

第一章 引 论

§1-1 分析化学的任务和方法

一、分析化学的任务

分析化学是研究测定物质化学组成的各种分析方法及其有关理论的一门学科。它的任务主要有二：

(一)确定物质的化学组分(元素、离子或最简单的化合物)和各组分的相对含量(通常以百分含量表示)。前者属于定性分析的任务,后者属于定量分析的任务。

(二)物质的测定不仅要确定物质的化学组分,而且还要确定这些组分各以什么化合物或何种结构形式存在。这些是属于相分析的任务。例如,碳酸盐的分析,定量分析只需要确定它的 CaO 、 MgO 和 CO_2 的百分含量就够了。相分析还需要区别这些组分是以石灰石的形式存在,还是以菱镁矿或白云石的形式存在。又如硅酸盐中的 SiO_2 ,相分析还要知道它是以石英或是其他硅酸盐的形式存在。

二、化学分析的方法

化学分析的任务可以用不同的方法来完成,其中包括基于物质的物理性质的物理分析法,基于物质的化学性质和反应的化学分析法和基于物质的物理化学性质的物理化学分析法。结合物质的不同具体性质,又可分为若干具体分析方法。因此,要把“化学分析”和“化学分析法”两个不同含义的术语加以区别。本书主要

讨论与化学分析法有关的问题。

顺便指出：“物理化学分析法”与“物理化学分析”也不是一回事，后者是关于多组分（由分子、原子、离子所构成的）原子-分子物系的组成-性质的几何图形的科学。

§1-2 化学分析法的基本根据和反应类型

一、化学分析法的基本根据

化学分析法的各种具体分析方法都是以化学反应的性质及其规律为基本根据建立起来的。例如：



难溶物
难离解物
带色物
挥发性物
有特臭物
发光物

观察到某种反应产物的出现，可以确知待分析组分 X 的存在（定性分析）。根据‘定比定律’或‘定组成定律’，由测量反应产物 P 的量，或测量主要试剂 R 的消耗量（测量其溶液的体积乘以浓度），就可计算出待测组分 X 的量（定量分析）。

根据反应性质的不同，可以建立各种具体分析方法。

二、分析反应的类型

基于不同角度，分析反应可以分为以下几种类型：

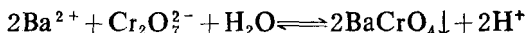
（一）基于反应实质分类

1. 离子与离子或极性分子之间的反应

（1）酸-碱反应（质子传递反应）



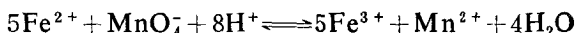
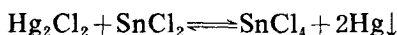
(2) 沉淀反应



(3) 络合反应（离子与极性分子的交换）例如：



B. 具有电子转移的反应——氧化-还原反应



(二) 基于反应的分析性能分类

1. 灵敏反应

在一定实验条件下，凡能在一定体积的试液中用以鉴定或测定尽可能少量物质的反应叫做灵敏反应；能鉴定或测定的物质的量越少，以及试液的许可稀度越大，反应的灵敏度越高。其中所用的主要试剂叫做灵敏试剂。

2. 选择性反应和专属反应

在一定实验条件下，凡能用以鉴定或测定很少几种（例如一、二种或二、三种）离子而不受其他共存离子干扰的反应叫做选择性反应；参与反应的离子越少就可以说选择性越好。所用的主要试剂叫做选择性试剂。如果只与一种离子反应而不受共存离子的干扰，则叫做该实验条件下该离子的专属反应，所用试剂叫专属试剂。

有机试剂在灵敏度与选择性方面起着极重要的作用。

3. 慢反应

根据化学分析法的要求，当试剂溶液与试液混合后，化学反应应当瞬即发生，而且很快达到平衡。对于一般离子结合的反应来说，除极少数反应速率较小外，大多数是能满足这一要求的。氧化-还原反应和分子反应（包括许多有机化合物的反应）中时常会遇

