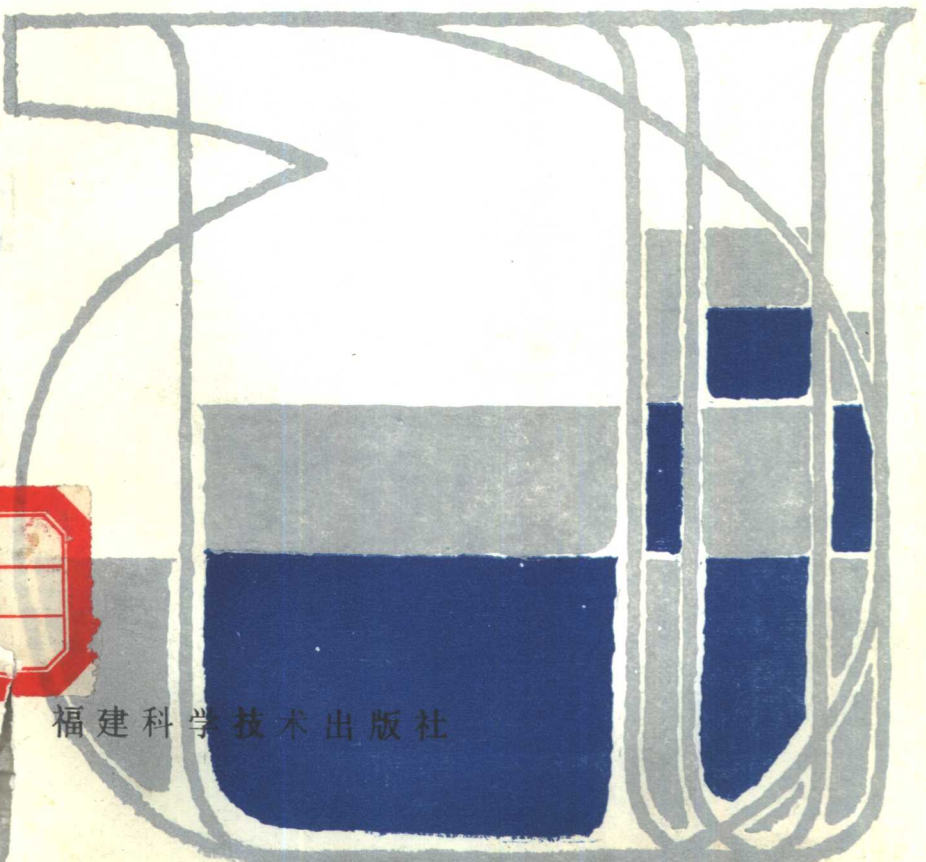


大学化学疑难辅导丛书

分析化学



福建科学技术出版社

大学化学疑难辅导丛书

分析化学

· 高 鸿 主编
· 彭慈贞 陈洪渊等编著

福建科学技术出版社

1989年·福州

大学化学疑难辅导丛书

无机化学

高 鸿 主编

彭慈贞 陈洪渊等编著

*

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福建农学院印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 5.25 印张114千字

1989年9月第1版

1989年9月第1次印刷

印数, 1—2,360

ISBN 7-5335-0278-7/G·42

定价: 1.70元

前 言

编写本书的目的是为大专院校或业余大学的学生，提供一本分析化学自学辅导参考书。我们根据多年的教学经验，挑选分析化学中有针对性的疑难问题，以专题的形式加以阐述。所述诸题力求通俗易懂，具有鲜明性和普遍性。书中尽量多举例子，以使读者能通过自学解决难懂的知识点，或加深对某些问题的理解或扩展其知识面，打好分析化学的理论基础。

本书共十七个专题，涉及分析化学的主要内容，如：在氧化还原中提出了电极电位符号问题，以澄清学生对电极电位符号的若干模糊概念；在酸碱滴定中的对数浓度图解法；络合滴定中的金属指示剂；沉淀反应中微溶盐的溶解度计算等等，都是在基础课中，由于学时所限，不可能详细加以介绍的内容。对分析数据处理中的均数、真实值作了稍详细的叙述，补充了现有教材的不足，使之对误差概念有更明确的了解。这些选题充分说明了本书的特点。

