

多元弱酸的准确滴定

乔成立^{1,*} 李文新²

(1 齐齐哈尔大学应用技术学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2 齐齐哈尔市第29中学, 黑龙江 齐齐哈尔 161002)

摘要: 用二元弱酸滴定的林邦滴定曲线方程推导第一和第二滴定突跃绝对值, 用第一和第二滴定突跃绝对值推导二元弱酸第一和第二级解离的 H^+ 准确滴定的条件, 并将其应用于多元弱酸的准确滴定。

关键词: 多元弱酸滴定; 滴定突跃绝对值; 滴定曲线方程

中图分类号: O6; G64

Accurate Titration of Polyprotic Acids

QIAO Cheng-Li^{1,*} LI Wen-Xin²

(1 School of Applied Technology, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang Province, P. R. China;

2 The 29th Middle School of Qiqihar City, Qiqihar 161002, Heilongjiang Province, P. R. China)

Abstract: Using the Ringbom equation for titration of dibasic acids, the first and second titration jumps were derived. As followed, the accurate conditions for sequential titration of dibasic weak acids were derived with the first and second titration jumps. And the deduction is also applied to titration of polyprotic acids.

Key Words: Polyprotic acid titration; Titration jump; Titration curve equation

一元强碱滴定多元弱酸是酸碱滴定的一种类型, 其准确滴定既是教学重点, 又是教学难点, 因此很多文献^[1-5]用大量的篇幅讨论其准确滴定的问题, 但讨论得不够理想, 其中存在一些问题。如, 对于多元弱酸第一级解离的 H^+ 的准确滴定, 文献^[1]指出: “通常, 对于多元弱酸的滴定, 首先根据 $cK_{a_1} \geq 10^{-8}$ 与否, 判断能否对第一级解离的 H^+ 进行准确滴定, 然后再看 K_{a_1}/K_{a_2} 是否大于 10^5 , 以此判断第二级解离的 H^+ 是否对滴定第一级解离的 H^+ 产生干扰。”笔者认为, 该观点是不严密的, 以二元弱酸(H_2A)的准确滴定为例。

(1) 因为 $cK_{a_1} \geq 10^{-8}$ 是在准确度为 $TE\% \leq |\pm 0.2\%|$ 和视觉误差为 $\Delta pH = \pm 0.3$ 的条件下推导出来的。 $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^5$ 是在准确度为 $TE\% \leq |\pm 0.5\%|$ 和视觉误差为 $\Delta pH = \pm 0.3$ 的条件下推导出来的, 二者要求的准确度不同, 所以不能在一起使用。

(2) $cK_{a_1} \geq 10^{-8}$ 是沿用一元弱酸(HA)准确滴定的条件得到的。由于 H_2A 第二级解离的 H^+ 滴定反应的实质和 HA 滴定反应的实质相同, 所以 H_2A 第二级解离的 H^+ 准确滴定的条件可以沿用 HA 准确滴定的条件。 H_2A 第一级解离的 H^+ 滴定反应的实质和 HA 滴定反应的实质不同, 所以 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定的条件不能沿用 HA 准确滴定的条件, 当然, $cK_{a_1} \geq 10^{-8}$ 也就不能作为 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定的判据。

*通讯作者, Email: qiaoc123@163.com

(3) 由文献^[1-4]可知, 第一终点的林邦误差公式为: $TE_1\% = \frac{10^{\Delta pH_1} - 10^{-\Delta pH_1}}{\sqrt{K_{a_1}/K_{a_2}}} \times 100\%$ 。将 $\Delta pH_1 = \pm 0.3$

和 $TE_1\% \leq |\pm 0.5\%|$ 代入得: $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^5$ 。所以 $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^5$ 的真实含义是 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定的条件。由于第一终点的林邦误差公式是经过多次简化得到的, 所以 $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^5$ 没有反映出 H_2A 的浓度对其准确滴定的影响。

文献[5]同样认识到了文献[1]的问题, 并以“多元酸碱分步滴定的可行性研究”为题, 对 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定的条件进行了研究, 得出的结论为: $c_{H_2A}^0 K_{a_1} \geq 10^{-8}$, $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^5$, $c_{H_2A}^0/K_{a_1} \geq 10$ 。但其没有深刻认识 H_2A 第一级解离的 H^+ 滴定反应的实质与 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定之间的关系, 未推导出含有 $c_{H_2A}^0$ 、 K_{a_1} 和 K_{a_2} 的 H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定条件的关系式, 只在文献^[1]的基础上, 增加了 $c_{H_2A}^0/K_{a_1} \geq 10$, 对 $c_{H_2A}^0$ 和 K_{a_1} 做了限定, 而且增加的这个条件是通过观察不同浓度 H_2A 的 $TE_1\%$ - pK_{a_1} 曲线得到的, 不是通过理论推导得到的。所以文献[5]虽然认识到了文献[1]的问题, 但是没有找到解决问题的根本方法。

