

pH与电化滴定

I·M·柯尔索

H·A·拉铁宁

地质出版社

50228
392

pH 与 电 化 滴 定

pH 的比色法和电位法测定
电位法、电导法和伏安法（极谱法）
电化滴定法大纲

I. M. 柯 尔 索 夫 著
H. A. 拉 铁 宁

刘 國 均 譯
郁 品 崇

熊 功 鄉 校

地质出版社
北京

pH AND ELECTRO TITRATIONS
THE COLORIMETRIC AND POTENTIOMETRIC
DETERMINATION OF pH.
POTENTIOMETRY, CONDUCTOMETRY, AND VOLTAMMETRY
(POLAROGRAPHY). OUTLINE OF ELECTROMETRIC TITRATIONS

BY
I. M. KOLTHOFF

AND
H. A. LAITINEN

Second edition

NEW YORK
JOHN WILEY & SONS, INC.
London: CHAPMAN & HALL Limited

本書对 pH (氫离子指数) 的比色法和电位法测定作了较为詳尽的叙述, 此外对电位滴定、电导滴定和安培滴定以及伏安测定法 (极譜法) 也都作了概略性的介紹。書中所述及的重要原理和基本操作均列出原始文献以便于讀者查考。

本書可作为大学化学系以及其他有关事业教学人員和学生的参考用書; 对于科学研究机关以及各有关业务部門同样具有实际应用价值。

本書由地質部矿物原料研究所化学分析研究室刘国均、郁品崇翻譯, 熊功乡校閱。

pH 与 电 化 滴 定

著 者 I. M. 柯尔索夫、H. A. 拉鉄宁
譯 者 刘 国 均、郁 品 崇
出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3號
北京市书刊出版業營業許可証出字第090号

发 行 者 新 华 书 店
印 刷 者 沈 阳 市 第 一 印 刷 厂
沈阳市鉄西区嘉工街北三馬路十二号

編輯: 梁文运 校对: 曹次民
印数(京)1—1,460册 1957年10月北京第1版
开本31×43¹/₂ 1957年10月第1次印刷
字数190,000 印張8³/₄ 排頁1
定价(10)1.10元

第二版序言

本書第一版于1931年出版，标题为“pH 的比色法和电位法测定、电化滴定法大纲”。它包括以下几篇：

1. 酸硷指示剂和 pH 的比色法测定；
2. pH 的电位法测定，电位滴定；
3. 电导滴定。

本版中对以上几篇内容已按照最新材料作了充分的修订。另外还增加了第四篇，题为：

4. 伏安法（极谱法）和安培滴定。

以上这些论题从纯粹化学以及实用化学的眼光看来都是相当重要的，因此在明尼苏达大学每年都把这些课题作为化学系高年级学生以及毕业生的连续三个学期的三个学分的课程。

在推荐有关这些课程的适宜教本时曾经遭遇过一些困难。有大批部分牵涉上述各个论题的书籍都是合用的。但是，所有这些书本用于入门性的课程中均未免感到过于专门化。为了避免学生购买这些大批较为昂贵的参考书籍，本书收集了与上述各个论题有关的理论和实际的基础作为全部三个课程的教本之用。

本书中所讲到的理论部分是以简明的方式写出的，学生可另外再参阅普通的物理化学教本以及可在任何图书馆中均能觅得的有关专题著作。实验技术部分的叙述简单扼要而又足够的。所采用的仪器设备在大多数的化学实验室中都能取得。

在本书的最后加入了与这些论题的基础原理有关的广泛性的实验课程大纲。从我们的经验知道，一些简单的操作手续例如指示剂和缓冲溶液的配制必须包括进去，因为我们常常发现有些学生对这类基础工作出人意外的一无所知。

