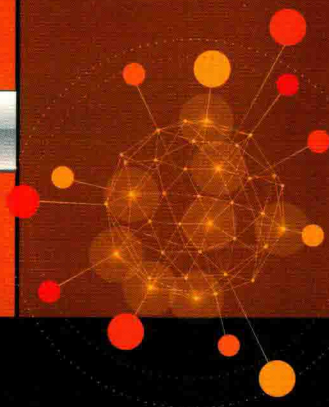


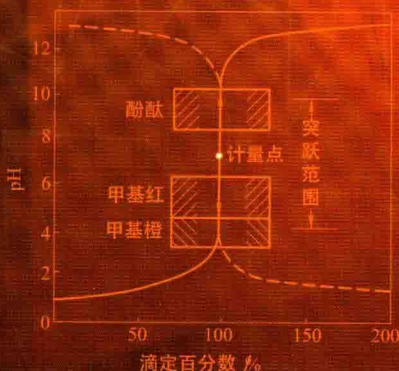
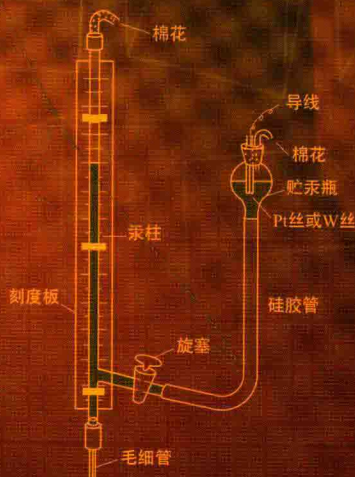
分析与检验技术专业职业技能培训教材



# 化学分析与电化学分析 技术及应用

HUAXUE FENXI YU DIANHUAXUE FENXI JISHU JI YINGYONG

王炳强 主编



学工业出版社

分析与检验技术专业职业技能培训教材

# 化学分析与电化学分析 技术及应用

HUAXUE FENXI YU DIANHUAXUE FENXI JISHU JI YINGYONG

王炳强 主编

王建梅 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共有十二章,包含了化学分析和电化学分析的基本原理、方法、新技术及其在各领域中的应用。内容涵盖了化学分析和电化学分析基础知识和实验测量中所涉及的各种仪器、装置及测量步骤。内容包括酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、重量分析等化学分析方法,还包括电解分析、库仑分析、电导分析、电位分析、极谱分析、伏安分析以及电化学联用分析等电化学分析方法。

本书适合从事化学分析和电化学分析研究的技术人员,以及相关院校的师生使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

化学分析与电化学分析技术及应用/王炳强主编. —北京:  
化学工业出版社, 2018. 3  
分析与检验技术专业职业技能培训教材  
ISBN 978-7-122-31453-6

I. ①化… II. ①王… III. ①化学分析-技术培训-教材  
②电化学分析-技术培训-教材 IV. ①O652②O657.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第017198号

---

责任编辑:蔡洪伟  
责任校对:宋 玮

文字编辑:王海燕 林 媛  
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 刷:三河市延凤印装有限公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{3}{4}$  字数346千字 2018年9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: 55.00 元

版权所有 违者必究

## 丛书前言

为了出版一套服务于分析检验行业和企业优质系列丛书，化学工业出版社联合全国部分高等院校、职业院校，进出口检验检疫局及国内外著名仪器公司的专家，于2016年12月在北京召开“分析与检验技术专业丛书编写研讨会”，对目前国内分析检测行业的现状和发展趋向进行了充分的研讨，确定编写一套适应目前行业发展情况，具有指导意义的分析检测丛书，并明确了本系列丛书的编写内容和编写方案。丛书编写委员会以全国石油和化工职业教育教学指导委员会高职工业分析与环境类专业委员会副主任王炳强教授为主任，天津大学范国樑教授、班睿教授，天津科技大学杨志岩教授，天津出入境检验检疫局许泓研究员，南京科技职业学院王建梅副教授，江西省化学工业学校曾莉教授为专家组成员。参加研讨会的沃特世（Waters）科技公司北区应用部经理仇雯丽、安捷伦（Agilent Technologies）科技公司应用市场部经理祝立群、岛津（Excellence in Science）仪器设备公司市场部经理梁志莹、美国热电（Thermo Fisher）公司市场部经理贾伟和项目博士也在研讨会上充分发表了意见并提出很多建设性方案设想。相信本系列丛书的出版能有助于提高我国分析检测技术人员的创业创新意识，更好地服务于现代化企业和科学研究机构，并为从事分析检测工作人员服务。

为了更好地指导一线化验员和分析检测人员进行常规的工作，丛书分为六个板块单独成册，即：化验员实用操作指南、化学分析与电化学分析技术及应用、原子光谱分析技术及应用、分子光谱分析技术及应用、气相色谱与气质联用技术及应用、液相色谱与液质联用技术及应用。主持编写工作的专家都是分析检测第一线工作的博士、高级技术人员和专家学者。

本套丛书力求突出如下特色：

1. 注重内容的先进性和实用性。本书编写按照理论联系实际、注重实用的原则。在内容选用上，主要是依据有关国家标准所收录的内容及新规定而编写，并适当反映现阶段国内外新技术概况，以满足读者从事质量监控、面向国际市场的要求。

