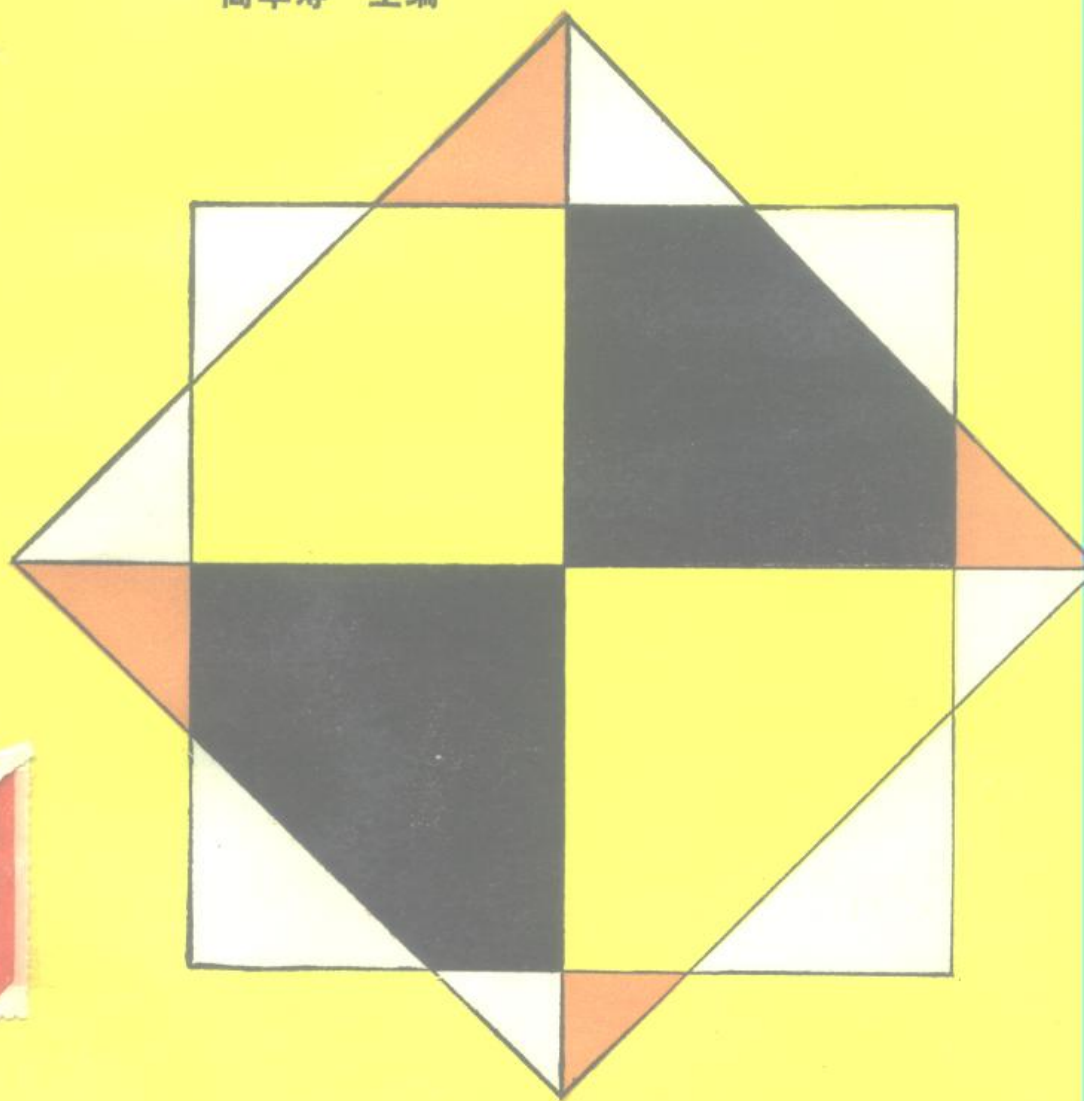


化学平衡 与滴定分析

高华寿 主编



高等教育出版社

化学平衡与滴定分析

高华寿 主编

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 提 要

本书系为配合高等工业学校分析化学教材而编写的参考书。书中将酸碱、配位、沉淀和氧化还原平衡用粒子转移的观点统一起来。在此基础上,对滴定分析中一些问题进行了深入的讨论,总结了滴定分析在这些方面发展情况。可供教师、学生和分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学平衡与滴定分析/高华寿主编. —北京:高等教育出版社,1995

