

Chapter 3

Acid-base titration

Lecture 4

Lectured by Shouguo Wu

Section 7

Calculation of end point error *and* criteria for accurate titration

E_t 表示**终点误差**



End point error

终点--下标**ep**表示；

计量点--下标**sp**表示；

例： $c_{\text{HX,ep}}$ 是酸HX在**终点**时的**浓度**， $c_{\text{HX,sp}}$ 是酸HX在**计量点**时的**浓度**；其余类推。

在滴定分析中，由指示剂确定的滴定终点与化学计量点不同而引起的误差，称为**终点误差**，又称**滴定误差**。

一、强碱（酸）滴定强酸（碱）误差

**End point error of a strong acid (base)
titrated by a strong base (acid)**

强碱NaOH滴定强酸HCl， E_t 定义为：滴定剂(NaOH)不足或过量的物质的量与强酸(HCl)的物质的量的比值。

推导得：
$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HCl, ep}}} \times 100\%$$

式中， $c_{\text{HCl, ep}}$ —按终点体积计算时HCl的分析浓度，
若 $c=c_0$ ，则 $c_{\text{HCl, ep}} \approx c_{\text{HCl, sp}} = c_0/2$

同理，强酸滴定强碱时的终点误差为：

$$E_t = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{OH}^-]_{\text{ep}}}{c_{\text{b, ep}}} \times 100\%$$

$c_{\text{b, ep}}$ —按终点体积计算时强碱(b)的分析浓度

二、强碱（酸）滴定一元弱酸（碱）误差

**End point error of an unitary weak acid
(base) titrated by a strong base (acid)**

强碱NaOH滴定一元弱酸HA的终点误差为：

$$E_t = \left(\frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA,ep}}} - \delta_{\text{HA,ep}} \right) \times 100\%$$

其中 $\delta_{\text{HA,ep}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA,ep}}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_a}$

简化计算：强碱滴定弱酸， $[\text{OH}^-]_{\text{ep}} \gg [\text{H}^+]_{\text{ep}}$

$$E_t = \left(\frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA,ep}}} - \delta_{\text{HA,ep}} \right) \times 100\%$$

若 $c = c_0$ ，则 $c_{\text{HA,ep}} \approx c_{\text{HA,sp}} = c_0/2$

同理，强酸滴定一元弱碱B的终点误差为：

$$E_t = \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{OH}^-]_{\text{ep}}}{c_{\text{B,ep}}} - \delta_{\text{B,ep}} \right) \times 100\%$$

其中

$$\delta_{\text{B,ep}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}}}{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} + K_b} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} + K_a}$$

K_a 为 HB^+ 的解离常数

根据质子得失推导计算公式：

步骤：

(1) sp时： $\sum[+]_{sp} = \sum[-]_{sp}$ 此时无误差

(2) ep时： $\sum[+]_{ep} \neq \sum[-]_{sp}$ 因而导致误差

(3) 碱滴定酸：
$$E_t = \frac{\sum[-]_{ep} - \sum[+]_{ep}}{C_{\text{被测物}}^{ep}}$$

酸滴定碱：
$$E_t = \frac{\sum[+]_{ep} - \sum[-]_{ep}}{C_{\text{被测物}}^{ep}}$$

注意：由于ep离sp很近， $c_{\text{被测物}}^{ep} \approx c_{\text{被测物}}^{sp}$

例：0.2mol·L⁻¹NaOH滴定20.00mL0.2mol·L⁻¹HCl，求选甲基橙(pH_{ep}=4.0)及酚酞(pH_{ep}=9.0)作指示剂时的E_t。

解：推导公式

计量点产物：H₂O

+	0	-
H ⁺	H ₂ O	OH ⁻

碱滴定酸：E_t =
$$\frac{\sum[-]_{ep} - \sum[+]_{ep}}{C_{\text{被测物}}^{ep}}$$

甲基橙：E_t =
$$\frac{[\text{OH}^-]_{ep} - [\text{H}^+]_{ep}}{C_{\text{被测物}}^{ep}} = \frac{10^{-10} - 10^{-4}}{0.1} = -0.1\%$$

酚酞：E_t =
$$\frac{[\text{OH}^-]_{ep} - [\text{H}^+]_{ep}}{C_{\text{被测物}}^{ep}} = \frac{10^{-5} - 10^{-9}}{0.1} = 0.01\%$$

例：0.1mol·L⁻¹HCl滴定25.00mL 0.1000mol·L⁻¹NH₃溶液，
计算选甲基橙作指示剂(pH=4.0)时的E_t。

(已知，K_{b,NH3}=1.8×10⁻⁵)

解：计量点产物： NH₄⁺, H₂O

	+	0	-
H ⁺		NH ₄ ⁺	NH ₃
		H ₂ O	OH ⁻

$$\text{酸滴定碱: } E_t = \frac{\sum [+]_{ep} - \sum [-]_{ep}}{c_{\text{被测物}}^{ep}} = \frac{[H^+]_{ep} - [NH_3]_{ep} - [OH^-]_{ep}}{c_{NH_3}^{ep}}$$

$$\because [H^+]_{ep} \text{ 远大于 } [OH^-]_{ep}, \text{ 故 } E_t = \frac{[H^+]_{ep} - [NH_3]_{ep}}{c_{NH_3}^{ep}}$$

$$= \frac{[H^+]_{ep}}{c_{NH_3}^{ep}} - \delta_{NH_3}^{ep} = \frac{10^{-4.0}}{0.05} - \frac{5.6 \times 10^{-10}}{5.6 \times 10^{-10} + 10^{-4.0}} = 0.2\%$$

用 ΔpH 计算强碱滴定强酸误差

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HX, ep}}} \times 100\%$$

$$E_t = \frac{\sqrt{K_w} (10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}})}{c_{\text{HX, ep}}} \times 100\%$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{ep}} - \text{pH}_{\text{sp}}$$