2. 注重理论与实践紧密结合。书中各章节理论知识都配有具体案例分析。这些案例都是作者长期实验的结晶和工作的总结，方便读者通过案例拓展相关的检测工作。实用案例中有很多是近年来形成的分析检验的行业案例，尚未形成国家标准，以满足在分析检测重要岗位上分析研究的特殊需要。

3. 注重实践操作指导。努力使本书适应高级技术应用型人才的使用，在一些问题的讨论上力求有一定的深度。在一些应用上给出一定的讨论空间，对层次比较高的读者可以查阅相关专著和资料去解决。

4. 注重方便于读者阅读和查找有关资料。本书在内容编排上，把有关案例放在相关的章节内，使基本理论和案例训练衔接更为紧密，便于读者查找并使用。

本套丛书在编写过程中，沃特世、安捷伦、岛津、美国热电、美瑞泰克科技等公司提供了大量案例供编者参考，编者还参考了有关专著、国标、图书、论文等资料，在此向有关专家、老师、作者致以衷心的感谢。

本套丛书编写过程中，得到中国化工教育协会和全国石油和化工职业教育教学指导委员会的指导和帮助；得到化学工业出版社的热情支持和业务指导，在此表示深深的谢意！

由于时间和水平所限，书中缺陷在所难免，欢迎广大读者提出宝贵意见。

编委会

2018年3月

# 第一章 绪论

## 第一节 化学分析技术导论

分析化学是人们获取物质的化学组成与结构信息的科学，即表征和测量的科学。分析化学的任务是物质的组成分析和结构分析。

物质的组成分析，主要包括定性与定量两个部分。定性分析的任务是确定物质由哪些组分（元素、离子、基团或化合物）组成；定量分析的任务是确定物质中有关组分的含量。结构分析的任务是确定物质各组分的结合方式及其对物质化学性质的影响。

化学分析是分析化学的重要部分，相对仪器分析而言，化学分析的发展空间有限，但是有许多方法已经非常成熟。化学分析在化学学科飞速发展的大背景下，有许多技术和方法已经在不断地进步，尤其是应用范围在不断地扩大。因此化学分析是研究物质及其变化的重要方法之一，在分析化学领域起着一定的作用。如环境科学研究目前在全世界备受瞩目，化学分析在推动人们弄清环境中的化学问题起着关键的作用；新材料科学的研究中，材料的性能与其化学组成和结构有密切的关系；资源和能源科学中，化学分析是获取地质矿物组分、结构和性能信息以及揭示地质环境变化过程的重要手段；在生命科学、生物工程领域中，化学分析在揭示生命起源、研究疾病和遗传的奥秘等方面起着重要的作用；在医学科学研究领域中，药物分析是不可缺少的环节；在空间科学研究中，星际物质分析是其中重要的组成部分，等等。还有很多领域都和分析化学密切相关。

### 一、化学分析的分类

根据测定原理、分析对象、待测组分含量、试样用量、分析步骤的不同，化学分析方法有不同的分类方法。

按照不同的分析步骤，把化学分析分为分离与富集、定性分析和定量分析三大部分。分离与富集包括萃取分离法、沉淀滴定法、离子交换分离法、基于相变的分离方法、膜分离法和浮选分离法。定性分析包括无机定性分析、有机定性分析和生物样品分析。定量分析包括重量分析法，滴定分析法，有机化合物的定量分析、气体分析和水分析。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析方法。主要有滴定分析法和重量分析法。滴定分析法是通过滴定操作，根据所需滴定剂的体积和浓度，以确定试样中待测组分含量的一种方法；重量分析法是通过称量操作测定试样中待测组分的质量，以确定其含量的一种分析方法。重量分析法分为沉淀重量法、电解重量法和气化法。本书化学分析内容定位为定量

分析中的重量分析法和滴定分析法。

按被测组分的含量来分,分析方法可分为常量组分(含量 $>1\%$ )分析、微量组分(含量为 $0.01\% \sim 1\%$ )分析、痕量组分(含量 $<0.01\%$ )分析;按所取试样的量来分,分析方法可分为常量试样(固体试样的质量 $>0.1\text{g}$ ,液体试样体积 $>10\text{mL}$ )分析、半微量试样(固体试样的质量在 $0.01 \sim 0.1\text{g}$ 之间,液体试样体积为 $1 \sim 10\text{mL}$ )分析、微量试样(固体试样的质量 $<0.01\text{g}$ ,液体试样体积 $<1\text{mL}$ )分析和超微量试样(固体试样的质量 $<0.1\text{mg}$ ,液体试样体积 $<0.01\text{mL}$ )分析。常量分析一般采用化学分析法,微量分析一般采用仪器分析法。

## 二、化学分析术语和符号

### 1. 基准物质

基准物质是一种高纯度的,其组成与它的化学式高度一致的化学稳定的物质。这种物质用来直接配制基本标准溶液,但在较多情况下,它常用来校准或标定某未知溶液的浓度。

基准物质应该符合以下要求:①组成与它的化学式严格相符;②纯度足够高;③理化性质稳定;④参加反应时,按反应式定量地进行,不发生副反应;⑤最好有较大的分子量,在配制标准溶液时可以称取较多的量,以减少称量误差。

