

第四章 酸碱与酸碱平衡

CHAP. 4 ACID, BASE AND ACID-BASE EQUILIBRIUM

4.1 酸碱质子理论与酸碱平衡

较重要的酸碱理论:

- ★(阿仑尼乌斯) 电离理论;
- ★(富兰克林) 溶剂理论;
- ★(布朗斯特德和劳莱) 质子理论;
- ★(路易斯) 电子理论;
- ★ 软硬酸碱理论.

电离理论对酸碱的定义:

酸: 凡是电离时所产生的阳离子全部是氢离子的物质.

碱: 凡是电离时所产生的阴离子全部是氢氧根离子的物质.

盐: 电离时生成金属离子和酸根离子的化合物.

水解: 弱酸盐或弱碱盐与水反应生成相应的弱酸或相应的弱碱的过程.

各种理论都有其自身的局限性.

酸: 凡是能给出质子(H^+)的物质.

碱: 凡是能接受质子的物质. 当一种物质给出质子之后, 其剩余部分就是碱.

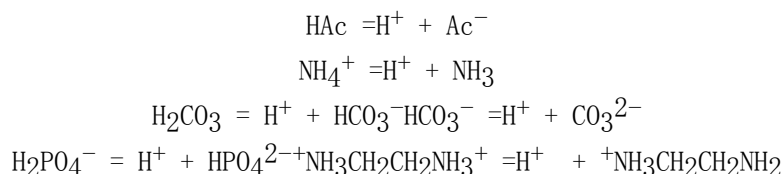
1. 酸碱的共轭关系与酸碱半反应: 例如醋酸(CH_3COOH , 简写为 HAc): $HAc = H^+ + Ac^-$ (即 CH_3COO^-)

(本章开始, 所讨论的大多是水溶液中的平衡, 为简便均略去反应式中的物态). 酸碱之间这种相互依赖的关系就称为共轭关系. 因一个质子的得失而相互转变的每一对酸碱.

再如, NH_3 在水溶液中正因为能接受质子, 所以它是碱, 而 NH_4^+ 就是它的共轭酸.

酸碱半反应: 酸及其共轭碱(或碱及其共轭酸)相互转变的反应.

例如以下酸碱半反应:



由此可见, 酸或碱可以是中性分子, 也可以是阴离子或阳离子. 总之, 酸比它的共轭碱多一个质子, 或者说碱比它的共轭酸少一个质子.

注意: 酸、碱是相对的; 例如 HCO_3^- , 在水为溶剂,

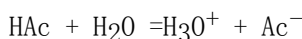
$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$ 的半反应中它是酸, 但是同样是水为溶剂, 在:

$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$ 半反应中它就是碱. 共轭酸碱对是不能独立存在的

因而, 当溶液中某种酸给出质子后, 必定要有一种碱来接受.

例如: $HAc = H^+ + Ac^-$

$H_2O + H^+ = H_3O^+$



酸 1 碱 2 酸 2 碱 1

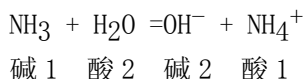
H_3O^+ 称为水合质子(H_3O^+ 简写式).

上式为醋酸在水中的解离平衡, 平时书写时简化为:



2. 酸碱反应的实质:

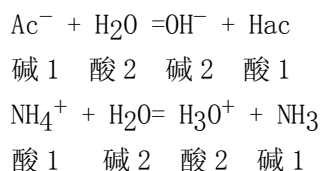
(1) 酸碱解离反应: 如 HAc 在水中解离:



因此, 酸碱解离反应是质子的转移反应.

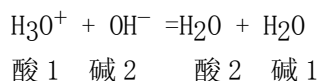
(2) 电离理论中的水解反应(质子理论中也是酸碱解离反应):

例如 NaAc 在水中的水解:

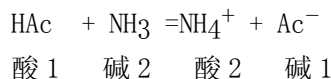


(3) 酸碱中和反应:

例如 NaOH 与 HCl 的中和反应:



再比如 HAc 与 NH₃ 的酸碱反应:



由此可见, 酸碱反应实际上是由两个共轭酸碱对共同作用的结果, 其实质就是质子的转移

3. 溶剂的质子自递反应与水的离子积:

由于水分子的两性作用, 因而一个水分子可以从另一个水分子中夺取质子, 形成 H₃O⁺ 和 OH⁻
溶剂的质子自递反应: 仅仅在溶剂分子间发生的质子传递作用.

溶剂的质子自递常数 (K_s^0): 溶剂的质子自递反应的平衡常数.

对于水分子: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 水的质子自递常数又称为水的离子积, 用 K_w^0 表示.

可简写为 $K_w^0 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ 或 $K_w^0 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

(水合质子还可以简写为 H⁺) 25℃时, $K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$.

根据酸碱质子理论, 酸或碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子的能力大小.

水溶剂系统中, 酸或碱给出或接受质子能力的大小可用酸或碱的解离平衡常数 K_a^0 或 K_b^0 来衡量.

1. 酸、碱解离平衡与解离平衡常数:

(1) 一元弱酸(弱碱):

例如醋酸在水中的解离平衡:

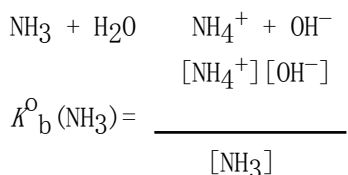


解离反应的平衡常数为:

$$K_a^0(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

K_a^0 越大, 表明该弱酸的解离程度越大, 给出质子的能力越强.

再比如氨(NH₃)在水中的解离平衡为:



同样, K_b^0 越大, 表明解离平衡正向进行的程度越大, 该碱接受质子的能力越强.

一般中强酸(碱)的 K^0 在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$; 弱酸(碱)的 K^0 在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$; 若 $K^0 < 10^{-7}$, 则称为极弱酸(碱).

例如 HAc 在水溶剂中, 25°C 时, $K_a^0(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$.

而在同样条件下, HCN 的 $K_a^0(\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$.

再如 NH_3 在水溶剂中, 25°C 时, $K_b^0(\text{NH}_3) = 1.79 \times 10^{-5}$. 而苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 的 $K_b^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4.67 \times 10^{-10}$.

注意: 解离常数具有平衡常数的一般属性, 但由于解离过程的热效应不大, 故在室温范围内可以不考虑温度的影响.

(2) 多元酸(多元碱):

对于多元酸(碱), 它们在水中的解离是逐级进行的

例如: H_2CO_3 在水溶液中的解离:

第一级解离: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$$

$$K_{a1}^0(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

第二级解离: $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

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

$$K_{a2}^0(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

由于 CO_3^{2-} 对 H^+ 的吸引力强于 HCO_3^- 对 H^+ 的吸引力, 再加上一级解离对二级解离的抑制作用, 故一般对多元酸(碱), $K_1^0 > K_2^0 > \dots$

再如 Na_2CO_3 在水中的解离反应:

第一级解离: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$

$$[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]$$

$$K_{b1}^0(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

第二级解离: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$

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

$$K_{b2}^0(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

总的解离平衡: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, K^0

根据多重平衡原理, 多元酸(碱)总解离平衡的平衡常数: $K^0 = K_1^0 \times K_2^0 \times \dots$.

2. 共轭酸碱对 K_a^0 与 K_b^0 的关系:

(1) 一元弱酸及其共轭碱: 例如 HAc 与 Ac^- 的 $K_a^0(\text{HAc})$ 与 $K_b^0(\text{Ac}^-)$ 的关系:

将 $K_a^0(\text{HAc})$ 与 $K_b^0(\text{Ac}^-)$ 两表达式相乘:

$$K_a^0(\text{HAc}) \times K_b^0(\text{Ac}^-) = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

再如 $K_b^0(\text{NH}_3)$ 与 $K_a^0(\text{NH}_4^+)$ 的关系:

$$K_b^0(\text{NH}_3) \times K_a^0(\text{NH}_4^+) = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

因此, 对于一元弱酸(弱碱)及其共轭碱(酸), K_a^0 与 K_b^0 之间具有以下关系:

$$K_a^0 \times K_b^0 = K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$$

共轭酸碱对中, 若酸越易给出质子, 酸性越强, 其共轭碱接受质子的能力就越弱, 碱性也就越弱.

