



药品



第四章 酸碱滴定法



目录



第一节 酸碱指示剂



第二节 酸碱滴定的类型和指示剂的选择

- ◆ 滴定分析法：一直是《中国药典》原料药分析的首选方法。根据滴定反应的类型可以分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法和沉淀滴定法。
- ◆ 酸碱滴定法：是以酸碱反应为基础的滴定分析方法。本方法操作简便、准确度高，属于化学分析经典分析法之一，可用于直接测定酸碱物质和间接测定能与酸碱间接反应的物质含量。

重点难点

- ☑ **掌握** 酸碱指示剂的选择原则和常用酸碱指示剂的使用，强酸与强碱相互滴定、一元弱酸（碱）滴定的基本原理。酸碱滴定液的配制、标定，直接法测定酸碱物质含量的操作技能和非水滴定的操作技术，以及含量计算；学会判断酸碱滴定终点和对结果准确度的评价。
- ☑ **熟悉** 酸碱指示剂的变色原理、变色范围和多元酸（碱）的滴定条件及指示剂的选择。返滴定法和测定混合碱含量的原理，非水酸碱滴定法测定有机酸的碱金属盐的原理。
- ☑ **了解** 混合指示剂作用原理，非水溶剂的分类、非水酸碱滴定法和酸碱间接滴定法的应用。



第一节

酸碱指示剂





一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

- ◆ 酸碱指示剂是用来指示滴定终点的物质
- ◆ 一般是有机弱酸或弱碱，它们的酸式和碱式结构具有不同的颜色 → 可以相互转变
- ◆ 溶液pH变化 → 指示剂结构改变 → 指示剂颜色变化 → 指示终点

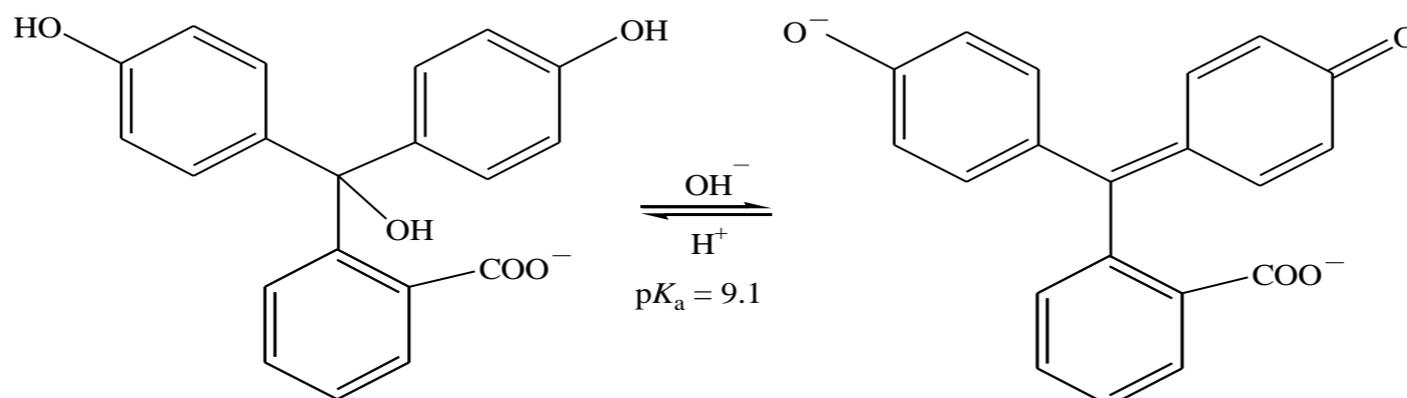


一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

酚酞 (PP)

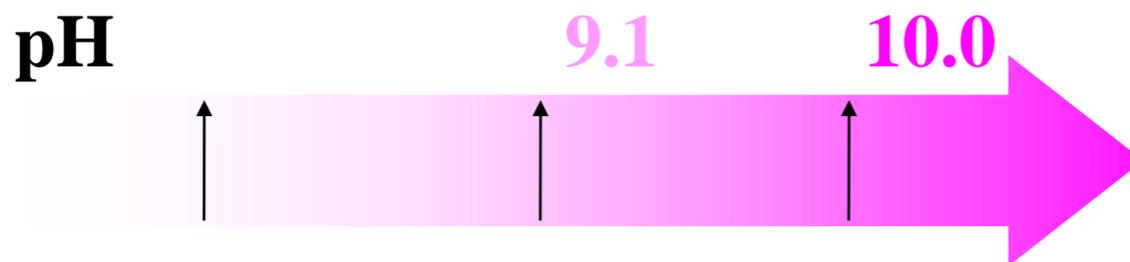
单色指示剂

酚酞 (PP)



羟式 (无色)

醌式 (红色)



