

# 一元弱酸、弱碱及多元酸碱的滴定教案

## 一、教学目标：

知识目标：掌握一元弱酸、弱碱滴定的基本原理及指示剂的选择；熟悉多元酸碱的滴定条件及指示剂的选择；能够绘制滴定曲线。

技能目标：能够绘制滴定曲线；能应用本节课所学的知识解决《药物分析》课程中的问题。

素质目标：强化“量”和“误差”的概念，养成严谨、一丝不苟的工作作风，同时培养学生分析问题和解决问题的能力。

## 二、教学内容

情景导入：三鹿奶粉为何能以三聚氰胺冒充蛋白质呢？如何检测？

教学内容：（一）强碱滴定一元弱酸

### 1. 滴定过程中溶液 pH 值的计算

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

现以 0.1000mol/L NaOH 滴定 20.00ml 0.1000mol/L HAc 为例讨论：

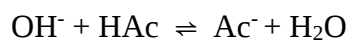
（1）滴定前：0.1000mol/L HAc 离解

$$c/K_a = 0.1000/1.8 \times 10^{-5} > 500, \quad cK_a > 25K_w$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

（2）滴定开始至计量点前



此时溶液为缓冲体系： $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

而：

$$[\text{Ac}^-] = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

$$[\text{HAc}] = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

已知： $c_{\text{HAc}} = c_{\text{NaOH}} = 0.1000 \text{ mol/L}$

$$pH = pKa + \log \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

当滴入 19.98mL NaOH，即相对误差为-0.1% 时

$$pH = pKa + \log \frac{19.98}{20.00 + 19.98} = 7.74$$

(3) 化学计量点时：0.05 mol/L  $Ac^-$  溶液的水解

$$\frac{c_{Ac^-}}{K_b} = \frac{0.05000}{5.6 \times 10^{-10}} > 500 \quad C_{Ac} K_b >> 25K_w$$

$$[OH^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{0.05000 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 5.3 \times 10^{-6} (mol/L)$$

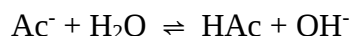
$$pOH=5.28,$$

$$pH=8.72 \text{ (此时溶液呈弱碱性)}$$

性)

(4) 化学计量点后

过量的 NaOH 抑制了  $Ac^-$  的水解：



$pH$  决定于过量的 NaOH 浓度，当滴入 20.02mL NaOH 溶液时，即 相对误差为+0.1%时：

$$[OH^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$pOH=4.30,$$

$$pH=9.70$$

按照上述方法可逐一计算出其它各点的  $pH$  值，以加入 NaOH 溶液的 ml 数对相应的  $pH$  值作图的滴定曲线。

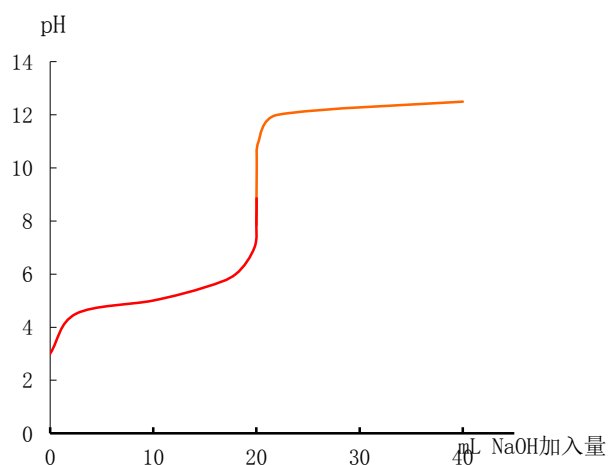


图4 0.1000mol/L NaOH 滴定浓度为  
0.1000MOL/L HAc的滴定曲线

## 2. 滴定曲线的特点（与强酸碱比较）

(1) 曲线起点高（3 个 pH 单位）： $K_{\text{HAc}} < K_{\text{HCl}}$

(2) 突跃范围小，且偏向碱性范围内（计量点的 pH 已在碱性区）

## 3. 影响 pH 突跃范围大小的因素

(1) 酸的强度（ $K$ ） 当  $c_{\text{HAc}}$  一定时， $K$  越大，pH 突跃范围越大；

(2) 酸的浓度（ $c$ ） 当  $K$  一定时， $c_{\text{HAc}}$  越大，pH 突跃范围越大。

[小结]：要使分析结果的相对误差  $\leq \pm 0.1\%$ ，要使人眼能借助指示剂来判断终点，pH 突跃至少为 0.3 个单位。所以，只有当弱酸的  $cK_a \geq 1.0 \times 10^{-8}$  才能满足要求。因此通常以