到缓慢的反应。有不少氧化-还原反应是迅速的,但也有许多氧化-还原反应是缓慢的或是无限慢的(见第五章)。

化学计量反应缓慢,一方面可能成为在分析中应用的一个严重障碍(特别是在滴定分析中)另一方面,利用这种现象有时反而能达到某种分析目的。

§1-3 化学分析对反应的要求, 实验条件

一、对分析反应的要求

每种具体的分析方法,对化学反应都有其特定的要求,这在有关的章节再讨论。但是,它们也有共同的要求,这就是上面所说的与灵敏度和选择性有关的要求。另外还有一个反应速度方面的要求。这些当然首先决定于反应的本性,但是,实验条件也起着重要的作用,有时甚至起着关键性的作用。

二、进行分析反应的基本实验条件

(一)最常考虑的实验条件

最常考虑的基本实验条件有温度、溶液的 pH 值、分析液和试剂溶液的浓度和用量、加入试剂速度和顺序、进行反应的时间等等。它们对于反应速率、平衡方向、反应产物的性质以及试剂本身,都有不同程度上的影响。此外,如催化剂和掩蔽剂的使用以及观察或测量方法的差别等等的影响也需加以考虑。这些实验条件集中到一个具体反应上,有时是相辅相成的,有时也会发生不利的矛盾。

(二)选择实验条件的原则

安排实验条件,一方面要从反应本身考虑,例如吸热反应或放热反应等;再则要从反应物和反应产物的性质来考虑,如溶解度、

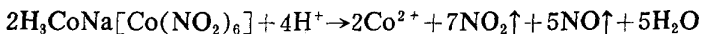
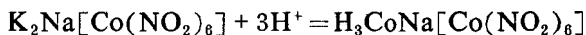
稳定性等等。要注意副反应的发生。有利的实验条件也要做到恰到好处，程度不够深固然达不到预期的效果，太过了有时反会将有利因素变为不利因素。例如，大过量沉淀剂的盐效应和络合物形成等，都会抵消降低沉淀溶解度的同离子效应而成为增大溶解度的不利因素。

(三)选择实验条件举例^[26上册]

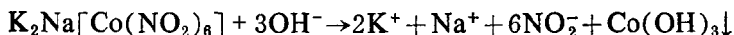
1. 用钴亚硝酸钠鉴定 K^+ 离子



反应应当在弱酸性溶液 ($HAc-Ac^-$ 缓冲体系) 中进行。酸性太强时,沉淀被破坏,因为 NO_2^- 是碱(弱酸盐):

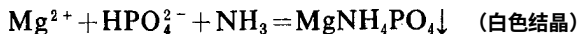


如果溶液 $pH > 7$, 则将生成 $Co(OH)_3$ 沉淀。强氧化剂能氧化 NO_2^- , 而强还原剂则将 Co^{3+} 和 NO_2^- 还原, 因而需要加入过量的试剂以补偿损失。



在较稀溶液中易成亚稳定过饱和溶液而不能立即析出沉淀。用玻璃棒摩擦试管壁可以促进沉淀的析出。将溶液稍加热, 有利于结晶形沉淀的形成。由于沉淀不能很快出现, 应等一些时候才能做出 K^+ 离子是否存在的结论。

2. 在 NH_4Cl 和 NH_3 存在下用 Na_2HPO_4 鉴定 Mg^{2+}



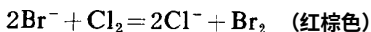
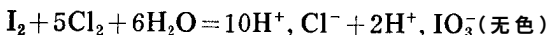
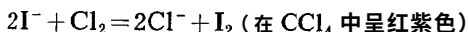
NH_4Cl 的加入是为了调整 NH_3 的碱性, 防止 $Mg(OH)_2$ 的沉淀, 同时提供 NH_4^+ 离子。但如 NH_4Cl 过量太多反会因形成络合物 $(NH_4)_2[MgCl_4]$ 而妨碍沉淀。

形成亚稳定过饱和溶液及其处理方法与例 1 相似。

3. 用分级氧化法检出混合溶液中的 Br^- 和 I^- 。

先加入少量不混溶的有机溶剂 CCl_4 或 C_6H_6 (沉于试管中溶液底部) 反应产物被萃取到有机层显特征颜色。氧化剂氯水必须在不断摇动试管的条件下慢慢滴入, 否则就会由于产生副反应而招致失败。

反应顺序如下:



强还原剂, 如 S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等有干扰, 因为它们先与氯水作用, 增加氯的消耗。

