

Chapter 3

Acid-base titration

Lecture 3

Lectured by Shouguo Wu

Section 5

Indicators for acid-base titration

一、指示剂的作用原理

Chromogenic mechanism of acid-base indicators

酸碱滴定过程---体系无颜色变化

确定滴定终点---依靠指示剂的颜色变化

酸碱指示剂---有机弱酸或有机弱碱

共扼酸碱对---结构不同，颜色不同

(酸式结构 **酸色**、碱式结构 **碱色**)

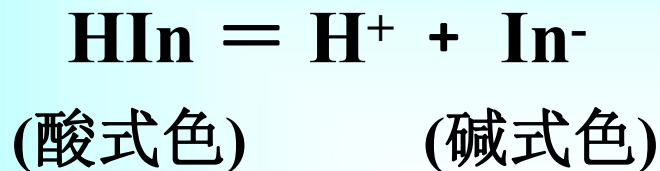
理论变色点---体系pH值等于 pK_a

(结构转变，各占50%)

二、指示剂的pH变色范围

The pH range for color change of indicators

HIn在溶液中的离解平衡为：



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10 \quad \text{碱色} \quad \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

$$[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 0.1 \quad \text{酸色} \quad \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

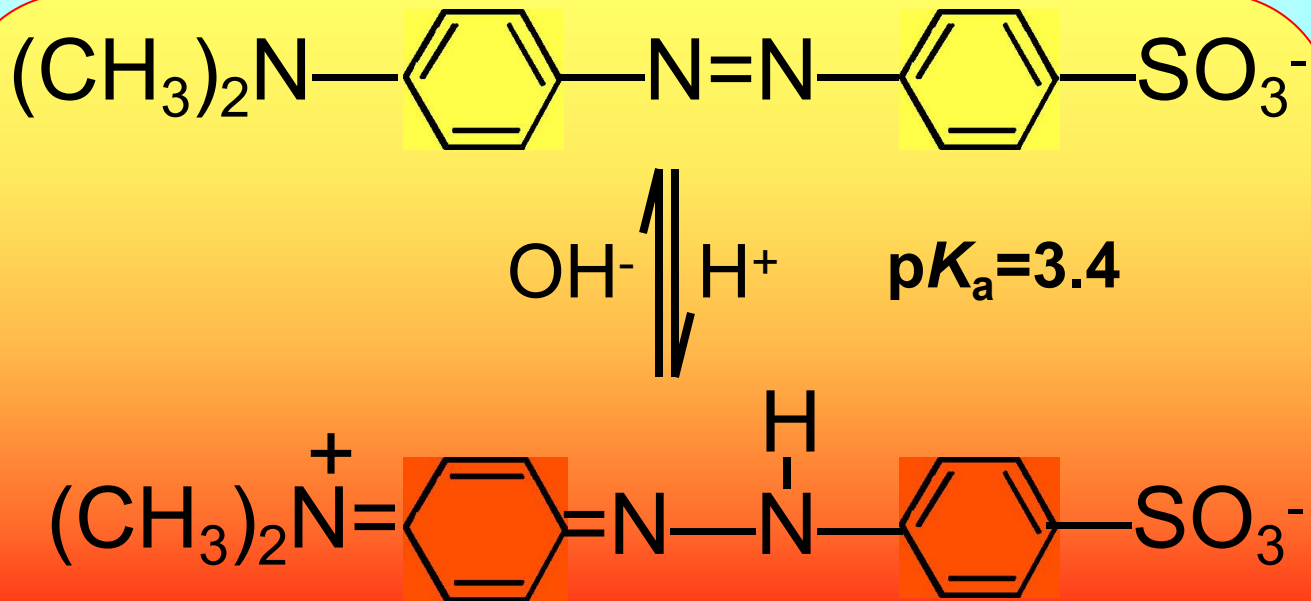
$$0.1 \leq [\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 10 \quad \text{混合色，肉眼难分辨}$$

变色范围：pH=pK_a±1

酸型和碱型具有不同的颜色

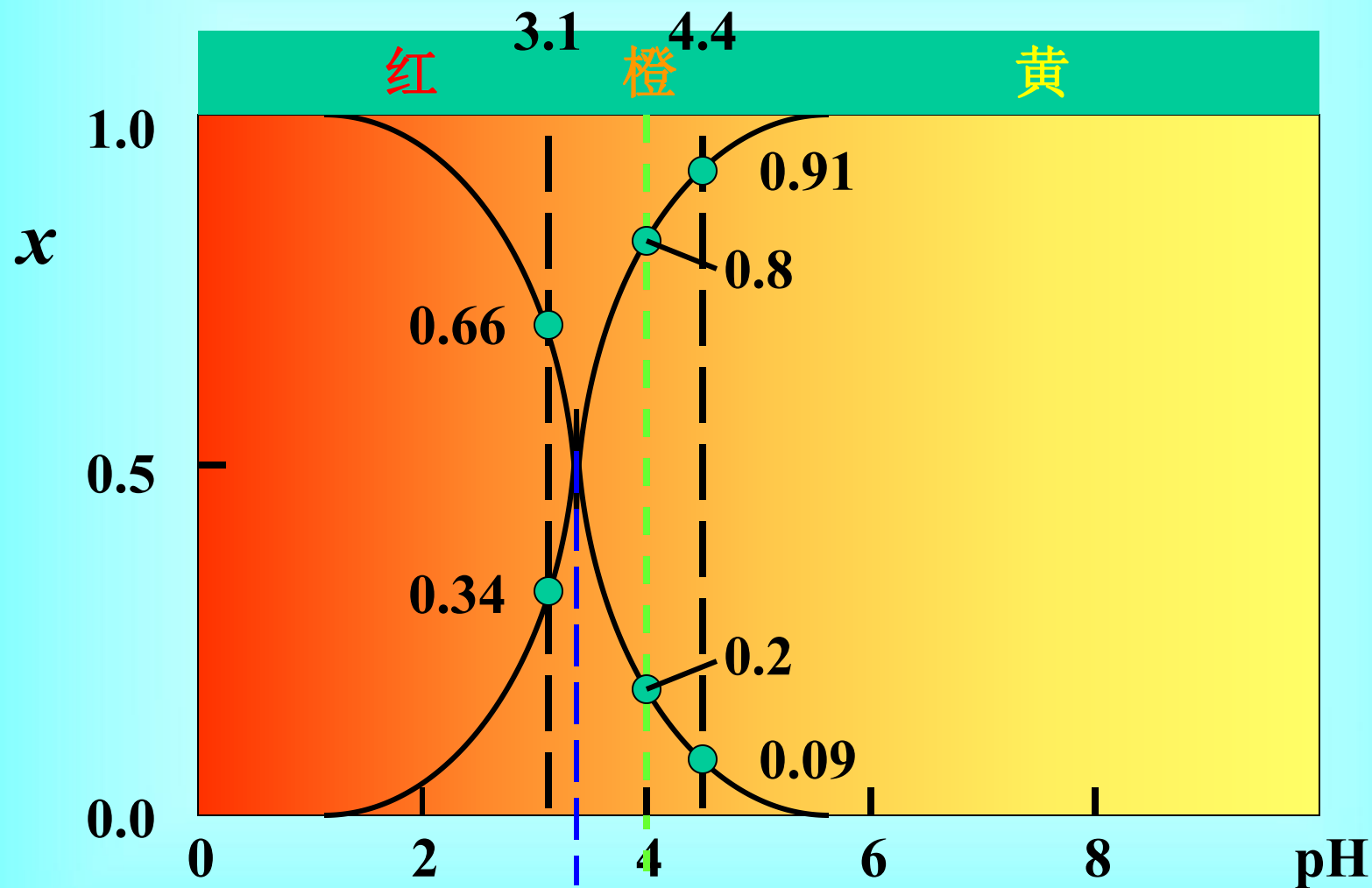
The acidic state and base state of indicator have different colors

甲基橙 Methyl Orange (**MO**)



