

## § 3-2 质子转移反应类型的滴定

Bronsted酸碱理论认为酸碱反应的实质是质子的转移。与生成反应相同之处是强酸强碱反应生成水与沉淀形成反应相同，离子积型 $K_w = [H^+][OH^-]$ 。强酸（碱）滴定一元弱碱（酸）是一元弱酸（弱碱）的生成反应，与络合形成反应相似。

不同点：（1）水是强酸强碱滴定的产物，是溶剂，酸碱滴定体系总是隐含着在滴定前已进行了一步强酸强碱滴定；（2） $H_2O$ 是两性物质，凡两性物质均要考虑既得质子又失质子。

# 一 . 质子平衡条件及[H<sup>+</sup>]的计算

## 1 . 质子平衡条件

将在溶液中大量存在并参与质子得失的物质称为参考水准，将其得质子产物的平衡浓度乘以相应得到的质子数写在等式的左边，将其失质子产物的平衡浓度乘以相应失去的质子数写在等式的右边。

例



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的质子条件是 HCl 滴定 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 NaHCO<sub>3</sub> 至 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的化学计量点的质子条件，即  $c_{\text{H}^+} - 2c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0$  时的质子条件：

滴定至第二计量点前：

$$c_{\text{H}^+} - 2c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

或  $c'_{\text{H}^+} - c_{\text{NaHCO}_3} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ,

其中  $c'_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

HCl 滴定 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 至 NaHCO<sub>3</sub> 计量点前  $c_{\text{H}^+} - c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \neq 0$  的质子条件：

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]$$

利用质子条件式可得到 [H<sup>+</sup>] 与分析浓度的关系：

平衡浓度均用  $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \delta_i$  代入，得到四次方程式，用计算机可解各滴定点的 [H<sup>+</sup>]，并可绘制出滴定曲线。

写质子条件时注意：

(1) 均有 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ ，而无参考水平项

(2) 有强酸、碱存在时，要考虑物料平衡



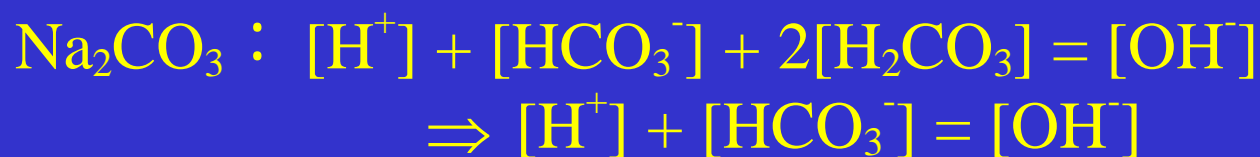
(3) HA-A<sup>-</sup>体系



## 2. $[H^+]$ 的近似计算

考虑允许误差不大于 2.5% 时允许舍弃的界限。

(1) 参照参考水平，将得失质子数最少的组分保留，这样得质子组和失质子组至多只剩下两项。



(2) 在剩下的两项中，相差 20 倍时可舍弃小项。



即酸碱不太弱时忽略水，舍去强酸或强碱项。

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} > 20K_{a_2} \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} > 20K_{b_3} \quad [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$(3) \quad c \frac{K_{b_1}}{K_{b_1} + [\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = c \frac{K_{a_1}}{K_{a_1} + [\text{H}^+]}$$

$$c > 400K_{b_1}, \text{ 忽略 } K_{b_1}$$

$$\text{则 } [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b_1}}$$

$$c > 400K_{a_1}, \text{ 忽略 } K_{a_1}$$

$$\text{则 } [\text{H}^+] = \sqrt{cK_{a_1}}$$

小结：

若  $c = 0.01$   $c > 20K_a$  则  $K_a < \frac{0.01}{20} = 5 \times 10^{-4}$

$c > 400K_a$  则  $K_a < \frac{0.01}{400} = 2.5 \times 10^{-5}$

即  $K_a < 5 \times 10^{-4}$  忽略同组中 $[H^+]$ 项

$K_a < 2.5 \times 10^{-5}$   $[H^+] = \sqrt{cK_a}$

同理  $K_b < 5 \times 10^{-4}$  忽略同组中 $[OH^-]$ 项

$K_b < 2.5 \times 10^{-5}$   $[OH^-] = \sqrt{cK_b}$



例 计算 0.05 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中的 pH 值。



解：  $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

$c > 20K_{a_1}$  , 舍去 $[\text{H}^+]$  ;  $c > 20K_{b_1}$  , 舍去 $[\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$c \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}} = c \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}}$$

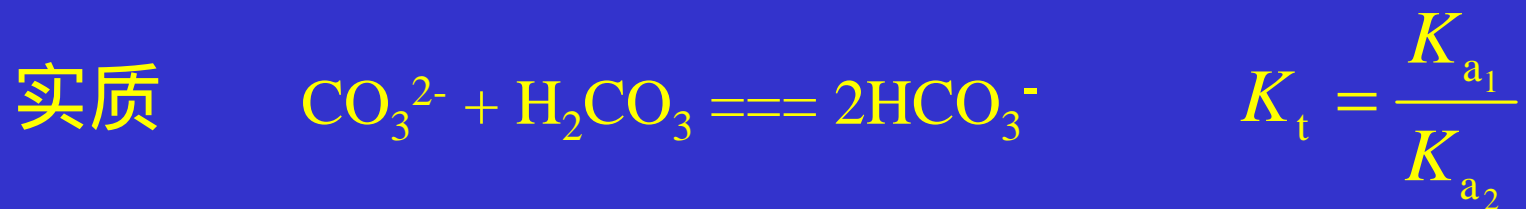
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = 6.3 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.20$$

