

分析化学中的离子平衡

孟凡昌 蒋 勉 著

科学出版社



分析化学中的离子平衡

孟凡昌 蒋 勉 著

科学出版社

1997

内 容 简 介

本书对于分析化学的定义,平衡常数的概念及测定,对数图解法,解析法,缓冲溶液,滴定曲线和终点误差等问题作了深入的讨论,并结合作者多年的研究成果,提出了新的观点、方法和数学表达式,计算了一些例题。

本书可供从事化学、化工、石油、地质、冶金、环保等工作的人员参考,也可作为大专院校高年级学生和研究生的教材或教师参考书。

分析化学中的离子平衡

孟凡昌 蒋 勉 著

责任编辑 尚久方

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年7月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1997年7月第一次印刷 印张:6 3/4

印数:1—1200

字数:180 000

ISBN 7-03-006077-6/O · 944

定 价:14.00 元

内 容 简 介

本书对于分析化学的定义,平衡常数的概念及测定,对数图解法,解析法,缓冲溶液,滴定曲线和终点误差等问题作了深入的讨论,并结合作者多年的研究成果,提出了新的观点、方法和数学表达式,计算了一些例题。

本书可供从事化学、化工、石油、地质、冶金、环保等工作的人员参考,也可作为大专院校高年级学生和研究生的教材或教师参考书。

分析化学中的离子平衡

孟凡昌 蒋 勉 著

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年7月第一版 开本: 850×1168 1/32

1997年7月第一次印刷 印张: 6 3/4

印数: 1—1 200

字数: 180 000

ISBN 7-03-006077-6/O · 944

定 价: 14.00 元

前 言

在分析化学中, 尽管非化学方法的比例越来越大, 就实际应用而论, 依据化学反应原理建立的分析测试方法仍是最广泛、最重要的。

化学反应主要是在水溶液中进行的, 依据离子平衡原理建立起来的分析测试方法, 分离、掩蔽方法, 缓冲问题及滴定终点误差等问题是分析化学工作者最重要的基础理论之一。

但是, 从发展的眼光来看, 分析化学家必须把更多的精力转移到数理统计, 误差理论, 物理方法, 计算机等方面。而对于化学, 不得不压缩学时, 采取少而精的教学方式。基于这一考虑, 本书对酸碱络合, 沉淀和氧化还原尽量采用统一的表达方式。这样不仅可以节省大量学时, 而且便于各种方法间的相互比较和鉴别。为了表达方式上的统一, 须在某些章节里改变某些符号的定义, 比如, 对于弱酸 HA 的电离常数 K_a , 改用稳定常数 K_{HA} 表达, 等等。

这里的多数观点, 方法和公式出于作者的研究结论, 因此, 可能有不精确之处, 对于存在的一些问题, 欢迎大家批评指正。

本书在写作和出版过程中得到张懋森先生和俞汝勤先生的支持和鼓励, 并得到同事们的关心和帮助, 在此表示衷心的感谢。

本书受国家教委跨世纪优秀人材专项基金资助。

深切地缅怀赵藻藩教授, 希望这本小册子的出版能够表达我们对他的尊敬爱戴之情。

孟凡昌 蒋 勉

1996 年 7 月于武昌珞珈山

符 号 表

一、英文符号

a	活度; 滴定分数
A	吸光度
C	分析浓度
C_0	起始浓度
D	分配比
e	电子电荷
ep	终点
eq	化学计量点
I	离子强度; 电流; 透过光强度
K	平衡常数
$[L']$	未与金属离子 M 络合的络合剂 L 各种形式的总浓度
$[M]_{ep}$	终点时游离金属离子的平衡浓度
$[M']_{ep}$	终点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
$[M]_{eq}$	计量点时游离金属离子的平衡浓度
$[M']_{eq}$	计量点时未与主络合剂络合的金属离子的各种形式的总浓度
$\bar{n}$	平均配位数
O_x	氧化形
pe	$pe = \varphi / 0.059$
pe°	$pe^\circ = \varphi^\circ / 0.059$
ΔpH	终点 pH 与计量点 pH 之差
ΔpM	终点 pM 与计量点 pM 之差
Red	还原形
$S(S)$	体系点; 溶解度
T	温度
TE	终点误差
$V(V)$	体积; 伏特

