



普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材



河南省“十四五”普通高等教育规划教材

全国高等农业院校优秀教材

河南省优秀教材（高等教育类）

分析化学

第三版

范彩玲 主编



首批全国优秀出版社



中国农业出版社

普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材(NY-1-0042)

河南省“十四五”普通高等教育规划教材

全国高等农业院校优秀教材

河南省优秀教材(高等教育类)

分 析 化 学

第三版

范彩玲 主编

中国农业出版社
北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育农业农农村部“十四五”规划教材，河南省“十四五”普通高等教育规划教材，全国高等农业院校优秀教材，河南省优秀教材。

本书按照高等农业院校分析化学教学大纲，综合中华农业科教基金教材建设研究项目“线上线下混合教学模式下化学公共基础课教材建设研究”(NKJ202102002)和河南省高等教育教学改革研究与实践项目“智慧教学背景下农业院校理化基础课程软件资源开发与利用”(2021SJGLX349)的研究成果编写而成。全书共12章，主要包括定量分析误差和分析数据的处理、四大滴定分析方法(酸碱滴定、配位滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定)、吸光光度法、电位分析法、常用的分离和富集方法、色谱分析法以及几种现代仪器分析方法等内容。

本书注重现代信息技术与教育教学的深度融合，通过扫描书中二维码即可直观地观察滴定曲线的绘制，同时获得化学计量点和滴定突跃范围等滴定分析教学中重要的知识点内容，阅读与章节知识有关的拓展学习资料，便于线上线下混合式教学方式的改革。

本书可作为高等农业院校分析化学教学用书，也可作为科研、生产部门相关专业人员的参考用书。

第三版编审人员名单

主 编 范彩玲

副主编 马传利 宛新生 段云青

编 者 (按姓氏笔画排序)

卜路霞(天津农学院)

马传利(青岛农业大学)

白海鑫(河南农业大学)

李 伟(河南农业大学)

范彩玲(河南农业大学)

周映霞(河南农业大学)

宛新生(河南农业大学)

段云青(山西农业大学)

审 稿 刘绣华(河南大学)



为了全面落实习近平新时代中国特色社会主义思想进课程教材，培养德智体美劳全面发展的社会主义建设者和接班人，充分发挥教材在提高农业人才培养质量中的基础性作用，本书编写组决定对第二版《分析化学》进行修订。

此次修订以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导，全面贯彻党的教育方针，落实立德树人根本任务，坚持正确的政治方向和价值导向，认真落实课程思政要求，将思政教育与专业教育有机融合于教材中。修订过程中，首先，我们坚持以全面提高教材质量为重点，按照专家组审定的高等农业院校分析化学教学大纲，体现纸质教材和数字化教学资源一体化设计的先进理念，以二维码的方式有机融入了化学史、化学家、酸碱理论等拓展学习资料，努力打造专业、课程、教材建设的新形态；其次，根据线上教学和线上线下混合式教学的特点，并结合中华农业科教基金教材建设研究项目“线上线下混合教学模式化学公共基础课教材建设研究”(NKJ202102002)和河南省高等教育教学改革研究与实践项目“智慧教学背景下农业院校理化基础课程软件资源开发与利用”(2021SJGLX349)的研究成果，以及农、林等学科特点进行编写。

具体修订工作有以下几个方面：

1. 强调育人作用：课程教材润物无声地体现了习近平新时代中国特色社会主义思想所蕴涵的马克思主义思想方法，培养学生的创新意识和科学品质。例如四种滴定分析方法之间既有共性又有不同点的辩证唯物主义观。因此，在教材修订中，我们增加了常见滴定分析类型的化学计量点和突跃范围的计算通式，更好地体现分析化学中的哲学规律。通过一些具体实例，强化农业样品的测定内容，体现农林院校特色，更好地服务于新时代农业人才培养和国家科教兴国战略。

2. 增加教材数字化内容：为了贯彻党的二十大报告中“推进教育数字化”的精神实质，本书增加了二维码标识内容，将纸质教材与网络数字资源深度融合，使用二维码“扫一扫”数字技术，可以满足学生多样化与便捷化的线上学习要求，更加有利于教师进行线上线下混合式教学方式的改革。读者可以通过扫描知识点旁的二维码阅读或观看与章节知识点有关的化学家、化学史、滴定分析思维导图及视频资源等拓展学习资料，便于教师辅助教学和学生自主学习。

3. 开发应用 GUI 滴定分析学习软件：将 Python 编程技术与滴定分析教学深度融合，设计开发了简洁的图形用户界面(graphical user interface, GUI)滴定分析学习软件(该软件界面友好，操作简单。目前四套滴定分析学习软件均申请并获批国家版权局计算机软件著作权)。扫描本教材中二维码即可直观地观察各类滴定曲线的动态绘制过程，同时获取化学计量点和滴定突跃范围等滴定分析教学中重要的知识点内容。

4. 加强教材建设的多元化和立体化：在长期的教学实践中，编者深深感觉到要想学好分析化学，一定要做一定量的习题，做题是培养学生分析问题和解决问题必不可少的环节，因此，本书编写组编写了与本教材配套的《分析化学同步学习指导》，该指导书中绘制有各章节的学习思维导图。将该指导书与本教材共同使用，方便学生学习，可以达到事半功倍的效果。另外，我们还在中国大学 MOOC 上建设有高质量的分析化学线上课程。线上课程中有与教材各章节对应的 PPT 电子课件、知识点视频、随堂测验、课堂讨论、期中测验及期末考试等内容。

参加本教材编写工作的有河南农业大学范彩玲(第一、三、十、十二章)，李伟(第四章)，周映霞(第五章)，白海鑫(第六章)，寇新生(第八、十一章)；青岛农业大学马传利(第二章)；山西农业大学段云青(第七章)；天津农学院卜路霞(第九章)。全书二维码相关资料由李伟老师提供。主编范彩玲教授最后通读、修改和定稿。

在编写和出版过程中，得到了各兄弟院校，中国农业出版社，以及河南农业大学各级领导，理学院应用化学系各位老师的大力支持，在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在欠妥之处，敬请同行和读者批评指正。

编 者

2023 年 6 月



目 录

第三版前言

第一版前言

第一章 绪 论	1
第一节 分析化学的任务和作用	1
第二节 分析方法的分类	2
一、定性分析、定量分析和结构分析	2
二、无机分析和有机分析	2
三、化学分析和仪器分析	2
四、常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析	3
五、常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析	4
六、常规分析、仲裁分析和快速分析	4
第三节 分析化学的发展趋势	4
第四节 定量分析的一般过程	6
一、分析的目的和要求	6
二、分析方法的选择	6
三、试样的采集与调制	7
四、试液的制作	8
五、干扰组分的分离	11
六、分析结果的计算及对结果的评价	11
第五节 分析化学与农业科学的关系	11
思考题与习题	12
第二章 定量分析误差及分析数据的处理	13
第一节 定量分析的误差	14

一、误差的分类	14
二、准确度与误差	15
三、精密度与偏差	16
四、准确度和精密度的关系	19
第二节 提高分析结果准确度的方法	20
一、减小偶然误差	20
二、减小系统误差	21
三、减小测量误差	22
第三节 有限次分析数据的处理	22
一、置信度与置信区间	22
二、可疑值的取舍	25
三、显著性检验	27
第四节 有效数字及其运算规则	29
一、有效数字的意义和位数	29
二、有效数字的修约规则	30
三、有效数字的运算规则	30
四、测量值的记录及运算	31
第五节 分析化学中的质量保证和质量控制	31
一、分析结果的可靠性	32
二、分析方法的可靠性	32
三、质量保证的工作内容	34
思考题与习题	34

第三章 滴定分析概论

第一节 滴定分析概述	36
一、滴定分析的基本概念	36
二、滴定分析法的分类及对化学反应的要求	37
三、滴定方式	38
第二节 滴定分析的标准溶液	39
一、标准溶液浓度的表示方法	39
二、基准物质	40
三、标准溶液的配制	41
四、标准溶液浓度的标定	41
第三节 滴定分析的计算	42
一、溶液浓度配制的计算	42
二、滴定度与物质的量浓度间的换算	43
三、滴定剂与被滴定物质之间的计量关系	44
四、分析结果的表示与计算	45
五、计算实例	46

第四节 化学试剂的一般知识	49
一、化学试剂的分类	49
二、化学试剂使用注意事项	50
思考题与习题	51
第四章 酸碱滴定法	53
第一节 酸碱质子理论	53
一、酸碱定义和共轭酸碱对	53
二、酸碱反应的实质	54
三、酸碱的强度及共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	54
第二节 酸度对酸碱型体分布的影响	55
一、物料平衡	55
二、分布系数	56
第三节 酸碱溶液中酸碱度的计算	58
一、质子条件式	58
二、酸碱溶液 pH 的计算	58
第四节 酸碱指示剂	63
一、酸碱指示剂的变色原理	64
二、酸碱指示剂的变色范围	64
三、影响酸碱指示剂变色范围的主要因素	65
四、混合指示剂	66
第五节 酸碱滴定的基本原理	67
一、强酸强碱的滴定	67
二、一元弱酸(碱)的滴定	70
三、多元酸(碱)的滴定	72
四、酸碱滴定中 CO_2 的影响	74
第六节 酸碱滴定法的应用	75
一、酸碱标准溶液的配制与标定	75
二、应用实例	76
思考题与习题	79
第五章 配位滴定法	82
第一节 配位滴定法概述	82
第二节 EDTA 及其配合物	83
一、EDTA 的性质与结构	83
二、EDTA 在水溶液中的解离平衡	83
三、EDTA 与金属离子形成配合物的特点	84
第三节 配位平衡	85

一、配合物的稳定常数	85
二、 ML_n 型配合物溶液中各级配合物的分布	86
三、影响配位平衡的主要因素	88
第四节 配位滴定法的基本原理	89
一、配位滴定曲线	89
二、影响滴定突跃范围的因素	91
三、准确滴定金属离子的判据	92
四、配位滴定中酸度的控制	93
第五节 金属离子指示剂	94
一、金属指示剂的作用原理	95
二、金属指示剂的选择	96
三、金属指示剂的封闭、僵化及氧化变质	96
四、常用的金属指示剂	97
第六节 提高配位滴定选择性的途径	98
一、控制溶液的酸度	99
二、利用掩蔽和解蔽作用	99
三、预先分离干扰离子	100
四、使用其他配位剂滴定	100
第七节 配位滴定法的应用	100
一、EDTA 标准溶液的配制和标定	100
二、应用实例	101
思考题与习题	104
第六章 氧化还原滴定法	106
第一节 条件电极电势	106
第二节 氧化还原反应进行的程度	109
第三节 氧化还原反应进行的方向和速率	110
一、氧化还原反应进行的方向及其影响因素	110
二、氧化还原反应进行的速率	111
第四节 氧化还原滴定的基本原理	112
一、氧化还原滴定曲线	112
二、氧化还原滴定曲线的影响因素	115
第五节 氧化还原滴定法的指示剂	115
一、自身指示剂	115
二、专属指示剂	115
三、氧化还原指示剂	116
第六节 氧化还原滴定方法及应用	116
一、高锰酸钾法	117
二、重铬酸钾法	119

三、重量法	120
思考题与习题	124
第七章 沉淀滴定法	125
第一节 沉淀滴定法的基本原理	127
第二节 莫尔法	129
一、方法原理	129
二、测定条件	130
三、应用	131
第三节 佛尔哈德法	131
一、直接滴定法	131
二、返滴定法	132
第四节 法扬司法	132
一、基本原理	132
二、测定条件	133
第五节 沉淀滴定法在农业方面的应用	133
一、标准溶液的配制与标定	133
二、应用实例	134
思考题与习题	135
第八章 分光光度法	136
第一节 吸光光度法概述	136
第二节 吸光光度法的基本原理	137
一、物质对光的选择性吸收	137
二、光吸收的基本定律	139
第三节 显色反应及其条件的选择	141
一、显色反应的选择	141
二、显色反应条件的选择	141
第四节 吸光光度分析方法及其仪器	144
一、目视比色法	144
二、分光光度法	145
三、分光光度计的基本构造	146
四、分光光度计的类型	147
第五节 光度测量误差及测量条件的选择	148
一、偏离朗伯-比尔定律	148
二、吸光度测量的误差	149
三、测量条件的选择	151
第六节 吸光光度法的应用	152

一、多组分分析	152
二、配合物组成的测定	153
三、应用实例	153
思考题与习题	155
第九章 电位分析法	157
第一节 电位分析法概述	157
第二节 电位分析法的基本原理	157
一、指示电极	158
二、参比电极	159
三、复合电极	160
第三节 直接电位法	160
一、pH 玻璃电极及其膜电位	160
二、溶液 pH 的电位测定法	162
三、其他离子选择性电极	163
四、直接电位法的误差	167
第四节 电位滴定法	168
一、基本原理	168
二、滴定终点的确定	169
三、电位滴定法的应用	171
第五节 电位分析法在农业方面的应用	171
一、电位分析法的特点	171
二、应用实例	172
思考题与习题	172
第十章 分析化学中常用的分离和富集方法	173
第一节 概述	174
第二节 沉淀分离法	174
一、常量组分的分离	174
二、微量、痕量组分的分离	176
第三节 溶剂萃取分离法	177
一、萃取分离法的基本原理	177
二、重要的萃取体系	180
三、萃取条件的选择	181
四、萃取分离技术及其在分析化学中的应用	181
第四节 离子交换分离法	182
一、离子交换剂的种类和性质	182
二、离子交换树脂的亲和力	183

三、离子交换分离操作	184
四、离子交换法的应用	185
第五节 色谱分离法	186
一、柱色谱法	186
二、纸色谱法	187
三、薄层色谱法	188
第六节 现代分离方法简介	189
一、超临界流体萃取分离法	189
二、膜分离法	190
三、筛分分离法	191
四、毛细管电泳分离法	191
思考题与习题	192

第十一章 色谱分析法

第一节 色谱分析法概述	193
一、色谱分析法分类	193
二、色谱分析法特点	194
第二节 色谱基本理论	194
一、色谱图及有关术语	194
二、色谱分离基本理论	196
第三节 色谱分析方法	197
一、色谱定性分析	197
二、色谱定量分析	198
第四节 气相色谱法	199
一、气相色谱法概述	199
二、气相色谱分析流程及装置	200
三、气相色谱分离操作条件的选择	201
四、气相色谱检测器	203
五、气相色谱法的应用	204
第五节 液相色谱法	204
一、高效液相色谱法的特点	204
二、高效液相色谱的基本原理及类型	205
三、高效液相色谱仪	208
四、高效液相色谱法的应用	210
思考题与习题	211

