

酸碱平衡的处理

——代数法与对数浓度图解法

彭崇慧 编著

北京大学出版社

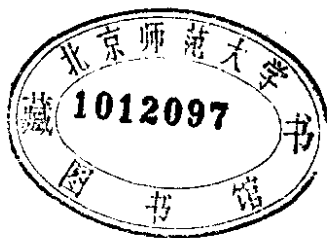
Ty1/166/13

酸碱平衡的处理

—代数法与对数浓度图解法

(修订本)

彭崇慧 编著



北京大学出版社

酸碱平衡的处理
——代数法与对数浓度图解法

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行
北京大学印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 4.5 印张 85 千字

1980 年 11 月第一版 1982 年 4 月第二版

1982 年 4 月第二次印刷 印数：10001—45000册

统一书号：13209·12 定价：0.50元

前 言

在近两年来的教学实践中，我们把质子条件及对数浓度图解法，部分地应用于处理酸碱平衡与滴定中的一些问题。这对理解化学平衡很有帮助，引起了校内外同志们的兴趣，促使作者编成此书，作为教学参考资料。

本书的编写工作得到了张锡瑜教授的指导。童沈阳、常文保、李克安、岳素兰、廖一平等同志曾给予协助。在此，一并表示感谢。

本书内容分为三部分：介绍质子条件与对数浓度图，计算各类酸碱溶液的 pH 值；计算各类酸碱滴定的终点误差。

由于本人水平有限，书中错误与不妥之处一定不少，恳请读者批评指正。

编 者

1980年2月

本书再版时增加了由对数图作出滴定曲线和将酸碱对数图与沉淀（或络合物）对数图联用两部分内容，并对第一版的第三部分作了较多的补充，加强了酸碱滴定的份量。

1982年1月

在学习酸碱平衡与酸碱滴定时，以下几个问题是很重要的：了解酸度对弱酸、弱碱存在形式的影响；掌握各类酸碱溶液 pH 的计算方法；了解各类酸碱滴定过程中 pH 变化情况及突跃大小，并能判定哪些酸、碱能用中和法准确测定；会计算各类酸碱滴定的终点误差。酸度是分析测定中最重要的条件，了解酸度对沉淀、络合物形成等的影响，并根据分析需要选择合适的 pH 范围也是很重要的分析课题。

全书分为五个部分：

一、酸碱溶液的质子条件与对数浓度图 质子条件反映了酸碱反应中精确的数量关系，对数浓度图直观地表现了酸碱平衡关系。这两部分是全书的基础。

二、各类酸碱溶液 pH 的计算 本书处理的方法是从严格的质子条件出发，分别用代数法和对数图解法求解。

三、终点误差 利用对数图导出了终点误差公式与误差图。分别利用代数法和误差公式（或图）计算各类酸碱滴定的终点误差；计算滴定突跃；得出各类酸、碱准确滴定应具备的条件。

四、酸碱对数图与滴定曲线 介绍由各类酸、碱对数浓度图作出滴定曲线的方法，着重讨论滴定突跃的大小与反应完全度的关系。

五、沉淀、络合物-酸碱对数浓度图联用 由联用图得出沉淀与络合物形成的最佳 pH 范围。

目 录

一、酸碱溶液的质子条件与对数浓度图	(1)
1-1 酸碱溶液的质子条件	(1)
1-2 对数浓度图	(3)
二、酸碱溶液 pH 的计算	(9)
2-1 一元弱酸、弱碱溶液 pH 的计算	(9)
2-2 多元酸及酸式盐溶液 pH 的计算	(24)
2-3 混合酸及其分步滴定等当点 pH 的计算	(41)
2-4 弱酸弱碱盐溶液 pH 的计算	(45)
2-5 强酸、强碱溶液 pH 的计算	(53)
2-6 弱酸及其共轭碱溶液 pH 的计算	(54)
2-7 弱酸与强酸或弱碱与强碱混合液 pH 的计算	(59)
三、终点误差	(64)
3-1 代数法计算终点误差	(64)
1. 强酸 (或强碱) 的滴定	(64)
2. 一元弱酸 (或弱碱) 的滴定	(67)
3. 多元酸的分步滴定	(72)
4. 混合酸的分步滴定	(77)
3-2 由误差公式或误差图求终点误差	(79)
1. 误差公式的导出和误差图的绘制	(79)
2. 各类酸碱滴定反应的 K_t 及 $C_{eq}K_t$ 值	(84)
3. 从误差公式或误差图判断酸碱滴定的可能性	(89)
4. 由误差公式或误差图求终点误差	(99)

