



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

基础化学 第2  
版

## 第五章

# 酸碱平衡与酸碱滴定法





# 第五章 酸碱平衡与酸碱滴定法

## 第一节 酸碱质子理论

## 第二节 酸碱平衡

## 第三节 缓冲溶液

## 第四节 酸碱滴定法

## 第五节 非水溶液的酸碱滴定



# 学习要点

1. 酸碱质子理论及酸碱平衡
2. 酸、碱水溶液 pH 的计算
3. 缓冲溶液的基本原理及 pH 的计算
4. 酸碱滴定法的基本原理及其应用
5. 非水酸碱滴定法的基本原理和应用



# 学习目标

## 学习目的

通过学习酸碱质子理论、弱酸和弱碱的解离平衡知识、缓冲溶液的组成、原理和配制，各类酸碱溶液 pH 的计算以及酸碱滴定的类型、指示剂的选择等知识，为后续章节及药物化学、药物分析等后续课程的学习奠定基础。

## 知识要求

掌握水的离子积及其应用、共轭酸碱对  $K_a$  与  $K_b$  的关系；掌握缓冲溶液的概念、组成及 pH 的计算；掌握酸碱滴定法的滴定类型及应用。

熟悉质子理论的有关知识；酸、碱水溶液 pH 的计算；缓冲溶液的作用原理及其配制；常见酸碱指示剂变色范围及影响因素。

了解缓冲溶液的缓冲能力及其在医学上的应用；了解混合指示剂等。



## 能力要求

学会用质子理论，区分酸、碱及两性物质；  
各类酸碱溶液及缓冲溶液 pH 的计算；缓冲溶液的  
配制；熟练掌握酸碱指示剂的使用，学会根据滴定  
突跃正确选择指示剂。



酸具有酸味，使蓝色石蕊变红；碱能抵消酸性，使红色石蕊变蓝  
最初

氧元素是酸的必要成分

18世纪后期

戴维氢元素是酸的必要成分

19世纪初

阿累尼乌斯提出了酸碱电离理论

1884年

布朗斯特和劳莱提出了酸碱质子理论

1923年

路易斯提出了酸碱电子理论

1923年

人们对酸碱的认识历程



# 酸碱理论概述

➤ 电离理论 { 酸—凡是在水溶液中能电离出  $H^+$  的物质  
碱—凡是在水溶液中能电离出  $OH^-$  的物质

酸碱反应的实质： $H^+$  与  $OH^-$  作用生成水

对非水体系及无溶剂体系不适用，也不能解释一些物质的酸碱性。



# 第一节 酸碱质子理论

## 一、酸碱的定义

**酸** — 凡是能给出质子的

物质 (分子或离子)

**碱** — 凡是能接受质子的

物质 (分子或离子)

**两性物质** — 既能给出质子

也能接受质子的物质

质子理论中没有盐的概念

。

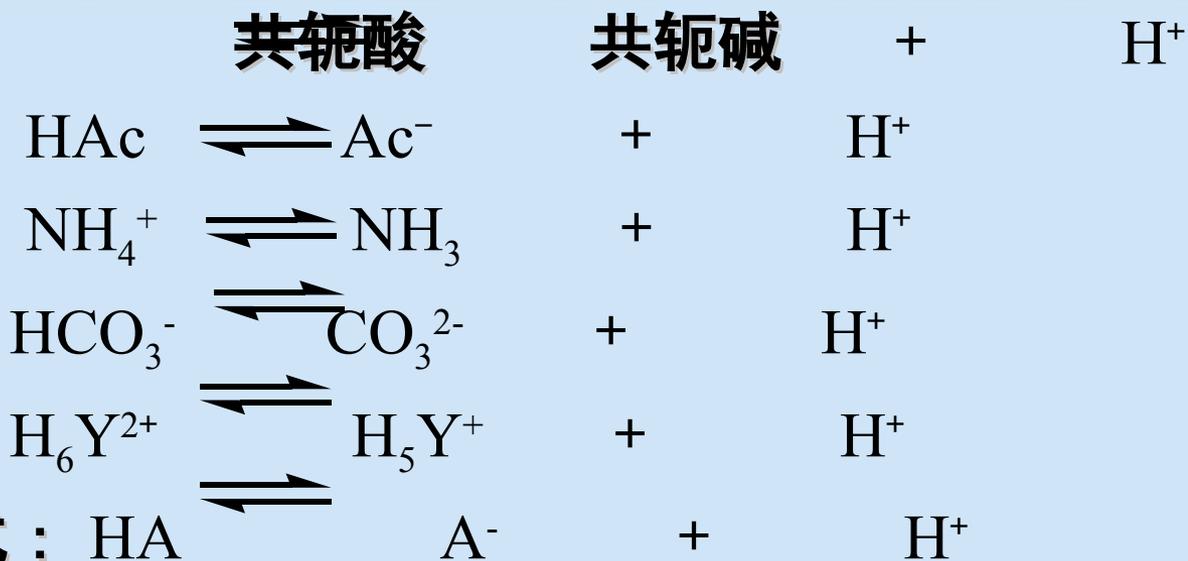


布朗斯特  
劳瑞





# 共轭酸碱对之间的关系



**结论：**通过一个质子的得失而相互转化的一对物质称为一个共轭酸碱对。如 HAc-Ac<sup>-</sup>

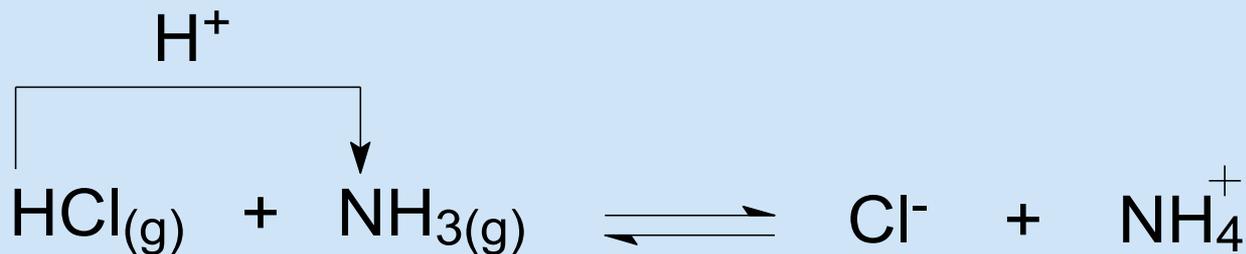
- 特点**
- 共轭性** 如  $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$
  - 相对性** 如 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 既为酸，也为碱
  - 广泛性** 既可为中性分子，也可为阴、阳离子



## 二、酸碱反应的实质



如：



**酸碱反应的实质：**质子的转移。

**酸碱反应方向：**总是容易失去质子的较强的酸与容易得到质子

的较强的碱反应生成较弱的酸和较弱的碱。

**注意：**质子的转移过程并不要求反应必须在水溶液中进行，也

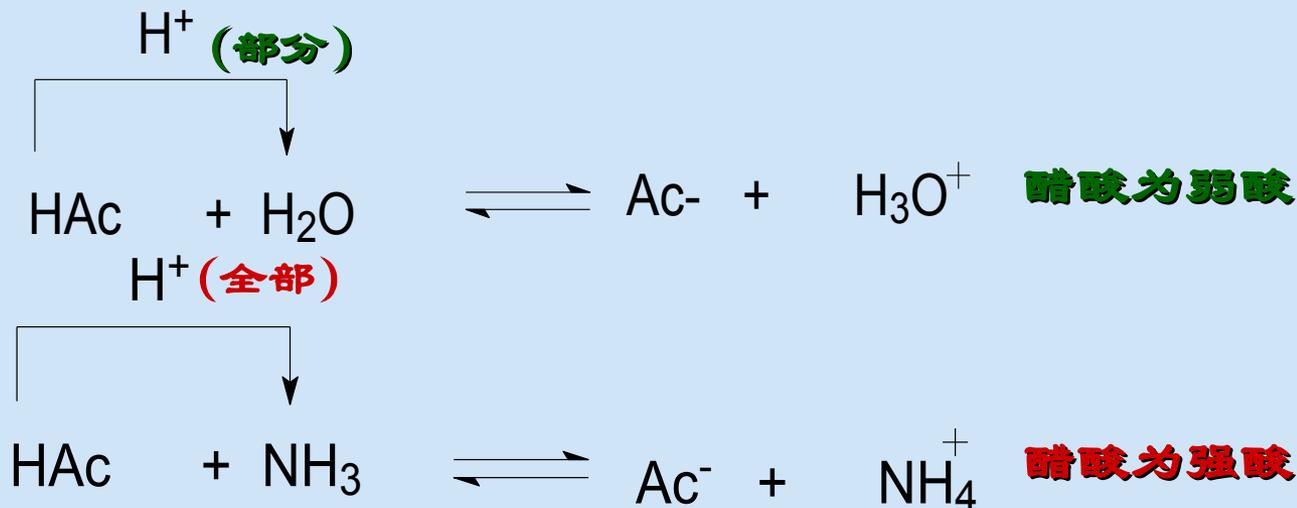
可以在非水溶剂和无溶剂等条件下进行。



### 三、酸碱的强弱

#### 酸碱质子理论

酸碱质子理论中，酸碱的强弱主要表现为酸碱在溶剂中给出或接受质子能力的大小，除了与其本身性质有关外，同时还与溶剂的性质密切相关。将醋酸分别溶解在水和液氨中



因此，要比较不同物质酸碱性的强弱，应在**同一溶剂**中进行。

**结论：**弱酸溶解在碱性溶剂（接受质子能力较强的溶剂，如乙二胺）中，酸性会有所增强，弱碱溶解在酸性溶剂（给出质子能力较强的溶剂，如冰醋酸）中，碱性会有所增强。



## 酸碱质子理论的进步

1. 克服了酸碱电离理论中酸碱定义两个缺陷：

- ❖ 酸和碱仅限于含  $H^+$  和  $OH^-$  的物质
- ❖ 酸和碱仅局限于水溶液中，不能研究非水体系

2. 扩大了酸碱反应的范围

- ❖ 电离理论中的电离作用、水解反应和中和反应等，都可以看作是质子转移的酸碱反应



## 小结

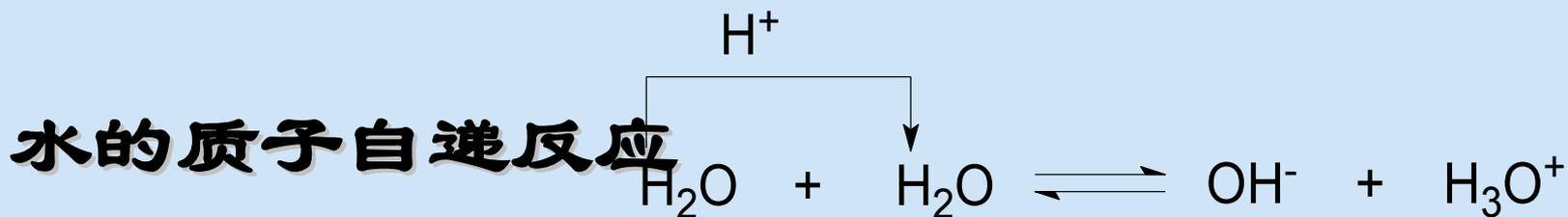
1. 凡是能给出质子的物质就是酸，凡是能接受质子的物质就是碱；
2. 酸碱反映的实质是质子的转移；
3. 共轭酸碱对是指通过一个质子的得失质子而可以相互转化的一对酸碱；
4. 酸碱质子理论扩大了酸碱和酸碱反应的范围。