强碱滴定一元弱酸(林邦公式)

$$E_t = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{HA}]_{\text{ep}}}{c_{\text{HAep}}} \times 100\%$$

$$E_t = \sqrt{\frac{K_w}{K_a c_{\text{HA,ep}}}} \times (10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}) \times 100\%$$

$$= \sqrt{\frac{K_b^{A^-}}{c_{\text{HA,ep}}}} \times (10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}}) \times 100\%$$

强酸滴定一元弱碱(林邦公式)

$$E_t = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{B}]_{\text{ep}}}{c_{\text{B,ep}}} \times 100\%$$

$$E_t = \sqrt{\frac{K_w}{K_b c_{\text{B,ep}}}} \times (10^{-\Delta\text{pH}} - 10^{\Delta\text{pH}}) \times 100\%$$

$$= \sqrt{\frac{K_a^{\text{BH}^+}}{c_{\text{B,ep}}}} \times (10^{-\Delta\text{pH}} - 10^{\Delta\text{pH}}) \times 100\%$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}} [\text{B}]_{\text{ep}}}{[\text{BH}^+]_{\text{ep}}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{sp}} [\text{B}]_{\text{sp}}}{[\text{BH}^+]_{\text{sp}}}$$

$$\therefore [\text{BH}^+]_{\text{ep}} \approx [\text{BH}^+]_{\text{sp}}$$

$$\therefore \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{[\text{H}^+]_{\text{sp}}} = \frac{[\text{B}]_{\text{sp}}}{[\text{B}]_{\text{ep}}} = 10^{-\Delta\text{pH}}$$

$$\frac{[\text{B}]_{\text{ep}}}{[\text{B}]_{\text{sp}}} = 10^{\Delta\text{pH}}$$

$$E_t = \frac{[\text{H}^+]_{\text{sp}} 10^{-\Delta\text{pH}} - [\text{B}]_{\text{sp}} 10^{\Delta\text{pH}}}{c_B^{\text{ep}}} \times 100\%$$

$$[\text{H}^+]_{\text{sp}} = [\text{B}]_{\text{sp}} \approx \sqrt{K_a^{\text{BH}^+} c_B^{\text{ep}}}$$

$$E_t = \frac{\sqrt{K_a^{\text{BH}^+} c_B^{\text{ep}} (10^{-\Delta\text{pH}} - 10^{\Delta\text{pH}})}}{c_B^{\text{ep}}} \times 100\%$$

$$= \sqrt{\frac{K_a^{\text{BH}^+}}{c_B^{\text{ep}}} (10^{-\Delta\text{pH}} - 10^{\Delta\text{pH}})} \times 100\%$$

林邦公式

准确滴定条件： $E_t \leq 0.1\%$

$$\sqrt{\frac{K_a^{\text{BH}^+}}{c_B^{\text{ep}}} |10^{-\Delta\text{pH}} - 10^{\Delta\text{pH}}|} \leq 0.1\%$$

指示剂颜色分辨： $\Delta\text{pH} = \pm 0.2$

代入，得

$$\frac{K_a^{\text{BH}^+}}{c_B^{\text{ep}}} \leq 1 \times 10^{-6} \quad \text{即} \quad K_b c_B^{\text{ep}} \geq 1 \times 10^{-8}$$

强碱滴定多元弱酸

(也可以用质子条件推出)

H_3A

第一终点
$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{\sqrt{K_{a_1} / K_{a_2}}} \times 100\%$$

第二终点

$$E_t = \frac{10^{\Delta pH} - 10^{-\Delta pH}}{2\sqrt{K_{a_2} / K_{a_3}}} \times 100\%$$

酸碱滴定中准确滴定的判据

强酸或强碱

$$c \geq 10^{-4} \text{ mol/L}$$

弱酸的滴定

$$cK_a \geq 10^{-8}$$

弱碱的滴定

$$cK_b \geq 10^{-8}$$

强碱滴定酸式盐NaHA

$$cK_{a2} \geq 10^{-8}$$

强酸滴定酸式盐NaHA

$$cK_{b2} \geq 10^{-8}$$

多元酸分步滴定

$$\text{两级 } K_a \text{ 比值} \geq 10^5$$

多元碱分步滴定

$$\text{两级 } K_b \text{ 比值} \geq 10^5$$

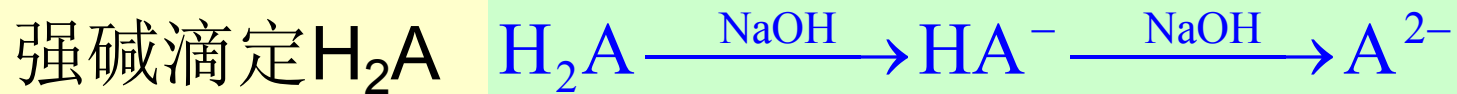
混合酸分别滴定

$$(c_1K_{a1}) / (c_2K_{a2}) \geq 10^5$$

三、多元酸碱的准确滴定判据

1. 分步滴定的可行性判据 (判别式)

$$\left| E_t \right| \leq 0.3\%, \quad \Delta \text{pH} = \pm 0.2, \quad K_{a1} / K_{a2} \geq 10^5 \quad (K_{b1} / K_{b2} \geq 10^5)$$

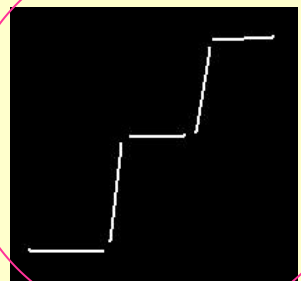


(1) $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^5$, 不干扰, 可分步滴定

a. $c_{\text{sp1}} K_{a1} \geq 10^{-8}$, $c_{\text{sp2}} K_{a2} \geq 10^{-8}$, 可分步
滴定, 形成两个突跃

b. $c_{\text{sp1}} K_{a1} \geq 10^{-8}$, $c_{\text{sp2}} K_{a2} < 10^{-8}$, HA^- 不
干扰, H_2A 作为一元酸被滴定, 即只能

