

第四章 酸碱滴定法

酸碱滴定法所涉及的反应是酸碱反应，因此，首先必须对酸碱平衡的基础理论进行简要的讨论，然后再介绍酸碱滴定法的有关理论和应用。

§ 4—1 酸碱平衡的理论基础

众所周知，根据酸碱电离理论，电解质离解时所生成的阳离子全部是 H^+ 的是酸，离解时所生成的阴离子全部是 OH^- 是碱。例如：



酸碱发生中和反应生成盐和水：



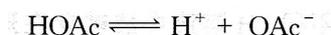
但电离理论有一定局限性，它只适用于水溶液，不适用于非水溶液，而且也不能解释有的物质（如 NH_3 等）不含 OH^- ，但却具有碱性的事实。为了进一步认识酸碱反应的本质和便于对水溶液和非水溶液中的酸碱平衡问题统一加以考虑，现引入酸碱质子理论。

酸碱质子理论

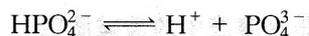
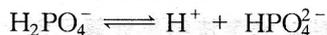
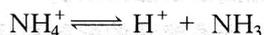
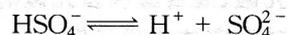
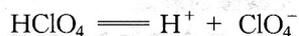
酸碱质子理论（proton theory）是在 1923 年由布朗斯台德（Brønsted）提出的。根据质子理论，凡是能给出质子（ H^+ ）的物质是酸；凡是能接受质子的物质是碱，它们之间的关系可用下式表示之：



例如：

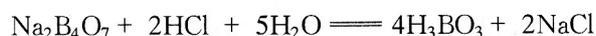


上式中的 $HOAc$ 是酸，它给出质子后，转化成的 OAc^- 对于质子具有一定的亲和力，能接受质子，因而 OAc^- 是一种碱。这种因一个质子的得失而互相转变的每一对酸碱，称为共轭酸碱对。关于共轭酸碱对还可再举数例如下：



失去结晶水，因此应把它保存在相对湿度为 60% 的恒湿器中。

硼砂基准物的标定反应为



以甲基红指示终点，变色明显。

碱标准溶液

碱标准溶液一般用 NaOH 配制，最常用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，但有时需用到浓度高达 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或低到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的。NaOH 易吸潮，也易吸收空气中的 CO_2 ，以致常含有 Na_2CO_3 ，而且 NaOH 还可能含有硫酸盐、硅酸盐、氯化物等杂质，因此应采用间接法配制其标准溶液，即配成近似浓度的碱溶液，然后加以标定。

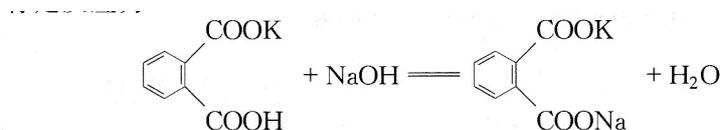
含有 Na_2CO_3 的标准碱溶液在用甲基橙作指示剂滴定强酸时，不会因 Na_2CO_3 的存在而引人误差；如用来滴定弱酸，用酚酞作指示剂，滴到酚酞出现浅红色时， Na_2CO_3 仅交换二个质子，即作用到生成 NaHCO_3 ，于是就会引起一定的误差。因此应配制和使用不含 CO_3^{2-} 的标准碱溶液。

可用不同方法配制不含 CO_3^{2-} 的标准碱溶液。最常用的方法是取一份纯净 NaOH，加一份水，搅拌，使之溶解，配成 50% 的浓溶液。在这种浓溶液中 Na_2CO_3 的溶解度很小，待 Na_2CO_3 沉降后，吸取卜层澄清液，稀释至所需浓度。

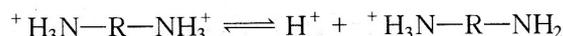
由于 NaOH 固体一般只在其表面形成一薄层 Na_2CO_3 ，因此亦可称取较多的 NaOH 固体于烧杯中，以蒸馏水洗涤二三次，每次用水少许，以洗去表面的少许 Na_2CO_3 ，倾去洗涤液，留下固体 NaOH，配成所需浓度的碱溶液。为了配制不含 CO_3^{2-} 的碱溶液，所用蒸馏水亦应不含 CO_2 。

为了标定 NaOH 溶液，可用各种基准物，如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KHC_2O_4 、苯甲酸等。但最常用的是邻苯二甲酸氢钾。这种基准物容易用重结晶法制得纯品，不含结晶水，不吸潮，容易保存，标定时，由于称量而造成的误差也较小（见 § 3—5，例 4），因而是一种良好的基准物。

标定反应为

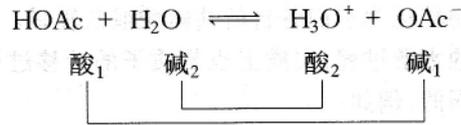
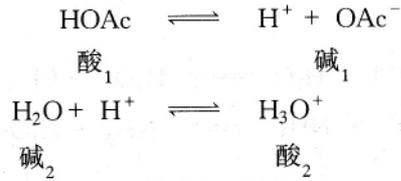


由于邻苯二甲酸的 $\text{PKa}_2=5.54$ 。因此采用酚酞指示终点时，变色相当敏锐。

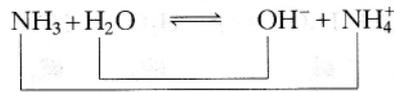
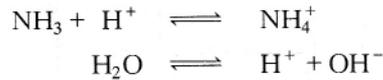


可见酸碱可以是阳离子、阴离子，也可以是中性分子。

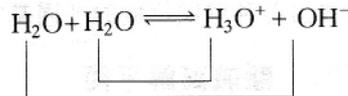
上面各个共轭酸碱对的质子得失反应，称为酸碱半反应，它们和氧化还原反应中的半电池反应相类似。由于质子的半径极小，电荷密度极高，它不可能在水溶液中独立存在（或者说只能瞬间存在），因此上述的各种酸碱半反应在溶液中也不能单独进行，而是当一种酸给出质子时，溶液中必定有一种碱来接受质子。例如 HOAc 在水溶液中离解时，作为溶剂的水就是接受质子的碱，它们的反应可以表示如下：



两个共轭酸碱对相互作用而达平衡，这也和两个半电池反应相互结合而成氧化还原反应相类似。同样，碱在水溶液中接受质子的过程，也必须有溶剂水分子参加。例如：



同样也是两个共轭酸碱对相互作用而达平衡。在这个平衡中作为溶剂的水起了酸的作用。与HOAc在水中离解的情况相比较可知，水是一种两性溶剂。由于水分子的两性作用，一个水分子可以从另一个水分子夺取质子而形成H₃O⁺和OH⁻，即



在水分子之间存在着的质子传递作用，称为水的质子自递作用。这种作用的平衡常数称为水的质子自递常数，用K_w表示：

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

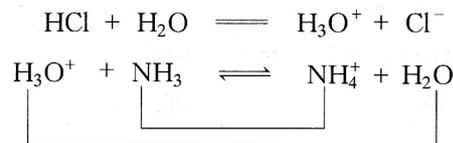
水合质子H₃O⁺也常常简写作H⁺，因此水的质子自递常数常简写作：

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

这个常数就是水的离子积，在25℃时等于10⁻¹⁴，于是

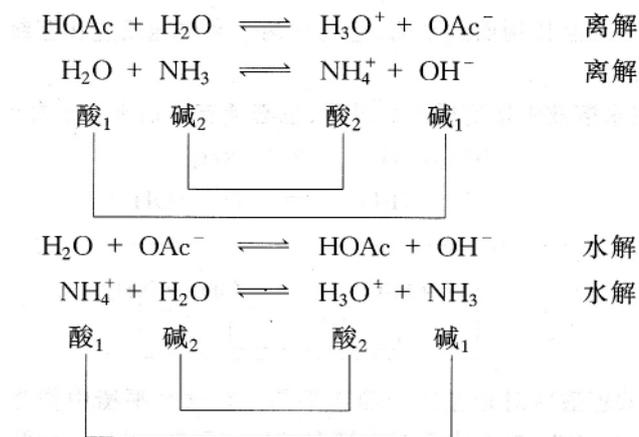
$$K_w = 10^{-14} \quad \text{p}K_w = 14$$

根据质子理论，酸和碱的中和反应也是一种质子的转移过程，例如HCl与NH₃反应：



反应的结果是各反应物转化为它们各自的共轭酸或共轭碱。

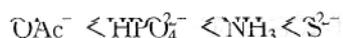
人们通常说的盐的水解过程，实质上也是质子的转移过程。它们和酸碱离解过程在本质上是相同的，例如：



上述的最后两个反应式也可分别看作 HOAc 的共轭碱 OAc⁻ 的离解反应和 NH₃ 的共轭酸 NH₄⁺ 的离解反应。总之，各种酸碱反应过程都是质子转移过程，因此运用质子理论就可以找出各种酸碱反应的共同基本特征。

酸碱离解平衡

酸碱的强弱取决于物质给出质子或接受质子能力的强弱。给出质子的能力越强，酸性就越强；反之就越弱。同样，接受质子的能力越强，碱性就越强；反



这就定量说明了，酸越强，其共轭碱越弱；反之，酸越弱，它的共轭碱越强的规律。

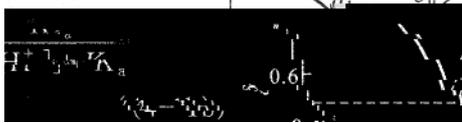
4-2 不同 pH 溶液中酸碱存在形式的分布情况——分布曲线

从酸（或碱）离解反应式可知，当共轭酸碱对处于平衡状态时，溶液中存在着 H₃O⁺ 和不同的酸碱形式。这时它们的浓度称为平衡浓度（equilibrium concentration），各种存在形式平衡浓度之和称为总浓度或分析浓度（analytical concentration），某一存在形式的平衡浓度占总浓度的分数，即为该存在形式的分布系数（distribution coefficient），以 δ 表示之。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。分布系数 δ 与溶液 pH 间的关系曲线称为分布曲线（distribution curve）。讨论分布曲线可帮助我们深入理解酸碱滴定的过程、终点误差以及分步滴定的可能性，而且也有利于了解配位滴定与沉淀反应条件的选择原则。现对一元酸、二元酸和三元酸的分布系数的计算和分布曲线分别讨论如下。