第十二章 几种现代仪器分析方法

第一节 原子发射光谱分析法	212
---------------	-----

一、概述	212
二、基本原理	212
三、原子发射光谱分析仪器	213
四、分析方法	213
第二节 原子吸收光谱分析法	217
一、概述	217
二、基本原理	217
三、原子吸收分光光度计	218
四、定量分析方法	219
第三节 分子荧光光谱法	219
一、概述	219
二、荧光分析的基本原理	219
三、荧光分析仪器	221
四、定量分析方法	221
第四节 红外光谱分析法	223
一、概述	223
二、红外光谱与分子结构的关系	223
三、红外吸收光谱仪	223
四、红外光谱定性、结构及定量分析	224
第五节 电化学分析法	225
一、电导分析法	225
二、电解分析法	226
三、库仑分析法	227
四、极谱分析法	227
思考题与习题	228
附录	230
一、常用浓酸、浓碱的密度和浓度	230
二、相对原子质量表	230
三、化合物的相对分子质量表	231
四、弱酸在水中的解离常数(25℃)	234
五、弱碱在水中的解离常数(25℃)	236
六、金属离子与 EDTA 配合物的 $\lg K_f^{(2)}$ (25℃)	237
七、标准电极电势表(25℃)	238
八、部分氧化还原电对的条件电极电势(25℃)	240
九、难溶化合物的溶度积常数(25℃)	242

参考文献	252
------	-----

第四章 酸碱滴定法

酸碱滴定法是以质子转移的酸碱反应为基础的滴定分析方法。酸碱反应由于具有反应速率快,反应进行得完全,副反应少,有多种酸碱指示剂可供选择来确定终点等优点,在滴定分析中得到广泛应用。一般酸碱以及能与酸碱直接或间接发生质子转移反应的物质,几乎都可以用酸碱滴定法进行测定。在农业生产和科学研究中,常用于测定土壤、肥料、果品等试样的酸碱度、氮和磷的含量、农药中游离酸的含量等。

本章采用酸碱质子理论处理有关平衡问题,介绍各类酸碱溶液中 pH 的计算和酸度对弱酸(碱)型体分布的影响,讨论酸碱指示剂的变色原理和选择原则,分析各类酸碱滴定过程中溶液 pH,尤其是化学计量点前后相对误差±0.1%范围内 pH 的变化,判断某酸(碱)能否用酸碱滴定法准确测定,最后用具体实例说明酸碱滴定法的应用等。由于强酸或强碱很容易发生质子的转移,所以,酸碱滴定分析中所用的标准溶液通常都是强酸或强碱,如 HCl、NaOH 等。

第一节 酸碱质子理论

有关酸碱平衡方面的理论有多种,如电离理论、电子理论、质子理论等,每种理论都有其各自的优缺点和使用范围。分析化学中普遍采用的是质子理论。

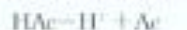
一、酸碱定义和共轭酸碱对

酸碱质子理论认为:凡是能给出质子(H^+)的物质是酸,如 HCl 、 NH_4^+ 、 H_2CO_3 、 HAc 、 H_2O 等;凡是能接受质子的物质是碱,如 Cl^- 、 NH_3 、 CO_3^{2-} 、 Ac^- 、 OH^- 等;既能给出质子又能接受质子的物质称为两性物质,如 H_2O 、 HCO_3^- 、 HC_2O_4^- 等。



由此可见,质子理论中的酸、碱可以是阳离子、阴离子或中性分子,因此质子理论的酸、碱概念比电离理论具有更广泛的含义。

按照酸碱质子理论,酸和碱是相互依存的。酸失去质子后就成为碱,而碱接受质子后就成为酸。因得失质子而发生共轭关系的一对酸碱称为共轭酸碱对。例如:

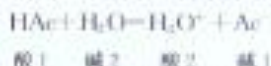


在酸碱共轭关系中,酸给出质子后形成的碱,称为该酸的共轭碱;碱接受质子后形成的

酸,称为该碱的共轭酸;酸和碱都是以这种共轭关系而相互依存的,酸比碱只多了一个质子。

二、酸碱反应的实质

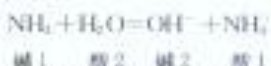
酸碱质子理论认为,酸碱反应的实质就是质子在两对共轭酸碱对之间的转移。如 HAc 在水溶液中的解离就是 HAc 分子给出一个质子,由水分子接受,完成 HAc 的解离平衡:



在此,水起了碱的作用,为了书写方便,还常把 H_3O^+ (水合氢离子)简写为 H^+ ,上述酸碱反应可简写为



同样,碱在水溶液中的解离平衡也需要水分子参加,与以上不同的是水分子在此起酸的作用,如 NH_3 在水溶液中的解离反应:



对于 HAc 和 NH_3 的反应,质子的转移过程是通过水分子的媒介作用来实现的。



其他酸碱反应亦如此。

溶剂水既能接受质子,又能给出质子,所以水是两性物质。水分子之间的质子传递称为水的自递反应。



简写为



反应的平衡常数以 $K_w^\ominus$ 表示:

$$K_w^\ominus = [\text{c}_m(\text{H}^+)/\text{c}^\ominus][\text{c}_m(\text{OH}^-)/\text{c}^\ominus]$$

通常简写为

$$K_w^\ominus = \text{c}_m(\text{H}^+)\text{c}_m(\text{OH}^-) \quad (4-1)$$

式中: $K_w^\ominus$ 为水的质子自递常数,又称为水的离子积。在 25℃ 时,

$$K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}, \quad \text{p}K_w^\ominus = 14.00$$

由此可见,酸碱反应是质子的转移过程,而质子的转移是通过水的传递来实现的。

三、酸碱的强度及共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系

在水溶液中,酸碱的强度取决于酸将质子给予水分子或碱从水分子中接受质子的能力。给出质子的能力越强,其酸性越强;接受质子的能力越强,其碱性越强。酸碱强度的大小,通常用酸碱在水溶液中的解离常数 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 的大小来衡量。下面分别进行讨论。

例如:

$$\begin{aligned} & \text{HAc} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^- \\ & K_a^\ominus = \frac{[\text{c}_m(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{c}^\ominus][\text{c}_m(\text{Ac}^-)/\text{c}^\ominus]}{\text{c}_m(\text{HAc})/\text{c}^\ominus} \end{aligned} \quad (4-2)$$

① $\text{c}^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通常将部省略。

通常为了书写方便,将 H_2O^+ 简写为 H^+ ,上述反应可表示为



式(1-2)可简写为

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{c_m(\text{H}^+)c_m(\text{Ac}^-)}{c_m(\text{HAc})} \quad (1-3)$$

对于其共轭碱 Ac^- 则有 $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HAc}$

$$K_b^\ominus(\text{Ac}^-) = \frac{c_m(\text{OH}^-)c_m(\text{HAc})}{c_m(\text{Ac}^-)} \quad (1-4)$$

$K_a^\ominus$ ($K_b^\ominus$) 越大,酸(碱)的强度越大。共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 有如下关系:

$$\begin{aligned} K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{Ac}^-) &= \frac{c_m(\text{H}^+)c_m(\text{Ac}^-)}{c_m(\text{HAc})} \cdot \frac{c_m(\text{OH}^-)c_m(\text{HAc})}{c_m(\text{Ac}^-)} \\ &= c_m(\text{H}^+)c_m(\text{OH}^-) = K_w^\ominus \end{aligned} \quad (1-5)$$

即水溶液中,共轭酸碱解离常数的乘积等于水的质子自递常数。

以上讨论的是一元共轭酸碱对中 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 之间的关系,对于多元酸碱,其在水溶液中是逐级解离,存在多种共轭酸碱对,但每一个共轭酸碱对也都存在上述确定的关系。例如,二元酸 H_2CO_3 ,其解离常数分别为 $K_{a1}^\ominus$ 和 $K_{a2}^\ominus$; CO_3^{2-} 是二元弱碱,其解离常数分别为 $K_{b1}^\ominus$ 和 $K_{b2}^\ominus$ 。它有两个共轭酸碱对,分别是 $\text{H}_2\text{CO}_3 \sim \text{HCO}_3^-$ 和 $\text{HCO}_3^- \sim \text{CO}_3^{2-}$,各共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系为

$$K_{a1}^\ominus K_{b1}^\ominus = K_a^\ominus K_{b1}^\ominus = K_w^\ominus$$

对于三元酸 H_3PO_4 ,其解离常数分别为 $K_{a1}^\ominus$ 、 $K_{a2}^\ominus$ 和 $K_{a3}^\ominus$; PO_4^{3-} 是三元弱碱,其解离常数分别为 $K_{b1}^\ominus$ 、 $K_{b2}^\ominus$ 和 $K_{b3}^\ominus$ 。它有三个共轭酸碱对,分别是 $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- \sim \text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{HPO}_4^{2-} \sim \text{PO}_4^{3-}$,同理可得

$$K_{a1}^\ominus K_{b1}^\ominus = K_{a2}^\ominus K_{b2}^\ominus = K_{a3}^\ominus K_{b3}^\ominus = K_w^\ominus$$

对于 n 元酸 H_nA ,类推可得出

$$K_{a1}^\ominus K_{b1}^\ominus = K_{a2}^\ominus K_{b2}^\ominus = \cdots = K_{an}^\ominus K_{bn}^\ominus = K_w^\ominus$$

此关系式表明:共轭酸碱的强弱正好成反比关系;酸越强($K_a^\ominus$ 越大),其共轭碱越弱($K_b^\ominus$ 越小)。通过此式,还可以由共轭酸的解离常数 $K_a^\ominus$,求出其共轭碱的解离常数 $K_b^\ominus$ 。

第二节 酸度对酸碱型体分布的影响

一、物料平衡

物料平衡是指在一个化学平衡体系中,某一组分的总浓度(即分析浓度)等于该组分各型体的平衡浓度之和。其数学表达式称为物料平衡方程,以 MBE 表示。

例如,浓度为 c 的 HAc 水溶液的 MBE 为

$$c = c_m(\text{HAc}) + c_m(\text{Ac}^-)$$

浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 水溶液的 MBE 为

$$c_m(\text{Na}^+) = c(\text{NaHCO}_3) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_m(\text{H}_2\text{CO}_3) + c_m(\text{HCO}_3^-) + c_m(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{NaHCO}_3) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

二、分布系数

分布系数是指溶液中某种组分存在型体的平衡浓度占其总浓度的分数,一般以 δ 表示。当溶液酸度改变时,组分的分布系数会发生相应的变化。组分的分布系数与溶液酸度的关系曲线称为分布曲线。对分布系数与分布曲线的讨论有助于我们了解酸度对平衡体系中各型体浓度的影响规律,对掌握反应的条件具有指导意义。

(一)一元弱酸溶液中各型体的分布系数与分布曲线

例如,一元弱酸 HAc 在水溶液中只能以 HAc 和 Ac^- 两种型体存在。设其总浓度为 $c(\text{HAc})$, 则 HAc 和 Ac^- 的分布系数分别为

$$\delta(\text{HAc}) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{HAc})}{c(\text{HAc})}, \quad \delta(\text{Ac}^-) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

根据物料平衡 $c(\text{HAc}) = c_{\text{eq}}(\text{HAc}) + c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)$, 得

$$\delta(\text{HAc}) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{HAc})}{c_{\text{eq}}(\text{HAc}) + c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)} = \frac{1}{1 + \frac{c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HAc})}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{\text{a}}^{\ominus}}{c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}}} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a}}^{\ominus}}$$

$$\delta(\text{Ac}^-) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HAc}) + c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)} = \frac{K_{\text{a}}^{\ominus}}{c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a}}^{\ominus}}$$

可见,弱酸溶液中各型体的分布系数取决于酸的本质(解离常数 $K_{\text{a}}^{\ominus}$)和溶液的酸度(pH),而与总浓度无关。对于给定的一元弱酸,只要知道溶液的 pH, 就可以知道弱酸的主要存在型体,若已知酸的总浓度,则可求出弱酸各型体的平衡浓度。

如果以 pH 为横坐标,各存在型体的分布系数为纵坐标,可得如图 4-1 所示的分布曲线。从图中可看到, $\delta(\text{HAc})$ 随 pH 增大而减小, $\delta(\text{Ac}^-)$ 随 pH 增大而增大。当溶液的 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 时, $\delta(\text{HAc}) = \delta(\text{Ac}^-) = 0.5$, 即溶液中 $c_{\text{eq}}(\text{HAc})$ 和 $c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)$ 各占一半; 当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 时, $\delta(\text{HAc}) > \delta(\text{Ac}^-)$, 即溶液中 HAc 为主要存在型体; 而当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 时, $\delta(\text{HAc}) < \delta(\text{Ac}^-)$, 则溶液中 Ac^- 为主要存在型体。

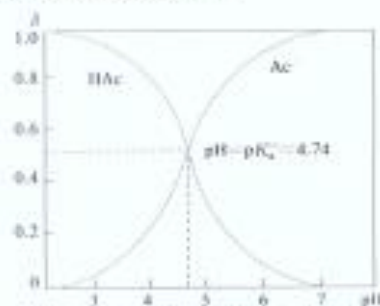


图 4-1 醋酸(HAc)溶液的 δ -pH 曲线

(二)多元弱酸溶液中各型体的分布系数与分布曲线

例如,二元弱酸草酸在溶液中以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种型体存在,其分布系数分别为

$$\delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, \quad \delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, \quad \delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$$

根据物料平衡,草酸的总浓度为这三种存在型体的平衡浓度之和,即

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c_{\text{eq}}(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$\delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c_{\text{eq}}(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{1 + \frac{c_{\text{eq}}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} + \frac{c_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{\text{a1}}^{\ominus}}{c_{\text{eq}}(\text{H}^+)} + \frac{K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}}{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+)}} \\
 &= \frac{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}} \\
 \delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-) &= \frac{K_{\text{a1}}^{\ominus}c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}} \\
 \delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= \frac{K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}}{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}} \\
 \delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + \delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= 1
 \end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 各存在型体的分布曲线如图 4-2 所示。

由图 4-2 可知: 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $\text{p}K_{\text{a1}}^{\ominus}$ 和 $\text{p}K_{\text{a2}}^{\ominus}$ 为界分为三个区域。当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a1}}^{\ominus}$ 时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是主要存在型体; 当 $\text{p}K_{\text{a1}}^{\ominus} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a2}}^{\ominus}$ 时, HC_2O_4^- 是主要存在型体; 当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a2}}^{\ominus}$ 时, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 是主要存在型体; 当 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a1}}^{\ominus}$ 时, $\delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \approx 0.5$, 即 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 HC_2O_4^- 的浓度相等; 当 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a2}}^{\ominus}$ 时, $\delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \approx 0.5$, 即 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度相等。利用 δ -pH 关系图, 可以直接估计多元酸分步滴定到有关型体时溶液的 pH。

