

## 3.7 酸碱滴定的终点误差

### 3.7.1 代数法计算终点误差

### 3.7.2 终点误差公式和终点误差图及其应用

### 3.7.1 代数法计算终点误差——误差通式

一元酸碱的滴定  $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{滴定}} \text{HA} \quad n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}}$

化学计量点 体系  $\text{A}^-$  PBE:  $[\text{H}^+]_{\text{sp}} + [\text{HA}]_{\text{sp}} = [\text{OH}^-]_{\text{sp}}$

计量点之前 体系  $\text{A}^- + \text{HA}$

PBE:  $[\text{H}^+]_{\text{ep}} + [\text{HA}]_{\text{ep}} = [\text{OH}^-]_{\text{ep}} + C'_{\text{HA,ep}}$

$$C'_{\text{HA,ep}} = -[\text{OH}^-]_{\text{ep}} + [\text{H}^+]_{\text{ep}} + [\text{HA}]_{\text{ep}} \quad E_t = -\frac{C'_{\text{HA,ep}}}{C_{\text{HA,ep}}} \quad (C'_{\text{HA,ep}} \text{ 为未反应的酸的浓度})$$

$$E_t = \frac{-[\text{OH}^-]_{\text{ep}} + [\text{H}^+]_{\text{ep}} + [\text{HA}]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,ep}}}$$

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,ep}}} - \delta_{\text{HA}}$$

通常情况下  $V_{\text{ep}} \approx V_{\text{sp}} \quad C_{\text{HA,ep}} \approx C_{\text{HA,sp}}$

设终点在化学计量点之后，可以得到同样的结果。

# 误差通式

对于强酸：

$$\delta_{\text{HA}} = 0$$

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,sp}}}$$

对于弱酸：

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a,\text{HA}}}$$

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,sp}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{a,\text{HA}}}$$

设终点在化学计量点之后，可以得到同样的结果。

例：求0.1000 mol / L NaOH 滴定0.1000 mol / L HAc 至pH = 7.00 时的终点误差。  $pK_a = 4.76$

解：

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,sp}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_{a,\text{HA}}} \\ &= \frac{10^{-7.00} - 10^{-7.00}}{0.050} - \frac{10^{-7.00}}{10^{-7.00} + 10^{-4.76}} \\ &= -5.6 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$E_t = -0.56 \%$$

## 3.7.2 终点误差公式和终点误差图及其应用

强碱滴定一元酸

误差通式

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,ep}}}$$

强酸

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{C_{\text{sp}} (K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

弱酸

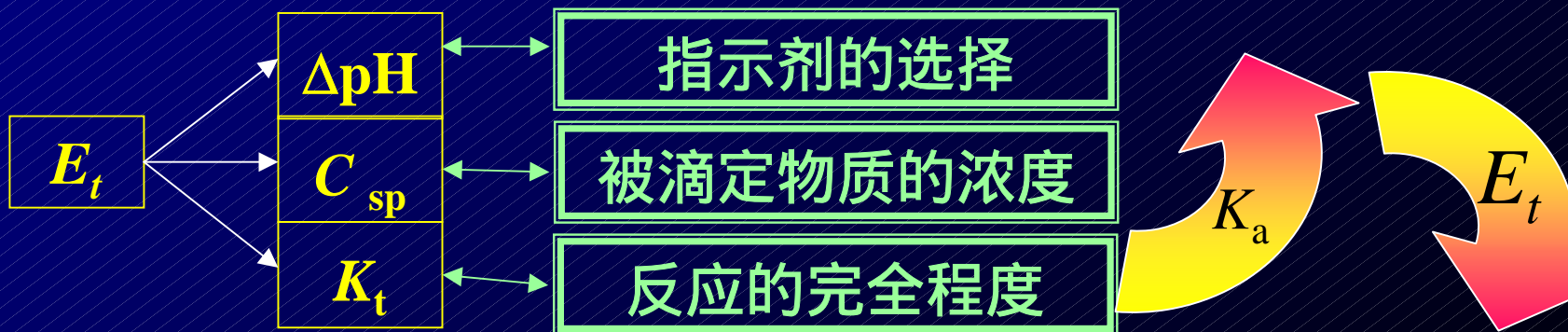
$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{(C_{\text{HA,sp}} K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_t = \frac{1}{K_w}$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$$

$$K_t = \frac{K_a}{K_w}$$

公式的意义



推导过程

# 误差公式推导

强碱滴定一元酸 误差通式

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA,ep}}}$$

令： $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$

得： $[\text{H}^+]_{\text{ep}} = [\text{H}^+]_{\text{sp}} \times 10^{-\Delta\text{pH}}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ep}} = [\text{OH}^-]_{\text{sp}} 10^{\Delta\text{pH}}$$

强酸

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{C_{\text{sp}}}$$

$$K_t = \frac{1}{K_w} \quad [\text{H}^+]_{\text{sp}} = [\text{OH}^-]_{\text{sp}} = \sqrt{K_w}$$

代入，  
整理得：

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{C_{\text{sp}} (K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

# 弱酸

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{C_{\text{HA, ep}}}$$

滴定反应： $\text{OH}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K_t = \frac{[\text{A}^-]_{\text{ep}}}{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} [\text{HA}]_{\text{ep}}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]_{\text{sp}} [\text{HA}]_{\text{sp}}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{sp}} = [\text{HA}]_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{[\text{A}^-]_{\text{sp}}}{K_t}}$$

又因一般情况下， $[\text{A}^-]_{\text{ep}} \approx [\text{A}^-]_{\text{sp}} = C_{\text{HA, ep}}$

$$\begin{aligned}
 [\text{HA}]_{\text{ep}} &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{sp}}^2}{[\text{OH}^-]_{\text{ep}}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{sp}}^2 [\text{H}^+]_{\text{sp}} 10^{-\Delta\text{pH}}}{K_{\text{w}}} = \frac{K_{\text{w}} [\text{OH}^-]_{\text{sp}} 10^{-\Delta\text{pH}}}{K_{\text{w}}} \\
 &= [\text{OH}^-]_{\text{sp}} 10^{-\Delta\text{pH}}
 \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{ep}} = [\text{OH}^-]_{\text{sp}} 10^{\Delta\text{pH}}$$

因此

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{\left(C_{\text{HA,sp}} K_t\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_t = \frac{K_a}{K_w}$$



## 误差图

将终点误差公式以图的形式表达出来，便得到终点误差图。

例，强碱滴定一元弱酸：
$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{(C_{HA,sp} K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

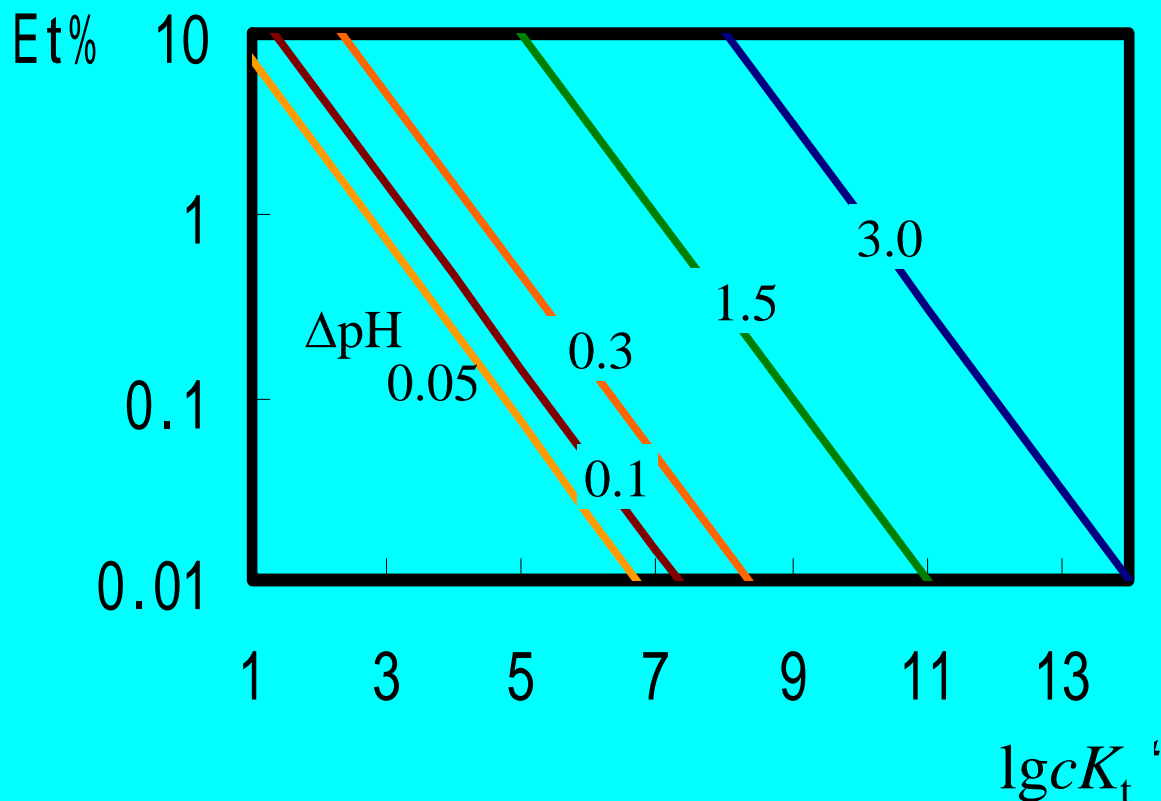
$$\lg E_t = \lg(10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}) - \frac{1}{2} \lg(C_{HA,sp} K_t)$$

误差公式与误差图的应用

计算终点误差

计算滴定突跃

滴定可行性的判断



# 终点误差公式与终点误差图的应用

## 计算终点误差

例：用  $0.1000 \text{ mol/L}$  NaOH 滴定  $0.1000 \text{ mol/L}$  HAc，若终点偏离化学计量点  $0.5 \text{ pH}$ ，求  $E_t \%$ 。 ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ )

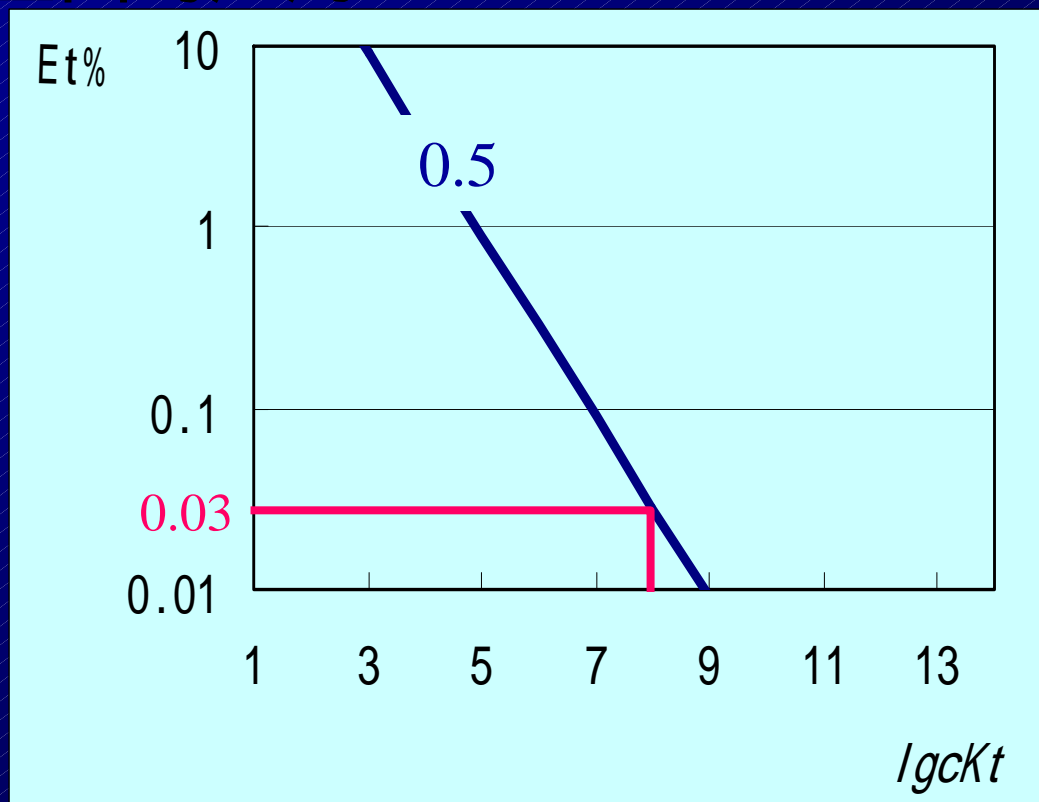
解1

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{\sqrt{C_{\text{HA,sp}} K_t}}$$

$$E_t = \frac{10^{0.5} - 10^{-0.5}}{\sqrt{0.050 \times 10^{-4.76+14.00}}} = 0.030\%$$

解2  $\Delta\text{pH} = 0.5$ ，  $\lg cK_t = \lg(0.05 \times 10^{-4.76+14.00}) \approx 7.9$

查误差图： $E_t \% \approx 0.03 \%$



## 计算滴定突跃

例：用  $0.1000 \text{ mol/L NaOH}$  滴定  $0.1000 \text{ mol/L HB}$ ，若允许误差  $E_t \% = \pm 0.1 \%$ ，求滴定突跃范围。（ $K_a = 1.0 \times 10^{-6}$ ）

解：

$$\lg cK_t = \lg(0.05 \times 10^{-6+14.00}) = 6.7$$

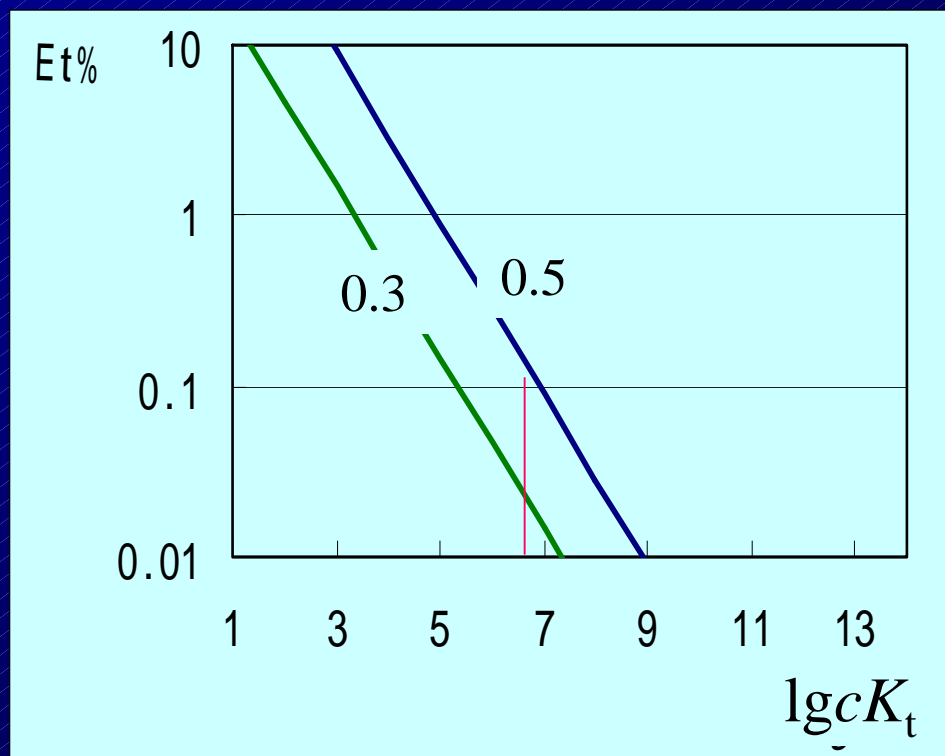
$$E_t \% = \pm 0.1 \%,$$

查图：  $\Delta \text{pH} \approx 0.45$ ,

$$[\text{H}^+]_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_{\text{HA,sp}}}} = \sqrt{\frac{10^{-6.0-14.00}}{10^{-1.3}}} = 10^{-9.35}$$

$\text{pH} = 9.35$  滴定突跃 =  $9.35 \pm 0.45$

$\text{pH}: 8.90 \sim 9.80$



## 酸碱滴定可行性的判断

例：求目测终点，强碱滴定一元弱酸，误差分别要求为0.1%，0.2%，0.5% 的最小的 $cK_a$

解：  $E_t \% \leq 0.1 \%$ ，据

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{(C_{\text{sp}} K_t)^{\frac{1}{2}}}$$

得：
$$cK_a \geq 2C_{\text{sp}} K_w K_t = 2K_w \left( \frac{10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}}{E_t} \right)^2$$

目测终点： $\Delta\text{pH} = 0.3$ ，

$$cK_a \geq 2 \times 10^{-14.00} \left( \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{0.001} \right)^2 = 4.5 \times 10^{-8}$$

同理： $E_t \% \leq 0.2 \%$ ，  $cK_a \geq 1.1 \times 10^{-8}$

$E_t \% \leq 0.5 \%$ ，  $cK_a \geq 1.8 \times 10^{-9}$

因此：对  $E_t \% \leq 0.2 \%$ ， $\Delta\text{pH} = 0.3$ ，以 $cK_a \geq 10^{-8}$ 作为准确滴定的判断式。