一元酸 例如 HOAc，设它的总浓度为 c。它在溶液中以 HOAc 和 OAc⁻ 两种形式存在，它们的平衡浓度分别为 [HOAc] 和 [OAc⁻]，则 C = [HOAc] + [OAc⁻]。又设 HOAc 所占的分数为 δ₁，OAc⁻ 所占的分数为 δ₀，则

$$\delta_1 = \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]} = \frac{[\text{HOAc}]}{c}$$

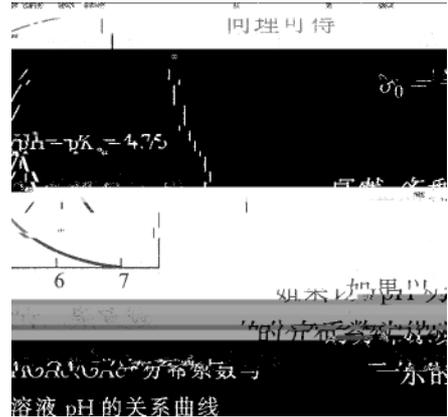
同理可得



显然，各种组分分布系数之和等于 1，即

$$\delta_1 + \delta_0 = 1$$

如果以 pH 为横坐标，各存在形式的分布系数为纵坐标，可得如图 4—1 所示的分布曲线。从图中可以看到：当 pH=pKa 时， $\delta_1 = \delta_0 = 0.5$ ，即溶



液中 HOAc 与 OAc⁻ 两种形式各占 50%；

当 $\text{pH} \ll \text{pK}_a$ 时， $\delta_1 \gg \delta_0$ ，即溶液中 HOAc 为主要的存在形式；

当 $\text{pH} \gg \text{pK}_a$ 时， $\delta_1 \ll \delta_0$ ，即溶液中 OAc⁻ 为主要的存在形式。

二元酸 例如草酸，在溶液中的存在形式是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。根据物料平衡，草酸的总浓度 c 应为上述三种存在形式的平衡浓度之和，即

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

如果以 δ_2 、 δ_1 、 δ_0 分别代表 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布系数，则

$$\begin{aligned} \delta_2 &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_{a_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4-2a) \end{aligned}$$

同理

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4-2b)$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}} \quad (4-2c)$$

于是可得图 4—2 所示的分布曲线。由图可知：

当 $\text{pH} \ll \text{pK}_{a1}$ 时， $\delta_2 \gg \delta_1$ ，溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为主要的存在形式；

当 $\text{pH} \ll \text{pK}_{a1} \ll \text{pK}_{a2}$ 时， $\delta_1 \gg \delta_2$ 和 $\delta_1 \gg \delta_0$ ，溶液中 HC_2O_4^- 为主要的存在形式；

当 $\text{pH} \gg \text{pK}_{a2}$ 时， $\delta_0 \gg \delta_1$ 溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 为主要存在形式。

由于草酸的 $\text{pK}_{a1} = 1.23$ ， $\text{pK}_{a2} = 4.19$ ，比较接近，因此在 HC_2O_4^- 的优势区内，各种形式的存在情况比较复杂。计算表明，在 $\text{pH} 2.2 \sim 3.2$ 时，明显出现三种组分同时存在的状况，而在 $\text{pH} 2.71$

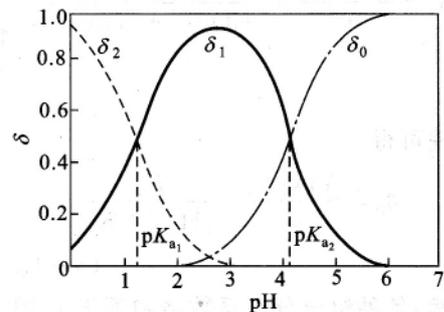


图 4—2 草酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系曲线

时, 虽然 HC_2O_4^- 的分布系数达到最大 (0.938), 但 δ_2 与 δ_0 的数值也各占 0.031。

三元酸 例如 H_3PO_4 , 情况更复杂些, 以 δ_3 δ_2 δ_1 和 δ_0 分别表示 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的分布系数, 仿照二元酸分布系数的推导方法, 可得下列各分布系数的计算公式:

$$\delta_3 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3a)$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a_1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3b)$$

$$\delta_1 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3c)$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}} \quad (4-3d)$$

图 4-3 为磷酸溶液中各种存在形式的分布曲线。由于 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a_1}=2.12$, $\text{p}K_{a_2}=7.20$, $\text{p}K_{a_3}=12.36$, 三者相差较大, 各存在形式同时共存的情况不如草酸明显:

当 $\text{pH} \ll \text{p}K_{a_1}$ 时, $\delta_3 \gg \delta_2$, 溶液中 H_3PO_4 为主要的存在形式;

当 $\text{p}K_{a_1} \ll \text{pH} \ll \text{p}K_{a_2}$ 时, $\delta_2 \gg \delta_3$ 和 $\delta_2 \gg \delta_1$, 溶液中 H_2PO_4^- 占优势;

当 $\text{p}K_{a_2} \ll \text{pH} \ll \text{p}K_{a_3}$ 时, $\delta_1 \gg \delta_2$ 和 $\delta_1 \gg \delta_0$, 溶液中 HPO_4^{2-} 占优势;

当 $\text{pH} \gg \text{p}K_{a_3}$ 时, $\delta_3 \gg \delta_2$, 溶液中 PO_4^{3-} 为主要的存在形式;

应该指出, 在 $\text{pH}=4.7$ 时, 虽然 H_2PO_4^- 占 99.4%, 而另外两种形式 (H_3PO_4 和 HPO_4^{2-}) 各占 0.3%。同样, 当 $\text{pH}=9.8$ 时, HPO_4^{2-} 占绝对优势(99.5%), 而 H_2PO_4^- 和 PO_4^{3-} 也各占 0.3%。这两种 pH 情况下, 由于各次要的存在形式所

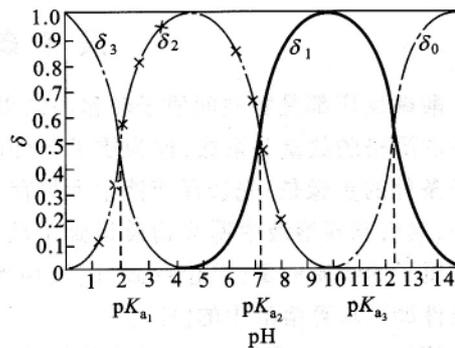


图 4-3 磷酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系曲线

根据实际测定, 酚酞在 pH 小于 8 的溶液中呈无色, 当溶液的 pH 大于 10 时酚酞呈红色, pH 从 8 到 10 是酚酞逐渐由无色变为红色的过程, 称为酚酞的“变色范围”。甲基橙则当溶液 pH 小于 3.1 时呈红色, 大于 4.4 时呈黄色, pH 从 3.1 到 4.4 是甲基橙的变色范围。

由于各种指示剂的平衡常数不同, 它们的变色范围也不相同。表 4-3 中列出了几种常用酸碱指示剂的变色范围。由于变色范围是由目视判断得到的, 而每个人的眼睛对颜色的敏感度不相同, 所以各书刊报道的变色范围也略有差异。

表 4-3 几种常用酸碱指示剂的变色范围(室温)

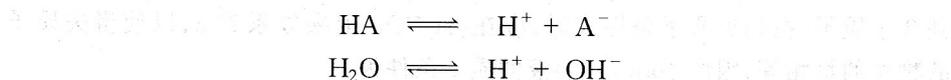
指示剂	变色范围 pH	颜色变化	pK_{HIn}	浓 度	用量(滴/ 10 mL 试液)
百里酚蓝	1.2~2.8	红~黄	1.7	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液	1~2
甲基黄	2.9~4.0	红~黄	3.3	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 90% 乙醇溶液	1
甲基橙	3.1~4.4	红~黄	3.4	$0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液	1
溴酚蓝	3.0~4.6	黄~紫	4.1	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
溴甲酚绿	4.1~5.6	黄~蓝	4.9	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1~3
甲基红	4.4~6.2	红~黄	5.0	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 60% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄~蓝	7.3	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
中性红	6.8~8.0	红~黄橙	7.4	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 60% 乙醇溶液	1
苯酚红	6.8~8.4	黄~红	8.0	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液 或其钠盐水溶液	1
百里酚蓝	8.0~9.6	黄~蓝	8.9	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 20% 乙醇溶液	1~4
酚 酞	8.0~10.0	无~红	9.1	$0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 90% 乙醇溶液	1~3
百里酚酞	9.4~10.6	无~蓝	10.0	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 90% 乙醇溶液	1~2

从表 4-3 中可以清楚地看出, 各种不同的酸碱指示剂, 具有不同的变色范围, 有的在酸性溶液中变色, 如甲基橙、甲基红等; 有的在中性附近变色, 如中性红、苯酚红等; 有的在碱性溶液中变色, 如酚酞、百里酚酞等。

指示剂之所以具有变色范围, 可由指示剂在溶液中的平衡移动过程来加以解释。现以 HIn 表示弱酸型指示剂, 它在溶液中的平衡移动过程可以简单地用下式表示:

一元弱酸(碱)溶液 PH 的计算

对于一元弱酸 HA 溶液, 有下列质子转移反应:



质子条件为

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

上式说明一元弱酸中的 $[\text{H}^+]$ 来自两部分, 即来自弱酸的离解(相当于式中的 $[\text{A}^-]$ 项)和水的质子自递反应(相当于式中的 $[\text{OH}^-]$ 项)。

以 $[\text{A}^-] = K_a[\text{HA}] / [\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$ 代入质子条件式, 并整理可得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \quad (4-6)$$

上式为计算一元弱酸溶液中 $[\text{H}^+]$ 的精确公式。由于式中的 $[\text{HA}]$ 为 HA 平衡浓度, 也是未知项, 还需利用分布系数的公式求出 $[\text{HA}] = c \delta_{\text{HA}}$ (c 为 HA 的总浓度), 再代入上式, 则将推导出三元三次方程:

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

显然，解上述方程的计算相当麻烦。考虑到计算中所用的常数，一般来说，其本身即有百分之几的误差，而且又未使用活度，仅以浓度代人计算，因此这类分析化学的计算通常允许 $[\text{H}^+]$ 有5%的误差，所以对于具体情况，可以合理简化，作近似处理。

若考虑到弱酸的浓度不是太低，HA虽有部分离解，但HA的平衡浓度 $[\text{HA}]$ 可以认为近似等于总浓度 c ，即略去弱酸本身的离解，以 c 代替 $[\text{HA}]$ 。通

过计算可知，若允许有5%误差，需满足 $c / K_a \geq 105$ 条件，式(4-6)可简化为近似公式：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a + K_w} \quad (4-7)$$

另一方面，如果弱酸的 K_a 不是非常小，可以推断，由酸离解提供的 $[\text{H}^+]$ ，将高于水离解所提供的 $[\text{H}^+]$ ，对于5%的允许误差可计算出当 $cK_a \geq 10K_w$ 时，可将式(4-6)中的 K_w 项略去，则得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]} = \sqrt{K_a(c - [\text{H}^+])}$$

即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(c - [\text{H}^+])} \quad (4-8)$$

式(4-8)也为近似计算式。

如果同时满足 $c / K_a \geq 105$ 和 $cK_a \geq 10K_w$ 两个条件，则式(4-6)可进一步简化为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} \quad (4-9)$$

这就是常用的最简式。

式(4-10)为精确计算式。

如果 HA^- 放出质子与接受质子的能力都比较弱，则可以认为 $[\text{HA}] \approx c$ ；另根据计算可知，若允许有5%误差，在 $cK_{a2} \geq 10K_w$ 时， HA^- 提供的 $[\text{H}^+]$ 比水提供的 $[\text{H}^+]$ 大得多，所以可略去 K_w 项，则得近似计算式：

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{cK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + c}} \quad (4-11)$$

如果 $c / K_{a1} \geq 10$ ，则分母中的 K_{a1} 可略去，经整理可得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (4-12)$$

式(4-12)为常用的最简式。当满足 $cK_{a2} \geq 10K_w$ 和 $c / K_{a1} \geq 10$ 两个条件时，用最简式计算出的 $[\text{H}^+]$ 与用精确式求得的 $[\text{H}^+]$ 相比，其误差在允许的5%以内。

式(4-10)为精确计算式。如果 HA^- 放出质子与接受质子的能力都比较弱，则可以认为 $[\text{HA}] \approx c$ ；另根据计算可知，若允许有5%误差，在 $cK_{a2} \geq 10K_w$ 时， HA^- 提供的 $[\text{H}^+]$ 比水提供的 $[\text{H}^+]$ 大得多，所以可略去 K_w 项，则得近似计算式：

如果 $c / K_{a1} \geq 10$ ，则分母中的 K_{a1} 可略去，经整理可得

式(4-12)为常用的最简式。

根据式 (4-12)

(4-11)

(4-12)

式 N-12) 为常用的最简式。当满足 $C \cdot K_{a2} > 10K_w$ 和 $C / K_{a1} > 10$ 两个条件时, 用最简式计算出的 $[H^+]$ 与用精确式求得的 $[H^+]$ 相比, 其误差在允许的 5% 以内。 例 6 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾溶液的 pH。 解: 查表得邻苯二甲酸氢钾的 $pK_{a1} = 2.89$, $pK_{a2} = 5.54$ $pK_{b1} = 14 - 2.89 = 11.11$ 从批和咋可知, 邻苯二甲酸氢根离子的酸性和碱性都比较弱, 可以认为 $[HA] \approx C$ 。

$C / K_{a1} = 0.10 / 10^{-2.89} = 10^{2.19} > 10$ $C \cdot K_{a2} = 0.10 \cdot 10^{-5.54} = 10^{-6.54} > 10^{-7}$ $[H^+] = 10^{-4.22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pH=4.22 例 7 分别计算 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液的 pH。 解: 查表得 $pK_{a1} = 2.12$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.36$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 都属于两性物质, 但是它们的酸性和碱性都比较弱, 可以认为平衡浓度等于总浓度, 因此可根据题设条件, 采用适当的计算式进行计算。 (1) 对于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液 $C / K_{a1} = 0.05 / 10^{-2.12} = 659 > 10$ 所以应采用式 (4-11) 计算: $[H^+] = 10^{-4.70} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) 对于 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液由于本题涉及 K_{a2} 和 K_{a3} , 所以在运用公式及判别式时, 应将有关公式中的 K_{a1} 和 K_{a2} 分别换

续表

	计算公式	使用条件 (允许误差 5%)
强酸	(a) $[H^+] = \frac{1}{2}(c + \sqrt{c^2 + 4K_w})$ (c) $[H^+] = c$ $[H^+] = \sqrt{K_w}$	$c \geq 4.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c \leq 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
二元弱酸	(b) $[H^+] = \sqrt{K_{a_1}[H_2A]}$ (c) $[H^+] = \sqrt{cK_{a_1}}$	$\begin{cases} cK_{a_1} \geq 10K_w \\ 2K_{a_2}/[H^+] \ll 1 \end{cases}$ $\begin{cases} cK_{a_1} \geq 10K_w \\ c/K_{a_1} \geq 105 \\ 2K_{a_2}/[H^+] \ll 1 \end{cases}$
缓冲溶液	(a) $[H^+] = \frac{c_a - [H^+] + [OH^-]}{c_b + [H^+] - [OH^-]} K_a^*$ (b) $[H^+] = K_a(c_a - [H^+]) / (c_b + [H^+])$ (c) $[H^+] = K_a c_a / c_b$	$[H^+] \gg [OH^-]$ $\begin{cases} c_a \gg [OH^-] - [H^+] \\ c_b \gg [H^+] - [OH^-] \end{cases}$

* c_a 及 c_b 分别为 HA 及其共轭碱 A^- 的总浓度。

当需要计算一元弱碱、强碱等碱性物质溶液的 pH 时, 只需将计算式及使用条件中的「 H^+ 」和凡相应地换成「 OH^- 」和 K_b 即可。

应该指出, 本书中弱酸(碱)及其共轭碱(酸)混合溶液 pH 的计算, 都是以组分的浓度代人公式进行的, 如需计算标准缓冲溶液的 pH, 则应代人组分的活度, 即必须考虑离子强度的影响, 但是通常标准缓冲溶液的 pH, 都是通过精细的实验测定而得到的。

弱酸与其共轭碱或弱碱与其共轭酸所构成的缓冲溶液, 能把溶液的 pH 控制在一定的范围内, 例如, $HOAc + NaOAc$, $NH_3 + NH_4Cl$ 组成最常用的缓冲溶液。由例 12 计算可知, $HOAc$ 与 $NaOAc$ 组成的缓冲液能把 pH 控制在 3.7~5.7 ($HOAc$ $pK_a=4.74$); 同理, $NH_3 + NH_4Cl$ 所组成的缓冲液能把 pH 控制在 8.3~10.3 (NH_4^+ 的 $pK_a=9.26$), 即弱酸—共轭碱或弱碱—共轭酸组成的缓冲溶液能控制的 pH 范围为 $pK_a \pm 1$ 。各种不同的共轭酸碱, 由于它们 K_a 的不同, 组成的缓冲溶液所能控制的 pH 也不同。除 $HOAc + NaOAc$ 和 $NH_3 + NH_4Cl$ 外, 常用的缓冲溶液还有如表 4-2 所列的几种。

表 4-2 常用的缓冲溶液

缓冲溶液	共轭酸	共轭碱	pK_a	可控制的 pH 范围
邻苯二甲酸氢钾 - HCl	$C_6H_4 \begin{matrix} / \text{COOH} \\ \backslash \text{COOH} \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} / \text{COOH} \\ \backslash \text{COO}^- \end{matrix}$	2.89	1.9~3.9
六亚甲基四胺 - HCl	$(CH_2)_6N_4H^+$	$(CH_2)_6N_4$	5.15	4.2~6.2
$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7.20	6.2~8.2

续表

缓冲溶液	共轭酸	共轭碱	pK_a	可控制的 pH 范围
$Na_2B_4O_7 - HCl$	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	9.24	8.0~9.1
$Na_2B_4O_7 - NaOH$	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	9.24	9.2~11.0
$NaHCO_3 - Na_2CO_3$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.25	9.3~11.3

显然，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 $c_a: c_b \approx 1$ 时，缓冲溶液的缓冲能力（或称缓冲容量）最大。

§ 4-4 酸碱滴定终点的指示方法

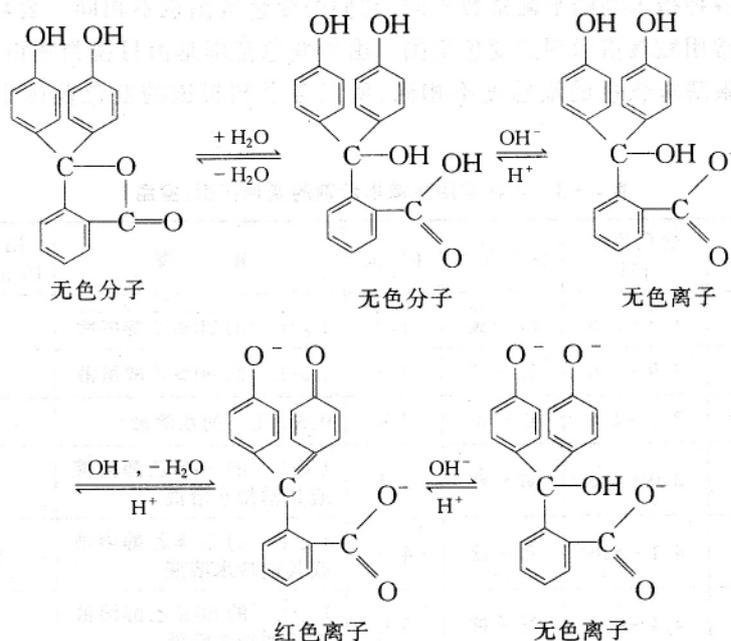
本节主要讨论滴定分析中判断终点的两类方法，即指示剂法和电位滴定法。指示剂法是利用指示剂（indicator）在某一固定条件（如某一 pH 范围）时变色来指示终点；电位滴定法则是通过测量两个电极的电位差，根据电位差的突然变化来确定终点。