例题: 已知 HAc 的 $K_a^0(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$. 求 Ac^- 的 $K_b^0(\text{Ac}^-)$.

解: $\because K_a^0 \times K_b^0 = K_w^0 = 1.0 \times 10^{-14}$.

$$\therefore K_b^{\circ}(\text{Ac}^-) = K_w^{\circ} / K_a^{\circ} = 1.0 \times 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.7 \times 10^{-10}$$

(2) 多元酸(碱):

例如: H_2CO_3 以及 CO_3^{2-} 各级解离常数之间的关系:

将 $K_{a1}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 与 $K_{b2}^{\circ}(\text{CO}_3^{2-})$ 两表达式相乘;

$$K_{a1}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3) \times K_{b2}^{\circ}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

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

$K_{a2}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 与 $K_{b1}^{\circ}(\text{CO}_3^{2-})$ 两表达式相乘:

$$K_{a2}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3) \times K_{b1}^{\circ}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

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

因此, 对于二元酸及其共轭碱的解离常数之间具有以下关系:

$$K_{a1}^{\circ} \times K_{b2}^{\circ} = K_{a2}^{\circ} \times K_{b1}^{\circ} = K_w^{\circ} = 1.0 \times 10^{-14}$$

例题: 求 H_2PO_4^- 的 $K_{b3}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 及 $\text{p}K_{b3}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, 并判断 NaH_2PO_4 水溶液的酸碱性.

解: H_2PO_4^- 是 H_3PO_4 的共轭碱, 而 H_3PO_4 是一种三元酸.

三元酸及其共轭碱 解离常数之间有以下关系:

$$K_{a1}^{\circ} \times K_{b3}^{\circ} = K_{a2}^{\circ} \times K_{b2}^{\circ} = K_{a3}^{\circ} \times K_{b1}^{\circ} = K_w^{\circ} = 1.0 \times 10^{-14}$$

因此, $K_{b3}^{\circ} = K_w^{\circ} / K_{a1}^{\circ}$

查表得: $K_{a1}^{\circ}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.52 \times 10^{-3}$.

所以: $K_{b3}^{\circ} = 1.0 \times 10^{-14} / 7.52 \times 10^{-3} = 1.3 \times 10^{-12}$.

$\therefore \text{p}K_{b3}^{\circ} = -\lg K_{b3}^{\circ} \therefore \text{p}K_{b3}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -\lg(1.3 \times 10^{-12}) = 11.89$

H_2PO_4^- 在水溶液中有两种解离反应:



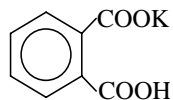
酸式解离: 给出质子的解离;

碱式解离: 接受质子的解离.

显然, NaH_2PO_4 也是一种两性物质.

两性物质: 既能给出质子, 又能接受质子的物质.

除 NaH_2PO_4 外, NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 以及邻苯二甲酸氢钾等:



两性物质溶液的酸碱性可以根据两种解离平衡常数的相对大小来判断.

此例, $K_{a2}^{\circ}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.23 \times 10^{-8}$; 而碱式解离的 $K_{b3}^{\circ}(\text{PO}_4^{3-}) = 1.3 \times 10^{-12}$.

显然, NaH_2PO_4 水溶液将是以酸式解离为主, 溶液呈现弱酸性

4.2 酸碱平衡的移动

MOVEMENT OF ACID-BASE EQUILIBRIUM

4.2.1 稀释定律与同离子效应

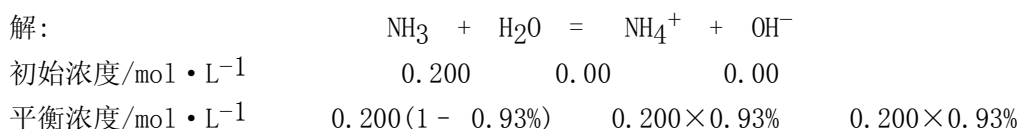
1. 解离度 α (电离理论中称为电离度):

平衡时已解离部分的酸(或碱)的浓度

解离度 = _____

该酸(或碱)的初始浓度

例题:已知 25°C 时, $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水的解离度为 0.93%. 求溶液的 $[\text{H}^+]$ 以及氨的解离常数.



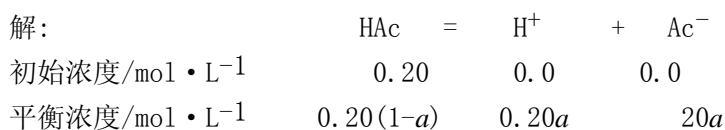
$$\therefore [\text{OH}^-] = 0.200 \times 0.93\% = 1.86 \times 10^{-3}$$

$$\text{又} \because [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-14} / 1.86 \times 10^{-3} = 5.4 \times 10^{-12}$$

$$K_b^\ominus(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1.86 \times 10^{-3})^2}{0.200(1 - 0.93\%)} = 1.75 \times 10^{-5}$$

例题: HAc 在 25°C 时, $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$. 求 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 的解离度.



$$\therefore K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$\therefore 1.76 \times 10^{-5} = (0.20a)^2 / 0.20(1-a)$$

一般来说, 在化学平衡计算中, 由于平衡常数本身就有百分之几的测定误差, 因而一般允许有 5% 的计算误差. 因此, 若 $c/K^\ominus \geq 105$, 一般就可以忽略次要组分或计算项.

可解得: $a = 0.94\%$.

2. 稀释定律:

稀释定律: 酸(或碱)的解离度随水溶液的稀释而增大.

例题: 试求 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的解离度.

解:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^\ominus}{c}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{1.76 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}}}$$

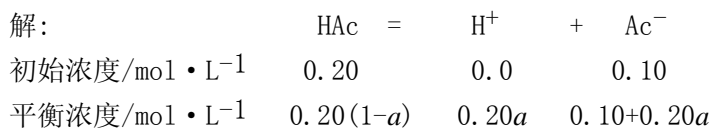
注意: ★解离度随稀释度增大而增大, 并不意味着溶液中离子浓度也相应增大;

★ α 和 K^\ominus 都能衡量酸(或碱)解离能力的大小, 但是, K^\ominus 不随浓度而变, 解离度则随浓度的变化而改变.

3. 同离子效应:

同离子效应: 含有共同离子的易溶强电解质的加入, 使得弱酸(或弱碱)解离度降低的现象.

例题: 在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中, 加入 NaAc 固体, 使 NaAc 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 计算 HAc 的解离度.



$$\therefore K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{0.20a \times (0.10 + 0.20a)}{0.20(1-a)}$$

$$\therefore 1.76 \times 10^{-5} = \frac{\quad}{0.20(1-a)}$$

式中 a 同样可以忽略, $1-a = 1$.

可解得: $a = 0.018\%$

4.2.2 活度、离子强度与盐效应

18°C时: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液表观解离度只有 92%;

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液表观解离度为 84%.

1. 活度与离子强度:

荷电离子间以及离子与溶剂分子间的相互作用, 会形成离子氛, 甚至离子对, 使离子参加化学反应的有效浓度比实际浓度低.

活度: 离子在化学反应中起作用的有效浓度.

对于稀溶液, $a = gc$ 式中 g 为活度系数(或活度因子)

g 的大小表示溶液中离子间相互吸引或牵制作用的大小.

g 的大小与离子浓度, 尤其是离子电荷有关.

离子强度定义为:
$$I = \frac{1}{2}(c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + \dots + c_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2$$

式中 c_i 、 Z_i 分别为溶液中 i 离子的浓度和电荷数.

基本规律: 较稀的弱电解质; 难溶电解质; $g = 1$

极稀的强电解质. 强电解质溶液; 较浓的弱电解质 $g < 1$

对于中性分子 $g = 1$.

一般手册, 附录中所给的平衡常数大多为活度平衡常数(即平衡常数表达式中各项均以活度代入).

严格来说, 溶液的酸度是指溶液中 H_3O^+ 的活度, 即: $\text{pH} = -\lg \{a^{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)\}$

忽略离子强度时, $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$, 简写: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

2. 盐效应:

盐效应: 在弱电解质溶液中加入易溶强电解质时, 使该弱电解质解离度增大的现象.

