

中 和 法

汪葆濬 邵令嫻

朱明華 謝仁壽

合編



中 和 法

汪葆濬 邵令嫻 合編
朱明華 謝仁壽

高 等 教 育 出 版 社



本书是分析化学课程教学参考书之一，可供学生在学习分析化学课程时参考。

全书共分中和法滴定曲线，酸碱指示剂，中和法的标准溶液、基准物和标定作用，中和法应用等四章。

本书可供高等工业院校化工类各专业的学生在学习分析化学时参考，也可供青年教师备课时参考。

本书是由华东化工学院汪葆濬(主编)、邵令嫻、朱明华和谢仁寿合编。

本书原由人民教育出版社出版。现经上级决定，自1965年1月1日起，另行成立“高等教育出版社”；本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

中 和 法

汪葆濬 邵令嫻 朱明华 谢仁寿 合编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K13010·1124 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 3 $\frac{2}{16}$

字数 71,000 印数 8,001—13,500 定价(5) 0.32

1964年3月第1版 1965年3月北京第3次印刷

序 言

本书是分析化学课程教学参考书之一，供学生在学习分析化学课程时参考。因而本书性质不同于一般参考书，在内容和安排上主要是从教学观点出发，在一般分析化学教材的基础上提高一步。在本书中，对于一般分析化学教材中因限于篇幅而不可能详细讨论的问题，学生在学习中可能存在的问题，以及对扩大学生知识面帮助较大的问题，在分析化学教材的基础上进一步地加以讨论。

全书共分中和法滴定曲线，酸碱指示剂，中和法的标准溶液、基准物和标定作用，中和法应用等四章。另外附有常用酸碱指示剂的中英文名称及结构式对照表，容量分析中在温度改变时体积的校正等二附录。

在第一章中推导了计算中和法滴定曲线的统一公式，并利用统一公式计算了几种不同类型多元酸和混合酸的滴定曲线，借以解决分析化学教材中，用一般常用的简化公式计算时所不能解决的问题。在第二章中讨论了三种酸碱指示剂的变色理论，影响指示剂变色范围的各种因素；也介绍了各种常用的酸碱指示剂和混合指示剂。在第三章中介绍了各种酸碱标准溶液的配制方法，各种基准物的准备及其标定作用；对于某些常用基准物的净制方法以及采用这些基准物进行标定时应该注意的问题作了比较深入的讨论。第四章主要是根据各种酸碱的电离常数，从理论上说明各种类型酸碱滴定的适用范围；同时对于各种类型的酸碱滴定，都较详细地介绍了一二种具体示例。在附录中列入了各种常见酸碱指示剂的中英文名称及结构式的对照表，容量分析中在温度改变时

体积的校正。至于容量器皿的一般校正問題，在一般的分析化学教材中已有詳細叙述，本书不再介紹。

由于本书主要是从教学观点出发，在分析化学教材的基础上深入一步，因而内容就广泛性和全面性来說是不能和一般参考书相比的。

本书对青年教师在备课时也能有所帮助。

本书由汪葆濬(主編)、邵令嫻、朱明华和謝仁寿四人合作編写，張济新参加部分工作；书稿并承高华寿同志审閱，提出了一些宝贵的意見，謹在此致謝。因編者限于水平，同时由于这种性质参考书的編写仅系初步尝试，故錯誤及不妥之处在所难免，希讀者多提意見。

