

第2章 酸碱平衡和酸碱滴定法

教学目的：化学平衡是滴定分析法的理论基础，掌握化学平衡及相关计算；了解缓冲作用原理相关计算；掌握酸碱滴定分析法的基本原理及应用。

教学重点：反应平衡常数，分布系数，质子平衡条件及 $[H^+]$ 的近似计算，缓冲溶液的有关计算，会配制缓冲溶液，滴定误差、滴定突跃、滴定可行性判据，一元弱酸、混合酸体系的滴定。

教学难点：平衡常数的计算， $[H^+]$ 的近似计算，缓冲容量的推导，林邦误差公式的推导和应用；对于不同体系 $[D]_{eq}$ 计算的公式不同，关键是写出化学计量点产物的质子条件。

2.1 概述

2.1.1 酸碱平衡研究的内容

1. 由投料组分的浓度和平衡常数求算各形式的浓度、活度或 pH 值
2. 由 pH 值和相关的平衡常数求算各形式的分布分数
3. 由某些形式的浓度和投料组分的浓度测算相关的平衡常数
4. 缓冲溶液的理论及应用
5. 酸碱指示剂、滴定曲线和终点误差

2.1.2 酸碱平衡的研究手段

1. **代数法：**代数法是最常用的，是教科书中主要介绍的方法。它的理论性强，适用广泛是其它各种方法的基础。但代数法比较繁琐、冗长，计算过程复杂，有时甚至无求解，再者，它的直观性差，不易用来讨论离子酸碱的全貌，这是它在教学中不利的一面。在酸碱平衡中应用最为广泛。例如，pH 值的计算，分布分数（或副反应系数）的计算，缓冲问题，滴定曲线，常数测定，离子强度计算等都主要使用代数法

2. **图解法** 图解法是应大力提倡和推广的方法，**数和形**的结合历来是数理科学领会复杂概念和解决深奥问题的常规手段。

3. **计算机方法** 计算机可以把我们从烦琐的计算中解放出来，并且它特别适合把**公式转换为图形**，有利于**数和形**的结合。随着计算机的普及和提高，这一方法肯定会成为分析化学各种计算的主要方法。不过，由于条件的限制，**本教材还是以代数法和图解法作为主要内容。**

2.1.3 离子的活度与平衡浓度

活度：电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度称为活度，即有效浓度。

$$a_i = \gamma_i c \quad \gamma_i \text{—离子 } i \text{ 的活度系数} \quad c \text{—平衡浓度}$$

☆ **浓度极稀的强电解质溶液：** $\gamma_i = 1$ ☆ **中性分子的活度系数** $\gamma_i = 1$

离子的活度系数与离子强度： 强电解质在溶液中电离为阴阳离子。阴阳离子间有库仑引力，因此中心离子为异性离子所包围，使中心离子的反应能力减弱。减弱的程度用 γ_i 来衡量，它与溶液中离子的总浓度和离子的价态有关。

离子强度：
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$$
 其中， c_i, Z_i 分别为溶液中第 i 种离子的浓度和电荷数。

活度系数与离子强度的关系：

Debye-Hückel 公式: $-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \right]$ (AB 型电解质溶液 $I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时)

1. B—常数 25°C 时 $B = 0.00328$
2. a—离子体积常数, 约等于水化离子的有效半径, 单位 pm (10^{-12} m) (可查课本附录、P321)
3. I—溶液的离子强度 Debye-Hückel 极限公式: $-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \sqrt{I}$ 当离子强度较小时 (通常

$I < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) <例 2>

2.1.4 酸碱反应的平衡常数

平衡常数一般是在一定的离子强度下测定的, 外推至 $I=0$ 即为活度常数。查看手册时应注意。

以 $A_m B_n$ 为例, 浓度常数: $K_a^c = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_m B_n]}$ 活度常数: $K_a = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_m B_n}}$

浓度常数与活度常数的关系为:

$$K_a = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_m B_n}} = \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n [A]^m [B]^n}{\gamma_{A_m B_n} [A_m B_n]} = \frac{\gamma_A^m \gamma_B^n}{\gamma_{A_m B_n}} K_a^c = \gamma_A^m \gamma_B^n K_a^c \because \text{中性分子 } \gamma_{A_m B_n} = 1$$

如弱酸的离解常数称为酸度常数: $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$$\text{活度常数: } K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad \text{浓度常数: } K_a^c = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{Ac}^-} \gamma_{\text{H}^+}} \cdot \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HA}}} = K_a \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{Ac}^-} \gamma_{\text{H}^+}}$$

弱碱的离解常数称为碱度常数: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$

平衡常数——滴定反应常数 K_t

强酸滴定强碱: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

$$K_t = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = K_w^{-1} = 10^{14} \quad K_w \text{ - 水的离子积常数}$$

强碱滴定弱酸: $\text{HA} + \text{OH}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K_t = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_a}{K_w} \quad K_a \text{ 是弱酸 HA 的解离常数}$$

$$\text{强酸滴定弱碱: } \text{H}^+ + \text{A}^- = \text{HA} \quad K_t = \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = K_a^{-1} = \frac{K_b}{K_w}$$

2.2 分布分数 δ 的计算

分布分数的定义: 溶液中某酸碱组分占总浓度的分数, 以 δ 表示

分析浓度: 某物质在溶液中各种型体平衡浓度之和。用 c 表示。

平衡浓度: 以 $[\]$ 表示。一、一元酸溶液以 HAc 为例: $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 总浓度 $c = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$

$$\delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{c} = \frac{[HAc]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{1}{1 + [Ac^-]/[HAc]} = \frac{1}{1 + K_a/[H^+]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \delta_0$$

同理有： $\delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{[H^+] + K_a} = \delta_1$

