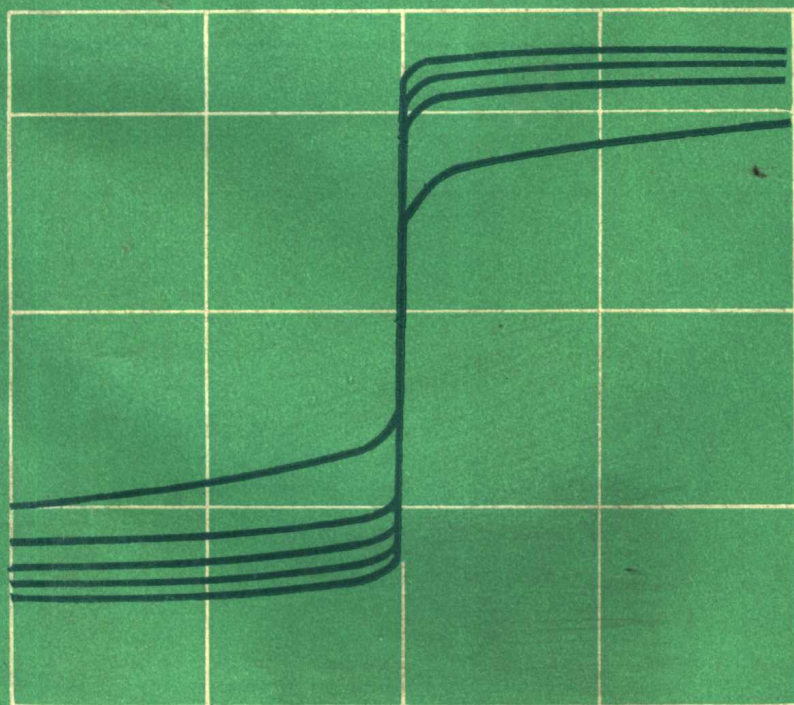


高等学校教学参考书

分析化学中的 溶液平衡

[捷] L. 休哈 S. 柯特尔里 著 周锡顺 戴明 李俊义 译



高等学校教学参考书

分析化学中的
溶 液 平 衡

[捷] L. 休哈 S. 柯特尔里 著
周锡顺 戴 明 李俊义 译
张 懋 森 校

人民教育出版社

[捷] L. ŠŮCHA S. KOTRLÝ

**SOLUTION EQUILIBRIA
IN
ANALYTICAL CHEMISTRY**

VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY, LONDON, 1972

高等学校教学参考书

分析化学中的

溶 液 平 衡

[捷] L. 休哈 S. 柯特利里 著

周锡顺 戴 明 李俊义 译

张 懋 森 校

人民教育出版社 出版

新华书店北京发行所发行

武汉市江汉印刷厂 印装

开本787×1092 1/32 印张15 字数363 000

1979年6月第1版 1980年8月湖北第1次印刷

印数 1—17,000

书号13012·0307 定价1.10元

译 者 的 话

近二三十年来,分析化学飞速发展;新的分析理论和方法不断提出,新的仪器和试剂相继涌现,应用范围逐渐扩大,学科渗透日益明显。为了适应新的进展,分析化学工作者不仅需要宽广的知识领域,熟练的实验技术,而且还必须具备坚实的基础理论。鉴于有关分析工作的化学反应大多在溶液中进行,因此,掌握有关溶液的平衡理论,必然是一个相当重要的方面。为此,我们译出了这本教材。该书从分析化学的观点出发,扼要而系统地阐述了溶液平衡的基础理论,特别是有关质子传递平衡、络合平衡、沉淀平衡、氧化-还原平衡和分配平衡的理论;注重有关计算的原理和方法,数值计算和图解法兼顾。书中,对滴定过程的讨论较为详细,同时还略述了动力学分析方法。考虑到读者在学习过程中需要掌握一些必备的基础知识,所以,开始先复习了物理化学中有关的基本原理,并介绍了分布图、对数图和优势图的一般概貌。

正如作者所述,本书由于篇幅所限,论及领域不够广泛,尤其是数据的统计处理以及利用计算机对溶液平衡体系的计算,未作具体介绍,似觉不足。但就目前的情况而言,本书仍是分析化学专业研究生的一本较好的基础理论教材,同时,也可供化学教师、科研人员和分析技术工作者参考。

原文中个别排印错误,经发现者已作更正。此外,为了方便读者,译本中补充了必要的附录。

译文经张懋森同志校阅,人民教育出版社文方同志通读和编辑加工,对此表示衷心感谢。李定申同志曾阅读部分译稿,提出

过不少有益的意见，谨致谢意。由于我们水平有限，译本中错误不妥之处，在所难免，敬希读者批评指正。

译 者

1979.5.24.