本节将结合酸碱滴定讨论上述两类方法，但是它们的原理对于其他的滴定分析，如配位滴定、氧化还原滴定都是适用的。

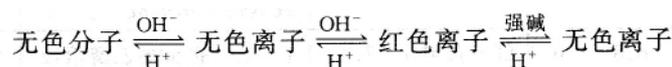
指示剂法

酸碱滴定中一般是利用酸碱指示剂颜色的突然变化来指示滴定终点。酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱，当溶液的 pH 改变时，指示剂由于结构的改变而发生颜色的改变。例如酚酞为无色的二元弱酸，当溶液的 pH 渐渐升高时，酚

酞先给出一个质子 H^+ ，形成无色的离子；然后再给出第二个质子 H^+ 并发生结构的改变，成为具有共轭体系醌式结构的红色离子，第二步离解过程的 $pK_{a2}=9.1$ 当溶液成为较浓的强碱性溶液时，又进一步变为竣酸盐式离子，而使溶液褪色。酚酞的结构变化过程可表示如下：



酚酞结构变化的过程也可简单表示为



上式表明，这个转变过程是可逆过程，当溶液 pH 降低时，平衡向反方向移动，酚酞又变成无色分子。因此酚酞在酸性溶液中是无色，当 pH 升高到一定数值时酚酞变成红色，强碱溶液中酚酞又呈无色。

又如甲基橙是一种有机弱碱，它在溶液中存在着如下式所示的平衡。黄色的甲基橙分子，在酸性溶液中获得一个 H^+ ，转变成为红色阳离子。



用 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液时，中和反应可以写成：



实际上是否能如上述二反应式所示，待全部 H_3PO_4 反应成 NaH_2PO_4 后， H_2PO_4^- 才开始反应为 HPO_4^{2-} 呢？可以结合 H_3PO_4 的分布曲线来考虑这一问题，从 § 4—2 和图 4—3 可知，当 $\text{pH}=4.7$ 时， H_2PO_4^- 的分布系数为 99.4%，而同时存在的另外两种形式 H_3PO_4 和 HPO_4^{2-} 各约占 0.3%，这说明当 0.3% 左右的 H_3PO_4 尚未被中和时，已经有 0.3% 左右的 H_2PO_4^- 进一步被中和成 HPO_4^{2-} 了，因此严格地说，反应并未完全按照上述反应式 (1)、(2) 所示分两步完成，而是两步中和反应稍有交叉地进行。同样，当 $\text{pH}=9.8$ 时， HPO_4^{2-} 占 99.5%，两步中和反应也是稍有交叉地进行，即对 H_3PO_4 而言，并不真正存在两个化学计量点。但是一般在分析工作中，对于多元酸的滴定准确度不能要求太高，虽然误差稍大一些，也可以满足分析要求，因此人们认为 H_3PO_4 能够进行分步滴定。

要准确地计算 H_3PO_4 的滴定曲线的各点 pH 是个比较复杂的问题这里不作介绍。如果采用电位滴定法，可以绘得 NaOH 滴定 H_3PO_4 的曲线（如图 4—7 所示）。但是对分析工作者来说最关心的 官还是化学计量点时的 pH。

通过计算可以求得化学计量点的 pH。如以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液，则第一化学计量点时， NaH_2PO_4 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，第二化学计量点时， Na_2HPO_4 的浓度为 $3.33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （溶液体积已增加了两倍）。在 § 4—3 中例 7 已求得上述二种溶液的 PH 分别为 4.70 和 9.66。但是对于多元酸滴定的化学计量点计算，

由于反应交叉进行，不能要求较高的滴定准确度，因此用最简式计算即可。

第一化学计量点：



达到平衡时，它的平衡常数为

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

K_{HIn} 称为指示剂常数，在一定温度下，它是个常数。如果将上式改变一下形式，可得

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

式中 $[\text{In}^-]$ 代表碱式颜色的深度， $[\text{HIn}]$ 代表酸式颜色的深度。而二者的比值决定了指示剂的颜色，从上式可知，该比值是由两个因素决定的，一个是 K_{HIn} ，另一个是溶液的酸度 $[\text{H}^+]$ 。 K_{HIn} 是由指示剂的本质决定的，对于某种指示剂，它是一个常数。因此某种指示剂的颜色就完全由溶液中的 $[\text{H}^+]$ 来决定。当 $[\text{In}^-]$ 等于 $[\text{HIn}]$ 时，溶液中的 $[\text{H}^+]$ 等于 K_{HIn} 的数值，此时溶液的颜色应该是酸色和碱色的中间颜色。如果此时的 $[\text{H}^+]$ 以pH来表示，则

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$$

各种指示剂由于其指示剂常数 K_{HIn} 不同，呈中间颜色时的pH也各不相同。

当溶液中 $[\text{H}^+]$ 发生改变时； $[\text{In}^-]$ 和 $[\text{HIn}]$ 的比值也发生改变，溶液的颜色也逐渐改变。一般来讲，当 $[\text{In}^-]$ 和 $[\text{HIn}]$ 的1/10时，人眼能勉强辨认出碱色；如 $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ 小于1/10，则目力就看不出碱色了。因此变色范围的一边为

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{10} \quad [\text{H}^+]_1 = 10K_{\text{HIn}}$$

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$$

当 $[\text{In}^-] / [\text{HIn}] = 10/1$ 时，人眼能勉强辨认出酸色，同理也可求得，变色范围的另一边为

$$\text{pH}_2 = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$$

上述情况可表示为

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < \frac{1}{10} = \frac{1}{10} = 1 = \frac{10}{1} > \frac{10}{1}$$

酸色	略带	中间	略带	碱色
	碱色	颜色	酸色	
酸色	←—— 变色范围 ——→			碱色
$\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$				$\text{pH}_2 = \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$

由上可知，当溶液的pH由 pH_1 逐渐上升到 pH_2 时，溶液的颜色也由酸色逐渐变为碱色，而 pH_1 与 pH_2 相差2个pH单位。但是表4-3所列大多数指示剂实际的变色范围却小于2个pH单位，这是因为实际的变色范围是依靠人眼的观察测定得到的。由于人眼对于各种颜色的敏感程度不同，例如甲基橙的 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 为3.4，按照推算，变色范围应为2.4~4.4，但由于浅黄色在红色中不明显，只有当黄色所占比重较大时才能被观察到，因此甲基橙变色范围在3.1~4.4。综上所述，关于指示剂的性质，可以得出如下的结论：①指示剂的变色范围不一定恰好位于pH7的左右，而是随各种指示剂常数 K_{HIn} 的不同而不同；②各种指示剂在变色范围内显示出逐渐变化的过程；③各种指示剂的变色范围的幅度各不相同，但一般来说，不大于两个pH单位，也不小于1个pH单位。由于指示剂具有一定的变色范围，因此只有当溶液中pH改变超过一定数值，也就是说只有在酸碱滴定的

化学计量点附近 PH 发生突跃时，指示剂才能从一种颜色突然变为另一种颜色。在某些酸碱滴定中，使用这类指示剂确定终点是有困难的（参阅@4—5、54—6、g4—7），因此就有必要设法使指示剂的变色范围变窄，使指示剂在化学计量点附近的颜色变化更敏锐些。为此，又使用另一类指示剂——混合指示剂。常用的混合指示剂见表 4—4。

表 4—4 几种常用混合指示剂

指示剂溶液的组成

变色时 pH

颜色

备注

酸色

碱色

一份 Is · L-1 甲基黄乙醇溶液一份 u 了 L1 亚甲基蓝乙醇溶液

3. 二 5

蓝紫

绿

OH—3. 2, 蓝紫色 2PH—3. 4, 绿色

一份 Is · L1 甲基橙水溶液一份 2. 5 s · 卜-1 靛蓝二磺酸水溶液

41

紫

黄绿

一份 ig · L-1 溴甲酚绿钠盐水溶液一份 Zs · t1 甲基橙水溶液

4. 3

橙

蓝绿

PH—3. 5, 黄色; PH—4. 05, 绿色 zPH—4. 3, 浅绿

三份 Is · L-1 溴甲酚绿乙醇溶液一份 2 s · t-1 甲基红乙醇溶液

5. 1

酒红

绿

一份 Is · L-1 溴甲酚绿钠盐水溶液一份 Is · t-1 氯酚红钠盐水溶液

6. 1

黄绿

蓝绿

pH—5. 4, 蓝绿色; pH—5. 8. 蓝色; pH—6. 0, 蓝带紫: pH — 62, 蓝紫

一份 Is · L-1 中性红乙醇溶液一份 ig · L-1 亚甲基蓝乙醇溶液

7. 0

紫蓝

绿

PH—7. 0. 紫蓝

一份 Is · L—1 甲酚红钠盐水溶液三份 ig · L1 百里酚蓝钠盐水溶液

83

黄

紫

PH—8 二, 玫瑰红; PH—8. 4, 清晰的紫色

续表

指示剂溶液的组成

变色时 pH

颜 色

备 注

酸色

减色

一份 ig · L—1 百里酚蓝 5 () % 乙醇溶液三份 ig · 1. 1 酚酞 50% 乙醇溶液

9. 0

黄

紫

从黄到绿、再到紫

一份 ig · L—1 酚酞乙醇溶液一份 ig · L1 百里酚酞乙醇溶液

9. 9

无

紫

I. H—9. 6, 玫瑰红 2PH—10, 紫色

二份 ig · L—1 百里酚酞乙醇溶液一份 ig · 1. —1 蘸素黄 R 乙醇溶液

卫 0 二

黄

紫

混合指示剂是利用颜色之间的互补作用, 使变色范围变窄, 达到颜色变化敏锐的效果。混合指示剂有两种配制方法, 一种是由两种或两种以上的指示剂混合而成。例如溴甲酚绿 (pK. In=4. 9) 和甲基红 (I) KHIn. 5. 0), 前者当 pH<4. 0 时呈黄色 (酸色), pH>5. 6 时呈蓝色 (碱色), 后者当 pH < 4. 4 时呈红色, pH>6. 2 时呈浅黄色 (碱色)。它们按一定配比混合后, 两种颜色叠加在一起, 酸色为酒红色 (红稍带黄), 碱色为绿色。当 pH 二 5. 1 时, 甲基红呈橙色和滨甲酚绿呈绿色, 两者互为补色而呈现浅灰色, 这时颜色发生突变, 变色十分敏锐。它们的颜色叠加情况示意如下: —————