本书所包括的习题并不过于简单，要解出这些习题必须彻底理解电化学的基础知识。

学生们如果希望较为深入地学习上述各项论题，可再行进修更为

1467472

高級的課程。在那些課程中，他們有機會使用多種型式商業上出品的現成儀器進行實驗。但是我們並不鼓勵學生在還未徹底理解原理以及能夠利用簡單的設備裝配自己所需要的儀器之前就使用這類型式的儀器並死板地按照附有的說明書進行操作。

每週兩次的講演和四小時的實驗很可能在三個學季內完成本書中所述及的各個專題的教學。

I. M. 柯爾索夫 于明尼蘇達州 明尼阿波利斯

H. A. 拉鐵寧 于伊利諾州 烏爾班納

1933

目 录

第一篇 pH 的比色测定 酸硷平衡

第一章 酸类和硷类；水溶液的 pH

1. 电解质 (1) 2. 离子浓度和离子活度 (1) 3. 酸类和硷类 (4) 4. 水的离解、反应表示式、氢离子指数 (5) 5. 弱酸和弱硷溶液的反应 (7) 6. 盐类的水解 (11) 7. 热力学 (活度) 常数和浓度常数 (15) 8. 弱酸或弱硷与其盐所成混合液中的反应；缓冲溶液 (17) 习题 (21) 1—22

第二章 酸硷指示剂

1. 酸硷指示剂的变色和变色的 pH 范围 (23) 2. 指示剂溶液的配制 (25) 3. 指示剂浓度、温度以及介质对变色间隔所起的影响 (28) 23—31

第三章 pH 的比色测定

1. 方法原理 精选的缓冲混合剂系列 (32) 2. 采用缓冲溶液的比色测定 (38) 3. 不用缓冲溶液的比色测定 (39) 4. 有色溶液；本身颜色的补偿 (44) 5. 比色法中的误差来源 (46) 关于指示剂的习题 (49) 32—55

第二篇 pH 的电位法测定 电位滴定

第四章 电极电位

1. 金属电极的电位 (56) 2. 汞齐电极 (59) 3. 氢电极 (59) 4. 甘汞电极 (61) 5. 氧化电位 (62) 6. 自发电池的电动势 (E.M.F.) (69) 7. 液体接界电位 (71) 8. 参比电极 (标准半电池) 的应用 (73) 关于电动势的习题 56—75

第五章 电位测定的技术

1. 补偿法测定电池电动势的原理 (76)
2. 电位测定的一般设备 (77)
3. 电位计系统 (79)
4. 电子管法 (82)
5. 参比电极 (85) 76—87

第六章 氢离子活度的电位法测定

1. 氢电极 (88)
2. 醌氢醌电极 (92)
3. 氧气和空气电极 (97)
4. 金属—金属氧化物电极 (99)
5. 玻璃电极 (101) ... 88—104

第七章 电位滴定

1. 电位滴定的原理等当电位 (105)
2. 滴定曲线 (107)
3. 电位滴定中等当点的检出 (111)
4. 特殊测定 (115) 关于电位法习题 ... 105—118

第三篇 电导滴定

第八章 电导滴定

1. 电导滴定的原理 (119)
2. 电导滴定的实施 (122)
3. 电导滴定在酸碱反应中的应用 (126)
4. 电导滴定在沉淀法以及络合物生成的分析法中的应用 (132) 习题 119—136

第四篇 伏安法 (极谱法) 与安培滴定

第九章 伏安法的基本原理

1. 电流—电压曲线的一般特性 (137)
2. 残余电流 (142)
3. 决定扩散电流的各种因素 Ilkovic 方程式 (143)
4. 不含无关电解质的极限电流 (147)
5. 可用极谱法测定的物质 (148)
6. 电流—电压曲线中的极大 (151)
7. 极谱波的分析. 半波电位 (153) 137—156

第十章 伏安法所用的设备与技术

1. 电器设备 (157)
2. 毛细管的制作与滴电极 (159)
3. 钽微电极 (160)
4. 电解池 (161)
5. 伏安法测定的一般技术 (162) ... 157—164

