今天不交作业！

下次交两次的作业（写在同一个作业本上）！

作业

第3章：27，28，29，30，33

做好课本的例题、思考题与习题！

预习

第4章 至篇263

酸碱滴定法

1. 哪些物质可以用酸碱滴定法测定？

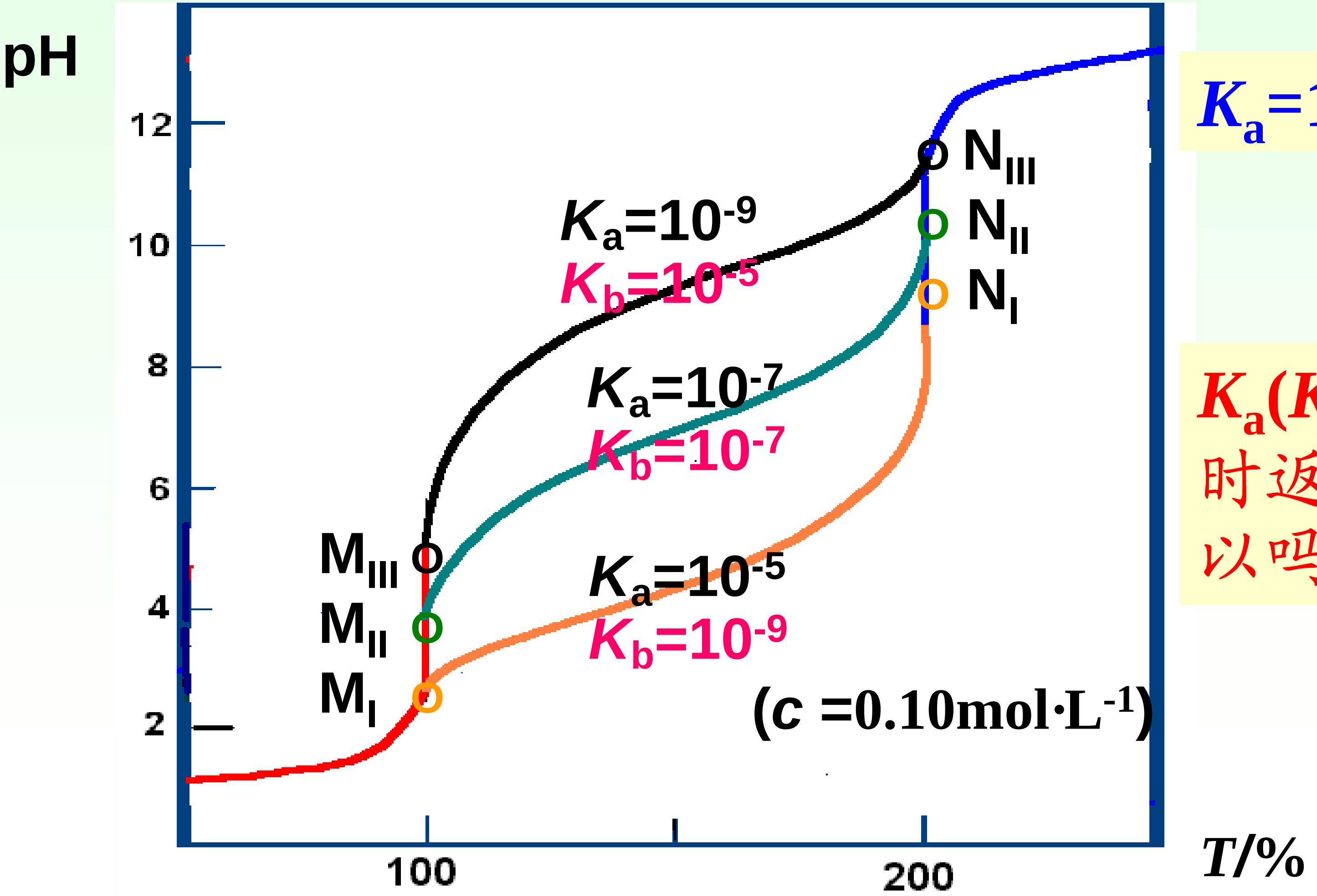
2. 如何选择指示剂指示终点？

3. 终点误差有多大?

一元弱酸(碱)及其与强酸(碱)混合物的滴定曲线总结

$$H^+ + HA \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} HA \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} A^- \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\leftrightharpoons}} A^- + OH$$

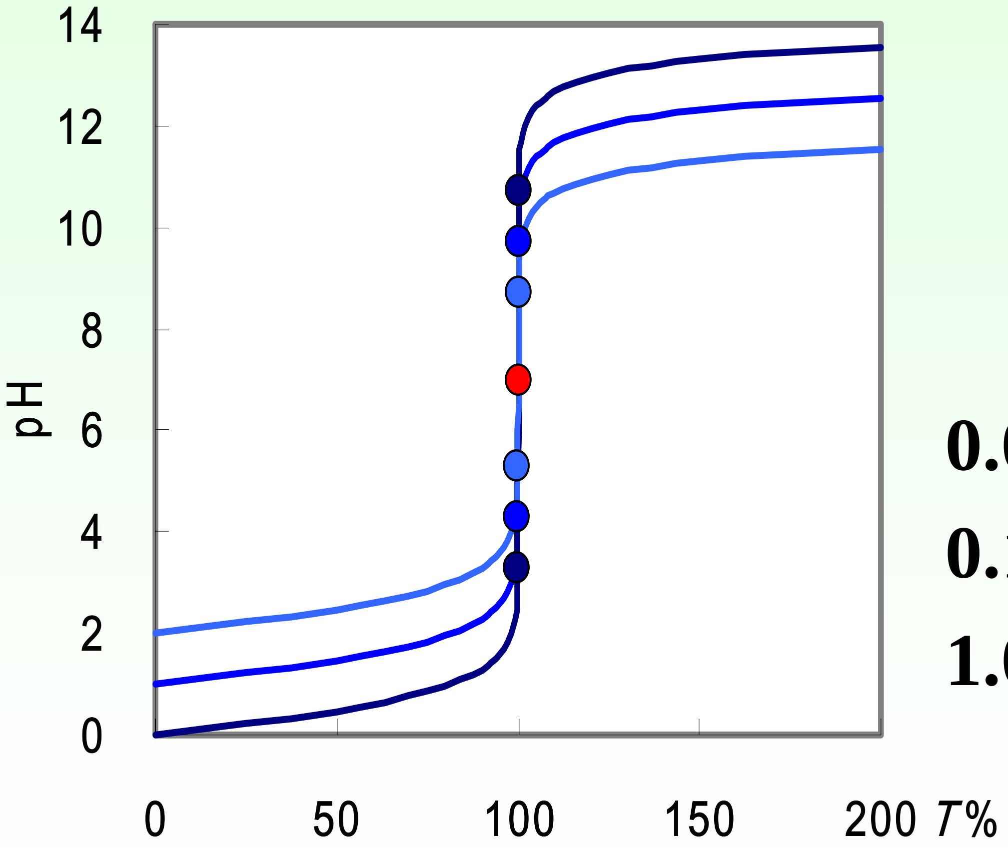
（Q）　（R）　（S）　（T）



$K_a=10^{-7}$为界

$K_a(K_b)<10^{-7}$时返滴定可以吗?

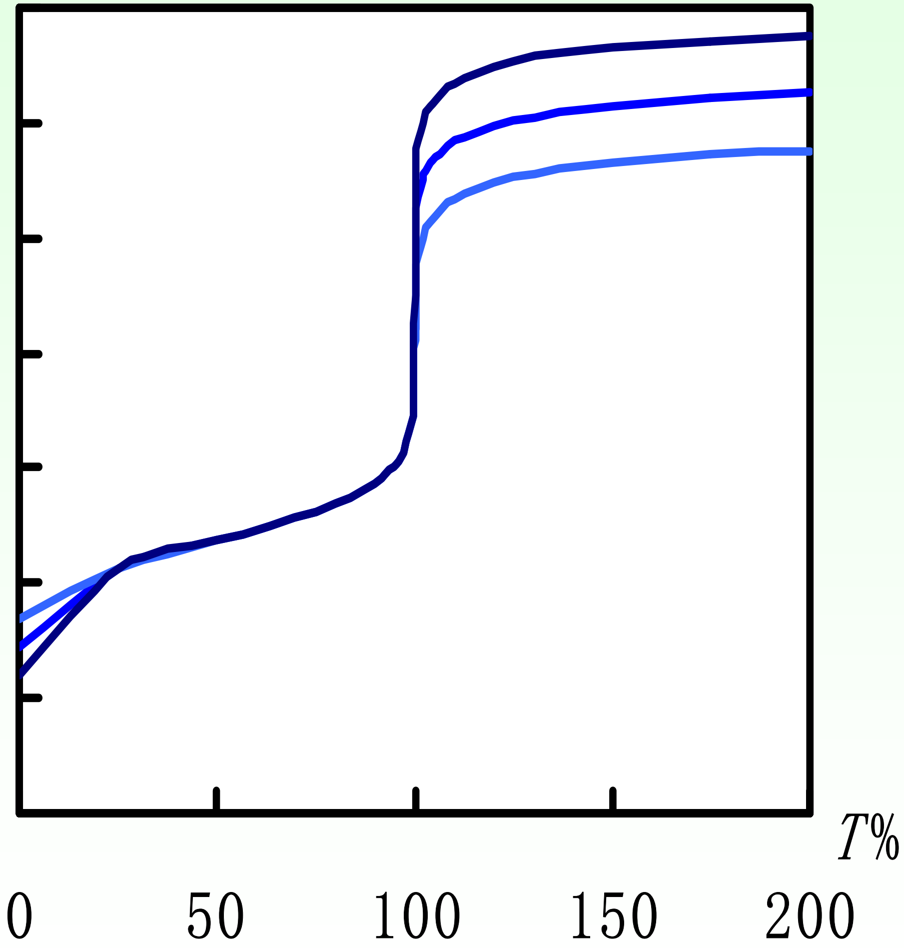
强碱滴定强酸



当c 改变10倍，
突跃范围改变2pH。

0.010	**mol·L^{-1}**	**5.3-7.0- 8.7**
0.10	**mol·L^{-1}**	**4.3-7.0- 9.7**
1.0	**mol·L^{-1}**	**3.3-7.0-10.7**

强碱滴定弱酸(HA)

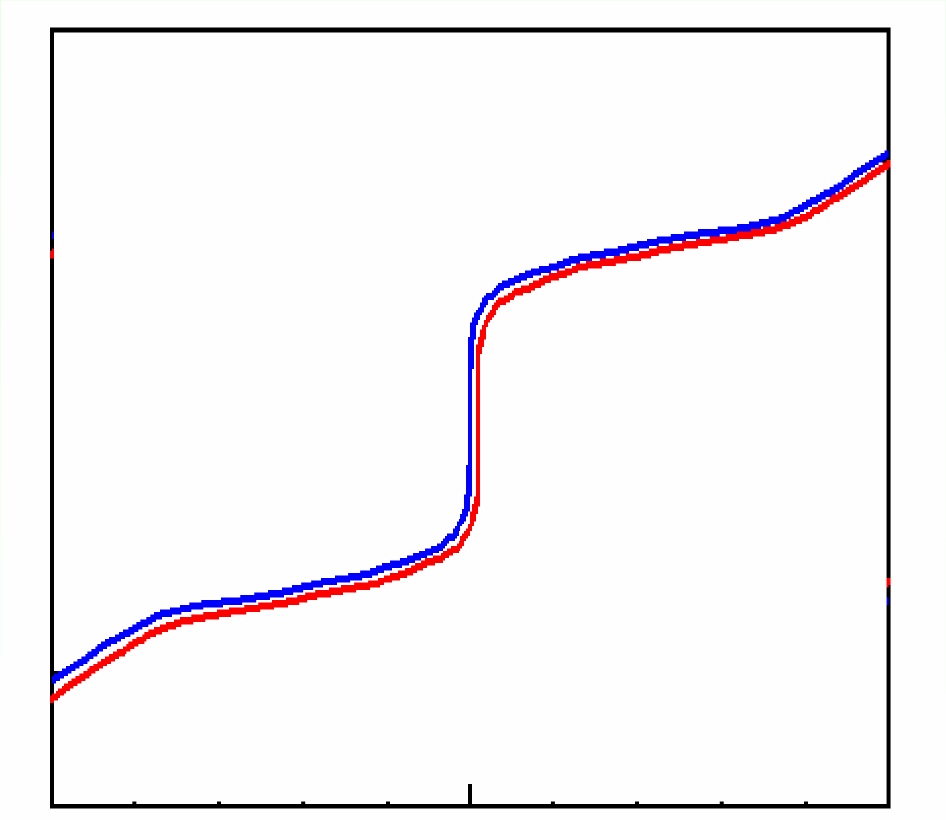


当*c*改变10倍，
突跃范围改变1pH。

NaOH
↓
HAc

0.010	**7.7-8.2- 8.7**
0.10	**7.7-8.7- 9.7**
1.0	**7.7-9.2-10.7**

强碱滴定H_2A至HA^-

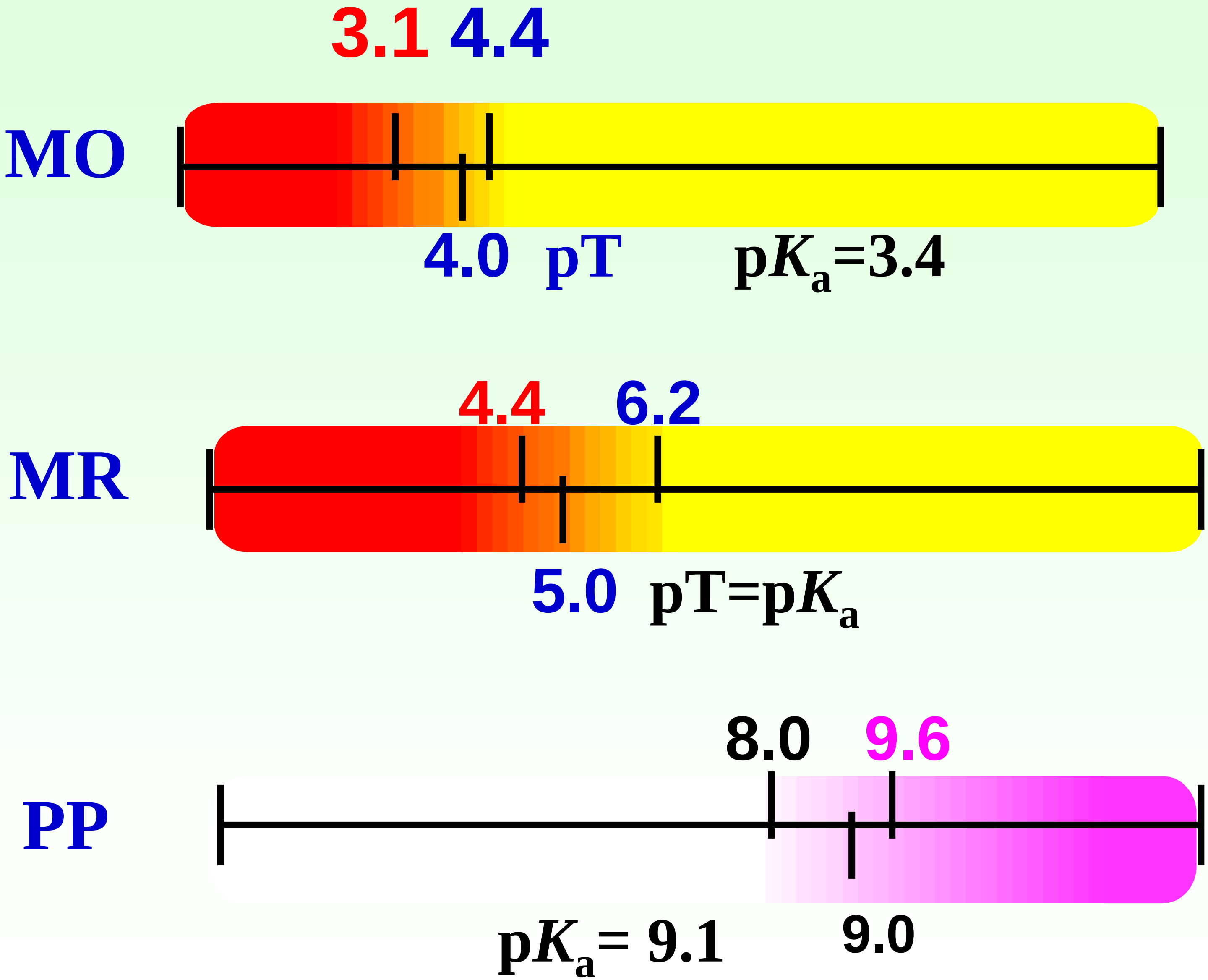


*c*改变，突跃范围不变。

sp前：体系为H_2A-HA^-
缓冲溶液体系

sp后：体系为HA^-- A^{2-}
缓冲溶液体系

△lgK_a越大,
突跃范围越大



MO

3.1 4.4

4.0 pT $pK_a=3.4$

MR

4.4 6.2

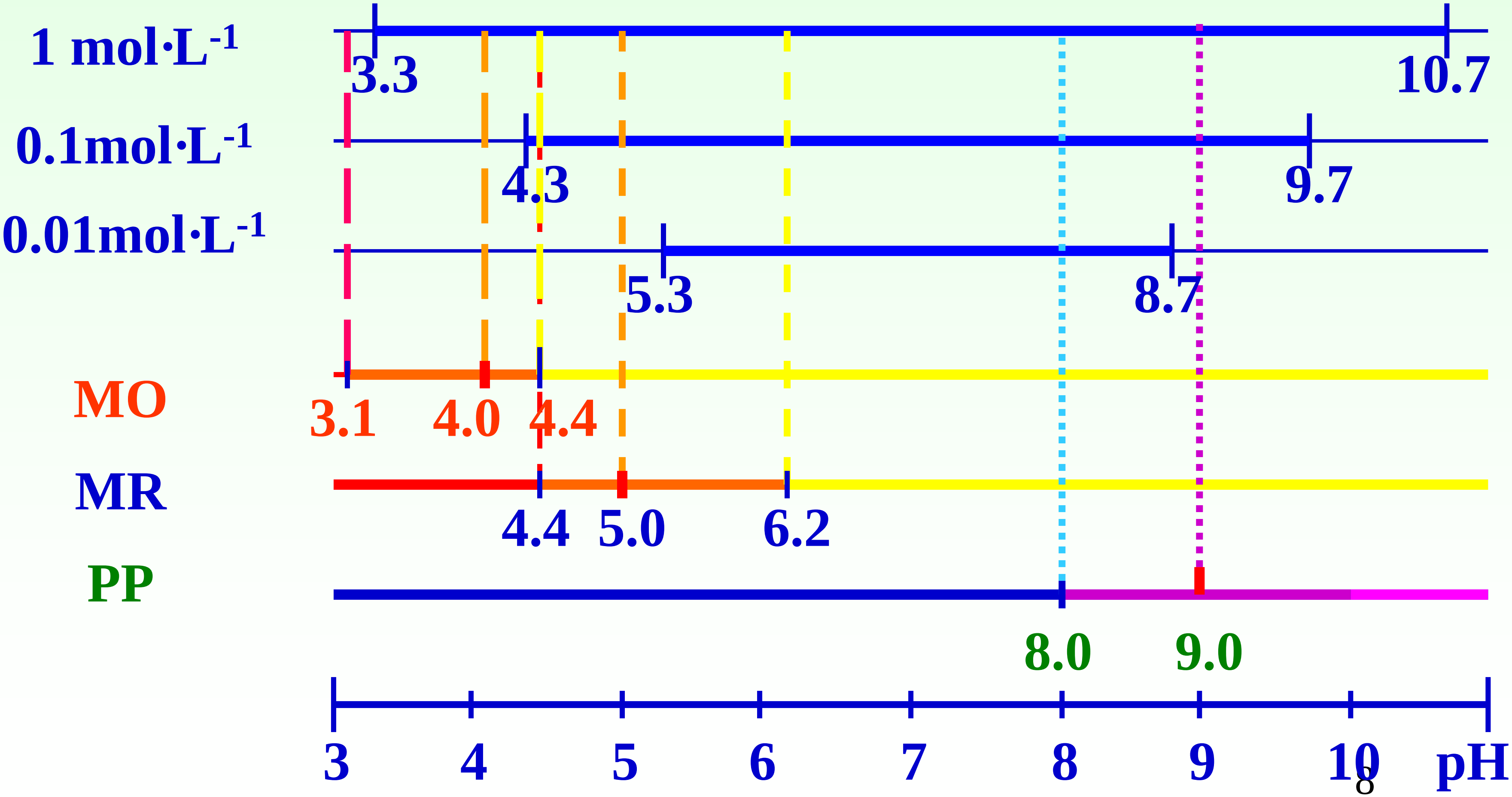
5.0 $pT=pK_a$

PP

8.0 9.6

$pK_a= 9.1$ 9.0

不同浓度的强碱强酸滴定的突跃范围与指示剂的选择(NaOH滴定HCl 或 HCl滴定NaOH)



1. 代数法计算终点误差

(1) 强碱滴定强酸的滴定误差E_t

$$E_t = \frac{c_{ep}(\mathrm{NaOH}) \cdot V_{ep}(\mathrm{NaOH}) - c_{ep}(\mathrm{HCl}) \cdot V_{ep}(\mathrm{HCl})}{c_{sp}(\mathrm{HCl}) \cdot V_{sp}(\mathrm{HCl})}$$

在sp附近：

$$\because \; V_{ep}(\mathrm{NaOH}) = V_{ep}(\mathrm{HCl}) \approx V_{sp}(\mathrm{HCl})$$

$$\therefore \; E_t = \frac{c_{ep}(\mathrm{NaOH}) - c_{ep}(\mathrm{HCl})}{c_{sp}(\mathrm{HCl})}$$

Zero Level: NaOH, HCl, H_2O

PCE:

$$c(\mathrm{NaOH}) + [\mathrm{H}^+] = c(\mathrm{HCl}) + [\mathrm{OH}^-]$$

即：

$$c(\mathrm{NaOH}) - c(\mathrm{HCl}) = [\mathrm{OH}^-] - [\mathrm{H}^+]$$

$$\therefore E_t = \frac{c_{ep}(\mathrm{NaOH}) - c_{ep}(\mathrm{HCl})}{c_{sp}(\mathrm{HCl})} = \frac{[\mathrm{OH}^-]_{ep} - [\mathrm{H}^+]_{ep}}{c_{sp}(\mathrm{HCl})}$$

强酸滴定强碱：

$$E_t = \frac{[\mathrm{H}^+]_{ep} - [\mathrm{OH}^-]_{ep}}{c_{sp}(\mathrm{NaOH})}$$

（2）强碱滴定一元弱酸(HA)的滴定误差E_t

$$E_t = \frac{c_{ep}(\mathrm{NaOH}) - c_{ep}(\mathrm{HA})}{c_{sp}(\mathrm{HA})}$$

Zero Level: HA, NaOH, H_2O

PCE: $c(\mathrm{NaOH}) + [\mathrm{H}^+] = [\mathrm{A}^-] + [\mathrm{OH}^-]$

MBE: —） $c(\mathrm{HA}) = [\mathrm{HA}] + [\mathrm{A}^-]$

$$c(\mathrm{NaOH}) - c(\mathrm{HA}) = [\mathrm{OH}^-] - [\mathrm{H}^+] - [\mathrm{HA}]$$

$$E_t = \frac{[\mathrm{OH}^-]_{ep} - [\mathrm{H}^+]_{ep}}{c_{sp}(\mathrm{HA})} - x_{ep}(\mathrm{HA})$$

HCl滴定A^-如何计算?

2. 终点误差公式及其应用

1. 强碱滴定一元弱酸(HA)的E_t

$$E_t = \frac{c_{ep}(\mathrm{NaOH}) - c_{ep}(\mathrm{HA})}{c_{sp}(\mathrm{HA})} = \frac{[\mathrm{OH}^-]_{ep} - \cancel{[\mathrm{H}^+]}_{ep} - [\mathrm{HA}]_{ep}}{c_{sp}(\mathrm{HA})}$$

$$= \left(\frac{K_w}{[\mathrm{H}^+]_{ep}} - \frac{[\mathrm{H}^+]_{ep}[\mathrm{A}^-]_{ep}}{K_a} \right) \Big/ c_{sp}$$

令 $\Delta\mathrm{pH} = \mathrm{pH}_{\mathrm{ep}} - \mathrm{pH}_{\mathrm{sp}}$!!!

则 $[\mathrm{H}^+]_{\mathrm{ep}} = [\mathrm{H}^+]_{\mathrm{sp}} \cdot 10^{-\Delta\mathrm{pH}}$

$$\because \quad [\mathrm{H}^+]_{\mathrm{sp}} = \sqrt{\frac{K_{\mathrm{a}} \cdot K_{\mathrm{w}}}{c_{\mathrm{sp}}}} \qquad ([\mathrm{A}^-]_{\mathrm{ep}} \approx c_{\mathrm{sp}})$$

$$\therefore \quad E_{\mathrm{t}} = \sqrt{\frac{c_{\mathrm{sp}} \cdot K_{\mathrm{w}}}{K_{\mathrm{a}}}} \cdot \left(10^{\Delta\mathrm{pH}} - 10^{-\Delta\mathrm{pH}}\right) \Big/ c_{\mathrm{sp}}$$

$$\therefore \quad E_{\mathrm{t}} = \frac{10^{\Delta\mathrm{pH}} - 10^{-\Delta\mathrm{pH}}}{\left(c_{\mathrm{sp}} K_{\mathrm{t}}\right)^{1/2}}$$

其中 $K_{\mathrm{t}} = \dfrac{K_{\mathrm{a}}}{K_{\mathrm{w}}}$

强酸滴定一元弱碱(A^-)的E_{t}??

2. 多元弱酸分步滴定误差公式

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{NaOH} \arrow[d] & \\
\mathrm{H_2A} \arrow[r] & \mathrm{HA^-}
\end{tikzcd}$$

Zero Level: $NaOH, H_2A, H_2O$

PCE: $c(\mathrm{NaOH})+[\mathrm{H^+}]=[\mathrm{HA^-}]+2[\mathrm{A^{2-}}]+[\mathrm{OH^-}]$

MBE: -) $c(\mathrm{H_2A})=[\mathrm{H_2A}]+[\mathrm{HA^-}]+[\mathrm{A^{2-}}]$

$$c(\mathrm{NaOH})-c(\mathrm{H_2A})=[\mathrm{A^{2-}}]-[\mathrm{H_2A}]+\cancel{[\mathrm{OH^-}]}-\cancel{[\mathrm{H^+}]}$$

$$E_t=\frac{c_{\mathrm{ep}}(\mathrm{NaOH})-c_{\mathrm{ep}}(\mathrm{H_2A})}{c_{\mathrm{sp}}(\mathrm{H_2A})}=\frac{[\mathrm{A^{2-}}]_{\mathrm{ep}}-[\mathrm{H_2A}]_{\mathrm{ep}}}{c_{\mathrm{sp}}(\mathrm{H_2A})}$$

$$E_t = \frac{c(\mathrm{NaOH})_{ep} - c(\mathrm{H_2A})_{ep}}{c(\mathrm{H_2A})_{sp}} = \frac{[\mathrm{A^{2-}}]_{ep} - [\mathrm{H_2A}]_{ep}}{c(\mathrm{H_2A})_{sp}}$$

$$= \left(\frac{K_{a_2}\cancel{[\mathrm{HA^-}]_{ep}}}{[\mathrm{H^+}]_{ep}} - \frac{[\mathrm{H^+}]_{ep}\cancel{[\mathrm{HA^-}]_{ep}}}{K_{a_1}}\right)\Big/\cancel{c(\mathrm{H_2A})_{sp}}$$

$$[\mathrm{H^+}]_{ep} = [\mathrm{H^+}]_{sp}\cdot 10^{-\Delta\mathrm{pH}} = \sqrt{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}\cdot 10^{-\Delta\mathrm{pH}}$$

代入整理得:

$$E_t = \frac{10^{\Delta\mathrm{pH}} - 10^{-\Delta\mathrm{pH}}}{(K_{a_1}/K_{a_2})^{1/2}}$$

混合酸如何计算?

NaOH

↓

$H_3A \longrightarrow HA^{2-}$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2(K_{a_2}/K_{a_3})^{1/2}}$$

NaOH

↓

$H_2A^- \longrightarrow HA^{2-}$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(K_{a_2}/K_{a_3})^{1/2}}$$

多元酸能分步滴定的条件:

1. 被滴定的酸足够强, $c \cdot K_{a_1} \geqslant 10^{-8}$

2. $\Delta \lg K_a$足够大,

若ΔpH=±0.3, 允许E_t=±0.5%,

则需 $\Delta \lg K_a \geqslant 5$

若 $\Delta \lg K_a \geqslant 4$, $E_t \leqslant 1\%$; $\Delta \lg K_a \geqslant 6$, $E_t \leqslant 0.1\%$

多元弱酸一步滴定的条件: $c \cdot K_{a_n} \geqslant 10^{-8}$

混合弱酸分步滴定及全部滴定的条件?

1. 强碱滴定一元弱酸(HA)的误差公式

$$E_{\mathrm{t}} = \frac{10^{\Delta \mathrm{pH}} - 10^{-\Delta \mathrm{pH}}}{\left(c_{\mathrm{sp}} K_{\mathrm{t}}\right)^{1/2}}$$

2. 强碱分步滴定多元弱酸的误差公式

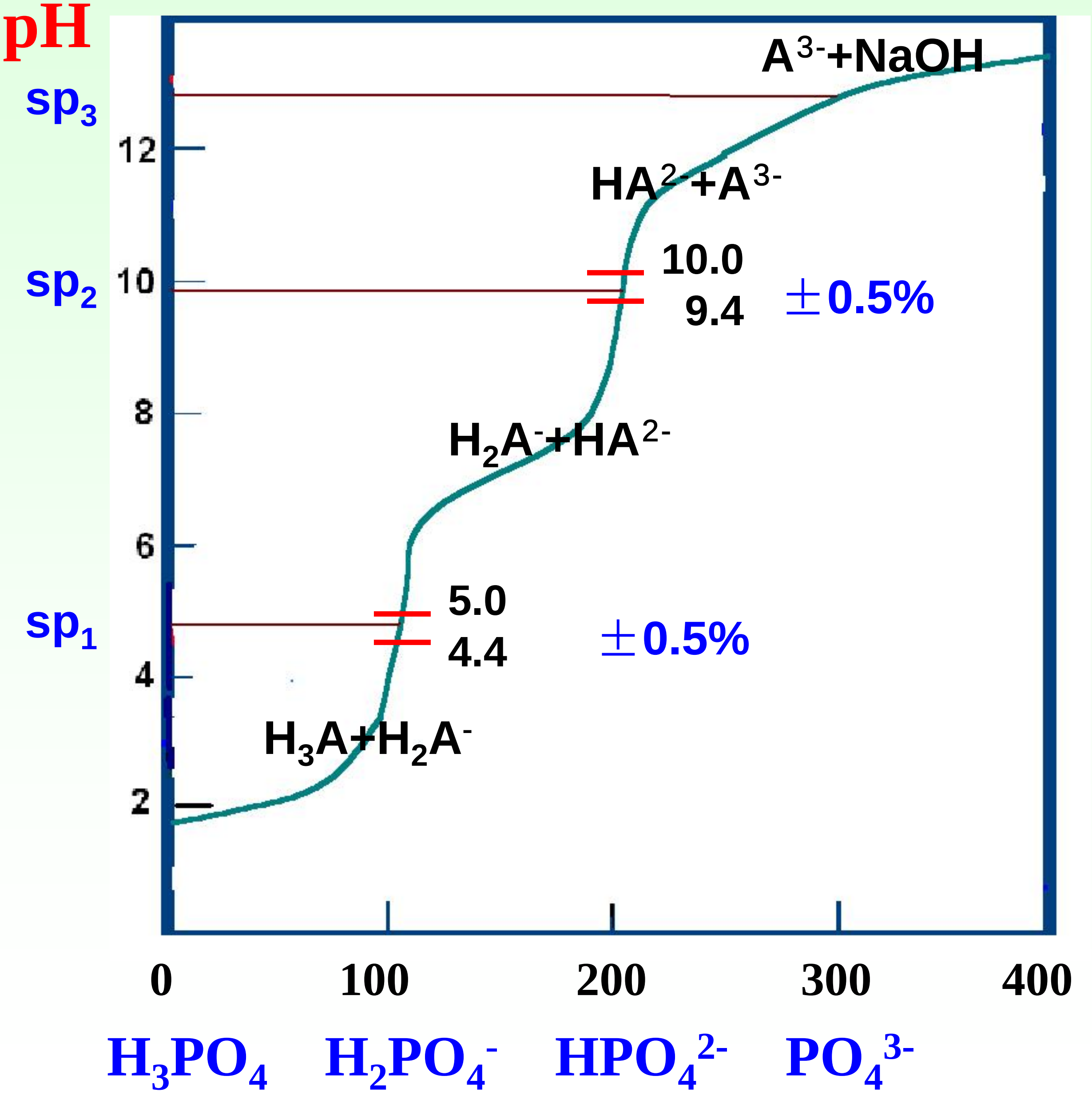
$$E_{\mathrm{t}} = \frac{10^{\Delta \mathrm{pH}} - 10^{-\Delta \mathrm{pH}}}{\left(K_{\mathrm{a}_1} / K_{\mathrm{a}_2}\right)^{1/2}}$$

NaOH

$\downarrow$

$H_2A \longrightarrow HA^-$

NaOH滴定0.1mol·L^{-1}H_3PO_4



pK_a	ΔpK_a
2.16	
	5.05
7.21	
	5.11
12.32	

$pH_{sp_1} = 4.7$

$pH_{sp_2} = 9.7$

NaOH滴定H_3PO_4时指示剂的选择

$\mathrm{p}K_{a_1}(2.16)$　　$\mathrm{p}K_{a_2}(7.21)$　　$\mathrm{p}K_{a_3}(12.32)$

$$H_3PO_4 \longrightarrow H_2PO_4^{-} \longrightarrow HPO_4^{2-} \xrightarrow{\times} PO_4^{3-}$$

$\mathrm{pH}_{sp_1} = 4.7$　　$\mathrm{pH}_{sp_2} = 9.7$

MO至黄 (4.4)

($同浓度NaH_2PO_4参比$)

百里酚酞至浅蓝

(pT=10.0)

NaOH

↓

$$sp_3:\quad 2HPO_4^{2-} + 3Ca^{2+} = Ca_3(PO_4)_2 + 2H^{+}$$

HCl滴定Na_3PO_4时指示剂的选择

$pK_{a_1}(2.16)$　　$pK_{a_2}(7.21)$　　$pK_{a_3}(12.32)$

$$H_3PO_4 \xleftarrow{\times} H_2PO_4^- \longleftarrow HPO_4^{2-} \longleftarrow PO_4^{3-}$$

$pK_{b_3}(11.84)$　　$pK_{b_2}(6.79)$　　$pK_{b_1}(1.68)$

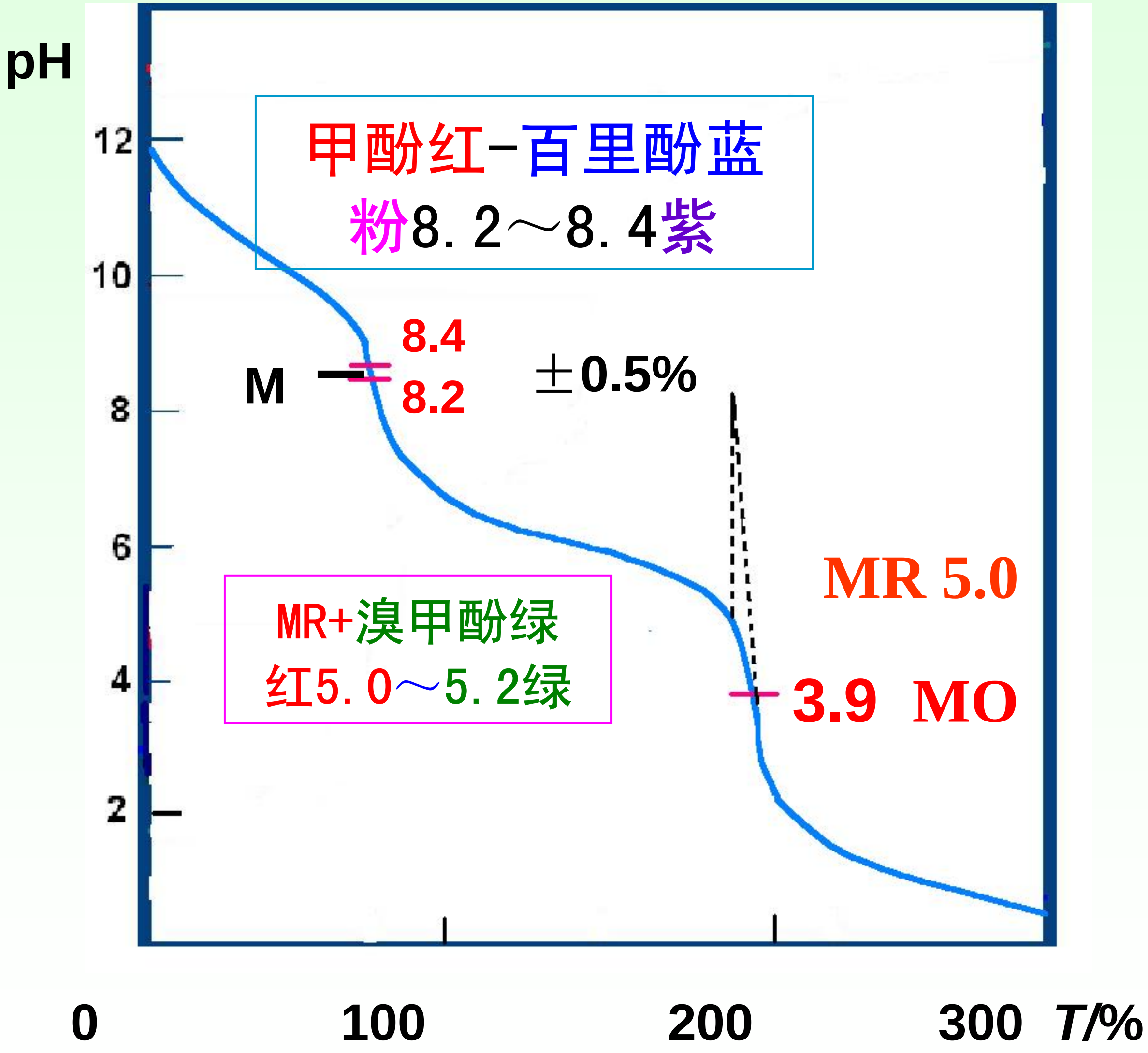
$pH_{sp_1} = 4.7$　　$pH_{sp_2} = 9.7$

MR至橙(5.0)

(同浓度NaH_2PO_4参比)

百里酚酞至无色(9.4)

HCl 滴定0.10 mol·L^{-1} Na_2CO_3



甲酚红–百里酚蓝
粉8.2～8.4紫

MR+溴甲酚绿
红5.0～5.2绿

H_2CO_3

pK_{a_1}=6.4

pK_{a_2}=10.3

ΔpK_a=3.9

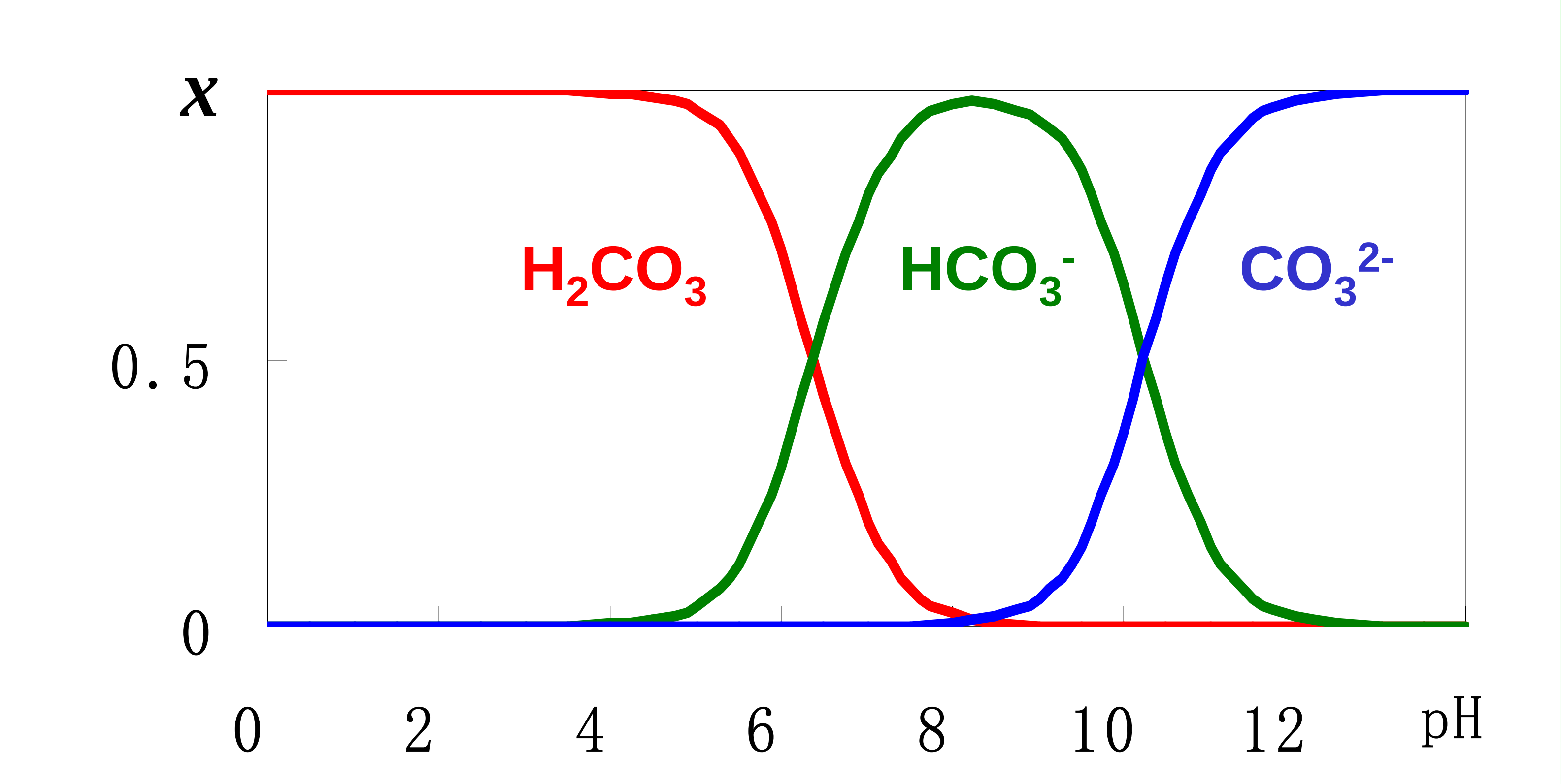
CO_3^{2-}

pK_{b_1}=3.7

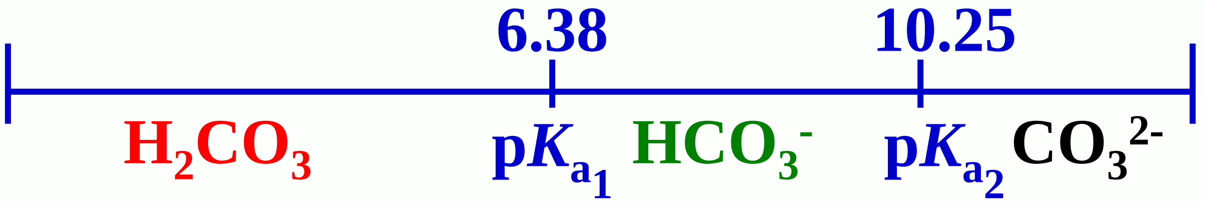
pK_{b_2}=7.6

ΔpK_b=3.9

H_2CO_3的x-pH图



H_2CO_3的
优势区域图



$\Delta pK_a = 3.87$

指示剂的选择

Na_2CO_3 (H_2CO_3: $pK_{a_1}=6.38$, $pK_{a_2}=10.25$)

$$CO_3^{2-} \xrightarrow{pK_{b_1}=3.75} HCO_3^{-} \xrightarrow{pK_{b_2}=7.62} H_2CO_3$$

$\Delta pH=0.3$

$\Delta pK_b \approx 4$

$E_t \approx 1\%$

sp_1: pH=8.32

甲酚红+百里酚蓝

粉8.2—8.4紫

HCO_3^-参比, $E_t<0.5\%$

0.04 mol·L^{-1}, pH=3. 9

MO 参比:NaCl+CO_2饱和

MR， MR+溴甲酚绿，△

红(5.0)—灰(5.1)—绿(5.2)

*c增大不改变$\Delta \lg K_a$, 但可增大第二个突跃;

*MR+溴甲酚绿, 至红(5.0), $x(HCO_3^-)\approx 4\%$; △除CO_2,剩下$NaHCO_3$ (pH≈8), 变绿. 冷却后再加HCl,至5.0, $x_1 \approx 0.16\%$; 再△, …..

3. 8 酸碱滴定法的应用

3.8.1 酸碱标准溶液的配制与标定

$c \approx 0.1\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ 稀则突跃小, 浓则浪费!

例: 食醋中$c(\mathrm{HAc}) \approx 0.6\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

取少量(4 mL),

体积误差

取25 mL,

需滴定剂约

150 mL

粗测,

定量稀释至约

$0.1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

酸标准溶液: HCl (HNO_3, H_2SO_4)

配制: 用市售HCl(12 mol·L^{-1}),HNO_3(16 mol·L^{-1}),
H_2SO_4(18 mol·L^{-1})稀释.

标定:

1. Na_2CO_3, 270~300℃烘1h,
MO 或 MR+溴甲酚绿(△);

2. 硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \longrightarrow 2NaH_2BO_3+2H_3BO_3$),
60%相对湿度保存, 防失水. $pH_{ep}=5.1$, MR.

碱标准溶液: NaOH

配制: 以饱和的NaOH(约19 mol·L^{-1}), 用除去CO_2的去离子水稀释.

标定:

1. 邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$), M_r=204.2

   pK_{a_2}=5.4, **PP**, 称小样, 平行3 份.

2. 草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), M_r=126.07

   pK_{a_1}=1.25, pK_{a_2}=4.29, **PP**, 称大样.