为此, 本文以 H_2A 为例, 建立滴定突跃绝对值的概念, 依据准确滴定的含义, 用滴定突跃绝对值推导出 H_2A 第二级解离的 H^+ 准确滴定的条件为: $\lg \frac{(c_{H_2A}^{sp_2})^2 K_{a_2}}{c_{H_2A}^{sp_2} + K_{a_2}} \geq -8.3$ 。第一级解离的 H^+ 准确滴定的条

件为: $\lg \frac{(c_{H_2A}^{sp_1})^2 K_{a_1}}{(c_{H_2A}^{sp_1} + K_{a_1})(K_w + c_{H_2A}^{sp_1} K_{a_2})} \geq 5$ 。

由于二元弱酸第一级解离的 H^+ 滴定反应实质和三元弱酸第二级解离的 H^+ 滴定反应实质完全相同, 所以三元弱酸第二级解离的 H^+ 的准确滴定可以沿用二元弱酸第一级解离的 H^+ 准确滴定的条件。

如, 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定同浓度的 H_3PO_4 溶液, H_3PO_4 第二级解离的 H^+ 能否准确滴定? 已知: H_3PO_4 的 $pK_{a_1} = 2.12$, $pK_{a_2} = 7.20$, $pK_{a_3} = 12.36$ 。

如果用文献^[1]给出的条件进行判断, 则因为 $c_{H_3PO_4}^0 K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-7.20} = 10^{-8.20} < 10^{-8}$, 所以尽管 $K_{a_2}/K_{a_3} = 10^{5.16} > 10^5$, 也不能进行准确滴定。

如果用文献^[5]给出的条件进行判断, 则因为 $c_{H_3PO_4}^0 K_{a_2} = 0.1 \times 10^{-7.20} = 10^{-8.20} < 10^{-8}$, 所以尽管 $K_{a_2}/K_{a_3} = 10^{5.16} > 10^5$, $c_{H_3PO_4}^0/K_{a_2} = 10^{6.20} > 10$, 也不能进行准确滴定。

因为 $c_{H_3PO_4}^{sp_2} \approx 10^{-1.48} \gg K_{a_2} = 10^{-7.20}$, 所以:

$$\lg \frac{c_{H_3PO_4}^{sp_2} K_{a_2}}{K_w + c_{H_3PO_4}^{sp_2} K_{a_3}} = \lg \frac{0.033 \times 10^{-7.20}}{10^{-14} + 0.033 \times 10^{-12.36}} = \lg \frac{0.033 \times 10^{-7.20}}{10^{-12.36} \times (10^{-1.64} + 0.033)} = 5$$

所以 H_3PO_4 第二级解离的 H^+ 能准确滴定。

由文献^[1]可知, H_3PO_4 的 $\text{pH}_{sp_2} = 9.66$, 选百里酚酞为指示剂 ($\text{pH} \approx 10.0$), 产生的终点误差为: $TE_1\% = +0.3\%$, 所以 H_3PO_4 第二级解离的 H^+ 能进行准确滴定。

1 滴定突跃绝对值

由文献^[6]可知, 一元强碱滴定二元弱酸(H_2A)溶液, 滴定开始至第一化学计量点时, 林邦方程为:

$$K'_{t_1} [H]^2 + c_{H_2A} K'_{t_1} (a - 1) [H] - 1 = 0$$

其中 $K'_{t_1} = \frac{K_{t_1}}{\alpha_{H_1(H_2A)} \alpha_{OH_1(H_2A)}}$, $[H] = \alpha_{H_1(H_2A)} [H^+]$, $c_{H_2A} = \frac{c_{H_2A}^0}{1 + a}$ 。

由文献^[1]可知, $TE_1\% \leq |\pm 0.5\%|$ 。如果以滴定分数 a 为横坐标, pH 为纵坐标, 则第一滴定突跃绝对值定义为化学计量点前后 0.5% 内, 滴定突跃在 pH 轴方向的长度。第一滴定突跃绝对值等于化学计量点 pH'_{sp_1} 与化学计量点前 0.5% 的 pH'_{ep_1} 之差的 2 倍, 即 $a = 1.000$ 时的 pH'_{sp_1} 与 $a = 0.995$ 时的 pH'_{ep_1} 之差的 2 倍。如果用 ΔpH_1 表示第一滴定突跃绝对值, 则 $\Delta pH_1 = 2(pH'_{sp_1} - pH'_{ep_1})$ 。