## 第二节 酸碱平衡

### 一、水的解离平衡和溶液的酸碱性

#### (一) 水的解离平衡



达平衡时:  $K_i = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

水的离子积常数  
，大小与温度有关  
298k  
时,  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$



## (二) 溶液的酸碱性

溶液分为**酸性、中性和碱性**溶液。298.15K 时：

当  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  时，溶液显中性；

当  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ， $[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，溶液显酸性；

当  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ， $[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，溶液显碱性。

**思考：**313K 时，水的  $K_w = 3.8 \times 10^{-14}$ ，此时  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  的溶液是酸性、中性还是碱性？



**注意：当  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  小于  $1\text{mol/L}$  时，采用 pH 或者 pOH 来表示溶液的酸碱性： $pH = -\lg[H^+]$   $pOH = -\lg[OH^-]$**

### **溶液的 pH 的大小与溶液酸碱性的关系**

- **当  $pH < 7$ ，  $pOH > 7$  时，溶液呈酸性；**
- **当  $pH = 7$ ，  $pOH = 7$  时，溶液呈中性；**
- **当  $pH > 7$ ，  $pOH < 7$  时，溶液呈碱性。**

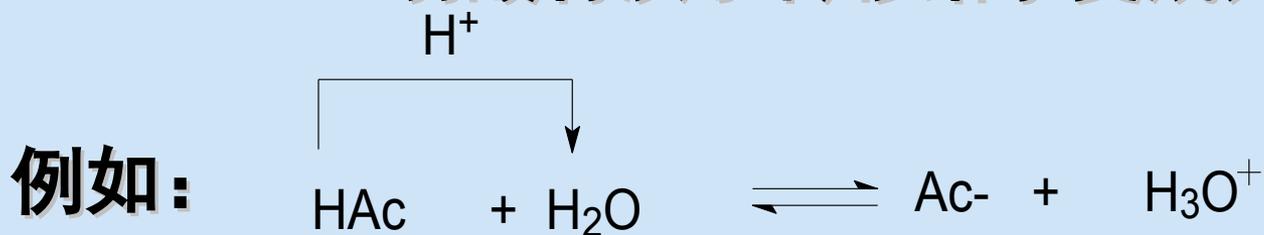
**298k 时，在同一酸碱溶液中有如下关系：**

$$pH + pOH = 14.0$$

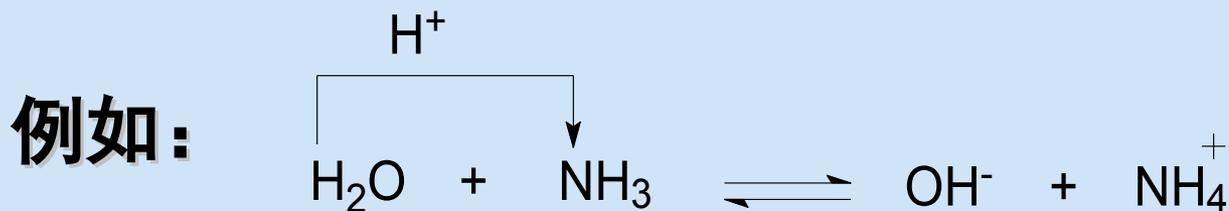


## 二、弱酸、弱碱的解离平衡

**弱酸的解离：**弱酸将质子转移给水变成其共轭碱



**弱碱的解离：**弱碱接受水给出的质子变成其共轭酸

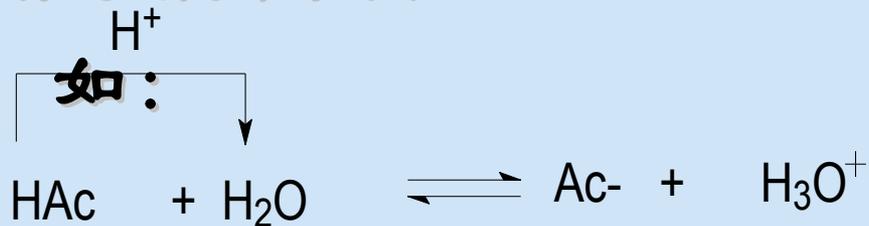




# (一) 解离平衡和解离常数

### 1. 一元弱酸、弱碱的解离平衡

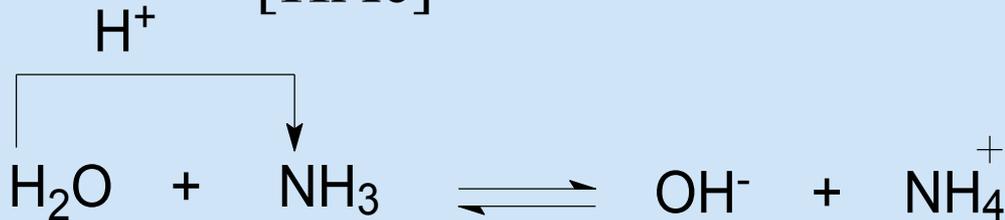
#### 一元弱酸



简写为： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

298k 时： $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.76 \times 10^{-5}$

#### 一元弱碱



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$$



## 解离常数 $K_a$ ( $K_b$ ) 的意义

1. 弱酸和弱碱的解离常数与化学平衡常数一样，与温度有关，而与浓度无关。
2. 一定温度下， $K_a$  ( $K_b$ ) 为一常数，其大小能表示酸（碱）的强弱，数值越大，酸（碱）的强度越大，给出（接受）质子的能力越强。
3. 温度变化对解离常数的影响小，一般不影响其数量级，所以在室温范围内，可以忽略温度对  $K_a$  ( $K_b$ ) 的影响。



## 2. 多元弱酸、弱碱的解离平衡

多元酸（碱）的解离特点：

- ① 多元弱酸的解离是分步进行的，每一步解离都有相应的解离常数，通常用  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$ 、 $K_{a3}$  表示；
- ② 多元弱酸的解离常数一般  $K_{a1}$  远远大于  $K_{a2}$  和  $K_{a3}$ ；
- ③ 多元弱酸的水溶液中， $H^+$  主要来源于第一步解离，在比较多元弱酸的强弱时，通常只需比较第一步解离常数。



## (二) 解离常数与电离度的关系

- **稀释定律:**

$$K_i \approx c\alpha^2 \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_i}{c}}$$

- **意义:** 同一弱电解质的电离度与其浓度的平方根成反比。溶液越稀, 电离度越大;

相同浓度的不同弱电解质的电离度与解离平衡常数的平方根成正比, 解离常数越大, 电离度也越大。



### 特别提醒

尽管电离度和解离常数  $K_a$  ( $K_b$ ) 都可以用来表示弱酸和弱碱的解离程度，但是，电离度随浓度的变化而变化，而解离常数则不受浓度影响，在一定温度下是一个特征常数。因此，通常用  $K_a$  ( $K_b$ ) 表示酸碱的强度。

弱酸弱碱的解离常数从化学手册中均可

查到



### 三、共轭酸碱对的 $K_a$ 与 $K_b$ 的关系

- 一元共轭酸碱对  $\text{HA}-\text{A}^-$  :  $K_a K_b = K_w$
- 二元共轭酸碱对  $\text{H}_2\text{A}-\text{A}^{2-}$  :  $K_{a1} K_{b2} = K_{a2} K_{b1} = K_w$
- 三元共轭酸碱对  $\text{H}_3\text{A}-\text{A}^{3-}$  :  $K_{a1} K_{b3} = K_{a2} K_{b2} = K_{a3} K_{b1} = K_w$

#### 注意:

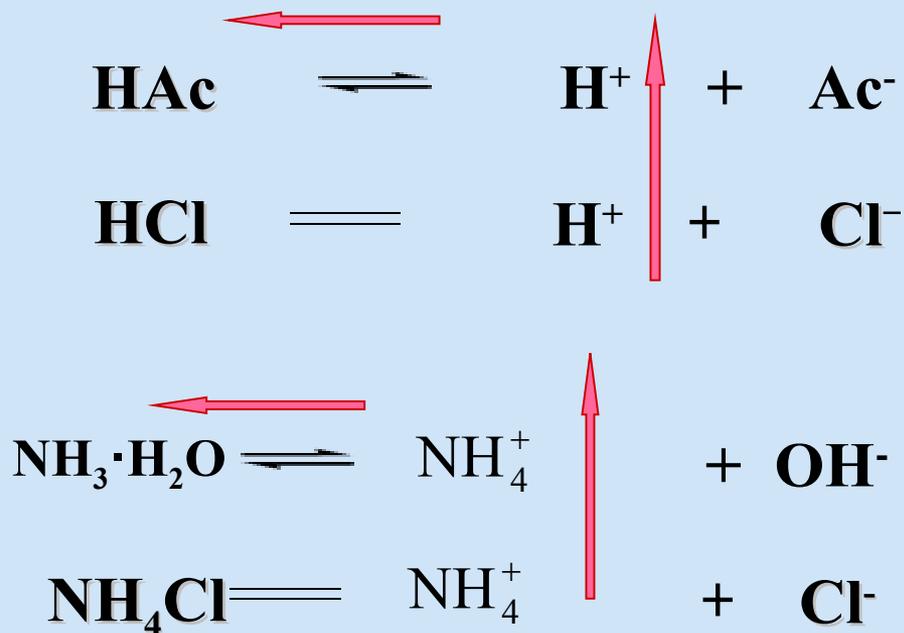
1. 在计算多元酸碱解离常数时, 应注意各级  $K_a$  和  $K_b$  的关系。
2. 由上述关系式看出: 物质的酸性越强 ( $K_a$  越大), 其共轭碱的碱性就越弱 ( $K_b$  越小)