編者

目 录

序言	v
第一章 中和法滴定曲线	1
§ 1 在滴定曲线教学过程中发现的几个问题	1
§ 2 常用公式的不全面及寻求统一计算公式的途径	3
§ 3 强酸的滴定曲线公式	6
§ 4 一元弱酸的滴定曲线公式	7
§ 5 多元酸的滴定曲线公式	10
§ 6 混合酸的滴定曲线公式	13
§ 7 滴定过程中体积改变的校正	14
§ 8 统一公式的应用实例	16
第二章 酸碱指示剂	26
§ 9 酸碱指示剂变色理论	27
§ 10 影响酸碱指示剂变色范围的各种因素	33
§ 11 常用酸碱指示剂	37
§ 12 混合指示剂	39
§ 13 指示剂的选择及滴定误差	41
第三章 中和法的标准溶液、基准物和标定作用	46
§ 14 标准酸溶液的配制	46
§ 15 标定酸溶液用的基准物	48
§ 16 酸溶液的标定	53
§ 17 标准碱溶液的配制	58
§ 18 标定碱溶液用的基准物及标定作用	62
第四章 中和法应用	65
§ 19 酸及碱的测定	65
§ 20 弱酸盐及弱碱盐的测定	69
§ 21 酸碱滴定的特殊方法	74
附录一 常用酸碱指示剂的中英文名称及结构式对照表	80
附录二 容量分析中在温度改变时体积的校正	90

第一章 中和法滴定曲線

§ 1 在滴定曲線教學過程中發現的幾個問題

在學習中和法的滴定曲線時，曾經有人提出過下列四個問題。

1. 一般的分析化學教科書上規定，在繪制強鹼滴定弱酸或強酸滴定弱鹼的滴定曲線時，在等當點前各點 pH 值 是根據共同離子效應來計算的，等當點時的 pH 值是根據水解來計算的，等當點後的 pH 值則根據過量的強鹼或強酸來計算。那末，在等當點前後相差一兩滴滴定液時水解是肯定存在的，在那時究竟應該按水解來算呢，還是應該按共同離子效應來計算呢？

2. 關於多元酸滴定過程中各點 pH 值的計算，一般的分析化學教科書上的介紹是，在第一等當點之前按多元酸的第一級電離平衡來計算，即

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \quad (1)$$

式中 H_3A 代表一種三元酸，它的第一級電離產生 H^+ 離子和 H_2A^- 離子， K_1 為其第一級電離常數。在第一等當點時則根據 K_1 和 K_2 來計算，即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (2)$$

式中 K_2 為該酸的第二級電離常數。在第一等當點後則按該酸的第二級電離平衡來計算，即

$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{HA}^{2-}]} \quad (3)$$

在第二等當點時則根據 K_2 和 K_3 來計算，即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 K_3} \quad (4)$$

此后就按第三級电离平衡計算，依次类推。根据这个介紹，以 NaOH 滴定磷酸为例求得整个滴定过程中的数据如表 1 所示。

表 1. 根据一般的分析化学教科书中常用公式計算 NaOH

滴定磷酸的 pH 值变化数据

$$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$pK_1 = 2.12$$

$$K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$pK_2 = 7.21$$

$$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$$

$$pK_3 = 12.32$$

中和部分 %	剩余部分 %	計 算 公 式	pH 值
50	50	$[H^+] = K_1 \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}$	2.12
90	10		3.08
99	1		4.12
99.9	0.1		5.12
100	0	$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$	4.66(第一等当点)
0.1	99.9	$[H^+] = K_2 \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$	4.21
1	99		5.21
50	50		7.21
90	10		8.16
99	1		9.20
99.9	0.1		10.21
100	0	$[H^+] = \sqrt{K_2 K_3}$	9.77(第二等当点)
0.1	99.9	$[H^+] = K_3 \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$	9.32
1	99		10.32

从表 1 中 pH 值的变化可以很明显地看出，恰恰在各等当点之前的一点（即中和 99.9%）pH 值是太高，而在等当点后的一点（即第二个 H^+ 离子已被中和 0.1%）pH 值又是太低。其原因在哪里呢？