第十一章 安培滴定

1. 安培滴定的原理 (165) 2. 安培滴定的优点和限度 (167) 3. 安培滴定的实施 (169) 伏安法习题 (171)165—171

实 验 课 程

I、指示剂	172
II、电位法	172
III、电导滴定	173
IV、伏安法和安培滴定	173
对数和逆对数	175—178
人名索引	179—181
汉语题目索引	182—190
英汉对照题目索引	191—206
国际原子量表 (1955年)	207—208

第一篇 pH的比色測定

酸礆平衡

第一章 酸类和礆类；水溶液的 pH

1. 电解質 电解質溶于水或多或少地离解成离子 (Sv Arrhenius 的理論)。一克分子电解質中离解了的离子所佔的分数称为电离度。电解質的强弱是可加区分的。按照近代的电离观点說来,强电解質在水溶液中是完全电离的,但在弱电解質的溶液中却存在着未离解的分子。这两类电解質的区别並不十分明显,許多中間情况也是会有。例如:虽然在 $1N$ 鹽酸溶液中有未离解的分子存在,但是它仍被視作为一种强电解質。無論如何,这些分子的濃度与离子的濃度比較是微不足道的,实际上这类酸可認為完全电离。礆金屬与礆土金屬的鹽类,礆金屬的氫氧化物,各种无机酸諸如过氯酸、鹵酸和硝酸均屬强电解質类。虽然有机酸类和礆类的离解度在同等条件下变化頗大,但它們仍屬于弱电解質类 (參見第一章,第5节)。

2. 离子濃度和离子活度 由于强电解質是完全电离的,因此强电解質溶液的离子濃度与它的分析濃度相等。所以在 $0.1M$ 鹽酸溶液中, $[H^+] = [Cl^-] = 0.1$ (方括号表示离子濃度); 在 $0.1M$ 氯化鋇溶液中 $[Ba^{++}] = 0.1$, $[Cl^-] = 0.2$ 。若 α 为一克分子一价——一价弱电解質离解成离子的分数, c 为其以克分子每升为單位的分析濃度,則 αc 即为該溶液中离子的濃度,則 $(1-\alpha)c$ 也就是溶液中未离解分子的濃度。

在正确討論化学平衡时必须理解平衡情况並非由反应組份的克分子濃度所决定,而是取决于相应的活动濃度或活度^①。

① 例如在 G. N. Lewis 和 M. Randall 所著“热力学和化学物質的自由能”(1923)一書中提出了有关活度在热力学上的一般性論述; 在 F. H. Mac Dougall 所著“热力学和化学”第三版(1939)中曾作过广泛性的討論。

在非電解質的稀溶液中活度可認為與濃度成正比。由於這種比例因數是未知的，非電解質的活度一般即假定同它的濃度相等。不過，我們必須理解，若改變了溶劑的成分則將使已溶組份的真正活度發生變化。

一般說來，中性鹽會降低非電解質在水中的溶解度，因此溶質的活度系數也就相應地增大。另一方面，在一種有機酸的溶液中加入乙醇通常會使它的溶解度增大而溶質的活度系數則相應地減小。在本書的這種一般性簡單的推導中將假定在非電解質的稀水溶液中它的濃度與活度是相等的。

在無限稀釋的電解質溶液中離子的活度可認為與相應的濃度相等。在一定濃度時，情況便不再這樣，由於它們高電荷的關係，離子間彼此產生互相作用的巨大的力（離子間的力）；因此，在一個陽離子的鄰近將存在着比同號離子更多的陰離子，反之在一個陰離子的鄰近也有較陰離子更多的陽離子存在。由於在稀溶液中離子間的影響，離子的活度系數隨離子濃度的增加而降低。