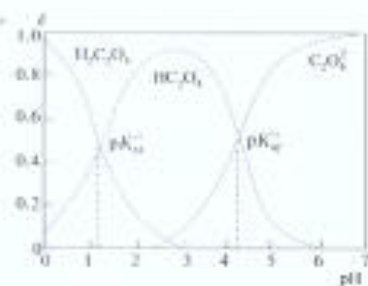


图 4-2 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液的 δ -pH 曲线

H_3PO_4 是典型的三元酸, 情况更复杂些, 采用同样的方法处理, 同样可以得到 δ -pH 关系图。对于多元酸 H_nA , 在溶液中可能存在 $n+1$ 种型体, 其分布系数的表达式均可由以上规律导出, 各型体的分布系数公式具有相同的分母, 分子依次是分母的相应项。

【例 4-1】计算 $\text{pH}=4.00$ 时 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液中各存在型体的分布系数及平衡浓度。

解 查表知 $K_{\text{a1}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$, 当 $\text{pH}=4.00$ 时, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$\delta(\text{HAc}) = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}(\text{HAc})} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.85$$

$$\delta(\text{Ac}^-) = 1 - \delta(\text{HAc}) = 1 - 0.85 = 0.15$$

$$\text{故 } c_{\text{eq}}(\text{HAc}) = c(\text{HAc})\delta(\text{HAc}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.85 = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})\delta(\text{Ac}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.15 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例 4-2】 $\text{pH}=8.00$ 时, $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{CO}_3$ 溶液中的主要存在型体为何种组分?

$$\text{解 } \delta(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+)}{c_{\text{eq}}^2(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}c_{\text{eq}}(\text{H}^+) + K_{\text{a1}}^{\ominus}K_{\text{a2}}^{\ominus}}$$

$$\text{pH}=8.00 \text{ 时, } \delta(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{(10^{-8.00})^2}{(10^{-8.00})^2 + 10^{-6.35} \times 10^{-10.33} + 10^{-6.35} \times 10^{-10.33}} = 0.023$$

同样可求得 $\delta(\text{HCO}_3^-) = 0.97$, $\delta(\text{CO}_3^{2-}) = 0.007$ 。可见 $\text{pH}=8.00$ 时, 溶液中的主要存在型体是 HCO_3^- 。

如果用最简式(4-25)计算

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{a}}^{\ominus} K_{\text{a}}^{\ominus\prime}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} + \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus\prime}) = 9.78$$

所计算出的 pH 是有差异的, 因为水的解离不能忽略。但有时为了简便, 也常用最简式来计算。

对一些由弱酸弱碱形成的两性物质溶液, 如 NH_4Ac 、 NH_4CN 等, 上面公式同样适用。其中 $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 和 $K_{\text{b}}^{\ominus}$ 分别为构成两性物质弱酸的 $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 和弱碱共轭酸的 $K_{\text{a}}^{\ominus}$, 并将其中 $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 值大的当作 $K_{\text{a}}^{\ominus}$, 小的当作 $K_{\text{b}}^{\ominus}$ 。

【例 4-4】计算浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Ac 水溶液的 pH。

解: 已知 HAc 的 $K_{\text{a}}^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$, NH_3 的 $K_{\text{b}}^{\ominus} = 1.75 \times 10^{-5}$, 所以, NH_4^+ 的 $K_{\text{a}}^{\ominus\prime} = K_{\text{a}}^{\ominus}/K_{\text{b}}^{\ominus} = 5.6 \times 10^{-6}$ 。

因为 $cK_{\text{a}}^{\ominus\prime} > 20K_{\text{a}}^{\ominus}$, $c > 20K_{\text{b}}^{\ominus}$, 故可以用最简式进行计算。

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{a}}^{\ominus} \cdot K_{\text{a}}^{\ominus\prime}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 5.6 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

(五) 缓冲溶液

通常由浓度较大的共轭酸碱对组成, 例如 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 等。在弱酸 HA 及其共轭碱 A^- 的溶液中, 存在着下列平衡:



$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{c_{\text{eq}}(\text{H}^+) c_{\text{eq}}(\text{A}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HA})}$$

$$\text{则} \quad c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_{\text{a}}^{\ominus} \frac{c_{\text{eq}}(\text{HA})}{c_{\text{eq}}(\text{A}^-)} \quad (4-27)$$

将上式两边取负对数得

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg \frac{c_{\text{eq}}(\text{HA})}{c_{\text{eq}}(\text{A}^-)} \quad (4-28)$$

由于一般控制酸度用的缓冲溶液其共轭酸碱的浓度较大, 另外使用缓冲溶液时 pH 也不要求太精确, 因此

$$c_{\text{eq}}(\text{HA}) \approx c(\text{HA}), \quad c_{\text{eq}}(\text{A}^-) \approx c(\text{A}^-)$$

式(4-28)可以简化为

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad (4-29)$$

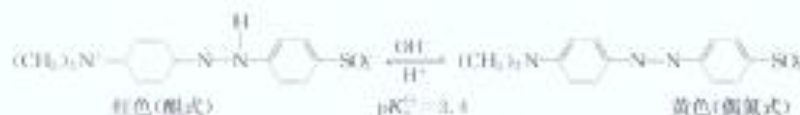
第四节 酸碱指示剂

能够利用自身颜色的改变来指示溶液 pH 变化的物质, 称为酸碱指示剂。在酸碱滴定过程中, 溶液外观一般没有明显的变化, 需要加入能在化学计量点附近发生颜色变化的指示剂来指示终点。

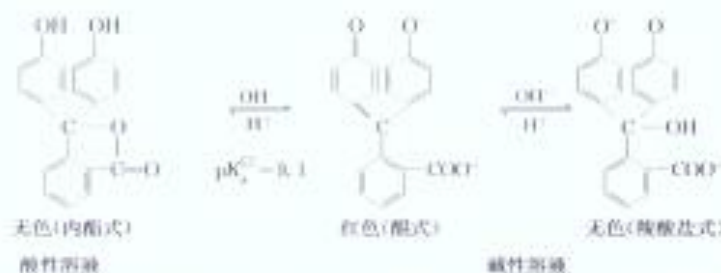


一、酸碱指示剂的变色原理

酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱，其酸与其碱具有不同的颜色，当溶液的 pH 变化时，指示剂失去质子由酸转变为共轭碱或得到质子由碱转变为共轭酸，从而引起颜色的变化。例如甲基橙，它在溶液中存在下列平衡和颜色变化：



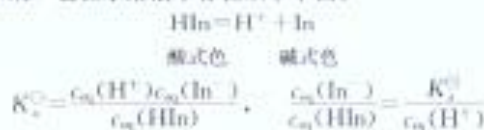
由平衡关系可以看出：当溶液酸度升高至 $\text{pH} < \text{p}K_s^\ominus$ 时，甲基橙主要以醌式结构存在，溶液呈红色；当溶液酸度降低至 $\text{pH} > \text{p}K_s^\ominus$ 时，甲基橙主要以偶氮式结构存在，溶液呈黄色。再如酚酞，它在溶液中存在下列平衡和颜色变化：



由平衡关系可以看出，随着溶液酸度的增加，平衡向形成酸的方向移动，当 $\text{pH} < \text{p}K_s^\ominus$ 时，酚酞主要以无色形式存在；随着溶液碱度的增加，平衡向形成碱的方向移动，当 $\text{pH} > \text{p}K_s^\ominus$ 时，酚酞主要以红色的醌式结构存在。而酚酞的醌式结构在浓碱溶液中不稳定，又转化为无色的羧酸盐式结构，酚酞又由红色变为无色。

二、酸碱指示剂的变色范围

以 HIn 代表指示剂，它在水溶液中存在以下平衡：



由于 $K_s^\ominus$ 为一常数，故 $\frac{c_{\text{eq}}(\text{In}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HIn})}$ 是 $c_{\text{eq}}(\text{H}^+)$ 的函数，即酸碱指示剂颜色的变化取决于 $c_{\text{eq}}(\text{H}^+)$ ，只要溶液 $c_{\text{eq}}(\text{H}^+)$ 发生改变， $\frac{c_{\text{eq}}(\text{In}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HIn})}$ 也会随之发生改变，从而引起溶液的颜色发生改变。但由于人眼分辨颜色的能力有限，不是任何微小的变化都能察觉到，一般来说，

当 $\frac{c_{\text{eq}}(\text{In}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HIn})} \geq 10$ 时， $\text{pH} \geq \text{p}K_s^\ominus + 1$ ，看到的是 In^- 的颜色，即碱式色；

当 $\frac{c_{\text{eq}}(\text{In}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HIn})} \leq 0.1$ 时， $\text{pH} \leq \text{p}K_s^\ominus - 1$ ，看到的是 HIn 的颜色，即酸式色；

当 $0.1 < \frac{c_{\text{eq}}(\text{In}^-)}{c_{\text{eq}}(\text{HIn})} < 10$ 时, $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} + 1$, 看到的是酸式色和碱式色的混合色。

因此, 当溶液的 pH 由 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - 1$ 变化到 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} + 1$ 时, 才能明显地观察到指示剂颜色的变化。所以 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} \pm 1$ 称为酸碱指示剂的理论变色范围。

当 $c_{\text{eq}}(\text{In}^-) = c_{\text{eq}}(\text{HIn})$ 时, $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$, 此 pH 称为指示剂的理论变色点。

但指示剂的实际变色范围并不是根据 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ 计算出来的, 而是依靠人眼观察出来的。由于人的眼睛对各种颜色的敏感度不同, 加上两种颜色互相掩盖, 影响观察。所以实际观察结果与理论计算结果是有差别的。例如甲基橙 $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} = 3.4$, 其理论变色范围为 2.4(红)~4.4(黄), 而实际变色范围为 3.1~4.4, 就是因为人的眼睛对红色较之对黄色更为敏感。

酸碱指示剂的种类很多, 由于它们的解离常数不同, 所以它们的变色点和变色范围也各不相同。常用的酸碱指示剂见表 4-1。

表 4-1 常用的酸碱指示剂及其变色范围

酸碱指示剂	变色范围 pH	$\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HIn})$	颜 色			指示剂配制方法
			酸式色	过渡色	碱式色	
百里酚蓝 (第一次变色)	1.2~2.8	1.0	红	橙	黄	0.1%的乙醇(20%)溶液
甲基黄	2.9~4.0	3.3	红	橙黄	黄	0.1%的乙醇(20%)溶液
甲基橙	3.1~4.4	3.4	红	橙	黄	0.05%的水溶液
溴酚蓝	3.1~4.6	4.1	黄		蓝	0.1%的乙醇(20%)溶液或其钠盐(0.1%)水溶液
溴甲酚绿	3.8~5.4	4.8	黄	绿	蓝	0.1%的乙醇(20%)溶液或其钠盐(0.1%)水溶液
甲基红	4.4~6.2	5.2	红	橙	黄	0.1%的乙醇(20%)溶液或其钠盐(0.1%)水溶液
溴百里酚蓝	6.0~7.6	7.1	黄	绿	蓝	0.1%的乙醇(20%)溶液或其钠盐(0.1%或0.05%)水溶液
酚 红	6.3~8.4	8.0	黄	橙	红	0.1%的乙醇(20%)溶液或其钠盐(0.1%)水溶液
中性红	6.8~8.0	7.4	红		黄橙	0.1%的乙醇(20%)溶液
百里酚蓝 (第二次变色)	8.0~9.6	8.9	黄		蓝	0.1%的乙醇(20%)溶液
酚 酞	8.2~9.8	8.1	无	粉红	红	0.1%的乙醇(90%)溶液
百里酚酞	9.5~11.5	10.0	无	浅蓝	蓝	0.1%的乙醇(90%)溶液

三、影响酸碱指示剂变色范围的主要因素

1. 温度 $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 与温度有关, 因此温度的变化会导致指示剂变色范围发生改变。如常温下甲基橙的变色范围为 3.1~4.4, 而在 100℃时为 2.5~3.7。

2. 指示剂用量 由于指示剂本身就是有机弱酸或有机弱碱, 用量过大, 会消耗一

定量的滴定剂而引入误差。对双色指示剂来说,指示剂浓度过大,会因颜色过深而使终点颜色不易判断;对于单色指示剂,指示剂用量的改变会引起变色范围的变化。例如,酚酞是单色指示剂,将 2~3 滴 0.1% 的酚酞溶液加到 50~100 mL 酸碱溶液中,在 $\text{pH} \approx 9$ 时出现微红色。若在相同条件下加入 10~15 滴酚酞溶液,则在 $\text{pH} \approx 8$ 时出现微红色。因此,在不影响指示剂变色灵敏度的前提下,用量一般以少量为宜。

3. 变色方向 指示剂的变色方向也会影响颜色变化的敏锐程度。如酚酞,从无色变为红色时颜色变化明显,容易辨别;若从红色变为无色则不易辨别,滴定剂易过量。又如甲基橙,由黄色变为红色就比由红色变为黄色更易辨别。因此强碱滴定强酸时一般选酚酞指示剂,而强酸滴定强碱时,选甲基橙指示剂。

4. 电解质 电解质的存在会增大溶液的离子强度,使指示剂的解离常数发生改变,从而影响其变色范围。此外,电解质的存在还会影响指示剂对光的吸收,使其颜色的强度发生变化。

5. 溶剂 指示剂在不同溶剂中的解离常数不同,从而影响其变色范围。例如,甲基橙在水溶液中 $\text{pK}_a^{\ominus} = 3.4$,而在甲醇中则为 3.8。

四、混合指示剂

在酸碱滴定中,有时需要将滴定终点限制在很窄的 pH 范围内,以保证滴定有较高的准确度。而单一指示剂难以满足这一要求。所以常采用混合指示剂。混合指示剂是利用颜色的互补作用,使其具有变色敏锐、变色范围窄的特点,能弥补单一指示剂的不足。

混合指示剂有两类。一类是将两种或两种以上的指示剂按一定比例混合而成。例如,将甲基红和溴甲酚绿按体积比 3:1 混合后,溶液在酸性条件下呈橙色(黄+红),碱性条件下呈绿色(蓝+黄),而在化学计量点附近($\text{pH} \approx 5.1$)时产生灰色(绿色与红色互补),颜色在这时候发生突变,变色极为敏锐。

另一类是由一种指示剂和一种惰性染料(不随 pH 变化而变色)混合而成。从理论上讲,这类混合指示剂的变色范围仍与酸碱指示剂相同,但由于颜色的互补作用提高了变色的敏锐性。例如,将甲基橙($\text{pH} 3.1 \sim 4.4$,红~黄)和酸性靛蓝(蓝色)等体积混合后, $\text{pH} < 3.1$ 溶液呈紫色(红+蓝), $\text{pH} > 4.4$ 为绿色(黄+蓝),颜色变化非常敏锐,适于灯光下滴定。

常用的酸碱混合指示剂见表 4-2。

表 4-2 常用的酸碱混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色点 pH	颜色		备 注
		酸式色	碱式色	
一份 0.1% 甲基橙水溶液 + 一份 0.2% 靛蓝二磺酸钠水溶液	4.1	紫	黄绿	$\text{pH} 4.1$ 灰色
一份 0.2% 甲基橙水溶液 + 一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液	4.3	橙	蓝绿	$\text{pH} 3.5$ 黄色, $\text{pH} 4.05$ 绿色, $\text{pH} 4.2$ 浅绿
一份 0.25% 甲基红乙醇溶液 + 二份 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液	5.1	酒红	绿	$\text{pH} 5.1$ 灰色
一份 0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 + 一份 0.1% 靛蓝红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	$\text{pH} 5.4$ 蓝绿色, $\text{pH} 5.8$ 蓝色, $\text{pH} 6.0$ 蓝紫色, $\text{pH} 6.2$ 蓝紫

