

中等职业学校 **创新** 教材

● 蔡增俐 主编

分析技术与操作(II)

— 化学分析及基本操作



化学工业出版社
教材出版中心

065
26
:2

中等职业学校创新教材

分析技术与操作（Ⅱ） ——化学分析及基本操作

蔡增俐 主编



化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析技术与操作 (Ⅱ)——化学分析及基本操作 / 蔡增例主编。
北京：化学工业出版社，2005.5
中等职业学校创新教材
ISBN 7-5025-5909-4

I. 分… II. 蔡… III. 化学分析-专业学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 050737 号

中等职业学校创新教材
分析技术与操作 (Ⅱ)——化学分析及基本操作

蔡增例 主编

责任编辑：陈有华

责任校对：战河红

封面设计：于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 310 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5909-4

定 价：21.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

编写说明

《分析技术与操作》是根据中华人民共和国劳动和社会保障部颁布的《中华人民共和国职业技能鉴定规范》和原化学工业部1999年颁布的、由全国化工技工学校教学指导委员会分析组编制的《全国化工技工学校分析专业教学计划》和《全国化工技工学校分析专业分析技术与操作教学大纲》而编写的。

本教材是一本集当今世界最新教学模式、最新分析技术和手段、最新理论和知识，全部采用法定计量单位的崭新教材，它与传统教材相比有如下特点。

一、先进的教学模式

为适应教育教学改革发展、创新以及经济和科技飞速发展的需要，本教材引进和开发了“模块式技能培训”教学模式。此模式把国际劳工组织（ILO）在20世纪末开发并传入中国的《模块式技能培训教学模式》（MES）和中国的国情以及分析专业的实际和特点相结合，以系统论、控制论和信息论为理论基础，坚持以技能培训为中心，理论为实践服务的原则，对原职业学校分析专业的传统教材体系进行了大胆的改革，将《化学分析》、《化学分析实验》、《仪器分析》、《仪器分析试验》、《工业分析》、《工业分析实验》、《有机定量分析》、《有机定量分析实验》、《实验室管理》的全部内容以及《工业化学》、《无机化学》、《有机化学》等课程的部分内容，进行了整合，删除陈旧内容，合并了重复部分，提炼出其中为职业学校学生以及分析技术人员的技能和必需知识，并以此构成了全新的教材体系。

此模式在重庆市化工高级技校进行了五年的试点和对比实验，效果良好。试点班学生的职业技能鉴定合格率远远高于对比班。实验证明，这是一种适应职业教育特点的很好的教学模式。

二、崭新的教材结构

在重庆市化工高级技校试点的基础上，经全国部分化工技工学校分析专业的教师多次的研讨，不断改进，不断完善，最终把分析专业应用型人才所需要的技能和知识科学地划分成96个模块（MU）和391个学习单元并基本依照分析技术人员对专业技能和知识的认知程序由浅入深，由简单到复杂，由基础到综合进行排列，构成了整个教材的总框架。

关于模块和学习单元的划分原则：每个模块里包含若干学习单元，但其中至少有一个学习单元是技能培训单元，没有技能培训单元，就不能构成模块。每个模块后都有该模块的技能考试内容及评分标准，考试合格，该模块学习任务完成，学员也就获得了一种技能。前一模块考试合格方能进入下一模块学习。

每个模块里包含若干学习单元。每个学习单元都有明确的“学习目标”和与其紧密对应的“进度检查”。“进度检查”题型多样、形式灵活。进度检查合格，本学习单元的学习目标达到。

三、广博的内容、现代的技术

为满足不同行业中相关分析工种人员培训的需要，本教材所列96个模块，不仅涵

盖了原职业学校分析专业《化学分析》、《化学分析实验》等十余门课程的重要内容，而且还增加了很多新的分析方法、分析设备和仪器以及新标准等内容，为分析专业有关人员及其培训提供了较为全面的知识和技能储备。

