

# 第四章

## 酸碱平衡

## 和酸碱滴定法

# 第四章 酸碱平衡和 酸碱滴定法

## Chapter 4 Acid-Base Equilibria and Acid-Base Titrations

### ■ 教学要求:

- 巩固共轭酸碱对及其 $K_a$ 与 $K_b$ 的关系；酸碱的分布分数、分布图及其应用
- 物料平衡、电荷平衡，及各类酸碱溶液中pH值计算的最简式。掌握质子平衡式的写法。了解各类酸碱溶液中pH值计算的精确式
- 了解指示剂的变色原理和常用指示剂的变色范围。掌握各类酸碱滴定过程中四个阶段溶液pH值的计算方法。掌握指示剂的选择原则
- 熟记一元弱酸（碱）滴定可能性的判据，了解混和酸（碱）、多元酸(碱)分别滴定可能性的判据

## 重点:

- 质子平衡式的写法及根据质子平衡式计算水溶液酸碱度的方法;
- 各类酸(碱)滴定可能性的判据;
- 化学计量点pH和突跃范围pH值的计算,影响突跃范围的因素及指示剂的选择原则;
- 酸碱滴定法的应用;
- 了解计算机在酸碱平衡处理中的应用。

# 本章内容

- 简介分布系数
- 质子条件
- 酸碱溶液 pH的计算
- 酸碱缓冲溶液
- 酸碱指示剂
- 酸碱滴定基本原理
- 终点误差
- 应用
- 非水滴定

## § 4.1 概述(A brief review)

■ 在水溶液中**酸度(acidity)**和**水合作用**是影响化学反应最重要的因素。迄今为止，建立于化学原理的测量方法仍占全部分析化学方法的主导地位，因此，不能全面掌握酸碱平衡所涉及的主要问题，就不可能成为一个合格的化学分析专家。

## § 4.1.1 酸碱平衡研究的内容

- 由投料组分的浓度 $c$ 和相关平衡常数 $K_a$ 求算各种形式的浓度 $c$ 或活度 $a$
- 从pH和相关平衡常数 $K_a$ ，求算分布分数  $\delta$ ，是酸碱平衡讨论的重要内容。
- 相反，如果测出了某中形式的浓度，并且已知投料组分的浓度 $c$ ，则可测算相关的平衡常数。
- 缓冲溶液的理论及应用。
- 酸碱指示剂，滴定曲线和终点误差。

## § 4.1.2 酸碱平衡的研究手段

- 酸碱平衡的研究方法，主要有**代数法**、**图解法**和**计算机方法**。一般说代数法是基础，其他两种方法是它的表述形式或计算工具。下面就这三种方法做一个简单介绍。

## a. 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。

代数法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。

## b. 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。

### 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。**

## § 4.1.3 浓度、活度和活度系数

- 关于活度和浓度主要关心以下三方面问题：
- 测定的结果是用浓度还是用活度表达；
- 判断由于离子强度的变化是否会对计算结果或测量结果产生不可忽略的影响；
- 如果这种影响是不可忽略的，如何进行校正。
- 就一般而言，如果测量的目的是为了说明化学反应的速率或反应能力，应该报出被测物质的活度而不是浓度。如果为了确定某物质的品位，矿产的含量等，则应报出浓度，或从浓度转换为物质的量。

# 浓度、活度和活度系数

- 分析化学所涉及的关于离子强度的改变是大幅度的，**从无限稀释到浓盐体系**，在这一幅度范围内，离子的性质改变很大。在实际工作中，应在标定和相应的测量中尽量采用相近的溶液条件，从而克服由于离子强度的改变对测量结果准确度和精密度的影响。

# 浓度、活度和活度系数

- 如果 $c$ 代表离子 I 的浓度 (concentration),  $a$  代表活度 (activity), 则它们之间的关系为:

$$a = \gamma_i c \quad (3-1)$$

- 比例系数 $\gamma$ 称为离子的活度系数 (activity coefficient), 用来表示实际溶液和理想溶液之间的偏差大小, 对于强电解质溶液, 当溶液极稀时, 离子之间的距离是如此之大, 以致离子之间的相互作用可以忽略不计, 这是活度系数就可示为 1, 则 $a=c$ .

## 德拜—休克尔公式

- 目前对于高浓度电解质溶液中离子的活度系数还没有令人满意的定量计算公式，但对于A B型电解质稀溶液 ( $< 0.1 \text{ mol/L}$ )，德拜—休克尔公式能给出较好的结果：

$$-\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \times \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (3-2)$$

- $Z_i$  为其电荷；B为常数， $25^\circ \text{C}$ 时为0.00328； $a$ 为离子体积系数，约等于水化离子的有效半径，以 $\text{pm}(10^{-12}\text{m})$ 计；I为溶液中离子强度

# 活度系数

- 当离子浓度较小时，可不考虑水化离子的大小，活度系数可按德拜—休克尔极限公式计算：

- $$-\lg \gamma_i = 0.5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (3-3)$$

- 离子强度(ionic strength)与溶液中各种离子的浓度及电荷有关，其计算式为：

- $$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (3-4)$$

- 式中 $c_i$ 、 $Z_i$ 分别为溶液中第*i*种离子的浓度和电荷。

# 一些离子的 $\text{\AA}$ 值

$\text{\AA}/\text{pm}$	一价离子
900	$\text{H}^+$
600	$\text{Li}^+$
500	$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ $\text{CCl}_3\text{COO}^-$
400	$\text{Na}^+$ $\text{ClO}_2^-$ $\text{IO}_3^-$ $\text{HCO}_3^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HSO}_3^-$ $\text{H}_2\text{AsO}_4^+$ $\text{CHCOO}^-$
	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$
300	$\text{OH}^-$ $\text{F}^-$ $\text{SCN}^-$ $\text{HS}^-$ $\text{ClO}_3^-$ $\text{BrO}_3^-$ $\text{IO}_4^-$ $\text{MnO}_4^-$ $\text{K}^+$ $\text{Cl}^-$

## 中性分子的活度系数

- 对于中性分子的活度系数，当溶液的离子强度改变时，也会有所变化，不过这种变化很小，可以认为中性分子的活度系数近似等于1。

## § 4.1.4 酸碱反应的平衡常数 ——解离常数

■ 从不同的视角研究酸碱平衡，给出的酸碱定义也不同。目前，得到认可的定义约有十余种。例如，**电离理论**，**溶剂理论**，**质子理论**和**电子理论**等，每种理论都各有优缺点和适用范围。

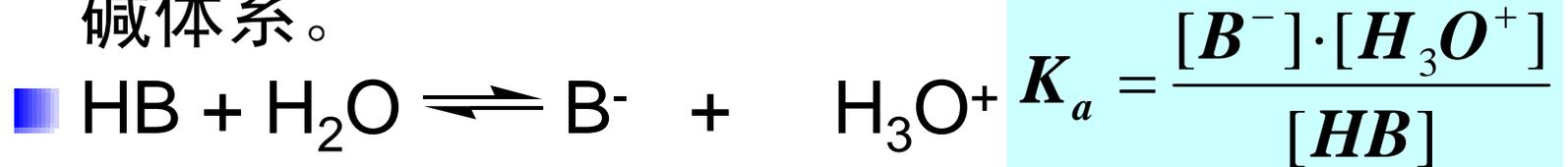
### ■ 1. 酸碱电离理论

■ **酸(acid)**: 能解离出 $\text{H}^+$ 的物质。

■ **碱(base)**: 能解离出 $\text{OH}^-$ 的物质。

## 2. 酸碱质子理论(Brønsted酸碱理论) (Brønsted theory of acid-base)

- **酸(acid)**: 溶液中凡能给出质子的物质。
- **碱(base)**: 溶液中凡能接受质子的物质。
- 在分析化学中广泛采用的是布朗斯台德 (Brønsted) 的酸碱质子理论，这是因为该理论对酸碱强弱的量化程度最高，便于定量计算，它的缺点是不适合于无质子存在的酸碱体系。



■ **酸**                      **共轭碱**    **水合氢离子**

■ **acid**                      **conjugate base**    **hydronium ion**

# 酸碱反应的实质

## 共轭酸碱对(Conjugate acid-base pairs)

**酸碱半反应：** 酸给出质子和碱接受质子的反应

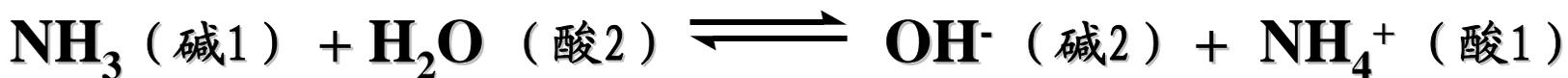
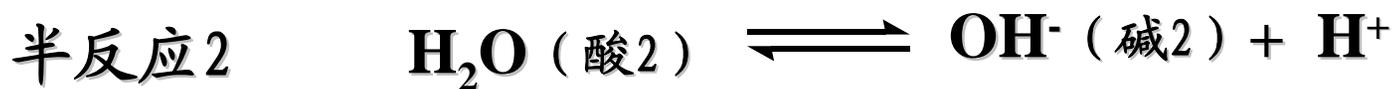
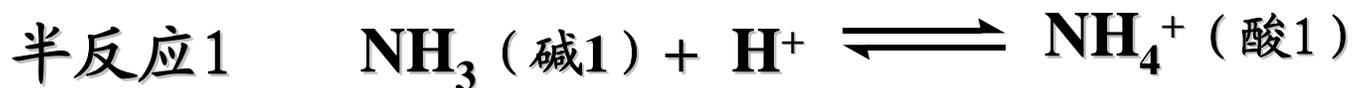
### ✓ 醋酸 (Acetic acid) 在水中的离

解：



共轭酸碱对(Conjugate pairs)

# 氨在水中的离解： (Dissociation of amine in water)



共轭酸碱对

续

✓  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的水解 (相当于 $\text{NH}_4^+$ 弱酸的离解)



共轭酸碱对

✓  $\text{NaAc}$ 的水解 (相当于 $\text{Ac}^-$ 弱碱的离解)



共轭酸碱对

✓ 醋酸与氨在水溶液中的中和反应

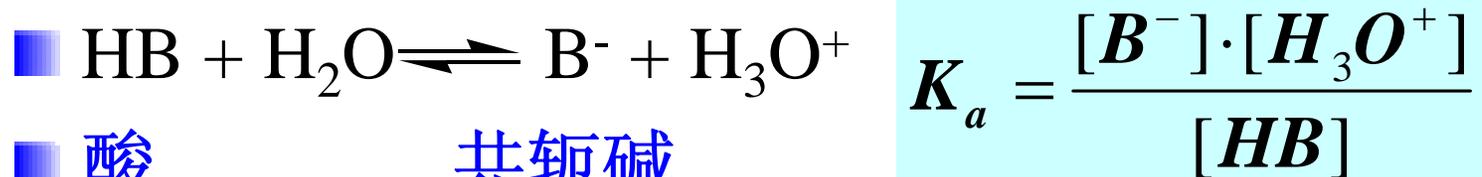


共轭酸碱对

# 结论(conclusion)!

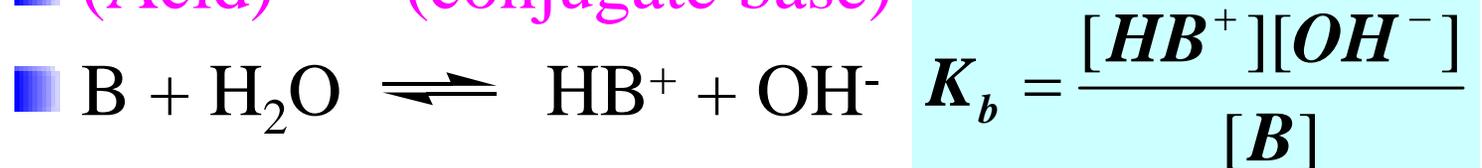
- 酸碱半反应不可能单独发生
- 酸碱反应是两对共轭酸碱对共同作用的结果
- 酸碱反应的实质是质子的转移
- 质子的转移是通过溶剂合质子来实现的

## 解离常数(Dissociation constant)



■ 酸                      共轭碱

■ (Acid)                (conjugate base)



### 3. 酸碱电子理论(Lewis acids and bases)

- **酸(acid):** 能接受电子对的物质。
- **碱(base):** 能给出电子对的物质。

## 4. 酸碱平衡与平衡常数

■ 一元弱酸（HB）在水溶液中的离解反应及标准平衡常数为：



$$K_{\text{HB}}^a = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{B}^-}}{a_{\text{HB}}}$$

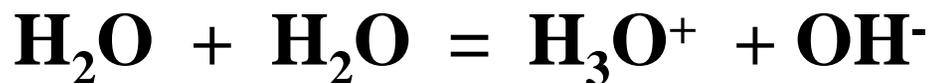
$$K_{\text{HB}}^c = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{B}^-}}{a_{\text{HB}}} \times \frac{\gamma_{\text{HB}}}{\gamma_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{B}^-}}$$

$$= \frac{K_a}{\gamma_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{B}^-}} \Rightarrow K_a$$

同理，一元弱碱在水中的离解反应及离解常数为



水的质子自递反应及标准解离常数为：




$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ C)$$

就共轭酸碱对HB—B<sup>-</sup>来说，若酸HB的酸性很强，其共轭碱的碱性必弱。共轭酸碱对K<sub>HB</sub>和K<sub>B<sup>-</sup></sub>之间的关系如下：

$$\begin{aligned} & K_{HB} \times K_{B^-} \\ &= \frac{[H^+] \times [B^-]}{[HB]} \times \frac{[HB] \times [OH^-]}{[B^-]} \\ &= [H^+] \times [OH^-] = K_w \end{aligned}$$

二元弱酸( $H_2A$ ):  $K^{a_1} \times K^{p_2} = K^{a_2} \times K^{p_1} = K^M$

三元弱酸( $H_3A$ ):  $K_{a_1} \times K_{b_3} = K_{a_2} \times K_{b_2}$   
 $= K_{a_3} \times K_{b_1} = K_W$

■ 在滴定分析中，常引入一个滴定反应常数，例如强碱滴定强酸：



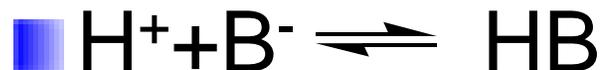
$$K_t = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = 10^{14.00} = K_W^{-1} \quad (3-5)$$

## 强碱滴定某弱酸HB



$$K_t = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{OH}^-]} = K_b^{-1} = \frac{K_a}{K_w} \quad (3-6)$$

## 酸滴定弱碱B<sup>-</sup>



$$K_t = \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}^+][\text{B}^-]} = K_a^{-1} = \frac{K_b}{K_w} \quad (3-7)$$

## § 4.2 分布分数 $\delta$ 的计算

- 酸的浓度与酸度在概念上是不相同的。
- **酸度**：指溶液中 $H^+$ 浓度或活度,常用pH表示.
- **酸的浓度**：又叫酸的分析浓度,指单位体积溶液中所含某种酸的物质的量(mol),包括未解离的和已解离的酸的浓度.
- 同样,**碱的浓度**和**碱度**在概念上也是不同的.碱度用pH表示,有时也用pOH.

## § 4.2.1 分布分数

### ■ 分布分数(distribution fraction):

- 溶液中某酸或碱组分的平衡浓度占其总浓度的分数, 以 $\delta$ 表示.

$$\delta = \frac{c_i}{c}$$

- 分布曲线——不同pH值溶液中酸碱存在形式的分布

### 作用:

- (1) 深入了解酸碱滴定过程;
- (2) 判断多元酸碱分步滴定的可能性。
- 滴定是溶液pH与溶液中各物种的量、比例不断变化的过程。

## § 4.2.2 一元弱酸溶液

- 例如**醋酸(Acetic acid)**,它在溶液中只能以HAc和Ac<sup>-</sup>两种形式存在. 设c为醋酸及其共轭碱的总浓度, [HAc]和[Ac<sup>-</sup>]分别代表HAc和Ac<sup>-</sup>的平衡浓度,  $\delta_{\text{HAc}}$ 为HAc的分布分数,  $\delta_{\text{Ac}^-}$ 为Ac<sup>-</sup>分布分数。



- $$c = [\text{HAc}] + [\text{A}^-]$$

# 一元酸溶液

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

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

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

- 分布分数决定于该酸碱物质的性质和溶液中H<sup>+</sup>的浓度,而与其总浓度无关.

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

## HAc分布曲线

- **分布曲线**说明 $\delta$ 与溶液pH的关系.  $\delta_{Ac^-}$ -随pH的增高而增大,  $\delta_{HAc}$ 随pH的增高而减小.

### 结论

当 $pH = pK_a$ 时

$$\delta_{Ac^-} = \delta_{HAc} = 0.50$$

HAc与Ac<sup>-</sup>各占一半

$pH < pK_a$ , 主要存在形式是HAc

$pH > pK_a$ , 主要存在形式是Ac<sup>-</sup>

## 例 4-1

■ 例 4-1 计算pH=5.0时,HAc和Ac<sup>-</sup>的分布分数δ

■ 解:

$$\delta_{HAc} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-5.0}}{1.8 \times 10^{-5.0} + 10^{-5.0}} = 0.36$$

$$\delta_{Ac^-} = 1 - 0.36 = 0.64$$

## § 4.2.3 多元酸溶液

- 例如**草酸**,它在溶液中以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种形式存在.设草酸的总浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ .则

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

- 如果以 $\delta_0, \delta_1, \delta_2$ 分别表示 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{HC}_2\text{O}_4^-$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布分数,
- 则  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \delta_0 c, [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \delta_1 c, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \delta_2 c$
- $\delta_0 + \delta_1 + \delta_2 = 1$

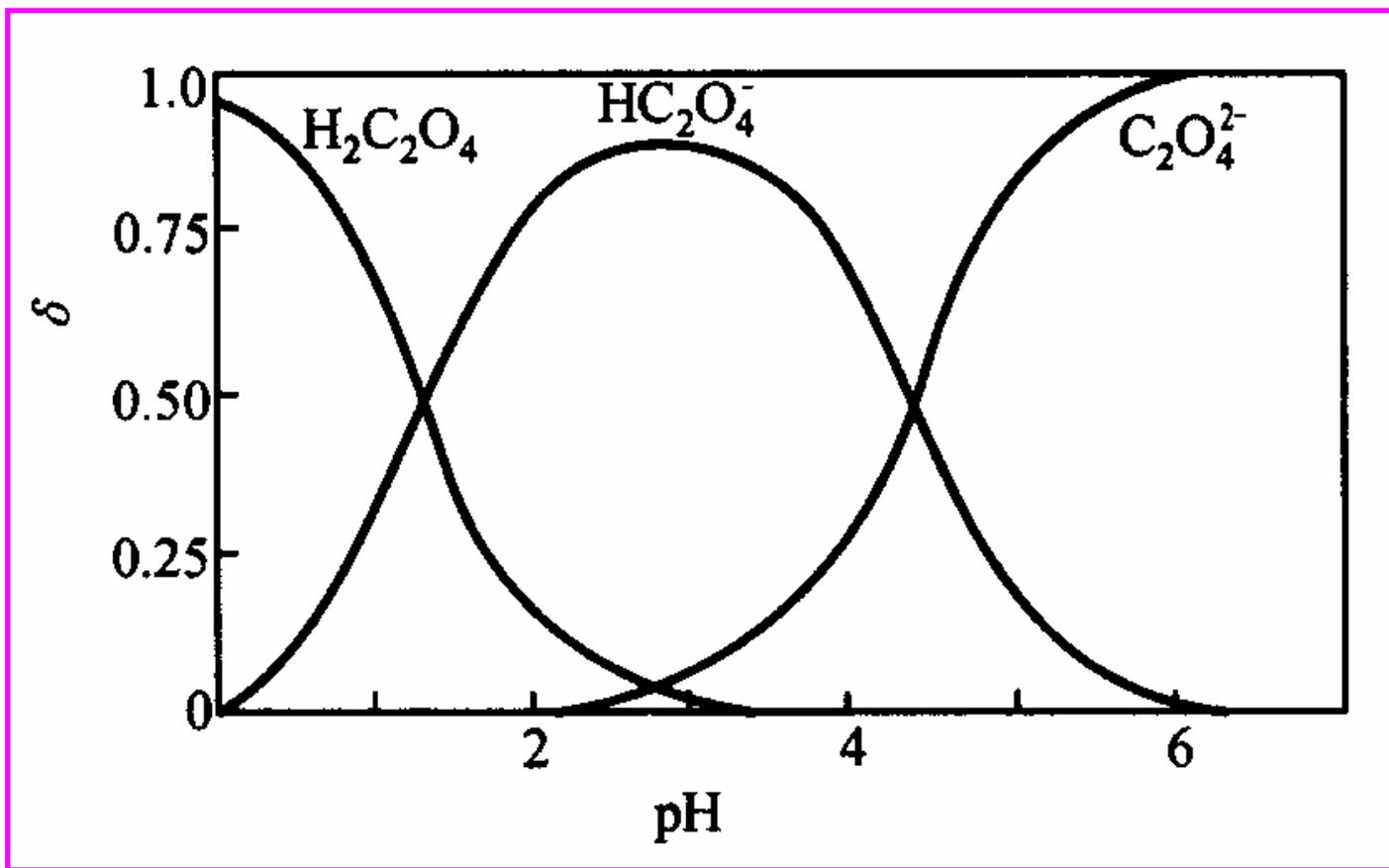
# 多元酸溶液

$$\begin{aligned}\delta_0 &= \frac{[H_2C_2O_4]}{c} = \frac{[H_2C_2O_4]}{[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]} \\ &= 1 + \frac{1}{1 + \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1}k_{a_2}}{[H^+]^2}} \\ &= \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}k_{a_2}}\end{aligned}$$

同样可求得：

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}k_{a_2}}$$
$$\delta_2 = \frac{K_{a_1}k_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}k_{a_2}}$$

# 草酸的分布曲线



## 例4-2

■ 计算pH=4.5时， $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度。

■ 解：

$$\begin{aligned}\delta_2 &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}^+] + K_{a_1} K_{a_2}} \\ &= \frac{5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}}{(10^{-5})^2 + 5.9 \times 10^{-2} \times 10^{-5} + 5.9 \times 10^{-2} \times 6.4 \times 10^{-5}} \\ &= 0.86 \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \delta_2 c = 0.86 \times 0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.086 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

## 三元弱酸

- 如果是三元酸，例如 $H_3PO_4$ ，情况更复杂一些，但可采用同样的方法处理得到

$$\begin{aligned}\delta_0 &= \frac{[H_3PO_4]}{c} \\ &= \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_1 &= \frac{[H_2PO_4^-]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a_1}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}\end{aligned}$$

