

Chapter 3

Acid-base titration

Lecture 1

Lectured by Shouguo Wu

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

酸碱滴定法

(acid-base titration)

以质子传递反应(酸碱反应)为基础的滴定分析法。是滴定分析中最重要的方法之一。

应用的对象: *Applied Object*

一般酸、碱以及能与酸、碱直接或间接发生质子转移反应的物质。

Section 1

Proton theory of acid-base (Bronsted 理论)

一 基本概念 Basic concept

1. 酸碱定义和共轭酸碱对

Definition and conjugated acid and base

- 酸：凡能给出质子的物质是酸。
- 如HCl、HAc、 NH_4^+ 、 HPO_4^{2-} 、 H_2O 等；
- 碱：凡能接受质子的物质是碱。
- 如 Cl^- 、 Ac^- 、 NH_3 、 PO_4^{3-} 、 H_2O 等。
- 酸失去质子后变成相应的**共轭碱**；而碱接受质子后变成相应的**共轭酸**。如下式表示：
$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$$

酸 质子 碱

HA-A⁻称为**共轭酸碱对**

共轭酸碱彼此只相差一个质子。

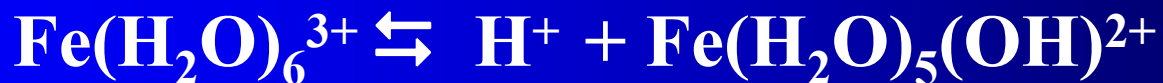
2. 酸碱半反应

Half reaction of acid-base

- 酸给出质子形成共轭碱，或碱接受质子形成共轭酸的反应称为酸碱半反应。

例：

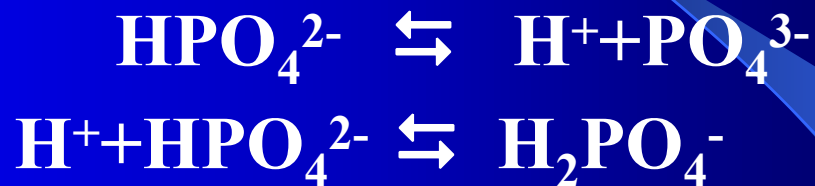
- | | | | | |
|--------------|----------------------|--------------|---|---------------|
| 酸 | | 质子 | | 碱 |
| HAc | $\rightleftharpoons$ | H^+ | + | Ac^- |



酸碱概念的相对性

Relativity of acid and base

在下列两个半反应中，



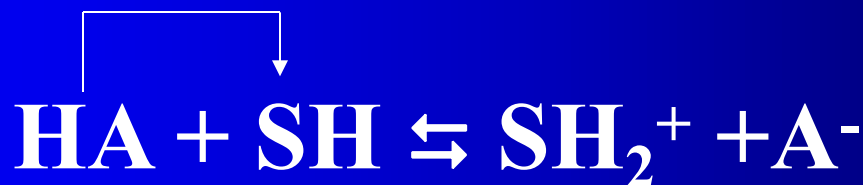
同一 HPO_4^{2-} 在 HPO_4^{2-} - PO_4^{3-} 共轭酸碱对中对为酸，在 H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} 共轭酸碱对中对为碱，而这类物质为酸或为碱，取决它们对质子的亲合力的相对大小和存在的条件。因此，同一物质在不同的环境(介质或溶剂)中，常会引起其酸碱性的改变。如 HNO_3 在水中为强酸，在冰醋酸中其酸性大大减弱，而在浓 H_2SO_4 中它就表现为碱性了。

3. 酸碱反应的实质

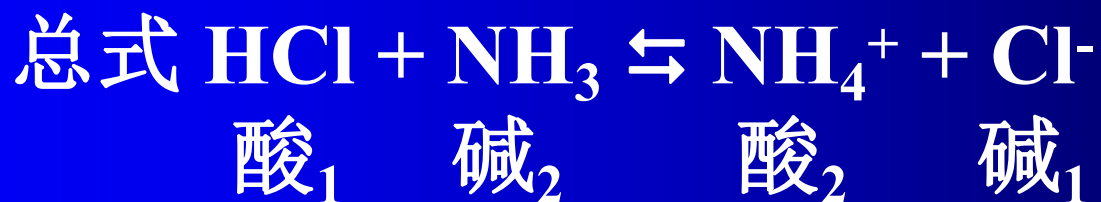
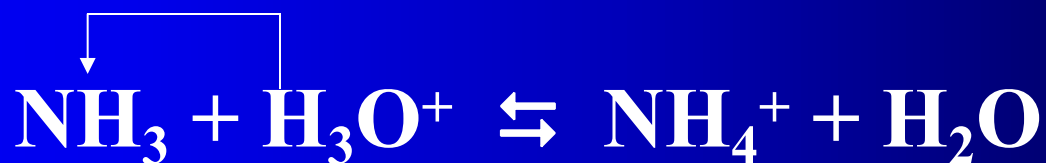
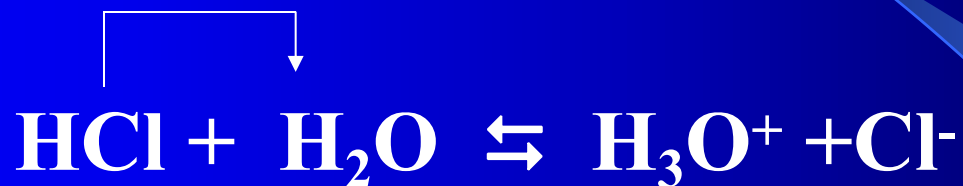
Essence of acid-base reaction

- 酸碱反应的实质是质子的转移，而质子的转移是通过溶剂合质子来实现的。

溶剂合质子是 H^+ 在溶剂中的存在形式，若以 SH 表示溶剂分子， HA 代表酸，酸和溶剂作用生成溶剂合质子的过程可表示为：



盐酸与氨在水溶液中的反应



酸碱反应实际上是两个共轭酸碱对之间的质子的传递反应，

其通式为：

- $\text{酸}_1 + \text{碱}_2 \rightleftharpoons \text{酸}_2 + \text{碱}_1$
- 其中 酸_1 与 碱_1 为共轭酸碱对；
- 酸_2 与 碱_2 为共轭酸碱对。

