充分利用滴定曲线方程解决滴定分析的理论问题，这对滴定分析的理论研究及教学是不利的。

5. 有了滴定曲线方程，林邦终点误差公式是多余的。因为用林邦滴定曲线方程可以推导滴定突跃绝对值和终点误差公式，且用滴定突跃绝对值能推导准确滴定的条件，所以，有了林邦滴定曲线方程林邦终点误差公式是多余的。然而，教材都用大量的篇幅推导林邦终点误差公式，且把其作为教学重点，不但浪费学时，也给学生增加负担。

6. 准确滴定条件的推导方法不科学。目前，教材都用林邦终点误差公式推导准确滴定的条件，但其不能按照准确滴定的含义展示推导过程，得到的结论抽

象,使得学生很难理解,不利于提高教学效果。

7. 没有全面地研究离子强度对滴定分析的影响。在滴定分析中,只有氧化还原滴定体现了离子强度对滴定分析的影响,其他“三大滴定”分析却没有很好地研究离子强度对滴定分析的影响。

二、对林邦理论的分析

林邦理论是滴定分析的奠基理论,它的副反应思想是把主要研究的反应看成主反应,其他与之有关的反应看成副反应,并定义副反应系数的概念,用副反应系数推导条件稳定常数,用条件稳定常数判断滴定主反应进行的程度。很好地解决了配位平衡的复杂性问题,使得配位反应应用于滴定分析,创建了配位滴定法。

林邦的终点误差公式,一是把滴定终点与化学计量点的 pM' 之差 ΔpM 引入终点误差公式,使得滴定误差与指示剂的选择,以及终点观测的不确定性有效地联系起来;二是把条件稳定常数 K'_t 和被测物质的浓度 c_M 引入终点误差公式,增加了终点误差公式的实效性。

为了更好地学习和应用林邦理论,必须对林邦理论进行客观的分析,在肯定其优点的同时,也要指出其不足。首先,林邦终点误差公式是理论公式,没有考虑指示剂对终点误差的影响。其次,林邦终点误差公式的“副产品”是推导准确滴定的条件,但其不能按照准确滴定的含义展示推导过程,不利于提高教学效果。

三、本书的内容与体系

本书以林邦的副反应思想为指导,创新滴定分析理论,解决滴定分析存在的主要问题,统一“四大滴定”分析。

根据副反应系数的定义和化学平衡等知识推导副反应系数,用副反应系数和稳定常数等知识推导条件稳定常数,用条件稳定常数、滴定分数和溶液平衡等知识推导林邦滴定曲线方程,用林邦滴定曲线方程推导任意一点被滴定离子浓度的近似计算公式、终点误差公式和滴定突跃绝对值公式,用滴定突跃绝对值推导准确滴定的条件,用离子强度副反应系数、条件稳定常数和准确滴定的条件推导被滴定离子的离子强度允许范围。其中副反应系数是基础,林邦滴定曲线方程是关键,林邦滴定曲线方程的应用是重点。

本书把配位滴定法放在第1章,是因为林邦理论产生于配位滴定法,便于全面系统地阐述林邦理论。把沉淀滴定法放在第2章,是因为沉淀滴定的反应形式和配位滴定的反应形式相同,可以直接应用林邦理论。把酸碱滴定法放在第3章,是因为一元强酸滴定的反应形式与配位滴定、沉淀滴定的反应形式相同,一元弱酸和二元弱酸滴定的反应形式与氧化还原滴定的反应形式相同,所以酸碱滴