HIn



$\text{H}^+ + \text{In}^-$

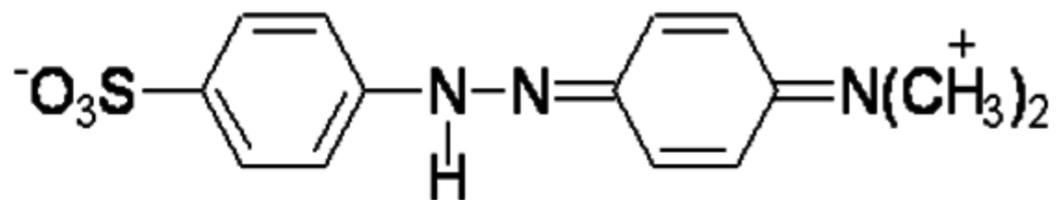
酸式色 (无色)

碱式色 (红色)

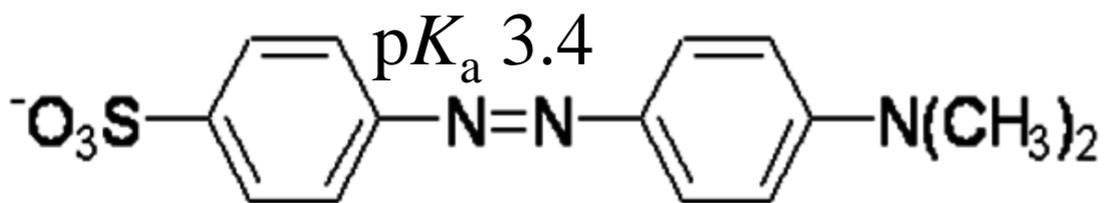


一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

甲基橙(MO)

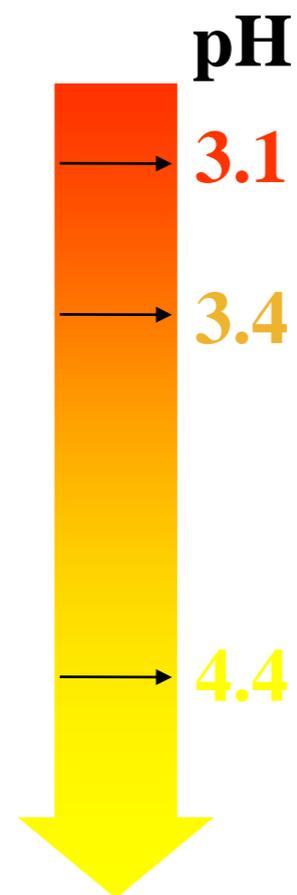


醌式双极离子
红色 (酸式色)



偶氮式结构
黄色 (碱式色)

双色指示剂





一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

课堂互动

◆ 酸碱指示剂的变色是与溶液的pH有关。是否溶液pH稍有变化或任意改变，都能引起指示剂的颜色变化呢？

课堂活动

◆ 请一位同学在装有HCl溶液的小烧杯中，滴加1滴酚酞指示剂显无色，再向该烧杯中滴加NaOH溶液数滴，溶液颜色显红色，再继续滴加NaOH溶液观察溶液的颜色变化，以此说明酚酞指示剂颜色变化与溶液pH的关系？



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

◆从上述实践可知，并不是溶液pH稍有变化或任意改变，都能引起指示剂的颜色变化，因此，必须了解指示剂的颜色变化与溶液pH变化之间的数量关系。现以弱酸型指示剂为例讨论酸碱指示剂变色的pH范围。

◆ 例如：



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

◆式中， K_{HIn} 为指示剂的离解平衡常数，在一定温度下为常数。



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

对上式两端同时取负对数，即得： $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$

[HIn]与[In⁻]的比值，仅决定于溶液中pH。当溶液pH发生改变时，[HIn]与[In⁻]的比值也随之改变，从而使溶液呈现不同的颜色。



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

- ◆ 当 $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ 的比值大于或等于10, 溶液 $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$, 此时溶液只显指示剂酸式结构的颜色。
- ◆ 当 $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ 的比值小于或等于1/10, 溶液 $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$, 此时溶液只显指示剂碱式结构的颜色。
- ◆ 当溶液中 $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ 为1时, 看到的是酸式色与碱式色的混合色, 此时溶液的 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$, 即称为指示剂的理论变色点。
- ◆ 由此可见, 溶液的 pH 在 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 到 $\text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 之间变化时, 人眼才能看到指示剂的颜色变化, 即此范围称为指示剂的变色范围, 用 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 表示。



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

- ◆ 在一定温度下不同指示剂的 pK_{HI_n} 不同，所以各指示剂的变色范围也不同。
- ◆ 根据理论推算，其为两个pH单位。
- ◆ 但实验测得的指示剂的变色范围并不都是两个pH单位，而是略有上下，一般情况下，变色范围不小于1个pH单位，也不大于2个pH单位。
- ◆ 这是由于人的眼睛对各种颜色的敏感程度不一样，加上两种颜色相互掩盖，所以实际变色范围与理论值存在有一定差别。



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

注：实际与理论的变色范围有差别，深色比浅色灵敏，指示剂的变色范围越窄，指示变色越敏锐。

例：

	pK_a	理论范围	实际范围
甲基橙	3.4	2.4~4.4	3.1~4.4
甲基红	5.1	4.1~6.1	4.4~6.2
酚酞	9.1	8.1~10.1	8.0~10.0
百里酚酞	10.0	9.0~11.0	9.4~10.6