下式乃表示離子濃度 c_i 與活度 a_i 之間的關係：

$$a_i = c_i f$$

式中 f 代表所謂活度系數。

在極稀溶液中離子的活度系數可從下式計算而得，此式是由 Debye 和 Hückel (1923) 從理論上所導出的。

$$-\log f = Az_i^2 \sqrt{u},$$

式中 A 是一個常數，它與溶液的介電常數成函數關係。室溫時在水的介質中它的數值約等於 0.5（在 15° 時為 0.495； 18° ，0.498； 25° ，0.501）， z_i 為離子的價數，由於這個因數在方程式中以平方形式存在，顯然，二價離子的活度隨離子強度的增加所降低的程度比一價離子大得多。 u 代表由 G.N. Lewis 所提出的所謂離子強度。離子強度的數值決定於離子的濃度和價數。若以 c 代表離子的濃度，則：

$$u = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \cdots c_n z_n^2}{2} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

0.01 M KCl:

$$u = \frac{0.01z_K^2 + 0.01z_{Cl}^2}{2} = 0.01,$$

0.01 M BaCl₂:

$$u = \frac{0.02z_{Ba}^2 + 0.01z_{Cl}^2}{2} = 0.03;$$

0.01 M AlCl₃:

$$u = \frac{0.03z_{Al}^2 + 0.01z_{Cl}^2}{2} = 0.06.$$

离子强度在 0.01 时經計算一价离子的活度系数为 0.89, 二价离子为 0.63, 三价离子则为 0.36。

如果我們所遇到的是离子强度与分析濃度相等的一价——价电解質, Debye-Hückel 的极限方程式便可写成,

$$-\log f = 0.5\sqrt{c}$$

这个方程式仅限于离子强度相当小时才能成立(对一价——价电解質說来約达至 0.01); 較濃溶液的公式就更加复杂, 一般可写成:

$$-\log f = 0.5z_i^2 \frac{\sqrt{u}}{1 + 0.329 \times 10^8 \times b \sqrt{u}} - Bu$$

式中 b 几乎是常数, 代表离子大小的近似值(以厘米表示), B 为另一常数, 可从电解質的鹽析效应計算。这个方程式仅在离子强度的有限范围内有效。 B 的功效为当增加离子强度时可使活度系数降低至一最小值。如再进一步增加离子强度則活度系数又重新增加。

离子活度系数这种极为重要的课题, 在这本入門性的論著中不能彻底加以闡明, 因此讀者可以参考一些有关这个专题的述評性材料^①。

① P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, 24, 185 (1923); E. Hückel, *Physik. Z.*, 26, 93 (1925); 尤其是 *Ergeb. exakt. Naturw.*, 3, 199 (1924); V. K. LaMer, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 51, 507 (1927); W. M. Clark 所著“氢离子的测定”第 489 頁; F. H. MacDougall 所著“热力学和化学”, 第三版 (1939)。

在酸类、硷类、鹽类等的反应以及指示剂性質的一般性討論中，濃度將代替活度書出。但是必須強調指出，在任何化学平衡的精确研究中这种近似的方法是不能允許的。在本書以后各項討論中，將再次引用活度对各种現象进行解釋，因此在此处仅仅加入了有关活度不完整的簡單敘述的一章。

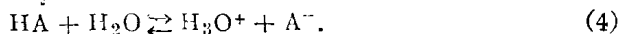
3. 酸类和硷类 按照古典的定义說来，酸是一种在水溶液中能离解成氫离子和阴离子的物質，硷則能离解成羥离子和阳离子：



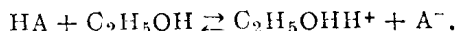
〔註一〕 按照上述定义，在酸液中包含着游离的氫离子，氫核或質子。但是这些單体的阳电荷在溶液中是不能單獨存在的，而与溶剂即与水相結合起来：