pH 溴甲酚绿 甲基红混合指示剂

另一种混合指示剂是在某种指示剂中加入一种惰性染料。例如中性红与染料亚甲基蓝混合配成的混合指示剂，在 $\text{PH}=7.0$ 时呈紫蓝色，变色范围只有 0.2 个 pH 单位左右，比单独的中性红的变色范围要窄得多。应该指出，滴定溶液中指示剂加入量的多少也会影响变色的敏锐程度，一般讲，指示剂适当少用，变色反而会明显些。而且，指示剂本身也是弱酸或弱碱。它要消耗滴定剂溶液，指示剂加得过多，将引人误差。另外，单色指示剂，如酚酞、百里酚酞等，其加入量对其变色范围也有一定影响。如果把甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝、酚酞按一定比例混合，溶于乙醇，配成混合指示剂，可随 PH 的不同而逐渐变色，实验室中常用的 PH 试纸，就是基于混合指示剂的原理而制成的。

9—00—7—6—5—4—3—二—正—

续表

指示剂溶液的组成

变色时 pH

颜 色

备 注

酸色

碱色

一份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚蓝 $5(0)\%$ 乙醇溶液 三份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞 50% 乙醇溶液

9.0

黄

紫

从黄到绿、再到紫

一份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞乙醇溶液 一份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚酞乙醇溶液

9.9

无

紫

I. $\text{H}=9.6$, 玫瑰红 $2\text{PH}=10$, 紫色

二份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 百里酚酞乙醇溶液 一份 $\text{ig} \cdot \text{L}^{-1}$ 靛素黄 R 乙醇溶液

10.2

黄

紫

混合指示剂是利用颜色之间的互补作用，使变色范围变窄，达到颜色变化敏锐的效果。

混合指示剂有两种配制方法，一种是由两种或两种以上的指示剂混合而成。例如溴甲酚绿 ($pK_{In}=4.9$) 和甲基红 (I) ($KHIn=5.0$)，前者当 $pH < 4.0$ 时呈黄色 (酸性)， $pH > 5.6$ 时呈蓝色 (碱性)，后者当 $pH < 4.4$ 时呈红色， $pH > 6.2$ 时呈浅黄色 (碱性)。它们按一定配比混合后，两种颜色叠加在一起，酸性为酒红色 (红稍带黄)，碱性为绿色。当 $pH = 5.1$ 时，甲基红呈橙色和溴甲酚绿呈绿色，两者互为补色而呈现浅灰色，这时颜色发生突变，变色十分敏锐。它们的颜色叠加情况示意如下：———

pH 溴甲酚绿 甲基红混合指示剂

另一种混合指示剂是在某种指示剂中加入一种惰性染料。例如中性红与染料亚甲基蓝混合配成的混合指示剂，在 $pH=7.0$ 时呈紫蓝色，变色范围只有 0.2 个 pH 单位左右，比单独的中性红的变色范围要窄得多。应该指出，滴定溶液中指示剂加入量的多少也会影响变色的敏锐程度，一般讲，指示剂适当少用，变色反而会明显些。而且，指示剂本身也是弱酸或弱碱。它要消耗滴定剂溶液，指示剂加得过多，将引入误差。另外，单色指示剂，如酚酞、百里酚酞等，其加入量对其变色范围也有一定影响。如果把甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝、酚酞按一定比例混合，溶于乙醇，配成混合指示剂，可随 pH 的不同而逐渐变色，实验室中常用的 pH 试纸，就是基于混合指示剂的原理而制成的。

9—00—7—6—5—4—3—二—正—

在滴定开始前，HCl 溶液呈强酸性，pH 很低。随着 NaOH 溶液的加入，不断地发生中和反应，溶液中的 $[H^+]$ 不断降低，pH 逐渐升高。当加入的 NaOH 与 HCl 的量符合化学计量关系时，滴定到达化学计量点，中和反应恰好进行完全。原来的溶液变成了 NaCl 溶液，溶液中

$$[H^+]=[OH^-]=10^{-7.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad pH=7.0$$

化学计量点以后如再继续加入 NaOH 溶液，溶液中就存在过量的 NaOH， $[OH^-]$ 不断增加，pH 继续升高。因此，整个滴定过程中，溶液的 pH 是不断升高的。但是 pH 的具体变化规律怎样？尤其是化学计量点附近 pH 的变化规律涉及分析测定的准确程度，更是人们特别关心的。

可以用上节所述的电位滴定法描绘出滴定过程中 pH 的变化情况，所得的 V—pH 关系曲线称为滴定曲线。也可以根据滴定过程中溶液内各种酸碱形式的存在情况，按 §4—3 所述的计算方法，求出加入不同量 NaOH 溶液时溶液的 pH，从而得出滴定曲线。例如以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液，根据整个滴定过程中溶液有四种不同的组成情况，所以可分为四个阶段进行计算：

(1) 滴定开始前：溶液中仅有 HCl 存在，所以溶液的 pH 取决于 HCl 溶液的原始浓度，即

$$[H^+]=0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad pH=1.00$$

(2) 滴定开始至化学计量点前：由于加入 NaOH，部分 HCl 被中和，组成 HCl+NaCl 溶液，其中的 Na^+ 、 Cl^- 对 pH 无影响①，所以可根据剩余的 HCl 量计算 pH。例如加入 18.00 mL NaOH 溶液时，还剩余 2.00 mL HCl 溶液未被中和，这时溶液中的 HCl 浓度应为



$$[\text{H}^+] = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2.28$$

从滴定开始直到化学计量点前的各点都这样计算。

(3) 化学计量点时：当加入 20.00 mL NaOH 溶液时，HCl 被 NaOH 全部中和，生成 NaCl 溶液，这时 $\text{pH} = 7.00$ 。

(4) 化学计量点后：过了化学计量点，再加入 NaOH 溶液，构成 NaOH+NaCl 溶液，其 pH 取决于过量的 NaOH，计算方法与强酸溶液中计算「H」的方法相类似。例如加入 20.02 mL NaOH 溶液时，NaOH 溶液过量 0.02 mL，多余

的 NaOH 浓度为

$$\frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \times 10^{-3} \text{ L}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ L} + 20.02 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即

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

$$\text{pOH} = 4.30 \quad \text{pH} = 9.70$$

化学计量点后都这样计算。

如此逐一计算，把计算所得结果列于表 4—5 中。如果以 NaOH 溶液的加入量为横坐标，对应的溶液 pH 为纵坐标，绘制关系曲线，则得如图 4—4 所示的滴定曲线。

表 4-5 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液

加入 NaOH 溶液		剩余 HCl 溶液的 体积 V/mL	过量 NaOH 溶液 的体积 V/mL	pH
mL	%			
0.00	0	20.00		1.00
18.00	90.0	2.00		2.28
19.80	99.0	0.20		3.30
19.98	99.9	0.02		4.31A
20.00	100.0	0.00		7.00
20.02	100.1		0.02	9.70B
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

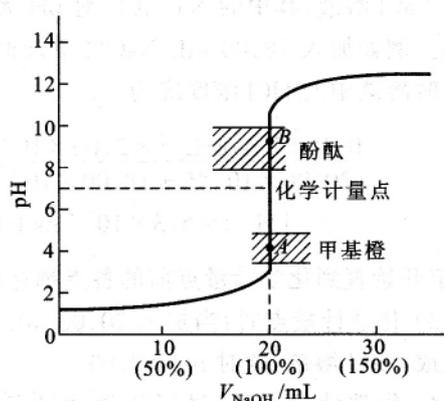


图 4-4 以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的滴定曲线

以上采用分段计算滴定曲线上各点 PH 的方法，所用算式简单，运算也不复杂，但须手工逐点求算，似较费时。作为改进，可以根据溶液电中性条件推导出滴定曲线方程①，利用计算机求出标准溶液加入量（体积）与相应 pH 的一整套数据，然后绘制滴定曲线。

从图 4—4 和表 4—5 可以看出，在滴定开始时，溶液中还存在着较多的 HCl，因此 PH 升高十分缓慢。随着滴定的不断进行，溶液中 HCl 含量的减少，pH 的升高逐渐增快。尤其是当滴定接近化学计量点时，溶液中剩余的 HCl 已极少，pH 升高极快。图 4—4 中，曲线上的 A 点为加入 NaOH 溶液 19.98 ml，比化学计量点时应加入的 NaOH 溶液体积小 0.02ml(相当于 +0.1%)，曲线上的 B 点是超过化学计量点 0.02 ml(相当于 +0.1%)，A 与 B 之间仅差 NaOH 溶液 0.04 mL，不过 1 滴左右，但溶液的 pH 却从 4.31 突然升高到 9.70，因此把化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 范围内 PH 的急剧变化称为“滴定突跃”，经过滴定突跃之后、溶液由酸性转变成碱性，溶液的性质由量变引起了质变。

根据滴定曲线上近似垂直的滴定突跃的范围，可以选择适当的指示剂，并且可测得化学计量点时所需 NaOH 溶液的体积。显然，在化学计量点附近变色的指示剂如溴百里酚蓝、苯酚红等可以正确指示终点的到达，因为化学计量点正处于指示剂的变色范围内。实际上，凡是在滴定突跃范围内变色的指示剂都可以相当正确地指示终点，例如甲基橙、甲基红、酚