英文版序言

本书试图对许多最重要的分析方法所依据的原理，作一扼要而系统的讨论。分析化学中检验、分离和测定所依据的各种化学过程、化学反应和化学平衡的理论是贯穿全书的重点。关于物理化学和普通化学最重要的基础原理，在第二章叙述；其他各章，根据需要，亦有述及。如果不反复领悟并强调理论与实践的相互关系，仅讲述理论，则它在分析实践中的用处，就会是非常有限的。因此，在各种平衡体系，特别是络合平衡的讨论中，均配备了一定数量的例题和图解加以说明。

由于篇幅所限，作者尽量避免过多的叙述。即使如此，对于分析化学中的某些重要领域，如离子交换和分析结果的统计处理，也不得不略去。好在许多专著中对上述论题已有不同程度的讨论，可供参阅。最后一章简述了动力学分析法，虽然该法的重现性有时不如其它分析方法好，但却能适用于某些材料中痕量组分的快速和灵敏测定，或用于混合物的分析。

本书的捷文版是为分析化学专业的学生和研究生所编写的教科书，所以，全部课题的选择和叙述方式，就不可避免地要受到这门课程的大纲与安排的限制。本书对所叙及方法未尽之处，列出了适当的原始文献以供查阅。为了帮助选择文献和查阅详细资料，对每章所附列专著，均作概略介绍。书中许多章节，都引用了各式各样必要的符号，以表示常数、系数和函数，所以，必须采用一定的符号和指数系统；但有时又与一般用法和某些建议不尽相同。

作者愿对本书科学编辑所提供的帮助和意见表示感激。F. Čižka 教授和 J. Vřeštal 教授曾阅读过本书的捷克文原稿，并提出许

多宝贵意见;R. A. Chalmers 博士和 D. Betteridge 博士协助修订了英语版。对布拉格和帕尔杜比策两个系的全体同事,表示衷心感谢,他们对本书进行了讨论,并发表过建设性的意见。作者尤为感激 Z. Holzbecher 教授、F. Vlácil 博士和 P. Ságner 博士,在本书撰写的整个过程中,随时提出建议,并给予鼓励。还应提到,作者的学生们在教学和解题中,热情而耐心地对于某些新课题的改进,作出了贡献。P. Rybářová 女士曾精心地帮助绘制一些插图。但是,本书的任何错误和不完善之处,全部应由作者负责。

L. 休 哈

S. 柯特利里

1972 年 11 月于布拉格和帕尔杜比策

符 号 表

α	加入滴定剂的当量分数(当量比)
a	凯兰德(Kjeldand)参数
a_i	第 i 种组分的活度
a_B	组分 B 的活度
$(a_B)_w, (a_B)_o$	组分 B 分别在水相中和有机相中的活度
a_x, a_m, a_c	摩尔分数活度, 质量摩尔活度和体积摩尔活度
$\alpha_+, \alpha_-, \alpha_{\pm}$	阳离子、阴离子和平均离子活度
$a, b, \dots, m, n$	一般化学反应的计量系数
$A, B, \dots, M, N$	一般化学反应中的组分符号
$[A], [B]$	物质 A、B 的平衡体积摩尔浓度
$[A'], [B']$	物质 A、B 的条件平衡体积摩尔浓度
$A_{\text{氧}}, A_{\text{还}}$	组分 A 的氧化态和还原态
A, A^0	赫尔姆霍兹 (Helmholtz) 自由能和标准赫尔姆霍兹自由能
$\bar{A}_i$	第 i 种组分的偏摩尔赫尔姆霍兹自由能(或第 i 种组分的等容化学位)
$\alpha_{A(H)}$	与质子反应的组分(离子, 碱 A)的副反应系数(质子化系数)
$\alpha_{M(X)}$	与配位体反应的金属离子 M 的副反应系数
β	缓冲容量
c_i	第 i 种组分的体积摩尔浓度(单位: 摩尔·升 ⁻¹ ; 符号: M)
c_B	组分 B 的总体积摩尔浓度(反应动力学中 t 时的实际总体积摩尔浓度)
c_{0B}	反应动力学中组分 B 在时间 t 为零时的实际总体积摩尔浓度
C_i, C_B	第 i 种组分或组分 B 的一般浓度符号
C_p^0	等压摩尔热容

