

马武权 编

酸碱滴定的新法处理



贵州人民出版社

酸碱滴定的新法处理

马武权 编

贵州人民出版社

责任编辑 唐光明

封面设计 金 珏

酸碱滴定的新法处理

马 武 权

贵州人民出版社出版

(贵阳市延安中路5号)

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行

787×1092毫米 32开本 5.375印张 112千字

1985年9月第1版 1985年9月第1次印刷

印数1—2,210

书号13115·65 定价0.90元

前 言

近几年来，我们在酸碱平衡的处理和酸碱滴定法的教学过程中，用质子理论代替了过去传统的电离理论，把酸碱离解平衡与酸碱形成平衡相互联系起来，把 A. Ringbom 用于处理络合平衡和络合滴定法的理论应用于处理酸碱平衡和酸碱滴定法，把酸碱中和法改为酸碱络合法。这样处理加强了分析化学基本内容的相互连贯性，同时也加强了酸碱理论的系统性和准确性，特别是用副反应系数的理论来处理各种复杂的酸碱体系，如多元酸碱或混合酸碱以及两性物的酸碱平衡和滴定方法，收到了良好的效果。它定量地而不是定性地解决了许多过去难于解决的问题，同时用副反应系数可以把酸碱、络合、沉淀和氧化还原四大平衡有机地联系起来。

通过几年的教学实践，证明我们的探索对深入理解和处理溶液中的化学平衡是有帮助的。

本书内容分为两部分：前一部分为酸碱平衡的处理；后一部分为酸碱滴定法。本书可作大专院校师生的教学参考书，也可供有关科研人员学习参考。

在写作过程中，姚倓同志对本书提出了许多宝贵意见，马安仁、黎正夫同志详细审阅了手稿，在此，作者一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬祈读者批评指正。

编 者

1985年6月

目 录

第一章 酸碱平衡的处理	(1)
第一节 活度、活度系数和平衡常数	(1)
第二节 酸碱质子理论	(6)
第三节 酸碱平衡中有关浓度的处理	(18)
第四节 酸碱水溶液中的酸度计算	(48)
第五节 水溶液中各酸碱物种的平衡浓度计算	(83)
第二章 酸碱滴定法	(87)
第一节 酸碱指示剂	(87)
第二节 酸碱的离解常数和形成常数之间的关系	(97)
第三节 副反应系数和条件形成常数	(103)
第四节 酸碱滴定过程中的pH变化规律及滴定 终点的确定	(106)
第五节 终点误差	(114)
第六节 终点误差公式的应用	(138)
第七节 用酸碱滴定法测定酸碱物质含量的方法设计	(151)
附录 I 水溶液中离子的有效半径 $\bar{a}$ 值 ($\text{\AA}$) ..	(154)
附录 II 水溶液中的离子活度系数(25℃)	(156)
附录 III 相对误差对照表	(157)

附录Ⅳ	ΔpH 、TE%、 $CK'_{\text{形}}$ 相互关系值表		(158)
附录Ⅴ	ΔpH 与 $(10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}})$ 的换算表		(160)
附录Ⅵ	弱酸在水中的离解常数 (25°C)		(161)
附录Ⅶ	弱碱在水中的离解常数 (25°C)		(164)
参考文献			(165)

第一章 酸碱平衡的处理

酸碱反应和酸碱平衡不仅是酸碱滴定法的基础，而且在整个分析化学中都有着极为重要的地位，因为各种反应，如沉淀反应、络合反应、氧化还原反应和相应的各种平衡以及分析方法都不同程度地受着酸度的影响和控制。这是由于分析化学中所用到的绝大部分试剂都是一些弱酸和弱碱，而这些弱酸弱碱能够参加反应的有效浓度受着酸度的控制（酸效应影响）。因此，酸度影响着试剂的反应能力，影响着各种化学反应进行的完全程度，影响着溶液中各种平衡的移动。酸度的影响是普遍的，有时还是巨大的，所以酸碱反应和酸碱平衡的处理是分析化学中极为重要的基本内容之一。

第一节 活度、活度系数和平衡常数

一、离子的活度和活度系数

为了严格处理化学平衡中的有关问题，必须引入活度概念。

在理想溶液中，各组分（或物种）相互不影响，即它们之间互无作用力。溶液中的各组分的有效浓度（即在化学反应中实际起作用的浓度），只决定于溶液中单位体积内（或单位重量溶剂中）含有的粒子数量，即组分的有效浓度等于组

