

# 化学分析与操作训练

# 项目三 酸碱滴定法

任务一 水溶液中的酸碱平衡

任务二 酸碱溶液中pH的计算

任务三 缓冲溶液

任务四 酸碱指示剂

任务五 酸碱滴定法的基本原理

任务六 酸碱滴定法的应用

# 任务一 水溶液中的酸碱平衡

- **酸碱滴定法（中和滴定法）：**

以酸碱反应(水溶液中的质子转移反应)为基础的定量分析法。

一般的酸碱以及能与酸碱直接或间接发生质子传递反应的物质，几乎都可以采用酸碱滴定法进行测定。

# 酸碱的定义

➤ **电离理论** { 酸——能电离出 $H^+$ 的物质  
碱——电离出 $OH^-$ 的物质

➤ **电子理论** { 酸——凡能接受电子的物质  
碱——凡能给出电子的物质

➤ **质子理论** { 酸——凡能给出质子的物质  
碱——凡能接受质子的物质

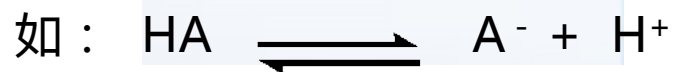
# 一、酸碱质子理论

**酸——溶液中凡能给出质子的物质**

**碱——溶液中凡能接受质子的物质**

**特点：**

**1) 具有共轭性**



**2) 具有相对性**

如： $\text{HCO}_3^-$  既为酸，也为碱（两性）

**3) 具有广泛性**

如： $\text{H}_2\text{O}$  中性分子，既可为酸，也可为碱

## 举例

酸		碱		质子
HAC	$\rightleftharpoons$	$A^{-}$	+	$H^{+}$
$H_2CO_3$	$\rightleftharpoons$	$HCO_3^{-}$	+	$H^{+}$
$HCO_3^{-}$	$\rightleftharpoons$	$CO_3^{2-}$	+	$H^{+}$
$NH_4^{+}$	$\rightleftharpoons$	$NH_3$	+	$H^{+}$
$H_6Y^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$H_5Y^{+}$	+	$H^{+}$
$NH_3OH^{+}$	$\rightleftharpoons$	$NH_2OH$	+	$H^{+}$
$(CH_2)_6N_4H^{+}$	$\rightleftharpoons$	$(CH_2)_6N_4$	+	$H^{+}$

# 溶剂合质子



↓  
水合质子

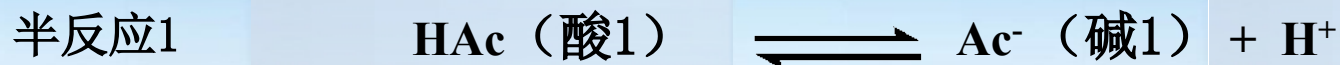


↓  
醋酸合质子

## 二、酸碱反应的实质

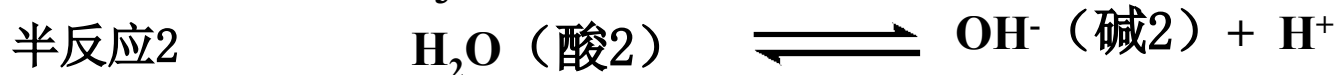
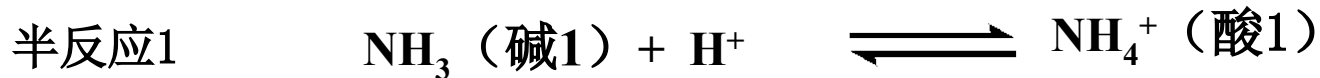
酸碱半反应: 酸给出质子和碱接受质子的反应

✓ 醋酸在水中的离解:



共轭酸碱对

• 氨在水中的离解:

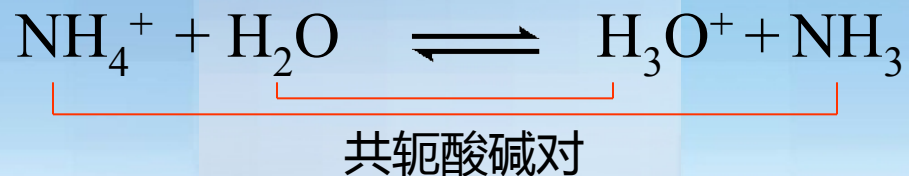


共轭酸碱对

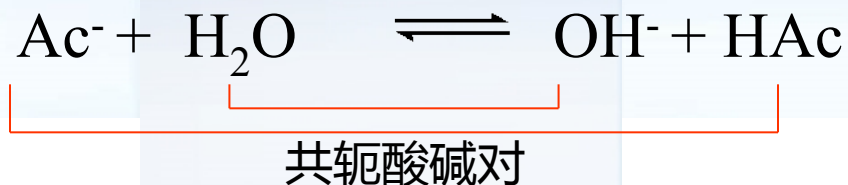


续

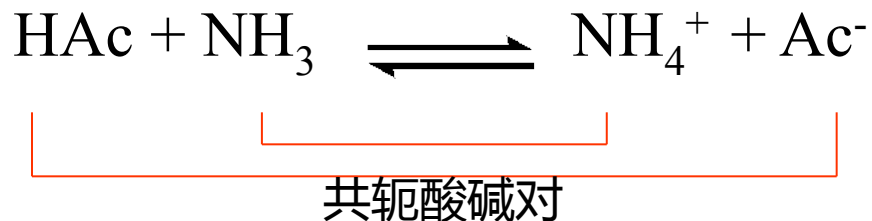
- ✓ **NH<sub>4</sub>Cl的水解 (相当于NH<sub>4</sub><sup>+</sup>弱酸的离解)**



- ✓ **NaAc的水解 (相当于Ac<sup>-</sup>弱碱的离解)**



- **醋酸与氨在水溶液中的中和反应**



## 三、酸碱反应的平衡常数

### 1. 水的质子自递反应及其常数



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

$$pH + pOH = 14$$

发生在水分子间的质子转移 → **水的质子自递反应**

该反应的平衡常数  $K_s$  → **溶剂的质子自递常数**

$\text{H}_2\text{O}$  既能接受质子又能给出质子 →  $\text{H}_2\text{O}$  为 **两性物质**

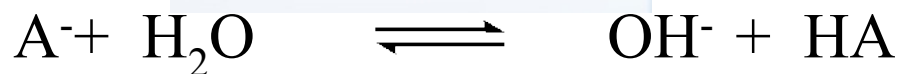
# 三、酸碱反应的平衡常数

## 2. 一元酸碱的强度



**酸度常数**  
(酸的解离常数)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



**碱度常数**  
(碱的解离常数)

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

## 讨论：

- ▶  $K_a \uparrow$ ，给质子能力↑强，酸的强度↑  
 $K_b \uparrow$ ，得质子能力↑强，碱的强度↑

- ▶ 共轭酸碱对HA和A<sup>-</sup> 有如下关系:

$$K_a \quad K_b = K_w$$

$$K_a \quad K_b = K_s$$

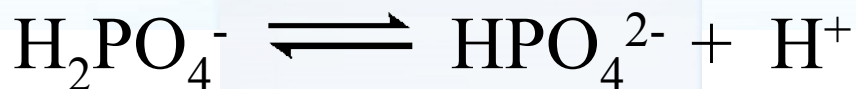
# 三、酸碱反应的平衡常数

## 3.多元酸碱的强度



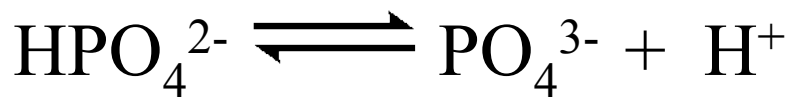
$K_{a1}$

$K_{b3}$



$K_{a2}$

$K_{b2}$



$K_{a3}$

$K_{b1}$

## 讨论：

- 多元酸碱在水中逐级离解，强度逐级递减

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \quad K_{b1} > K_{b2} > K_{b3}$$

- 形成的多元共轭酸碱对中最强酸的解离常数  $K_{a1}$  对应最弱共轭碱的解离常数  $K_{b3}$

$$K_{a1} \cdot K_{b3} = K_{a2} \cdot K_{b2} = K_{a3} \cdot K_{b1} = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

# 项目三 酸碱滴定法

任务一 水溶液中的酸碱平衡

任务二 酸碱溶液中pH的计算

任务三 缓冲溶液

任务四 酸碱指示剂

任务五 酸碱滴定法的基本原理

任务六 酸碱滴定法的应用

## 任务二 酸碱溶液中pH的计算

### 一、溶液的酸碱性和pH

水溶液的酸碱性常用pH表示。所谓pH，就是溶液中 $[H^+]$ 的负对数。即

$$pH = -\lg [H^+].$$

同样，也可以用pOH表示水溶液的酸碱性，即

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

常温下，在水溶液中， $[H^+][OH^-] = K_w$

$$pH + pOH = 14$$



## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

### 1.强酸（强碱）溶液

→ 强酸溶液

A . 最简式

$$[H^+] = c_a$$

$$(c_a \geq 10^{-6} \text{mol/L})$$

B . 近似式

$$[H^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2}$$

$$(c_a < 10^{-6} \text{mol/L})$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→强碱溶液