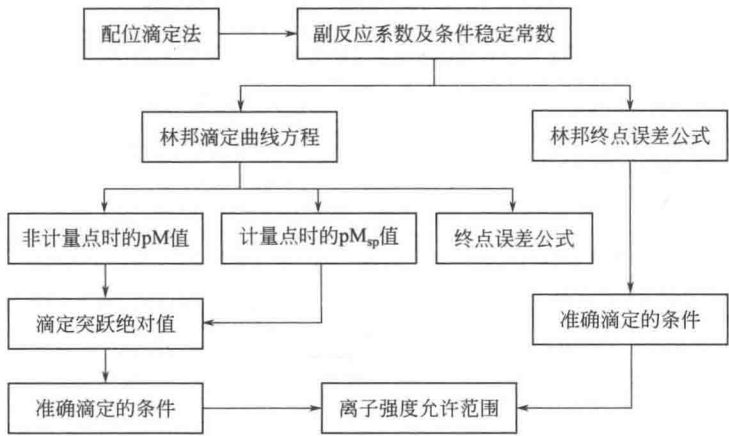
定法既是对前两章研究方法的继承，又是对最后一章氧化还原滴定法的指导，起到承上启下的作用。把氧化还原滴定法放在第 4 章，是因为氧化还原滴定法最复杂、最抽象、难度最大。所以，本书的知识逻辑顺序是从简单到复杂、从低级到高级，符合人们的认识顺序。

统一后的“四大滴定”分析，理论完美、体系科学，条理清晰、结构严谨，内容精炼、节省学时，方法相同、触类旁通，“模型”相同、便于记忆。

四、教学方法与学习方法

教授一门知识，教师不仅要传授学生知识，更重要的是培养学生“会学善用”的能力，为此，建议教师在讲授配位滴定法时，采用中心教学法，其他“三大滴定”分析采用自主学习法。

中心教学法就是抓中心，以中心带动非中心。首先确定总中心。在众多知识点中寻找一个知识点，这个知识点与其他知识点都有直接或间接的联系，“其一动，动全身”，这个知识点就是总中心。然后确定一级中心。与总中心直接相连的知识点就是一级中心。依此类推，各个一级中心又可分解为若干个二级中心，二级中心又可分解为若干个三级中心等，直至教学内容中的每个知识点。这样就在各个中心之间构成一种层次分明，紧密联系，类似于树干、树枝和树叶的“树”结构，称其为知识点“树”结构图。如，配位滴定法的知识点“树”结构图如下：



可见，副反应系数和条件稳定常数是树根；与树根直接相连的林邦滴定曲线方程是树干；与树干直接相连的非化学计量点的 pM 、化学计量点的 pM_{sp} 和终点误差公式是树枝；与树枝相连的滴定突跃绝对值、准确滴定的条件和被测物质的离子强度允许范围是树叶。

由于在配位滴定法中详细介绍了林邦理论，而且用林邦的副反应思想统一“四大滴定”分析的方法和步骤都相同，所以，其他“三大滴定”分析，可以采

用自主学习法。

该书的内容曾以“对滴定分析理论的教学改革研究”、“创新滴定分析内容与体系建设研究”和“滴定分析基础理论的创新研究”为题目，先后申请黑龙江省高等学校教育教学改革项目和黑龙江省教育厅基本业务专项项目，并受资金资助，其成果获得齐齐哈尔大学优秀教学成果奖。