分的真实浓度。

在电解质溶液中存在着离子，由于离子与离子之间，以及离子与溶剂之间相互作用（包括静电作用和配位键的生成等），从而使它的性质偏离理想溶液，即组分的有效浓度不等于组分的真实浓度。

实验表明：对于许多化学反应，如果以有关物质的真实浓度代入质量作用定律的基本公式进行计算，所得结果与实验结果有偏差，因此需要引入活度的概念。我们把离子在化学反应中起作用的有效浓度称为活度。如果以 c 代表离子的重量摩尔浓度 (m)， a 代表其活度，它们之间的关系为

$$a = fc$$

f 称为活度系数，它定量地描述了实际溶液与理想溶液之间偏差的大小。对于浓度极稀的电解质溶液，离子之间的距离很大，离子之间相互作用力小到可以忽略不计，这时活度系数可视为 1，则

$$a = c$$

对于高浓度的电解质溶液中离子的活度系数，由于情况太复杂，目前还没有较好的定量公式来计算。现仅限于小于 $0.1m$ 稀溶液中的离子活度系数，可以由德拜-尤格尔公式得出较好的结果：

$$-\log f_{\pm} = 0.512Z^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \right]$$

式中 f 为活度系数； Z 为离子的电荷数； B 为常数， 25°C 时为 0.328； a 为离子体积参数，约等于水化离子的有效半径，以 $\text{\AA}$ (10^{-10} 米) 计； I 为溶液中离子的强度。各离子的 a 值可

由附录 I 中查得。

其中“离子强度”的定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$$

式中 c_i 、 Z_i 分别为溶液中 i 种离子的浓度 (m) 和电荷数。

在分析化学中, 因浓度一般较稀, 此时重量摩尔浓度 (m) 近似等于体积摩尔浓度 (M), 在有关计算中, 直接以 M 代替 m 。

在稀溶液中, 当 $I < 0.01$ 时, 不需要考虑离子的大小, 活度系数可按德拜-尤格尔极限公式计算:

$$-\log f_{\pm} = 0.5 Z^2 \sqrt{I}$$

离子的活度系数的求法是: 首先算出溶液中的真实离子浓度, 然后根据计算离子强度公式求出溶液中的离子强度 I , 再从附录 I 中查出离子的 a 值, 最后根据德拜-尤格尔公式计算出离子的活度系数 f , 或者由附录 II 中直接查出。有些离子的 a 值没有求得, 这时可根据其电荷按经验的平均值计算:

离子价数	1	2	3	4
------	---	---	---	---

平均 a 值	4	5	5	6
----------	---	---	---	---

下举二实例说明如何计算离子的活度的方法。

〔例 1〕 计算 $0.10M \text{HNO}_3$ 溶液中 H^+ 的活度。

$$\begin{aligned} \text{解, } I &= \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{H}^+] Z_{\text{H}^+}^2 + [\text{NO}_3^-] Z_{\text{NO}_3^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} \times 0.10 \times 1^2 + \frac{1}{2} \times 0.10 \times 1^2 = 0.10 \end{aligned}$$

由附录 I 查得 H^+ 的 $\bar{a}$ 为 9，又由附录 II 查得 $\bar{a}$ 为 9， I 为 0.10 时 $f_{H^+} = 0.83$ 。

H^+ 的活度为：

$$\begin{aligned} a_{H^+} &= f_{H^+}[H^+] = 0.83 \times 0.10M \\ &= 0.083M \end{aligned}$$

〔例 2〕 计算 $0.050M AlCl_3$ 溶液中 Cl^- 和 Al^{3+} 的活度。

$$\begin{aligned} \text{解 } I &= \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.050 \times 3^2 + 3 \times 0.050 \times 1^2) \\ &= 0.30 \end{aligned}$$

已知 Cl^- 的 $\bar{a} = 3$ ， $B = 0.328$ ，由德拜-尤格尔公式计算 f_{Cl^-} ：

$$\begin{aligned} -\log f_{Cl^-} &= 0.512 \times 1^2 \left[\frac{\sqrt{0.30}}{1 + 0.328 \times 3 \times \sqrt{0.30}} \right] \\ &= 0.182 \\ f_{Cl^-} &= 0.66 \end{aligned}$$

$$\text{故 } a_{Cl^-} = 0.66 \times 3 \times 0.050M = 0.099M$$

对于 Al^{3+} ， $\bar{a} = 9$ ，故

$$\begin{aligned} -\log f_{Al^{3+}} &= 0.512 \times 3^2 \left[\frac{\sqrt{0.30}}{1 + 0.328 \times 9 \times \sqrt{0.30}} \right] \\ &= 0.964 \\ f_{Al^{3+}} &= 0.11 \end{aligned}$$