酞等都可用作这类滴定的指示剂。

例如用甲基橙作指示剂,当滴定到甲基橙由红色突然变为黄色^①时,溶液的 PH 约为 4.4,这时离开化学计量点已不到半滴,终点误差不超过-0.1%,符合滴定分析要求;如果用酚酞作指示剂,当酚酞变微红色时 PH 略大于 8.0。此时超过化学计量点也不到半滴,终点误差也不超过 0.1%,也符合滴定分析要求。

总之,在酸碱滴定中,如果用指示剂指示终点,则应根据化学计量点附近的滴定突跃来选择指示剂,应使指示剂的变色范围处于或部分处于化学计量点附近的滴定突跃范围内。**选择指示剂的原则是本章学习中的重点之一,务请读者深入领会。”**

以上讨论的是 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液的情况。如果溶液浓度改变,化学计量点时溶液的 PH 依然是 7,但化学计量点附近的滴定突跃的大小却不相同。从图 4—5 可以清楚地看出来,酸碱溶液越浓,滴定曲线上化学计量点附近的滴定突跃越大,指示剂的选择也就越方便;溶液越稀,化学计量点附近的滴定突跃越小,指示剂的选择越受到限制,当用 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液滴定 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液时,若再用甲基橙指示终点就不合适了。请读者将图 4—5 的滴定曲线与表 4—3 (或表 4—4) 相结合,为这种情况选择合适的指示剂。

如果用 NaOH 溶液滴定其他强酸溶液,例如 HNO_3 溶液,情况相似,指示剂的选择也相似。

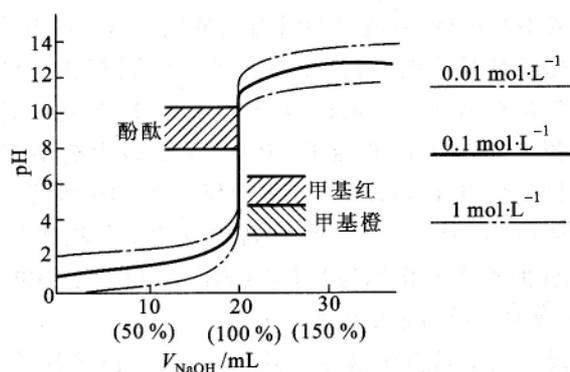
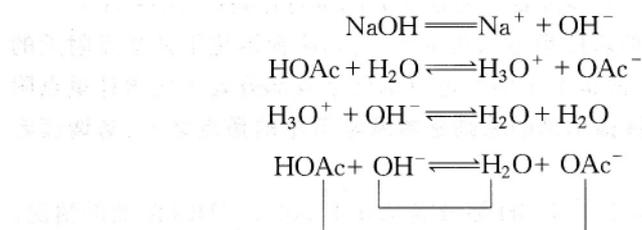


图 4—5 以不同浓度 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线

强碱滴定弱酸

在日常的质量检验中,需要测定弱酸含量的分析任务还是比较多的,例如,作为食品添加剂的冰乙酸就是利用 NaOH 滴定该商品的乙酸含量(参见 GB1903—1996)。现以 NaOH 溶液滴定 HOAc 溶液为例来进行讨论。滴定过程中发生下列离解及质子转移反应:



与强碱滴定强酸相似，整个滴定过程按照不同的溶液组成情况，也可分为四个阶段，计算滴定曲线上各点 PH 的方法是

(1) 滴定开始前：这时溶液是单纯的 HOAc 溶液，按一元弱酸即可求得 $[H^+]$ 及其相应的 PH。

(2) 滴定开始至化学计量点前：这阶段溶液中未反应的弱酸 HOAc 及反应产物 OAc^- 组成缓冲溶液。分别求出剩余的 HOAc 和生成的 OAc^- 的浓度 C_a 和 C_b (注意体积变化的影响)，根据缓冲溶液 pH 的计算公式，求得各点的 pH。

(3) 化学计量点时：此时生成 OAc^- ，按一元弱碱求得离解的 $[OH^-]$ 和相应的化学计量点的 PH。

(4) 化学计量点后：与强碱滴定强酸的情况完全相同，根据 NaOH 过量程度进行计算。

应该指出，虽然用最简式求得的溶液 $[H^+]$ 与用精确式计算的 $[H^+]$ 相比有百分之几的误差，但当换算成 pH 时，往往在小数点后第二位才显出差异。对于滴定曲线上各点的计算，这个差异是允许的，也不影响指示剂的选择，因此除了使用的溶液浓度极稀或者酸碱极弱的情况之外，通常用最简式计算即可。

若以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOAc 溶液，分别代人各有关计算式，计算结果列于表 4—6 中，并根据计算结果绘制滴定曲线，得到如图 4—6 中的曲线 I。该图中的虚线为强碱滴定强酸曲线的前半部分。

通过电位滴定法实际测量或推导出滴定曲线方程式由计算机计算，同样也可以得出强碱滴定弱酸的滴定曲线。

表 4—6 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOAc 溶液

加入 NaOH 溶液		剩余 HOAc 溶液的体积 V/mL	过量 NaOH 溶液的体积 V/mL	pH
mL	%			
0.00	0	20.00		2.87
10.00	50.0	10.00		4.74
18.00	90.00	2.00		5.70
19.80	99.0	0.20		6.74
19.98	99.9	0.02		7.74A
20.00	100.0	0.00		8.72
20.02	100.1		0.02	9.70B
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

将图 4—6 中的曲线二与虚线进行比较可以看出，由于 HOAc 是弱酸，滴定开始前溶液

中 $[H^+]$ 就较低, PH 较 NaOH-HCl 滴定时高。滴定开始后 PH 较快地升高, 这是由于中和生成的 OAc^- 产生同离子效应, 使 HOAc 更难离解, $[H^+]$ 较快地降低。但在继续滴入 NaOH 溶液后, 由于 NaOAc 的不断生成, 在溶液中形成弱酸及其共轭碱

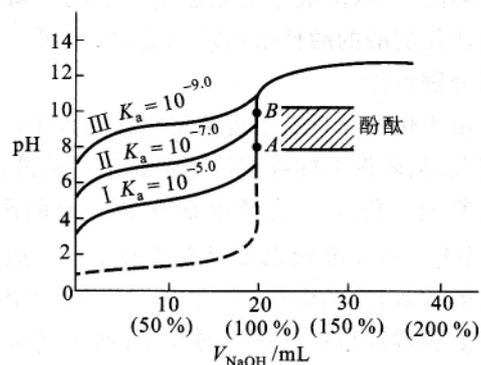
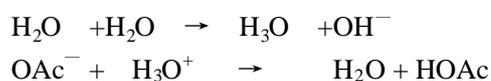


图 4-6 以 NaOH 溶液滴定不同弱酸溶液的滴定曲线

($HOAc^-OAc^-$) 的缓冲体系小 H 增加较慢, 使这一段曲线较为平坦。当滴定接近化学计量点时, 由于溶液中剩余的 HOA 已很少, 溶液的缓冲能力已逐渐减弱, 于是随着 NaOH 溶液的不断滴入, 溶液的 pH 变化逐渐加快, 到达化学计量点时, 在其附近出现一个较为短小的滴定突跃。这个突跃的 PH 为 7.74~9.70, 处于碱性范围内, 这是由于化学计量点时溶液中存在着大量的 OAc^- , 它是弱碱, 在水中发生下列质子转移反应:





溶液显微碱性。

根据化学计量点附近滴定突跃范围，用酚酞或百里酚蓝指示终点是合适的，也可以用百里酚酞指示终点。但在酸性溶液中变色的指示剂，如甲基橙之类则完全不适用。

醋酸是一种稍强的弱酸，它的离解常数 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$ 。如果滴定离解常数为 10^{-7} 左右的弱酸，则滴定到达化学计量点时溶液的 PH 升高，化学计量点附近的滴定突跃范围更小，见图 4—6 中的曲线 II 在这种滴定中用酚酞指示终点已不合适，应选用变色范围 pH 更高些的指示剂，例如百里酚酞（变色范围 pH 9.4~10.6）就较合适。

如果被滴定的酸更弱（例如 H_3BO_3 ，离解常数为 10^{-9} 左右），则滴定到达化学计量点时，溶液的 PH 更高，图 4—6 中曲线 III 上已看不出滴定突跃。对于这类极弱酸，在水溶液中就无法用一般的酸碱指示剂来指示滴定终点，但是可以在设法使弱酸的酸性增强后测定之，也可以用非水滴定等方法测定，这些将在以后分别讨论。

由于化学计量点附近滴定突跃的大小，不仅和被测酸的 K_a 值有关，也和浓度有关，用较浓的标准溶液滴定较浓的试液，可使滴定突跃适当增大，滴定终点较易判断。但这一途径也存在着一定的限度，对于 $K_a \approx 10^{-9}$ 的酸，即使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准碱也难以直接滴定。一般来讲，当弱酸溶液的浓度 c 和弱酸的离解常数 K_a 的乘积 $cK_a \geq 10^{-8}$ 时，可出现 ≥ 0.3 pH 单位的滴定突跃这时人眼能够辨别指示剂颜色的改变，滴定就可以直接进行，而终点误差电在允许

的 $\pm 0.1\%$ 以内。

目视直接滴定的条件： $cK_a \geq 10^{-8}$ ，是本节的重要结论，也是本章的学习重点之一。

应该指出，上述判别能否目视直接滴定的条件 $cK_a \geq 10^{-8}$ 的导出，与滴定反应的完全程度、终点检测的灵敏度以及对滴定分析的准确度要求等诸因素有关。当其他因素不变，允许的误差可大于 $\pm 0.1\%$ 时，目视直接滴定对 cK_a 乘积的要求也可相应降低。

极弱碱的共轭酸是较强的弱酸，例如苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)，其 $\text{PK}_b=9.34$ ，属极弱的碱，但是

它的共轭酸 $C_6H_5NH_2H^+$ ($pK_a=4.66$) 是较强的弱酸, 显然能满足 $CK_a \geq 10^{-8}$ 的要求, 因此可以用标准碱溶液直接滴定盐酸苯胺。