当 $a = 1.000$ 时, 由滴定开始至第一化学计量点时的林邦方程得: $pH'_{sp_1} = \frac{1}{2} \lg K'_{t_1}$ 。

当 $a = 0.995$ 时, $K'_{t_1}[H']^2_{ep_1} - 10^{-2.3} c_{H_2A}^{ep_1} K'_{t_1}[H']_{ep_1} - 1 = 0$ 。求解并将其两边取负对数得:

$$pH'_{ep_1} = -\lg \frac{10^{-2.3} c_{H_2A}^{ep_1} K'_{t_1} + \sqrt{(-10^{-2.3} c_{H_2A}^{ep_1} K'_{t_1})^2 + 4K'_{t_1}}}{2K'_{t_1}}$$

将 pH'_{sp_1} 和 pH'_{ep_1} 代入 $\Delta pH_1 = 2(pH'_{sp_1} - pH'_{ep_1})$, 得:

$$\Delta pH_1 = 2 \lg \frac{\left(10^{-2.3} c_{H_2A}^{ep_1} K'_{t_1} + \sqrt{(-10^{-2.3} c_{H_2A}^{ep_1} K'_{t_1})^2 + 4K'_{t_1}}\right) \sqrt{K'_{t_1}}}{2K'_{t_1}}$$

因为 $a = 1.000$ 和 $a = 0.995$ 时的 K'_{t_1} 和 K'_{t_1} 很接近, $c_{H_2A}^{sp_1}$ 和 $c_{H_2A}^{ep_1}$ 很接近, 所以令 $K'_{t_1} \approx K'_{t_1}$, $c_{H_2A}^{sp_1} \approx c_{H_2A}^{ep_1}$, 整理得, 第一滴定突跃绝对值为:

$$\Delta pH_1 = 2 \lg \frac{10^{-2.3} c_{H_2A}^{sp_1} \sqrt{K'_{t_1}} + \sqrt{10^{-4.6} (c_{H_2A}^{sp_1})^2 K'_{t_1} + 4}}{2} \quad (1)$$

由文献^[6]可知, 第一化学计量点后第二化学计量点的林邦方程为:

$$K'_{t_2}[H']^2 + c_{H_2A} K'_{t_2} (a - 2)[H'] - 1 = 0$$

其中 $K'_{t_2} = \frac{K_t}{\alpha_{H_2(H_2A)}}$, $[H'] = \alpha_{H_2(H_2A)}[H^+]$, $c_{H_2A} = \frac{c_{H_2A}^0}{1 + a}$ 。

由于二元弱酸(H_2A)第二级解离的 H^+ 的滴定反应实质和一元弱酸的滴定反应实质完全相同, 所以二元弱酸(H_2A)第二级解离的 H^+ 准确滴定沿用一元弱酸(HA)准确滴定的要求, $TE_2\% \leq |\pm 0.2\%|$, $\Delta pH_2 = \pm 0.3$ 。同理, 第二滴定突跃绝对值为:

$$\Delta pH_2 = 2 \lg \frac{10^{-2.7} c_{H_2A}^{sp_2} \sqrt{K'_{t_2}} + \sqrt{10^{-5.4} (c_{H_2A}^{sp_2})^2 K'_{t_2} + 4}}{2} \quad (2)$$

2 多元弱酸的准确滴定

(1) 二元弱酸第二级解离的 H^+ 准确滴定。

因为二元弱酸第二级解离的 H^+ 的准确滴定要求: $TE_2\% \leq |\pm 0.2\%|$, $\Delta pH_2 = \pm 0.3$, 而第二滴定突跃绝对值就是在 $TE_2\% \leq |\pm 0.2\%|$ 条件下推导出来的, 所以若准确滴定 H_2A 第二级解离的 H^+ , 只要第二滴定突跃绝对值 $\Delta pH_2 \geq 0.6$ 即可。

$$2 \lg \frac{10^{-2.7} c_{H_2A}^{sp_2} \sqrt{K'_{t_2}} + \sqrt{10^{-5.4} (c_{H_2A}^{sp_2})^2 K'_{t_2} + 4}}{2} \geq 0.6$$

解得: $(c_{H_2A}^{sp_2})^2 K'_{t_2} \geq 10^{5.7}$ 。将其两边取对数得: $\lg((c_{H_2A}^{sp_2})^2 K'_{t_2}) \geq 5.7$ 。由文献^[6]可知:

$K'_{t_2} = \frac{K_{a_2} K_t}{c_{H_2A}^{sp_2} + K_{a_2}}$ ($K_t = 10^{14}$), 将其代入 $\lg((c_{H_2A}^{sp_2})^2 K'_{t_2}) \geq 5.7$, 得到 H_2A 第二级解离的 H^+ 准确滴定条件为:

$$\lg \frac{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2})^2 K_{a_2}}{c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} + K_{a_2}} \geq -8.3 \quad (3)$$

当 $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} \gg K_{a_2}$ 时, H_2A 第二级解离的 H^+ 准确滴定条件的最简式为:

$$\lg(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} K_{a_2}) \geq -8.3 \quad (4)$$

因为 $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}^0}{3}$, 所以将其代入 $\lg(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} K_{a_2}) \geq -8.3$ 并整理得: $\lg(c_{\text{H}_2\text{A}}^0 K_{a_2}) \geq -7.8$ 。

(2) 二元弱酸第一级解离的 H^+ 准确滴定。

由文献^[1-4]可知, 第一终点要求: $\Delta\text{pH}_1 = \pm 0.3$, $TE_1\% \leq |\pm 0.5\%|$, 因为第一滴定突跃绝对值就是在 $TE_1\% \leq |\pm 0.5\%|$ 条件下推导出来的, 所以若准确滴定 H_2A 第一级解离的 H^+ , 只要第一滴定突跃绝对值 $\Delta\text{pH}_1 \geq 0.6$ 即可。

$$2 \lg \frac{10^{-2.3} c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} \sqrt{K'_{t_1}} + \sqrt{10^{-4.6} (c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K'_{t_1} + 4}}{2} \geq 0.6$$

解得: $(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K'_{t_1} \geq 10^5$ 。将其两边取对数得: $\lg((c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K'_{t_1}) \geq 5$ 。由文献^[6]可知,

$$K'_{t_1} \approx \frac{K_{a_1}}{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} + K_{a_1})(K_w + c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2})}, \text{ 将其代入 } \lg((c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K'_{t_1}) \geq 5, \text{ 得到 } \text{H}_2\text{A} \text{ 第一级解离的 } \text{H}^+ \text{ 准确滴定的条件}$$

为:

$$\lg \frac{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K_{a_1}}{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} + K_{a_1})(K_w + c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2})} \geq 5 \quad (5)$$

当 $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} \gg K_{a_1}$ 时, H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定条件的近似式为:

$$\lg \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_1}}{K_w + c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2}} \geq 5 \quad (6)$$

当 $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2} \gg K_w$ 时, H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定条件的近似式为:

$$\lg \frac{c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_1}}{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} + K_{a_1}) K_{a_2}} \geq 5 \quad (7)$$

当 $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} \gg K_{a_1}$, $c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2} \gg K_w$ 时, H_2A 第一级解离的 H^+ 准确滴定条件的最简式为:

$$\lg \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 5 \quad (8)$$

3 结 论

综上所述, H_2A 第二级解离的 H^+ 准确滴定的条件为: $\lg \frac{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2})^2 K_{a_2}}{c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_2} + K_{a_2}} \geq -8.3$; 第一级解离的 H^+ 准确

滴定的条件为: $\lg \frac{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1})^2 K_{a_1}}{(c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} + K_{a_1})(K_w + c_{\text{H}_2\text{A}}^{\text{sp}_1} K_{a_2})} \geq 5$ 。

由于二元弱酸第一级解离的 H^+ 滴定反应的实质和多元弱酸非最后一级解离的 H^+ 滴定反应的实质完全相同, 二元弱酸最后一级解离的 H^+ 滴定反应实质和多元弱酸最后一级解离的 H^+ 滴定反应的实质完全相同, 所以二元弱酸准确滴定的条件是多元弱酸准确滴定条件的代表, 可以应用于多元弱酸的准

确滴定。为此,本文以“多元弱酸的准确滴定”为题。

同理,一元强碱滴定混合一元弱酸(HA和HB)也是如此。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 145–152.
- [2] 薛 华, 李隆第, 郁鉴源, 陈德朴. 分析化学. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 2002: 51–55.
- [3] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜, 李克安, 赵凤林. 定量化学分析简明教程. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1997: 109–123.
- [4] 孟凡昌, 蒋 勉. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1997.
- [5] 李克安. 大学化学, **1993**, 8 (1), 15.
- [6] 乔成立. 大学化学, **2016**, 31 (2), 1.