# 三元弱酸



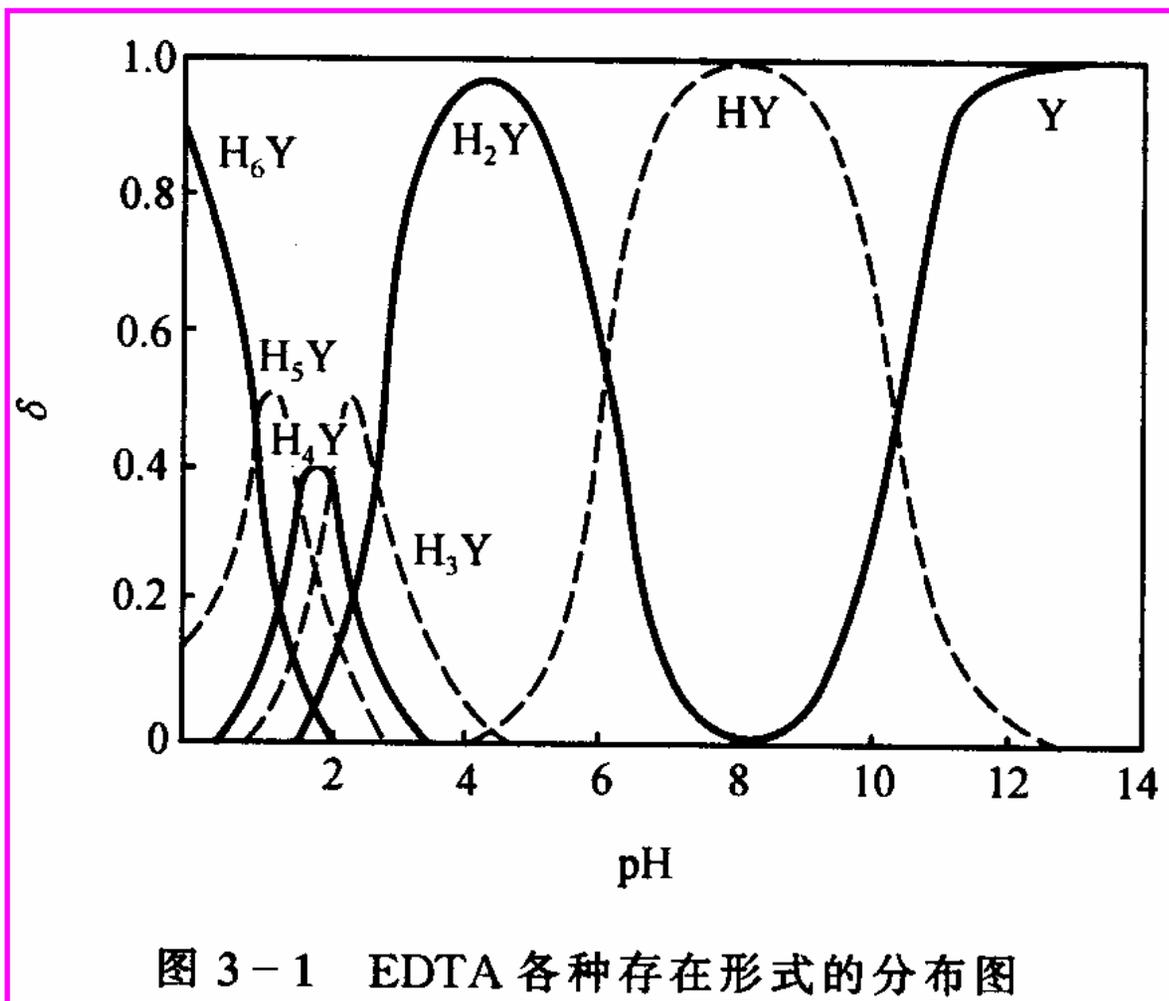
$$\begin{aligned}\delta_2 &= \frac{[HPO_4^{2-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a_1} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_3 &= \frac{[PO_4^{3-}]}{c} \\ &= \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}{[H^+]^3 + K_{a_1} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}}\end{aligned}$$

$$\delta_0 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 1$$

其它多元酸的分布分数可照此类推。

# EDTA分布曲线



# § 4.3 质子条件与 pH的计算

## ■ § 4.3.1 质子条件

### ■ 1.物料平衡方程

#### ■ (mass balance equation-MBE)

- 物料平衡方程，简称物料平衡。它是指在一个化学平衡体系中，某一给定物质的总浓度，等于各有关形式平衡浓度之和。例如浓度为  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) HAc溶液的物料平衡为



## $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液的物料平衡

■ 浓度为  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的物料平衡为

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

## $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液的物料平衡

■ 浓度为  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液的物料平衡，根据需要，可列出与  $\text{Na}^+$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  有关的两个方程

■  $[\text{Na}^+] = 2c$

■  $[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3] = c$

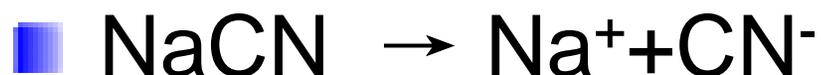
## 2. 电荷平衡方程

(charge balance equation-CBE)

- **电荷平衡方程**，简称电荷平衡。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 )。根据这一电中性原则由各离子的电荷和浓度，列出电荷平衡方程。

## NaCN电荷平衡方程

■ 例如浓度为 $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的**NaCN**溶液，有下列反应：



## CaCl<sub>2</sub>的电荷平衡

■ 假如是浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 的CaCl<sub>2</sub>溶液，根据下列反应： $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



■ 正离子有Ca<sup>2+</sup>和H<sup>+</sup>，负离子有Cl<sup>-</sup>和OH<sup>-</sup>，其中Ca<sup>2+</sup>带两个正电荷，设其浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而与其结合的负电荷的浓度应为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

■ 由此可见，从离子的浓度关系来看，[Ca<sup>2+</sup>]必须乘以2，才是Ca<sup>2+</sup>所带正电荷的量，才能保证正负电荷浓度的等衡关系。因此，根据电中性原则，得到下列电荷平衡方程：



### 3. 质子条件

(Proton balance equation-PBE)

- **质子条件**，又称质子平衡方程。按照酸碱质子理论，酸碱反应的结果，有些物质失去质子，有些物质得到质子。**在酸碱反应中，碱所得到的质子的量与酸失去质子的量相等。**根据溶液中得质子后产物与失质子后产物的质子得失的量应该相等的原则，可直接列出质子条件。由质子条件，可得到溶液中 $H^+$ 浓度与有关组分浓度的关系式，它是处理酸碱平衡有关计算问题的基本关系式，是本章的**核心内容**。

## 质子条件式的写法

- (1) 先选零水准(大量存在,参与质子转移的物质).
- (2) 将零水准得质子后的形式写在等式的左边,失质子后的形式写在等式的右边.
- (3) 有关浓度项前乘上得失质子数.

# 一元弱酸(HB)的质子条件式

- 例:一元弱酸(HB)的质子条件式:
- 零水准(Zero Level):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HB}$
- HB与 $\text{H}_2\text{O}$ 间质子转移:
- $\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-$
- $\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 间质子转移:
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- 零水准                      酸型              碱型

■ 得失质子数相等:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$

  
**酸型**                      **碱型**  
零水准得                  零水准失  
质子产物                  质子产物

质子条件式:  $[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$

## HAc质子条件式

- 以求算HAc水溶液的pH为例。达到平衡时，pH为一定值，溶液中 $[H^+]_{\text{总}}$ 是各种酸提供的 $[H^+]$ 之和。 $[H^+]_{\text{总}} = [H^+]_{\text{HAc}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}}$
- 其中 $[H^+]_{\text{HAc}} = [Ac^-]$ ，即由HAc所提供的 $[H^+]$ 等于 $[Ac^-]$ ，同样 $[H^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [OH^-]$
- 则上式变为  $[H^+]_{\text{总}} = [Ac^-] + [OH^-]$

## ■ Na<sub>2</sub>S的[OH<sup>-</sup>]表达式

- $[OH^-]_{\text{总}} = 2[H_2S] + [HS^-] + [H^+]$

## NaHCO<sub>3</sub>的质子条件

- 我们把HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和H<sub>2</sub>O作为参考水准，意思是溶液中有关质子转移的一切反应，都是以它们为参考的(为基准的)。参考水准在质子平衡式中不会出现。

- $[H^+]_{\text{总}} = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3]$

- 由于初始物质为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，每产生一个[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]，就同时产生一个[H<sup>+</sup>]，而每产生一个H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>就会消耗掉一个H<sup>+</sup>，所以上式[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]之前用减号。

## Na<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>质子表达式

零水准: H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

$$[H^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4]$$

$$= [OH^-] + [NH_3]$$

# 数量关系

- **物料平衡(Material Balance):**

- 各物种的平衡浓度之和等于其分析浓度.

- **电荷平衡(Charge Balance):**

- 溶液中正离子所带正电荷的总数等于负

- 离子所带负电荷的总数.(电中性原则)

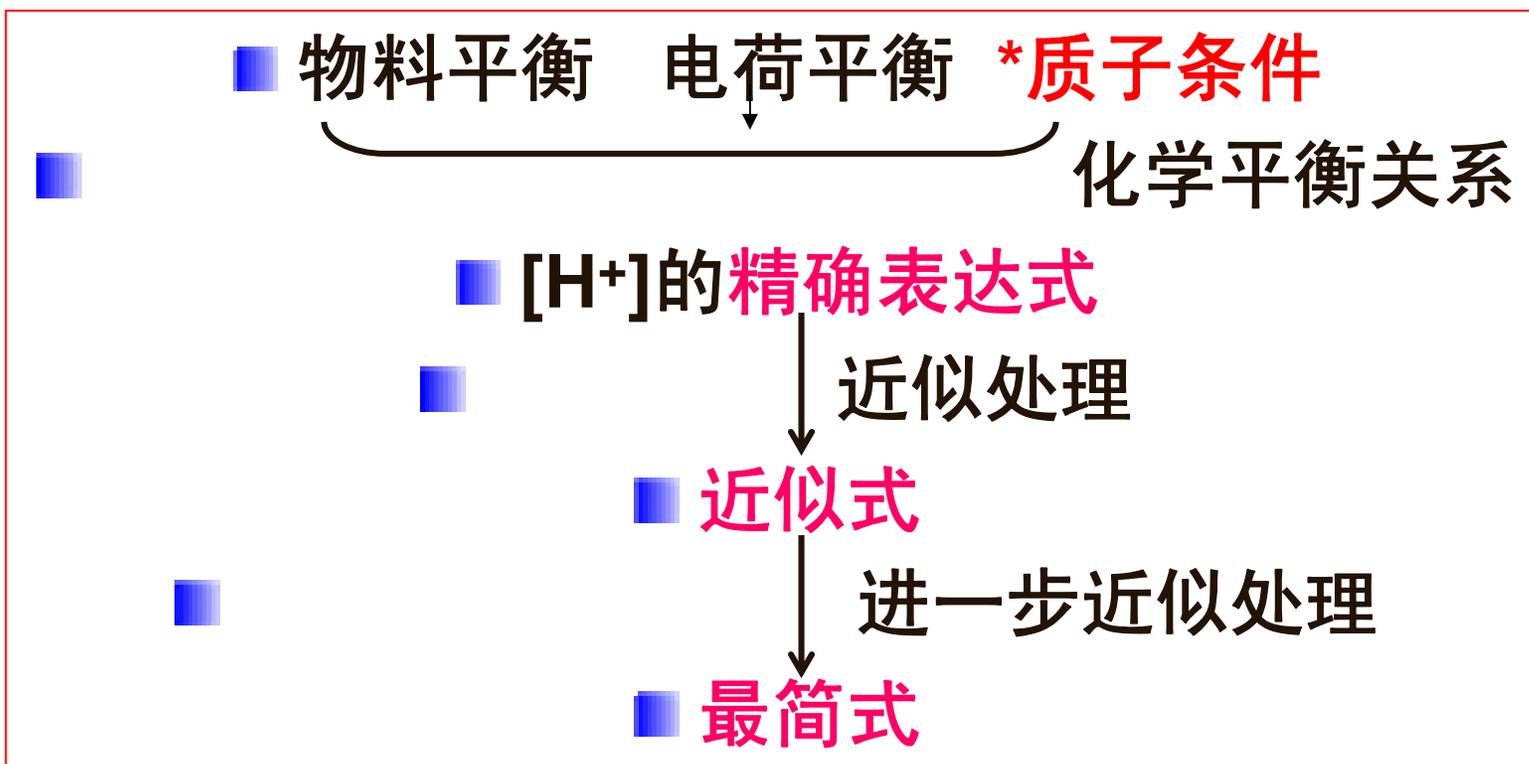
- **\*质子条件(Proton Conditions):**

- 溶液中酸失去质子的数目等于碱得到质子的数目 .

# § 4.4 酸碱溶液 $[H^+]$ 的计算

## (Calculating pH for solutions of acids)

全面考虑、分清主次、合理取舍、近似计算



# 酸碱溶液的几种类型

■ 一元弱酸碱  $\text{HB}$

■ 多元弱酸碱  $\text{H}_2\text{B}, \text{H}_3\text{B}$

■ 两性物质  $\text{HA}^-$

■ 类两性物质  $\text{A}^- + \text{HB}$

■ 混合酸碱: 强+弱. 弱+弱

■ 共轭酸碱:  $\text{HB} + \text{B}^-$

} 判断条件,  
确定用近似  
式或最简式

} 先用最简式计算,  
再看是否合理

# § 4.4.1 弱酸(或弱碱)溶液 (Solutions of weak acids or bases)

## 1.一元弱酸(HB)的[H<sup>+</sup>]的计算

质子条件式:  $[H^+] = [B^-] + [OH^-]$

■ 代入平衡关系式  $[H^+] = \frac{K_a [HB]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$

■ 精确表达式:  $[H^+] = \sqrt{K_a [HB] + K_w}$

■ 若将

■  $[HB] = c \times \delta_{HB} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$  代入

展开则得一元三次方程, **难解!**

## 一元弱酸(HB)的 $[H^+]$ 的计算

- 若:  $K_a c > 20K_w (10^{-12.7})$ ,
- 忽略 $K_w$ (即忽略水的解离)
- $[HB] = c_a - [B^-] = c_a - ([H^+] - [OH^-]) \approx c_a - [H^+]$
- 得近似式:  $[H^+] = \sqrt{K_a (c_a - [H^+])}$
- 展开:  $[H^+]^2 + K_a [H^+] - c_a K_a = 0$ ,
- 解一元二次方程即可。

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_a \cdot K_a}}{2}$$

# 一元弱酸(HB)的[H<sup>+</sup>]的计算

- 若:  $K_a c \cong 20K_w$
- $c/K_a \cong 500$  (即忽略HB的解离)
- 则  $c_a - [H^+] \approx c_a$

■ 得最简式:

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

## 例4-3

计算 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$  的pH.

( $\text{p}K_a=1.26$ )

解:  $K_a c = 10^{-1.26} \times 0.20 = 10^{-1.96} \gg 20K_w$

$$c / K_a = 0.20 / 10^{-1.26} = 2 \times 10^{0.26} < 500$$

故应用近似式:  $[\text{H}^+] = K_a = \sqrt{K_a (c_a - [\text{H}^+])}$

解一元二次方程:  $[\text{H}^+] = 10^{-1.09}$ , 则 **pH=1.09**

如不考虑酸的离解(用最简式: **pH=0.98**),

则  **$E_r=29\%$**  (如何算?)

## 例题4-4

■ 计算  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCN 的 pH ( $\text{p}K_a = 9.31$ )

■ 解:  $K_a c = 10^{-9.31} \times 1.0 \times 10^{-4} = 10^{-13.31} < 20K_w$   
 $c / K_a = 1.0 \times 10^{-4} / 10^{-9.31} = 10^{5.31} > 500$

■ 故应用:  $[H^+] = \sqrt{K_a [HB] + K_w} = 10^{-6.61}$

■

如不考虑水的离解,  $[H^+] = \sqrt{K_a c_a} = 10^{-6.66}$   
 $E_r = -11\%$

## 2.一元弱碱(B)的[OH<sup>-</sup>]的计算

### ■ 精确表达式:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b[\text{B}]}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{B}] + K_w}$$

■ 若:  $K_b c > 20K_w$ ,

■ 忽略  $K_w$  (即忽略水的离解)

■  $[\text{B}] = c_b - [\text{BH}^+] = c_b - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \approx c_b - [\text{OH}^-]$

■ 得近似式:  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b (c_b - [\text{OH}^-])}$

## 一元弱碱(B)的[OH<sup>-</sup>]的计算

■ 若:  $K_b c \geq 20K_w$ ,  $c/K_b \geq 500$

■ 则  $c_b - [OH^-] \approx c_b$ , 得最简式:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$$

## 3. 多元弱酸溶液的pH计算

以二元酸(H<sub>2</sub>B)为例.



$$K_{a_1} = \frac{[HB^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2B]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[B^{2-}][H^+]}{[HB^-]}$$

# 多元弱酸溶液的pH计算

(Calculating pH for solutions of polyprotic acids)

质子条件:  $[H^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] + [OH^-]$

$$[H^+] = \frac{K_{a_1} [H_2B]}{[H^+]} + \frac{2K_{a_1} K_{a_2} [H_2B]}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

精确式

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} [H_2B] \left( 1 + \frac{2K_{a_2}}{[H^+]} \right) + K_w}$$

## 多元弱酸溶液的pH计算

若  $K_{a1}[H_2B] \approx K_{a1}c_a \cong 20K_w$ ; 可忽略水的解离.

$$\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \rightarrow \frac{2K_{a2}}{\sqrt{cK_{a1}}} < 0.05 \quad \text{可忽略二级解离.}$$

近似式

$$[H^+] = \sqrt{K_a (c_a - [H^+])}$$

# 多元弱酸溶液的pH计算

若  $K_{a1}[\text{HB}] \approx K_{a1}c_a \geq 20K_w$ ; 可忽略水的解离.

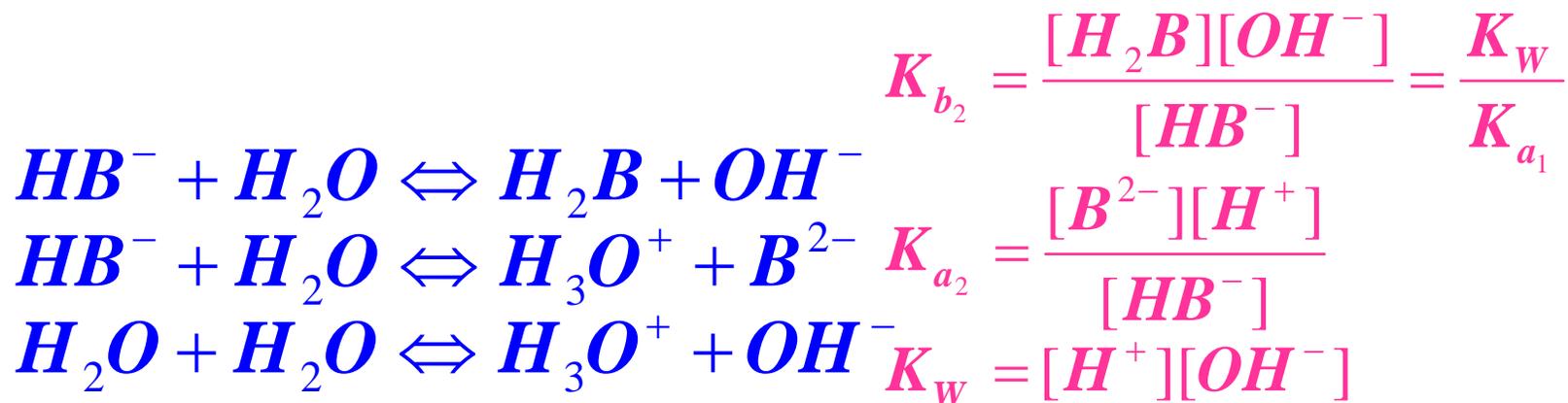
$$\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \rightarrow \frac{2K_{a2}}{\sqrt{cK_{a1}}} < 0.05 \quad \text{可忽略二级解离.}$$

$$\frac{c}{K_{a1}} > 500 \quad \text{可忽略一级解离.}$$

最简式  $[H^+] = \sqrt{K_a c_a}$

■ 大部分多元酸均可按一元酸处理, 忽略第二步及以后各步的离解.

## 4. 两性物( $\text{HB}^-$ )溶液 $[\text{H}^+]$ 的计算



质子条件:  $[\text{H}_2\text{B}] + [\text{H}^+] = [\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

## 两性物( $\text{HB}^-$ )溶液 $[\text{H}^+]$ 的计算

代入平衡关系式:

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

整理后得到:  $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HB}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HB}^-]}}$

若:  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ ,  $[\text{HB}^-] \approx c_{\text{HB}^-}$

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

若:  $K_{a1} \gg K_{a2}$ ,  $[HB^-] \approx c_{HB^-}$

又  $K_{a2}c_{HB^-} > 20K_w$ ,

则得近似式:  $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{K_{a1} + c}}$

如果  $c_{HB^-} > 20K_{a1}$ ,

则得最简式:  $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$

## 最简式



$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$



$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$



$$[H^+] = \sqrt{K_{a_2} K_{a_3}}$$

**例4-5** 计算  $0.033\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的pH.

$\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}: 2.16, 7.21, 12.32$

解:  $K_{a3}c = 10^{-12.32} \times 0.033 = 10^{-13.80} \approx K_w$

$$c/K_{a2} = 0.033/10^{-7.21} = 10^{5.73} \gg 20$$

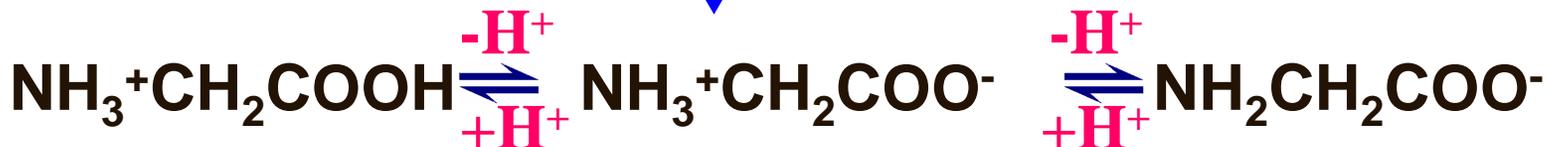
故:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}(K_{a3}c + K_w)}{c}} = 10^{-9.66}$$

$$\text{pH} = 9.66$$

(如用最简式,  $\text{pH} = 9.77$ ,  $E_r = 22\%$ )

# 氨基乙酸(甘氨酸)



$$pK_{a1}=2.35$$

$$pK_{a2}=9.78$$



氨基乙酸

氨基乙酸

氨基乙酸

阳离子

双极离子

阴离子

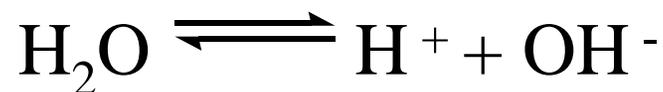
等电点时:  $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$

氨基乙酸溶液的pH与其等电点的pH是否相等?

## 5. 强酸或强碱溶液pH计算

(Calculating pH for solutions of strong acids and bases)

1) 强酸 ( strong acids - $C_a$  )



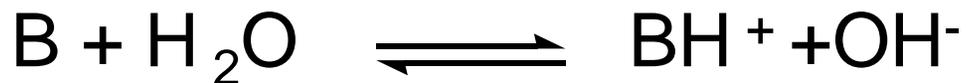
质子条件:  $[H^+] = [B^-] + [OH^-] = C_a + [OH^-]$

$\therefore [H^+] = C_a + K_w / [H^+]$       精确式

当  $C_a > 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 忽略水的解离

$\Rightarrow [H^+] \approx C_a$       近似式

## 2) 强碱(strong bases- $C_b$ )



质子条件:  $\because [H^+] + [BH^+] = [OH^-]$

$$\Rightarrow [OH^-] = C_b + K_w / [OH^-] \quad \text{精确式}$$

$$[OH^-] \approx C_b \quad \text{近似式}$$

## 6. 混合酸或碱溶液pH值的计算

### 1) 强碱(NaOH) + 弱碱(B<sup>-</sup>)

质子条件:  $[H^+] + [HB] + c_{NaOH} = [OH^-]$

近似式:

$$[OH^-] = c_{NaOH} + \frac{K_b c_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

忽略弱碱的离解:  $[OH^-] \approx c_{NaOH}$  (最简式)

## 2) 强酸(HCl) + 弱酸(HB)

质子条件:  $[H^+] = c_{HCl} + [B^-] + [OH^-]$

近似式:  $[H^+] = c_{HCl} + \frac{K_a c_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$

忽略弱酸的离解:  $[H^+] \approx c_{HCl}$  (最简式)

### 计算方法

- (1) 先按最简式计算 $[OH^-]$ 或 $[H^+]$ .
- (2) 再计算 $[HB]$ 或 $[B^-]$ ,看其是否可以忽略.如果不能忽略,再按近似式计算.

