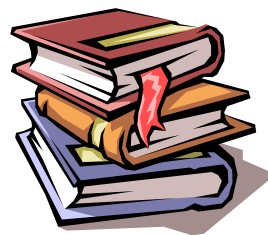


第 8 章 酸碱平衡和酸碱滴定



Chapter 8 Acid-base equilibrium and Acid-base titration

教学要求

1. 熟悉弱酸、弱碱水溶液的质子转移平衡;
2. 了解水溶液中酸碱各种组分的分布系数概念;
3. 掌握各类酸、碱及缓冲溶液 pH 值的计算方法;
4. 了解各类离子与水的作用机理;
5. 了解酸碱指示剂的作用原理、变色点和变色范围等概念;
6. 掌握强酸(碱)滴定强碱(酸)或弱碱(酸)的滴定曲线、滴定突跃大小及其影响因素指示剂的选择原则;
7. 了解滴定方式及应用实例。

课时分配 (8 学时)

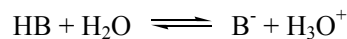
1. 弱酸、弱碱水溶液的质子转移平衡 (3 学时)
计算溶液的 H_3O^+ 浓度的精确式、近似式和最简式
水解和水合, 水解常数
2. 缓冲溶液 (2 学时)
3. 酸碱滴定原理、滴定方式和应用实例 (3 学时)
酸碱指示剂, 滴定曲线, 滴定原理, 滴定突越范围, 直接滴定法, 间接滴定法

8.1 弱酸、弱碱水溶液的质子转移平衡

在稀的水溶液中, 强酸和强碱是完全电离的。例如, 在 $c(\text{HCl})$ 等于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的水溶液中, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 也等于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。HAc 这样的弱酸则不同, $c(\text{HAc})$ 等于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的水溶液中, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 不等于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。本章讨论的酸碱平衡实际上是弱酸和弱碱在水中发生的质子转移平衡。

8.1.1 一元弱酸和弱碱的质子转移平衡

水溶液中布朗斯特酸(HB)的质子转移反应及其平衡常数:



$$K_a^\ominus = \frac{\{c(\text{B}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

$$\{c(\text{HB})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}$$

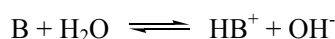
由于 $c(\text{B}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$, 设 HB 的起始浓度为 $c_0(\text{HB})$, K_a^\ominus 的表达式可写为:

$$K_a^\ominus = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}^2}{\{c_0(\text{HB})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} - \{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

当 HB 的浓度不是很低(意味着 $c_0(\text{HB})$ 值不是太小)而酸度又较弱(即弱酸, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 值很小)的情况下, 上式分母中两项之差值近似地等于 $c_0(\text{HB})$ 。由此得到计算弱酸水溶液中氢离子浓度的公式:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \sqrt{\{c_0(\text{HB})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot K_a^\ominus} \quad (8.1)$$

布朗斯特碱与水之间存在类似的平衡:



式中的 B 可以是中性分子(如 NH_3), 也可以是阴离子(如 Ac^-)。按照上述同样的方法处理弱碱在水溶液中的质子平衡, 可得到计算弱碱溶液中 OH^- 离子浓度的公式:

$$c(\text{OH}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \sqrt{\{c_0(\text{HB})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot K_b^\ominus} \quad (8.2)$$

式中 K_b^\ominus 为碱的平衡常数。

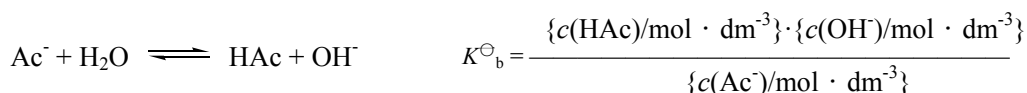
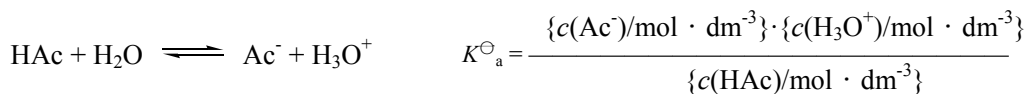
【例题 8.1】 乳酸($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, 存在于酸奶之中)大量用于毛纺工业(染色)和鞣革工业(中和皮革中的石灰), 其 $K_a^\ominus = 1.37 \times 10^{-4}$ (25°C), 试计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 乳酸水溶液的 pH 值。

解答: 将题给条件代入式(8.1):

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 3.7 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} = -\lg(3.7 \times 10^{-3}) = 2.43$$

节 5.1.3 已经建立起这样的概念: 酸的酸性越强, 其共轭碱的碱性就越弱, 反之亦然。这暗示, 酸的 K_a^\ominus 与其共轭碱的 K_b^\ominus (碱 K_b^\ominus 与其共轭酸的 K_a^\ominus) 之间存在着一定的关系。以 HAc 和 Ac^- 这对共轭酸碱为例:



K_a^\ominus 和 K_b^\ominus 相乘得:

$$K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus = K_w^\ominus \quad (8.3)$$

$$\text{p}K_a^\ominus + \text{p}K_b^\ominus = \text{p}K_w^\ominus \quad (8.4)$$

K_w^\ominus 是水的质子自递常数(Autoprotolysis constant), 又叫水的离子积常数(Ion product of water)。化学书籍和文献中往往只给出酸的 K_a^\ominus 或 $\text{p}K_a^\ominus$, 共轭碱的 K_b^\ominus 或 $\text{p}K_b^\ominus$ 可根据这两个公式计算。

【例题 8.2】 某弱碱 B 的摩尔质量为 $125 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 25°C 时取 0.500 g 溶于 50.00 cm^3 水中, 所得溶液的 pH

值为 11.30, 试计算 B 的 K_b^\ominus 。

解答: (1) 求浓度 $c_0(\text{B})$:

$$c_0(\text{B}) = \frac{0.500 \text{ g}}{125 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0800 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(2) 求 $c(\text{OH}^-)$:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 11.30 = 2.70$$

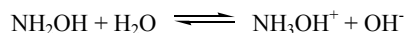
$$c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 2.0 \times 10^{-3}$$

(3) 由式(8.2)求 K_b^\ominus :

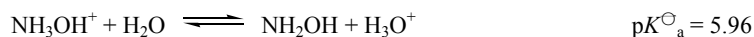
$$K_b^\ominus = \frac{(2.0 \times 10^{-3})^2}{0.0800} = 5.0 \times 10^{-5}$$

【例题 8.3】 已知羟氨盐的 $\text{p}K_a^\ominus = 5.96$, 求羟氨的 K_b^\ominus 。

解答: 弱碱羟氨 NH_2OH 在水溶液中的平衡如下:



题目给出的是共轭酸 NH_3OH^+ 质子转移反应的 $\text{p}K_a^\ominus$:



先由式(8.4)求得羟氨的 $\text{p}K_b^\ominus$, 然后求 K_b^\ominus :

$$\text{p}K_b^\ominus = 14.00 - 5.96 = 8.04$$

$$K_b^\ominus = 9.1 \times 10^{-9}$$

8.1.2 二元弱酸的质子转移平衡

多元弱酸的质子转移平衡具有如下特征:

1. 质子转移是分步进行的, 与各步质子转移平衡对应的平衡常数依次叫一级离解常数 (K_{a1}^\ominus 和 K_{b1}^\ominus)、二级离解常数 (K_{a2}^\ominus 和 K_{b2}^\ominus) 等。如氢硫酸在水溶液中的平衡:



2. 一般情况下, 各级离解常数之间的关系为: $K_{a1}^\ominus > K_{a2}^\ominus > K_{a3}^\ominus > \dots$, 溶液中的 H_3O^+ 主要来自第一步反应; 如果 $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus$, 计算 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 时可只考虑第一步离解, 即按一元弱酸的质子转移平衡处理。

3. 总反应的离解常数等于各级离解常数之乘积。

【例题 8.4】 已知氢硫酸和盐酸的混合溶液中的 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 为 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 而 $c(\text{H}_2\text{S})$ 为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 试计算溶液中 S^{2-} 的浓度。

解答: H_2S 在水溶液中的总反应可由上述两步反应的方程相加得到, 其平衡常数则等于一级离解常数和二级离解常数之乘积:



$$c(\text{S}^{2-})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \frac{9.4 \times 10^{-22} \times 0.1}{(0.3)^2} = 1.0 \times 10^{-21}$$

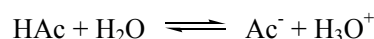
由于 S^{2-} 离子的浓度与溶液中 H_3O^+ 浓度的平方成反比, 在含有强酸的溶液中, 其数值远

小于 K_{a2}^{\ominus} , 这是由于溶液中加入的强酸抑制了 H_2S 离解的结果。根据这一原理, 可通过调节溶液的 pH 值控制 S^{2-} 离子浓度, 使一些金属硫化物沉淀生成或溶解, 以达到分离或鉴定金属离子的目的。

8.2 计算溶液的 H_3O^+ 浓度的精确式、近似式和最简式

上节计算弱酸、弱碱和某些盐溶液 H_3O^+ 浓度时使用的式(8.1)和式(8.2)都是最简式, 您不应忘记, 导出这两个式子时是有假定条件的。尽管由最简式算得的结果能满足大多数场合的要求, 这里仍有必要介绍精确式及其与近似式和最简式的关系。

1. 精确式 以 HAc 水溶液平衡系统为例:



系统中的醋酸存在 HAc 和 Ac^- 两种型体, 各自的平衡浓度与 HAc 起始浓度 $c_0(HAc)$ 之间的关系是:

$$c_0(HAc) = c(HAc) + c(Ac^-)$$

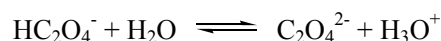
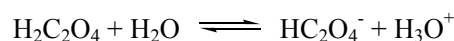
或 $c(HAc) = c_0(HAc) + c(Ac^-) = c_0(HAc) - c(H_3O^+)$

各型体的平衡浓度在起始总浓度中占有的分数叫做那个型体的分布分数(distribution fraction), 符号为 δ 。显然, 系统中各型体分布分数之和应为 1:

$$\delta(HAc) + \delta(Ac^-) = 1$$

分布分数与酸的强弱和溶液的 pH 值有关, 这种关系直观地表示在图 8.1。由图可见, $\delta(HAc)$ 随 pH 值升高而减小, $\delta(Ac^-)$ 随 pH 值升高而增高。

多元酸出现某种不同的变化趋势。例如草酸在水溶液中的平衡:



三种型体 $H_2C_2O_4$ 、 $HC_2O_4^-$ 和 $C_2O_4^{2-}$ 的分布分数随 pH 值的变化见图 8.2。 $\delta(H_2C_2O_4)$ 随 pH 值的升高而减小, $\delta(C_2O_4^{2-})$ 随 pH 值的升高而增加, $\delta(HC_2O_4^-)$ 在中间一段 pH 值区间先升高至某一极大值, 然后再下降。从上面的两个质子转移平衡反应不难理解这种变化趋势。

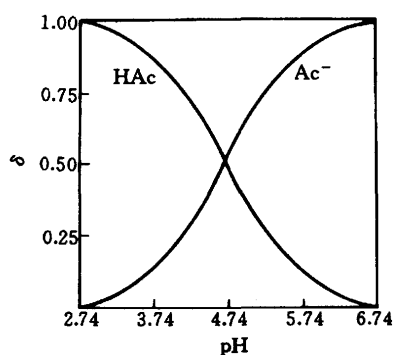


Figure 8.1 The distribution diagram for the two forms of acetic acid as a function of pH.

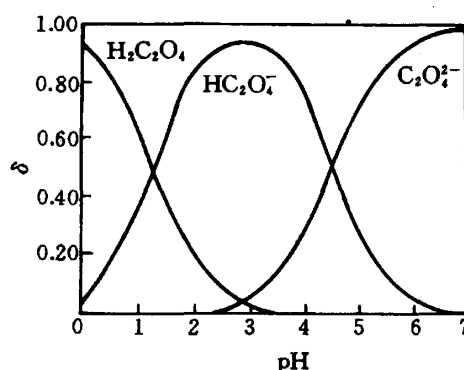
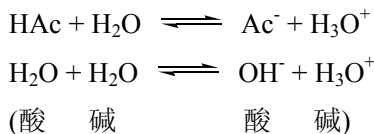


Figure 8.2 The distribution diagram for the three forms of oxalic acid as a function of pH.

在质子转移平衡中, 酸离解出的质子数显然等于碱得到的质子数, 这种数量关系称之为

为质子条件(Proton condition)。根据质子条件,可以得到溶液中 H_3O^+ 浓度与其他组分浓度之间的关系式。仍以 HAc 的水溶液为例,该系统存在下述两个质子转移平衡:



作为碱的 H_2O 分子得到的质子数(表示为浓度)为 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, 作为酸的 HAc 分子和 H_2O 分子失去的质子数(表示为浓度)为 $c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-)$ 。系统的质子条件为:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{OH}^-)$$

根据酸的离解常数 K_a^\ominus 和水的质子自递常数 K_w^\ominus , 可将上式中除 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 项之外的其他各项改写为 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的函数:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \frac{K_a^\ominus \{c(\text{HAc})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}} + \frac{K_w^\ominus}{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

整理后即得 HAc 水溶液中 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的精确表达式:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{K_a^\ominus \cdot \{c(\text{HAc})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} + K_w^\ominus}$$

一元弱酸溶液中 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的精确表达式的通式为

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{K_a^\ominus \cdot \{c(\text{HAc})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} + K_w^\ominus} \quad (8.5)$$

2. 近似式 式(8.5)中的 $K_a^\ominus \cdot \{c(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \geq 20K_w^\ominus$ 时, 如果忽略 K_w^\ominus 项, 引入的误差 $\leq 5\%$ 。如果误差允许达到 5%, 则可进行这种忽略。此时,

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{\{c_0(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot K_a^\ominus} \quad (8.6)$$

该式为计算一元弱酸溶液中 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的近似式。为简便起见, 通常以 $K_a^\ominus \cdot \{c_0(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \geq 20K_w^\ominus$ 代替 $K_a^\ominus \cdot \{c(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \geq 20K_w^\ominus$ 做判断。实用判断式的物理意义是: 酸不是太弱(体现为 K_a^\ominus 值不是太小)、浓度不是很低(体现为 $c_0(\text{HB})$ 不是太小)的情况下, 水的质子自递反应产生的 H_3O^+ 对系统酸度的影响可以忽略不计。

3. 最简式 若平衡溶液中的 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 远小于酸的起始浓度 $c_0(\text{HB})$, 即 $c_0(\text{HB}) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c_0(\text{HB})$, 式(8.6)可进一步简化为:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{\{c_0(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot K_a^\ominus} \quad (8.7)$$

此式是计算一元弱酸水溶液中 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的最简式。由于式(8.7)是在式(8.6)的基础上简化而来的, 因而用近似式代替精确式的判断标准应当继续有效。用最简式代替近似式时, 如果引入的误差也允许达到 5%, 附加的判断标准通常采用 $[\{c_0(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} / K_a^\ominus] \geq 500$ 。其物理意义是, 酸不是太强(体现在 K_a^\ominus 不是太大)、浓度不是很低[体现在 $c_0(\text{HB})$ 不是太小]的情况下, $c_0(\text{HB}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 近似地等于 $c_0(\text{HB})$ 。[式(8.7)就是本章一开始讨论一元弱酸的布朗斯特平衡时导出的那个计算公式(8.1)。同学们不妨复习一下导出式(8.1)时假定的条件: 当时压根没有考虑水的质子自递平衡(对应于由精确式得到近似式时忽略 K_w^\ominus 项); 将 $[c_0(\text{HB}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)]$ 项近似地看作 $c_0(\text{HB})$ 的假定恰与这里的附加判断标准相一致。]

对一元弱碱 B 作类似处理可得到另一组公式:

$$\text{精确式: } c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{K_b^{\ominus} \cdot [c(\text{B})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}] + K_w^{\ominus}} \quad (8.8)$$

$$\text{近似式: } c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{K_b^{\ominus} \cdot [c(\text{B})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]} \quad (8.9)$$

$$\text{最简式: } c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \sqrt{K_b^{\ominus} \cdot [c(\text{B})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]} \quad (8.10)$$

式(8.5)和式(8.8)两个精确式看上去并不复杂,但在实际计算中却相当麻烦。实际工作中如果没有必要得到精确解,则可根据允许的误差范围选用近似式或最简式。

由式(8.6)和式(8.9)可以导出两个更实用的近似式(8.6')和式(8.9'),分别用于一元弱酸和一元弱碱溶液 pH 值的计算:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \left(\frac{-K_a^{\ominus} + K_a^{\ominus 2} + 4K_a^{\ominus} \cdot \{c_0(\text{HB})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{2} \right)^{1/2} \quad (8.6')$$

$$c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \left(\frac{-K_b^{\ominus} + K_b^{\ominus 2} + 4K_b^{\ominus} \cdot \{c_0(\text{B})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{2} \right)^{1/2} \quad (8.9')$$

【例题 8.5】 由手册查得一氯乙酸 CH_2ClCOOH 的 K_a^{\ominus} 值为 1.40×10^{-3} , 试计算 $c_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时该酸水溶液的 pH 值。

解答: (1) 判断应当采取精确式、近似式还是最简式:

$$\{c_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot K_a^{\ominus} = 0.10 \times 1.40 \times 10^{-3} \quad (>20 K_w^{\ominus})$$

$$\{c_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} / K_a^{\ominus} = 0.10 / 1.40 \times 10^{-3} = 71 \quad (<500)$$

前一判据式表明采用近似式时引入的误差不超过 5%; 后一判据式表明采用最简式时将不能保证引入的附加误差小于 5%。为了将计算误差限制在通常规定的范围内, 应选用式(8.6')的近似式进行计算。

(2) 计算:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \left(\frac{-1.40 \times 10^{-3} + (1.40 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 1.40 \times 10^{-3} \times 0.10}{2} \right)^{1/2} = 1.1 \times 10^{-2}$$

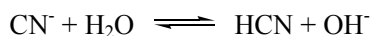
$$\text{pH} = 1.96$$

8.3 水解

8.3.1 离子与水的作用—水解和水合

纯水是由水的三种型体(H_2O , H_3O^+ 和 OH^-)组成的平衡系统, 阴、阳离子进入这种环境后, 与这些型体之间的作用不外乎三种可能性:

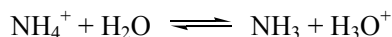
1. 与 H_2O 水反应建立酸碱平衡并使溶液显碱性, 例如:



只有碱性较 H_2O 强的那些阴离子(如表 5.1 中 $\text{p}K_a^{\ominus}$ 为正值的共轭碱)才能建立起这种平衡, 常见的碱性阴离子都是弱酸的阴离子。其他例子有如 CO_3^{2-} , HCO_3^- , S^{2-} , HS^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, PO_4^{3-} , F^-

等。

2. 与 H_2O 反应建立酸碱平衡并使溶液显酸性, 例如:



只有酸性较 H_2O 强的那些阳离子才能建立起这种平衡, 它们通常是体积较小、电荷较高的阳离子, 其他例子有如 Be^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 等。

在上述两种情况下, 溶剂 H_2O 分子被撕裂, 产生了 OH^- 或 H^+ , 因而被称为离子的水解 (Hydrolysis)。离子水解平衡也属弱酸、弱碱的质子转移平衡, 上述两个反应式表达的实例分别是一元弱碱和一元弱酸的质子转移平衡。如果讨论 CO_3^{2-} 和 Be^{2+} 的水解, 即属二元弱碱和二元弱酸的质子转移平衡了。

3. 生成水合离子。任何离子在水溶液中都发生水合 (Hydration), 即 H_2O 分子以其偶极的一端在离子周围取向。化学上认为, 强碱的阳离子和强酸的阴离子只发生水合, 因为前者的酸性和后者的碱性是如此之弱, 以致无法将 H_2O 分子撕裂为 H^+ 和 OH^- , 通常认为不发生水解。

强酸的阴离子如: ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- 等。

强碱的阳离子如: Li^+ , Na^+ 等第 1 族元素的阳离子;

Mg^{2+} , Ca^{2+} 等第 2 族元素的阳离子;

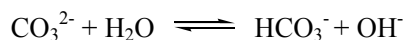
La^{3+} , Gd^{3+} , U^{4+} 等镧系和锕系元素的阳离子。

8.3.2 盐的水解

盐水解的实质是离子水解。尽管布朗斯特理论中不再有“盐”的概念, 这里仍将离子水解与盐的水解相联系。因为不可能存在只含有阳离子或只含有阴离子的水溶液, 阴、阳离子往往总是以盐的形式进入溶液的。盐的水解分为四大类, 相应于上述 3 种情况的四种组合。

1. 强酸强碱盐 阴、阳离子都只发生水合而不发生水解, 得到的盐溶液呈中性。第 1 族、第 2 族元素(其中 Be 例外)、镧系元素、锕系元素的高氯酸盐、硝酸盐、氯化物、溴化物和碘化物均属于这一类。

2. 强碱弱酸盐 这类盐的水解是阴离子的水解, 阴离子水解使溶液显碱性, 有时将这些阴离子叫做离子碱。例如 Na_2CO_3 , 其中的 CO_3^{2-} 是离子碱:



上面第 3 种情况中提到的那些阳离子的碳酸盐、醋酸盐、硫化物、氰化物和亚硝酸盐等属于这一类。酸式盐阴离子在水溶液中的质子转移平衡略微复杂些, 既可作为酸而给出质子, 又可作为碱而结合质子。水溶液的酸碱性取决于哪一种倾向占优势, 例如:

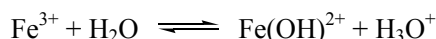


$K_a' > K_a^\ominus$ 说明, H_2PO_4^- 给出质子的倾向更强些, 溶液显酸性。又如:



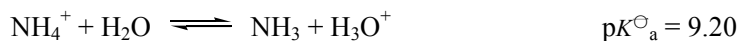
$K_a' < K_a^\ominus$ 说明, HPO_4^{2-} 结合质子的倾向更强些, 溶液显碱性。

3. 弱碱强酸盐 这类盐的水解是阳离子的水解。这些阳离子水解使溶液显酸性, 有时将它们叫做离子酸。例如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 其中的 Fe^{3+} 是离子酸:

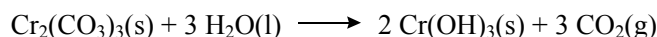
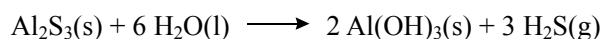


除上节第3种情况中提到的那些阳离子之外的其他阳离子的高氯酸盐、氯酸盐、硝酸盐、氯化物、溴化物和碘化物都有与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 类似的水解行为。

4. 弱酸弱碱盐 阴、阳离子都发生水解，例如 NH_4Ac 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等。这些盐的水溶液近中性，是阴、阳离子近乎相等的水解程度造成的。

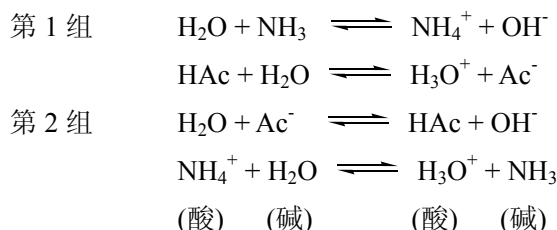


有些弱酸弱碱盐在水中完全水解，水解后的溶液中几乎不留下任何离子。例如硫化铝、碳酸铬与水的反应：



8.3.3 水解常数和盐溶液的 pH

试比较下列两组反应，反应式中第一和第三个物种都是酸，第二和第四个物种都是碱。



根据前面讲过的概念，第 1 组反应叫酸碱反应，而第 2 组叫水解反应，与第 2 组反应相应的平衡常数叫水解常数(Hydrolysis constant)。其实，上述四个反应都是布朗斯特酸碱反应，水解常数显然就是离子酸的质子转移平衡常数 K_a^\ominus 或离子碱的质子转移平衡常数 K_b^\ominus 。阳离子 NH_4^+ 的 K_a^\ominus 和阴离子 Ac^- 的 K_b^\ominus 分别为：

$$K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{NH}_4^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

$$K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = \frac{\{c(\text{HAc})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{Ac}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

由于共轭酸碱对之间存在着式(8.3)的关系，阳离子酸和阴离子碱的质子转移平衡常数可由下式计算：

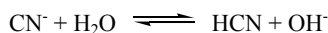
$$K_a^\ominus(\text{阳离子酸}) = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{阳离子酸的共轭碱})} \quad (8.11)$$

$$K_b^\ominus(\text{阴离子碱}) = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{阴离子碱的共轭酸})} \quad (8.12)$$

这两个式子可用来计算仅一种离子发生水解时盐溶液的 pH。

【例题 8.6】 已知 $K_a^\ominus(\text{HCN})=6.2 \times 10^{-10}$, 计算 $c(\text{KCN})=0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中 OH^- 离子的浓度和溶液的 pH。

解答: KCN 为强碱弱酸盐, 发生水解是阴离子 CN^- :



质子转移平衡常数(即 CN^- 的水解常数)为:

$$K_b^\ominus(\text{CN}^-) = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

将 K_b^\ominus 值代入式(8.2)求 $c(\text{OH}^-)$:

$$c(\text{OH}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (0.10)(1.6 \times 10^{-5}) = 1.3 \times 10^{-3}$$

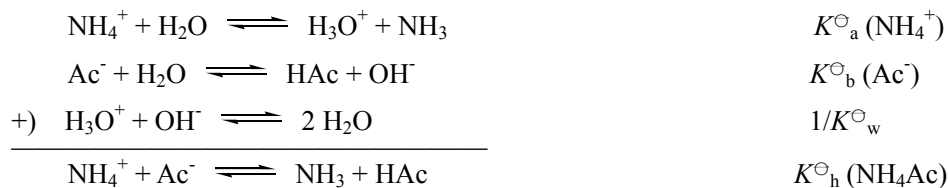
溶液的 pOH 和 pH 按下式计算:

$$\text{pOH} = -\lg(1.3 \times 10^{-3}) = 2.89$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 11.11$$

计算结果表明该盐溶液显碱性。

阴、阳离子都发生水解时不能通过式(8.11)和式(8.12)计算。例如 NH_4Ac 在水溶液中除发生 NH_4^+ 和 Ac^- 的水解外, 它们水解产生的 H_3O^+ 和 OH^- 反应还会促使两个离子的水解平衡向各自水解程度增大的方向移动。水解总反应是下述三个反应之和:



总反应的平衡常数 $K_h^\ominus(\text{NH}_4\text{Ac})$ 表达了水解程度, 它等于阳离子的质子转移平衡常数 $K_a^\ominus(\text{NH}_4^+)$ 、阴离子的质子转移平衡常数 $K_b^\ominus(\text{Ac}^-)$ 和质子自递常数 K_w^\ominus 的倒数等 3 个常数的乘积, 其通式为:

$$K_h^\ominus(\text{弱酸弱碱盐}) = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{阴离子碱}) \times K_a^\ominus(\text{阳离子酸})} \quad (8.13)$$

式(8.13)可用来计算阴、阳离子同时发生水解时盐溶液的 pH。

【例题 8.7】 试计算 NH_4CN 盐溶液($c_0=0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的 pH。已知 $K_a^\ominus(\text{HCN})=6.2 \times 10^{-10}$, $K_b^\ominus(\text{NH}_3)=1.6 \times 10^{-5}$ 。

解答: (1) 求 NH_4CN 的水解常数:

$$K_h^\ominus(\text{NH}_4\text{CN}) = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{NH}_3) \times K_a^\ominus(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(1.6 \times 10^{-5})(6.2 \times 10^{-10})} = 1.0$$

(2) 由水解常数求 NH_3 或 HCN 的平衡浓度:

假定 NH_4^+ 和 CN^- 的水解程度差别不大, 即水解的 NH_4^+ 离子数与水解的 CN^- 离子数大体相等, 令平衡状态

下 $c(\text{HCN}) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 不难由总反应的水解平衡常数表达式进行计算:

$$K_h^\ominus(\text{NH}_4\text{CN}) = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.0 \quad x = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$(0.010-x)^2$$

即: $c(\text{HCN}) = c(\text{NH}_3) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3) 由 HCN 的 K_a^\ominus 表达式或 NH_3 的 K_b^\ominus 表达式求溶液的 pH。如果选用 HCN 的 K_a^\ominus 表达式, 则得:

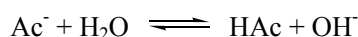
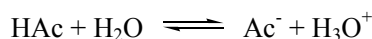
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_a^\ominus \times \frac{c(\text{HCN})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{c(\text{CN}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 6.2 \times 10^{-10} \quad \text{pH} = 9.21$$

计算结果表明溶液显微碱性。

8.4 缓冲溶液

许多化学反应与溶液的 pH 有关, 有些化学反应甚至要求反应过程中溶液的 pH 保持在一定范围之内。缓冲溶液(buffer solution)能够阻止外加的少量酸、碱(或反应过程中产生的少量酸、碱, 或一定范围内的稀释作用)使系统 pH 产生剧烈变化。

弱酸/弱酸盐(或弱碱/弱碱盐)构成的任何系统都能起缓冲作用, 缓冲溶液通常都是由弱酸与其共轭碱或者弱碱与其共轭酸组成的酸碱系统。常用缓冲溶液的 pH 范围可从化学手册查到, 这里通过 HAc/NaAc 系统说明缓冲溶液的原理。



与 HAc 溶液不同的是, 系统中除大量 HAc 分子外还有大量的 Ac^- (包括 HAc 电离产生的和 NaAc 带入的 Ac^-)。外部加入酸时被 Ac^- 消耗生成 HAc, 外部加入碱时虽然消耗了系统中 H_3O^+ , 但却能通过 HAc 分子的离解而得到补偿。由相关平衡的平衡常数不难得到计算 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 和溶液 pH 的公式:

$$K_a^\ominus = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{Ac}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{HAc})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = K_a^\ominus \times \frac{c(\text{HAc})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{c(\text{Ac}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{c(\text{HAc})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{c(\text{Ac}^-)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

【例题 8.8】 (1) 混合溶液中 HAc 和 NaAc 的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算该溶液的 pH。

(2) 于体积为 1 dm^3 的该溶液中加入 0.005 mol NaOH (假定体积不变), 溶液的 pH 是多少?

(3) 于 1 dm^3 纯水中加入 0.005 mol NaOH (假定体积不变), 溶液的 pH 是多少?

解答: (1) 用 HAc 的起始浓度和 NaAc 的总浓度代替平衡浓度进行近似计算:

$$\text{pH} = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) - \lg(0.10/0.10) = 4.76$$

(2) 加入的 NaOH 中和了 0.005 mol HAc , 同时产生了 0.005 mol NaAc , 使两者的浓度分别改变为 $0.095 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.105 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:

$$\text{pH} = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) - \lg(0.095/0.105) = 4.80$$

(3) $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \text{pOH} = 14.00 + \lg(0.005) = 11.70$

加入的 0.005 mol NaOH 使纯水的 pH 变化 4.70 个单位, 而上述缓冲溶液的 pH 只改变 0.04 个单位。

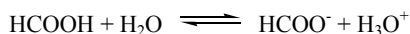
我们可以从质子条件导出计算缓冲溶液 pH 的精确式、近似式和最简式。然而, 作为控制酸度的缓冲溶液, 对计算结果要求不十分精确, 上例中的近似计算已经足够。对弱酸及其共轭碱组成的缓冲系统和弱碱及其共轭酸组成的缓冲系统进行计算时分别使用通式(8.14)和(8.15):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{酸})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{共轭碱})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} \quad (8.14)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{碱})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{共轭酸})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} \quad (8.15)$$

【例题 8.9】 欲使甲酸(HCOOH)与甲酸钠(HCOONa)组成 pH=3.80 的缓冲溶液, $c(\text{HCOO}^-)$ 与 $c(\text{HCOOH})$ 的比值应是多少? (甲酸的 $K_{\text{a}}^{\ominus} = 1.77 \times 10^{-4}$)

解答: 系统涉及的平衡是:



题给 pH 值(3.80)相应的 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1.6 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$1.6 \times 10^{-4} = (1.77 \times 10^{-4}) \times \frac{c(\text{HCOOH})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{HCOO}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$\frac{c(\text{HCOO}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{HCOOH})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{1.77 \times 10^{-4}}{1.6 \times 10^{-4}} = 1.1$$

该比值等于 1.1。例如, 如果系统中甲酸的浓度为 $1.0 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 则甲酸钠的浓度应为 $1.1 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

化学上用缓冲容量(buffer capacity)缓冲溶液的缓冲能力, 它是指维持系统 pH 大体恒定的条件下, 缓冲溶液能够中和外来酸或外来碱的量。任何缓冲溶液的缓冲能力都是有限的, 或者说, 外加酸碱超过一定的限度则失去缓冲作用。不同缓冲溶液有其各自的缓冲范围(Buffer range), 缓冲范围是指能够起缓冲作用的 pH 区间, 它可由弱酸的 K_{a}^{\ominus} 或弱碱的 K_{b}^{\ominus} 计算出来。

对于由弱酸与共轭碱组成的有效的缓冲溶液而言, $c(\text{酸})/c(\text{共轭碱})$ 的比值应处于 1/10 和 10/1 之间。

根据式(8.14)可知这种区间的边界分别为:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg(10/1) = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg(1/10) = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} + 1$$

即缓冲区间为: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} \pm 1$

同样, 可根据式(8.15)得到弱碱与其共轭酸系统的 pOH 缓冲区间:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}}^{\ominus} \pm 1$$

这就是说, 缓冲溶液只能将溶液的酸碱度控制在弱酸的 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 或弱碱的 $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$ 附近。注意, 在 $c(\text{酸}) = c(\text{共轭碱})$, $c(\text{碱}) = c(\text{共轭酸})$ 的情况下(即上述浓度比为 1), pH 和 pOH 分别等于 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 和 $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}$ 。此时, 系统缓冲能力显然是最大的。

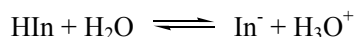
8.5 酸碱滴定原理

包括酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定在内的滴定法是化学分析中最重要的方法。滴定(Titration)是将已知准确浓度的试剂溶液(标准溶液)通过滴定管滴加到被测物质的溶液中,使滴加的试剂与被测物质按照化学计量关系定量反应,然后根据标准溶液的浓度和用量计算被测物质含量的一种方法。已知其准确浓度的试剂溶液叫滴定剂(titrant);将滴定剂由滴定管(buret)加到被测溶液中的过程叫滴定;加入的滴定剂与被滴定物质按照化学计量关系完全反应时,反应达到所谓的化学计量点(stoichiometric point),化学计量点的辨认往往需要借助指示剂(indicator)颜色的变化。滴定终点(endpoint)是指示剂的变色点,滴定终点与化学计量点往往不一致,前者偏离后者而造成的误差称终点误差。

8.5.1 酸碱指示剂

用作酸碱指示剂的化合物通常是弱的有机酸或弱的有机碱,这种有机酸与其共轭碱(或有机碱与其共轭酸)具有不同的结构和颜色。

如果用 HIn 表示有机酸类指示剂,像其他任何酸碱一样,在水溶液中存在如下平衡:



反应的平衡常数为:

$$K^{\ominus}_{\text{In}} = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\} \cdot \{c(\text{In}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}{\{c(\text{HIn})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\}}$$

K^{\ominus}_{In} 又叫指示剂常数。如果将其改写为

$$\frac{c(\text{In}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{HIn})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{K^{\ominus}_{\text{In}}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

不难发现,溶液中两种型体的比值仅是 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 的函数。酸度降低有利于显示出碱式(In^-)的颜色,酸度升高有利于显示出酸式(HIn)的颜色。受到人眼辨色能力的限制,不是任何微小的比值改变都能观察到。一般说来,当比值由小增大至 1/10 时,人们就能勉强辨认出碱式颜色来。因此变色范围的一个边界是:

$$\begin{aligned} \frac{c(\text{In}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{HIn})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} &= \frac{K^{\ominus}_{\text{In}}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{1}{10} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} &= 10 K^{\ominus}_{\text{In}} \\ \text{pH} &= \text{p}K^{\ominus}_{\text{In}} - 1 \end{aligned}$$

当比值由大减小至 10/1 时,人们就能勉强辨认出酸式的颜色来。因此,变色范围的另一个边界是:

$$\begin{aligned} \frac{c(\text{In}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{c(\text{HIn})/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} &= \frac{K^{\ominus}_{\text{In}}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = \frac{10}{1} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} &= K^{\ominus}_{\text{In}}/10 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}^{\ominus} + 1$$

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}^{\ominus} \pm 1$ 称为指示剂的变色范围。不同指示剂具有不同的 $\text{p}K_{\text{In}}^{\ominus}$ 值，因此各有其不同的变色范围。

$c(\text{In}^-) = c(\text{HIn})$ 时， $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}^{\ominus}$ ，人们称此 pH 值称为指示剂的理论变色点。理想的情况是滴定终点与理论变色点的 pH 完全一致，但实际上难以做到。

由上述公式判断，指示剂的变色范围应当是 2 个 pH 的单位，但由于肉眼对各种颜色的敏感程度不同以及指示剂两色之间相互掩盖，实际测定中并非总是如此。下面列出几种常用酸碱指示剂和它们的变色范围。

指示剂	酸性~碱性	变色范围(pH)	指示剂	酸性~碱性	变色范围(pH)
甲基橙	红~黄	3.1~4.4	百里酚酞	无~蓝	9.4~10.6
甲基红	红~黄	4.4~6.2	溴甲酚绿	黄~蓝	4.0~5.6
中性红	红~橙黄	6.8~8.0	溴酚蓝	黄~紫	3.0~4.6
酚酞	无~红	8.0~10	百里溴酚蓝	黄~蓝	6.2~7.6

人们还发现，混合指示剂往往较单一指示剂具有更窄的变色范围，这意味着变色更敏锐。混合指示剂或者由一种指示剂与一种惰性染料(其颜色不随 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 变化而改变)混合而成，或者由两种(或多种)不同指示剂混合而成。前一种情况如甲基橙和靛蓝(惰性染料)组成的混合指示剂，靛蓝在滴定过程中不改变颜色，仅作为甲基橙颜色的背景色。指示剂随 pH 值改变发生如下颜色变化：

溶液的酸度	甲基橙的颜色	混合指示剂的颜色
$\text{pH} \geq 4.4$	黄	绿
$\text{PH}=4.1$	橙	浅灰
$\text{pH} \leq 3.1$	红	紫

混合指示剂的绿色与紫色之间的相互转化要经过浅灰色的中间色。该中间色的变色范围较窄而变化较敏锐，从而使终点更易辨认。

后一种情况如溴甲酚绿与甲基红组成的混合指示剂。随着 pH 值的变化，指示剂发生的颜色变化如下：

溶液的酸度	溴甲酚绿	甲基红	混合指示剂
$\text{pH} < 4.0$	黄	红	酒红
$\text{pH} = 5.1$	绿	橙红	灰
$\text{pH} > 6.2$	蓝	黄	绿

8.5.2 滴定曲线

滴定过程中溶液的 pH 值可通过公式进行计算。以溶液的 pH 值和滴定剂的加入量分别为纵坐标和横坐标作图得到滴定曲线。滴定曲线(titration curve)反映滴定过程中溶液 pH 的变化趋势。滴定曲线用来判断被测物质能否被准确滴定、确定哪些指示剂可用来准确指示终点等。由于滴定剂通常采用强碱或强酸，下面按强碱(酸)滴定强酸(碱)、强碱(酸)滴定弱酸(碱)、强碱(酸)滴定多元酸(碱)等几种类型分别讨论。

1. 强碱(酸)滴定强酸(碱) 以 NaOH 溶液($c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)滴定 20.00 cm^3 HCl 溶液(c

= 0.10 mol·dm⁻³)为例, 整个滴定过程可分为以下四个阶段。

1) 滴定前 HCl 溶液的初始浓度决定溶液的 pH 值:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCl}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 1.00$$

2) 滴定开始至化学计量点之前 随着滴定剂 NaOH 的不断加入, 溶液中剩余的 HCl 量越来越少, HCl 的剩余量和溶液的体积决定了溶液的 pH 值。例如, 加入 18.00 cm³ NaOH 时, 溶液的 c(H₃O⁺)和 pH 值分别为:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{n(\text{HCl})}{V} = \frac{0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times (20.00 - 18.00) \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{(20.00 + 18.00) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.28$$

当加入 19.98 cm³ NaOH 溶液时, 用同样方法算得的 pH 为 4.30

3) 在化学计量点 加入 20.00 cm³ NaOH 溶液时 HCl 全部被中和, 得到中性的 NaCl 溶液, 水的离解决定了溶液的 pH 值。

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = c(\text{OH}^-)/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = (K_w^\ominus)^{1/2} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

4) 在化学计量点之后 由过剩 NaOH 的量和溶液的体积决定溶液的 pH。例如, 当加入 20.02 cm³ NaOH 溶液时:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times (20.02 - 20.00) \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{(20.02 + 20.00) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 4.30$$

$$\text{pH} = 9.70$$

其他各点可参照上述方法逐一计算, 由计算结果得到如图 8.3 中实线表示的滴定曲线(虚线则是强酸滴定强碱的曲线)。纵坐标为被滴定溶液的 pH 值, 横坐标为滴定百分数。In1、In2 和 In3 的双箭头分别标出酚酞、甲基红和甲基橙变色的 pH 范围。

滴定曲线显示: pH 值在滴定开始时平缓上升, 邻近化学计量点前后较陡, 之后又趋于平缓。滴定开始时溶液中酸量很大, 要使 pH 增大一个单位[或者说将溶液中 c(H₃O⁺)降低到原来的 1/10], 需要加入 16.36 cm³ NaOH 溶液, 加入少量 NaOH 只能引起 pH 值的微小变化。从这个意义上讲, 浓度较大的强酸(强碱)本身就相当于缓冲溶液。浓度越大, 其缓冲能力越大。滴定过程中溶液中酸的含量不断减小, 加入相同量的碱所引起的变化较大(表现为曲线陡度增加)。滴定至 HCl 的中和百分数为 99.9%时, 溶液 pH 为 4.30; 此后再加入一滴(0.04 cm³)NaOH 溶液则过量 0.02 cm³, 溶液由酸性突变为碱性, pH 由 4.30 升至 9.70(增加了 5.4 个 pH 单位)。再继续加入 NaOH 溶液则进入强碱的缓冲区, 滴定曲线的上升又趋平缓。

整个滴定过程中, 化学计量点前后很小的范围内溶液的 pH 变化最大, 称之为滴定突跃(Titration jump)。通常将化学计量点(100%被滴定)之前(99.9%被滴定)和之后(100.1%被滴定)的区间内 pH 值的变化叫滴定突跃范围。

滴定突跃范围是选择指示剂的主要依据, 只要在滴定突跃范围内发生颜色变化的指示剂都能指示终点的到达。滴定突跃范围越大, 可供选用的指示剂越多。本例中滴定突跃范围

为 pH 4.30 至 pH 9.70。从图不难看出，三种常用酸碱指示剂的变色范围全都落在滴定突跃范围之内，任何一种都可用作滴定过程的指示剂。

滴定突跃范围的大小与酸碱溶液的浓度有关。滴定剂和被测溶液的浓度越大，滴定突跃范围也越大(见图 8.4)。HCl 和 NaOH 的浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (曲线 1)、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (曲线 2)或 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (曲线 3)时，用 NaOH 滴定 HCl 的突跃范围为 pH 3.3 至 10.7($\Delta \text{pH}=7.4$)、4.3 至 9.7($\Delta \text{pH}=5.4$)、5.3 至 8.70($\Delta \text{pH}=3.4$)。

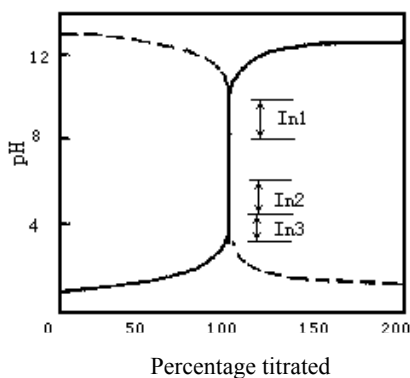


Figure 8.3 Titration curves for the titration of a strong acid with a strong base(solid line) and the titration of a strong base with a strong acid (dash line).

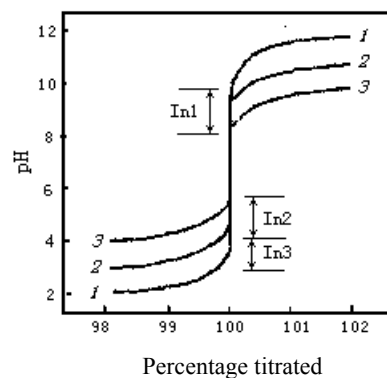


Figure 8.4 Titration curves for the titration of a strong acid with a strong base using different concentrations.

2. 强碱(酸)滴定弱酸(碱) 图 8.5 中的实线是 NaOH($c=0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)滴定 HAc($c=0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)的滴定曲线。为了做比较，同时绘出相同浓度 NaOH 滴定 HCl 的滴定曲线(虚线)。通过对比不难看出两条曲线之间的异同：与滴定 HCl 的情况相似，滴定 HAc 时，pH 在开始阶段上升得也很平缓，这是因为生成的 NaAc 与剩余的 HAc 构成了缓冲溶液；一个明显的区别是，实线位于虚线上部，而且出发点的 pH 就较高(HAc 是弱酸)，正是这种原因导致突跃范围变小(pH 7.74 至 pH 9.70, $\Delta \text{pH}=1.96$)。另一明显的区别是化学计量点的 pH 大于 7，这是因为生成的 NaAc 是强碱弱酸盐。

由于滴定突跃范围变小，强碱-强酸滴定中使用的某些指示剂(如甲基橙和甲基红)就不再适用了。

与图 3 中那条曲线的计算方法相比较，强碱(酸)滴定弱酸(碱)的滴定曲线的计算方法稍微复杂些(参见副篇)。

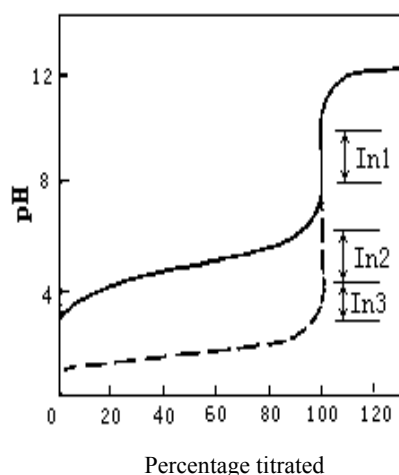


Figure 8.5 Titration curve for the titration of a weak acid with a strong base(solid line).

8.6 滴定方式和应用实例

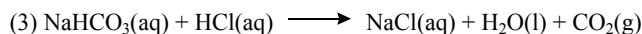
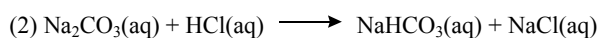
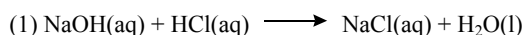
滴定分析中常用的滴定方式有四类，即直接滴定法、间接滴定法、返滴定法和置换滴定法。本节通过实例介绍前两种，后两种方式的概念和实例参见第 9、第 10 和第 11 章。

8.6.1 直接滴定法

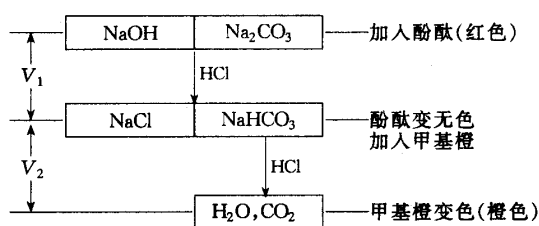
强酸和浓度不是很低的某些弱酸(K^{\ominus}_a 不是很小)可用标准碱溶液直接滴定；强碱和浓度不是很低的某些弱碱(K^{\ominus}_b 不是很小)也可用标准酸溶液直接滴定。

[实例] 测定烧碱样品中 NaOH 和 Na₂CO₃ 的含量

NaOH 俗称烧碱，在生产过程中常常因为吸收空气中的 CO₂ 而部分生成 Na₂CO₃。测定烧碱中 NaOH 含量的同时，往往需要测定 Na₂CO₃ 的含量。这种测定可采用双指示剂法，即使用两种指示剂，用盐酸标准溶液在一份试样中连续滴定的方法。滴定过程涉及以下三个反应：



前两个反应在酚酞的变色范围内完成，滴定到达第一终点；后一个反应甲基橙的变色范围内完成，滴定到达第二终点。根据溶液的浓度和到达各终点时消耗的标准溶液的体积，可以计算两个待测组分的含量。这种关系可用下图表示。



图中 V_1 代表到达第一终点时消耗 HCl 标准溶液的体积(单位为 dm^3)， V_2 代表到达第二终点时消耗 HCl 标准溶液的体积，测定结果按如下公式计算：

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2m(\text{试样})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{试样})}$$

$$w(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{试样})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(\text{NaOH})}{m(\text{试样})}$$

式中的 w 、 m 和 M 分别是质量分数、质量和摩尔质量的符号。

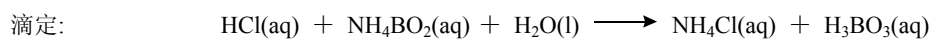
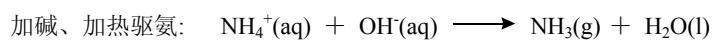
8.6.2 间接滴定法

如果待测组分与滴定剂之间不发生化学反应或反应不完全，则可考虑使用间接滴定法。例如，极弱的酸和碱以及本身不是酸或碱的一些物质，经过适当化学处理后再用酸碱滴定进行测定的方法即属间接滴定法。间接滴定法大大扩充了酸碱滴定法的应用范围，副篇中介绍的“酸性增强技术”都属于这类方法。

[实例] 蒸馏法测定铵盐中的氮

由于 NH_4^+ 的 K^{\ominus}_a 值太小(5.6×10^{-10})，铵盐溶液不能用 NaOH 标准溶液直接滴定。首先向铵盐试样溶液中加入过量浓碱溶液，并加热使 NH_3 释放出来，以 H_3BO_3 溶液吸收，然后用酸标准溶液滴定硼酸吸收液。

相关反应如下：



H_3BO_3 的酸性极弱，它的存在不影响滴定。选用甲基红-甲酚绿混合指示剂时终点为粉红色。铵盐中氮的含量按下式计算：

$$w(\text{N}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{N})}{m(\text{试样})}$$

end

