

实用动力学分析

陈四箴 编著
吴淑琪

地质出版社

实用动力学分析

陈四箴 吴淑琪 编著

地 质 出 版 社

实用动力学分析

陈四箴 昊淑琪 编著

责任编辑：关英

地质出版社 出版发行

（北京和平里）

地质出版社 印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所经销

开本：850×1168^{1/32} 印张：8.8125 字数：228000
1989年12月北京第一版·1989年12月北京第一次印刷
印数：1—1620册 国内定价：4.60元

ISBN 7-116-00544-7/P·462

序

动力学分析法亦称反应速度法。由于化学反应的速度与反应物的浓度有关，或者与加速反应的催化剂浓度有关，因此反应速度的测量可以用来作为一种分析方法。

动力学分析的发展大致从50年代开始，目前这一研究领域已日益活跃。美国分析化学杂志(*Analytical Chemistry*)从1964年开始，每两年有一篇回顾动力学分析法的综述。1983年、1986年分别在西班牙和希腊召开过两次国际动力学分析法会议。我国也于1985年和1987年分别在庐山、合肥召开过两届动力学分析法会议。这标志着动力学分析法在国内、外已成为分析化学中重要的分析方法之一，并不断取得新的进展。催化动力学方法具有较高的灵敏度，同时简便易行，常为一些分析工作者所瞩目。如将非催化方法包括在内，国际间通称之为动力学分析，亦即本书所含内容。

个人认为简便易行和经济是例行分析所必备的条件。否则难以推广。我国在目前阶段更不能不重视分析中的经济问题。

已故陈四箴先生系原地质科学院研究员。早年毕业于北平国立清华大学，曾师事张子高、黄子卿、高崇熙诸前辈而又能青出于蓝。毕生孜孜不倦从事分析化学的教学和研究。在科研工作中力求创新，探索适合我国国情与便于普及的方法。在动力学分析研究方面造诣甚深，结合岩石矿物试样中痕量元素分析应用，曾研究成功矿石中钼、钨的催化比色；硒、碲的诱导法测定，已在实际分析工作中广泛使用。此外，尚指导研究生先后完成钴、镍、铈及贵金属等元素的动力学分析方法，其成果亦多具有创新性。陈先生原拟完成动力学分析专著，生前已拟订写作大纲并着手写出有关动力学分析的理论基础和部分元素分析章节。此后在有关方面

协助下，由其研究生吴淑琪执笔续成此书，终其师愿。

《实用动力学分析》一书阐述了有关理论基础，并着重其实用性，对各元素测定方法作了较详尽的讨论，还收集了大量文献资料。此一专著问世，无疑，对于痕量无机分析及从事此项工作者多所裨益。

梁树权 谨序

1988年11月于北京

前 言

本书是在陈四箴先生有关动力学分析的工作成果的基础上汇集了大量国内外有关资料编写的。

陈四箴先生生前拟定了此书的写作大纲，并亲自起草了第一篇和第二篇的前五节内容。后来遵其遗愿由学生加以整理并续成此书。

第一篇系统地介绍了动力学分析的基础理论。第二篇介绍了近60种元素的分析概况，分析方法及其应用。是一本实用性较强的分析化学参考书。

由于本人水平有限，加上时间很仓促，错误之处在所难免。敬请读者批评指出。

本书由朱玉伦研究员审阅，整个工作得到多方面支持，谨此表示谢忱！

吴淑琪

1989年2月

目 录

第一篇 理论基础

第一章 化学反应速度	1
I、化学反应的速度	1
一、质量作用定律与反应级数	1
二、活化碰撞理论	4
三、活化络合物理论	5
四、催化反应	8
五、活化作用	13
六、诱导反应	18
七、诱导反应与催化反应	21
II、影响反应速度的因素	22
一、物质浓度的影响	22
二、温度的影响	23
三、外来盐的影响	24
四、背景效应	24
第二章 测量方法	25
一、指示反应与指示物质	25
二、定量分析关系式	25
三、定量分析的求值方法	26
四、速度常数	33
五、活化能	34
第三章 动力学分析方法	35
I、动力学分析方法的分类	35
一、催化方法	35
二、诱导方法	39
三、非催化剂方法	40