(3)

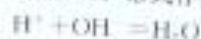
指示剂溶液的配制	变色点 pH	颜色		备 注
		酸式色	碱式色	
一份 0.1% 中性红乙醇溶液 + 一份 0.1% 重铬酸钾乙醇溶液	2.0	蓝色	绿	pH 3.0 紫蓝
一份 0.1% 甲基红酒精水溶液 + 二份 0.1% 百里酚蓝碱水溶液	6.3	黄	紫	pH 8.2 玫瑰红, pH 8.4 清晰的紫色
一份 0.1% 百里酚蓝乙醇 (50%) 溶液 + 二份 0.1% 酚酞乙醇 (50%) 溶液	8.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
一份 0.1% 酚酞乙醇溶液 + 一份 0.1% 百里酚蓝乙醇溶液	8.9	无	紫	pH 9.5 玫瑰红, pH 10 紫色
一份 0.1% 百里酚蓝乙醇溶液 + 一份 0.1% 溴百里酚蓝乙醇溶液	8.2	黄	紫	

第五节 酸碱滴定的基本原理

酸碱滴定过程中,溶液的 pH 随着滴定剂的加入而改变,若以溶液的 pH 为纵坐标,滴定剂的体积或被滴物的滴定分数为横坐标作图,即得酸碱滴定曲线,其中溶液的 pH 可用酸度计测定,也可以用有关公式计算。由滴定曲线,我们可以清楚地了解滴定过程中溶液 pH 的变化规律,尤其是化学计量点前后相对误差 $\pm 0.1\%$ 范围内 pH 的变化,判断被滴物质能否被准确滴定,及如何正确地选择指示剂,以满足分析结果准确度的要求。下面分别讨论各种常见类型的酸碱滴定曲线,对于弱酸弱碱的直接相互滴定,误差较大,不予讨论。

一、强酸强碱的滴定

例如, HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 与 NaOH 、 KOH 之间的相互滴定,由于它们在溶液中是全部解离的,酸以 H^+ 形式存在,碱以 OH^- 形式存在,滴定的基本反应为



现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 为例讨论强酸强碱的滴定。

(一) 滴定前

溶液的酸度取决于 HCl 的浓度, $c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = c_{\text{eq}}(\text{HCl}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.00$ 。

(二) 滴定开始至化学计量点前

溶液的酸度取决于剩余 HCl 的浓度,即

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})}$$

当加入 18.00 mL NaOH 溶液时,

$$\begin{aligned} c_{\text{eq}}(\text{H}^+) &= \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL} - 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL} + 18.00 \text{ mL}} \\ &= 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 2.28$$

当加入 19.98 mL NaOH 溶液时(−0.1%),

$$\begin{aligned} c_{\text{eq}}(\text{H}^+) &= \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL} - 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 19.98 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL} + 19.98 \text{ mL}} \\ &= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 4.30 \end{aligned}$$

(三)化学计量点时

加入 20.00 mL NaOH 溶液时,滴入的 NaOH 与 HCl 全部反应,溶液呈中性,此时

$$\begin{aligned} c_{\text{eq}}(\text{H}^+) &= c_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 7.00 \end{aligned}$$

(四)化学计量点后

溶液的碱度取决于过量 NaOH 的浓度,即

$$c_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HCl})}$$

当加入 20.02 mL NaOH 溶液时(+0.1%),

$$\begin{aligned} c_{\text{eq}}(\text{OH}^-) &= \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.02 \text{ mL} - 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL}}{20.02 \text{ mL} + 20.00 \text{ mL}} \\ &= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{w}}^{\ominus} - \text{pOH} = 14.00 - 4.30 = 9.70 \end{aligned}$$



如此逐一计算,结果列于表 4-3 中,并绘制图 4-3。表 4-3 和图 4-3 表明,在滴定开始时,溶液中存在大量 HCl,加入的 NaOH 溶液对溶液的 pH 影响不大,曲线较平坦。随着滴定的进行,溶液 pH 的变化稍有增大。当加入 19.98 mL NaOH 溶液,距化学计量点仅差 0.02 mL(−0.1% 相对误差)时,溶液的 pH=4.30;再加入 0.04 mL(约 1 滴)NaOH 溶液,过量 0.02 mL(+0.1% 相对误差)时,溶液的 pH 发生较大的变化,由 4.30 猛增到 9.70,增大了 5.40 个 pH 单位。这段 pH 的急剧变化叫作滴定突跃。此后再继续滴加 NaOH 溶液,其 pH 变化又逐渐减小,曲线又比较平坦。我们把滴定过程中,±0.1% 相对误差范围内溶液 pH 的变化范围,称为滴定的突跃范围。

滴定突跃范围有着十分重要的实际意义,它是选择指示剂的重要依据:凡是变色范围全部或部分位于突跃范围之内且变色敏锐的指示剂均可选用。在突跃范围内指示剂变色而终止滴定,终点误差不会超过±0.1%,完全符合滴定准确度的要求。上述滴定的突跃范围为 pH=4.30~9.70,因此,甲基橙、甲基红、酚酞都可作为强碱滴定强酸的指示剂。

0.1000 mol·L^{−1} HCl 滴定 20.00 mL 0.1000 mol·L^{−1} NaOH 的滴定曲线如图 4-3 中的虚线部分所示,其突跃范围为 pH=9.70~4.30。可选择酚酞(滴至微红色恰好消失)、甲基红(滴至红色)为指示剂。若选甲基橙(滴至恰好变为橙色)为指示剂,滴定误差将超过±0.2%。

表 4-3 不同浓度 NaOH 滴定 20.00 mL 不同浓度 HCl 的 pH 变化

V/mL (加入 NaOH)	HCl 被滴定的 百分数/%	V/mL (剩余 HCl)	V/mL (过量 NaOH)	溶液的 pH		
				溶液浓度/(mol·L ^{−1})		
				0.1000	0.01000	1.000
0.00	0.00	20.00		1.00	2.00	0.00
19.90	99.90	1.00		2.28	3.28	1.28

续

(续)

V/mL (加入 NaOH)	HCl 被滴定的 百分数/%	V/mL (剩余 HCl)	V/mL (过量 NaOH)	溶液的 pH		
				溶液浓度/(mol·L ⁻¹)		
				0.1000	0.01000	1.000
18.80	94.00	0.20		3.30	4.30	5.30
18.90	95.00	0.10		4.00	5.00	6.00
18.98	95.96	0.02		4.30	5.30	6.30
19.00	100.00	0.00		7.00	7.00	7.00
19.02	100.04		0.02	8.70	8.70	10.70
19.10	100.20		0.10	10.00	9.00	11.00
19.20	100.40		0.20	10.70	9.70	11.70
19.80	104.00		2.00	11.70	10.70	12.70
20.00	106.00		20.00	12.02	11.02	13.02

对于滴定反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

无论强碱滴定强酸, 还是强酸滴定强碱, 其化学计量点的 pH 均为 7。根据滴定突跃范围定义, 可以推导出。

强碱滴定强酸的滴定突跃范围为

$$\text{pH} = 7.30 \sim 6.30 \quad (0.10, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

强酸滴定强碱的滴定突跃范围为

$$\text{pH} = 6.30 \sim 7.30 \quad (0.10, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

其中 c_0 为强酸和强碱的起始浓度。

由上式和图 4-4 可知, 滴定突跃范围的大小, 随滴定剂和被滴定物质溶液浓度的改变而改变。酸、碱溶液的浓度各变化 10 倍, 相应的突跃范围变化 2 个 pH 单位。例如, 以 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定同浓度的 HCl 溶液, 突跃范围为 $\text{pH} = 5.30 \sim 8.70$ 。选择指示剂时, 应特别注意这个问题。浓度太小, 突跃范围小, 不易选择合适的指示剂; 浓度太大, 会增大终点误差, 且取样量多, 造成不必要的浪费。一般标准溶液的浓度在 $0.01 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

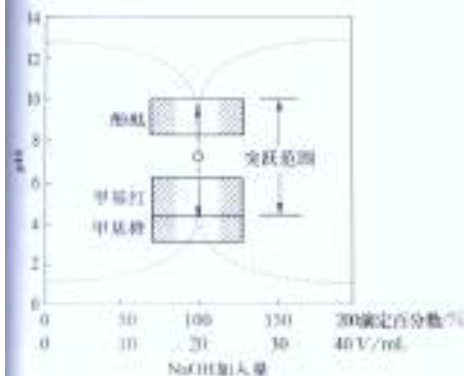


图 4-3 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的滴定曲线

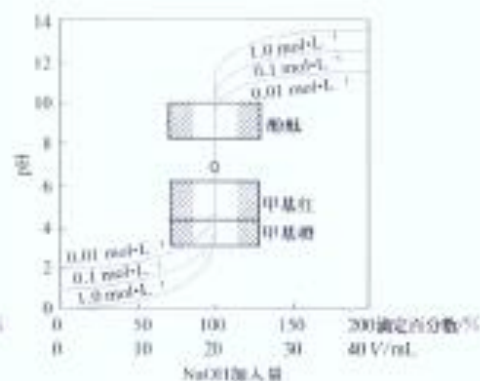


图 4-4 不同浓度 NaOH 滴定不同浓度 HCl 时的滴定曲线

二、一元弱酸(碱)的滴定

用 NaOH 溶液滴定甲酸、乙酸、乳酸等有机酸,用盐酸滴定氨、乙胺、乙醇胺等均属这类滴定。强碱滴定一元弱酸的基本反应为



强酸滴定一元弱碱的基本反应为



这类滴定反应中弱酸的 $K_a^\ominus$ 或弱碱的 $K_b^\ominus$ 值越大,滴定反应进行得就越完全。

现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 20.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 为例。

(一)滴定前

溶液为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液, HAc 为弱酸,其 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$, 因为 $c/K_a^\ominus > 500$, $cK_a^\ominus > 20K_w^\ominus$, 所以

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus c(\text{HAc})} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

(二)滴定开始至化学计量点前

溶液为 HAc 与 Ac^- 的缓冲体系, 所以

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \frac{K_a^\ominus c_{\text{eq}}(\text{HAc})}{c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}$$

当加入 19.98 mL NaOH 溶液时 (-0.1%),

$$c_{\text{eq}}(\text{HAc}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{20.00 \text{ mL} - 19.98 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL} + 19.98 \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{19.98 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL} + 19.98 \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \frac{K_a^\ominus c_{\text{eq}}(\text{HAc})}{c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 5.0 \times 10^{-4}}{5.0 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.74$$

(三)化学计量点时

溶液为 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ac^- 溶液, $c/K_b^\ominus = cK_a^\ominus/K_w^\ominus > 500$, $cK_b^\ominus = cK_a^\ominus/K_w^\ominus > 20K_w^\ominus$, 所以

$$c_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^\ominus c(\text{Ac}^-)} = \sqrt{\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} c(\text{Ac}^-)}$$

$$= \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w^\ominus - \text{pOH} = 14.00 - 5.28 = 8.72$$

(四)化学计量点后

溶液的 pH 主要由过量的 NaOH 决定, 其计算方法与强碱滴定强酸时相同。

当加入 20.02 mL NaOH 溶液时 ($+0.1\%$),

$$c_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HAc})V(\text{HAc})}{V(\text{NaOH}) + V(\text{HAc})}$$

$$= \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.02 \text{ mL} - 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \text{ mL}}{20.02 \text{ mL} + 20.00 \text{ mL}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \text{pOH} = 4.30 - 4.30 = 0.70$$

如此逐一计算, 将计算结果列于表 4-4 中, 并绘成图 4-5。

表 4-4 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 的 pH 变化

加入 NaOH / mL	HAc 被滴定的百分数 / %	V/mL (剩余 HAc)	V/mL (过量 NaOH)	溶液组成	pH
0.00	0.00	20.00		HAc	2.89
10.00	50.00	10.00		HAc + NaAc	4.78
18.10	90.50	2.00			5.70
19.90	99.50	0.10			6.73
19.96	99.80	0.04			7.46
19.98	99.90	0.02			7.74
20.00	100.0	0.00		NaAc	8.72
20.02	100.1		0.02	NaAc + NaOH	9.70
20.04	100.2		0.04		10.00
20.20	101.0		0.20		10.70
22.00	110.0		2.00		11.70
40.00	200.0		20.00		12.52

由图 4-5 可知, 与滴定同浓度的 HCl 相比, 滴定前弱酸溶液的 pH 比强酸溶液大。滴定开始后, 反应产生的 Ac^- 抑制了 HAc 的解离, 溶液的 pH 很快增大, 这段曲线斜率较大。随着 NaOH 的不断加入, 溶液中的 HAc 不断减少, Ac^- 不断增加, 由 HAc 和 Ac^- 组成的缓冲溶液的缓冲能力也逐渐增强, 溶液的 pH 变化变缓。当 HAc 被滴定 50% 时, $c_{\text{eq}}(\text{HAc}) = c_{\text{eq}}(\text{Ac}^-)$, 此时溶液的缓冲能力最大, 这一段曲线的斜率最小。接近化学计量点时, HAc 浓度已很低, 溶液的缓冲作用显著减弱, 继续加入 NaOH, 溶液的 pH 变化又加快。化学计量点时, 滴定产物 Ac^- 是弱碱, 溶液呈碱性。化学计量点后, 溶液为 Ac^- 与 NaOH 组成的混合液, 溶液 pH 的变化规律与滴定强酸时相似。

由表 4-4 可知, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 的突跃范围为 $\text{pH} = 7.74 \sim 9.70$, 比滴定同样浓度的 HCl 的突跃范围 ($4.30 \sim 9.70$) 小得多, 而且是在弱碱性区域, 所以只能选择在碱性区域内变色的指示剂, 如酚酞、百里酚蓝等。强碱

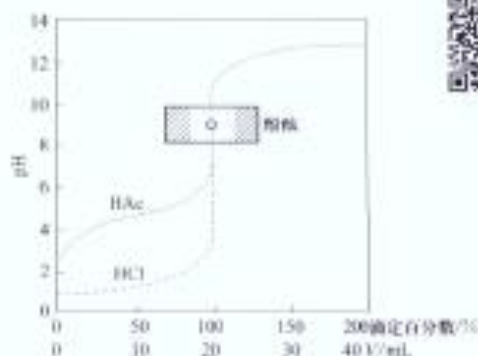


图 4-5 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 的滴定曲线





滴定弱酸突跃范围的大小,受酸的浓度和浓度的影响。当浓度一定时, $K_a^\ominus$ 值越大,突跃范围越大;当 $K_a^\ominus$ 值一定时,浓度越大,突跃范围越大。