其中，仪器分析的多数方法均已涉及；环保分析和综合分析内容也增加很多。虽然内容增加很多，但总体篇幅仍比原传统教材为小。

四、新颖的体例、规范的格式

本教材由于采用 MES 模式，故没有传统教材章节的划分，只分模块（MU）和学习单元。每个学习单元都有准确的名称、编号、职业领域、工作范围、课时数等固定项目。其具体内容都按学习目标、所需仪器设备、相关学习单元、学习单元内容、进度检查等依序排列。每个图的图题和图注都非常明确。为方便教学，另配有“模块学习单元选择表”和“模块教学流程图”，为使用者的选用以及教师的教学和学生的学习提供了极大的方便。

五、图文并茂、方便自学

为便于学员自学和对教师自身操作技能不足的弥补，本教材绘制了大量的插图，使师生能按图索骥，尽快学会有关操作，降低了教学的难度，节约了教学时间，提高了教学效率，特别适合自学。

六、灵活的使用性

本教材由于内容广博且采用模块结构安排，故具备了使用灵活的特点。根据不同的培训需求，在“模块学习单元选择表”里可将不同的学习单元进行组合以形成不同的模块，再将不同的模块组合形成不同的培训大纲，因此特别适用于石油、化工、医药、环保、建材、冶金、轻工、食品等行业初、中、高级分析技术人员的培训。

而对职业学校分析专业的学历培训，则可根据本校和本地区教学资源（主要指师资和仪器设备）的实际情况，按“模块学习单元选择表”进行选择，其中 MU1～MU51 为必修模块。而 MU52～MU79 的仪器分析部分，则可根据培训目标进行选择，如培训目标是中级工，则可选 1～2 个仪器分析项目所属的相关模块进行教学；如培训目标为高级工，则可选 3～4 个仪器分析项目所属的相关模块进行教学。MU80～MU96 为综合分析和环保检验模块，可做学生综合训练和环保检测专业培训。

七、知识结构的科学性

本教材虽由 96 个模块组成，结成一体，但从使用和出版的角度考虑，又把它分成了五个分册出版：第一分册《分析室基本知识及基本操作》，包括 37 个模块；第二分册《化学分析及基本操作》，包括 14 个模块；第三分册《电化学与光谱分析及操作》，包括 14 个模块；第四分册《色谱分析及操作》，包括 14 个模块；第五分册《综合分析及环保检测》，包括 17 个模块（主要是水和气的分析检测）。

以上把相似内容集中安排，分册出版，大大地方便了使用，降低教学成本。

在本教材的编审过程中，得到了原化学工业部人事教育司、国家石油和化工管理局教育培训中心、化学工业出版社的帮助和指导，得到了重庆市化工高级技校、陕西兴平化工高级技校、南京化工集团公司技校、大连化学集团有限责任公司技校、江西省化工技校、四川省泸州火炬化工厂技校、泸天化集团公司技校、四川省化工技校、四川化工集团公司技校、云南省化工高级技校、陕西省西安医药化工技校、山西省太原工贸学

校、广西南宁石油化工高级技校、广西柳州化工技校、河南省化工高级技校、山东省鲁南化工技校、山东省泰安化工技校等学校的大力支持，在此一并表示感谢。

本教材可作各类职业学校分析专业教材使用，也可作各行业相关分析操作技术人员培训教材使用，还可作为各行业、企事业单位及分析检验和管理工作的有关人员自学或参考。

本教材由于采用了新模式和新结构，而又无前例可循，再加上教材编审者的水平有限，故缺点和问题，甚至错误在所难免，恳切希望使用本教材的读者提出宝贵意见，以利修改再版，使之真正成为一套好教材。

胥朝禔

2005年4月于重庆

前　　言

本书是根据中华人民共和国劳动和社会保障部颁布的《中华人民共和国职业技能鉴定规范》，原化学工业部1999年颁布的、由全国化工技工学校教学指导委员会分析组编制的《全国化工技工学校分析专业教学计划》、《全国化工技工学校分析专业分析技术与操作教学大纲》编写的。是分析专业模块教材《分析技术与操作》的第二分册，共14个模块，51个学习单元。

本书主要介绍容量分析（酸碱、氧化还原、沉淀、配位等四大滴定）、称量分析以及非水滴定的基本原理及基本操作。在各类分析方法中又介绍了常见的具体方法，为教学提供了较大的选择余地，为自学者提供了较全面的知识储备。同时，在各个模块中，还安排为数较多的具体分析项目，为培训学员的操作能力奠定了良好而扎实的基础。每个模块后均设有“技能考试内容及评分标准”。