总之, 实验条件的选择并不是很简单的, 因为一些实验条件往往相互关联而不是孤立地起作用。若想能够正确地选择实验条件, 必须熟悉有关物质的化学性质和重要物理性质, 以及主要反应和可能发生的副反应等。这里所列举的仅仅是几个示例, 通过以后各章节的学习才能深入地理解和熟练地掌握选择实验条件的知识。

三、干扰分析反应的常见因素及其排除

在化学分析中, 对于分析反应的干扰有两种主要情况:

(一) 妨碍反应的进行

这主要是由于实验条件不合适造成的, 使反应不能进行到预期的程度, 甚至不能进行, 其中氢离子的影响是最重要的, 络合剂以及缓冲剂的存在都有不同程度的影响。

(二) 对反应产物性质的影响

在反应进行过程中, 如存在干扰物质, 就可能对反应产物不便

于辨认，或者使反应产物不能进行化学计量测定等。例如，在定性鉴定中，干扰离子产生与待测离子颜色相似的沉淀，以致鱼目混珠，不能做出正确结论。深色沉淀固然容易掩盖浅色沉淀，浅色沉淀也能冲淡深色沉淀，这主要都要看主要产物与干扰产物的比例如何而定。至于在定量测定中，任何能混入反应产物（例如重量测定法中的沉淀）中的杂质，以及消耗滴定剂的局外物质，都能使分析反应不能进行化学计量的测定。

排除干扰的办法通常不外乎两种：分离（把干扰物先分离出去或把待分析物从干扰物中分离出来，有单个组分的陆续分离，也有成组的分离）（见第六章）和掩蔽（使干扰物失去干扰反应的能力）（见第七章）。

§1-4 摩尔、原子量、分子量及浓度^[7]

一、摩 尔

摩尔定义为一个体系的物质的量。如果该体系所含物质的基本单元的数目与 0.012 千克碳-12（即 ^{12}C ）的原子数目相等时，叫做 1 摩尔。根据确定的实验工作，已知 0.012 千克 ^{12}C 中含有 6.022×10^{23} 个 ^{12}C 原子，这个数目叫做亚佛加德罗数。因此，摩尔又可定义为专定单位的亚佛加德罗数。如果一个体系所含物质的基本单元的数目为 6.022×10^{23} 个时，叫做 1 摩尔。上面所指的基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

二、原 子 量

元素的原子是非常小的、用肉眼看不见的颗粒。根据实验测定，一个氢的原子平均质量只有 1.68×10^{-24} 克，一个氧原子的

平均质量只有 2.67×10^{-23} 克。如果用克来做原子的质量单位,运算起来是很不方便的。为此,国际原子量委员会选定碳的一种同位素 ^{12}C 的原子质量作为标准,把元素的原子量定义为该元素 1 摩尔质量对 ^{12}C 1 摩尔质量 $\frac{1}{12}$ 的比值。根据这个定义,原子量只是一个相对比值,是没有单位的数量。

根据上述摩尔和原子量的定义,我们可以知道, 12 克 ^{12}C (即 1 摩尔 ^{12}C 的质量)含有 6.022×10^{23} 个 ^{12}C 原子,那么,任何元素的原子量以克为单位时,一定也含有 6.022×10^{23} 个原子。因此, 1 摩尔任何元素的原子的质量应等于该元素的原子量以克为单位,这份质量叫做该原子的摩尔质量。例如,氢原子的摩尔质量为 1.0079 克,氧原子的摩尔质量为 15.9994 克。

三、分子量

分子不论是单质分子还是化合物分子,都是由相关元素的原子组成的。既然原子的质量是由原子量来衡量,那么分子的质量当然也应选用同样的标准,也就是说,分子量等于分子中所含各原子的原子量总和。

同样可以推理,既然 1 摩尔任何元素的原子的质量等于该元素原子量以克为单位,那么 1 摩尔任何分子的质量也应等于该物质的分子量以克为单位。这份质量叫做该分子的摩尔质量。例如, H_2 的摩尔质量为 2.0158 克, O_2 的摩尔质量为 31.9988 克。

