

第2章 酸碱平衡和酸碱滴定法

Acid-Base Equilibrium and Acid-Base Titrimetry

2.1 活度、活度系数和酸碱解离常数

2.1.1 活度 (activity)

和活度系数(activity coefficient)

1、活度 (a) 与浓度 (c) 的关系

实际溶液中 i 离子的活度为：

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

如已知 i 离子的平衡浓度，则计算式为：

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] \quad \text{单位： mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2、离子的活度系数 γ_i

表示实际溶液和理想溶液之间偏差的大小。

①极稀溶液： $\because \gamma_i \approx 1, \therefore a = c$

②AB型电解质(如 AlCl_3)稀溶液

($c < 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$):

用德拜 - 休克尔 (Debye-Hückel) 公式计算

$$-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \right]$$

③当离子强度较小时，可按Debye-Hückel
极限公式计算：

$$-1g\gamma_i = 0.5Z_i^2\sqrt{I}$$

④如已知某些离子强度，
可查附录表 4 得活度系数。

3、中性分子的活度系数： $\gamma \approx 1$

4、离子强度 I 的计算：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad \text{单位： mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

式中 c_i ， Z_i 分别为第 i 种离子的浓度和电荷

5、测定结果用浓度还是用活度表达：

当测量目的是为了说明化学反应速率或反应能力等，应报出被测物质的活度。

如为了确定某物质的含量或矿石的品位等，则可用浓度表示结果。

2.1.2 酸碱解离常数

1、活度常数：

以弱酸的解离为例 $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

若各组分均以活度表示，则活度常数 K_a 为

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad K_a \text{ 是温度的函数}$$

2、浓度常数：若各组分以浓度表示，则

$$K_a^c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

3、 K_a 与 K_a^c 的关系及换算：

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \cdot \gamma_{A^-} [A^-]}{\gamma_{HA} \cdot [HA]}$$

$$= K_a^c \cdot \gamma_{H^+} \gamma_{A^-}$$

$$\therefore K_a^c = \frac{\lambda_{H^+} \lambda_{A^-}}{K_a}$$

K_a^c 与温度和离子强度有关

碱的解离常数，本书用 K_b 或 K_b^c 表示。

4、附录表2中的解离常数的使用

分析化学：

处理溶液化学平衡的有关计算时，
一般忽略离子强度的影响，
不考虑浓度常数和活度常数的区别。

书后附录表2中的解离常数（活度常数）：

直接当作浓度常数使用。

2.2 溶液中酸碱平衡组分的分布分数

2.2.1 分布分数(distribution fraction)的概念

分布分数用 δ 表示，它能定量说明溶液中各种酸碱组分的分布情况。

其定义式为：

$$\delta = \frac{\text{某酸碱组分的平衡浓度}}{\text{该酸碱物质的总浓度}}$$

2.2.2 分布分数 δ 的计算公式与用途

1、一元酸（monoacid）、碱(monobase)
溶液中各组分的分布分数

以浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的HAc溶液为例：



(1) HAc 和 Ac^- 的分布分数定义式分别为：

$$\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{c} \quad \delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{c}$$

(2) 根据定义式可分别推导出酸碱组分
HAc 和 Ac⁻ 的分布分数计算公式

以 $\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{c}$ 为例

$$\begin{aligned}\delta_{HAc} &= \frac{[HAc]}{c} \\ &= \frac{[HAc]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{\frac{[HAc]}{[HAc]}}{\frac{[HAc]}{[HAc]} + \frac{[Ac^-]}{[HAc]}}\end{aligned}$$

(接上页)

$$\delta_{HAc} = \frac{1}{1 + \frac{[Ac^-]}{[HAc]}} \dots\dots(1)$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} \dots\dots(2); (2) \text{ 代入 } (1)$$

$$\therefore \delta_{HAc} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$\text{即 } \delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

同理可得Ac⁻的分布分数计算公式:

$$\delta_{\text{Ac}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

分布分数是[H⁺]的函数，与浓度无关。

可以看出 $\delta_{\text{HAc}} + \delta_{\text{Ac}^-} = 1$

(3)分布分数的用途:

①了解酸碱组分的分布情况

$$\delta_{HAc} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \delta_{Ac^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\text{当pH=pK}_a, \quad \delta_{HAc} = \delta_{Ac^-} = 0.50$$

$$\text{当pH}<\text{pK}_a, \quad \delta_{HAc} > \delta_{Ac^-}$$

$$\text{当pH}>\text{pK}_a, \quad \delta_{HAc} < \delta_{Ac^-}$$

②根据定义式可求平衡组分浓度：

$$\therefore \delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{c}$$

$$\therefore [HAc] = \delta_{HAc} \cdot c$$

$$\therefore \delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{c}$$

$$\therefore [Ac^-] = \delta_{Ac^-} \cdot c$$

(4) 一元碱溶液

如浓度为 $c(\text{mol/L})$ 的 NH_3 溶液中组分 NH_3 和 NH_4^+ 的分布分数定义式为：

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]}{c} ; \quad \delta_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c}$$

同理可得各组分的分布分数计算式为：

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} ; \quad \delta_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

2、多元酸（polyacid）溶液：

以浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的二元酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例：

$$\text{已知 } c = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

① 各组分的分布分数的定义式为：

$$\delta_0 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c}$$

$$\delta_1 = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{c}$$

$$\delta_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c}$$

② 同理可得各组分的分布分数计算公式

$$\text{为: } \delta_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\delta_0 + \delta_1 + \delta_2 = 1$$

总结：n 元酸溶液中，存在 n+1 个组分；

各组分的分布分数计算公式的特点为

分母：相同。均由n+1项组成并按 $[H^+]$ 的降幂排列， $[H^+]$ 方次降1，添加一级离解常数。 $[H^+]$ 的最高方次为 n ，与 n 元酸相对应。

分子：分别与分母中的一项相同，对应于该组分的离解情况。

根据此特点，不难写出三元酸溶液中各组分的分布分数计算公式。

③ 分布分数的用途：

(1) 根据计算式可作出不同pH时 $H_2C_2O_4$ 溶液中各种存在组分的分布图，如P36图2-2

(2) 根据定义式可求各存在组分的平衡浓度。

$$[H_2C_2O_4] = \delta_0 \cdot c$$

$$[HC_2O_4^-] = \delta_1 \cdot c ; [C_2O_4^{2-}] = \delta_2 \cdot c$$

2.3 质子条件与溶液pH值的计算

2.3.1 物料平衡，电荷平衡和质子平衡

1、物料平衡方程(简称物料平衡)

material balance equation(MBE)

定义： 在一化学平衡体系中，某一给定物质的总浓度等于各有关形式平衡浓度之和。

MBE的列出：首先找出各有关存在形式，
然后根据定义列出方程
式。

例：列出浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 H_3PO_4 溶液的物料平衡方程：

由于 H_3PO_4 存在**三级**离解平衡，因此溶液中有**四种**存在形式，故

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c$$

例：列出浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Na_2CO_3 溶液的物料平衡方程。

根据需要，可列出两个物料平衡方程。

MBE:

$$[\text{Na}^+] = 2c$$

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

2、电荷平衡方程（简称电荷平衡） charge balance equation, (CBE)

定义： 单位体积溶液中阳离子所带正电荷的量（mol）等于阴离子所带负电荷的量（mol），即溶液是电中性的。

CBE 的列出： 首先找出溶液中的阳离子和阴离子，然后根据电中性的原则列出方程式。

例：列出浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 NaAc 溶液的电荷平衡方程：

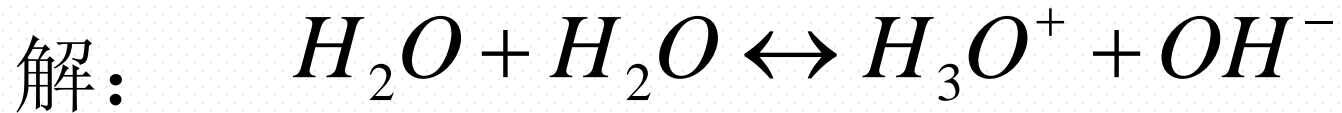
解：溶液中 $\text{NaAc} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$