$$\text{故 } a_{Al^{3+}} = 0.11 \times 0.050M$$

$$= 0.0055M$$

根据德拜-尤格尔电解质理论,对于中性分子,在各种离子强度的溶液中,对其有效浓度影响不大,通常都把它的活度系数视为 1。

需要说明的是:在分析化学中,由于通常所遇到的溶液一般浓度较稀,在一般精确度要求不太高的情况下,溶液中的平衡处理一般可不考虑浓度与活度的差别;只有在精确度要求高的某些平衡的处理,如标准缓冲溶液的 pH 计算,才需要引入活度系数进行计算。

二、活度常数、浓度常数及混合常数

1. 活度常数

如溶液中有下列化学平衡:



若反应物及生成物均以活度表示,根据平衡原理得到:

$$K^{\circ} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

式中 K° 称为活度常数,又叫热力学常数,它只与温度有关,而与溶液中的离子强度和组分的浓度无关。

2. 浓度常数

在分析化学中,处理溶液中有关平衡时,由于溶液浓度较稀,常以浓度代替活度。如弱酸 HB 在水中的离解:



若以浓度表示,则

$$K_s = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]}$$

式中 K_a 称为酸的离解平衡浓度常数。

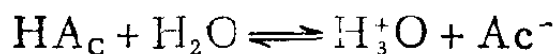
K° 与 K 之间的关系可由 $a = fc$ 关系式导出，例如上述式中：

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{a_{H_3O^+} a_{B^-}}{a_{HB}} = \frac{f_{H^+} [H^+] f_{B^-} [B^-]}{f_{HB} [HB]} \\ &= \frac{[H^+] [B^-]}{[HB]} \cdot \frac{f_{H^+} f_{B^-}}{f_{HB}} \\ &= K_a f_{H^+} f_{B^-} \quad (\text{因 } f_{HB} = 1) \end{aligned}$$

可见浓度常数不仅与温度有关，而且还与溶液中的离子强度有关，只有当温度和离子强度一定时，浓度常数才是一定的。

3. 混合常数

在实际工作中，由于 H^+ 和 OH^- 的活度很容易测得（用 pH 计），所以在分析化学中常把 H^+ 或 OH^- 以活度表示，其它有关组分用浓度表示，这样的常数称为混合常数。例如：



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

K_a^M 称为混合常数，在温度和离子强度一定时， K_a^M 才为常数。

第二节 酸碱质子理论

酸碱理论经历了一系列的发展过程，过去国内外的许多

著作均用阿仑尼乌斯的电离理论来处理酸碱平衡。它规定：凡是在水溶液中能够电离出氢离子（实际上是水化氢离子）的物质叫酸，能够电离出氢氧离子（实际上是水化氢氧离子）的物质叫碱。虽然电离理论在处理水溶液中的酸碱平衡方面得到某些较好的结果，但是它遇到了不少问题，例如非水体系、有机物酸碱中的酸碱反应、两性或混合酸碱溶液中的复杂酸碱平衡以及气体的酸碱反应等都是难于处理的。

酸碱质子理论能够克服电离理论的上述缺点，不仅适用于水溶液，也适用于非水溶液，扩大了酸碱范围，同时由于质子理论是统一在得失质子的基础上，不仅严谨，而且简洁规范，所以目前国内外分析化学都普遍用质子理论来处理各种酸碱平衡。

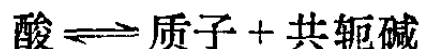
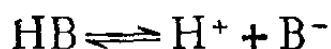
下面从五个方面来介绍质子理论。

一、酸碱反应

酸碱质子理论是1923年首先由布朗斯特(Bronsted)和劳莱(Lowry)提出。根据酸碱质子理论，凡是在一定反应中能够给出质子(H^+)的物质就是酸；凡是在一定反应中能够接受质子的物质就是碱。酸碱反应的实质就是物质之间质子迁移的过程。

当一种酸(HB)失去质子后即成为碱(B^-)，该碱(B^-)称为该酸(HB)的共轭碱；而碱(B^-)获得质子后就成为酸，即该碱的共轭酸(HB)，水溶液中 OH^- 离子能够接受质子，所以是一种碱，但不是碱的唯一标志。