完成这部书曾得到许多人的帮助、支持和鼓励，尤其是马立群教授、李英杰教授、张文治教授和徐长春副教授，在这里，请允许我向他们表示衷心的感谢和诚挚的谢意！

本书可以作为大中专院校教师和学生学习《分析化学》滴定分析部分的教学参考书。也可供从事化学、化工、石油、地质、冶金和环保等工作的工作者参考。

本书主要是作者的研究结论，有不妥之处，恳请读者批评指正。

乔成立

2017 年 02 月

于齐齐哈尔大学阁楼 305 室

符号表

一、英文符号

a	滴定分数 (活度)
$\bar{a}$	离子体积参数
B	德拜-休克尔公式中的常数, 25℃时为 0.00328
c_X	某物质的分析浓度
c_X^0	某物质的起始浓度
c_X^{ep}	终点时某物质的分析浓度
c_X^{sp}	化学计量点时某物质的分析浓度
e	电子
ep	终点
EBE	电子条件式
$E^\ominus$	标准电极电位
$E^{\ominus'}$	条件标准电极电位
$[\text{e}']$	未与 O_1 结合的电子的总浓度
$[\text{e}]_{\text{ep}}$	终点时电子的平衡浓度
$[\text{e}']_{\text{ep}}$	终点时未与 O_1 结合的电子的总浓度
$[\text{e}]_{\text{sp}}$	化学计量点时电子的平衡浓度
$[\text{e}']_{\text{sp}}$	化学计量点时未与 O_1 结合的电子的总浓度
$[\text{H}']$	未与 OH^- 反应的 H^+ 的总浓度
$[\text{H}^+]_{\text{ep}}$	终点时 H^+ 的平衡浓度
$[\text{H}']_{\text{ep}}$	终点时未与 OH^- 反应的 H^+ 的总浓度
$[\text{H}^+]_{\text{sp}}$	化学计量点时 H^+ 的平衡浓度
$[\text{H}']_{\text{sp}}$	化学计量点时未与 OH^- 反应的 H^+ 的总浓度
I	离子强度
K_t	滴定反应的稳定常数
K_t'	滴定反应的条件稳定常数
K_f	副反应的稳定常数
K_t°	滴定反应的活度稳定常数
K_{sp}	某物质的溶度积常数
K_{sp}°	某物质的活度积常数

K'_{sp}	某物质的条件溶度积常数
$[L']$	未与 M^+ 结合的 L^- 的总浓度
$[L^-]_{ep}$	终点时 L^- 的平衡浓度
$[L']_{ep}$	终点时未与 M^+ 结合的 L^- 的总浓度
$[L^-]_{sp}$	化学计量点时 L^- 的平衡浓度
$[L']_{sp}$	化学计量点时未与 M^+ 结合的 L^- 的总浓度
MBE	物料平衡式
$[M']$	未与滴定剂反应的金属离子 M 的总浓度
$[M]_{ep}$	终点时金属离子 M 的平衡浓度
$[M']_{ep}$	终点时未与滴定剂反应的金属离子 M 的总浓度
$[M]_{sp}$	化学计量点时金属离子 M 的平衡浓度
$[M']_{sp}$	化学计量点时未与滴定剂反应的金属离子 M 的总浓度
O	氧化形
PBE	质子条件式
pe	电子活度的负对数, $pe = E/0.059$
$pe^\ominus$	标准条件下电子活度的负对数, $pe^\ominus = E^\ominus/0.059$
pe'	未与 O_1 结合的 e 的总浓度的负对数, $pe' = E^{\ominus'}/0.059$
ΔpL	终点与计量点时的 pL 之差
ΔpL_t	沉淀滴定突跃绝对值
ΔpM	终点与计量点时的 pM 之差
ΔpM_t	配位滴定突跃绝对值
ΔpH	终点时与计量点时的 pH 之差
ΔpH_t	酸碱滴定突跃绝对值
Δpe	终点与计量点时的 pe 之差
Δpe_t	氧化还原滴定突跃绝对值
R	还原形
sp	化学计量点; 溶度积
TE	终点误差
$V(V)$	溶液的体积 (伏特)
$[Y']$	未与金属离子 M 配位的 EDTA 的总浓度
$[Y]_{ep}$	终点时 EDTA 的平衡浓度
$[Y']_{ep}$	终点时未与金属离子 M 配位的 EDTA 的总浓度
$[Y]_{sp}$	化学计量点时 EDTA 的平衡浓度
$[Y']_{sp}$	化学计量点时未与金属离子 M 配位的 EDTA 的总浓度

二、 希文符号

α	副反应系数
α_Y	EDTA 的总副反应系数
$\alpha_{Y(I)}$	EDTA 的离子强度效应系数
$\alpha_{Y(N)}$	EDTA 的共存离子效应系数或 EDTA 的混合离子效应系数
$\alpha_{Y(H)}$	EDTA 的酸效应系数
α_L	L^- 的总副反应系数
$\alpha_{L(I)}$	L^- 的离子强度效应系数
α_M	M 的总副反应系数
$\alpha_{M(L)}$	M 的配位效应系数
$\alpha_{M(I)}$	M 的离子强度效应系数
$\alpha_{M(F)}$	M 的共存离子效应系数或 M 的混合离子效应系数
α_{MY}	MY 的总副反应系数
$\alpha_{MY(I)}$	MY 的离子强度效应系数
$\alpha_{MY(H)}$	MY 的酸效应系数
$\alpha_{MY(OH)}$	MY 的水解效应系数
α_H	H^+ 的总副反应系数
$\alpha_{H(I)}$	H^+ 的离子强度效应系数
$\alpha_{H(HA)}$	H^+ 的一元弱酸解离效应系数
$\alpha_{H_1(H_2A)}$	H^+ 的二元弱酸第一级解离效应系数
$\alpha_{H_2(H_2A)}$	H^+ 的二元弱酸第二级解离效应系数
α_{OH}	OH^- 的总副反应系数
$\alpha_{OH(I)}$	OH^- 的离子强度效应系数
$\alpha_{OH_1(H_2A)}$	OH^- 的混合离子效应系数
α_e	e 的 R_2 解离效应系数
α_{e_1}	混合离子的氧化还原滴定 e 的 R_2 解离效应系数
α_{e_2}	混合离子的氧化还原滴定 e 的 R_3 解离效应系数
α_{O_1}	O_1 的混合离子效应系数
β_x	积累形成常数
γ	活度系数
δ	分布系数

第1章 配位滴定法 / 001

- 1.1 配位平衡 / 001
 - 1.1.1 副反应系数 / 002
 - 1.1.2 条件稳定常数 / 010
- 1.2 单一离子的配位滴定 / 011
 - 1.2.1 单一离子配位滴定的林邦滴定曲线方程 / 011
 - 1.2.2 单一离子配位滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 012
- 1.3 单一离子配位滴定的终点误差 / 016
- 1.4 单一离子的配位准确滴定 / 018
 - 1.4.1 单一离子配位准确滴定的条件 / 018
 - 1.4.2 单一离子配位滴定的离子强度允许范围 / 021
- 1.5 混合离子的配位滴定 / 024
 - 1.5.1 混合离子配位滴定的林邦滴定曲线方程 / 025
 - 1.5.2 混合离子配位滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 026
- 1.6 混合离子配位滴定的终点误差 / 031
- 1.7 混合离子的配位准确滴定 / 034
 - 1.7.1 混合离子配位准确滴定的条件 / 034
 - 1.7.2 混合离子配位滴定的离子强度允许范围 / 039
- 1.8 配位滴定分析小结 / 041

第2章 沉淀滴定法 / 044

- 2.1 沉淀平衡 / 044
 - 2.1.1 副反应系数 / 045
 - 2.1.2 条件稳定常数 / 047
- 2.2 单一离子的沉淀滴定 / 050
 - 2.2.1 单一离子沉淀滴定的林邦滴定曲线方程 / 050
 - 2.2.2 单一离子沉淀滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 051
- 2.3 单一离子沉淀滴定的终点误差 / 055
- 2.4 单一离子的沉淀准确滴定 / 058
 - 2.4.1 单一离子沉淀准确滴定的条件 / 058

- 2.4.2 单一离子沉淀滴定的离子强度允许范围 / 060
- 2.5 混合离子的沉淀滴定 / 062
 - 2.5.1 混合离子沉淀滴定的林邦滴定曲线方程 / 062
 - 2.5.2 混合离子沉淀滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 064
- 2.6 混合离子沉淀滴定的终点误差 / 067
- 2.7 混合离子的沉淀准确滴定 / 071
 - 2.7.1 混合离子沉淀准确滴定的条件 / 071
 - 2.7.2 混合离子沉淀滴定的离子强度允许范围 / 075
- 2.8 沉淀滴定分析小结 / 077

