

分析化学中 有关型体平衡的 通用处理

张治军

字明显

编著



河南大学出版社

分析化学中有关型体平衡的
通用处理

张治军 字明显 编著

711/166/24

河南大学出版社

(豫) 新登字09号

分析化学中有关型体平衡的

通用处理

张治军 字明显 编著

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街85号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 7.625 字数: 165千字

1993年9月第1版 1993年9月第1次印刷

印数: 1—1000 定价: 5.00元

ISBN7-81018-946-8/O·62

前 言

酸碱平衡、络合平衡和氧化还原平衡是溶液分析化学的基本内容。在大部分有关专著和教科书中,对这三类平衡的论述是分门别类的,但是,从统一的观点来看,它们之间又有许多相似之处。I. M. Kolthoff 认为:把“质子条件”解决酸碱平衡问题的方法用于络合平衡的处理中会带来许多方便;彭崇慧教授把“金属离子缓冲溶液”也引入了分析化学基础课的教学;R. Rosset 等在《溶液分析化学与微型计算机》(云自厚译)一书中,用统一的计算机程序完成了酸碱平衡、络合平衡及氧化还原平衡滴定曲线的绘制。近年来,国内外学者在溶液分析化学的基本理论方面进行了大量深入细致的研究工作,特别是在“误差理论”、“对数浓度图”等方面的研究工作更引人注目。

作者在前人工作的基础上,结合近年来在教学科研工作中的一些体会,把酸碱平衡、络合平衡和氧化还原平衡用统一的观点进行处理,写成这本小册子,奉献给读者。如果这本书对理解掌握溶液分析化学中的有关理论有所帮助的话,作者将感到欣慰。

本书共分七章,第一、二、三章从讨论三类平衡的半反应和滴定反应的共性入手,首先介绍了通用处理的基本思想以及代数法和对数浓度图解法的通用处理公式,然后分别讨论通用处理在各种平衡体系和滴定理论中的具体应用。第四、

五、六章分别对近年来讨论较多的“误差理论”、“缓冲容量”及“敏锐指数”作了通用处理,并就其应用作了较详细的介绍.第七章介绍了对数浓度图解法使用的几种计算工具.

在撰写这本小册子的过程中得到了北京大学彭崇慧教授,河南大学刘海澜教授、朱自强教授、张仲仪教授、李丙寅教授和郑州大学孙炳耀副教授的支持和帮助,全书由刘海澜教授审阅,作者一并表示衷心感谢.

这本书断断续续写了两年之久.虽然书中包含了作者近几年来在溶液分析化学研究方面的观点和体会,但再三琢磨的时间毕竟较少,所以考虑不周乃至鱼鲁之误,谅必难免,敬希读者不吝指正.

作 者

1991年3月于河南大学

目 录

第一章 质点传递反应及其对数浓度图	(1)
§ 1-1 给予体-接受体的相对强度	(1)
1-1-1 质点传递平衡	(1)
1-1-2 给予体-接受体的相对强度	(2)
§ 1-2 单质点传递反应的通用处理	(5)
§ 1-3 单质点传递反应对数浓度图的结构与绘制	(8)
§ 1-4 多质点传递反应及其对数浓度图	(16)
1-4-1 分步进行的多质点传递反应	(16)
1-4-2 一步进行的多质点传递反应	(22)
1-4-3 不对称共轭对的质点传递反应	(24)
第二章 溶液中有关型体浓度的计算	(33)
§ 2-1 质点平衡条件	(33)
2-1-1 酸碱平衡体系的质点平衡条件	(34)
2-1-2 络合平衡体系的质点平衡条件	(34)
2-1-3 氧化还原平衡体系的质点平衡条件	(35)
§ 2-2 对数浓度图的校正曲线	(37)
§ 2-3 溶液中主要型体的判断	(39)
§ 2-4 副反应系数和条件形成常数	(43)
§ 2-5 有关型体浓度的计算	(46)
2-5-1 单质点传递平衡体系	(46)
2-5-2 多质点传递平衡体系	(53)