对于稍强碱的共轭酸, 如 NH_4Cl , 由于 NH_4^+ 的 $pK_a=9.26$, 很难满足 $CK_a \geq 10^{-8}$ 的要求, 所以不能用碱标准溶液直接滴定, 但是可以间接测定 NH_4^+ 的含量, 在 §4—7 中将要讨论。

强酸滴定弱碱

以 HCl 溶液滴定 NH_3 溶液即属强酸滴定弱碱, 滴定过程中离解和质子转移反应是:

这类滴定和 $NaOH$ 滴定 $HOAc$ 十分类似, 因此读者可根据溶液组分的不同情况, 求出滴定突跃和化学计量点时的 pH 。

用 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} HCl$ 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_3$ 溶液, 化学计量点时的 pH 为 5.28, 可选用甲基红、溴甲酚绿指示滴定终点, 也可用溴酚蓝作指示剂。

与滴定弱酸的情况相似, 对于弱碱, 只有当 $CK_a \geq 10^{-8}$ 时, 才能用标准酸直接进行滴定。

在标定 HCl 溶液的浓度时, 常常用硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 或 Na_2CO_3 作基准物, HCl 它们的反应也属于强酸与弱碱的反应。

硼砂是由 NaH_2BO_3 和 H_3BO_3 按 1:1 结合, 并脱去水分而组成的, 可以看作是 H_3BO_3 被 $NaOH$ 中和了一半的产物。硼砂溶于水, 发生下列反应:



根据质子理论, 所得的产物之一 $H_2BO_3^-$ 是弱酸 H_3BO_3 的共轭碱。



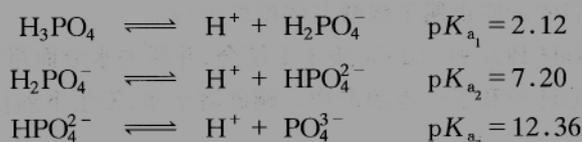
已知 H_3BO_3 的 $pK_a=9.24$, 它的共轭碱 $H_2BO_3^-$ 的 $pK_b=4.76$, 因此 $H_2BO_3^-$ 的碱性已不太弱。显而易见, 如果硼砂溶液的浓度不很稀, $H_2BO_3^-$ 可以满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的要求, 就能用强酸(如 HCl) 目视直接滴定 $H_2BO_3^-$, 所以实践中常以硼砂为基准物标定 HCl 溶液。

对于稍强弱酸的共轭碱, 如 $NaOAc$, OAc^- 的 $pK_b=9.26$ 。不能满足 $cK_b \geq 10^{-8}$ 的要求, 因此不能用标准酸直接滴定, 但是在要求准确度不是很高的工业分析中, 可以采取一些措施设法进行测定, 如对 $NaOAc$ 溶液可采用较浓的滴定溶液(例如 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), 并在滴定终点时用一对照溶液进行比较, 这样, 滴定终点还是可以判断的, 只是终点误差较大些。也有人在 $NaCl$ 或 $NaBr$ 等浓盐溶液中滴定 $NaOAc$, 使用电位滴定时, 突跃增大, 如用间甲酚紫、橘黄 IV 作指示剂, 终点时变色明显①。另外, 也可采用非水滴定 (§4—10) 等方法测定 $NaOAc$ 。

§4—6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定

多元酸的滴定

现以 NaOH 溶液滴定 H₃PO₄ 溶液为例进行讨论。H₃PO₄ 是三元酸，分三级离解如下：



失去结晶水，因此应把它保存在相对湿度为 60% 的恒湿器中。

硼砂基准物的标定反应为



以甲基红指示终点，变色明显。

碱标准溶液

碱标准溶液一般用 NaOH 配制，最常用浓度为 0.1 mol · L⁻¹，但有时需用到浓度高达 1 mol · L⁻¹ 或低到 0.01 mol · L⁻¹ 的。NaOH 易吸潮，也易吸收空气中的 CO₂，以致常含有 Na₂CO₃，而且 NaOH 还可能含有硫酸盐、硅酸盐、氯化物等杂质，因此应采用间接法配制其标准溶液，即配成近似浓度的碱溶液，然后加以标定。

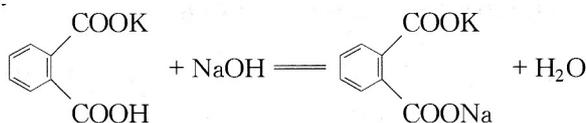
含有 Na₂CO₃ 的标准碱溶液在用甲基橙作指示剂滴定强酸时，不会因 Na₂CO₃ 的存在而引人误差；如用来滴定弱酸，用酚酞作指示剂，滴到酚酞出现浅红色时，Na₂CO₃ 仅交换二个质子，即作用到生成 NaHCO₃，于是就会引起一定的误差。因此应配制和使用不含 CO₃²⁻ 的标准碱溶液。

可用不同方法配制不含 CO₃²⁻ 的标准碱溶液。最常用的方法是取一份纯净 NaOH，加人一份水，搅拌，使之溶解，配成 50% 的浓溶液。在这种浓溶液中 Na₂CO₃ 的溶解度很小，待 Na₂CO₃ 沉降后，吸取卜层澄清液，稀释至所需浓度。

由于 NaOH 固体一般只在其表面形成一薄层 Na₂CO₃，因此亦可称取较多的 NaOH 固体于烧杯中，以蒸馏水洗涤二三次，每次用水少许，以洗去表面的少许 Na₂CO₃，倾去洗涤液，留下固体 NaOH，配成所需浓度的碱溶液。为了配制不含 CO₃²⁻ 的碱溶液，所用蒸馏水亦应不含 CO₂。

为了标定 NaOH 溶液，可用各种基准物，如 H₂C₂O₄ · 2H₂O、KHC₂O₄、苯甲酸等。但最常用的是邻苯二甲酸氢钾。这种基准物容易用重结晶法制得纯品，不含结晶水，不吸潮，容易保存，标定时，由于称量而造成的误差也较小（见 § 3—5，例 4），因而是一种良好的基准物。

标定反应为



由于邻苯二甲酸的 PKa2=5.54。因此采用酚酞指示终点时，变色相当敏锐。

第二化学计量点：

由于中和反应交叉进行，使化学计量点附近曲线倾斜，滴定突跃较为短小。如果分别

选用甲基橙、酚酞指示终点，则变色不明显，滴定终点很难判断，因而终点误差很大。如果分别改用溴甲酚绿和甲基橙（变色时 pH 4.3）、酚酞和百里酚酞（变色时 pH 9.9）混合指示剂（参阅表 4-4），则终点时变色明显，若再采用较浓的试液和标准溶液，就可以获得符合分析要求的结果。但需注意，由于反应的交叉进行，所指示的终点准确度也是不高的。

综上所述可知，由于多元酸相邻的两个离解常数可能相差不大（如丙二酸的 $\Delta pK_a=2.36$ ），也有的酸 ΔpK_a 较大（如 H_3PO_4 的 K_{a1} 与 K_{a2} 之间， $\Delta pK_a=5.08$ ），因此在滴定多元酸时，首先要考虑该酸能否进行分步滴定，即碱只接受酸提供的一级离解的质子，待这步反应完成后，碱再接受酸提供的下一级离解

若需测定某一多元酸的总量，则应从强度最弱的那一级酸考虑，在允许 $\pm 0.5\%$ 的终点误差和滴定突跃 $\geq 0.3pH$ 的情况下，其滴定可行性的条件与一元弱酸相同，即应满足：

$$c_0 K_{a_n} \geq 10^{-8}$$

混合酸的滴定

混合酸的滴定混合酸有两种情况，可以是两种弱酸混合，也可以是强酸与弱酸混合。

两种弱酸（HA + HB）混合 这种情况与多元酸相似，但是在确定能否分别滴定的条件

时,除了比较两种酸的强度 (K_{aHA} / K_{aHB}) 之外,还应考虑浓度 (C_{HA} 和 C_{HB}) 的因素,因此在允许土 1% 误差和滴定突跃 $\geq 0.4\text{pH}$ 时,若进行分别滴定,测定其中较强的一种弱酸(如 HA),需要满足下列条件:

$$\begin{cases} c_{HA}K_{HA} \geq 10^{-9} & (\text{允许误差} \pm 1\%) \\ c_{HA}K_{HA} / (c_{HB}K_{HB}) > 10^4 \end{cases}$$

参照多元酸的滴定情况,读者可自行考虑若还需测定 HB 的含量,或者仅需测定 HA+HB 的总量,各需满足哪些条件。

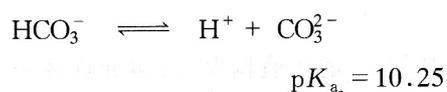
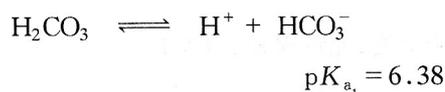
强酸 (HX) 与弱酸 (HA) 混合 这种情况下,应将弱酸的强度 K_{HA} ,各酸的浓度 C_{HX} 和 C_{HA} 及其比值 C_{HX} / C_{HA} 和对测定准确度的要求等因素综合加以考虑,判断分别滴定和测定总量的可行性,其影响的情况比较复杂,本书不详细讨论。

多元碱的滴定

多元碱的滴定与多元酸的滴定相类似,有关多元酸分步滴定的结论也适用于强酸滴定多元碱的情况,只是需将 K_a 换成 K_b 。

标定 HCl 溶液浓度时,常用碳酸钠作基准物, Na_2CO_3 为多元碱。现以 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 为例讨论如下。

Na_2CO_3 是很弱的二元酸,在水溶液中:



CO_3^{2-} 是 HCO_3^- 的共轭碱。已知 H_2CO_3 的 $pK_{a_2} = 10.25$,可求得 $pK_{b_1} = 3.75$,这说明 CO_3^{2-} 为中等强

度的弱碱,可以用强酸直接滴定,首先生成 HCO_3^- ,而 $pK_{b_2} = 7.62$,可再进一步滴定成为 H_2CO_3 。图 4-9 为以 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线,从图中可看到,在 pH 8.3 附近,有一个不很明显的滴定突跃,