将阳离子和阴离子分列等式两端并用平衡浓度表示，因为阴、阳离子电荷数都为 1，

故 CBE: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$

例：列出浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的CBE。



平衡时 $\qquad\qquad\qquad c \qquad\qquad 2c$

$$\text{CBE: } [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

因 Ca^{2+} 的电荷数为 2, 为使等式两端浓度平衡, 故CBE中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 前要添加系数 2。

总结：CBE中各项的系数等于该项离子电荷数。

3、质子平衡方程(简称质子平衡又称质子条件)

proton balance equation (PBE)

定义：溶液中得质子后产物得质子的量与失质子后产物失去质子的量是相等的。

PBE的列出方法：

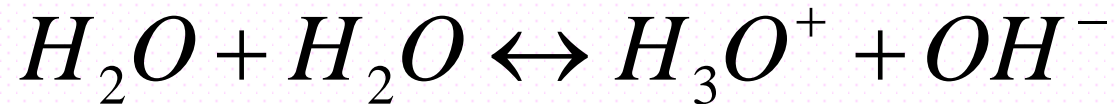
- ①首先选择质子参考水准（零水准）：
一般选择溶液中大量存在的，与质子转移直接有关的原始的酸碱组分作质子参考水准。

②将溶液中其它组分与质子参考水准比较，找出得质子产物和失质子产物。

③把所有得质子后产物的浓度的总和写在等式一端，把所有失质子后产物的浓度的总和写在等式另一端，配平相应系数即得PBE。

例：列出浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的弱酸HAc
溶液的PBE:

解：溶液中的质子转移反应有



选HAc、 H_2O 作质子参考水准:

将各组分与零水准比较，得失质子数都为 1

故 PBE: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$

或 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$

例：列出浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 Na_2HPO_4 溶液的 PBE。

解：质子参考水准： HPO_4^{2-} , H_2O

失质子产物： PO_4^{3-} , OH^-

得质子产物： H_3O^+ , H_2PO_4^- , H_3PO_4

PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

其中 H_3PO_4 是 HPO_4^{2-} 得两个质子后的产物，为使浓度等衡，故 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 前添加系数 2。

总结：PBE中各项系数等于该项质子得失数。

2.3.2 溶液pH值的计算（用PBE推导公式）

1. 强酸（碱）溶液：

以浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的强酸HB为例：

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{即 } [\text{H}^+] = c + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$\text{可变化为 } [\text{H}^+] = c + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad \text{整理得}$$

$$\text{精确式: } [\text{H}^+]^2 - c[\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (\text{取正根})$$

通常，分析化学中计算溶液酸度时，允许相对误差约为5%，即当主要组分的浓度大于次要组分浓度20倍以上时，次要组分可忽略。

(上页(1)式为 $[H^+] = c + [OH^-]$)

故(1)式中当 $c \geq 20[OH^-]$ 时， $[OH^-]$ 可忽略，

得 **最简式：** $[H^+] \approx c$

即当 $c \geq 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ 时，使用最简式。

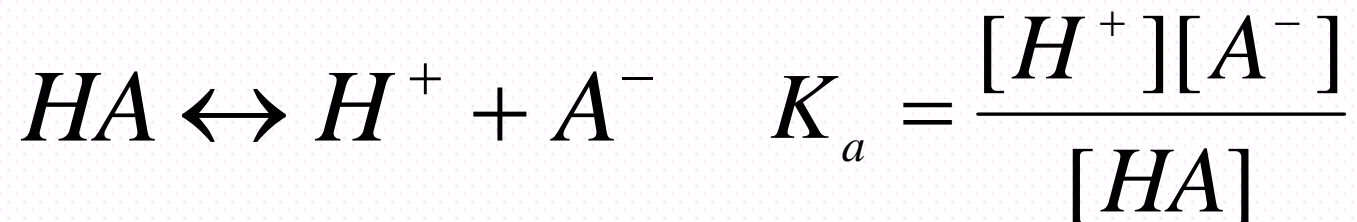
- 对于强碱溶液，可采用同样方法处理。
- 如浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的强碱溶液的pH计算公式：