V_0 起始体积

二、希文符号

α	副反应系数;缓冲容量
α_L	络合剂的总副反应系数
$\alpha_{L(H)}$	络合剂与 H^+ 发生副反应的副反应系数
$\alpha_{L(N)}$	络合剂与 N 发生副反应的副反应系数
α_M	金属离子的总副反应系数
$\alpha_{M(A)}$	金属离子与 A 发生副反应的副反应系数
α_{ML}	络合物的总副反应系数
β	缓冲指数
γ	活度系数
ϵ	摩尔吸光系数
η	敏锐指数
η_{max}	最大敏锐指数
λ	波长
φ	电极电位
$\varphi^\ominus$	标准电极电位
Φ	分布系数或分布分数

目 录

第一章 分析化学概论	(1)
参考文献	(6)
第二章 离子平衡概论	(7)
§ 2.1 离子平衡研究的内容	(7)
§ 2.2 离子平衡的研究方法	(8)
§ 2.3 分析化学中的活度问题	(11)
§ 2.4 平衡常数的基本概念	(12)
§ 2.5 处理络合平衡的几个基本函数	(15)
参考文献	(17)
第三章 对数图解法	(18)
§ 3.1 概述	(18)
§ 3.2 浓度对数图的绘制和讨论	(20)
§ 3.2.1 H_2O 及强酸强碱的浓度对数图	(20)
§ 3.2.2 一元弱酸(碱)的浓度对数图	(24)
§ 3.2.3 多元酸(磷酸及其盐)的浓度对数图	(27)
§ 3.2.4 混合酸的浓度对数图	(29)
§ 3.3 对数图解法的应用	(31)
§ 3.3.1 一元弱酸的区域图	(31)
§ 3.3.2 用对数图讨论计量点与突跃点的关系	(39)
§ 3.4 络合平衡的浓度对数图	(40)
§ 3.5 沉淀平衡的浓度对数图	(41)
§ 3.5.1 单纯型沉淀的浓度对数图	(41)
§ 3.5.2 沉淀-络合平衡的浓度对数图	(44)
§ 3.6 氧化还原平衡的浓度对数图	(46)

§ 3.6.1 稳定常数, 电子浓度 $[e]$ 及其负对数 pE	(46)
§ 3.6.2 半反应的浓度对数图	(47)
§ 3.7 小结	(49)
参考文献	(50)
第四章 解析法	(51)
§ 4.1 概述	(51)
§ 4.2 解析法原理——从稳定常数和配体浓度计 算副反应系数	(52)
§ 4.3 用解析法计算分布系数	(57)
§ 4.4 解析法及附加修正项的数学推导	(59)
§ 4.5 从副反应系数 $\lg\alpha_{M(L)}$ 求配体浓度 pL	(61)
§ 4.5.1 计算方法	(61)
§ 4.5.2 提高计算准确度的方法及其数学推导	(63)
§ 4.5.3 掩蔽剂浓度 pL 的定量计算	(65)
§ 4.6 小结	(67)
参考文献	(68)
第五章 缓冲溶液理论	(69)
§ 5.1 缓冲指数	(70)
§ 5.2 缓冲容量	(72)
§ 5.2.1 缓冲容量的基本概念	(72)
§ 5.2.2 多元酸碱的缓冲容量	(74)
§ 5.2.3 缓冲容量 α 与缓冲指数 β 的关系及区别	(75)
§ 5.2.4 从 Δn 近似计算多元酸碱的缓冲容量	(76)
§ 5.3 缓冲与突跃	(79)
§ 5.3.1 敏锐指数和缓冲指数	(79)
§ 5.3.2 目测法的缓冲与突跃	(83)
§ 5.4 缓冲中位值	(84)
§ 5.5 缓冲溶液的动态性质	(85)
§ 5.6 缓冲溶液的稀释效应	(87)
§ 5.6.1 弱酸 HA 及其共轭碱 A^- 型缓冲溶液判别式	(88)
§ 5.6.2 两性物质类缓冲溶液	(89)