## 四、同离子效应和盐效应

酸碱平衡

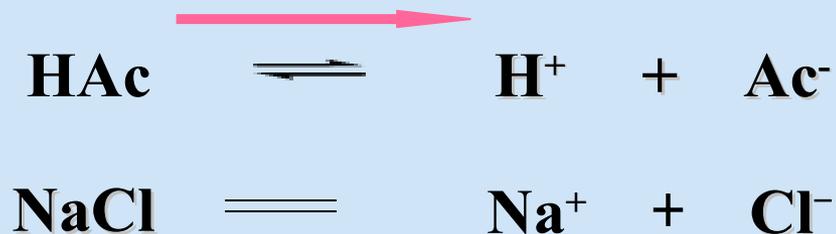
### 同离子效应



**同离子效应：**在弱电解质溶液里，加入和弱电解质具有相同离子的强电解质，抑制了弱电解质的解离，使弱电解质的电离度降低的现象。



## 盐效应



**盐效应：**在弱电解质溶液中，若加入与其不含共同离子的强电解质时，将会使弱电解质的电离度增大，这种影响叫做盐效应。

**思考：**在 1 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中，欲使  $[\text{NH}_4^+]$  增大，可采取的方法有哪些？



## 五、酸碱溶液 pH 的计算

酸碱平衡

### (一) 一元弱酸、弱碱 pH 的计算

#### 1. 一元弱酸 pH 的计算

当  $cK_a \geq 20K_w$  , 且  $c/K_a \geq 500$  时, 可用此简式 计算溶液的 pH , 即  $[H^+] = \sqrt{cK_a}$

#### 2. 一元弱碱 pH 的计算

当  $cK_b \geq 20K_w$  , 且  $c/K_b \geq 500$  时, 可用此简式计算溶液的 pOH , 即:  $[OH^-] = \sqrt{cK_b}$



## (二) 多元弱酸或弱碱溶液 pH 近似计算

(1) 多元弱酸  $H_2A$  : 设二元弱酸分析浓度为  $c_a$

$$\text{当 } cK_{a1} \geq 20K_w \frac{c}{K_{a1}} \text{ 且 } [H^+] \geq 500 \sqrt{C K_{a1}} \text{ 时}$$

(2) 多元弱碱  $M_2A$  : 设二元弱碱分析浓度为  $c_b$

$$cK_{b1} \geq 20K_w \frac{c_b}{K_{b1}} \quad [OH^-] = \sqrt{C_b K_{b1}}$$

当  $\geq 20K_w$  , 且  $\geq 500$  时



### (三) 两性物质溶液 pH 近似计算

对于  $\text{HA}^-$ 、 $\text{H}_2\text{A}^-$  类型的两性物质当  $cK_{a2} \geq 20K_w$ 、 $\frac{c}{K_{a1}} > 20$  时

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

对于  $\text{HA}^{2-}$  类型的两性物质，

当  $cK_{a3} \geq 20K_w$ ， $\frac{c}{K_{a2}} > 20$  时， $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$



## 知识小结

- 1. 水分子之间可以发生质子自递反应；
- 2. 根据溶液中  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  的浓度可以将溶液分成酸性、  
碱性 and 中性；
- 3. 弱酸和弱碱在水中解离时， $K_a$  和  $K_b$  越大，则解离程度越大，酸性和碱性越强；
- 4. 多元酸在水中分步解离，第一级解离程度最强；
- 5. 共轭酸碱解离解离常数存在内在的联系， $K_a K_b = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ；
- 6. 同离子效应使弱电解质电离度减小，盐效应使弱电解质电离度增大；
- 7. 酸碱水溶液 pH 的计算很复杂，采用近似处理。



## 第三节 缓冲溶液

### 一、缓冲溶液和缓冲机制

#### (一) 缓冲溶液及其组成

- **缓冲作用**是指能够抵抗外加的少量酸碱，或溶液中化学反应产生的少量酸碱，或将溶液稀释而保持溶液自身的 pH 基本不变的溶液
- 缓冲溶液是由具有足够浓度、适当比例的共轭酸碱对的两种物质组成。通常把组成缓冲溶液的共轭酸碱对称为缓冲对或缓冲系。
- 例如， $\text{HAc} \sim \text{NaAc}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3$  等。



## (二) 缓冲机制

缓冲溶液

例 HAc-NaAc 缓冲系

加入酸



抗酸成分  
(大量)

NaAc



加入碱



抗碱成分  
(大量)

NaAc



缓冲溶液中共轭酸是抗碱成分，共轭碱是抗酸成分。

当外加少量强酸或强碱时，可以通过解离平衡的移动，来保持溶液 pH 基本不变。



## 二、缓冲溶液 pH 的计算

缓冲溶液

缓冲溶液 pH 计算公式：



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

**练习：**将 0.10 mol/L 的 HAc (pKa=4.75) 溶液和 0.20 mol/L 的 NaAc

溶液等体积混合配成 50ml 缓冲溶液，求此缓冲溶液的

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = 4.75 + \lg \frac{0.2/2}{0.1/2} = 5.05$$



### 三、缓冲溶液的缓冲能力

**缓冲容量**：是指单位体积缓冲溶液的 pH 改变一个单位时，所需加入的一元强碱或一元强酸的物质的量，用  $\beta$  表示。

$$\beta = \frac{n}{V|\Delta\text{pH}|}$$

**影响缓冲容量的因素**：

(1) 当缓冲比 ( $c_{A^-}/c_{HA}$ ) 一定时，缓冲溶液的总浓度 ( $c_{HA}+c_{A^-}$ ) 越大，缓冲容量越大；反之，缓冲容量越小。

(2) 在缓冲溶液总浓度一定时，缓冲比越接近于 1，缓冲容量

**缓冲范围**：当  $\text{pH}=\text{pKa} \pm 1$ ，即  $\text{pH}=\text{pKa}$  时，缓冲容量最大。

**思考**：某酸碱指示剂的  $K_{\text{HIn}}=10^{-5}$ ，从理论上推算，其 pH 变色范围



## 四、缓冲溶液的配制

缓冲溶液

### 缓冲溶液的配制遵循原则：

- 1. 选择适当的缓冲系** 一是使所需配制的缓冲溶液的 pH 在所  
所选  
缓冲系的缓冲范围 ( $pK_a \pm 1$ ) 之内, 并尽量接近弱酸的  $pK_a$ ,  
二是所选缓冲系的物质应稳定、无毒, 对主反应无干扰等。
- 2. 缓冲溶液的总浓度要适当** 一般在  $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。
- 3. 计算所需缓冲系的量** 通常使用相同浓度的弱酸及其共轭  
碱 ( $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$ )。



## 五、缓冲溶液在医药学上的应用

缓冲溶液

- ◆ 药剂生产药物稳定性物质的溶解等方面，通常需要选择适当的缓冲系来稳定其 pH。
- ◆ 人体内各种体液通过各种缓冲系的作用保持在一定的 pH 范围内。

### 一些体液的 pH

| 体液 | pH          | 体液   | pH        | 体液  | pH        |
|----|-------------|------|-----------|-----|-----------|
| 血液 | 7.35 ~ 7.45 | 成人胃液 | 0.9 ~ 1.5 | 皮肤  | ~ 4.7     |
| 胰液 | 7.5 ~ 8.0   | 婴儿胃液 | 5.0       | 脊椎液 | 7.3 ~ 7.5 |
| 唾液 | 6.35 ~ 6.85 | 乳汁   | 6.0 ~ 6.9 | 小肠液 | ~ 7.6     |
| 泪液 | ~ 7.4       | 细胞液  | ~ 7.1     | 尿液  | 4.8 ~ 7.5 |



## 知识小结

- 1. 缓冲溶液能够保持溶液的 pH 基本稳定；
- 2. 缓冲溶液对对维持生物体生理活动具有重要意义；
- 3. 缓冲溶液一般由弱的共轭酸碱对组成；
- 4. 将缓冲作用的有效 pH 范围（ $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ ）称为缓冲范围。



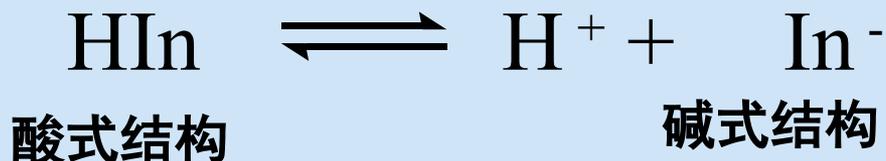
## 第四节 酸碱滴定法

### 一、酸碱指示剂

#### (一) 指示剂的变色原理

酸碱指示剂：

- a. 都是弱的有机酸（碱）
- b. 酸式体和碱式体颜色不同→指示终点
- c. 溶液 pH 变化→指示剂结构改变→指示终点





## (二) 指示剂变色范围及影响因素

### 1. 指示剂变色范围

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$  称为指示剂的理论变色范围

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$  称为指示剂的理论变色点

### 2. 影响指示剂变色的因素

(1) 温度

(2) 溶剂

(3) 指示剂用量 (4) 滴定程序

## (三) 混合指示剂

**混合指示剂分为两类：**一类是在某种指示剂中加入一种惰性染料；另一类是由两种或两种以上的指示剂混合而成。

混合指示剂利用颜色互补原理使终点颜色变化敏锐，变色范围变窄，有利于终点观察，提高测定的准确度。



## 二、酸碱滴定类型及指示剂的选择

### (一) 强酸 (强碱) 的滴定

0.1000mol/L NaOH 滴定 20.00ml 0.1000mol/L 的 HCl

#### 1. 滴定曲线

$$[H^+] = c_a = 0.1000 \text{ mol/L}$$

(1) 滴定开始前 ( $V=0.00 \text{ ml}$ )

(2) 滴定开始到化学计量点前  $\text{pH}=1.0$

计量点前 0.1% 时, 加入 NaOH 19.98ml。

$$[H^+] = \frac{20.00 - 19.98}{20.00 + 19.98} \times 0.1 = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 4.3$$