常用的基准物质有银、铜、锌、铝、铁等纯金属及其氧化物,重铬酸钾、碳酸钾、氯化钠、邻苯二甲酸氢钾、草酸、硼砂等纯化合物。

### 2. 标准溶液

标准溶液是一种已知准确浓度的溶液,可在容量分析中作滴定剂,也可在仪器分析中用以制作校正曲线的试样。

配制标准溶液方法有两种,一种是直接法,即准确称量基准物质,溶解后定容至一定体积;另一种是标定法,即先配制成近似需要的浓度,再用基准物质或用标准溶液来进行标定。已知准确浓度的溶液,在容量分析中用作滴定剂,以滴定被测物质。

### 3. 标准溶液浓度的表示方法

滴定分析用的标准溶液的浓度,主要用的是物质的量浓度 $c$ ,单位是 $\text{mol/L}$ 或 $\text{mmol/L}$ ;杂质分析用的标准溶液的浓度,主要用的是质量浓度 $\rho$ ,单位主要是 $\text{mg/L}$ ;也有使用体积分数的。

## 第二节 电化学分析技术导论

电化学是研究两类导体形成的带电界面现象及其上所发生的变化科学。如今已形成合成电化学、量子电化学、半导体电化学、有机导体电化学、光谱电化学、生物电化学等多个分支。电化学在化工、冶金、机械、电子、航空、航天、轻工、仪表、医学、材料、能源、金属腐蚀与防护、环境科学等科技领域获得了广泛的应用。当前世界上十分关注的研究课题,如能源、材料、环境保护、生命科学等都与电化学以各种各样的方式关联在一起。

分析化学学科的发展经历了三次巨大的变革。第一次在20世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液四大平衡理论,使分析化学由一种技术发展为一门学科。第二次变革发生在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了各种仪器分析方法的发展,改变了经典分析化学以化学分析为主的局面。20世纪70年代以来,以计算机应用为主要标志的信息时代的到来,促进分析化学进入第三次变革时期。由

于生命科学、环境科学、新材料科学发展的需要,基础理论及测试手段的完善,现代分析化学完全可能为各种物质提供组成、含量、结构、分布、形态等全面的信息,使得微区分析、薄层分析、无损分析、瞬时追踪、在线监测及过程控制等过去的难题都迎刃而解。分析化学广泛吸取了当代科学技术的最新成就,成为当代最富活力的学科之一。

近年来,随着电子工业和真空技术的发展,许多新技术渗透到分析化学中来,出现了日益增多的新的测试方法和分析仪器,它们以高度灵敏和快速为其特点。例如,使用电子探针,测定样品的体积可以小至  $10^{-12}$  mL,电子光谱的绝对灵敏度可达  $10^{-18}$  g。再有,由于计算机和计算机科学的发展,微机与分析仪器的联用,既可以报出测量数据,又可以对科学实验条件或生产工艺进行自动调节、控制,也可以对分析程序进行自动控制,使分析过程自动化,大大提高了分析工作的水平。

## 一、电化学分析分类

电化学分析的分类迄今为止共有四次变动,后来又有两个重要的分类。

### 1. 1960年的分类

1960年,美国著名电化学家 G. Delahay、H. A. Iaitinnen 和法国 G. Charlot 拟定了“电化学分析的分类和命名建议”,征求各国学者的意见,把当时所有的分析方法分为三大类。

(1) 没有电极反应 如电导、电导滴定和高频滴定等。

(2) 只有双层现象而法拉第电流等于零 如表面张力法、双层微分电容电流。

(3) 有电极反应 它又可分为两种:第一种电解电流等于零 ( $I=0$ ),如电位法和电位滴定法;第二种电解电流不等于零 ( $I \neq 0$ )。

### 2. 1963年的分类

1963年, I. M. Kolthoff 和 Elving 主编的“*Treatise on Analytical Chemistry*”一书中,以激发方式,对电化学分析方法进行了如下分类:

(1) 控制电位的电化学分析方法;

(2) 控制电流的电化学分析方法;

(3) 滴定法。

### 3. 1975年的分类

1975年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 通过了对1960年电化学分析方法分类和命名的修改建议,并于1976年刊登在 IUPAC 的杂志上,分类如下。

(1) 既不涉及双电层,又不涉及电极反应的电化学分析方法。

(2) 涉及双电层现象,但不涉及任何电极反应的电化学分析方法。

(3) 有电极反应的电化学分析方法 它又分为两种。第一种为有电极反应并施加恒定激发信号的电化学分析方法;第二种为有电极反应并施加可变激发信号的电化学分析方法。

### 4. 1997年的分类

1997年 IUPAC 制定了分析化学的命名和术语纲要 (Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules 1997),在此框架下,电化学分析的分类进行了调整,具体归纳为四大类:

(1) 电位法及相关技术;

(2) 安培法及相关技术;

(3) 伏安法及相关技术;

(4) 阻抗/电导法及相关技术。

## 5. 主流文献分类

根据激发信号的形式, 电化学和电化学分析工作者还经常使用其他分类方法。如 Zoski 主编的《电化学手册》, 将常用的电化学分析分为两大类: 静态法 ( $i=0$ ) 和动态法 ( $i \neq 0$ )。电位法为静态法的一种, 其测定的是静止电位和时间的关系。动态法则应用比较广泛, 如控制电位法和控制电流法。