## 7. 两弱酸(HA+HB)溶液

PMB:  $[H^+] = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$

$$[H^+] = \sqrt{K_a^{HA} c_{HA} + K_a^{HB} c_{HB}}$$

## 8. 共轭酸碱体系( $\text{HB}+\text{B}^-$ )

物料平衡方程:  $[\text{HB}] + \cancel{[\text{B}^-]} = c_a + \cancel{c_b}$

电荷平衡方程:  $[\text{H}^+] + \cancel{[\text{Na}^+]} = [\text{OH}^-] + \cancel{[\text{B}^-]}$   
+)

---

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

物料平衡方程:  $[\text{B}^-] = c_a + c_b - [\text{HB}]$   
 $= c_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

代入平衡关系,得精确式

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \times K_a = \frac{c_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \times K_b$$

## 共轭酸碱体系

■ 酸性, 略去 $[\text{OH}^-]$ : 
$$[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+]}{c_b + [\text{H}^+]} K_a$$

■ 碱性, 略去 $[\text{H}^+]$ : 
$$[\text{H}^+] = \frac{c_a + [\text{OH}^-]}{c_b - [\text{OH}^-]} K_a$$

■ 若  $C_a \gg [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

■ 或  $C_b \gg [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

■ 则最简式

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_b} \cdot K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

## 例4-6

■ (a)  $0.040\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc –  $0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaAc

■ 先按最简式:

■ 
$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = \frac{0.040}{0.060} \times 10^{-4.76} = 10^{-4.94} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

■

∵  $c_a \gg [\text{H}^+]$ ,  $c_b \gg [\text{H}^+]$  ∴ 结果合理  
pH=4.94

## 例4-6

■ (b)  $0.080\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氯乙酸 –  $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二氯乙酸钠

■ 先用最简式:  $[\text{H}^+] = \frac{0.080}{0.12} \times 10^{-1.26} = 10^{-1.44} = 0.037$   
mol·L<sup>-1</sup>

■ 应用近似式:  $[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+]}{c_b + [\text{H}^+]} K_a$

■ 解一元二次方程,  $[\text{H}^+] = 10^{-1.65} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

■ pH=1.65

## 例4-7

■ 在20.00mL  $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HA ( $K_a=10^{-7.00}$ ) 溶液中, 加入 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH溶液 19.96mL, 计算pH.

■ 解:  $c_a = 10^{-4.00}$     $c_b = 10^{-1.30}$

■ 先按最简式,  $[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = 10^{-9.70} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

■ 应用近似式: 
$$[\text{H}^+] = \frac{c_a - [\text{H}^+]}{c_b + [\text{H}^+]} K_a$$

■ 解一元二次方程:  $[\text{H}^+] = 10^{-9.56} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

■  $\text{pH} = 9.56$

## 例4-8

- 10mL 0.20mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液, 与10 mL 0.50 mol·L<sup>-1</sup> HCOONa 和  $2.0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液混和, 计算溶液中的 [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>].  
( $pK_a^{\text{HCOOH}} = 3.77$ )

混和后发生了酸碱中和反应

$$c_{\text{HCOOH}} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \quad c_{\text{HCOO}^-} = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a}{c_b} K_a = 10^{-3.95} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (\text{近似合理})$$

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \\ &= c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{K_{a_1} k_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1} [\text{H}^+] + K_{a_1} k_{a_2}} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} \end{aligned}$$

思考题: 下列复杂体系 $[H^+]$ 的计算式

1.  $HCl + NaAc$

2.  $NH_3 + HAc$

3.  $NH_4H_2PO_4$



# § 4.5 酸碱缓冲溶液 (Acid-base buffer solutions)

## ■ 生理缓冲溶液

- 人体液(37°C)正常pH 为7.35-7.45。每人每天耗O<sub>2</sub>600L, 产生CO<sub>2</sub>酸量约合2L浓HCl, 除呼出CO<sub>2</sub>及肾排酸外, 归功于血液的缓冲作用。

# 例

- 血红蛋白:  $\text{HHb-KHb}$     血浆蛋白:  $\text{HPr-NaPr}$
- 氧络血红蛋白:  $\text{HHbO}_2\text{-KHbO}_2$
- 磷酸盐:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$
- 碳酸盐:  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$
- $(1.35\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{—}27\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
- $\text{pH}=6.10+\lg 20=7.40$

## § 4.5.1 缓冲指数(Buffer index)

$$\beta = \frac{dc}{dpH}$$

**1L** 溶液中引入强碱或强酸的 mol数与pH变化量的比值。

对于**HB-B**缓冲体系:

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} + \beta_{HB} \\ &= \frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH} + \frac{d[HB]}{dpH}\end{aligned}$$

## 缓冲指数

$$\beta = 2.3[H^+] + 2.3[OH^-] + 2.3\delta_{HB}\delta_{B^-}c_{HB}$$

强酸:

$$\beta_{H^+} = 2.3[H^+] \approx 2.3c_{HCl} \quad (\text{pH} < 3)$$

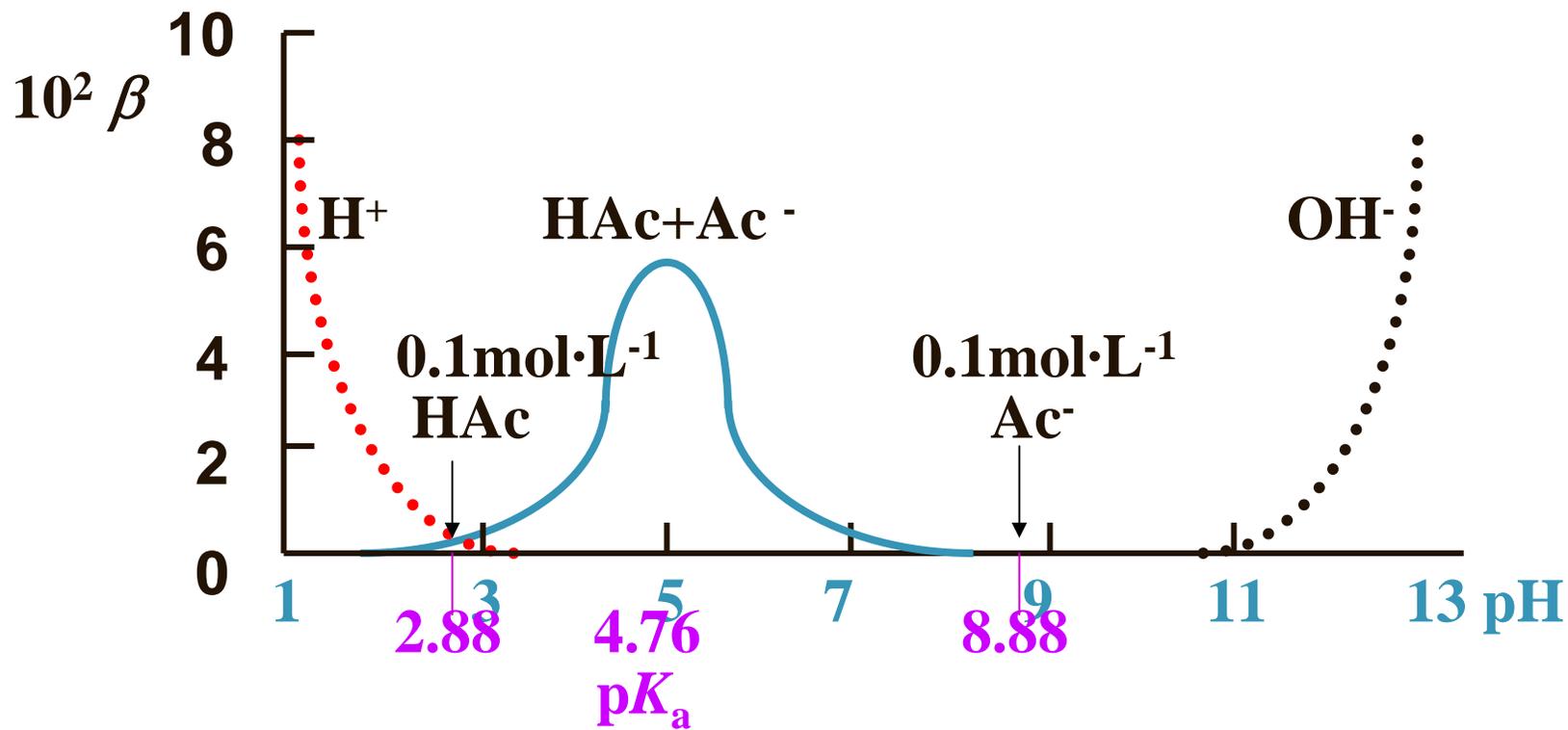
强碱:

$$\beta_{OH^-} = 2.3[OH^-] \approx 2.3c_{NaOH} \quad (\text{pH} > 11)$$

共轭体系:

$$HB - B^- \quad \beta_{HB - B^-} = 2.3 \cdot c_{HB} \cdot \delta_{HB} \cdot \delta_{B^-}$$

# $\beta$ -pH曲线



## 共轭体系缓冲指数的特点:

- (1)  $\beta \propto c$ ,  $c$ 增大,  $\beta$ 增大
- (2)  $[\text{H}^+] = K_a$  ( $\text{pH} = \text{p}K_a$ )时,  $\beta_{\text{max}} = 0.575c$
- (3) 缓冲范围:  $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$

$\text{p}K_a - 1$	$\delta_1 = 0.9, \delta_0 = 0.1$	$\beta = 0.36\beta_{\text{max}}$
$\text{p}K_a + 1$	$\delta_1 = 0.1, \delta_0 = 0.9$	$\beta = 0.36\beta_{\text{max}}$

## § 4.5.2 缓冲容量(Buffer capacity)

$$\Delta c = \bar{\beta} \times \Delta pH = \alpha$$

■ 对于HB-B缓冲体系:

$$\alpha = \alpha_{H^+} + \alpha_{OH^-} + \alpha_{HB}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{HB} &= \Delta[B^-] = [B^-]_2 - [B^-]_1 \\ &= (\delta_2 - \delta_1) \times c_{HB} \end{aligned}$$

## § 4.5.3 缓冲溶液的选择

### 1. 有较大的缓冲能力

$c$  较大( $0.01 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{a}}$ , 即  $c_{\text{a}} : c_{\text{b}} \approx 1 : 1$

**HAc—NaAc** :  $\text{p}K_{\text{a}}=4.76$  ( $\text{pH } 3.76 \sim 5.76$ )

**NH<sub>4</sub>Cl—NH<sub>3</sub>** :  $\text{p}K_{\text{b}}=4.75$  ( $\text{pH } 8.25 \sim 10.25$ )

**(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>H<sup>+</sup>** :  $\text{p}K_{\text{b}}=8.87$   
( $\text{pH } 4.13 \sim 6.13$ )

2. 不干扰测定(EDTA滴定Pb<sup>2+</sup>,不用HAc-Ac<sup>-</sup>)

## 常用缓冲溶液

缓冲溶液	pKa	缓冲范围
氨基乙酸+HCl	2.35	1.35~3.35
氯乙酸+NaOH	2.86	2.86~3.86
甲酸+NaOH	3.77	2.77~4.77
<b>HAc+NaAc</b>	<b>4.76</b>	<b>3.76~5.76</b>
<b>六次甲基四胺+HCl</b>	<b>5.13</b>	<b>4.13~6.13</b>
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>+HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>7.21</b>	<b>6.21~8.21</b>
<b>三羟甲基甲胺+HCl</b>	<b>8.21</b>	<b>7.21~9.21</b>
硼砂(H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	9.24	8.24~10.24
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub></b>	<b>9.25</b>	<b>8.25~10.25</b>

## § 4.5.4 缓冲溶液的配制方法

- 1.按比例加入**HB**和**B<sup>-</sup>**(**NaAc+HAc**, **NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>3</sub>**);
- 2.溶液中**[H<sup>+</sup>]**大, 加过量**B<sup>-</sup>**;  
■ 溶液中**[OH<sup>-</sup>]**大, 加过量**HB**;
- 3.溶液中有**HB**,可加**NaOH**中和一部分,  
■ 溶液中有**B**,可加**HCl**中和一部分;
- 形成**HB-B<sup>-</sup>**共轭体系

# 配制缓冲溶液的计量方法

- **方法1:** (确定引入酸**or**碱)
- 1.按所需pH求 $c_a/c_b$ :  $\text{pH}_0 = \text{p}K_a + \lg(c_b/c_a)$ ;
- 2.按引入的酸(碱)量 $\Delta c_a$ 及pH变化限度计算 $c_a$ 和 $c_b$ :

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b - \Delta c_a}{c_a + \Delta c_a} K_a$$

- 3.据 $c_a, c_b$ 及所需溶液体积配制溶液.

## 例4-9

- 欲制备200 mL pH=9.35 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液，且使该溶液在加入1.0 mmol 的HCl或NaOH时，pH的改变不大于0.12单位，需用多少克 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和多少毫升1.0 mol/L氨水？( $\text{p}K_{\text{b}}=4.75$ )

解  $\beta = \frac{db}{dpH} = \frac{1.0/200}{0.12} = 4.2 \times 10^{-2}$

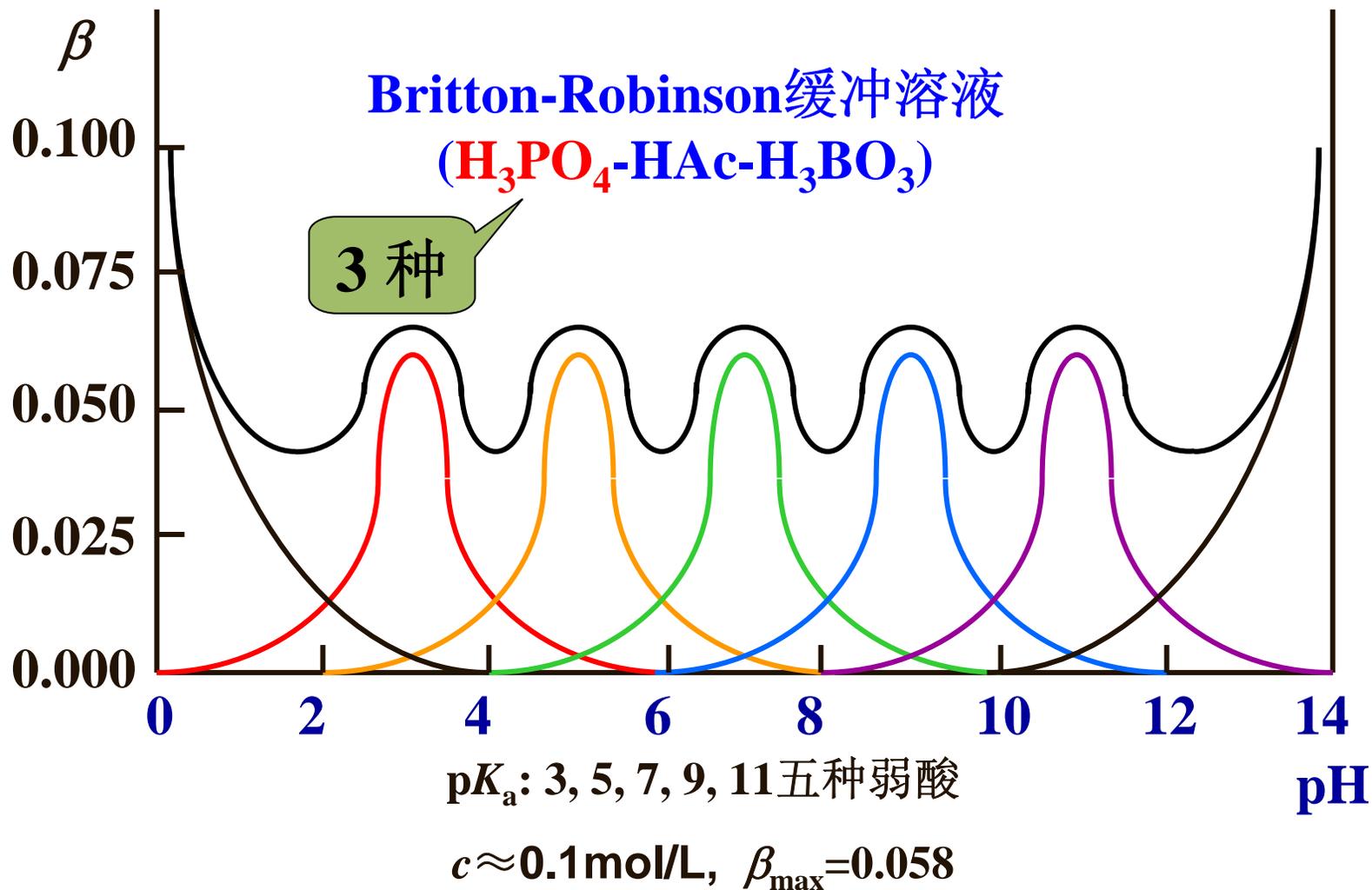
又  $\beta = 2.3c \frac{K_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2}$

$$c = \frac{4.2 \times 10^{-2} (10^{-9.25} + 10^{-9.35})^2}{2.3 \times 10^{-9.25} \times 10^{-9.35}} = 0.074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = c \cdot \delta_{\text{NH}_4^+} \cdot V \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

$$V_{\text{NH}_3} = c \cdot \delta_{\text{NH}_3} \cdot V / c_{\text{NH}_3}$$

# 全域缓冲溶液 $\beta$ -pH图



## § 4.5.5 常用标准缓冲溶液

缓冲溶液	pH (25°C)
饱和酒石酸氢钾 ( $0.034\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	3.557
邻苯二甲酸氢钾 ( $0.050\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	4.008
$0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + $0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.865
硼砂 ( $0.010\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	9.180
饱和氢氧化钙	12.454

标准缓冲溶液的pH是实验测定的,用于校准酸度计。

## § 4.6 酸碱指示剂(indicator)

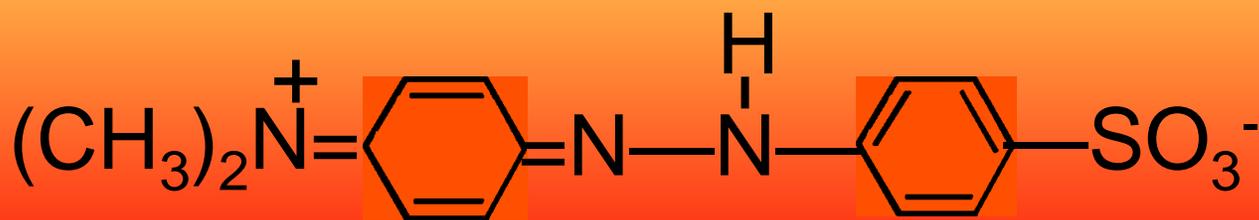
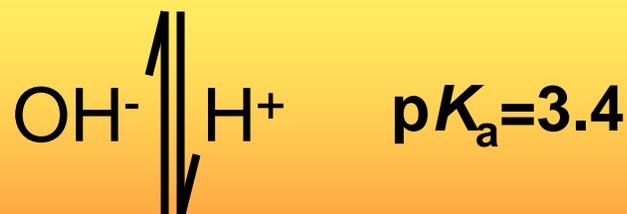
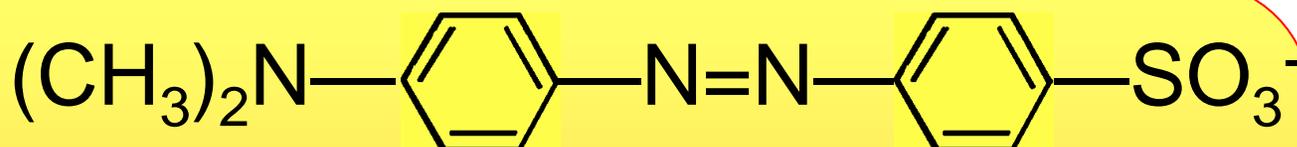
- 酸碱指示剂的变色原理
- 酸碱指示剂的变色范围
- 影响酸碱指示剂变色范围的因素
- 关于混合指示剂



## § 4.6.1 指示剂变色原理

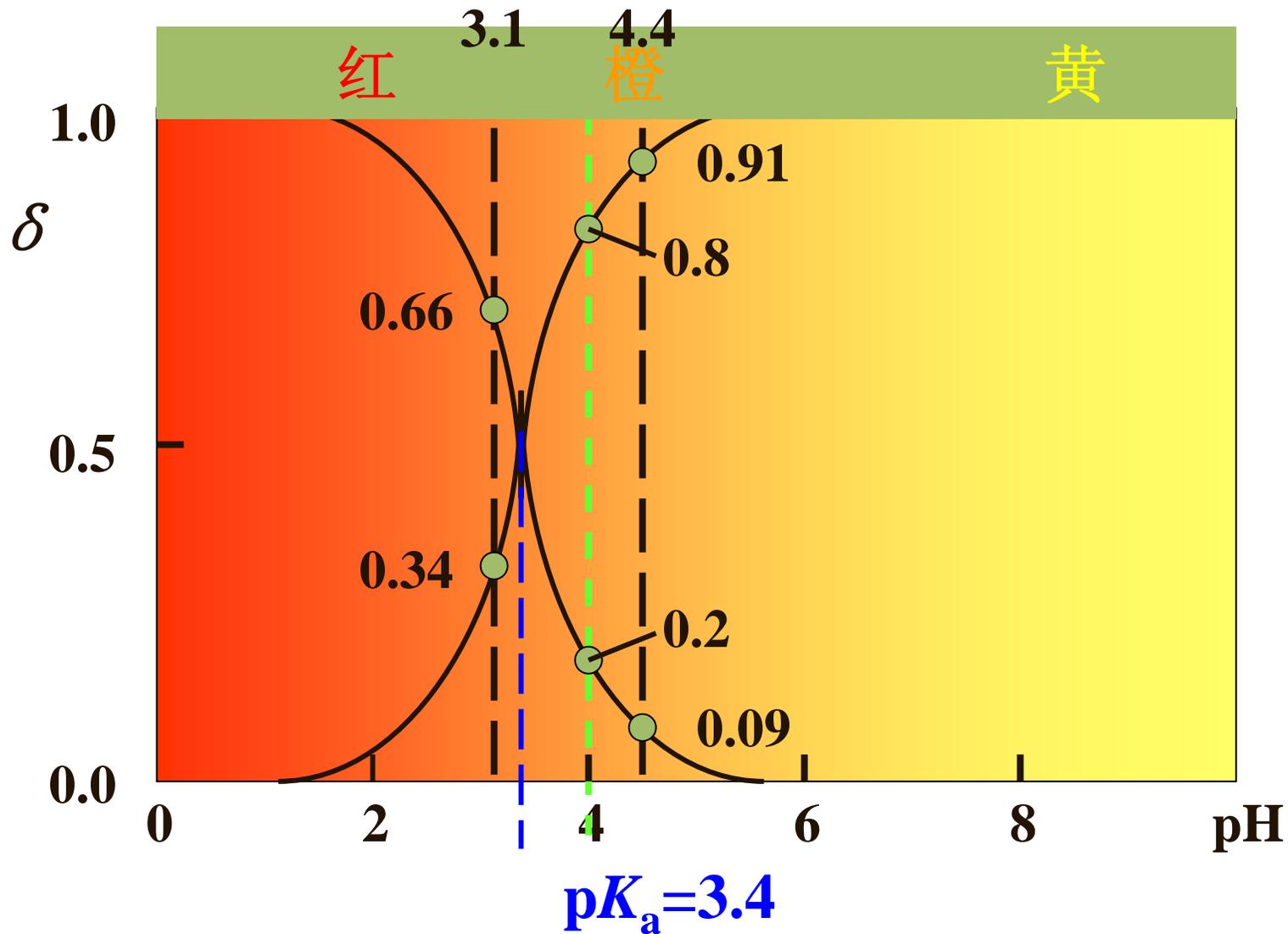
酸式和碱式具有不同的颜色

甲基橙 Methyl Orange (MO)