四、式量

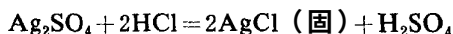
当一种物质不以各别的分子存在时,或是当怀疑关系到它特有的聚合程度时,可以使用术语式量。例如离子型化合物 NaCl , NaOH , CuSO_4 等,无论是晶体状态或在溶液中都含有独立的电

中性分子，因此习惯上用式量表示这些物质的总组成。

所以 $\text{NaCl}=58.5$ 不是食盐的分子量，而只能称为食盐的式量。对于只能有化学式的化合物而言，摩尔的概念也一样能够应用。可以把食盐的化学式（或简式） NaCl 作为一个基本单元，1 摩尔 NaCl 就是 6.022×10^{23} 个 Na^+ 和 6.022×10^{23} 个 Cl^- 的合体，摩尔质量等于 58.5 克/摩尔。

五、克当量

在化学反应中，参加反应各反应物之间的克当量数应彼此相等。在没有氧化和还原的反应中，一摩尔质量氢原子（1.0079 克）被采用做为参考的标准，于是一种物质的克当量定义为它与任何化合物中一摩尔质量氢原子反应的重量。在反应



中，一摩尔 Ag_2SO_4 包含两个当量，因为它的一摩尔与两摩尔 HCl 反应。 Ag_2SO_4 的克当量为

$$311.8 \frac{\text{克}}{\text{摩尔}} \times \frac{1 \text{ 摩尔}}{2 \text{ 当量}} = 155.9 \frac{\text{克}}{\text{当量}}$$

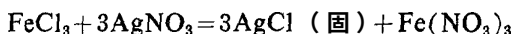
用通式表示应为

$$\text{克当量} = \frac{1 \text{ 摩尔质量的物质}}{n}$$

$$\text{或 } n = \frac{1 \text{ 摩尔质量的物质}}{\text{克当量}}$$

在非氧化-还原反应中， n 为反应中得失 H^+ 数，亦即该反应物的当量数。

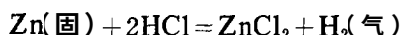
在下面反应中一摩尔 FeCl_3 是三个当量



因为一摩尔 FeCl_3 与三摩尔 AgNO_3 反应，而这些 AgNO_3 可与三摩尔 HCl 反应。如果反应不包括含氢化合物，可以照此类推。

在酸-碱反应中，有时不是所有有效氢原子都反应，在这种情况下，每摩尔的当量数决定于参加反应的氢原子数。例如一摩尔 H_3PO_4 分别与一摩尔和二摩尔 NaOH 反应时，则每摩尔的当量数分别为一和二。

在氧化-还原反应中，每摩尔氧化剂或还原剂的当量数，应当是氧化剂或还原剂氧化数的升高或氧化剂或还原剂降低值。在下面反应中



二摩尔氯化氢与一摩尔锌反应，氯化氢里的氢原子的氧化态从 +1 变到 0，其氧化数的降低值为 1，每摩尔 HCl 的当量数为 1。所以在氧化-还原反应中一种物质的氧化数改变为 1 个单位值时定义为一当量。其通式可以写为

$$E = \frac{1 \text{ 摩尔质量的氧化剂或还原剂}}{n}$$

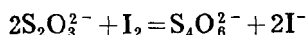
或

$$n = \frac{1 \text{ 摩尔质量的氧化剂或还原剂}}{E}$$

式中 E 为氧化还原克当量， n 为氧化剂或还原剂的氧化数变化值，亦即氧化剂或还原剂的每摩尔当量数。在下面反应中，

氯化铁被还原为氯化亚铁， 的氧化态由 改变为 + ，亦即

每摩尔当量数为 1。应当指出，由于氧化-还原反应是很复杂的反应，只能根据确定的反应式才能确定。该反应中氧化剂或还原剂每摩尔的当量数例如在硫代硫酸盐离子被碘氧化的反应中，



硫的氧化态从 +2 改变为 +2 $\frac{1}{2}$ ，硫的氧化数变化值为 0.5。每摩尔 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 中含有 4 个硫原子，该氧化剂的当量数应为 $4 \times 0.5 =$

