

Chapter 4

酸碱滴定法





主要内容

- ◆ 4-1 酸碱平衡的理论基础；
- ◆ 4-2 不同pH溶液中酸碱存在形式的分布情况-分布曲线；
- ◆ 4-3 酸碱溶液pH值的计算；

主要内容

- ◆ 4-4 酸碱滴定终点的指示方法；
- ◆ 4-5 一元酸碱的滴定；
- ◆ 4-6 多元酸、混合酸和多元碱的测定；

主要内容

- ◆ 4-7 酸碱滴定法应用示例；
- ◆ 4-8 酸碱标准溶液的配制和标定(自学)；
- ◆ 4-9 酸碱滴定法结果计算示例；
- ◆ 4-10 非水溶液中的酸碱滴定（自学）；



4-1 酸碱平衡的理论基础

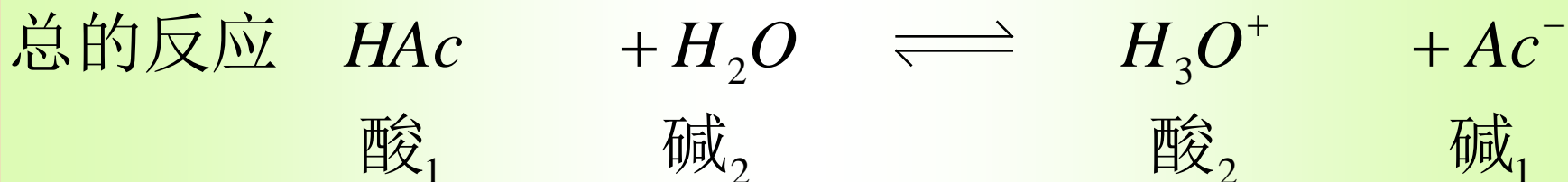
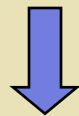
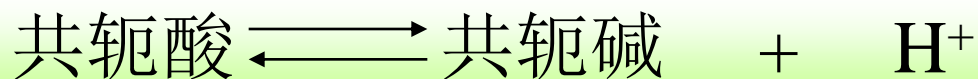
4.1.1 酸碱质子理论

Br östed-Lowry theory——质子酸碱理论

酸	碱	质子
HAc	$\rightleftharpoons Ac^-$	$+ H^+$
H_2CO_3	$\rightleftharpoons HCO_3^-$	$+ H^+$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons CO_3^{2-}$	$+ H^+$
NH_4^+	$\rightleftharpoons NH_3$	$+ H^+$
$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	$\rightleftharpoons ^+NH_3 - C_2H_4 - NH_2$	$+ H^+$
乙二胺盐	乙二胺盐	$+ H^+$
$^+NH_3CH_2COOH$	$\rightleftharpoons ^+NH_3CH_2COO^-$	$+ H^+$

(1) 酸碱可以是中性分子、阴离子或阳离子；

(2) 同一物质在不同共轭酸碱对中，可表现不同酸碱性。

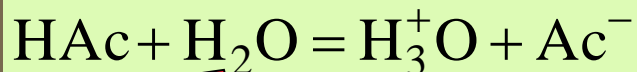
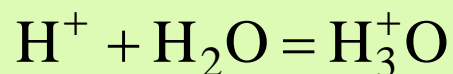


酸碱反应实际上是：

两个共轭酸碱对共同作用的结果

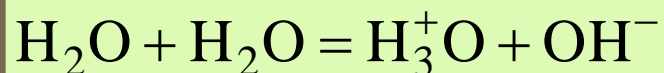
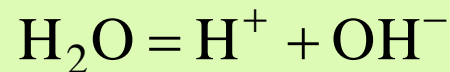
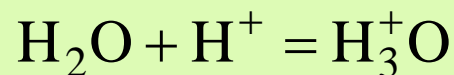
酸碱反应的实质——质子的转移

酸的离解:



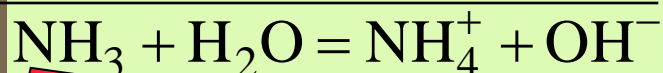
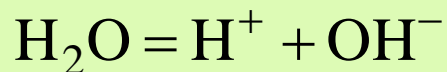
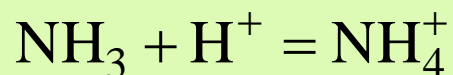
H⁺

水的自递:



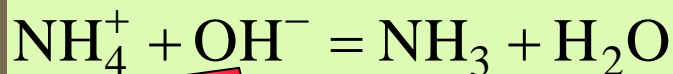
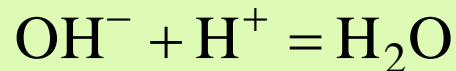
H⁺

碱的离解:



H⁺

中和反应:

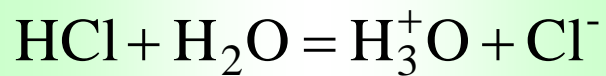
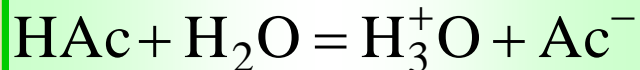


H⁺

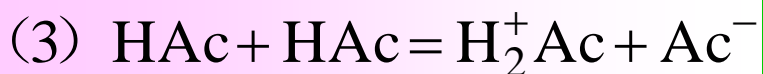
4.1.2 酸碱离解平衡

酸碱强度决定于：

酸或碱的性质

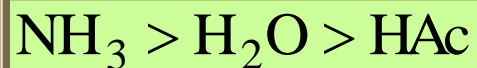


溶剂的性质



溶剂的碱性相同

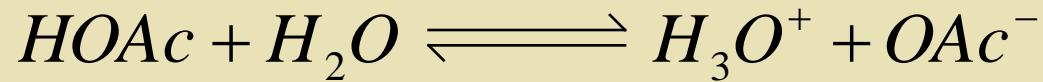
溶剂碱性：



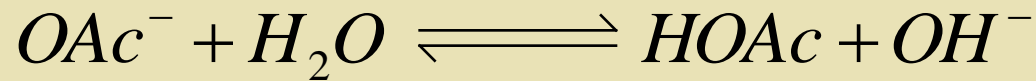
酸性： $\text{HCl} > \text{HAc}$

HAc的酸性： $(2) > (1) > (3)$

通过酸碱的离解常数 K_a 和 K_b 的大小，可以定量说明它们的强弱。



$$K_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]} \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

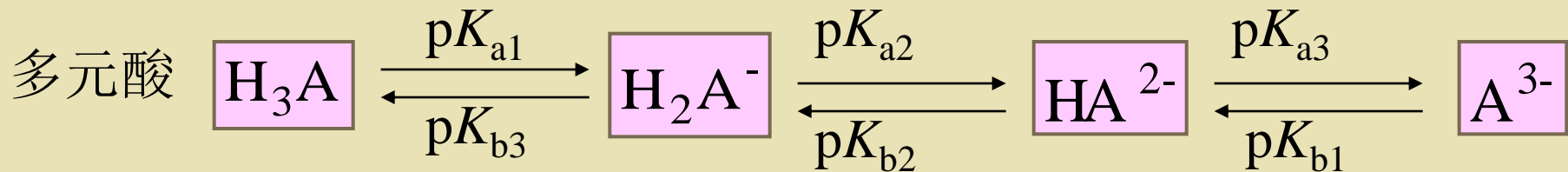


$$K_b = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}$$

则共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系为:

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

$$pK_a + pK_b = 14$$



$$\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{b3} = \text{p}K_w$$

$$\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{b2} = \text{p}K_w$$

$$\text{p}K_{a3} + \text{p}K_{b1} = \text{p}K_w$$

例题4.1

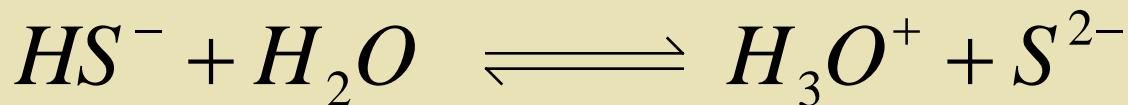
S^{2-} 与 H_2O 的反应为




求 S^{2-} 的共轭酸的离解常数 K_{a2} 。

解：

S^{2-} 的共轭酸为 HS^- ，其离解反应为



$$K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b1}} = \frac{10^{-14}}{1.4} = 7.1 \times 10^{-15}$$




共轭酸碱对	K_a	K_b
HOAc-OAc ⁻	1.8×10^{-5}	5.6×10^{-10}
H ₂ PO ₄ ⁻ -HPO ₄ ²⁻	6.3×10^{-8}	1.6×10^{-7}
NH ₄ ⁺ -NH ₃	5.6×10^{-10}	1.8×10^{-5}
HS ⁻ -S ²⁻	7.1×10^{-15}	1.4

酸的强度顺序为：**HOAc > H₂PO₄⁻ > NH₄⁺ > HS⁻**


共轭碱的强度顺序为：**OAc⁻ < HPO₄²⁻ < NH₃ < S²⁻**

酸越强，其共轭碱越弱；

酸越弱，共轭碱越强。



4-2 不同pH溶液中酸碱存在形式的分布情况-分布曲线



平衡浓度：当共轭酸碱对处于平衡状态时，溶液中存在着 H_3O^+ 和不同的酸碱形式的浓度。

总浓度或分析浓度：各种存在形式的平衡浓度之和。

分布分数 δ ：某一存在形式的平衡浓度占总浓度的分数。

分布曲线：分布分数与溶液pH间的关系曲线。当溶液的pH发生变化时，平衡随之移动，以致酸碱存在形式的分布情况也跟着变化。

一元弱酸 HA 各型体的分布分数为：

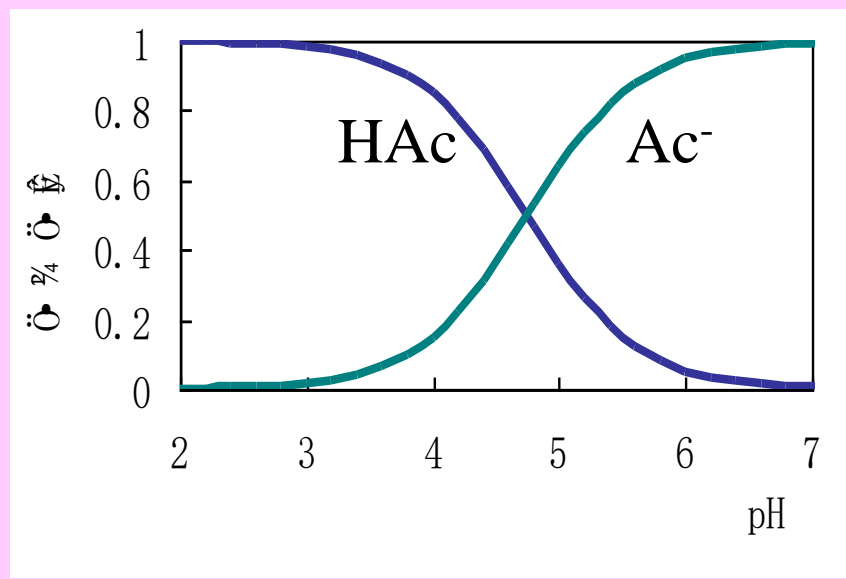
$$\delta_{HA} = \frac{[HA]}{c} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