其原因与多元酸情况相同,即 K_{b_1} 与 K_{b_2} 之比稍小于 10^4 两步中和反应交叉进行,当然也不存在真正的第一化学计量点;在 pH 3.9 附近有一稍大些的滴定突跃,是为第二化学计量点。

在工业上,纯碱 Na_2CO_3 或混合碱(如 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 的含量常用 HCl 标准溶液来测定,用酚酞指示第一个终点时,变色不明显,如果改用甲酚红和百里酚蓝混合指示剂(变色时 pH 为 8.3),则终点变色明显一些,但这仅能满足较低的工业分析准确度的要求。至于第二化学计量点,由于 $pK_{b_2} = 7.62$,说明 HCO_3^- 的碱性较弱,化学计量点附近的滴定突跃也是较小的,用甲基橙指示终点时,变色也不甚明显。为了提高测定的准确度,已提出一些措施,如使用参比溶液、

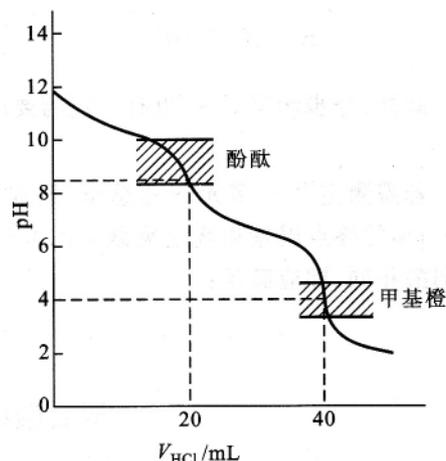


图 4-9 以 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线

加热煮沸等。

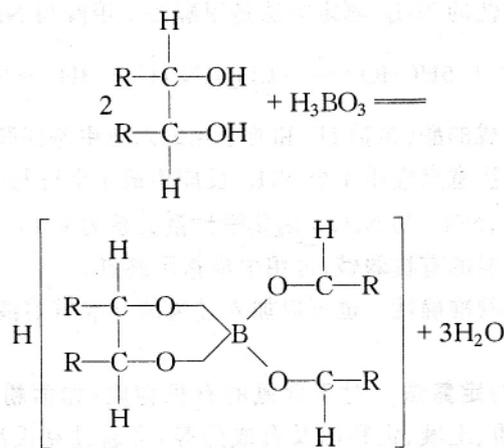
§ 4—7 酸碱滴定法应用示例。

从本章前述各节中可以看出，许多无机和有机的酸、碱物质都可用酸碱滴定法直接测定，对于极弱酸或极弱碱，有的可在非水溶液中测定（参阅 § 4—10），或用线性滴定法测定，而更多的物质，包括非酸（碱）物质，还可用间接的酸碱滴定法测定，因此酸碱滴定法的应用范围相当广泛。

在我国的国家标准（GB）和有关的部颁标准中，如化学试剂、化工产品、食品添加剂、水质标准、石油产品等凡涉及酸度、碱度项目的，多数都采用简便易行的酸碱滴定法。

现再举几个应用示例。

硼酸的测定 H_3BO_3 的 $\text{pK}_a=9.24$ ，不能用标准碱溶液直接滴定。但是 H_3BO_3 可与某些多羟基化合物，如乙二醇、丙三醇、甘露醇等反应，生成配合酸。如下式所示：



这种配合酸的离解常数在 10^{-6} 左右，因而使弱酸得到强化，用 NaOH 标准溶液滴定时化学计量点的 pH 在 9 左右，可用酚酞或百里酚酞指示终点。

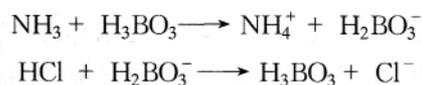
钢铁及合金中的硼，也是采用本法，于去除干扰元素、加甘露醇后，以 NaOH 滴定，测出硼的含量（参见 GB 223. 6—1994）。

铵盐的测定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 都是常见的铵盐，由于 NH_4^+ 的 $\text{pK}_a=9.26$ ，不能用标准碱溶液进行直接滴定，但测定铵盐可用下列两种方法，一是蒸馏法，即置铵盐试样于蒸馏瓶中，加入过量 NaOH 溶液后加热煮沸，蒸馏出的 NH_3 ，吸收在过量的 H_2SO_4 或 HCl 标准溶液中，过量的酸用 NaOH 标准碱溶液回滴，用甲基红和亚甲基蓝混合指示剂指示终点，测定过程的反应式如下：



GB 535—1995 规定硫酸铵即以此法测定铵盐含量。

也可用硼酸溶液吸收蒸馏出的 NH_3 ，而生成的 H_2BO_3^- 是较强的碱，可用 H_2SO_4 标准溶液滴定，用甲基红和溴甲酚绿混合指示剂指示终点。使用硼酸吸收 NH_3 的改进方法，仅需配制一种标准酸溶液测定过程的反应式如下：



蒸馏法测定 NH_4^+ 比较准确，但较费时。

另一种较为简便的 NH_4^+ 测定方法是甲醛法。甲醛与 NH_4^+ 有如下反应：



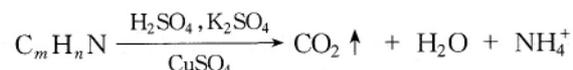
按化学计量关系生成的酸（包括 H^+ 和质子化的六亚甲基四胺）用标准碱溶液滴定。计算结果时应注意反应中 4 个 NH_4^+ 反应生成 4 个可与碱作用的 H^+ ，因此当用 NaOH 滴定时， NH_4^+ 与 NaOH 的化学计量关系为 1:1。由于反应产物六亚甲基四胺是一种极弱的有机弱碱，可用酚酞指示终点。

为了提高测定的准确性。也可以加入过量的标准碱溶液，再用标准酸溶液回滴。

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 ($\text{NH}_2\text{-N}$) 或蛋白质的含量。

测定时将试样与浓 H_2SO_4 共煮，进行消化分解，并加入 K_2SO_4 ，提高沸点，以促进分解过程，使有机物转化成 CO_2 和 H_2O ，所含的氮在 CuSO_4 或汞盐催化下成为 NH_4^+ ：



溶液以过量 NaOH 碱化后，再以蒸馏法测定 NH_4^+ 。

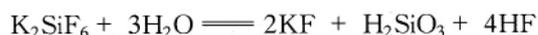
克氏法定氮是酸碱滴定在有机物分析中的重要应用，尽管该法在定氮过程中，消化与蒸馏操作较为费时，而且已有更快的测定蛋白质的方法，也有氨基酸自动分析仪商品出售，但是在《中华人民共和国药典》和国际标准方法中，仍确认克氏法为标准检验方法，在前者的 2000 年版附录 VIII D 中有常量法和半微量法的详细操作说明，蒸馏出的 NH_3 以硼酸溶液吸收后，测定之。

氟硅酸钾法测定 SiO_2 含量 硅酸盐试样中 SiO_2 含量，常用重量法测定。重量法准确度较高，但太费时，因此生产实际中多采用氟硅酸钾容量法，这也是一种酸碱滴定法。如 GB 205—1981 规定高铝水泥中的 SiO_2 含量即用此法测定。

硅酸盐试样一般难溶于酸，可用 KOH 或 NaOH 熔融，使之转化为可溶性硅酸盐，例如 K_2SiO_3 ，在强酸溶液中，过量 KCl 、 KF 存在下，生成难溶的氟硅酸钾沉淀，反应如下式所示：



将生成的 K_2SiF_6 沉淀过滤。为防止 K_2SiF_6 的溶解损失，用 KCl 乙醇溶液洗涤沉淀，并用 NaOH 溶液中和未洗净的游离酸，然后加入沸水使 K_2SiF_6 水解：



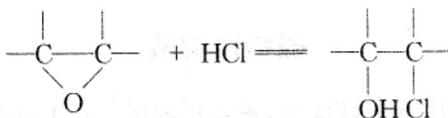
水解生成的 HF ($\text{pK}_a=3.46$) 可用标准碱溶液滴定，从而可计算出试样中 SiO_2 的含量。

由于整个反应过程中有 HF 参加或生成，而 HF 对玻璃容器有腐蚀作用，因此操作必须在塑料容器中进行。

酸酐和醇类的测定 一般来说，酸酐与水慢慢地反应生成酸：



碱存在时可以加速上述反应。因此在实际测定中，于试样中加入过量 NaOH 标准溶液，加



因此测定环氧化物时可以先加入过量 HCl，使之反应完全后，多余的 HCl 用标准碱溶液回滴，用酚酞指示终点。

§ 4—8 酸碱标准溶液的配制和标定

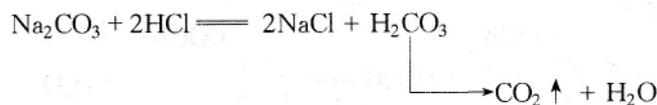
酸标准溶液

酸标准溶液一般用 HCl 溶液配制，常用的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，但有时需用到浓度高达 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或低到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的。HCl 标准溶液相当稳定，因此妥善保存的 HCl 标准溶液，其浓度可以保持经久不变。

HCl 标准溶液一般用间接法配制，即先配成近似浓度的溶液，然后用基准物标定。常用无水碳酸钠和硼砂作为标定的基准物。在 54—5 和 54—6 中，已经分别讨论了 Na_2CO_3 和硼砂的滴定原理。

1) 无水 Na_2CO_3 ：其优点是容易获得纯品，一般可用市售的“基准物”级试剂 Na_2CO_3 作基准物。但由于 Na_2CO_3 易吸收空气中的水分，因此用前应在 270°C 左右干燥，然后密封于瓶内，保存于干燥器中备用。称量时动作要快，以免吸收空气中的水分而引起误差

用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液，利用下述反应，用甲基橙指示终点：



Na_2CO_3 基准物的缺点是容易吸水，由于称量而造成的误差也稍大（见 § 4—9，例 5），此外终点时变色也不甚敏锐。

(2) 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)：其优点是容易制得纯品、不易吸水、由于称量而造成的误差较小（见 § 4—9，例引）。但当空气中相对湿度小于 39% 时，容易