3. 是否有一公式能用来計算滴定过程中所有各点的 pH 值？

4. 一般的分析化学教科书上說：“ K_1 和 K_2 的比值大于 10^4 倍时，滴定曲綫上才能明显地看出在第一等当点时有一个 pH 突

跃。”有无具体事例能证明这一点呢？

本章拟用統一計算公式进行多元酸和混合酸滴定过程中各点 pH 值的計算，以解答上面提出的四个問題。

§2 常用公式的不全面及寻求統一計算公式的途徑

根据前节所述，用常用公式計算多元酸滴定过程中各点 pH 值时，出現等当点前后的 pH 值有不符合規律的現象。其原因在那里呢？主要是把多元酸的各級电离分割得太絕對化了，如果把多元酸电离过程中各級电离的交叉情况摸清楚，就不难找出上述不合理現象的根源。下面通过数学的推导，从磷酸的各級电离常数求出在不同酸度下磷酸存在形式的分配情况。

H_3PO_4 的各級电离常数为

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-2.12}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{-7.21}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-12.32}$$

在不同 pH 值下，磷酸存在形式的分配情况計算如下。

例如，計算 pH=3 时的分配情况。

$$\text{由 } K_1 \quad [\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1:7.6$$

$$\text{由 } K_2 \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-]:[\text{HPO}_4^{2-}] = 1:0.000062$$

$$\text{由 } K_3 \quad [\text{HPO}_4^{2-}]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1:5 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{H}_2\text{PO}_4^-]:[\text{HPO}_4^{2-}]:[\text{PO}_4^{3-}] \\ = 1:7.6:7.6 \times 0.000062:7.6 \times 0.000062 \times 5 \times 10^{-10} \\ = 11.6\%:88.4\%:0.006\%:0\% \end{aligned}$$

用类似方法計算其它各 pH 值时的分配情况。现将計算結果列于表 2。

表 2. 不同 pH 值下 H_3PO_4 存在形式的分配

分配 (%) pH 值	存 在 形 式	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
0		99.2	0.8		
1		93.0	7.0		
2		56.8	43.2		
3		11.6	88.4	0.006	
4		1.3	98.7	0.06	
4.66		0.29	99.42	0.29	
5		0.1	99.3	0.6	
6		0.01	94.2	5.8	
7		0.001	61.8	38.2	
8			13.89	86.10	0.01
9			1.60	98.35	0.05
9.77			0.28	99.42	0.28
10			0.2	99.3	0.5
11			0.02	95.2	4.8
12			0.001	66.7	33.3
13				16.6	83.4
14				2.0	98.0

从表 2 中可以看出, pH 值为 3 时, 磷酸已开始进行第二级电离。所以, 如果接近第一等当点之前不考虑 H_2PO_4^- 离子的电离, 会使计算所得的 pH 值偏高。同样可以看出在第一等当点之后仍然有磷酸的分子存在, 也就是说有部分 H_3PO_4 并未电离放出 H^+ 离子。如果这时不考虑 H_3PO_4 分子的存在, 就会使计算所得的 pH

值偏低。由此可知，表 1 中在等当点更前的一些数据和更后的一些数据，虽在数值上看不出有何反常现象，但严格地讲，它们并不是很正确的。磷酸的第二个等当点前后所得的不正常现象，也同样可以这样解释。总之，在滴定过程中情况是复杂的，尤其是对多元酸和混合酸的滴定过程来讲，决不能用一简单的、只顾及个别问题的公式来完满解决一切问题。

在此必须说明为什么在上面解释中没有提到水解的问题。主要是因为水解是电离的逆反应。例如， H_2PO_4^- 离子水解的产物为 H_3PO_4 ，即 H_2PO_4^- 离子的水解是 H_3PO_4 分子电离的逆反应



如果从水解的角度来考虑表 1 中 H_3PO_4 的第一等当点后 pH 值偏低的原因，则应解释为在计算中只考虑到等当点后 H_3PO_4 已全部变为 H_2PO_4^- 离子，而没有考虑到由于水解作用有部分 H_2PO_4^- 离子又回过来变为 H_3PO_4 及 OH^- 离子，因此实际上溶液的 pH 值比计算所得到的要高一些，即 pH 值不应偏低。本书从 H_3PO_4 的电离来解释，因为 H_3PO_4 没有全部电离成为 H_2PO_4^- 离子及 H^+ 离子，所以计算表 1 中各数据时的考虑是不够全面的。电离和水解既是一个事物的两个方面，那么当全面考虑了电离之后，就不需要再考虑水解问题了。