第三章 质点传递滴定反应的通用处理	(59)
§ 3-1 平衡的位置	(59)
§ 3-2 通用滴定方程	(63)
§ 3-3 滴定反应对数浓度图的绘制	(68)
3-3-1 单质点共轭对之间的滴定	(68)
3-3-2 单质点与多质点共轭对间的滴定	(69)
3-3-3 多质点共轭对之间的相互滴定	(69)
§ 3-4 滴定过程中的有关计算	(69)
3-4-1 各滴定点型体浓度及 pP 值的计算	(70)
3-4-2 滴定突跃的计算	(72)
§ 3-5 准确滴定判据的证明	(83)
3-5-1 中强给予体(或接受体)准确滴定弱接受体(或给予体)的判据	(84)
3-5-2 强给予体(或接受体)准确滴定弱接受体(或给予体)的判据	(90)
3-5-3 干扰组分存在时准确滴定的判据	(93)
§ 3-6 对数浓度图与滴定曲线	(96)
3-6-1 中强给予体(或接受体)滴定弱接受体(或给予体)	(96)
3-6-2 强给予体滴定弱接受体	(99)
3-6-3 强接受体滴定弱给予体	(101)
3-6-4 强给予体与强接受体的相互滴定	(101)
3-6-5 强给予体(或接受体)滴定多元接受体或混合接受体(或给予体)	(103)
第四章 终点误差	(106)
§ 4-1 终点误差的一般代数算法	(106)
4-1-1 中强给予体(或接受体)滴定弱接受体(或给予	

体).....	(106)
4-1-2 强给予体滴定多元接受体	(109)
4-1-3 接受体滴定混合给予体	(110)
§ 4-2 代数法和对数浓度图解法计算终点误差	(111)
4-2-1 强给予体滴定弱接受体	(111)
4-2-2 强接受体滴定弱给予体	(119)
4-2-3 中强给予体与中强接受体的相互滴定	(124)
§ 4-3 林邦误差公式.....	(127)
4-3-1 代数法导出误差公式	(127)
4-3-2 对数浓度图解法导出误差公式	(135)
§ 4-4 终点误差图	(137)
§ 4-5 误差公式和误差图的应用	(142)
4-5-1 判断滴定可能性	(142)
4-5-2 求滴定突跃范围	(144)
4-5-3 计算终点误差	(146)
第五章 缓冲容量	(151)
§ 5-1 缓冲容量及影响因素	(151)
§ 5-2 β -pP 图与滴定曲线.....	(156)
§ 5-3 缓冲容量的极小值	(160)
5-3-1 化学计量点时缓冲容量的计算规律	(160)
5-3-2 化学计量点时缓冲容量极小值的计算公式	(162)
§ 5-4 缓冲容量的应用	(163)
5-4-1 准确滴定判据的证明	(165)
5-4-2 缓冲溶液的选择	(165)
§ 5-5 积分缓冲容量	(168)
5-5-1 积分缓冲容量的计算式	(168)

5-5-2	积分缓冲容量与型体比的关系	(171)
5-5-3	积分缓冲容量的应用	(174)
第六章	敏锐指数	(178)
§ 6-1	敏锐指数的定义及计算式	(178)
§ 6-2	敏锐指数的极大值	(180)
6-2-1	由 $\beta_{\min}$ 求 $\eta_{\max}$	(181)
6-2-2	由对数浓度图求 $\eta_{\max}$	(182)
§ 6-3	敏锐指数与终点误差	(186)
6-3-1	中强接受体与给予体之间的滴定	(186)
6-3-2	强给予体滴定弱接受体或强接受体滴定弱给予体	(189)
6-3-3	强给予体滴定二元接受体或混合接受体至第一化学计量点	(190)
§ 6-4	敏锐指数的应用	(192)
6-4-1	判断准确滴定的可能性	(192)
6-4-2	计算终点误差	(193)
6-4-3	敏锐指数表示的终点误差算式与林邦误差公式的比较	(196)
第七章	对数图解法使用的计算工具	(198)
§ 7-1	对数浓度图解法使用的计算图	(198)
7-1-1	计算图的结构	(198)
7-1-2	对数图的绘制及应用	(200)
§ 7-2	活动对数浓度图	(201)
7-2-1	“活动图”的做法	(202)
7-2-2	活动对数图的使用	(203)
§ 7-3	对数浓度图解计算尺	(206)
7-3-1	计算尺的结构	(206)