由于采用新的教学模式，本书特别适合用作各类中等职业学校分析、环保等专业以及企事业单位在职初、中、高级分析技术人员职前职后培训的教材。也可作相关人员的参考书。

本书由蔡增俐主编，曾祥燕副主编，胥朝祺主审。其中MU38～MU44（即38～44模块）由蔡增俐编写，其中的技能考试内容及评分标准由曾祥燕等编写；MU45由曾祥燕编写；MU46～MU50由李勇宣编写；MU51由蔡增俐和曾艳编写。全书由蔡增俐、曾祥燕统稿整理。

参加本教材审稿的有张荣、王波、马腾文、杨海栓、杨兵、陈本寿、张光伟、宁粉英、刘朝平、许廷富、潘学军、朱瑛、巫显会、陈辉、丁佐宏、黄祖海、郭一民、吴兰。

本书在编写过程中，得到了原化学工业部人事教育司、国家石油和化工管理局教育培训中心、化学工业出版社的帮助和指导，得到全国各化工技校的支持，在此一并表示感谢。

由于采用新的教材模式，无先例可循，再加之经验和水平有限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者及时提出宝贵意见，不胜感谢。

编者
2005年4月

目 录

MU38 酸碱滴定分析	1
FJC-38-01 酸碱滴定的基本知识	1
FJC-38-02 酸碱滴定指示剂及滴定曲线	5
FJC-38-03 酸碱标准溶液的制备	15
FJC-38-04 工业硫酸纯度的测定	21
FJC-38-05 烧碱中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 含量的测定	23
FJC-38-06 尿素中氮含量的测定	26
酸碱滴定分析技能考试内容及评分标准	28
MU39 非水滴定分析	30
FJC-39-01 非水滴定基本原理	30
FJC-39-02 高氯酸标准溶液的制备	32
FJC-39-03 DL-丙氨酸含量的测定	34
非水滴定分析技能考试内容及评分标准	36
MU40 高锰酸钾滴定分析	38
FJC-40-01 氧化还原滴定基本知识	38
FJC-40-02 高锰酸钾法的基本原理	41
FJC-40-03 高锰酸钾标准溶液的制备	42
FJC-40-04 双氧水含量的测定	46
FJC-40-05 绿矾含量的测定	48
高锰酸钾滴定分析技能考试内容及评分标准	49
MU41 重铬酸钾滴定分析	51
FJC-41-01 重铬酸钾法的基本知识	51
FJC-41-02 重铬酸钾标准溶液的制备	52
FJC-41-03 铁矿石中铁含量的测定	55
重铬酸钾滴定分析技能考试内容及评分标准	57
MU42 碘量滴定分析	59
FJC-42-01 碘量法的基本知识	59
FJC-42-02 碘标准溶液的制备	61
FJC-42-03 硫代硫酸钠标准溶液的制备	64
FJC-42-04 胆矾含量的测定	67
碘量滴定分析技能考试内容及评分标准	69
MU43 溴酸钾滴定分析	70
FJC-43-01 溴酸钾法的基本知识	70