显然： $\delta_{HAc} + \delta_{Ac^-} = 1$

结论： δ_i 只是 $[H^+]$ 的函数，知道pH值即可求 δ_i ， $[HAc]=\delta_0c$ ， $[Ac^-]=\delta_1c$ ，这是求平衡浓度的一种途径。

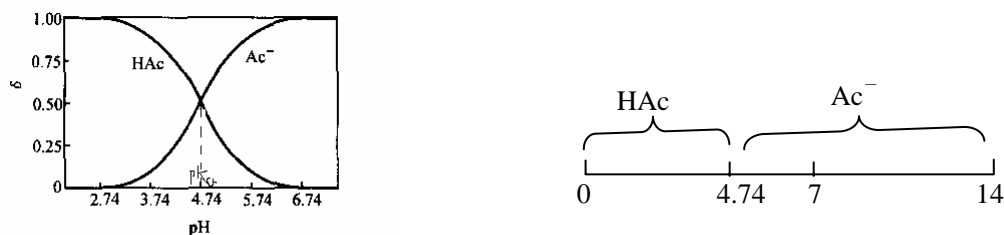


图 2-1 HAc 和 Ac^- 的分布分数与溶液 pH 值的关系

<例>

2.2.1 一元弱碱 $NH_3 \cdot H_2O$ $\delta_{NH_3} = \frac{[NH_3]}{c} = \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_b}$ $\delta_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{c} = \frac{K_b}{[OH^-] + K_b}$

2.2.2 二元酸溶液 草酸 $H_2C_2O_4 c = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$

$$\delta_0 = \delta_{H_2C_2O_4} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad \delta_1 = \delta_{HC_2O_4^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\delta_2 = \delta_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\begin{aligned} \delta_0 &= \frac{[H_3PO_4]}{c} \\ &= \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \\ \delta_1 &= \frac{[H_2PO_4^-]}{c} \\ &= \frac{K_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \\ \delta_2 &= \frac{[HPO_4^{2-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \\ \delta_3 &= \frac{[PO_4^{3-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \end{aligned}$$

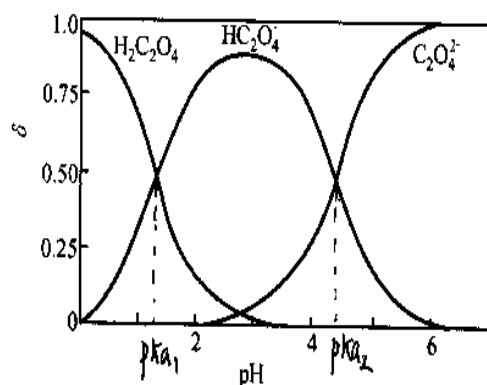


图 2-2 草酸三种形式的分布分数与 pH 的关系

2.3 质子条件与 pH 的计算

2.3.1 物料平衡、电荷平衡和质子条件

1. 物料平衡方程 (Material Balance Equation, 简称 MBE)

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。例: c (mol/l) 的 H_3PO_4 溶液的 MBE: $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c$

2. 电荷平衡方程 (Charge Balance Equation, 简称 CBE)

单位体积溶液中阳离子所带正电荷的量 (mol) 应等于阴离子所带负电荷的量 (mol)。

例: 写出 CaCl_2 溶液的电荷平衡方程 CBE: $2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

3. 质子条件 (质子平衡方程 Proton Balance Equation, 简称 PBE)

在酸碱反应中, 碱得到质子的量 (mol) 与酸失去质子的量 (mol) 相等。换句话说: 溶液中得质子失质子后产物的质子得失的量相等。

列出质子条件的步骤:

- (1) 选择参考水准; 参考水准选择原则: 通常是溶液中大量存在的并参与质子转移的物质。
- (2) 将得质子的物质列于方程的一边, 失质子的物质列于另一边;
- (3) 以每种物质相对于参考水准的得 (失) 质子数作为系数。例 1: $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2CO_3 溶液的质子条件

解 1: 参考水准为: H_2O 和 H_2CO_3 $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

解 2: 参考水准为: H_2O 和 HCO_3^- $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

解 3: 参考水准为: H_2O 和 CO_3^{2-} $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$

例 2: $c \text{ mol/L}$ 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液的质子条件

解: NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 、 H_2O 为参考水准 PBE: $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

例 3: 浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 NaOH 溶液的质子平衡方程。

解: 以 H_2O 为参考水准 PBE: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - c$

注意: 质子条件均有 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$, 而无参考水准项。

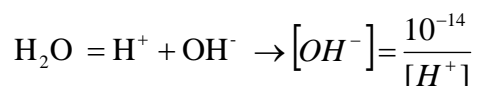
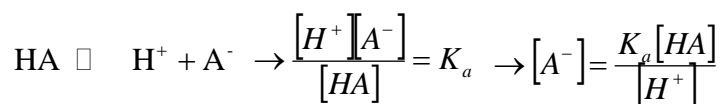
2.3.2 pH 的计算

1. 强酸 (强碱) 溶液的 pH

计算很简单, 但是当浓度很稀时, 要考虑由水离解出来的 H^+ 。 H_2SO_4 第二步电离为弱酸电离。

2. 一元弱酸 (弱碱) 溶液的 pH

弱酸 HA 浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 解离常数 K_a , 参考水准为 HA 和 H_2O , 质子条件 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ HA 溶液中存在两个解离平衡:



$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w}$$

将[A]与[OH⁻]代入质子条件：(1) $K_a c \geq 20K_w$ (按不大于5%的误差算)，上式简化为 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]}$ 又

知 $[\text{HA}] = c - [\text{A}^-] = c - [\text{H}^+]$, 那么 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(c - [\text{H}^+])}$ 解方程得 $[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2}$

当 $K_a c \geq K_w$, 且 $c/K_a \geq 500$ 时, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c}$