怎样入手来解决磷酸滴定过程的复杂问题呢？要解决这个问题还是应该从实际出发，首先要了解溶液中有哪些离子可能存在；其次要找出各离子间的相互关系，最好能找到整个滴定过程中的统一关系；最后把各离子的浓度关系调整一下，简化成为已知项和待测项。这样推导出的公式当然也能普遍适用于其它酸碱的滴定过程。

下面从最简单例子入手，逐步深入到复杂情况，根据上述原则

来推导有关的滴定曲綫的計算公式。

§3 强酸的滴定曲綫公式

在用强碱 NaOH 滴定强酸 HA 时, 整个滴定过程中, 在溶液里始終存在着下列四种离子: Na^+ , OH^- , H^+ , A^- (A^- 为酸根离子, 如 HCl 中的 Cl^- 离子或 H_2SO_4 中的 SO_4^{2-} 离子等)。因溶液为电中性, 故它們之間始終維持着下列的关系:

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

$$\text{即} \quad [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - [\text{H}^+] \quad (5)$$

即阳离子濃度的总和等于阴离子濃度的总和。虽然滴加进去的 NaOH 溶液中的 OH^- 离子要同酸溶液中的 H^+ 离子中和成水, 但是中和了的 H^+ 和 OH^- 的克离子濃度是相等的, 因此, 并不影响上述的平衡关系。

式中 $[\text{Na}^+]$ 与滴入标准溶液的量有关。假使标准溶液的加入量是以毫升数来表示, 則尚須表明加入标准溶液的濃度, 否則就不可能表明有多少滴定物加了进去。根据一般分析化学教科书的介紹, 曲綫的横坐标除用毫升数来表示外, 还可以用百分数来表示, 即以到达等当点作为 100%, 也就是到达等当点时溶液中的酸百分之一百被中和。用百分数表示的方法比較全面, 既有毫升数的含意又有濃度的含意。現以 q 代表被中和的酸的百分数。

为了簡化起见, 首先不考虑在滴定过程中溶液体积的改变, 后面将以专节来討論体积改变的校正問題。在等当点时 $q\% = 100\%$, 如不考虑体积的改变, 則溶液中 $[\text{Na}^+]$ 就等于被中和的酸的濃度。滴定达 50% 时, 溶液中 Na^+ 离子的濃度就是原来酸濃度的一半; 滴定达 10% 时, 溶液中 Na^+ 离子的濃度就是原来酸濃度的 10%。

$$\text{所以} \quad [\text{Na}^+] = \frac{q}{100} \times N$$

即
$$q = \frac{100}{N} [\text{Na}^+] \quad (6)$$

式中 N 为被滴定酸的当量浓度。如对强酸来讲

$$[\text{A}^-] = N \quad (7)$$

把式(5)和式(7)代入式(6), 则得

$$q = \frac{100}{N} ([\text{OH}^-] + N - [\text{H}^+]) \quad (8)$$

其中 $[\text{OH}^-]$ 或在等当点后的 $[\text{H}^+]$ 可从水的电离常数公式计算, 即

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

式(8)就是强碱滴定强酸的滴定曲线的统一公式。这一公式和我们平时常用的计算方法是符合的。因为式(8)中 $[\text{H}^+]$ 就是溶液中剩余酸的浓度, 而 $N - [\text{H}^+]$ 就是被中和了的酸的浓度, 在酸溶液中 $[\text{OH}^-]$ 可略而不计, 则 $\frac{N - [\text{H}^+]}{N} \times 100$ 就是我们平时计算被中和了的酸的百分数的算式。或把式(8)变为

$$\frac{q}{100} = \frac{N}{N} - \frac{[\text{H}^+]}{N} \quad ([\text{OH}^-] \text{ 已略去})$$