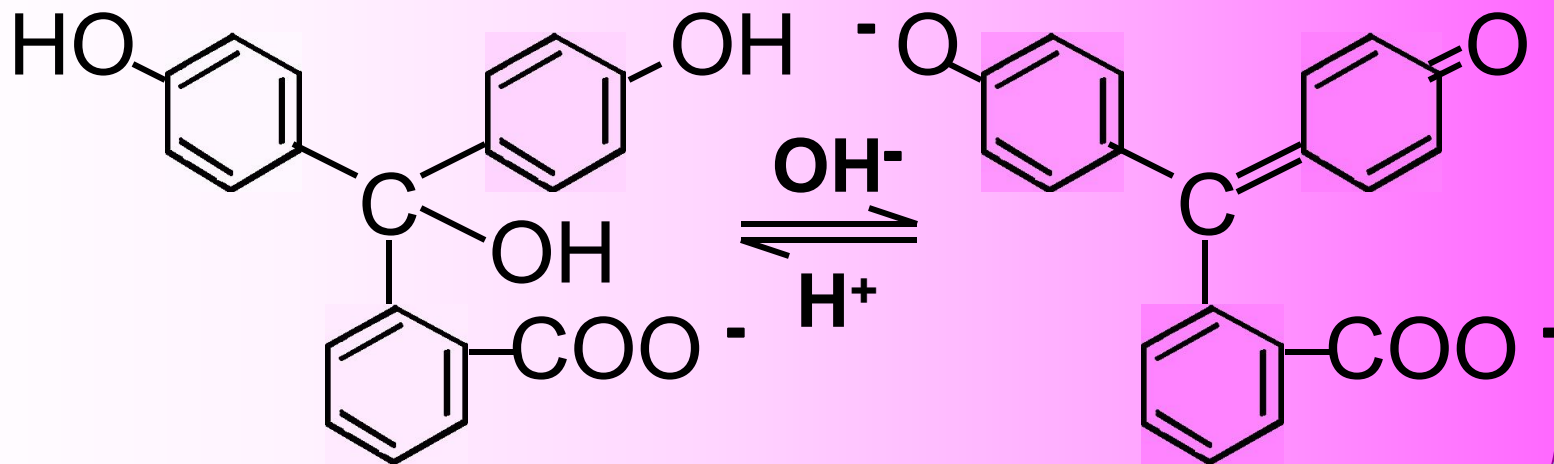
红3.1-----4.0(橙)-----4.4黄

甲基橙的x-pH图



$pK_a=3.4$, $pT=4.0$ (滴定指数)

酚酞 Phenolphthalein (PP)



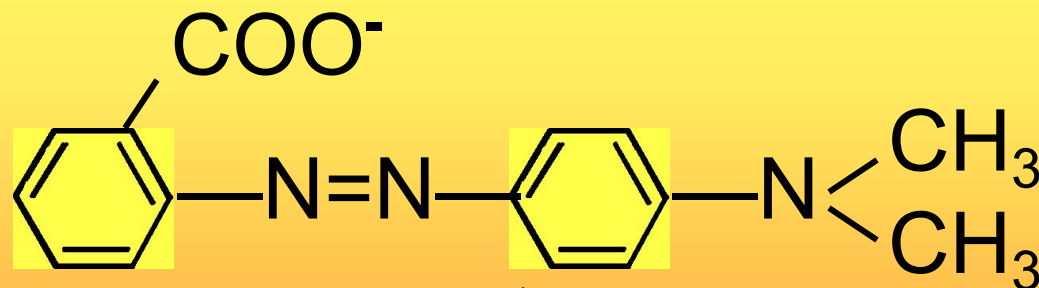
(pH < 8.3) **无色**

(pK_a = 9.1)

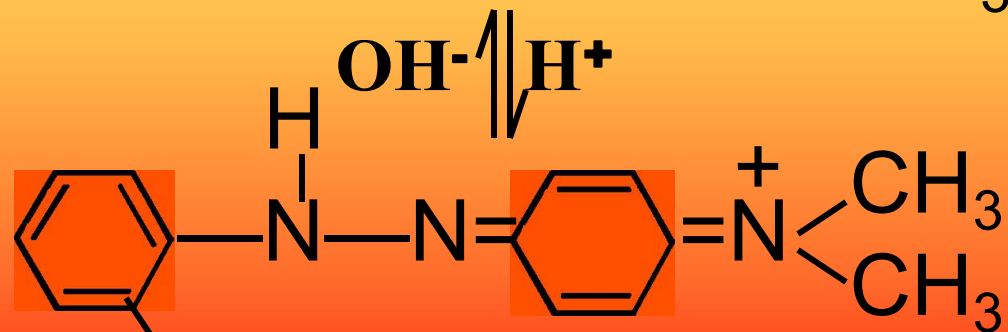
红色 (pH > 10)

甲基红 Methyl Red (MR)

pH > 6.2



$pK_a = 5.2$



pH < 4.4



混合指示剂 **Mixed indicators:** **甲基红+溴甲酚绿**

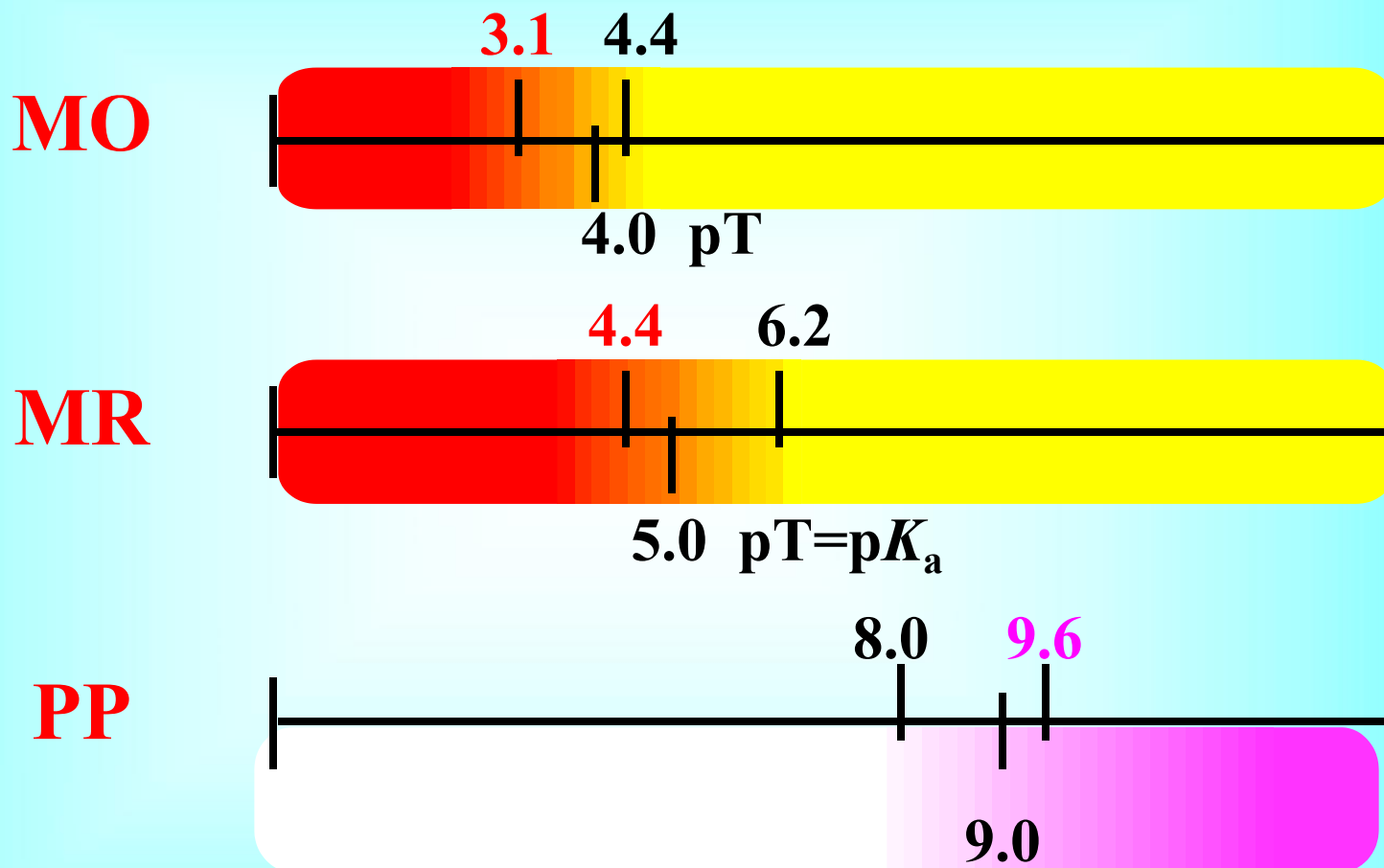
5.0-----**5.1**-----**5.2**

暗红 **灰** **绿**

用于 Na_2CO_3 标定 HCl 时指示终点

由于颜色互补使变色区间变窄, 变色敏锐.