因此，組合方程式，和3后便能知道酸在水中的离解作用应由下式表示：

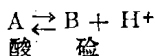


同样，在純乙醇中的离解作用可写成：

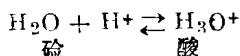


当我们仅仅考虑在水溶液中的情况时，只要我們能認識到所有的氫离子都以水合氫离子 (H_3O^+) 的这种水合形式存在，那末酸的离解作用无论以方程式1，抑或方程式4表示都是无关紧要的。如果在不同的溶剂中对各种物質的酸度进行比較，溶剂同質子相結合的能力是必須加以考虑的。

〔註二〕 Brönsted^① 曾經指出，酸类与硷类的古典术语是不合理的，而任何具有失去質子傾向的物質应称为酸，反之凡一种具有与質子相結合而成酸的性質的物質应称为硷。因此酸永远与硷形成一种共轭系統：

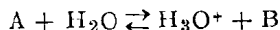


上面已經講过，游离質子在溶液中並不存在。因此，只有在溶剂能与質子相結合的情况下才能发现酸在溶剂中具有适度的离解作用，換句話說，只有在此溶剂具有硷性性質时，酸在此溶剂中才有一定程度的离解。例如，酸在水中的离解是 H_2O 的硷性性質的作用。

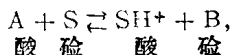


① 尤其应參見 J. N. Brönsted 在 *Chem Rev* 5, 231 (1928) 中所作的述評。

所以，酸在水中所謂的离解（或在几种其他的极性溶剂中）並非單純的电离，而是酸A与硷水（或溶剂S）相互作用的結果：

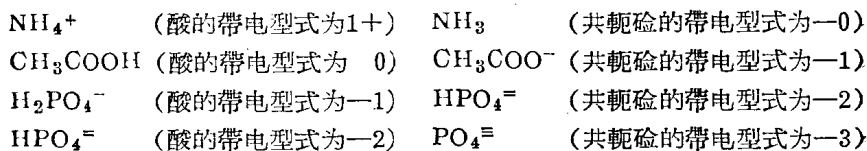


或更普遍地

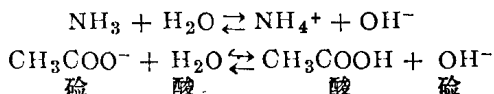


如果溶剂不具硷性性質（苯与碳水化合物均为疏質子溶剂 aprotic solvents），已溶的酸將完全以未离解的形式存在。在这些疏質子溶剂中当加入硷后，例如痕量的水，將会产生“离解”現象。

〔註三〕 按照 Brönsted 的定义酸类和硷类可以具有不同的帶电型式。相应于某种酸的硷所帶的电荷恆負于酸一个單位。例如：



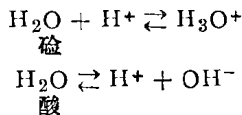
〔註四〕 当溶剂具有酸性性質时硷即“离解”。例如：



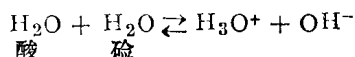
如果溶剂不具酸性性質，已溶解的硷並不能发生离解作用。

〔註五〕 硷金屬或硷土金屬的氫氧化物都可視作为鹽。例如 KOH 是 HOH 的鉀鹽。所以，KOH 不能算硷而 OH^- 才是硷（与乙酸鉀相比較）。

〔註六〕 从上所知很明显，水兼有酸性和硷性兩種性質；換句話說它是兩性性質的：

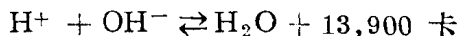


二式相加发现水的“离解”作用可由下列方程式表示出来：



醇类和其他許多极性溶剂同样具有兩性性質。

4. 水的离解、反应表示式、氫离子指数 酸类与硷类在水溶液中最重要反应乃是氫离子与羥离子間的反应：



(通常都以 $[H^+]$ 代替 $[H_3O^+]$)

这个反应是可逆的, 即純水会离解成水合氢离子和氢氧离子, 然而这种离解的倾向是极为微弱的。当这个系統达到平衡时, 質量定律 (mass-law) 表明:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K. \quad (5)$$