II、动力学分析方法的灵敏度和选择性	41
一、灵敏度	41
二、选择性	43
III、动力学分析方法与络合物的形成	45
一、络合物的形成与催化	46
二、指示反应的选择	47
三、用动力学方法测定平衡常数	48
第四章 动力学分析中常见的指示反应及其机理的讨论	50
一、过氧化氢与还原剂的反应	50
二、化学发光反应	54
三、卤酸盐与还原剂的反应	56
四、过硫酸盐与还原剂的反应	58
五、铈(IV)与还原剂的反应	59
六、兰多尔特(Landolt)反应	61
七、钼蓝反应	64
八、亚铁氰化钾的水合反应	68
参考文献	71

第二篇 元素的测定

一、银 Ag	74
二、铝 Al	81
三、砷 As	82
四、金 Au	85
五、硼 B	91
六、钡 Ba	91
七、铍 Be	91
八、铋 Bi	92
九、溴 Br	95
十、钙 Ca	100
十一、镉 Cd	101
十二、氯 Cl	104
十三、钴 Co	106

十四、铬	Cr	115
十五、铜	Cu	119
十六、氟	F	130
十七、铁	Fe	133
十八、镓	Ga	141
十九、锗	Ge	142
二十、铪	Hf	143
二十一、汞	Hg	143
二十二、碘	I	151
二十三、铱	Ir	161
二十四、锰	Mn	166
二十五、钼	Mo	172
二十六、铌	Nb	178
二十七、镍	Ni	178
二十八、锇	Os	178
二十九、铅	Pb	184
三十、钯	Pd	185
三十一、磷酸根	PO_4^{3-}	191
三十二、铂	Pt	193
三十三、铼	Re	194
三十四、铑	Rh	196
三十五、钌	Ru	198
三十六、硫	S	202
三十七、锑	Sb	204
三十八、硒	Se	205
三十九、硅	Si	211
四十、锡	Sn	212
四十一、锶	Sr	212
四十二、钽	Ta (铌Nb)	212
四十三、锝	Tc	213
四十四、碲	Te	214
四十五、钍	Th	216
四十六、铊	Tl	216

四十七、钛 Ti	219
四十八、铀 U	221
四十九、钒 V	221
五十、钨 W	230
五十一、锌 Zn	232
五十二、锆 Zr	233
五十三、碱土金属的速差动力学分析	233
五十四、稀土元素的速差动力学分析	239
参考文献	246

第一篇 理论基础

第一章 化学反应速度

I. 化学反应的速度

一、质量作用定律与反应级数

化学动力学的基本定律是质量作用定律，这个定律表明，化学反应的速度正比于以反应物分子数为乘幂的浓度的乘积。如果反应用一般形式表示：



那么，反应速度 V 就是A（或B）的减少或X（或Y）形成的速度。表达式为：

$$V = \frac{-d[A \text{ 或 } B]}{dt} = \frac{d[X \text{ 或 } Y]}{dt} = K[A]^p[B]^q \quad (1.2)$$

式中 K 为反应的速度常数。

这个定律又叫做速度定律。方程（1.2）为反应的速度方程，又叫动力学方程。反应速度与反应物浓度变化的关系，由反应级数表示。反应级数是研究反应机理的一个重要依据。在动力学方程中，各反应物浓度项上的指数之和，即为反应的级数。