§ 5.6.3 缓冲溶液的浓度与 pH 的关系	(91)
§ 5.7 pL 及 pM 缓冲溶液	(92)
§ 5.8 电位缓冲及沉淀缓冲	(95)
§ 5.8.1 电位缓冲	(95)
§ 5.8.2 沉淀缓冲	(95)
§ 5.9 小结	(96)
参考文献	(96)
第六章 滴定曲线	(98)
§ 6.1 简单型滴定的滴定曲线	(98)
§ 6.1.1 强酸强碱及沉淀滴定曲线	(99)
§ 6.1.2 络合和氧化还原滴定曲线	(100)
§ 6.2 有副反应存在时的滴定曲线	(102)
§ 6.2.1 强碱滴定弱酸	(102)
§ 6.2.2 有副反应时的络合滴定曲线	(105)
§ 6.3 氧化还原滴定曲线	(106)
§ 6.4 有指示剂存在时的滴定曲线	(108)
§ 6.5 小结	(110)
参考文献	(112)
第七章 终点误差理论	(113)
§ 7.1 Ringbom 终点	(114)
§ 7.1.1 络合滴定终点过程模型	(114)
§ 7.1.2 Ringbom 公式的推导过程	(116)
§ 7.2 非校正终点	(120)
§ 7.3 最佳终点	(125)
§ 7.4 校正终点	(129)
§ 7.5 用调整指示剂变色率 Φ 的方法提高准确度	(133)
§ 7.6 指示剂浓度 C_{In} 对终点误差的影响	(137)
§ 7.7 单色指示剂	(138)
§ 7.8 有副反应存在的终点误差	(139)
§ 7.8.1 副反应对 Ringbom 终点的影响	(139)

§ 7.8.2 副反应对目测终点的影响	(140)
§ 7.9 复杂型滴定终点误差	(142)
§ 7.9.1 酸碱滴定终点误差	(142)
§ 7.9.2 沉淀滴定的终点误差	(145)
§ 7.9.3 氧化还原滴定终点误差	(147)
§ 7.10 小结	(152)
参考文献	(153)
第八章 平衡常数的测定及直接分析法	(155)
§ 8.1 快速分析	(155)
§ 8.2 分光光度法	(156)
§ 8.3 溶解度的计算	(157)
§ 8.4 溶剂萃取	(158)
§ 8.5 离子交换	(161)
§ 8.6 由热力学数据求平衡常数	(162)
§ 8.6.1 平衡常数与温度的关系	(162)
§ 8.6.2 由标准自由能的改变量求平衡常数	(163)
参考文献	(164)
第九章 分子吸收光谱法测定络合物的组成及平衡常数	(166)
§ 9.1 斜率比法	(166)
§ 9.2 摩尔比法	(167)
§ 9.3 等摩尔连续变化法	(168)
§ 9.3.1 单曲线法	(169)
§ 9.3.2 双曲线法	(170)
§ 9.3.3 两点法	(170)
§ 9.4 平衡移动法	(173)
§ 9.5 计算法	(174)
§ 9.6 稀释法	(175)
§ 9.7 $\frac{C}{A} - \frac{1}{\sqrt{A}}$ 作图法	(177)
§ 9.8 $A - \frac{A}{C_L}$ 作图法	(178)

§ 9.9	$C_M \cdot C_L / (A - \epsilon_L C_L) - (C_M + C_L)$ 作图法	(179)
§ 9.10	直线法求络合物组成	(181)
	参考文献	(183)
第十章	电化学法测定络合物组成及平衡常数	(184)
§ 10.1	pH 电位滴定法	(184)
§ 10.1.1	pH 法测定配位体的电离常数	(185)
§ 10.1.2	$[L]$ 与 $\bar{n}$ 的测定	(186)
§ 10.1.3	$Cu(II)$ ——磺基水杨酸络合物逐级稳定常数的测定	(188)
§ 10.2	电动势法	(191)
§ 10.3	极谱法	(195)
§ 10.4	电导法	(199)
§ 10.4.1	络合物稳定常数 K_c 的测定	(199)
§ 10.4.2	电离常数的测定	(200)

第一章 分析化学概论

随着分析化学第三次变革的到来,人们对于什么是分析化学的学科基础,分析化学研究什么主要矛盾以及分析化学的学科界限等等提出了种种见解。本章就分析化学的定义、分析化学在科学领域的地位及内容等提出了我们的看法,望读者批评指正。

1. 分析化学的定义

分析化学是测量科学的重要分支,在原子-分子这一层次上对物质的含量和组成进行测量和表征。化学是分析化学的主要手段,也是分析化学的主要服务对象,但是,化学不是分析化学的根本,随着分析化学第三次变革的来到,化学以外的其他学科,如数学、统计学、误差理论、信息学、物理学、生命科学和计算机等和技术将会的分析化学中占有越来越大的份额。