如果弱酸的 $K_a^\ominus$ 很小,或酸的浓度 c 很小,当 c 和 $K_a^\ominus$ 的乘积小到一定程度时,突跃过小,就不能用指示剂法准确指示终点了。这是因为指示剂的变色要通过肉眼准确地判断出来,而肉眼判断指示剂变色时,通常有 ± 0.3 pH 单位的不确定性,所以突跃范围必须要大于 0.3 个 pH 单位,才能保证滴定的终点误差 $\leq 0.1\%$,因此,通常把 $K_a^\ominus \cdot c(\text{HA}) \geq 10^{-8}$ 作为判断弱酸能够被强碱准确滴定的依据。

关于强酸滴定一元弱碱,如 HCl 滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,溶液中各阶段的 pH 的计算与强碱滴定一元弱酸相似,滴定曲线与 NaOH 滴定 HAc 也相似,只是变化方向相反,滴定的突跃范围落在酸性区域,应选择在此酸性范围内变色的指示剂,如甲基橙、甲基红等。

与一元弱酸的滴定一样,只有当 $K_b^\ominus \cdot c(\text{B}) \geq 10^{-8}$ 时,该一元弱碱才能被强酸准确滴定。

由以上讨论可知,当酸碱的强度不同时,化学计量点时溶液不为中性,而是位于强度较大的反应物一边。强碱滴定弱酸的化学计量点偏碱性,滴定突跃发生在弱碱性范围内;同理,强酸滴定弱碱时,产物为一质子化的弱酸,化学计量点偏酸性,滴定突跃发生在弱酸性范围内。所以酸碱滴定中一般都用强酸或强碱作为标准溶液。

对于滴定反应 $\text{OH}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$
经推导可以得出,化学计量点时 pH 的计算公式为

$$\text{pH} = 7.00 + \frac{\text{p}K_a^\ominus - \text{p}c_0}{2}$$

滴定突跃的 pH 范围为

$$(\text{p}K_a^\ominus + 3.00) \sim (3.00 - \text{p}c_0)$$

对于滴定反应 $\text{H}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{HB}^+$
经推导可以得出,化学计量点时 pH 的计算公式为

$$\text{pH} = 7.00 - \frac{\text{p}K_b^\ominus - \text{p}c_0}{2}$$

滴定突跃的 pH 范围为

$$(3.00 - \text{p}K_b^\ominus) \sim (\text{p}c_0 + 3.00)$$

其中 c_0 为滴定剂和被滴物的起始浓度。

三、多元酸(碱)的滴定

多元酸(碱)在水中是分级解离的。如二元酸 H_2A 在水溶液中存在下列解离平衡:



在滴定过程中,它们能否分步滴定,即每一化学计量点处是否能形成一个明显的突跃,与多元酸(碱)的各级解离常数和浓度的大小有关。

若 $K_{a1}^\ominus \cdot c(\text{H}_2\text{A}) \geq 10^{-8}$, $K_{a1}^\ominus / K_{a2}^\ominus \geq 10^5$, 能准确分步滴定第一级 H^+ 。

若 $K_{a2}^\ominus \cdot c(\text{HA}^-) \geq 10^{-8}$, 第二级 H^+ 也可被滴定,可形成两个突跃。

但当 $K_{a1}^{\ominus}c(\text{H}_2\text{A}) \geq 10^{-8}$, $K_{a2}^{\ominus}c(\text{HA}^-) \geq 10^{-8}$, 而 $K_{a1}^{\ominus}/K_{a2}^{\ominus} < 10^4$ 时, 则二元酸的两级 H^+ 都能被滴定, 但只有在两级 H^+ 全部被滴定后才出现一个明显的滴定突跃, 即两级 H^+ 不能分步滴定。

多元酸(碱)滴定曲线的计算涉及多重平衡, 数学处理较为麻烦, 通常只计算化学计量点时溶液的 pH, 并以此为依据, 选择在化学计量点附近变色的指示剂。

【例 4-9】用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$, 有几个突跃? 各选什么指示剂? 已知 H_3PO_4 的 $K_{a1}^{\ominus} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^{\ominus} = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^{\ominus} = 4.4 \times 10^{-13}$ 。



解: $K_{a1}^{\ominus}c(\text{H}_3\text{PO}_4) > 10^{-8}$, $K_{a2}^{\ominus}c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \approx 10^{-8}$, $K_{a3}^{\ominus}c(\text{HPO}_4^{2-}) < 10^{-8}$, 故第一、第二级 H^+ 可被滴定, 第三级 H^+ 不能被滴定。又因为 $K_{a1}^{\ominus}/K_{a2}^{\ominus} > 10^4$, $K_{a2}^{\ominus}/K_{a3}^{\ominus} > 10^5$, 所以第一和第二级 H^+ 可分步滴定。

第一化学计量点的产物是 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, 溶液的 pH 按下式计算:

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{K_{a1}^{\ominus} + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}} = \sqrt{\frac{7.6 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8} \times 0.05000}{7.6 \times 10^{-3} + 0.05000}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$\text{pH} = 4.70$$

可选甲基红($\text{p}K_{\text{HIn}}^{\ominus} = 5.2$)或溴甲酚绿($\text{p}K_{\text{HIn}}^{\ominus} = 4.9$)为指示剂。

第二化学计量点时的产物是 $0.03333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$, 溶液的 pH 按下式计算:

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a2}^{\ominus}[K_{a3}^{\ominus}c(\text{HPO}_4^{2-}) + K_{a2}^{\ominus}]}{c(\text{HPO}_4^{2-})}}$$

$$= \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8} \times (4.4 \times 10^{-13} \times 0.03333 + 6.3 \times 10^{-8})}{0.03333}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 2.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.66$$

选酚酞($\text{p}K_{\text{HIn}}^{\ominus} = 9.1$)或百里酚酞($\text{p}K_{\text{HIn}}^{\ominus} = 10.0$)为指示剂。

因 $K_{a3}^{\ominus}$ 太小, 第三步解离产生的 H^+ 不能被直接滴定, 可通过加入 CaCl_2 , 使 HPO_4^{2-} 转化为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 而将其中的 H^+ 释放出来, 然后用 NaOH 滴定释放的 H^+ 。 H_3PO_4 被 NaOH 溶液滴定曲线如图 4-6 所示。

例如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1}^{\ominus} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^{\ominus} = 6.4 \times 10^{-5}$, $\frac{K_{a1}^{\ominus}}{K_{a2}^{\ominus}} < 10^4$, 所以不能分步滴定。但只要其浓度不是很小, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)K_{a1}^{\ominus}$,

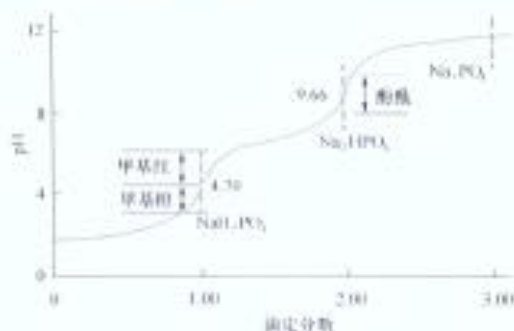


图 4-5 NaOH 滴定 H_3PO_4 的滴定曲线



$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)K_{a2}$ 必大于 10^{-8} , 可以准确滴定到 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 终点, 即两级 H^+ 一次被滴定。终点产物是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 溶液为碱性 (pH 约为 8.4), 选用酚酞为指示剂。

【例 4-10】用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, 有几个突跃? 各选什么指示剂? 已知 H_2CO_3 的 $K_{a1}^* = 4.2 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^* = 5.6 \times 10^{-11}$ 。

解: $K_{a1}^* - K_{a2}^*/K_{a1}^* = 1.8 \times 10^{-8}$, $K_{a1}^* - K_{a2}^*/K_{a1}^* = 2.4 \times 10^{-8}$ 。

因为 $K_{a1}^* c_{\text{eq}}(\text{CO}_3^{2-}) > 10^{-8}$, $K_{a1}^* c_{\text{eq}}(\text{HCO}_3^-) \approx 10^{-8}$, 所以第一、第二级解离产生的 OH^- 可被滴定, 又因为 $K_{a1}^*/K_{a2}^* \approx 10^4$, 故第一和第二级 OH^- 可分步滴定。但第一化学计量点突跃不太明显。

第一化学计量点是 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液, pH 按下式计算:

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1}^* K_{a2}^*} = 4.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.31$$

可选酚酞 ($\text{p}K_{\text{a}}^* = 9.1$) 为指示剂。但由于 HCO_3^- 的缓冲作用, 突跃范围不大, 再加上终点时酚酞由红色变为无色, 不易观察, 终点误差达 $\pm 2.5\%$ 左右。如用甲基红-百里酚蓝混合指示剂, 终点由紫色变为粉红色 (变色 pH 范围 8.2~8.4), 效果较好, 终点误差为 $\pm 0.5\%$ 左右。

第二化学计量点时的产物是 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2) + \text{H}_2\text{O}$, 由于 K_{a2}^* 较小, 故滴定也不很理想。在常温常压下 H_2CO_3 饱和溶液的浓度为 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这时 pH 为

$$c_{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1}^* c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

$$= \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$= 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.89$$

可选用甲基橙 ($\text{p}K_{\text{a}}^* = 3.4$) 作指示剂。但由于 CO_2 容易形成过饱和溶液, 终点出现过早, 且变色不明显, 因此, 在接近化学计量点时应剧烈地摇动溶液驱赶 CO_2 。HCl 滴定 Na_2CO_3 的滴定曲线见图 4-7。

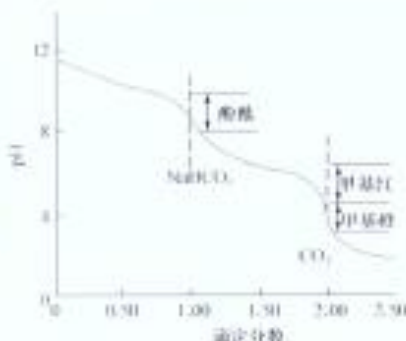


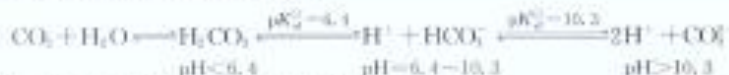
图 4-7 HCl 滴定 Na_2CO_3 的滴定曲线

四、酸碱滴定中 CO_2 的影响

酸碱滴定中, 有时 CO_2 的影响是不能忽略的, 影响的大小主要取决于滴定终点时溶液的酸度。

在酸碱滴定中出现的 CO_2 来源很多, 如水中溶解的 CO_2 , 配制标准溶液的试剂本身溶解的 CO_2 , 配好了的标准溶液在放置过程中吸收的 CO_2 , 滴定过程中溶液吸收空气中的 CO_2 等。

溶解在水中的 CO_2 存在如下平衡:



由以上平衡关系式可以判断 CO_2 对滴定的影响。

例如,用 HCl 滴定 NaOH 时,若采用甲基橙指示剂,终点时 $\text{pH} \approx 4.0$, 滴定溶液中由各种途径引入的 CO_2 此时基本上不参与酸碱反应,而 NaOH 因吸收 CO_2 形成的 CO_3^{2-} 此时也基本上被滴定至 CO_2 , 因此此溶液与纯的 NaOH 溶液消耗的酸量相同, CO_2 不影响测定结果。但如果用酚酞作指示剂,终点时 $\text{pH} \approx 9.0$, 滴定溶液中 CO_2 将转变为 HCO_3^- , NaOH 溶液中的 CO_3^{2-} 也仅仅被中和至 HCO_3^- , 显然这时 CO_2 对滴定是有影响的。

可见,为避免 CO_2 的影响,应尽可能地选择使用酸性范围内变色的指示剂(如甲基橙、甲基红等)。当滴定的 pH 突跃范围接近中性或位于碱性区域,需要采用相应 pH 区域变色的指示剂时,则必须设法尽量排除 CO_2 的影响。通常采用加热煮沸除去 CO_2 , 配制不含 CO_3^{2-} 的标准碱溶液、标定和测定采用同一指示剂在同一条件下进行滴定等措施消除 CO_2 的影响。

第六节 酸碱滴定法的应用

一、酸碱标准溶液的配制与标定

(一) HCl 标准溶液

酸标准溶液通常用盐酸或硫酸配制,其中应用较广泛的是盐酸。这是由于盐酸的酸性较硫酸强,且不显氧化性,不会破坏指示剂;大多数氯化物易溶于水,各种阳离子的存在一般不干扰滴定。但是,当试样需要和过量的酸标准溶液共同煮沸时,要用硫酸,当所需要的酸标准溶液的浓度过大时,更需要选择硫酸。盐酸不稳定,易挥发,其标准溶液一般采用间接法配制。通常用于标定盐酸的基准物质有无水碳酸钠和硼砂等。

1. 无水碳酸钠(Na_2CO_3) 使用前将无水碳酸钠置于电热箱中,在 180°C 下干燥 2~3h, 然后置于干燥器内冷却备用。

Na_2CO_3 标定盐酸的反应如下:



用盐酸滴定至化学计量点时,溶液的 $\text{pH} \approx 3.9$, 可选用甲基橙(pH 3.1~4.4)作指示剂,溶液由黄色变为橙色($\text{pH} \approx 4.0$)即为终点。按下式计算盐酸标准溶液的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{HCl})}$$

2. 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 硼砂用于标定盐酸的浓度,具有吸湿性小、容易提纯以及摩尔质量大等优点。硼砂含有结晶水,在干燥的空气中易风化而失水。因此,使用硼砂时,先在水中重结晶两次(结晶析出温度在 50°C 以下),就可获得符合基准物质条件的硼砂,析出的晶体于室温下暴露于 60%~70% 相对湿度的空气中干燥一天一夜。干燥的硼砂晶体须保存在密封的试剂瓶中,以防失水。

硼砂标定盐酸的反应如下:



计量点时,反应产物为 H_3BO_3 ($K_a^\ominus = 5.8 \times 10^{-10}$) 和 NaCl 。溶液的 pH 约为 5.1, 可采用甲基红(变色点 $\text{pH} = 5.2$) 作指示剂确定终点。按下式计算盐酸标准溶液的浓度:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V(\text{HCl})}$$

(二) NaOH 标准溶液

碱标准溶液常用 NaOH 和 KOH 来配制,也可用中强碱性 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 来配制,但由于 NaOH 较为便宜,故一般用 NaOH 配制碱标准溶液。

由于 NaOH 固体易吸收空气中的 CO_2 和水分,因此,NaOH 标准溶液通常不是直接配制的,而是先配制或近似浓度,然后用基准物质标定。标定 NaOH 溶液时,常用邻苯二甲酸氢钾和草酸等作基准物质进行直接标定,亦可用标准酸溶液与之比较以进行间接标定。