FJC-43-02 溴酸钾标准溶液的制备	71
FJC-43-03 苯酚含量的测定	74
溴酸钾滴定分析技能考试内容及评分标准	76
MU44 硫酸铈滴定分析	78
FJC-44-01 镉量法的基本知识	78
FJC-44-02 硫酸铈标准溶液的制备	79
硫酸铈滴定分析技能考试内容及评分标准	82
MU45 EDTA 配位滴定分析	83
FJC-45-01 EDTA 配位滴定的基本原理	83
FJC-45-02 EDTA 配位滴定的指示剂	89
FJC-45-03 EDTA 和金属离子标准溶液的制备	92
FJC-45-04 水中钙镁离子的测定	95
FJC-45-05 铝盐中铝含量的测定	98
FJC-45-06 水泥中 Fe、Ca、Mg 含量的测定	101
EDTA 配位滴定分析技能考试内容及评分标准	105
MU46 莫尔法沉淀滴定分析	107
FJC-46-01 沉淀滴定法的基本知识	107
FJC-46-02 莫尔法的基本原理	110
FJC-46-03 工业原盐中氯离子含量的测定	113
莫尔法沉淀滴定分析技能考试内容及评分标准	116
MU47 佛尔哈德法沉淀滴定分析	118
FJC-47-01 佛尔哈德法的基本原理	118
FJC-47-02 硫氰酸铵标准溶液制备	120
FJC-47-03 硝酸银含量的测定	123
FJC-47-04 工业烧碱中 NaCl 含量的测定	125
佛尔哈德法沉淀滴定分析技能考试内容及评分标准	128
MU48 法扬司法沉淀滴定分析	129
FJC-48-01 法扬司法的基本原理	129
FJC-48-02 溴化钾含量的测定	131
法扬司法沉淀滴定分析技能考试内容及评分标准	133
MU49 沉淀称量分析	135
FJC-49-01 沉淀称量分析的基本原理	135
FJC-49-02 沉淀称量分析的基本操作	140
FJC-49-03 煤中全硫含量的测定	148
FJC-49-04 氨合成催化剂中二氧化硅含量的测定	151
沉淀称量分析技能考试内容及评分标准	154
MU50 气化称量分析	156
FJC-50-01 气化称量法的基本原理	156

FJC-50-02 工业碳酸钠的烧失量的测定	157
FJC-50-03 工业液氯中水分含量的测定	159
气化称量分析技能考试内容及评分标准.....	163
MU51 改良奥氏和苏氏气体分析仪器的操作	165
FJC-51-01 气体分析的基本原理	165
FJC-51-02 改良奥氏和苏氏气体分析仪器的基本操作	170
FJC-51-03 半水煤气的全分析	178
改良奥氏和苏氏气体分析仪器的操作技能考试内容及评分标准.....	182
附录.....	184
附录 1 常用试剂的配制	184
附录 2 元素相对原子质量	185
附录 3 强酸、强碱、氨溶液的质量分数、物质的量浓度及密度	186
附录 4 弱酸、弱碱在水中的电离常数 (25℃)	187
附录 5 标准电极电位 (18~25℃)	189
附录 6 某些氧化还原电对的条件电位	190
附录 7 EDTA 融合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ (25℃, $I=0.1$)	191
附录 8 难溶化合物的溶度积 (18~25℃, $I=0$)	192
参考文献.....	194

MU38 酸碱滴定分析

学习单元	编号	FJC-38-01
名称：酸碱滴定的基本知识 职业领域：化工、医药、石化、冶金、轻工 工作范围：分 析	课时	2
	日期	

学习目标

在完成了本单元的学习之后，能够掌握酸碱滴定的基本知识。

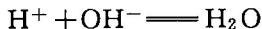
相关学习单元

- 分析数据的处理 FJC-18-02
——滴定分析基本知识 FJC-37-01

学习单元内容

一、概述

酸碱滴定是以酸碱中和反应为基础的滴定分析法。常用的滴定剂是强酸或强碱，如盐酸（HCl）、硫酸（H₂SO₄）、氢氧化钠（NaOH）、氢氧化钾（KOH）等。酸碱反应的实质是H⁺和OH⁻的反应，其反应式为：

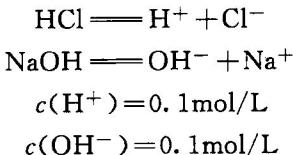


酸碱滴定的特点是反应机理简单，反应速率快，反应能按一定反应式定量进行，滴定化学计量点能有较好的方法指示，操作简便。酸碱滴定的应用很广，它可以直接测定具有酸性或碱性的物质，也可以间接测定能在反应中定量生成酸或碱的物质。

二、水溶液的pH计算

1. 强酸或强碱溶液的pH计算

强酸、强碱都是强电解质，在稀溶液中几乎完全电离，产生H⁺或OH⁻，其浓度与酸或碱的浓度有关。如0.1mol/L HCl和0.1mol/L NaOH水溶液有如下离解：