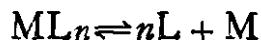
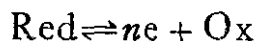
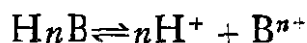
7-3-2 计算尺的使用方法	(208)
附录	(210)
I 弱酸、弱碱在水中的电离常数(25°C , $I=0$)...	(210)
II 络合物的稳定常数	(213)
III 氨羧络合剂类络合物的稳定常数	(220)
IV EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	(222)
V 标准电极电位表	(223)
VI 某些氧化还原电对的克式量电位	(227)
参考文献	(229)
索引	(230)

第一章 质点传递反应 及其对数浓度图

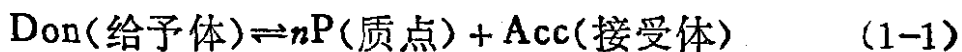
§ 1-1 给予体-接受体的相对强度

1-1-1 质点传递平衡

在溶液分析化学中,酸碱半反应,氧化还原半反应和络合反应可分别表示如下:



在此三类反应中都存在着一种粒子的传递,它们分别是质子(H^+)、电子(e)和配位体(L)。因此,从通用处理的观点出发,我们可把质子、电子和配位体称为质点。酸、还原剂和络合物,因其具有给出质点能力,称为质点的给予体;碱、氧化剂和金属离子因其具有接受质点的能力,称为质点的接受体。由于给予体和接受体之间存在着共轭关系,故称为共轭给予体-接受体。共轭对之间的反应为质点传递反应。共轭给予体-接受体的质点传递平衡可用下式描述:



该体系的平衡常数可表示为:

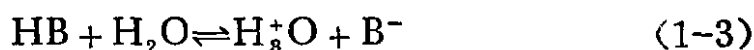
$$K_{acc} = \frac{[Acc][P]^n}{[Don]} = \frac{1}{K_{don}} \quad (1-2)$$

式中 K_{acc} 和 K_{don} 分别为接受体和给予体的形成常数。

接受体形成常数的大小表示了给予体的强度，它的倒数则表示了接受体的强度， K_{acc} 值越大，给予体强度也越大。给予体的强度也可以由它的形成常数 K_{don} 来确定， K_{don} 也是接受体形成常数之倒数，若 K_{don} 值小，则给予体就强，反之亦然。为了统一起见，我们采用 K_{don} 表示给予体和共轭接受体的强度。

1-1-2 给予体-接受体的相对强度

由于绝对强度的测量是极其困难的，因而习惯上是用另外一个共轭对作为参比。在水溶液中共轭酸碱对强度的测量是依据平衡



并以 H_3O^+/H_2O 体系为参比，式中 B^- 表示碱，HB 则表示它的共轭酸。

通常把水的浓度看作常数，且合并在平衡常数中，则该反应的平衡常数为：

$$K_B = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} = \frac{1}{K_{HB}} \quad (1-4)$$

式中 K_{HB} 和 K_B 分别为给予体和接受体的形成常数。酸越强，它的共轭碱就越弱，比 H_3O^+ 容易失去 H^+ 的酸都有比 1 小的相对形成常数 K_{HB} 。表 1-1 列出了部分共轭酸-碱强度的顺序。

列于表上部的那些酸最易失去质子，因而是最强的酸。共轭对 H_3O^+/H_2O 作为参比，并且人为指定 $\lg K_{H_3O^+}$ 值为 0。列于表底部的是 H_2O/OH^- 共轭对的 $\lg K_{H_2O}$ 值。这是因为水分子也可以像一种弱酸那样反应，而在以水作为溶剂时， OH^-

是可存在的最强的碱。

表 1-1 共轭酸碱对的相对强度

共轭酸碱对		$\lg K_{AB}$
↑ 共轭酸的 强度增加	$\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	-8
	HCl/Cl^-	-5
	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.12
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7.12
	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	12.36
	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	14.0
		↓ 共轭碱的 强度增加