高等工科学院校教学参考书

ISBN 7-04-005389-6

I. 化… II. 高… III. ①化学平衡-高等学校-教学参考资料②滴定-无机分析-高等学校-教学参考资料 IV. ①0642.4②0655.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 03265 号

高等教育出版社出版
新华书店总店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张7.5 字数 190 000
1996 年 1 月第 1 版 1996 年 1 月第 1 次印刷
印数 0001—2 104
定价 8.90 元

64.282
5

前 言

滴定分析是化学分析最基础的最重要的部分,应用也最广泛。由于滴定所采用的化学反应不同,可分为不同的滴定方法,并可应用许多仪器进行终点检测。虽反应不同、方法有异,但其基础是溶液中的化学平衡,考虑问题的方法也有不少的共同点。

本书力图将溶液平衡和滴定分析中带共同性的问题联系起来,进行比较探讨、追本溯源,融会贯通。作为教学参考书,希望能对读者稍有裨益。

本书共五章。第一章和第二章是基础,讨论溶液的化学平衡和定量处理溶液平衡的方法。后三章讨论滴定曲线方程和滴定误差。

由于篇幅有限,许多问题只能撮要处理、叙述,涉及不同见解亦未作评论。读者若需深入了解,可追索文献。

本书由高华寿主编,张志仲编写第一、二章,罗崇建编写第三、四、五章。

本书承中国纺织大学周增楠教授审阅,提出宝贵意见,谨此致谢。

由于编者知识和水平的限制,错误和缺点在所难免,希读者予以批评指正。

编 者

1994年7月于四川联大

目 录

第一章 溶液中的化学平衡	1
§ 1-1 溶液中主要的化学反应	1
一、不同的归类方式	1
二、不同粒子的授受平衡体系	3
§ 1-2 质量作用定律及平衡常数	4
一、离解常数和形成常数	4
二、热力学常数、浓度常数和混合常数	7
三、1:1 型、1:n 型和多核平衡	10
四、反应速度、催化反应与诱导反应	11
§ 1-3 溶剂的性质	16
第二章 溶液组成的定量讨论	20
§ 2-1 处理溶液平衡的方法	20
一、代数法	20
二、图解法	23
§ 2-2 多种粒子交换的平衡体系	35
§ 2-3 代数法和图解法的综合应用	39
一、酸碱溶液 pH 的计算	39
二、配合物体系中 pM 及其他组分的计算	47
三、沉淀饱和溶液中溶解度的计算	54
四、氧化还原体系中 φ 及 $p\varphi$ 的计算	58
§ 2-4 各类平衡综述	64
第三章 滴定曲线方程 (I)	69
§ 3-1 滴定反应和滴定反应常数	69
一、滴定反应	69
二、滴定反应常数 (K_t) 和条件滴定常数 (K'_t)	71
三、选择、使用平衡常数应注意的问题	76