2. 分析化学的学科基础

测量结果的准确度是整个测量科学的第一指标,分析化学也不例外,为了保证测量结果的准确性,必须用误差理论指导测量的全过程。因此,误差理论是测量科学的学科基础,当然它也是分析化学的学科基础。然而,误差理论并不是分析化学向前发展的动力。推动分析化学向前的动力有两个:一是社会的需求;二是层出不穷的新的分析方法和技术。那些能够在原子-分子这一层次上建立物质定性、定量关系的化学反应、生物表现和物理现象是分析化学最主要的手段和研究方向。

几十年来,分析化学界一直争论不休的一个问题是:什么是分析化学的学科基础?几乎所有参与辩论的学者,都是站在“化学”的立场上讨论分析化学,认为化学是分析化学的根本。至今为止,许

多教科书的开场白都是：“分析化学是化学学科的一个重要分支……”。其实，化学只不过是手段，测量才是目的，是根本。如果我们站在“测量”这一立场上看分析化学的三次变革，只不过是手段和技术的更新而已，丝毫不影响分析化学的本质。但是，如果我们站在化学的立场上讨论分析化学的学科基础，这种无谓的争论永远也得不到圆满的结论，永远也不会结束。分析化学与无机化学、有机化学和物理化学的性质是不同的。以无机化学为例，它的学科基础是元素周期律（唯一性），而它的应用却是多种多样的（发散性），这是基础理论学科的特点。而分析化学恰好与之相反，它的目的是一定的（唯一性）——在原子-分子这一层次上进行测量，而它的手段却是多种多样的（集合性），比如，滴定分析、光分析、电分析、色谱、近代物理方法等等，这是应用学科的主要特点。与分析化学可以比拟的有医学和军事学这两大学科。这两门生死悠关的学科都是以“目的”为中心的应用学科，它们从来没有因诊疗手段的变革以及武器和战争方式的演化（集合性）而改变它们的根本目的——“治病救人”或“屈敌于我”（唯一性）。

3. 分析化学的内容

测量学是一个漫无边际的学科，有人估计人类的全部行为有三分之一是在从事测量或与之有关的活动。从测量工作的全过程来看，大体有以下几个主要步骤：

采样—样品制备—测定—报出数据

作为测量科学重要分支的分析化学也不例外。

分析化学是以原子-分子这一层次的物质为测量目标的，这是分析化学区别于测量科学其他分支的标志。在上面这四个步骤中，“测定”这一步是分析化学最主要的内容。我们可以把分析化学“测定”这一步分作三维进行讨论。第一维是各种各样的测试手段，如化学分析、电分析（电导、电位、电流）、光分析（发射、吸收、原子、分子、波长、光强等等），色谱，物理方法，生物学方法等。这些方法所涉及的原理，都是分析化学的基础理论。分析化学的基础理论繁

多,这是应用学科的特点之一。第二维是各种各样的测试目标,包括无机的、有机的、部分生命物质的及其在各种共存物质存在时的,测量背景发生变化时的,等等。第三维是各种各样的测定方式,比如,定性或定量,常量或微量,微区、表面或本体,离线、在线或遥感等等。

把上述三个方面在三维空间统一在一个坐标系里,就建立了分析化学有关测量的一座大厦。这座方方正正的大厦,是由许许多多小房间构成的。每一个小房间都特定于三维空间的一个坐标点。从分析化学的现状来看,这座大厦有许多房间还是空着的,没有什么内容。比如用极谱方法测定碱金属,实际上的意义很小。当然,有些房间,从原理上应该是空着的;而有些则是没有被分析化学家发现它应该具有的内容。从分析化学的历史来看,这座大厦从无到有,从小到大,伴随着人类的文明和进步而存在和发展着。现在,这座大厦在上述三维方向的扩展越来越加快了速度,在第二维和第三维这两个方向的扩展是社会对分析化学所提出的要求——新的物质需要测定;新的分析方式被提出。在第一维方向的扩展有些是分析化学家为满足社会的要求而作的努力,也有些是从物理、化学、生命科学等原理建立起来的关于原子-分子的定性定量方法。这三维是分析化学发展和进步的原动力。

样品制备,分离,掩蔽,报出数据也是分析化学家份内之事。但对于采样理论和误差理论,分析化学家却很难做出实质性的和理论上的贡献,这往往是数学家的工作。分析化学家一般只是将采样理论和误差理论实际应用于分析化学而已。我们必须清醒地认识到,对于涉及化学平衡等复杂问题的测量误差,出身于数学的误差理论专家也是无能为力的,因此,这一部分工作必须由分析化学家自己来做。