四、酸碱对数浓度图与滴定曲线 (108)

4-1 强碱滴定强酸 (108)

4-2 强碱滴定弱酸 (111)

4-3 多元酸(碱)的滴定 (115)

4-4 混合酸(或混合碱)的滴定 (117)

五、沉淀、络合物-酸碱对数浓度图联用:

沉淀与络合物形成条件的选择 (121)

5-1 沉淀-酸碱对数浓度图联用 (121)

5-2 络合物-酸碱对数浓度图联用 (125)

附录 指数加法表与减法表 (130)

参考书 (133)

一、酸碱溶液的质子条件 与对数浓度图

1-1 酸碱溶液的质子条件

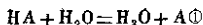
按 Brönsted 质子理论, 给出质子的是酸, 得到质子的
是碱。酸碱反应的实质是质子的转移, 其得失质子数必相等,
这种数量关系称为**质子条件** (或称**质子平衡**)。质子条件可以
根据溶液的电荷平衡与物料平衡关系导出, 也可以由溶液中
得失质子关系直接写出。^[1]在这节里介绍后一种方法。对数
浓度图是质子条件的直接体现, 在讨论终点误差一节将介绍
直接由对数浓度图写出质子条件。

质子条件既是反映质子转移的数量关系, 显然要写出质
子条件就必须选一些物质作参考, 以它为水准来考虑质子的
得失, 这个参考水准称为**零水准**。为便于计算, 选择溶液中
大量存在的并参与质子转移的物质为零水准, 然后根据质子
转移关系写出质子条件。下面介绍一些酸碱溶液的质子条
件。

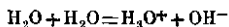
1. 弱酸(HA)溶液的质子条件

弱酸 (HA) 溶液中, 大量存在并参与质子转移的物质
是 HA 和 H_2O , 它们之间的质子转移情况分析如下。

弱酸 HA 与 H_2O 分子之间有质子转移:



H_2O 是两性溶剂, H_2O 分子间有质子转移:



质子得失数必相等, 于是得到:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

(得质子产物) (失质子产物)

这就是弱酸 (HA) 溶液的质子条件。

因此, 酸碱溶液的质子条件可以很方便地写出。其方法是: 首先选好零水准物质 (选大量存在并参与质子转移的物质), 然后将它们所有能得到质子后的产物写在左端, 所有能失去质子后的产物写到右端, 再加上等号即得。在处理多元酸时要注意平衡浓度前的系数 (见本节 3)。为简化起见, 以下 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 都写作 $[\text{H}^+]$ 。

2. 弱碱 (A) 溶液的质子条件

选 A、 H_2O 为零水准, 将得质子后产物及失质子后产物各写一端, 加上等号即得到:

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

式中 $[\text{H}^+]$ 是 H_2O 得质子后产物的浓度, $[\text{HA}]$ 是 A 得质子后产物的浓度, $[\text{OH}^-]$ 则是 H_2O 失去质子后产物的浓度。

3. 多元酸溶液的质子条件 (以 H_2A 为例)

(1) 多元弱酸 (H_2A) 溶液的质子条件

① 弱酸可能是中性分子 (如 HAc), 也可能是正离子 (如 NH_4^+), 也可能是负离子 (如 HSO_4^-)。其共轭碱也是这样。因此均不写电荷, 而以 HA 表示弱酸, A 表示其共轭碱。

选 H_2A 和 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

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

式中 $[\text{H}^+]$ 是 H_2O 得质子产物的浓度, 因 H_2A 在水溶液中不会得到质子, 故只此一项。 $[\text{HA}^-]$ 是 H_2A 失去一个质子的产物的浓度, $[\text{A}^{2-}]$ 则是 H_2A 失去两个质子的产物的浓度。在质子条件式中, 各项浓度都是摩尔浓度, 按得失质子数必相等的原则, $[\text{A}^{2-}]$ 必乘以 2。

(2) 酸式盐 (NaHA) ①溶液的质子条件

选 HA^- 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

(3) 多元碱 (Na_2A) 溶液的质子条件

选 A^{2-} 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] \quad (5)$$

(4) 弱酸弱碱盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{A}]$ 溶液的质子条件

选 A^{2-} 、 NH_4^+ 、 H_2O 为零水准, 其质子条件是:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