## 6. 按照前沿领域分类

根据测量电学参数不同, 考虑当前电化学的实际应用领域及前沿发展领域, 可以分为:

- (1) 测量电解过程中耗电量的电解分析法和库仑分析法;
- (2) 测量试液电导的电导分析法;
- (3) 测量电池电动势或电极电位的电位分析法;
- (4) 测量电解过程中电流的电流分析法 如测量电流随电位变化曲线的方法, 则为伏安法, 而其中使用滴汞电极的方法称为极谱分析法;
- (5) 电沉积、溶出分析法;
- (6) 微电极和活体分析法;
- (7) 生物电化学分析方法;
- (8) 电化学联用分析。

## 二、电化学分析术语和符号

1997 年, IUPAC 制定了分析化学的命名和术语纲要, 以下重点介绍一些。

**电化学池 (electrochemical cell)** 电化学池是通过电极表面的氧化还原反应实现电荷转移并产生法拉第电流的装置, 一般由阳极、阴极和电解质溶液组成。根据电极反应是否能够自发进行, 电化学池可分为原电池和电解池。

**原电池 (galvanic cell, voltaic cell)** 电极反应能够自发进行并产生电流, 将化学能转化为电能。在原电池中, 电子由负极流向正极, 电流由正极流向负极。

**电解池 (electrolytic cell)** 电极反应不能够自发进行, 需要在外部电源推动下发生氧化还原反应的电化学池。在电解过程中, 与电源正极相连的电极为阳极, 与电源负极相连的电极为阴极。

**电极 (electrode)** 在电化学中, 电极为固体导体或半导体, 氧化还原反应在其表面发生。

**阳极 (anode)** 发生氧化反应的电极为阳极。

**阴极 (cathode)** 发生还原反应的电极为阴极。

**指示电极 (indicator electrode)** 对激发信号和待测溶液组成能够作出响应而在测量期间不引起待测溶液组成明显变化的传感电极称为指示电极, 有时也称为试验电极 (test electrode)。

**工作电极 (working electrode)** 能够对激发信号和待测物质浓度作出响应, 并在测量期间允许较大电流通过以引起待测物质主体浓度发生明显变化的传感电极称为工作电极。

**辅助电极 (auxiliary electrode) 或对电极 (counter-electrode)** 辅助电极 (对电极) 的作用是与工作电极构成回路以允许电流通过电解池, 其表面一般无待测物质的反应发生。

**参比电极 (reference electrode)** 参比电极电位在电化学测量的实验条件下保持不变, 用于观察、测量或控制指示电极 (或者试验电极、工作电极) 电位。

**标准氢电极 (normal/standard hydrogen electrode, NHE/SHE)** 常用的标准氢电极, 规定其电极电势为 0V, 所有的标准电极电势均以此为参比。



标准电极电势 (standard electrode potential) 符号  $E^\ominus$ , 单位为 V。电极表面发生的每个氧化还原半反应均对应于一个确定的电势, 该电势以标准氢电极为参比的电势规定为标准电极电势。

电池电势 (cell potential) 符号  $E$ , 单位为 V。阴极和阳极表面发生的所有氧化还原反应的电势加和。

平衡电势 (equilibrium potential) 符号  $E_{\text{eq}}$ , 单位为 V。电极表面发生的所有反应处于平衡状态时的电极电势, 遵循 Nernst 方程。

过电位 (overpotential) 符号  $\eta$ , 单位为 V。实际电极电势与平衡电势之间的差值, 即  $\eta = E - E_{\text{eq}}$ 。

伏安法 (voltammetry) 施加电位阶跃, 研究电极表面发生的过程, 并根据电流与电极电势之间的关系进行分析的电化学方法。

电位法 (potentiometry) 在接近零电流条件下, 根据电极电势-时间变化和 Nernst 方程来确定待测物活度 (或浓度) 的电化学分析方法。

活度 (activity) 符号  $a$ , 单位为  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

活度系数 (activity coefficient) 符号  $\gamma$ 。

电导 (conductance) 符号  $G$ , 单位西门子 (S)。

电导率 (conductivity) 符号  $\kappa$ , 它是电阻率的倒数。电导率的单位为  $\text{S}/\text{m}$ , 表示长度为  $1\text{cm}$ 、截面积为  $1\text{cm}^2$  的导体的电导。对于电解质溶液, 则相当于  $1\text{cm}^3$  的溶液在距离为  $1\text{cm}$  的两电极间所具有的电导。

电势 (potential) 符号  $\varphi$ , 单位为 V。

电势差 (potential difference) 符号  $U$ , 单位为 V。

电压 (voltage) 符号  $U$ , 单位为 V。

还有很多术语和符号, 在后面学习中会遇到。

## 第二章

# 酸碱滴定法

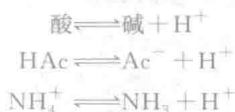
### 第一节 酸碱溶液 pH 的计算

#### 一、酸碱质子理论和酸碱解离平衡

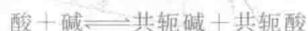
##### 1. 酸碱质子理论

酸碱质子理论是丹麦化学家布朗斯特和英国化学家汤马士·马丁·劳里于 1923 年各自独立提出的一种酸碱理论。该理论认为：凡是能释放质子（氢离子， $H^+$ ）的分子或离子为酸（布朗斯特酸），凡是能接受质子的分子或离子则为碱（布朗斯特碱）。

