

酸碱平衡的处理

——代数法与对数浓度图解法

彭崇慧 编著

北京大学出版社

54.243
602

酸碱平衡的处理

——代数法与对数浓度图解法

彭 崇 慧 编著

54.243 / 16

北京化学出版社

在学习酸碱平衡与酸碱滴定时，以下几个问题是很重要的：了解酸度对弱酸、弱碱存在形式的影响；掌握各类酸碱溶液 pH 的计算方法；判定哪些酸、碱能用中和法准确测定并计算终点误差。

按 Brönsted 质子理论，酸碱反应的实质是质子的转移。根据质子理论写出的质子条件，反映了酸碱反应中精确的数量关系。因此，用质子条件来处理酸碱平衡问题是严格的，由它导出的计算溶液 pH 的公式也是精确的。在一定条件下精确式可以简化成一般熟知的近似式。

对数浓度图直观地表示出酸碱平衡关系，也是质子条件的直接体现。它直观形象的优点以及图的几何特点使得处理酸碱平衡大大简化。

在本书中处理酸碱平衡，总是先从严格的质子条件出发，分别采用代数法和对数浓度图解法求解。代数法处理中总是先导出一般通用的精确式，再引出在一定条件下适用的近似式，这样就能了解各种方法的优缺点及其使用条件。

以下分三个部分讨论。首先介绍酸碱溶液的质子条件及对数浓度图，这是讨论后两部分的基础。第二部分介绍各类酸碱溶液 pH 的计算，在某些情况下，这就是酸碱滴定等当点及其前后溶液 pH 的计算。第三部分介绍终点误差的计算以及判定酸碱准确滴定的可能性。

酸碱平衡的处理
——代数法与对数浓度图解法

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

北京大学印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 $3\frac{1}{4}$ 印张 59千字

1980年11月第一版 1980年11月第一次印刷
印数：1—10000册

统一书号：13209·12 定价：0.35元

目 录

一、酸碱溶液的质子条件与对数浓度图	1
1-1 酸碱溶液的质子条件	1
1-2 对数浓度图	3
二、酸碱溶液 pH 的计算	9
2-1 一元弱酸、弱碱溶液 pH 的计算	9
2-2 多元酸及酸式盐溶液 pH 的计算	24
2-3 混合酸及其分步滴定等当点 pH 的计算	41
2-4 弱酸弱碱盐溶液 pH 的计算	45
2-5 强酸、强碱溶液 pH 的计算	53
2-6 弱酸及其共轭碱溶液 pH 的计算	54
2-7 弱酸与强酸或弱碱与强碱混合液 pH 的计算	59
三、终点误差	64
3-1 代数法计算终点误差	64
1. 强酸(或强碱)的滴定	64
2. 一元弱酸(或弱碱)的滴定	67
3. 多元酸的分步滴定	72
4. 混合酸的分步滴定	77
3-2 由误差公式或误差图求终点误差	78
1. 误差公式的导出和误差图的绘制	78
2. 从误差公式、误差图判断酸碱滴定的可能性	83
3. 由误差公式或误差图求终点误差	88
附录 指数加法表与减法表	96

35688

一、酸碱溶液的质子条件 与对数浓度图

1-1 酸碱溶液的质子条件

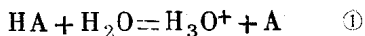
按 Brönsted 质子理论, 给出质子的是酸, 得到质子是碱。酸碱反应的实质是质子的转移, 其得失质子数必相等, 这种数量关系称为质子条件 (或称质子平衡)。质子条件可以根据溶液的电荷平衡与物料平衡关系导出, 也可以由溶液中得失质子关系直接写出。^[1] 在这节里介绍后一种方法。对数浓度图是质子条件的直接体现, 在讨论终点误差一节将介绍直接由对数浓度图写出质子条件。

质子条件既是反映质子转移的数量关系, 显然要写出质子条件就必须选一些物质作参考, 以它为水准来考虑质子的得失, 这个参考水准称为零水准。为便于计算, 选择溶液中大量存在的并参与质子转移的物质为零水准, 然后根据质子转移关系写出质子条件。下面介绍一些酸碱溶液的质子条件。