一元弱碱溶液的 pH (1). 当 $K_b c \geq 20K_w$ (按不大于5%的误差算) $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{A}^-]} = \sqrt{K_b(c - [\text{OH}^-])}$

(2). 当 $K_b c \geq 20K_w$, 且 $c/K_b \geq 500$ 时, $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c}$

3. 多元弱酸 (弱碱) 溶液的 pH

二元弱酸 (H₂B) 溶液 [H⁺] 精确计算公式的推导思路与一元弱酸类似:

先列质子条件: $[\text{H}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$, 将有关形式用解离常数和 c 、[H⁺] 表示, 代入质子条件后解方程求解 [H⁺]. 二元弱酸溶液 [H⁺] 精确计算公式为:

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a_1}[\text{H}^+]^3 + (K_{a_1}K_{a_2} - K_{a_1}c - K_w)[\text{H}^+]^2 - (K_{a_1}K_w + 2K_{a_1}K_{a_2}c)[\text{H}^+] - K_{a_1}K_{a_2}K_w = 0$$

(1) 当 $K_{a_1}c \geq 20K_w$, 且 $\frac{2K_{a_2}}{[\text{H}^+]} \approx \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$ 时, 此二元弱酸可按一元弱酸处理, 即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}(c - [\text{H}^+])} \quad \text{————— 近似式}$$

当 $K_{a_1}c \geq 20K_w$, 且 $\frac{2K_{a_2}}{[\text{H}^+]} \approx \frac{2K_{a_2}}{\sqrt{cK_{a_1}}} < 0.05$, 且 $\frac{c}{K_{a_1}} > 500$ 时, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}c}$ —最简式

4. 弱酸混合溶液的 pH 值

如 $c_{\text{HA}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{HA} + c_{\text{HB}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{HB}$, 质子条件为: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$ (参考水准 HA, HB, H₂O),

根据平衡关系有: $[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{HB}}[\text{HB}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ (1) 弱酸溶液忽略 [OH⁻], 则

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}}[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{HB}}[\text{HB}]}{[\text{H}^+]}, \text{ 即 } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}[\text{HA}] + K_{\text{HB}}[\text{HB}]}$$

当两弱酸较弱时, $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$; $[\text{HB}] \approx c_{\text{HB}}$, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}c_{\text{HA}} + K_{\text{HB}}c_{\text{HB}}}$

如果有, $K_{HA}c_{HA} \gg K_{HB}c_{HB}$, $[H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA}}$ 5、两性物质溶液的 pH 两性物质即起酸的作用, 又起碱的作用, 常见有酸式盐和弱酸弱碱盐。

较重要的两性物质有多元酸的酸式盐 (如 HCO_3^- 、 $HP0_4^{2-}$), 弱酸弱碱盐 (NH_4Ac , $(NH_4)_2CO_3$) 等。

(1) 酸式盐

以 NaHA 为例, 浓度为 c (mol/L), 其质子条件为:

$$[H^+] + [H_2A] = [A^{2-}] + [OH^-] \quad (\text{参考水准 } HA^-, H_2O), \text{ 即 } [H^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A]$$

将解离平衡关系代入质子条件式得: $[H^+] = \frac{K_{a_2}[HA^-]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a_1}}$

整理得, $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[HA^-] + K_w)}{K_{a_1} + [HA^-]}}$ 通常 HA^- 的解离倾向较小, 所以 $[HA^-] \approx c$,

a. 精确式可简化为 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{K_{a_1} + c}}$ b. 当 $K_{a_2}c > 20K_w$ 时, $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1} + c}}$ ——近似式

当 $K_{a_2}c > 20K_w$ 且 $c > 20K_{a_1}$ 时, $[H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$ ——最简式 (常用)

b. 当 $K_{a_2}c < 20K_w$ 且 $c > 20K_{a_1}$ 时, $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{c}}$ ——近似式

(2) 弱酸弱碱盐的 pH a. 酸碱组成比为 1: 1 的弱酸弱碱盐, 其计算公式完全同酸式盐。 b. 酸碱组成比不为 1: 1 的弱酸弱碱盐, 较复杂, 可根据具体情况写出质子条件进行简化计算。以 $HCOONH_4$ 为例说明,

$HCOOH$ 的解离常数为 K_a (相当于酸式盐的 K_{a_1}), NH_4^+ 的解离常数为 K_a' (K_w/K_b) (相当于酸式盐的 K_{a_2}) <

例>2.4 对数图解法 (自学)

2.5 酸碱缓冲溶液

缓冲溶液: 对溶液的酸度起稳定作用的溶液。

(1) 向溶液中加入少量的强酸或强碱; (2) 溶液中的化学反应产生少量的酸或碱; (3) 溶液稍加稀释。

组成: (1) 浓度较大的弱酸及其共轭碱, $HAc - Ac^-$; 浓度较大的弱碱及其共轭酸, $NH_3 - NH_4^+$ 。

(2) 强酸强碱溶液 $pH < 2$, $pH > 12$ 。

(3) 两性物质。

分析化学中缓冲溶液的用途有:

1. 控制溶液的 pH 的缓冲溶液;

2. 测量溶液 pH 时用作参考标准, 即标准缓冲溶液 (如校正 pH 计用)。

2.5.1 缓冲溶液 pH 的计算

$$HA = H^+ + Ac^- \quad K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HA]}, [H^+] = \frac{K_a[HA]}{[Ac^-]}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Ac^-]}{[HA]}$$

近似认为HA、A⁻的平衡浓度为其初始浓度 c_{HA} 、 c_{A^-} ，那么 $pH = pK_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$ 标准缓冲溶液的pH通常用精

确的实验测定，再以理论计算核对。理论计算必须考虑离子强度的影响 p58. $pH = pK_a + \lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}}$