0.1mol/L 盐酸溶液中 pH = -lg10⁻¹ = 1

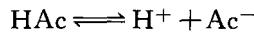
0.1mol/L 氢氧化钠溶液中 pH = 14 - pOH

$$\begin{aligned} pOH &= -\lg c(OH^-) \\ &= -\lg 10^{-1} = 1 \end{aligned}$$

$$pH = 14 - 1 = 13$$

2. 一元弱酸或弱碱溶液的 pH 计算

弱酸或弱碱是弱电解质，在稀溶液中只有部分电离呈离子状态，而大部分物质仍以分子状态存在，以 HAc 和 NH₃ · H₂O 为例。



酸的离解常数为 K_a ，碱的离解常数为 K_b 。

$$K_a = \frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c_{\text{平}}(HAc)} = \frac{c(H^+)c(Ac^-)}{c_{\text{初}}(HAc) - c(H^+)}$$

$$K_b = \frac{c(OH^-)c(NH_4^+)}{c_{\text{平}}(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{c(OH^-)c(NH_4^+)}{c_{\text{初}}(NH_3 \cdot H_2O) - c(OH^-)}$$

因为

$$c(H^+) = c(Ac^-) \quad c(OH^-) = c(NH_4^+)$$

所以

$$K_a = \frac{\{c(H^+)\}^2}{c_{\text{初}}(HAc) - c(H^+)}$$

$$K_b = \frac{\{c(OH^-)\}^2}{c_{\text{初}}(NH_3 \cdot H_2O) - c(OH^-)}$$

设 $c_{\text{初}}$ 表示初始浓度，当 K_a 、 K_b 较小时^❶，离解的 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 很小可忽略，得最简公式：

$$K_a = \frac{\{c(H^+)\}^2}{c_{\text{初}}}$$

$$K_b = \frac{\{c(OH^-)\}^2}{c_{\text{初}}}$$

则

$$c(H^+) = \sqrt{c_{\text{初}} K_a}$$

$$c(OH^-) = \sqrt{c_{\text{初}} K_b}$$

$$\text{弱酸溶液} \quad pH = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}}$$

$$\text{弱碱溶液} \quad pH = 14 - pOH$$

$$= 14 + \frac{1}{2} \lg K_b + \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}}$$

例如，醋酸浓度为 0.1mol/L， $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，其 pH 为：

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}}$$

$$= -\frac{1}{2} \times \lg 1.8 \times 10^{-5} - \frac{1}{2} \times \lg 10^{-1}$$

$$= 2.87$$

氨水浓度为 0.1mol/L， $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ，其 pH 为：

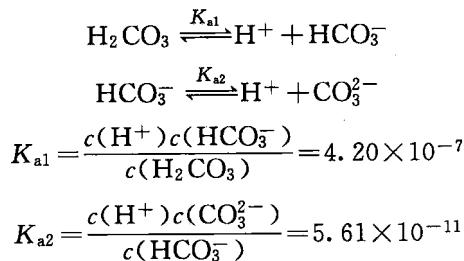
$$pH = 14 - pOH = 14 + \frac{1}{2} \times \lg 1.8 \times 10^{-5} + \frac{1}{2} \times \lg 10^{-1}$$

$$= 11.13$$

❶ 当 $K_a c \geq 20 K_w$ ，而且 $\frac{c}{K_a} \geq 500$ 时。

3. 多元弱酸和多元弱碱溶液的 pH 计算

多元弱酸和多元弱碱在水溶液中的电离是分步进行的。以 H_2CO_3 为例，反应如下：



当 $K_{a1} > 10^4 K_{a2}$ 时，第二步电离产生的氢离子浓度很小，相对于第一步电离的氢离子浓度小得多，可以忽略，即 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{HCO}_3^-)$ ，得

$$\begin{aligned}K_{a1} &= \frac{\{c(\text{H}^+)\}^2}{c_{\text{初}}} \\ c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_{a1} c_{\text{初}}} \\ \text{pH} &= -\frac{1}{2} \lg K_{a1} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}}\end{aligned}$$

同理，当 $K_{b1} > 10^4 K_{b2}$ 时，多元弱碱的 pH 计算为：

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= \sqrt{K_{b1} c_{\text{初}}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ &= 14 + \frac{1}{2} \lg K_{b1} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}}\end{aligned}$$