酸碱质子理论中的酸碱不是孤立的，它们通过质子相互联系，质子酸释放质子转化为对应的碱，质子碱接受质子转化为对应的酸。这种酸碱的相互依存关系称为共轭关系。



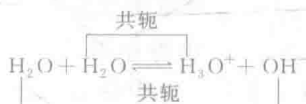
当一个分子或离子释放氢质子，同时一定有另一个分子或离子接受氢质子，因此酸和碱会成对出现。酸碱质子理论可以用以下反应式说明酸碱反应的实质。



酸在失去一个氢质子后，变成共轭碱；而碱得到一个氢质子后，变成共轭酸。以上反应可能以正反应或逆反应的方式进行，不过不论是正反应或逆反应，均遵守的原则是酸将一个氢质子转移给碱。

按照酸碱质子理论，酸碱可以是阳离子、阴离子，也可以是中性分子。同一种物质在某条件下可能是酸，在另一条件下可能是碱，如常见的  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  既可以给出质子表现为酸，又可以接受质子表现为碱。这种既可以给出质子表现为酸，又可以接受质子表现为碱的物质，称为两性物质。

$\text{H}_2\text{O}$  实际上就是一种两性物质，通常称为两性溶剂。水分子之间可以发生质子的转移作用，例如：



这种在溶剂水分子之间发生的质子传递作用，称为溶剂水的质子自递反应，反应的平衡常数称为水的质子自递常数  $K_w$ 。

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} (25^\circ\text{C})$$

在水溶液中，为了简便，通常将  $\text{H}_3\text{O}^+$  写成  $\text{H}^+$ 。所以  $K_w$  的表达式可以写为

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

## 2. 酸碱解离平衡

在酸碱质子理论中，酸碱反应是物质间质子传递的结果。在一元弱酸 (HA) 的水溶液中，大量存在并参加质子转移的物质是 HA 和  $\text{H}_2\text{O}$ ，即 HA 在水中发生解离反应：



一般弱酸、弱碱的解离平衡常数分别用  $K_a$ 、 $K_b$  表示。故有

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

如果 HA 为醋酸 HAc，则有



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}, K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

HAc 的共轭碱  $\text{Ac}^-$  的解离反应为



$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

可见，一元共轭酸碱对的  $K_a$ 、 $K_b$  之间的关系如下：

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \times \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} (25^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

酸碱的强弱取决于酸碱本身给出质子或者接受质子能力的强弱，物质给出质子的能力越强，其酸性越强；物质给出质子的能力越弱，其酸性就越弱；同样物质接受质子的能力越强，其碱性就越强；物质接受质子的能力越弱，其碱性就越弱。

在一定温度下，酸碱的解离常数  $K_a$ 、 $K_b$  的大小可以表示弱电解质解离趋势，也反映弱电解质的相对强弱。解离常数  $K$  是弱电解质的一个特性常数，其数值的大小只与弱电解质的本性及相关温度有关，而与浓度无关。

## 二、水溶液中酸碱组分不同形式的分布

在弱酸、弱碱的解离平衡体系中，一种物质可以有多种存在形式，各种存在形式的浓度称为平衡浓度，各种平衡浓度之和称为总浓度。某一存在形式占总浓度的分数，称为该形式的分布分数，通常用符号  $\delta$  表示。

### 1. 一元弱酸的分布

以 HAc 为例，HAc 在水溶液的解离平衡中，它以 HAc 和  $\text{Ac}^-$  两种形式存在，假设以  $c_{\text{HAc}}$  为 HAc 的总浓度，HAc 和  $\text{Ac}^-$  的平衡浓度分别为  $[\text{HAc}]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ ，HAc 和  $\text{Ac}^-$  的分布分数分别为  $\delta_{\text{HAc}}$ 、 $\delta_{\text{Ac}^-}$ 。因此在 HAc 水溶液中就有了如下关系式：

$$\begin{aligned} c_{\text{HAc}} &= [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \\ \delta_{\text{HAc}} &= \frac{[\text{HAc}]}{c_{\text{HAc}}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}}$$

所以

$$\delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\delta_{\text{Ac}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

很显然, 各种存在形式的分布分数与  $[\text{H}^+]$  有关系, 同时还存在着

$$\delta_{\text{HAc}} + \delta_{\text{Ac}^-} = 1$$

## 2. 二元弱酸的分布

二元弱酸在溶液中有三种存在形式, 如  $\text{H}_2\text{S}$  在水溶液中有  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  三种形式, 氢硫酸的总浓度应等于各形式平衡浓度之和。

$$c_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

根据分布分数的定义:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}_2\text{S}} &= \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{c_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} + \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \end{aligned}$$

同理得

$$\delta_{\text{HS}^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\delta_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

很显然, 各种存在形式的分布分数与  $[\text{H}^+]$  有关系, 同时也存在着

$$\delta_{\text{H}_2\text{S}} + \delta_{\text{HS}^-} + \delta_{\text{S}^{2-}} = 1$$

## 3. 三元弱酸的分布

三元酸如磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 在溶液中有四种存在形式, 即  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ , 同样的方法可以导出这四种存在形式的分布分数的计算公式:

$$\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\delta_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

