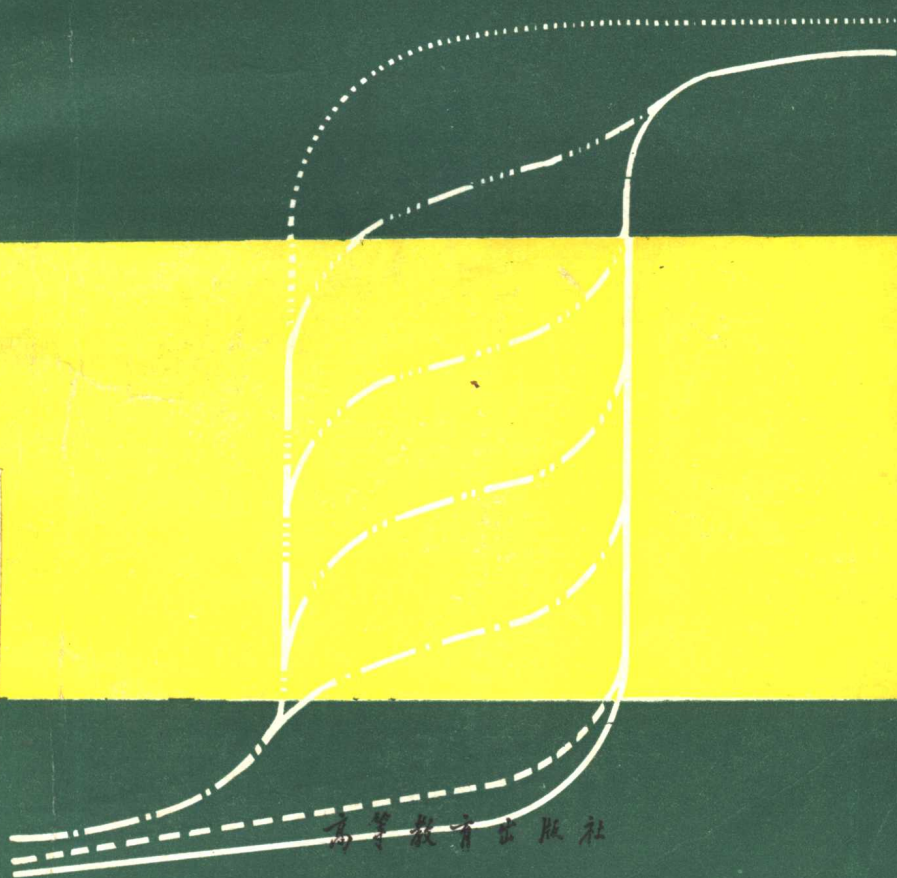


高等学校教学参考书

酸碱滴定原理

林树昌 曾泳淮 编著



高等教育出版社

高等学校教学参考书

酸碱滴定原理

林树昌 曾泳淮 编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是在作者近年来为青年教师进修和研究生编写的《化学分析》和《酸碱平衡》讲义的基础上修改而成的。全书共八章。在系统阐述处理酸碱平衡各种方法的基础上,作者运用滴定曲线方程、滴定液缓冲容量、滴定曲线的敏锐指数和滴定过程型体分布图,详细地讨论了各类酸碱的滴定规律。本书给出了部分原始数据和较多的应用实例与图表,相当部分是作者近年来研究有关专题的成果。

本书可供高等院校化学专业的大学生、研究生和教师参考,亦可供从事化学分析工作的人员参考。

高等学校教学参考书

酸碱滴定原理

林树昌 曾泳淮 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京顺义县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张16 字数387 000

1989 年10月第1版 1989 年10月第1次印刷

印数00 001—01 980

ISBN7-04-001173-5/0·216

定价1.90元

前 言

本书是我们近年来为青年教师进修和研究生编写的《化学分析》和《酸碱平衡》讲义修改补充而成的。主要内容是讨论酸碱滴定原理。为能较深入地探讨问题，书中还介绍了处理酸碱平衡的各种方法。在选题上尽可能与基础课取得一致，但内容力求避免重复，有所深化。取材除查阅有关文献资料外，相当部分是我们研究有关问题的成果。为方便读者充分了解本书内容，书中给出了部分原始数据和应用实例，并设计和绘制了一些图表。