则
$$\frac{[\text{H}^+]}{N} = 1 - \frac{q}{100}$$

$$[\text{H}^+] = \left(1 - \frac{q}{100}\right) N$$

这就是我们平时从 q 计算 $[\text{H}^+]$ 的算式。

§ 4 一元弱酸的滴定曲线公式

在用 NaOH 滴定弱酸时式(5)还是适用的, 其中 A^- 是代表弱酸的电离部分的 A^- 离子, 它的浓度和弱酸本身的强弱程度以及滴定过程中溶液的酸度有关。因此, 一元弱酸滴定曲线的统一公式可用弱酸电离常数公式来推导。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K$$

亦即

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{N - [\text{A}^-]} = K$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K}{[\text{H}^+]} (N - [\text{A}^-])$$

設以 $V = \frac{1}{[\text{H}^+]}$ 代入上式, 則得

$$[\text{A}^-] = KV(N - [\text{A}^-]) = NKV - [\text{A}^-]KV$$

$$[\text{A}^-] + [\text{A}^-]KV = NKV$$

$$[\text{A}^-] = \frac{NKV}{1 + KV} \quad (9)$$

把式(5)和式(9)代入式(6), 則得

$$q = \frac{100}{N} \left([\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + N \frac{KV}{1 + KV} \right) \quad (10)$$

式(10)就是一元弱酸滴定曲綫的統一公式。此式适用于等当点之前, 等当点和等当点后的各点的計算。下面来詳細說明这个問題。

等当点前的計算 先把式(10)改写成下面的形式:

$$\frac{q}{100} N = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + N \frac{KV}{1 + KV} \quad (10a)$$

在等当点前, 溶液中的 A^- 离子的来源有二: 一部分 A^- 离子是由加入的 NaOH 所形成的, 加多少克分子 NaOH 就产生多少克分子的 NaA , 也就产生多少克离子的 A^- ; 另一部分 A^- 离子是由溶液中余留下来的 HA 电离所产生的, 它的濃度就和电离产生的 H^+ 离子濃度相等。因此, $[\text{A}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$, 即 $[\text{Na}^+] = [\text{A}^-] - [\text{H}^+]$, 再代入式(6)得

$$\frac{q}{100} N = [\text{A}^-] - [\text{H}^+]$$

把此式代入式(10a), 則得

$$[A^-] - [H^+] = [OH^-] - [H^+] + N \frac{KV}{1 + KV}$$

在等当点前溶液中 $[OH^-]$ 很小, 可以不計, 則得

$$[A^-] = N \frac{KV}{1 + KV}$$

此式与式(9)相同。按式(9)导出的公式逆推便得

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K$$

等当点时的計算 如把上式中 $[H^+]$ 項換以 $\frac{K_w}{[OH^-]}$, 即得

$$\frac{[A^-]}{[OH^-][HA]} = \frac{K}{K_w}$$

或

$$\frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K}$$

此即水解公式。

等当点后的計算 一般讲, $\frac{KV}{1 + KV}$ 接近于 1。如果弱酸的 K 为 10^{-5} , 被滴定到等当点时溶液中 NaA 的濃度假定为 $0.1M$, 則用水解公式可以算出溶液中的 $[OH^-] = 10^{-5}M$, $[H^+]$ 就等于 $10^{-9}M$, 故

$$\frac{KV}{1 + KV} = \frac{10^{-5} \times 10^9}{1 + 10^{-5} \times 10^9} = \frac{10^4}{1 + 10^4} \approx 1$$

如果 K 为 10^{-7} , 則溶液中的 $[OH^-] = 10^{-4}M$, $[H^+]$ 就等于 $10^{-10}M$, 此时 $\frac{KV}{1 + KV}$ 也接近于 1。这样, 式(10)就变成了滴定强酸的統一公式(8)。也就是等当点后各点的 pH 值只需根据过量的碱来进行計算, 这与一般分析化学教科书上所讲滴定曲线的計算完全符合。