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

$$\delta_{HA} + \delta_{A^-} = 1$$

$$\delta_i = f(K_a, pH)$$

分布分数 δ 仅与溶液中的 $[H^+]$ 及酸本身的特性 K_a 有关，而与酸的总浓度无关。



δ_{HAc} 和 δ_{Ac^-} 两条曲线相交于 $pH = pK_a$ 点。

当 $pH = pK_a$, $\delta_{HAc} = \delta_{Ac^-}$;

当 $pH > pK_a + 1$, Ac^- 为主要型体;

当 $pH < pK_a - 1$, HAc 为主要型体;

当 $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$, HAc 和 Ac^- 共存。

一元弱碱的分布分数

对于一元弱碱，可以转化成其共轭酸处理。

例4.2：已知 NH_3 的 $\text{p}K_b = 4.75$ ，求 $\text{pH} = 2.00$ 时 NH_3 和共轭酸的分布分数。

解：

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b = 14.00 - 4.75 = 9.25$$

$$\text{pH} = 2.00$$

$$\delta_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-2.00}}{10^{-9.25} + 10^{-2.00}} = 1.0$$

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-9.24}}{10^{-9.24} + 10^{-2.00}} = 10^{-7.24} = 5.6 \times 10^{-8}$$

二元酸 H_2A 溶液中三种型体 H_2A , HA^- , A^{2-} 的分布分数分别为:

$$\delta_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

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

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

$$\delta_{H_2A} + \delta_{HA^-} + \delta_{A^{2-}} = 1$$

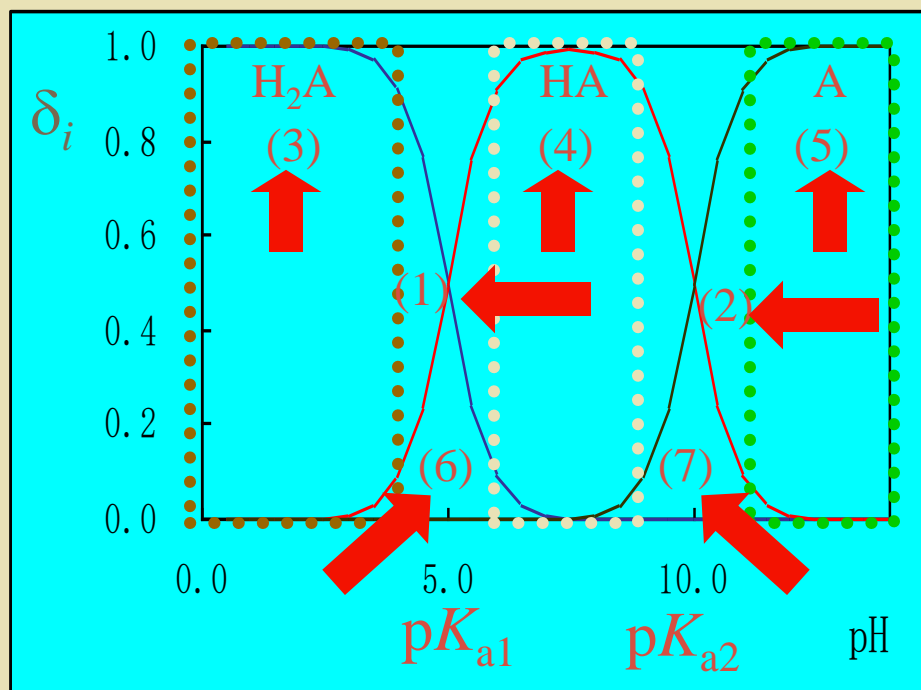
当 $pH < pK_{a1}$ 时, H_2A 为主要型体;

当 $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ 时, HA^- 为主要型体;

当 $pH > pK_{a2}$ 时, A^{2-} 为主要型体。

二元酸的分布分数图

$$pK_{a1} = 5, \quad pK_{a2} = 10$$



$$(1) \quad \text{pH} = pK_{a1}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{A}} = \delta_{\text{HA}} = 0.5,$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{HA}]$$

$$(2) \quad \text{pH} = pK_{a2}$$

$$\delta_{\text{HA}} = \delta_{\text{A}} = 0.5,$$

$$[\text{HA}] = [\text{A}]$$

$$(3) \quad \text{pH} < pK_{a1} - 1 \quad \delta_{\text{H}_2\text{A}} \approx 1, \quad [\text{H}_2\text{A}] \gg [\text{HA}] \gg [\text{A}] \quad [\text{H}_2\text{A}] \approx c$$

$$(4) \quad pK_{a1} + 1 < \text{pH} < pK_{a2} - 1 \quad \delta_{\text{HA}} \approx 1, \quad [\text{HA}] \approx c \quad * \text{注意 } \Delta pK_a \text{ 的大小。}$$

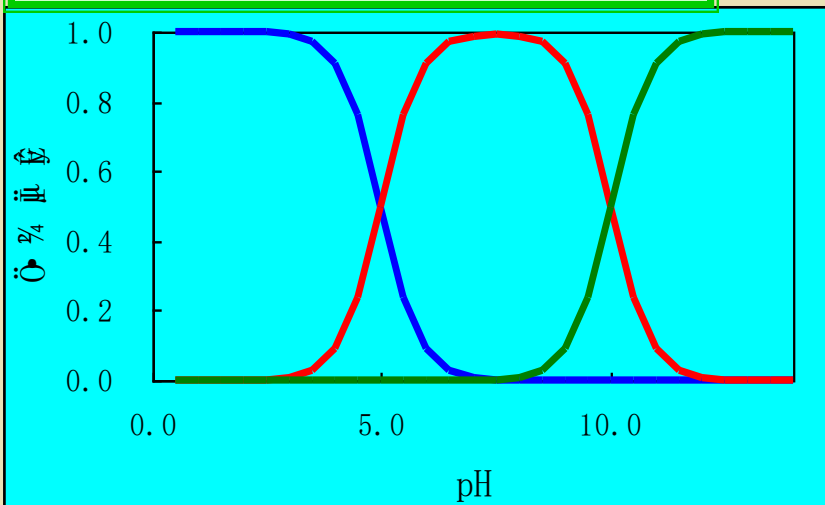
$$(5) \quad pK_{a2} + 1 \quad \delta_{\text{A}} \approx 1, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}] \ll [\text{A}] \quad [\text{A}] \approx c$$

$$(6) \quad pK_{a1} \pm 1 \quad [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}] \approx c \quad (7) \quad pK_{a2} \pm 1 \quad [\text{HA}] + [\text{A}] \approx c$$

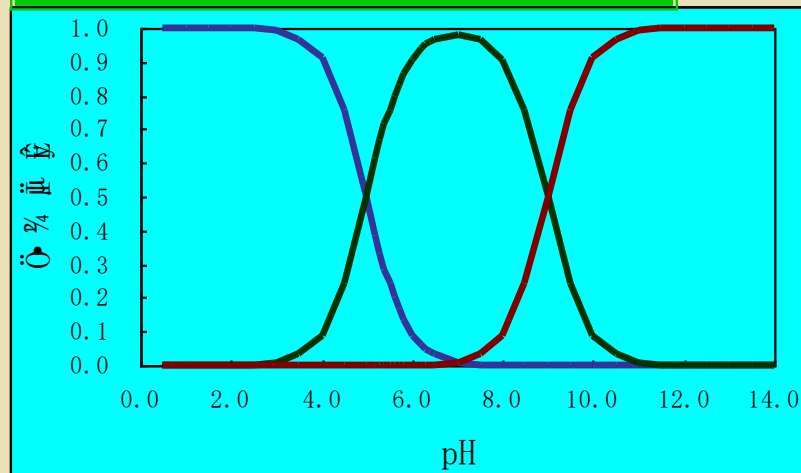
离解常数对分布分数图的影响



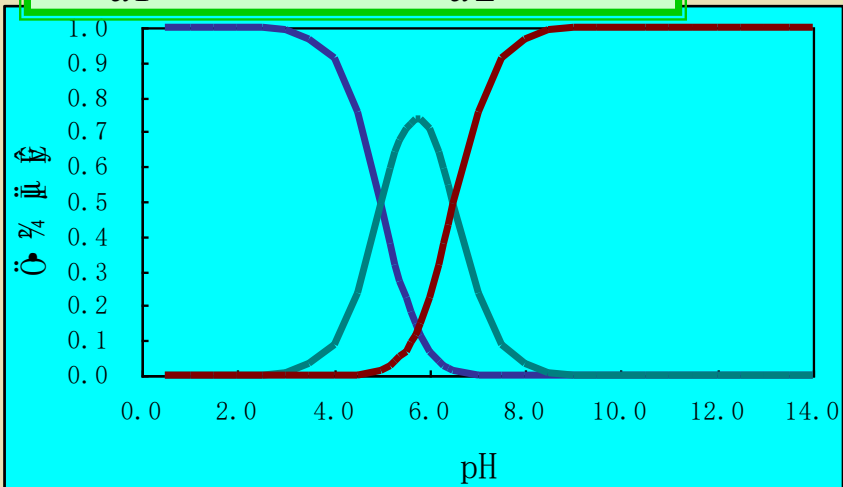
$pK_{a1} = 5.00, pK_{a2} = 10.00$



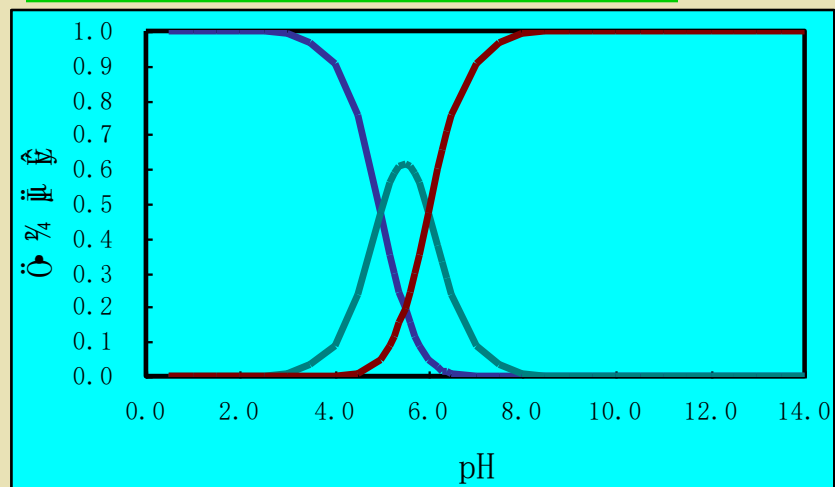
$pK_{a1} = 5.00, pK_{a2} = 9.00$



$pK_{a1} = 5.00, pK_{a2} = 6.50$



$pK_{a1} = 5.00, pK_{a2} = 6.00$



例4.3在 $pH = 2.0$ 的 KCN 的水溶液中，其主要存在形式是什么？ $pH = 6.86$ 的 H_3PO_4 中，其主要存在形式是什么？

解:(1)、据分布分数 $\delta_{HCN} = \frac{[HCN]}{c} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$

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

$\therefore K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 而 $[H^+] = 0.01$