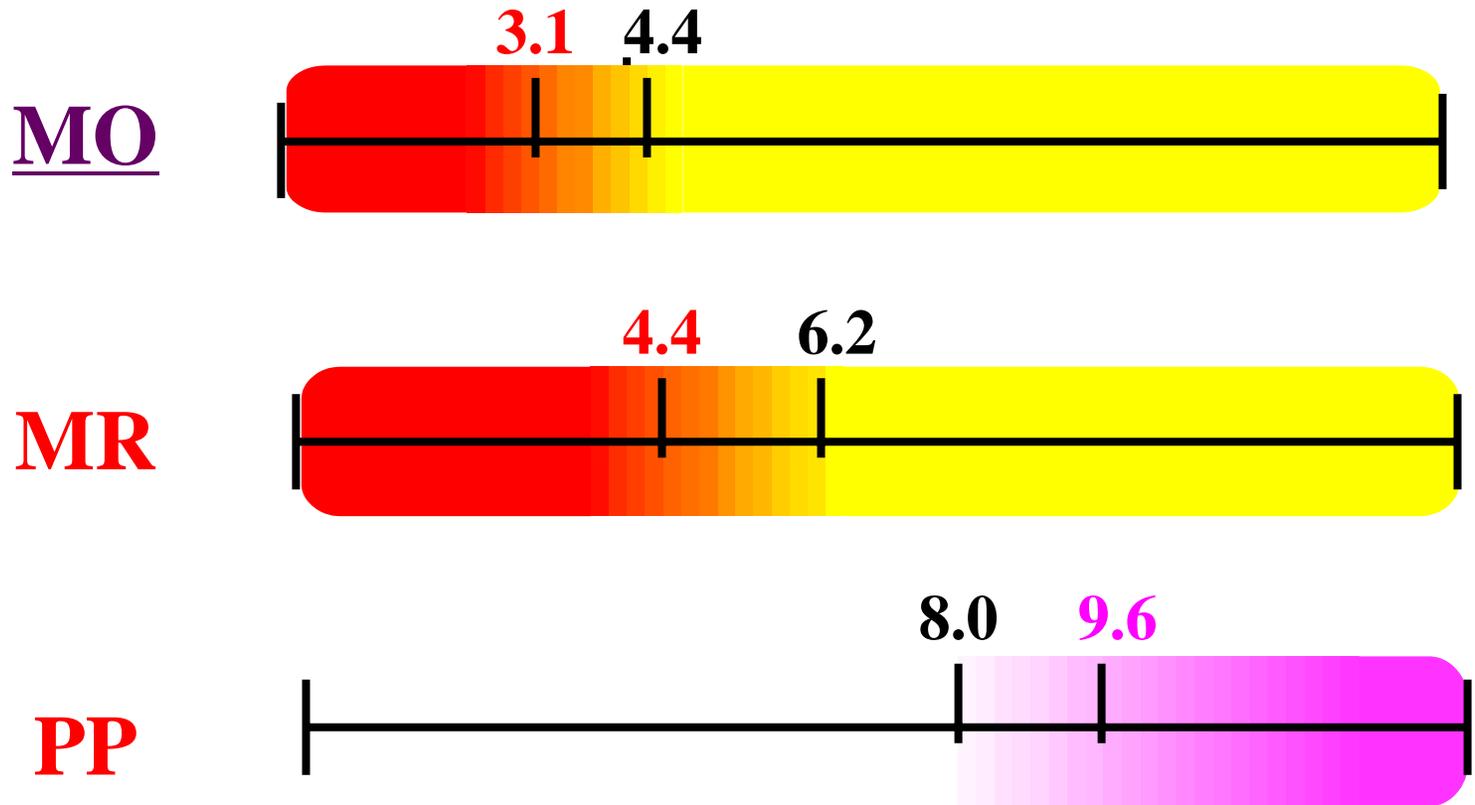


黄色 4  
· 4  
|  
橙色  
· 红色 3  
· 1

# 甲基橙的 $\delta$ -pH图

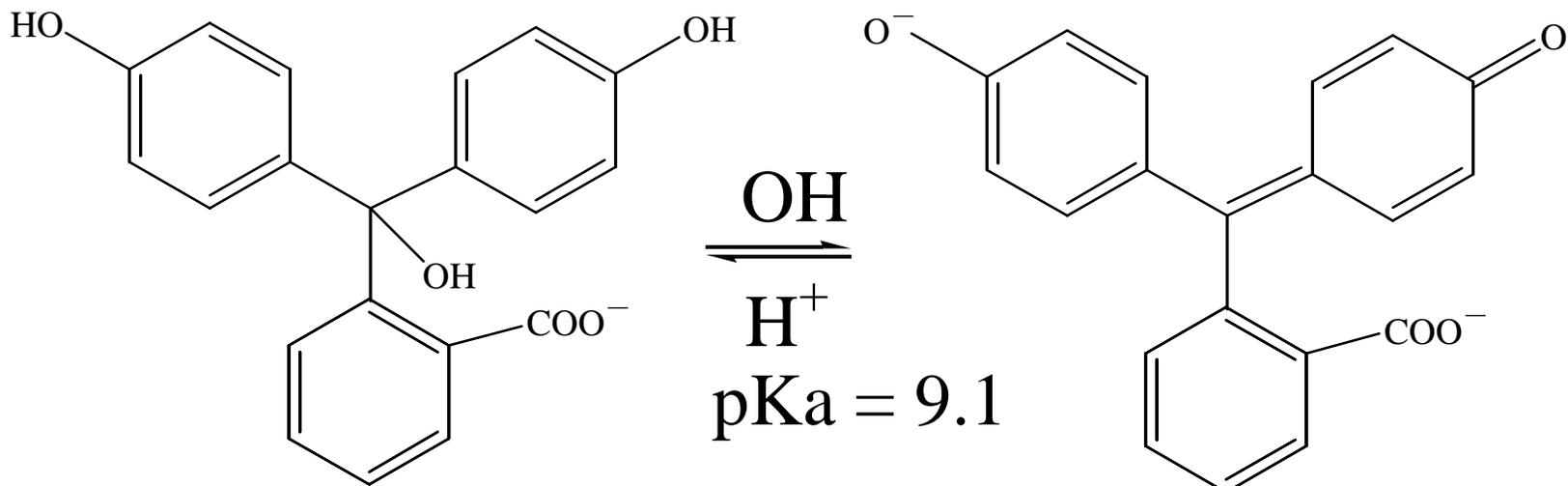


# 常用单一酸碱指示剂 (要记住)



# 酚酞(phenolphthalein)

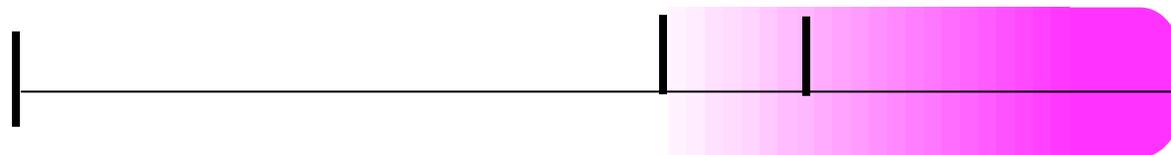
## 酚酞 (PP)



酚式 (无色)

醌式 (红色)

8.0 9.6



# 指示剂变色原理



酸式体

碱式体

$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} = K_a \quad \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H^+]}$$

■ 讨论:

■  $K_{In}$  一定,  $[H^+]$  决定比值大小, 影响溶液颜色

# 指示剂变色原理

- 1)  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$  或  $\text{pH} \geq \text{p} K_{\text{In}} + 1$   
■ 碱式色
- 2)  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 1/10$  或  $\text{pH} \leq \text{p} K_{\text{In}} - 1$   
■ 酸式色
- 3)  $1/10 \leq [\text{In}^-] / [\text{HIn}] \leq 10$   
■ 或  $\text{p} K_{\text{In}} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p} K_{\text{In}} + 1$

酸碱式体混合色

# 指示剂变色原理

- 指示剂理论变色范围  $\text{pH} = \text{p} K_{\text{In}} \pm 1$
- 指示剂理论变色点  $\text{pH} = \text{p} K_{\text{In}}, [\text{In}^-] = [\text{HIn}]$
- ✓ 注：实际与理论的变色范围有差别，深色比浅色灵敏

指示剂的变色范围越窄，指示变色越敏锐

•	$\text{p}K_{\text{a}}$	理论范围	实际范围
• 甲基橙	3.4	2.4~4.4	3.1~4.4
• 甲基红	5.1	4.1~6.1	4.4~6.2
• 酚酞	9.1	8.1~10.1	8.0~10.0
• 百里酚酞	10.0	9.0~11.0	9.4~10.6

**表4.1 常见的酸碱指示剂**

指示剂	变色范围pH	颜色	$pK_{HI_n}$
百里酚蓝（第一次变色）	1.2~2.8	红 黄	1.7
百里酚蓝（第二次变色）	8.0~9.6	黄 蓝	8.9
甲基黄	2.9~4.0	红 黄	3.3
甲基橙	3.1~4.4	红 黄	3.4
溴酚蓝	3.0~4.6	黄 紫	4.1
甲基红	4.4~6.2	红 黄	5.0
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄 蓝	7.3
中性红	6.8~8.0	红 橙黄	7.4
酚酞	8.0~9.6	无 红	9.1
百里酚酞	9.4~10.6	无 蓝	10.0
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄 蓝	5.0

## § 4.6.2 影响酸碱指示剂变色范围的因素

### 1. 指示剂的用量

尽量少加，否则终点不敏锐

指示剂本身为弱酸碱，多加增大滴定误差

#### 1) 双色指示剂：甲基橙

变色点pH取决于酸、碱式体浓度的比值，与 $C_{\text{HIn}}$ 无关

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

## 2) 单色指示剂: 酚酞

- 变色点 pH 取决于  $C_{HIn}$  ;  $C_{HIn} \uparrow$  则  
pH  $\downarrow$ , 变色点酸移

$$\frac{K_{In}}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{a}{C - a}$$

- 例: 50~100mL 溶液中加入酚酞
- 2~3滴, pH=9 变色
- 15~20滴, pH=8 变色

## 2. 温度的影响

$T \rightarrow K_{In} \rightarrow$  变色范围

! 注意: 如加热, 须冷却后滴定

✓ 例: 甲基橙  $18^{\circ}\text{C}$  3.1~4.4

100 $^{\circ}\text{C}$  2.5~3.7 灵敏度 ↓ ↓

## 3. 溶剂的影响

极性  $\rightarrow$  介电常数  $\rightarrow K_{in} \rightarrow$  变色范围

## 4. 滴定次序

无色  $\rightarrow$  有色, 浅色  $\rightarrow$  有色

✓ 例: 酸滴定碱  $\rightarrow$  选甲基橙

碱滴定酸  $\rightarrow$  选酚酞

## § 4.6.3 混合指示剂

混合指示剂主要是利用颜色的互补作用而形成。混合指示剂通常有两种配制方法：

1. 一种是在某种指示剂中加入一种不随溶液 $H^+$ 浓度变化而改变颜色的“惰性染料”。

pH值	甲基橙		靛蓝	混合后
$\leq 3.1$	红色	+	蓝色	紫色
$= 4.1$	橙色	+	蓝色	浅灰色
$\geq 4.4$	黄色	+	蓝色	绿色

## 2. 将两种或两种以上的指示剂混合配成

例如：

	甲基红		溴甲酚绿	混合后
酸式色	红色	+	黄色	暗红色
中间色	橙色	+	绿色	灰色
碱式色	黄色	+	蓝色	绿色

# 混合指示剂： 甲基红+溴甲酚绿

- 5.0-----5.1-----5.2
- 暗红 灰 绿
- 用于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 标定 $\text{HCl}$ 时指示终点

## ✓ 3. 特点

由于颜色互补使变色间隔变窄, 变色敏锐.

- 广范pH试纸—甲基红, 溴百里酚蓝, 百里酚蓝, 酚酞按一定比例混合, 溶于乙醇, 浸泡滤纸。

# § 4.7 酸碱滴定法 (Acid-base titrations)

## 滴定曲线:

溶液pH随中和百分数（ $T\%$ ）变化的曲线。

## 选择指示剂的原则:

指示剂的变色点尽可能与化学计量点接近，以减小滴定误差。在滴定突跃范围变色的指示剂可使滴定(终点)误差小于 $0.1\%$ 。

## 直接滴定:

指示剂在化学计量点前变色，误差为  $-$ ；

指示剂在化学计量点后变色，误差为  $+$ 。

## § 4.7.1 强碱强酸滴定 (Strong base-strong acid titrations)

■ 强碱滴定强酸滴定曲线的计算过程

■ 例：0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定

20.00 ml 0.1000 mol/L HCl溶液。

■ a. 滴定前(Before titration), 加入滴定

剂(NaOH)体积为 0.00 ml时：0.1000

mol/L 盐酸溶液的pH=1.00

**b. 滴定中**  
**(Before the stoichiometric point)**

■ 加入滴定剂体积为 18.00 ml时:

■  $[H^+] = 0.1000 \times (20.00 - 18.00) /$

■  $(20.00 + 18.00)$

■  $= 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

■ 溶液 pH=2.28

## 滴定中

加入滴定剂体积为 **19.98 ml**时(**RE=-0.10%**):  
(离化学计量点差约半滴)

$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= c \times V_{\text{HCl}}/V \\ &= \mathbf{0.1000} \times (20.00 - 19.98) / (20.00+19.98) \\ &= \mathbf{5.0} \times 10^{-5} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

**溶液pH=4.30**

**c. 化学计量点(Stoichiometric point)**, 即加入滴定剂体积为 20.00 mL, 反应完全,  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ , **溶液 pH=7.00**

**d. 化学计量点后**  
**(After the stoichiometric point)**

■加入滴定剂体积为 **20.02** ， 过量**0.02 mL**(约半滴) (**RE=-0.10%**):

■ $[\text{OH}^-] = n_{\text{NaOH}} / V$

■  $= ( 0.1000 \times 0.02 ) / ( 20.00+20.02 )$

■  $= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol / L}$

■ **pOH = 4.30 , pH = 14.00-4.30 = 9.70**

滴加体积:**0~19.98 mL; ΔpH=3.40**

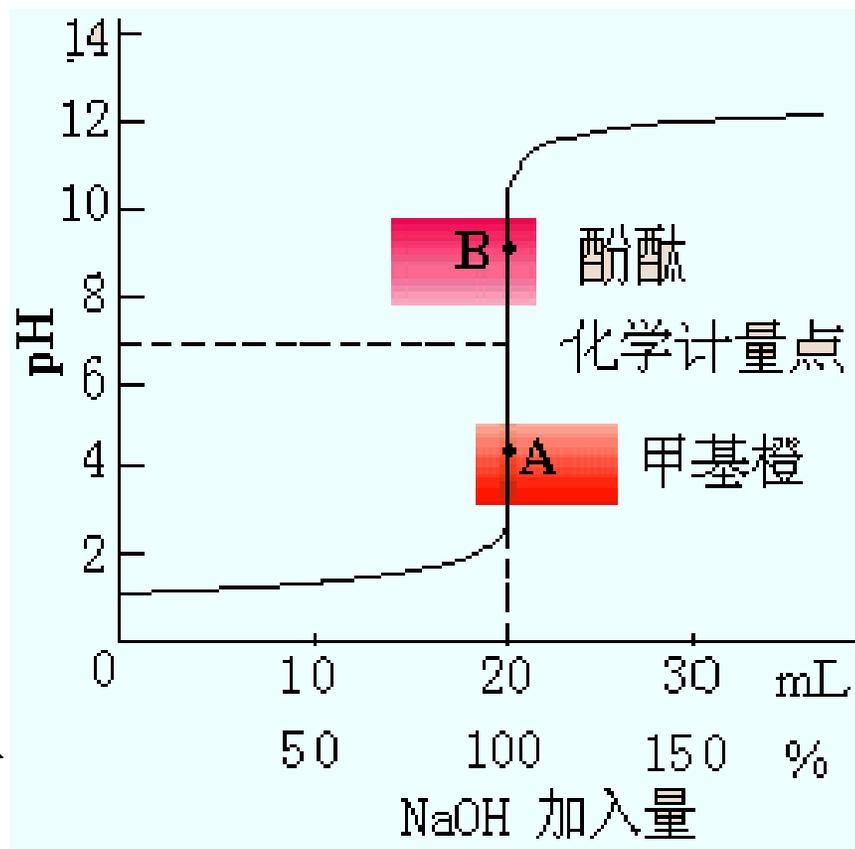
滴加体积:**19.98 ~20.02 mL; ΔpH=5.40 滴定突跃**

## 0.1000mol·L<sup>-1</sup> NaOH滴定20.00mL 0.1000mol·L<sup>-1</sup> HCl

NaOH mL	T%	剩余 HCl mL	过量 NaOH	pH	[H <sup>+</sup> ]计算
0.00	0	20.0		1.00	滴定前:[H <sup>+</sup> ]=c <sub>HCl</sub>
18.00	90.0	2.00		2.28	sp前: $[H^+] = \frac{c_{HCl}V_{HCl} - c_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$
19.80	99.0	0.20		3.00	
19.98	99.9	0.02		4.30	} 突跃 sp: [H <sup>+</sup> ]=[OH <sup>-</sup> ] =10 <sup>-7.00</sup>
20.00	100.0	0.00	0.00	7.00	
20.02	100.1		0.02	9.70	
20.20	101.0		0.20	10.70	sp后: $[OH^-] = \frac{c_{NaOH}V_{NaOH} - c_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$
22.00	110.0		2.00	11.68	
40.00	200.0		20.00	12.52	

# 强碱滴定强酸滴定曲线的讨论： (Titrations curves for strong acids)

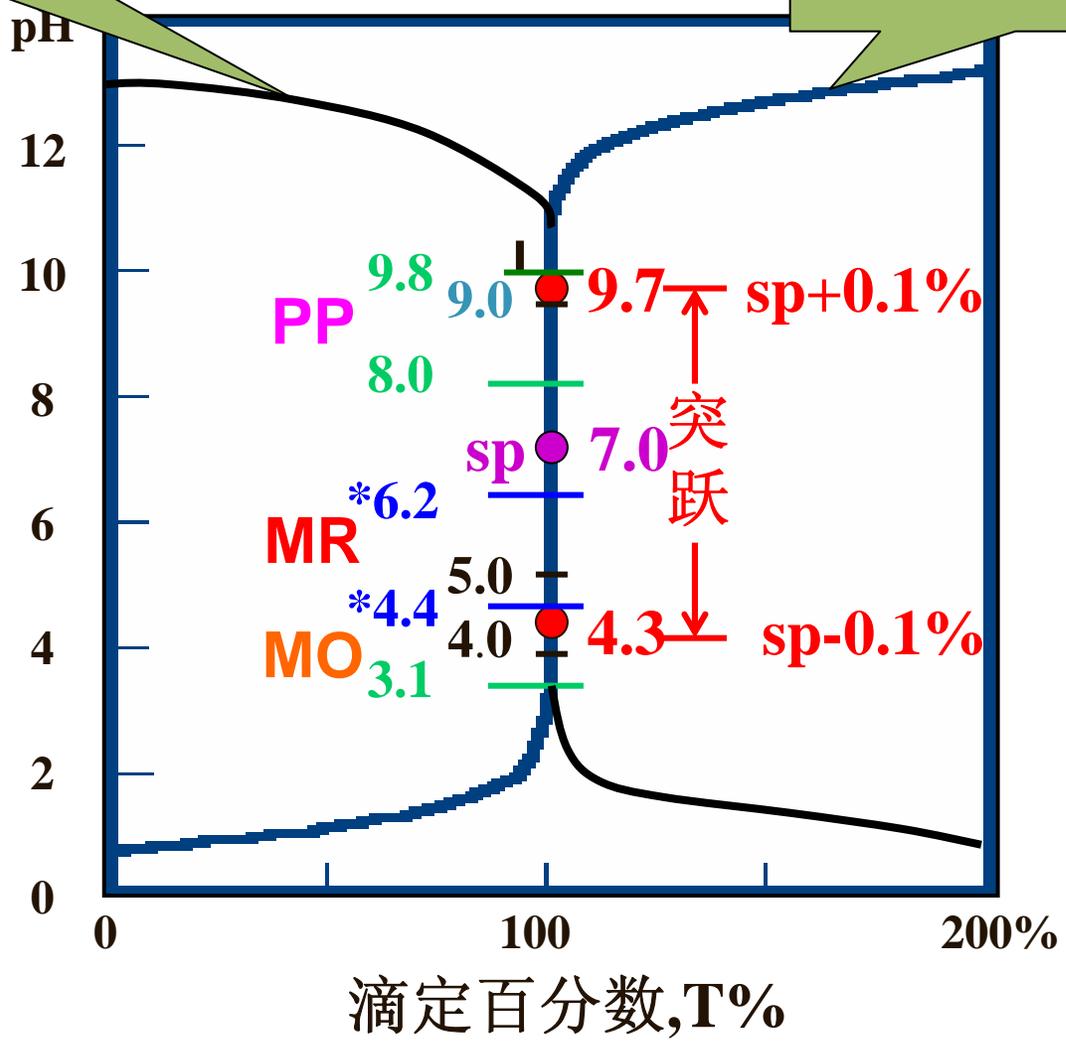
- a. 指示剂变色点（滴定终点）与化学计量点并不一定相同，但相差不超过 $\pm 0.02\text{mL}$ ，相对误差不超过 $\pm 0.1\%$ 。符合滴定分析要求。
- b. 滴定过程中，溶液总体积不断增加，计算时应注意。