如 H_2CO_3 的浓度为 0.040mol/L ， $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ ，可按上式计算：

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\frac{1}{2} \lg K_{a1} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{初}} \\ &= -\frac{1}{2} \times \lg(4.2 \times 10^{-7}) - \frac{1}{2} \times \lg(4.0 \times 10^{-2}) = 3.89\end{aligned}$$

4. 盐的水解及 pH 的计算

(1) 强酸强碱盐溶液的 pH 强酸强碱盐在稀的水溶液中几乎完全电离，其离子和水电离的 H^+ 和 OH^- 作用仍为几乎完全电离的强酸和强碱，溶液中 H^+ 和 OH^- 不发生变化，即不产生水解，溶液呈中性，其 pH 为 7.00。

(2) 强碱弱酸盐溶液的 pH 当 K_a 不太小，水解度不太大时，根据推导得近似公式：

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times c_{\text{盐}}} \\ \text{pH} &= 14 + \frac{1}{2} (\lg K_w - \lg K_a + \lg c_{\text{盐}}) \\ &= 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg c_{\text{盐}}\end{aligned}$$

(3) 强酸弱碱盐溶液的 pH 当 K_b 不太小，水解度不大时，推导得近似公式：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times c_{\text{盐}}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\frac{1}{2}(\lg K_w - \lg K_b + \lg c_{\text{盐}}) \\ &= 7 + \lg K_b - \frac{1}{2} \lg c_{\text{盐}} \end{aligned}$$

(4) 二元弱酸强碱盐溶液的 pH 二元弱酸强碱盐的离解是分级进行的, 若第一步比第二步水解程度大得多 ($K_{a1} > 10^4 K_{a2}$), 计算时第二步可忽略, 因此计算时与一元弱酸强碱盐相似, 经推导得近似公式:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} \times c_{\text{盐}}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ &= 7 - \frac{1}{2} \lg K_{a2} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{盐}} \end{aligned}$$

(5) 二元弱酸的酸式强碱盐溶液的 pH 当溶液的浓度不是很稀, $c > 20K_{a1}$, 且水的离解可以忽略的情况下, 经推导得近似公式:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \end{aligned}$$

例 试计算① 0.10mol/L NaAc 溶液的 pH;

② 0.10mol/L Na₂CO₃ 溶液的 pH;

③ 0.10mol/L NaHCO₃ 溶液的 pH。

解 ① NaAc 为强碱弱酸盐, pH 计算式为:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg c_{\text{盐}} \\ &= 7 - \frac{1}{2} \times \lg 1.8 \times 10^{-5} + \frac{1}{2} \times \lg 10^{-1} \\ &= 8.87 \end{aligned}$$

② Na₂CO₃ 为二元强碱弱酸盐, pH 计算式为:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 - \frac{1}{2} \lg K_{a2} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{盐}} \\ &= 7 - \frac{1}{2} \times \lg 5.6 \times 10^{-11} + \frac{1}{2} \times \lg 10^{-1} \\ &= 11.63 \end{aligned}$$

③ NaHCO₃ 为二元弱酸的酸式强碱盐, pH 计算式为:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \\ &= -\frac{1}{2} \times \lg 4.2 \times 10^{-7} - \frac{1}{2} \times \lg 5.6 \times 10^{-11} \\ &= 8.31 \end{aligned}$$

进度检查

一、填空题

1. 酸碱滴定分析是以 _____ 反应为基础的滴定分析, 其基本反应为 _____。

2. 酸碱滴定中常用的滴定剂有_____、_____、_____、_____等。

二、问答题

1. 简述酸碱滴定分析的特点。
2. 写出一元弱酸和弱碱、二元弱酸强碱盐溶液 pH 近似计算的公式。

三、计算题

1. 试计算 0.010mol/L NaAc 溶液的 pH。
2. 试计算 0.010mol/L Na₂CO₃ 溶液的 pH。
3. 试计算 0.010mol/L NaHCO₃ 溶液的 pH。
4. 试计算 0.010mol/L NH₄Cl 溶液的 pH。