本书是在南京大学化学系高鸿教授的指导下，由彭慈贞、陈洪洲、朱世民、周以泉、刘明辉、方惠群、卢宗桂、张树成和翁筠蓉等同志分工编写的。由于水平所限，所选内容可能不完全满足读者的需求，也可能有错误或不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1988年10月

目 录

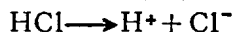
一	酸碱质子论·····	(1)
二	活度和活度系数·····	(9)
三	标准缓冲溶液pH值的测定·····	(20)
四	对数浓度图解法·····	(26)
五	混合指示剂的变色原理·····	(39)
六	络合滴定中的金属指示剂·····	(44)
七	电极电位的符号·····	(57)
八	氧化还原滴定的计量点电位·····	(71)
九	微溶盐的溶解度·····	(81)
十	有机显色剂·····	(89)
十一	朗伯-比尔定律·····	(101)
十二	三电极系统·····	(114)
十三	离子选择性电极·····	(119)
十四	均数精密度的量度·····	(131)
十五	真实值的区间估计·····	(139)
十六	假设检验的基本思想和方法·····	(148)
十七	物质的量浓度·····	(155)

一 酸碱质子论

关于酸碱的理论有：阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 的酸碱离子论，路易斯 (Lewis) 的酸碱电子论和布朗斯台德 (Brönsted) 的酸碱质子论。从分析化学的角度出发，特别在处理酸碱平衡和酸碱滴定中，我们不再使用酸碱离子论。因为离子论是以电离学说为基础的，其定义：在水中，电离生成的阳离子全部是氢离子的物质叫酸，电离生成的阴离子全部是氢氧离子的物质叫碱。 H^+ 离子是酸的特征。 OH^- 离子是碱的特征。不难看出，这种理论忽视了溶液中离子与离子、离子与分子、离子与水 (溶剂) 的相互作用，孤立地解释酸碱物质在水溶液中的离子性质。例如：



由于质子具有特别高的正电荷密度，在极性溶剂 (水) 中，不可能单独存在，实际上它要和一个或几个水分子相结合。因此，HCl 的离解就不能简单地表示为：



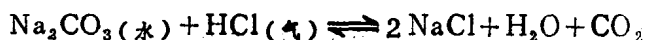
应该是：



离子论对于不含氢氧根或不能明显地离解出氢氧离子的物质，为什么能象碱一样的起作用，无法解释。例如：

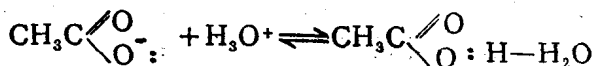
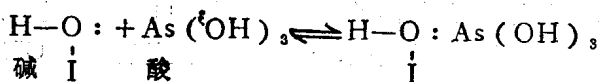
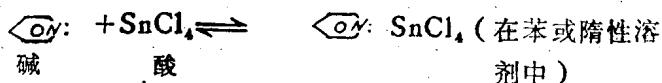


很明显, $\text{NH}_3(\text{水})$ 在这里起着碱的作用。 Na_2CO_3 有类似的情况, 自身不含氢氧根, 也能和 HCl 起反应:

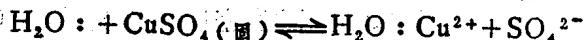


而且离子论, 对于非水介质中的酸碱反应也没有考虑。

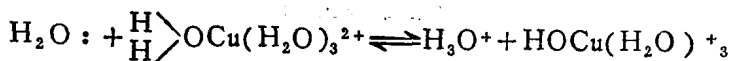
电子论把酸碱的概念大大地扩大了, 把碱定义为: 能够将电子对提供给酸以形成共价键的物质; 把酸定义为: 能够从碱上接受电子对, 并同碱形成共价键的物质。按照这个定义, 下面的反应都属于酸碱反应:



因此, 电子论把许多不同种类的化学反应联系起来了, 这对于配位化学的研究很有用处, 但对于酸碱平衡和酸碱滴定来说, 如此广泛的概括性, 却又带来一些缺点。例如:



这是硫酸铜 (I) 的水合作用, 并不影响 pH。而完全水合的铜 (I) 离子与水的反应:



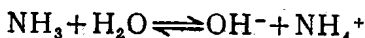
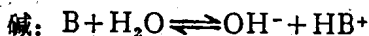
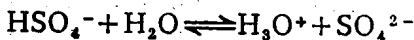
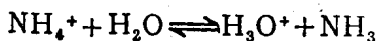
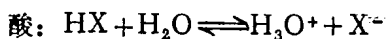
这个反应才影响 pH。若按电子的定义来看, 两个反应均为酸碱反应。

酸碱质子论, 既不从物质的组成上区分酸碱, 也不从电子对接受的关系上区分酸碱, 而是从酸碱反应中, 反应物

(分子或离子)之间得失质子的关系上来区分酸碱。把能够提供质子的物质定义为酸,把能够接受质子的物质定义为碱。比较恰当地扩大了酸碱的范围,解释了离子论难以解释的许多问题。

由于布朗斯台德碱是将电子对提供给质子,并与质子形成共价键,所以它能接受质子。就此而论,和路易斯碱是一致的。但也有些物质,对于这两种酸碱的定义是矛盾的。如前面提到的无水铜(Ⅱ)离子与水的反应就是一例,因为它能接受电子对,所以它是路易斯碱;因为它没有提供质子,所以它不是布朗斯台德酸。

采用质子论,可以不用“水解”这个概念了,否则反而把问题搅乱。对于所有的布朗斯台德酸碱,均可按同一的质子转移模式处理,没有什么理由要把下面这些反应称为离解或“水解”。



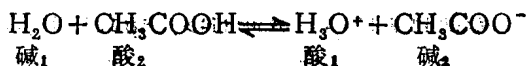
酸,可以是不带电荷的,也可以是阳离子或阴离子;碱,也是这样。例如: CH_3COOH 、 NH_4^+ 和 HSO_4^- 都是酸; NH_3 、 $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ 和 CH_3COO^- 都是碱。

下面从质子论的定义出发,讨论酸碱反应、酸碱的强度

弱酸碱溶液pH的计算。

(一) 酸碱反应

酸碱反应的实质是质子的得失。酸碱反应又总是由一种酸和一种碱反应，产生出不同的新酸新碱：



1 和 2 表示共轭对。水能从醋酸分子中接受质子，所以水是碱。醋酸根能从水合质子中接受质子，所以醋酸根也是碱。醋酸和水合质子都能把质子提供给碱，所以它们是酸。碱加上一个质子就成了酸，这个酸就是原来碱的共轭酸。酸去掉一个质子就成了碱，这个碱就是原来酸的共轭碱。一种酸和它的共轭碱或一种碱和它的共轭酸在一起，就叫做共轭酸碱对。

(二) 酸碱的强度

酸的强度表示酸提供质子的能力，这能力取决于溶剂的性质——即溶剂接受质子的本领。例如，醋酸在水里是个弱酸，不光因为醋酸提供质子的能力有限，而且因为水是个极弱的碱，接受质子的本领很小的缘故。碱的强度表示碱接受质子的能力，这能力取决于把质子加到碱上所形成的共价键的强度。增加共价键的强度，碱的强度就增加。

酸碱强度的变化范围很大，而且每一种酸的强度又与其共轭碱的强度有关。过氯酸是个很强的酸，它提供质子的能力很大，但其共轭碱（过氯酸根）接受质子的本领却很小，是个非常弱的碱。相反，水是个很弱的酸，它提供质子的能力很小，可它的共轭碱（氢氧根）接受质子非常容易，是个很强的碱。当碱接受质子后所形成的共价键越强，质子就很