至于混合溶液 (如混合酸、弱酸与其共轭碱, 弱酸与强酸等) 的质子条件, 将在第二节计算相应溶液的 pH 值时介绍。

1-2 对数浓度图^[2]

顾名思义, 这种图是将物质的浓度以对数形式表示出

① 按质子理论, NaHA 既是酸 (能失去质子) 又是碱 (能得到质子), 它是两性物质。为了与我们所熟悉的分类相对应, 本书中各类化合物还是采用传统的说法, NaHA 称为酸式盐, 其他如 NH_4Ac 称为弱酸弱碱盐等。

来。它表示在酸、碱的分析浓度和离子强度不变的条件下，溶液中酸碱各种形式浓度的对数值随 pH 变化情况。

以 0.1 M HAc 为例，图 1 即是它的对数浓度图。

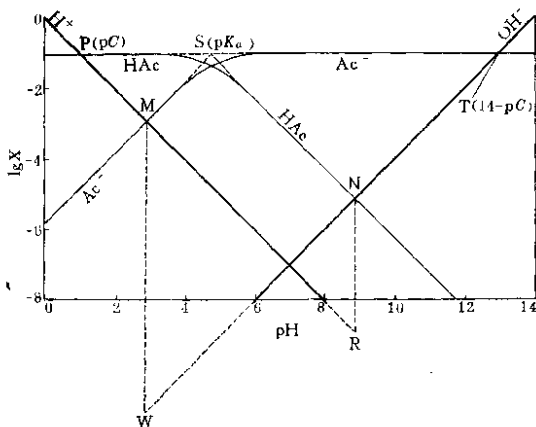


图1 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 共轭酸碱偶的 $\lg X$ -pH 图 ($C=0.1 \text{ M}$, $\text{p}K_a=4.74$)

图中横坐标表示 pH 值，取 0 至 14 单位。纵坐标表示 $\lg X$ ， X 代表溶液中参与质子平衡的各种质点的浓度。在 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 水溶液中存在的这类质点有 HAc 、 Ac^- 、 H^+ 、 OH^- ，则此图表示出 $\lg[\text{HAc}]$ 、 $\lg[\text{Ac}^-]$ 、 $\lg[\text{H}^+]$ 、 $\lg[\text{OH}^-]$ 随 pH 变化的情况。在实际分析中，酸碱的分析浓度 C 常小于 1 M ，故各组分的 $\lg X$ 皆为负值，一般纵坐标取 0 至 -8 即可。

下面分别讨论 $\lg[\text{H}^+]$ 、 $\lg[\text{OH}^-]$ 、 $\lg[\text{HAc}]$ 、 $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 的关系。

1. $\lg[\text{H}^+]$ 、 $\lg[\text{OH}^-]$ 与 pH 的关系：

$\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$, 故 $\lg[\text{H}^+]$ 与 pH 成斜率为 -1 的直线关系。

$\lg[\text{OH}^-] = -\text{pOH} = \text{pH} - 14$, 故 $\lg[\text{OH}^-]$ 与 pH 成斜率为 $+1$ 的直线关系。

2. $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 的关系:

根据平衡关系

$$[\text{Ac}^-] = C a_{\text{Ac}^-} = \frac{CK_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

当 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 时,

$$[\text{Ac}^-] \approx \frac{CK_a}{[\text{H}^+]}$$

$$\lg[\text{Ac}^-] = \lg C - \text{p}K_a + \text{pH} = -5.74 + \text{pH}$$

即在 $\text{pH} < \text{p}K_a$ 区域, $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 成斜率为 $+1$ 的直线关系。当 $[\text{H}^+] \ll K_a$ 时,

$$[\text{Ac}^-] \approx C$$

$$\lg[\text{Ac}^-] = \lg C = -1$$

即在 $\text{pH} > \text{p}K_a$ 区域, $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 成斜率为零的直线关系。即为 $\lg[\text{Ac}^-] = -1$ 的水平线。

当 $[\text{H}^+] = K_a$ 时,

$$[\text{Ac}^-] = \frac{C}{2}$$

$$\lg[\text{Ac}^-] = \lg C - 0.3 = -1 - 0.3 = -1.3$$

故 $\lg[\text{Ac}^-]$ 通过 $(\text{p}K_a, \lg C - 0.3)$ 点即 $(4.74, -1.3)$ 点。

3. $\lg[\text{HAc}]$ 与 pH 的关系:

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} = \frac{C[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