学 习 单 元	编 号	FJC-38-02
名 称：酸碱滴定指示剂及滴定曲线	课 时	6
职业领域：化工、医药、石化、冶金、轻工	日 期	

学习目标

在完成了本单元的学习之后，能够根据不同类型的酸碱滴定曲线，选择合适的指示剂。

所需仪器、药品

序 号	名称及说明	数 量	序 号	名称及说明	数 量
1	锥形瓶(250mL)	1个	5	酚酞(0.1%的乙醇溶液)	适量
2	酸式滴定管(50mL)	1支	6	盐酸(0.1mol/L)	适量
3	碱式滴定管(50mL)	1支	7	氢氧化钠(0.1mol/L)	适量
4	甲基橙(0.1%的水溶液)	适量			

相关学习单元

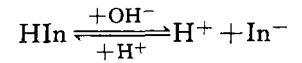
- 滴定分析基本知识 FJC-37-01
- 标准溶液的基本知识 FJC-37-02
- 滴定分析计算 FJC-37-03
- 滴定操作 FJC-37-04

学习单元内容

一、酸碱指示剂

1. 酸碱指示剂的变色原理

用来指示酸碱滴定终点的试剂称为酸碱指示剂，此类物质本身就是有机弱酸或弱碱，在水溶液中，它们具有不同颜色的互变异构体，当溶液中 pH 发生变化时，促使其发生异构变化，使溶液也相应发生颜色变化，以弱酸型指示剂 (HIn) 为例，在水溶液中有如下平衡。



(酸色)

(碱色)

若溶液中 H^+ 过量使平衡向左移, 溶液呈 HIn 色, 称为酸色。若加入碱时, OH^- 过量, 则使平衡右移动, 溶液 In^- 色, 称为碱色。

2. 酸碱指示剂的变色范围

酸碱指示剂在水溶液中具有电离平衡, 在一定温度下是一常数。

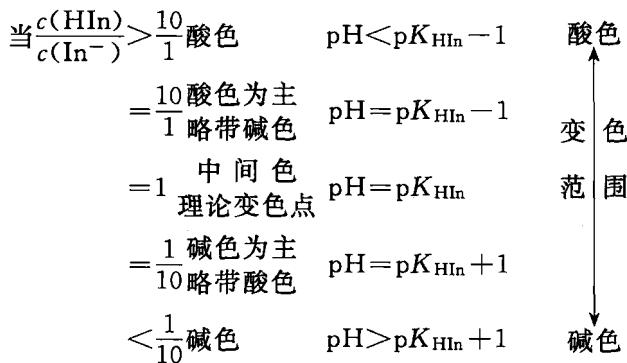
$$K_{\text{HIn}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

$$c(\text{H}^+) = K_{\text{HIn}} \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

当溶液中 $c(\text{HIn})=c(\text{In}^-)$ 时, $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HIn}}$, 此时溶液的颜色为酸色和碱色互变的理论变色点。不同的指示剂由于 K_{HIn} 不同, 其理论变色点也不同。 K_{HIn} 与温度和指示剂的本质有关。

在一定温度下, K_{HIn} 为一常数, 溶液中酸色和碱色的互变过程取决于 $c(\text{HIn})/c(\text{In}^-)$ 的比值, 一般情况下, 人的视觉对颜色的敏感程度是有一定限度的, 要观察到一种颜色变为另一种颜色, 它们之间的浓度至少要有 10 倍之差, 因此观察滴定终点时, 溶液从一种颜色(酸色)变成另一种颜色(碱色), 不是瞬时发生的, 其变色过程如下:



溶液从一种颜色(酸色)变成另一种颜色(碱色)不是瞬时进行的, 溶液中 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HIn}}-1$ 变到 $\text{p}K_{\text{HIn}}+1$ 之间, 明显地观察到指示溶液的酸色和碱色的互变过程, 所以称 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HIn}}\pm 1$ 为指示剂的变色范围。

指示剂的变色范围受很多因素的影响, 如温度、溶剂、用量、人眼对各种颜色的敏感程度不同等。常用的指示剂实际变色范围与理论的变色范围有所不同, 不尽是在 $\text{p}K_{\text{HIn}}\pm 1$ 范围内, 常见酸碱指示剂的变色范围, 见表 38-02-01。