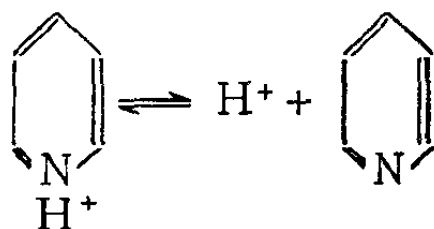
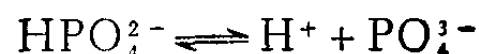
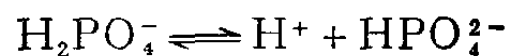
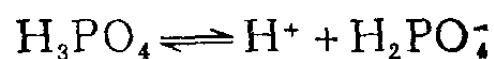
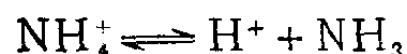
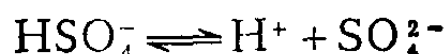
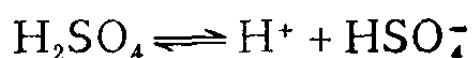
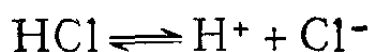
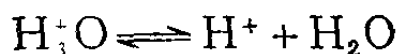
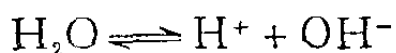
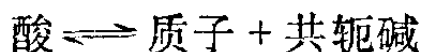
由得失质子而发生共轭关系的一对酸碱，称为共轭酸碱对，可用下式表示：

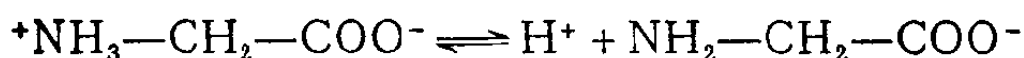
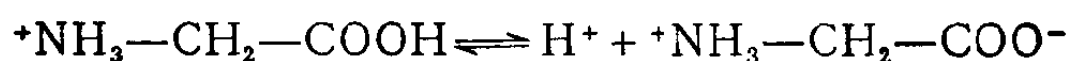


上式称为酸碱半反应，与氧化还原半反应类似。

酸和它的共轭碱之间相差一个质子。酸和它的共轭碱或者碱与它的共轭酸不是孤立的，而是统一在对质子的关系上。共轭酸碱是一对矛盾的两个不同方面，它们是相对的，HB 是酸是相对 B^- 而言， B^- 是碱是相对 HB 而言，各以对方作为自己存在的条件。没有碱就无所谓共轭酸，同样无酸就没有所谓共轭碱。一旦发生了质子转移以后，就各自向自己的反面转化，酸就变成了它的共轭碱，碱就变成了它的共轭酸。这些就是共轭酸碱的对立统一关系。

请看下面一些共轭酸碱对：





从上可见： H_2PO_4^- 相对于 H_3PO_4 来说是碱，而相对 HPO_4^{2-} 来说却是酸了。 H_2O 相对 H_3O^+ 来说是碱，而相对 OH^- 来说却是酸了。同时看出：无论作为酸还是碱都有可能是中性分子、阳离子或阴离子。对于酸来说，越容易给出质子，其酸性就越强，那么它的共轭碱就必然不容易接受质子，其碱性就必然弱；同样，对于碱来说，如果容易接受质子，其碱性就强，那么它的共轭酸就必然不容易失去质子，其酸性必然就弱。总之，共轭酸碱对的酸碱性总是一强一弱。

