酸碱滴定中强碱滴定弱酸滴定初始曲线的数学解释 ——以 NaOH 滴定 HAc 为例

孙树喆^{1,2}, 张泽浩^{2,3}, 张斌^{1,*}

¹ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

² 山东大学泰山学堂, 济南 250100

³ 山东大学生命科学院, 山东 青岛 266237

摘要: NaOH滴定HAc的酸碱滴定曲线(武汉大学主编的《分析化学》第6版上册)在滴定初始阶段存在明显的凸出部分, 与同浓度条件下NaOH滴定HCl的滴定曲线有显著差异。本文利用酸碱反应中的各种平衡关系式推导出该曲线的数学表达式, 结合图像证明曲线符合酸碱滴定中的相关规律, 解释了强碱滴定不同弱酸初始滴定曲线差异的原因和影响因素。

关键词: 分析化学; 酸碱滴定; 滴定曲线; 酸碱平衡; 数学模型

中图分类号: G64; O6

Mathematical Interpretation of Initial Curve of Acid-Base Titration between Strong Base and Weak Acid: Taking NaOH and HAc as an Example

Shuzhe Sun^{1,2}, Zehao Zhang^{2,3}, Bin Zhang^{1,*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

² Taishan College, Shandong University, Jinan 250100, China.

³ School of Life Sciences, Shandong University, Qingdao 266237, Shandong Province, China.

Abstract: In the acid-base titration curve of titration from NaOH to HAc, shown in the sixth edition of Analytical Chemistry edited by Wuhan University, we found that there was an obvious protruding part of the curve at the initial stage of titration, which was significantly different from the curve of titration from NaOH to HCl at the same concentration. In this paper, the mathematical expression of fitting the curve is derived by using various equilibrium relations in acid-base reaction. The correlation law of acid-base titration is proved by combining with the image of mathematical function. The mathematical model can explain not only the differences between two curves, but also the reasons and influencing factors of the initial titration curve difference of weak acids by strong alkali titration.

Key Words: Analytical chemistry; Acid-base titration; Titration curves; Acid-base equilibrium; Mathematical model

酸碱中和滴定是无机及分析化学实验中常见的基础实验操作, 在测定复杂酸(碱)性物质含量方面具有广泛应用。在酸碱中和滴定实验过程中, 滴定曲线由于生动形象地反映了整个滴定过程中的关键节点, 对广大学生理解和掌握酸碱中和滴定具有不可替代的重要作用。在化学专业基础课分析

收稿: 2020-08-03; 录用: 2020-08-11; 网络发表: 2020-09-10

*通讯作者, Email: binzhang68@sdu.edu.cn

基金资助: “基础学科拔尖学生培养计划”研究课题(20180212)

化学酸碱滴定法一章的学习过程中, 通过比较强碱滴定强酸(以氢氧化钠滴定同浓度盐酸为例)的滴定曲线与强碱滴定弱酸的滴定曲线(以氢氧化钠滴定同浓度醋酸为例), 可以发现二者的滴定曲线走势在滴定初始阶段存在差异, 《分析化学》(武汉大学主编, 第6版, 上册, 以下简称教科书)中仅给出定性分析和解释^[1]。国内外分析化学教学中使用影响力较高的教科书对此也都给出类似的定性叙述^[2-4]。借鉴当前通过数学解析和曲线绘制建立滴定分析模型的经验^[5], 本文尝试利用酸碱滴定过程中的平衡关系式, 建立数学模型模拟氢氧化钠滴定醋酸的反应过程。结合计算机绘图工具在精确绘制酸碱滴定曲线中的应用^[6], 本文将通过函数图像的直观走势针对教科书中相关定性解释给出定量验证。

1 氢氧化钠(NaOH)滴定醋酸(HAc)滴定曲线的数学推导

1.1 基本公式的回顾

在滴定过程中, 反应体系中存在以下几个平衡关系式。对于 HAc 的解离过程 $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$, 其平衡常数表达式为:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}] = 1.8 \times 10^{-5} \quad (1)$$

忽略该酸碱滴定时的放热情况, 室温 25 °C 时存在:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (2)$$

由电荷守恒可知:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

由物料平衡可知:

$$c = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (4)$$

由 pH 的定义可知 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。

1.2 必要假设的引入

为方便推导, 在不影响滴定曲线总体形状的基础上引入以下假设: 作为滴定标准液的 NaOH 溶液浓度较大, 以至于其加入 HAc 溶液后不对体系体积产生影响。由此推出上述平衡式(4)中 c 即为 HAc 的初始浓度, 参照教科书^[1]上数值, 设 c 为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (4)式即可化为:

$$[\text{HAc}] = 0.1000 - [\text{Ac}^-] \quad (5)$$

由于假设滴定过程中体积不变, 所以 $[\text{Na}^+]$ 与加入 NaOH 的物质的量成正比, 即可以用 $[\text{Na}^+]$ 来表示加入 NaOH 的物质的量。

1.3 相关方程的推导

在以上基本公式、假设和推论的基础上, 进行如下合理推导。

设滴定过程中,

$$[\text{Na}^+] = x, [\text{H}^+] = y \quad (6)$$

由平衡式(2)可知: $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{y}$

代入平衡式(3)可得: $x + y = [\text{Ac}^-] + \frac{K_w}{y}$, 即

$$[\text{Ac}^-] = x + y - \frac{K_w}{y} \quad (7)$$

由推论(5)可知

$$[\text{HAc}] = 0.1000 - [\text{Ac}^-] = 0.1000 - x - y + \frac{K_w}{y} \quad (8)$$

将式(6)、(7)、(8)代入平衡式(1), 得:

$$K_a = \frac{y(x + y - \frac{K_w}{y})}{0.1000 - x - y + \frac{K_w}{y}}$$

整理可得,

$$x = \frac{0.1000 \times K_a - yK_a + \frac{K_a K_w}{y} - y^2 + K_w}{y + K_a} = \frac{0.1000 \times K_a - y(y + K_a) + \frac{(y + K_a)K_w}{y}}{y + K_a}$$

$$= \frac{0.1000K_a}{y + K_a} - y + \frac{K_w}{y}$$

注意到 $K_w / y \ll 0.1000K_a / (y + K_a) - y$, 合理忽略最后一项, 可得:

$$x = \frac{0.1000K_a}{y_a + K_a} - y \quad (9)$$

由 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 及式(6)可得:

$$y = 10^{-\text{pH}} \quad (10)$$

将式(1)、(6)、(10)代入式(9)得:

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.1000 \times 1.8 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5} + 10^{-\text{pH}}} - 10^{-\text{pH}}$$

1.4 函数图像的验证

以 pH 为自变量、 $[\text{Na}^+]$ 为因变量作函数图像, 即图 1 所示。

图 1 $[\text{Na}^+]$ 关于 pH 变化的函数图像

以 $[\text{Na}^+]$ 为自变量、 pH 为因变量作函数图像, 由函数对称性可知, 该函数与图 1 中函数互称反函数, 两者图像关于 $y = x$ 对称, 即图 2 所示。

图 2 pH 关于 $[\text{Na}^+]$ 变化的函数图像

1.5 图像差异的解释

图 2 中大致反映了滴定过程中 pH 变化与 $[\text{Na}^+]$, 即加入 NaOH 物质的量的关系。观察图 2, 可以看出滴定开始前体系 pH 约为 3, 经过一个坡度倾斜程度先大后小的 pH 变化过程, 在接近滴定终点时产生一个突变, 后愈发平缓增大。与教科书原图比较, 本图存在如下两点差异。

第一, 本图开始时图像坡度更大, 是因为忽略加入 NaOH 后的体积变化, $[\text{OH}^-]$ 迅速增大, pH 升高速度较快。第二, 终点过后的 pH 并非原图中随 NaOH 过量加入而趋近 13, 是因为我们假设忽略了加入 NaOH 溶液后的体积改变。

由于初始阶段 ($2.9 \leq \text{pH} \leq 6.0$) 的研究更为重要, 因此在图像形状基本相符的情况下, 此两点差异不影响我们对其图像成因的描述。

2 图像理论解释的数学验证

2.1 理论解释

我们注意到, 在教科书中对于曲线初始部分的坡度变化进行了如下解释: “滴定开始之后, 曲线的坡度比滴定 HCl 更倾斜, 这是因为 HAc 的解离度很小, 一旦滴入 NaOH 后, 部分的 HAc 被中和而生成 NaAc, 由于 Ac^- 的同离子效应, 使 HAc 的解离度变得更小, 因而 H^+ 浓度迅速降低, pH 较快增大。”

2.2 数学验证

针对教科书中所给理论的定性解释, 结合以上对滴定曲线的数学推导过程, 我们也采用数学方法进行合理性验证。

2.2.1 解离度与氢离子浓度的关系推导

定义 α 为 HAc 在整个滴定过程的解离度, 依然采用上述对 c 的赋值, 即 $c = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。滴定过程存在以下两个反应:

假设(11)迅速完全反应, 可得:

$$\alpha = \frac{[\text{Ac}^-] - [\text{Na}^+]}{c - [\text{Na}^+]} = \frac{[\text{Ac}^-] - [\text{Na}^+]}{0.1000 - [\text{Na}^+]} \quad (12)$$

将式(1)、(2)、(6)、(7)、(9)、(10)代入得:

$$\alpha = \frac{10^{-\text{pH}} - \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}}{0.1000 - \frac{0.1000 \times 1.8 \times 10^{-5}}{10^{-\text{pH}} + 1.8 \times 10^{-5}} + 10^{-\text{pH}}}$$

2.2.2 解离度与氢离子浓度关系的图像验证

以 pH 为自变量、 α 为因变量作图, 即图 3 所示。

图 3 解离度关于 pH 变化的图像 ($c = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

由于仅在 α 和 pH 大于 0 时图像具有化学意义, 故我们仅需要观察第一象限中曲线的变化规律。观察图 3 容易看到, 随着滴定进行, $[\text{H}^+]$ 逐渐降低, pH 逐渐升高, α 数值先迅速降低后趋于平缓。即 HAc 解离度随 pH 的升高先迅速减小后趋于 0, 这与教科书中对初始阶段滴定曲线坡度变化的定性解释相符。

2.2.3 实验条件与图像的优化

事实上, 当我们令 $c = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此时 NaOH 浓度更大, 上述 1.2 节中体积不变的假设更加合理, 因此其图像变化趋势更符合上述解释。以 pH 为自变量、 α 为因变量作图, 如图 4 所示。观察发现其走势更为明显, 同时证明该数学模型对初始阶段曲线斜率变化解释的合理性。

图 4 滴定初解离度关于 pH 变化的图像($c = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.2.4 pK_a 对滴定初始解离度影响的初步模拟

对于不同强度的弱酸而言, 其滴定曲线在初始阶段的变化情况不尽相同。为说明弱酸强度对于初始阶段解离度的影响, 我们研究了不同强度的弱酸的解离度随着 pH 变化的变化趋势。分别以 pH 为自变量, 以 α 为因变量, 利用 2.2.1 节中推得表达式作图, 如图 5 所示。观察图 5, 推测不同强度弱酸的解离度在滴定初始阶段随 pK_a 的增大而下降, 其对应滴定曲线坡度越大。

图 5 滴定初始阶段不同弱酸解离度关于 pH 变化的图像($c = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

3 结语

本文用数学方法从 pH 变化定量解释了其图像前半部分与强酸强碱滴定曲线不同的原因。NaOH 滴定 HAc 曲线初始阶段特殊的原因是忽略加入 NaOH 后的体积变化, $[\text{OH}^-]$ 迅速增大, pH 升高速度较快。与此同时, 从解离度变化角度验证了教科书中定性解释的合理性。随着滴定进行, $[\text{H}^+]$ 逐渐降低, HAc 解离度随 pH 的升高先迅速减小后趋于 0, 体系 pH 先迅速变化后趋于平缓。与此同时, 通

过数学曲线模拟 pK_a 和浓度不同时滴定初解离度的变化, 我们发现当弱酸初始浓度较大、 pK_a 较大 ($pK_a \geq 3.0$) 时, 初始阶段解离度骤降程度越大、滴定曲线 pH 变化越明显, 这是下一步虚拟实验建立的理论基础。

当前以学科交叉为核心的虚拟大学化学实验教学探索不断推进, 在节省实验时间、提高学生兴趣、巩固理论基础等方面成效显著^[7], 我们也会借助于此进行其他滴定曲线差异性的相关研究。这为本科生和分析化学爱好者深入理解该酸碱滴定过程提供了一种新的思路和方法, 并可以调整条件扩展到络合滴定、沉淀滴定等多种滴定操作中, 有助于教师在教学中采用定量的方法对学生在酸碱滴定中的疑问进行解释, 并有利于提高学生利用基本数学知识和工具处理化学问题的思考能力。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学, 主编. 分析化学(上册). 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 147.
- [2] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005: 91–94.
- [3] 华东理工大学, 四川大学. 分析化学. 第 7 版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 71–74.
- [4] Christian, G. D. *Analytical Chemistry*, 6th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, USA, 2004; pp. 272–278.
- [5] 孙晓波, 李琳, 王秀霞, 王进平. 大学化学, **2016**, 31 (5), 78.
- [6] 王进平, 孙晓波. 大学化学, **2014**, 29 (6), 29.
- [7] 马荔, 张卫, 韩莉, 陈虹锦. 大学化学, **2018**, 33 (3), 78.