当 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 时, $[\text{HAc}] \approx C$

$$\lg[\text{HAc}] = \lg C = -1$$

即在 $\text{pH} < \text{p}K_a$ 的区域, 为 $\lg[\text{HAc}] = -1$ 的水平线。

当 $[\text{H}^+] \ll K_a$ 时,

$$[\text{HAc}] = \frac{C[\text{H}^+]}{K_a}$$

$$\lg[\text{HAc}] = \lg C + \text{p}K_a - \text{pH} = 3.74 - \text{pH}$$

即在 $\text{pH} > \text{p}K_a$ 的区域, $\lg[\text{HAc}]$ 与 pH 成斜率为 -1 的直线关系。当 $[\text{H}^+] = K_a$ 时,

$$[\text{HAc}] = \frac{C}{2}$$

故 $\lg[\text{HAc}]$ 也通过 $(4.74, -1.3)$ 点, 此点为两线交点, 此时:

$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = \frac{C}{2}$$

若当 $[\text{HAc}] = 10[\text{Ac}^-]$ 时, 略去 $[\text{Ac}^-]$ 。当 $[\text{Ac}^-] = 10[\text{HAc}]$ 时, 略去 $[\text{HAc}]$ 。则在

$$\text{pH} < \text{p}K_a - 1, \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

范围, $\lg[\text{HAc}]$ 、 $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 成直线关系。而仅在

$$\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$$

范围内, $\lg[\text{HAc}]$ 、 $\lg[\text{Ac}^-]$ 与 pH 成曲线关系。这些直线构成的几何关系给对数浓度作图与应用带来很大方便。

图中 P 点是 $\lg[\text{H}^+]$ 与 $\lg C$ 线交点, 其横坐标为 $\text{p}C$ 。T 点是 $\lg[\text{OH}^-]$ 与 $\lg C$ 交点, 其横坐标为 $(14 - \text{p}C)$, S 点称体系点, 其坐标为 $(\text{p}K_a, \lg C)$, 虽然 $\lg[\text{HAc}]$ 与 $\lg[\text{Ac}^-]$ 两条

线均不通过它，但不难看出，斜率为+1、0、-1的三条直线延伸后相交于此点。因此，有了它作图就很方便。

综上所述，对数浓度图作法如下：

(1) 取普通坐标纸，横坐标 pH 取 0 至 14 单位，纵坐标 $\lg X$ 取 0 至 -8 单位，横坐标与纵坐标的分度大小一致。便于作图及应用。

(2) 作 $\lg[H^+]$ 和 $\lg[OH^-]$ 线：通过 (0, 0)、(8, -8) 作 $\lg[H^+]$ 直线，通过 (6, -8)、(14, 0) 作出 $\lg[OH^-]$ 直线，两线必相交于 (7, -7) 点（显然对任何体系这两条直线均是相同的）。

(3) 根据酸碱的分析浓度 C 画出 $\lg C$ 水平线，并在水平线上标出横坐标为 pK_a 点，即 S 点，通过 S 点向两边分别作出斜率为 ± 1 两条直线。

(4) 在 $pH = pK_a \pm 1$ 区域作出两条曲线，在 S 点向下 0.3 单位处为两曲线交点。交点坐标为 $(pK_a, \lg \frac{C}{2})$ 。为使曲线画得更准，在 $pH = pK_a \pm 0.5$ 处，曲线低于水平线 0.12 单位（为什么？自己推导一下），分别联结三点成两圆滑曲线。

(5) 最后标出各线代表什么，从而看出溶液中每种形式浓度的走向。

这样，一元弱酸（碱）溶液对数浓度图就完成了。

对数浓度图清楚地表明了酸度对弱酸（碱）存在形式的影响。

当酸度较高时，即 $pH < pK_a - 1$ ，HAc 是主要存在形式，其浓度基本不随酸度而改变， $\lg[HAc] \simeq \lg C$ 。而 $[Ac^-]$ 则很低，并随酸度改变较大，pH 增加一个单位， $[Ac^-]$ 增

加10倍。

在 $\text{pH}=\text{p}K_a \pm 1$ 区域, $\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$ 值在 $\frac{1}{10}$ 至 $\frac{10}{1}$ 范围内,

当 $\text{pH}=\text{p}K_a$ 时, $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^-]$, 此区域即为 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 缓冲范围。

当酸度较低时, 若 $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, $[\text{Ac}^-]$ 是主要存在形式, 其浓度基本不随酸度变化, $\lg[\text{Ac}^-] \approx \lg C_0$ 。 $[\text{HAc}]$ 则很低, 随酸度改变较大, pH 增加一个单位, $[\text{HAc}]$ 降低10倍。