四、滴定反应的分类	77
§ 3-2 稀释效应和溶液性质	79
一、稀释效应	80
二、溶液性质	81
§ 3-3 滴定曲线方程和滴定曲线	82
一、滴定曲线方程	82
二、滴定曲线	84
三、S 形滴定曲线和线性滴定曲线	86
§ 3-4 化学计量点(sp)和滴定反应的完全度 $\left(\frac{1}{X}\right)$	90
一、化学计量点(sp)	90
二、滴定反应的完全度 $\left(\frac{1}{X}\right)$	91
三、滴定反应完全度对 S 形滴定曲线和线性滴定曲线的影响	93
四、线性滴定曲线的线性范围	98
§ 3-5 缓冲容量(β)和锐度指数(η)	100
一、缓冲容量(β)	100
二、锐度指数(η)	101
三、化学计量点的锐度指数(η_{sp})和滴定反应的完全度 $\left(\frac{1}{X}\right)$	103
四、锐度指数的最大值 (η_{max}) 和滴定曲线的突跃点(t_p)	104
第四章 滴定曲线方程(II)	107
§ 4-1 1:1 型反应	107
一、沉淀滴定	107
二、配位滴定	110
三、强碱滴定弱酸	118
四、分步滴定	131
五、分别滴定	143
§ 4-2 非 1:1 型反应	160
一、NaOH 滴定 H_2A 求总量	160
二、沉淀滴定	162
§ 4-3 氧化还原反应	165
一、滴定曲线方程	166

二、化学计量点和滴定反应的完全度	169
三、滴定曲线	174
四、对 S 形滴定曲线的进一步讨论	182
第五章 滴定误差	187
§ 5-1 滴定误差及其定义式	187
一、滴定误差	187
二、滴定误差的定义式	189
§ 5-2 滴定误差的精确式	190
一、从滴定曲线方程导出	190
二、从终点溶液平衡关系导出	192
§ 5-3 导出滴定误差近似式的方法	201
一、通过比较略去较小的项	202
二、忽略滴定反应的逆反应的影响	203
三、以化学计量点的浓度代替终点的浓度	203
四、以化学计量点的体积代替终点的体积	205
§ 5-4 林旁误差公式	207
一、林旁误差公式是滴定误差的近似式	207
二、滴定分析的可行性判别式	208
三、林旁误差公式在各类反应中的应用	210
四、终点误差图	218
五、浓度对数图和林旁误差函数的对称性	222
§ 5-5 选择终点检测方法的原则	225

第一章 溶液中的化学平衡

§ 1-1 溶液中主要的化学反应

化学分析是利用各类化学反应将待测物转变为适当的形式,用精密而准确的方法测量体系的物理或化学性质的变化的分析法。所以,用于化学分析的化学反应必须是定量、准确和迅速的。

滴定分析是研究滴定过程中反应物质的变化,反应完成的程度,提高反应速度的措施及确定反应终点的方法等问题。滴定反应要求溶液中残留的待测物浓度应降至允许忽略的程度,其大小又取决于待测物的量(相对量和绝对量)和测量所要求的准确度和精密度。在常量(克量级)分析中,如被测组分的初浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应达到平衡后,其残留量应在 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 的反应,其平衡常数应 $\geq 10^3$; 对于 $A + B \rightleftharpoons C$ 的反应,其平衡常数应 $\geq 10^9 \sim 10^{11[1]}$ 。就是说,一个化学反应是否可用于滴定分析,取决于该反应的平衡常数和反应速度常数的大小。

如果不能满足上述要求,就应改变实验条件(温度、溶剂、pH等),使反应能迅速而完全地进行,或可使反应物或反应产物转变成配合物、沉淀等,使反应向着有利的方向进行。

其次,还应注意反应的机理。因有些反应是分步进行的,可能生成中间产物,发生副反应,给测定结果带来较大误差。

一、不同的归类方式

滴定分析中,根据所用化学反应类型的不同可分为:酸碱、配位、沉淀、氧化还原滴定等四大类。例如:

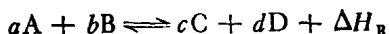
酸碱滴定反应 $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{中和}}$

配位滴定反应 $\text{AgNO}_3 + 2\text{Py}_{(\text{吡啶})} = [\text{Ag}(\text{Py})_2]\text{NO}_3 + \Delta H_{\text{生成}}$

沉淀滴定反应 $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3 + \Delta H_{\text{沉淀}}$

氧化还原滴定反应 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeCl}_2 + 14\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3$
 $+ 6\text{FeCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{反应}}$

由此可见,滴定反应可用一般式表示:



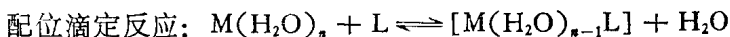
ΔH_{R} 代表反应热。所以,在滴定过程中溶液的化学性质,如酸度、(pH)、离子浓度 $[\text{pM}(\text{pX})]$ 、电极电位 $\varphi(\text{p}\varphi)$ 等,以及物理性质如热效应 (ΔH)、光学(吸光度 A 等)、电学(电位 φ 、电流 A 、电导 L 等)等性质变化,它们都遵循渐(量)变到突(质)变的规律,并可用滴定剂体积或反应的百分率与溶液性质变化的关系曲线,即滴定曲线来描述,由滴定曲线或其他方式确定的终点与化学计量点存在一定的误差,终点误差其大小首先取决于反应进行的完全程度,其次也受检测终点的方法的影响。

从上可知,各类化学反应间不仅存在不同的特性,也存在一定的共性,如用统一观点来认识和处理,可使计算更简单明了。例如,将酸碱、沉淀、配位和氧化还原反应看成是不同中心粒子和不同配位体 (H^+ 、 M^{n+} 、 L 或 e^-) 的配合,其平衡常数统称为稳定常数。即所谓配位学说^[2]。又如,一切化学反应均可看成是原子中价层电子的重排,用电子授受的观点来解释这四类反应,即所谓电子理论^[3]。凡能接受电子对的物质是酸(路易斯酸),凡能提供电子对的物质是碱(路易斯碱)。这样,酸碱反应的实质是通过共享电子对形成配位键的反应。由此可见,酸碱和沉淀反应与配位反应是极相似的。至于氧化还原反应可更明显地看出是通过电子的授受而进行的,它们之间的区别在于键合的电子是共享还是完全转移。

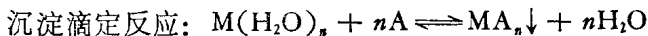
再有,这四类反应也可认为是各物质间进行不同粒子的交换或授受。例如酸碱滴定反应:



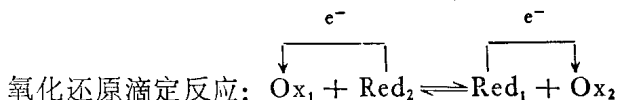
酸₁-碱₁和酸₂-碱₂为两个共轭酸碱对，它们之间交换(或授受)的粒子是 H⁺。H⁺ 转移方向决定于两个酸碱对的强弱。



它的实质是一个或几个溶剂分子被其他配位体所取代，直至完全取代生成 ML_n。L 可以是分子或带电的离子。水合金属离子常简写为 M，H₂O 和 L 都是 M 的配位体，L 取代的程度决定于 ML_n 的稳定性。



MA_n 不过是一种微溶性的配合物。沉淀的难易决定于沉淀的溶解性。



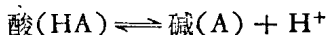
Ox₁-Red₁ 和 Ox₂-Red₂ 为两个氧化还原电对，在这里 Ox 为电子接受体，Red 为电子给予体，电子的转移方向决定于两个电对电位的高低。

由上可见，一切化学反应都可认为是一种粒子的给予和接受的交换过程，由于交换的粒子可以是 H⁺、L (或 A⁻) 和 e⁻，故组成不同的平衡体系；但其本质基本类似，都是两个半反应(平衡)组成的。

二、不同粒子的授受平衡体系

1. 酸碱体系

由布朗斯特 (J.N.Brönsted) 概念，酸是给出质子 (H⁺) 的物质(即质子给予体)，碱是能接受质子的物质(即质子接受体)。在一个酸碱反应中，每个共轭酸碱对中 H⁺ 的授受关系可表示为：



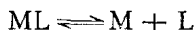
如:



在共轭酸碱对 (HA-A) 中只差 1 个 H^+ 。如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-HC}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，而 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 间则不是共轭酸碱对。

2. 配位体系

配合物是两种或多种较简单物质通过电子对给予-接受相配合的物质。配合物的中心离子是能接受配位体(L)的物质,中心离子通常是金属离子(M);配位体(L)可以是分子、离子或原子。它们之间的授受关系可表示为(略去离子电荷):