在稀水溶液中水的濃度 (或活度更佳) 可看作是常数; 因此, 代入方程式 5 可写成下列关系:

$$[H^+][OH^-] = K_w. \quad (6)$$

K_w 是水的离子积在固定溫度时为一常数。由于水合氢离子与氢氧离子相互間的高反应热, 可以預期, 此种常数將随溫度而极显著地增高。事实上, 氢离子与氢氧离子的活度积 $a_{H^+} \times a_{OH^-}$ 在 $24^\circ C$ 时等于 10^{-14} 而在 $100^\circ C$ 时約为 10^{-12} 。如果我們以 pK_w 表示 $a_{H^+} \times a_{OH^-}$ 的負对数, 則可借助于下列方程式^①以計算 pK_w 在 0° 与 $40^\circ C$ 間的数值

$$pK_w = 14.926 - 0.0420t + 0.00016t^2.$$

在 $25^\circ C$ 时, K_w 約等于 10^{-14} 。这即是說在純水 (参見方程式 6) 中:

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

及

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}. \quad (7)$$

一种溶液当 $[H^+]$ 等于 $[OH^-]$ 时即定作为中性。若 $[H^+]$ 大于 10^{-7} (在 $25^\circ C$), 由此 $[OH^-] < 10^{-7}$ 时, 反应即是酸性; 若 $[H^+]$ 小于 10^{-7} (以及 $[OH^-] > 10^{-7}$) 时則反应是硷性。在所有情况下, 反应可定量地由水合氢离子濃度的大小来表示, 因为在 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 之間具有一种簡單的关系。由方程式 6 可以推知

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

① N. Bjerrum and A. Unmack, *Kgl. Dansk. Videnskab. Selskab*, 9, 1 (1929).

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

为了各种用途，已经知道较为实际的去表示水合氢离子的浓度并非如上所述，而是用其以十作底的负对数来表示。这种表示的方法当初是由 S. P. L. Sørensen (1909) 所提出，而且这种术语已广泛地为大家采用。他称这种数字为氢指数或氢离子指数并指定以 pH 这种符号来表示。如此即得：

$$pH = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

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

在 $0.01N$ 盐酸中， $[\text{H}^+] = 0.01 = 10^{-2}$ ，而 $pH = 2$ 。

氢氧离子指数可用同法定出，从方程式 6 可以得到简单的公式：

$$pH + pOH = pK_w = 14.0 \quad (25^\circ).$$

在纯水中

$$pH = pOH = 7.0 \quad (25^\circ).$$

液体的反应可以按照 pH 来下定义。同样在 25° 时可得：

$$pH = 7 = pOH \quad \text{中性反应}$$

$$pH < 7 < pOH \quad \text{酸性反应}$$

$$pH > 7 > pOH \quad \text{硷性反应}$$

负对数在开始应用时可能会引起一些混乱现象。必须很好理解， pH 的降低意指酸度的增加； pH 的增加亦即酸度的降低。

5. 弱酸和弱硷溶液的反应 按照经典的公式，弱酸的离解可用下列方程式表示：



(更好为： $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$)。

按照质量作用定律：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a, \quad (9)$$

K_a 代表弱酸的离解常数或电离常数， $[\text{HA}]$ 为未离解的酸的浓度。在弱酸的纯水溶液中

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

因此，在此溶液中：

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{A}^-]^2}{c - [\text{A}^-]} = K_a, \quad (10)$$

式中 c 代表酸的总（分析）濃度。

解方程式10中的 $[\text{H}^+]$ ：

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c}. \quad (11)$$

如果該酸的电离度是微小的（約小于5%），則 $[\text{H}^+]$ 与 c 相比較將很小。在这些情况下方程式10可写成下列近似式：

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c} = K_a,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c}, \quad (12)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}c, \quad (13)$$