从上面的推算可以說明两个問題: 其一, 統一公式是一个严格的計算公式, 因为溶液中可能存在的离子和可能发生的变化都归納在此公式中; 其二, 电离公式和水解公式是統一的。在計算滴定过程中各点 pH 值时, 等当点前附近的几点不論有无水解产生都

可以用电离公式来计算。就是在等当点也可用电离公式来计算,但如要用电离公式来计算,则需要知道 H₂A 的浓度;一般 H₂A 的浓度是不易知道的,所以也只能借水解公式来计算。

§ 5 多元酸的滴定曲线公式

多元酸在溶液中能电离成各级产物。如二元酸 H₂A, 就产生 H⁺、HA⁻ 和 A²⁻ 等离子。每产生 1 个 A²⁻ 离子,同时产生 2 个 H⁺ 离子,而每产生 1 个 HA⁻ 离子,同时产生 1 个 H⁺ 离子。因此,以 NaOH 滴定多元酸时,在溶液中正、负离子的浓度存在着下列的关系:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{即} \quad [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \quad (11)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

设以 m 表示多元酸在滴定前的克分子总浓度,即

$$m = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}],$$

$$\text{则} \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{m - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{2-}]} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (13)$$

$$\text{从式(12)} \quad \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = K_1 V = \frac{[\text{HA}^-]}{m - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{2-}]} \quad (14)$$

$$\text{从式(13)} \quad \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = K_2 V = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (15)$$

$$\text{从式(14)} \quad mK_1V - K_1V[\text{HA}^-] - K_1V[\text{A}^{2-}] = [\text{HA}^-] \quad (16)$$

$$\text{从式(15)} \quad K_2V[\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}] \quad (17)$$

将式(17)代入式(16)中的 [A²⁻] 项

$$mK_1V - K_1V[\text{HA}^-] - K_1K_2V^2[\text{HA}^-] = [\text{HA}^-]$$

$$\text{移項} \quad [\text{HA}^-] + K_1V[\text{HA}^-] + K_1K_2V^2[\text{HA}^-] = mK_1V$$

$$\text{化簡} \quad [\text{HA}^-] = \frac{mK_1V}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} \quad (18)$$

以式(18)代入式(17)中的 $[\text{HA}^-]$ 項

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{mK_1K_2V^2}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} \quad (19)$$

把式(18)和式(19)代入式(11)

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \frac{mK_1V}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} + \\ &\quad + \frac{2mK_1K_2V^2}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} = \\ &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + m \frac{K_1V + 2K_1K_2V^2}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} \end{aligned} \quad (20)$$

把式(20)代入式(6), 式(6)中 N 应換以 m , 得

$$q = \frac{100}{m} \left([\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + m \frac{K_1V + 2K_1K_2V^2}{1 + K_1V + K_1K_2V^2} \right) \quad (21)$$

參閱一元弱酸的算式(10)和二元酸的算式(21), 不难看出多元酸的算式应推出如下:

$$q = \frac{100}{m} \left([\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + m \frac{K_1V + 2K_1K_2V^2 + 3K_1K_2K_3V^3 \dots}{1 + K_1V + K_1K_2V^2 + K_1K_2K_3V^3 \dots} \right) \quad (22)$$

式中 m 是被滴定多元酸的克分子濃度。因此, $q\% = 100\%$ 时相当于滴定到达第一等当点, 而 $q\% = 200\%$ 时相当于第二等当点, 依次类推。

下面把多元酸公式的統一性作一分析。先将式(22)改写如下:

$$\frac{q}{100}m = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + m \frac{K_1V + 2K_1K_2V^2 + 3K_1K_2K_3V^3 \dots}{1 + K_1V + K_1K_2V^2 + K_1K_2K_3V^3 \dots}$$

在第一等当点之前, 由于 H^+ 离子濃度較高, V 的数值就很小。因此, $K_1K_2V^2$ 項和 $K_1K_2K_3V^3$ 項的数值相应之下比 K_1V 項