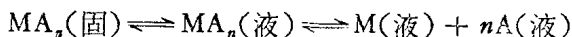
或



M-ML 与共轭酸碱对 A-HA 对应, M-ML_n 与 A-H_nA 对应,故可把酸类视为氢配合物。

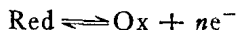
3. 沉淀体系

沉淀是溶液中有固相(微溶性)物质(MA_n)的平衡体系, MA_n-A 间的授受关系可表示为:

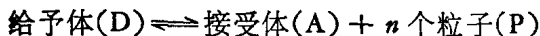


4. 氧化还原体系

在一个共轭氧化还原电对中,还原型(Red)是电子给予体,氧化型(Ox)是电子接受体,它们之间的授受关系可表示为:



可见,根据粒子的授受关系,上述四类平衡体系可用通式表示为:

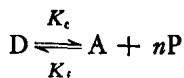


§ 1-2 质量作用定律及平衡常数

一、离解常数和形成常数

上述粒子授受平衡体系的平衡状态可用离解(或不稳定)常数

(K_c)和形成(或稳定)常数(K_f)表示:



即

$$K_c = \frac{[A][P]^n}{[D]}, \quad K_f = \frac{[D]}{[A][P]^n}, \quad K_f = \frac{1}{K_c} \quad (1-1)$$

它们只是从两个相反的方向来描述平衡体系。对于酸-碱 A-HA 体系, K_c 对应于 K_a 和 K_b ①, K_f 对应于 HA 或 A 的形成(或稳定)常数: $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$ 或 $HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$

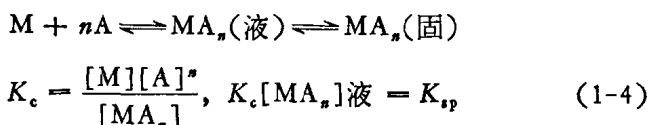
$$K_{HA}^H = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{1}{K_a} \quad \text{或} \quad K_A^{OH} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{1}{K_b} \quad (1-2)$$

对于配位体系, K_c 对应于 ML 的离解,(或不稳定)常数, K_f 对应于 ML 的形成(或稳定)常数 (K_{ML}):

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{1}{K_c}$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad K_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1-3)$$

对于沉淀体系, K_c 对应于 K_{sp} , K_f 对应于 K_{sp} 的倒数:



在一定温度下, $[MA_n](\text{液})$ 是常数, 常称为固有溶解度 (s_0), 故 K_{sp} 是代表沉淀 MA_n 溶解性的特征常数。

对于氧化还原体系, $Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + ne^-$

① 如 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$; $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, $K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$.

$$K_c = \frac{[\text{Ox}_1][e]^n}{[\text{Red}_1]}, \quad K_f = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][e]^n} \quad (1-5)$$

溶液的性质常用 pH、pM (或 pA)、 φ (p φ)表示。对于酸碱体系:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} = \lg K_{\text{HA}}^{\text{H}} + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]} \quad (1-6)$$

配位体系:

$$\text{pM} = \lg K_{\text{ML}} + \lg \frac{[\text{L}]}{[\text{ML}]} = \text{p}K_c + \lg \frac{[\text{L}]}{[\text{ML}]} \quad (1-7)$$

沉淀体系:

$$\text{pM} = \text{p}K_{sp} + n \lg [\text{A}] \quad (1-8)$$

氧化还原体系:

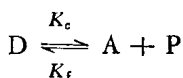
同样,设

$$-\lg [e] = \text{p}\varphi, \quad \text{p}\varphi^\ominus = \frac{1}{n} \lg K_c$$

由式(1-5)可得

$$\text{p}\varphi = \text{p}\varphi^\ominus + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1-9)$$

当 $n = 1$ 时,上面各类粒子(P)授受关系为



溶液性质用 $-\lg [\text{P}]$ 表示,则

$$\begin{aligned} -\lg [\text{P}] &= \text{p}[\text{P}] = \text{p}K_c + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{D}]} \\ &= \lg K_f + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{D}]} \end{aligned} \quad (1-10)$$