A. 最简式：

$$[\text{OH}^-] = c_b \quad (c_b \geq 10^{-6} \text{mol/L})$$

B. 近似式

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_w}}{2} \quad (c_b < 10^{-6} \text{mol/L})$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

### 2.一元弱酸（碱）和多元弱酸（碱）

A. 最简式： $[H^+] = \sqrt{cK_a}$  （ $cK_a \geq 10K_w$ 及 $c/K_a \geq 10^5$ ）

B. 近似式：

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad (cK_a \geq 10K_w \text{ 及 } c/K_a < 10^5)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w + cK_a} \quad (cK_a < 10K_w \text{ 及 } c/K_a \geq 10^5)$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→一元弱碱

A. 最简式：

$$[OH^-] = \sqrt{cK_b} \quad (cK_b \geq 10K_w \text{ 及 } c/K_b \geq 10^5)$$

B. 近似式：

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c_b}}{2} \quad (cK_b \geq 10K_w \text{ 及 } c/K_b < 10^5)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_w + cK_b} \quad (cK_b < 10K_w \text{ 及 } c/K_b \geq 10^5)$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→ 多元酸（碱）

A . 最简式：

当  $CK_{a1} \geq 20K_w$  ,  $C/K_{a1} \geq 500$

$$\frac{2K_{a2}}{\sqrt{cK_{a1}}} \leq 0.1$$

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

B . 近似式：

当  $CK_{a1} \geq 10K_w$  ,

$$\frac{2K_{a2}}{[H^+]} \approx \frac{2K_{a2}}{\sqrt{cK_{a1}}} < 0.10$$

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

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→强酸与弱酸混合溶液(C<sub>a</sub> mol/L HCl + C mol/L HAc)

A . 最简式

$$[H^+] \approx C_a$$

B . 近似式

$$[H^+] = \frac{(c_a - K_a) + \sqrt{(c_a - K_a)^2 + 4K_a(c_a + c)}}{2}$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→ 两种弱酸的混合

HA	$c_{HA}$	$K_{HA}$
HB	$c_{HB}$	$K_{HB}$

最简式

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

$$[H^+] = \sqrt{c_{HA}K_{HA}} \quad (c_{HA}K_{HA} \gg c_{HB}K_{HB})$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→ 两种弱碱的混合

$$[OH^-] = \sqrt{c_{b1}K_{b1} + c_{b2}K_{b2}}$$

当 $c_{b1}K_{b1} \gg c_{b2}K_{b2}$  ) 时

$$[OH^-] = \sqrt{c_{b1}K_{b1}}$$



## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→ 两性物质——酸式盐 NaHA

近似式：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(cK_{a2} + K_w)}{K_{a1} + c}} \quad ([HA^-] \approx c, \text{忽略} HA^- \text{的离解})$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{cK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + c}} \quad ([HA^-] \approx c, cK_{a2} > 10K_w \text{忽略} HA^- \text{和水的离解})$$

最简式：

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad ([HA^-] \approx c, cK_{a2} > 10K_w, c > 10K_{a1})$$

## 二、水溶液H<sup>+</sup>浓度的计算公式及使用条件

→一元弱酸弱碱盐

近似式：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a(cK_a' + K_w)}{K_a + c}}$$

( [HA]=[A<sup>-</sup>] ≈ c , 忽略HA和A<sup>-</sup>的离解 )

$$[H^+] = \sqrt{\frac{cK_aK_a'}{K_a + c}}$$

( [HA]=[A<sup>-</sup>] ≈ c , K<sub>a</sub>' ≥ 20K<sub>w</sub> , 忽略HA、A<sup>-</sup>和水的离解 )

最简式：

$$[H^+] = \sqrt{K_aK_a'}$$

( [HA]=[A<sup>-</sup>] ≈ C , K<sub>a</sub>' ≥ 20K<sub>w</sub> , C > 20K<sub>a</sub> )

### 三、酸碱水溶液中H<sup>+</sup>浓度计算示例

例1 计算0.10mol/L<sup>-1</sup> HAc 溶液的pH值

解：

已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ ，

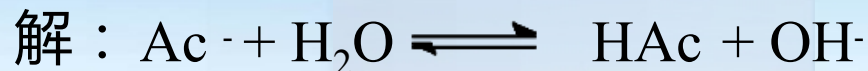
$$c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a c(\text{HAc})} = \sqrt{0.10 \times 1.76 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\therefore \text{pH} = 2.89$$