(3) 化学计量点时  $\text{pH} =$

(4) 化学计量点 计量点后 0.1% , 加入 NaOH

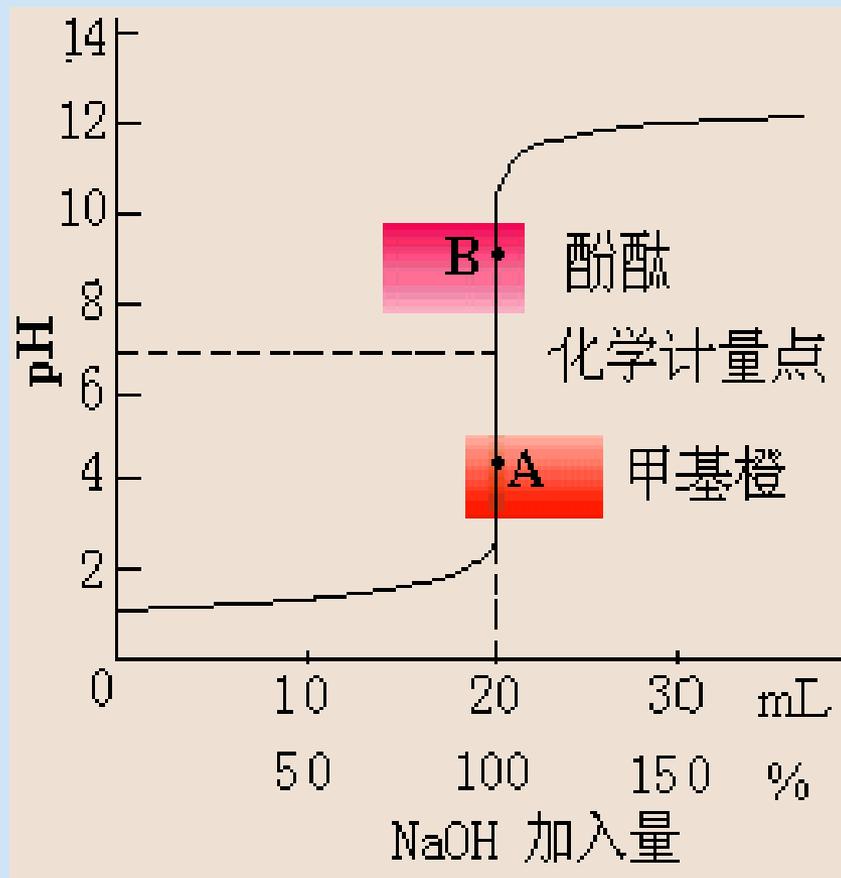
$$[OH^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad \text{pH} = 9.70$$



## NaOH 滴定 HCl 溶液的 pH 变化

| 加入 NaOH      | 余 HCl       | pH          |
|--------------|-------------|-------------|
| 0.00         | 20.00       | 1.00        |
| 18.00        | 2.00        | 2.28        |
| 19.80        | 0.20        | 3.30        |
| <b>19.98</b> | <b>0.02</b> | <b>4.30</b> |
| 20.00        | 0.00        | 7.00        |
|              |             | 过           |
| NaOH         |             |             |
| <b>20.02</b> | <b>0.02</b> | <b>9.70</b> |
| 20.20        | 0.20        | 10.70       |
| 22.00        | 2.00        | 11.70       |

## 滴定曲线



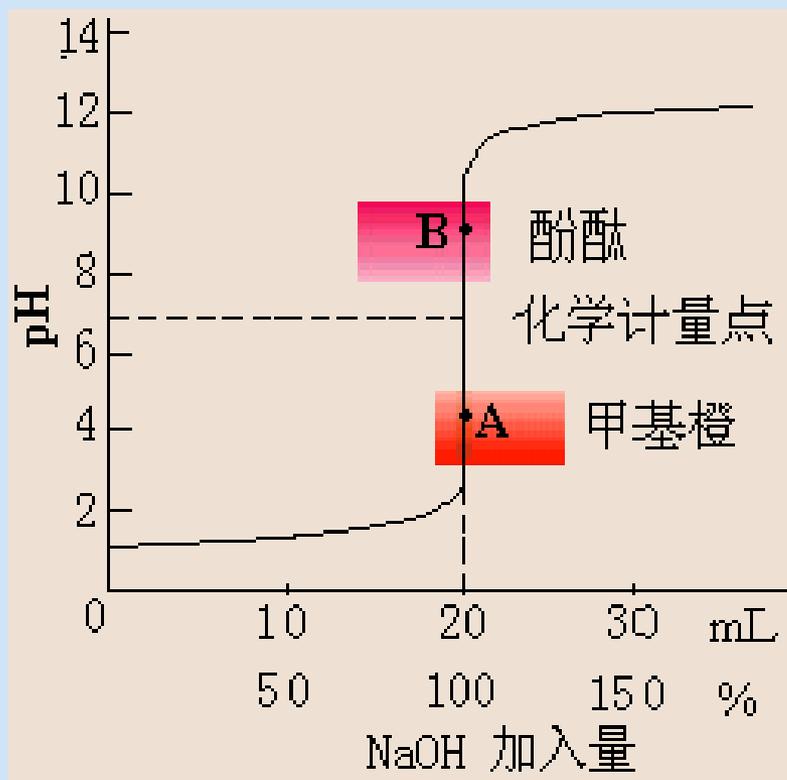


## 问题讨论

**滴定突跃：**在化学计量点附近由于一滴酸或碱引起的溶液 pH 的突变，称为滴定突跃。

滴定突跃所在的 pH 范围称为**滴定突跃范围**。

**滴定突跃范围：** pH 4.30 ~ 9.70





### 2. 指示剂的选择

✂ 指示剂的选择以滴定突跃范围为依据，即：

指示剂的变色范围应**全部或至少要有一部分**落在滴定突跃范围内。

✂ 强酸强碱滴定的 pH 突跃范围为  $4.30 \sim 9.70$ ，所以甲基橙 ( $3.1 \sim 4.4$ )、甲基红 ( $4.4 \sim 6.2$ )、酚酞 ( $8.0 \sim 9.6$ ) 都可选作这类滴定的指示剂。

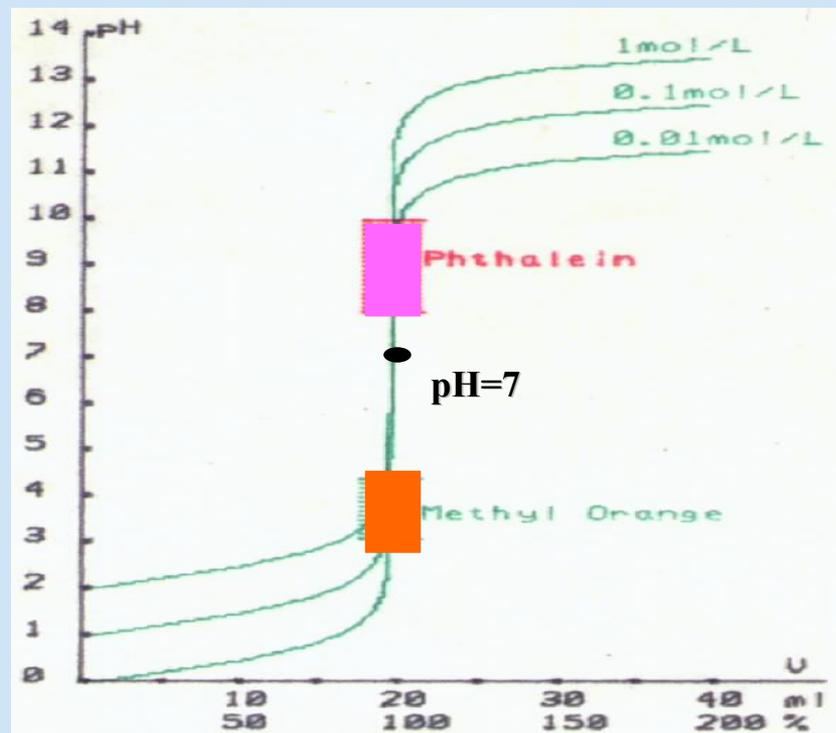


### 3. 滴定突跃范围与酸碱浓度的关系

结论：

滴定突跃范围随浓度增大而增大。

思考



HCl 滴定 NaOH 的滴定曲线应是什么样？



## (二) 一元弱酸 (弱碱) 的滴定

### 1. 滴定曲线及指示剂的选择

NaOH 溶液滴定 HAc 溶液为例： $\text{OH}^- + \text{HAc} = \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$

滴定开始前： $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C}$

计量点前： $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$

HAc ~ NaAc  
缓冲溶液

Ac<sup>-</sup> 弱碱

计量点时： $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_b}$

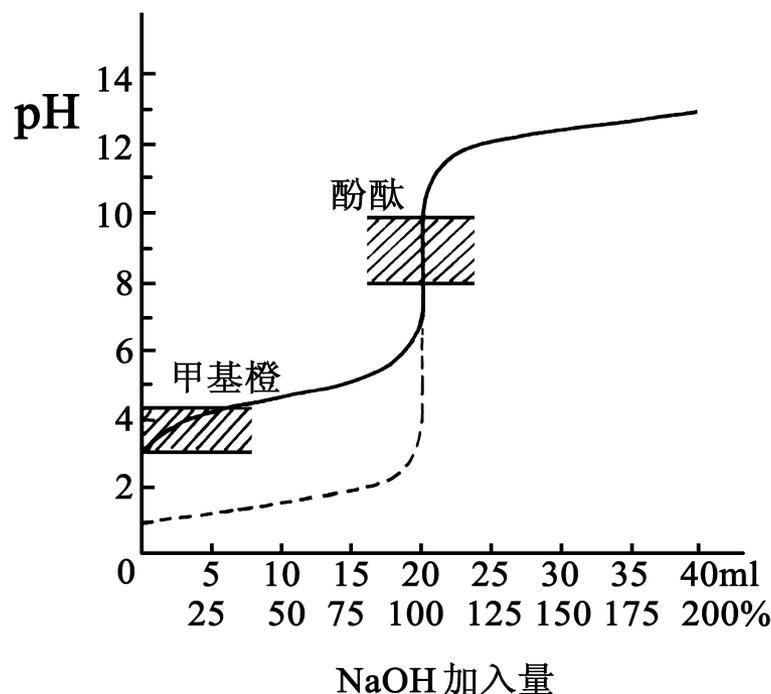
计量点后： $[\text{OH}^-] = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH (过量)}}}{V_{\text{总}}}$