CO_2对酸碱滴定的影响

1. NaOH试剂中或水中含CO_2

有机酸标定:(PP) $CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$

测定有机酸:(PP) $CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$

对结果无影响！

测定HCl + NH_4^+中的HCl:

MO, MR $CO_3^{2-} \longrightarrow H_2CO_3$

测得的 *c*(HCl) 偏低 ↘

$$c(\mathrm{HCl})\cdot V(\mathrm{HCl})=c(\mathrm{NaOH})\cdot V(\mathrm{NaOH})$$

↘ 不变 不变 ↘

2. NaOH标准溶液在保存过程中吸收CO_2

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$$

MO,MR： $Na_2CO_3 + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3$

对结果无影响！

PP： $Na_2CO_3 + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$

测得的c(HCl) 偏高 ↗

$$c(HCl) \cdot V(HCl) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

↗ 不变 不变 ↗

3. CO_2对反应速度的影响

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$

99.7%   0.3%

转化慢, 变色不敏锐,

PP为指示剂, 粉红色半分钟不褪为终点;

H_2CO_3分解慢,

用**MO**为指示剂时需剧烈摇动.

4. NaOH标准溶液的配制与保存

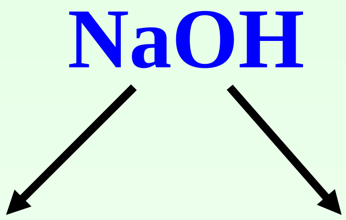
配制: 浓NaOH(饱和, 含量约50%, 约19 $mol \cdot L^{-1}$)中 Na_2CO_3沉淀除去, 再用煮沸除去CO_2的去离子水稀释至所需浓度.

保存: 浓溶液装在带碱石灰[$Ca(OH)_2$]的瓶中, 从虹吸管中取; 稀溶液注意用橡皮塞塞紧.

3.8.2 酸碱滴定法应用示例

1. 铵盐中氮的测定

甲醛法



NaOH

$$4NH_4^+ + 6HCHO = (CH_2)_6N_4H^+ + 3H^+ + 6H_2O$$

(p*K*$_b$ = 8.87)

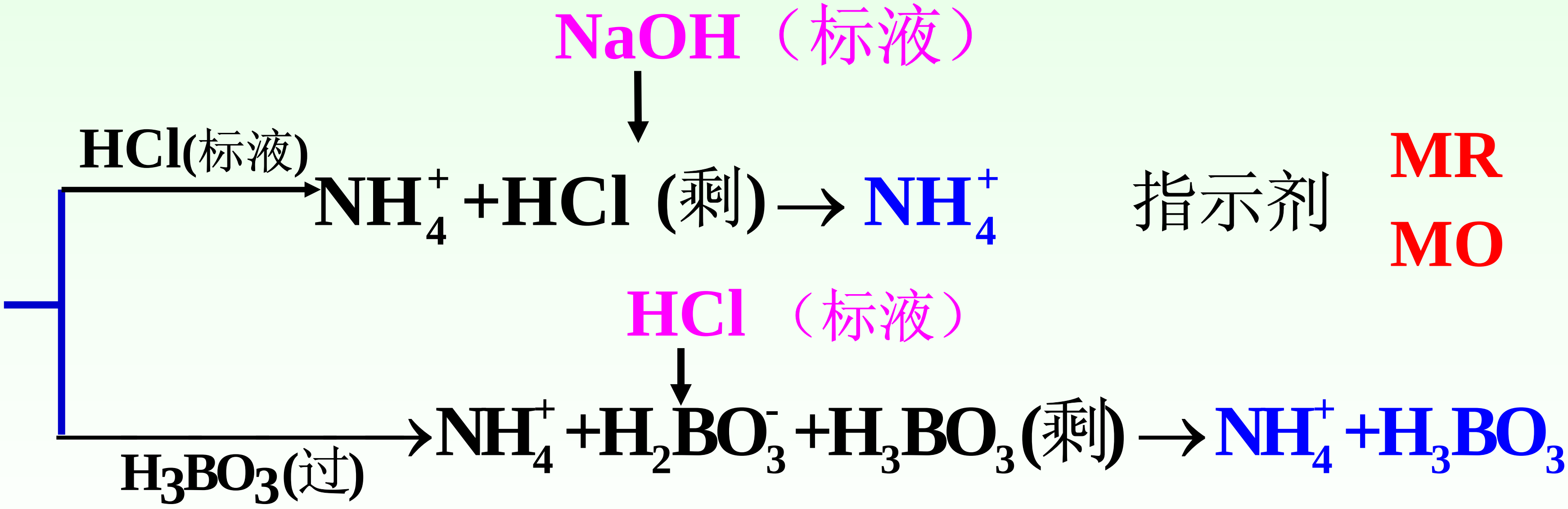
预中和铵盐中的游离**H**$^+$，指示剂 **？** **MR**

预中和**HCHO**中的**HCOOH**，指示剂？ **PP**

颜色变化？

2. 有机含氮化合物中氮的测定(蒸馏法)

$$N \xrightarrow[CuSO_4]{\text{浓}H_2SO_4} NH_4^+ \xrightarrow[\text{加热}]{NaOH} NH_3$$



NaOH（标液）

HCl(标液)

$$NH_4^+ + HCl\ (\text{剩}) \rightarrow NH_4^+$$

指示剂 MR MO

HCl （标液）

H$_3$BO$_3$(过)

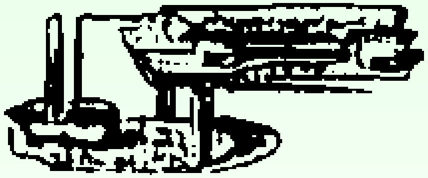
$$NH_4^+ + H_2BO_3^- + H_3BO_3(\text{剩}) \rightarrow NH_4^+ + H_3BO_3$$

指示剂 MR

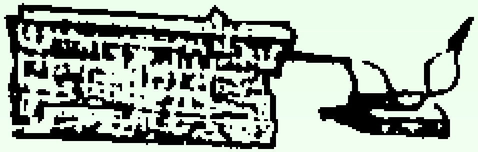
（凯氏定氮法）

《大学化学》10(5):60(1995)