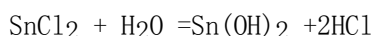
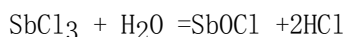
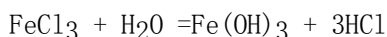
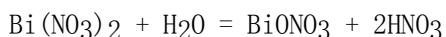
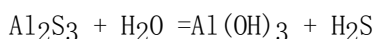
盐效应是与同离子效应完全相反的作用. 一般来说, 只有在离子强度较大的场合, 要求较高的情况下才考虑盐效应.

4.2.3 金属离子的水解平衡及其移动

1. 金属离子的水解反应及其主要特点:

(1) 金属离子的水解反应: 一些金属离子, 与水作用形成相应的难溶物质的反应.

例如以下这些水解反应:



(2) 主要特点: 均产生难溶物质;

其中象 FeCl_3 之类的物质水解过程也是逐级进行, 但过程复杂得多;

金属强酸盐的水解都产生强酸;

加入相应的强酸可以抑制水解的发生.

水解过程为吸热过程.

升高温度将有利于水解反应的进行.

例如 FeCl₃ 稀溶液的水解.

1. 金属离子水解反应的应用:

(1) 易水解金属离子水溶液的配制:

应溶于相应的酸;不能加热.

(2) 分离与提纯:

例如:反应系统中除铁;高纯度 Bi₂O₃ 的制备

4.3 酸碱平衡中组分的分布及浓度计算

DISTRIBUTION OF COMPONENT AND CALCULATION OF CONCENTRATION IN EQUILIBRIUM

4.3.1 分布系数与分布曲线

分布系数 (d): 溶液中某种组分存在形式的平衡浓度占其总浓度的分数.

分布曲线: 组分的分布系数随酸度变化的关系曲线.

1. 一元弱酸(碱):

(1) 分布系数:

例如 HAc 溶液, HAc 和 Ac⁻ 的分布系数分别为:

式中: 下标 “1” 表示含 1 个质子组分; 下标 “0” 指无质子组分; 对二元酸, 则用下标 “2” 指含 2 个质子组分, 依次类推.

c 为 HAc 的总浓度. 为了简便, 物质的总浓度以及平衡常数后(或下标)一般不再注明具体物质.

物料平衡: 某物质在水中解离达平衡时, 其各种存在形式的平衡浓度之和等于该物质的总浓度.

对 HAc 来说, 总浓度 $c = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$

上式为 HAc 物料平衡式(MBE).

$$\text{因此, } d_1 = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{1}{1 + [\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]} = \frac{1}{1 + K_a^0/[\text{H}^+]}$$

$$K_a^0 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}, \text{ 可得: } [\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = K_a^0/[\text{H}^+]$$

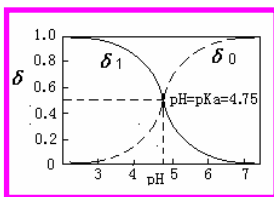
$$\text{整理后得: } d_1 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^0}$$

$$\text{同理可得: } d_0 = \frac{K_a^0}{[\text{H}^+] + K_a^0}$$

将 d_1 与 d_0 相加:

可见, 某物质各种存在形式的分布系数之和等于 1.

(2) 分布曲线:



求出各组分在不同 pH 的 d , 然后将各组分的 d 对 pH 作图, 就能得到分布曲线.

$\text{pH} = \text{p}K_a^0, d_0 = d_1 = 0.5;$
 $\text{pH} < \text{p}K_a^0, \text{HAc 为主};$
 $\text{pH} > \text{p}K_a^0, \text{Ac}^- \text{ 为主}.$

2. 多元酸(碱):

(1) 分布系数: 例如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 有 3 种存在形式: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

$$\text{其中: } d_2 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c}$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 总浓度 } c = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{1}$$

$$d_2 = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

根据 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的解离平衡:

$$K_{a1}^0 = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \quad K_{a2}^0 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$$

因此, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = K_{a1}^0/[\text{H}^+]$

由多重平衡原则: $K_{a1}^0 K_{a2}^0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

得: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = (K_{a1}^0 K_{a2}^0)/[\text{H}^+]^2$

将以上关系代入 d_2 式中, 整理后可得:

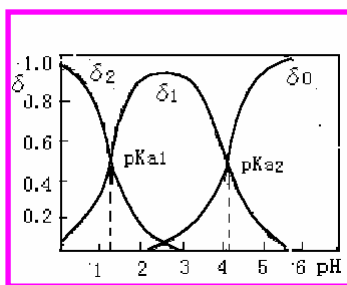
$$d_2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1}^0 + K_{a1}^0 K_{a2}^0}$$

同理可得:

$$d_1 = \frac{[\text{H}^+]K_{a1}^0}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1}^0 + K_{a1}^0 K_{a2}^0}$$

$$d_0 = \frac{K_{a1}^0 K_{a2}^0}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1}^0 + K_{a1}^0 K_{a2}^0}$$

(2) 分布曲线:



$\text{pH} < \text{p}K_{a1}^0$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为主;
 $\text{p}K_{a1}^0 < \text{pH} < \text{p}K_{a2}^0$, HC_2O_4^- 为主;
 $\text{pH} > \text{p}K_{a2}^0$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为主;
 $\text{pH} = 2.75$ 时, $d_1 = 0.938$;
 $d_2 = d_0 = 0.031$

4.3.2 有关组分平衡浓度的计算

1. 根据解离平衡求解平衡系统中有关组分的平衡浓度:

例题: 常温、常压下 H_2S 在水中的饱和溶解度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 求 H_2S 饱和溶液中 $[\text{HS}^-]$, $[\text{S}^{2-}]$; 找出 $[\text{S}^{2-}]$ 与 $[\text{H}^+]$ 的关系.

解: H_2S 是一种二元弱酸, 在水中分两步解离:

$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ 由附录可得: $K_{a1}^0 = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^0 = 7.1 \times 10^{-15}$ 设一级解离所产生的 HS^- 浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 二级解离所产生的 S^{2-} 浓度为 $o \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



初始浓度/mol · L ⁻¹	0.10	0.0	0.0
平衡浓度/mol · L ⁻¹	0.10 - x	x + 0	x 0
	HS ⁻	=	H ⁺ + S ²⁻
初始浓度/mol · L ⁻¹	0.0	0.0	0.0
平衡浓度/mol · L ⁻¹	x - 0	x + 0	0

由于 $K_{a1}^0 \gg K_{a2}^0$, 再加上一级解离对二级解离的抑制作用, 故一般多元酸(碱)二级以上的解离较为困难.

因此, 对此例: 系统的 $[H^+] = x$;

同理, $[HS^-] = x$.

$$\therefore K_{a1}^0 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$\therefore K_{a1}^0 = (x)^2 / (0.10 - x)$$

$$\text{又} \because c/K_{a1}^0 > 105, \therefore 0.10 - x \approx 0.10$$

$$\text{可解得: } x = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

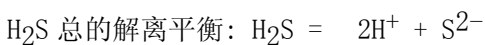
$[S^{2-}]$ 可通过二级解离求得:

$$K_{a2}^0 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$\therefore [H^+] = [HS^-]$$

$$\therefore [S^{2-}] = K_{a2}^0 = 7.1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- $[S^{2-}]$ 与 $[H^+]$ 的关系:



$$K^0 = K_{a1}^0 \times K_{a2}^0 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$\text{因此: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 K_{a2}^0 [H_2S]}{[S^{2-}]}}$$

对于 H_2S 饱和溶液, 由于 H_2S 的解离程度不大, $[H_2S] = c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. 通过分布系数求解有关组分的平衡浓度:

例题: 常温、常压下, CO_2 饱和水溶液中, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 求 $\text{pH} = 5.0$ 时溶液中各种存在形式的平衡浓度; 若 $\text{pH} = 8.0$ 主要存在形式为何组分?

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 0.10}{[S^{2-}]} = \sqrt{\frac{9.2 \times 10^{-23}}{[S^{2-}]}}$$

解: H_2CO_3 溶液, 3 种存在形式: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = d_2 c; \quad [\text{HCO}_3^-] = d_1 c; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = d_0 c.$$

$$d_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c} \quad d_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c} \quad d_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c}$$

$$d_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1}^0 + K_{a1}^0 K_{a2}^0}$$

查附录得: $K_{a1}^0 = 10^{-6.36}$, $K_{a2}^0 = 10^{-10.32}$.

可得 pH = 5.0 时: $d_2 = 0.96$, $d_1 = 0.040$; $d_0 = 0$.

$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.04 \times 0.96 = 3.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[\text{HCO}_3^-] = 0.04 \times 0.040 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

pH=8.0 时同样可求得: $d_2 = 0.020$; $d_1 = 0.97$; $d_0 = 0.010$

显然, pH = 8.0 时溶液中的主要存在形式为 HCO_3^- .

4.4 溶液酸度的计算

CALCULATION OF ACIDITY

4.4.1 质子条件式的确定

1. 质子条件式:

质子条件: 酸碱反应中质子转移的等衡关系.

质子条件的数学表达式称为质子条件式(或质子等衡式), 以 PBE 表示. 质子条件式的确定方法:

零水准法; 物料等衡式, 电荷等衡式.

电荷平衡: 某物质在水中解离达平衡时, 其溶液中正电荷的总浓度等于负电荷的总浓度.

电荷等衡式 (CBE)

2. 零水准法:

(1) 基本步骤:

确定零水准: 将系统中除零水准外的其它存在形式与零水准相比, 看哪些组分得质子? 哪些组分失质子? 得失质子数多少?

依据 $n(\text{失质子}) = n(\text{得质子})$ 原则写出等式.

(2) 零水准的确定: 零水准: 一般是参与质子转移的大量物质

例如, Na_2CO_3 水溶液零水准的确定.

Na_2CO_3 水溶液中大量存在并参与质子转移的物质有两种:

其一是 CO_3^{2-} ;

其二就是溶剂 H_2O .

因此 Na_2CO_3 水溶液零水准就是 CO_3^{2-} 和 H_2O .

再如在 NH_3 水溶液中加入 HCl 标准溶液, 使它们按化学计量方程式作用完全时水溶液的零水准.

HCl 与 NH_3 作用完全时水溶液的零水准是 NH_4^+ 和 H_2O

(3) 质子条件式的确定:

例题: 分别写出 Na_2CO_3 水溶液, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液以及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液的 PBE.

解: (1) Na_2CO_3 水溶液:

零水准为 CO_3^{2-} 和 H_2O .

存在的平衡: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

其中 HCO_3^- 是零水准 CO_3^{2-} 得 1 质子的产物; H_2CO_3 则是零水准 CO_3^{2-} 得 2 质子的产物

H_3O^+ 是零水准 H_2O 得 1 质子的产物; OH^- 则是零水准 H_2O 失 1 质子的产物.

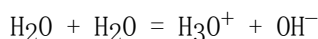
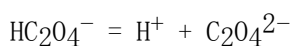
⑧ $n(\text{H}^+) + n(\text{HCO}_3^-) + 2n(\text{H}_2\text{CO}_3) = n(\text{OH}^-)$.

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

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

(2) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液: 零水准: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 H_2O .

存在的平衡: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$



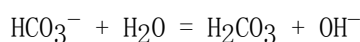
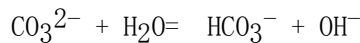
与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 相比, HC_2O_4^- 是失 1 质子的产物; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 则是失 2 质子的产物.

其它两种形式情况与 Na_2CO_3 水溶液相同.

$$\therefore \text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液: 零水准: NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 和 H_2O .

主要的解离平衡: $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3$



与 NH_4^+ 相比, NH_3 是失 1 个质子的产物.

与 CO_3^{2-} 相比, HCO_3^- 是得 1 个质子的产物; H_2CO_3 则是得 2 个质子的产物.

其它两种形式情况与 Na_2CO_3 水溶液相同.

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

$$\therefore \text{PBE: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

4.4.2 一元弱酸(碱)溶液酸度的计算

1. 一元弱酸溶液:

对于 HA 这种一元弱酸, 其水溶液的 PBE 为:

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

此等衡式说明, HA 水溶液的酸度由两方面提供.

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a^0[\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w^0 [\text{H}^+].$$

$$\therefore [\text{H}^+] = K_w^0 [\text{H}^+] + K_a^0[\text{HA}]/[\text{H}^+]$$

$$\text{整理可得: } \therefore [\text{H}^+] = K_a^0[\text{HA}] + K_w^0$$

$$\text{式中: } [\text{HA}] = d_1 c, \text{ 或 } [\text{HA}] = c - [\text{H}^+].$$

上式就是一元弱酸水溶液酸度计算的精确式.

在实际工作中可采用以下近似式求解.

浓度较大, 且弱酸相对较强(一般为中强酸)(即 $cK_a^0 \geq 10K_w^0$), 可忽略水的贡献.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^0[\text{HA}]}$$

例题: 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一氯乙酸水溶液的 pH 值. 已知 $K_a^0 = 1.4 \times 10^{-3}$.

解: $\because cK_a^0 = 0.10 \times 1.4 \times 10^{-3} > 10K_w^0$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_a^0[\text{HA}]} = \sqrt{1.4 \times 10^{-3}(0.10 - [\text{H}^+])}$$

$$= 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 1.96.$$

若浓度较大, 弱酸又不算太强时(即还满足 $c/K_a^0 \geq 105$).

$$[\text{H}^+] = K_a^0 c, \text{ 或 } \text{pH} = (\text{p}K_a^0 + \text{p}c)/2$$

$$\text{式中: } \text{p}c = -\lg c.$$

上式为一元弱酸水溶液酸度计算的最简式.

例题: 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液的 pH 值. 已知 $K_b^0 = 1.79 \times 10^{-5}$ ($\text{p}K_b^0 = 4.75$).

解: 据 K_a^0 与 K_b^0 的关系可得 $\text{p}K_w^0 = \text{p}K_a^0 + \text{p}K_b^0$

所以, $\text{p}K_a^0 = 14.00 - 4.75 = 9.25$.

又 $\because c/K_a^0 = 0.10/10^{-9.25} > 105$

另外, $cK_a^0 = 0.10 \times 10^{-9.25} > 10K_w^0$

$\therefore \text{pH} = (\text{p}K_{a+}^0 + \text{p}c)/2 = (9.25 + 1.00)/2 = 5.12$.

若浓度较大, 但弱酸太弱(极弱酸)时(即 $c/K_a^0 \geq 105$, $cK_a^0 < 10K_w^0$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^0 c + K_w^0}$$

例题: 计算 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 水溶液的 pH 值. 已知 $K_a^0 = 6.2 \times 10^{-10}$.

解: $\because c/K_a^0 = 1.0 \times 10^{-4} / 6.2 \times 10^{-10} > 105$;

$$cK_a^0 = 1.0 \times 10^{-4} \times 6.2 \times 10^{-10} < 10K_w^0.$$

$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_a^0 c + K_w^0}$

$$= \sqrt{1.0 \times 10^{-4} \times 6.2 \times 10^{-10} + 1.0 \times 10^{-14}}$$

$$= 2.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\therefore \text{pH} = 6.57$

2. 一元弱碱溶液:

只需将一元弱酸计算公式及使用条件中的 K_a^0 换成 K_b^0 ; $[\text{H}^+]$ 换成 $[\text{OH}^-]$ 即可.

例题: 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 水溶液的 pH 值. 已知 $\text{p}K_b^0 = 4.75$.

解: $\because c/K_b^0 = 0.10/10^{-4.75} > 105$;

$$cK_b^0 = 0.10 \times 10^{-4.75} > 10K_w^0. \therefore \text{pOH} = (\text{p}K_b^0 + \text{p}c)/2 = (4.75 + 1.00)/2 = 2.88$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w^0 - \text{pOH} = 14.00 - 2.88 = 11.12$$

在实际工作中, 要求不高的情况下, 对一元弱酸(碱)溶液酸度的计算一般采用最简式, 即:

$$\text{pH} = (\text{p}K_a^0 + \text{p}c)/2$$

$$\text{pOH} = (\text{p}K_b^0 + \text{p}c)/2$$

4.4.3 两性物质溶液酸度的计算

对于 NaHA 这种两性物质, 即多元酸一级解离的产物, 其水溶液酸度计算式为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^0(K_{a2}^0 c + K_w^0)}{K_{a1}^0 + c}}$$

若 $cK_{a2}^0 \geq 10K_w^0$, 可忽略水解离的贡献.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 K_{a2}^0 c}{K_{a1}^0 + c}}$$

例题: 计算 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 水溶液的 pH 值. 已知 $K_{a1}^0 = 7.52 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^0 = 6.23 \times 10^{-8}$.