1. 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 易得到纯品,在空气中不吸水,容易保存。邻苯二甲酸氢钾通常于 $100\sim 125^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后备用。干燥温度不宜过高,否则会引起脱水而成为邻苯二甲酸酐。 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 与 NaOH 反应时,物质的量比为 1:1, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 摩尔质量较大,因此,它是标定 NaOH 标准溶液较好的基准物质,标定反应如下:



化学计量点时,反应生成的产物是邻苯二甲酸钾钠,溶液呈微碱性(pH 约 9.1),可用酚酞作指示剂。按下式计算 NaOH 溶液的浓度:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)V(\text{NaOH})}$$



2. 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 草酸相当稳定,相对湿度在 5%~95% 时不会风化失水。草酸是二元弱酸($K_{a1}^\ominus = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^\ominus = 6.4 \times 10^{-5}$),用 NaOH 滴定时,草酸分子中的两级 H^+ 一次被 NaOH 滴定,标定反应如下:



化学计量点时,生成的产物为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,溶液略偏碱性(pH 约 8.4),可选用酚酞(变色点 $\text{pH} = 9.1$)作指示剂确定滴定的终点。按下式计算 NaOH 溶液的浓度:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})V(\text{NaOH})}$$

配制 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液时,水中不应含有 CO_2 。光照和催化作用(尤其是氧化数为 +2 的锰盐)能加快空气中的氧气对溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的氧化作用,草酸也会自动分解为 CO_2 和 CO 。因此,应妥善保存 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (常放置于暗处)。

二、应用实例

酸碱滴定法广泛应用于工业、农业、医药、食品等方面,如水果、蔬菜、食醋中总酸度的测定,天然水总碱度的测定,土壤、肥料中氮、磷含量的测定及混合碱的分析等。强酸、强碱及 $c(K^\ominus) \geq 10^{-4}$ 的弱酸和 $c(K^\ominus) \geq 10^{-8}$ 的弱碱,均可用标准碱或酸直接滴定。

(一) 混合碱的测定



混合碱一般是指 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaOH 三种化合物或其中两种与中性杂质的混合物。由于 NaOH 与 NaHCO_3 混合会发生酸碱反应,故二者不能共存。混合碱的测定通常采用双指示剂法,即采用两种指示剂(酚酞和甲基橙)进行连续滴定。根据不同化学计量点的颜色变化得到两个终点,再根据各步所消耗的酸标准溶液的体积,计算各组分的含量。

具体操作: 准确称取 $m_s(\text{g})$ 混合碱试样, 溶解后先以酚酞为指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定至红色消失, 到达第一终点, 记录消耗 HCl 的体积 $V_1(\text{mL})$, 这时 NaOH 全部被滴定, 而 Na_2CO_3 被滴定至 NaHCO_3 ; 然后再以甲基橙作指示剂, 继续用 HCl 标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色, 到达第二终点, 记录消耗 HCl 的体积 $V_2(\text{mL})$, 这时 NaHCO_3 全部被滴定至 H_2CO_3 。整个滴定过程如图 4-8、图 4-9 所示, 根据 V_1 、 V_2 的大小和 HCl 标准溶液的浓度可以判断混合碱的组成, 并求出各组分的质量分数。

1. 试样中 NaOH 和 Na_2CO_3 含量的测定 滴定过程如图 4-8 所示。

由图 4-8 可看出, V_1 是滴定 NaHCO_3 所消耗 HCl 标准溶液的体积, 而 Na_2CO_3 被滴定到 NaHCO_3 与 NaHCO_3 被滴定到 H_2CO_3 所消耗 HCl 标准溶液的体积相等。所以

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

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl})V_2M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s}$$

2. 试样中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 含量的测定 滴定过程如图 4-9 所示。

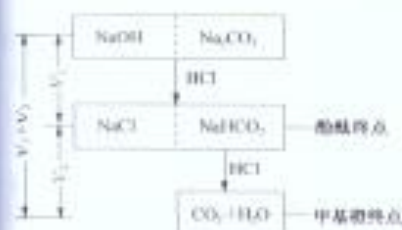


图 4-8 双指示剂法测定 NaOH 和 Na_2CO_3 混合碱

(V_1 是酚酞作指示剂时消耗 HCl 标准溶液的体积;

V_2 是甲基橙作指示剂时消耗 HCl 标准溶液的体积)

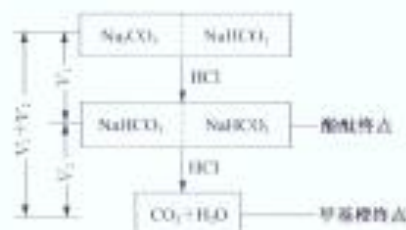


图 4-9 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合物的测定

由图 4-9 可知: $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl})V_1M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s}$

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl})(V_2 - V_1)M(\text{NaHCO}_3)}{m_s}$$

3. 混合碱组成的判断 双指示剂法亦可用于未知碱的定性分析。若

(1) $V_1 > 0$, $V_2 = 0$, 碱试样的组成: NaOH 溶液。

(2) $V_1 = V_2 > 0$, 碱试样的组成: Na_2CO_3 溶液。

(3) $V_1 = 0$, $V_2 > 0$, 碱试样的组成: NaHCO_3 溶液。

(4) $V_1 > V_2 > 0$, 碱试样的组成: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液。

(5) $V_2 > V_1 > 0$, 碱试样的组成: $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液。

【例 4-11】称取含惰性杂质的混合碱试样 1.2000 g, 溶于水后, 用 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至酚酞褪色, 用去 30.00 mL, 然后加入甲基橙指示剂, 用 HCl 标准溶液继续滴定至橙色出现, 又用去 5.00 mL, 试样由何种碱组成? 各组分的质量分数为多少?

解 由题意知本题是用双指示剂法测定混合碱各组分的含量。



$V_1 = 30.00 \text{ mL}$, $V_2 = 5.0 \text{ mL}$, 因 $V_1 > V_2$, 故混合碱的组成是 NaOH 和 Na_2CO_3 。

$$\begin{aligned} w(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{c(\text{HCl})V_2M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_s} \\ &= \frac{0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 106.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.2000 \text{ g}} \\ &= 0.2208 \\ w(\text{NaOH}) &= \frac{c(\text{HCl})(V_1 - V_2)M(\text{NaOH})}{m_s} \\ &= \frac{0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (30.00 - 5.00) \times 10^{-3} \text{ L} \times 40.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.2000 \text{ g}} \\ &= 0.4168 \end{aligned}$$

(二) 食醋总酸度的测定

食醋是一种混合酸溶液, 除醋酸为主要成分外, 还含有少量乳酸等其他有机弱酸, 用 NaOH 标准溶液滴定时, 只要符合 $c(K_a) \geq 10^{-8}$ 条件的酸, 均能被准确滴定, 所得结果为食醋总酸度, 通常用含量较多的 HAc 表示。

$$\rho(\text{HAc}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{HAc})}{V_s}$$

滴定时用 NaOH 溶液作滴定剂, 必要时还要除去食醋的颜色(色素), 以免影响终点的判断。

(三) 铵盐中氮含量的测定

铵盐[如 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等]是很弱的酸 [$K_a(\text{NH}_4^+) = 5.6 \times 10^{-10}$], 不能用碱标准溶液准确滴定, 可采用下述方法间接测定之。

1. 蒸馏法 将处理好的含有 NH_4^+ 的试液置于蒸馏瓶中, 加入过量的浓 NaOH 溶液使 NH_4^+ 转化为 NH_3 , 加热蒸馏, 用一定量(过量的) HCl 标准溶液吸收 NH_3 , 生成 NH_4Cl , 蒸馏完毕, 用 NaOH 标准溶液返滴定剩余的 HCl , 以甲基红为指示剂指示滴定终点, 氮的含量可按下式计算:

$$w(\text{N}) = \frac{[c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})]M(\text{N})}{m_s}$$

蒸馏出来的 NH_3 也可用过量的不需要计量的 H_3BO_3 ($K_a^\ominus = 5.8 \times 10^{-10}$) 吸收:



用 HCl 标准溶液滴定生成的 H_2BO_3^- ($K_b^\ominus = 1.7 \times 10^{-5}$):



滴定终点时, 产物是 NH_4^+ 和 H_3BO_3 , $\text{pH} \approx 5.0$, 选择甲基红为指示剂。此法的优点是只需要一种标准溶液 HCl , H_3BO_3 作为吸收剂只需过量, 其浓度和体积不需准确。



当测定含氮有机化合物(如蛋白质、肉类等)中氮含量时, 由于其氮碳相连, 与强碱混合加热后, 并不能释放出所有的氮(氮), 故凯氏提出在 HgO 、 CuSO_4 、 Se-FeSO_4 等催化剂存在下, 试样用浓 H_2SO_4 消煮分解, 使样品中的各种氮化物都转化为 NH_4^+ , 再用蒸馏法进行测定。这种测定有机物中氮含量的方法称为凯氏定氮法。

【例 4-12】称取某食品试样 0.5000 g , 用凯氏定氮法测定氮的质量分数。蒸馏出的 NH_3 用足量的硼酸吸收, 采用甲基红作指示剂, 用 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 20.10 mL 。

滴定至终点, 计算此食品试样中蛋白质的质量分数。已知, 将氮的质量分数转换为蛋白质的质量分数时, 其换算因数为 6.25。

解 氮的吸收反应为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{BO}_3^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$

滴定反应为 $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{BO}_3$

由反应的计量关系可知, 1 mol NH_3 相当于 1 mol H_2BO_3^- , 而 1 mol H_2BO_3^- 消耗 1 mol 盐酸, 所以试样中蛋白质的质量分数为

$$\begin{aligned} w(\text{N}) &= \frac{m}{m_s} = \frac{6.25c(\text{HCl})V(\text{HCl})M(\text{N})}{m_s} \\ &= \frac{6.25 \times 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.10 \times 10^{-3} \text{ L} \times 14.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.5000 \text{ g}} \\ &= 0.7040 \end{aligned}$$

2. 注解 NH_4^+ 的酸性很弱 ($K_a^\ominus = 5.6 \times 10^{-10}$), 不能直接用 NaOH 滴定。甲醛法是利用甲醛与铵盐反应, 定量生成质子化的六亚甲基四酸和 H^+ , 反应如下:



六亚甲基四酸是一弱碱 ($K_b^\ominus = 1.35 \times 10^{-6}$), 化学计量点时 pH 约为 8.7, 故用酚酞作指示剂。氮的质量分数按下式计算:

$$w(\text{N}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{N})}{m_s}$$

特别要指出的是, 由于空气中氧气的氧化作用, 甲醛中常含有甲酸, 使用前应以酚酞为指示剂预先中和, 如铵盐试样中含有游离酸, 也需要在加入甲醛前用碱把它中和除去, 此时应采用甲基红作指示剂, 如用酚酞作指示剂, 则 NH_4^+ 有部分被中和。

(四) 无机磷的测定

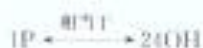
土壤、矿石、钢铁等试样中的磷含量也可以用酸碱滴定法来测定。具体步骤如下: 将含磷试样用 HNO_3 和 H_2SO_4 处理后使磷转化为 H_2PO_4^- , 然后在 HNO_3 介质中加入钼酸铵, 通过下述反应生成黄色的磷钼酸铵沉淀:



沉淀经过滤并用水洗涤后, 溶于一定量且过量的 NaOH 标准溶液中:



再以酚酞为指示剂, 用 HCl 标准溶液返滴定剩余的 NaOH 至试液中的红色褪去 ($\text{pH} \approx 8$), 从而可以计算出试样中磷的含量。



$$w(\text{P}) = \frac{1}{24} \frac{[c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})]M(\text{P})}{m_s}$$

思考题与习题

1. 用酸碱质子理论判断下列物质中哪些是酸, 哪些是碱, 哪些是两性物质。



5

第五章 配位滴定法

第一节 配位滴定法概述

配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法。配位反应很多,但并非都能够用于滴定分析,只有满足下列条件的配位反应才能够用于滴定分析:

- (1)形成的配合物要相当稳定,否则得不到明显的滴定终点;
- (2)反应必须定量进行,即在一定条件下只能形成一种配位数的配合物;
- (3)反应速率要快;
- (4)要有适当的确定滴定终点的方法。

在配位滴定中,提供配位原子的物质叫配位体,又叫配位剂。常用的配位剂可分为无机配位剂和有机配位剂两大类。

无机配位剂与金属离子形成的配合物稳定性较差,且存在分级配位现象,而且各级稳定常数相差不大,使得配位数不同的配合物同时存在,所以没有明确的计量关系。因此,无机配位剂大多不符合滴定分析的要求,但在配位滴定中一般可用作掩蔽剂、显色剂或指示剂。而真正作为配位剂应用的只有被称作氮量法和汞量法的两种方法还较具实际意义。氮量法是以 KCN 标准溶液为滴定剂测定 Ag^+ 、 Ni^{2+} 等离子的配位滴定法。汞量法是以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 标准溶液为滴定剂测定 Cl^- 和 SCN^- 等离子的配位滴定法,二甲氨基汞作指示剂。

有机配位剂一般含有两个或两个以上可供配位的电子对,是多基配位体。它与金属离子易形成具有环状结构、组成一定的配合物,也称为螯合物,在分析化学中得到了广泛的应用。化学分析中重要的有机配位剂主要包括“OO”型、“NO”型、“NN”型、“SS”型、“SO”型、“SN”型等。目前应用最广泛的一类有机配位剂是“NO”型中的氨羧配位剂,它是以氨基二乙酸为基体的有机配位剂,可以和许多金属离子形成组成非常稳定的可溶性螯合物。常见的氨羧配位剂有数十种,如乙二胺四乙酸(EDTA)、环己二胺四乙酸(DCTA)、氮三乙酸(NTA)和乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)等,其中应用最广泛的是乙二胺四乙酸及其二钠盐,简称 EDTA。用 EDTA 标准溶液可滴定几十种金属离子。本章的配位滴定法主要是指以 EDTA 作为滴定剂的滴定分析法。

$$\text{代入式(5-13)得} \quad K_{\text{MY}}^{\text{eff}} = \frac{c_{\text{MY}}}{c_{\text{M}} \cdot \sum_{i=1}^n c_{\text{Y}_i} + c_{\text{Y}} + c_{\text{HY}} + c_{\text{H}_2\text{Y}} + c_{\text{H}_3\text{Y}} + c_{\text{H}_4\text{Y}}} \cdot K_{\text{MY}}^{\text{st}} \quad (5-14)$$

$$\text{两边取对数得} \quad \lg K_{\text{MY}}^{\text{eff}} = \lg K_{\text{MY}}^{\text{st}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \quad (5-15)$$

当溶液中只有酸效应而无配位效应时, $\alpha_{\text{MY}} = 1$, 即 $\lg \alpha_{\text{MY}} = 0$, 此时

$$\lg K_{\text{MY}}^{\text{eff}} = \lg K_{\text{MY}}^{\text{st}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \quad (5-16)$$