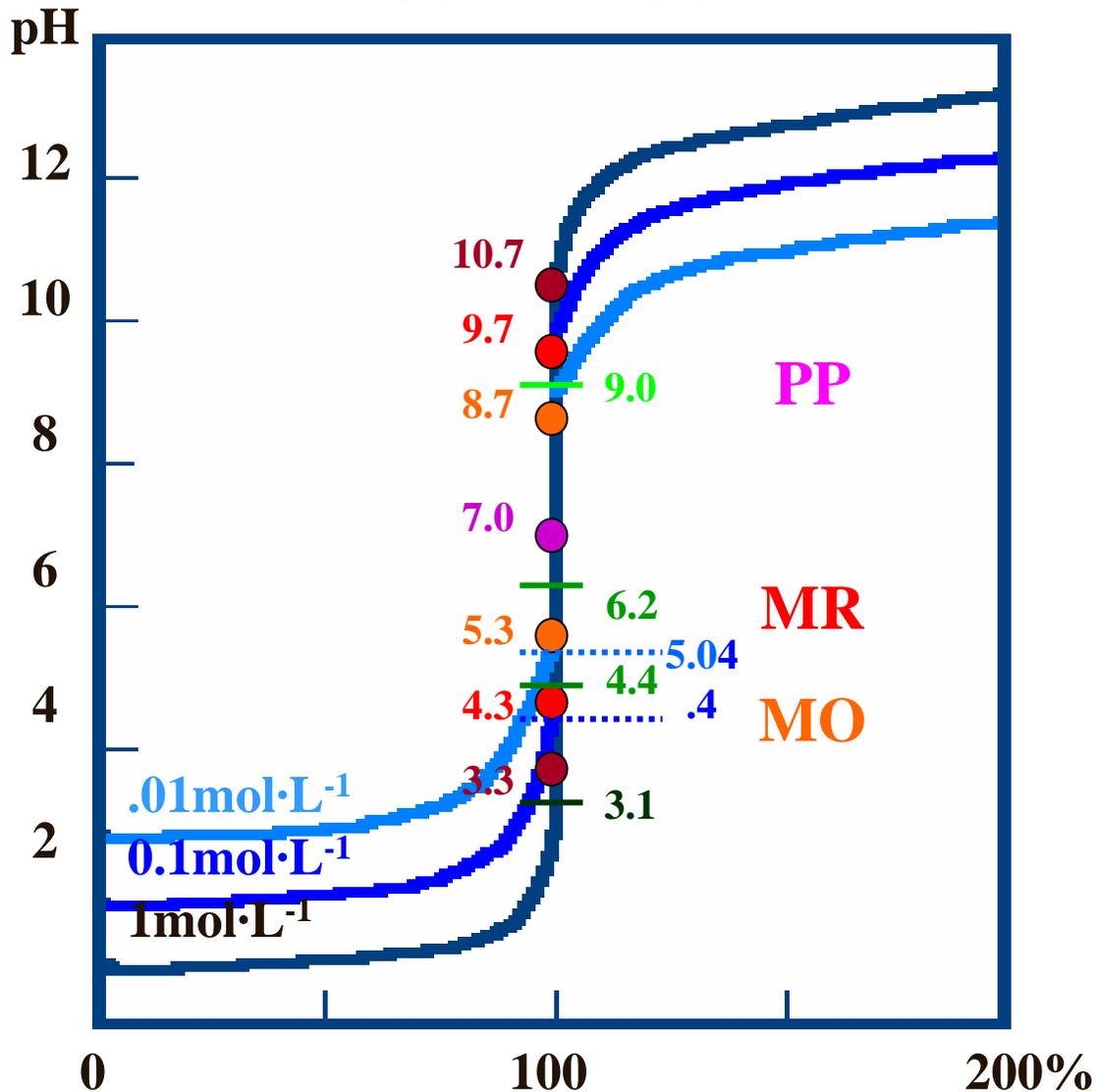
0.10mol·L<sup>-1</sup>HCl  
滴定0.10mol·L<sup>-1</sup>NaOH

### 强酸碱滴定曲线

0.10mol·L<sup>-1</sup> NaOH  
滴定0.10mol·L<sup>-1</sup>  
HCl



# 不同浓度的强碱滴定强酸的滴定曲线



NaOH



HCl

浓度增大  
10倍，突  
跃增加2个  
pH单位。

## § 4.7.2 强碱滴定弱酸

### (Titrations of strong base-weak acids)

■例：0.1000 mol/L NaOH 溶液滴定20.00 mL 0.1000 mol/L HAc溶液。

■ 绘制滴定曲线时，通常用最简式来计算溶液的pH值。

■a. 滴定开始前，一元弱酸(用最简式计算)

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{c_{HAc} K_a} = \sqrt{0.1000 \times 10^{-4.74}} \\ &= 10^{-2.87} \end{aligned}$$

■pH=2.87

■与强酸相比，滴定开始点的pH抬高。

## b. 化学计量点前

### (Before stoichiometric point)

■ 开始滴定后，溶液即变为HAc( $c_a$ )-NaAc( $c_b$ ) 缓冲溶液；

■ 按缓冲溶液的pH进行计算。

■ 加入滴定剂体积 19.98 mL时(RE=-0.10%):

$$\blacksquare c_a = 0.02 \times 0.1000 / (20.00 + 19.98) = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\blacksquare c_b = 19.98 \times 0.1000 / (20.00 + 19.98) = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\blacksquare [\text{H}^+] = K_a \times c_{r,e} / c_{r,e}$$

$$\blacksquare = 10^{-4.74} \times [5.00 \times 10^{-5} / (5.00 \times 10^{-2})]$$

$$\blacksquare = 1.82 \times 10^{-8} \quad \text{溶液 pH}=7.74$$

## c. 化学计量点(stoichiometric point)

■生成HAc的共轭碱NaAc（弱碱），浓度为：

$$\blacksquare c_b = 20.00 \times 0.1000 / (20.00 + 20.00) = 5.00 \times 10^{-2}$$

mol/L, 此时溶液呈碱性, 需要用  $pK_b(\text{Ac}^-)$  进行计算

$$\blacksquare pK_b = 14.00 - pK_a = 14.00 - 4.74 = 9.26$$

$$\blacksquare [\text{OH}^-] = (c_b \times K_b)^{1/2} = (5.00 \times 10^{-2} \times 10^{-9.26})^{1/2} =$$

$$5.24 \times 10^{-6} \text{ 溶液 } p\text{OH} = 5.28, p\text{H} = 14.00 - 5.28 = 8.72$$

## d. 化学计量点后 (After stoichiometric point)

■加入滴定剂体积 20.02 mL

■ $[\text{OH}^-] = (0.1000 \times 0.02) / (20.00 + 20.02) = 5.0 \times 10^{-5}$

■**pOH=4.30, pH=14.00-4.30=9.70**

■滴加体积:0~19.98 mL;  $\Delta\text{pH}=7.74-2.87=4.87$

■滴加体积:19.98~20.02 mL;  $\Delta\text{pH}=9.70-7.70=$

■**2.00**

■滴定开始点pH抬高，滴定突跃范围变小。

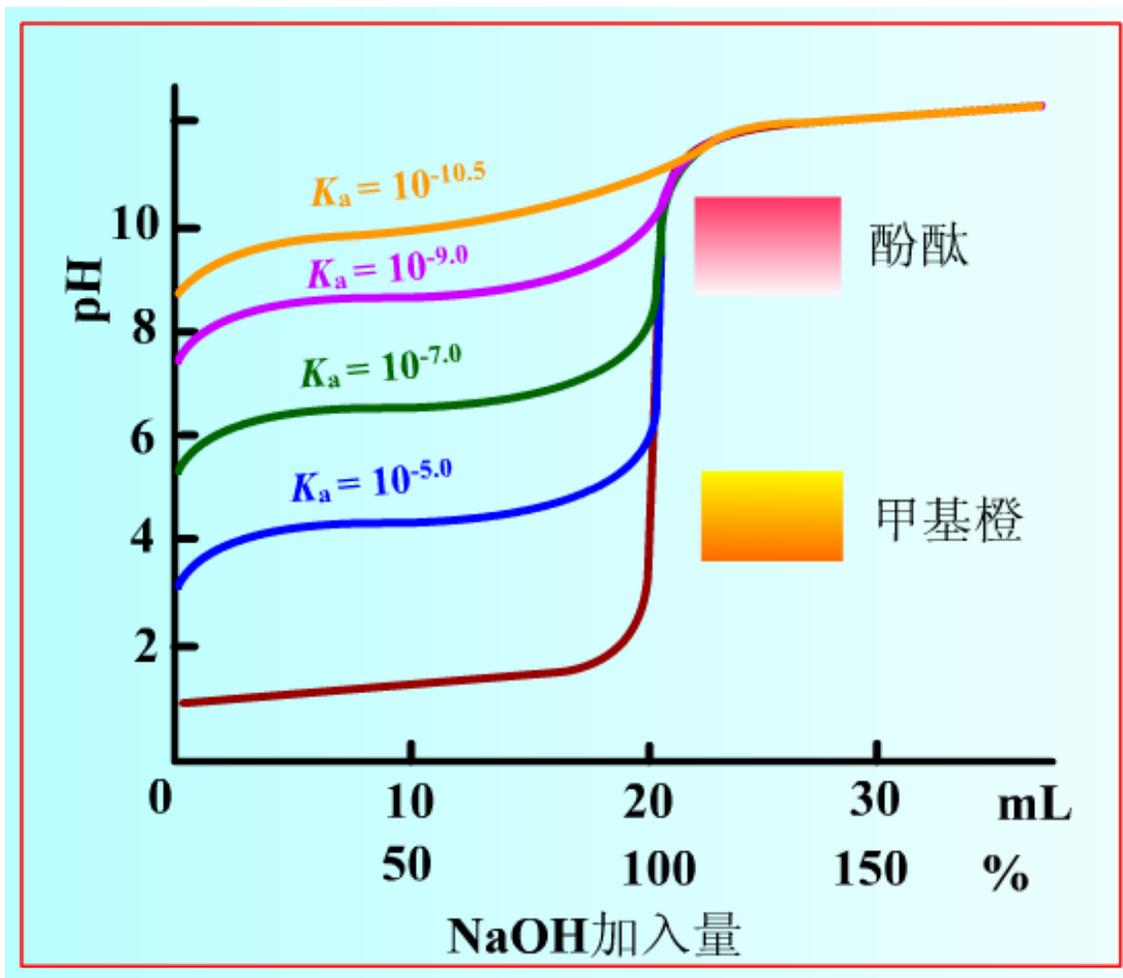
# 一元弱酸的滴定(Titrations of weak acids)

$$(K_a(\text{HAc})=10^{-4.76}, K_a(\text{HA})=10^{-7.00})$$

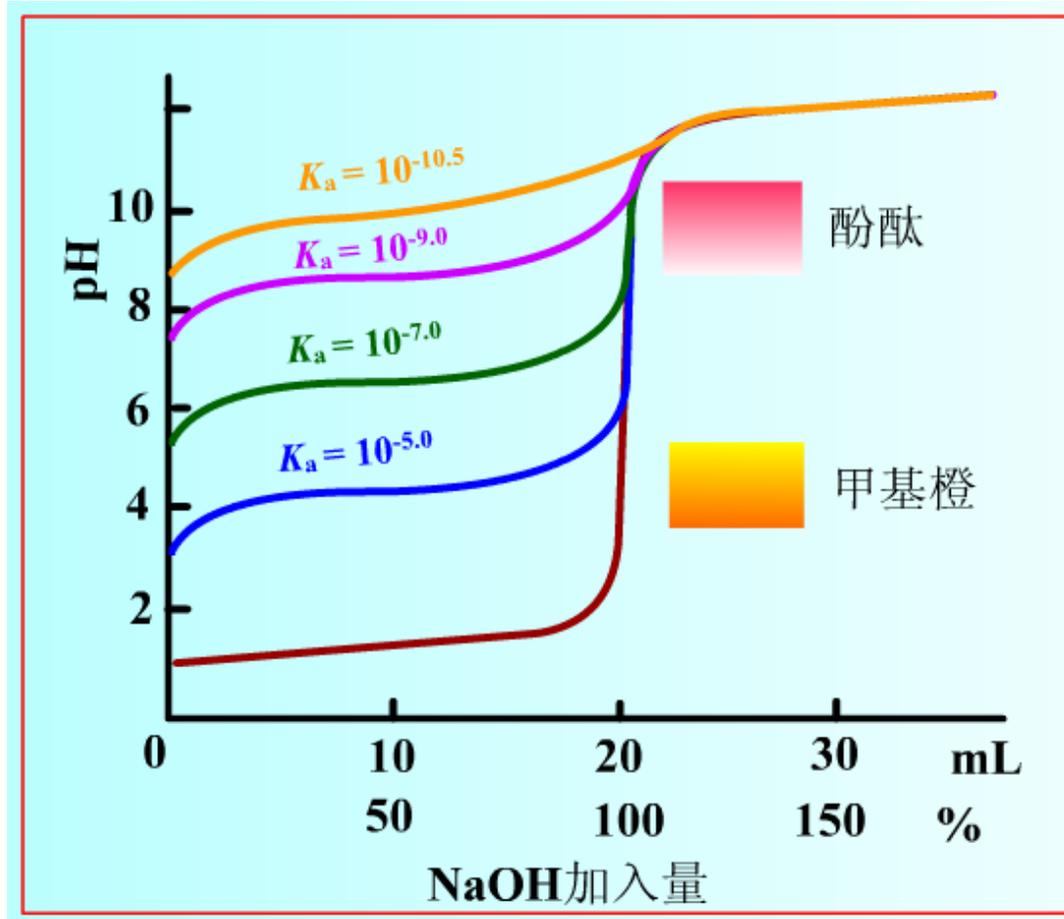
NaOH mL	T%	组成	pH HAc	pH HA	[H <sup>+</sup> ] 计算式
0	0	HA	2.88	4.00	[H <sup>+</sup> ] = $\sqrt{K_a c_a}$
10.00	50.0	HA+A <sup>-</sup>	4.76	7.00	
18.00	90.0	HA+A <sup>-</sup>	5.71	7.95	[H <sup>+</sup> ] = $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$
19.80	99.0	HA+A <sup>-</sup>	6.67	9.00	
19.96	99.8	HA+A <sup>-</sup>	7.46	9.56	
19.98	99.9	HA+A <sup>-</sup>	7.76	9.70	-0.1%: pH = pK <sub>a</sub> + 3
20.00	100.0	A <sup>-</sup>	8.73	9.85	[OH <sup>-</sup> ] = $\sqrt{K_b c(\text{A}^-)}$
20.02	100.1	A <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	9.70	10.00	[OH <sup>-</sup> ] = c(NaOH) + [HA]
20.04	100.2	A <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	10.00	10.13	
20.20	101.0	A <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	10.70	10.70	
22.00	110.0	A <sup>-</sup> +OH <sup>-</sup>	11.68	11.68	

↓ 与滴定强酸的pH相同

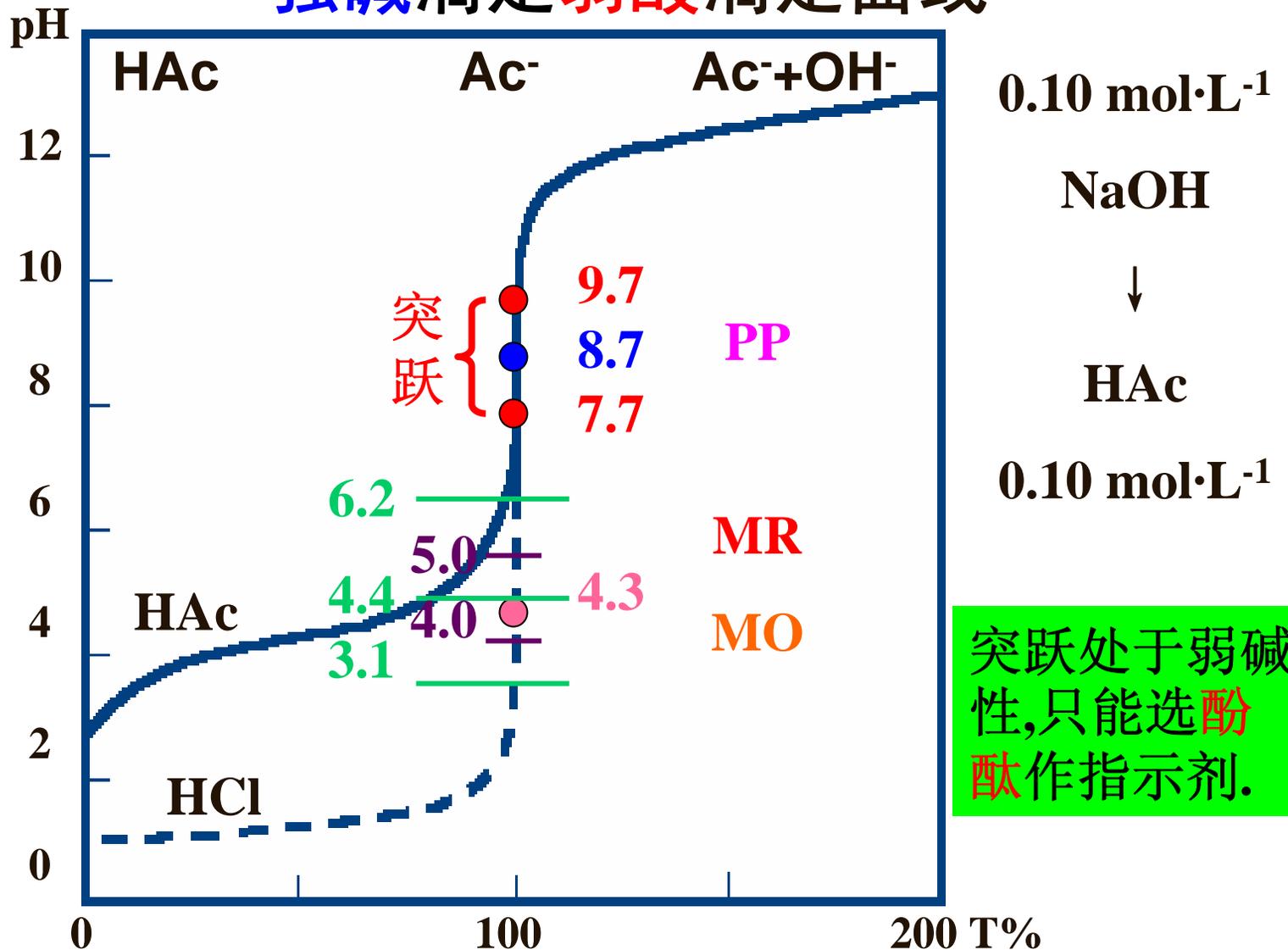
# 弱酸滴定曲线的讨论：



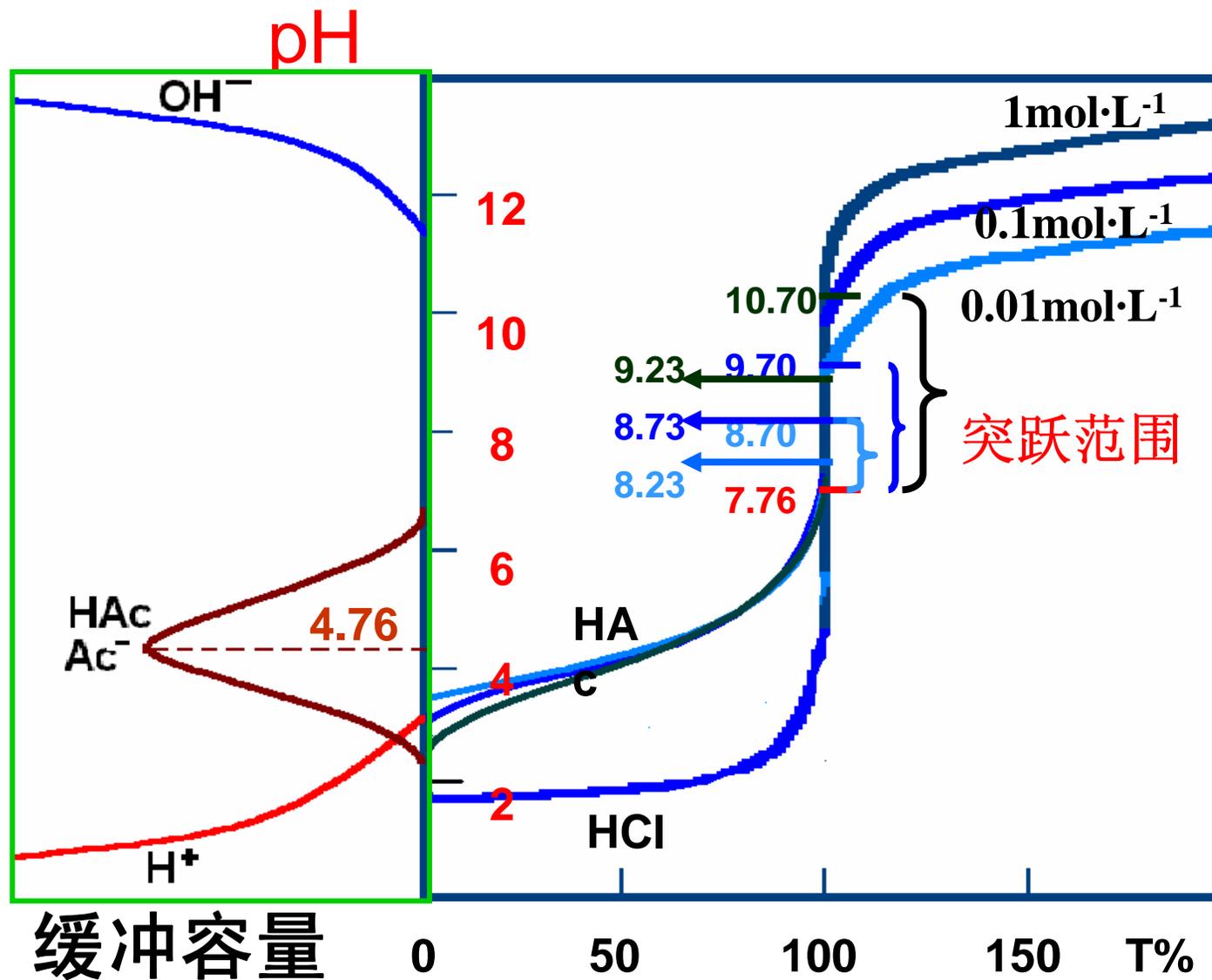
# 弱酸滴定曲线 (Titrations curves of weak acids)



# 强碱滴定弱酸滴定曲线



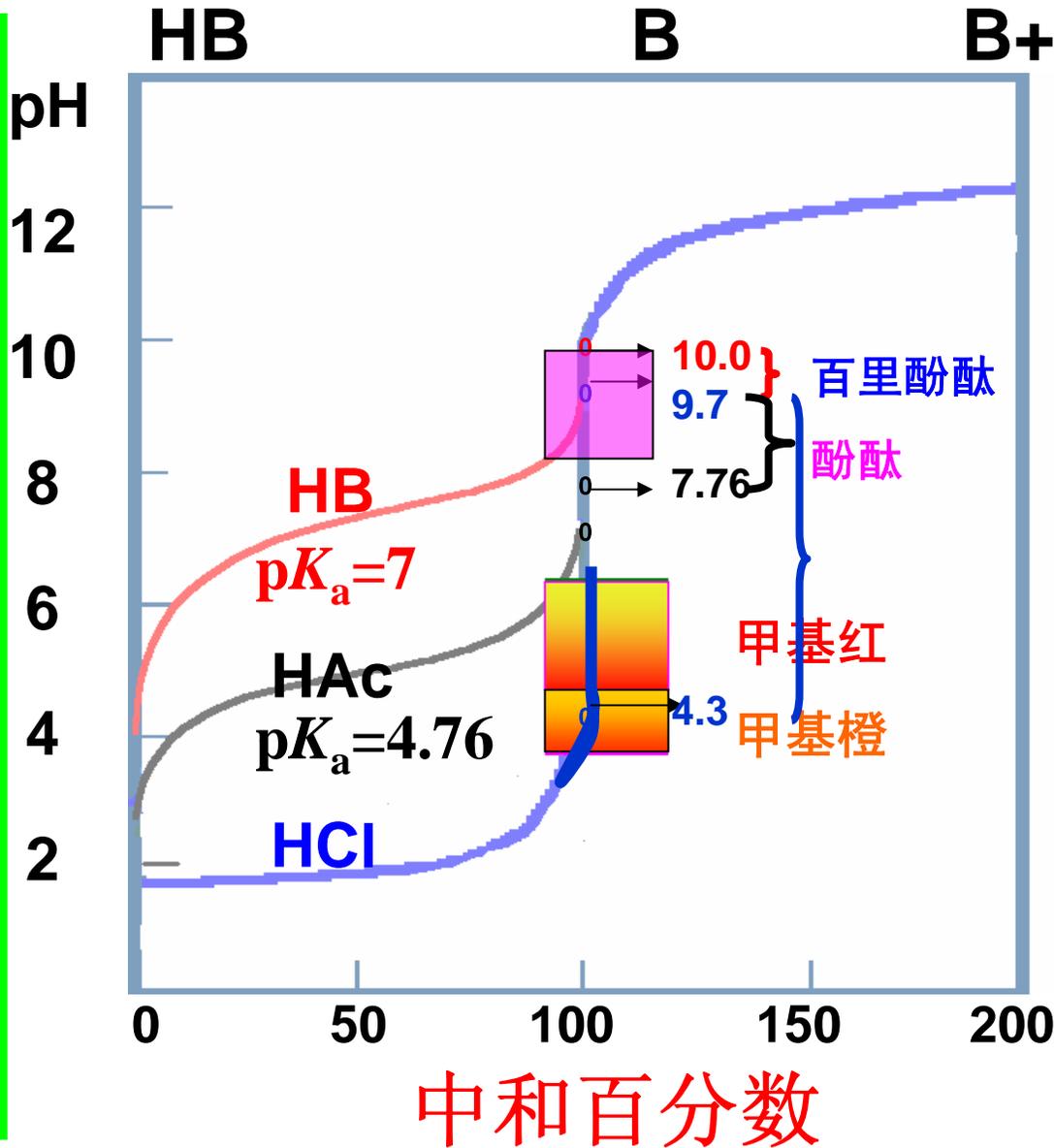
# NaOH滴定HAc(浓度不同)