解: NaH_2PO_4 为 H_3PO_4 一级解离的产物, 因此计算式与 NaHA 相同.

$\because cK_{a2}^0 = 0.050 \times 6.23 \times 10^{-8} \geq 10K_w^0$.

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^0 K_{a2}^0 c}{K_{a1}^0 + c}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{7.52 \times 10^{-3} \times 6.23 \times 10^{-8} \times 0.050}{7.52 \times 10^{-3} + 0.050}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{pH} = 4.70.$$

若除 $cK_{a2}^0 \geq 10K_w^0$ 外, 还满足 $c \geq 10K_{a1}^0$, 可忽略分母中的 K_{a1}^0 .

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}^0 K_{a2}^0}$$

$$\text{或 } \text{pH} = (\text{p}K_{a1}^0 + \text{p}K_{a2}^0)/2$$

上式为 NaHA 两性物质水溶液酸度计算的最简式.

例题: 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 水溶液的 pH 值. 已知 $\text{p}K_{a1}^0 = 6.37$, $\text{p}K_{a2}^0 = 10.32$.

解: $\because cK_{a2}^0 = 0.10 \times 10^{-10} \cdot 32 \geq 10K_w^0$,

$c \geq 10K_{a1}^0$.

$\therefore \text{pH} = (\text{p}K_{a1}^0 + \text{p}K_{a2}^0)/2 = (6.37 + 10.32)/2$

同样,若只满足 $c \geq 10K_{a1}^0$, 但 $cK_{a2}^0 < 10K_w^0$.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}^0(K_{a2}^0 c + K_w^0)}{c}}$$

例题:计算 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 水溶液的 pH 值. 已知 $K_{a1}^0 = 7.52 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^0 = 6.23 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^0 = 4.8 \times 10^{-13}$.

解: Na_2HPO_4 是 H_3PO_4 二级解离的产物, 其水溶液酸度计算式变为:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}^0(K_{a3}^0 c + K_w^0)}{K_{a2}^0 + c}}$$

近似计算的条件也相应变化.

对于本例, $\because c \geq 10K_{a2}^0$, 但 $cK_{a3}^0 = 0.010 \times 4.8 \times 10^{-13} < 10K_w^0$.

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}^0(K_{a3}^0 c + K_w^0)}{c}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.23 \times 10^{-8}(4.8 \times 10^{-13} \times 0.010 + 1.0 \times 10^{-14})}{0.010}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 9.52.$$

要求不高的时, NaHA 两性物质溶液酸度计算一般采用最简式.

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1}^0 + \text{p}K_{a2}^0)/2.$$

1. 极稀强酸(碱)溶液:

一元强酸(碱)水溶液, 其酸度(碱度 $[\text{OH}^-]$)一般就是该强酸(或强碱)的浓度.

极稀的一元强酸(或强碱)溶液(浓度接近水的解离 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 要求较高时就应该考虑水解离的贡献.

$$[H^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w^0}}{2}$$

例题:试计算 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液的 pH 值.

解:

$$\therefore [H^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w^0}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{3.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(3.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$= 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 6.48$$

2. 多元酸(碱)溶液:

一般多元酸(碱) 二级解离不是很大, 再加上一级解离对二级解离的抑制, 故多数情况下可作为一元弱酸(碱)处理.

例题:求饱和 CO_2 水溶液的 pH 值. 已知 $\text{p}K_{a1}^0 = 6.38$; $\text{p}K_{a2}^0 = 10.25$).

解: $K_{a1}^0 \gg K_{a2}^0$, 可作为一元弱酸处理.

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1}^0 + \text{p}c)/2 = \{6.38 - (\lg 0.04)\} = 3.89.$$

3. 弱酸(弱碱)及其共轭碱(共轭酸)溶液:

同离子效应的影响, 故弱酸或弱碱的解离度都不是很大, 故这种溶液酸度一般可以采用最简式计算.

$$[H^+] = (K_a^0 c_a) / c_b, \text{ 或 } \text{pH} = \text{p}K_a^0 + \lg(c_b / c_a).$$

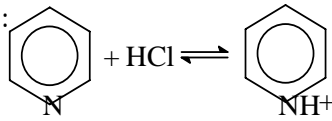
式中: K_a^0 为弱酸(或共轭酸)的解离常数;

c_a 为弱酸(或共轭酸)的总浓度;

c_b 为弱碱(或共轭碱)的总浓度

例题:将 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吡啶水溶液与 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 水溶液等体积混合. 求此水溶液的 pH 值. 已知 $\text{p}K_{\text{b}}^{\circ} = 8.74$.

解: 吡啶是一种有机碱, HCl 的反应为:



显然, 吡啶过量, 形成了弱碱(吡啶 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 及其共轭酸(吡啶盐 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 系统.

$$\because \text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\circ} + \lg(c_b / c_a);$$

$$\therefore \text{p}K_{\text{a}}^{\circ} = 14.00 - 8.74 = 5.26$$

$$\text{pH} = 5.26 + \lg(0.10/0.050) = 5.56.$$

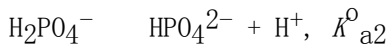
对多元酸(碱)及其共轭碱(酸)系统, 若显酸性或中性, 一般也可采用最简式计算 ($\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$ 例外); 若显碱性(例如 $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$), 则应采用近似式计算.

例题:将 $300\text{ml } 0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $500\text{ml } 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合. 求此混合溶液的 pH 值. 已知 $\text{p}K_{\text{a}2}^{\circ} = 7.21$.

解: $0.15\text{mol } \text{H}_3\text{PO}_4$ 反应 生成 $0.15\text{mol } \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 继续反应 生成 $0.10\text{mol } \text{HPO}_4^{2-}$
 $0.25\text{mol } \text{NaOH} \longrightarrow$ 余 $0.10\text{mol } \text{NaOH} \longrightarrow$ 余 $0.05\text{mol } \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

显然, 系统是由 $0.10\text{mol } \text{HPO}_4^{2-}$ 和 $0.05\text{mol } \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 构成.

由于 $\text{p}K_{\text{b}2}^{\circ} = \text{p}K_{\text{w}}^{\circ} - \text{p}K_{\text{a}2}^{\circ} = 14.00 - 7.21 = 6.79$.



$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}^{\circ} + \lg(c_b / c_a)$$

$$c_a = 0.05/800 \times 10^{-3} = 0.0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_b = 0.10/800 \times 10^{-3} = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.21 + \lg(0.125/0.0625) = 7.51.$$

4.5 溶液酸度的控制与检测

CONTROL AND DETECTION OF ACIDITY

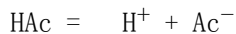
4.5.1 酸碱缓冲溶液

弱酸及其共轭碱, 或弱碱及其共轭酸以及两性物质水溶液具有一个共同特点.

酸碱缓冲溶液: 具有保持溶液的 pH 值相对不变的水溶液.

1. 作用原理:

以 100ml 浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaAc 混合溶液为例(已知 $\text{p}K_{\text{a}}^{\circ} = 4.75$).



平衡时: $c_{\text{a}0} - x \quad c_{\text{b}0} + x$

存在同离子效应, 溶液酸度计算式一般可采用:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\circ} + \lg(c_b / c_a)$$

酸碱缓冲溶液: 显然, 此类溶液的酸度主要与 c_b / c_a 有关.

对于此例, $c_{\text{b}0} / c_{\text{a}0} = 1.0$, $\text{pH}_0 = 4.75$ (1) 加入 10ml 水.

$$\therefore c_{\text{a}1} = c_{\text{b}1} = (0.10 \times 100) / 110 = 0.091 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c_{\text{b}1} / c_{\text{a}1} = 1.0.$$

$$\therefore \text{pH}_1 = 4.75$$

$$\Delta \text{pH}_1 = \text{pH}_1 - \text{pH}_0 = 0.00.$$

(2) 加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 水溶液 10ml :

加入的少量 HCl 能与系统中的 NaAc 反应, 形成 HAc.

$$c_{a2} = (0.10 \times 100) / 110 \\ = 0.092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c_{b2} = (0.10 \times 100) / 110 - (0.010 \times 10) / 110 = 0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c_{b2} / c_{a2} = 0.98$$

$$\therefore \text{pH}_2 = 4.75 + \lg(0.090/0.092) = 4.74. \Delta \text{pH}_2 = \text{pH}_2 - \text{pH}_0 = 4.74 - 4.75 = -0.01.$$

显然, 抗酸组分的存在, 少量酸的加入不至于使 c_b / c_a 改变较大, 系统酸度基本不变.