酸碱反应 *Acid-base reaction*

以下各类型的质子转移，均可看作是酸碱反应

酸的离解：如 $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$

酸₁ 碱₂ 酸₂ 碱₁

碱的离解：如 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$

碱₁ 酸₂ 碱₂ 酸₁

酸碱中和：如 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

酸₁ 碱₂ 酸₂ 碱₁

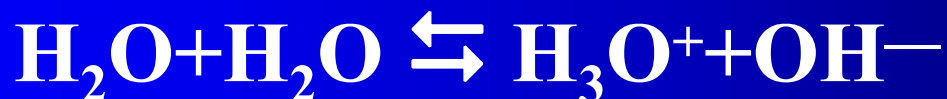
盐的水解：如 $\text{NaAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{HAc}$

碱₁ 酸₂ 碱₂ 酸₁

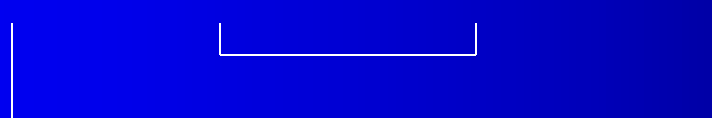
4. 溶剂的质子自递反应

Self-transfer reaction of protons

溶剂的质子自递反应：在溶剂分子间发生的质子转移反应。反应式为：



酸₁ 碱₂ 酸₂ 碱₁



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad 25^\circ\text{C}$$

即 $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$

K_w ：水的质子自递常数，或称水的活度积。

二 酸碱反应的平衡常数

Equilibrium constant of acid-base reaction

1. 酸碱反应的平衡常数 *Equilibrium constant*

酸碱反应进行的程度可以用相应平衡常数的大小来衡量。如弱酸弱碱在水溶液中的反应为：



反应的平衡常数分别为：

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad K_b = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}}$$

反应的平衡常数称酸、碱的解离常数。

2. 活度和浓度的关系

Activity and concentration of solution

在稀溶液中，通常将溶剂的活度视为1。

活度是溶液中离子强度等于0时的浓度，在稀溶液中，溶质的活度与浓度的关系是：

$$a = \gamma c$$

3. 活度常数与浓度常数

Activity constant and concentration constant

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

$$= \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = \frac{K_a}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

4. 混合常数 *Mixed constant*

溶液中氢离子活度可以用pH计测出，因此，若将H⁺用活度表示，而其它组分仍用浓度表示，此时反应的平衡常数称为混合常数 K_a^M ：

$$K_a^M = \frac{[A^-]a_{H^+}}{[HA]} = \frac{K_a}{\gamma_{A^-}}$$

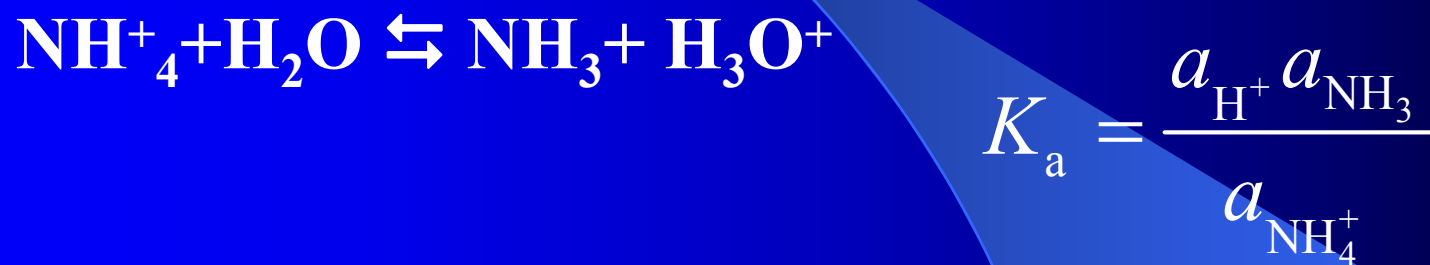
分析化学中的反应是在较稀的溶液中进行，故在处理一般的酸碱平衡时，通常忽略离子强度的影响，以活度常数代替浓度常数进行近似计算。

三、共轭酸碱对 K_a 与 K_b 的关系

K_a and K_b of conjugated acid-base pair

1. 共轭酸碱对 K_a 与 K_b 的关系

以 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 为例说明它们之间存在怎样的关系。



$$K_a K_b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} \times \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w$$

或 $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$

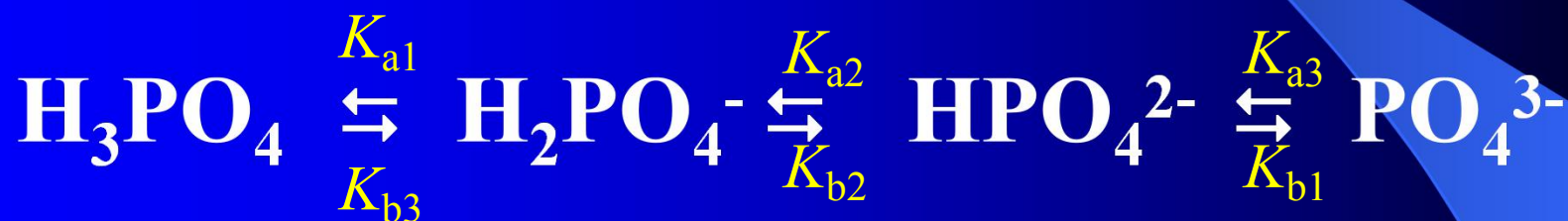
对于其他溶剂， $K_a \cdot K_b = K_s$

K_s : 溶剂的质子自递常数

对于多元酸(碱)，由于其在水溶液中是分级离解，存在着多个共轭酸碱对，这些共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间也存在一定的关系，但情况较一元酸碱复杂些。

例如: H_3PO_4

H_3PO_4 共有三个共轭酸碱对:



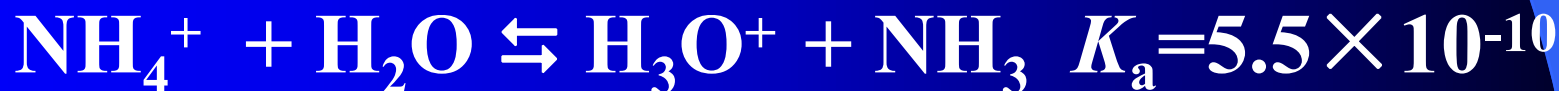
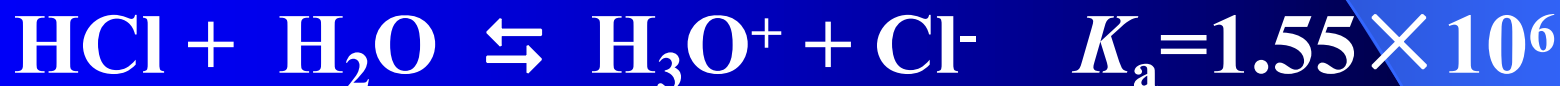
于是

$$K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{b}3} = K_{\text{a}2} \cdot K_{\text{b}2} = K_{\text{a}3} \cdot K_{\text{b}1} = K_{\text{w}}$$

2. 酸碱的强度

Strength of acid and base

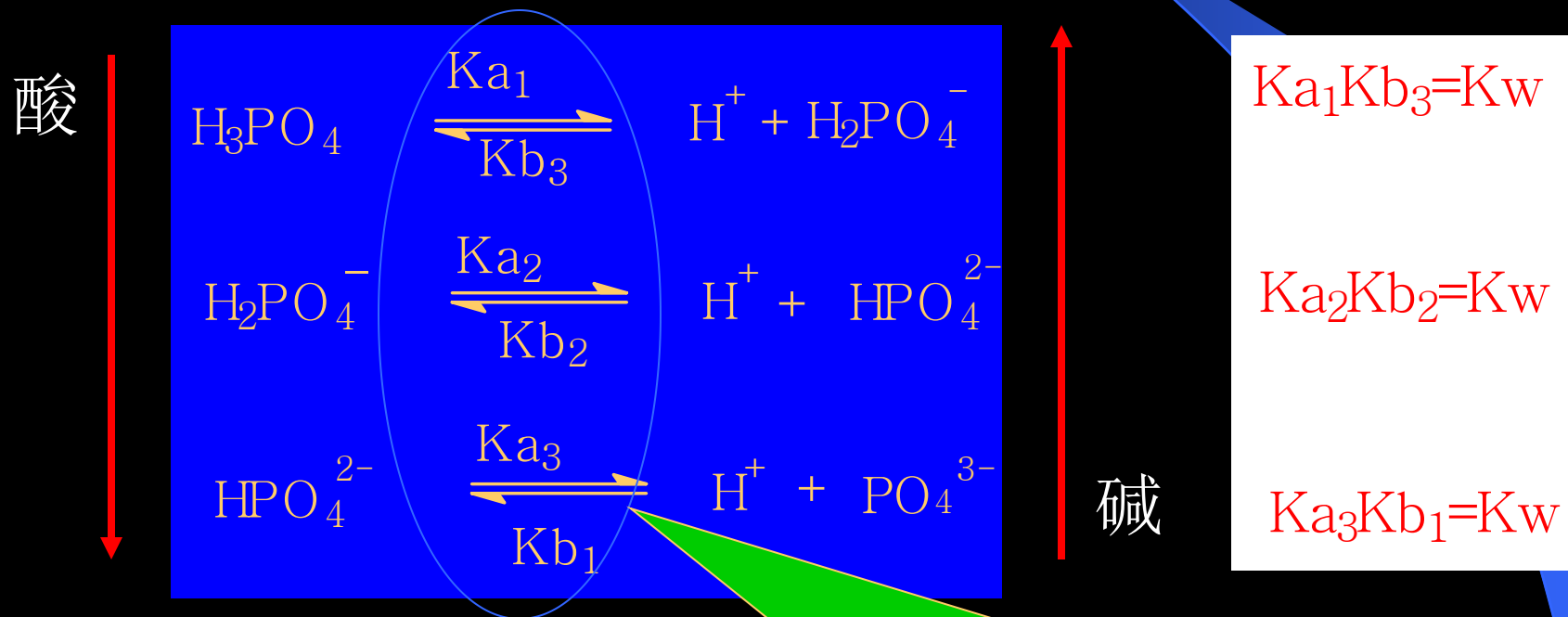
在水溶液中酸、碱的强度用其平衡常数 K_a 、 K_b 来衡量。 K_a （ K_b ）值越大，酸（碱）越强。



三种酸的强度顺序是： $\text{HCl} > \text{HAc} > \text{NH}_4^+$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

可见，在共轭酸碱对中，若酸的酸性越强，则其共轭碱的碱性就越弱；若碱的碱性越强，则其共轭酸的酸性就越弱。



$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

$$K_{b1} > K_{b2} > K_{b3}$$

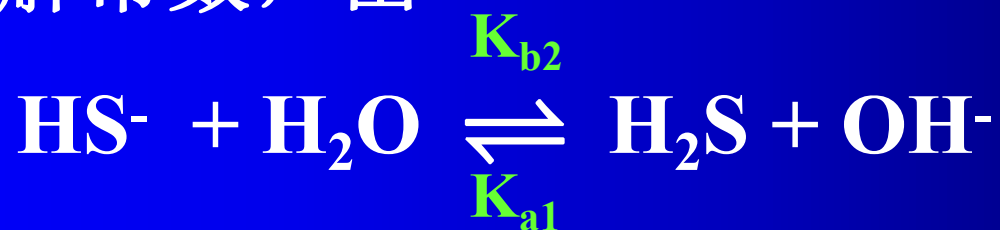
完整版 请访问

指同一反应，编码顺序不一样

例1 计算HS⁻的 K_{b2} 值。

已知：H₂S 的 $K_{a1}=5.7 \times 10^{-8}$, $K_{a2}=1.2 \times 10^{-15}$

解：HS⁻为两性物质，这里指的是作为碱时的离解常数，由



H₂S的 $K_{a1}=5.7 \times 10^{-8}$ ，根据 $K_{a1} K_{b2}=K_w$ ，

则

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-8}} = 1.8 \times 10^{-7}$$

Section 2

Species distribution of weak acid (or base) in aqueous solution

一、水溶液中酸碱平衡的处理方法

Handling of acid-base equilibrium in aqueous solution

(一) 分析浓度与平衡浓度

Analytical concentration and equilibrium concentration

溶液中仅有HA和H₂O

[]: 平衡浓度



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

总酸度
总浓度
酸的浓度
分析浓度

共轭酸型
体的平衡
浓度

共轭碱型
体的平衡
浓度

分子
酸度

离子
酸度
或
酸度

(二) 物料平衡 (Material Balance Equation)