难从这样的酸上失掉，意味着酸的强度减弱了。例如，把质子加到氢氧离子上形成的氧—氢键，要比把质子加到氨分子

酸		碱	
HClO_4 HCl HNO_3 (比 H_3O^+ 更强的酸) H_3O^+		ClO_4^- Cl^- NO_3^- H_2O	
	PK_a		
Cl_3CCOOH HSO_4^-	0.7 2.0	Cl_3CCOO^- SO_4^{2-}	
HCOOH CH_3COOH	3.8 4.8	HCOO^- CH_3COO^-	
H_2CO_3	6.4	HCO_3^-	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ NH_4^+ $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ HCO_3^- $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8.0 9.2 9.8 10.3 11.4	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+$ NH_3 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ CO_3^{2-} $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+$	
H_2O		OH^-	
NH_3 CH_4 H_2 OH^-		(比 OH^- 更强的碱) NH_2^- CH_3^- H^- O^{2-}	

图 1-1 部分共轭酸碱对的相对强度

上形成的氮—氢键强得多，所以氢氧离子的碱性比氨强。或者说，水的酸性比铵离子还弱。总之，当碱的强度增加时，其共轭酸的强度就减弱；反之亦然。

酸在水溶液中的强度，习惯上用酸的总离解常数 K_a 表示。碱的强度则用碱的总离解常数 K_b 表示。但现在的文献上已不采用 K_b 值，甚至有些汇编资料上，也只列出共轭酸碱对中酸的 K_a 值。这样做有两个好处：简单，只列一张表；对于酸的强度（或碱的强度）很容易进行比较。如果需要某碱的 K_b 时，可根据下列关系进行计算：

$$K_b = K_s / K_a$$

K_a 为该碱共轭酸的总离解常数。 K_s 是溶剂的自递常数，若溶剂是水，就用 K_w 表示：

$$K_b = K_w / K_a$$

关于共轭酸碱对的相对强度的估计，汇列于图 1-1 内，以供参考。

（三）酸碱溶液 pH 的计算

按照质子理论，当酸碱反应达到平衡时，得质子物质的摩尔数等于失质子物质的摩尔数，这种数量关系即为质子条件。质子条件可以根据电荷平衡和物料平衡的关系推导出来，也可以从溶液中得失质子的关系写出来。但首先必须选择溶液中大量存在并参与质子转移的物质作为参考水准（即零水准）。然后，根据质子条件，将有关组分的平衡关系式代入，整理后可得到计算氢离子（或氢氧离子）浓度的精确表达式。如果条件允许，还可以进一步将精确式简化为近似式或最简式。

下面举例说明酸碱溶液 pH 的计算方法。

1、一元弱酸 (HB) 溶液pH的计算

参考水准: HB、H₂O

质子条件: [H⁺] = [B⁻] + [OH⁻]

(得质子产物) (失质子产物)

将有关组分的平衡关系式代入质子条件式, 则

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{K_a [HB]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \\ &= \sqrt{K_a [HB] + K_w} \quad (1-1) \end{aligned}$$

若以Caδ_{HB}表示[HB]代入(1-1)式, 展开后得一元三次方程。

$$\begin{aligned} [H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_w + CaK_a) [H^+] \\ - K_a K_w = 0 \quad (1-2) \end{aligned}$$

(1-2)式即为计算弱酸溶液pH的精确公式。因为解高次方程比较麻烦, 而且K_a、K_b值常有百分之几的误差, 所以对精确公式作必要的简化是合理的。

若K_a[HB] ≥ 20K_w, 则(1-1)式中的K_w可略去。

$$[H^+] = \sqrt{K_a [HB]} \quad (1-3)$$

若酸不太强, 浓度又不太稀, 即Ca/K_a ≥ 500时, [HB] ≈ Ca。(1-3)式可进一步简化为:

$$[H^+] = \sqrt{K_a Ca} \quad (1-4)$$

例1 计算0.10mol·L⁻¹HAc溶液的pH值。

解 已知Ca=0.10mol·L⁻¹, HAc的K_a=1.8×10⁻⁵ 由于Ca/K_a ≥ 500, 故可采用近似公式(1-4)计算:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_a Ca} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3} \\ &\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH}=2.87$$