常用单一酸碱指示剂 **Common used simplex acid-base indicators**



百里酚酞: 无色 9.4-----10.0(浅蓝)-----10.6蓝

三、影响指示剂变色区间的因素

Influence factor for color change range of indicators

1. 指示剂用量：宜少不宜多，看清颜色即可

例如：50~100mL溶液加入2-3滴0.1mol·L⁻¹酚酞，pH=9时出现红色，而加入10~15滴酚酞，则在pH=8时出现红色。

$$[\text{In}^-] = \delta_{\text{In}^-} \cdot c_{\text{HIn}} = c_{\text{HIn}} \cdot K_{\text{HIn}} / ([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})$$

2. 温度：影响 $\text{p}K_{\text{a}}$ ，影响变色区间，一般应室温条件下
滴定

3. 盐类：离子强度影响 $\text{p}K_{\text{a}}$

Section 6

Acid-base titration analysis

滴定曲线 Titration curve:

溶液pH 随滴定百分数 ($T\%$) 变化的曲线。

指示剂选择 Choice of indicators:

计量点前后 $\pm 0.1\%$ 相对误差范围内溶液pH值之变化，称为滴定的pH突跃范围，简称：**突跃范围**。指示剂在**突跃范围内**变色可使滴定(终点)误差小于 0.1% 。

直接滴定 Direct titration:

指示剂在化学计量点**前**变色，误差为 $-$ ；在化学计量点**后**变色，误差为 $+$ 。

返滴定 Back titration: 误差符号相反。

一、强酸（强碱）的滴定

Titration of strong acids (or bases)

例：强碱滴定强酸 Strong base titrated by strong acid
0.10mol·L⁻¹ NaOH滴定20.00mL 0.10mol·L⁻¹ HCl

1. 滴定前：[H⁺]=c_a=0.1000mol·L⁻¹ pH=1.00

2. 滴定开始到sp前：[H⁺]=c_a(未中和)

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b}$$

-0.1%时：差半滴(0.02mL)

$$[\text{H}^+] = \frac{20.00 \times 0.1000 - 19.98 \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

pH=4.30

3. **sp时**: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 7.00$

4. **sp后**: $[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH})$ (过量)

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_a + V_b}$$

+0.1%时: 多半滴(0.02mL)

$$[\text{OH}^-] = 0.1000 \times \frac{0.02}{40.02} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 9.70$$

注意: 在计量点前后考虑水解的影响时, 要进行

精确计算(HCl或NaOH浓度小于 10^{-6} mol/L 时)

0.1000mol·L⁻¹ NaOH滴定20.00mL 0.1000mol·L⁻¹ HCl

NaOH mL	T%	剩余 HCl mL	过量 NaOH	pH	[H ⁺]计算
0.00	0	20.0		1.00	滴定前:[H ⁺]=c(HCl)
18.00	90.0	2.00		2.28	sp前:[H ⁺] = $\frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b}$
19.80	99.0	0.20		3.00	
19.98	99.9	0.02		4.30	} 突跃 sp: [H ⁺]=[OH ⁻] =10 ^{-7.00}
20.00	100.0	0.00	0.00	7.00	
20.02	100.1		0.02	9.70	
20.20	101.0		0.20	10.70	sp后:[OH ⁻]= $\frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_a + V_b}$
22.00	110.0		2.00	11.68	
40.00	200.0		20.00	12.52	

$0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 强酸滴定强碱

强碱滴定强酸

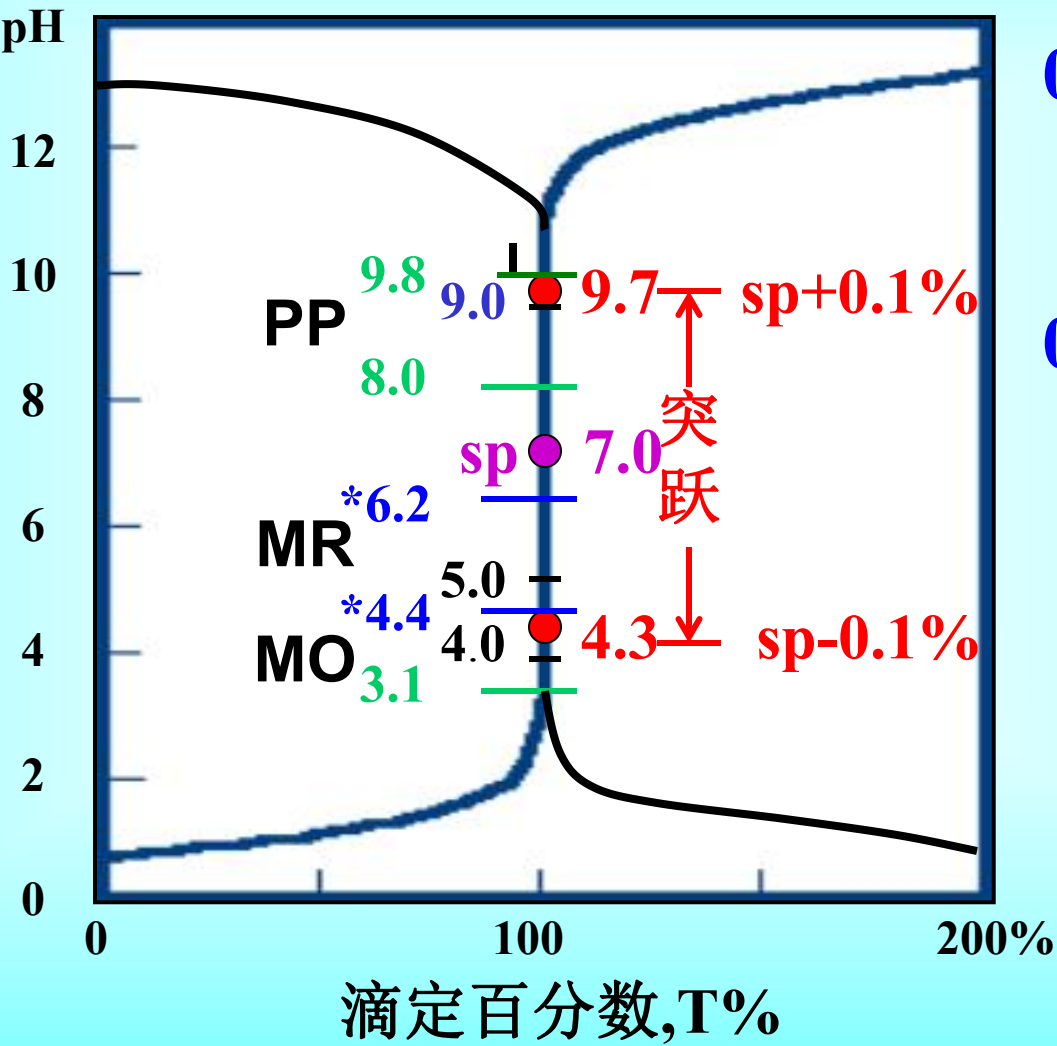
$0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH

$0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH

$0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl

PP 8.0
MR 5.0

PP 9.0
MR 6.2
MO 4.4

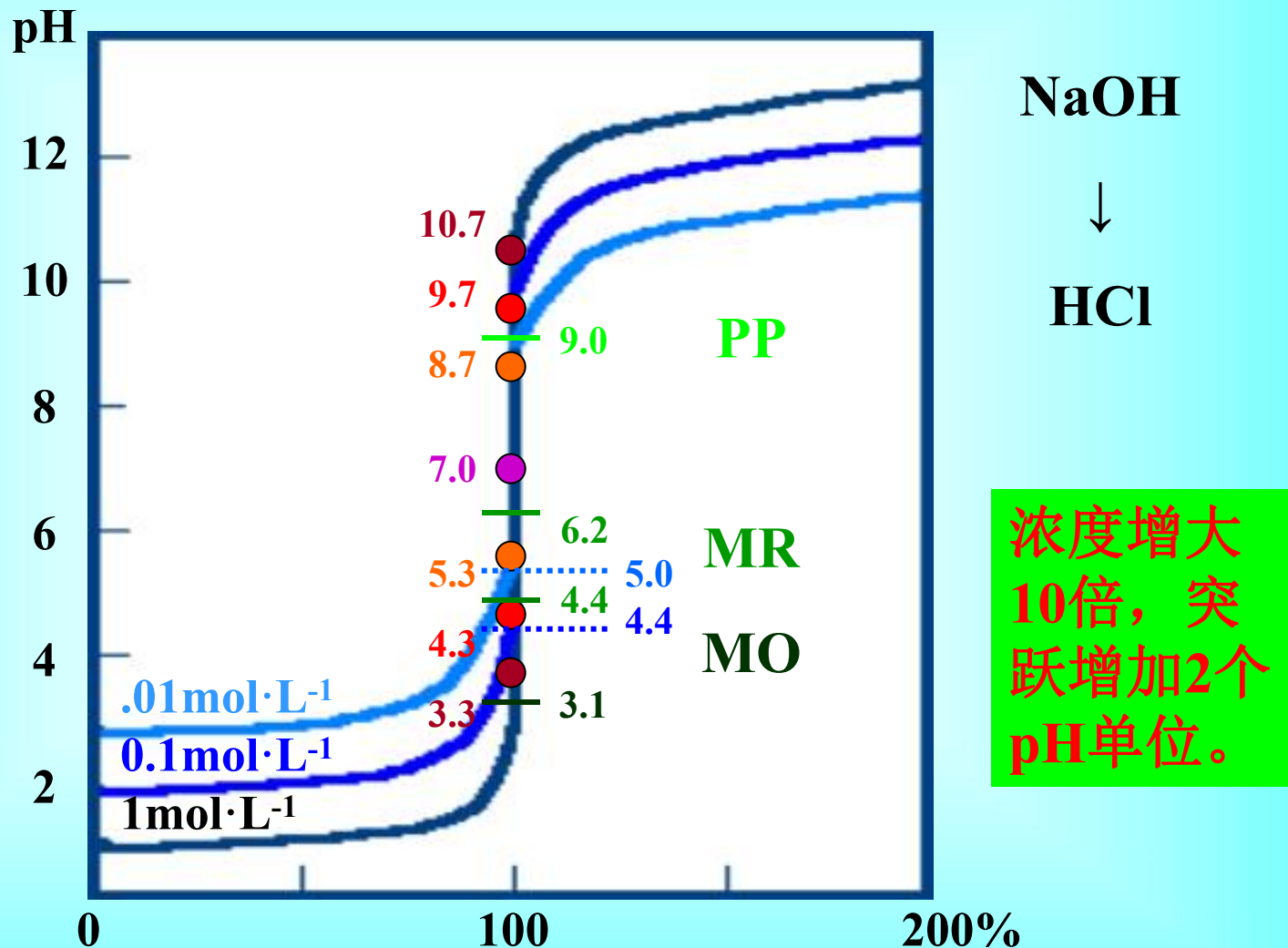


影响强酸（碱）滴定突跃范围的 因素

**Influence factors of titration
jump of strong acids (or bases)**

不同浓度的强碱滴定强酸的滴定曲线

Titration curves of different concentrations



二、一元弱酸(碱)的滴定

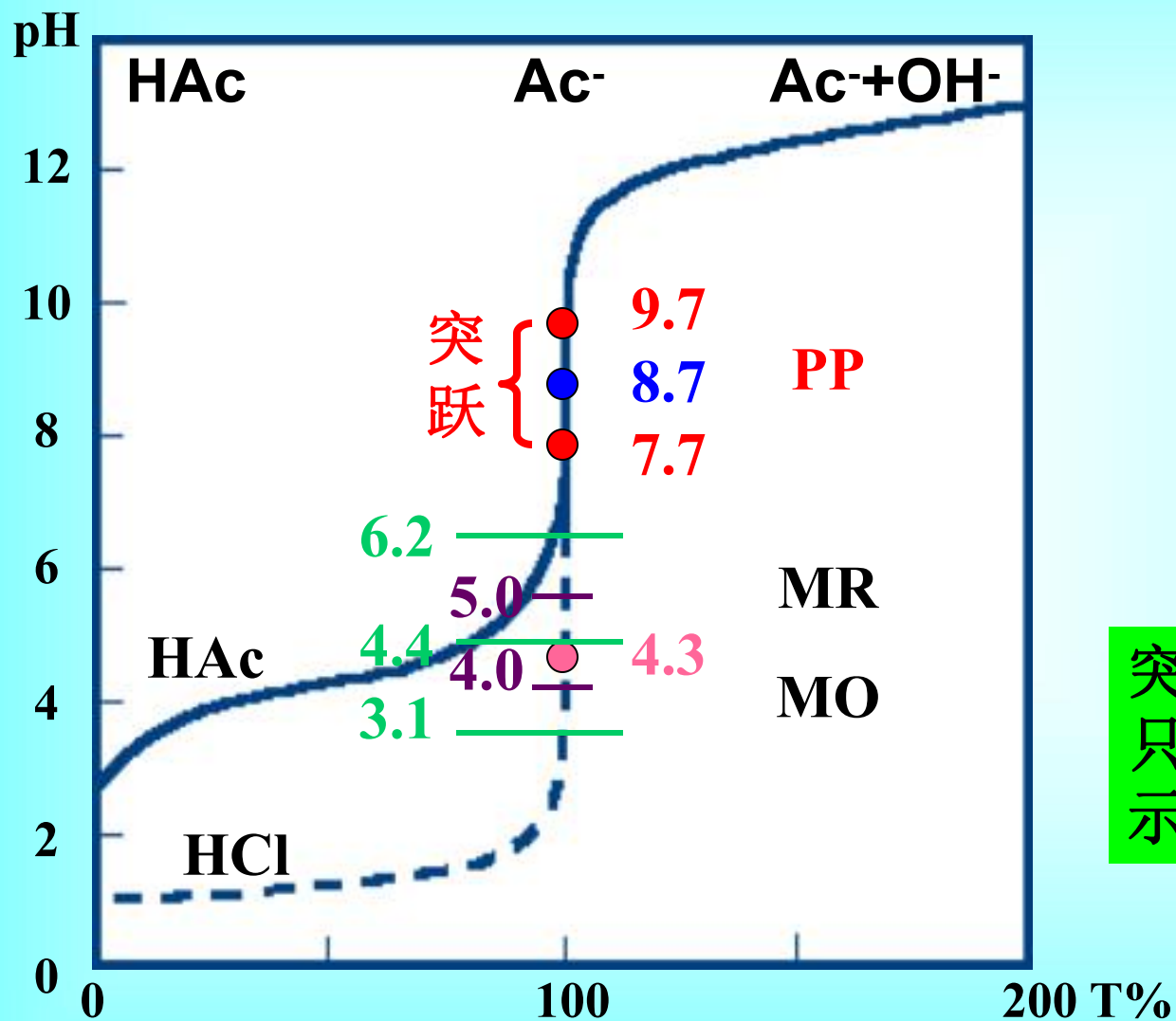
Titration of unitary weak acids or bases (Weak acid titrated by a strong base)

Comparison of two weak acids

$$(K_{a,\text{HAc}}=10^{-4.76}, K_{a,\text{HA}}=10^{-7.00})$$

NaOH mL	T%	组成	pH HAc	pH HA	[H ⁺] 计算式
0	0	HA	2.88	4.00	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a}$ $[\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$ <p>-0.1%: pH = pK_a + 3</p>
10.00	50.0	HA+A ⁻	4.76	7.00	
18.00	90.0	HA+A ⁻	5.71	7.95	
19.80	99.0	HA+A ⁻	6.67	9.00	
19.96	99.8	HA+A ⁻	7.46	9.56	
19.98	99.9	HA+A ⁻	7.76	9.70	
20.00	100.0	A ⁻	8.73	9.85	$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c(\text{A}^-)}$ <p>↓ 以过量NaOH计算</p>
20.02	100.1	A ⁻ +OH ⁻	9.70	10.00	
20.04	100.2	A ⁻ +OH ⁻	10.00	10.13	
20.20	101.0	A ⁻ +OH ⁻	10.70	10.70	
22.00	110.0	A ⁻ +OH ⁻	11.68	11.68	

滴定曲线 Titration curves



0.10mol·L⁻¹

NaOH

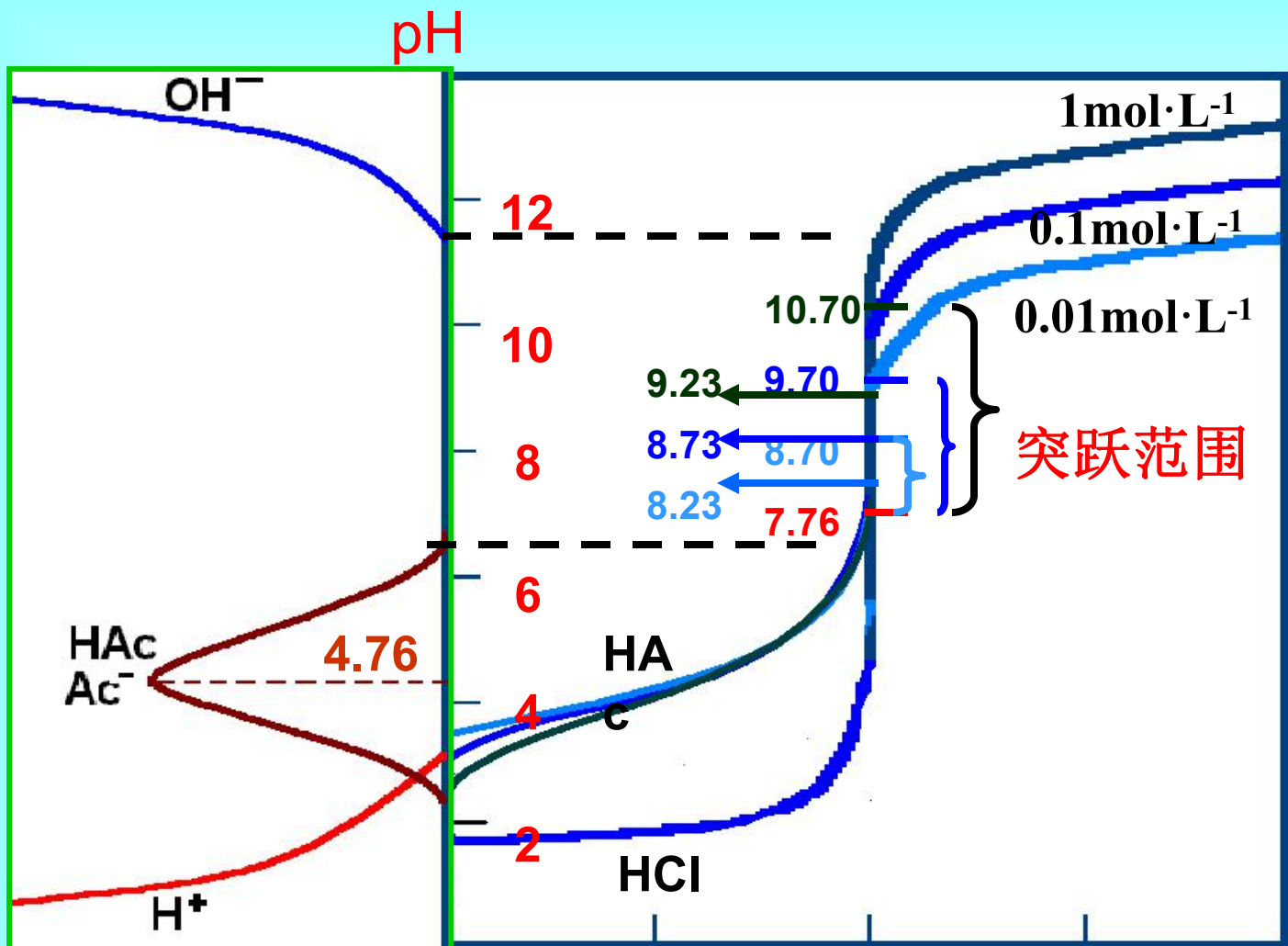


HAc

0.10mol·L⁻¹

突跃处于弱碱性，只能选酚酞作指示剂。

NaOH滴定HAc (Different concentrations)