2.5.2 缓冲指数

(1) 定义: $\beta = \frac{dc}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH} = \frac{dc_b}{dpH}$ β 与 pH 的关系—p61, 图 2-7

(2) 意义: 使 1L 溶液的 pH 值增加 (或减少) dpH 单位时所需强碱 (或强酸) dc mol (3) β 越大, 溶液的缓冲能力也越大。1. 缓冲指数公式的推导

(1) 书上推导: (设 HA-A 体系, HA-A 的总浓度为 c_a , 向缓冲溶液中加入强碱 (NaOH) 使其浓度为 c_b , 溶液的质子条件式 (以 HA、H₂O 为参考水准) 为: $[H^+] = [A^-] + [OH^-] - c_b$)

(2) 为简单起见, 在 c_{HA} 中加入 c_b , $[A^-] = c_b$, $[HA] = c_{HA} - c_b$, 则 $pH = pK_a + \lg \frac{c_b}{c_{HA} - c_b}$

$$dpH = d\left(\frac{1}{2.303} \ln \frac{c_b}{c_{HA} - c_b}\right) = \frac{1}{2.303} (d \ln c_b - d \ln (c_{HA} - c_b))$$

$$= \frac{1}{2.303} \frac{dc_b}{c_b} + \frac{1}{2.303} \frac{dc_b}{c_{HA} - c_b} = \frac{1}{2.303} \frac{c_{HA} - c_b + c_b}{c_b (c_{HA} - c_b)} dc_b$$

过

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = 2.303 \frac{c_b (c_{HA} - c_b)}{c_{HA}} = 2.303 \frac{[A^-][HA]}{c_{HA}} = 2.303 \frac{\delta_{A^-} c_{HA} \delta_{HA} c_{HA}}{c_{HA}} = 2.303 \delta_{A^-} \delta_{HA} c_{HA}$$

$$\frac{d\beta}{d\delta_{A^-}} = 0 \text{ 时, } \beta \text{ 有极值, } \frac{d[2.303 \delta_{A^-} (1 - \delta_{A^-}) c_{HA}]}{d\delta_{A^-}} = 0, \quad 2.303[(1 - \delta_{A^-}) - \delta_{A^-}] c_{HA} = 0$$

$$\delta_{A^-} = \delta_{HA} = 0.5, \quad [HA]:[A^-] = 1:1, \quad pH = pK_a \text{ 时, } \beta \text{ 有极值。}$$

论: $\because \frac{d^2\beta}{d\delta_{A^-}^2} = 2.303 c_{HA} (0 - 2) < 0, \quad \therefore \beta \text{ 有极大值。}$

$$\beta_{\max} = 2.303 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} c_{HA} = 0.576 c_{HA} = 0.58 c_{HA}$$

$$c_{HA} = 0.01 \text{ mol/L 时, } \beta_{\max} = 0.576 \times 0.01 = 5.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

β_{\max} 的几点说明: a. 当缓冲溶液分析浓度越大, β_{\max} 越大;

b. 相同分析浓度下, 酸碱组分为 1:1 时弱酸与其共轭碱组成的缓冲溶液缓冲能力最大;

c. 当相同分析浓度下, 酸碱组分偏离 1:1 时, 缓冲能力相应减小, 如为 1:10 时, $\beta = 0.19 c_{HA}$

2.5.3 缓冲容量 1. 缓冲容量: 1 升溶液中可能引起的强酸强碱的量: $\Delta c_b = -\Delta c_a = \int_{pH_2}^{pH_1} \beta dpH$

$$\text{实际计算时: } c_b = [A^-] = c_{HA} \delta_{A^-}, \Delta c_b = c_{HA} \cdot \Delta \delta_{A^-} = c_{HA} \left(\frac{K_a}{K_a + 10^{-pH_2}} - \frac{K_a}{K_a + 10^{-pH_1}} \right)$$

2. 缓冲范围

- 一元弱酸及其共轭碱： $pK_a \pm 1$ 个 pH 单位。
- 二元弱酸及其共轭碱：当 $\Delta pK_a > 2.6$ 时，为两段缓冲溶液 $pK_{a1} \pm 1$, $pK_{a2} \pm 1$ ；即 H_2A/HA^- , HA^-/A^{2-}
 $\Delta pK_a < 2.6$ 时，缓冲范围为： $pK_{a1} - 1$ 至 $pK_{a2} + 1$
- 缓冲溶液的配制：分析化学手册第二册。

缓冲溶液的选择原则：

- 缓冲溶液对测量过程应没有干扰；
 - 所需控制的 pH 应在缓冲范围之内，如果缓冲溶液是由弱酸及其共轭碱组成， pK_a 应尽量与所需控制的 pH 一致，即 $pK_a \approx pH$ ；
 - 缓冲溶液应有足够大的缓冲指数，以满足实际工作的需要；
 - 缓冲物质应廉价易得，避免污染。
- ### 缓冲溶液 pH 的计算

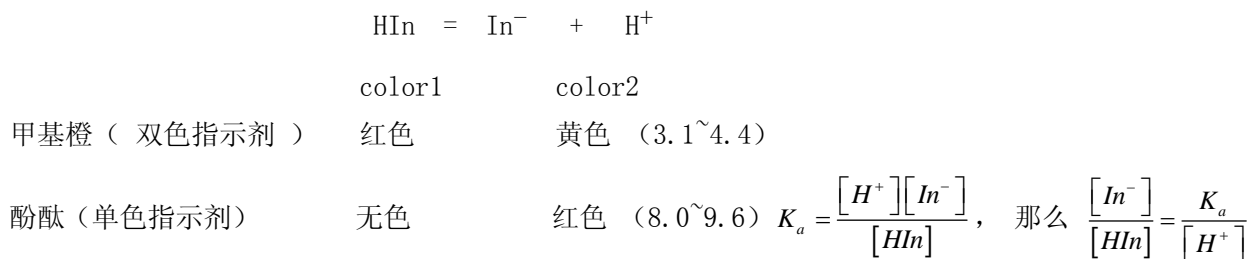
<例>

2.6 酸碱指示剂

指示剂：判断滴定终点的一种物质，它能在计量点附近发生颜色变化而终止滴定。

2.6.1 酸碱指示剂的原理

这种物质多数是多元有机弱酸或弱碱，在计量点附近发生型体或组成的变化，而引起颜色的变化。



变色范围讨论：(1)当 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq 10$ 时，只能观察出碱式的 (In^-) 颜色；(2)当 $\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10}$ 时，只能观察出酸式 (HIn)