浓度增大10倍，突跃增加1个pH单位

# 0.1mol·L<sup>-1</sup>NaOH滴定0.1mol·L<sup>-1</sup> HB( $K_a$ 不同)

$K_a$  增大10倍，突跃增加一个pH单位



滴定突跃

HCl:4.3-9.7

HAc:7.7-9.7

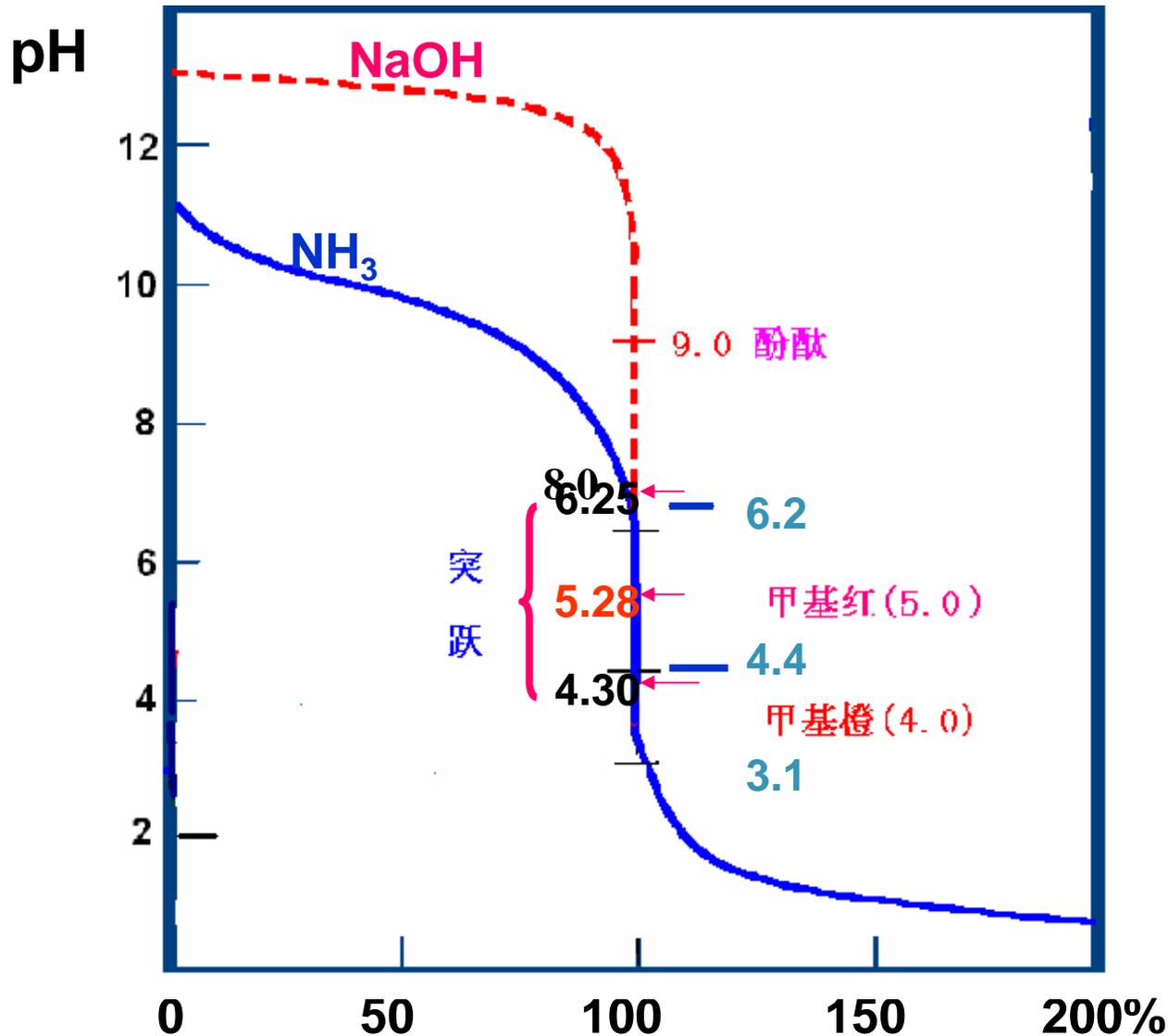
HB:9.7-10.0

对于0.1mol·L<sup>-1</sup>的HB,

$K_a \geq 10^{-7}$ 才能准确滴定.

即 $cK_a \geq 10^{-8}$

# 强酸滴定弱碱



0.1mol·L<sup>-1</sup>

HCl

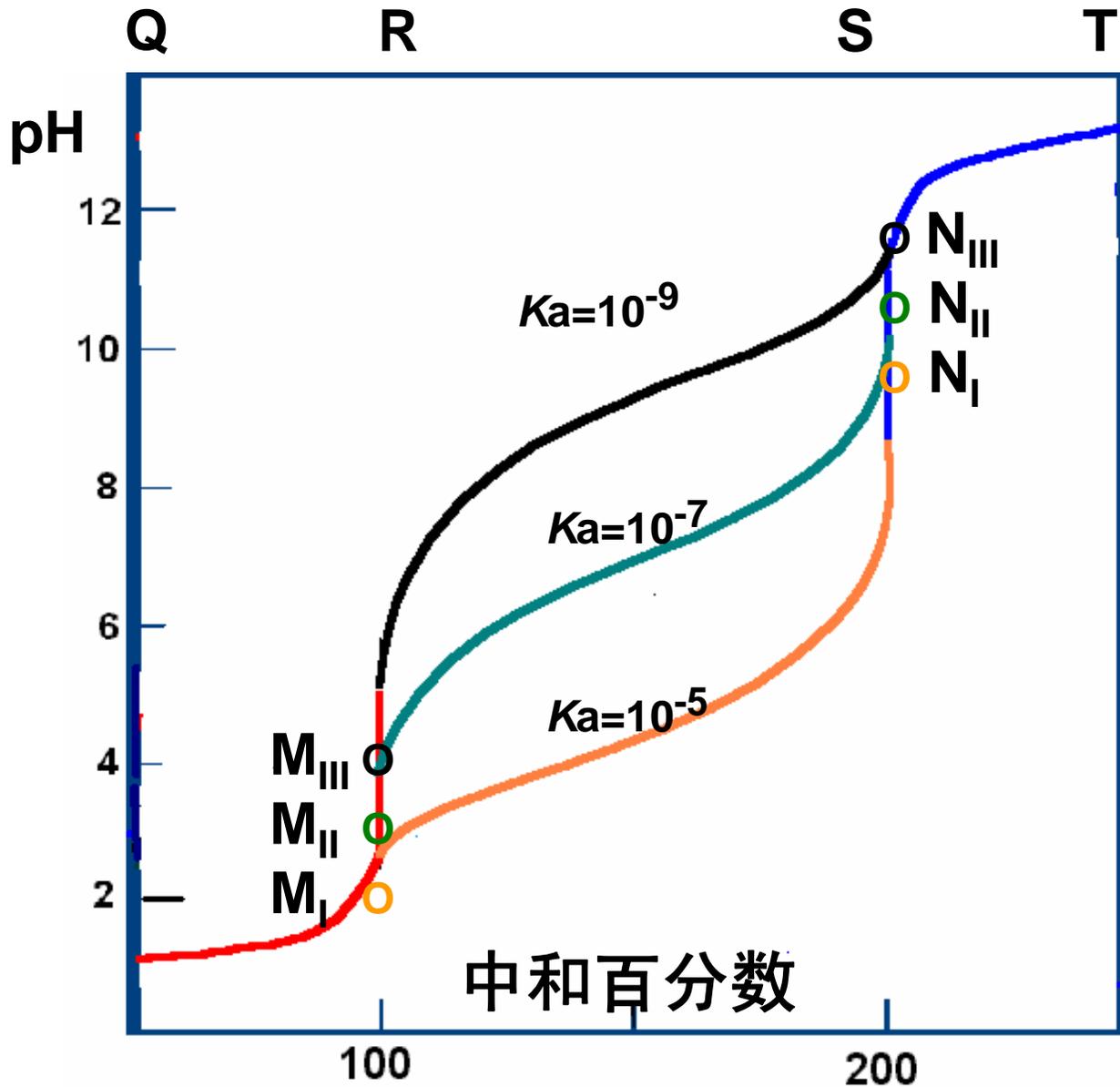


NH<sub>3</sub>

0.1mol·L<sup>-1</sup>

pK<sub>b</sub>=4.75

突跃处于弱酸性，选甲基红或甲基橙作指示剂。



一元弱酸及其与强酸混合物的滴定曲线  
( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$K_a = 10^{-7}$   
为界

## 弱酸滴定曲线的讨论:

- 1) 滴定前, 弱酸在溶液中部分电离, 与强酸相比, 曲线开始点提高;
- 2) 滴定开始时, 溶液pH升高较快, 这是由于中和生成的Ac<sup>-</sup>产生同离子效应, 使HAc更难离解, [H<sup>+</sup>]降低较快;
- 3) 继续滴加NaOH, 溶液形成缓冲体系, 曲线变化平缓;
- 4) 接近化学计量点时, 溶液中剩余的HAc已很少, pH变化加快。

## 弱酸滴定曲线的讨论:

- 5) 化学计量点前后产生pH突跃, 与强酸相比, 突跃变小;
- 7) 甲基橙指示剂不能用于弱酸滴定;
- 8) 随着弱酸 $K_a$ 变小, 突跃变小,  $K_a$ 在 $10^{-9}$ 左右突跃消失;
- 9) 直接滴定条件:
  - $c K_a \geq 10^{-8}$

## § 4.7.3 多元酸和混合酸的滴定

### ■ 1. 多元酸的滴定

1) 多元酸能分步滴定的条件:

被滴定的酸足够强,  $cK_{a1} \geq 10^{-8}$

$\Delta \lg K_a$  足够大,

若  $\Delta \text{pH} = \pm 0.3$ ,

$$E_t = \pm 0.5\%, \Delta \lg K_a \geq 5$$

$$\Delta \lg K_a = 4, E_t \approx 1\%$$

$$\Delta \lg K_a = 6, E_t \approx 0.1\%$$

多元酸一步滴完的条件:  $cK_a \geq 10^{-8}$

混合酸分步滴定及全部滴定的条件?

# 例

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$        $K_{a1} = 10^{-2.12}$
  - $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$        $K_{a2} = 10^{-7.21}$
  - $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$        $K_{a3} = 10^{-12.7}$
- **NaOH (0.1000 mol/L) → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.1000 mol/L, 20.00 mL)**

## 2) 滴定的可行性判断

- $C_a \cdot K_{a1} \geq 10^{-8}$  且  $K_{a1} / K_{a2} > 10^5$  第一级能准确分步滴定
- 
- $C_a \cdot K_{a2} \geq 10^{-8}$  且  $K_{a2} / K_{a3} > 10^5$  第二级能准确分步滴定
- 
- $C_a \cdot K_{a3} < 10^{-8}$  第三级不能被准确滴定
-

### 3) 化学计量点pH值的计算和指示剂的选择

(1) 当第一级H<sup>+</sup>被完全滴定后，溶液组成NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>两性物质

$$pH = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} = 4.66$$

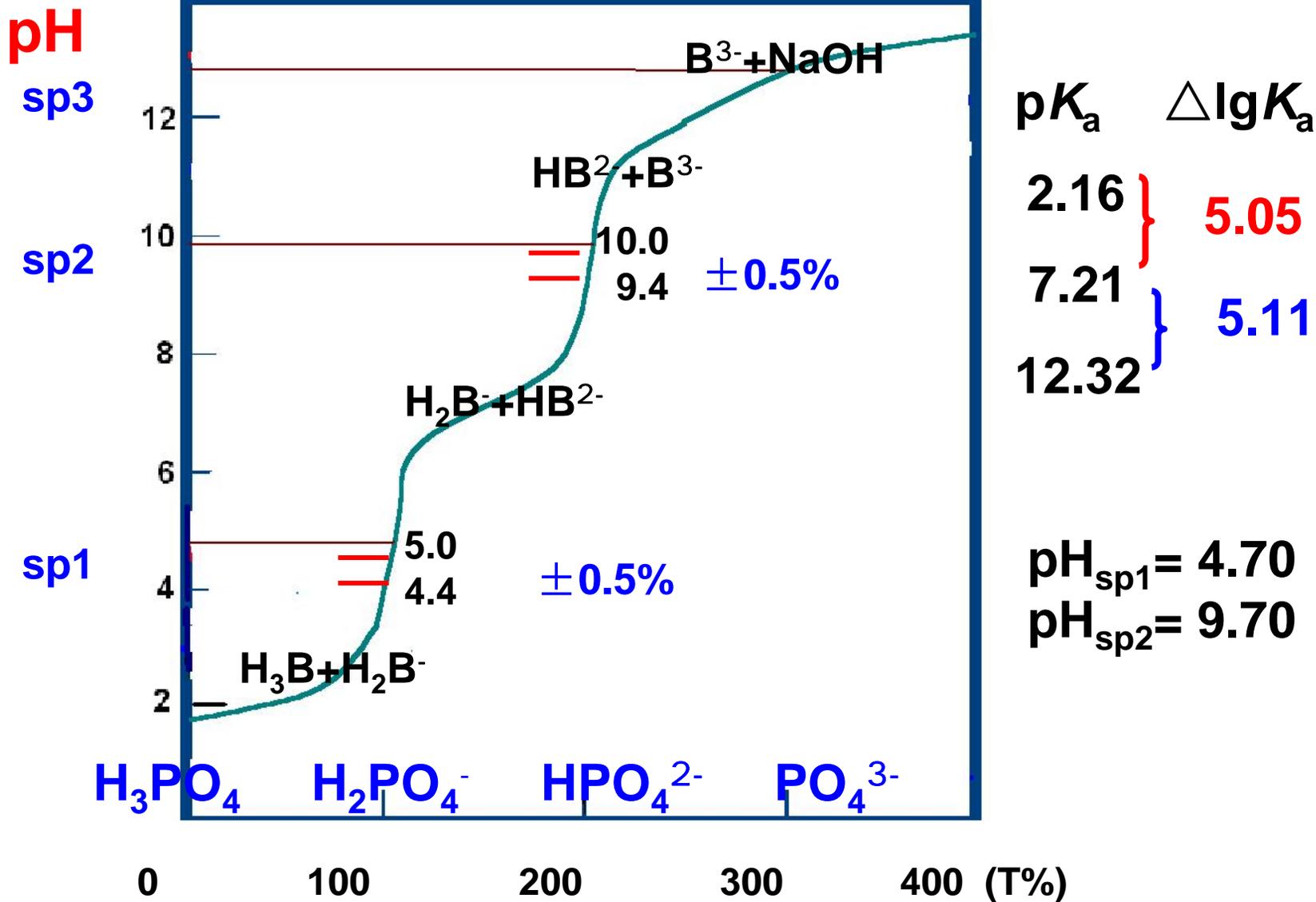
甲基橙, 甲基红  
溴甲酚绿+甲基橙

(2) 当第二级H<sup>+</sup>被完全滴定后，溶液组成Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>两性物质

$$pH = \frac{(pK_{a2} + pK_{a3})}{2} = 9.94$$

酚酞, 百里酚酞  
酚酞+百里酚酞

# NaOH 滴定 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$



# NaOH滴定H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>时指示剂的选择

$pK_{a1}(2.16)$        $pK_{a2}(7.21)$        $pK_{a3}(12.32)$



**MO至黄 (4.4)**

(同浓度NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>参比)

**百里酚酞至浅蓝**

NaOH



or PP

## 2. 多元碱的滴定



### 1) 滴定可行性的判断

- $C_b \cdot K_{b1} \geq 10^{-8}$  且  $K_{b1} / K_{b2} \approx 10^4$  第一级能被准确、步滴定
- $C_b \cdot K_{b2} \geq 10^{-8}$  第二级能被准确滴定

## 2) 化学计量点pH值的计算和指示剂的选择

(1) 第一级 $\text{CO}_3^{2-}$ 被完全滴定后，溶液组成  
 $\text{NaHCO}_3$ 两性物质

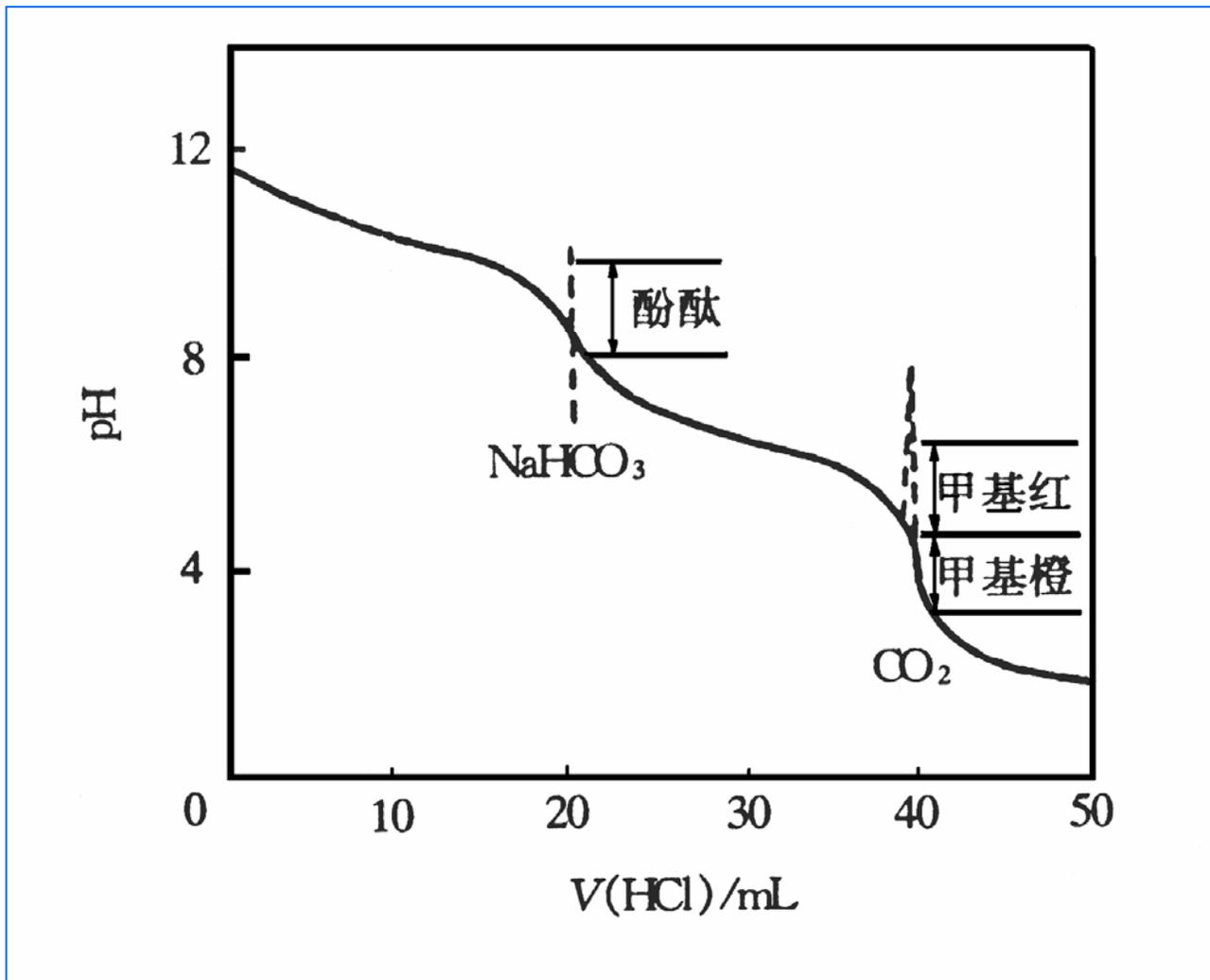
$$pH = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} = 8.37 \text{ 酚酞}$$

(2) 当第二级 $\text{HCO}_3^-$ 被完全滴定后，溶液组成 $\text{CO}_2$   
+  $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ 饱和溶液,  $0.04\text{mol/L}$ )

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_{a1}} = \sqrt{4.3 \times 10^{-7} \times 0.04} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = 3.90 \quad \text{甲基橙}$$

# 盐酸滴定碳酸钠



### 3.混合酸(or 碱)能否分别滴定的条件

1)  $c_{HA}K_{a_1} \geq 10^{-8}$  且  $c_{HA}K_{a_1}/c_{HB}K_{a_2} \geq 10^{-5}$

时，可在较弱的酸(HB)的存在下滴定较强的酸(HA)；若  $c_{HB}K_{a_2} \geq 10^{-8}$ ，则可继续滴定第二种酸HB。

2). 若  $c_{HA}K_{a_1} \geq 10^{-8}$ ,  $c_{HB}K_{a_2} \geq 10^{-8}$  且

$c_{HA}K_{a_1}/c_{HB}K_{a_2} \leq 10^{-5}$  时， 则不能

分别滴定，只能滴定混合酸的总量。

# § 4.8 终点误差(End point error)

## § 4.8.1 强碱滴定强酸

用OH<sup>-</sup>滴定H<sup>+</sup>终点误差( $E_t$ )为 
$$E_t = \frac{[OH^-]_{ep} - [H^+]_{ep}}{c_{HX}^{ep}}$$

经推导后，计算公式为：
$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_t)^{\frac{1}{2}} c_{HX}^{ep}}$$

上式中角标 $ep$ 表示**终点**，是强酸HX在终点时的浓度，余类推。 $\Delta pH = pH_{ep} - pH_{sp}$ ，即终点pH减去化学计量点(sp)pH。

## 例 4-10

以甲基橙为指示剂,计算0.1mol/L NaOH滴定等浓度HCl的终点误差。

解: 强碱滴定强酸的化学计量点 $\text{pH}_{\text{sp}}=7$ , 终点设为甲基橙的变色点,  $\text{pH}$ 约为4, 所以 $\Delta\text{pH}=4 - 7=-3$ ,  $c_{\text{HX}}^{\text{ep}}=0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

$$E_t = \frac{10^{-3} - 10^{-(-3)}}{(10^{14})^{\frac{1}{2}} \times 0.05} = -0.2\%$$

## § 4.8.2 强碱滴定一元弱酸

用OH<sup>-</sup>滴定一元弱酸HB, 滴定反应为



强碱OH<sup>-</sup>滴定弱酸HB的终点误差定义为

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{ep} - [\text{HB}]_{ep}}{c_{\text{HB}}^{ep}}$$

经推导后得到相应的终点误差公式

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{(K_t \times c_{\text{HB}}^{ep})^{\frac{1}{2}}}$$

## 例4-11

用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 滴定等浓度的HAc, 以酚酞为指示剂( $\text{pK}_{\text{HIn}}=9.1$ ), 计算终点误差。

解 先计算 $\Delta\text{pH}$ ,  $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$

$$\text{pH}_{\text{ep}}=9.10, \quad \text{pH}_{\text{sp}}=8.72$$

所以  $\Delta\text{pH}=9.10-8.72=0.38$ 。  $K_t=K_a/K_w=10^{9.26}$ ,

$$C_{\text{HAc}}^{\text{ep}}=0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

代入公式

$$E_t = \frac{10^{0.38} - 10^{-0.38}}{(10^{9.26} \times 0.05)^{\frac{1}{2}}} = 0.02\%$$

## 例 4-12

用NaOH滴定等浓度弱酸HB,目测法检测终点时的 $\Delta\text{pH}=0.3$ ,若希望 $E_t \leq 0.2\%$ ,求此时应大于等于何值。

$$\text{解: } (c_{\text{HB}}^{\text{ep}} K_a)^{\frac{1}{2}} = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{E_t}$$

$$c_{\text{HB}}^{\text{ep}} K_a = \left( \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{0.002} \right)^2 \times 10^{-14} = 5 \times 10^{-9}$$

由于弱酸HB的初始浓度  $c_{\text{HB}} = 2c_{\text{HB}}^{\text{ep}}$ , 所以

$$c_{\text{HB}} K_a = 2c_{\text{HB}}^{\text{ep}} K_a \geq 10^{-8}$$

一元HB能否进行准确滴定的判据。

## § 4.8.3 强碱滴定多元弱酸

强碱滴定多元弱酸的终点误差公式

第一终点:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\left(\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

在第二终点:

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2\left(\frac{K_{a_2}}{K_{a_3}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

右方除以2，是由于在第二化学计量点滴定反应涉及2个质子。

## § 4.9 酸碱滴定法的应用

### § 4.9.1 酸碱标准溶液的配制与标定

$c \approx 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，稀则突跃小，浓则？ 浪费

例：食醋中  $c_{\text{HAc}} \approx 0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

取少量  
(4ml),  
体积误差

取25ml,  
需滴定剂约  
150ml

粗测,  
定量稀释至约  
 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

## 碱标准溶液: **NaOH**

- **配制**: 以饱和的NaOH(约19 mol·L<sup>-1</sup>), 用除去CO<sub>2</sub>的去离子水稀释.
- **标定**:
  - 1. 邻苯二甲酸氢钾(KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>),  
 $M_r=204.2$ ,  $pK_{a2}=5.4$ , **PP**,
  - 称小样, 平行3份.
  - 2. 草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O),  $M_r=126.07$   
 $pK_{a1}=1.25$ ,  $pK_{a2}=4.29$ , **PP**,
  - 称大样.

## 酸标准溶液: **HCl** ( $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

- **配制:**用市售**HCl**( $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $\text{HNO}_3$ ( $16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )稀释.
- **标定:**
- **1.** 无水 **$\text{Na}_2\text{CO}_3$** ,  $270\text{-}300^\circ\text{C}$ 烘1hr,
- **MO or MR+**溴甲酚绿( $\Delta$ );
- **2.** 硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaH}_2\text{BO}_3+2\text{H}_3\text{BO}_3$ ),
- **60%**相对湿度保存, 防失水.  $\text{pH}_{\text{ep}}=5.1$ , **MR.**

## § 4.9.2 CO<sub>2</sub>对酸碱滴定的影响

### 1. NaOH试剂中或水中含CO<sub>2</sub>

有机酸标定: PP      CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

测定有机酸: PP      CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

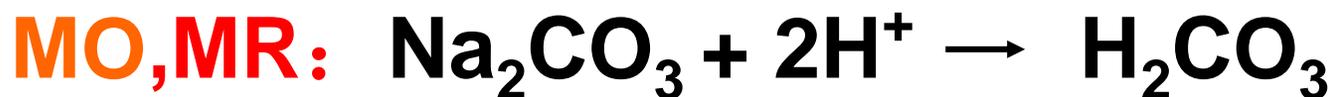
对结果无影响!

测定HCl + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>中的HCl:

MO, MR      CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

测得的 c<sub>HCl</sub>

## 2. NaOH标准溶液在保存过程中吸收CO<sub>2</sub>



对结果无影响！



测得的  $c_{\text{HCl}}$

对结果有影响！

### 3. CO<sub>2</sub>对反应速度的影响



99.7%            0.3%

转化慢, 变色不敏锐,

**PP**为指示剂时, 粉红色半分钟不褪为终点;

**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**分解慢, 用**MO**为指示剂时**剧烈摇动**.

## § 4.9.3 应用示例

### ■ 1. 混合碱的测定

#### ■ 烧碱中NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含量的测定

##### 1) 氯化钡法

- (1) 准确称取一定量试样，将其溶解于已除去了二氧化碳的蒸馏水中，稀释到指定体积，分成等量多份进行滴定。

(2) 第一份溶液用**甲基橙**作指示剂，用标准HCl溶液滴定，测定其总碱度，反应如下，消耗HCl的体积为 $V_1$



(3)另取一份，用HCl标准溶液滴定该溶液中的NaOH，酚酞作指示剂，消耗HCl的体积为 $V_2$   
(滴定第二份溶液显然不能用甲基橙作指示剂，因为甲基橙变色点在pH=4左右，此时将有部分 $BaCO_3$ 溶解，使滴定结果不准确)。从 $V_2$ 可求得NaOH的质量分数：

$$w_{NaOH} = \frac{c_{HCl} V_2 M_{NaOH}}{m_s} \times 100\%$$

滴定混合碱中 $NaCO_3$ 所消耗HCl的体积为 $(V_1 - V_2)$ ，所以

$$w_{Na_2CO_3} = \frac{\frac{1}{2} c_{HCl} (V_1 - V_2) M_{Na_2CO_3}}{m_s} \times 100\%$$

## 2) 双指示剂法

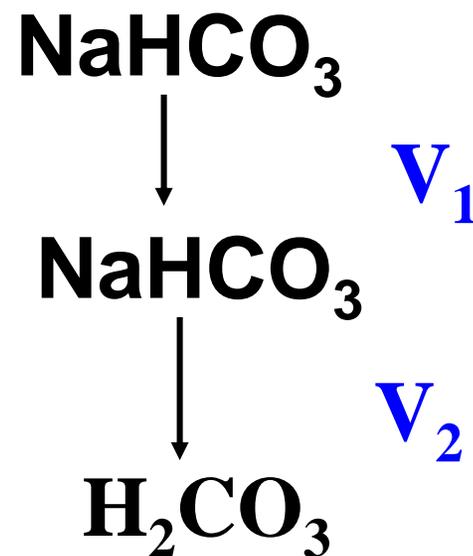
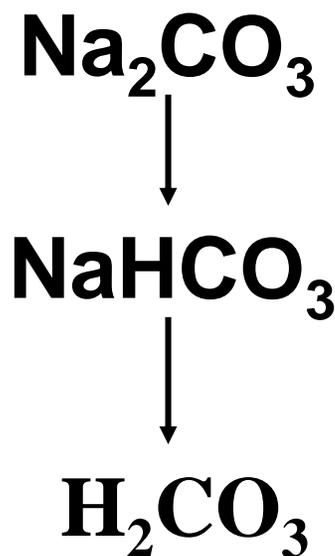
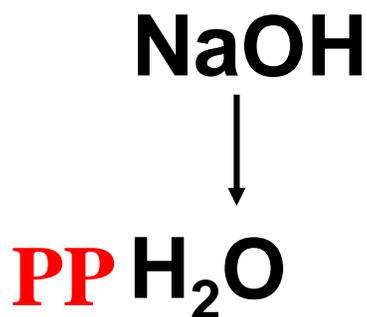
准确称取一定量试样，溶解后，以**酚酞**为指示剂，用HCl标准溶液滴定至红色刚消失，记下用去HCl的体积 $V_1$ 。这时NaOH全部被中和，而 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 近被中和到 $\text{NaHCO}_3$ 。向溶液中加入**甲基橙**，继续用HCl滴定至橙红色（为了使观察终点明显，在终点前可暂停滴定，加热出去 $\text{CO}_2$ ），记下用去HCl的体积 $V_2$ ， $V_2$ 是滴定 $\text{NaHCO}_3$ 所消耗HCl的体积。由计量关系可知， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 被中和至 $\text{NaHCO}_3$ 以及 $\text{NaHCO}_3$ 被中和至 $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，所消耗HCl的体积是相等的，所以

# NaOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合碱的测定

$$w_{Na_2CO_3} = \frac{c_{HCl} V_2 M_{Na_2CO_3}}{m_s} \times 100\%$$

$$w_{NaOH} = \frac{c_{HCl} (V_1 - V_2) M_{NaOH}}{m_s} \times 100\%$$

# 双指示剂法



**MO**

$V_1 = V_2$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;  $V_1 > V_2$

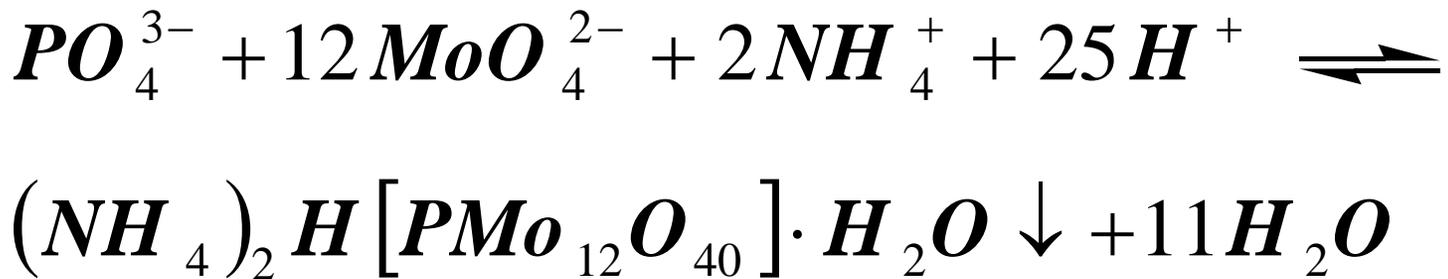
$V_1 < V_2$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> ;

NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;

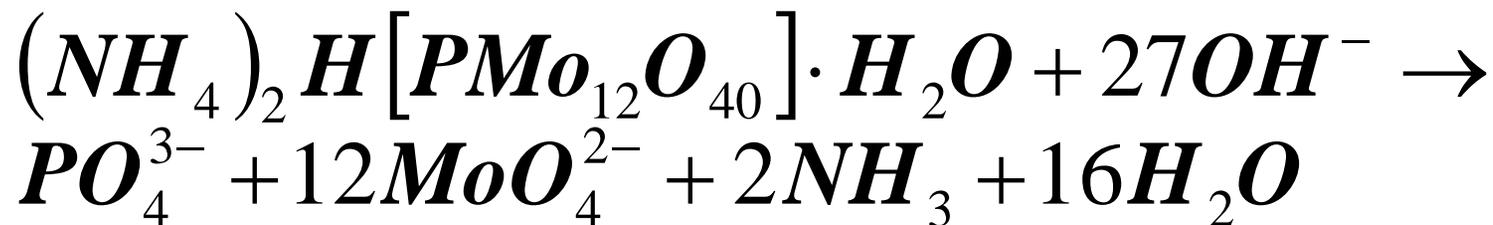
$V_1 = 0, V_2 \neq 0$  NaHCO<sub>3</sub> ;  $V_1 \neq 0, V_2 = 0$  NaOH

## 2. 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：

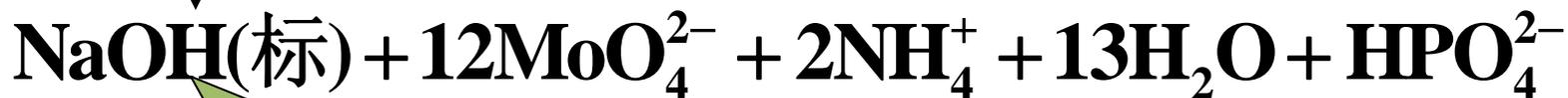


# 酸碱滴定法测定磷



标HNO<sub>3</sub>

24OH<sup>-</sup>



过量标准溶液

由上述几步反应，可以看出溶解1 mol磷钼酸铵沉淀，消耗27 molNaOH。用硝酸返滴定至pH约等于8时，沉淀溶解后所产生的 $\text{PO}_4^{3-}$ 转变为 $\text{HPO}_4^{2-}$ ，需消耗1 mol的硝酸，2 mol $\text{NH}_3$ 滴定至 $\text{NH}_4^+$ 时，消耗2 mol $\text{HNO}_3$ 。这时候1 mol磷钼酸铵沉淀实际只消耗 $27-3=24$  molNaOH，因此，磷的 化学计量数比为**1:24**。试样中磷的含量为

$$w_P = \frac{(c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HNO}_3} V_{\text{HNO}_3}) \times \frac{1}{24} \times M_P}{m_s} \times 100\%$$

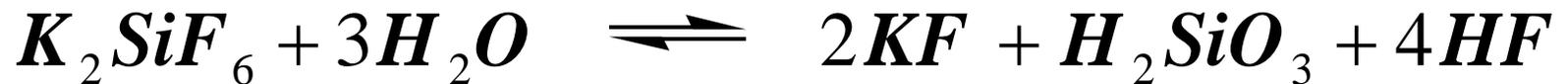
由于磷的化学计量比很小，本方法可用于**微量磷的测定**。

### 3. 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（或在强酸溶液中加入KF，HF有剧毒，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<sub>2</sub>的含量。

由反应式可知, 1 molK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>释放出4 molHF,即消耗4 molNaOH,所以试样中SiO<sub>2</sub>的计量数比为**1: 4**。试样中SiO<sub>2</sub>质量分数为:

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

## 5.极弱酸（碱）的测定

### 1) 铵盐中氮的测定

- 对于一些极弱的酸(碱), 有时利用生成稳定的络合物可以使弱酸强化, 从而可以较准确的进行滴定。

甲醛法

NaOH



预中和游离 $\text{H}^+$

( $\text{p}K_b = 8.87$ )

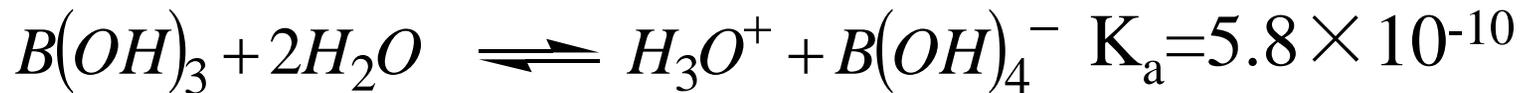
指示剂 ?

指示剂? PP

MR, MO, PP

## 2) 硼酸( $H_3BO_3$ )的测定

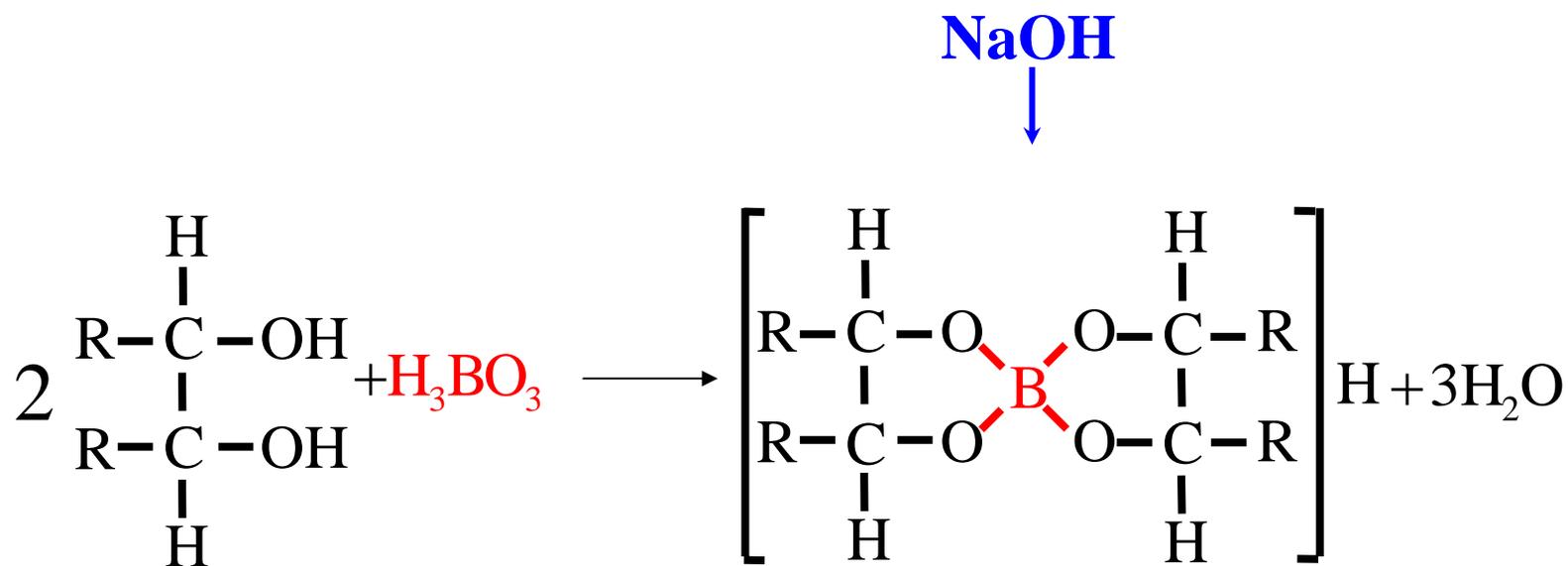
硼酸为极弱酸，它在水溶液中按下式解离：



也可简写为： $H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$

由于硼酸太弱，以至于不能用NaOH进行准确滴定。如果于硼酸溶液中加入一些甘油或甘露醇，使其与硼酸根形成稳定的络合物，从而增加硼酸在水溶液中的解离，使硼酸转变成为中强酸。

例如：当溶液中有较大量甘露醇存在时，硼酸将按下式生成络合物。



络合酸  $pK_a=4.26$

指示剂       ?

PP

利用沉淀反应有时可以使弱酸强化。

例如 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，由于 $K_{a3}=4.4 \times 10^{-13}$ ，通常只能按二元酸被分布滴定。如果加入钙盐，由于生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀，便可继续对 $\text{HPO}_4^{2-}$ 进行较为准确的滴定。

利用氧化还原法，使弱酸转变为强酸。

例如，用碘、过氧化氢或溴水，可将 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 氧化为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。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。

## 6. 有机含氮化合物中氮的测定(蒸馏法)

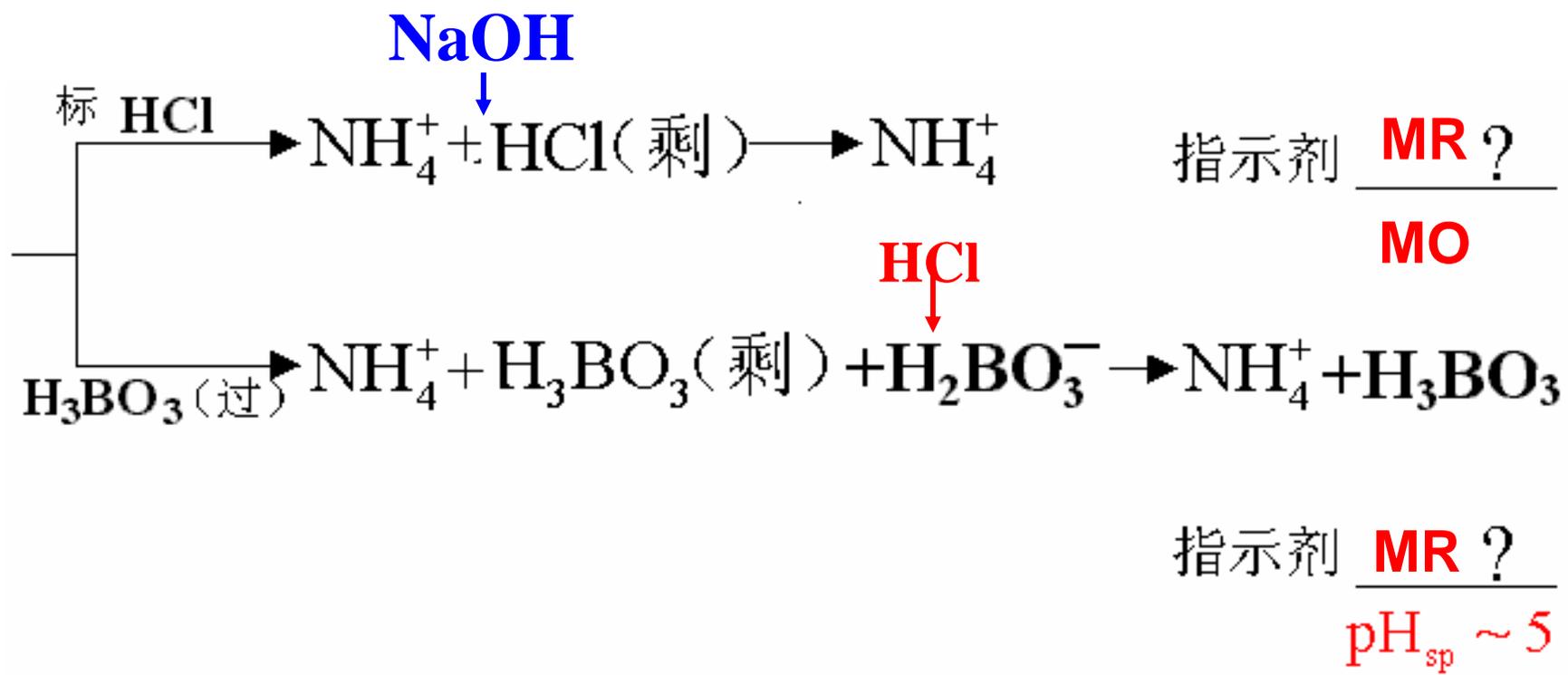
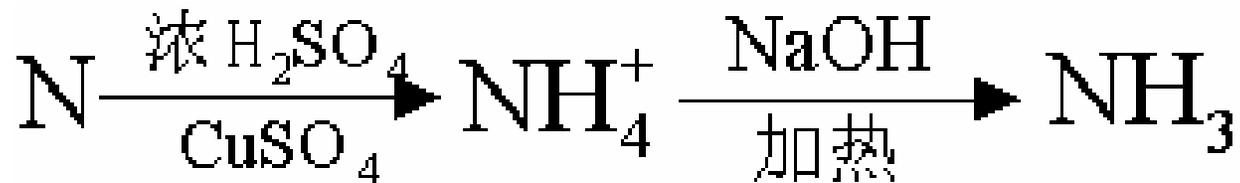
蒸馏法—**凯氏定氮法**（Kjeldahl）是测定有机化合物中氮含量的重要方法。适用于蛋白质、胺类、酰胺类及尿素等有机化合物中氮的测定。