同样的, 各种存在形式的分布分数与  $[\text{H}^+]$  有关系, 即与溶液的 pH 有关系。

### 三、酸碱溶液 pH 的计算

#### 1. 酸碱水溶液中 $H^+$ 浓度计算公式及使用条件

(1) 一元弱酸 一元弱酸 HA 在水溶液中的质子条件为

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

以  $[A^-] = K_a[HA]/[H^+]$  和  $[OH^-] = K_w/[H^+]$  代入上式可得

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

整理得

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HA] + K_w}$$

上式为计算一元弱酸溶液中  $[H^+]$  的精确公式。式中的  $[HA]$  为 HA 的平衡浓度，需用分布分数的公式求得，是相当麻烦的。若计算  $[H^+]$  允许有 5% 的误差，同时满足  $c/K_a \geq 10^5$  和  $cK_a \geq 10K_w$  两个条件，上式可进一步简化为计算一元弱酸溶液中  $[H^+]$  的最简式

$$[H^+] = \sqrt{cK_a}$$

(2) 一元弱碱 对于一元弱碱溶液，按照一元弱酸求算  $[H^+]$  的方法，可以得到一元弱碱溶液中  $[OH^-]$  的计算公式

$$[OH^-] = \sqrt{cK_b}$$

(3) 两性物质 有一类物质，如  $NaHCO_3$ 、 $NaH_2PO_4$ 、邻苯二甲酸氢钾等，在水溶液中既可给出质子显示酸性，又可接受质子显示碱性，其酸碱平衡是较为复杂的，但在计算  $[H^+]$  时，仍可以做合理的简化处理。

以  $NaHCO_3$  为例，其质子条件为：

$$[H^+] + [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

将平衡常数  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  代入上式，并经整理得

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[HCO_3^-] + K_w}{K_{a1} + [HCO_3^-]}}$$

如果  $cK_{a2} \geq 10K_w$ ，且  $c/K_{a1} \geq 10$ ，上式就可以简化为

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

上式为计算  $NaHA$  型两性物质溶液  $[H^+]$  常用的最简式，在满足上述条件下，用最简式计算出的  $[H^+]$  与用精确式求算的  $[H^+]$  相比，相对误差在允许的 5% 范围以内。

现将计算各种酸溶液 pH 的最简式及使用条件列于表 2-1 中。

表 2-1 计算几种酸溶液  $[H^+]$  的最简式及使用条件

溶液	计算公式	使用条件(允许相对误差 5%)
一元弱酸	$[H^+] = \sqrt{cK_a}$	$c/K_a \geq 10^5$
二元弱酸	$[H^+] = \sqrt{cK_{a1}}$	$cK_{a1} \geq 10K_w$ ，且 $c/K_{a1} \geq 10$ $c/K_{a1} \geq 10^5$ ， $K_{a2}/[H^+] \ll 1$
两性物质	$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$	$cK_{a2} \geq 10K_w$ ， $c/K_{a1} \geq 10$

## 2. 酸碱水溶液中 $H^+$ 浓度计算示例

一元弱酸（碱）溶液中  $[H^+]$  的计算举例如下。

**【例 1】** 求  $0.10\text{mol/L}$   $\text{HCOOH}$  溶液的  $\text{pH}$ ，已知  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ 。

解 已知  $\text{HCOOH}$  的  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ ， $c = 0.10\text{mol/L}$ ，则  $c/K_a \geq 10^5$  和  $cK_a \geq 10K_w$ 。故可利用最简式求算  $[H^+]$ ：

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-4}} \\ &= 4.24 \times 10^{-3} (\text{mol/L}) \\ \text{pH} &= 2.37 \end{aligned}$$

**【例 2】** 计算  $0.20\text{mol/L}$   $\text{NH}_3$  溶液的  $\text{pH}$ 。

解 已知  $c = 0.20\text{mol/L}$ ， $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ，则  $c/K_b \geq 10^5$  和  $cK_b \geq 10K_w$ 。故可利用最简式计算：

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{cK_b} \\ &= \sqrt{0.20 \times 1.8 \times 10^{-5}} \\ &= \sqrt{3.6 \times 10^{-6}} \\ &= 1.90 \times 10^{-3} (\text{mol/L}) \\ \text{pOH} &= 2.72 \\ \text{pH} &= 11.28 \end{aligned}$$

**【例 3】** 计算  $0.20\text{mol/L}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液的  $\text{pH}$ 。

解 查表  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的  $\text{p}K_{a1} = 2.12$ ， $\text{p}K_{a2} = 7.20$ ， $\text{p}K_{a3} = 12.36$ 。

对于  $0.20\text{mol/L}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液：

$$\begin{aligned} cK_{a2} &= 0.10 \times 10^{-7.20} \gg 10K_w \\ c/K_{a1} &= 0.10/10^{-2.12} = 13.18 > 10 \end{aligned}$$

所以可采用式  $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$  计算：

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{10^{-2.12} \times 10^{-7.20}} \\ &= 10^{-4.66} (\text{mol/L}) \\ \text{pH} &= 4.66 \end{aligned}$$