从对数浓度图上可以直接读出一定 pH 下各组分的大致浓度。如从图 1 中可读出 $C_{\text{HAc}}=0.1M$ 时 (指分析浓度, 即 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 的总浓度), 不同 pH 下的 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 的对数值。如 $\text{pH}=7$ 时, $\lg[\text{HAc}]=-3.2$,

故 $[\text{HAc}]=5.6 \times 10^{-4}M$

$$[\text{Ac}^-]=0.1-5.6 \times 10^{-4} \approx 0.1M$$

若用坐标纸作图, 每大格代表 1 个 pH 单位, pH 值可读到 0.03 单位。

对数浓度图的优点是能表示出浓度很低的形式。如由图 1 可读出 $[\text{HAc}]$ 低至 $10^{-8}M$ 数值。例如 pH 为 10 时, $[\text{HAc}]=10^{-6.2}M$ 。然而用酸碱分布系数 α - pH 图就不可能达到, 在其图上, pH 为 7 或 10 时, α_{HAc} 均近似于零, 即 $[\text{HAc}] \approx 0$, 读不出准确的数值来。

此外, 还可以直接由对数浓度图读出某些酸碱溶液的 pH 值。这正是第二节所要讨论的内容。由于对数浓度图上直线斜率多为 +1、-1 或零, 因此组成一些等腰直角三角形与等腰梯形。利用这些几何特点, 计算某些酸碱溶液的 pH 值就十分简便, 不受作图大小与精确程度的影响。

二、酸碱溶液pH的计算

在这节里将分别介绍各类酸碱溶液pH的计算。先根据质子条件,运用平衡关系写出精确公式,并与近似公式比较。再根据质子条件在对数浓度图上求解,后者简称为图解法。

2-1 一元弱酸、弱碱溶液pH的计算

1. 一元弱酸(HA)溶液pH的计算

(1) 代数法

弱酸(HA)溶液的质子条件是:

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

根据平衡关系, $[\text{A}^-]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 分别用 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HA}]$ 、 K_a 和 $[\text{H}^+]$ 、 K_w 表示:

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

整理后得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \quad (7)$$

这就是一元弱酸溶液 $[\text{H}^+]$ 的精确表达式。

实际上, HA 的平衡浓度 $[\text{HA}]$ 是不知道的, 知道的是酸的分析浓度 C (即 $[\text{HA}]$ 与 $[\text{A}^-]$ 之和)。若要得到用酸的分析浓度 C 表示的 $[\text{H}^+]$ 方程, 可用 $C a_{\text{HA}}$ 表示 $[\text{HA}]$ 。结果得到的是一元三次方程。

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_w + CK_a)[H^+] - K_aK_w = 0$$

解此高次方程十分麻烦。而根据分析工作实际要求，没有必要按方程精确求解，完全可以作出合乎要求的近似计算。下面讨论如何对(7)式作近似处理。

若 $K_a[HA] \gg K_w$ ，即 HA 给出质子的能力远超过 H_2O ，则(7)式中 K_w 可略去。当

$$K_a C > 20 K_w = 10^{-12.7}$$

时，略去 K_w 项造成 $[H^+]$ 相对误差则小于 2.5%，此时公式简化为：

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a[HA]} \quad (8)$$

若酸不太强，浓度又不太稀时，酸电离部分可忽略（若一元弱酸电离度 $< 5\%$ 就可忽略，这就要求 $\frac{K_a}{C} < 2.5 \times 10^{-3}$ ），则 $[HA] \approx C$ ，公式进一步简化为：

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a C} \quad (9)$$

这就是我们经常使用的计算弱酸溶液 $[H^+]$ 的近似公式。由此可了解使用近似公式的条件。

下面举几例说明。

例 1 计算 0.1 M HAc 溶液的 pH 值。

解 已知 $C = 0.1 M$ ，HAc 的 $pK_a = 4.74$

因为 $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-4.74}}{10^{-1}} = 10^{-3.74} < 2.5 \times 10^{-3}$

则 $[HAc] \approx C$

又 $K_a C = 10^{-4.74} \times 10^{-1} = 10^{-5.74} \gg K_w$

故 K_w 可略去，采用近似公式(9)计算：

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{10^{-4.74} \times 10^{-1}} = 10^{-2.87} M$$

$$pH = 2.87$$