本书的编写曾蒙胡志彬教授、张锡瑜教授和王明德教授的鼓励与支持；赵藻藩教授审阅了书稿，提出了许多宝贵意见；云自厚同志提供了法文参考书，并协助阅读；教研室的同志们也给予了关心和支持；在整理书稿过程中，得到杨洪征、李华民同志的热情帮助；本书全部插图由叶亚军同志描绘。在此，一并致以衷心感谢！

由于作者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，恳切希望各位老师和读者批评指正。

林树昌 曾泳淮

一九八三年七月

于北京师范大学化学系

目 录

第一章 水溶液中的酸碱平衡	i
§1.1 酸碱质子概念	1
§1.2 溶剂的质子自递反应	4
§1.3 水溶液中酸碱的强度	6
§1.4 共轭酸碱对 pK_a 和 pK_b 的关系	10
§1.5 酸碱的热力学离解常数和浓度离解常数	13
第二章 酸碱水溶液氢离子浓度的计算	18
§2.1 分析浓度和酸碱度	18
§2.2 酸碱型体的分布系数	19
§2.3 由质子条件处理酸碱平衡的方法	35
§2.4 强酸强碱溶液酸碱度的计算	45
§2.5 一元弱酸弱碱溶液酸碱度的计算	51
§2.6 多元酸碱溶液酸碱度的计算	65
§2.7 两性物质溶液酸度的计算	83
§2.8 混合酸碱溶液酸碱度的计算	100
第三章 酸碱缓冲溶液	112
§3.1 缓冲作用的基本原理和常用酸碱缓冲溶液	112
§3.2 缓冲溶液pH值的计算	116
§3.3 标准缓冲溶液及其pH值的计算	127
§3.4 缓冲容量及缓冲范围	132
第四章 酸碱指示剂	145
§4.1 酸碱指示剂的作用原理	145
§4.2 酸碱指示剂的变色范围	152
§4.3 影响酸碱指示剂变色范围的主要因素	155
§4.4 混合指示剂	160
第五章 水溶液酸碱滴定的基本原理	162
§5.1 强酸强碱的滴定	162

一、滴定反应常数	162
二、滴定曲线方程式及滴定曲线的变化规律	164
三、滴定曲线的敏锐指数和滴定液的缓冲容量	169
四、指示剂的选择及终点误差	172
五、返滴定法	178
六、空气中 CO_2 对酸碱滴定的影响	181
§5.2 一元弱酸弱碱的滴定	183
一、强碱滴定弱酸的滴定曲线方程式及滴定曲线的变化规律	183
二、滴定曲线的敏锐指数和滴定液的缓冲容量	191
三、直接准确滴定的条件	194
四、指示剂的选择和终点误差	199
五、强酸滴定弱碱	209
六、强酸滴定弱碱及其共轭酸的混合溶液	212
七、弱碱滴定弱酸	216
八、滴定过程的型体分布图	220
九、间接滴定法	221
§5.3 多元酸碱滴定	233
一、强碱滴定多元酸滴定曲线方程和滴定曲线变化规律	233
二、强碱滴定多元酸的终点误差	245
三、滴定曲线的敏锐指数和滴定液的缓冲容量	248
四、多元酸直接准确滴定的条件	254
五、强酸滴定多元碱	264
§5.4 混合酸碱的滴定	285
一、强碱滴定强酸与一元弱酸的混合溶液	285
二、强碱滴定混合弱酸	292
三、强酸滴定混合碱	295
第六章 非水溶液的酸碱滴定	316
§6.1 溶剂概述	316
§6.2 溶剂影响溶质溶解度和酸碱强度的主要因素	326
§6.3 非水溶液的酸碱滴定	332
第七章 用浓度对数图处理酸碱平衡	355
§7.1 浓度对数图的画法	355