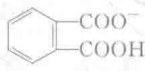
## 第二节 缓冲溶液

### 一、缓冲溶液简介

能够抵抗外加少量强酸、强碱或稍加稀释，其自身  $\text{pH}$  不发生显著变化的性质，称为缓冲作用。具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

缓冲溶液一般由浓度较大的弱酸（或弱碱）及其共轭碱（或共轭酸）组成。如  $\text{HOAc-OAc}^-$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$  等。由于共轭酸碱对的  $K_a$ 、 $K_b$  不同，所形成的缓冲溶液能调节和控制的  $\text{pH}$  范围也不同，常用的缓冲溶液参考表 2-2。

表 2-2 常用的缓冲溶液

编号	缓冲溶液名称	酸的存在形态	碱的存在形态	$pK_a$	可控制的 pH 范围
1	氨基乙酸-HCl	$^+NH_3CH_2COOH$	$^+NH_3CH_2COO^-$	2.35 ( $pK_{a1}$ )	1.4~3.4
2	一氯乙酸-NaOH	$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	2.86	1.9~3.9
3	邻苯二甲酸氢钾-HCl			2.95 ( $pK_{a1}$ )	2.0~4.0
4	甲酸-NaOH	$HCOOH$	$HCOO^-$	3.76	2.8~4.8
5	HOAc-NaOAc	$HOAc$	$OAc^-$	4.74	3.8~5.8
6	六亚甲基四胺-HCl	$(CH_2)_6N_4H^+$	$(CH_2)_6N_4$	5.15	4.2~6.2
7	$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	7.20 ( $pK_{a2}$ )	6.2~8.2
8	$Na_2B_4O_7-HCl$	$H_3BO_3$	$H_2BO_3^-$	9.24	8.0~9.0
9	$NH_4Cl-NH_3$	$NH_4^+$	$NH_3$	9.26	8.3~10.3
10	氨基乙酸-NaOH	$^+NH_3CH_2COO^-$	$NH_2CH_2COO^-$	9.60	8.6~10.6
11	$NaHCO_3-Na_2CO_3$	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	10.25	9.3~11.3
12	$Na_2HPO_4-NaOH$	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	12.32	11.3~12.0

由弱酸 HA 与其共轭碱 A<sup>-</sup> 组成的缓冲溶液, 若用  $c_{HA}$ 、 $c_{A^-}$  分别表示 HA、A<sup>-</sup> 的分析浓度, 可推出计算此缓冲溶液中  $[H^+]$  及 pH 的最简式:

$$[H^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}, \text{pH} = pK_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{H,A}} \text{ 或者 } \text{pH} = pK_a - \lg \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}$$

由弱碱与其共轭酸组成的缓冲溶液, 则可以直接计算 pOH, 从而再计算 pH。各种缓冲溶液具有不同的缓冲能力, 其大小可用缓冲容量来衡量。缓冲容量是使 1L 缓冲溶液的 pH 增加 1 个单位所需要加入强碱的物质的量, 或使溶液 pH 减少 1 个单位所需要加入强酸的物质的量。

缓冲溶液的缓冲容量越大, 其缓冲能力越强。缓冲容量的大小与缓冲溶液组分的浓度有关, 其浓度越高, 缓冲容量越大。此外, 也与缓冲溶液中各组分浓度的比值有关, 如果缓冲组分的总浓度一定, 缓冲组分的浓度比值为 1:1 时, 缓冲容量为最大。在实际应用中, 常采用弱酸及其共轭碱的组分浓度比为  $c_a : c_b = 10 : 1$  和  $c_a : c_b = 1 : 10$  作为缓冲溶液 pH 的缓冲范围。由计算可知:

当  $c_a : c_b = 10 : 1$  时,  $\text{pH} = pK_a - 1$ ;

当  $c_a : c_b = 1 : 10$  时,  $\text{pH} = pK_a + 1$ 。

因而缓冲溶液 pH 的缓冲范围为  $\text{pH} = pK_a \pm 1$ 。例如, HOAc-NaOAc 缓冲范围为  $\text{pH} = 4.74 \pm 1$ , 即  $\text{pH} = 3.74 \sim 5.74$  为 HOAc-NaOAc 溶液的缓冲范围。又如,  $NH_4Cl-NH_3$  可在  $\text{pH} = 8.26 \sim 10.26$  范围内起到缓冲作用。

## 二、缓冲溶液的选择

化学分析中用到的缓冲溶液, 一般有两种用途: 一是作为控制溶液酸度用的; 二是测量其它溶液 pH 时作为参照标准用的, 称为标准缓冲溶液。

标准缓冲溶液的 pH 是在一定温度下经过准确的实验测得的。目前国际上规定的标准缓冲溶液有四种（见表 2-3），要严格控制酸度条件时，需要用标准缓冲溶液来监测。

常用缓冲溶液种类很多，要根据实际情况，选用不同的缓冲溶液。注意所选用的缓冲溶液应对分析过程没有干扰，所需控制的 pH 应在缓冲溶液的缓冲范围之内，缓冲组分的浓度也应在 0.01~1mol/L 之间，以保证足够的缓冲容量。