条件稳定常数 $K_{\text{MY}}^{\text{eff}}$ 的大小表明配合物 MY 在一定条件下的实际稳定程度。 $K_{\text{MY}}^{\text{eff}}$ 越大, 配合物 MY 越稳定。在实际的配位滴定中, 各种副反应(尤其酸效应)不可避免, 因而使用 $K_{\text{MY}}^{\text{eff}}$ 比 $K_{\text{MY}}^{\text{st}}$ 更符合实际。

【例 5-1】设无其他副反应, 试计算 $\text{pH}=2.00$ 和 $\text{pH}=5.00$ 时, EDTA 与 Zn^{2+} 生成配合物 ZnY 的条件稳定常数 $K_{\text{MY}}^{\text{eff}}$ (ZnY), 比较不同酸度条件下配合物 ZnY 的稳定性。

解 查附录六得 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{st}}$ (ZnY) = 16.50。查表 5-3 得 $\text{pH}=2.00$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 13.51$; $\text{pH}=5.00$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45$ 。由式(5-16)可计算得

$$\text{pH}=2.00 \text{ 时, } \lg K_{\text{MY}}^{\text{eff}} (\text{ZnY}) = \lg K_{\text{MY}}^{\text{st}} (\text{ZnY}) - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 16.50 - 13.51 = 2.99$$

$$\text{pH}=5.00 \text{ 时, } \lg K_{\text{MY}}^{\text{eff}} (\text{ZnY}) = 16.50 - 6.45 = 10.05$$

显然, 在酸效应的影响下, 配合物的稳定性有所差别, 配合物 ZnY 在 $\text{pH}=5.00$ 的溶液中比在 $\text{pH}=2.00$ 的溶液中更稳定。

第四节 配位滴定法的基本原理

一、配位滴定曲线

在配位滴定中, 随着滴定剂 EDTA 标准溶液的不断加入, 溶液中被测金属离子 M 的浓度不断降低, 为了表示滴定过程中金属离子浓度随滴定剂加入量的变化, 以加入滴定剂前体积为横坐标, 以金属离子 M 的 $-\lg c_{\text{M}}(\text{M})$ (即 pM) 值为纵坐标作图, 便得到配位滴定的滴定曲线。

现以 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液为例, 讨论滴定过程中 pCa 的变化规律, 滴定在 $\text{pH}=10.0$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液) 的条件下进行。

由于 Ca^{2+} 不易水解, 也不与 NH_3 配位, 故不存在配位效应, 仅考虑 EDTA 的酸效应。

首先计算 CaY (略去电荷) 的条件稳定常数 $K_{\text{MY}}^{\text{eff}}$ 。

查附录六得 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{st}}$ (CaY) = 10.69, 由表 5-3 知 $\text{pH}=10.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$, 故

$$\lg K_{\text{MY}}^{\text{eff}} = 10.69 - 0.45 = 10.24$$

$$K_{\text{MY}}^{\text{eff}} = 1.7 \times 10^{10}$$

现将滴定的过程分成四个阶段, 来讨论随着滴定的进行 pCa 的变化规律。

1. 滴定前 溶液中 Ca^{2+} 浓度为 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故

$$\text{pCa} = -\lg c_{\text{Ca}}(\text{Ca}^{2+}) = -\lg 0.01000 = 2.00$$

2. 滴定开始至化学计量点前 这个滴定阶段, 溶液的 pCa 取决于未被滴定的 Ca^{2+} 的量, 由于不存在配位效应, 所以 $c_{\text{Ca}}(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+})$ 。

设已加入 EDTA 标准溶液体积为 V , 则溶液中剩余的 Ca^{2+} 为

$$c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{20.00 \text{ mL} - V}{20.00 \text{ mL} + V} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

通过上式便可计算出计量点前任一滴定体积对应的 $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})$, 从而得到 pCa 。

例如, 当 $V=19.98 \text{ mL}$ 时, $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})=5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pCa}=5.30$ 。

3. 化学计量点时 加入 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液 20.00 mL 时到达计量点, 此时由于配合物 CaY 相当稳定, 所以在化学计量点时 Ca^{2+} 与加入的 Y 几乎全部生成 CaY 。此时

$$c(\text{CaY}) = \frac{20.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL} + 20.00 \text{ mL}} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

计量点时, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})=c(\text{Y})$, 借助 $K_{\text{f}}^{\ominus}$ 的表达式建立方程:

$$K_{\text{f}}^{\ominus} = \frac{c(\text{CaY})}{c(\text{Ca}^{2+})c(\text{Y})} = \frac{c(\text{CaY})}{c^2(\text{Ca}^{2+})}$$

将 $K_{\text{f}}^{\ominus}$ 和 $c(\text{CaY})$ 的值代入得

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{5.0 \times 10^{-3}}{1.7 \times 10^{10}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

不考虑配位效应, 则 $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})=c(\text{Ca}^{2+})=5.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以

$$\text{pCa}=6.27$$

4. 化学计量点后 计量点后, 溶液中有过量的 Y , 抑制了 CaY 解离, 在计算 CaY 的浓度时, 解离的部分可忽略不计。此时, $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})$ 主要取决于 Y 的浓度。设已加入 EDTA 标准溶液的体积为 V , 则有

$$c(\text{Y}') = \frac{V-20.00 \text{ mL}}{V+20.00 \text{ mL}} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{CaY}) = \frac{20.00 \text{ mL}}{V+20.00 \text{ mL}} \times 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

借助 $K_{\text{f}}^{\ominus}$ 的表达式建立方程: $K_{\text{f}}^{\ominus} = \frac{c(\text{CaY})}{c(\text{Ca}^{2+})c(\text{Y})}$

将相关数据代入上式即得到计量点后任一滴定体积对应的 $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})$, 从而得到 pCa 。

例如, $V=20.02 \text{ mL}$ 时, $c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})=5.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pCa}=7.23$ 。

通过上述四个阶段的计算分析, 便可以计算出任一滴定体积对应的溶液的 pCa , 部分计算结果列于表 5-4。

表 5-4 $\text{pH}=10.50$ 时, $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 20.00 mL $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 溶液时, pCa 的变化

EDTA 加入量/mL	滴定分数/%	$c_{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})$	pCa
0.00	0.0	0.050	2.00
19.99	99.9	3.1×10^{-5}	2.48
19.99	99.9	3.1×10^{-5}	3.58
19.99	99.9	3.1×10^{-5}	4.30
19.99	99.9	3.1×10^{-5}	5.30
20.00	100.0	5.4×10^{-7}	6.27

(续)

EDTA 加入量/mL	滴定分数/%	$c_{sp}(\text{Ca}^{2+})$	pCa
20.02	100.1	5.0×10^{-8}	7.23
20.20	101.0	5.9×10^{-8}	8.23
21.00	110.0	5.9×10^{-8}	8.23
30.00	150.0	1.2×10^{-7}	8.92
40.00	200.0	5.0×10^{-7}	10.23

以加入 EDTA 标准溶液的体积为横坐标, pCa 值为纵坐标作图, 便得到 pH=10.0 时, 用 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定同浓度 Ca^{2+} 溶液的滴定曲线, 如图 5-3 所示。

对于反应 $\text{M} + \text{Y} = \text{MY}$
根据化学计量点和滴定突跃范围的定义, 可以推导出, 化学计量点时 pM 的计算公式为

$$\text{pM}_{sp} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K'(\text{MY}) + \lg \frac{c(\text{M})}{c(\text{Y})} \right) \quad (5-17)$$

滴定突跃的 pM 范围为

$$\left[\lg \frac{c(\text{M})}{c(\text{Y})} + 1, \text{pM}_{sp} \right] - \left[\lg K'(\text{MY}) - 0.01 \right] \quad (5-18)$$

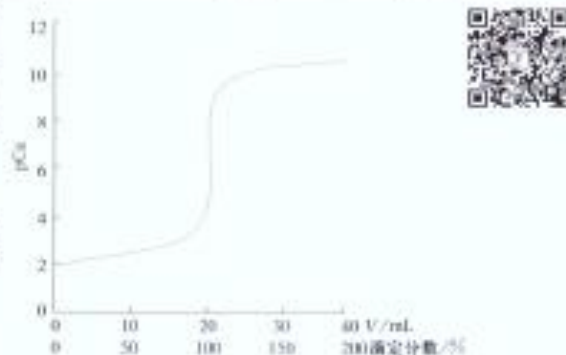


图 5-3 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 20.00 mL $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液的滴定曲线

二、影响滴定突跃范围的因素

从图 5-3 的滴定曲线可以看出, 在化学计量点附近 pCa 有一个滴定突跃, 影响配位滴定突跃范围的主要因素是滴定所生成配合物的条件稳定常数 K'_{MY} 以及被滴定金属离子的初始浓度 $c(\text{M})$ 。

1. K'_{MY} 对滴定突跃范围的影响 图 5-4 是 $c(\text{M})$ 一定时, 不同 $\lg K'_{\text{MY}}$ 的 EDTA 配位滴定曲线, 这里的横坐标为滴定分数 (即滴定体积和计量点时的滴定体积的比值), 可以看出, K'_{MY} 值越大, 滴定突跃的上限越高, 滴定的突跃范围就越大, 而 K'_{MY} 值的大小又主要取决于配合物 MY 的绝对稳定常数 K_{MY} 、配位效应 α_{MY} 和酸效应 α_{M} 值的大小。

2. $c(\text{M})$ 对滴定突跃范围的影响 当配合物的 K'_{MY} 一定时, 用 EDTA 滴定不同浓度金属离子的滴定曲线见图 5-5, 可以看出, $c(\text{M})$ 越大, 滴定曲线的起点越低, 滴定突跃范围越大。因此, 溶液的浓度不宜过小, 金属离子一般选用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

综合以上两点的讨论, 可以看出, 影响配位滴定突跃范围的因素有两个, 即 K'_{MY} 和 $c(\text{M})$ 。滴定曲线突跃范围下限的高低, 取决于金属离子的原始浓度 $c(\text{M})$; 滴定曲线突跃范围上限的高低, 取决于配合物的条件稳定常数 K'_{MY} 。

6

第六章 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以溶液中物质间的电子转移反应为基础的一类滴定分析方法。与酸碱滴定法和配位滴定法相比,氧化还原滴定法的应用非常广泛,除了用于无机分析,还大量用于有机分析;不仅可直接测定本身有氧化性或还原性的物质,还可间接测定能与氧化剂或还原剂反应的物质。通常按所用滴定剂的不同,氧化还原滴定法可分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法等。

氧化还原反应的机理比较复杂,有些反应常伴有各种副反应,致使反应物间无确定的计量关系;也有些反应,用化学热力学判断是能进行的,但其在化学动力学方面表现为反应速率缓慢,而使其难于应用。所以在讨论氧化还原滴定法时,除了用化学热力学判断反应的方向外,还要综合考虑反应的速率、完全程度和反应条件等实践可行性因素。鉴于此,在氧化还原反应的有关计算中,用条件平衡常数或条件电极电势等条件参数求得的结果与实际更为相符。这也表明,条件电极电势等知识的学习与使用尤为迫切与必要。

第一节 条件电极电势

在氧化还原反应中,氧化剂和还原剂的强弱,可用电对的电极电势 φ 来判断。 φ 愈高,电对中氧化态的氧化性愈强; φ 愈低,电对中还原态的还原性愈强。在标准状态时,可通过标准电极电势 $\varphi^\ominus$ 来判断;在非标准状态时,可通过能斯特(Nernst)方程算出电极电势 φ 后再进行判断。例如,下列电极反应:



在25℃时的能斯特方程为

$$\varphi(\text{Ox}/\text{Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (6-1)$$

式中, $\varphi(\text{Ox}/\text{Red})$ 为电对 Ox/Red 的电极电势; $\varphi^\ominus(\text{Ox}/\text{Red})$ 为电对 Ox/Red 的标准电极电势; n 为电极反应中电子的转移数; $a(\text{Ox})$ 为氧化态 Ox 的活度; $a(\text{Red})$ 为还原态 Red 的活度。

式(6-1)中,某物质 B 的活度 $a(B)$ 等于活度系数 $\gamma(B)$ 乘以平衡浓度 $c_m(B)$:

$$a(B) = \gamma(B)c_m(B) \quad (6-2)$$

活度系数 $\gamma(B)$ 与溶液中离子强度等有关。若考虑副反应的影响,则 $a(B) = c_m(B)\alpha(B)$,其中 $\alpha(B)$ 为物质 B 的副反应系数。通常为了简化,忽略溶液中离子强度与副反应的影响。

氧化还原反应的机理较为复杂,不能单从平衡的观点来考虑反应的可行性,还应从反应速率来考虑反应的现实性。

1. 浓度对反应速率的影响 一般情况下,反应物浓度越大,反应速率越快。

2. 温度对反应速率的影响 对于大多数反应,升高温度可提高反应速率,但并非所有情况下都适用。

3. 催化剂与反应速率 催化剂有正催化剂和负催化剂之分。正催化剂加快反应速率;负催化剂减慢反应速率,又称之为阻化剂。催化剂是能够改变反应速率而不改变化学平衡的一种物质。催化反应的机理很复杂,有各种不同的解释。一般认为在催化反应中,由于催化剂的存在,可能产生不稳定的中间价态离子、游离基或活泼的中间配合物,从而改变原氧化还原反应机理,或降低反应的活化能,加快反应速率。

4. 诱导反应 有些氧化还原反应在通常情况下并不发生或进行很慢,但由于另一反应的进行会促使其发生或速率加快。例如,在酸性溶液中 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应速率很慢,但当溶液中同时存在 Fe^{2+} 时, KMnO_4 氧化 Fe^{2+} 的反应可加速 KMnO_4 氧化 Cl^- 的反应。这种由于一个反应的发生促使另一个反应进行的现象,称为诱导作用。前者称为诱导反应,后者称为受诱反应。例如:



其中 MnO_4^- 为作用体, Fe^{2+} 为诱导体, Cl^- 为受诱体。

第四节 氧化还原滴定的基本原理

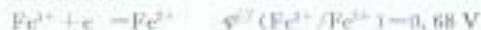
一、氧化还原滴定曲线

在氧化还原滴定过程中,随着滴定剂的加入,参与反应的各物质的氧化态和还原态的浓度逐渐改变,被滴定溶液的电极电势也随之改变,这种因滴定剂不断加入而使被滴定溶液的电极电势发生变化的情况也可用滴定曲线来描述。滴定过程中各滴定剂加入量对应的电极电势可以用实验仪器测量,也可根据能斯特方程计算。以滴定剂的加入量或滴定的百分数为横坐标,溶液的电极电势为纵坐标作图可得氧化还原滴定曲线。

现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ 溶液为例,说明如何以计算法绘制氧化还原滴定曲线。假设反应在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中进行。