当反应达平衡时，组分的总浓度（分析浓度）等于该组分的各型体平衡浓度之和。

例：(1) $c \text{ mol/L HAc}$



初： c

0

0

平： $[c-x]$

$[x]$

$[x]$

$$c = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

(2) $c \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$

$$c = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

(3) $c \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$



$$\therefore c = \frac{1}{2}[\text{Na}^+];$$

$$c = [\text{SO}_4^{2-}]$$

(4) $c \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$

$$c = \frac{1}{2}[\text{Na}^+]; \quad c = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

(5) $c \text{ mol/L HCl}$

$$c = [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+]$$

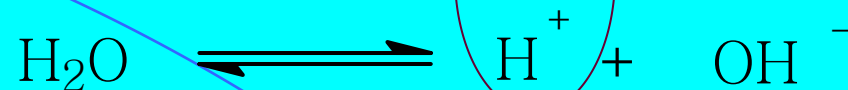
(三) 电荷平衡 (Charge Balance Equation)

平衡状态时，电解质溶液总是电中性的（即：阳离子所带正电荷的总浓度等于阴离子所带负电荷的总浓度）

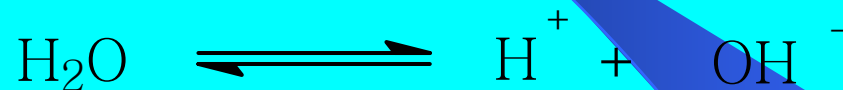
例：(1) $c \text{ mol/L NaCN}$



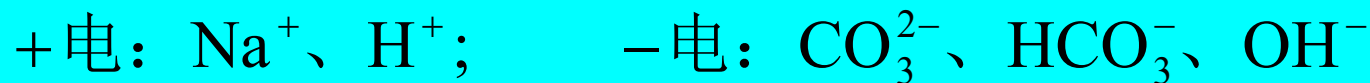
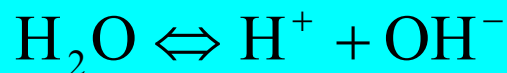
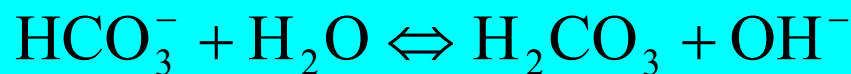
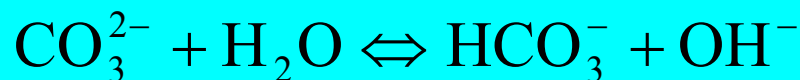
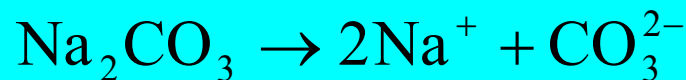
$$\therefore [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

(2) $c \text{ mol/L HAc}$ 

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{可合并}$$

(3) $c \text{ mol/L HCl}$ 

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

(4) $c \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 

$$\therefore [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

(5) $c \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$

+电: H^+

-电: H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^-

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

(6) $c \text{ mol/L MmXn}$

+电: H^+ 、 M^{n+}

-电: OH^- 、 X^{m-}

$$[\text{H}^+] + n[\text{M}^{n+}] = [\text{OH}^-] + m[\text{X}^{m-}]$$

(四) 质子平衡 (Proton Balance Equation)

当反应达平衡时，得失 H^+ 数相等，即酸给出 H^+ 量等于碱接受 H^+ 量

方法一: a. 列MBE.....(1)

b. 列CBE.....(2)

c. (1) 代入 (2)，消去非质子转移所得产物项

注意：有些简单的酸碱反应， $\text{CBE}=\text{PBE}$

例： H_nB (或 B^{n-})就是如此

例：求 $c \text{ mol/L NaCN}$ 的PBE.

a. MBE: $c = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] \dots\dots\dots (1)$

$$c = [\text{Na}^+] \dots\dots\dots (2)$$

b. CBE: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] \dots\dots\dots (3)$

非质子转移项，应消去

由(1)、(2)

$$[\text{Na}^+] = c = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$$

代入(3)，得：

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

$$[\text{HCN}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \dots\dots\dots \text{PBE}$$

例：求 $c \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液的PBE.

非质子转移项，应消去

a. MBE: $[\text{Na}^+] = c \dots\dots\dots (1)$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c \dots\dots\dots (2)$$

b. CBE: $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \dots\dots (3)$

(1)、(2)代入(3)，得：

非质子转移项，应消去

$$c + [\text{H}^+] = \underline{c - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{PO}_4^{3-}]} + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

方法二：零水准法直接列PBE

零水准通常是溶液中大量存在且直接参与质子转移的物质。 关键点：零水准的选择

例如： HCO_3^- 相对于 H_2CO_3 是失 H^+ ，相对于 CO_3^{2-} 是得 H^+

步骤:

1. 零水准(质子参考水准)的选择

一般平衡：以起始酸碱组分及溶剂为参考水准
滴定：以SP产物、溶剂为参考水准

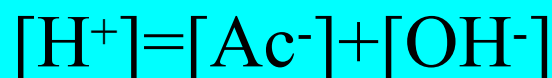
2. 以零水准为基准判别质子得失，绘出得失质子示意图（得 H^+ 写在左边；失 H^+ 写在右边）