当 $n \neq 1$ 时,即



则

$$\text{p}[\text{P}] = \frac{1}{n} \text{p}K_c + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{D}]}$$

$$= \frac{1}{n} \lg K_f + \frac{1}{n} \lg \frac{[A]}{[D]} \quad (1-11)$$

二、热力学常数、浓度常数和混合常数

平衡常数对平衡态各组分之间的关系是一种精练的表达式,一般是从动力学出发,根据正、逆反应速度相等的质量作用定律得出的。然而只有通过热力学方法才能获得平衡常数更确切的物理意义,它与标准态的自由焓直接相关(参见式(1-13))。

关于热力学的详细讨论可参考物理化学或化学热力学有关内容,这里主要利用热力学原理说明反应处于标准态⁽¹⁾和非标准态下进行的程度,平衡常数与热力学函数间的关系,进一步了解各种平衡常数的物理意义。

对于任意恒温恒压下的可逆反应



若反应不是在标准态下进行,反应的自由焓变化 (ΔG) 为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (1-12)$$

或

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

式中, ΔG° 为该反应的标准自由焓变化, $\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ$, G° 代表组分的摩尔标准自由焓, Q 代表该反应各组分的活度商。

已知反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 即

$$\Delta G^\circ + RT \ln Q_{\text{平衡}} = 0$$

令

$$Q_{\text{平衡}} = K = \frac{\{C\}_{e,q}^c \{D\}_{e,q}^d}{\{A\}_{e,q}^a \{B\}_{e,q}^b}$$

则

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (1-13)$$

在 25°C 时, $-\Delta G^\circ = 8.314 \times 298 \times 2.303 \lg K = 5.706 \lg K$ (单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。可见, 每个化学反应的平衡常数 (K) 可由各组分

的标准自由焐计算。显然,此反应体系的 ΔG° 减少愈多,其平衡常数愈大,该反应就进行得愈完全。

对于能在化学电池中进行的化学反应,还可由电池的电动势与自由焐间的关系求平衡常数(K)。原电池在恒温恒压下作的最大功等于电池反应的自由焐降低,可逆电池反应的最大电功等于电池电动势(E_c)和所通过的电量(Q)的乘积,即

$$-\Delta G = E_c Q = nFE_c \quad (1-14)$$

这里, n 代表电池反应中转移的电子数, F 为法拉第常数 ($=9.649 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。当反应中所有物质都处于标准态 (25°C , 活度 = 1) 时, 电池电动势(E_c)为标准电势 E° , 式(1-14)变为

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ \quad (1-15)$$

$$\therefore 2.303RT \lg K = nFE^\circ \quad (1-16)$$

在 25°C 时,

$$\lg K = \frac{n \times 9.649 \times 10^4 E^\circ}{2.303 \times 8.314 \times 298} = 16.91nE^\circ = nE^\circ/0.0592 \quad (1-17)$$

应用于半电池反应, E° 即为标准电极电位。

由热力学函数标准自由焐和标准电位计算所得的平衡常数, 称为热力学常数, 也简称活度常数 (K)。

分析化学中经常使用浓度, 在许多情况下要考虑溶液中电解质的影响, 因此必须了解浓度(平衡)常数与热力学常数间的关系。由组分浓度(c_i)和活度($\{i\}$)间的关系^[1], $\{i\} = \gamma_i c_i$ (γ_i 为活度系数), 即可得浓度(平衡)常数 (K°)。对于化学反应



$$K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

令

$$K^\circ = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

则

$$K = K^{\circ} \frac{\gamma_c^c \gamma_d^d}{\gamma_a^a \gamma_b^b} \quad (1-18)$$

在很稀的溶液中, $\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_i = 1$, $K = K^{\circ}$ 。