浓度增大10倍，突跃增加1个pH单位

缓冲容量

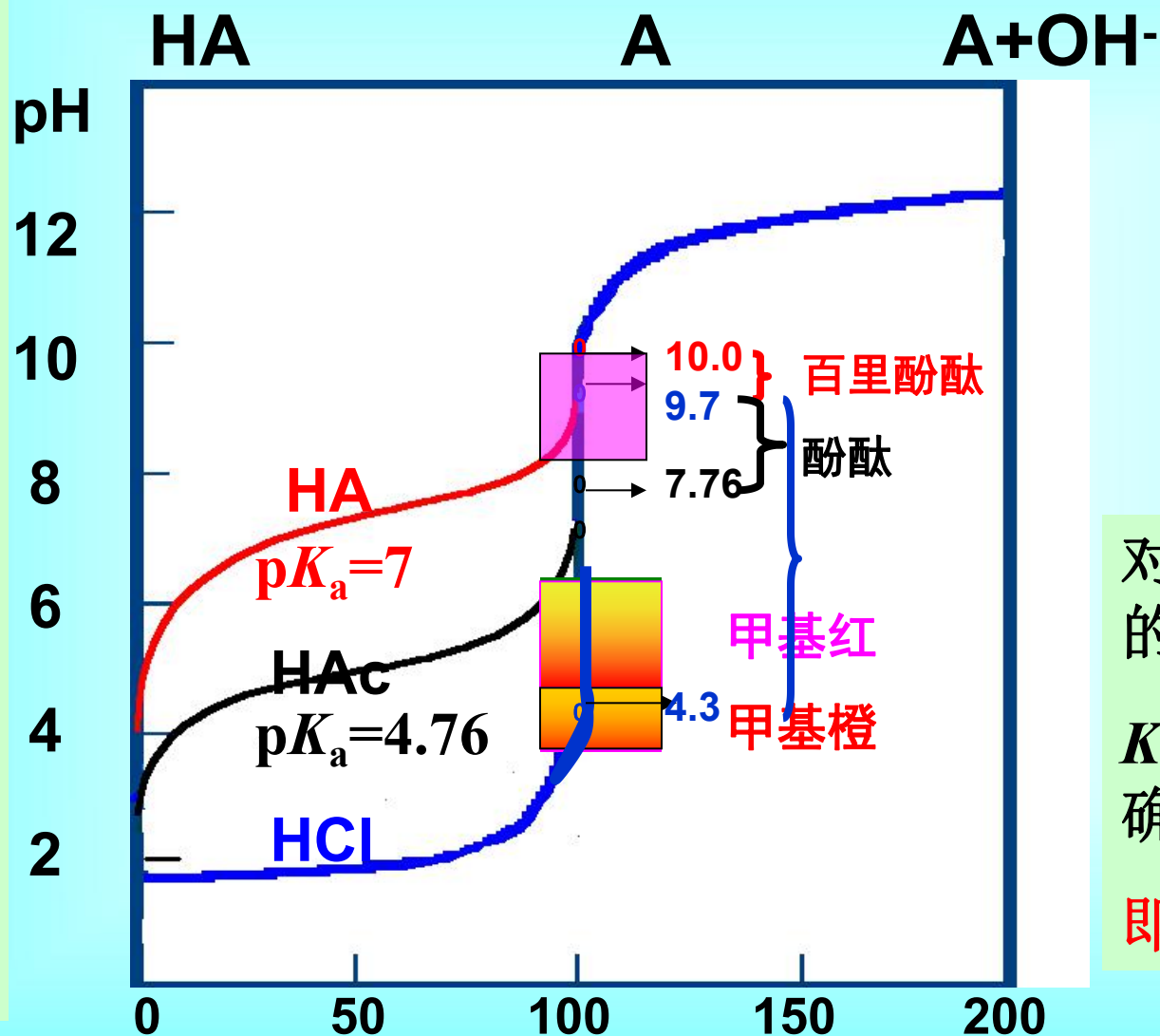
滴定百分数

影响弱酸（碱）滴定突跃范围的因素

Influence factors of titration jump of weak acids (or bases)

0.1mol·L⁻¹NaOH滴定0.1mol·L⁻¹HA(K_a 不同)

K_a 增大10倍，突跃增加一个pH单位



滴定突跃

HCl:4.3-9.7

HAc:7.7-9.7

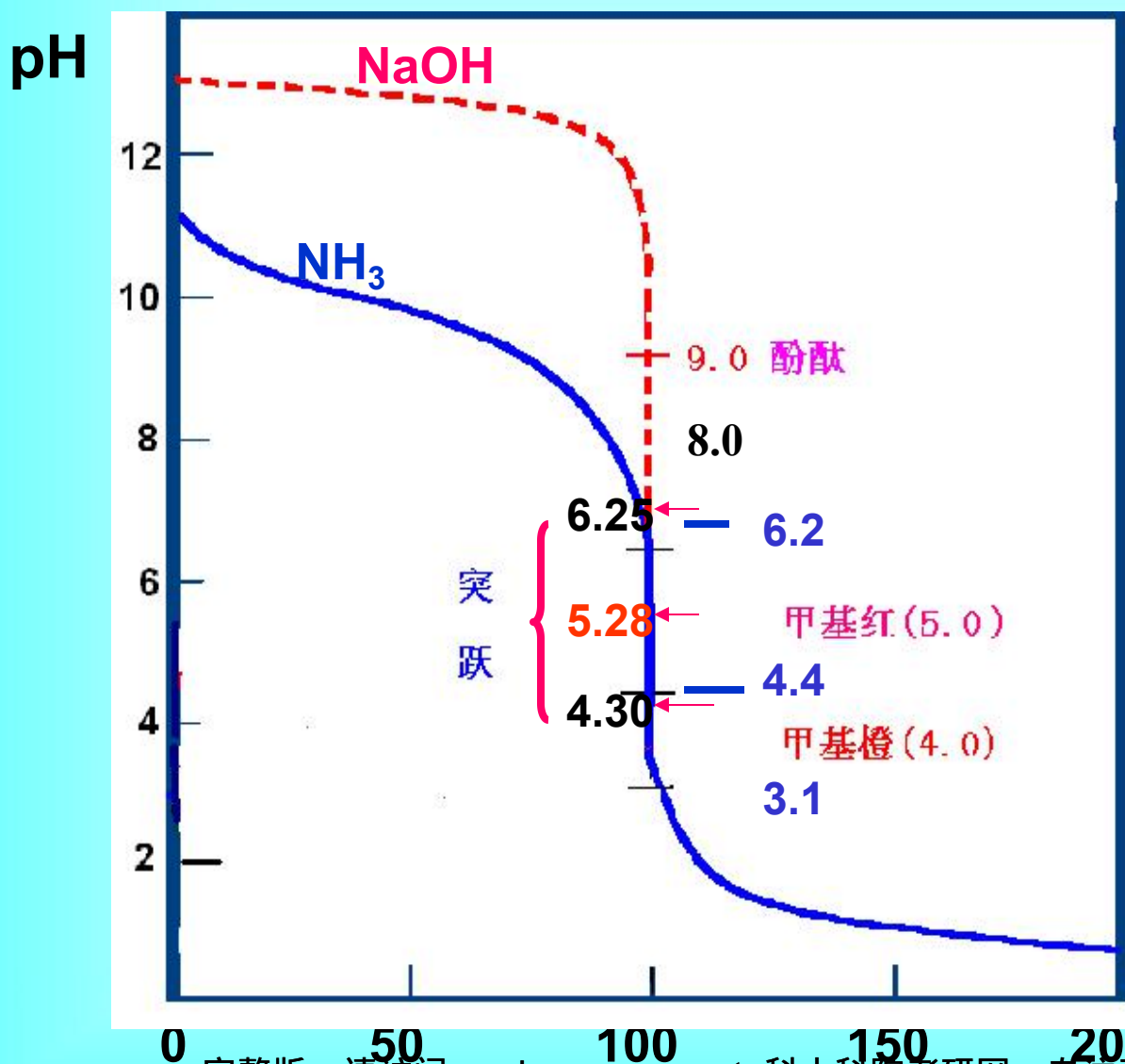
HA:9.7-10.0

对于0.1mol·L⁻¹的HA,

$K_a \geq 10^{-7}$ 才能准确滴定.