NaOH  
过量



## NaOH 滴定 HAc 的滴定曲线

### ★ 问题讨论

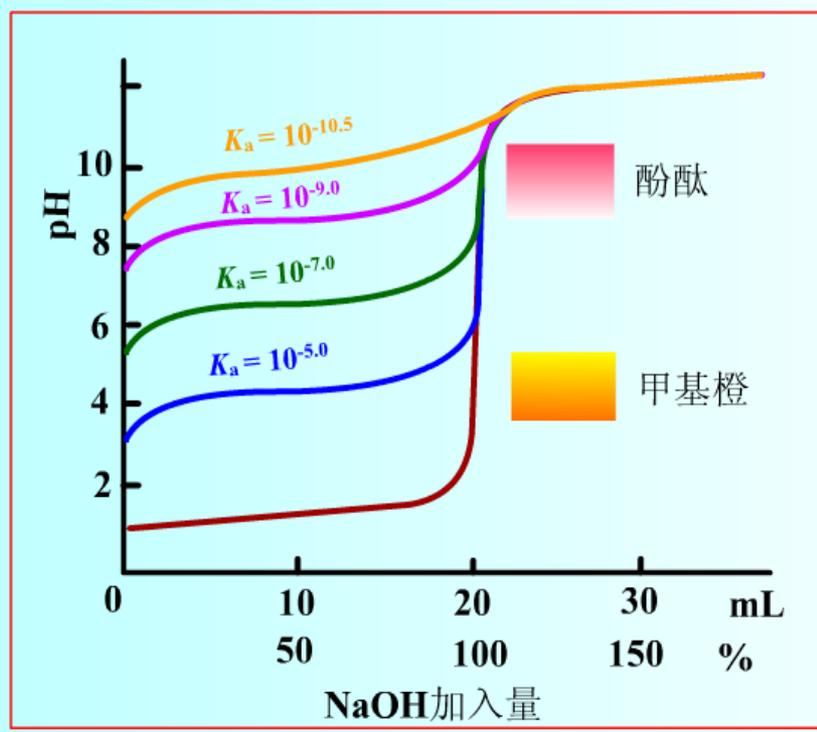


0.1000mol/L NaOH滴定0.1000mol/L HAc的滴定曲线

- (1) 滴定曲线的起点较高
- (2) 突跃范围减小：7.70~9.70；计量点 pH=8.70；
- (3) 指示剂的选择：酚酞。



## 2. 影响滴定突跃范围的因素



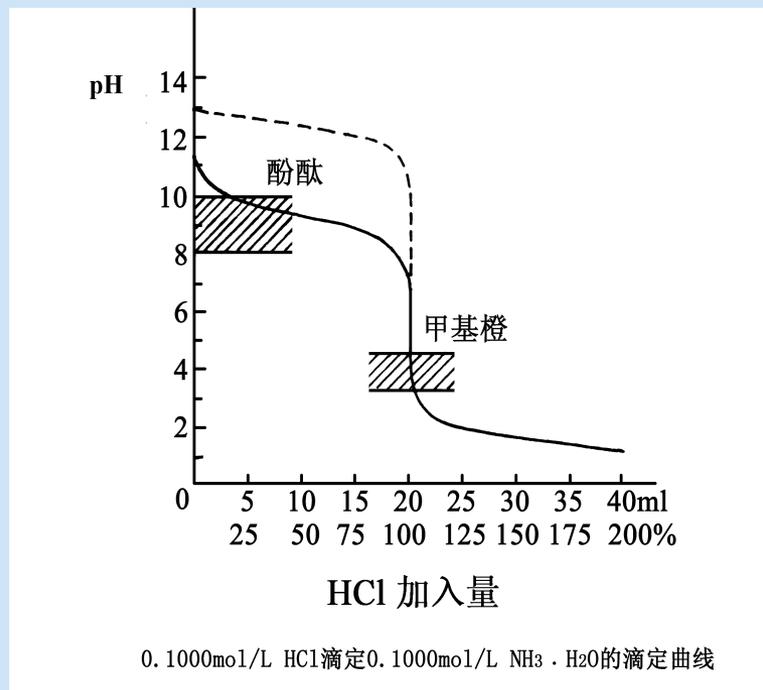
- ① 浓度一定时， $K_a$  越大突跃范围越大；
- ②  $K_a$  一定时，浓度越大突跃范围越大；

**结论：**  $c_a K_a \geq 10^{-8}$  时，弱酸才能被准确滴定



思考

HCl 滴定  
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液的  
滴定曲线应是什么  
样？



(1) 突跃范围：6.34~4.30 化学计量点  $\text{pH}=5.38$ 。

(2) 指示剂：甲基橙、甲基红。

(3) 弱碱被滴定的条件： $c_b K_b \geq 10^{-8}$



## (三) 多元酸 (碱) 的滴定

### 1. 多元酸的滴定 (NaOH 滴定 $H_3PO_4$ )

多元酸能准确滴定、分步滴定的条件:

(1)  $cK_{an} \geq 10^{-8}$  (2)  $K_{an} / K_{an+1} \geq 10^4$

有两个滴定突跃

第一计量点:

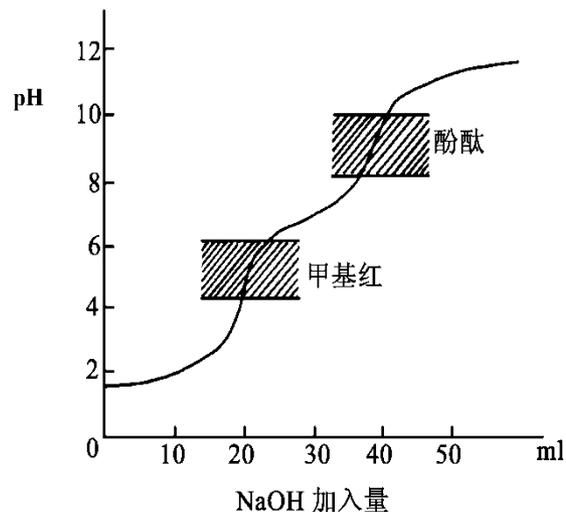
$pH_1 = 4.66$        $[H^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$

甲基红作指示剂;

第二计量点:

$pH_2 = 9.94$        $[H^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$

酚酞作指示剂



NaOH(0.1000mol/L) 滴定  $H_3PO_4$  (0.1000mol/L) 的滴定曲线



## 2. 多元碱的滴定

对多元碱既能准确滴定，又能分步滴定的条件：

$$(1) \quad cK_{bn} \geq 10^{-8} \quad (2) \quad K_{bn}/K_{b_{n+1}} \geq 10^4$$

用 HCl 滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为例：

$$K_{b1} = 1.79 \times 10^{-4} \quad , \quad K_{b2} = 2.38 \times 10^{-8}$$





## 多元碱的滴定

第一计量点：产物为  $\text{HCO}_3^-$  - **HCl 滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的滴定曲线**

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}$$

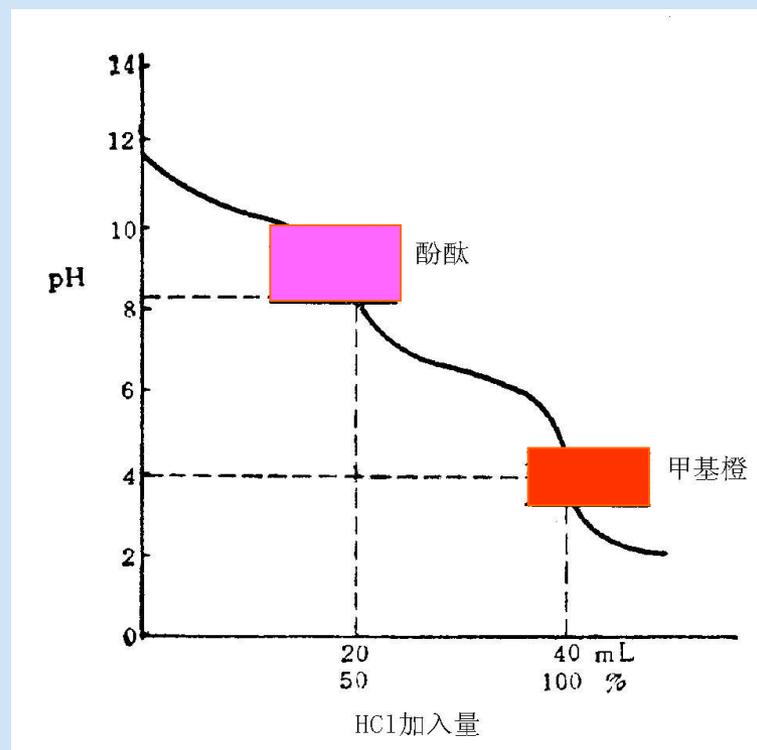
**$\text{pH}_1=8.31$  可用酚酞为指示剂。**

第二计量点： $\text{CO}_2$  饱和溶液

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} C}$$

**$\text{pH}_2=3.89$ ，可用甲基橙为指示剂。**

**注意：近第二计量点时，剧烈振摇或煮沸溶液除去  $\text{CO}_2$ 。**





## 滴定类型小结

| 项目                                       | 突跃范围 pH          | pH <sub>sp</sub>     | 滴定条件   | 指示剂                     |
|--|------------------|----------------------|--|-------------------------|
| <b>NaOH—HCl</b>                          | <b>4.30~9.70</b> | <b>7.00</b>          | /  | <b>酚酞, 甲基橙、甲基红</b>      |
| <b>HCl—NaOH</b>                          | <b>9.70~4.30</b> | <b>7.00</b>          | /  | <b>甲基橙、甲基红</b>          |
| <b>NaOH—HAc</b>                          | <b>7.70~9.70</b> | <b>8.70</b>          | $c_a K_a \geq 10^{-8}$                                       | <b>酚酞</b>               |
| <b>HCl—NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</b> | <b>6.34~4.30</b> | <b>5.38</b>          | $c_b K_b \geq 10^{-8}$                                       | <b>甲基橙、甲基红</b>          |
| <b>NaOH—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>  | /                | pH1=4.66<br>pH2=9.94 | $cK_{a_i} \geq 10^{-8}$<br>$K_{a_i} / K_{a_{i+1}} \geq 10^4$ | <b>甲基红</b><br><b>酚酞</b> |
| <b>HCl—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>  | /                | pH1=8.31<br>pH2=3.89 | $cK_{b_i} \geq 10^{-8}$<br>$K_{b_i} / K_{b_{i+1}} \geq 10^4$ | <b>酚酞</b><br><b>甲基橙</b> |



## 三、酸碱滴定液的配制与标定

### (一) 酸滴定液：盐酸滴定液的配制与标定

1. 采用间接配制法进行配制。
2. 基准物质为无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
3. 其滴定反应为： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
4. 指示剂：甲基橙 终点颜色变化：黄色→橙色
5. 结果计算：

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times 10^3$$

**思考：**若用已吸收少量水的无水碳酸钠标定 HCl 溶液的浓度，问所标出的浓度偏高还是偏低？



## (二) 碱滴定液 氢氧化钠滴定液的配制与标

定

1. 配制方法：间接配制法
2. 基准物质：邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )
3. 滴定反应： $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. 指示剂：酚酞

5. 终点颜色变化：无色→淡红色（半分钟不褪色）  
结果计算：
$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}}}{V_{\text{NaOH}} M_{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}}} \times 10^3$$

6. 特别注意：在配制 NaOH 滴定液以前，必须除去其中混有的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  杂质，否则会对滴定分析结果造成影响。

**方法：**首先配制 NaOH 饱和溶液，因为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在 NaOH 饱和溶液中的溶解度很小，所以将慢慢沉淀出来。将溶液静置一段时间，取上层澄清的 NaOH 饱和溶液稀释到所需的浓度即可。