缓冲溶液的配制，可查阅有关手册或参考书上的配方进行配制。

表 2-3 不同温度下标准缓冲溶液的 pH

温度 /℃	25℃ 饱和 酒石酸氢钾	0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾	0.025mol/L 磷酸二氢钾 +0.025mol/L 磷酸氢二钠	0.01mol/L 硼砂
0	—	4.006	6.981	9.458
5	—	3.999	6.949	9.391
10	—	3.996	6.921	9.330
15	—	3.996	6.898	9.276
20	—	3.998	6.879	9.226
25	3.559	4.003	6.864	9.182
30	3.551	4.010	6.852	9.142
35	3.547	4.019	6.844	9.105
40	3.547	4.029	6.838	9.072
50	3.555	4.055	6.833	9.015
60	3.573	4.087	6.837	8.968

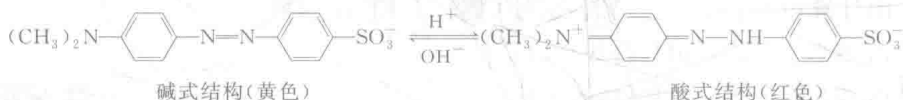
## 第三节 酸碱指示剂

### 一、酸碱指示剂的作用原理

能够利用本身颜色的改变来指示溶液 pH 变化的指示剂，称为酸碱指示剂。

酸碱指示剂是一类结构较复杂的有机弱酸或有机弱碱，它们在溶液中能部分电离成指示剂的离子和氢离子（或氢氧根离子）。由于结构上的变化，它们的分子和离子具有不同的颜色，因而在 pH 不同的溶液中呈现不同的颜色。常见的酸碱指示剂有酚酞、甲基红、甲基橙、中性红等等。

例如甲基橙在水溶液中有如下解离平衡和颜色变化：



可以看出，增大溶液的  $[\text{H}^+]$  平衡向右移动，甲基橙主要以酸式结构存在，溶液呈红色；减少溶液的  $[\text{H}^+]$ ，甲基橙主要以碱式结构存在，溶液呈黄色。

### 二、变色范围和变色点

指示剂颜色的改变，是由于溶液的 pH 变化，引起指示剂分子结构的改变，因而显示出不同的颜色，但是并不是溶液的 pH 稍有变化或任意改变，都能引起指示剂颜色的变化，指示剂的变色是在一定 pH 范围内进行的。



酸碱指示剂多是弱的有机酸或有机碱，其共轭酸碱对具有不同的结构，且颜色不同。现以  $\text{HIn}$  表示指示剂酸式结构，以  $\text{In}^-$  表示指示剂碱式结构，则有如下的转化：



增大  $[\text{H}^+]$ ，则平衡向左移动，指示剂主要以酸式结构存在，溶液呈酸式色，减少溶液的  $[\text{H}^+]$ ，指示剂主要以碱式结构存在，溶液呈碱式色。

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

当  $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}}$  时， $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$ ，即有  $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$ ，溶液表现出酸式色和碱式色的中间色，因此把  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$  的这一个点称为指示剂的理论变色点。

一般情况下，若  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10$ ，观察到的是碱式结构 ( $\text{In}^-$ ) 的颜色，若  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$  时，观察到的是酸式结构 ( $\text{HIn}$ ) 的颜色；当  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$  时，可在  $\text{In}^-$  的颜色中稍稍看到  $\text{HIn}$  的颜色，此时  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ ；当  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}$  时，可在  $\text{HIn}$  的颜色中稍稍看到  $\text{In}^-$  的颜色，此时  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 。

由上述讨论可知，指示剂的理论变色范围为  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ ，指示剂的理论变色范围应为 2 个 pH 单位。但实际观察到的大多数指示剂的变色范围不是 2 个 pH 单位，上下略有变化，且指示剂的理论变色点不是变色范围的中间点。这是由于人眼对不同颜色的敏感程度不同，再加上两种颜色互相掩盖而导致的。常见酸碱指示剂列于表 2-4 中。

表 2-4 常见酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色变化	$\text{p}K_{\text{HIn}}$	配制方法	用量/(滴/10mL 试液)
百里酚蓝	1.2~2.8	红色~黄色	1.65	0.1g 指示剂溶于 100mL 20% 乙醇溶液	1~2
甲基橙	3.1~4.4	红色~黄色	3.4	0.1g 或 0.05g 指示剂溶于 100mL 水	1
溴酚蓝	3.0~4.6	黄色~紫色	4.1	0.1g 指示剂溶于 100mL 20% 乙醇溶液	1
甲基红	4.4~6.2	红色~黄色	5.0	0.1g 指示剂溶于 100mL 60% 乙醇溶液	1
中性红	6.8~8.0	红色~黄橙色	7.4	0.1g 指示剂溶于 100mL 60% 乙醇溶液	1
酚酞	8.0~10.0	无色~红色	9.1	1g 指示剂溶于 100mL 90% 乙醇溶液	1~3
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄色~蓝色	7.3	0.1g 指示剂溶于 200mL 20% 乙醇溶液	1
百里酚酞	9.4~10.6	无色~蓝色	10.0	0.1g 指示剂溶于 200mL 90% 乙醇溶液	1~2

## 第四节 酸碱标准溶液的配制和标定

### 一、酸标准溶液的配制和标定

在酸碱滴定中常用到酸标准溶液，尤其是盐酸溶液用得比较多，但浓盐酸因含有杂质而且易挥发，是非基准物质，因而不能直接配制成标准溶液，溶液的准确浓度需要先配制成近