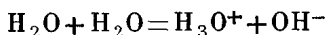
1. 弱酸 (HA) 溶液的质子条件

弱酸 (HA) 溶液中, 大量存在并参与质子转移的物质是 HA 和 H_2O , 它们之间的质子转移情况分析如下。

弱酸 HA 与 H_2O 分子之间有质子转移:



H_2O 是两性溶剂, H_2O 分子间有质子转移:



质子得失数必相等, 于是得到:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

(得质子产物) (失质子产物)

这就是弱酸 (HA) 溶液的质子条件。

因此, 酸碱溶液的质子条件可以很方便地写出。其方法是: 首先选好零水准物质 (选大量存在并参与质子转移的物质), 然后将它们所有能得到质子后的产物写在左端, 所有能失去质子后的产物写到右端, 再加上等号即得。在处理多元酸时要注意平衡浓度前的系数 (见本节 3)。为简化起见, 以下 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 都写作 $[\text{H}^+]$ 。

2. 弱碱 (A) 溶液的质子条件

选 A、 H_2O 为零水准, 将得质子后产物及失质子后产物各写一端, 加上等号即得到:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}] = [\text{OH}^-] \quad (2)$$

式中 $[\text{H}^+]$ 是 H_2O 得质子后产物的浓度, $[\text{HA}]$ 是 A 得质子后产物的浓度, $[\text{OH}^-]$ 则是 H_2O 失去质子后产物的浓度。

3. 多元酸溶液的质子条件 (以 H_2A 为例)

(1) 多元弱酸 (H_2A) 溶液的质子条件

① 弱酸可能是中性分子 (如 HAc), 也可能是正离子 (如 NH_4^+), 也可能是负离子 (如 HSO_4^-)。其共轭碱也是这样。因此均不写电荷, 而以 HA 表示弱酸, A 表示其共轭碱。

选 H_2A 和 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

式中 $[\text{H}^+]$ 是 H_2O 得质子产物的浓度, 因 H_2A 在水溶液中不会得到质子, 故只此一项。 $[\text{HA}^-]$ 是 H_2A 失去一个质子的产物的浓度, $[\text{A}^{2-}]$ 则是 H_2A 失去两个质子的产物的浓度。在质子条件式中, 各项浓度都是摩尔浓度, 按得失质子数必相等的原则, $[\text{A}^{2-}]$ 必乘以 2。

(2) 酸式盐 (NaHA) ① 溶液的质子条件

选 HA^- 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

(3) 多元碱 (Na_2A) 溶液的质子条件

选 A^{2-} 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] \quad (5)$$

(4) 弱酸弱碱盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{A}]$ 溶液的质子条件

选 A^{2-} 、 NH_4^+ 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

至于混合溶液(如混合酸、弱酸与其共轭碱, 弱酸与强酸等)的质子条件, 将在第二节计算相应溶液的 pH 值时介绍。

1-2 对数浓度图²¹

顾名思义, 这种图是将物质的浓度以对数形式表示出

① 按质子理论, NaHA 既是酸(能失去质子)又是碱(能得到质子), 它是两性物质。为了与我们所熟悉的分类相对应, 本书中各类化合物还是采用传统的说法, NaHA 称为酸式盐, 其他如 NH_4Ac 称为弱酸弱碱盐等。