§7.2 浓度对数图在处理酸碱平衡中的应用.....	374
第八章 用可编程序计算器处理酸碱平衡.....	411
§8.1 方程求根的方法.....	412
§8.2 水溶液中 $[H^+]$ 的计算	429
§8.3 分布系数的计算.....	449
§8.4 滴定曲线和型体分布图的计算.....	452
§8.5 缓冲容量和敏锐指数的计算.....	475
主要参考文献.....	481
附 录	486

第一章 水溶液中的酸碱平衡

§1.1 酸碱质子概念

早在1887年阿仑尼乌斯建立了电离理论之后，就给酸碱规定了明确的定义，即酸是溶于水时能产生氢离子的化合物；碱是溶于水时能产生氢氧离子的化合物。后来了解到，在水溶液中的离子，几乎都是以水化离子的形式存在的，所以按阿仑尼乌斯的观点，也可把酸碱定义为：凡在水中能离解产生水化氢离子的化合物就是酸；而在水中能离解产生水化氢氧离子的化合物便是碱。

现已证明， H^+ 在水溶液中只有约1/10000是没有被水化的。一般认为，水化 H^+ 是一个 H^+ 和四个水分子相结合*。首先 H^+ 和一个水分子中的氧以共价键结合，然后 H_3O^+ 的三个氢又以氢键与三个水分子的氧相连接，而形成了一个 $H_9O_4^+$ 的水化离子。 OH^-

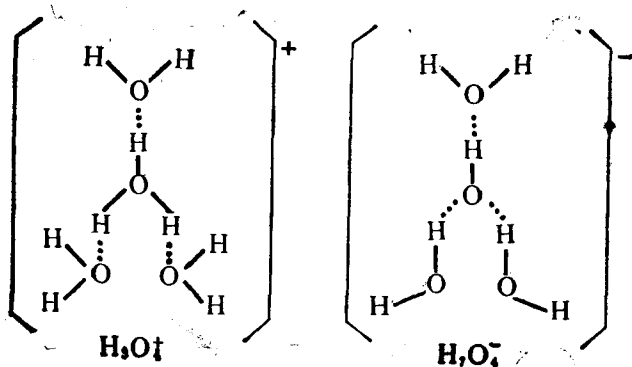


图1.1 水化 H^+ 、 OH^- 的结构示意图^[23]

*据P.A.Giguere等的研究，认为在酸的水溶液中质子主要以 H_3O^+ 型体存在。
见Can. J. Chem., 54 3477(1976)。

的水化离子可能是 H_7O^+ 。图1.1是它们的结构示意图。

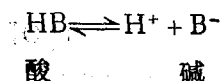
因为四个水分子与 H^+ 的结合方式不一样，所以平时用 H_3O^+ 作为水化氢离子的化学符号，也有时简写成 $\text{H}^+(\text{aq})$ ；其它水化离子常写成 $\text{I}^+(\text{aq})$ 。因为水溶液中的离子几乎都是水化的，所以平时还是把水化 H^+ 或其它水化离子仍以最简单的化学式来表示。在本书中，除有时为了说明某些问题而写成 H_3O^+ 外，其余一律以简单的化学式表示各种水化离子。

阿仑尼乌斯的电离理论和酸碱概念，在化学发展史上，特别是对水溶液化学平衡理论的发展，起了巨大的作用。虽然，今天感到他的酸碱定义应用在某些方面还有不便之处，例如它说明不了酸碱非水溶液的性质，但这也是人们对事物认识的必然历史过程。