一级反应

如果反应速度只取决于一种反应物浓度（如单分子反应，分解反应等），这种反应为一级反应。反应的动力学方程为：

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (1.3)$$

这里 k 是反应的速度常数, a 是 A 的起始浓度, x 是 X 在任意时间 t 的浓度, $(a-x)$ 是任意时间 t 时 A 的真实浓度。

将 (1.3) 式积分得

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (1.4)$$

即
$$\ln a - \ln(a-x) = kt \quad (1.5)$$

可见, 在一级反应中, 浓度的对数与反应时间之间存在着线性关系。

一级反应的一个重要特征, 是反应的半衰期 (反应物浓度降低一半, $a-x = \frac{1}{2}a$, 所需的时间) 与反应物起始浓度无关, 只与速度常数有简单的关系。这是鉴别一级反应的重要特征。当反应物浓度降低一半时, (1.4) 式就成为:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (1.6)$$

因此, 根据反应的半衰期, 可以得到一级反应的速度常数。

二级反应

二级反应的速度与两种反应物浓度的乘积成正比, 或与一种反应物浓度的平方成正比。若反应物 A、B 的起始浓度分别为 a 和 b , 那么, 二级反应的动力方程为

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (1.7)$$

式中, $(a-x)$ 和 $(b-x)$ 分别为反应物 A、B 在任意时间的真实浓度, x 是产物 X 在任意时间的浓度。

(1.7) 式积分得:

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \quad (1.8)$$

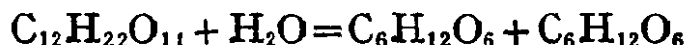
如果反应物之一 (如 B) 大大过量存在, 则 $b-a \approx b$, $b-x \approx b$, 那么, 式 (1.8) 式则与一级反应公式相似:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kbt \quad (1.9)$$

b 是常数，可与常数 k 合并。这类反应叫假一级反应。

在许多分析工作中，使用的是一级反应。对于二级或更高级的反应，都是通过控制反应条件，将它们变成假一级反应。使反应速度仅与一种物质（待测物质）的浓度成正比。

例如，蔗糖转化成葡萄糖和果糖，本来是双分子反应：



其中一种反应物是水，在整个反应期间，它的浓度可视为常数。因此，蔗糖的转化属一级反应。

又如，在小于 0.5mol/L H^+ 浓度的酸性溶液中，反应 $\text{H}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ 是二级反应，其反应的动力学方程为：

$$\frac{d[12-\text{MPA}]}{dt} = K[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{Mo(VI)}] \quad (1.10)$$

如果使 Mo(VI) 大大过量，在测定过程中 Mo(VI) 的浓度变化可忽略不计，视为常数，并且合并到常数 K 中， K 变成 K' ，那么，动力学方程可写为：

$$\frac{d[12-\text{MPA}]}{dt} = K'[\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (1.11)$$

实验表明，当 Mo(VI) 的浓度过量时，整个反应速度仅与磷酸的浓度有关。因此，可用作磷的定量分析。

在催化反应中，反应往往是由几步进行的，总的反应速度是由反应最慢的一步所决定的。若催化反应为：



式中 M 为催化剂，那么，它的动力学方程为：

$$V = \frac{dx}{dt} = Km(a-x)(b-x) \quad (1.13)$$

式中 a 、 b 、 m 分别为 A 、 B 和 M 的起始浓度， x 为任何时间 X 的浓度。反应开始， $t=0$ 时， $a-x \approx a$ ， $b-x \approx b$ ，这时 a 、 b 为常

$$V = \frac{dx}{dt} = Kmab \quad (1.14)$$

数合并入常数 K , 用 K' 表示, 式 (1.14) 为:

$$V = \frac{dx}{dt} = K'm \quad (1.15)$$

由式 (1.15) 知, 催化反应的起始速度与催化剂的浓度成正比关系。在催化分析中, 常根据反应的初速来测定催化剂的含量。也可以通过控制反应条件, 使反应物大大过量, 在整个测定期间, 它们的浓度改变极小。这时, 催化反应的速度也只与催化剂的浓度之间存在量的关系。