2、二元弱碱 (Na_2A) 溶液 pH 的计算。

参考水准: A^{2-} 、 H_2O 。

$$\begin{aligned} \text{质子条件: } [\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] \\ = [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (1-5)$$

将平衡关系式代入质子条件式, 则

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{K_{b1} [\text{A}^{2-}]}{[\text{OH}^-]} + \frac{2K_{b1} \cdot K_{b2} [\text{A}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \\ &+ \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \\ &= \sqrt{K_{b1} [\text{A}^{2-}]} \left(1 + \frac{2K_{b2}}{[\text{OH}^-]} \right) + K_w \end{aligned} \quad (1-6)$$

(1-6) 式展开后是一元四次方程式。用这个精确公式来计算二元弱碱溶液的 pH 值, 数学处理很复杂。通常根据具体情况, 进行合理的简化。当 (1-6) 式中 $K_{b1} [\text{A}^{2-}] \geq 20K_w$ 时, K_w 可略去, 计算结果的相对误差不大于 5%。

如果 $\frac{2K_{b2}}{[\text{OH}^-]} \approx \frac{2K_{b2}}{\sqrt{K_{b1}C_b}} < 0.05$, 也可以略去。二元弱碱即按一元弱碱处理。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} [\text{A}^{2-}]} \quad (1-7)$$

当 $C_b/K_{b1} \geq 500$ 时, 可进一步简化为:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} C_b} \quad (1-8)$$

这就是计算二元弱碱溶液 pH 的最简式。

例 2 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 pH 值。

解 已知 $C_b = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2CO_3 的 $K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$

$= 1.8 \times 10^{-4}$ 。因为 $C_b/K_b \gg 500$ ，故用最简式计算：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4} \times 0.10} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.37$$

$$\text{pH} = 11.63$$

参考文献

[1] W.B. Guenther, "Chemical Equilibrium" Plenum Press, New York, 1975.

[2] I.G. Dick, "Analytical Chemistry" International Student Edition, 1973.

[3] L. Meites, "An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics" 1st Ed. 1981.

二 活度和活度系数

(一) 活度和活度系数的概念

在分析化学有关平衡的计算中，用浓度进行计算有时与实际的测量值有差别。浓度要乘上一个系数才能与实际数值相符合。对于强电解质溶液，这种差别更加明显。要了解它的原因，我们先看看电解质在水溶液中的情况。

电解质在水溶液中可以离解成为带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。弱电解质是部分电离的，其电离度可以通

过实验测定溶液的电导率计算出来。强电解质在溶液中是完全电离的，在任何浓度时其电离度都应是100%。但由实验测定电导算出的电离度却小于100%，并且浓度愈大测得的电离度愈小。这种由实验测出的数值并不是真正的电离度，称为表观电离度。强电解质溶液的这种性质是由于离子之间存在相互作用力的结果。不同电荷的离子互相吸引，相同电荷的离子互相排斥。因此可以看作每一个阳离子被带负电荷的离子所包围，每一个阴离子被带正电荷的离子所包围。中心离子的电场是球形的，所以其周围电荷层的分布也是球形对称的。中心离子周围这层电荷所构成的球体称为离子氛。在外加电场的作用下，中心阳离子向负极移动，包围着它的负离子氛却向正极移动；而中心阴离子向正极移动，包围着它的正离子氛却向负极移动。这样，中心离子受到一个向后的拉力，降低了离子运动的速度，因而使电导降低，测出的电离度就小于100%。离子之间的相互作用不但影响离子的导电能力，也影响离子的化学作用能力。在溶液中，离子之间的相互吸引力限制了彼此的活功，这使离子的有效浓度小于它的实际浓度，即实际浓度乘上一个系数才是有效浓度。有效浓度称为活度，以 a 表示，它与浓度 m 的关系为