其次,在实际测定中有些离子的活度可用电位计直接测得,如 H^+ 和 OH^- ,得混合(平衡)常数(K^m)。例如



$$K = \frac{\{H^+\}\{Ac^-\}}{\{HAc\}} = \frac{[H^+][Ac^-]\gamma_{Ac^-}}{[HAc]\gamma_{HAc}} = K^m \frac{\gamma_{Ac^-}}{\gamma_{HAc}} \quad (1-19)$$

在处理某些问题时采用混合常数 K^m 是比较方便的。在手册中常列有 I (离子强度) $= 0$, K 值即活度常数, $I = 0.1$ (或其他) 时 K 即 K^m 或 K^c 。

为了简便起见,在分析化学中一般处理平衡计算时,都忽略活度与浓度间的区别,即以溶液中各组分的平衡浓度代替活度,即 K 当成 K° ,在稀溶液中这样简化处理所产生的误差较小,能满足实际的需要。例如,一般缓冲溶液的 pH 即可近似处理,但标准缓冲溶液的 pH 就应采用 K 和离子活度。

K° 和 K^m 常因溶液中离子强度(I)改变而变化,特别是平衡体系有高价离子存在时,这种变化是很显著的(见图 1-1)。但在 $I =$

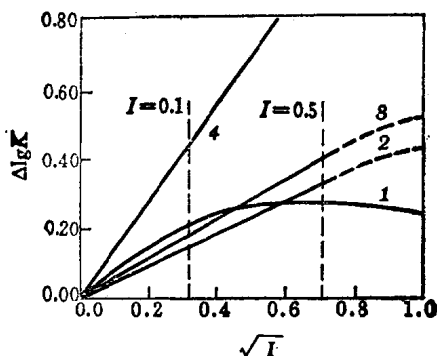


图 1-1 醋酸和磷酸的 K^c 与 I 的关系图^[1]

$$(\Delta \lg K = \lg K^c - \lg K)$$

曲线 1: HAc , 2: $H_2PO_4^-$, 3: $H_2PO_4^-$, 4: HPO_4^{2-}

0.1 ~ 1.0 范围内, K° 的变化相对而言是最小 (见图 1-2)。当 I 变化时, 利用此图可对平衡常数进行近似校正。

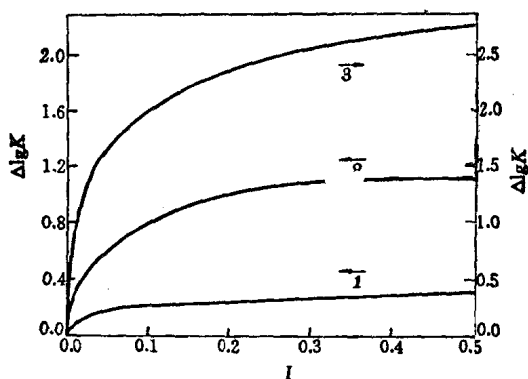


图 1-2 K° 与 I 的关系图^[11]

(设 $\gamma_{AB} = 1$)

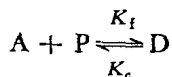
曲线 1: A^+B^- , 2: $A^{2+}B^{2-}$, 3: $A^{3+}B^{3-}$ 箭头指明
相关的纵坐标。 $\Delta \lg K$ 的意义同图 1-1

为了尽可能减少离子强度改变对平衡常数的影响, 在测量过程中常加入适量的 KCl 或 $NaClO_4$ 来控制离子强度, 使各组分的活度系数保持恒定。手册中注明了 I 值的平衡常数即是这样得到的, 此时采用该离子强度下的 K° 或 K^m 直接代入有关组分的平衡浓度也能得出正确结果。

平衡常数的测定, 有直接法、电位法、电导法、分光光度法等^[6], 关于常数的选用在第三章中将作较详细的讨论。

三、1:1 型、1:n 型和多核平衡

1:1 型的平衡, 如一元酸碱、简单配位、 MA 沉淀和单电子的氧化还原反应, 均可用一通式表示:



$$K_f = \frac{[D]}{[A][P]}, \text{ 或 } K_o = \frac{[A][P]}{[D]}$$