准确滴定至第一计量点

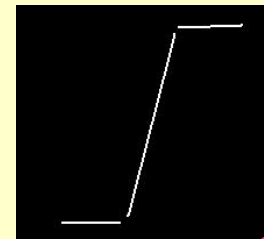


(2) $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} < 10^5$ ，干扰，不能分步滴定

a. $c_{sp1}K_{a1} \geq 10^{-8}$ ， $c_{sp2}K_{a2} \geq 10^{-8}$ ， H_2A 中的两个 H^+ 可一次被滴定完，形成一个突跃

b. $c_{sp1}K_{a1} \geq 10^{-8}$ ， $c_{sp2}K_{a2} < 10^{-8}$ ，由于第二级解离的影响，不能准确滴定。

其它多元酸的滴定，可依次类推。



0.1000mol·L⁻¹NaOH滴定0.10mol·L⁻¹H₃PO₄

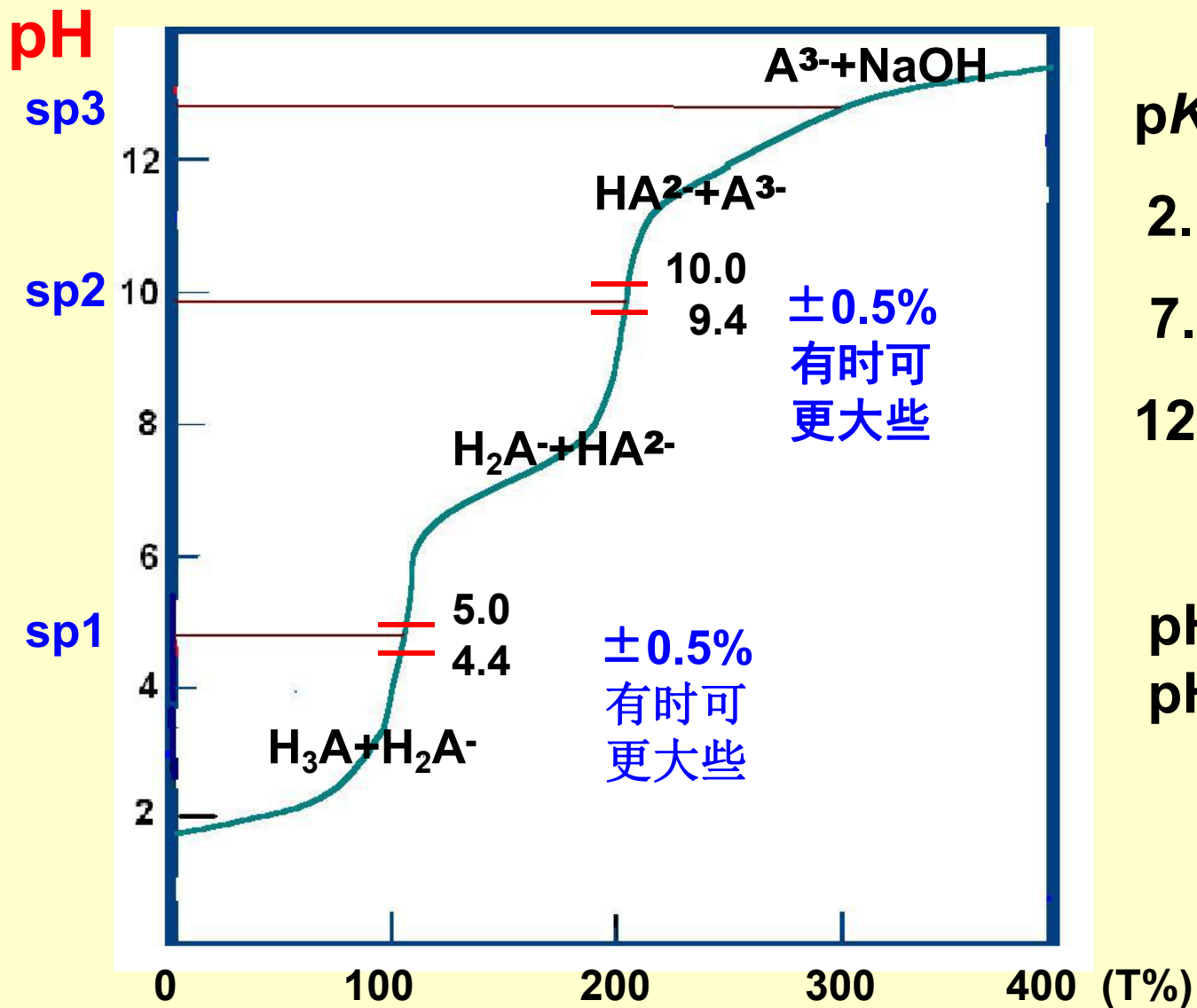
$$K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$$

因 $C_{sp1} \cdot K_{a1} \gg 10^{-8}$, $C_{sp2} \cdot K_{a2} = \frac{1}{3} \times 0.10 \times 6.3 \times 10^{-8} = 0.21 \times 10^{-8}$

$$C_{sp3} \cdot K_{a3} \ll 10^{-8}, \quad \text{且} \quad K_{a1} / K_{a2} \gg 10^5, \quad K_{a2} / K_{a3} \gg 10^5$$

所以 H₃PO₄ 第一级和第二级解离的 H⁺ 均可直接滴定, 且可分步滴定, 而第三级解离的 H⁺ 不能直接滴定。

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	
12.32	5.11

$\text{pH}_{\text{sp1}} = 4.7$
 $\text{pH}_{\text{sp2}} = 9.7$

0.1000mol·L⁻¹HCl溶液滴定0.10mol·L⁻¹ Na₂CO₃

$$\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$c_{\text{sp1}} \cdot K_{b1} > 10^{-8}, \quad c_{\text{sp2}} \cdot K_{b2} = \frac{1}{3} \times 0.10 \times 2.4 \times 10^{-8} = 0.08 \times 10^{-8},$$

$K_{b1} / K_{b2} \approx 10^4$ 。所以，只能勉强滴定到HCO₃⁻(准确度不高)。

第一计量点：Na₂CO₃→NaHCO₃，pH=?