来。它表示在酸、碱的分析浓度和离子强度不变的条件下，溶液中酸碱各种形式浓度的对数值随 pH 变化情况。

以 $0.1M$ HAc 为例，图 1 即是它的对数浓度图。

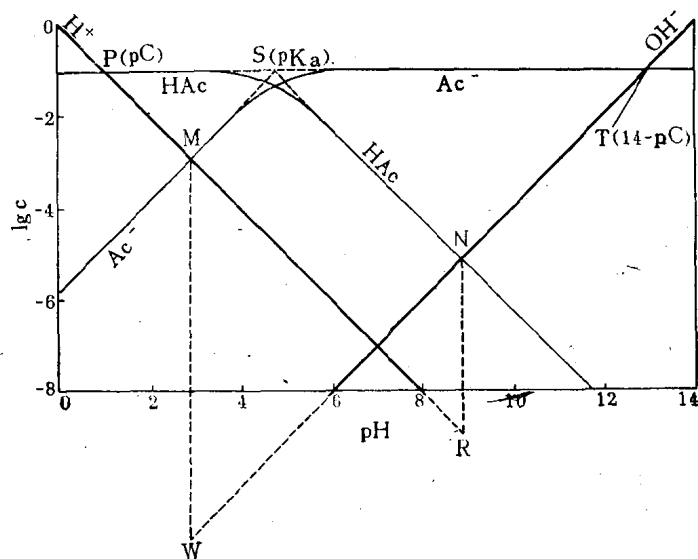


图1 HAc-Ac⁻共轭酸碱偶的lg c-pH 图 ($C=0.1M$, $pK_a=4.74$)

图中横坐标表示 pH 值，取 0 至 14 单位。纵坐标表示 $\lg c$ ， c 代表溶液中参与质子平衡的各种质点的浓度。在 HAc-Ac⁻ 水溶液中存在的这类质点有 HAc、Ac⁻、H⁺、OH⁻，则此图表示出 $\lg[HAc]$ 、 $\lg[Ac^-]$ 、 $\lg[H^+]$ 、 $\lg[OH^-]$ 随 pH 变化的情况。在实际分析中，酸碱的分析浓度 C 常小于 $1M$ ，故各组分的 $\lg c$ 皆为负值，一般纵坐标取 0 至 -8 即可。

下面分别讨论 $\lg[H^+]$ 、 $\lg[OH^-]$ 、 $\lg[HAc]$ 、 $\lg[Ac^-]$ 与 pH 的关系。

1. $\lg[H^+]$ 、 $\lg[OH^-]$ 与 pH 的关系：

$\lg[H^+] = -pH$, 故 $\lg[H^+]$ 与 pH 成斜率为 -1 的直线关系。

$\lg[OH^-] = -pOH = pH - 14$, 故 $\lg[OH^-]$ 与 pH 成斜率为 $+1$ 的直线关系。

2. $\lg[Ac^-]$ 与 pH 的关系:

根据平衡关系

$$[Ac^-] = C a_{Ac^-} = \frac{C K_a}{K_a + [H^+]}$$

当 $[H^+] \gg K_a$ 时,

$$[Ac^-] \approx \frac{C K_a}{[H^+]}$$

$$\lg[Ac^-] = \lg C - pK_a + pH = -5.74 + pH$$

即在 $pH < pK_a$ 区域, $\lg[Ac^-]$ 与 pH 成斜率为 $+1$ 的直线关系。当 $[H^+] \ll K_a$ 时,

$$[Ac^-] \approx C$$

$$\lg[Ac^-] = \lg C = -1$$

即在 $pH > pK_a$ 区域, $\lg[Ac^-]$ 与 pH 成斜率为零的直线关系。即为 $\lg[Ac^-] = -1$ 的水平线。

当 $[H^+] = K_a$ 时,

$$[Ac^-] = \frac{C}{2}$$

$$\lg[Ac^-] = \lg C - 0.3 = -1 - 0.3 = -1.3$$

故 $\lg[Ac^-]$ 通过 $(pK_a, \lg C - 0.3)$ 点即 $(4.74, -1.3)$ 点。

3. $\lg[HAc]$ 与 pH 的关系:

$$[\text{HAc}] = C \alpha_{\text{HAc}} = \frac{C [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

当 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 时, $[\text{HAc}] \simeq C$

$$\lg [\text{HAc}] = \lg C = -1$$

即在 $\text{pH} < \text{p}K_a$ 的区域, 为 $\lg [\text{HAc}] = -1$ 的水平线。

当 $[\text{H}^+] \ll K_a$ 时,

$$[\text{HAc}] = \frac{C [\text{H}^+]}{K_a}$$

$$\lg [\text{HAc}] = \lg C + \text{p}K_a - \text{pH} = 3.74 - \text{pH}$$

即在 $\text{pH} > \text{p}K_a$ 的区域, $\lg [\text{HAc}]$ 与 pH 成斜率为 -1 的直线关系。当 $[\text{H}^+] = K_a$ 时,

$$[\text{HAc}] = \frac{C}{2}$$

故 $\lg [\text{HAc}]$ 也通过 $(4.74, -1.3)$ 点, 此点为两线交点, 此时:

$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = \frac{C}{2}$$

若当 $[\text{HAc}] = 10 [\text{Ac}^-]$ 时, 略去 $[\text{Ac}^-]$ 。当 $[\text{Ac}^-] = 10 [\text{HAc}]$ 时, 略去 $[\text{HAc}]$ 。则在

$$\text{pH} < \text{p}K_a - 1, \quad \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

范围, $\lg [\text{HAc}]$ 、 $\lg [\text{Ac}^-]$ 与 pH 成直线关系。而仅在

$$\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$$

范围内, $\lg [\text{HAc}]$ 、 $\lg [\text{Ac}^-]$ 与 pH 成曲线关系。这些直线构成的几何关系给对数浓度作图与应用带来很大方便。

图中 P 点是 $\lg [\text{H}^+]$ 与 $\lg C$ 线交点, 其横坐标为 $\text{p}C$ 。T 点是 $\lg [\text{OH}^-]$ 与 $\lg C$ 交点, 其横坐标为 $(14 - \text{p}C)$, S 点称体系点, 其坐标为 $(\text{p}K_a, \lg C)$, 虽然 $\lg [\text{HAc}]$ 与 $\lg [\text{Ac}^-]$ 两条

线均不通过它，但不难看出，斜率为+1、0、-1的三条直线延伸后相交于此点。因此，有了它作图就很方便。

综上所述，对数浓度图作法如下：

(1) 取普通坐标纸，横坐标 pH 取 0 至 14 单位，纵坐标 $\lg C$ 取 0 至 -8 单位，横坐标与纵坐标的分度大小一致。便于作图及应用。

(2) 作 $\lg[H^+]$ 和 $\lg[OH^-]$ 线：通过 (0, 0)、(8, -8) 作 $\lg[H^+]$ 直线，通过 (6, -8)、(14, 0) 作出 $\lg[OH^-]$ 直线，两线必相交于 (7, -7) 点（显然对任何体系这两条直线均是相同的）。

(3) 根据酸碱的分析浓度 C 画出 $\lg C$ 水平线，并在水平线上标出横坐标为 pK_a 点，即 S 点，通过 S 点向两边分别作出斜率为 ± 1 两条直线。

(4) 在 $pH = pK_a \pm 1$ 区域作出两条曲线，在 S 点向下 0.3 单位处为两曲线交点。交点坐标为 $(pK_a, \lg \frac{C}{2})$ 。为使曲线画得更准，在 $pH = pK_a \pm 0.5$ 处，曲线低于水平线 0.12 单位（为什么？自己推导一下），分别联结三点成两圆滑曲线。

(5) 最后标出各线代表什么，从而看出溶液中每种形式浓度的走向。

这样，一元弱酸（碱）溶液对数浓度图就完成了。

对数浓度图清楚地表明了酸度对弱酸（碱）存在形式的影响。

当酸度较高时，即 $pH < pK_a - 1$ ，HAc 是主要存在形式，其浓度基本不随酸度而改变， $\lg[HAc] \simeq \lg C$ 。而 $[Ac^-]$ 则很低，并随酸度改变较大，pH 增加一个单位， $[Ac^-]$ 增

加10倍。

在 $\text{pH}=\text{p}K_a\pm 1$ 区域, $\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$ 值在 $\frac{1}{10}$ 至 $\frac{10}{1}$ 范围内, 当 $\text{pH}=\text{p}K_a$ 时, $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^-]$, 此区域即为 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 缓冲范围。

当酸度较低时, 若 $\text{pH}>\text{p}K_a+1$, $[\text{Ac}^-]$ 是主要存在形式, 其浓度基本不随酸度变化, $\lg[\text{Ac}^-]\simeq\lg C_{\text{HAc}}$ 。 $[\text{HAc}]$ 则很低, 随酸度改变较大, pH 增加一个单位, $[\text{HAc}]$ 降低10倍。