的颜色。(3)当 $\frac{1}{10} \leq \frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 10$ 时，指示剂呈混合色，在此范围溶液对应的 pH 值为： $pK_{HIn} - 1$ 至 $pK_{HIn} + 1$ 。将

$pH = pK_{HIn} \pm 1$ 称为指示剂理论变色的 pH 范围，简称**指示剂理论变色范围**。将 $pH = pK_{HIn}$ 称为指示剂的**理论变色点**。

注意：

- 某一具体的指示剂变色范围是通过实验测得的；
- 实测值与理论值有一定的出入。（由于人眼对各种颜色的灵敏度不同，如甲基橙，黄中有 1/10 的红色即可看到红，红中有 1/3 的黄才能看到黄）**例如：**甲基橙的理论变色范围为 2.4-4.4，而实测变色范围是 3.1-4.4（也有人报道为 2.9-4.3）。
- 常见指示剂的变色范围，酸式色、碱式色以及其 pK_{HIn} 可查**附录表 6**。
- 专属性（特殊）指示剂指示剂与滴定剂形成一种有色物质，在化学计量点之后滴定剂极少过量时显现颜色而终止滴定。淀粉与 I_2 形成深蓝色物质。

对指示剂的要求：变色灵敏，迅速，可逆，本身稳定。

2.6.2 指示剂的用量

双色指示剂：色调深，变色不明显，消耗滴定剂。

$$\text{单色指示剂: 酚酞 } \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{c_0}{c - c_0} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_a(c - [In^-]_{\min})}{[In^-]_{\min}} \quad c \text{大, } [H^+] \text{大, pH小。}$$

Ex: 50-100ml 溶液, 加 2-3d 0.1%酚酞, pH =9 变色, 加 10d 0.1%酚酞, pH=8 变色

滴定分析中, 作平行实验时, 每份试样滴加指示剂应控制一样, 且以量少为佳。

2.6.3 离子强度的影响 1. 盐类存在 (1) 影响 I, K_{In} , K_a , 从而使指示剂的理论变色点发生改变;

(2) 吸收光, 影响色调; (3) 吸附指示剂, 影响吸附层的组成。

2. 离子强度增大 指示剂的理论变色点 (pH) 变小。可推导出, 理论变色点与离子强度的关系:

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

3. 温度 常数 K_{In} , K_a 等受温度影响。滴定一般是在室温下进行。

18°C 时, M. O. : 3.1-4.4, P. P: 8.2-9.8 100°C, M. O. : 2.8-3.7, P. P: 8.0-9.2

4. 溶剂 指示剂多用乙醇配制, 加至被测溶液后, 溶解度变小, 终点拖后, 变色不灵敏, 称僵化现象, 加热, 加乙醇改进。

5. 酸度 指示剂是多元酸, 不同的型体有不同的颜色, 通过控制酸度呈现所需要的颜色。

2.6.4 混合指示剂

有时需要变色范围很小的指示剂, 则用混合指示剂, 利用颜色互补的原理, 可以是二种指示剂或一种指示剂与一种染料的混合物。

	酸色	碱色	变色点		酸色	碱色	变色点
溴甲酚绿 (pKa=4.9)	黄色	蓝色	绿色	甲基橙	红色	黄色	橙色
甲基红 (pKa=5.2)	红色	黄色	橙色	靛蓝磺酸钠 (惰性染料)		蓝色	
混合色	橙色	绿色	无色	混合后	紫色	绿色	灰色

2.7 酸碱滴定基本原理

滴定曲线是描述滴定过程中溶液pH值随滴定剂加入量之间 (滴定分数) 的关系曲线。pH~滴定分数 2.7.1

强碱滴定强酸的滴定曲线 (NaOH vs HCl) 酸碱反应: $H^+ + OH^- = H_2O$

$$\text{滴定分数: } a = \frac{n_t}{n_d} = \frac{c_b}{c_{HCl}} \quad (1) \text{ 化学计量点前溶液的 pH 值: } [H^+] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_{total}} \quad (2) \text{ 化学计}$$

量点时的 pH 值, pH=7.00 (3) 化学计量点后的 pH 值: $[OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HCl}}{V_{total}}$ Example: 画出 0.1000mol/l 的

NaOH 滴定 20ml 0.1000mol/l 的 HCl 的滴定曲线。(1) 滴定前: pH = -lg0.1000=1.00 a=0.000(2) 加入

$$19.98\text{ml NaOH } [H^+] = \frac{(20.00 - 19.98) \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-5}, \quad pH = 4.30 \quad a = 0.999$$

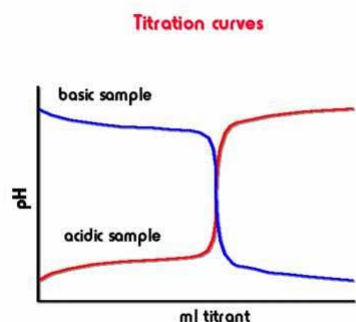
(3) 化学计量点 pH = 7.00 a = 1.000(4) 加入 20.02ml NaOH, 过量 0.02ml NaOH

$$[OH^-] = 0.1000 \times \frac{0.02}{40.02} = 5.0 \times 10^{-5}, [H^+] = 2.0 \times 10^{-10}, \quad pH = 9.70$$

a=1.001。见书上 p67, 表 2-2, 滴定曲线: 图 2-8, 图 2-9

强酸滴定强碱 (HCl vs NaOH)

