

高等学校教学用书

氢离子浓度测定法

Е. И. 維諾格拉多娃著

教师参考室

陈列图书不得携出室外

高等教育出版社

高等学校教学用书



氫离子濃度測定法

E. H. 維諾格拉多娃著

潘家来 沈梅英譯

高等教育出版社



本書系根据苏联莫斯科大学出版社 (Издательство московского университета) 出版的維諾格拉多娃 (Е. Н. Виноградова) 著“氫离子濃度測定法” (Методы определения концентрации водородных ионов) 1950 年版譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等学校化学系教学参考書。

氫 离 子 濃 度 測 定 法

Е. Н. 維諾格拉多娃 著

潘家承 沈梅英 譯

高等教育出版社出版 北京琉璃廠 170 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

京華印書局印刷 新華書店總經售

統一書號 13010•297 開本 850 X 1168 $\frac{1}{32}$ 印張 4 $\frac{3}{16}$ 字數 97,000 印數 0001—3,000

1957 年 6 月第 1 版 1957 年 6 月北京第 1 次印刷 定價(8) ¥ 0.50

目 录

原序	5
----------	---

第一篇 pH 值的比色測定法

第一章 理論基础	7
1. 水的离子积	7
2. 强电解質. 活度系数的計算	9
3. 在弱酸和弱鹼溶液介質中的反应	12
4. 酸和鹼的本性	16
5. 鹽的水解	20
第二章 緩冲溶液	24
第三章 指示剂	31
1. 指示剂理論	31
2. 各种不同因素对指示剂的变色范圍和用指示剂測定 pH 值的准确度的影响。	39
(a) 由酸性引起的誤差 (37) (b) 溫度的影响 (38) (c) 蛋白質和膠体对指示剂变色范圍的影响 (39) (d) 用指示剂測量 pH 值时的鹽效应 (40) (e) 醇类雜質的影响 (42)	
3. 指示剂中某些原子团的說明	44

第二篇 pH 值的电位計測定法

第一章 电极电位	51
第二章 氢电极	54
第三章 氢醌电极	58
1. 氢醌电极的理論	58
2. 运用氢醌电极时誤差的来源	62
第四章 氧电极和空气电极	64
第五章 鎘电极	65
1. 鎘电极的理論	65
2. 运用鎘电极測量时的誤差	67
第六章 玻璃电极	69
1. 关于玻璃电极的概念	69
2. 不对称电位	70
3. 玻璃电极在鹼性和酸性介質内的作用	72
4. 玻璃的化学組成对玻璃电极性質的影响	74

5. 运用玻璃电极测量时误差的来源	78
6. 温度对玻璃电极的影响	79
7. 玻璃电极的使用范围	80
8. 玻璃电极的电位测定法	80
(a) 静电电位计和电子管电位计(78) (6) 用冲击法测定电动势(89)	

第三篇 pH 值的测量法

第一章 pH 值的比色测定法	88
1. 缓冲溶液的制备	88
2. 初步测定	92
3. 用缓冲法测定溶液的 pH 值	93
4. 用非缓冲法测定溶液的 pH 值	94
5. 用双色指示剂测定溶液的 pH 值	95
6. 用单色指示剂的非缓冲法测定溶液的 pH 值	98
7. 指示剂的酸误差	101
8. 在有色和浑浊溶液内 pH 值的测定	102
9. 指示剂的盐效误差	104
10. 测定胶状体系的 pH 值时胶体对指示剂颜色的影响	105
第二章 pH 值的电位计测定法	105
1. 用补偿法测量原电池的电动势	105
(a) 滑线电阻测定器的装置图解(105) (6) 用电阻箱测定电动势的方法(107)	
(b) 电位计的装置原理(108)	
2. 威斯登标准电池	109
3. 甘汞半电池	111
4. 盐桥	115
5. 用氢醌电极测量 pH 值以及氢醌电极的制备	115
6. 用氢电极测量 pH 值	117
7. 用镉电极测量 pH 值和镉电极的制备方法	118
(a) 镉电极的制备(118) (6) 用镉电极测量氢离子的浓度(119)	
第三章 用玻璃电极按冲击法测量氢离子的浓度	121
1. 电容器	121
2. 电流计	122
3. 玻璃电极的制备、洗净和保藏	123
4. 用玻璃电极按冲击法测定 pH 值的装置图解	125
5. 玻璃电极的校准	126
6. 测量	127
参考文献	129
指示剂译名对照表	132
人名对照表	133

原 序

本教学参考書“氫离子濃度測定法”适用于分析化学專業的学生。

目前，尚沒有一本包括一切氫离子濃度測定法的教本，而同时我們又非常感到亟需这样的参考書。B. A. 普乞灵所著“用玻璃电极測定氫离子活度”一書，是在近代科学成就的水准上写就的，該書內容优良，材料完整無遺，惟仅仅述及玻璃电极的作用問題。

C. A. 斯特莱尔哥夫所著“分析及 pH 值的自动控制”一書的內容是非常詳尽的，它基本上适用于工厂工作人員，而不适合于学生。在翻譯的参考書內，E. 米斯洛維茲的“液相內氫离子濃度的測定”在目前已稍覺陈旧，而勃利頓所著“氫离子”一書內主要討論电位滴定問題和沉淀法，在 H. M. 柯尔特霍夫所写“有色指示剂”一文內仅述及比色法。

本教学参考書內容是由理論和实验两个部分組成的。

在理論部分內，略述学生在深入鑽研氫离子濃度測定法时所必須知道的那些資料。所以，当闡述理論部分的内容时，須較詳細地說明在以前的普通課程內所未曾詳細地述及的那些問題，即是氫醌电极、銻电极和玻璃电极的理論。

在实验部分內，仪器裝置和圖解的敘述，以及各类电极(氫电极、氫醌电极、銻电极和玻璃电极)的实际制备、运用和保藏等問題占了很多篇幅，以供年青的分析專家們在其实际工作中能独立裝配測定氫离子濃度的設備，因为在現時，不論是在研究工作中，抑或在各工業部門的生产控制上，了解氫离子濃度值是完全必需的。

另一方面，当敘述玻璃电极的使用法时，只詳細地說明了冲击

法,而关于真空管电位計和象限靜电計的运用其实講得很少,仅不过闡述了仪器裝置的圖解。这种做法是因为用冲击法測定 pH 值在教学实验室内易于实行的緣故

在本書的个别篇幅內,叙述了一般在分析化学和物理化学教本中所未曾講过的材料,特别是在玻璃电极和銻电极兩章內,为了使有兴趣的讀者能較詳細地認識这些問題,我編了原始参考材料的索引。

在編纂本参考書时,主要参考 B. A. 普乞灵和 C. A. 斯特萊尔哥夫兩人的著作,同时亦参考各种杂志,这些参考文献的目录列于本書的末頁。

本書編纂时蒙 C. B. 果尔拔乞夫教授和 A. X. 波尔克教授給予帮助,作者謹向他們致以深刻的謝意。

第一篇 pH值的比色測定法

第一章 理論基础

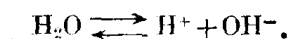
在溶液內，氫离子濃度是一种非常重要的因素，無論在單相系統內，或者多相系統內發生的各种物理化学，生物化学和化学过程，氫离子濃度的計算都是必要的。氫离子濃度亦能决定膠体状态或真溶液內很多物質的性質及作用。在化学工業的各个領域內，氫离子濃度是控制工業过程的最重要因素。

溶液的 pH 值測定，甚至 pH 值本身的概念只有近乎五十年的历史。在 1909 年时才首次將氫离子測定法用于近代的应用化学上。

由那时开始，在鑒定化学过程的特性时，了解 pH 值正像了解溫度、濃度等一样的必要，而且 pH 值的實驗室測定法和工厂的自动記錄法已达到高度的迅速和准确。

1. 水的离子积

水虽是不易离解的，但它总究能离解为 H^+ 离子和 OH^- 离子



运用質量作用定律，我們能写成下式：

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}} = K_a, \quad (1)$$

式中 a 为离子的活度， f 为活度系数，而 $[]$ 为离子及未离解分子的濃度。

因为水的离解極小，所以在一定溫度时 H_2O 的濃度可以当作

常数^①；由于这一原因，活度系数可假设等于一单位。这时使得下式：

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{水}}, \quad (2)$$

式中 $K_{\text{水}}$ 为水的离子积。

在 15° 到 25° 的温度范围内， $K_{\text{水}}$ 值等于 10^{-14} ，但常数 $K_{\text{水}}$ 随温度升高而剧烈地增大，因此在 100° 时 $K_{\text{水}}$ 值达到 10^{-12} 。用下式能计算在 $0-40^\circ$ 范围内任一温度时的 $K_{\text{水}}$ 值：

$$pK_{\text{水}} = 14.926 - 0.0420t + 0.00016t^2.$$

在纯水中， $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ，由此得

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-14}; [\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

人们已求得：氢离子浓度的较简便表示法是取它的常用对数的负值。这个数值称为氢离子指数，并用符号 pH 表示之。

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+].$$

到目前为止，我们只谈到关于纯水或极稀溶液的情况，这时 $[\text{H}^+]$ 浓度能假设等于氢离子的活性浓度²。但在较浓的溶液内，氢离子的活度不等于它的真实浓度。用电位计法测定氢离子的浓度，我们即能求得氢离子的活度值，但并非它的真实浓度；经过活度修正的 pH 值可用 paH 表示：

$$\text{paH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log[\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}.$$

中性溶液的 $\text{pH} = 7$ ，将溶液酸化 pH 即可从 7 变到 0，有时它可以变小到 -2 左右。

将溶液碱化时，pH 可从 7 变到 14，但它有时能达到 15 或再

① 每升水的克分子浓度可计算如下：一升水在 20°C 时的重量 = 997.18 克，水的分子量 = 18.016 克

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{997.18}{18.016} = 55.349 \text{ 克分子/升}.$$

② 活性浓度一般称为活度。译者注。

稍大，欲以 pH 表示任何氫離子濃度，須將氫離子濃度的數值取其常用對數。

例如，在 0.002 N. HCl 的情況下

$$\log [H^+] = \log 2 \times 10^{-3} = \log 2 + \log 10^{-3};$$

$$pH = -\log 2 + 3; pH = 3 - 0.301 = 2.699,$$

相反地，欲從 pH 值計算氫離子濃度，我們應求得對數值 例如

$$pH = 6.3; [H^+] = 10^{-6.3}$$

$$\log [H^+] = -6.3 = -7 + 0.7$$

$$[H^+] = 5 \times 10^{-7}.$$

2. 強電解質 活度系數的計算

“活度”這一概念是路易斯引入的。路易斯所用的“活度”量完全是假定的數值。通常在科學文獻中對此名詞賦予十分肯定的意義。“活度”是指有效濃度。對遵守范特-荷甫方程式的理想溶液而言，濃度量與活度量相同。當溶液濃度增加時，其性質開始與理想狀態發生偏差，因此濃度量 C 與活度量 a 之間亦發生差別。

這種差別的程度上決定於活度系數 f_a 的大小：

$$\frac{a}{C} = f_a; \quad a = C \times f_a.$$

在溶液無限沖淡時 $f_a = 1$ ，而溶液內離子的活性濃度等於物質的真實濃度。溶液愈濃， f_a 值愈小，故 a 和 C 間的差別也就愈大。

根據弱電解質學說，離解常數可用離子和分子的濃度表示

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (3)$$

這個常數 K 稱為濃度離解常數。

上式不適用於溶液內弱電解質濃度過大的場合，或甚至強電

解質濃度不大的場合，或某一弱電解質溶液中含有無關的強電解質雜質的場合。

在上述這些場合下，常數 K 不是定值。如果我們將離子的活性濃度代入式(3)中的濃度，那末所得常數就是一個定值。

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a. \quad (4)$$

上述常數 K_a 稱為熱力學離解常數。

活度系數值在實際上可用原電池的電動勢測定法測得，但此原電池內的擴散系數須接近於零。關於活度系數的物理意義和熱力學意義是怎樣的呢？

現在我們且談談第拜和尤格爾的學說。第拜和尤格爾從兩個基本前提出發：第一，他們假設在一切稀釋情況下強電解質在溶液中完全離解，第二，他們用離子間的靜電作用力說明強電解質溶液所發生的一切偏差。

由於靜電吸力或斥力的緣故，每個離子的四周形成了帶相反電荷的濃聚的離子氣氛及帶有與該離子相同電荷的鬆弛的離子氣氛。根據這些概念，第拜和尤格爾導出離子氛半徑與溶劑的介電常數、溶液中離子的濃度及離子價的關係式：

$$\frac{1}{\mu} = 3.08 \times 10^{-8} \times \frac{1}{\sqrt{\sum n_i^2 Z_i^2}},$$

式中 $\frac{1}{\mu}$ 為離子氛半徑，而畢羅姆將 $\sum n_i^2 \times Z_i^2$ 稱為溶液的離子強度（ионность）。該量等於每種離子的濃度與其價數平方的乘積。由上述方程式得出結論：離子氛的平均半徑 $\frac{1}{\mu}$ 與溶液的離子強度平方根成反比，即離子價和溶液的濃度愈大，則離子氛的平均半徑就愈小。根據離子氛電位的測定，第拜和尤格爾導出自由能 F 的數學式，然後再從此式計算極稀溶液內某離子的活度系數值 f_{ai} ，

即得下式

$$-\log f_{ai} = An_i^2 / I,$$

式中 A 为某溶剂在指定介电常数时的定值 (对水而言, 在 15°C 时 $A=0.495$; 在 18°C 时 $A=0.498$; 在 25°C 时 $A=0.501$); n_i 为某离子的价数, I 为溶液中的离子强度。式中说明, 离子价和溶液中的离子强度是活度系数的函数, 即 f_{ai} 与溶液中所有离子的总浓度有关。如果我们注意一价的电解质, 那末离子强度等于总浓度, 方程式为

$$\log f_{ai} = -0.5\sqrt{C}.$$

但上述方程式仅对小于 $0.01m$ 的浓度的溶液而言是有效的; 对较高浓度的溶液而言, 常用较复杂的关系式。在一切实际计算中, 我们可以应用下列表 1 中所给出的离子活度系数的近似值, 这些离子具有不同的电荷而离子强度皆小于 0.1 。

表 1.

离子强度		0	0.005	0.01	0.05	0.1
各种电荷的离子活度系数 f_a	一价离子	1	0.95	0.93	0.85	0.80
	二价离子	1	0.80	0.74	0.56	0.46
	三价离子	1	0.62	0.52	0.28	0.20
	四价离子	1	0.43	0.32	0.11	0.06

溶液的离子强度 I 可用下式计算

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i n_i^2$$

或

$$I = \frac{C_1 n_1^2 + C_2 n_2^2 + \cdots + C_n n_n^2}{2},$$

式中 C_i 为某离子的浓度, 而 n_i 为离子价。

例如, 我们计算 $0.1N$ H_2SO_4 溶液的离子强度:

$$\Gamma = \frac{2 \times 0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2}{2} = \frac{0.2 + 0.4}{2} = 0.3.$$

我們再計算 0.01N. FeCl₃ + 0.01N. KCl 溶液的离子强度:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{0.01 \times 3^2 + 3 \times 0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2}{2} = \\ &= \frac{0.09 + 0.03 + 0.01 + 0.01}{2} = 0.07. \end{aligned}$$

3. 在弱酸和弱鹼溶液介質中的反应

在弱酸或弱鹼的場合下, 仅部分分子离解为离子, 而氢离子的活性濃度則決定于离解度和离解常数:



根据質量作用定律可写成下式

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (6)$$

在酸的水溶液內, $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. 但 $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$, 式中 C_{HA} 为酸的最初濃度, 故能近似地写成:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C_{\text{HA}}}. \quad (7)$$

在酸的离解度不大时可用 C_{HA} 取代 $[\text{HA}]$, 但在相反的情况下, 則用下式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} (C_{\text{HA}} - [\text{H}^+])}. \quad (8)$$

應該知道: 在怎样的情况下我們能运用簡單的方程式計算 $[\text{H}^+]$, 但其相对誤差不应超过 1%。

我們可进行下列計算。根据奥斯特华德的稀釋定律

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K_{\text{HA}}. \quad (9)$$

由此得: $\alpha^2 = K_{\text{HA}} \cdot v (1-\alpha). \quad (10)$

因此, 取第一近似式为

$$\alpha^2 = K_{HA} \cdot v, \quad (11)$$

取第二近似式为

$$\alpha^2 = K_{HA} \cdot v (1 - \sqrt{K_{HA} \cdot v}) \quad (12)$$

或近似地写成

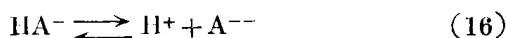
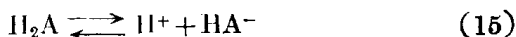
$$\alpha = \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{K_{HA} \cdot v}\right) \cdot \sqrt{K_{HA} \cdot v}. \quad (13)$$

因此,欲使誤差不超过 1%,須使 $\frac{1}{2} \sqrt{K_{HA} \cdot v} < 0.01$,或使

$$K_{HA} \cdot v = \frac{K_{HA}}{C} < 0.0004 < 4 \cdot 10^{-4}. \quad (14)$$

由此得出結論: 上述簡單方程式的运用范围决定于离解常数除以濃度的商值的大小。如果除得的商值小于 4×10^{-4} , 那末从式 (7) 求得的 $[H^+]$ 值的誤差不会超过 1%。

在二元酸的場合下



$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [A^{--}]}{[HA^-]}. \quad (18)$$

如果第一步离解常数 K_1 与第二步离解常数 K_2 相差很大, 那末氫离子濃度可用式 (7) 計算, 因为第二步的离解非常小, 酸在第二步离解后的氫离子濃度如此的小, 以致它可以忽略不計。

当 K_1 和 K_2 相差不大时, 計算就变得較为复杂了, 如欲計算氫离子濃度, 則須解出三次方程式 [7]。

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 - [H^+] \cdot (K_1 C - K_1 K_2) = 2 K_1 K_2 C \quad (19)$$

假設某些近似值, 运用較簡單的方法也可得到类似的結果。例如, 柯尔特霍夫 [7] 曾提出下列計算法。

对二元酸的溶液而言, 由于第一步离解比第二步离解剧烈得多, 故取其第一近似式为

$$[H^+] = [HA^-], \quad (20)$$

由式(18)得近似式为

$$[A^{2-}] = K_2. \quad (21)$$

因此, 如先在一元酸的场合下计算 $[H^+]$, K_2 为已知, 因而 $[A^{2-}]$ 亦可知道, 则立即可知第二步离解是否可以不必计算。令在计算时 $[H^+]$ 等于 10^{-3} 和 $K_2 = 10^{-6}$; 这时可见, 第二步离解可以

表 2. 在 25°C 时某些酸和盐的离解常数以及它的对数负值(pK)

名 称	离 解 常 数	pK
磷酸的第一步离解	3.5×10^{-7}	6.46
磷酸的第二步离解	4.4×10^{-11}	10.36
醋酸	1.74×10^{-5}	4.76
草酸的第一步离解	6.5×10^{-2}	1.19
草酸的第二步离解	6.1×10^{-5}	4.11
苯甲酸	6.67×10^{-6}	4.18
柠檬酸的第一步离解	8.7×10^{-4}	3.06
柠檬酸的第二步离解	1.8×10^{-5}	4.74
柠檬酸的第三步离解	4.0×10^{-7}	5.40
邻(位)苯二甲酸的第一步离解	1.3×10^{-3}	2.88
邻(位)苯二甲酸的第二步离解	3.9×10^{-6}	5.41(18°C)
琥珀酸的第一步离解	6.4×10^{-5}	4.19
琥珀酸的第二步离解	2.7×10^{-6}	5.57
磷酸的第一步离解	7×10^{-3}	2.16
磷酸的第二步离解	7.4×10^{-8}	7.13
磷酸的第三步离解	4.8×10^{-13}	12.32
硼 酸	5.5×10^{-10}	9.26(18°C)
氨	1.75×10^{-5}	4.76(18°C)
苯 胺	4×10^{-10}	9.40
胺 氮	3×10^{-6}	5.52
吡 啶	1.4×10^{-9}	8.85(18°C)

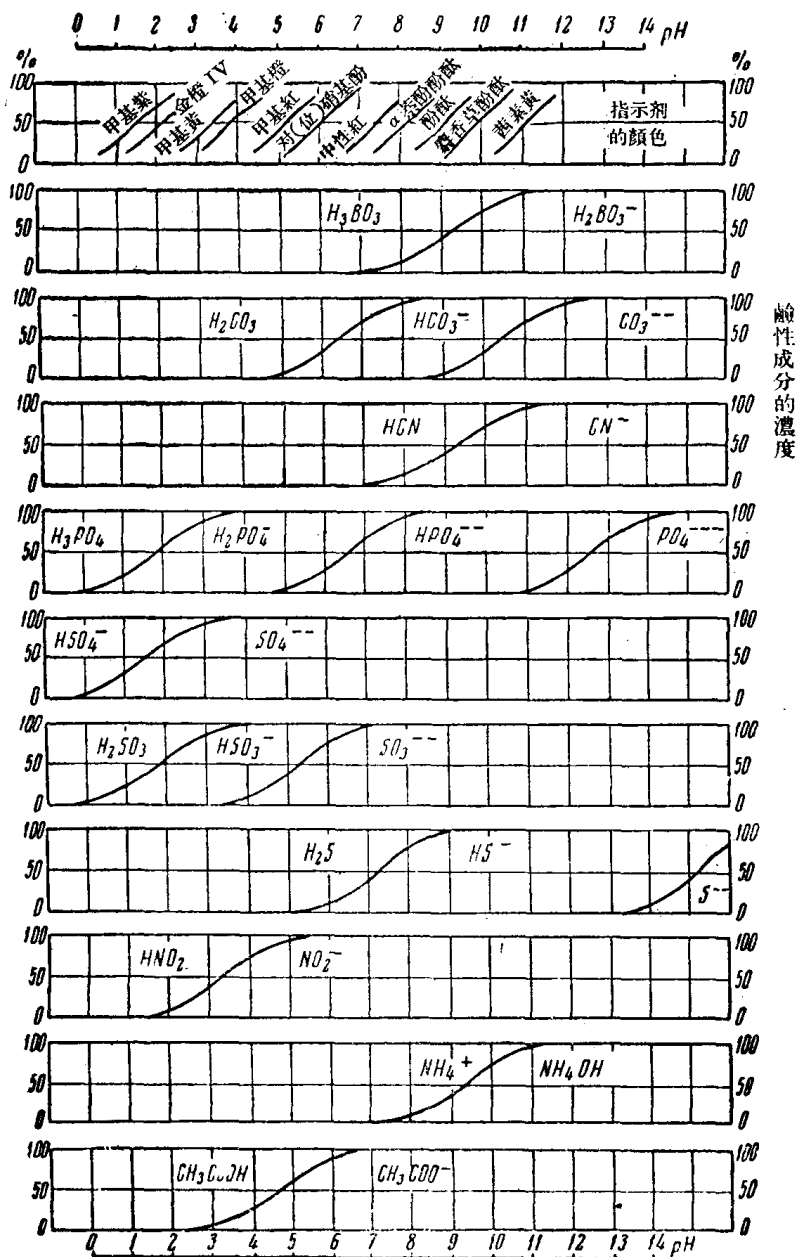


圖 1. 各种酸和碱的离解曲线。

不必計算。若求得 $[H^+] = 10^{-4}$ 和 $K_2 = 10^{-5}$, 由此 $[A^{--}] = 10^{-5}$, 則 $[H^+]$ 的整数校正值等于:

$$[H^+] = 10^{-4} + 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-4}. \quad (22)$$

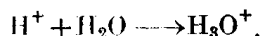
事实上校正值很小, 因等式 $[H^+] = [HA^-]$ 在計算时仅取第一近似式。

表 2 列出某些酸和鹼的离解常数, 圖 1 繪出离解曲綫。圖 1 的横坐标为 pH 值, 而縱坐标为离解百分数或鹼性成分(离解的形式)的濃度, 它用該成分与所取物質总量的百分数表示。

从圖 1 的这些曲綫能清楚地看到, 在某氫离子濃度的溶液内离解物質占百分之几, 即何种指示剂在該 pH 值时可以变色。

4. 酸和鹼的本性

按照电离学說, 酸在水溶液内分解为陰离子和氫离子(即質子)。可是質子在水溶液内不能单独存在。由于質子非常小, 它能使溶剂分子的电子氛發生剧烈的变形, 質子再与此变形的溶剂分子結合而形成济离子:



柯尔特霍夫^[7]曾計算过, 在强酸的当量溶液中 $[H_3O^+] = 1$, 而質子的濃度应为 10^{-130} , 即后者沒有实际的意义。

按照經典学說, 酸是一种氫的化合物, 它与鹼作用便生成水和鹽。但按照这种酸的定义, 便会遇到相反的情况, 因酸与鹼甚至在水溶液内發生反应, 有时并不生成水, 亦不生成鹽。

这个問題在非水溶剂中遇到, 困难更大。由于酸的离解与溶剂有关, 故將酸在溶剂中的离解与在水中的离解相比較时, 在溶剂中酸的离解可以增大, 减小, 或者完全不离解。另一方面, 在水中不呈酸性的物質, 在非水溶剂中能呈酸性(例如, 在液态氨溶液内銨离子呈酸性)。根据上述問題所累积的實驗材料, 原有酸鹼本性的