$$c K_a \geq 1.0 \times 10^{-8}$$

作为判断弱酸能否被准确滴定的界限。

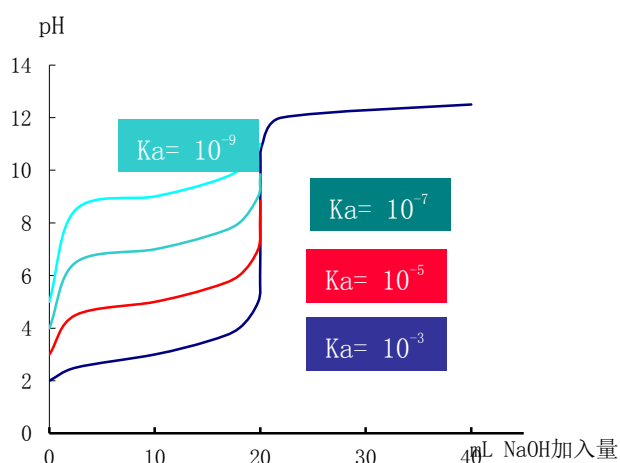


图5 0.1000mol/L NaOH 滴定浓度为  
0.1000MOL/L 各种强度不同酸的滴定曲线

## （二）强碱滴定一元弱碱

滴定过程 pH 变化由大到小，滴定曲线形状与强碱滴定弱酸时恰好相反。

化学计量点及 pH 突跃都在酸性范围内。

可被滴定的条件： $cK_b \geq 1.0 \times 10^{-8}$

例：HCl 溶液滴定  $\text{NH}_3$

计量点 pH：5.28， pH 突跃：6.30—4.30，

指示剂：甲基红

## （三）多元酸的滴定

## 1. 分步滴定

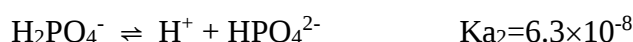
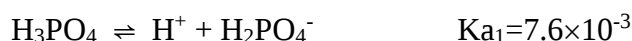
多元酸分步滴定的判断规则（允许误差  $\pm 0.5\%$ ）

（1）若  $cK_a \geq 10^{-8}$ ，则这一级电离的  $H^+$  可被准确滴定；

（2）若相邻两  $K_a$  值之比  $\geq 10^5$  倍以上，则滴定中两个突跃可明显分开。前一级电离的  $H^+$  先被滴定，形成一个突跃，次一级电离的  $H^+$  后被滴定，是否能产生突跃，则决定于  $cK_a$  是否  $\geq 10^{-8}$ ；

（3）若相邻的两个之比  $< 10^5$ ，滴定时两个突跃混在一起，只形成一个突跃（两个  $H^+$  一次被滴定）

例：用  $NaOH$  ( $0.1000 \text{ mol/L}$ ) 滴定  $0.1000 \text{ mol/L } H_3PO_4$ ：



$$cK_{a1} > 10^{-8} \quad cK_{a2} \approx 10^{-8} \quad cK_{a3} < 10^{-8}$$

$$K_{a1} / K_{a2} > 10^5 \quad K_{a2} / K_{a3} > 10^5$$

$H_3PO_4$  第一个先被滴定  $\rightarrow H_2PO_4^-$ ，在第一计量点形成第一个突跃； $H_2PO_4^-$  后被滴定  $\rightarrow HPO_4^{2-}$  产生第二个突跃。

## 2. 化学计量点时溶液值 pH 的计算及指示剂的选择

多元酸滴定过程中溶液的组成及滴定曲线比较复杂，通常是采用计算计量点时溶液 pH 的值，然后在此附近选择指示剂。

例：用  $0.1000 \text{ mol/L } NaOH$  滴定  $20.00 \text{ ml } 0.1000 \text{ mol/L } H_3PO_4$



产物是  $H_2PO_4^-$ ，其为酸式盐， $c$  为  $0.05 \text{ mol/L}$ ，

此时  $c K_{a2} = 0.05 \times 6.3 \times 10^{-8} > 20 K_w$ ，

$$c = 0.05 < 20 K_{a1} = 20 \times 7.6 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{c + K_{a1}}} = \sqrt{\frac{0.05 \times 7.6 \times 10^{-3} \times 6.3 \times 10^{-8}}{7.6 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-2}}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = 4.74$$

指示剂：

(1) 溴酚兰 (3.0—4.6), 终点 pH 为 4.6, 误差在-0.35% 内

(2) 甲基橙 (3.1—4.4), 终点 pH 为 4.4, 误差在-0.5% 内

第二计量点:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

产物是  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 其为酸式盐,  $c$  为  $0.1000/3 \text{ mol/L}$ ,

此时  $c K_{a3} = (0.1000/3) \times 4.4 \times 10^{-13} \approx K_w$ ,

$$c > 20 K_{a2} = 20 \times 6.5 \times 10^{-8}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a2}(cK_{a3} + K_w)}{c}} = \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8} (4.4 \times 10^{-13} \times \frac{0.1000}{3} + 1.0 \times 10^{-14})}{0.1000/3}} \\ &= 2.2 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 9.66$$