精确式：
$$[\text{OH}^-]^2 - c[\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad (\text{取正根})$$

最简式：
$$[\text{OH}^-] \approx c \quad (c \geq 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

2、一元弱酸（弱碱）溶液

以浓度为 c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的弱酸HA为例,



$$\text{PBE: } [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

整理得 $[H^+] = \sqrt{K_a [HA] + K_w}$ (1)

(接上页) $[H^+] = \sqrt{K_a[HA] + K_w}$ (1)

$$\text{又 } [HA] = \delta_{HA} \cdot c = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \cdot c$$

代入(1)式 得①精确式:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K_a - (K_a C + K_w)[H^+] - K_a K_w = 0$$

(接上页) $[H^+] = \sqrt{K_a[HA] + K_w}$ (1)

如(1)式中 $K_a[HA] \cong 20 K_w$, K_w 可忽略。

故将 $[HA] = c - [H^+]$ 代入(1)式, 得

②近似式:

$$[H^+] = \sqrt{K_a(c - [H^+])} \quad (2)$$

或表示为

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0 \quad (\text{取正根})$$

(接上页)

$$[H^+] = \sqrt{K_a(c - [H^+])} \quad (2)$$

(2)式中若 $c - [H^+] \approx c$ 则得

③最简式: $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$

使用最简式的条件是

$$K_a c \geq 20K_w \quad \text{且} \quad \frac{c}{K_a} \geq 500$$

(接上页) $[H^+] = \sqrt{K_a[HA] + K_w}$ (1)

若 $K_a[HA] \approx K_a c < 20K_w$

且 $\frac{c}{K_a} \geq 500$

则得另一近似式

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c + K_w}$$

以上公式的应用请参见P41 – 42, 例 6,7,8

- 上述计算公式也适用于一元强酸弱碱盐如 NH_4Cl , NH_4NO_3 等溶液的pH计算。
- 因为 NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸,故

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}$$

当满足最简式条件时

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} \cdot c}$$

同理可得浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的一元弱碱溶液的pH计算公式:

$$\text{近似式 } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(c - [\text{OH}^-])}$$

或表示为

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b \cdot c = 0 \quad (\text{取正根})$$

$$\text{最简式 } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

公式应用请参见 P43 例题 9。

- 一元弱碱的计算公式也适于 **一元弱酸强碱盐** (如NaAc,NaCN等) 溶液 pH 值的计算。
- 例如某NaAc 溶液满足最简式的使用条件, 因为Ac⁻是HAc(的共轭碱), $\frac{K_w}{K_a(HAc)}$

$$\therefore [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a(HAc)} \cdot c}$$

公式的应用请参见 P43 例题 10。

3、多元酸（碱）溶液

以浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的二元弱酸 H_2B 为例：

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

①按照PBE可推导出精确计算式：

是 $[\text{H}^+]$ 的一元四次方程(请参见P44, 2-17式)。

通常根据计算 H^+ 浓度时的允许误差5%，作近似计算。

②若该二元酸的 $K_{a_1} \cdot c \geq 20K_w$ ， K_w 可忽略

$$\text{若 } \frac{2K_{a_2}}{[H^+]} \approx \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$$

即第二级解离也可忽略

则此二元弱酸可按一元弱酸处理。

得近似式： $[H^+] = \sqrt{K_{a_1}(c - [H^+])}$

或表示为

$$[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] - c \cdot K_{a_1} = 0 \quad (\text{取正根})$$

$$\textcircled{3} \text{ 当 } K_{a_1} \cdot c \geq 20K_W, \quad \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{c \cdot K_{a_1}}} < 0.05$$

$$\text{且 } \frac{K_{a_1}}{c} > 200$$

可得 **最简式**: $[H^+] = \sqrt{c \cdot K_{a_1}}$

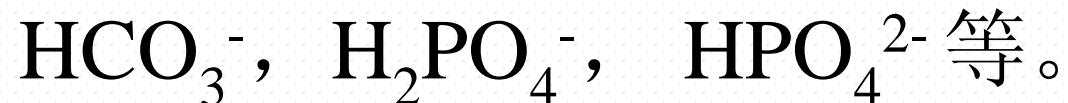
三元弱酸(碱)可采用同样方法近似处理。

以上公式的应用请参见 P45 例11, 例12。

4、两性物质溶液

(1)两性物质：在溶液中既起酸的作用又起碱的作用的物质。

①多元酸的酸式盐



②弱酸弱碱盐



③氨基酸

如氨基酸(glycine): $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

在水溶液中以双极离子的形式存在



故能起碱的作用(接受一个质子形成二元酸):



$$K_{a_1} = 4.5 \times 10^{-3}$$

双极离子 ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

又能起酸的作用：



上式为氨基乙酸的第二步酸式离解

$$K_{a_2} = 2.5 \times 10^{-10}$$

(2) 推导酸式盐的近似计算公式

以浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的二元弱酸 H_2A 的酸式盐 NaHA 溶液为例：

$$\text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]$$

已知

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

(接上页)

• PBE: $[H^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A]$

• 可变化为

$$[H^+] = \frac{K_{a_2} \cdot [HA^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{K_{a_1}}$$

整理得:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} [HA^-] + K_w)}{K_{a_1} + [HA^-]}}$$

(接上页)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} [HA^-] + K_w)}{K_{a_1} + [HA^-]}} \quad (1)$$

一般酸式盐的酸式解离和碱式解离的倾向都很小，因此可用

$[HA^-] \approx c \text{ mol/L}$ 代入 (1) 式，得

① 近似式：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} \cdot c + K_w)}{K_{a_1} + c}} \quad (2)$$

(接上页)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} \cdot c + K_w)}{K_{a_1} + c}} \quad (2)$$

当(2)式中 $K_{a_2} \cdot c > 20K_w$, K_w 可忽略。

得另一近似式:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} \cdot c}{K_{a_1} + c}} \quad (3)$$

(接上页)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} K_{a_2} \cdot c}{K_{a_1} + c}} \quad (3)$$

如(3)式中 $c > 20K_{a_1}$, 则 $K_{a_1} + c \approx c$, 得

②最简式: $[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$

(条件: $K_{a_2} \cdot c > 20K_w$ 且 $c > 20K_{a_1}$)

以上公式的应用请见 P47 例14, 15, 16

上述酸式盐 H^+ 浓度的计算公式：

完全适用于1 : 1型的弱酸弱碱盐溶液
(请参见P46,例17) 和氨基乙酸溶液 (请参见P48,例18)。

酸碱组成比不为1 : 1的弱酸弱碱盐溶液：

可根据具体情况，采用近似方法处理。(请参见P49~P50,例19)

5 . 缓冲溶液(Buffer Solutions)

缓冲溶液一般由浓度较大的弱酸及其共轭碱所组成。如



当缓冲组分浓度之比为1 : 1时, 可获得最大的缓冲指数 (缓冲容量) 。

缓冲溶液pH值的计算

作为一般控制酸度用的缓冲溶液，因为缓冲剂本身的浓度较大，对计算结果也不要求十分准确，可以**采用近似方法**进行计算。

对于 HB – NaB 缓冲溶液，设其浓度分别为 $c_{\text{HB}}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $c_{\text{B}^-}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，则

最简式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}}$$

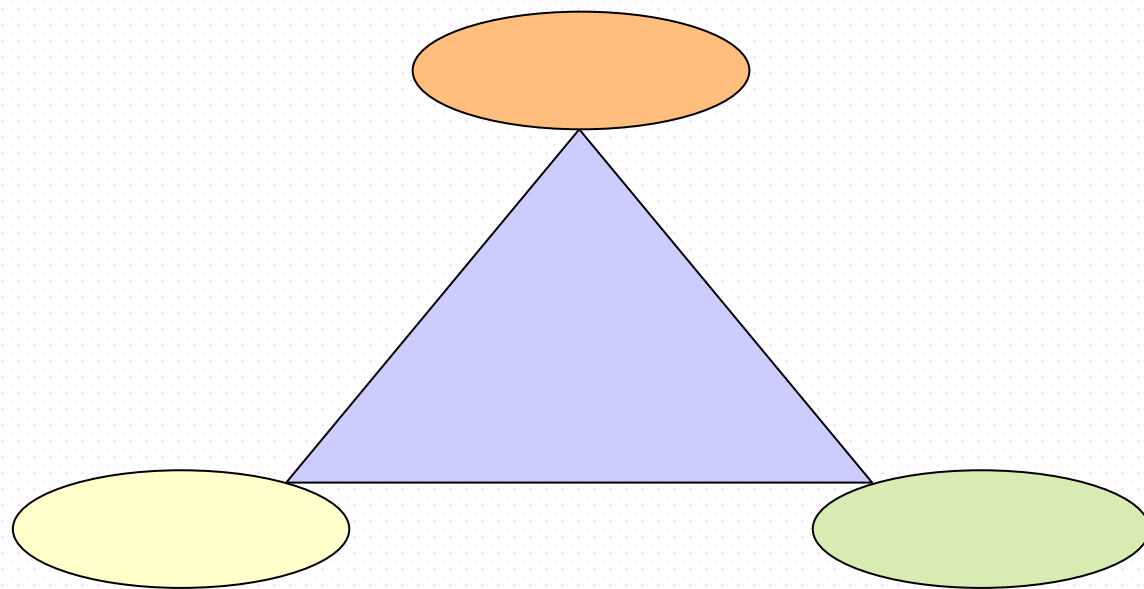
6. 推导酸碱溶液 $[H^+]$ 计算公式的一般方法:

①首先写出溶液的质子平衡方程，然后将有关的酸碱平衡常数代入，整理后得精确式。

②对精确式进行适当的简化。简化方法：忽略水的离解对 $[H^+]$ 的影响，删去 K_w 项；当弱酸碱离解对总浓度影响较小时，用分析浓度代替平衡浓度。简化后可得近似式或最简式。

③在多元酸碱溶液中，通常只考虑第一级离解，作近似计算。

同学们好



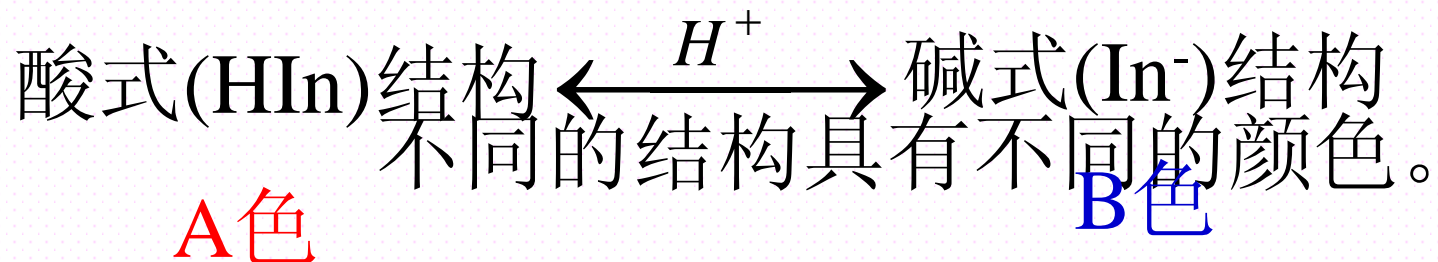
2.4 酸碱指示剂 (Acid-Base Indicator)

2.4.1 酸碱指示剂的原理

1、变色原因：

酸碱指示剂：一般是弱的有机酸或有机碱，

结构随溶液的 pH 值发生变化，



2、指示剂的理论变色范围

(colour change interval)和变色点:

指示剂酸式HIn和碱式In⁻在溶液中达平衡



A色

B色

HIn的解离平衡常数

$$K^{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

(接上页)

$$K_{HI_n} = \frac{[H^+][In^-]}{[HI_n]}$$

可表示为 $pH = pK_{HI_n} + \lg \frac{[In^-]}{[HI_n]}$

如 $\frac{[In^-]}{[HI_n]} \geq 10$

溶液显碱式 In^- 色 (B色)

则 $pH \geq pK_{HI_n} + 1$

(接上页)
$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

如 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 0.1$ 溶液显酸式 HIn 色 (A色)

则
$$pH \leq pK_{HIn} - 1$$

如 $0.1 < \frac{[In^-]}{[HIn]} < 10$ 溶液呈现混和色

则
$$pK_{HIn} - 1 < pH < pK_{HIn} + 1$$

①理论变色范围：

指示剂由酸式色变为碱式色时的混和色范围所对应的pH区间。

混合色时 $pK_{HI_n} - 1 < pH < pK_{HI_n} + 1$

故理论变色范围为 $pH = pK_{HI_n} \pm 1$

即以 pK_{HI_n} 为中点，相差两个 pH 单位。

②理论变色点 pH:

$$\text{根据 } pH = pK_{HIn} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

如 $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1$ 溶液呈现中间混合色

则理论变色点 $pH = pK_{HIn}$

一般酸碱滴定终点的 pH_{ep} :

$$pH_{ep} = pK_{HIn}$$

3、指示剂的实际变色范围：

通过实验靠人眼观察得出，一般相差1.6~1.8pH单位(见附表6)。

甲基橙 (Methyl Orange, MO)	pH 3.1 ~ 4.4 红 → 黄
----------------------------	-----------------------

甲基红 (Methyl Red, MR)	pH 4.4 ~ 6.2 红 → 黄
-------------------------	-----------------------

酚酞 (Phenolphthalein, PP)	pH 8.0 ~ 9.6 无 → 红
-----------------------------	-----------------------

2.4.2 混合指示剂 (mixed indicator)

- 1、两种指示剂混合
- 2、指示剂与惰性染料混合：

以上两类混合指示剂都是利用颜色的互补作用，使变色更加敏锐。

例：两种指示剂混合

	酸式色	pH ≈ 5.1	碱式色
溴甲酚绿 ($\text{pK}_{\text{HIn}}=4.9$)	黄	绿	蓝
+	+	+	+
甲基红 ($\text{pK}_{\text{HIn}}=5.2$)	红	橙红	黄
↓	↓	↓	↓
混合指示剂	橙	近乎无色 (变色点)	绿

2.4.3 影响指示剂变色范围的因素

1、指示剂的用量

影响单色指示剂(例如酚酞)的变色。

离解平衡式

可表示为

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{c_0}{c - c_0}$$

式中c：指示剂总浓度

c_0 ：实验者观察到红色的最低浓度

因为 c_0 ， K_a 不变；如c增大，则 $[H^+]$ 增大。

2、离子强度的影响：

对于此类型指示剂： $HIn = H^+ + In^-$

$$\text{活度常数 } K_a^0 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{In^-}}{a_{HIn}}$$

根据推导(请见 p64, 2.6.3)得理论变色点：

$$pH = -1g a_{H^+} = pK_a^0 + 1g \gamma_{In^-}$$

$$\because -1g \gamma_{In^-} = 0.5Z^2 \sqrt{I}$$

$$\therefore pH = pK_a^0 - 0.5Z^2 \sqrt{I}$$

如离子强度 I 增大，则 pH 减小。

2.4.4 目测法判别滴定终点的界限

目测法：用人眼观察指示剂的颜色变化以判别滴定终点的方法。

电位法：通过用电极测量溶液的电极电位（势）来判别滴定终点的仪器方法。

用非混合指示剂：有 $\pm 0.3\text{pH}$ 单位不确定度。

用混合指示剂：有 $\pm 0.2\text{pH}$ 单位不确定度。