$\gamma_i, {}_s\gamma_i$	第 i 种组分的质量摩尔活度系数 (符信 ${}_s\gamma_i$ 表示非水溶剂的盐效应)
$\gamma_{\pm}, {}_s\gamma_{\pm}$	平均质量摩尔活度系数
$(\gamma_B)_w, (\gamma_B)_o$	组分 B 分别在水相和有机相中的质量摩尔活度系数
$m\gamma_x$	组分 X 在某种非水溶剂中的质量摩尔活度系数 (介质效应)
$m\gamma_{\pm}$	电解质的平均质量摩尔活度系数 (介质效应)
I	均匀分配系数 (沉淀反应)
δ_{ln}, δ_{mn}	逐级络合物形成中 AB_n 和 A_mB_n 络合物的分布系数
$\delta_{(固)}$	多相平衡体系中固相的分配系数
e	电子的电荷
$\mathcal{E}$	电动势
$\mathcal{E}^0$	标准电动势
$E, E_{A_{氧}, A_{还}}$	分别表示电极电位和 $A_{氧}/A_{还}$ 电对的氧化-还原电位
$E^0, E_{A_{氧}, A_{还}}^0$	分别表示标准电极电位和 $A_{氧}/A_{还}$ 电对的标准氧化-还原电位
$E_{A_{氧}, A_{还}}^{0f}$	$A_{氧}/A_{还}$ 电对的式量氧化-还原电位
E_a	活化能
$E(\%)$	被萃取物质的回收率 (以百分数表示)
ϵ	溶剂的介电常数
ϵ_{ln}	络合物 ML_n 的摩尔吸光系数
η	敏锐系数 (滴定商)
f_i	第 i 种组分的摩尔分数活度系数
F	法拉第常数
$\mathcal{F}_i$	诱导因数
G, G^0	吉布斯 (Gibbs) 自由能, 标准吉布斯自由能
$\overline{G}_i$	第 i 种组分的偏摩尔吉布斯自由能 (或第 i 种组分的等压化学势)
$G^\ddagger$	活化过程的自由能
$G_{溶}^0$	溶解的标准自由能
h	普朗克常数

H, H^0	热焐, 标准热焐
$H^\ddagger$	活化过程的热焐
$H_{\text{溶}}$	溶解热焐
$H_{\text{水化}}$	水化热焐
I	离子强度
k	波耳兹曼 (Boltzmann) 常数
$k, k', k_1, \dots, k_n$	速度常数
k_0	离子强度为零时的速度常数
k	盐析系数
$k_{a(A)}, k_{b(B)}$	酸 A 的固有酸度 (绝对酸度) 常数或碱 B 的固有碱度 (绝对碱度) 常数
$k_{A,S}$	酸 A 在溶剂 S 中的常用化学计量浓度的离解常数
k_{HA}, k_{H_nA}	分别表示酸 HA 或 H_nA 在水溶液中的浓度 (或混合) 离解常数 ($k_{H_nA} \equiv k_{n1}$)
k_{1n}	络合物 AB_n 或 ML_n (B 和 L 是配位体) 的逐级浓度离解常数 $k_{1n} = 1/\eta_{1n}$
k_{n1}	酸 H_nA 的浓度离解常数 ($k_{n1} \equiv k_{H_nA}$)
$(k_{1n})_a, (k_{n1})_a$	k_{1n} 或 k_{n1} 的热力学值
$(k_{HA, \text{电离}})_a$, 常用	离子对 H^+A^- 的常用热力学电离常数
$(k_{HAS_f})_a$	溶剂化物 HAS_f 的热力学离解常数
K	平衡常数
$(K)_a, (K)_c$	K 的热力学值或浓度 (化学计量) 值
K_T	温度 T 时的平衡常数
$K^\ddagger$	活化过程的平衡常数
$(K_{A,S})_a$	酸 A 在溶剂 S 中质子传递的热力学平衡常数
$K_{A, \text{相对}}$	质子传递反应的相对常数
K_s	溶剂 S 的离子积
K_w	水的离子积
$K_{1n}, (K_{1n})_a$	络合物 AB_n 或 ML_n 的总浓度形成 (缔合) 常数或热力学形成常数 (稳定常数)
K_{mn}	络合物 A_mB_n 或 M_mL_n 的总浓度形成 (缔合) 常数