从对数浓度图上可以直接读出一定 pH 下各组分的大致浓度。如从图 1 中可读出 $C_{\text{HAc}}=0.1M$ 时 (指分析浓度, 即 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 的总浓度), 不同 pH 下的 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 的对数值。如 $\text{pH}=7$ 时, $\lg[\text{HAc}]=-3.25$

故 $[\text{HAc}]=5.6\times 10^{-4}M$

$$[\text{Ac}^-]=0.1-5.6\times 10^{-4}\simeq 0.1M$$

若用坐标纸作图, 每大格代表 1 个 pH 单位, pH 值可读到 0.03 单位。

对数浓度图的优点是能表示出浓度很低的形式。如由图 1 可读出 $[\text{HAc}]$ 低至 $10^{-8}M$ 数值。例如 pH 为 10 时, $[\text{HAc}]=10^{-6.25}M$ 。然而用酸碱分布系数 $\alpha-\text{pH}$ 图就不可能达到, 在其图上, pH 为 7 或 10 时, α_{HAc} 均近似于零, 即 $[\text{HAc}]\simeq 0$, 读不出准确的数值来。

此外, 还可以直接由对数浓度图读出某些酸碱溶液的 pH 值。这正是第三节所要讨论的内容。由于对数浓度图上直线斜率多为 +1、-1 或零, 因此组成一些等腰直角三角形与等腰梯形。利用这些几何特点, 计算某些酸碱溶液的 pH 值就十分简便, 不受作图大小与精确程度的影响。

二、酸碱溶液pH的计算

在这节里将分别介绍各类酸碱溶液 pH 的计算。先根据质子条件,运用平衡关系写出精确公式,并与近似公式比较。再根据质子条件在对数浓度图上求解,后者简称为图解法。

2-1 一元弱酸、弱碱溶液pH的计算

1. 一元弱酸(HA)溶液 pH 的计算

(1) 代数法

弱酸(HA)溶液的质子条件是:

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

根据平衡关系, $[\text{A}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 分别用 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HA}]$ 、 K_a 和 $[\text{H}^+]$ 、 K_w 表示:

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

整理后得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HA}] + K_w} \quad (7)$$

这就是一元弱酸溶液 $[\text{H}^+]$ 的精确表达式。

实际上, HA 的平衡浓度 $[\text{HA}]$ 是不知道的, 知道的是酸的分析浓度 C (即 $[\text{HA}]$ 与 $[\text{A}]$ 之和)。若要得到用酸的分析浓度 C 表示的 $[\text{H}^+]$ 方程, 可用 $C \alpha_{\text{HA}}$ 表示 $[\text{HA}]$ 。结果得到的是三元三次方程。

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_w + CK_a) [H^+] - K_a K_w = 0$$

解此高次方程十分麻烦。而根据分析工作实际要求，没有必要按方程精确求解，完全可以作出合乎要求的近似计算。下面讨论如何对(7)式作近似处理。

若 $K_a [HA] \gg K_w$ ，即HA给出质子的能力远超过 H_2O ，则(7)式中 K_w 可略去。当

$$K_a C > 20 K_w = 10^{-12.7}$$

时，略去 K_w 项造成 $[H^+]$ 相对误差则小于2.5%，此时公式简化为：

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_a [HA]} \quad (8)$$

若酸不太强，浓度又不太稀时，酸电离部分可忽略（若一元弱酸电离度 $< 5\%$ 就可忽略，这就要求 $\frac{K_a}{C} < 2.5 \times 10^{-3}$ ），则 $[HA] \simeq C$ ，公式进一步简化为：

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_a C} \quad (9)$$

这就是我们经常使用的计算弱酸溶液 $[H^+]$ 的近似公式。由此可了解使用近似公式的条件。

下面举几例说明。

例1 计算 $0.1M$ HAc 溶液的 pH 值。

解 已知 $C = 0.1M$ ，HAc 的 $pK_a = 4.74$

因为 $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-4.74}}{10^{-1}} = 10^{-3.74} < 2.5 \times 10^{-3}$

则 $[HAc] \simeq C$

又 $K_a C = 10^{-4.74} \times 10^{-1} = 10^{-5.74} \gg K_w$

故 K_w 可略去，采用近似公式(9)计算：

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-4.74} \times 10^{-1}} = 10^{-2.87} M$$

$$pH = 2.87$$

例2 计算 $10^{-4}M$ HCN溶液的 pH 值。

解 已知 $C = 10^{-4}M$, HCN 的 $pK_a = 9.21$

因为 $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-9.21}}{10^{-4}} = 10^{-5.21} < 2.5 \times 10^{-3}$

则 $[HCN] \simeq C$.