因 $K_{a2}c > 20K_w, c > 20K_{a1}$

$$\begin{aligned} \text{故 } [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} \\ &= 4.8 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1} \quad \text{pH}_{\text{sp1}} = 8.32 \end{aligned}$$

第二计量点： $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ，为 CO_2 的饱和溶液，此时 H_2CO_3 的浓度约为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，终点难分辨

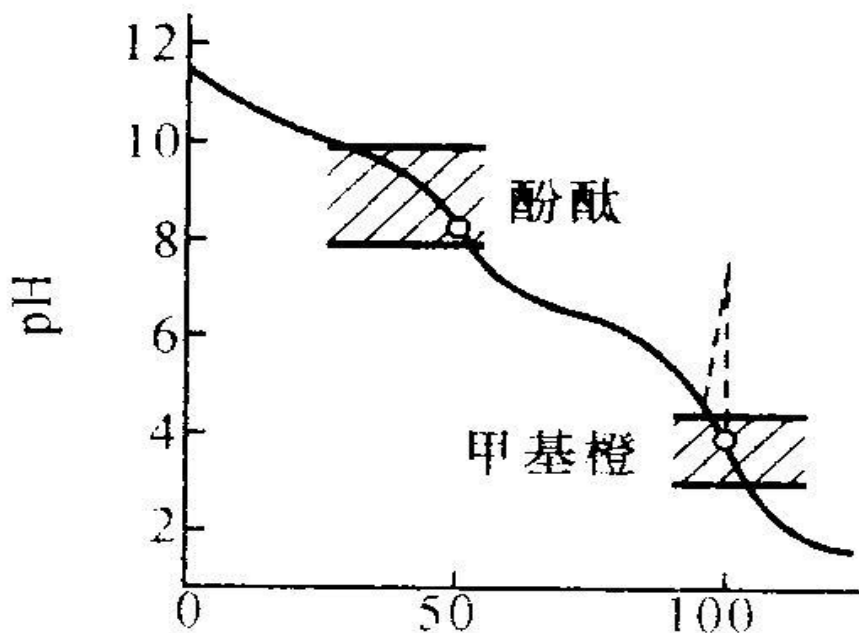


图5-11 HCl滴定碳酸钠的滴定曲线

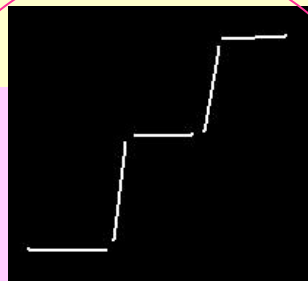
四、混合酸（碱）的滴定

NaOH滴定(HA + HB)