第3章 酸碱滴定法 / 079

- 3.1 酸碱平衡 / 079
 - 3.1.1 一元强碱滴定一元强酸溶液 / 079
 - 3.1.2 一元强碱滴定一元弱酸溶液 / 080
 - 3.1.3 一元强碱滴定二元弱酸溶液 / 083
- 3.2 酸碱滴定原理 / 087
 - 3.2.1 一元强酸滴定的林邦滴定曲线方程 / 087
 - 3.2.2 一元弱酸滴定的林邦滴定曲线方程 / 088
 - 3.2.3 二元弱酸滴定的林邦滴定曲线方程 / 088
- 3.3 林邦滴定曲线方程的应用 / 090
 - 3.3.1 一元强酸滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 090
 - 3.3.2 一元弱酸滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 092
 - 3.3.3 二元弱酸滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 096
- 3.4 终点误差 / 102
 - 3.4.1 终点误差公式 / 102
 - 3.4.2 林邦终点误差公式 / 109
- 3.5 酸碱准确滴定 / 114
 - 3.5.1 准确滴定的条件 / 114
 - 3.5.2 酸碱滴定的离子强度允许范围 / 124
- 3.6 酸碱滴定分析小结 / 130

第4章 氧化还原滴定法 / 134

- 4.1 氧化还原平衡 / 134

- 4.1.1 氧化还原反应平衡常数 / 134
- 4.1.2 电子平衡条件式 / 138
- 4.2 氧化还原组分的平衡浓度与分布系数 / 140
 - 4.2.1 简单氧化还原反应 / 140
 - 4.2.2 对称的氧化还原反应 / 141
 - 4.2.3 不对称的氧化还原反应 / 143
- 4.3 副反应系数及条件稳定常数 / 145
 - 4.3.1 副反应系数 / 145
 - 4.3.2 条件稳定常数 / 149
- 4.4 单一离子的氧化还原滴定原理 / 151
 - 4.4.1 单一离子氧化还原滴定的林邦滴定曲线方程 / 151
 - 4.4.2 单一离子氧化还原滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 154
- 4.5 单一离子氧化还原滴定的终点误差 / 164
 - 4.5.1 终点误差公式 / 164
 - 4.5.2 林邦终点误差公式 / 169
- 4.6 单一离子的氧化还原准确滴定 / 174
 - 4.6.1 简单氧化还原准确滴定 / 174
 - 4.6.2 对称的氧化还原准确滴定 / 176
 - 4.6.3 不对称的氧化还原准确滴定 / 178
- 4.7 混合离子的氧化还原滴定 / 180
 - 4.7.1 混合离子氧化还原滴定的林邦滴定曲线方程 / 181
 - 4.7.2 混合离子氧化还原滴定林邦滴定曲线方程的应用 / 182
- 4.8 混合离子氧化还原滴定的终点误差 / 187
- 4.9 混合离子的氧化还原准确滴定 / 192
 - 4.9.1 混合离子的滴定突跃绝对值 / 192
 - 4.9.2 滴定突跃绝对值大小的决定因素 / 195
 - 4.9.3 混合离子准确滴定的条件 / 195
- 4.10 氧化还原滴定分析小结 / 197

第5章 滴定分析小结 / 200

- 5.1 用林邦理论统一“四大滴定”分析的可能性 / 200
- 5.2 “四大滴定”分析的不同点 / 201
- 5.3 “四大滴定”分析的共同点 / 201

- 5.4 “四大滴定”分析的林邦滴定曲线方程 / 202
- 5.5 用“四大滴定”分析的林邦滴定曲线方程推导 pX' 近似式的方法 / 203
- 5.6 “四大滴定”分析 pX' 近似式的物理意义 / 205
- 5.7 “四大滴定”分析滴定突跃绝对值的比较 / 206
- 5.8 “四大滴定”分析的终点误差 / 206
- 5.9 “四大滴定”分析所得结论之间的关系 / 207