例如, $Tl(III)$ 催化下面的反应



实验中测得催化反应的动力学方程为:

$$\frac{-dA}{dt} = K[Cl^{-}][Tl(III)] \quad (1.16)$$

式中 A 为溶液的吸光度。当氯离子大大过量时, 反应的速度只与催化剂 $Tl(III)$ 的量有关, 动力学方程为:

$$\frac{-dA}{dt} = K'[Tl(III)] \quad (1.17)$$

即吸光度的降低与催化剂 $Tl(III)$ 的浓度成正比。

当两种反应物起始浓度相等, 或反应速度与一种反应物浓度的平方成正比时, 二级反应的半衰期与这种反应物浓度有关, 其数学表达式为:

$$t_{1/2} = \frac{1}{aK} \quad (1.18)$$

此外, 反应速度与反应物浓度无关 (只受其它因素影响) 是零级反应。其速度方程为:

$$\frac{-dA}{dt} = K_0 \quad (1.19)$$

更高级的反应比较复杂。通常只对一、二级反应予以讨论。

二、活化碰撞理论

活化碰撞理论是研究简单反应的反应速度的重要理论之一,

它是在气体分子运动的基础上形成的。活化碰撞理论认为：化学反应可以通过两个活化分子之间的有效碰撞而发生。在有效碰撞中，反应物分子所取得的那份能量称为活化能。因此，为了使反应进行，这些分子的动能之和必须大于活化能。此外，两个碰撞分子的空间取向也是决定碰撞有效性的重要因素。如果用 V 表示反应速度， Q 表示空间因子， Z 表示碰撞总次数， q 表示有效碰撞在全部碰撞中所占分数，那么，双分子反应的速度可写为：

$$V = Q \cdot Z \cdot q \quad (1.20)$$

因为
$$q = \frac{\text{有效碰撞数}}{\text{碰撞总数}} = e^{-E/RT} \quad (1.21)$$

所以，式(1.20)可写为：

$$V = Q \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \quad (1.22)$$

式中， R 为气体常数， E 为活化能， T 为绝对温度。

由式(1.22)可知，温度对反应速度有特别显著的影响。根据这个公式可以求出反应的活化能。

如果用 K 表示反应速度常数，那么，从活化碰撞理论得到温度与反应速度常数的关系：

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.23)$$

活化碰撞理论用反应分子的有效碰撞阐明了质量作用定律。但由于这种理论把反应分子看作刚体球，忽略了分子结构的复杂性，因此，计算反应速度常数时，只有对一些简单的气体反应能和实验相近，而对于复杂的反应，所计算的理论与实验值有很大的差别。

三、活化络合物理论

活化络合物理论又称过渡状态理论。它是以实验得到的简单反应的速度常数和温度的经验公式为基础，吸取了碰撞理论的合理内容，根据统计力学和量子力学而建立的。活化碰撞理论不详细考虑反应物分子与形成的新质点间的相互作用。活化络合物理论

论则考虑质点碰撞过程的实际情况。该理论认为分子在有效碰撞过程中形成了一个不稳定的活化络合物（过渡态），这种活化络合物极不稳定，一方面它能分解成原来的反应物分子，另一方面也可能分解为反应产物：