### 三、酸碱水溶液中H<sup>+</sup>浓度计算示例

例2 计算0.10mol · dm<sup>-3</sup>NaAc溶液的pH值



$$K_a^\theta \times K_b^\theta = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w^\theta = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore \text{Ac}^- \text{ 的 } K_b^\theta = 1.0 \times 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$\therefore c(\text{Ac}^-) / K_b^\theta = 0.10 / 5.68 \times 10^{-10} = 1.7 \times 10^8 > 400$$

$$\therefore c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{K_b^\theta c(\text{Ac}^-)} = \sqrt{0.10 \times 5.73 \times 10^{-10}} = 7.5 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\therefore \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = 5.1$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.1 = 8.9$$

### 三、酸碱水溶液中H<sup>+</sup>浓度计算示例

例3 计算0.10mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液的pH值。

解：已知  $K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$  ,  $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$  ,  $K_{a1} \gg K_{a2}$  ,  $cK_{a1} \gg 20K_w$  ,

$$\frac{2K_{a2}}{\sqrt{cK_{a1}}} = \frac{2 \times 6.4 \times 10^{-5}}{\sqrt{0.10 \times 5.9 \times 10^{-2}}} < 0.05$$

但  $\frac{c}{K_{a1}} = \frac{0.10}{5.9 \times 10^{-2}} < 500$

故采用近似式计算，得：

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_{a1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a1}^2}{4} + K_{a1} \cdot c} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = 1.28$$

# 项目三 酸碱滴定法

任务一 水溶液中的酸碱平衡

任务二 酸碱溶液中pH的计算

任务三 缓冲溶液

任务四 酸碱指示剂

任务五 酸碱滴定法的基本原理

任务六 酸碱滴定法的应用

# 任务三 缓冲溶液

- 一 缓冲溶液及其作用
- 二 一般缓冲溶液pH值的计算
- 三 缓冲容量与缓冲范围
- 四 缓冲溶液的选择和配制

# 一、缓冲溶液及其作用

例1 50mL纯水，pH=7.00加入0.05 mL1.0 mol/L HCl:

$$[H^+] = \frac{0.05 \times 1.00}{50} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = 3.00$$

加入0.05 mL1.0 mol/L NaOH:

$$[OH^-] = \frac{0.05 \times 1.00}{50} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 3.00$$

$$pH = 14 - pOH = 11.00$$



例2 50mL0.10mol/L HAc和0.10mol/L NaAc混合溶液

$$pH = pK_a + \lg[Ac^-]/[HAc] = 4.74 + \lg 0.10/0.10 = 4.74$$

加入0.05mL1.0mol/L HCl:

$$[Ac^-] = \frac{0.10 \times 50 - 1.0 \times 0.05}{50 + 0.05}$$

$$[HAc] = \frac{0.10 \times 50 + 1.0 \times 0.05}{50 + 0.05}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4.74 + \lg \frac{0.1 \times 50 - 0.05 \times 1.0}{0.1 \times 50 + 0.05 \times 1.0} = 4.73$$

加入0.05mL1.0mol/L NaOH:

$$[Ac^-] = \frac{0.10 \times 50 + 1.0 \times 0.05}{50 + 0.05}$$

$$[HAc] = \frac{0.10 \times 50 - 1.0 \times 0.05}{50 + 0.05}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4.74 + \lg \frac{0.1 \times 50 + 0.05 \times 1.0}{0.1 \times 50 - 0.05 \times 1.0} = 4.75$$

# 一、缓冲溶液及其作用

1. 定义：具有保持溶液pH值相对稳定能力的溶液。

特点：在一定的范围内能够保证当溶液发生酸或碱少量变化及溶液被稀释或浓缩时，pH值只发生很小的改变。

# 一、缓冲溶液及其作用

## 2.缓冲溶液的组成：

普通缓冲溶液—由共轭酸碱对或酸式盐溶液组成，用于控制溶液酸碱度。如HAc和NaAc混合溶液、 $\text{NH}_3$ 与 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 混合溶液都可组成缓冲溶液。

注意：pH < 2和pH > 12本身属于强酸和强碱缓冲溶液，但其不具有抗稀释作用

标准缓冲溶液—它是由规定浓度的某些逐级离解常数相差较小的单一两性物质或不同型体的两性物质所组成。校正pH计用的标准缓冲溶液，如酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ，硼砂的溶液也具有缓冲作用。