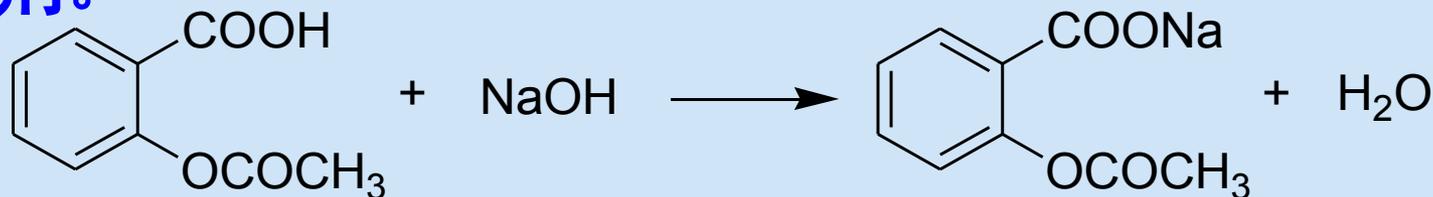


## 四、应用示例

### 1. 直接滴定

#### 法(1) 乙酰水杨酸 (阿司匹林) 的测定

用 NaOH 滴定液直接滴定，用酚酞做指示剂。



$$C_9H_8O_4 \% = \frac{c_{NaOH} V_{NaOH} M_{C_9H_8O_4} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$



## 思考：酸碱滴定法测定药用硼砂含量

(  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  、  $K_b=1.3 \times 10^{-5}$  、  $\text{PHsp}=5.1$  )

( 滴定液、指示剂、反应式、终点颜色变化、  
含量计算公式等。 )



$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\% = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}}{2m_s} 100\%$$



## (2) 药用氢氧化钠含量的测定

药用 NaOH 易吸收空气中的 CO<sub>2</sub>，而形成 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的混合物，通常采用“双指示剂法”



结果计算：

$$\text{NaOH}\% = \frac{c_{\text{HCl}} (V_1 - V_2) M_{\text{NaOH}} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$

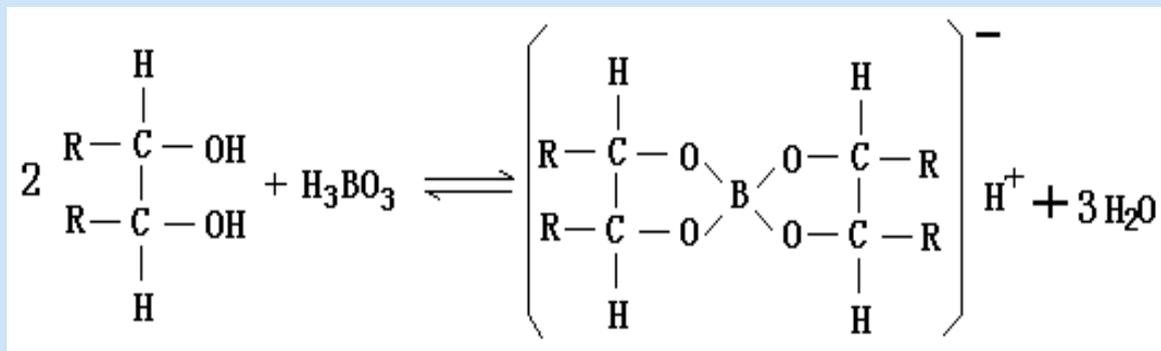
$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{c_{\text{HCl}} 2V_2 \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$



## 2. 间接滴定法

### (1) 硼酸的测定

硼酸是极弱酸 ( $K_a=7.3\times 10^{-10}$ ) 不能用标准碱直接滴定, 但能与**多元醇**作用生成酸性较强的酸 ( $K_a=5.5\times 10^{-5}$ ), 可用 **NaOH 滴定液**直接滴定。用**酚酞**等碱性指示剂指示终点。



$$\text{H}_3\text{BO}_3 \% = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$



**蒸馏法** (2) **铵盐中氮的测定** 试液中加入过量浓 NaOH 溶液进行蒸馏，用 2% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 吸收蒸出的 NH<sub>3</sub>：  

$$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{NH}_4\text{BO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

用 HCl 滴定液滴定反应生成的 NH<sub>4</sub>BO<sub>2</sub>：



终点时的 pH=5，选用 **甲基红** 作指示剂。

**甲醛法**：
$$4\text{NH}_4^+ + 6\text{HCHO} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$$

用 NaOH 滴定反应生成的 4 个可与碱作用的 H<sup>+</sup>。酚酞作指示剂。

$$\text{N}\% = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} M_{\text{N}} \times 10^{-3}}{S} \times 100\%$$



## 知识小结

1. 酸碱指示剂的理论变色范围是  $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HI}_n}\pm 1$  ,  
理论变色点  $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HI}_n}$  ;
2. 酸碱滴定中指示剂的选择以滴定突跃范围为依据;
3. 弱酸 ( 或弱碱 ) 能够被滴定的条件是  $cK_a$  (  $cK_b$  )  $> 10^{-8}$  ;
4. 多元酸能够被准确、分步滴定的条件是各级  $cK_a \geq 10^{-8}$  , 相邻两级解离常数  $K_a$  要相差  $10^4$  倍;
5. 酸碱滴定法中通常采用氢氧化钠和盐酸作为滴定液。



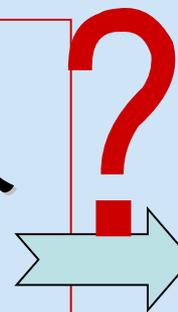
## 第五节 非水酸碱滴定法

### 非水溶液酸碱滴定法：

### 在非水溶液中进行的酸碱滴定

**法**以水为溶剂进行酸碱滴定分析时

- ① 由于某些弱酸（或弱碱）在水中的溶解度太小
- ② 弱酸（或弱碱）的强度太弱， $cK_a$ （ $cK_b$ ） $<10^{-8}$
- ③ 强度相近的多元酸、多元碱、混合酸或碱



在水溶液中不能准确滴定

### 特点：

非水溶剂为滴定介质→增大有机物溶解度；  
改变物质酸碱性；扩大酸碱滴定范围。



# 一、基本原理

## (一) 溶剂的类型

### 1. 质子性溶剂（极性溶剂）

- (1) **酸性溶剂**：给出质子的能力比水强的一类溶剂，其酸性比水强，如甲酸、冰醋酸、乙酸酐等。
- (2) **碱性溶剂**：接受质子的能力比水强的一类溶剂，其碱性比水强，如乙二胺、丁胺、乙醇胺等。
- (3) **两性溶剂**：既易给出质子又易接受质子的一类溶剂，属于两性溶剂。如甲醇、乙醇、乙二醇等。



### 2. 非质子性溶剂（非极性溶剂）

(1) **非质子亲质子性溶剂** 这类溶剂本身无质子，但却有较弱的接受质子的能力。如二甲基甲酰胺等酰胺类、酮类、吡啶类等溶剂。

(2) **惰性溶剂**：既不给出质子，也不接受质子的一类溶剂。如苯、氯仿、四氯化碳等。这类溶剂在滴定中不参与酸碱反应，只对溶质起溶解、分散和稀释溶质的作用。

3. **混合溶剂**：将极性溶剂和非极性溶剂混合使用，可增大溶剂对样品的溶解能力，使滴定突跃发生明显变化，有利于指示剂的选择。



## (二) 溶剂的性质

### 1. 物质的酸碱性与其溶剂的关系

物质的酸碱性与其本身的性质、溶剂的性质有关。同一种酸在不同的溶剂中，表现出不同的酸强度。

如 HCl 在水中呈强酸性；在冰醋酸中则呈弱酸性。

对于弱碱性物质，要使其碱性增强，应选择酸性溶剂；对于弱酸性物质，要使其酸性增强，应选择碱性溶剂。

**思考：**在非水滴定中，测定在水中显弱碱性的胺类、生物碱等，选择什么溶剂可以增强其碱性，使滴定突跃更明显？



## 2. 拉平效应和区分效应

**拉平效应**：把不同类型的酸或碱拉平到相同的强度水平的现象称为拉平效应，具有拉平效应的溶剂称为拉平性溶剂。

例如水是  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  四种酸的拉平性溶剂。  
**区分效应**：能区分不同酸或碱的强度的作用称为区分效应，具有区分效应的溶剂称为区分性溶剂。

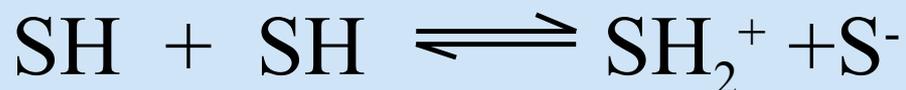
例如冰醋酸是  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$  四种酸的区分性溶剂。在冰醋酸中四种酸的强弱顺序为：





### 3. 溶剂的质子自递反应

离解性溶剂分子间能发生质子自递反应。



$$K_S = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

$K_S$  称为溶剂的质子自递常数

如乙醇的自身质子转移反应为：



$$K_S = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 7.9 \times 10^{-20}$$

再如水的质子自递常数： $K_S = K_W = 1 \times 10^{-14}$



## 注意:

## 溶剂的性质

1. 对于非水溶剂，影响  $K_s$  大小的因素只有温度，当温度一定时， $K_s$  也是定值。
2. 解离性溶剂  $K_s$  的大小对滴定突跃范围有直接的影响。一般说来，溶剂的  $K_s$  越小，滴定突跃范围越大，反之越小。因此在非水滴定中，在综合考虑其他条件的情况下，尽可能选用  $K_s$  比较小的溶剂。



## **(三) 溶剂的选择**

- 1. 溶剂能完全溶解样品及滴定产物**
- 2. 溶剂能增强样品的酸碱性**
- 3. 溶剂不能引起副反应**
- 4. 溶剂的纯度要高**
- 5. 溶剂的黏度、挥发性和毒性很小，易于回收和精制**