但是 $K_a C = 10^{-9.21} \times 10^{-4} = 10^{-13.21} < 10^{-12.7}$

此值与 K_w 相近, K_w 不能略去。应采用 (7) 式计算:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_w + K_a C} = \sqrt{10^{-14} + 10^{-9.21} \times 10^{-4}} \\ &= \sqrt{10^{-14} + 10^{-13.21}} = \sqrt{10^{-13.21+0.07}} \\ &= 10^{-6.57} M \end{aligned}$$

$$pH = 6.57$$

若按近似公式计算:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-9.21} \times 10^{-4}} = 10^{-6.61} M$$

两者 $[H^+]$ 相对误差达 9%, 看看质子条件就不难理解。

$$[H^+] = [OH^-] + [CN^-]$$

(H_2O 得质子产物) (H_2O 失质子产物) (HCN失质子产物)

由于 HCN 太弱 ($K_a = 10^{-9.21}$), 浓度又稀 ($10^{-4}M$), 故 HCN 给出质子能力较差, 这时 H_2O 失质子项 (即质子条件中 $[OH^-]$ 项, 计算公式中 K_w 项) 就不能忽略。

例3 计算 $0.2M$ 二氯乙酸溶液的 pH 值。

解 已知 $C = 0.2M = 10^{-0.7}M$, 二氯乙酸(简写为HX)的 $pK_a = 1.3$

因为 $K_a C \gg K_w$, 故 K_w 可忽略。

但是 $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-1.3}}{10^{-0.7}} = 10^{-0.6} \gg 2.5 \times 10^{-3}$

故 $[HX] \simeq C$

① 此类计算查指数加法表十分简便, 指数加法表及其使用见附录。

$$[\text{HX}] = C - [\text{X}^-] = C - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \approx C - [\text{H}^+]$$

代入 (8) 式计算 $[\text{H}^+]$:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a [\text{HX}]} = \sqrt{K_a (C - [\text{H}^+])} \\ &= \sqrt{10^{-1.3} \times (10^{-0.7} - [\text{H}^+])} \end{aligned}$$

解此一元二次方程得

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.11} M$$

$$\text{pH} = 1.11$$

若按近似公式计算

$$\text{则 } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} = 10^{-1.15} M$$

$[\text{H}^+]$ 相对误差约 9%。其原因是二氯乙酸太强 ($\text{p}K_a = 1.3$)，其电离度过大， $[\text{HX}] \approx C$ ，故不能用近似公式计算。

(2) 由对数浓度图求 pH

仍以前面三例进行讨论。

0.1M HAc 溶液，它的质子条件是：

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

对数浓度图上哪一点符合这一条件？从图上读出 pH 是多少？

利用对数浓度图的特点如何计算此 pH 值？

由图 1 可见，得质子产物（酸形）的线 ($\lg [\text{H}^+]$) 斜率为 -1，失质子产物（碱形）的线 ($\lg [\text{Ac}^-]$)、 $\lg [\text{OH}^-]$) 斜率均为 +1。严格地说，图上现有线的交点没有哪一点完全符合以上质子条件。但由图 1 可见，在 HAc 为主要形式区域 ($\text{pH} < 4.74$)， $\lg [\text{Ac}^-]$ 线与 $\lg [\text{OH}^-]$ 线基本平行。这样在相同 pH 下， $\lg [\text{Ac}^-] - \lg [\text{OH}^-]$ 为定值，此值即两平行线间纵向距离 MW 的长度。实际 SMWT 为一等腰梯形。故 $\text{MW} = \text{ST}$ 。而 T 点横坐标为 $14 - \text{p}C$ ，S 点横坐标为 $\text{p}K_a$ ，因此