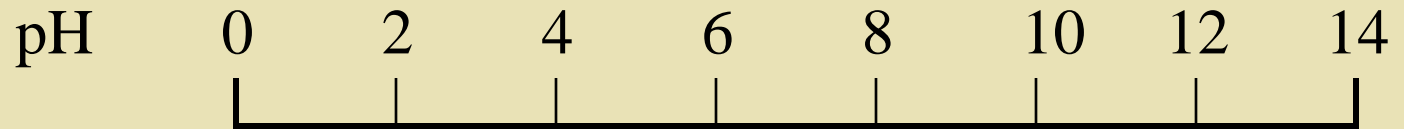
$\therefore \delta_{HCN} \gg \delta_{CN^-}$, 故其主要存在形式为 HCN 。

(2)、 H_3PO_4 的 $pK_{a1} = 2.12$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.36$,

$\therefore 6.86$ 介于 pK_{a1} 和 pK_{a2} 之间，所以存在形式主要是

$H_2PO_4^-$ 。

优势区域图



(1) HF, $pK_a = 3.17$



(2) HAc, $pK_a = 4.76$



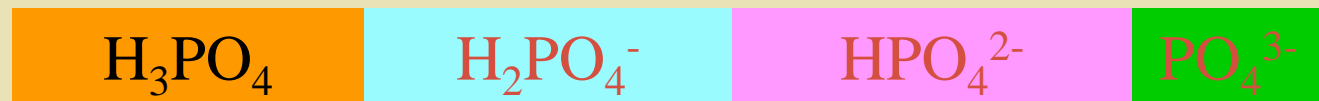
(3) NH₄⁺, $pK_a = 9.25$



(4) H₂C₂O₄, $pK_{a1} = 1.25$, $pK_{a2} = 4.29$

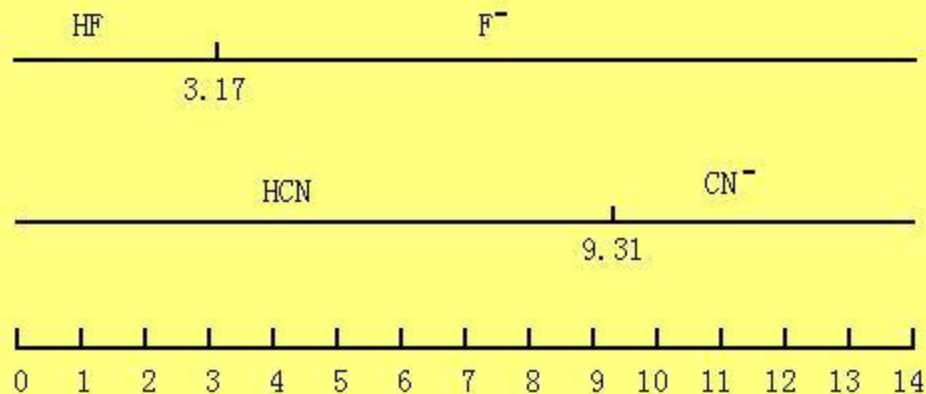


(5) H₃PO₄, $pK_{a1} = 2.16$, $pK_{a2} = 7.21$, $pK_{a3} = 12.32$



共轭酸碱对共存区





HF (pK_a=3.17)和HCN(pK_a=9.31)的优势区域图

F⁻和CN⁻常用作络合剂以掩蔽某些金属离子。由于HF远比HCN的酸性强，F⁻占优势的区域 (pH>3.17) 比CN⁻占优势的区域 (pH>9.31)宽得多，因此F⁻作为掩蔽剂应用的pH范围比CN⁻宽得多。



4-3 酸碱溶液pH值的计算

4.3.1 质子条件

$[H^+]$ 是各酸碱组分在水中发生质子传递并达成平衡时的溶液性质。因此，计算溶液的 $[H^+]$ 值，首先必须建立关于质子转移的守恒关系式，即质子条件。

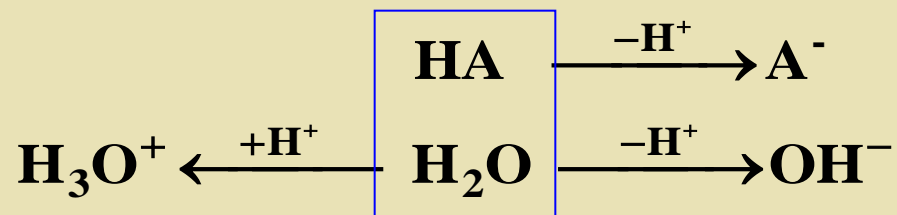
一、质子条件(PBE)的建立

1.选择溶液中大量存在并参加质子转移的物质作为参考水平。

例如：酸HA的水溶液中，大量存在并参加质子转移的只有HA和 H_2O 。因此它们就是参考水平。

2.由参考水平的半反应，分别找出它们得、失质子后的产物。

3.总的得失质子的物质的量应该相等

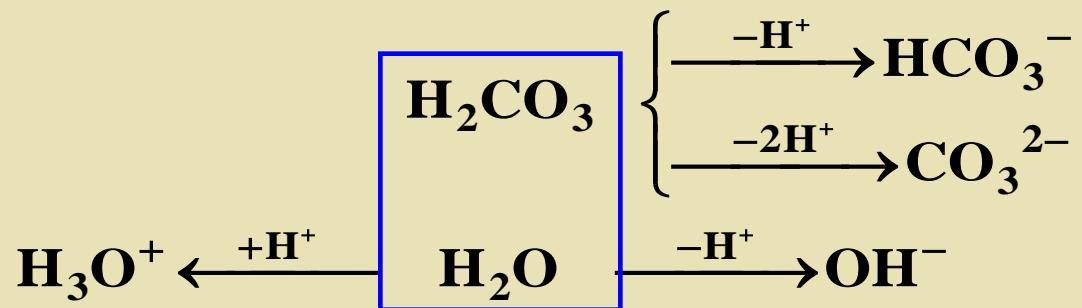


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

即：

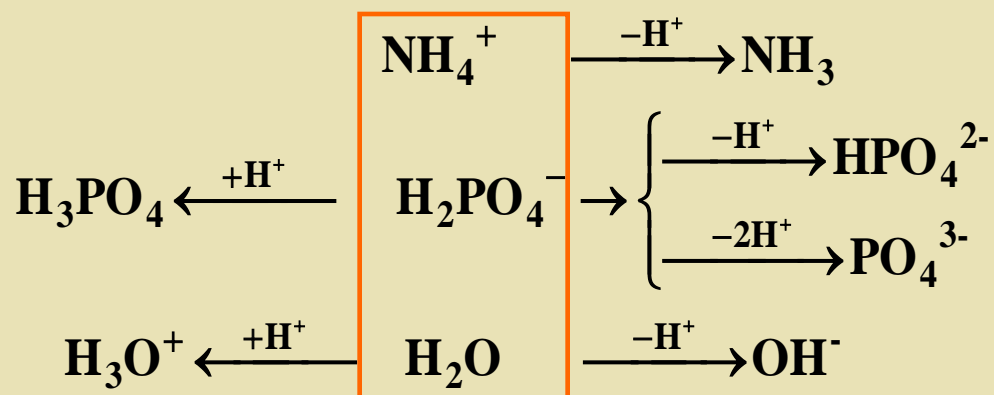
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

例4.4: 写出 H_2CO_3 水溶液的质子条件。



\therefore 质子条件为: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

例4.5: 列出 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液的质子条件。



\therefore $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

4.3.2 一元弱酸（碱）溶液pH值的计算

(一) 对于一元弱酸HA

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+] \times C_{\text{HA}}}{[\text{H}^+] + K_a}$$


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

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

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (C_{\text{HA}}K_a + K_w)[\text{H}^+] - K_aK_w = 0 \quad \text{②}$$

或

①、②两式均为计算一元弱酸的**精确公式**。



精确式 $[H^+] = \sqrt{K_a[HA] + K_w}$

简化如下:

1. $C_{HA}/K_a \geq 105$, 但 $C_{HA}K_a < 10K_w$

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

忽略弱酸离解而引起的 C_{HA} 的改变, 即 $C=[HA]$ 。

2. $C_{HA}K_a \geq 10K_w$, 但 $C_{HA}/K_a < 105$

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA}K_a} \right)$$

忽略水的离解, K_w 项不计

3. $C_{HA}/K_a \geq 105$ 且 $C_{HA}K_a \geq 10K_w$

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

忽略水和弱酸的离解, 最简式

(二) 对于一元弱碱B

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

精确式为:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{B}] + K_w} \quad \text{①}$$

$$\text{或 } [\text{OH}^-]^3 + K_b[\text{OH}^-]^2 - (c_B K_b + K_w)[\text{OH}^-] - K_b K_w = 0 \quad \text{②}$$

精确式①的简化式:

1. $c_B/K_b \geq 105$, 但 $c_B K_b < 10K_w$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_B K_b + K_w}$$

2. $c_B K_b \geq 10K_w$, 但 $c_B/K_b < 105$

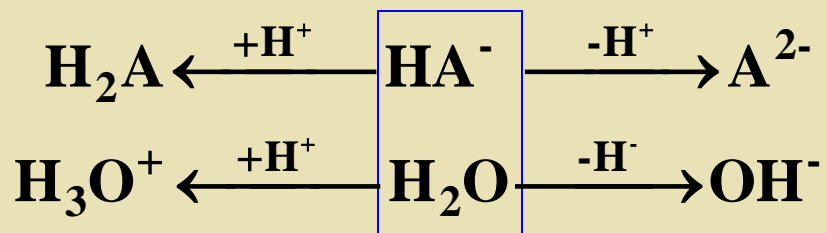
$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} \left(-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c_B K_b} \right)$$

3. $c_B/K_b \geq 105$ 且 $c_B K_b \geq 10K_w$

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

4.3.3 两性物质溶液pH值的计算

两性物质 HA^- 的质子条件:



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

以平衡常数 K_{a1} 、 K_{a2} 的表达式代入上式, 得

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}} + [\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{整理得: } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}} \quad (\text{精确式})$$

两性物质——在溶液中既起碱的作用, 又起酸的作用的物质。

对精确式的简化

1.通常HA-的酸性和碱性都较弱，所以 $[HA^-] \approx c$,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(cK_{a2} + K_w)}{c + K_{a1}}} \quad \text{①}$$

2.如果①式中 $cK_{a2} \geq 10K_w$ ，则按下式计算的误差 $\leq 5\%$ 。

$$[H^+] = \sqrt{\frac{cK_{a1}K_{a2}}{c + K_{a1}}} \quad \text{②}$$

3.如果②式中 $c/K_{a1} \geq 10$ ，则

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{最简式})$$

以上公式也适用于弱酸和弱碱形成的盐类，如 NH_4Ac 、 NH_4CN 等。

4.3.4 其他酸碱溶液pH的计算

二元弱酸pH计算

(a) 当 $cK_{a1} \geq 10K_w, 2K_{a2} / [H^+] \ll 1$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}[H_2A]}$$

(b) 当 $cK_{a1} \geq 10K_w, c / K_{a1} \geq 105, 2K_{a2} / [H^+] \ll 1$

$$[H^+] = \sqrt{cK_{a1}}$$

缓冲溶液的pH计算

当 $c_{HA} \gg [OH^-] - [H^+]$, 且 $c_A \gg [H^+] - [OH^-]$,

最简式:

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

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_A}{c_{HA}}$$

例4.6 10.0mL 0.200mol/L的HAc溶液与5.5mL 0.200mol/L的NaOH溶液混合。求该混合液的pH值(已知 $pK_a=4.74$)。


解:

加入NaOH后产生的 Ac^- 和剩余的HAc浓度分别为:

$$c_{Ac^-} = \frac{0.200 \times 5.5 \times 10^{-3}}{0.0100 + 0.0055} = \frac{1.1 \times 10^{-3}}{0.0155} = 0.071 \text{ mol/L}$$

$$c_{HAc} = \frac{(0.2 \times 10 - 0.2 \times 5.5) \times 10^{-3}}{0.0100 + 0.0055} = \frac{0.9 \times 10^{-3}}{0.0155} = 0.058 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{由 } pH &= pK_a + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \\ &= 4.74 + \lg \frac{0.071}{0.058} \\ &= 4.83 \end{aligned}$$



例4.7 $NH_3 - NH_4Cl$ 混合溶液中, NH_3 的浓度为 $0.8mol \cdot L^{-1}$, NH_4Cl 的浓度为 $0.9mol \cdot L^{-1}$, 求该混合液的 pH ?