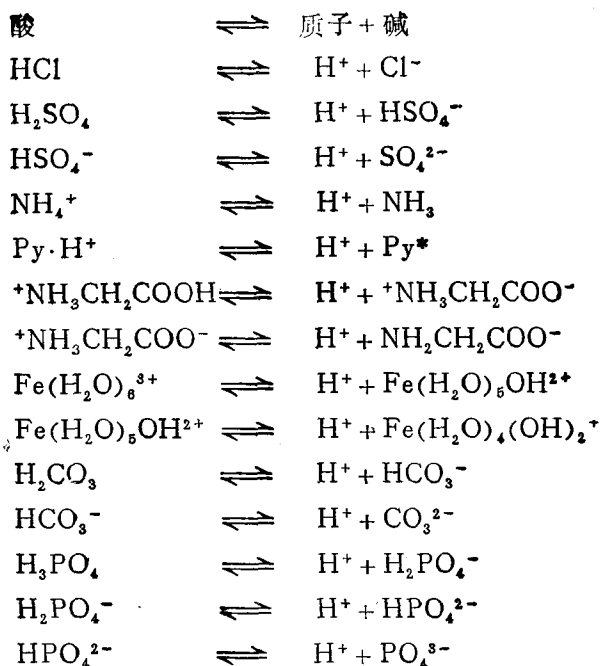
在阿仑尼乌斯之后，布朗斯特德和劳莱于1923年分别提出的酸碱定义为：酸是能给出质子的物质(proton donor)；碱是能接受质子的物质(proton acceptor)。这个酸碱质子概念克服了阿仑尼乌斯酸碱概念的局限性，它不仅适用于以水为溶剂的体系，而且适用于非水质子溶剂体系，大大扩大了酸碱的范围。

按酸碱质子概念，当酸失去一个质子而形成的碱称为该酸的共轭碱；而碱获得一个质子后，就成为该碱的共轭酸。由得失一个质子而发生共轭关系的一对酸碱，称为共轭酸碱对(conjugate acid-base couple)。或称酸碱对(acid-base pair)。当酸碱反应达到平衡时，共轭酸碱必同时存在。

例如，以HB作为酸的化学式代表符号，

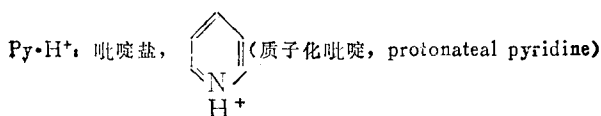
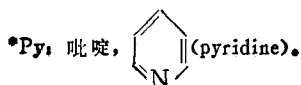


HB是 B^- 的共轭酸， B^- 是HB的共轭碱。与氧化还原电对相似，也可以 HB/B^- 表示共轭酸碱对。下面列举一些共轭酸碱对：



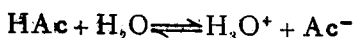
酸碱质子概念的酸或碱可以是中性分子或正、负、偶极离子。 HSO_4^- 、 $+NH_3CH_2COO^-$ 、 $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$ 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 等，在不同的共轭酸碱对中，有时是酸，有时是碱，这类物质叫做酸碱两性物质(amphoteric substance)。

上面谈到的共轭酸碱对，象氧化还原电对一样，为了使 HB

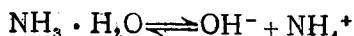


转化为 B^- ，它给出的质子必须转移到另一种能接受质子的物质上。就是说，上述共轭酸碱对中质子的得失，只有在另一种能接受质子的碱性物质或给出质子的酸性物质同时存在时才能实现。由此可见，酸碱反应是两个共轭酸碱对共同作用的结果。

例如， HAc 的水溶液之所以能表现出酸性，是由于 HAc 和溶剂(水)之间发生了质子转移反应的结果。 NH_3 的水溶液之所以能表现出碱性，也是由于它与溶剂(水)之间发生了质子转移的反应。前者水是碱，后者水是酸。

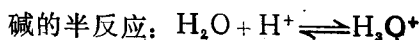
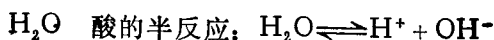