主要参考文献 / 210

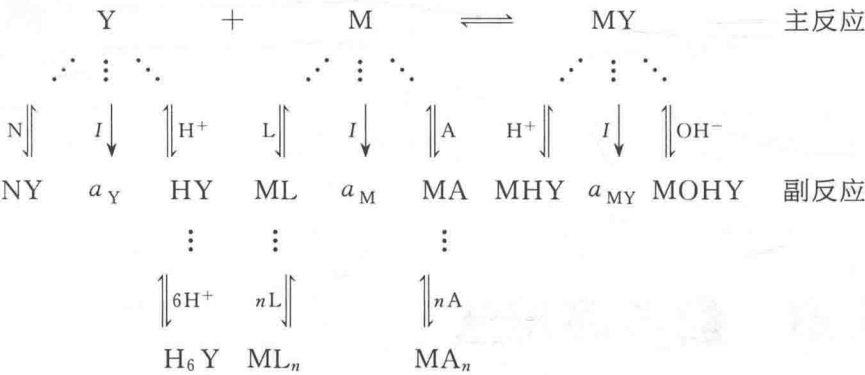
第1章 配位滴定法

配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法。由于配位平衡有复杂性，使得配位反应不能应用于滴定分析。直到林邦理论的出现，巧妙地解决了配位平衡的复杂性问题，配位反应才广泛地应用于滴定分析，形成了配位滴定法。虽然林邦理论产生于配位滴定分析，但对其他“三大滴定”分析也具有普遍的指导意义。

本章以林邦的副反应思想为指导，根据副反应系数的定义和化学平衡等知识推导副反应系数，用副反应系数和配位平衡等知识推导条件稳定常数，用物料平衡、滴定分数和条件稳定常数等知识推导林邦滴定曲线方程，用林邦滴定曲线方程推导任意一点被滴定离子浓度的计算公式、终点误差公式和滴定突跃绝对值公式，用滴定突跃绝对值推导准确滴定的条件，用离子强度副反应系数、条件稳定常数和准确滴定的条件推导被滴定离子的离子强度允许范围，为用林邦的副反应思想处理其他“三大滴定”分析奠定基础。

1.1 配位平衡

在配位滴定中，当 M 与 Y 反应生成 MY 时，M 可能发生离子强度效应和配位效应；Y 可能发生酸效应、共存离子效应和离子强度效应；MY 可能发生离子强度效应和酸效应（或水解效应）等。把 M 与 Y 生成 MY 的反应看成主反应，其他与 M、Y 及 MY 有关的反应分别看成是 M、Y 及 MY 发生的副反应。



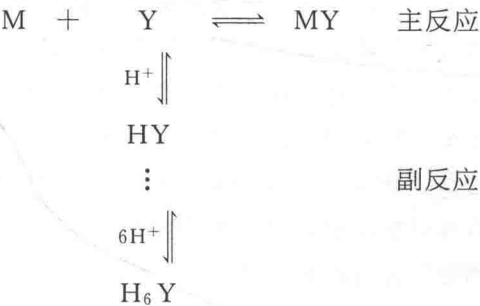
这些副反应能影响 M、Y 及 MY 的平衡浓度，使主反应受到影响。反应物 M 及 Y 的各种副反应不利于主反应的正向进行；生成物 MY 的各种副反应有利于主反应的正向进行。M、Y 及 MY 的各种副反应进行的程度可由其副反应系数显示出来。副反应系数是林邦副反应思想的具体体现，所以准确地理解和掌握副反应系数，对用林邦的副反应思想处理“四大滴定”分析有着重要意义。