解: 查表得 NH_3 的 $pK_b = 4.74$, 则 $pK_a = 14 - 4.74 = 9.26$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_b}{c_a} = 9.26 + \lg \frac{0.8}{0.9} = 9.21$$

缓冲溶液的作用和缓冲范围

对溶液的酸度起稳定作用：

- ①能对加入的少量酸或碱液起缓冲作用；
- ②能对溶液中化学反应产生或消耗的少量酸（碱）起缓冲作用；
- ③能缓冲因稀释引起的溶液酸度变化。

当缓冲溶液的浓度较高，溶液中共轭酸碱的浓度比较接近，即

$$c_{HA} : c_A \approx 1$$

的缓冲溶液缓冲能力最大。

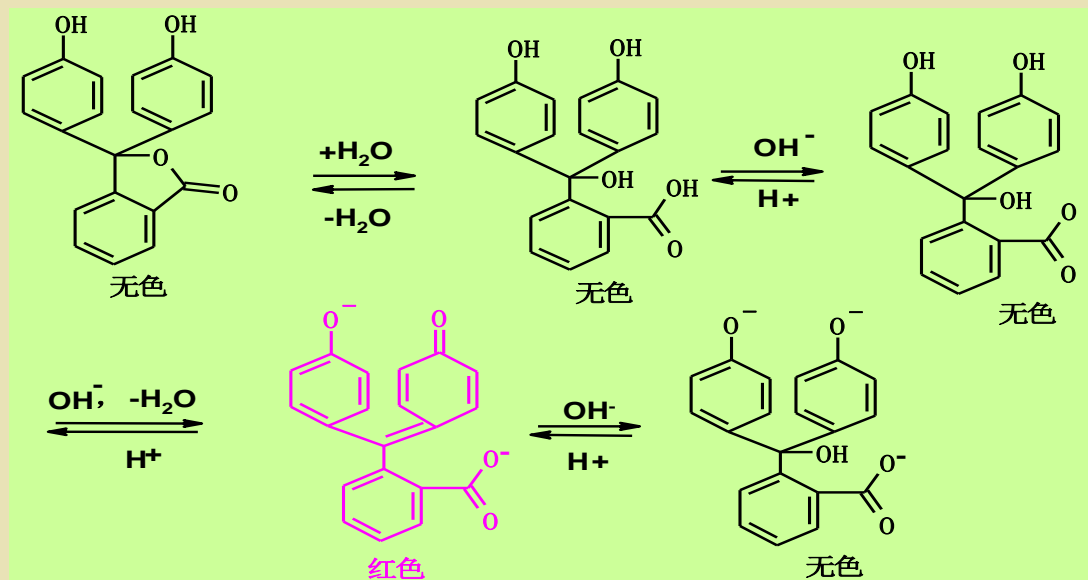
缓冲溶液的缓冲范围： $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$



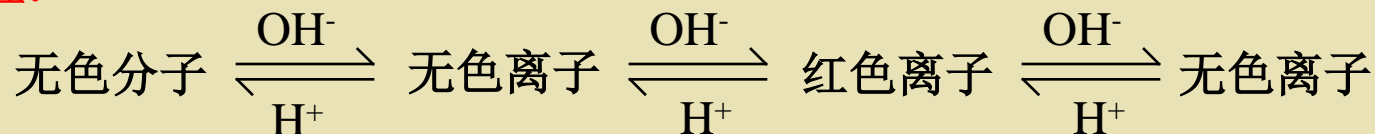
4-4 酸碱滴定终点的指示方法

4.4.1 指示剂法

1. 指示剂变色的本质



可逆过程:

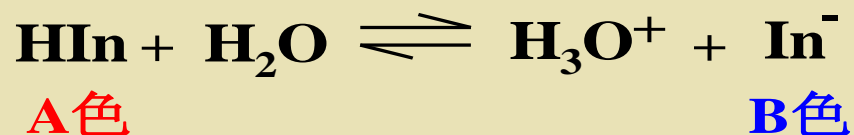


$\text{pK}_{\text{a}_2}=9.1$

酸碱指示剂本身是弱酸或弱碱;

酸度变化 \rightarrow 分子结构变化 \rightarrow 溶液颜色变化。

2.指示剂的酸碱平衡、理论变色范围和变色点



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

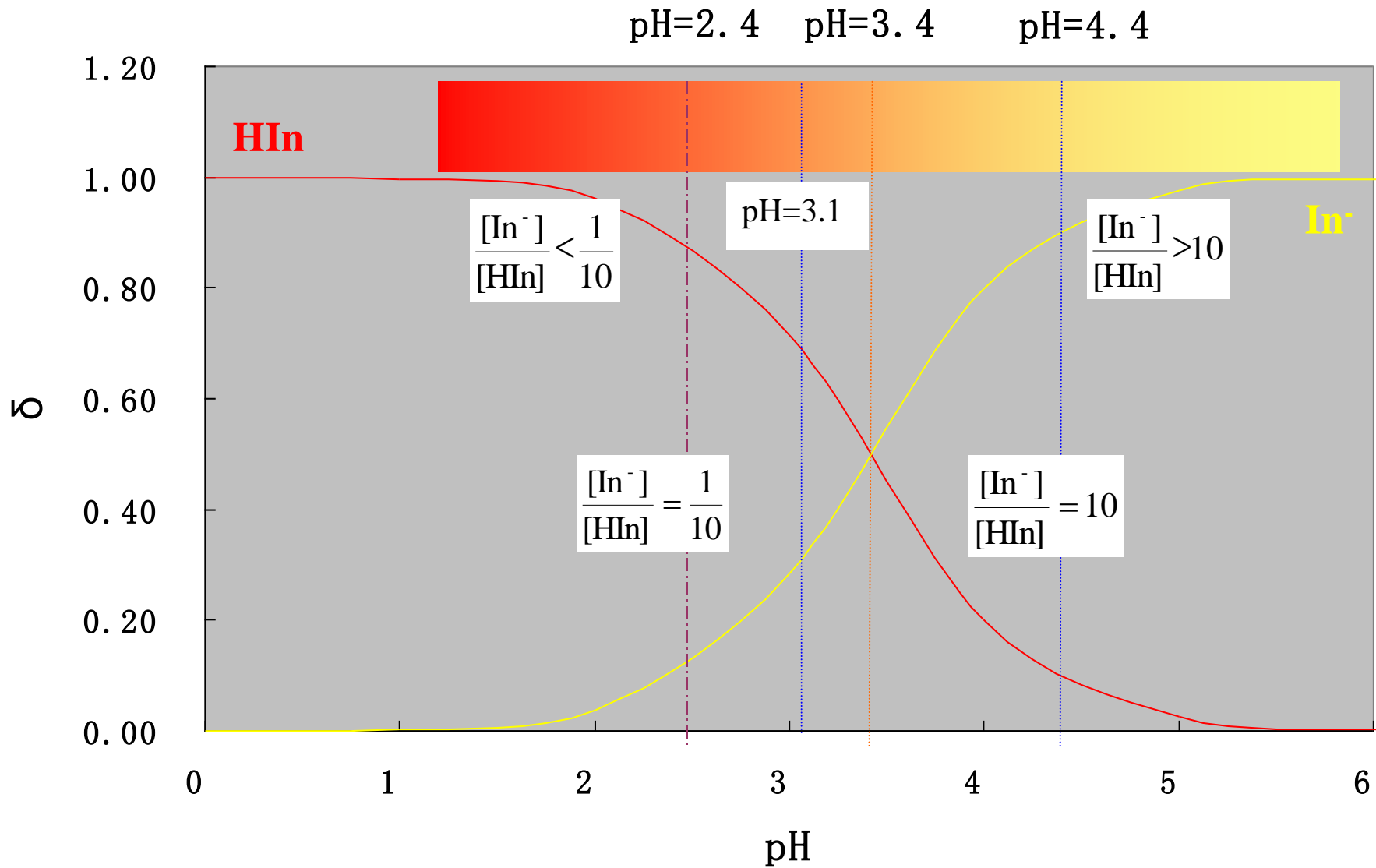
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

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

理论变色范围: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

变色点: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$

例如, 甲基橙的 $\text{p}K_{\text{HIn}} = 3.40$, **HIn为红色**, **In⁻为黄色**。
它的变色范围: $\text{pH} = 3.40 \pm 1$, 变色点: $\text{pH} = 3.40$ 。



甲基橙的分布曲线

表4.1几种常用酸碱指示剂的变色范围

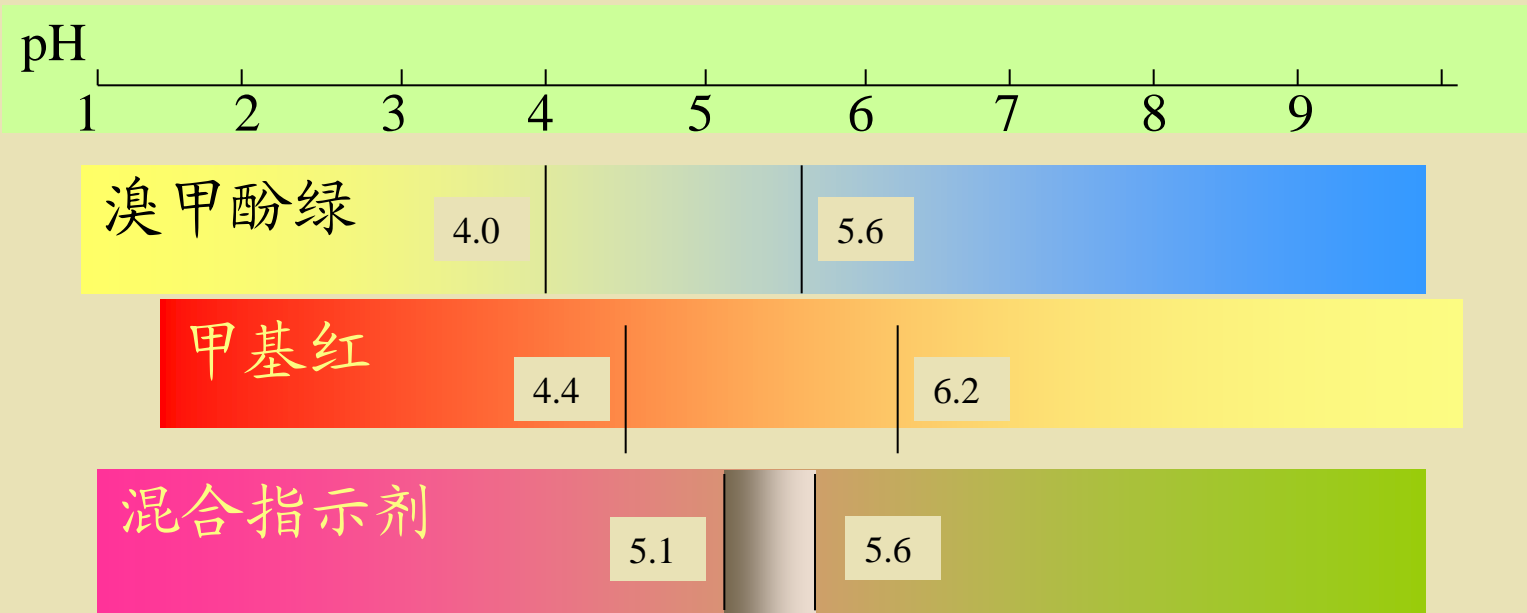
指示剂	变色范围pH	颜色变化	pK_{HI_n}
百里酚蓝	1.2~2.8	红~黄	1.7
甲基黄	2.9~4.0	红~黄	3.3
甲基橙	3.1~4.4	红~黄	3.4
溴酚蓝	3.0~4.6	黄~紫	4.1
溴甲酚绿	4.0~5.6	黄~蓝	4.9
甲基红	4.4~6.2	红~黄	5.0
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄~蓝	7.3
中性红	6.8~8.0	红~黄橙	7.4
苯酚红	6.8~8.4	黄~红	8.0
酚酞	8.0~10.0	无~红	9.1
百里酚蓝	8.0~9.6	黄~蓝	8.9
百里酚酞	9.4~10.6	无~蓝	10.0