活化络合物可看作是一个普通的分子，其寿命只有 10^{-13} 秒。

该理论是通过量子力学方法计算化学反应过程中反应物的分子结构的变化和体系能量之间的关系^[1]。见图1-1。

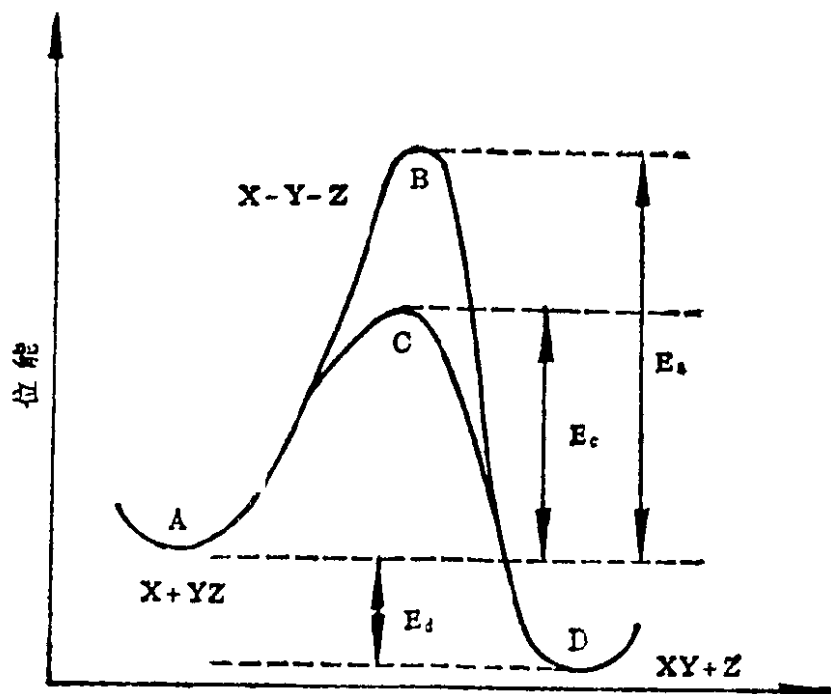


图 1-1 位能曲线

A: 起始状态; B: 非催化反应的活化状态; C: 催化反应的活化状态; D: 终态; E_a : 非催化反应的活化能; E_c : 催化反应的活化能; E_d : 总的能量变化

当两个分子X和YZ彼此接近时，X与YZ反应的位能就增大，从A点出发，在活化状态B处位能达最大值，此时形成活化络合物XYZ。反应所需的能量(E_a)称做活化能。反应后，体系达到一个新的状态，形成产物XY + Z。此时，体系处于一个新的位能D，总的能量变化为 E_d 。如图1-1所示，该反应为放热反应，释放出能量 E_d 。如果最终产物的位能高于初始状态A的位能，反应就

是吸热的。

催化剂可以降低反应的位能垒，使反应所需的能量从 E_a 降到 E_c 。中间状态C的能量越低，催化剂就越有效。催化剂是通过使过渡络合物有较低的能量，或者为反应提供另一条能量较低的途径而使X与YZ的反应变得更容易进行的。

定量地看，在溶液中发生的化学反应的速度常数为：

$$K = \frac{RT}{N_0 h} e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-E/RT} \quad (1.24)$$

式中， h 为普朗克常数， N_0 为 6.023×10^{23} ， R 为气体常数， T 为绝对温度， ΔS^0 为活化络合物与反应物之间的标准熵改变， E 是活化能的实验值（理论值等于活化络合物的生成热）。

将各数值代入上式得：

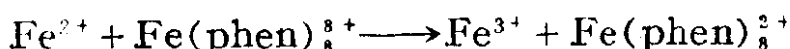
$$K = 2.08 \times 10^{10} T \cdot e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-E/RT} \quad (1.25)$$

可见活化碰撞理论公式与活化络合物理论公式相似。

金属离子常以水合或其它络合物形式存在。两个金属离子相互反应时，所生成的活化络合物有两类。当两个金属离子通过一共同配位体连接时，称为内层过渡态。当金属离子配位络合物之间没有互相穿插时，称为外层过渡态。当氧化还原速度很快，而两个金属离子的配位体被取代的速度较慢时，则反应属于外层机理。在这类反应中，金属离子没有时间断裂自身与配位体之间的配位键，从而形成金属—配位体—金属这个内层反应特征的结构。因此两种金属络合物之间，其配位体没有互相渗透的可能，以下是外层反应机理的实例：



另一类反应亦确信属外层反应机理。当反应物之一的配合体是不可取代的，而且围绕它的配位体没有剩余的电子可起Lewis碱的作用，则此反应体系缺乏可起桥梁作用的配合体。反应必须用外层机理：



Co(III)络合物和Cr(III)络合物的配位体取代反应都比较