用同样的方法可以求出氧化剂和还原剂的相对强度，即将一个氧化还原共轭对(Red/Ox)之间的电子转移与参比对 H_2/H^+ 之间的电子转移比较

$$\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}$$
$$K_{\text{Ox}} = \frac{[\text{H}^+][\text{e}]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{1}{K_{\text{red}}} \quad (1-5)$$

规定参比对的平衡常数 K_{red} 等于 1。由热力学关系知：

$$E_{\text{red}}^e = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{red}} \quad (1-6)$$

可见参比对的标准电位应为 0.0V。失电子倾向大于 H_2 的组分，其 K_{red} 将小于 1，或 $E_{\text{red}}^e < 0.0\text{V}$ ，因此应能还原 H^+ 为 H_2 ，从而具有负的标准电位。失电子倾向小于 H_2 的组分，其 K_{red} 将大于 1，且 $E_{\text{red}}^e > 0.0\text{V}$ 。表1-2列出了部分共轭氧化还原电对的相对强度。在表的顶端是最强的电子给予体，也就是具

表 1-2 共轭氧化还原电对的相对强度

共轭氧化-还原对		$E_{\text{red}}^{\ominus}(\text{V})$
↑ 共轭还原剂的强度增加	Li/Li ⁺	-3.045
	Ti ²⁺ /Ti ³⁺	-0.37
	Sn/Sn ²⁺	-0.136
	H ₂ /H ⁺	-0.000
	V ³⁺ /VO ²⁺	+0.361
	I ⁻ /I ₂	+0.54
	Pd/Pd ²⁺	+0.987
	Co ²⁺ /Co ³⁺	+1.84
		↓ 共轭氧化剂的强度增加

有最大负标准电位的最强的还原剂,而比 H₂ 弱的还原剂具有正的标准电位,但其共轭体却是比 H⁺ 更强的氧化剂。

同理,络合物的给予体相对强度亦能按照形成常数来衡量,形成常数 K_{ML} 的值越小,其失去配位体的倾向就越大.反之,形成常数大表明它为弱的配位体给予体. 例如: 共轭对 BaY²⁻/Ba²⁺ 和 CaY²⁻/Ca²⁺, 其 $\lg K_{\text{BaY}} = 7.8, \lg K_{\text{CaY}} = 10.7$. 由两个常数比较,可知 BaY²⁻是一个比 CaY²⁻ 更强的配位体给予体. 表1-3列出一些金属螯合物的形成常数,以接受和给

表 1-3 一些金属EDTA螯合物的相对强度

共轭MY—M对		$\lg K_{\text{MY}}$
↑ 共轭螯合物的强度增加	LiY ³⁻ /Li ⁺	2.8
	AgY ³⁻ /Ag ⁺	7.3
	MgY ²⁻ /Mg ²⁺	8.7
	CaY ²⁻ /Ca ²⁺	10.7
	ZnY ²⁻ /Zn ²⁺	16.3
	CuY ²⁻ /Cu ²⁺	18.8
	FeY ⁻ /Fe ³⁺	25.1
		↓ 共轭强度增加 金属离子的

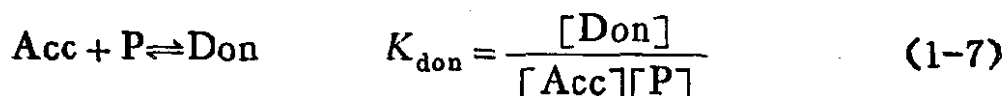
出(予)EDTA(Y^{4-})的倾向来表示其相对强度。

在以上所有情况中,给予体形成常数的大小表示了给予体和其共轭接受体的相对强度。

§ 1-2 单质点传递反应的通用处理

单质点传递反应即指质点传递数为1的反应。它包括一元酸碱、EDTA络合物和电子转移数为1的氧化-还原共轭对之间的平衡反应。上述反应是质点传递反应中比较普遍且有代表性的一类反应,本节将予以详细讨论。

单质点传递反应可用下式表示:



假设平衡时,溶液中接受体和给予体总浓度为 c_0 即:

$$[\text{Don}] + [\text{Acc}] = c_0 \quad (1-8)$$

代入(1-7)式可得:

$$K_{\text{don}} = \frac{[\text{Don}]}{[\text{Acc}][\text{P}]} = \frac{c_0 - [\text{Acc}]}{[\text{Acc}][\text{P}]}$$

整理得:

$$[\text{Acc}] = \frac{c_0}{1 + K_{\text{don}}[\text{P}]} \quad (1-9)$$

$$\text{同理可求得:} \quad [\text{Don}] = \frac{K_{\text{don}}[\text{P}]c_0}{1 + K_{\text{don}}[\text{P}]} \quad (1-10)$$

将(1-9)、(1-10)式两边同取对数可得:

$$\lg[\text{Acc}] = \lg c_0 - \lg(1 + K_{\text{don}}[\text{P}]) \quad (1-11)$$

$$\lg[\text{Don}] = \lg c_0 + \lg K_{\text{don}}[\text{P}] - \lg(1 + K_{\text{don}}[\text{P}]) \quad (1-12)$$

$$\text{令} \quad \lg[P] = -pP \quad (1-13)$$

为了解通用处理与氧化还原反应、酸碱反应和络合反应之间的对应关系,下面将讨论(1-11),(1-12),(1-13)式在不同反应中所采用的具体形式.

一、共轭酸-碱对的质子传递反应

质子传递反应可表示为:



$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{[P][Acc]}{[Don]} = \frac{1}{K_{don}} \quad (1-14)$$

即酸的离解常数 K_a 与 K_{don} 互为倒数,所以(1-11)~(1-13)式可变为:

$$\begin{aligned} \lg[B^-] &= \lg c_0 - \lg\left(1 + \frac{1}{K_a}[H^+]\right) \\ &= \lg c_0 + \lg K_a - \lg(K_a + [H^+]) \end{aligned} \quad (1-11a)$$

$$\begin{aligned} \lg[HB] &= \lg c_0 + \lg \frac{[H^+]}{K_a} - \lg\left(1 + \frac{1}{K_a}[H^+]\right) \\ &= \lg c_0 + \lg[H^+] - \lg(K_a + [H^+]) \end{aligned} \quad (1-12a)$$

$$\lg[H^+] = -pH \quad (1-13a)$$

二、络合反应

络合反应可表示为:



$$K_{\text{稳}} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[Don]}{[Acc][P]} = K_{don} \quad (1-15)$$

即：络合物的稳定常数与 K_{don} 相同，所以(1-11)~(1-13)式可变为：

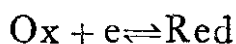
$$\lg[M] = \lg c_0 - \lg(1 + K_{\text{稳}}[L]) \quad (1-11b)$$

$$\lg[ML] = \lg c_0 + \lg K_{\text{稳}}[L] - \lg(1 + K_{\text{稳}}[L]) \quad (1-12b)$$

$$\lg[L] = -pL \quad (1-13b)$$

三、共轭氧化还原电对的电子传递反应

氧化还原电对的电子传递反应可表示为：



$$K_{\text{red}} = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][e]} = \frac{[\text{Don}]}{[\text{Acc}][P]} = K_{\text{don}} \quad (1-16)$$

即：氧化还原电对的电子传递平衡常数 K_{red} 与 K_{don} 相同，所以(1-11)~(1-13)式可变为：

$$\lg[\text{Ox}] = \lg c_0 - \lg(1 + K_{\text{red}}[e]) \quad (1-11c)$$

$$\lg[\text{Red}] = \lg c_0 + \lg K_{\text{red}}[e] - \lg(1 + K_{\text{red}}[e]) \quad (1-12c)$$

$$\lg[e] = -pe \quad (1-13c)$$

在实际应用中，我们可以从工具书上查到和在实验中测得的是电位 E ，所以可将(1-16)式做如下变换，从而求出 pe 与 E 的关系。

$$\text{由(1-16)式可得: } [e] = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]K_{\text{red}}} \quad (1-17)$$

将(1-17)式两边取负对数并乘以 $2.303RT/F$ 得：

$$\frac{2.303RT}{F} pe = \frac{2.303RT}{F} \lg K_{\text{red}} + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1-18)$$