综上所述得到如下结论

1. 每种指示剂有一定的变色范围，但这个范围的pH不一定在7附近。理论上则是在 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HI}n} \pm 1$ 范围内。
2. 在变色范围内，指示剂的颜色呈渐变的过渡色。
3. 指示剂的实际变色范围，一般都大于1个pH单位，而又小于2个pH单位。

3.混合指示剂

由两种或两种以上的指示剂混合而成；或由一种惰性染料和至少一种指示剂混合而成的指示剂。



混合指示剂利用了多种指示剂间的颜色互补作用，使变色范围变窄，色变更敏锐。



4.指示剂的用量应当控制，不宜多加。

(1) 指示剂通常是弱酸或弱碱，滴定过程中要消耗一定的滴定剂或被测成分。

(2) 双色指示剂的用量，影响指示剂变色的敏锐程度。适当少用，可使变色更加敏锐。

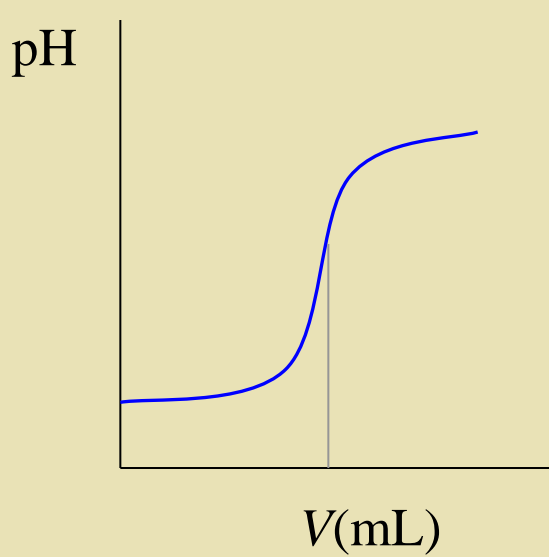
(3) 单色指示剂的用量影响指示剂的变色范围。

4.4.2 电位滴定法

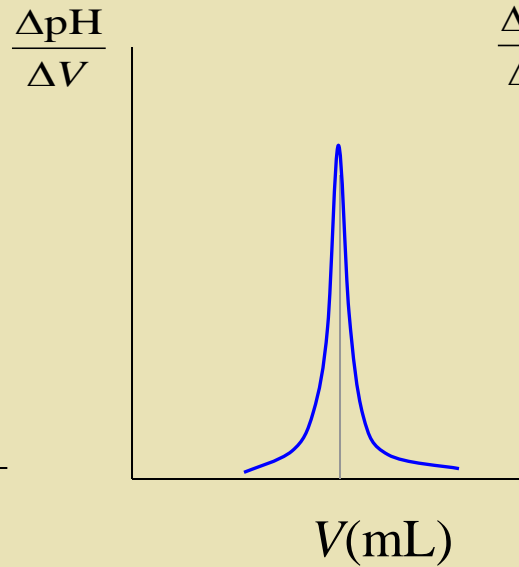
优点: 可用于较弱酸 $K_a < 10^{-7}$, 弱碱 $K_b < 10^{-7}$ 的滴定;
可用于有色溶液的滴定;

工作原理: 以pH玻璃电极为指示电极, 甘汞电极为参比电极, 用电位计测量滴定过程中溶液的pH的变化, 利用滴定剂消耗的体积 V 和测量到的pH作曲线, 求出滴定终点。

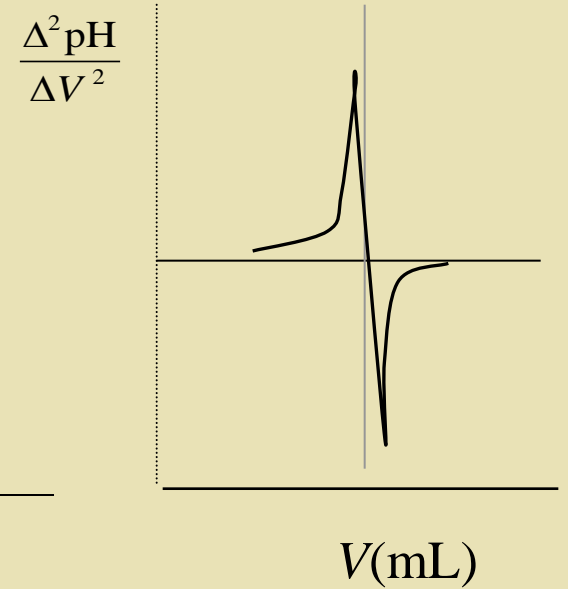
几种电位滴定曲线



S型滴定曲线



一阶导数滴定曲线



二阶导数滴定曲线



4-5 一元酸碱的滴定

4.5.1 强酸强碱滴定

例4.8: 用 $0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl。

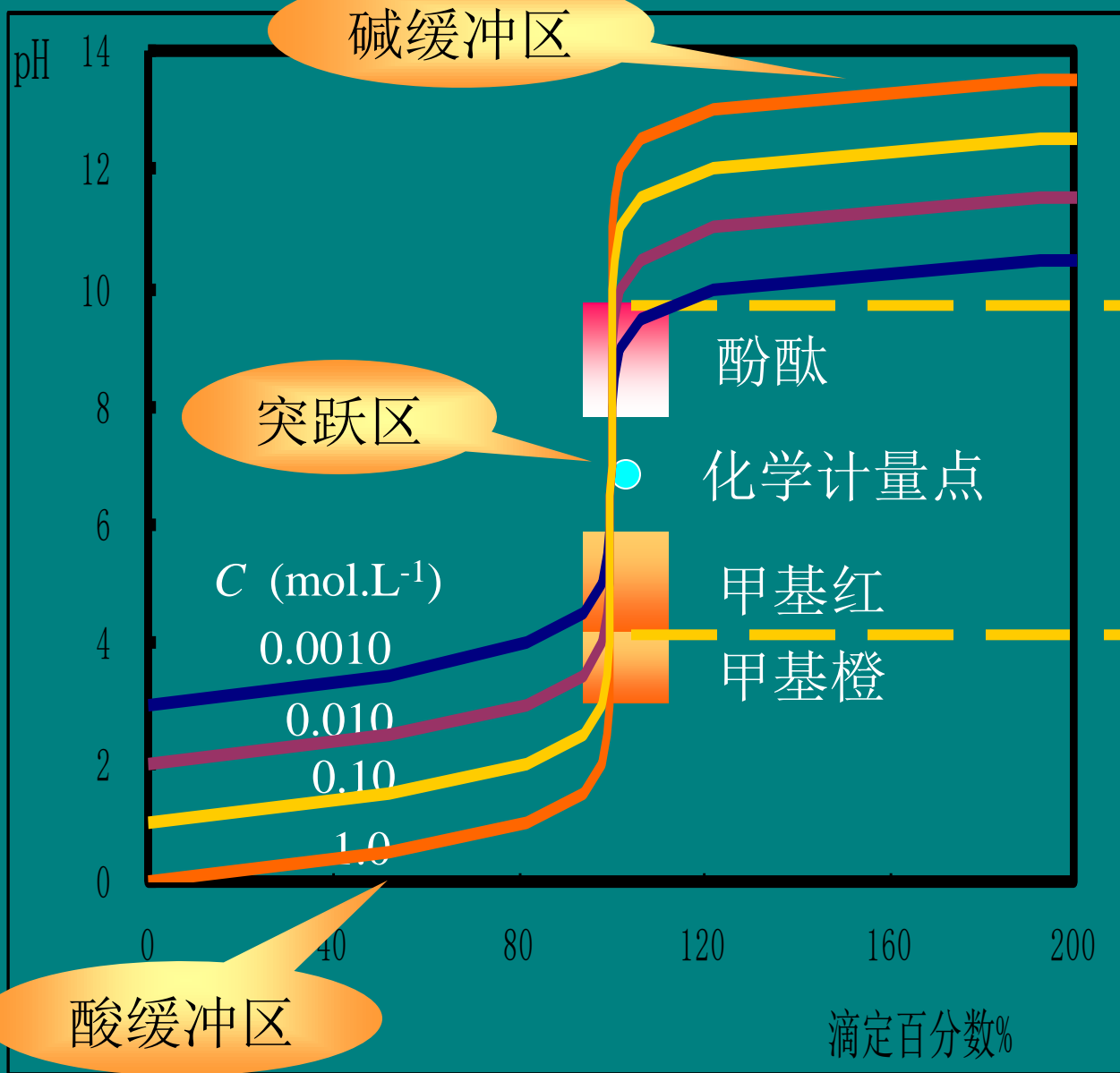
滴定反应



设滴定过程中，溶液中剩余的强酸浓度为 $a \text{ mol.L}^{-1}$ ，过量的强碱浓度为 $b \text{ mol.L}^{-1}$ 。

滴定阶段	PBE	$[\text{H}^+]$ 计算式
滴定前	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + a$	$[\text{H}^+] = a$
化学计量点前	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + a$	$[\text{H}^+] = a$
化学计量点	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$\text{pH} = 7.00$
化学计量点后	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + b$	$[\text{OH}^-] = b$