(3) 加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 水溶液 10 ml :

$$\therefore c_{a3} = (0.10 \times 100) / 110 - (0.010 \times 10) / 110 = 0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c_{b3} = (0.10 \times 100) / 110 + (0.010 \times 10) / 110 = 0.092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c_{b3} / c_{a3} = 1.02.$$

$$\therefore \text{pH}_3 = 4.75 + \lg(0.092/0.090) = 4.76$$

$$\Delta \text{pH}_3 = \text{pH}_3 - \text{pH}_0 = 4.76 - 4.75 = 0.01$$

由于有抗碱组分的存在, 系统酸度也基本不变.

酸碱缓冲溶液中有浓度较大的抗酸抗碱组分的存在, 同离子效应的结果才使得系统的酸度保持基本不变.

2. 缓冲能力与缓冲范围:

任何酸碱缓冲溶液的缓冲能力都是有限的.

影响缓冲能力大小的主要因素:

缓冲系统的总浓度;

构成缓冲系统的两组分浓度比值.

酸碱缓冲溶液能起有效缓冲作用的范围也是有限的.

对于 $\text{HA} - \text{A}^-$ 缓冲系统, 其缓冲范围: $\text{pH} = \text{p}K_a^0 \pm 1$

3. 缓冲溶液的分类与选择:

分类: 标准酸碱缓冲溶液;

普通酸碱缓冲溶液.

酸碱缓冲溶液选择时主要考虑:

对正常的化学反应或生产过程不构成干扰;

具有较强的缓冲能力;

所需控制的 pH 值应在缓冲溶液的缓冲范围内.

若采用 $\text{HA} - \text{A}^-$ 系统, 一般所选系统的 $\text{p}K_a^0$ 应与所控制的 pH 值尽量接近.

例题: 对于 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 和 $\text{HCOOH} - \text{HCOO}^-$ 两种缓冲系统. 若要配制 $\text{pH} = 4.8$ 的缓冲溶液, 应选何种系统为好? 现有

$6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 溶液 12 ml , 若要配 250 ml 这种缓冲溶液, 应称取固体 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 多少克? 已知

$\text{p}K_a^0(\text{HAc}) = 4.75$; $\text{p}K_a^0(\text{HCOOH}) = 3.75$.

解: 据: $\text{pH} = \text{p}K_a^0 + \lg(c_b / c_a)$

若选 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 系统, $\lg(c_b / c_a) = \text{pH} - \text{p}K_a^0 = 4.8 - 4.75 = 0.05$

$$c_b / c_a = 1.12;$$

若选 $\text{HCOOH} - \text{HCOO}^-$, $\lg(c_b / c_a) = \text{pH} - \text{p}K_a^0 = 4.8 - 3.75 = 1.05$.

$$c_b / c_a = 11.2.$$

显然, 选 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 系统为宜.

$$\therefore c_b / c_a = 1.12$$

$$c_a = (12 \times 6.0) / 250 = 0.288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\therefore c_b = 1.12 \times 0.288 = 0.322 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$m = c_b VM$$

已知: $M = 136$

$$m = 0.322 \times 250 \times 10^{-3} \times 136 = 11\text{g}$$

例题: 今有 $2.0\text{L } 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 溶液和 $2.0\text{L } 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaH_2PO_4 溶液, 仅用这两种溶液 (不可再加水) 来配制 $\text{pH}=12.50$ 的缓冲溶液. 问能配制这种缓冲溶液多少升? 已知 $\text{p}K_{\text{a}3}^{\circ} = 12.35$.

解: 由于 Na_3PO_4 能与 NaH_2PO_4 作用, 故缓冲系统由 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 构成.

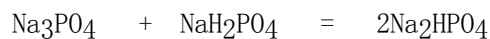
$\therefore \text{p}K_{\text{a}3}^{\circ} = 12.35$, 而所需缓冲溶液的 $\text{pH}=12.50$, 说明系统中 PO_4^{3-} 应过量, $\therefore 2.0\text{L } \text{Na}_3\text{PO}_4$ 应全部用上.

设需 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaH_2PO_4 $x\text{L}$

由于 $\text{p}K_{\text{b}1}^{\circ} = \text{p}K_{\text{w}}^{\circ} - \text{p}K_{\text{a}3}^{\circ} = 14.00 - 12.35 = 1.65$. 故此例不能采用最简式求解.

据: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, $K_{\text{a}3}^{\circ}$.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{a}3}^{\circ}(c_{\text{a}} + [\text{OH}^-])}{(c_{\text{b}} - [\text{OH}^-])} = 10^{-12.50} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



反应前 n/mol 2×0.10 $0.10x$ 0.0

反应后 n/mol $0.20 - 0.10x$ 0.0 $0.20x$

$$c_{\text{a}} = (0.20x / 2.0 + x);$$

$$c_{\text{b}} = (0.20 - 0.10x) / (2.0 + x)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}1}^{\circ} - \text{pH} = 14.00 - 12.50 = 1.50.$$

$$[\text{OH}^-] = 0.032 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

将以上关系代入 $[\text{H}^+]$ 计算式中, 解得 $x = 0.12\text{L}$.

因此, 可以配成 $\text{pH}=12.50$ 的缓冲溶液 2.12L .

4.5.2 酸碱指示剂

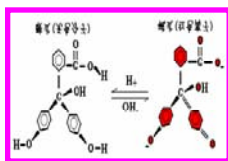
1. 酸碱指示剂的作用原理:

酸碱指示剂本身一般都是弱的有机酸或弱的有机碱, 在不同的酸度条件下具有不同的结构和颜色.

例如: 酚酞指示剂就是一种无色的二元酸 (H_2In):

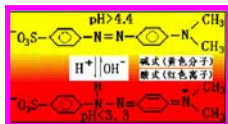
当 $\text{pH} < 9.1$ 时, 都是无色组分; 当 $\text{pH} \geq 9.1$ 时形成红色组分. 当然, pH 过高则会形成另一种无色离子.

再比如: 甲基橙指示剂是一种弱的有机碱 (In^-):



酚酞指示剂:

甲基橙指示剂:



指示剂颜色的改变与溶液酸度的改变有关:

以 HIn 弱酸性指示剂为例. HIn 在水溶液中的解离平衡为:



$$K_{\text{a}}^{\circ}(\text{HIn}) = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$$

[In⁻]代表碱式色的深度;

[HIn]代表酸式色的深度

$K_a^0(\text{HIn})$ 一定,指示剂颜色是随溶液[H⁺]浓度改变而变化.因此,酸碱指示剂能指示溶液的酸度.

2. 酸碱指示剂的变色范围及其影响因素:

(1) 变色范围:理论变色点:当[In⁻] = [HIn]时, $\text{pH} = \text{p}K_a^0(\text{HIn})$.

[In⁻]

$$\frac{\quad}{[\text{HIn}]} < 1/10 \quad = 1/10 \quad 1 \quad = 10 \quad > 10$$

[HIn]

酸色 略带碱色 中间色 略带酸色 碱色

指示剂变色范围: $\text{pH} = \text{p}K_a^0(\text{HIn}) \pm 1$

由此可见,不同的指示剂, $\text{p}K_a^0(\text{HIn})$ 不同,它们的变色范围也就不同

(2) 影响变色范围的主要因素:

操作者以及指示剂自身.

人眼对不同颜色敏感度不同;不同人员对同一颜色敏感度也不同;指示剂两种颜色间相互掩盖会使变色范围不同.

例如甲基橙,变色范围应是 $\text{pH} = 2.4 \sim 4.4$,但一般它的变色范围是 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$.

外界因素.温度、溶剂以及离子强度会改变变色范围.

例如甲基橙,18℃时变色范围 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$,而100℃时变色范围 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.7$

指示剂用量.对于单色指示剂,如酚酞,用量过多会使变色范围向 pH 值低的一方移动.

另外,用量过多过少不仅会降低变色敏锐度,特别是双色指示剂,而且指示剂本身是有机弱酸(碱),对滴定分析,用量过多会多耗滴定剂.

3. 混合指示剂:

要在较窄的区间指示酸度的变化就应用混合指示剂.

基本原理:利用颜色的互补作用来提高变色的敏锐性.

分类:

(1) 两种或两种以上指示剂按一定比例混合

例如: $\text{p}K_a^0(\text{HIn})$ 酸式色 中间色 碱式色

溴甲酚绿 4.9 黄 绿 蓝

甲基红 5.2 红 橙 黄

一定比例混合 橙 灰 绿

(2) 某种指示剂与一种惰性染料按一定比例混合.这种混合指示剂变色过程中惰性染料不发生颜色改变,只起衬托作用.

4. pH 试纸:

广泛 pH 试纸:由甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝

分类:精密 pH 试纸 以及酚酞等按一定比例混合,溶乙醇,浸泡滤纸制成.

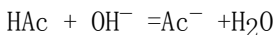
4.6 酸碱滴定法

ACID-BASE TITRATION

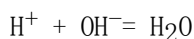
酸碱滴定法是利用酸碱反应进行的滴定分析法.

酸碱滴定反应实际上是酸碱解离反应或水的质子自递反应的逆反应.

例如:用 NaOH 标准溶液滴定 HAc 溶液:



再比如用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 溶液:



滴定反应的平衡常数称为滴定反应常数, 以 K_t^0 表示.

如前一反应:

$$K_t^0 = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{OH}^-]} = 1 / K_b^0(\text{Ac}^-)$$

显然, 滴定反应能否进行完全, 或酸碱物质能否被准确滴定取决于 K_a^0 、 K_b^0 的大小.

4.6.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)

1. 滴定曲线:

滴定曲线: 滴定过程中溶液 pH 值随滴定剂体积变化的关系曲线.

(1) 滴定曲线的获得:

(2) 滴定曲线的作用: 确定滴定所消耗的滴定剂体积;

确定滴定终点与化学计量点之差;

判断滴定突跃大小;

选择指示剂.

(2) 滴定曲线的计算:

以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 ml $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液为例.

滴定前:

溶液酸度取决酸的原始浓度.

故 $V_{\text{滴定剂}}=0.00$, $\text{pH}=1.00$

滴定开始至化学计量点前: 溶液酸度取决于剩余酸的浓度.

例如, $V_{\text{滴定剂}}=18.00 \text{ ml}$:

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times (20.00 - 18.00)}{(20.00 + 18.00)} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pH}=2.28$

再比如 $V_{\text{滴定剂}}=19.98 \text{ ml}$ (离化学计量点约差半滴):

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times (20.00 - 19.98)}{(20.00 + 19.98)} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液 $\text{pH}=4.30$

化学计量点: $V_{\text{滴定剂}}=20.00 \text{ ml}$.

溶液中 $[\text{H}^+]=10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.00$.

化学计量点后: 溶液酸度主要由过量的滴定剂所决定.

例如: $V_{\text{滴定剂}}=20.02 \text{ ml}$ (约过量半滴).

$$[\text{OH}^-] = \frac{(0.1000 \times 0.02)}{(20.00 + 20.02)} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

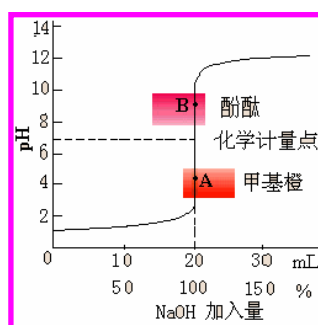
$\text{pOH}=4.30$, $\text{pH}=14.00 - 4.30 = 9.70$

若进行较详细计算, 并作 pH 值 $\sim V_{\text{滴定剂}}$ 图, 就能得到滴定曲线.

化学计量点 $\pm 0.1\%$ 范围内 pH 值的急剧变化

对于本例, pH 突跃范围是 $\Delta\text{pH} = 4.30 \sim 9.70$.

(2) 指示剂的选择: 酸碱滴定中指示剂的选择原则:



变色范围应处于或部分处于滴定的突跃范围内；

在滴定系统中的变色是否易于判断。

部分滴定数据：对本例，选择酚酞较为合适。

$V_{\text{滴定剂}}/\text{ml}$	pH 值	影响突跃范围的主要因素：
19.98	4.30	滴定系统的浓度；
20.00	7.00	被滴定酸碱的强弱。
20.02	9.70	

至于强酸滴定强碱，滴定曲线的形状正好相反（由碱性到酸性，pH 突跃范围是 $\text{DpH} = 9.70 \sim 4.30$ ）。这类滴定一般选择甲基橙指示剂较为合适。

4.6.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)

1. 滴定曲线与指示剂：

(1) 滴定曲线的计算：以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 溶液为例。

滴定前：溶液酸度由一元弱酸的解离所决定。

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{a}}^{\circ} + \text{pc})/2 = (4.75 + 1.00)/2 = 2.88.$$

滴定开始至化学计量点前：

滴定一开始，溶液即形成 $\text{HAc}(c_{\text{a}}) - \text{Ac}^{-}(c_{\text{b}})$ 缓冲系统。

例如， $V_{\text{滴定剂}} = 19.98 \text{ mL}$ 。

$$c_{\text{a}} = \frac{0.02 \cdot 0.1000}{(20.00 + 19.98)} = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{b}} = \frac{19.98 \cdot 0.1000}{(20.00 + 19.98)} = 5.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\circ} + \lg(c_{\text{b}}/c_{\text{a}}) = 4.75 + \lg(5.00 \cdot 10^{-2}/5.00 \cdot 10^{-5}) = 7.75$$

化学计量点：系统酸度取决于共轭碱的解离。

$$\text{pOH} = (\text{p}K_{\text{b}}^{\circ} + \text{pc})/2$$

$$\text{p}K_{\text{b}}^{\circ} = \text{p}K_{\text{w}}^{\circ} - \text{p}K_{\text{a}}^{\circ} = 14.00 - 4.75 = 9.25$$

$$\text{pOH} = (9.25 - \lg 0.05000)/2 = 5.28$$

$$\text{pH} = 14.00 - 5.28 = 8.72.$$

化学计量点后：溶液酸度同样取决于过量滴定剂的浓度。

例如： $V_{\text{滴定剂}} = 20.02 \text{ mL}$ ， $\text{pH} = 9.70$ 。

作 pH 值 $\sim V_{\text{滴定剂}}$ 图，同样能得到滴定曲线。

(2) 一元弱酸滴定曲线特点及指示剂选择：

突跃明显变窄， $\text{DpH} = 7.75 \sim 9.70$ ；

计量点前曲线转折不如前一类型明显。

化学计量点溶液呈弱碱性。

强碱滴定一元弱酸应选择弱碱性区间变色的指示剂，如酚酞、百里酚酞等。

至于强酸滴定一元弱碱，pH 突跃范围处于弱酸性区间，则应选用在弱酸性区间变色的指示剂，如甲基橙、甲基红等。

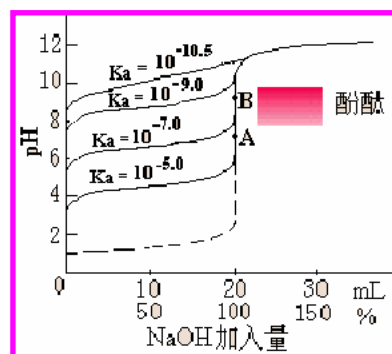
2. 终点误差：

n {过量(或不足)的滴定剂}

$$\text{终点误差 } TE = \frac{\quad}{\quad}$$

n_0 {应消耗的滴定剂}

同样以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 溶液为例，化学计量点 $\text{pH} = 8.72$ ，若滴定至 $\text{pH} = 9.0$ 停止滴定，显然 NaOH 略为过量。



$$N_0 = 0.1000 \times 20.00 \text{ mol};$$

$n_{\text{过量}} = [\text{OH}^-]_{\text{过量}}$ V_{ep} 式中: $V_{\text{ep}} = 40.00 \text{ ml}$.

据化学计量点的PBE: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HAc}]$

因过量, 终点: $[\text{OH}^-]_{\text{ep}} = [\text{H}^+]_{\text{ep}} + [\text{HAc}]_{\text{ep}} + [\text{OH}^-]_{\text{过量}}$

与共轭碱解离以及过量 NaOH 比, 水的解离可忽略.

$$\therefore [\text{OH}^-]_{\text{过量}} = [\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{HAc}]_{\text{ep}} [\text{OH}^-]_{\text{ep}} = 10^{-5.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{HAc}]_{\text{ep}} = d_1 c,$$

由分布系数公式解得 $d_1 = 5.5 \times 10^{-5}$;

另外 $c = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\therefore [\text{HAc}]_{\text{ep}} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$n_{\text{过量}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

$$TE = 1.4 \times 10^{-4} / (0.1000 \times 20.00) = 0.014\%$$

3. 弱酸(弱碱)被准确滴定的判据:

若要使 $TE \leq 0.2\%$, 则:

$$cK_a^0 (cK_b^0) \geq 10^{-8}.$$

满足以上条件, 该一元弱酸(碱)就能实现准确滴定.

4.6.3 多元酸(碱)以及混酸的滴定

1. 多元酸(碱)以及混酸滴定主要特点:

过程较复杂, 涉及到能否分步滴定或分别滴定;

首先, 满足 $cK_{\text{an}}^0 (cK_{\text{bn}}^0) \geq 10^{-8}$ 就能实现准确滴定, 哪一级不满足, 哪一级的弱酸(碱)就不能被准确滴定.

其次, $K_{\text{an}}^0 / K_{\text{an+1}}^0 \geq 10^4$ 分步滴定

$$(K_{\text{bn}}^0 / K_{\text{bn+1}}^0 \geq 10^4)$$

混酸, 若同浓度, $K_{\text{aA}}^0 / K_{\text{aB}}^0 \geq 10^4$, 能实现分别滴定.

滴定曲线计算较复杂, 一般由实验测得;

滴定突跃相对较窄, 允许误差也较大(一般允许 $\pm 1\%$).

2. 多元酸滴定:

以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定同浓度 H_3PO_4 溶液为例.

已知: $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$, $\text{p}K_{\text{a1}}^0 = 2.12$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, $\text{p}K_{\text{a2}}^0 = 7.21$

$\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, $\text{p}K_{\text{a3}}^0 = 12.35$

(1) 判断能否准确滴定和分步滴定:

显然, $c_0 K_{\text{a1}}^0 > 10^{-8}$; $c_0 K_{\text{a2}}^0 > 10^{-8}$; $c_0 K_{\text{a3}}^0 < 10^{-8}$

另外, $K_{\text{b1}}^0 / K_{\text{b2}}^0 \gg 10^4$.

因此, 能直接滴定 Na_2CO_3 , 有 2 个较明显的 pH 突跃.

(2) 化学计量点计算: 第一化学计量点: 第一化学计量点形成 HCO_3^- , 所以:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{a1}}^0 + \text{p}K_{\text{a2}}^0) / 2 = (6.37 + 10.25) / 2 = 8.31.$$

同样, 滴定突跃不理想, 一般可选用酚酞指示剂

第二化学计量点:

第二化学计量点形成 H_2CO_3 , 所以:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{a1}}^0 + \text{p}c) / 2 = (6.37 - \lg 0.04) / 2 = 3.88.$$

这一计量点也不理想, 要求不高时可选用甲基橙指示剂

4.6.4 酸碱滴定法的应用

1. 直接法:

对象: 满足直接滴定条件的强酸(碱)、 $cK_{\text{a(n)}}^0 \geq 10^{-8}$ 的弱酸(多元酸)以及 $cK_{\text{b(n)}}^0 \geq 10^{-8}$ 的弱碱(多元碱).

例题:某纯碱试样 1.000g, 溶于水, 以酚酞为指示剂, 耗用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 20.40ml; 再以甲基橙为指示剂, 续用上述 HCl 溶液滴定, 共耗去 48.86ml. 求试样中各组分的相对含量.

解:对于混合碱试样, 可能是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$; 也可能是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$; 或者可能就是单纯的 Na_2CO_3 ; 或者是单纯的 NaOH.

已知酚酞为指示剂时耗 HCl: $V_1 = 20.40\text{ml}$; 甲基橙指示剂时耗 HCl: $V_2 = 48.86 - 20.40 = 28.46\text{ml}$.

$$V_2 > V_1.$$

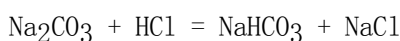
显然, 此纯碱试样不会是纯的 Na_2CO_3 ;

试样也不会是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

可确定试样组成为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.



第一步滴定反应为:



因此, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_1(\text{HCl})$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (cV_1)_{\text{HCl}} M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$= 0.2500 \times 20.40 \times 10^{-3} \times 106.0 = 0.5406\text{g}$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / m = 0.5406 / 1.000 = 54.06\%$$

对 NaHCO_3 , 滴定反应为:



因此, $n(\text{NaHCO}_3) = n_2(\text{HCl})$

设试样中 NaHCO_3 所耗用的 HCl 体积为 V_2' .

$$m(\text{NaHCO}_3) = (cV_2')_{\text{HCl}} M(\text{NaHCO}_3)$$

$$= 0.2500 \times (28.46 - 20.40) \times 10^{-3} \times 84.01 = 0.1693\text{g}$$

$$w(\text{NaHCO}_3) = m(\text{NaHCO}_3) / m = 0.1693 / 1.000$$

$$= 16.93\%$$

思考题:某样品可能是 Na_2CO_3 、NaOH、 NaHCO_3 或是混合物. 用 20.00ml $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, 以酚酞为指示剂可滴至终点.

若该样品含相同摩尔的 Na_2CO_3 和 NaOH, 则以甲基橙为指示剂, 还需加多少 ml HCl 溶液能滴至终点;

若该样品含相同摩尔的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 则以甲基橙为指示剂, 还需加多少 ml 上述 HCl 溶液才能滴至终点.

以上这种混合碱的测定方法称为双指示剂法. 还有另一种测定方法称为 BaCl_2 法.

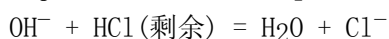
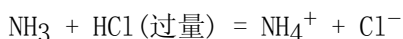
2. 间接法:

对象:不能满足直接法测定的物质.

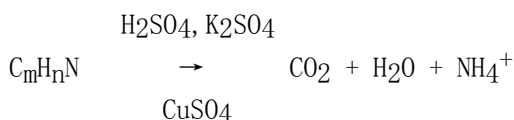
例如: NH_4^+ , $\text{p}K_a^\ominus = 9.25$.

NH_4^+ 间接测定方法主要有蒸馏法以及甲醛法.

蒸馏法主要反应: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$



再如一些含氮有机物(如含蛋白质的食品、饲料、生物碱等), 可使之转变为无机氮, 再用间接法测定.



例题:2.000g 黄豆用浓硫酸消化, 得到试液. 向其中加入过量 OH^- , 释放的 NH_3 用 50.00ml $0.6700 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 吸收. 剩余 HCl 以甲基橙指示剂, $0.6520 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定至终点, 耗 30.10ml. 计算黄豆含氮量.

解: 问题要求 $w(\text{N}) = m(\text{N}) / m = (nM)_{\text{N}} / m$

$$\because n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3)$$

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl})$$

$$= n(\text{HCl})_{\text{总}} - n(\text{HCl})_{\text{剩余}}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{剩余}} = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{HCl})_{\text{总}} = 0.6700 \times 50.00 \times 10^{-3}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0.6520 \times 30.10 \times 10^{-3}$$

$$\{n(\text{HCl})_{\text{总}} - n(\text{HCl})_{\text{剩余}}\} M_{\text{N}}$$

$$w(\text{N}) = \frac{\quad}{\quad}$$

m

$$(0.6700 \times 50.00 - 0.6520 \times 30.10) \times 10^{-3} \times 14.01$$

=

$$\frac{\quad}{1.000}$$

$$= 9.72\%$$

本例这种滴定方式又称为返滴定.