## 凯氏定氮法（蒸馏法）

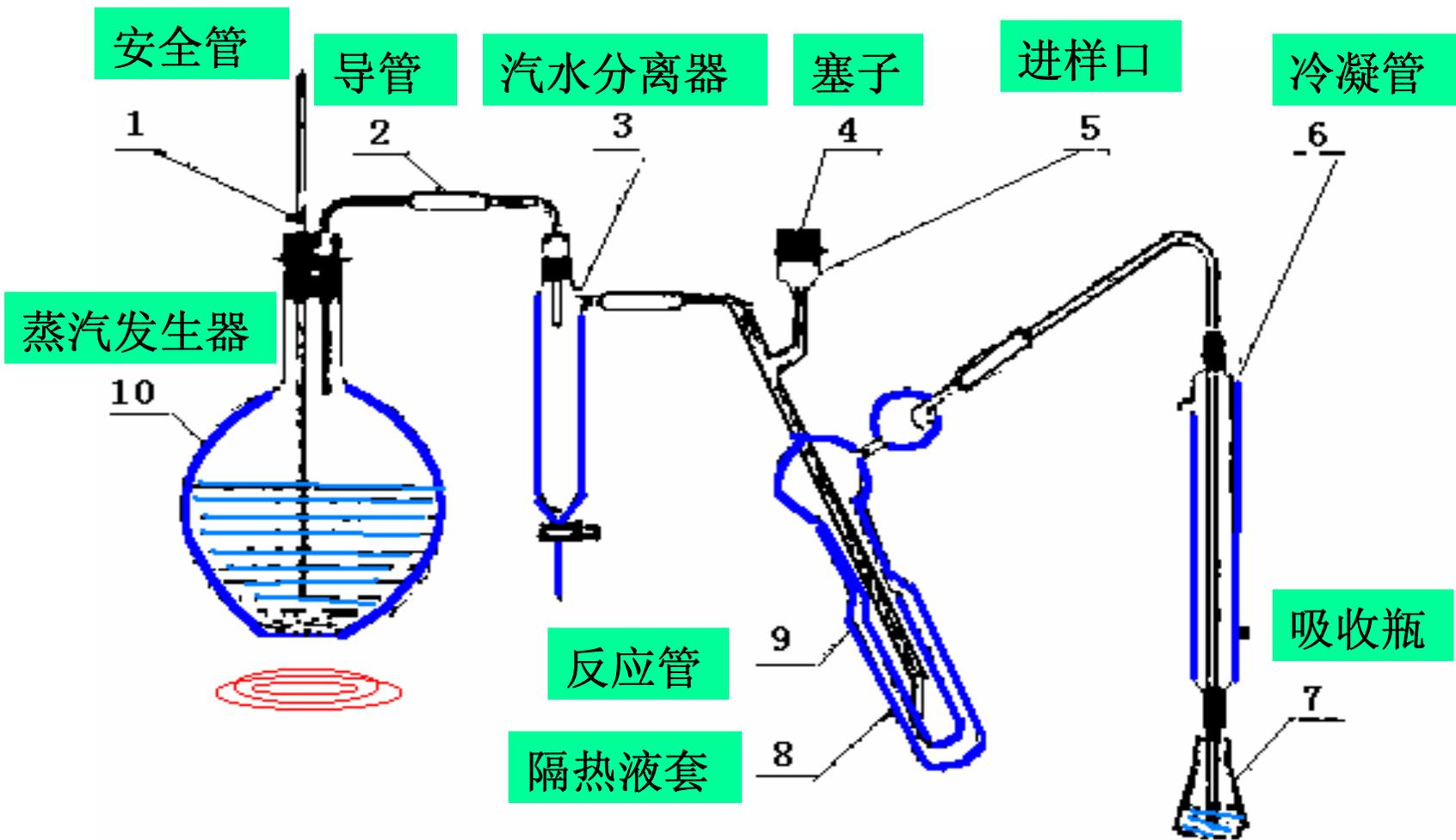
试样用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 消煮（消化）分解（有时还需要加入催化剂），使各种含氮化合物都转化为 $\text{NH}_4^+$ ，加浓 $\text{NaOH}$ ，将 $\text{NH}_4^+$ 以 $\text{NH}_3$ 的形式蒸馏出来，用 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶解液将 $\text{NH}_3$ 吸收，以甲基橙和溴甲酚绿为混合指示剂，用标准硫酸滴定 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 近无色透明为终点。 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的酸性极弱，它可以吸收 $\text{NH}_3$ ，但不影响滴定，不必定量加入。

也可以用标准 $\text{HCl}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 吸收，过量的酸以 $\text{NaOH}$ 标准溶液返滴，以甲基红或甲基橙为指示剂。

## 凯氏定氮法 (蒸馏法)



# 凯氏定氮装置



**例4-14:** 称取尿素试样**0.3000 g**，采用凯氏定氮法测定试样中含氮量，将蒸馏出来的氨收集于饱和硼酸溶液中，加入溴甲酚绿和甲基红混合指示剂，以**0.2000 mol·L<sup>-1</sup>HCl**溶液滴定至无色透明为终点，消耗**37.50 mL**，计算试样中尿素的质量分数。

**解:** 吸收反应  $NH_3 + H_3BO_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2BO_3^-$

滴定反应  $H^+ + H_2BO_3^- \rightleftharpoons H_3BO_3$

由于**1 mol**尿素相当于**2 molNH<sub>3</sub>**，所以

$$w_{\text{尿素}} = \frac{\frac{1}{2} \times 0.2000 \times 37.50 \times 10^{-3} \times 60.05}{0.3000} \times 100\% = 75.06\%$$

# § 4.10 非水溶液中酸碱滴定法

## ➤ § 4.10.1 概述

➤ **非水酸碱滴定法：**在非水溶液中进行的酸碱滴定法

✓ 两种酸碱滴定法对比

1. 以水为溶剂的酸碱滴定法的特点：

**优点：**易得，易纯化，价廉，安全

**缺点：**当酸碱太弱，无法准确滴定

有机酸、碱溶解度小、无法滴定

强度接近的多元或混合酸碱、无法

分步或分别滴定

## 2. 非水酸碱滴定法的特点

- 非水溶剂为滴定介质 → 增大有机物溶解度  
改变物质酸碱性  
扩大酸碱滴定范围

# § 4.10.2 非水滴定的基本原理

## ■ 1. 非水溶剂的分类

■ 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

■ 2)碱性溶剂

■ 3)两性溶剂

■ 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

■ 2)惰性溶剂

■ C. 混合溶剂

❖ **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



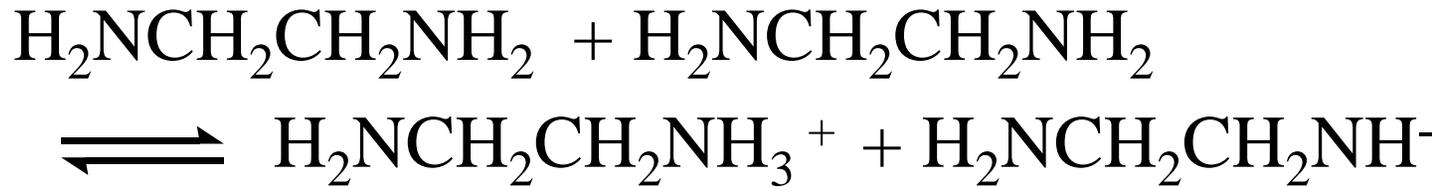
➤ **特点：** 酸性  $> \text{H}_2\text{O}$ ， 碱性  $< \text{H}_2\text{O}$

➤ **适用：** 滴定弱碱性物质

➤ **作用：** 酸性介质， 能增强被测碱的强度

❖ **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



➤ **适用：** 滴定弱酸性物质

➤ **作用：** 碱性介质， 能增强被测酸的强度

## 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

❖ 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

## ❖ 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

## ❖ 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↑，终点变色敏锐

## 2. 溶剂的性质

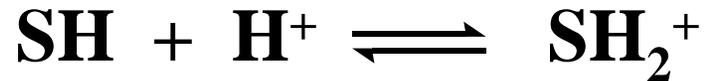
- 溶剂的离解性
- 溶剂的酸碱性
- 溶剂的极性
- 均化效应和区分效应

# 1) 溶剂的离解性

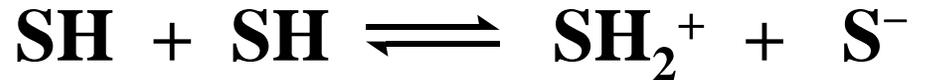
酸的离解



碱的离解



溶剂的自身离解反应



或溶剂质子自递反应



- ✓ 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

溶剂固有酸常数

$$K_a^{SH} = \frac{[H^+][S^-]}{[SH]}$$

溶剂自身离解常数

溶剂固有碱常数

$$K_b^{SH} = \frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]}$$

$$K = \frac{[SH_2^+][S^-]}{[SH]^2} = \frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]} \cdot \frac{[H^+][S^-]}{[SH]} = K_a^{SH} \cdot K_b^{SH}$$

溶剂的质子自递常数或离子积

$$K_s = K_a^{SH} \cdot K_b^{SH} = [SH_2^+][S^-]$$

✓ 注：K<sub>s</sub>值是非水溶剂的重要特性，可以了解酸碱滴定反应的完全程度以及混合酸碱有无连续滴定的可能性

质子性溶剂中的酸碱滴定反应:



溶剂合质子    溶剂阴离子

强酸            强碱

$$\text{滴定反应常数 } K_T = \frac{1}{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]} = \frac{1}{K_a^{\text{SH}} \cdot K_b^{\text{SH}}} = \frac{1}{K_s}$$

### ➤ 结论

- ✓  $K_a^{\text{SH}}$  或  $K_b^{\text{SH}}$  为定值, 衡量溶剂授受质子能力的大小
- ✓  $K_a^{\text{SH}}$  或  $K_b^{\text{SH}} \downarrow$ ,  $K_s \downarrow$ ,  $K_t \uparrow$ , 滴定反应完全程度  $\uparrow$
- ✓  $K_s$  对滴定突跃的影响:  
 $K_s \downarrow$ , 滴定单一组分的  $\Delta\text{pH} \uparrow \rightarrow$  滴定准确度  $\uparrow$

例如：

✓ 水溶液中



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

✓ 醋酸溶液中



$$K_s = [\text{H}_2\text{AC}^+][\text{AC}^-] = 3.6 \times 10^{-15}$$

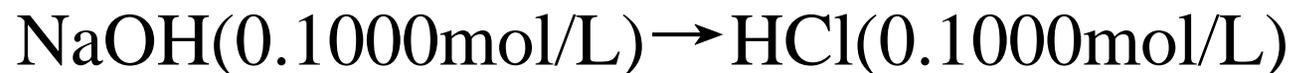
✓ 乙醇溶液中



$$K_s = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 7.9 \times 10^{-20}$$

例如:

✓ 水溶液 ( $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ )



**pH = 4.3 ~ 9.7,  $\Delta\text{pH} = 5.4$**

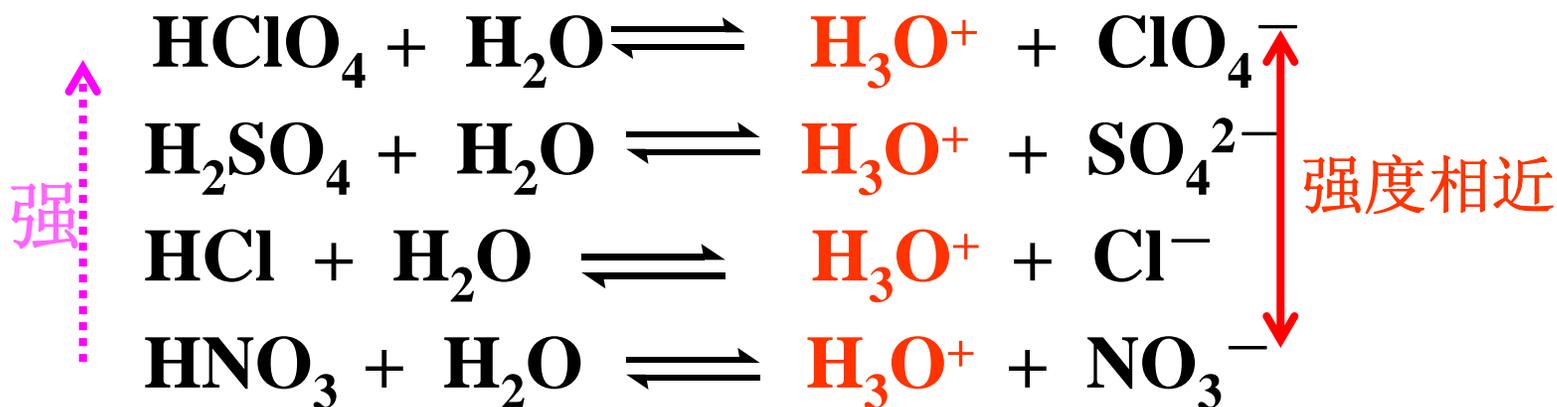
✓ 乙醇溶液中 ( $K_s = 7.9 \times 10^{-20}$ )



**pH=4.3~14.8,  $\Delta\text{pH}= 10.5$  滴定突跃范围 ↑**

## 4) 均化效应和区分效应

### (1) 均化效应 (拉平效应)

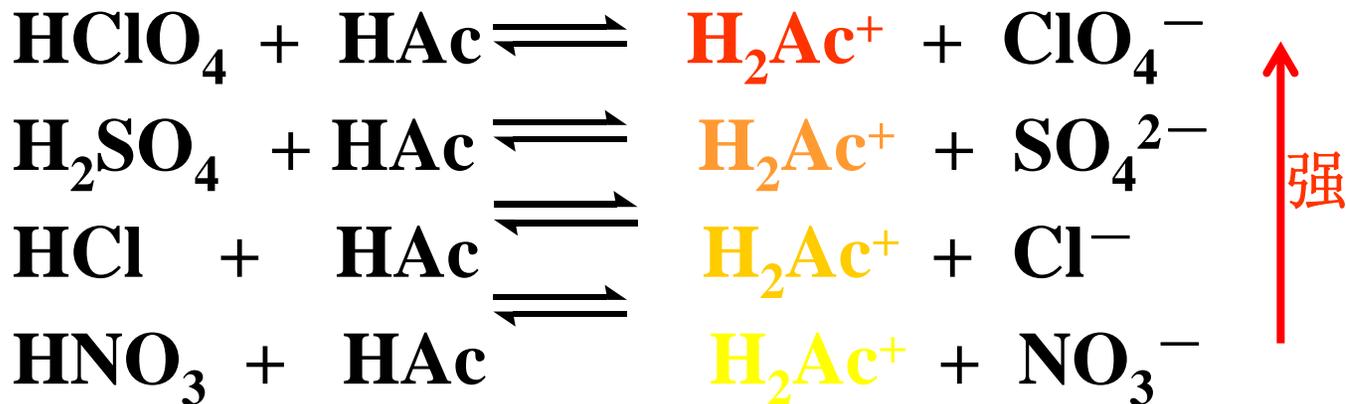


- 在稀的水溶液中，四种酸的强度几乎相等，四种酸在水中全部解离，碱性较强的 $\text{H}_2\text{O}$ 可全部接受其质子，定量生成 $\text{H}_3\text{O}^+$ ，更强的酸在水溶液中都均化到 $\text{H}_3\text{O}^+$ 水平

- 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

续前

## (2) 区分效应

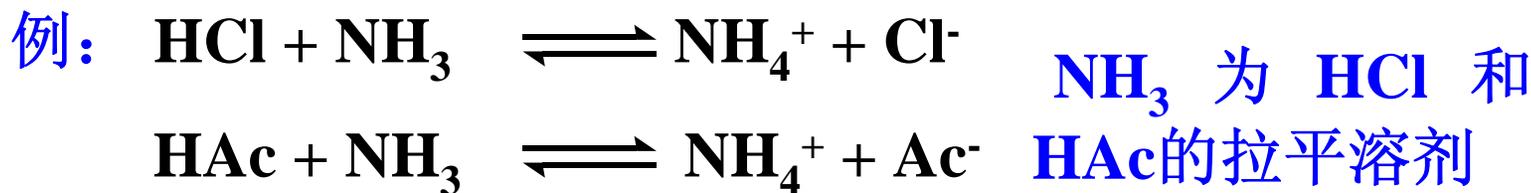
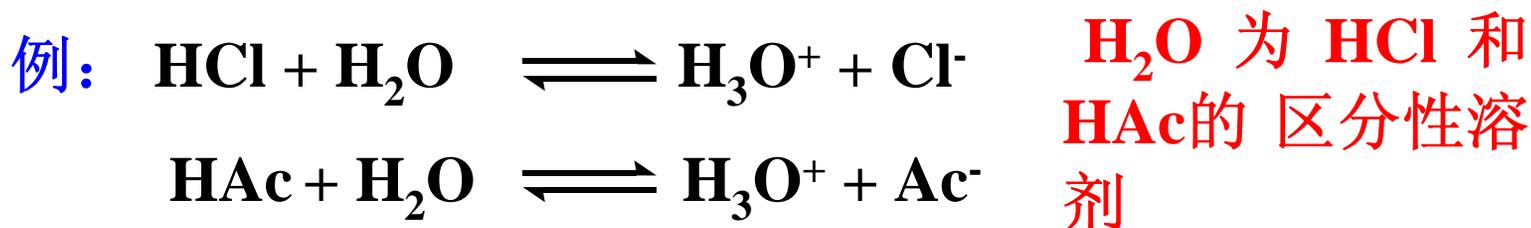


- 注：在HAc溶液中，四种酸的强度不相等
- HAc碱性 < H<sub>2</sub>O，无法全部接受四种酸离解出的质子生成H<sub>2</sub>Ac<sup>+</sup>，表现出酸性差别
  - 区分效应：能区分酸碱强弱的效应
  - 区分性溶剂：能区分酸碱强弱的效应的溶剂

续前

### 3)讨论

1) 区分效应和拉平效应与溶质和溶剂的酸碱相对强度有关。溶剂的酸、碱性相对溶质的酸、碱性越强，其区分效应就越强；溶剂的酸、碱性相对溶质的酸、碱性越弱，其拉平化效应就越强



# 讨论

## ■ 2) 在拉平溶剂中

■ 溶剂中唯一存在的最强酸是溶剂合质子—— $\text{SH}_2^+$ 或 $\text{H}_3\text{O}^+$

■ 溶剂中唯一存在的最强碱是溶剂合阴离子—— $\text{S}^-$ 或 $\text{OH}^-$

■ 3) 酸性溶剂是溶质酸的区分性溶剂，是溶质碱的均化性溶剂；碱性溶剂是溶质碱的区分性溶剂，是溶质酸的均化性溶剂

# 讨论

- 4) 非质子性溶剂是良好的区分性溶剂  
(无明显的质子授受现象, 无拉平效应)
- 5) 利用拉平效应—测混合酸(碱)的总含量
- 利用区分效应—测混合酸(碱)各组分的含量
- 注: 利用非水滴定法的特点, 进行原来在水中无法进行的酸碱滴定反应, 从而使滴定范围扩大

## 4.非水滴定的条件选择——溶剂的选择

### ■ 选择原则:

■ 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

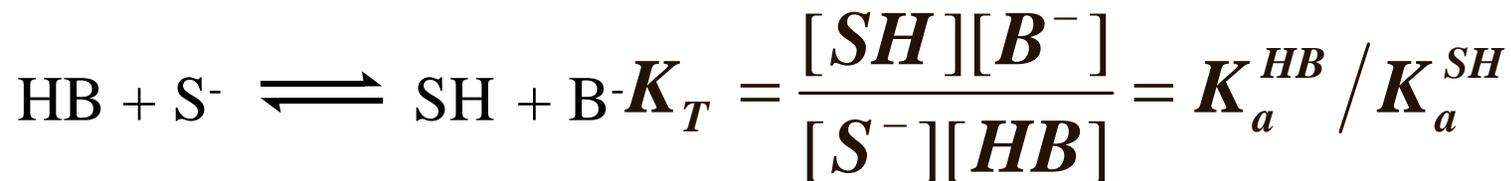
■ 1) 溶剂的酸碱性对滴定反应程度的影响

■ 2) 溶剂的选择原则

■ 3) 常用溶剂

# 1) 溶剂的酸碱性对滴定反应程度的影响

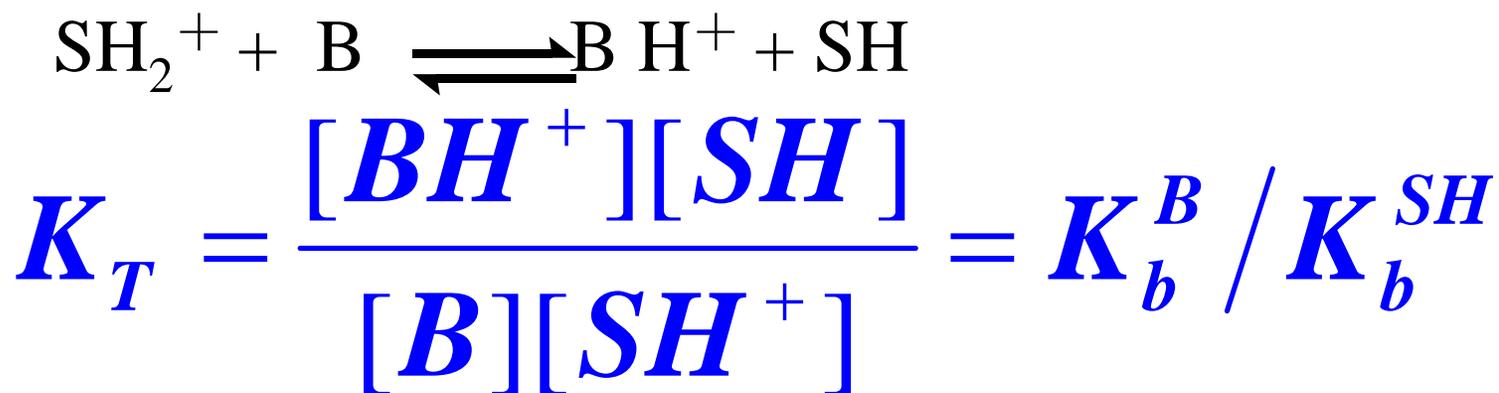
➤ 强碱滴定弱酸时——选碱性溶剂



注： $K_T$ 取决于溶剂固有酸度； $K_a^{\text{SH}} \downarrow$ ，  
 $K_T \uparrow$ ，反应程度越高

例：乙二胺的酸性  $< \text{H}_2\text{O}$ ，常选乙二胺作为碱滴定酸的溶剂

## 强酸滴定弱碱时——选酸性溶剂



注： $K_T$ 取决于溶剂固有碱度； $K_b^{\text{SH}} \downarrow$ ， $K_T \uparrow$ ，反应程度越高

例：HAc的碱性  $<$   $\text{H}_2\text{O}$ ，常选HAc作为酸滴定碱的溶剂



## 2) 溶剂的要求

- ✓ 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

# 第四章 小 结

- 3.1 酸碱反应的**定义**，**平衡常数的表示**、**活度与浓度**；
- 3.2 酸度对弱酸(碱)**形体分布**的影响(一元, 多元),  
摩尔分数计算, 各种形体浓度的计算；
- 3.3 质子条件

**3.4 酸碱溶液的 $H^+$ 浓度计算:** 一元(多元)酸碱, 两性(类两性)物质, 共轭体系; 混合体系.

会写质子条件式, 了解精确式如何得来, 会用近似式和最简式;

**3.5 酸碱缓冲溶液:** 了解缓冲容量的概念(不要求推导公式), 会选择缓冲溶液并**配制需要的缓冲溶液**

(定量计算).

**3.6 酸碱指示剂:** 了解作用原理, 影响因素, 掌握常用指示剂(**MO, MR, PP**)的变色区间和变色点.

**3.7 酸碱滴定曲线和指示剂的选择：强酸(碱)滴定、一元弱酸(碱)滴定过程中pH计算，重点是化学计量点及±0.1%时的pH计算。了解滴定突跃与浓度、 $K_a(K_b)$ 的关系，一元弱酸碱能被准确滴定的条件；正确选择指示剂；**

了解强酸与弱酸混合溶液、多元酸溶液能分步滴定或全部滴定的条件及指示剂的选择。

**3.8 终点误差**

### 3.9 酸碱滴定法的应用：标准酸(碱)溶液的配制与标定；

应用示例：混合碱(酸)、P、N、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的测定。

### 3.10 非水酸碱滴定法

# 实验方案设计 参与式讨论

- 试设计用酸碱滴定法测定食醋中醋酸的含量的实验方案（包括化学反应、基准物质、滴定剂、指示剂，计算公式）。