强碱滴定强酸



+0.1%

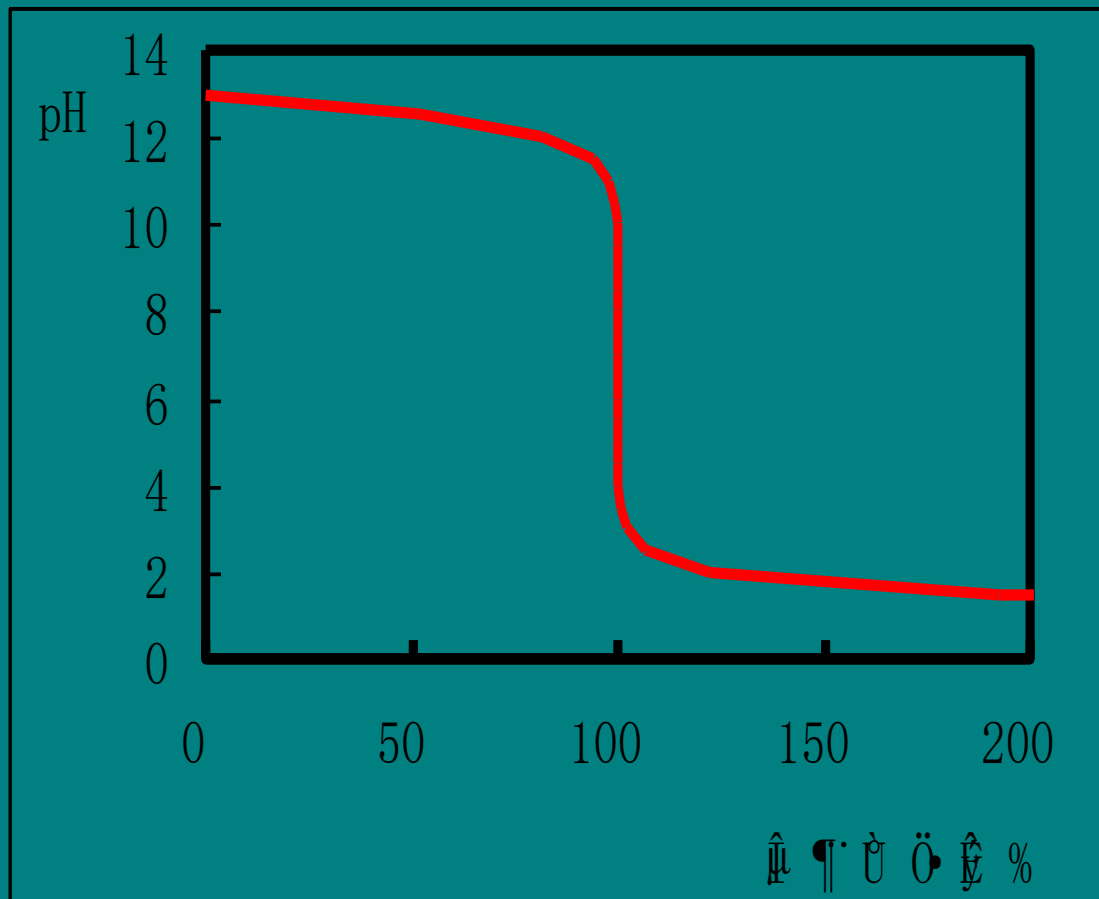
滴定突跃

-0.1%

V(NaOH)	中和 %	pH
0.00	0.00	1.00
18.00	90.00	2.30
19.80	99.00	3.30
19.98	99.90	4.30
20.00	100.0	7.00
20.02	100.1	9.70

强酸滴定强碱

用 $0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH 。



4.5.2 强碱滴定弱酸

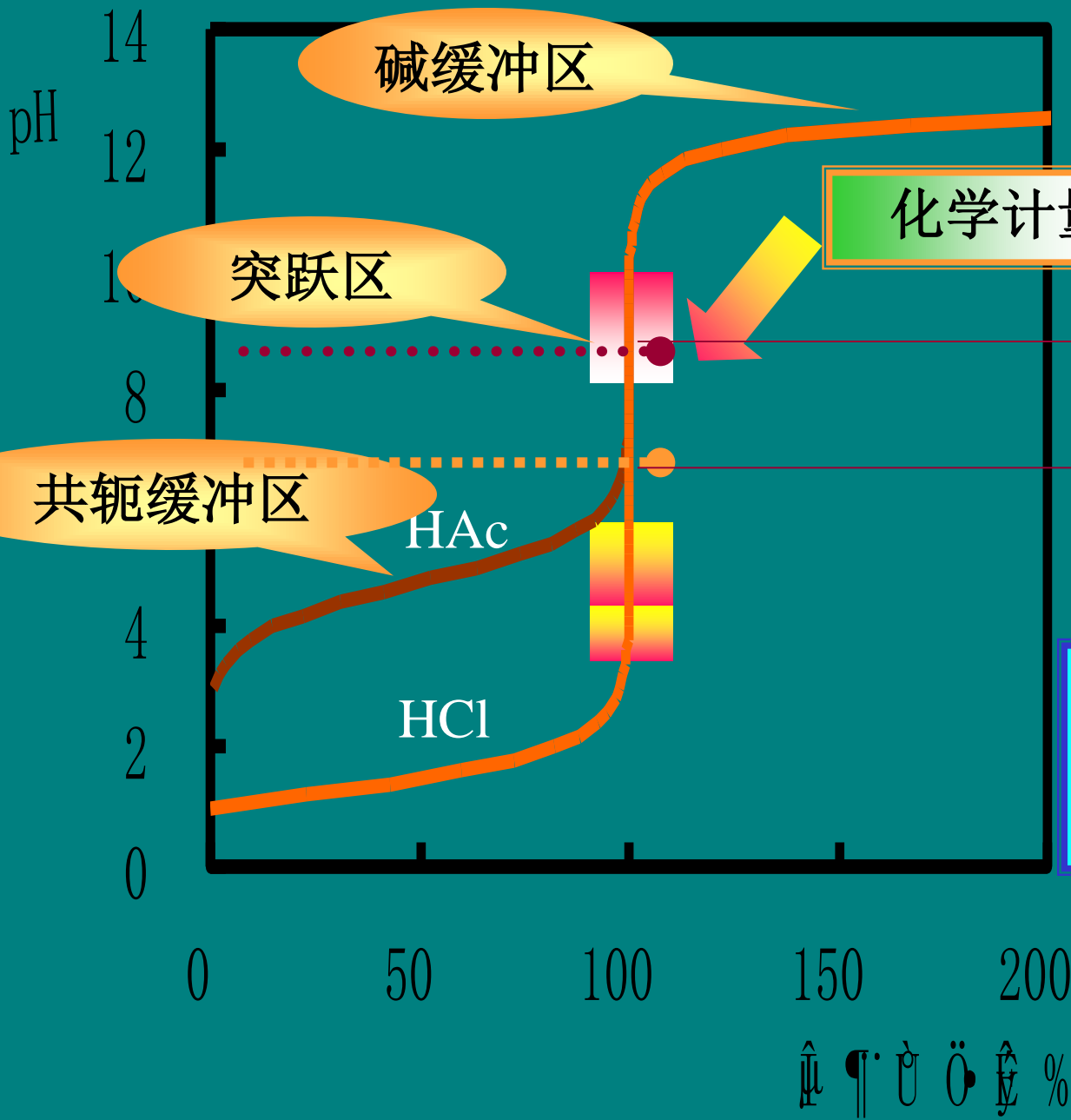
例4.9：用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 20.00 mL 初始浓度 Ca° 为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的弱酸HA。

滴定反应



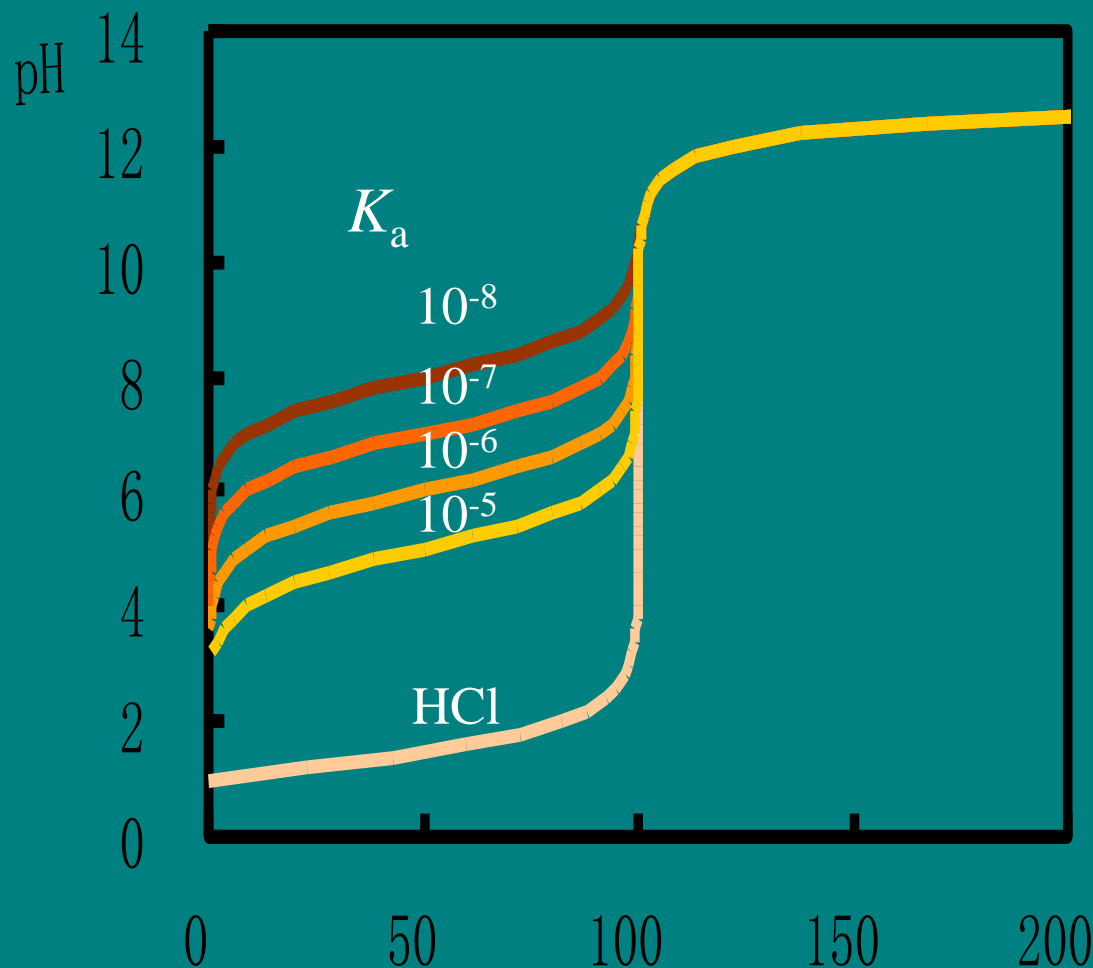
设滴定过程中，溶液中剩余的弱酸浓度为 $C_a \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，生成的共轭碱浓度为 $C_b \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，过量的强碱浓度为 $b \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

滴定阶段	体系	PBE	$[\text{H}^+]$ 计算式
滴定前	HA	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}]$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a^\circ}$
化学计量点前	HA-A ⁻	$[\text{H}^+] + C_b = [\text{OH}^-] + [\text{A}]$	$[\text{H}^+] = K_a C_a / C_b$
化学计量点	A ⁻	$[\text{H}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{b,\text{sp}}}$
化学计量点后	A ⁻ +OH ⁻	$[\text{H}^+] + b + [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$	$[\text{OH}^-] = b$