相当于NaOH滴定H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$[\text{T}'] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{D}'] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$



$$\begin{aligned}
 [\text{D}']_{\text{eq}} &= [\text{T}']_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \\
 &= \sqrt{\frac{c_{\text{NaHCO}_3}^2}{K_t}} = \frac{c}{(K_t)^{1/2}} = \frac{0.05}{\left(\frac{5 \times 10^{-7}}{8 \times 10^{-11}}\right)^{1/2}} = 6.32 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a_2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 8 \times 10^{-11} \times \frac{0.05}{6.32 \times 10^{-4}} = 6.33 \times 10^{-9}$$

例 求 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的  $[\text{H}^+]$ 。  
 $K_{a_1} = 8 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a_2} = 1 \times 10^{-4}$

$$(1) \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + \cancel{2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} + [\text{OH}^-]$$

$$20K_{b_2} = 20 \cdot \frac{K_w}{K_{a_1}} = 20 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{8 \times 10^{-2}} = 2.5 \times 10^{-12} < c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

故  $[\text{OH}^-]$  舍弃

$$\text{则 } [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = c \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+] + K_{a_1}}$$

$400K_{a_1} = 32 > c$ , 故  $K_{a_1}$  不能舍弃

$$[\text{H}^{+2}] + [\text{H}^+]K_{a_1} - cK_{a_1} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 0.058$$

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可视为 HCl 滴定 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的第二化学计量点

$$[T'] = [H^+]$$

$$[D'] = [OH^-] + [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}] \doteq [HC_2O_4^-]$$

$$[H^+]_{eq} = [HC_2O_4^-]_{eq} = 0.058$$

(2) 0.1 mol/L NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液

$$[H^+] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] + [OH^-]$$

$$20K_{a_1} = 1.6 > c$$

不能舍弃[H<sup>+</sup>]

$$20K_{b_1} = 20 \times 10^{-10} < c$$

舍弃[OH<sup>-</sup>]

$$[H^+] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}]$$

代入平衡关系

$$[H^+] + \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[HC_2O_4^-]}{K_{a1} + [HC_2O_4^-]}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-4} \times 0.1}{8 \times 10^{-2} + 0.1}} = 2.1 \times 10^{-3}$$

看作 NaOH 滴定  $H_2C_2O_4$  第一计量点

$$[T']_{eq} = [OH^-]_{eq} + [C_2O_4^{2-}]_{eq} = [C_2O_4^{2-}]_{eq} = c\delta_0 = 4.4 \times 10^{-3}$$

$$[D']_{eq} = [H^+]_{eq} + [H_2C_2O_4]_{eq} = [C_2O_4^{2-}]_{eq}$$

$$[H_2C_2O_4]_{eq} = 4.4 \times 10^{-3} - 2.1 \times 10^{-3} = 2.3 \times 10^{-3}$$

(3) 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$



$$20K_{a_2} = 20 \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-3} < c \quad \text{舍弃}[\text{H}^+]$$

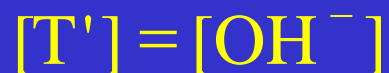


$$400K_{b_1} = 400 \times 10^{-10} < c$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b_1}} = \sqrt{0.1 \times \frac{10^{-14}}{1 \times 10^{-4}}} = 3.2 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 3.1 \times 10^{-9}$$

看作 NaOH 滴定  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  至第二计量点



$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 3.2 \times 10^{-6}$$

例 计算 0.01 mol/L HNO<sub>2</sub>-0.01 mol/L NaNO<sub>2</sub> 的 pH 值。

$$pK_a = 10^{-3.2} = 6 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = [NO_2^-] - c_{NaNO_2} + [OH^-] \Rightarrow [NO_2^-] = c_{NaNO_2} + [H^+] - [OH^-]$$

$$[H^+] + [HNO_2] - c_{HNO_2} = [OH^-] \Rightarrow [HNO_2] = c_{HNO_2} - [H^+] + [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} K_a = \frac{c_{HNO_2} - [H^+] + [OH^-]}{c_{NaNO_2} + [H^+] - [OH^-]} K_a$$

呈酸性，忽略[OH<sup>-</sup>]

$$[H^+] = \frac{0.01 - [H^+]}{0.01 + [H^+]} \times 10^{-3.2}$$

$$[H^+]^2 + 10^{-1.97} [H^+] - 10^{-5.2} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-10^{-1.97} + \sqrt{10^{-3.94} + 4 \times 10^{-5.2}}}{2} = 10^{-3.25}$$

$$pH = 3.25$$