(K_{1n}) 条件	络合物 AB_n 或 ML_n 的条件稳定常数
K_{MY} , (K_{MY}) 条件	MY 的稳定常数, 条件稳定常数
K_{MYOH}^{OH}	$MY + OH^- \rightleftharpoons MYOH$ 反应中混合型络合物 MYOH 的稳定常数
$K_{M_2L_n}^M$	$M + ML_n \rightleftharpoons M_2L_n$ 反应中双核络合物 M_2L_n 的稳定常数
$K_{萃}(MR_n)$	络合物 MR_n 的萃取常数
K_s , $(K_s)_a$	溶度积, 热力学溶度积
(K_s) 条件	条件溶度积
K_{s1n}	多相平衡 $AB_{b(固)} \rightleftharpoons AB_n + (b-n)B$ 的平衡常数
κ_{1n}	络合物 AB_n 的逐级稳定(缔合)常数
λ	波长, 沉淀反应中分布系数的对数
m_i	第 i 种组分的质量摩尔浓度(单位: 摩尔·千克 ⁻¹ ; 符号, m)
m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
M	分子量
μ_B , μ_B^0	B 的化学势, 标准化学势
μ_i , μ_i^0	第 i 种组分的化学势, 标准化学势
$n, \dots, N$	逐级络合体系中的化学计量系数
n_i , n_B	第 i 种组分或组分 B 的量("摩尔数")
$\bar{n}$	形成函数(逐级络合物体系中的平均配位体数)
N	阿佛加德罗(Avogadro)常数
P	压力
P_i	组分 i 的分压
P_B^0	纯物质 B 的蒸气压
pT	滴定准确度指数
q	热量
q_B	物质 B 的萃取系数
$(Q_B)_m$ $(Q_B)_c = Q_B$	} 物质 B 的质量摩尔分配常数或体积摩尔分配常数
Q_{1n}	
r_i	第 i 种粒子的半径

r_+, r_-	} 阳离子半径或阴离子半径
r_h, r_a	
R	气体常数
ρ	溶液的密度
ρ_s	溶剂的密度
ρ_s, ρ_o	非水溶剂(有机溶剂)的密度
S, S^0	熵, 标准熵
$S^\ddagger$	活化熵
t	时间
τ	特定时间区间
t_i	诱导期
T	热力学温度(K)
U	内能
U_{MA}	MA 的晶格能
v_B	B 的浓度增量(化学反应中 B 的形成速度)
v	加入滴定剂的体积
v_e	加入滴定剂的当量体积
V	体积
V_w, V_o	水相体积和有机相体积
w	机械功
W	重量
x	时间为 t 时反应产物的体积摩尔浓度(反应动力学)
$[X]$	产物 X 的体积摩尔浓度
x_i, x_B	第 i 种组分或组分 B 的摩尔分数
$y_i, y_B, y_{\pm}$	第 i 种组分和组分 B 的体积摩尔活度系数, 电解质的平均 体积摩尔活度系数
z_i	第 i 种微粒的电荷
z_+, z_-	阳离子电荷或阴离子电荷

表中所列符号, 多系本书两章以上所经常采用者。其他符号, 则在课文中遇到之处予以解释。

在选用符号和指数时，作者力求明确地表达出所描述的数量，其中包括相应物质的化学计量组成。因此，对于离解常数和稳定(缔合)常数，多相平衡常数，分配常数和条件常数，本书所采用的指数系统，与一般用法不太一致。

书中所有单位，均采用国际理论化学与应用化学联合会(IUPAC)1969年所建议的国际单位制(SI)，但作者仍使用 molarity 这个名称来表示体积摩尔浓度。另外，沿袭英语化学文献的用法，以符号 mole 而不用 mol 表示物质质量的单位。