3. 根据得失质子的量相等的原则写出PBE

注意：a. PBE式“=”两端不得出现零水准物质；b. 为书写方便， $[\text{H}^+]$ 代替 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ；c. 处理多元酸碱，注意系数。

例1: $c \text{ mol/L HAc}$

+	0	-
	HAc	Ac^-
H^+	H_2O	OH^-



例2. $c \text{ mol/L H}_2\text{CO}_3$

	+	0	-
		H_2CO_3	HCO_3^- 、 2CO_3^{2-}
H^+		H_2O	OH^-

H_2CO_4 失去2个 H^+ 得到的产物

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

例3. $c \text{ mol/L NH}_4\text{CN}$

	+	0	-
		NH_4^+	NH_3
HCN		CN^-	
H^+		H_2O	OH^-

$$[\text{HCN}] + [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$$

例4. $c \text{ mol/L NaNH}_4\text{HPO}_4$

+	0	-
H_2PO_4^- 、 $2\text{H}_3\text{PO}_4$ H^+	NH_4^+ HPO_4^{2-} H_2O	NH_3 PO_4^{3-} OH^-

HPO_4^{2-} 获得2个 H^+ 得到的产物

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

例5. $c \text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

+	0	-
H_3PO_4 H^+	NH_4^+ H_2PO_4^- H_2O	NH_3 HPO_4^{2-} 、 2PO_4^{3-} OH^-

H_2PO_4^- 失去2个 H^+ 得到的产物

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

例6. $c \text{ mol/L Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

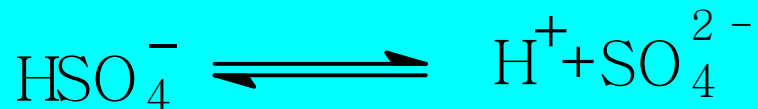
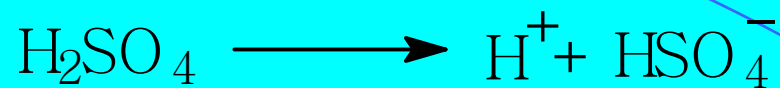
	+	0	-
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 获到2个 H^+ 得到的产物	$2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
	H^+	H_2O	OH^-

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

例7. $c_1 \text{ mol/L NH}_3 + c_2 \text{ mol/L NaOH}$

+	0	-
NH_4^+	NH_3	
c_2	NaOH	
H^+	H_2O	OH^-

$$[\text{NH}_4^+] + c_2 + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

例8. $c_1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + c_2 \text{ mol/L HAc}$ 

+	0	-
	(H ₂ SO ₄)	c_1
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
	HAc	Ac ⁻
H ⁺	H ₂ O	OH ⁻

$$[\text{H}^+] = c_1 + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

例9. $c_1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4 + c_2 \text{ mol/L HCl} + c_3 \text{ mol/L NH}_4\text{HCO}_3$

+	0	-
H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}
	HCl	c_2
	NH_4^+	NH_3
H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
H^+	H_2O	OH^-

H_2PO_4^- 失去2个 H^+ 得到的产物

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + c_2 + [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

二、酸度对弱酸（碱）各型体分布的影响

Influence of acidity on species distribution of weak acid or base

【定义】分布分数—溶质某种型体的平衡浓度在其分析浓度中所占的分数。

$$\delta_i = [i] / c$$

(一) 一元弱酸（碱）各型体的分布系数 Species distribution of unitary weak acid or base

c_{HA} mol·L⁻¹HA溶液:



$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

$$\therefore K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \therefore \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore \delta_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

同理， $\delta_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} + 1} = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1}$

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

显然， $\delta_{\text{A}^-} + \delta_{\text{HA}} = 1$

分布曲线——分布分数对溶液pH值作图，即 δ_i -pH曲线。

Distribution curve

例：计算pH=5.00时， $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc溶液中各型体的分布分数和平衡浓度。

解：已知 $K_a=1.8\times 10^{-5}$ ， $[\text{H}^+]=1.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

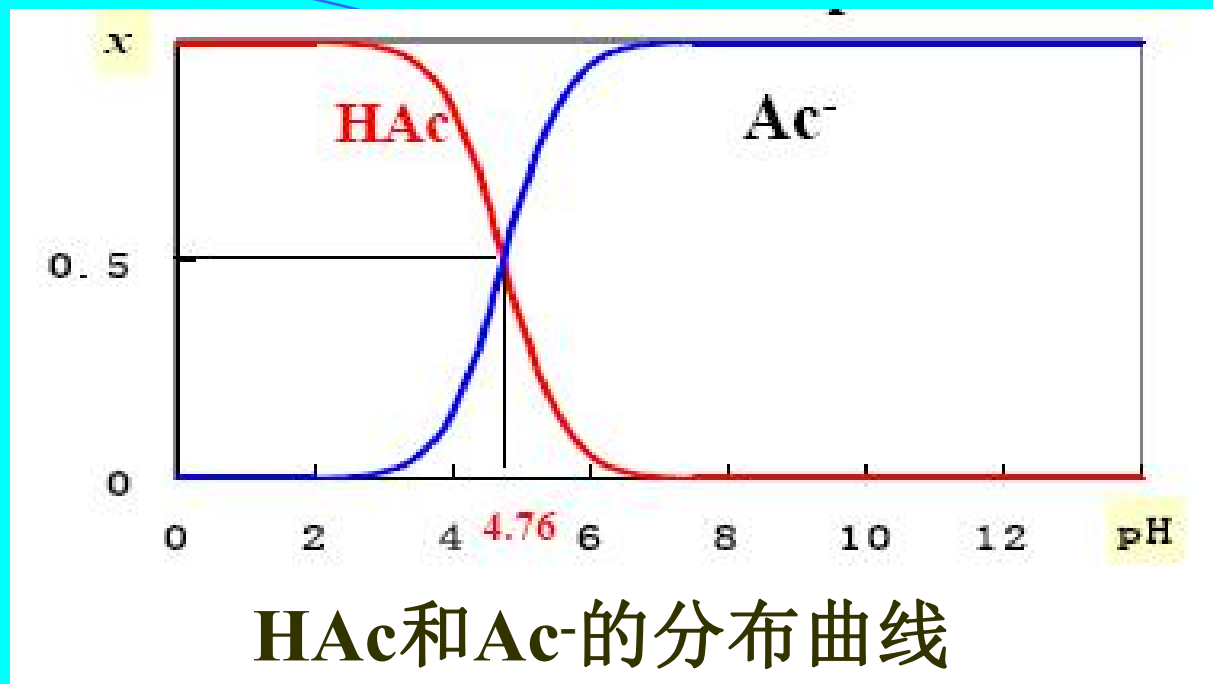
$$\delta_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 1.8\times 10^{-5}} = 0.36$$