指示剂的变色范围越窄, 变色越敏锐, 即溶液中 pH 有很小的变化就能使指示剂发生明显颜色改变。

3. 混合指示剂

酸碱指示剂本身是一种弱酸或弱碱, 在指示化学计量点的同时也必须参加酸碱反应而消耗标准溶液, 其变色范围越窄越有利于提高滴定分析的准确性。

表 38-02-01 常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜色		pK_{HIn}	组成	用量/(滴/20mL 试液)
		酸色	碱色			
百里酚蓝	1.2~2.8	红	黄	1.65	0.1%的 20% 酒精溶液	1~4
甲基黄	2.9~4.0	红	黄	3.25	0.1%的 90% 酒精溶液	1~2
甲基橙	3.1~4.4	红	黄	3.45	0.1% 水溶液	1~4
溴酚蓝	3.0~4.6	黄	紫	4.1	0.1% 的 20% 酒精溶液或其钠盐的水溶液	2~5
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.0	0.1% 的 60% 酒精溶液或其钠盐的水溶液	1~4
溴百里酚蓝	6.2~7.6	黄	蓝	7.3	0.1% 的 20% 酒精溶液或其钠盐的水溶液	1~5
中性红	6.8~8.0	红	黄橙	7.4	0.1% 的 60% 酒精溶液	1~4
酚红	6.8~8.0	黄	红	8.0	0.1% 的 60% 酒精溶液或其钠盐的水溶液	1~4
酚酞	8.0~10.0	无	红	9.1	1% 的 90% 酒精溶液	1~3
百里酚酞	9.4~10.6	无	蓝	10.0	0.1% 的 90% 酒精溶液	1~4

混合指示剂就是将两种指示剂或指示剂与惰性有机染料按一定比例混合配制而成。和单一指示剂相比较，其特点是变色范围窄、颜色变化明显。例如单用甲基橙作指示剂，滴定近化学计量点时，由黄色变橙色不大明显，若采用甲基橙靛蓝混合指示剂，在近化学计量点时，溶液由绿色变为紫色，变色非常敏锐，常用的混合酸碱指示剂见表 38-02-02。

表 38-02-02 常用混合酸碱指示剂

指示剂组成	配制比例	变色点	颜色		备注
			酸色	碱色	
0.1% 甲基黄溶液 0.1% 次甲基蓝酒精溶液	1 : 1	3.25	蓝紫	绿	pH=3.4 绿色 pH=3.2 蓝紫色
0.1% 甲基橙水溶液 0.25% 靛蓝二磺酸水溶液	1 : 1	4.1	紫	黄绿	—
0.1% 溴甲酚绿酒精溶液 0.2% 甲基红酒精溶液	3 : 1	5.1	酒红	绿	—
0.2% 甲基红酒精溶液	3 : 2	5.4	红紫	绿	pH=5.2 红紫, pH=5.4 暗蓝 pH=5.6 绿色
0.1% 溴甲酚绿钠盐水溶液 0.1% 氯酚红钠盐水溶液	1 : 1	6.1	黄绿	蓝紫	pH=5.4 蓝绿, pH=5.8 蓝, pH=6.0 蓝带紫, pH=6.2 蓝紫
0.1% 中性红酒精溶液 0.1% 亚甲基蓝酒精溶液	1 : 1	7.0	蓝紫	绿	pH=7.0 紫蓝
0.1% 甲酚红钠盐水溶液 0.1% 百里酚蓝钠盐水溶液	1 : 3	8.3	黄	紫	pH=8.2 玫瑰色, pH=3.4 紫色
0.1% 百里酚蓝 50% 酒精溶液 0.1% 酚酞 50% 酒精溶液	1 : 3	9.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
0.1% 百里酚酞酒精溶液 0.1% 茜素黄酒精溶液	2 : 1	10.2	黄	紫	—

二、酸碱滴定曲线与 pH 突跃范围

酸碱滴定过程中，溶液的酸度将随滴定剂的加入而发生变化，以滴定剂加入量为横坐