目 录

译者的话	i
英文版序言	i
符号表	i
第一章 绪论	1
1.1 分析测定的一般程序	2
1.1.1 试样的采取与制备	2
1.1.2 将待测成分转变为可测形式	3
1.1.3 测量	5
1.1.4 分析结果的计算和说明	6
参考文献	7
第二章 化学反应的热力学和动力学	8
2.1 化学反应的热力学	9
2.1.1 化学平衡的热力学	9
2.1.2 活度	11
2.1.3 热力学平衡常数	12
2.1.4 活度和浓度	13
2.1.5 标准状态	14
2.1.6 质量摩尔浓度和体积摩尔浓度与活度系数间的关系	14
2.1.7 平均活度与平均活度系数	16
2.1.8 电解质的活度系数与盐浓度的关系	16
2.1.9 非电解质的活度系数	22
2.1.10 热力学平衡常数和浓度平衡常数	23
2.1.11 离子缔合和离子活度	28

2.2 化学反应的动力学	29
2.2.1 反应机理	29
2.2.2 反应速度	31
2.2.3 反应级数和反应分子数	31
2.2.4 简单反应	34
2.2.5 可逆反应	35
2.2.6 连续反应	36
2.2.7 诱导反应	38
2.2.8 催化反应	40
2.2.9 影响反应速度的因素	45
2.2.10 溶液中氧化-还原过程的动力学	50
2.3 根据热力学和动力学判断化学反应在分析上的实用意义	54
习题	55
参考文献	57
第三章 溶液中离子平衡的图解法	60
3.1 分布图	61
3.1.1 A、AB 和 AB_2 体系的分布图	64
3.1.2 多核络合物体系的分布图	69
3.1.3 固相存在时的分布图	71
3.1.4 分布图的意义	73
3.2 浓度对数图	73
3.2.1 A、AB 和 AB_2 体系的浓度对数图	74
3.2.2 溶解度对数图	80
3.2.3 对数图的意义	81
3.3 双变量体系的分布图	82
3.3.1 优势区域图	83
参考文献	85

第四章 质子传递平衡(酸碱平衡)	88
4.1 酸和碱的概念	88
4.1.1 质子传递平衡常数	92
4.2 质子传递平衡的溶剂效应	94
4.2.1 溶剂的分类	94
4.2.2 溶剂的离子积	95
4.2.3 离子化溶剂的介质效应	96
4.3 非水介质中酸和碱的离解常数	106
4.3.1 溶剂化过程和离解平衡	106
4.3.2 离子化溶剂中酸离解常数的介质效应	110
4.3.3 低介电常数溶剂中的质子传递平衡	120
4.3.4 溶剂的分辨效应	122
4.4 酸度和 pH 标度	128
4.4.1 水溶液中 pH 标度的定义	128
4.4.2 非水溶剂中的活度	136
4.4.3 哈密特(Hammett)酸函数	138
4.4.4 两性溶剂和混合溶剂的常用工作 pH 标度	141
习题	144
参考文献	145
第五章 水溶液中的质子传递体系	148
5.1 质子传递体系中 pH 和组成的计算	148
5.2 简单酸碱体系中 pH 的计算	150
5.2.1 强酸或强碱溶液	150
5.2.2 一元弱酸和一元弱碱溶液或共轭酸碱混合物	151
5.3 多元酸或多元碱的酸碱平衡计算	155
5.3.1 多元弱酸溶液的 pH 计算	157
5.3.2 多元弱酸形成的两性电解质溶液	159
5.4 浓度对数图	161

5.4.1 简单质子传递体系的浓度对数图	161
5.4.2 多元酸的浓度对数图	164
5.5 缓冲溶液	168
5.5.1 缓冲容量	169
5.5.2 稀释效应	171
5.5.3 盐效应	172
5.5.4 温度的影响	172
5.5.5 缓冲溶液实际应用的一般讨论	173
习题	176
参考文献	179
第六章 金属络合平衡	181
6.1 络合物	181
6.2 溶液中的络合平衡	183
6.2.1 水络络合物的竞争反应	183
6.2.2 络合物形成的反应速度	184
6.3 络合物形成中热力学函数的意义	186
6.3.1 逐级稳定常数比	187
6.3.2 螯合效应	189
6.4 影响络合物稳定性和其它分析性质的因素	191
6.4.1 中心离子的影响	192
6.4.2 配位体性质的影响	199
6.4.3 分析功能团	205
6.5 逐级络合平衡	206
6.5.1 拜耶尔(Bjerrum)形成函数	207
6.5.2 逐级络合体系中相对浓度和平衡浓度的计算	209
6.5.3 多核络合物	214
6.6 副反应的影响	217
6.7 掩蔽	230