上述酸碱和溶剂之间发生的质子转移的反应式，也和水化离子的化学式一样，通常以最简便的反应式来表示，把它们写作：

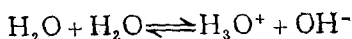


§1.2 溶剂的质子自递反应

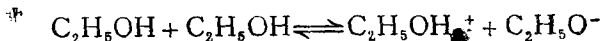
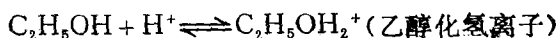
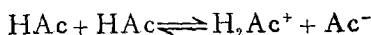
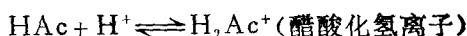
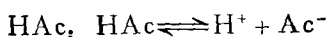
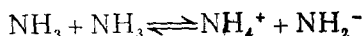
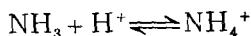
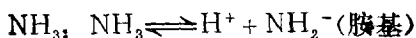
质子溶剂自身分子之间能互相发生一定的质子转移，产生微弱的离解。这类同种分子间质子的转移作用，称为质子自递反应(autoprotolysis)。从酸碱质子概念来说，它们既是酸而同时又是碱，也是酸碱两性物质。以水为例，即一个水分子能从另一个水分子中获得质子形成 H_3O^+ ，而失去质子的水分子便成为 OH^- ，也可用下面的反应式来说明：



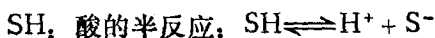
质子自递反应：



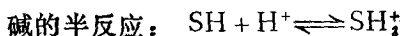
除水之外，其它一些质子溶剂也具有这种性质。例如，



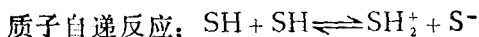
以SH作为质子溶剂化学式的代表符号，可归纳出如下的通式：



$$K_a^{\text{SH}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{SH}}}$$



$$K_b^{\text{SH}} = \frac{a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{SH}} a_{\text{H}^+}}$$



$$K = K_a^{\text{SH}} K_b^{\text{SH}} = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-}}{(a_{\text{SH}})^2}$$

纯溶剂或在稀溶液的情况下，可视 a_{SH} 是不变的，则：

$$K_s = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-} \quad (1.1)$$

上列各式中 K_a^{SH} 、 K_b^{SH} 分别是溶剂(SH)的酸、碱半反应平衡常数，也叫做固有酸度常数(intrinsic acidity constant)和固有碱度常数(intrinsic basicity constant)， K_s 是溶剂的质子自递反

应常数 (autoprotolysis constant), 在一定温度下是个固定值。对水来说, $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$, 即 K_w , 也叫做水的离子积, 可由下式求得不同温度时 K_w 值。

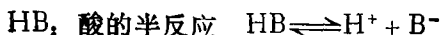
$$pK_w = \frac{4470.99}{T} - 6.0875 + 0.01706T$$

(T : 绝对温度)

§1.3 水溶液中酸碱的强度

在水溶液中, 酸的强度取决于它将质子给予水分子的能力, 碱的强度取决于它从水分子中夺取质子的能力。这种得失质子能力的大小, 具体反映在酸或碱与水反应的平衡常数上。酸与水反应的平衡常数以 K_a 表示, 碱与水反应的平衡常数用 K_b 表示。 K_a 、 K_b 通常又叫酸或碱的离解常数, 有时也叫酸度常数或碱度常数。 K_a 、 K_b 值越大, 酸、碱的强度也越大。

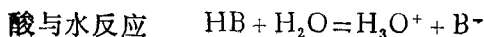
例如, 以 HB 作为酸的化学式代表符号, 以 B 作为碱的化学式代表符号, 则:



$$K_a^{HB} = \frac{a_{H^+} a_{B^-}}{a_{HB}}$$



$$K_b^{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} a_{H^+}}$$



$$K = K_a^{HB} K_b^{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} a_{B^-}}{a_{H_2O} a_{HB}}$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{B^-}}{a_{HB}} \quad (1.2)$$



$$K_b^B = \frac{a_{BH^+}}{a_B a_{H^+}}$$

H_2O : 酸的半反应 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

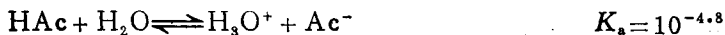
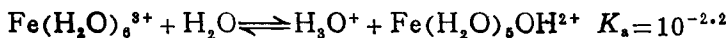
$$K_{A, H_2O} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

碱与水反应 $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K = K_b^B K_{A, H_2O} = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O} a_B}$$

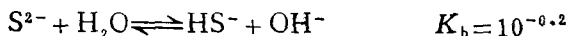
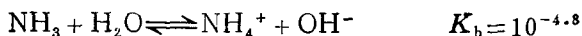
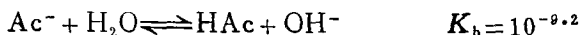
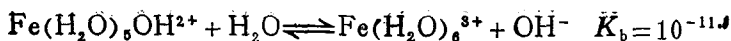
$$K_b = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} \quad (1.3)$$

上述 K^{HB} 、 K^B 、 K_{A, H_2O} 、 K_{b, H_2O} 以及 $K_{A, SH}$ 、 $K_{b, SH}$ 这些固有酸度或固有碱度常数的绝对值尚无法测知。就象氧化还原半反应电对的电位一样，只能当两个电对构成一个原电池，而测得它们电位的相对值。同样，当两个酸碱半反应形成质子转移的酸碱反应时，才能测得 K_A 和 K_b 。通常 K_A 和 K_b 就是以溶剂—— H_2O 作为酸碱强度的基准时，酸碱的热力学离解常数，它具体反映出酸碱和水之间发生质子转移作用能力的大小。因此，可以根据 K_A 和 K_b 的大小来判断酸碱水溶液酸碱性的强弱。例如， $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 、 HAc 、 NH_4^+ 、 HS^- 几种弱酸，根据它们 K_A 值的大小，可判断其强弱的顺序。

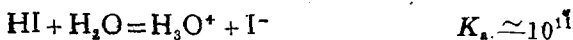
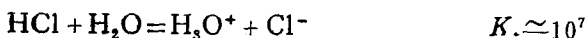


这四种酸的强弱顺序为： $Fe(H_2O)_6^{3+} > HAc > NH_4^+ > HS^-$

对于任何一种酸，如果它本身的酸性越强，即其 K_A 值越大，则其共轭碱的碱性便越弱，即其共轭碱的 K_b 值越小。上述四种酸的共轭碱的强弱顺序恰好为： $Fe(H_2O)_5OH^{2+} < Ac^- < NH_3 < S^{2-}$ 。



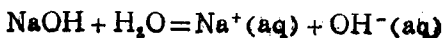
以水为溶剂时，能使给出质子的能力比 H_3O^+ 弱比 H_2O 强的一些酸和接受质子能力比 OH^- 弱比 H_2O 强的一些碱，在水溶液中表现出它们酸碱强弱的差别，称为溶剂 (H_2O) 的区分效应 (differentiating effect)。而溶剂 (H_2O) 对比 H_3O^+ 更强的酸或比 OH^- 更强的碱，就没有这种作用了。例如 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等一些强酸，在水溶液中，它们的相对强弱就区分不出来。例如：

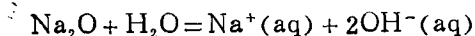
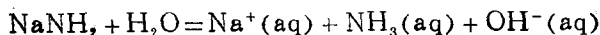
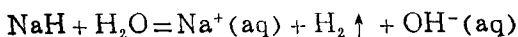
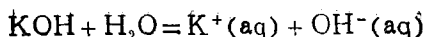


这些强酸的 $K_a \gg 1$ ，它们的水溶液如果不是浓度太大，必然把所能给出的质子全部转移给 H_2O ，形成 H_3O^+ 。所以，在水溶液中，任何强酸所能给出的质子，都以 H_3O^+ 形式存在。因此，在水溶液中，实际上能够存在的最强的酸就是 H_3O^+ 。由于这种原因，上述的一些强酸，在水溶液中的强弱是完全区分不出来的。于是这些酸的强度全都被拉平到 H_3O^+ 的水平。这种将各种不同强度的酸拉平到溶剂化氢离子 (这里是水化质子—— H_3O^+) 水平的作用，称为拉平效应 (leveling effect)。

上述强酸的共轭碱： Cl^- 、 I^- 、 ClO_4^- 等，都是极弱的碱，它们从水中夺取质子的能力极其微弱，所以它们在水溶液中对质子转移平衡的影响可以忽略不计。

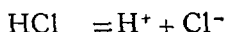
同样，在水溶液中，一些强碱如果浓度不是太大，也必然是完全同 H_2O 发生反应，转变为 $\text{OH}^- (\text{aq})$ 例如，



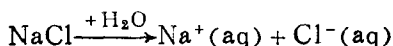
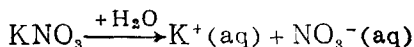


所以，在水溶液中 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 是实际上能够存在的最强的碱。而 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 和 $\text{K}^+(\text{aq})$ 等水化离子，给出质子的能力极弱，所以 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 、 $\text{K}^+(\text{aq})$ 对水溶液中质子转移平衡的影响，可以忽略不计。

在处理强酸、强碱水溶液的质子转移平衡问题时，也可采用下面简化的反应式来表示。



现在我们再来看看，如 KNO_3 、 NaCl 这样一些化合物水溶液的酸碱性：



$\text{K}^+(\text{aq})$ 、 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 是极弱的酸， $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 是极弱的碱，对水溶液中质子转移平衡的影响，都可忽略不计。所以，它们的水溶液是中性的。

同理， NH_4Cl 水溶液是酸性的； NaAc 的水溶液是碱性的；而 NH_4Ac 的水溶液，则由于 NH_4^+ 和 Ac^- 与水之间发生质子转移的强度相当，其水溶液也是中性的。

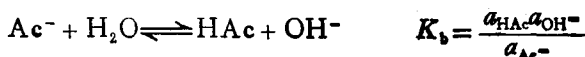
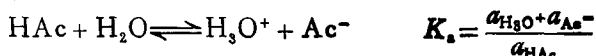
酸碱的 K_a 、 K_b 值越大，则 $\text{p}K_a$ 、 $\text{p}K_b$ 值越小。在一般浓度下，根据酸碱水溶液 $\text{p}K_a$ 、 $\text{p}K_b$ 值的大小，通常可将酸碱的相对强度大致分为以下五类（见表1.1）。

表1.1 酸碱强度的分属^[17]

酸的强度*	pK_a 值	碱的强度	pK_b 值
强 酸	≤ 0	强 碱	≤ 0
中 强 酸	$>0-\leq 3$	中 强 碱	$>0-\leq 3$
弱 酸	$>3-\leq 11$	弱 碱	$>3-\leq 11$
很 弱 酸	$>11-\leq 14$	很 弱 碱	$>11-\leq 14$
极 弱 酸	>14	极 弱 碱	>14

§1.4 共轭酸碱对 pK_a 和 pK_b 的关系

在各种溶剂中, 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间有确定的关系。现以HAc的水溶液为例推导如下:



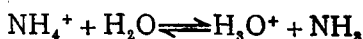
$$K_a K_b = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}} \cdot \frac{a_{\text{HAc}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

$$\text{则 } K_a K_b = K_w \quad (1.4)$$

$$\text{即: } pK_a + pK_b = pK_w = 14.00 (25^\circ\text{C}) \quad (1.4')$$

所以只要查得酸或碱的离解常数, 则它的共轭碱或共轭酸的离解常数也就能求得了。因此, 近年来有些理化手册只列出 pK_a 的数据, 而不再分别列 K_a 和 K_b 。

例如: 查得 NH_4^+ 的 $pK_a = 9.24$, 则共轭碱(NH_3)的 pK_b 便可求算出来。



*强(very strong), 中强(strong), 弱(weak), 很弱(very weak), 极弱(extremely weak)。