0.1000 mol.L⁻¹ NaOH 滴定同浓度、不同强度的酸

可行性判断



目测终点准确滴定的可行性判断： $cK_a \geq 10^{-8}$

$E_t\%$ \ K_a	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
	pH		
-0.20	8.68	9.56	10.25
-0.10	8.93	9.70	10.30
0.0	9.35	9.85	10.35
0.1	9.77	10.00	10.40
0.2	10.02	10.14	10.44
滴定突跃(0.1)	0.84	0.30	0.10
滴定突跃(0.2)	1.34	0.58	0.19

4.5.3 强酸滴定弱碱

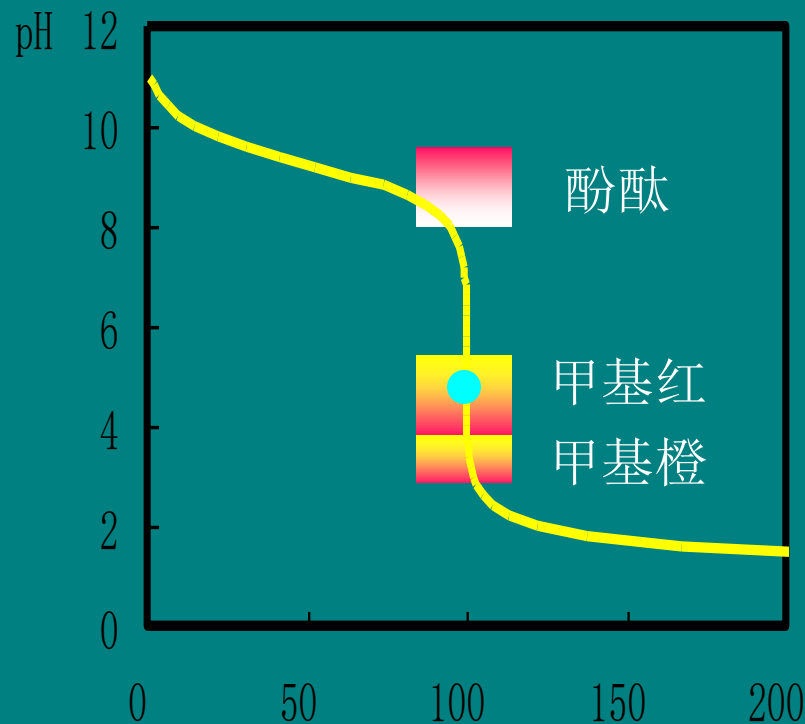
滴定反应



$$(1) [H^{+}]_{sp} = \sqrt{K_a C_{a,sp}}$$

(2) 化学计量点落在酸性介质。pH < 7

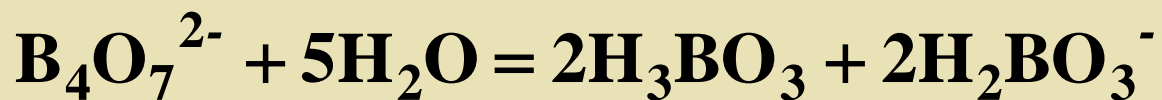
(3) 强酸滴定弱碱，只可用在酸性介质变色的指示剂。



例4.10 计算0.1000mol/L HCl滴定0.05000mol/L

Na₂B₄O₇溶液时，化学计量点的pH，并选择指示剂。

解：硼砂(Na₂B₄O₇) 在水中发生如下反应：

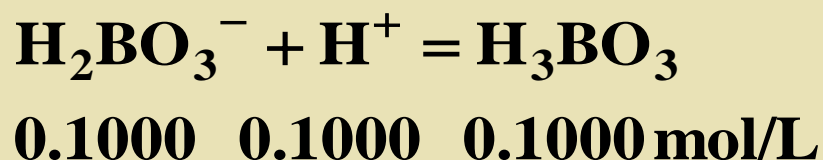


0.0500 0.1000 0.1000 mol/L

因为 H_3BO_3 的 $\text{p}K_a=9.24$, $K_a C < 10^{-8}$, 所以不能直接滴定。

但是 H_2BO_3^- 的 $\text{p}K_b=4.76$, $K_b C > 10^{-8}$ 则是一个可以直接滴定的弱碱。

因此采用 0.1000mol/L HCl 滴定后者。滴定反应为:



考虑溶液中原有 0.1000mol/L H_3BO_3 , 加上滴定产生的 0.1000mol/L H_3BO_3 , 以及化学计量点时溶液体积扩大了一倍, 所以

$$C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = (0.1000 + 0.1000) / 2 = 0.1000 \text{ mol/L} .$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.1000 \times 10^{-9.24}} = 10^{-5.12}$$

$\text{pH} = 5.12$, 选择甲基红 (4.4 ~ 6.2, 5.0) 为指示剂。



4-6 多元酸、混合酸和 多元碱的测定

4.6.1 多元酸（碱）滴定



1、滴定的可行性判断（包括能否分步滴定的判断）；

2、化学计量点 pH_{sp} 的计算；

3、指示剂的选择。

二元酸滴定的可行性判断



用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定同浓度、不同强度的二元酸。

第一突跃大
第二突跃小

K_{a1}, K_{a2}

$10^{-2}, 10^{-9}$

$10^{-2}, 10^{-7}$

$10^{-2}, 10^{-5}$

第一突跃较大
第二突跃较大

第一突跃小
第二突跃大

$cK_{a1} \geq 10^{-9}, cK_{a2} \geq 10^{-9},$
 $K_{a1} / K_{a2} \leq 10^4$

可准确滴定至 A^{2-}
的大小与 $\Delta\text{p}K$ 有关。

$K_{a1} / K_{a2} > 10^4$

分步滴定至 HA^- 和 A^{2-}

$cK_{a1} \geq 10^{-9}, cK_{a2} < 10^{-9},$
 $K_{a1} / K_{a2} > 10^4$

可准确滴定至 HA^-

结论:

对二元酸滴定:



判断能否准确滴定, 根据: $c_0 K_1 \geq 10^{-9}$

判断能否准确分步滴定, 根据: $K_1/K_2 > 10^4$

化学计量点 pH_{sp} 计算

用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 ,

H_3PO_4 $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.12$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.20$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 12.36$

第一化学计量点 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

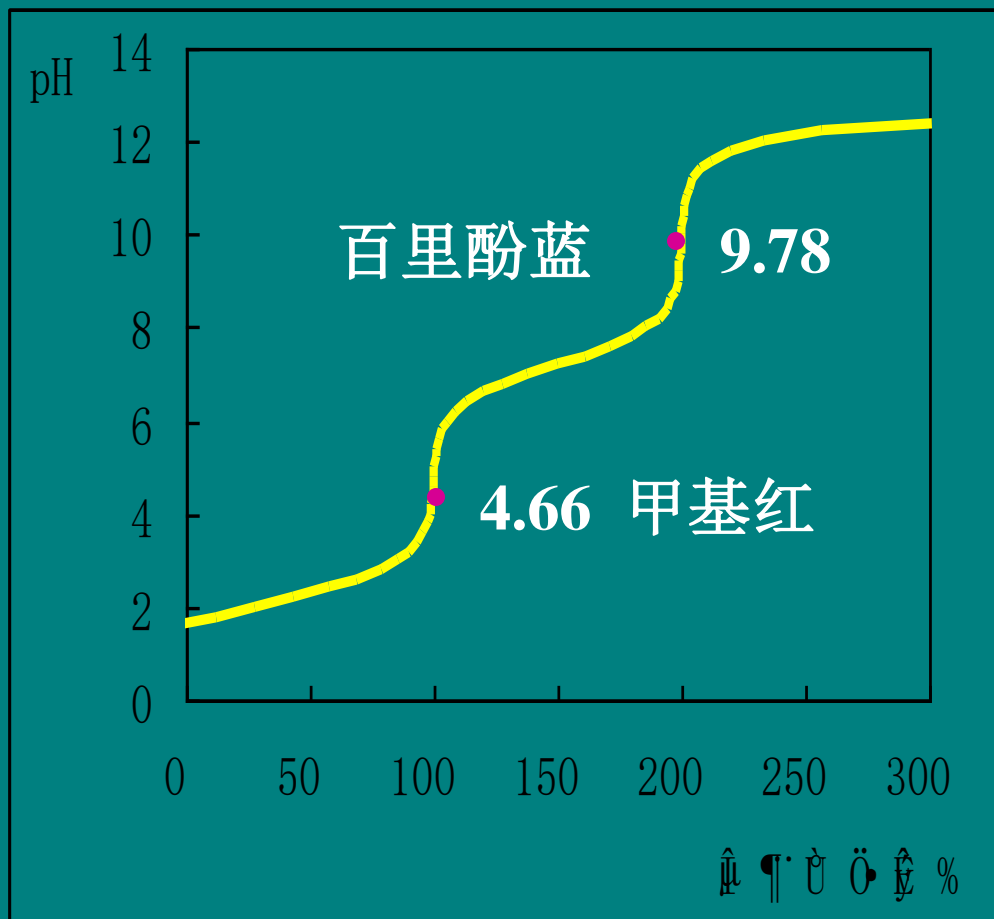
体系: H_2PO_4^- , 为两性物质 计算 $\text{pH} = 4.66$

第二化学计量点 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

体系: HPO_4^{2-} , 为两性物质 计算 $\text{pH} = 9.78$

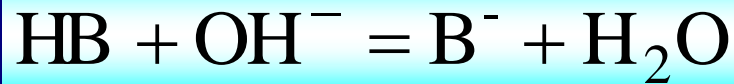
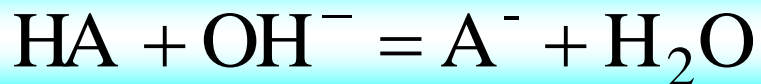
指示剂的选择

用 $0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH滴定 $0.1000 \text{ mol.L}^{-1}$ H_3PO_4 ,



4.6.2 混合酸的滴定

NaOH 滴定弱酸 HA 和 HB, $C_{\text{HA}}, C_{\text{HB}}, K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}}$



$$(1) C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} \geq 10^{-9}, \quad C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} / C_{\text{HB}}K_{\text{HB}} > 10^4$$

滴定至第一化学计量点, 体系: $\text{A}^- - \text{HB}$, 为两性物质

$$(2) C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} \geq 10^{-9}, \quad C_{\text{HB}}K_{\text{HB}} \geq 10^{-9},$$

$$C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} / C_{\text{HB}}K_{\text{HB}} \leq 10^4$$