## 二、滴定类型及应用

### (一) 碱的滴定

#### 1. 溶剂

滴定弱碱，通常应选用对碱有均化效应的酸性溶剂。  
**冰醋酸**是滴定弱碱最常用的酸性溶剂。

**注意：使用前应加入醋酐除去杂质水分。**

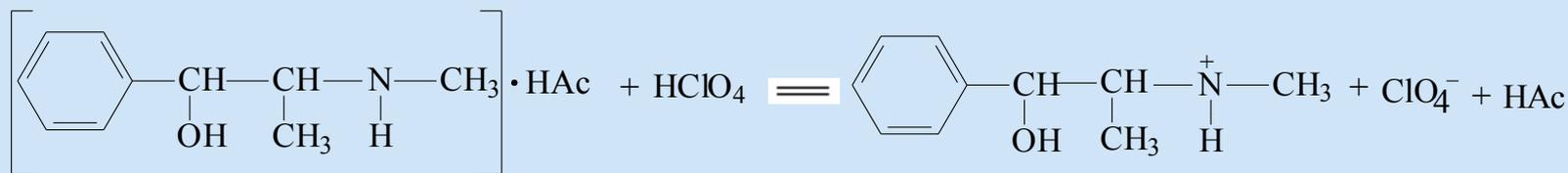
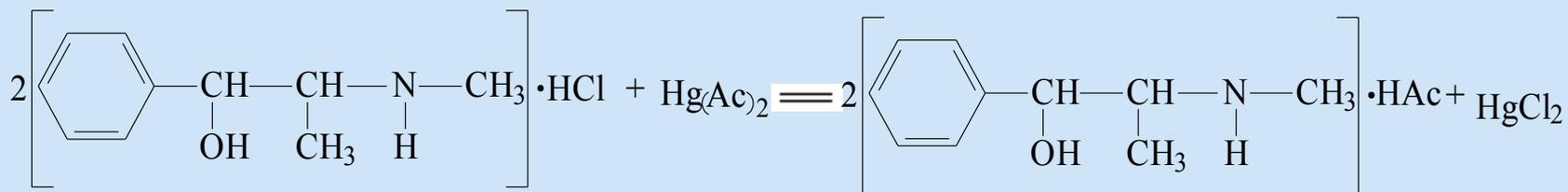


$$n_{\text{醋酐}} = n_{\text{水}}$$



### 3. 有机碱的氢卤酸盐

盐酸麻黄碱为例：



$$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{HON} \cdot \text{HCl}\% = \frac{(V_{\text{供}} - V_{\text{空}})_{\text{HClO}_4} F_{\text{HClO}_4} \times 20.17 \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$



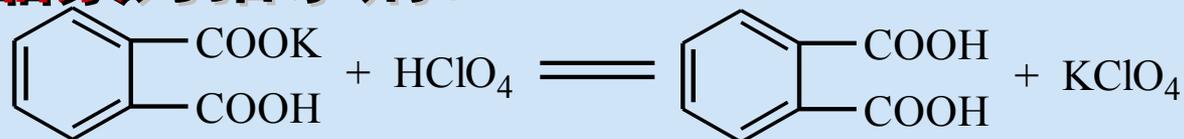
## 2、滴定液

### 碱的滴定

(1) 配制：常用  $\text{HClO}_4$  的冰醋酸溶液

注意：滴定芳香伯胺或仲胺时，加入醋酐不能过量；不能将醋酐直接加到高氯酸中。

(2) 标定：常用邻苯二甲酸氢钾为基准物质，结晶紫为指示剂。



◆ 由于溶剂和指示剂要消耗一定量的滴定液，故需做空白试验校正。浓度计算公式为：

$$c_{\text{HClO}_4} = \frac{m_{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}} \times 10^3}{(V - V_{\text{空白}})_{\text{HClO}_4} M_{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}}}$$



## (3) 温度校正

碱的滴定

正

多数有机溶剂的膨胀系数较大，其体积随温度改变较大。可根据下式将高氯酸滴定液的浓度加以校正：

$$c_1 = \frac{c_0}{1 + 0.0011(t_1 - t_0)}$$

### 3. 滴定终点的确定

除用指示剂确定终点外，还可以用电位滴定法。

**小结：常用溶剂冰醋酸、滴定液高氯酸、指示剂结晶紫**



## (二) 酸的滴定

### 1. 溶剂

**不太弱的羧酸类**，常以醇类作溶剂（甲醇、乙醇）；

**弱酸或极弱酸**，以碱性溶剂（乙二胺、二甲基甲酰胺）；

**混合酸的区分滴定**，常以甲基异丁酮为区分性溶剂，有时也用混合溶剂（甲醇-苯、甲醇-丙酮）

2. **滴定液** 常用甲醇钠的苯-甲醇溶液

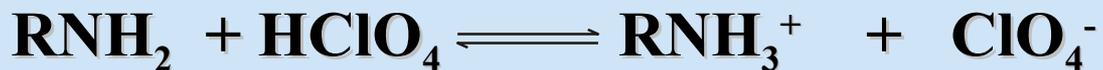
3. **指示剂** 常用百里酚蓝



## (三) 应用示例

### 1. 有机弱碱类

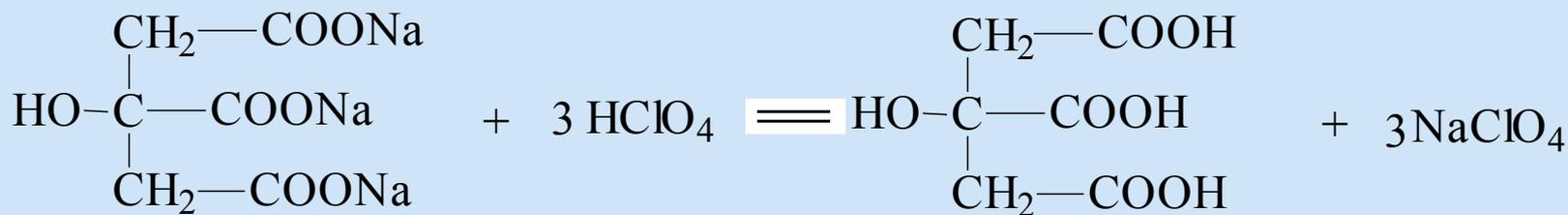
只要在水溶液中  $K_b > 10^{-10}$  的有机弱碱，如胺类、生物碱类都能在**冰醋酸溶剂**中，选择适当指示剂，用**高氯酸滴定液**滴定。





## 2. 有机酸的碱金属盐

由于有机酸的酸性较弱，其共轭碱有机酸根在**冰醋酸**中显较强的碱性，故可用高**氯酸**的冰醋酸溶液滴定。如枸橼酸钠的含量测定。



$$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\% = \frac{(V_{\text{供}} - V_{\text{空}})_{\text{HClO}_4} F_{\text{HClO}_4} \times 8.602 \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$

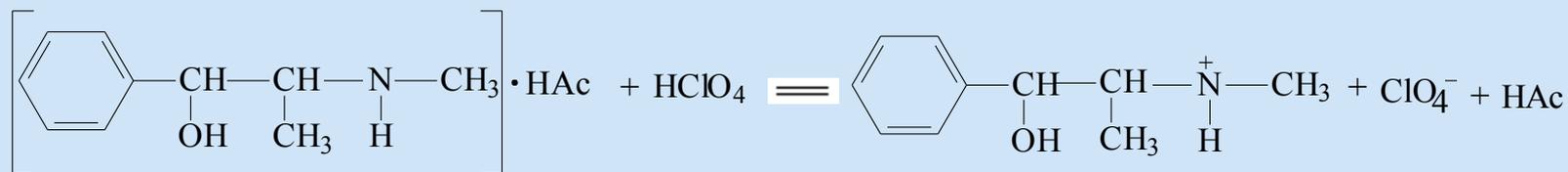
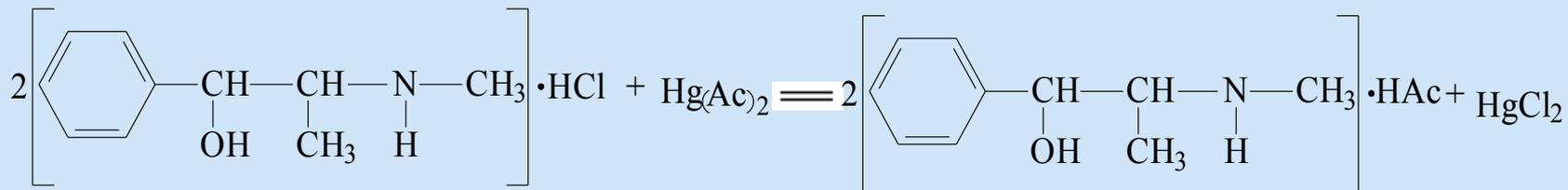
**思考：**

结合《中国药典》试设计非水溶液滴定法测定地西洋原料药的含量



### 3. 有机碱的氢卤酸盐

盐酸麻黄碱为例：



$$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{HON} \cdot \text{HCl} \text{ \%} = \frac{(V_{\text{供}} - V_{\text{空}})_{\text{HClO}_4} F_{\text{HClO}_4} \times 20.17 \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$