$\text{p}K_a$ 即代表 $-\log K_a$ 或酸指数。 $\text{p}c = -\log c$ 。如果运用方程式12，我們可以信賴这种近似的方法是許可的，这可以用 $\sqrt{K_a c}$ 与 $\sqrt{K_a(c - [\text{H}^+])}$ 在实际上是相同的事实来証明。

对于二元酸說来具有两个电离常数：



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}. \quad (16)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{=}] }{[\text{HA}^-]}. \quad (17)$$

在游离二元酸溶液中要計算 $[\text{H}^+]$ ，通常可运用方程式14而忽略它的第二級离解。因而問題又回复到單元酸的离解方面去了（方程式11、12及13）。这种近似的方法通常只在 K_1 与 K_2 間的差異頗大以及酸液並不过于稀淡时才能应用。

如果这些条件不能得到满足, 则此计算就会变得较为复杂。除方程式14至17外还可写出

$$[\text{H}_2\text{A}] = c - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{=}], \quad (18)$$

根据电中性的原则可以推知

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{=}]. \quad (19)$$

综合这些方程式最后可得到下面的三次方程式

$$[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 - [\text{H}^+](K_1 c - K_1 K_2) - 2 K_1 K_2 c = 0. \quad (20)$$

这个方程式是不易解出的。通过一系列的逐步求近方法 (Successive approximations) 则可较容易的求出修正答数。在二元酸溶液中以初步近似式代替方程式19可以写出:

$$[\text{H}^+]_{\text{近似}} = [\text{HA}^-]_{\text{近似}} \quad (21)$$

由方程式 17 可以推知 $[\text{A}^{=}]_{\text{近似}} = K_2$ 。应用方程式 21 时我们忽略该酸的第二级电离。从近似答数中立即可以知道这种近似的方法是否是许可的。例如, 假定我们设想 $[\text{H}^+]_{\text{近似}} = 10^{-3}$, 同时 $K_2 = 10^{-6}$, 则 $[\text{A}^{=}]_{\text{近似}} = 10^{-6}$, 又

$$[\text{H}^+]_{\text{近似}} = 10^{-3} = [\text{HA}^-] + 2 \times 10^{-6} = [\text{HA}^-].$$

在另一方面, 若 $[\text{H}^+]_{\text{近似}} = 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-5}$, 则初步近似式是并不能取得正确答数的。在此种情况下, $[\text{A}^{=}]_{\text{近似}} = 10^{-5}$, 同时我们由方程式19知道 $[\text{H}^+]$ 的修正近似值为 $10^{-4} + 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-4}$, 而 $[\text{HA}^-]$ 的修正近似值则为 $10^{-4} - 10^{-5} = 0.9 \times 10^{-4}$ (按照方程式19, $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{HA}^-]$ 之间的差异等于 $2[\text{A}^{=}]$)。

在方程式17中应用 $[\text{H}^+] = 1.1 \times 10^{-4}$ 及 $[\text{HA}^-] = 0.9 \times 10^{-4}$ 的这些修正数值时, 我们发现 $[\text{A}^{=}]_{\text{近似}} = 10^{-5}$ 的这种近似数值是不正确的。采用上面的数值我们求得 $[\text{A}^{=}]_{\text{近似}} = 0.8 \times 10^{-5}$ 。那末 $[\text{H}^+]$ 的修正近似值等于 1.08×10^{-4} 而 $[\text{HA}^-]$ 的修正近似值应是 0.92×10^{-4} 。这些数值几乎与从初步近似式所求得的修正近似值相同, 可看作是正确。如果还有疑问, 则与 $[\text{H}^+] = 1.08 \times 10^{-4}$ 及 $[\text{HA}^-] = 0.92 \times 10^{-4}$ 相应的 $[\text{A}^{=}]$ 的数值可重新算出(方程式17)。

例: 酒石酸 $K_1 \approx 10^{-3}$; $K_2 \approx 3 \times 10^{-5}$; $c = 0.1$ 。

从方程式11可以求得: