

## 从电荷平衡式出发对酸碱滴定曲线与终点误差的统一处理与讨论

邵利民<sup>1</sup>, 李娜<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

<sup>2</sup> 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

**摘要:** 本文从电荷平衡式(Charge Balance Equation, CBE)出发, 推导滴定曲线的反函数 $V = g([H^+])$ , 并直接利用反函数计算终点误差。利用CBE公式的特点, 将所有酸碱体系的CBE形式统一起来; 而滴定曲线与终点误差的直接关联, 为学习者提供一个理解酸碱平衡内涵的新视角。

**关键词:** 电荷平衡式; 反函数; 酸碱平衡; 酸碱滴定曲线; 终点误差

**中图分类号:** G64; O6

## A Unified Equation Derived from the Charge Balance Equation for Constructing Acid-Base Titration Curve and Calculating Endpoint Error

Limin Shao<sup>1</sup>, Na Li<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

**Abstract:** Starting from the Charge Balance Equation (CBE), this paper derives the inverse function  $V = g([H^+])$  for the titration curve, and directly employs this inverse function to calculate the endpoint error. Based on the characteristics of the CBE formula, the CBE forms of all acid-base systems are unified, and the straightforward correlation between the titration curve and the endpoint error provides learners with a new perspective to understand the connotation of acid-base equilibrium.

**Key Words:** Charge balance equation; Inverse function; Acid-base equilibrium; Acid-base titration curve; Titration error

酸碱滴定曲线反映pH随滴定剂加入体积 $V$ 的变化情况, 为滴定分析法提供丰富信息。例如, 根据指示剂变色pH, 可以通过滴定曲线计算终点误差; 再如, 确定滴定突跃范围, 从而帮助选择指示剂以及进行准确滴定判别。

绘制滴定曲线时, 大多数教材采取分段方式<sup>[1,2]</sup>。这种绘制方式中, 首先将滴定过程划分为不同阶段, 然后在每个阶段根据酸碱性质选择相应算式计算pH, 从而得到 $(V, \text{pH})$ 数据点, 最后将分段绘制的曲线拼接到一起。分段绘制方式计算简单, 也便于学习者理解滴定体系特定阶段的组成, 以及溶液pH的主要影响成分。但是, 这种方式步骤繁琐, 曲线精度不够高(拼接处误差最大), 因而难以高效地提供定量信息。

在计算滴定误差时,大多数教材基于近似方法,基于具体滴定体系获得计算公式,或者根据林邦公式计算<sup>[2]</sup>。近似方法将复杂问题简单化,容易理解具体体系,但是也容易给学习者一种淹没于具体体系中的感觉,特别是,在传统的分段式或近似讨论中,滴定曲线的绘制与滴定误差的计算分开讨论,学习者难以连贯地考虑滴定过程的酸碱平衡以及对滴定误差的影响。

通用滴定曲线函数无疑对直接、高效地获得上述定量信息有巨大帮助。很多教学同行都希望推导得到滴定方程和终点误差计算通式,去公式化,便于计算与应用<sup>[3-8]</sup>。有些尝试直接从林邦公式出发提出通式,实际上酸碱体系的复杂性使其应用并不容易,特别是算式的分母随滴定体系变化,物理意义不直观。有的尝试引入额外的定义与参数,但最后的通式形式复杂,不便于理解与记忆,不利于基础课的教学。有些尝试获得的滴定曲线方程并不直观,无法直接用于终点误差的计算。也有些尝试则更侧重于教授软件的使用。

滴定曲线的绘制中,函数 $[H^+] = f(V)$ 的推导相当困难,而反函数 $V = g([H^+])$ 则非常容易推导,便于获得大量 $(V, pH)$ 数据点<sup>[9]</sup>,准确绘制滴定曲线。特别是,在酸碱平衡体系中,基于电荷平衡式(Charge Balance Equation, CBE)推导反函数则非常方便<sup>[10]</sup>。

本文以课堂讲授的角度,着眼于待测酸的各种形态对滴定曲线的贡献,基于滴定曲线对终点误差进行讨论。尝试从CBE出发,利用反函数 $V = g([H^+])$ 绘制滴定曲线。利用CBE公式的特点,将所有酸碱体系的CBE形式统一起来,得到统一形式的滴定曲线方程,从中可以直观看出被滴定的酸的可能产物的带电荷形态对CBE等式的贡献;基于获得的统一滴定曲线方程,对各酸碱滴定曲线进行了讨论;同时,对酸碱滴定曲线的绘制与终点误差计算进行直接关联,试图在统一的、通用的角度思考,提供对酸碱平衡内涵理解的新视角。

## 1 酸碱滴定曲线的绘制

在以下所有滴定曲线的绘制、终点误差计算以及相关讨论中,除非特别指出,均设定待测物的体积为 $V_0$ ,假定滴定剂与待测物的分析浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,混合酸体系中,所有酸的分析浓度均为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.1 强酸的滴定曲线

以NaOH溶液滴定 $V_0 \text{ mL}$  HCl为例,加入 $V \text{ mL}$  NaOH时,平衡体系中相关物质的分析浓度为

$$c_{\text{HCl}} = \frac{cV_0}{V+V_0} \text{ 和 } c_{\text{NaOH}} = \frac{cV}{V+V_0}$$

滴定体系的CBE为

$$[H^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

代入分析浓度

$$[H^+] + \frac{cV}{V+V_0} = \frac{cV_0}{V+V_0} + [OH^-]$$

令 $m = [H^+] - [OH^-]$ ,整理成关于 $V$ 的代数式

$$V = \frac{c-m}{c+m}V_0 \quad (1)$$

公式1中, $m$ 为与 $[H^+]$ 相关的项,因此给定 $[H^+]$ ,则可获得相应的滴定剂加入的体积。据此,可以应用计算机程序获得一系列 $(V, pH)$ 数据点,基于该系列数据点绘制的不同浓度的强酸滴定曲线。

### 1.2 一元弱酸、多元弱酸、强酸与弱酸混合体系、弱酸混合体系的滴定曲线

对于NaOH溶液滴定 $V_0 \text{ mL}$ 一元弱酸HA,加入 $V \text{ mL}$  NaOH时,平衡体系中相关物质的分析浓度为

$$c_{\text{HA}} = \frac{cV_0}{V+V_0} \text{ 和 } c_{\text{NaOH}} = \frac{cV}{V+V_0}$$

滴定体系的CBE为

$$[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

根据物料平衡, 将CBE的酸碱型体的平衡浓度以其分析浓度和分布分数( $\delta_0$ )表示, 得

$$[\text{H}^+] + \frac{cV}{V+V_0} = \frac{cV_0}{V+V_0} \delta_0 + [\text{OH}^-]$$

整理成关于 $V$ 的代数式

$$V = \frac{c\delta_0 - m}{c+m} V_0 \quad (2)$$

与公式1对比, 公式2的分子部分,  $c$ 多了一个系数(factor,  $f$ ),  $f = \delta_0$ 。

对于 $V_0$  mL的强酸与弱酸的混合酸体系( $\text{HCl} + \text{HA}$ )的滴定, 通过前述方法可得

$$V = \frac{c(1+\delta_0) - m}{c+m} V_0 \quad (3)$$

与公式1和公式2相比, 公式3的分子部分,  $c$ 的系数是两个公式的系数加和 $f = 1 + \delta_0$ 。

对于二元弱酸 $\text{H}_2\text{A}$ 的滴定, 通过前述方法可得,

$$V = \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c+m} V_0 \quad (4)$$

公式4的分子部分,  $c$ 的系数 $f = \delta_1 + 2\delta_0$ , 与一元弱酸的公式1相比, 多了 $\text{A}^{2-}$ 分布系数 $\delta_0$ 的贡献。

从上述推导可以看出,  $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 分别位于CBE等式两侧, 来自氢氧化钠的 $[\text{Na}^+]$ 与 $[\text{H}^+]$ 位于同侧, 而来自被滴定的酸的滴定产物的带电荷形态平衡浓度与 $[\text{OH}^-]$ 同侧。

滴定曲线的反函数可以总结为

$$V = \frac{cf - m}{c+m} V_0 \quad (5)$$

其中,  $f$ 因子实际上是被滴定的酸的可能产物的带电荷形态对CBE等式的贡献。各滴定体系的具体函数如表1。

表1 以NaOH溶液滴定同浓度的酸的滴定曲线反函数与终点误差计算( $m = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ )

酸	反函数	$V_{\text{sp}}$ vs. $V_0$	终点误差/100
HCl	$V = \frac{c-m}{c+m} V_0$	$V_{\text{sp}} = V_0$	$E_t = \frac{c-m}{c+m} - 1$
HA	$V = \frac{c\delta_0 - m}{c+m} V_0$	$V_{\text{sp}} = V_0$	$E_t = \frac{c\delta_0 - m}{c+m} - 1$
H <sub>2</sub> A	$V = \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c+m} V_0$	滴至 $\text{HA}^-$ , $V_{\text{sp}} = V_0$	$E_t = \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c+m} - 1$
		滴至 $\text{A}^{2-}$ , $V_{\text{sp}} = 2V_0$	$E_t = \frac{1}{2} \times \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c+m} - 1$
HA + HB	$V = \frac{c(\delta_0^{\text{HA}} + \delta_0^{\text{HB}}) - m}{c+m} V_0$	滴至 $\text{A}^- + \text{HB}$ , $V_{\text{sp}} = V_0$ 至 $\text{A}^- + \text{B}^-$ , $V_{\text{sp}} = 2V_0$	$E_t = \frac{c(\delta_0^{\text{HA}} + \delta_0^{\text{HB}}) - m}{c+m} - 1$ $E_t = \frac{1}{2} \times \frac{c(\delta_0^{\text{HA}} + \delta_0^{\text{HB}}) - m}{c+m} - 1$
HCl + HA	$V = \frac{c(1+\delta_0) - m}{c+m} V_0$	滴至HA, $V_{\text{sp}} = V_0$	$E_t = \frac{c(1+\delta_0) - m}{c+m} - 1$
		滴至 $\text{A}^-$ , $V_{\text{sp}} = 2V_0$	$E_t = \frac{1}{2} \times \frac{c(1+\delta_0) - m}{c+m} - 1$

如果待测物是弱酸的盐, 例如 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (以下简化为 $\text{NaH}_2\text{A}$ ), CBE方程中, 来自该盐的 $[\text{Na}^+]_{\text{NaH}_2\text{A}}$ 也与 $[\text{H}^+]$ 同侧, 且 $[\text{Na}^+]_{\text{NaH}_2\text{A}} = c(\text{NaH}_2\text{A})$ 。

CBE为

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+]_{\text{NaOH}} + [\text{Na}^+]_{\text{NaH}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

即

$$[\text{H}^+] + \frac{cV}{V+V_0} + \frac{cV_0}{V+V_0} = \frac{cV_0}{V+V_0} \delta_2 + 2 \frac{cV_0}{V+V_0} \delta_1 + 3 \frac{cV_0}{V+V_0} \delta_0 + [\text{OH}^-]$$

整理得

$$V = \frac{c(\delta_2 + 2\delta_1 + 3\delta_0) - m}{c + m} V_0 - \frac{c}{c + m} V_0 \quad (6)$$

该反函数由两部分组成，一部分与前述讨论的体系具有相同的形式与意义，而第二部分则是来自于待测物的阳离子，并未参与滴定反应，因此是扣除项。

## 2 基于反函数的酸碱滴定误差计算

根据终点误差体积定义

$$E_t = \frac{V_{ep} - V_{sp}}{V_{sp}} \times 100\% = \left( \frac{V_{ep}}{V_{sp}} - 1 \right) \times 100\% \quad (7)$$

式中， $V_{ep}$ 和 $V_{sp}$ 分别表示终点和化学计量点时加入滴定剂溶液的体积。

计算终点误差 $E_t$ 时，计算关键在于 $V_{ep}$ ，即指示剂变色点 $[H^+]_{ep}$ 加入滴定剂溶液的体积；根据上述对滴定曲线的讨论，可以基于反函数计算给定pH条件下的滴定体积，在特定指示剂变色点的滴定终点 $pH_{ep}$ 是已知的，仍然可以通过上述推导的反函数计算 $V_{ep}$ 。

以NaOH溶液滴定HCl，计量点时， $V_{sp} = V_0$ ，根据公式1得到

$$V_{ep} = \frac{c - m}{c + m} V_{sp}$$

故

$$E_t = \left( \frac{c - m}{c + m} - 1 \right) \times 100\%$$

同理可得二元弱酸 $H_2A$ 的终点误差。若滴定至 $HA^-$ ， $V_{sp} = V_0$ ，则终点误差

$$E_t = \left( \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c + m} - 1 \right) \times 100\%$$

若滴定至 $A^{2-}$ ， $V_{sp} = 2V_0$ ，则终点误差

$$E_t = \left( \frac{1}{2} \times \frac{c(\delta_1 + 2\delta_0) - m}{c + m} - 1 \right) \times 100\%$$

各滴定体系的终点误差公式如表1。对于常用的指示剂，与待测物的浓度相比，误差公式分母中的 $m$ 可忽略。先忽略分母中的 $m$ 项后计算与先计算最后忽略分母中的 $m$ 项均可。后者得到的近似式如表2。为了比较，将传统的代数法获得的误差公式也列于表2。除了多元弱酸、混合弱酸的总量滴定，两种思路获得的近似式相同。

对于各体系总酸量滴定，使用常用指示剂如酚酞， $pH_{ep} = 9.0$ 。无论先忽略还是后忽略分母中的 $m$ 项，与传统代数法的近似式相比，两种方法的误差近似式相差 $|m/4c_{sp}|$ ，为 $|(10^{-9} - 10^{-5})/(4 \times 0.05)| = 5 \times 10^{-5}$ ，误差的差值为0.005%，可忽略。可以说两种方法的最后结果都是合理的，几乎相同。基于滴定曲线反函数推导的误差计算公式，思路明确，不必事先进行各种近似，即使不近似，使用其精确式，计算也是很简单方便的。

## 3 对滴定曲线的讨论

### 3.1 强酸的滴定

基于反函数(公式1)绘制的各浓度强酸的滴定曲线如图1所示。

$pH < 3$ 和 $pH > 11$ 分别是强酸碱的缓冲范围，故滴定曲线是平缓的。加入18 mL NaOH，溶液pH才改变1.3个pH单位。随着滴定的进行，缓冲容量下降。当滴定至 $V = 0.999V_{sp}$ ，再加入1滴NaOH，pH从4.3增加至9.7，1滴NaOH溶液就使pH发生5.4个pH单位的剧烈变化。

表2 基于反函数计算终点误差与传统终点误差近似式的比较

酸	终点误差/100	终点误差近似式 <sup>a</sup> /100	传统终点误差近似式
HCl	$E_t = \frac{-2m}{c+m}$	$-\frac{m}{c_{sp}}$	$-\frac{m}{c_{sp}}$
HA	$E_t = \frac{-c\delta_1 - 2m}{c+m}$	$-\delta_1 - \frac{m}{c_{sp}}$	$-\delta_1 - \frac{m}{c_{sp}}$
H <sub>2</sub> A	至HA <sup>-</sup> , $E_t = \frac{c(\delta_0 - \delta_2) - 2m}{c+m}$	$\delta_0 - \delta_2 - \frac{m}{c_{sp}}$	$\delta_0 - \delta_2 - \frac{m}{c_{sp}}$
	至A <sup>2-</sup> , $E_t = \frac{-c(\delta_1 + 2\delta_2) - 3m}{2(c+m)}$	$-\frac{1}{2}\delta_1 - \delta_2 - \frac{3m}{4c_{sp}}$	$-\frac{1}{2}\delta_1 - \delta_2 - \frac{m}{2c_{sp}}$
HA + HB	至A <sup>-</sup> + HB, $E_t = \frac{c(\delta_0^{HB} - \delta_1^{HA}) - 2m}{c+m}$	$\delta_0^{HB} - \delta_1^{HA} - \frac{m}{c_{sp}}$	$\delta_0^{HB} - \delta_1^{HA} - \frac{m}{c_{sp}}$
	至A <sup>-</sup> + B <sup>-</sup> , $E_t = \frac{c(\delta_1^{HA} + \delta_1^{HB}) - 3m}{2(c+m)}$	$-\frac{1}{2}(\delta_1^{HA} + \delta_1^{HB}) - \frac{3m}{4c_{sp}}$	$-\frac{1}{2}(\delta_1^{HA} + \delta_1^{HB}) - \frac{m}{2c_{sp}}$
HCl + HA	至HA, $E_t = \frac{c\delta_0 - 2m}{c+m}$	$\delta_0 - \frac{m}{c_{sp}}$	$\delta_0 - \frac{m}{c_{sp}}$
	至A <sup>-</sup> , $E_t = \frac{-c\delta_1 - 3m}{2(c+m)}$	$-\frac{1}{2}\delta_1 - \frac{3m}{4c_{sp}}$	$-\frac{1}{2}\delta_1 - \frac{m}{2c_{sp}}$

<sup>a</sup>近似简化时, 后忽略分母中的 $m$ 项的计算结果

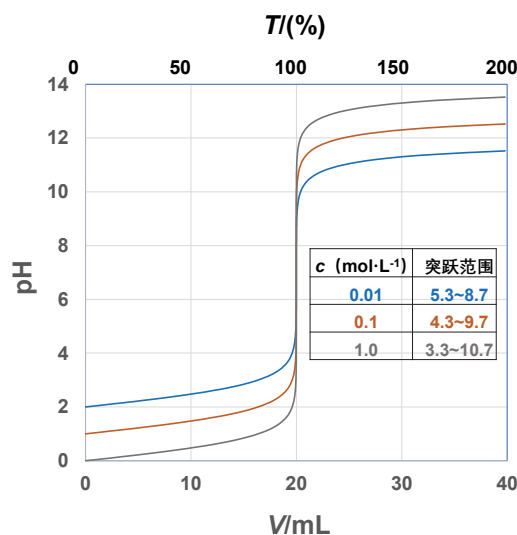


图1 基于反函数(公式1)绘制的强酸的滴定曲线

强酸滴定的 $f=1$ , 且不随pH变化, 化学计量点时, 根据公式1可得 $m=0$ ,  $[H^+] = [OH^-]$ , 故pH = 7。计量点的pH不随浓度改变。

根据公式1, 同样pH条件下, 当 $c_2 > c_1$ 时,  $V_2 > V_1$ , 说明浓度大时, 滴定较早到达滴定突跃下端(pH<sub>L</sub>)或者滴定突跃上端(pH<sub>U</sub>)。其中 $V = 0.999V_{sp}$ 的pH对应于pH<sub>L</sub>,  $V = 1.001V_{sp}$ 的pH对应于pH<sub>U</sub>。

化学计量点前0.1%时, 将 $V = 0.999V_{sp}$ 代入公式1, 得到

$$0.999 = \frac{c-m}{c+m}$$

此时溶液呈酸性且酸性不弱, 那么 $m = [H^+] - [OH^-] \approx [H^+]$ , 上式变为

$$0.999 = \frac{c - [H^+]}{c + [H^+]}$$

整理后得到滴定突跃下 endpoint pH<sub>L</sub> = 3 - lg $c_{sp}$ , 其中 $c_{sp} = \frac{1}{2}c$ 。

可以看到, 浓度增大10倍,  $\text{pH}_L$ 减小一个pH单位。

化学计量点后0.1%时,  $V = 1.001V_{\text{sp}}$ 。此时溶液呈碱性, 那么  $m = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{OH}^-]$ 。类似地, 得到  $\text{pH}_U = 11 + \lg c_{\text{sp}}$ 。浓度增大10倍,  $\text{pH}_U$ 增加一个pH单位。因此, 浓度增大10倍, 滴定突跃增大2个pH单位。

### 3.2 一元弱酸的滴定

基于反函数(公式2)绘制的不同浓度的醋酸滴定曲线如图2, 为更好刻画pH随滴定剂加入体积(或滴定百分数)的变化, 也绘制了以及滴定过程中体系缓冲容量的变化。

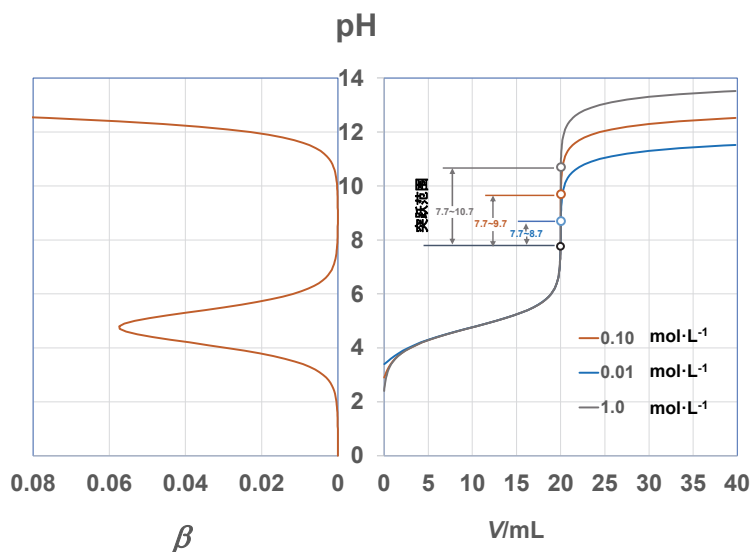


图2 醋酸浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系的缓冲容量( $\beta$ )在滴定过程中随pH变化的曲线(左), 以及不同浓度的醋酸滴定曲线与滴定突跃范围(右)

与强酸的滴定不同的是, 醋酸的滴定曲线在 $\text{pH}_L$ 之前变化一直平缓, 在 $V = 0.5V_{\text{sp}}$ 附近变化最平缓, 是由于该pH处醋酸的缓冲容量值最大。由于醋酸的缓冲作用,  $\text{pH}_L$ 之前, 不同浓度醋酸的滴定曲线近似重合, 而且 $\text{pH}_L$ 小于强酸的值, 滴定突跃比强酸小。 $\text{pH}_U$ 之后, 滴定曲线与强酸的滴定近似, 受过量NaOH影响, 浓度增加,  $\text{pH}_U$ 增加。

图3为不同 $\text{pK}_a$ 的弱酸的滴定曲线。一元弱酸的滴定曲线特征与醋酸相同。 $f = \delta_0$ , 其与pH和酸的各 $K_a$ 有关, 酸越强, 同样pH下,  $\delta_0$ 越大, 即 $f$ 越大, 在较小的pH达到 $\text{pH}_L$ , 因此滴定突跃更大。当 $\text{pK}_a < 7.0$ ,  $f$ 为 $0.999(\delta_0)$ 时的pH为 $\text{pH}_L$ , 滴定突跃的 $\text{pH}_U$ 与强酸滴定基本一致。当 $\text{pK}_a = 7.0$ , 突跃范围为 $9.7-10.0$ , 小于 $0.6 \text{ pH}$ 单位, 无法准确滴定。当突跃范围为 $9.56-10.14$ , 基本满足 $0.6 \text{ pH}$ 单位, 可以滴定, 此时 $\text{pH}_L$ 和 $\text{pH}_U$ 的 $f$ 因子为 $0.9973$ 和 $0.9993$ , 对应 $\pm 0.2\%$ 误差。

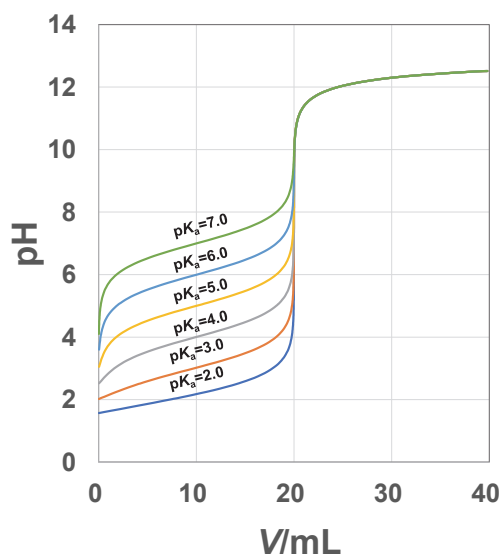
根据公式2作以下处理, 可获得一元弱酸的滴定突跃范围等信息。

将 $V = 0.999V_{\text{sp}}$ 代入公式2得

$$0.999 = \frac{c\delta_0 - m}{c + m}$$

对于中等强度的弱酸,  $K_a$ 不是极大或者极小, 那么 $m = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ 是一个很小的值。滴定近乎完成, 酸根是弱酸的主要存在型体, 所以 $\delta_0$ 接近1、 $c\delta_0$ 接近 $c$ 。综合这些信息, 加上滴定分析对象为常量组分, 那么 $c\delta_0 \gg m$ 、 $c \gg m$ , 于是上式近似为

$$0.999 = \frac{c\delta_0 - m}{c + m} \approx \frac{c\delta_0}{c} = \delta_0$$



pK <sub>a</sub>	pH ( <i>f</i> = 0.999)	不同浓度( <i>c</i> , mol·L <sup>-1</sup> ) 突跃范围	
		<i>c</i> = 0.01	<i>c</i> = 0.1
2.0	5.0	5.48–8.70	5.08–9.7
3.0	6.0	6.08–8.70	6.0–9.7
4.0	7.0	7.00–8.70	7.0–9.7
5.0	8.0	7.93–8.77	8.0–9.7
6.0	9.0	8.57–9.14 (±0.2%)	8.93–9.78
7.0	10.0	NA	9.56–10.14 (±0.2%)

图3 不同强度的一元弱酸滴定曲线(*c* = 0.1 mol·L<sup>-1</sup>)、*f* = 0.999时的pH, 及各浓度下相应滴定突跃信息

其中, NA表示无法准确滴定, 下同

整理上式得到滴定突跃下 endpoint  $\text{pH}_L = 3 + \text{pK}_a$ 。从中可以看出, 酸越强,  $\text{pK}_a$  越小,  $\text{pH}_L$  越低, 滴定突跃越大。 $\text{pH}_L$  与浓度无关。

将  $V = 1.001V_{\text{sp}}$  代入公式2得

$$1.001 = \frac{c\delta_0 - m}{c + m}$$

此时滴定剂过量。溶液呈碱性, 且碱性不弱, 那么  $\delta_0 \approx 1$ 、 $m = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx -[\text{OH}^-]$ 。于是, 上式变为

$$1.001 = \frac{c + [\text{OH}^-]}{c - [\text{OH}^-]}$$

进而得到滴定突跃上 endpoint  $\text{pH}_U = 11 + \lg c_{\text{sp}}$ , 与滴定强酸的情形相同, 与弱酸的强度无关。从中可以看出浓度 *c* 对滴定突跃的影响, 即浓度越大, 滴定突跃越大。

滴定一元弱酸时,  $\text{pH}_{\text{sp}}$  的近似式为  $(7 + (\text{pK}_a + \lg c_{\text{sp}}))/2$ 。 $\text{pH}_{\text{sp}}$  与  $\text{pH}_L$  的距离是  $(7 + (\text{pK}_a + \lg c_{\text{sp}}))/2 - (3 + \text{pK}_a) = 4 + (\lg c_{\text{sp}} - \text{pK}_a)/2$ 。 $\text{pH}_U$  与  $\text{pH}_{\text{sp}}$  的距离是  $(11 + \lg c_{\text{sp}}) - (7 + (\text{pK}_a + \lg c_{\text{sp}}))/2 = 4 + (\lg c_{\text{sp}} - \text{pK}_a)/2$ 。两个距离相等, 说明  $\text{pH}_{\text{sp}}$  位于滴定突跃范围中心, 即滴定突跃端点关于  $\text{pH}_{\text{sp}}$  对称。基于对称性可得

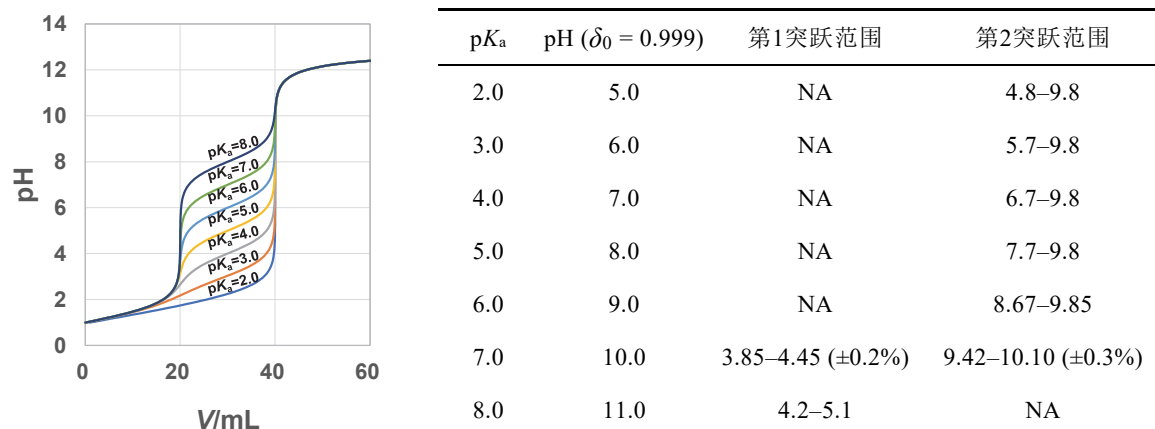
$$\text{pH}_{\text{sp}} = \frac{1}{2}(\text{pH}_L + \text{pH}_U) = \frac{1}{2}(3 + \text{pK}_a + 11 + \lg c_{\text{sp}}) = 14 + \frac{1}{2}(\lg c_{\text{sp}} - \text{pK}_a)$$

以上结论基于近似算式得出, 严格意义上不完全成立, 不适用于弱酸浓度很低、酸性极端 ( $K_a$  很大或者很小) 的情况 (详见图3, 在此不作详细讨论)。尽管如此, 一元酸的滴定突跃解析式计算简单、化学内涵明确, 既利于应用、又便于理解。

### 3.3 混合酸、多元酸的滴定

对于复杂滴定体系, 如多元酸、混合酸, 难以推导出简洁的解析式。可以进行插值求算, 或者在滴定曲线的反函数绘制程序中增加两条查找命令, 查找  $0.999V_{\text{sp}}$  和  $1.001V_{\text{sp}}$  分别对应的 pH, 从而获得滴定突跃的数值解。此处仅基于绘制的滴定曲线作定性讨论。

图4为基于公式3绘制的 HCl 与不同  $\text{pK}_a$  的弱酸混合体系的滴定曲线。


 图4 HCl与不同pK<sub>a</sub>的弱酸混合体系的滴定曲线以及突跃范围等信息

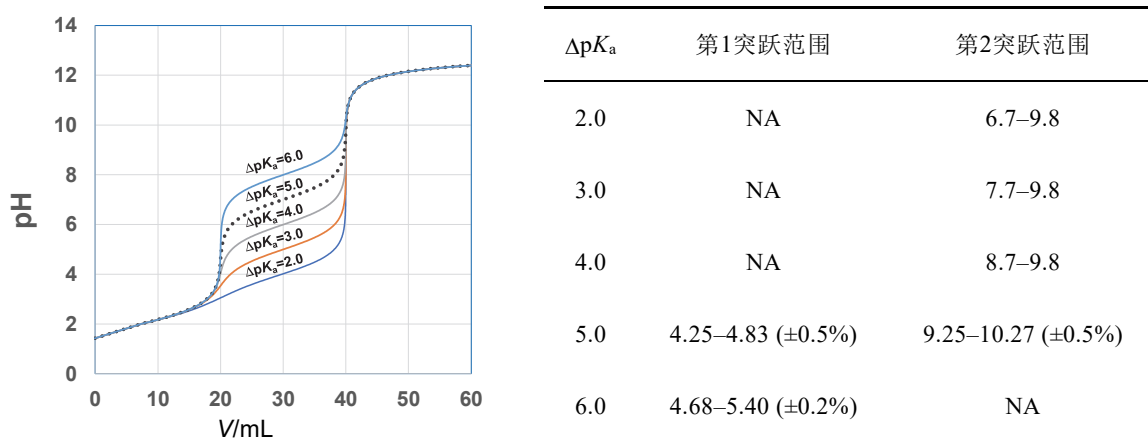
对于强酸和弱酸混合体系,  $f = 1 + \delta_0$ , 滴定曲线的形状主要受其中的 $\delta_0$ 影响。同样pH下, 酸越强,  $\delta_0$ 越大, 即 $f$ 越大, 在更小的pH达到突跃范围的pH<sub>L</sub>, 因此滴定突跃更大。当 $pK_a < 7.0$ 时, 滴定曲线仅有一个突跃范围, 可准确滴定酸的总量,  $f$ 为1.999 ( $\delta_0 = 0.999$ )时的pH为pH<sub>L</sub>, 滴定突跃的pH<sub>U</sub>与强酸滴定基本一致。当 $pK_a = 7.0$ 时, 存在两个突跃范围( $\pm 0.2\%$ ), 可分别滴定强酸和弱酸组分, 在第一化学计量点附近的滴定突跃为3.85–4.45, 对应的 $f$ 因子分别为1.0007和1.0028, 相应的 $\delta_0$ 分别为0.0007和0.0028, 表明已有0.1%和0.3%的HA被滴定, 与 $m$ 项综合作用的结果是, 误差为 $\pm 0.2\%$ 。在第二化学计量点附近的滴定突跃范围对应的 $f$ 因子为1.9962和1.9992,  $\delta_0$ 为0.9962和0.9992, 与 $m$ 项综合作用的结果是误差为 $\pm 0.3\%$ 。