$$\delta_{\text{Ac}^-} = 1 - \delta_{\text{HAc}} = 1 - 0.36 = 0.64$$

$$[\text{HAc}] = \delta_{\text{HAc}} c_{\text{HAc}} = 0.36 \times 0.10 = 0.036\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = \delta_{\text{Ac}^-} c_{\text{HAc}} = 0.64 \times 0.10 = 0.064\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

给出不同的pH就可计算得到不同的 δ_{HAc} 、 δ_{Ac^-} ，那么就可绘出 δ_i -pH曲线，见下图。



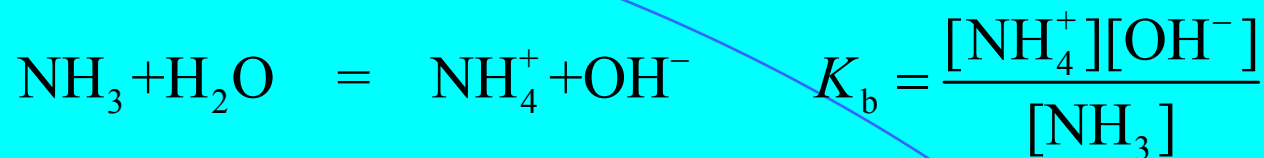
注：x—代表分布分数；

红线为 δ_{HAc} ，蓝线为 δ_{Ac^-}

当 $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{a}} - 2$ 时， $\delta_{\text{HAc}} \approx 1$ ， $\delta_{\text{Ac}^-} \approx 0$ ；

当 $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{a}} + 2$ 时， $\delta_{\text{HAc}} \approx 0$ ， $\delta_{\text{Ac}^-} \approx 1$

对于一元弱碱，同理



$$\delta_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} = \frac{1}{\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} + 1} = \frac{1}{\frac{[\text{OH}^-]}{K_b} + 1} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

$$= \frac{\frac{K_w}{K_a}}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{K_a}} = \frac{\frac{1}{K_a}}{\frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{K_a}} = \frac{1}{K_a \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{K_a} \right)} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

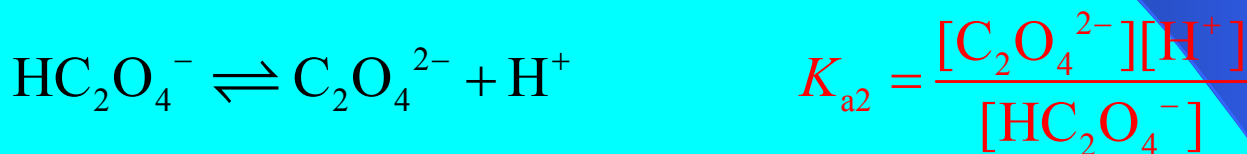
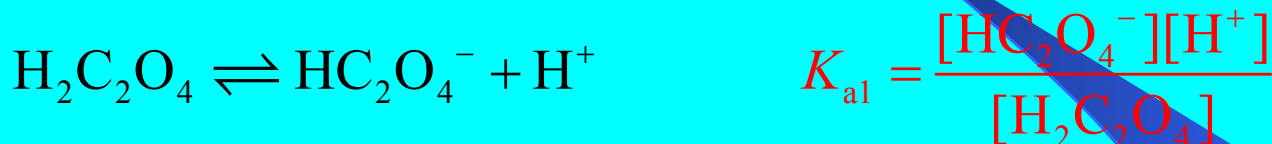
$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

可见，公式是通用的，不必专门讨论。

(二) 多元酸(碱)各型体的分布分数

Distribution fraction of species of polyacid or base

$c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液：三种型体， $c = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$



$$\begin{aligned} \delta_2 = \delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{\text{a1}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2}} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}} \end{aligned}$$

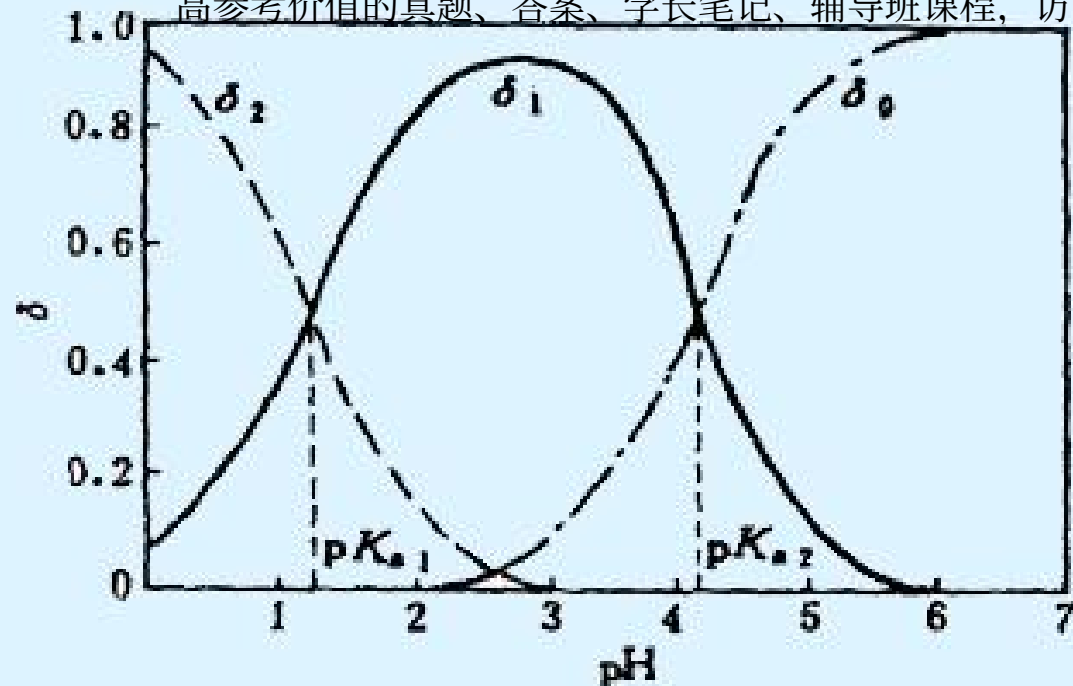
同理：

$$\delta_1 = \delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot K_{\text{a1}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

$$\delta_0 = \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}$$

故 $\delta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + \delta_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + \delta_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1$

可见， δ_0 、 δ_1 、 δ_2 均是 $[\text{H}^+]$ 的函数，因此，以 δ 对pH作图可得 δ_i -pH曲线。



2-2 草酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 值的关系曲线

(1)、当 $\text{pH} \leq \text{p}K_{a_1}$ 时, $\delta_2 \gg \delta_1$

主要存在形体 H_2A

(2)、当 $\text{p}K_{a_1} < \text{pH} < \text{p}K_{a_2}$ 时, $\delta_1 > \delta_2$, $\delta_1 > \delta_0$

HA^- 为主要存在型体。

(3)、当 $\text{pH} > \text{p}K_{a_2}$ 时, $\delta_0 > \delta_1 \gg \delta_2$

A^{2-} 为主要存在型体。

注: δ_2 、 δ_1 、 δ_0 分别为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布分数。

※分布曲线的交点相对应的 pH 分别等于草酸的 $\text{p}K_{a_1}$ 和 $\text{p}K_{a_2}$ 。

当 $\text{pH} = \text{p}K_{a_1} = 1.23$ 时, $\delta_1 = \delta_2 = 0.5$, 即

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$;

当 $\text{pH} = \text{p}K_{a_2} = 4.19$ 时, $\delta_1 = \delta_0 = 0.5$, 即

$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

对于三元酸，同理可导出（以 H_3PO_4 为例）

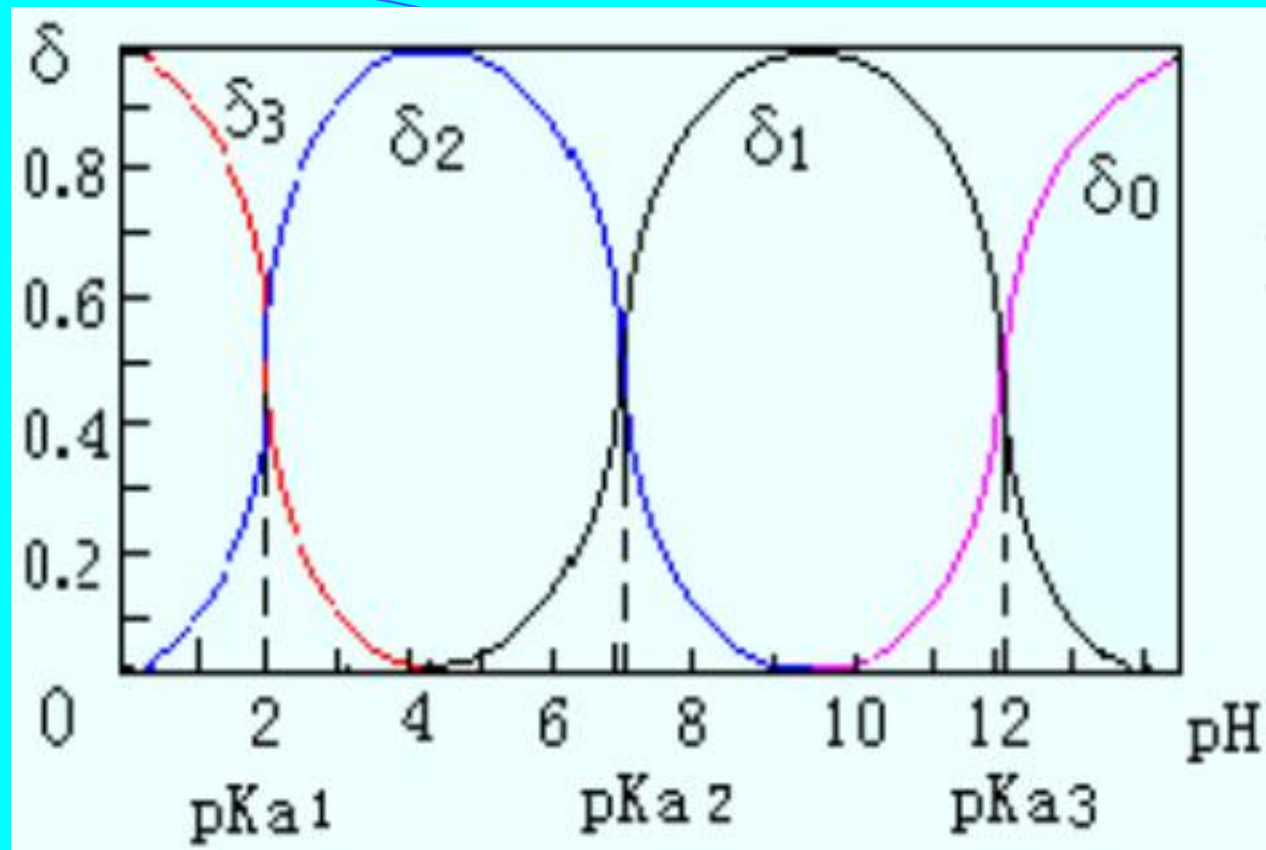
四种存在形式： H_3PO_4 ； H_2PO_4^- ； HPO_4^{2-} ； PO_4^{3-}
分布系数： δ_3 δ_2 δ_1 δ_0

$$\delta_3 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$

$$\delta_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$

$$\delta_1 = \frac{[\text{H}^+] K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1} \times K_{a2} + K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$