2. 应当重新强调, 不能专定一种物质的当量, 除非所涉及的反应也同样被专定。

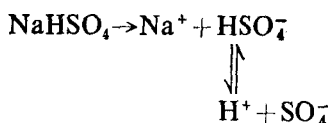
六、浓度

很多化学反应是在溶液中进行的, 研究这类反应, 必须知道溶液的浓度。溶液的性质与浓度有密切关系。因此, 如何表示浓度对研究溶液有着重要的意义。表示溶液浓度的方法有很多, 我们只谈几种最常用的容量浓度表示方法。

容量浓度表明每升溶液中溶质的量。如果所表明的是每千克溶液中溶质的量, 叫重量浓度, 它经常用于物理化学中, 我们这里暂不讨论 [参看 §(9)-7]。通常不加容量或重量字样的就是指的容量浓度。

摩尔浓度、式量浓度和当量浓度都是容量浓度, 其意义如下:

(一) 摩尔浓度 在一升溶液中所含溶质的摩尔数(克分子数), 叫做摩尔浓度, 符号为 M 。在某些分析化学教材和文献资料中, 还经常使用式量浓度 (符号为 F)。式量浓度是指 1 升溶液中所含溶质的克式量数。如果克式量用摩尔来表述时, 这两种浓度的涵义是一致的, 但是, 在实际应用中却有区别。在溶液平衡中, 为了避免溶液中离子或分子的起始浓度和达到平衡后的浓度之间的混淆, 我们常用摩尔浓度表示化学反应中的平衡浓度, 用式量浓度表示制备溶液的总浓度 (分析浓度)。例如, NaHSO_4 的式量为 120 如果一升溶液中溶有 12 克的 NaHSO_4 , 该溶液的总浓度为 $0.1 F$ 。由于 NaHSO_4 是强电解质, 在溶液中全部离解为 Na^+ 和 HSO_4^- , 而 HSO_4^- 又部分离解为 H^+ 和 SO_4^{2-} , 当到达平衡时其反应式为



因此,在溶液中, Na^+ 的平衡浓度为 $0.1M$; H^+ 和 SO_4^{2-} 的平衡浓度从实验测得为 $0.034M$, HSO_4^- 的平衡浓度则为 $0.1 - 0.034 = 0.066M$.

(二)当量浓度 在每升溶液中所含溶质的克当量数,叫做当量浓度,符号为 N 。正如前面所指出的,任何一种物质的当量,决定于该物质所参加的具体化学反应。因此,在计算一种溶液的当量浓度时,我们必须了解该溶液中有关物质所参加的反应,否则,对当量或当量浓度的计算就会发生混乱。

§1-5 摩尔在滴定分析中的应用

在滴定分析法的计算中使用当量和当量浓度已经行之很久。这种计算,在主要反应物的当量已知的情况下是很方便的。因为在任何反应的化学计量点时,溶液中参加反应的溶质的克当量数是相等的(所以叫做‘等当点’)。

设 N_1 为第一种溶液的当量浓度, N_2 为第二种溶液的当量浓度,如果将 V_1 毫升的第一种溶液和 V_2 毫升的第二种溶液混合在一起,恰好使两种溶液中的溶质反应完全而无剩余,则溶质在溶液中的克当量数必相等。第一种溶液中溶质的克当量数 $= \frac{V_1}{1000} \times N_1$ 。

第二种溶液中溶质的克当量数 $= \frac{V_2}{1000} \times N_2$, 于是 $\frac{V_1}{1000} \times N_1 =$

$$\frac{V_2}{1000} \times N_2$$

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (1-1)$$

由于 $\frac{V}{1000} \times N = \text{克当量数}$, 而 1 克当量等于 1000 毫克当量, 所以 $\left(\frac{V}{1000} \times N\right) \times 1000$ 是毫克当量数, 即 $N_1 V_1 = N_2 V_2 = \text{毫克当量数}$ 这个关系式不仅适用于酸碱反应, 沉淀反应, 氧化还原反应, 而且也适用于溶液的稀释。