分配系数和活度系数 (一)

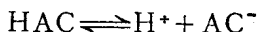
γ 称为活度系数，它代表实际溶液与理想溶液偏差的程度。对于理想溶液， $\gamma=1$ ，则 $a=m$ ，活度就等于浓度。规定纯液体和纯固体的活度都等于1。活度系数一般都小于1，当电解质的浓度增加时，活度系数将减小。但当高浓度时，活度系数反而增加，有时可以大于1。这是由于离子与溶剂分子的溶剂化作用，使游离的溶剂分子的数量减少，相当于离子的有效浓度增加了。因有效浓度 a 即活度等于活度系数与

离子浓度的乘积, $a = \gamma \cdot m$, a 增加则 γ 也相应增加。

(二) 平均活度和平均活度系数

分析化学中有关各种平衡的计算公式是从理想溶液推导出来的公式, 即不考虑离子之间的相互作用。要使这些公式能适用于实际溶液, 必须用有关物质的有效浓度即活度代替浓度项进行计算。

例 1 弱电解质醋酸在水溶液中部分离解



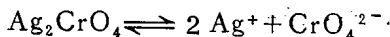
HAC 的电离常数 K_a 为

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{AC}^-}}{a_{\text{HAC}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{AC}^-} \gamma_{\text{AC}^-}}{C_{\text{HAC}} \gamma_{\text{HAC}}}$$

因 HAC 分子不带电荷, 且溶液很稀, 可以看作 $\gamma_{\text{HAC}} = 1$, 则

$$K_a = \frac{(C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{AC}^-}) (\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{AC}^-})}{C_{\text{HAC}}}$$

例 2 难溶盐 Ag_2CrO_4 在水中有溶解平衡



Ag_2CrO_4 的溶度积 K_{sp} 为

$$\begin{aligned} (K_{sp})_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}} \\ &= (C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{CrO}_4^{2-}}) (\gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}}) \end{aligned}$$

从以上例子看出电解质正、负离子的活度和活度系数是同时出现的, 并且是以乘积的形式出现的。用来计算活度的公式包括给定电解质的全部离子活度的乘积, 而不是任何一种离子的活度。因为电解质在水溶液中离解成为正离子和负离子, 整个溶液是电中性的, 溶液中不能只存在单种离子, 也不能测定单种离子的活度系数。测得的是电解质的正、负

离子活度系数的乘积。因此，必须引出平均活度和平均活度系数的概念。

定义 一种给定电解质的平均活度为构成该电解质的离子活度的几何平均值。其离子平均活度系数为正、负离子活度系数的几何平均值。

根据定义，对于 1—1 型电解质如 NaCl，其平均活度和平均活度系数分别为

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{+} \cdot a_{-}}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}}$$

对于 2—1 型电解质如 CaCl_2 ，其平均活度和平均活度系数分别为

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{+} \cdot a_{-}^2}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_{+} \cdot \gamma_{-}^2}$$

对于电解质 Mv_+Av_- ，它在水溶液中离解成 v_+ 个正离子和 v_- 个负离子，则电解质离子的平均活度和平均活度系数分别为：

$$a_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{a_{+}^{v_+} \cdot a_{-}^{v_-}}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{\gamma_{+}^{v_+} \cdot \gamma_{-}^{v_-}}$$

其中 $v = v_+ + v_-$ ，为电解质 Mv_+Av_- 电离出来的正、负离子总数。同样，离子的平均浓度 $m_{\pm}$ 与正离子浓度 m_+ 和负离子浓度 m_- 的关系定义为：

$$m_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{m_{+}^{v_+} \cdot m_{-}^{v_-}}$$

且 $a_{+} = \gamma_{+} \cdot m_{+}$ ， $a_{-} = \gamma_{-} \cdot m_{-}$ ，这样就可以得到简单的关系式

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$$

电解质溶液的 $\gamma_{\pm}$ 可以从有关公式计算得出，也可以通过实