滴定至第二化学计量点, 体系: $\text{A}^- - \text{B}^-$, 为混合碱

化学计量点pH值的计算

$$(3) C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} \geq 10^{-9}, \quad C_{\text{HB}}K_{\text{HB}} \geq 10^{-9},$$

$$C_{\text{HA}}K_{\text{HA}} / C_{\text{HB}}K_{\text{HB}} > 10^4$$

可分别滴定HA 和 HB。

判断能否准确滴定，根据：

$$c_i K_i \geq 10^{-9}$$

判断能否准确分步滴定，根据：

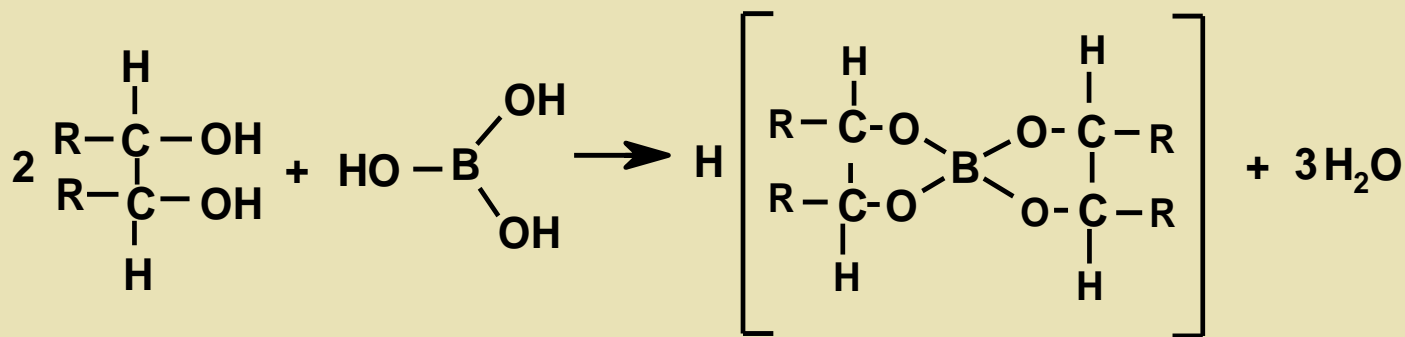
$$c_i K_i / c_j K_j > 10^4$$



4-7 酸碱滴定法应用示例

一、硼酸的测定

H_3BO_3 是一元弱酸, $K_a=10^{-9.24}$, 由于酸性很弱, 难以满足 $K_a C \geq 10^{-8}$, 所以不能直接滴定。但是通过它与多元醇形成的配合酸 ($K_a \approx 10^{-6}$), 便可进行直接测定。



化学计量点时:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_b \times K_b} = \sqrt{0.05 \times 10^{-8}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

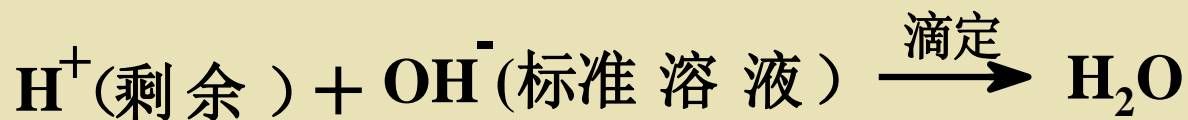
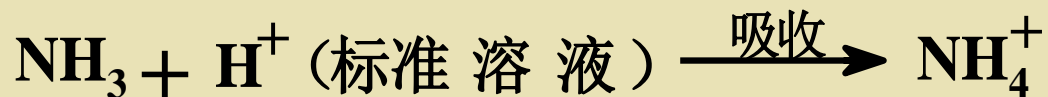
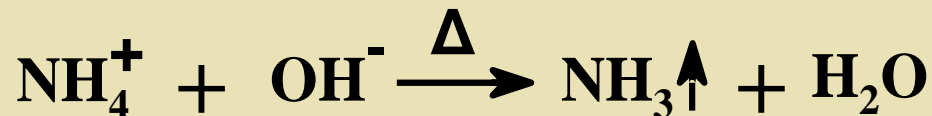
$$\text{pH} = 9.3$$

选择酚酞为指示剂。

二、铵盐的测定

1. 碱蒸馏，盐酸标准溶液吸收法。

方法原理：

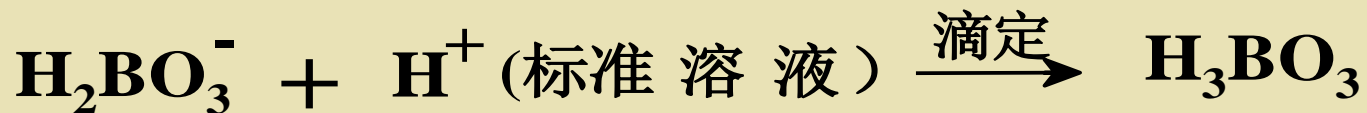
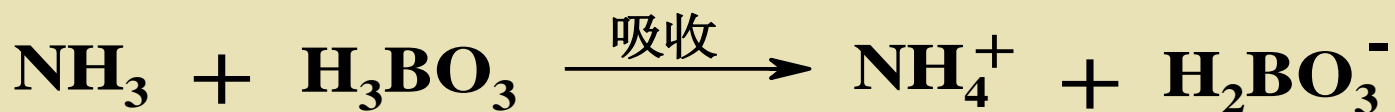
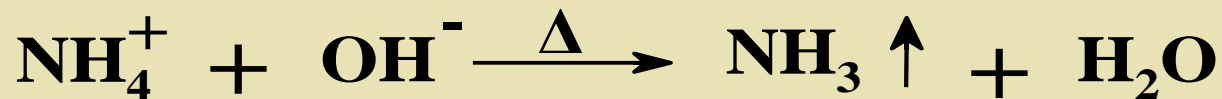


计量点为 NH_4Cl 溶液， $\text{pH} \approx 5$ ，应选用甲基红为指示剂。

$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_3} = n'_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl总}} - n_{\text{NaOH}}$$

2.碱蒸馏，硼酸吸收法。

方法原理:



计量点为 H_3BO_3 溶液， $\text{pH} \approx 5$ ，选择甲基红为指示剂。

$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_3} = n_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = n_{\text{HCl}}$$

3. 甲醛法

方法原理：铵离子 ($K_a=5.5 \times 10^{-10}$) 与甲醛反应形成六亚甲基四铵盐 ($K_a=7.1 \times 10^{-6}$)，从而使直接滴定能够进行。

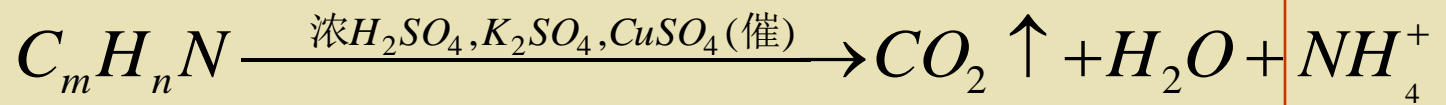


$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

形成的六亚甲基四铵盐，通常是采用返滴定法测定，即加过量的氢氧化钠标准溶液，然后以酚酞作为指示剂，用盐酸标准溶液滴定。

三、克氏(Kjeldahl)定氮法

对于含氮的有机物质（如面粉、谷物、肥料、生物碱、肉类中的蛋白质、土壤、饲料以及合成药等）常通过克氏法测定氮含量，以确定其氨基态氮或蛋白质的含量。

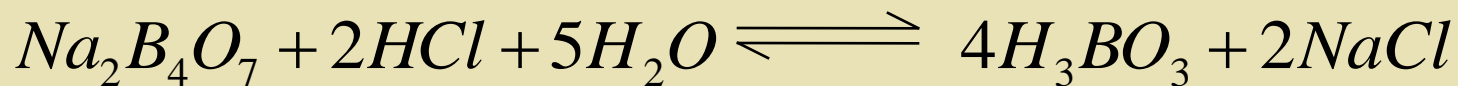




4-8 酸碱标准溶液的配制和标定


4.8.1 HCl标准溶液

基准物：无水 Na_2CO_3 ，硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



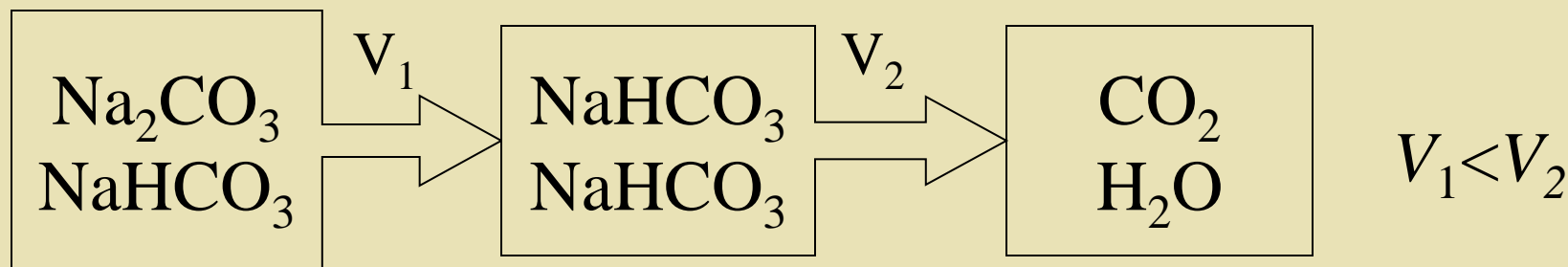
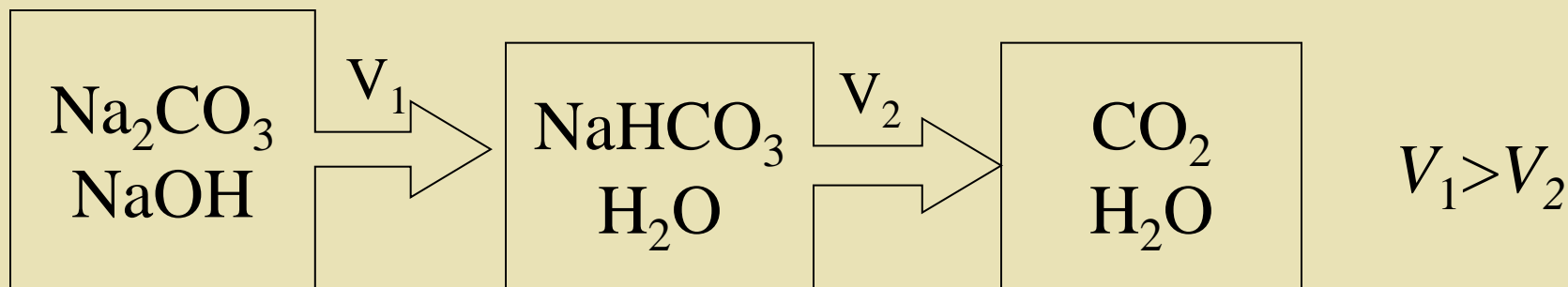
4.8.2 NaOH标准溶液

基准物： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， KHC_2O_4 ，
苯甲酸，邻苯二甲酸氢钾



4-9 酸碱滴定结果计算示例

例4.11 称取混合碱(Na_2CO_3 和 NaOH 或 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合物)试样1.200g, 溶于水, 用0.5000mol/L HCl溶液滴定至酚酞褪色, 用去30.00mL。然后加入甲基橙, 继续滴加HCl溶液至呈现橙色, 又用去5.00mL。试样中含有何种组分? 其百分含量各为多少?



解:

由上述分析可知, 题目所给的混合碱的成分为NaOH和Na₂CO₃, 设NaOH的含量为x%, Na₂CO₃的含量为y%, 则

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

$$2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

$$x = \frac{0.5000 \times (30.00 - 5.00) \times 10^{-3} \times 40.01}{1.200} \times 100\%$$

$$= 41.68\%$$

$$y = \frac{0.5000 \times 5.00 \times 10^{-3} \times 106.0}{1.200} \times 100\%$$

$$= 22.08\%$$



4-10 非水滴定的应用