$$(1). \frac{C_{HA} K_{a,HA}}{C_{HB} K_{a,HB}} \geq 10^5, \text{ 不干扰}$$

a. $C_{HA} K_{a,HA} \geq 10^{-8}, C_{HB} K_{a,HB} \geq 10^{-8}$, 可分别滴定, 二个突跃

b. $C_{HA} K_{a,HA} \geq 10^{-8}, C_{HB} K_{a,HB} < 10^{-8}$, HB不干扰, 一个突跃



$$(2) \frac{C_{HA} K_{a,HA}}{C_{HB} K_{a,HB}} < 10^5, \text{ 干扰}$$

a. $C_{HA} K_{a,HA} \geq 10^{-8}, C_{HB} K_{a,HB} \geq 10^{-8}$, 混酸一次被

滴定完, 形成一个突跃

b. $C_{HA} K_{a,HA} \geq 10^{-8}, C_{HB} K_{a,HB} < 10^{-8}$, 不能准确滴定。



Section 8

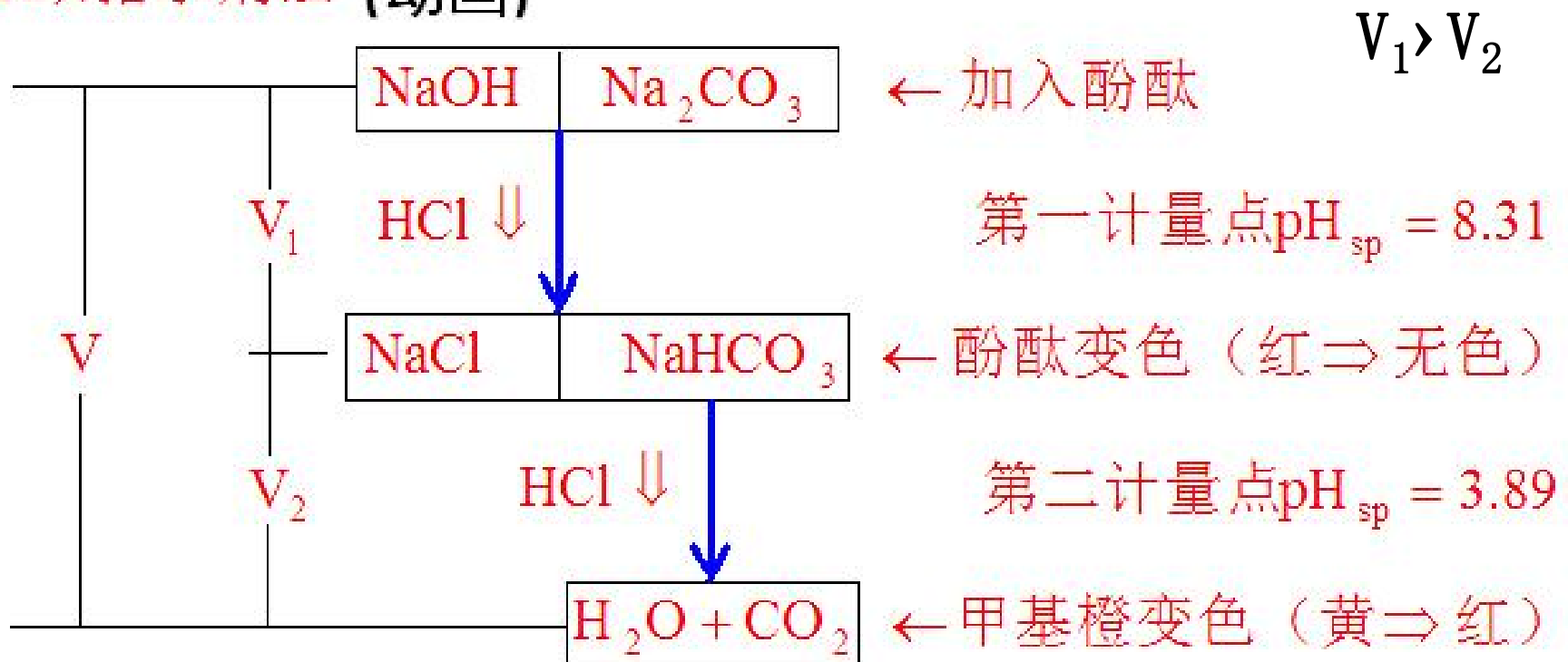
Applications of acid-base titration analysis

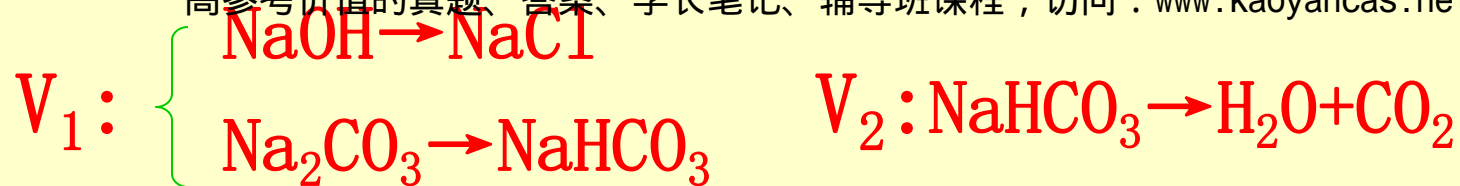
一、混合碱的分析 Analysis of mixed bases

(一) $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的测定

Two indicators

1. 双指示剂法 (动画)





由于分步滴定 Na_2CO_3 用去的 HCl 体积相等，所以

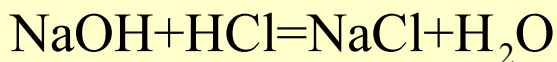
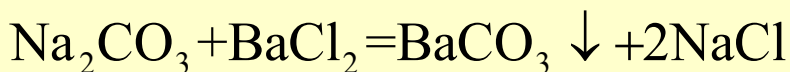
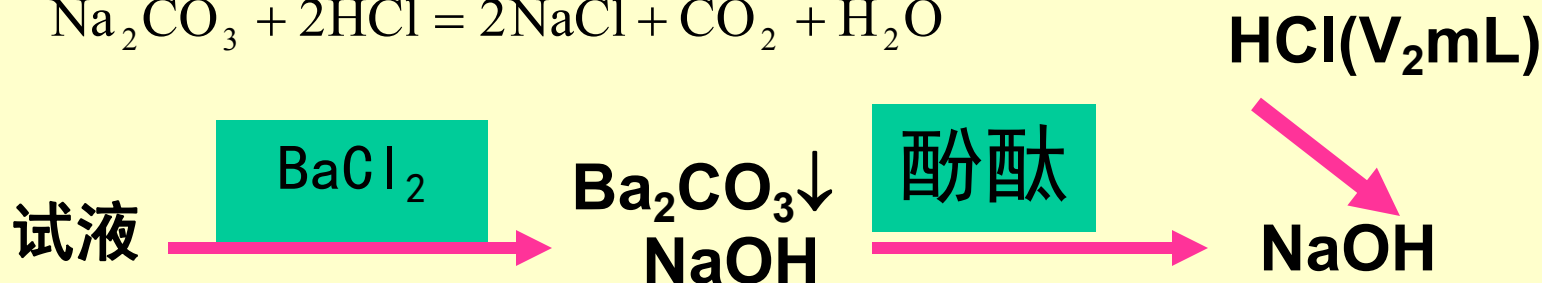
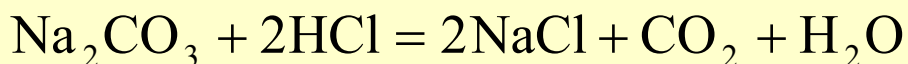
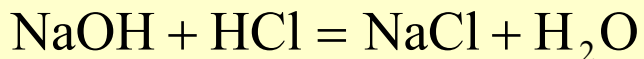
- (1) $V_1 > V_2$;
- (2) 滴定 Na_2CO_3 用去的 HCl 体积为 $2V_2$ (mL);
- (3) 滴定 NaOH 用去的 HCl 体积为 $V_1 - V_2$ (mL)。

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}}(V_1 - V_2)_{\text{HCl}} \times M_{\text{NaOH}}}{m_s} \times 100\%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2}(c \cdot 2V_2)_{\text{HCl}} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

该法简便，但滴定第一计量点 (NaHCO_3)时，终点不明显，约有1%左右的误差。

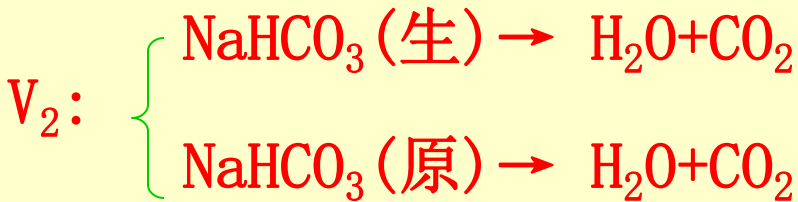
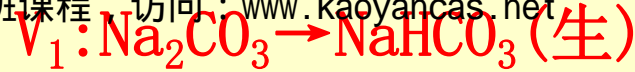
2. 氯化钡法（将试液分成两份）



$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{(cV_2)_{\text{HCl}} M_{\text{NaOH}}}{m_s} \times 100\%$$

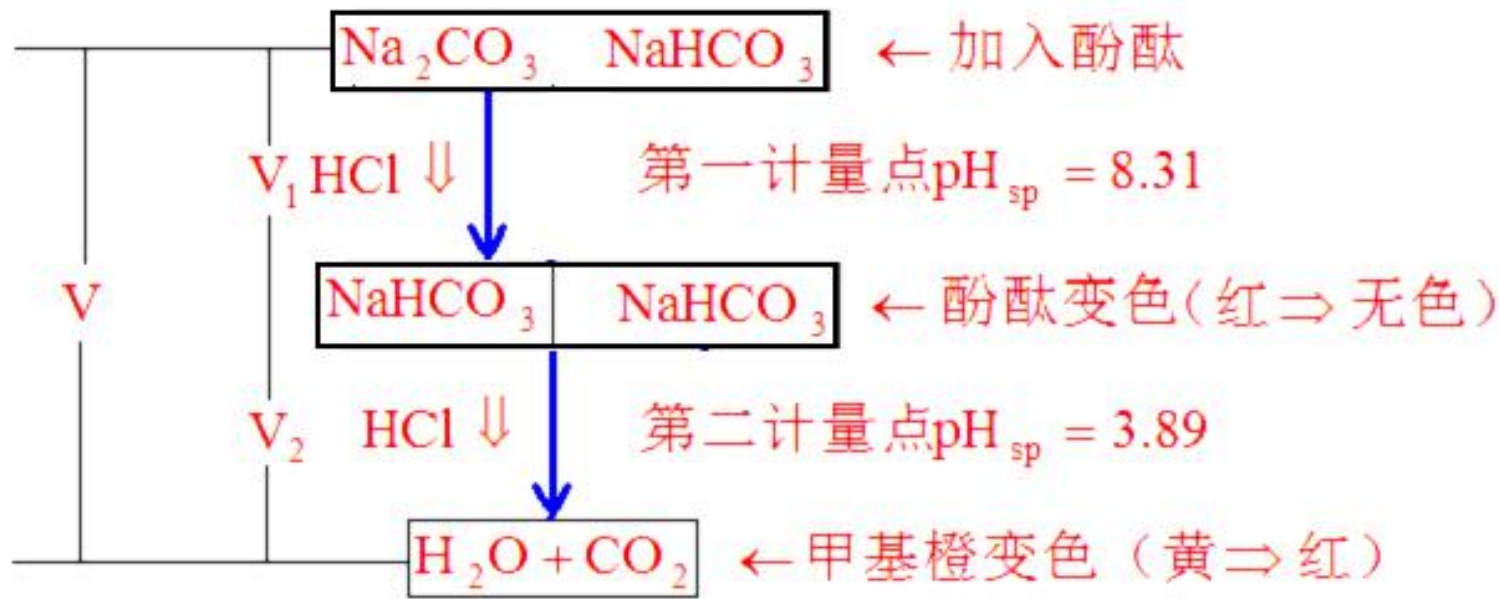
$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2}[c(V_1 - V_2)]_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \times 100\%$$

(二) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 的测定



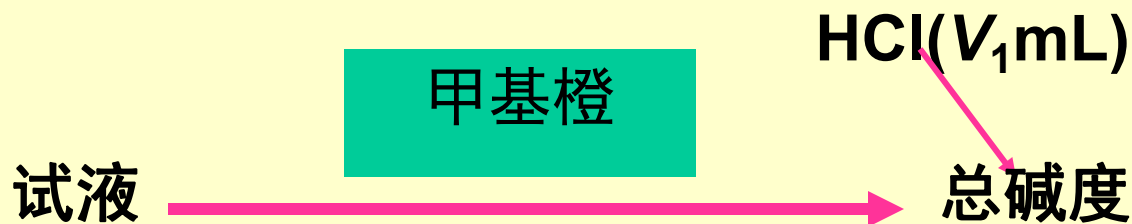
1. 双指示剂法

$V_2 > V_1$



$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2}(2cV_1)_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_s} \quad \omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{[c(V_2 - V_1)]_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{m_s}$$

2. 氯化钡法（将试液分成两份）



$$\omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{[(cV)_{\text{NaOH}} - (cV_2)_{\text{HCl}}] \cdot M_{\text{NaHCO}_3}}{m_S}$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2} \{ (cV_1)_{\text{NaOH}} - [(cV)_{\text{NaOH}} - (cV_2)_{\text{HCl}}] \} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_S}$$