# 一、缓冲溶液及其作用

## 3. 缓冲溶液的重要作用

- (1) 一般缓冲溶液的主要作用就是控制溶液的pH值。
- (2) 标准缓冲溶液是测定溶液pH值时作为参照标准。

## 二、一般缓冲溶液pH的计算

### 1. 酸式缓冲溶液pH的计算公式

$$[H^+] = K_a \times \frac{C_{(酸)}}{C_{(共轭碱)}}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{(共轭碱)}}{C_{(酸)}}$$

### 2. 碱式缓冲溶液pH的计算公式

$$[OH^-] = K_b \times \frac{C_{(碱)}}{C_{(共轭酸)}}$$

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C_{(共轭酸)}}{C_{(碱)}}$$

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C_{(共轭酸)}}{C_{(碱)}}$$

### 3. 由两性物质组成的缓冲溶液pH的计算公式

$$pH = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pK_b$$

# 三、缓冲容量与缓冲范围

## 1. 缓冲溶液的缓冲容量

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有限的。

缓冲容量：衡量缓冲溶液缓冲作用大小的能力称为缓冲容量--- $\beta$

缓冲容量的大小与下列因素有关：

(1)与缓冲溶液的总浓度有关，总浓度越大，缓冲容量也越大。

(2)与两种组分浓度比有关。

$\frac{\alpha(\text{酸})}{\alpha(\text{共轭碱})}$  为1:1时, 缓冲容量最大;

两种组分浓度比越远离1，缓冲容量就越小。至某一定程度时就失去缓冲作用。

# 三、缓冲容量与缓冲范围

## 2. 缓冲溶液的缓冲范围

任何一种缓冲体系，其缓冲作用都有一定的范围。缓冲作用的有效pH范围，称为缓冲范围。

缓冲溶液的缓冲范围一般为： $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

例如：HAc- NaAc (HAc的 $\text{p}K_a = 4.74$ )

其缓冲范围是： $\text{pH} = 3.74 \sim 5.74$ 。

又如： $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_3$ 的 $\text{p}K_b = 4.74$ )

其缓冲范围是： $\text{pH} = 8.26 \sim 10.26$ 。

六次甲基四胺HCl ( $\text{p}K_b = 8.87$ )

其缓冲范围是： $\text{pH} = 4.13 \sim 6.13$

## 四、缓冲溶液的选择和配制

### 1. 缓冲溶液选择原则

- ① 缓冲溶液的有效pH范围必须包括所需控制的溶液的pH值。
- ② 从控制反应的角度看，所选择的缓冲系统不应与反应物或生成物发生反应，或产生副作用。
- ③ 缓冲溶液应有足够的缓冲容量。



## 四、缓冲溶液的选择和配制

常用缓冲溶液

缓冲溶液	酸的存在型体	碱的存在型体	$pK_a^{\theta}$
氨基乙酸-HCl	$NH_3^+ CH_2COOH$	$NH_3^+ CH_2COO^-$	2.35
一氯乙酸-NaOH	$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	2.86
甲酸-NaOH	$HCOOH$	$HCOO^-$	3.77
HAc-NaAc	HAc	$Ac^-$	4.76
六次甲基四胺-HCl	$(CH_2)_6N_4H^+$	$(CH_2)_6N_4$	5.13
$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	7.21
三乙醇胺-HCl	$NH^+ (CH_2CH_2OH)_3$	$N(CH_2CH_2OH)_3$	7.76
三羟甲基甲胺-HCl	$NH_3^+ C(CH_2OH)_3$	$NH_2C(CH_2OH)_3$	8.21
$Na_2B_4O_7$	$H_3BO_3$	$H_2BO_3^-$	9.24
$NH_3-NH_4Cl$	$NH_4^+$	$NH_3$	9.25
氨基乙酸-NaOH	$NH_3^+ CH_2COO^-$	$NH_2CH_2COO^-$	9.78
$NaHCO_3-Na_2CO_3$	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	10.32
$Na_2HPO_4-NaOH$	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	12.32

## 四、缓冲溶液的选择和配制

### 2.常用的缓冲溶液及标准pH溶液

pH 标准溶液	
pH 标准溶液	pH(25℃)
饱和酒石酸氢钾(0.034mol/L)	3.56
0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾	4.01
0.025mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.025mol/L $\text{K}_2\text{HPO}_4$	6.86
0.01mol/L 硼砂	9.18

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/678026036057006077>