## 4. 有机碱的有机酸盐

冰醋酸或冰醋酸 - 醋酐的混合溶剂，可用高氯酸溶液滴定，以结晶紫为指示剂。



## 5. 羧酸类、酚类

**羧酸类：**在苯 - 甲醇混合溶剂中用甲醇钠滴定

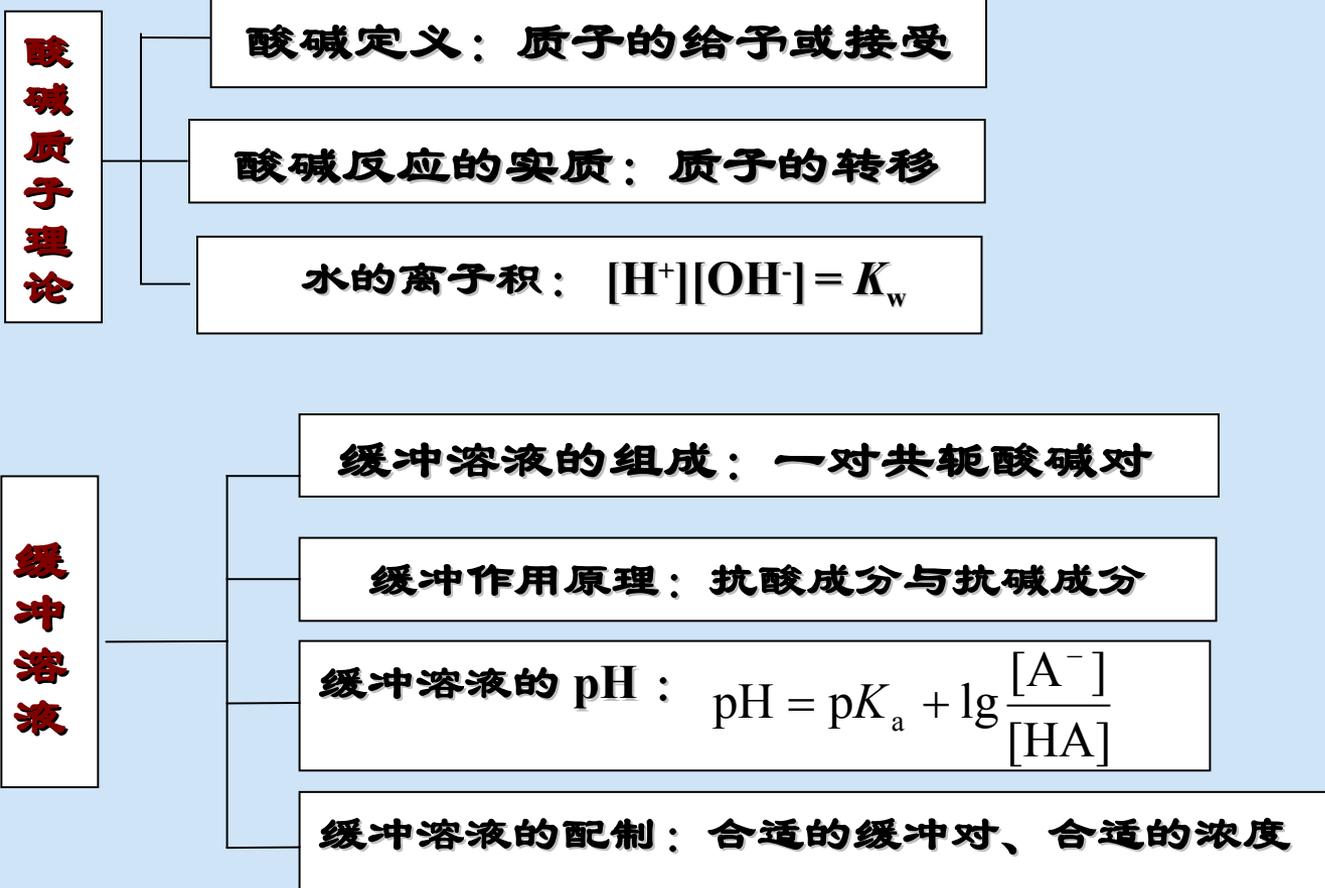


**酚类：**乙二胺为溶剂，用氨基乙醇钠作标准溶液。



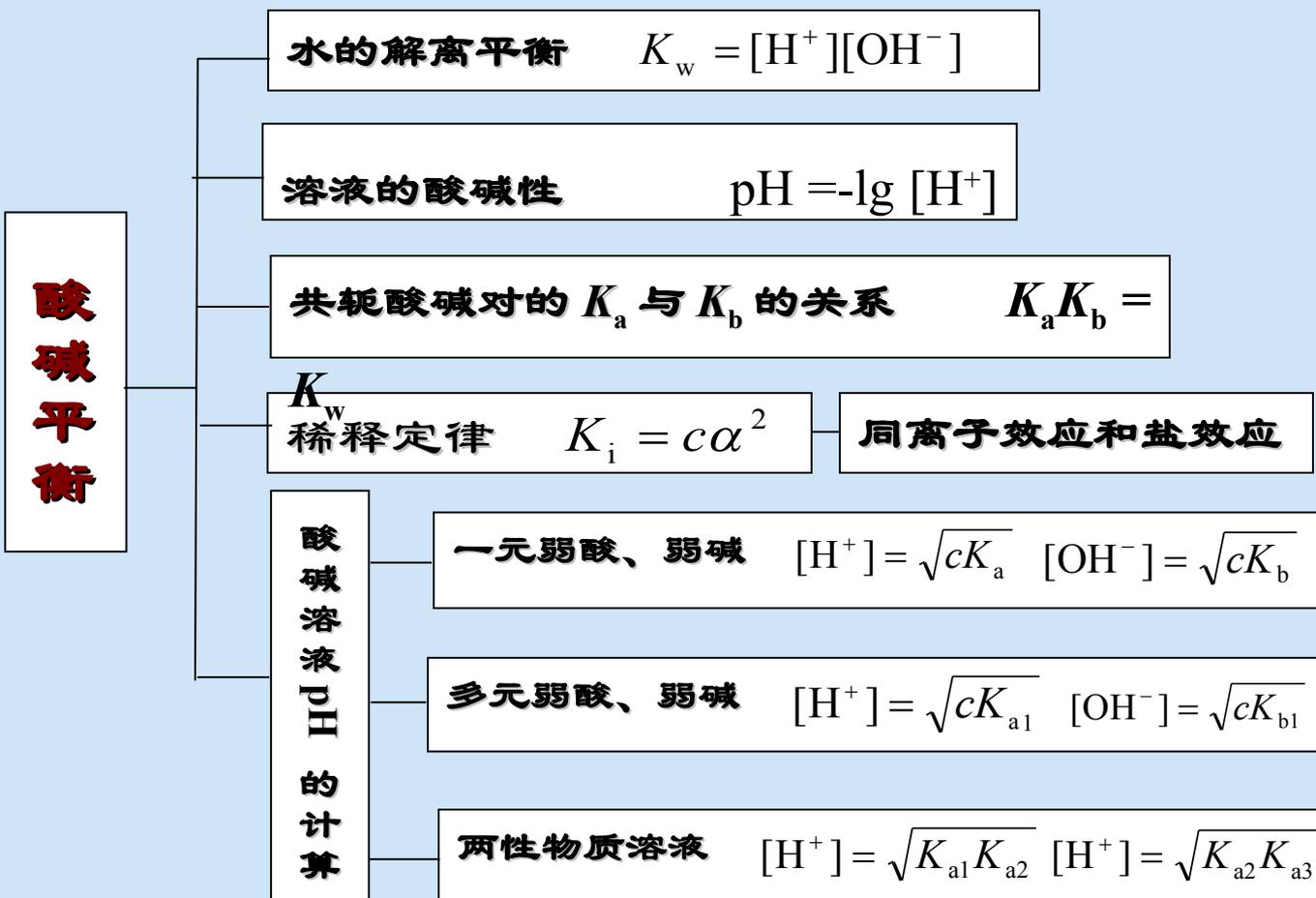
# 学习小结

## 一、学习内容





# 一、学习内容





# 一、学习内容

## 酸碱指示剂

指示剂的变色范围： $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

影响指示剂变色的因素：

温度、溶剂、指示剂用量、滴定程序

混合指示剂：变色敏锐

## 酸碱滴定

滴定曲线

浓度越大，突跃范围越大

弱酸的强度越大，突跃范围越大

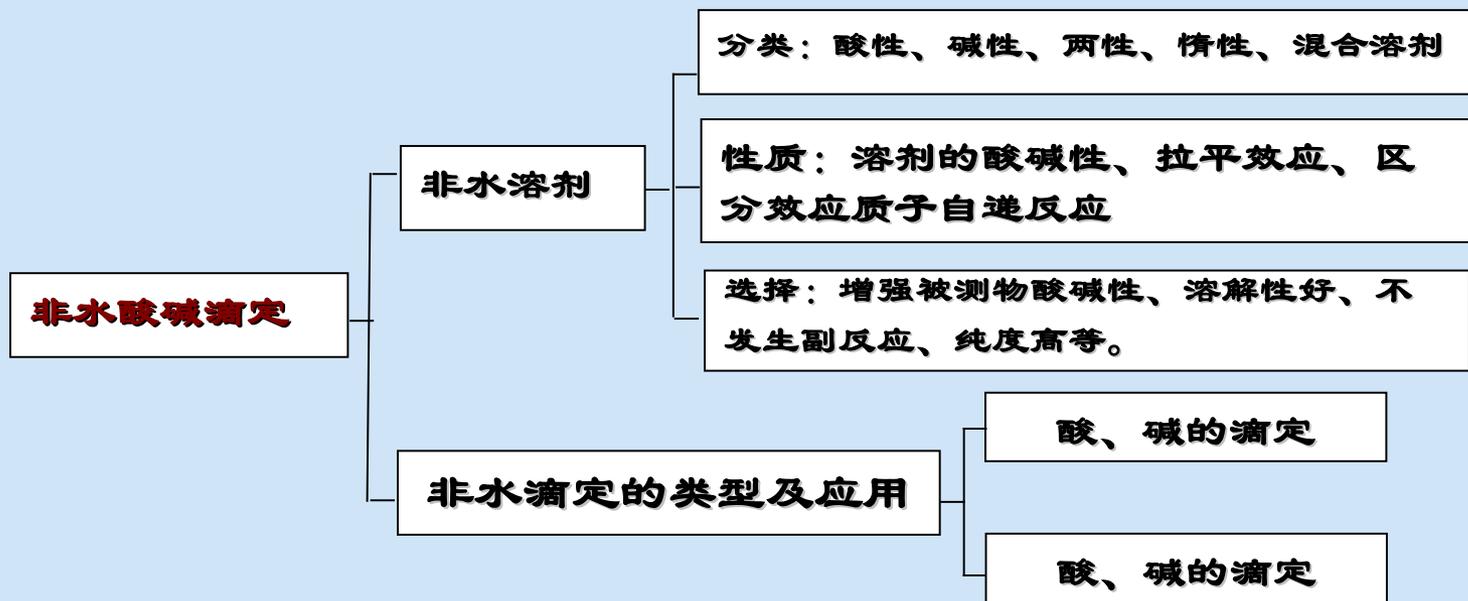
指示剂的选择：指示剂的变色范围应落在滴定突跃范围内

滴定条件： $cK \geq 10^{-8}$

滴定方式：直接滴定法，间接滴定法



# 一、学习内容





## 二、学习方法

1. 本章是全书的重点和难点，既要用到以前所学的有关强弱电解质、化学平衡、滴定分析等的基本理论，又对以后学习的其他滴定法以及今后的工作有重要的指导意义。酸碱平衡与酸碱滴定是基于酸与碱的质子转移，酸碱体系种类多，往往比较复杂，为此，在学习本章时，必须掌握酸碱质子理论，酸碱平衡的知识，注意区分不同类型的酸碱，并根据其类型计算相应的氢离子浓度。共轭酸碱对、同离子效应的知识的掌握，有利于理解缓冲溶液及缓冲作用原理。
2. 常用的酸碱滴定法，根据溶剂的不同，有水中的酸碱滴定法和非水酸碱滴定法；根据不同类型的酸碱，有强酸（强碱）的滴定，一元弱酸（弱碱）的滴定，多元酸（碱）的滴定；根据滴定方式的不同，有直接滴定法和间接滴定法。在学习中要注意掌握不同方法的特点，不同类型酸碱滴定曲线的特点，特别是所用的滴定液、指示剂、测定条件及测定范围。酸碱滴定的关键是滴定终点（化学计量点）的确定，注意正确选择指示剂。
3. 在计算滴定结果时，要正确确定被测组分与滴定液间的计量关系，必须求得被测组分与滴定液间的计量关系。根据此计量关系求出被测组分的含量。



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

谢谢