游离的质子不能显著存在，近来有实验证明， H^+ 在水中只有极少数是没有水化的。水化质子的结构表示如下图。

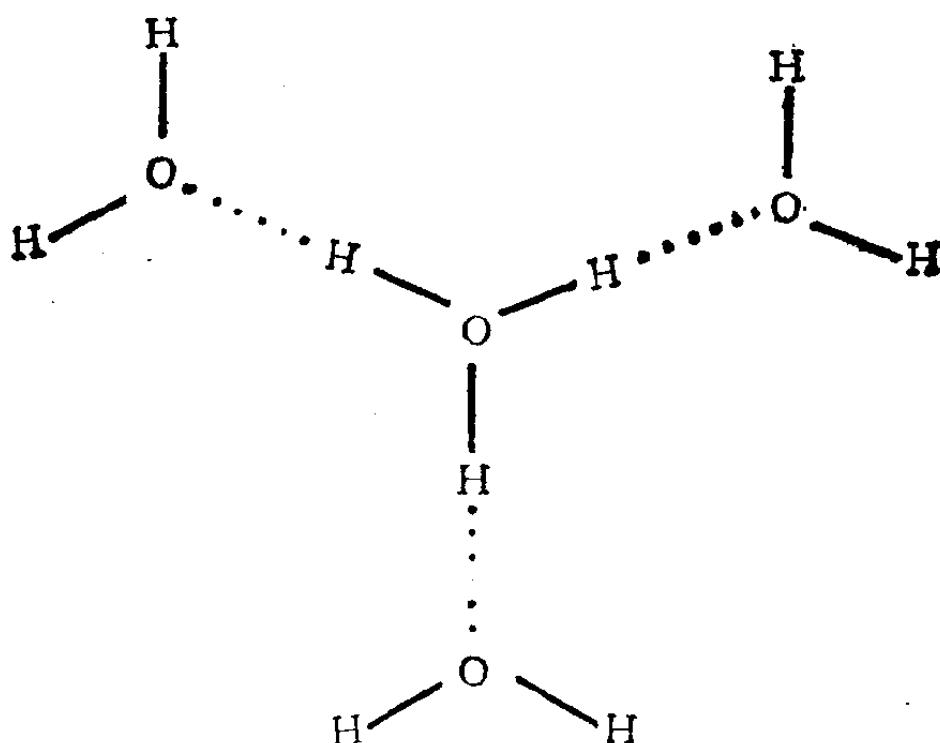
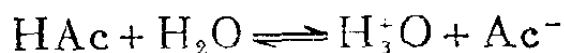
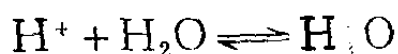


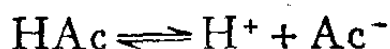
图1 水化质子结构示意图

水化的 H^+ 是一个质子和四个水分子相结合的四面体构型。首先是 H^+ 和一个 H_2O 中的氧以共价键结合，然后 H_3O^+ 的三个氢又以氢键（虚线）与三个 H_2O 相连接，形成 H_3O^+ 的水化氢离子。最近又有实验证明，质子在四个水分子之间以极大的频率交替着，但在某一瞬时，质子与一个水分子结合比其它三个更牢固。平时用 H_3O^+ 作为水化氢离子的化学符号，有时简写为 H^+ 。由此看出，酸的离解需要有接受质子的物质存在。酸在水中， H_2O 作为质子的接受者，无质子接受者就无法实现酸的离解^①。就是说，酸碱反应是两对共轭酸碱对共同作用的结果。

例如，HAc在水中的离解：



上述 $HAc-Ac^-$ 与 $H_3O^+-H_2O$ 是两对共轭酸碱对。上面的酸碱反应是由于两对共轭酸碱对相互争夺质子的结果。上面 HAc 与 H_2O 之间发生的质子转移的化学反应式，有时把它简化为：



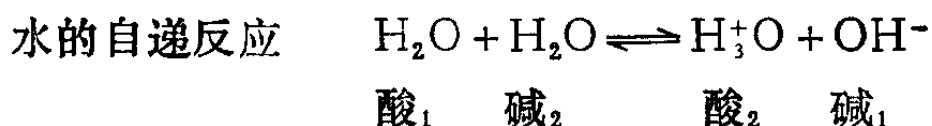
但需注意：上式也代表 $HAc-Ac^-$ 共轭酸碱对的半反应，两者各代表的意义是不同的。单一的半反应是不能单独存在的。

①从酸碱质子理论看来，酸碱在水中的离解其实就是它们与水分子之间的酸碱反应。但一般仍称离解，又称电离。

二、溶剂的质子自递反应

多数的溶剂自身之间能够发生一定的质子转移，产生微弱的离解，这种同种物质之间质子转移作用，称为质子自递反应。

根据酸碱质子理论，这种溶剂既是酸又是碱，即是酸碱两性物质。以水为例，一个水分子从另一个水分子中夺取质子形成 H_3O^+ ，而失去质子的水分子便成为 OH^- 。用下面反应式说明：



可以看出： $\text{H}_2\text{O}—\text{OH}^-$ 是一对共轭酸碱对， $\text{H}_3\text{O}^+—\text{H}_2\text{O}$ 是另一对共轭酸碱对。

反应的平衡常数称为水的质子自递反应常数，又叫水的离子积。

$$K_w^\circ = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

因 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ，上式简写成：

$$K_w^\circ = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

通常以浓度常数表示：

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

在 25°C 时， $K_w^\circ = 1.00 \times 10^{-14}$ 。

除此之外，其它一些溶剂也具有这种性质。例如：