注： δ_3 、 δ_2 、 δ_1 、 δ_0 分别为
 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的
分布分数。

H_3PO_4 各型体的 δ_i -pH分布曲线

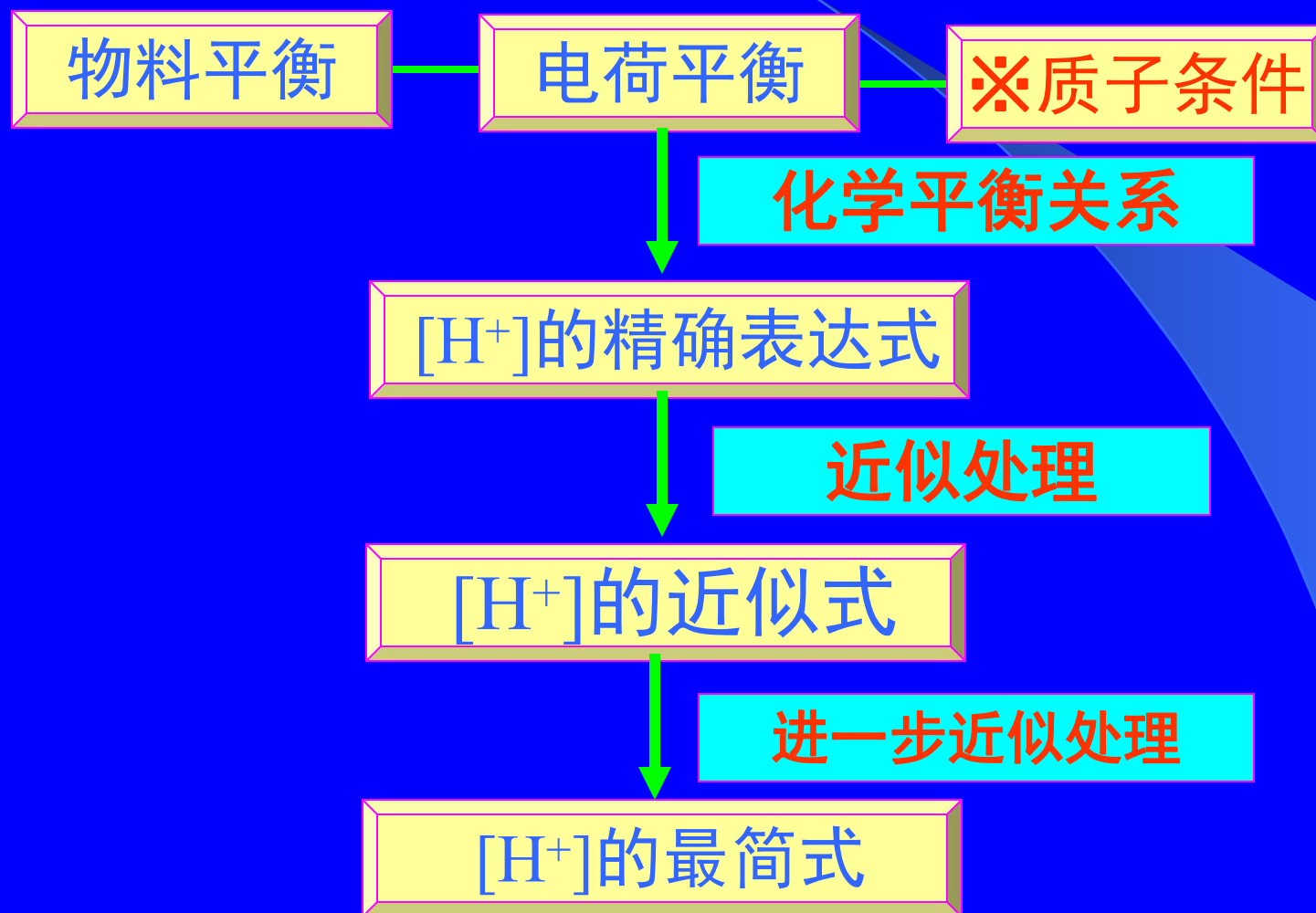
(1) 交点相对应的pH分别等于 $pK_{a1}(2.12)$ 、 $pK_{a2}(7.20)$ 、 $pK_{a3}(12.36)$ ； (2) pK_{a1} 、 pK_{a2} 、 pK_{a3} 相差较大，不会出现两种以上（三种）型体共存情况； (3) 三个交点 δ_i 值均为0.5； (4) 四种型体最大 δ_i 值均近似为1。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

Section 3

Calculation of hydrogen ion concentration in acid-base solutions

代数法思路



- 步骤：
1. 列出PBE；
 2. 代入 K_a 、 K_w 或 δ ，推导得到精确式；
 3. 根据简化条件，简化得到近似式或最简式。

若 $A \geq 20B$ ，则 $Y = A \pm B \approx A$

相对误差控制在5%以内

(一)一元强酸（碱）unitary acid or base

以 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 为例：

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

+	0	-
	HCl	Cl ⁻
H ⁺	H ₂ O	OH ⁻

精确式： $[\text{H}^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$ ($c_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

当 $c_{\text{HCl}} \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $[\text{OH}^-] \leq 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

近似式： $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$

	+	0	-
c	NaOH		
	H^+	H_2O	OH^-

以 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 为例：

$$[OH^-] = [Na^+] + [H^+] = c_{NaOH} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

精确式 $[OH^-] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} \quad (c < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$

当 $c_{NaOH} \geq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[OH^-] \approx c_{NaOH}$

例1. $c_{\text{HCl}} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算溶液pH=？

解： $c_{\text{HCl}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} = \frac{5.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(1.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2}$$
$$= 3.6 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg 3.6 \times 10^{-7} = 6.44$$

例2. $c_{\text{NaOH}} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求pH=？

解： $\because c_{\text{NaOH}} < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故只能用精确式计算

$$[\text{OH}^-] = \frac{5.0 \times 10^{-7} + \sqrt{(5.0 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2} = 5.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 6.28 \quad \text{pH} = 7.72$$

Home works

Page 90 in textbook

Questions 6, 7, 8, 9(even number)