滴定曲线的分析:



滴定突跃范围: 定义 a 在 0.999~1.001 之间时溶液 pH 值的变化范围。被测物质的浓度越大, 突跃范围愈大。

c 增加 10 倍, 滴定突跃范围增加 2 个 pH 单位。

指示剂的选择: 就是以酸碱滴定的 pH 滴定突跃范围为主要依据的, 只要在突跃范围内发生变色的指示剂 (终点误差均小于 $\pm 0.1\%$), 都可作为该滴定分析的指示剂。指示剂的 pKa 在突跃范围内。

2.7.2 强碱滴定一元弱酸 (NaOH vs HA)

滴定反应: $HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$

被滴定溶液的 pH 同样可分为四个阶段计算。滴定曲线见 p69, 图 2-10。滴定前: 实际是一元弱酸溶液 pH 的计算。

滴定开始至化学计量点: 溶液是 HA-NaA 组成的缓冲溶液。

化学计量点: 溶液由 NaA 组成, pH 由 A 弱碱溶液决定。

化学计量点后: 溶液由 NaOH-NaA 组成, A 较弱, 溶液 pH 由过量 NaOH 决定。滴定曲线分析:

- (1) 研究表明, 酸越弱, 突跃范围愈小
- (2) 要求弱酸的 $Ka > 10^{-8}$ 时, 终点误差才会小于 0.2%。

2.7.3 多元酸和混合酸的滴定 $OH^- + H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H_2O$ 第一个化学计量点 $OH^- + H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H_2O$

第二个化学计量点 $OH^- + HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H_2O$ 第三个化学计量点

判断多元酸能否分步滴定有两个条件:

- (1) $cKa_1 > 10^{-8}$, 保证第一级电离的 H^+ 能准确滴定。
- (2) 相邻两级 Ka 比值大于 10^5 , 保证第二级电离的 H^+ 对第一步滴定无影响的条件。(3) 混合酸的滴定同

多元酸。滴定的可行性判据:

指示剂选择原则:

指示剂的变色点 (pKa) 在滴定突跃范围内; 颜色变化明显; 不干扰测定;

2.8 终点误差

滴定误差: 终点与化学计量点不一致所引起的误差。(E_t)

$$E_t = \frac{c_{T,ep} - c_{D,ep}}{c_{D,ep}}, \text{ 与 pT, pD 联系, } E_t = \frac{[D]_{sp}(10^{-\Delta pT} - 10^{-\Delta pD})}{c_{D,ep}}$$

2.8.1 强碱滴定强酸

$$E_t = \frac{[OH^-]_{ep} - [H^+]_{ep}}{c_{HX}^{ep}} = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_t)^{1/2} c_{HX}^{ep}} = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_w^{-1}}}$$

2.8.2 强碱滴定一元弱酸

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{ep} - [\text{HA}]_{ep}}{c_{\text{HA}(sp)}} = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_t \times c_{\text{HX}}^{ep})^{1/2}}$$

2.8.3 强碱滴定多元弱酸

$$\text{第一终点: } E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_{a1} / K_{a2})^{1/2}}, \quad \text{第二终点: } E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2(K_{a2} / K_{a3})^{1/2}}$$

<例>

2.9 酸碱滴定法的应用

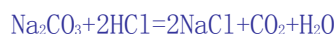
2.9.1 混合碱的滴定

1. NaOH+NaCO₃ 工业烧碱

(1) 氯化钡法

取两份等体积的试样溶液。

- 一份以溴甲酚绿为指示剂，用HCl标准溶液滴定，消耗盐酸体积为V₁。



- 另一份加入过量的BaCl₂溶液，使Na₂CO₃完全转化为BaCO₃↓，

以酚酞为指示剂，用HCl滴定，消耗盐酸体积为V₂。

$$w_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_2 M_{\text{NaOH}}}{m_s} \times 100\% \quad w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

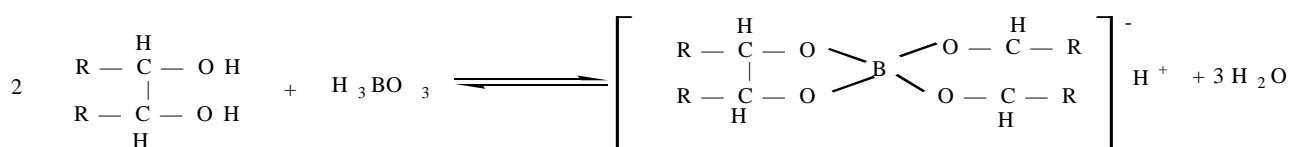
(2) 双指示剂法

以PP为指示剂，用HCl标准溶液滴定至红色刚消失，记下用去HCl的体积V₁。求含量。NaOH → NaCl, Na₂CO₃ → NaHCO₃。再向溶液中加入甲基橙，继续用HCl滴定至橙红色（可加热除去CO₂），用去HCl的体积V₂，根据V₂计算Na₂CO₃。

$$w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{\text{HCl}} 2V_2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%, \quad w_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{NaOH}}}{m_s} \times 100\%$$