其中各半反应和条件电极电势为



1. 滴定前 对于 Fe^{2+} 溶液,由于空气中氧的作用会有痕量 Fe^{3+} 存在,组成 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对,但由于 Fe^{3+} 的浓度未知,所以溶液的电极电势无从求得。

2. 滴定开始至化学计量点前 在此阶段,溶液中存在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 两个电对,在滴定过程中化学反应达到平衡时,这两个电对的电极电势相等,溶液的电极电势等于其中任一电对的电极电势。即

112

$$\varphi = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$$

在化学计量点前, 溶液中 Ce^{4+} 浓度很小, 且不容易直接计算, 而溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度容易求出, 故在化学计量点前用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对计算溶液中各平衡点的电极电势, 即

$$\varphi = \varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

为计算方便, 可用滴定过程的百分数代替。例如当加入 2.00 mL Ce^{4+} 溶液时, 有 10% 的 Fe^{2+} 被滴定, 未被滴定的 Fe^{2+} 为 90%, 其电极电势为

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= 0.68 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{10\%}{90\%} = 0.62 \text{ V}\end{aligned}$$

当加入 19.98 mL Ce^{4+} 标准溶液时, 即滴定到化学计量点前半滴时, 有 99.9% 的 Fe^{2+} 被滴定, 未被滴定的 Fe^{2+} 为 0.1%, 此时:

$$\varphi = 0.68 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{99.9\%}{0.1\%} = 0.68 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \times 3 = 0.86 \text{ V}$$

3. 化学计量点时 化学计量点时, Ce^{4+} 和 Fe^{2+} 全部定量地转变成 Ce^{3+} 和 Fe^{3+} , 但从平衡观点来看, 溶液中仍有极少量的 Ce^{4+} 和 Fe^{2+} , 但其浓度不易计算, 因此, 用上述方法不可能求出溶液的电极电势, 但是由于反应达到平衡时两电对的电极电势相等, 故可用两电对的能斯特方程联立起来计算。

化学计量点时:

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \varphi_m$$

$$\varphi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \varphi^{0'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} = \varphi_m$$

两式相加, 整理得

$$2\varphi_m = \varphi^{0'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{Ce}^{3+})}$$

化学计量点时, $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Ce}^{3+})$, $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ce}^{4+})$, 所以

$$\begin{aligned}2\varphi_m &= \varphi^{0'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \varphi^{0'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V} + 1.44 \text{ V} \\ \varphi_m &= 1.06 \text{ V}\end{aligned}$$

4. 化学计量点后 滴定剂 Ce^{4+} 过量, 溶液中 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的浓度均易求得, 而 Fe^{2+} 是微量, 故此时用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对计算溶液的电势。当 Ce^{4+} 加入到 20.02 mL 时, 即 Ce^{4+} 过量了 0.1%, 则有

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) &= \varphi^{0'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \\ &= 1.44 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{0.1\%}{100\%} = 1.26 \text{ V}\end{aligned}$$

当加入 20.20 mL, 即 Ce^{4+} 过量 1% 时,

$$\varphi = 1.44 \text{ V} + 0.0592 \text{ V} \lg \frac{1\%}{100\%} = 1.32 \text{ V}$$

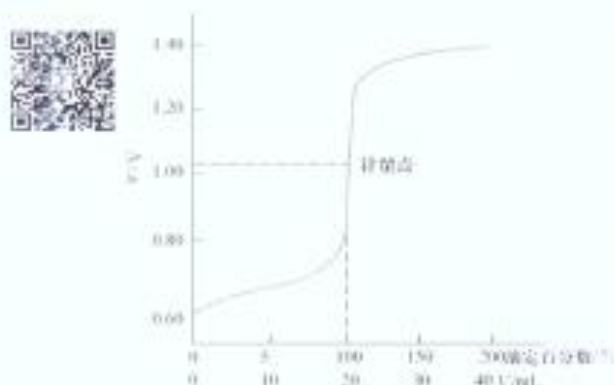


图 6-1 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ 溶液

按照上述方法，计算出不同滴定剂加入量时，溶液各平衡点的电极电势值(表 6-1)。依此绘成氧化还原滴定曲线，如图 6-1 所示。从化学计量点前 Fe^{2+} 剩余 0.1% 到化学计量点后 Ce^{4+} 过量 0.1%，溶液的体积变化很小，但溶液的电极电势值变化很大，由 0.86 V 突增到 1.26 V，改变了 0.40 V，这段在滴定曲线中表现为陡峭的部分，称为滴定突跃。滴定突跃所在的电极电势变化范围称为氧化还原滴定的突跃范围。电极电势突跃范围的大小是氧化还原滴定能否准确进行的判断依

据，也是选择氧化还原指示剂的依据。化学计量点后，随着 Ce^{4+} 的加入，溶液的电极电势值变化又比较缓慢。

表 6-1 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中加入 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ 溶液

加入 Ce^{4+} 溶液体积 V/mL	Fe^{2+} 被滴定的百分率/%	溶液电势 φ/V
1.00	5.0	0.68
5.00	25.0	0.72
10.00	50.0	0.76
18.00	90.0	0.78
19.80	99.0	0.80
19.98	99.9	0.86
20.00	100.0	1.06
20.02	100.1	1.26
22.00	110.0	1.38
30.00	150.0	1.42
40.00	200.0	1.44

对于反应 $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

根据化学计量点和滴定突跃范围的定义，可以推导出，化学计量点溶液的电势的计算公式为

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2} \quad (6-19)$$

滴定突跃的电势范围为

$$\left(\varphi_1^\ominus + \frac{5.9 \times 0.05916 \text{ V}}{n_1} \right) - \left(\varphi_2^\ominus - \frac{5.9 \times 0.05916 \text{ V}}{n_2} \right) \quad (6-20)$$

那些参加反应的氧化态与其对应的还原态的系数不等的电对，如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 等，它

们的化学计量点的电极电势值和突跃范围不能用上述公式计算。

二、氧化还原滴定曲线的影响因素

由式(6-20)可知:①化学计量点附近电极电势突跃范围的大小与两个电对的条件电极电势差值有关。条件电极电势差值越大,突跃越大;差值越小,突跃越小。突跃越大,滴定时准确度越高。只有其差值大于0.2 V才有较明显的突跃范围。但不同类型的氧化还原反应有一定的差异,可用前面讨论过的有关公式进行计算和判断。②滴定突跃的上限由氧化剂电对的电极电势决定,下限由还原剂电对的电极电势决定。③氧化还原滴定的化学计量点在滴定曲线中的位置,由该滴定反应的类型和两个电对的电子数决定。当 $n_1 = n_2$ 时,化学计量点的电极电势等于两电对电极电势的平均值,即化学计量点正好处于滴定突跃的中点,化学计量点前后的滴定曲线基本对称。当 $n_1 \neq n_2$ 时,化学计量点的电极电势偏向于 n 值较大的电对一方。④在不同介质中,氧化还原电对的条件电极电势不同,滴定的突跃范围和曲线形状也不同,如图6-2所示。

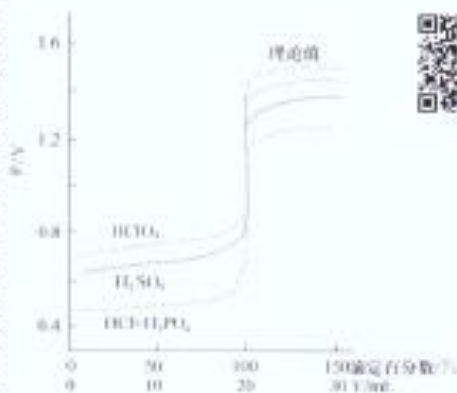


图 6-2 不同介质中 KMnO_4 溶液
滴定 Fe^{2+} 时的滴定曲线

第五节 氧化还原滴定法的指示剂

在氧化还原滴定中,除了用电势法确定滴定终点外,还可以根据不同的指示剂来确定滴定的终点。常用的指示剂有以下几种类型。

一、自身指示剂

在氧化还原滴定法中,有些标准溶液或被滴定的物质本身有颜色,而滴定的产物无色或颜色很浅,滴定时无须另加指示剂,溶液本身颜色的变化就起着指示剂的作用,这种指示剂称为自身指示剂。例如,用 KMnO_4 作滴定剂时,其本身呈紫红色,在酸性介质中被还原为浅色的 Mn^{2+} ,所以当滴定到计量点时,只要 KMnO_4 稍微过量就可使溶液呈粉红色(此时 KMnO_4 的浓度均为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,这一浓度相当于将 0.01 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 滴到 100 mL 溶液中)指示终点的到达。

二、专属指示剂

专属指示剂本身并不具有氧化还原性,但能与氧化剂或还原剂产生特殊的颜色,从而指示滴定终点。例如,可溶性淀粉溶液能与 I_2 生成深蓝色的复合物,当 I_2 被还原为 I^- 时,蓝色立即消失,反应极为灵敏。当 I_2 溶液的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,就可看到蓝

115

第七章 沉淀滴定法

沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的滴定分析方法。能用于滴定分析的沉淀反应需满足以下条件:

(1) 反应完全程度高, 沉淀的组成恒定, 沉淀形成过程中无共沉淀现象, 不易形成过饱和溶液。

(2) 沉淀形成迅速, 能快速达到沉淀平衡。

(3) 生成的沉淀溶解度小, 一般要求 $K_{sp}^{\ominus} < 10^{-8}$ 。

(4) 生成的沉淀吸附现象小, 不影响滴定终点的辨认。

(5) 有适当的方法指示滴定终点。

因此沉淀反应虽然很多, 但能用于沉淀滴定的反应却并不多。目前, 比较有实际意义的是生成难溶性银盐的沉淀反应:



利用上述沉淀反应的滴定分析方法, 称为银量法。在银量法中, 既可以用 AgNO_3 标准溶液测定卤素离子和拟卤素离子, 也可以用 KSCN 或 NH_4SCN 为标准溶液测定 Ag^+ 等。

第一节 沉淀滴定法的基本原理

在沉淀滴定过程中, 随着滴定的进行, 被测离子浓度不断地发生变化。例如用 AgNO_3 标准溶液滴定卤素离子 X^- , 每加入一定量的 AgNO_3 , 则按化学计量关系形成一定量的 AgX 沉淀, 达到沉淀平衡:



体系中 Ag^+ 和 X^- 的平衡浓度与 $K_{sp}^{\ominus}$ 有关, 即

$$c_m(\text{Ag}^+)c_m(\text{X}^-) = K_{sp}^{\ominus}(\text{AgX})$$

可见, 溶液中 $c_m(\text{Ag}^+)$ 和 $c_m(\text{X}^-)$ 始终受 $K_{sp}^{\ominus}$ 制约。因滴定过程中它们都较小, 故也可以用 pAg 和 pX 表示沉淀滴定过程中溶液中各离子浓度的变化。 pAg 和 pX 有如下关系:

$$\text{pAg} + \text{pX} = \text{p}K_{sp}^{\ominus}$$

若以滴定百分数或所加入标准溶液体积为横坐标, 以 pAg 或 pX 为纵坐标作图, 就可以绘制沉淀滴定曲线。

现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaBr}$ 溶液为例进行讨论。沉淀反应为

由图 7-1 可以看出, pCl 、 pBr 在化学计量点附近发生突跃, 并且突跃范围的大小主要取决于所形成沉淀的溶度积 $K_{sp}^{\ominus}$ 的大小, $K_{sp}^{\ominus}$ 越小, 相应的突跃范围就越大。如 $AgBr$ 的 $K_{sp}^{\ominus}(7.7 \times 10^{-15})$ 小于 $AgCl$ 的 $K_{sp}^{\ominus}(1.8 \times 10^{-10})$, 所以 pBr 比 pCl 的突跃范围大(图 7-1)。此外, 突跃范围与溶液的浓度也有关系, 浓度越大, 突跃范围越大。

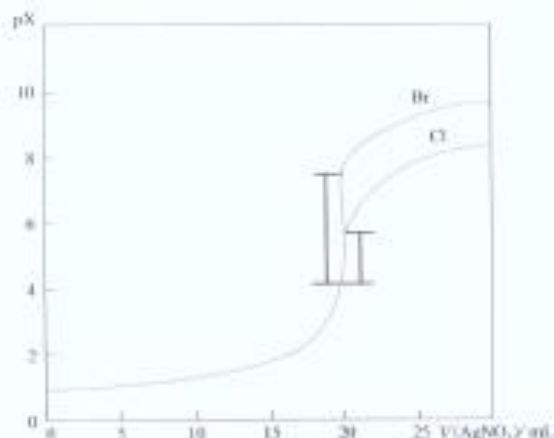


图 7-1 0.1000 mol/L $AgNO_3$ 滴定 20.00 mL 同浓度的 Cl^- 或 Br^- 时的滴定曲线

对于反应: $Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$

化学计量点时溶液的 pX 计算公式为

$$pX = \frac{1}{2} (pK_{sp}^{\ominus})$$

滴定的 pX 突跃范围为

$$\left(pK_{sp}^{\ominus} + 3.00 \right) \sim \left(pK_{sp}^{\ominus} - 3.00 + p\frac{c}{2} \right)$$

与其他滴定分析法一样, 沉淀滴定法的关键是如何正确测定滴定终点, 使其与化学计量点尽可能一致, 以减小滴定误差。根据确定终点时所用指示剂的不同, 银量法通常可分为莫尔(Mohr)法、佛尔哈德(Volhard)法和法扬司(Fajans)法。

第二节 莫尔法

莫尔法是以铬酸钾(K_2CrO_4)为指示剂, 以 $AgNO_3$ 为标准溶液滴定卤化物, 以出现砖红色的铬酸银(Ag_2CrO_4)沉淀来指示终点的银量法。下面以测定氯化物为例进行讨论。

一、方法原理

在被测 Cl^- 溶液中加入 K_2CrO_4 指示剂, 用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定, 相关反应如下:



图书在版编目(CIP)数据

分析化学 / 范彩玲主编. —3 版. —北京: 中国农业出版社, 2023. 11

普通高等教育农业农村部“十四五”规划教材 河南省“十四五”普通高等教育规划教材 全国高等农业院校优秀教材 河南省优秀教材·高等教育类

ISBN 978-7-109-31462-7

I. ①分… II. ①范… III. ①分析化学—高等学校—教材 IV. ①O65

中国国家版本馆 CIP 数据核字(2023)第 216691 号

中国农业出版社出版

地址: 北京市朝阳区麦子店街 18 号楼

邮编: 100125

责任编辑: 曾丹霞

版式设计: 杨 婧 责任校对:

印刷: 北京科印技术咨询有限公司数码印刷分部

版次: 2014 年 6 月第 1 版 2023 年 11 月第 3 版

印次: 2023 年 11 月第 3 版北京第 1 次印刷

发行: 新华书店北京发行所

开本: 787mm×1092mm 1/16

印张: 16.25

字数: 395 千字

定价: 39.00 元

版权所有·侵权必究

凡购买本社图书, 如有印装质量问题, 我社负责调换。

服务电话: 010-59195115 010-59194918