自从摩尔一词被赋予了新的涵意之后, 人们很自然提出这样一个问题, 在分析化学, 能否使用摩尔和摩尔浓度代替当量和当量浓度或并用? 答案应当是完全肯定的, 因为物质的摩尔质量是该物质当量的简单整数倍数, 所以同一物质的当量浓度是其摩尔浓度的同样倍数,

$$N = m M$$

$$m_1 M_1 V_1 = m_2 M_2 V_2 = \text{毫克当量数} \quad (1-2)$$

式(1-2)表面上看不到 N , 实质上还是一样。例如在 Fe^{2+} 的酸性溶液中, 用 KMnO_4 进行直接滴定。设 Fe^{2+} 的摩尔浓度为 $M_{\text{Fe}^{2+}}$, 体积为 $V_{\text{Fe}^{2+}}$; KMnO_4 的摩尔浓度为 M_{KMnO_4} , 达到等当点时用去 KMnO_4 的体积为 V_{KMnO_4} 。这是一个氧化还原反应, 其反应式为

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{KMnO}_4 + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{K}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1-3)$$

从式(1-3)得到



因此,

$$N_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} = 1 M_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} = \text{Fe}^{2+} \text{ 的毫克当量数}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = 5 M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = \text{KMnO}_4 \text{ 的毫克当量数}$$

在等当点时, $N_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} = N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}$

$$\text{所以} \quad 1 M_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} = 5 M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \quad (1-4)$$

如果我们将式(1-3)与式(1-4)进行比较, 就不难发现式(1-4)中等式两边系数之比恰好是式(1-3)中有关反应物计量系数的反比。因

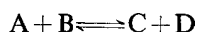
此，我们只要列出相应的化学反应式，就可将摩尔浓度代入式（1-2）进行计算。事实上，我们计算当量或当量浓度时，也必须知道有关物质的具体化学反应式。

前面已经讲到，物质的当量是随着反应的情况的改变而改变的，所以配制标准溶液时，在标签上注明其当量浓度（ N ）时，也应注明其摩尔浓度（ M ）。这样，我们可以结合具体情况使用摩尔和摩尔浓度或使用当量和当量浓度进行计算。

§1-6 化 学 平 衡

一、平 衡 公 式

化学平衡定律即质量作用定律。在下面简单化学反应中：



当 $\frac{[C][D]}{[A][B]}$ 的比率达到某一常数时，这个反应即达到了平衡（在一定温度下）。平衡数学表达式为

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

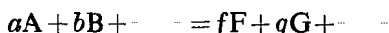
方括弧中的字母代表反应物和产物的摩尔浓度， K 是平衡常数。此式可以使人能确定体系平衡后改变任何一个反应物浓度所产生的效应。假定此反应式达到平衡后再加入 A ，这将增大 A 的浓度， $\frac{[C][D]}{[A][B]}$ 的比值就小于 K ，原来的平衡被破坏反应由左向右进行的速度大于由右向左进行的速度，从而，增大 $[C]$ 和 $[D]$ 并降低 $[A]$ 和 $[B]$ ，直到比率的平衡值复为 K 为止。

由这个定律所确定的这种效应，与吕·查德里原理确定的定性说明是一致的。吕·查德里原理一般是这样表述的：如果一种体系已经达到平衡，若改变任何一种可以影响其平衡的条件，则体系向阻碍其回复原平衡并将这种改变的效应减至最低的方向移动。

从吕·查德里原理我们知道，如果平衡存在于上述反应的反应物与产物之间，并试图增大任何一种组分的浓度，则平衡将向把这种改变减至最小的方向转移。这就是，如果我们试图增加 A 或 B 的浓度，则反应将由左向右进行以减少这种增加；如果增加 C 或 D 的量，则反应由右向左进行。

此化学平衡定律能用于计算平衡后反应物和产物的浓度。

用通式表示可写为：



平衡公式为

$$\frac{[F]^f [G]^g \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = K$$

结合具体反应，由此定律可以导出弱酸、弱碱的离解常数，沉淀的溶度积，络合物的不稳定常数（或稳定常数）以及氧化还原反应的平衡常数等。

二、用浓度计算的限制^[25]

根据化学平衡定律进行计算时，只有在极稀水溶液中或在适当浓度的非极性或弱极性溶剂的溶液的平衡中，才能用离子的平衡浓度进行计算。在极性和电解质溶液中，由于离子（包括反应体系局外离子）的电荷以及溶剂分子的极性，都以静电作用阻碍离子的运动，从而产生了偏差，必须用活度（ α ）代替浓度进行计算。活度（ α ）与浓度（ c ）之间的关系如下： $\alpha = f \cdot c$