※ 双指示剂法不仅用于混合碱的定量分析，
还可用于未知碱样的定性分析：

V_1 和 V_2 的变化

$V_1 \neq 0, V_2 = 0$

$V_1 = 0, V_2 \neq 0$

$V_1 = V_2 \neq 0$

$V_1 > V_2 > 0$

$V_2 > V_1 > 0$

试样的组成

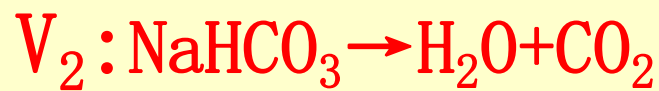
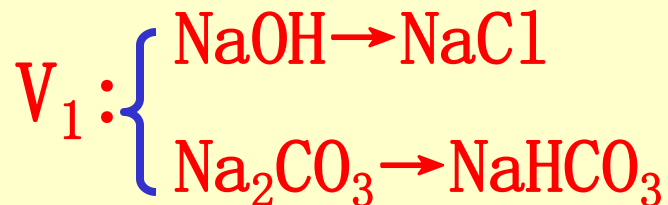
NaOH

NaHCO_3

Na_2CO_3

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$



例题：称取混合碱试样0.6839g溶于水，以酚酞为指示剂，用 $0.2000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 标准溶液滴定至终点，耗去酸溶液23.10mL；再加甲基橙指示剂，滴定至终点，又耗去酸溶液26.81mL。问此混合碱试样由何种成分组成？各组分的含量为多少？

解： $\because V_2 > V_1$ ， \therefore 该混合碱试样由 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 组成。故，

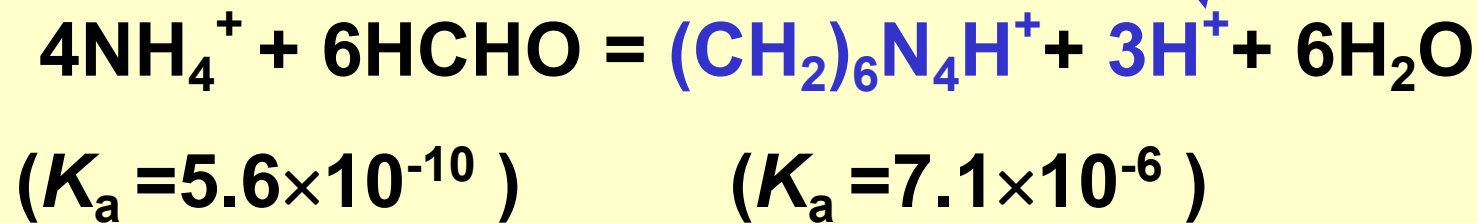
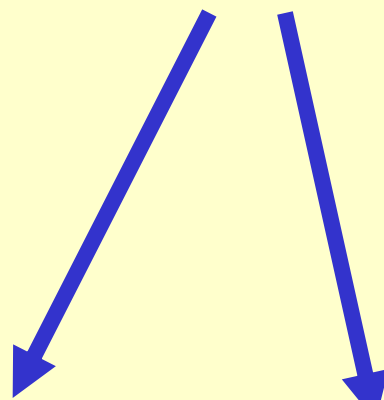
$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\frac{1}{2}(2cV_1)_{\text{HCl}} \cdot \frac{105.99}{1000}}{m_S} = \frac{0.2000 \times 23.10 \times \frac{105.99}{1000}}{0.6839} = 71.60\%$$

$$\omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{[c(V_2 - V_1)]_{\text{HCl}} \cdot \frac{84.01}{1000}}{m_S} = \frac{0.2000(26.81 - 23.10) \times \frac{84.01}{1000}}{0.6839} = 9.11\%$$

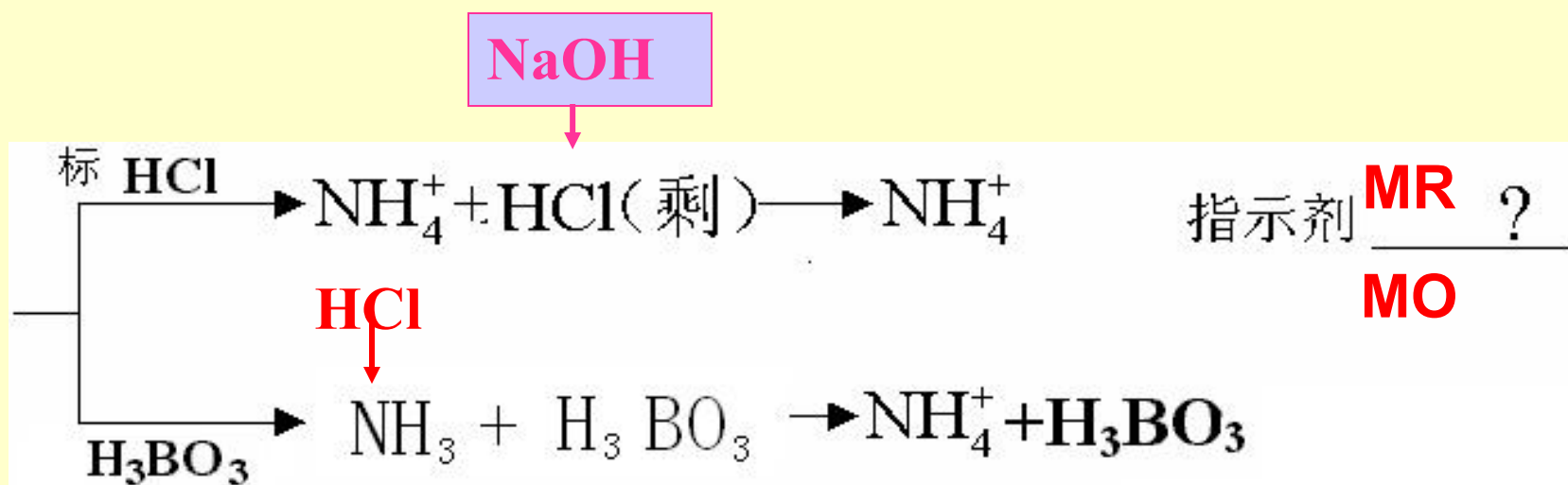
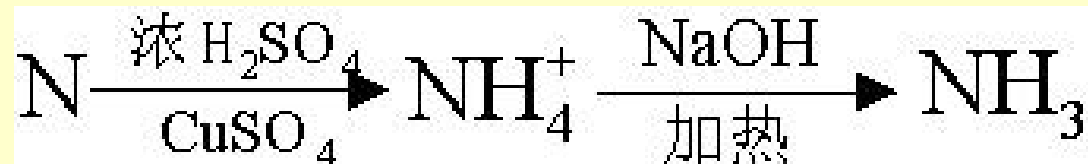
二、铵盐中氮的测定

1. 甲醛法

NaOH



2. 蒸馏法



(凯氏定氮法)

指示剂 **MR** ?