即 $cK_a \geq 10^{-8}$

强酸滴定弱碱 Weak base titrated by strong acid



$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

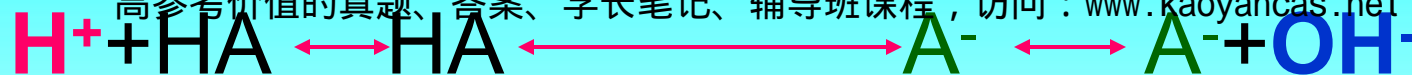
HCl

NH_3

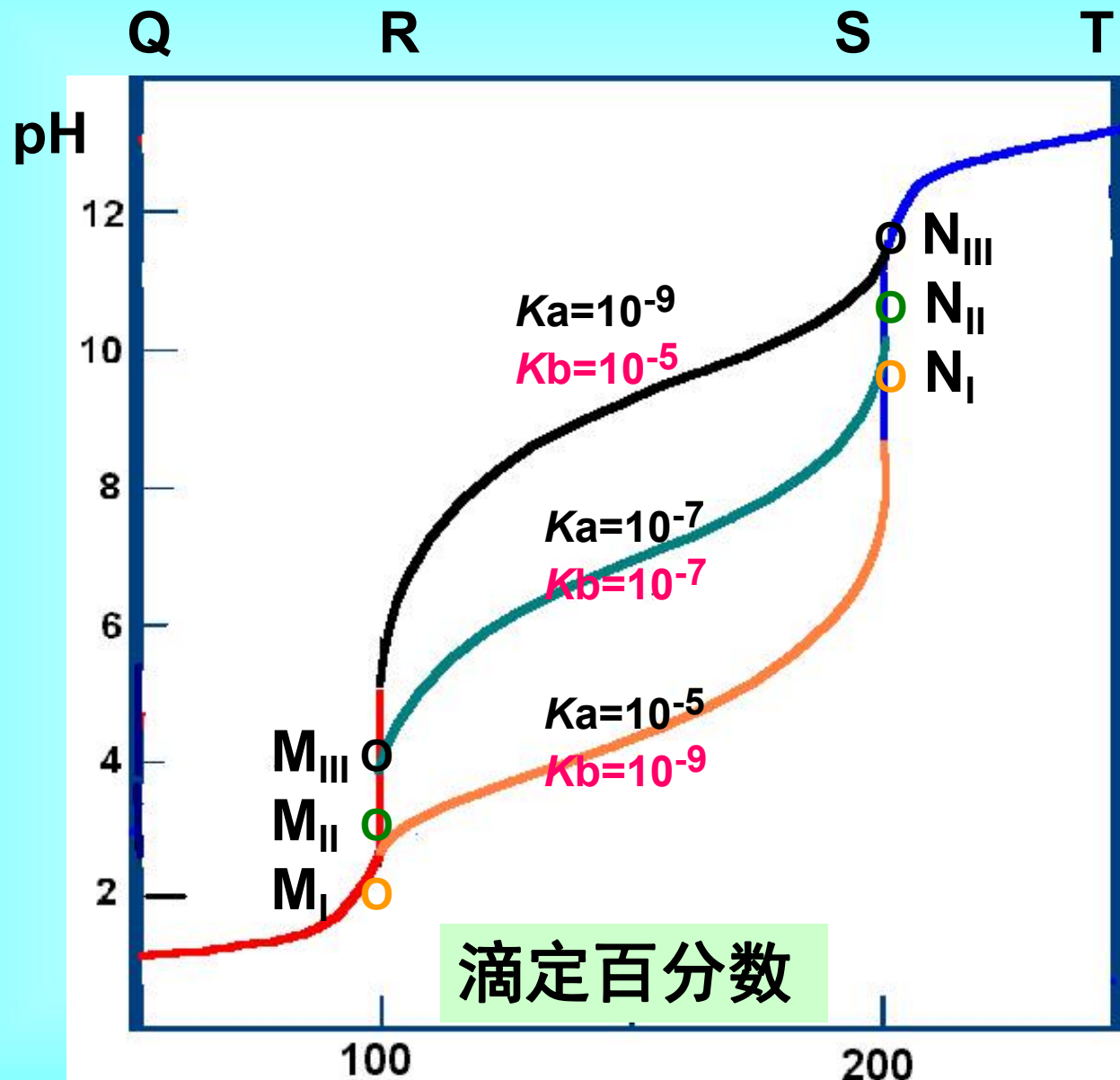
$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{p}K_b=4.75$

突跃处于弱酸性,选**甲基红**或**甲基橙**作指示剂.



混合酸



总结

一元弱酸或弱碱及其与强酸或强碱混合物的滴定曲线

($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

分别滴定：

$K_a=10^{-7}$

为界

三、多元酸、混合酸和多元碱的滴定

**Titration of polybasic acids,
mixed acids or polyacidic bases**

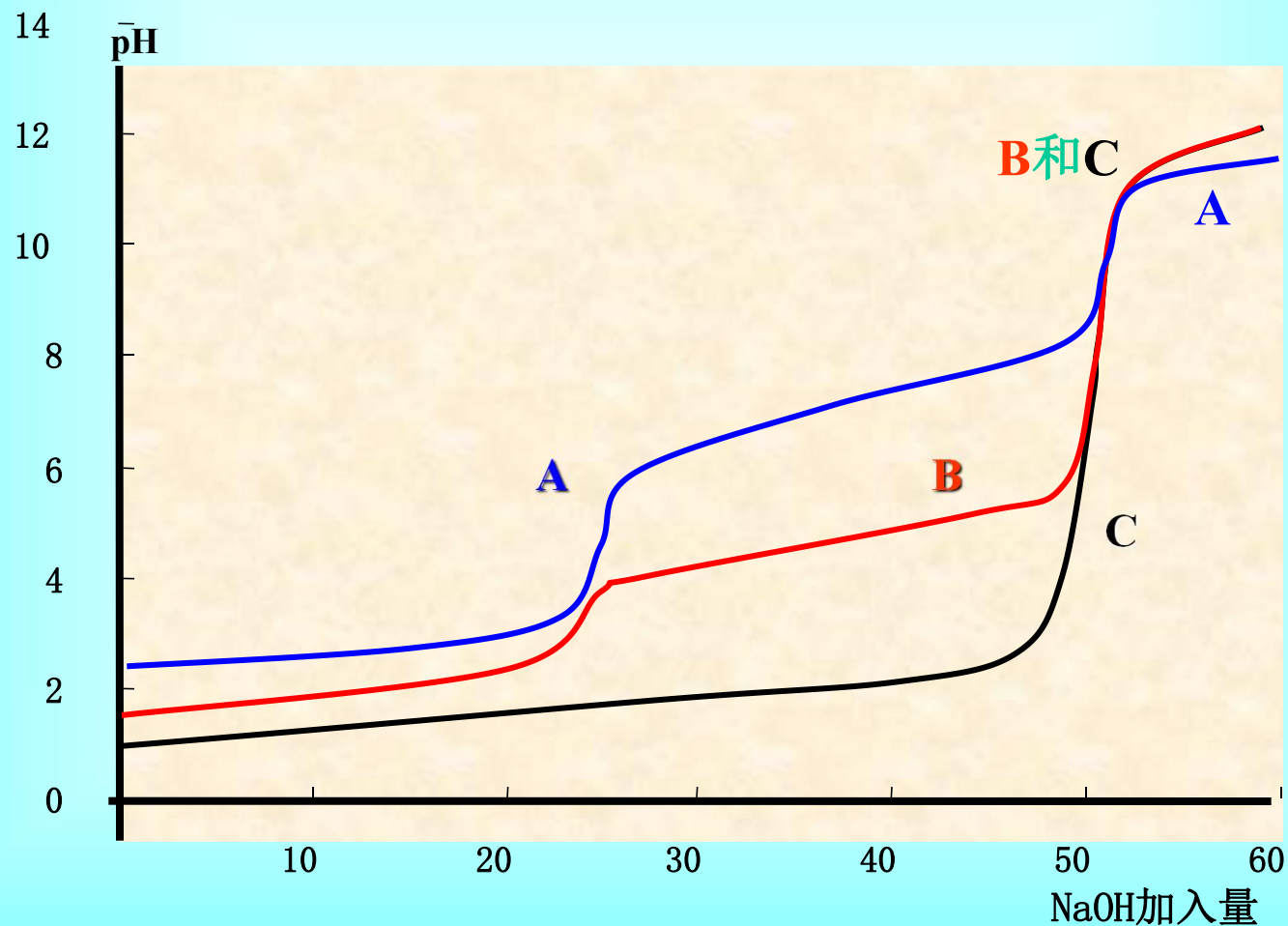


有时候你会抱怨，
“什么时候才能到终点啊？”
有时候你会迫不及待，
“怎么颜色还不改变啊？”
滴定管长长的，我们的未来长长的，
坚持用心地放入每一滴，
终点在你的手中。



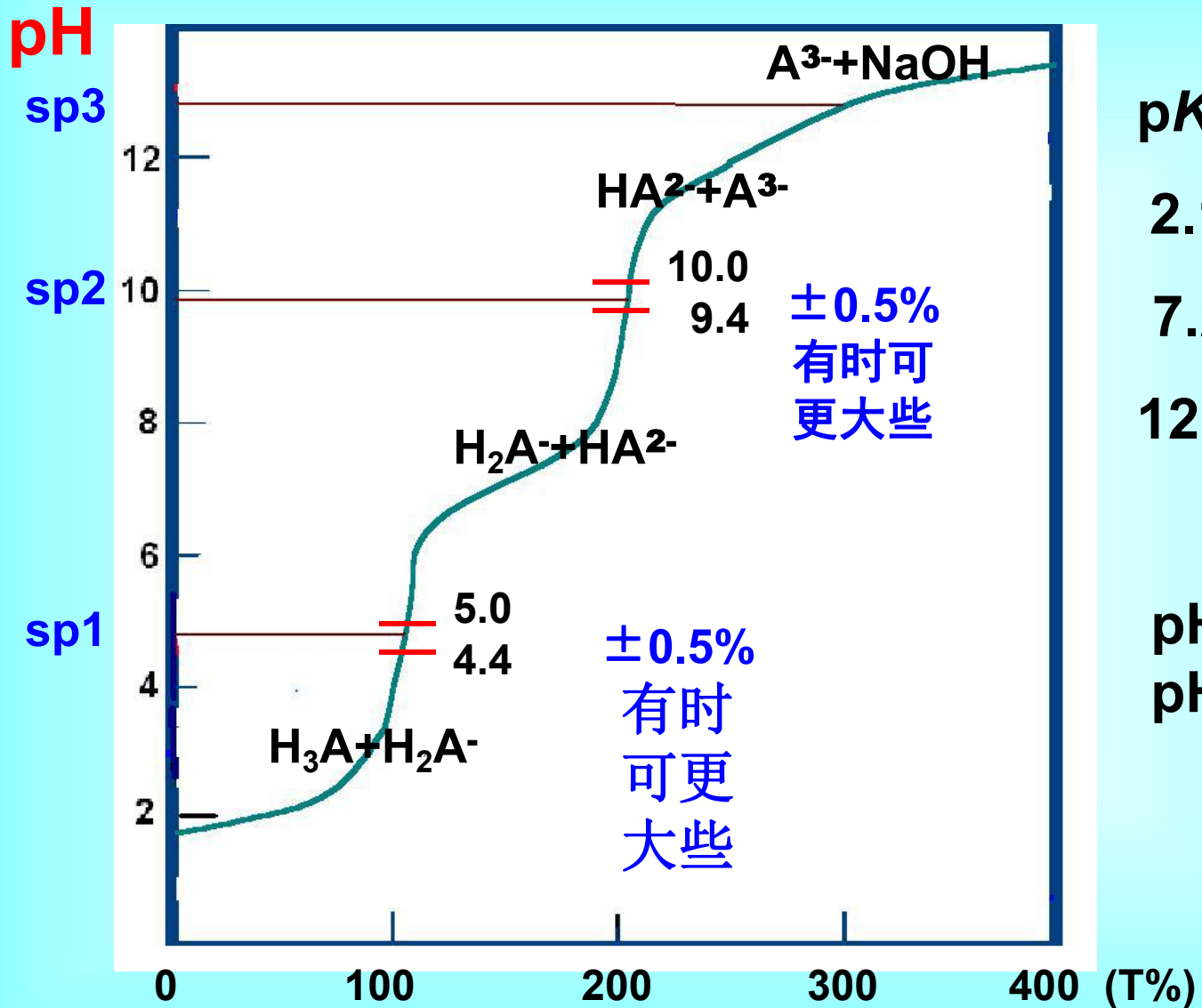
Extracted from internet

0.100molL⁻¹NaOH滴定多元酸的滴定曲线



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科院、中科院考研

NaOH 滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$



pK_a $\Delta \lg K_a$

2.16 } **5.05**

7.21 } **5.11**

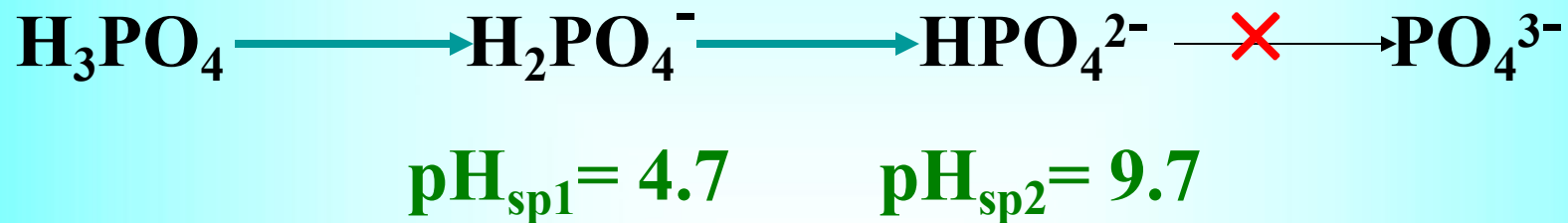
12.32 }

$\text{pH}_{\text{sp1}} = 4.7$

$\text{pH}_{\text{sp2}} = 9.7$

NaOH滴定 H_3PO_4 时指示剂的选择

$\text{p}K_{\text{a}1}(2.16)$ $\text{p}K_{\text{a}2}(7.21)$ $\text{p}K_{\text{a}3}(12.32)$



MO至黄 (4.4)
(同浓度 NaH_2PO_4 参比)

百里酚酞至浅蓝
($\text{pH}=10.0$)

酸碱滴定法结果计算示例 Examples of calculations of

Acid-base titration

例1: 分析某混合碱,称取0.3419g试样,溶于水后,以酚酞为指示剂时,用0.1000mol/LHCl标准溶液滴定至终点,用去酸标准溶液23.10mL,再加甲基橙指示剂,继续滴定至终点,又消耗酸溶液26.81mL.试计算试样由何组份组成?各组份的百分含量为多少?(NaOH 40.01, Na₂CO₃ 105.99, NaHCO₃ 84.01)

解:设用酚酞作指示剂时,消耗HCl溶液为V₁mL,用甲基橙为指示剂时,消耗HClV₂mL

∵ V₁ < V₂ ∴ 样品由NaHCO₃和Na₂CO₃组成

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3\% &= [0.1000 \times 23.10 \times 105.99 / (1000 \times 0.3419)] \times 100\% \\ &= 71.61\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{NaHCO}_3\% &= 0.1000 \times (26.81 - 23.10) \times 84.01 / 1000 / 0.3419 \times 100\% \\ &= 9.12\% \end{aligned}$$

例2：称取 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的混合物0.1801g,溶解后以甲基橙为指示剂,用0.1000mol/LHCl标准溶液滴定,用去31.55mL.求样品中 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的含量。(M Na_2CO_3 105.99, M K_2CO_3 138.21)

解:设样品中含 Na_2CO_3 为xg,含 K_2CO_3 为yg.

根据: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

有: $x + y = 0.1801$ ①

$2 \times (x/105.99 + y/138.21) = 0.1000 \times 31.55 \times 10^{-3}$ ②

联立①②解得 $x = 0.1248(\text{g})$ $y = 0.0553(\text{g})$

即: $\text{Na}_2\text{CO}_3\% = (0.1248/0.1801) \times 100\% = 69.29\%$

$\text{K}_2\text{CO}_3\% = (0.0553/0.1801) \times 100\% = 30.70\%$

例3：有一试样重3.00g,可能含有

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中一种或这些化合物可能的混合物。用甲基橙为指示剂,以0.5000mol/LHCl溶液滴定时需14.00mL.同样重量以酚酞为指示剂需用5.00mL 0.6000mol/LNaOH标准溶液滴定。试判断试样的组成并计算各组份的百分含量。($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 358.14; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 358.14; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 138.00)

解: 用酚酞为指示剂,NaOH标准溶液滴定,消耗NaOH溶液,说明样品中有 NaH_2PO_4 ;用甲基橙为指示剂,消耗一定的HCl标准溶液,说明样品中可能存在 Na_2HPO_4 或 Na_3PO_4 ,但由于已经确认有 NaH_2PO_4 ,故不能存在 Na_3PO_4 ,显然样品由 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 组成。

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \% = [(0.5000 \times 14.00 \times 358.14 \times 10^{-3}) / 3.00] \times 100\% = 83.6\%$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \% = [(0.6000 \times 5.00 \times 138.0 \times 10^{-3}) / 3.00] \times 100\% = 13.8\%$$

Homework

Page 92 in textbook:

Questions 25, 26, 27, 31