式中 f 是给定物质质点与周围介质相互作用的比例系数，叫做活度系数。它经常小于 1，而且只有在溶液无限稀释的条件下，离子间的引力近于零时，活度系数才等于 1，因而

$$\alpha \approx c$$

水溶液中一定电解质（或离子）的活度系数与其中所有离子的

浓度和所带电荷有关。离子活度与溶液中这些因素的关系可用离子强度 (μ) 来表示, 后者在数量上等于溶液中每一种离子所带电荷 (z) 的平方与其摩尔浓度 (克离子/升) (c) 的乘积的总和的一半:

$$\mu = \frac{1}{2} (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2 + z_3^2 c_3 + \cdots + z_n^2 c_n)$$

或

$$\mu = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

不带电荷的未离解分子不包括在计算式中。

表 1-1 离子活度系数平均近似值与离子强度的关系

活度系数 离子强度	离子	离 子					
		一价离子	二价离子	三价离子	四价离子	H ₃ O ⁺ 离子	OH ⁻ 离子
1×10 ⁻⁴		0.99	0.95	0.90	0.83		
2×10 ⁻⁴		0.98	0.94	0.87	0.77		
5×10 ⁻⁴		0.97	0.90	0.80	0.67		
0.001		0.96	0.87	0.73	0.56	0.98	0.98
0.002		0.95	0.82	0.64	0.45	0.97	0.97
0.05		0.93	0.74	0.51	0.30	0.95	0.95
0.01		0.90	0.66	0.39	0.19	0.92	0.92
0.02		0.87	0.57	0.28	0.12	0.90	0.89
0.05		0.81	0.44	0.15	0.04	0.88	0.85
0.1		0.76	0.33	0.084	0.01	0.84	0.81
0.2		0.70	0.24	0.041	0.003	0.83	0.80
0.3		(0.66)	(0.21)	0.032	—	—	—
0.5		0.62	0.15	0.014	—	—	—

在电解质的水溶液中, 当离子强度 $\mu < 10^{-4}$ 时, 离子活度系数 f 接近于 1。

例 1 确定 0.0055M HCl 溶液的 pH 值 ($t = 25^\circ\text{C}$)

解 (1) 计算时不考虑 H⁺ 离子的活度

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] = -\log 0.0055 = -\log 5.5 \times 10^{-3} \\ &= 3 - 0.74 = 2.26 \end{aligned}$$

(2) 考虑活度

首先确定溶液的离子强度：

$$\mu = \frac{1}{2}(1^2 \times 0.0055 + 1^2 \times 0.0055) = 0.0055$$

与此相应的活度系数 $f = 0.92$ [表 1-1]

所以， $a_{H^+} = 0.0055 \times 0.92 = 5.06 \times 10^{-3}$

$$pH = -\log(5.06 \times 10^{-3}) = 3 - 0.704 \approx 2.3$$

这与不考虑离子强度影响时的差异为

$$2.30 - 2.26 = 0.04$$

如果 H^+ 离子和 OH^- 离子浓度的变动在 pH 3-11 的范围以内, 就可以按浓度计算。

我们进行计算的目的, 主要在于说明如何考虑问题以及选择解决问题的条件, 从而起到一些示范作用, 而不在于追求计算结果的准确度。在一般实际化学分析工作中, 对准确度的要求是有限度的。为了简化计算, 有时用浓度代替活度来进行, 往往也能得到满意的结果。事实上, 数据表中所列的常数值大多数都是离子强度相当于零的热力学常数值; 近年来, 有许多数值是适用于离子强度等于 0.1 的 (也有少数大于 0.1 的)。然而介质的离子强度都不是固定不变的, 不可能随时都能掌握所用介质的离子强度。更有甚者, 同一物质的数值, 由于来源的不同, 往往出入很大, 甚至差到几个数量级, 使用时产生矛盾。基于这些情况, 我们在计算时就应该结合自己工作的目的和要求, 分清主次, 实事求是地进行考虑。

§ 1-7 化学分析中的误差和准确度 [26下册; 2; 30]

随着科学和技术的日益发展, 化学分析的方法也不断得到改进和完善, 但是由于某些主观和客观的因素, 即使是经验丰富、操作熟练的分析工作者, 用最恰当的分析方法和仪器, 对同一试样进