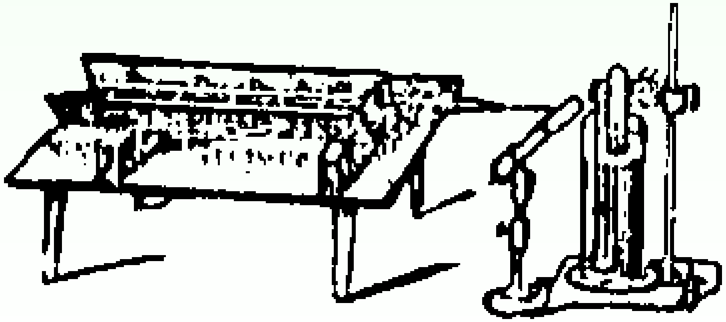
1831年Dumas（法）定氮的装置



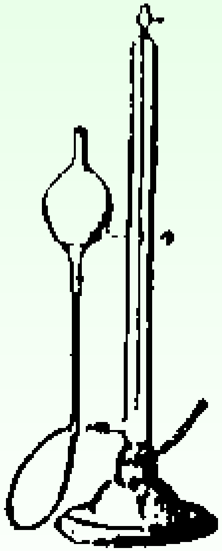
1837年Liebig（德）相对法定氮的装置



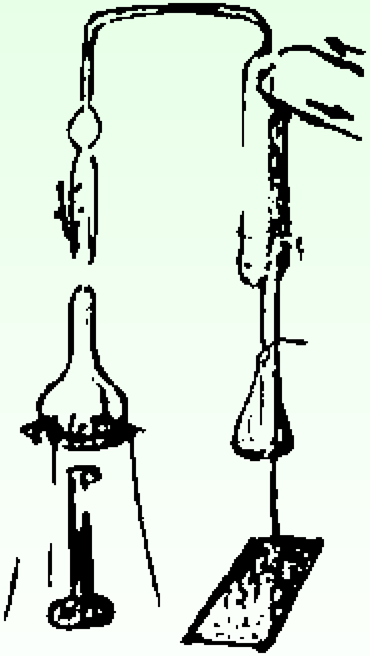
1841年Varrentrapp和 Will（德）的燃烧装置



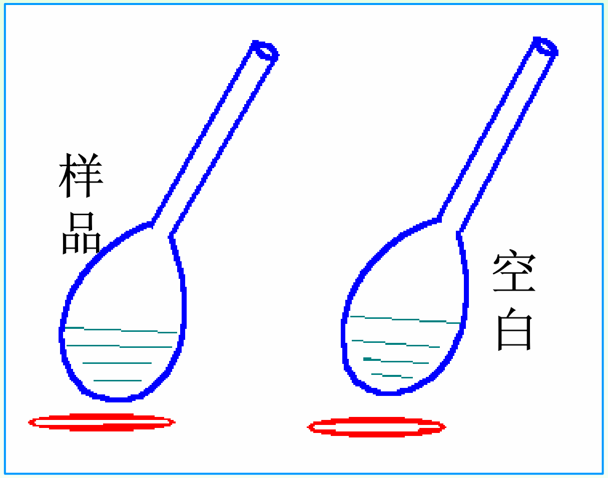
1868年**Schiff**设计的氮素仪



1883年**Kieldahl**（丹麦）定氮的装置



凯氏定氮装置

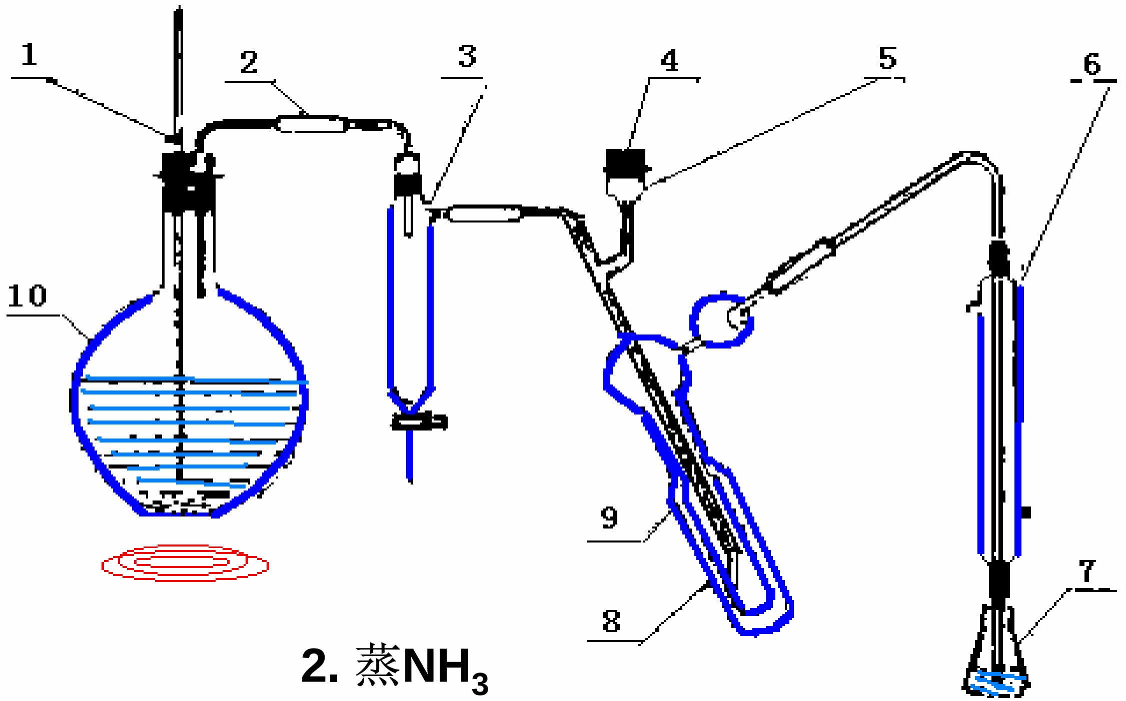


1. 消化样品

浓H_2SO_4

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

K_2SO_4



2. 蒸NH_3

1.安全管 2.导管 3.汽水分离器 4.塞子

5.进样口 6.冷凝管 7.吸收瓶 8.隔热液套

9.反应管 10.蒸汽发生器

3. 磷的测定

$$P \longrightarrow P_2O_5 \longrightarrow H_3PO_4 \longrightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow$$

$$\begin{tikzcd} & \text{NaOH} \arrow[d] \\ {} \arrow[r, "\text{HCl 标液}", "c_1V_1"'] & H_3PO_4 + \text{HCl} \arrow[d] \\ & H_2PO_4^-, \text{MO} \end{tikzcd}$$

$$n(\text{P}) : n(\text{HCl}) = 1 : 2$$

微量磷的测定

$$1\text{P} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{MoO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow$$

$$\big\downarrow\, 24\text{OH}^-$$

$$\text{标HNO}_3\,\big\downarrow$$

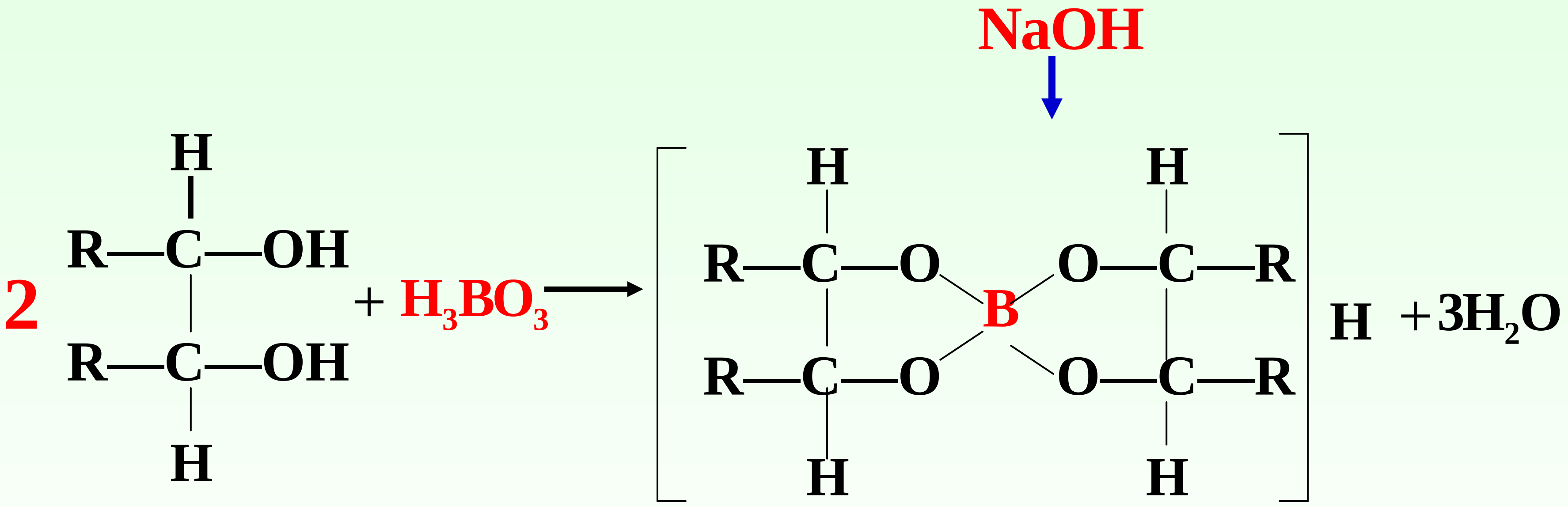
$$\text{NaOH(过)} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{NH}_4^{+} + 13\text{H}_2\text{O} + \underline{\text{HPO}_4^{2-}}$$

(PP)8.0

用过量NaOH溶解沉淀，再以标准HNO_3溶液返滴.

***n*(P) ：*n*(NaOH)= 1 ： 24**

4. 硼酸 H_3BO_3的测定($pK_a = 9.24$)



络合酸 $pK_a = 4.26$

指示剂 PP