2.9.2 极弱酸（碱）的测定

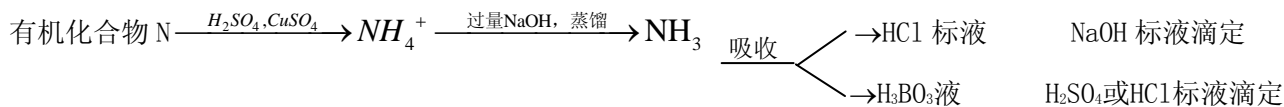
对于一些极弱的酸碱，可利用生成稳定的络合物可以使弱酸强化；也可以利用氧化还原法，使弱酸转变为强酸。此外，还可以在浓盐体系或非水介质中，对极弱酸碱进行测定。例如，硼酸为极弱酸，它在水溶液中的离解为： $\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$ $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ 不能用NaOH进行准确滴定。如果于硼酸溶液中加入一些甘露醇，硼酸将按下式生成络合物：



硼酸 $pK_a=9.24 \rightarrow pK_a=4.26$, 可准确滴定。

H_3PO_4 , $pK_{a3}=12.36$, 按二元酸被分步滴定。加入钙盐, 由于生成 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀, 便可继续对 HPO_4^{3-} 准确滴定。

2.9.3 铵盐中氮的测定



1. **蒸馏法:** 试样用浓 H_2SO_4 消煮, 加浓 $NaOH$, 将以 NH_3 的形式蒸馏出来, 用 H_3BO_3 溶液将 NH_3 吸收, 以甲 $pK_a=5.15$

基红和溴甲酚绿为混合指示剂, 用标准硫酸滴定近无色透明时为终点。 H_3BO_3 的酸性极弱, 它可以吸收 NH_3 , 但不影响滴定。

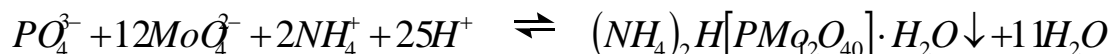
也可用标准 HCl 或 H_2SO_4 吸收, 过量的酸以 $NaOH$ 标准溶液返滴定, 以甲基红或甲基橙为指示剂。

2. **甲醛法:** 甲醛与铵盐作用, 生成等物质的量的酸 (质子化的六亚甲基四胺和 H^+):

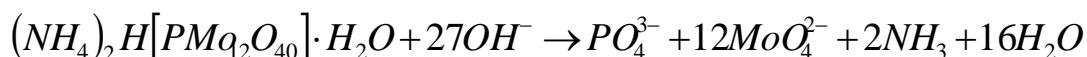


示剂, 用 $NaOH$ 标准溶液滴定。如果试样中含有游离酸, 则需事先以甲基红作为指示剂, 用 $NaOH$ 进行中和。

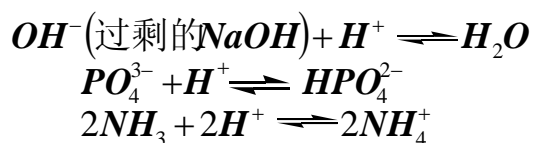
2.9.4 **酸碱滴定法测定磷** 钢铁和矿石等试样中的磷有时也采用酸碱滴定法进行测定。在**硝酸介质**中, 磷酸与钼酸铵反应, 生成**黄色**磷钼酸铵沉淀:



沉淀过滤之后, 用水洗涤, 然后将沉淀溶解于定量且过量的 $NaOH$ 标准溶液中, 溶解反应为:



过量的 $NaOH$ 再用硝酸标准溶液返滴定, 至**酚酞**恰好褪色为终点 (pH 约等于 8), 这时, 有下列三个反应发生:



由上述几步反应, 可以看出溶解 1 mol 磷钼酸铵沉淀, 消耗 27 mol $NaOH$ 。用硝酸返滴定至 pH 约等于 8 时, 沉淀溶解后所产生的 PO_4^{3-} 转变为 HPO_4^{2-} , 需消耗 1 mol 的硝酸, 2 mol NH_3 滴定至 NH_4^+ 时, 消耗 2 mol HNO_3 。这时候 1 mol 磷钼酸铵沉淀实际只消耗 $27-3=24$ mol $NaOH$, 因此, 磷的 化学计量数比为 1:24。试样中磷的含量为:

$$w_P = \frac{(c_{NaOH} V_{NaOH} - c_{HNO_3} V_{HNO_3}) \times \frac{1}{24} \times M_P}{m_s} \times 100\%$$

由于磷的化学计量比很小, 本方法可用于**微量磷的测定**。

2.9.5 氟硅酸钾法测定硅

试样用 KOH 熔融，使其转化为可溶性硅酸盐，如 K_2SiO_3 等，硅酸钾在钾盐存在下与 HF 作用（或在强酸溶液中加 KF，HF 有毒，必须在通风橱中操作），转化成微溶的氟硅酸钾 (K_2SiF_6)，其反应如下：



由于沉淀的溶解度较大，还需加入固体 KCl 以降低其溶解度，过滤，用氯化钾—乙醇溶液洗涤沉淀，将沉淀放入原烧杯中，加入氯化钾—乙醇溶液，以 NaOH 中和游离酸至酚酞变红，再加入沸水，使氟硅酸钾水解而释放出 HF，其反应如下：

用 NaOH 标准溶液滴定释放出的 HF，以求得试样中 SiO_2 的含量。由反应式可知，1 mol K_2SiF_6 释放出 4



mol HF，即消耗 4 mol NaOH，所以试样中 SiO_2 的计量数比为 1:4。试样中 SiO_2 质量分数为：

$$w_{SiO_2} = \frac{c_{NaOH} V_{NaOH} \times \frac{1}{4} M_{SiO_2}}{m_s} \times 100\%$$