最近发展起来的化学计量学使得分析化学又增添了一个属性——信息学的属性。分析化学家与数学家等合作采用数理统计方法从测量数据中引出有价值但通常是隐蔽的有关原子和分子的信息。

4. 分析化学的地位及重要性

近年来在化学所有分支中,可以说分析化学是发展速度最快的学科之一,从各地及许多重点大学相继建立系一级测试中心这一事实就可说明这一点——社会对分析化学的总需求在不断增大。所以,尽管在化学各分支中读分析化学专业的学生人数所占的比例最大,但毕业后仍有许多非分析专业的学生转向从事分析化学工作。实际上,分析化学是整个自然科学中最庞大的学科之一,分析化学也是一个漫无边际的学科。

据有关专家介绍,80年代,在北京举办的国际国内各种名目的仪器展览会上,分析仪器占总数的70%—80%。从湖北省利用世界银行贷款的各类仪器中,分析化学仪器占总数的一半以上。

人类在自然界中的生存、生产过程中,接触和使用到形形色色的物质。进入科学时代,随着人类文明的进步,新的物质又被不断地创造出来。这些物质是由什么组成的,其含量是多少,结构和状态怎样等等,是人们首先遇到的问题。不解决这些问题,科学一词就无从谈起。要想解决上述问题,必须在原子-分子这一层次上进行测量。这就是为什么分析化学在整个科学界具有如此重要的地位以及如此庞大规模的原因。

5. 分析化学面临的问题

分析化学与无机化学、有机化学和物理化学一起,长期以来被列为化学学科的四大基础课程。但是,近年来国外某些重点大学取消了分析化学作为基础课程的地位。在国内,本科生考研究生时分析化学仅被夹带在无机化学试题中,占总分的30%。一个如此辉煌的学科,其境遇却是这样的难堪,这不仅使分析化学家愤愤不平,也使得一些面临选择专业方向的大学生们莫明其妙。造成这种局面的原因是多方面的,下面简述其中主要的几条:

(1) 从基础理论学科的性质这一角度考虑问题。分析化学是一门应用学科,不具有基础理论学科的属性,它之所以能够成为化

学学科 的四大基础课程之一,是由于它的重要及广泛的应用。既然是应用学科,就可以把络合滴定安排在络合物化学的应用部分,把电分析安排在电化学的应用部分等等。不谈这种安排是优是劣,至少这是一种安排方式。这也造成了分析界某种程度上的恐慌。

(2) 过于庞大的东西往往容易分裂。分析化学学科过于庞大,搞电分析的人与色谱学家、光谱学家共同语言不多,即使同在一个会场开会,也是你说你的,我说我的,彼此很少往来,不如干脆自己开自己的会,慢慢地就造成了分析化学学科内部的分裂。

(3) 分析化学自从它诞生的那一天起,就与化学学科同生存、共发展。在分析化学的发展初期,使用的尽是化学方法,测定的尽是化学元素,从根源上讲,分析化学出身于化学,成长于化学。至今为止,化学仍是分析化学的最重要手段。正由于化学与分析化学之间的关系如此紧密,以致于人们忽略了它的测量学的本质。今天当各种非化学的理论方法日益充实和丰富分析化学时,人们才开始意识到分析化学的定义、本质、理论基础等一些根本性问题。

(4) 许多人认为分析化学只是数据的提供者,在科学的发展过程中只能处在永远的从属地位,分析化学是伺候人的工作,是仆人的。这一观念使为数不少的分析化学家妄自菲薄,认为自己所从事的工作是没有什么大出息的,也使得一些选择专业的大学生们犹豫不决,一方面他们看中了分析专业毕业生的工作最好找,另一方面又觉得有些事业上的遗憾。其实这种观念不值一驳。在当今世界,哪一个正常的人不是社会的仆人?哪一种专业不是为其他专业服务的?无论从全心全意为人民服务这一思想境界,还是从市场经济这一现实,有人来让你伺候都不是坏事。要是真的到了没人需要你的时候,那才是天凉好个秋。不要小瞧了“数据”,它是人类认识世界、改造世界的先决条件和前提。

(5) 除了分析化学以外的其他化学分支,也有轻视分析化学的倾向。比如络合物化学家就可以说,络合滴定吗?在我们这里是很平常的啰,中学毕业就足够了。电化学家、光学专家等等也会这么说。其实这是隔着筛子瞧人,把分析化学给看零碎了。分析化学