以二元弱酸H<sub>2</sub>A体系为例, 讨论多元酸的滴定。

对于二元酸,  $f = \delta_1 + 2\delta_0$ 。 $\delta_1$ 和 $2\delta_0$ 的占比除了受pK<sub>a</sub>影响, 同时也受 $\Delta pK_a$ 影响。一般地,  $pK_{a1} \leq 7.0$ , 可以滴定二元弱酸的第一个质子, 此处对是否能够分步滴定还是滴定质子总量进行讨论。

若在保证分步滴定至HA<sup>-</sup>, 需要在足够大的pH范围内 $\delta_1$ 的值大于一定值, 保证滴定误差在期望的范围内。若要能在一定准确度要求下将HA<sup>-</sup>滴定至A<sup>2-</sup>, 则需要 $pK_{a2} \leq 7.0$ 。

$\Delta pK_a$ 越小时, 同样pH条件下,  $f$ 因子中的 $\delta_0$ 组分占比越大, 难以保证 $\delta_1$ 值大于分步滴定的要求, 无法实现分步滴定, 即将H<sub>2</sub>A滴定至HA<sup>-</sup>。以 $pK_{a1} = 2.0$ 为例, 图5给出了基于公式4绘制的二元酸的滴定曲线( $pK_{a1} = 2.0$ ,  $\Delta pK_a$ 为2.0–6.0)。当 $\Delta pK_a \leq 4.0$ , 即 $pK_{a2} \leq 6.0$ , 在第一化学计量点附近, 没有突跃, 无法进行分步滴定; 在第二化学计量点附近有合理突跃范围,  $pK_{a2}$ 越小, 突跃范围越大, 在滴定误差


 图5 二元酸( $pK_{a1} = 2.0$ )的滴定曲线与滴定突跃信息



在0.1%以内将 $\text{H}_2\text{A}$ 滴定至 $\text{A}^{2-}$ 。当 $\Delta\text{p}K_{\text{a}} = 5.0$ ，即 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.0$ ，在 $\pm 0.5\%$ 的滴定误差范围内，有两个突跃，第一化学计量点附近的滴定突跃范围为4.25–4.83，对应的 $f$ 因子的值在0.995–1.005之间；第二化学计量点附近的滴定突跃范围为9.25–10.27，对应的 $f$ 因子为1.9944和1.9995，两步滴定对应的误差为 $\pm 0.5\%$ 。当 $\Delta\text{p}K_{\text{a}} = 6.0$ ，即 $\text{p}K_{\text{a}2} \leq 8.0$ ，第一化学计量点有合理突跃，可滴定至 $\text{HA}^-$  ( $\pm 0.2\%$ )，对应的 $f$ 因子的值在0.9984–1.0021之间，但由于 $\text{p}K_{\text{a}2} < 7.0$ ，无法继续滴定。

混合一元弱酸的滴定与二元弱酸的滴定类似，在此不作讨论。

#### 4 结语

本文利用基于反函数 $V = g([\text{H}^+])$ 绘制的滴定曲线，将酸碱滴定曲线与终点误差计算进行整合。利用这一思路，滴定曲线的绘制与误差计算不必区分各种情况，可直接精确计算。尝试将各滴定体系的反函数的形式进行了统一，并通过 $f$ 因子突出各滴定体系的特点，特别是酸的强弱对滴定曲线以及误差计算的影响，旨在帮助学习者深入理解酸碱平衡对酸碱滴定的影响。

#### 参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 142–155.
- [2] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 编著. 李娜, 张新祥, 修订. 定量化学分析简明教程, 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020: 76–88.
- [3] 雷良萍. 大学化学, **1988**, 8 (1), 55.
- [4] 刘休钟, 程励清. 广西师范大学学报(自然科学版), **1985**, No. 2, 93.
- [5] 雷良萍, 龙文清. 大学化学, **2006**, 21 (1), 55.
- [6] 冷宗周. 扬州师院自然科学学报, **1984**, No. 2, 52.
- [7] 张红医, 杜雪红, 黄征, 赵云飞. 大学化学, **2017**, 32 (1), 74.
- [8] 张红医, 何珺瑶, 石志红. 大学化学, **2024**, 39 (1), 340.
- [9] 邵利民. 化学通报, **2016**, 79 (2), 187.
- [10] 邵利民. 大学化学, **2017**, 32 (11), 69.