2.9.6 有机化合物中氮的测定（改进型凯氏定氮法）

许多不同的蛋白质中的氮的含量基本相同，为 16%，因此将氮的含量换算为蛋白质的重量因子为 6.25，即通过测定含氮量，进一步求出蛋白质的含量。若蛋白质的大部分为白蛋白，换算因子为 6.27。

$$w_p = \frac{(cV)_{HCl} A_N \times 6.25}{m_s \times 1000} \times 100$$

2.10.1 非水滴定的溶剂

1. 溶剂的分类

A. **质子性溶剂**: 具有较强的授受质子能力的溶剂

1) 酸性溶剂: 具有较强的给出质子能力的溶剂，例如：甲酸，醋酸，丙酸，硫酸，特点：酸性 $> H_2O$ ，碱性 $< H_2O$

适用：滴定弱碱性物质，作用：酸性介质，能增强被测碱的强度

2) 碱性溶剂: 具有较强的接受质子能力的溶剂，例如：乙二胺，乙醇胺，丁胺，特点：碱性 $> H_2O$ ，酸性 $< H_2O$

适用：滴定弱酸性物质，作用：碱性介质，能增强被测酸的强度

3) 两性溶剂: 既易给出质子、又易接受质子的溶剂，例如：甲醇，乙醇，丙醇

特点：碱性、酸性与水相似（给出质子、接受质子两种能力差不多，与水相似）

适用：滴定不太弱的酸性或碱性物质，作用：中性介质，传递质子

B. **非质子性溶剂**: 溶剂分子中无转移性质子的溶剂

1) 偶极亲质子性溶剂（非质子亲质子性溶剂）: 溶剂分子中无转移性质子，但具有较弱的接受质子的倾向，且具有程度不同形成氢键的能力

例如：酮类，酰胺类，腈类，吡啶类 特点：具微弱碱性和弱的形成氢键能力；不具碱性

适用：滴定弱酸性物质

2) 惰性溶剂: 溶剂分子中无转移性质子和接受质子的倾向，也无形成氢键的能力

例如：苯，甲苯，氯仿，四氯化碳 特点：不参加酸碱反应

适用：滴定弱酸性物质 作用：常与质子溶剂混用，用来溶解、分散、稀释溶质

C. 混合溶剂: 质子性溶剂与惰性溶剂混合

例如: 冰醋酸-醋酐, 冰醋酸-苯——弱碱性物质滴定, 苯-甲醇——羧酸类的滴定
 二醇类-烃类——溶解有机酸盐、生物碱和高分子化合物

特点: 使样品易溶, 滴定突跃 \uparrow , 终点变色敏锐

2. 溶剂的性质

溶剂的离解性, 溶剂的酸碱性, 溶剂的极性, 均化效应和区分效应

1) 溶剂的离解性:

注: 溶剂的酸性或碱性强弱分别由两对共轭酸碱对决定; 每一对共轭酸碱对中, 酸越强, 其对应的共轭碱越弱

溶剂的质子自递常数或离子积, 溶剂固有酸常数, 溶剂固有碱常数, 滴定反应常数

质子性溶剂中的酸碱滴定反应:

结论

K_aSH 或 K_bSH 为定值, 衡量溶剂授受质子能力的大小 K_aSH 或 $K_bSH \downarrow$, $K_s \downarrow$, $K_t \uparrow$, 滴定反应完全程度

K_s 对滴定突跃的影响: $K_s \downarrow$, 滴定单一组分的 $\Delta pH \uparrow \rightarrow$ 滴定准确度 \uparrow

2) 溶剂的酸碱性:

(1) 酸HB溶在溶剂SH中:

注: HB的表观酸度决定于HB的固有酸度和溶剂的固有碱度; 溶剂SH碱性越强, 反应越完全, HB的酸性越强

(2) 碱B溶在溶剂SH中

注: B的表观碱度决定于B的固有碱度和溶剂的固有酸度; 溶剂SH酸性越强, 反应越完全, B的碱性越强

结论

物质的酸碱性强弱与其自身授受质子能力及溶剂授受质子能力有关: 碱性溶剂使弱酸的酸性增强, 酸性溶剂使弱碱的碱性增强。溶剂的酸碱性影响滴定反应的完全程度。

3) 溶剂的极性

介电常数: 表示带相反电荷的质点在溶液中离解所需能量的大小

结论: 溶剂极性 \uparrow , $\epsilon \uparrow$, $f \downarrow$, 能量 \downarrow , 越易于解离, 酸性 \uparrow

没有离子对的生成, 离解过程不受 ϵ 的影响。 NH_4^+ 在水中的溶解度与在乙醇中的差不多, 同为两性溶剂, 乙醇的质子自递常数比水小滴定反应更完全, 乙醇中可用强碱准确滴定 NH_4^+ 。

4) 均化效应和区分效应

(1) 均化效应 (拉平效应)

均化效应: 能将酸或碱的强度调至溶剂合质子 (或溶剂阴离子) 强度水平的效应

均化性溶剂: 具有均化效应的溶剂

(2) 区分效应

区分效应: 能区分酸碱强弱的效应

区分性溶剂: 能区分酸碱强弱的效应的溶剂

2. 10. 2 非水滴定的条件选择

1. 溶剂的选择

选择原则:

1) 依据溶剂酸碱性对被测物酸碱性和对滴定反应的影响选择溶剂

2) 溶剂的酸碱性对滴定反应程度的影响

3) 溶剂的选择原则

4) 常用溶剂

1) 溶剂的酸碱性对滴定反应程度的影响

强碱滴定弱酸时——选碱性溶剂

强酸滴定弱碱时——选酸性溶剂

2) 溶剂的要求

溶剂应对样品及滴定产物具有良好的溶解能力; 纯度应较高, 若有水, 应除去; 应能增强被测酸碱的

酸碱度；粘度应小，挥发性小。

3) 常用溶剂

滴定酸时—选择碱性溶剂或偶极亲质子性溶剂

滴定碱时—选择酸性溶剂或惰性溶剂

3.10.3 非水酸碱滴定法（自学）

作业：P₈₃1, 2; P₈₄3, 6, 10, 11; P₈₅ 14, 15, 19, 20; P₈₆ 21, 22, 24, 25.