1.1.1 副反应系数

1.1.1.1 Y 的副反应及副反应系数

(1) Y 的酸效应与酸效应系数

当 Y 与 M 反应时，如果 Y 还与 H⁺ 反应，则把 Y 与 M 的反应看成主反应，把 Y 与 H⁺ 的反应看成是 Y 发生的副反应。



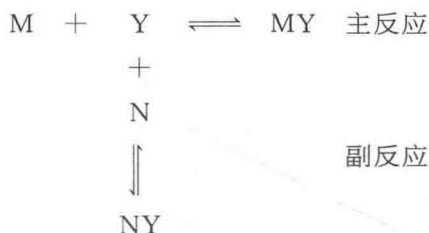
这一反应能降低 Y 的平衡浓度，使主反应受到影响。这种由于 H⁺ 的影响，使 Y 参加主反应能力降低的现象称为 Y 的酸效应。H⁺ 引起副反应的副反应系数称为 Y 的酸效应系数，用 α_{Y(H)} 表示。其表示未与 M 结合的 Y 的总浓度 [Y'] 是 [Y] 的多少倍，α_{Y(H)} = [Y'] / [Y]。

因为 [Y'] = [Y] + [HY] + ... + [H₆Y] = [Y] + β₁[H⁺][Y] + ... + β₆[H⁺]⁶[Y]，所以，将其代入 α_{Y(H)} = [Y'] / [Y]，整理得 Y 的酸效应系数为

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \beta_1 [H^+] + \cdots + \beta_6 [H^+]^6 \quad (1-1)$$

(2) 共存离子效应与 Y 的共存离子效应系数

当 Y 与 M 反应时, 如果还存在共存离子 N 与 Y 的反应, 则把 Y 与 M 的反应看成主反应, 把 N 与 Y 的反应看成是 Y 发生的副反应。



这一反应能降低 Y 的平衡浓度, 使主反应受到影响。这种由于共存离子 N 的存在, 使 Y 参加主反应能力降低的现象称为共存离子效应。共存离子引起副反应的

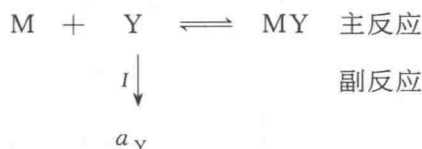
副反应系数称为 Y 的共存离子效应系数, $\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]}$ 。

因为 $[Y'] = [Y] + [NY]$, 所以, $\alpha_{Y(N)} = 1 + \frac{[NY]}{[Y]}$ 。又因为 $\frac{[NY]}{[Y]} = [N]K_{NY}$, 所以 Y 的共存离子效应系数为

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + [N]K_{NY} \quad (1-2)$$

(3) 离子强度效应与 Y 的离子强度效应系数

当 M 与 Y 反应时, 如果离子强度 (I) 影响 Y 的浓度, 则把 M 与 Y 的反应看成主反应, 把离子强度对 Y 的影响看成是 Y 发生的副反应。



这一反应能降低 Y 的平衡浓度, 使主反应受到影响。这种由于离子强度的影响使 Y 参加主反应能力降低的现象称为离子强度效应。离子强度引起副反应的副反应

系数称为 Y 的离子强度效应系数, $\alpha_{Y(I)} = \frac{[Y']}{a_Y}$ 。

因为 $a_Y = \gamma_Y [Y']$ (a_Y 为 Y 的活度, γ_Y 是 Y 的活度系数), 所以, 将其代入 $\alpha_{Y(I)} = \frac{[Y']}{a_Y}$ 得 Y 的离子强度效应系数

$$\alpha_{Y(I)} = \frac{1}{\gamma_Y} \quad (1-3)$$

例 1-1 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Y 滴定同浓度的 ZnCl_2 溶液。若 $c_{\text{NH}_3}^0 = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 9.0$, 计算计量点时的 $\lg \alpha_{Y(I)}$ 值。已知: NH_4^+ 的 $\lg K_{\text{NH}_4^+} = 9.4$ 。