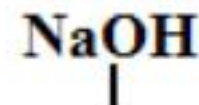
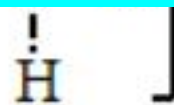
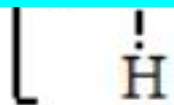
pH_{sp} ~ 5

三、极弱酸强化

硼酸是极弱酸 ($pK_a=9.24$) 不能用标准碱直接滴定，但能与多元醇作用生成酸性较强的络合酸 ($pK_a=4.26$)，可用标准碱溶液直接滴定，化学计量点的pH值在9左右。用酚酞等碱性指示剂指示终点。

又如： Na_2HPO_4 $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ 故不能准确滴定。

$2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}^+$ 便可准确滴定。



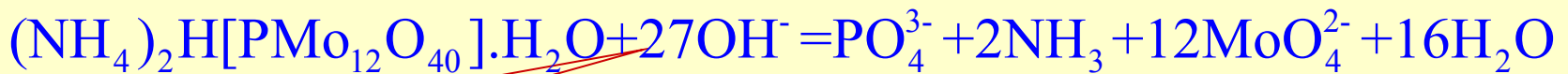
四、酸碱滴定法测定磷

(1) 磷钼酸铵法

在硝酸介质中，磷酸与钼酸铵反应，生成黄色磷钼酸铵沉淀：



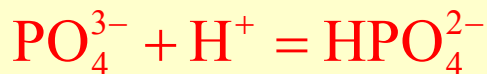
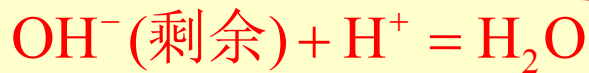
沉淀过滤之后，用水洗涤，然后将沉淀溶解于一定量过量的NaOH标准溶液中，溶解反应为：



准确，过量

相当于三个OH⁻(酚酞指示，返滴)
相当于二个OH⁻(甲基橙指示返滴)

酚酞指示，用硝酸返滴剩余的NaOH，有三个反应发生：



可见：溶解磷钼酸铵沉淀要27个碱，返滴定消耗3个碱。故溶解1摩尔磷钼酸铵沉淀需24个碱， $M = R/24$

$$P\% = \frac{[(CV)_{\text{NaOH}} - (CV)_{\text{HNO}_3}] \cdot \frac{P}{24}}{m_s \cdot 1000}$$

由于，P的计量系数小，本方法 可用于微量磷的测定。

如果，甲基橙作指示剂 返滴定， P% = ??

(2) 混合磷酸盐的测定

滴定过程可图解为



V_1 和 V_2 的变化

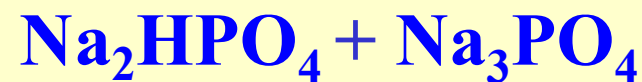
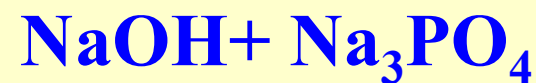
$$V_1 > V_2 > 0$$

$$V_2 > V_1 > 0$$

$$V_1 = V_2 \neq 0$$

$$V_1 = 0, V_2 \neq 0$$

试样的组成



例：某试样可能含有 Na_3PO_4 或 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 ，或这些物质的混合物，同时含有惰性杂质。称取该试样2.000 g，用水溶解。当试样溶液用甲基橙为指示剂，以0.5000 mol/L HCl滴定时，需HCl 32.00 mL；同样质量的试样溶液以酚酞为指示剂，需0.5000 mol/L HCl 12.00 mL。问试样由何种成分组成？各成分的含量为多少？

由图解可知，只有图解上相邻的两种物质才能同时存在（非相邻的两种物质会发生中和反应）。由题意：

$V_1=12.00\text{mL}$ ， $V_2=20.00\text{mL}$ ， $V_2>V_1$ ；故：

$$\text{Na}_3\text{PO}_4\% = \frac{\frac{2 \times 12.00 \times 0.500}{2 \times 1000} \times 163.94}{2.000} = 49.18\%$$
$$\text{Na}_2\text{HPO}_4\% = \frac{\frac{(32.00 - 2 \times 12.00) \times 0.5000}{1000} \times 141.96}{2.000} = 28.40\%$$

Brief summary of Chapter 3

1 质子理论

基本概念、酸碱强度

2 δ

PBE、 δ

3 pH的计算

一元(多元)酸碱、两性物质、混合体系(会写质子条件式, 精确式如何来? 会用近似式、最简式)

4 酸碱缓冲液 会选缓冲液并配缓冲液(定量计算).

5 酸碱指示剂 作用原理, 影响因素, 常用指示剂 (MO4.0, MR5.0, PP9.0)的变色点.

6 酸碱滴定基本原理

了解滴定突跃与浓度、 K_a (K_b) 的关系，一元弱酸(碱)能被准确滴定的条件 $c_{sp}K_a(K_b) \geq 10^{-8}$ ；正确选择指示剂；了解强酸与弱酸混合溶液、多元酸溶液能分步滴定或全部滴定的条件及指示剂的选择。

7 E_t

会计算 E_t

8 应用示例

混合碱(酸)、 H_3BO_3 、N、P的测定。

Homework

Page 91 in text book:

Questions 19, 20(1,3,4,5), 22, 23