一、酸碱指示剂的变色原理和变色范围

表4-1 几种常用的酸碱指示剂

指示剂	变色范围 (pH)	颜色		pK_{HI_n}	浓 度	用量/ (滴 /10ml溶液)
		酸色	碱色			
百里酚蓝	1.2 ~ 2.8	红	黄	1.65	0.1%的20%乙醇溶液	1 ~ 2
甲基黄	2.9 ~ 4.0	红	黄	3.25	0.1%的90%乙醇溶液	1
甲基橙	3.1 ~ 4.4	红	黄	3.45	0.05%的水溶液	1
溴酚蓝	3.0 ~ 4.6	黄	紫	4.10	0.1%的+20%乙醇溶液或其钠盐的水溶液	1
溴甲酚绿	3.8 ~ 5.4	黄	蓝	4.90	0.1%的乙醇溶液	1
甲基红	4.4 ~ 6.2	红	黄	5.10	0.1%的60%乙醇溶液或其钠盐的水溶液	1
溴百里酚蓝	6.2 ~ 7.6	黄	蓝	7.30	0.1%的20%乙醇溶液或其钠盐的水溶液	1
中性红	6.8 ~ 8.0	红	黄橙	7.40	0.1%的60%乙醇溶液	1
酚红	6.7 ~ 8.4	黄	红	8.00	0.1%的60%乙醇溶液或其钠盐的水溶液	1
酚酞	8.0 ~ 10	无	红	9.10	0.5%的90%乙醇溶液	1 ~ 3
百里酚酞	9.4 ~ 0.6	无	蓝	10.0	0.1%的90%乙醇溶液	1 ~ 2



二、影响指示剂变色范围的因素

- 1. 温度** 指示剂的变色范围与 K_{HIn} 有关, K_{HIn} 与温度有关, 温度的改变, 指示剂的变色范围也随之改变。因此滴定应在室温下进行。
- 2. 溶剂** 指示剂在不同溶剂中 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 不同, 故变色范围不同。
- 3. 指示剂的用量** 指示剂用量不宜过多, 因为浓度大时变色不敏锐, 加之指示剂本身是弱酸或弱碱, 也要消耗部分滴定液, 造成一定误差。
原则: 宜少不宜多, 看清颜色即可。
- 4. 滴定程序** 由浅色转为深色易被人眼辨认。因此, 指示剂变色最好由浅色变到深色。



三、混合指示剂

- ◆ **在某些酸碱滴定中，pH突跃范围很窄，使用一般指示剂不能准确判断终点，此时应改用混合指示剂。**
- ◆ **混合指示剂具有变色范围窄，变色敏锐的特点。**
- ◆ **混合指示剂有两种方法配制，一种是在某种指示剂中加入一种惰性染料；另一种配制方法是用两种或两种以上的指示剂按一定比例混合而成。**



三、混合指示剂

1. **指示剂 + 惰性染料** 在某种指示剂中加入一种惰性染料，由于颜色互补使颜色变化更加敏锐，但变色范围不变。

例：甲基橙+靛蓝（紫色→绿色），变色点为暗灰色

pH	甲基橙		靛蓝		混合后
≤ 3.1	红色	+	蓝色	→	紫色
$= 4.1$	橙色	+	蓝色	→	浅灰色
≥ 4.4	黄色	+	蓝色	→	绿色



三、混合指示剂

2. 两种指示剂混合而成

例：溴甲酚绿 + 甲基红（酒红色→绿色） 变色点为暗灰色

甲基红

溴甲酚绿

混合后

酸式色 **红色**(pH4.4)

+

黄色

→

酒红色(pH4.9)

中间色 **橙色**(pH5.1)

+

绿色

→

灰色 (pH5.0)

碱式色 **黄色**(pH6.2)

+

蓝色

→

绿色 (pH5.1)

小结

- ◆ 不同指示剂的 pK_{HIIn} 不同，因此变色范围和特点也不同，应使 pK_{HIIn} 尽量接近化学计量点的 pH 。
- ◆ 酸碱指示剂的变色范围越窄越好，可使指示剂在化学计量点变色敏锐，减小滴定终点误差。
- ◆ 为缩小指示剂变色范围，可采用**混合指示剂**，利用颜色之间的互补，使颜色改变敏锐、变色范围较窄。



第二节

酸碱滴定的类型和指示剂的选择





常见酸碱滴定类型

强碱强酸的相互滴定： $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

强碱滴定弱酸： $\text{OH}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

强酸滴定弱碱： $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$

不同类型滴定在计量点附近溶液的pH变化不同，即选择指示剂不同。

现以NaOH (0.1000mol/L) 滴定HCl (0.1000mol/L) 20.00ml为例

- ◆ **滴定过程中pH的变化规律**
- ◆ **滴定曲线的形状变化特点**
- ◆ **滴定突跃***
- ◆ **指示剂的选择***
- ◆ **影响滴定突跃的因素***



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

1. 滴定过程中pH值的变化规律

表4-2 0.1000 mol/L NaOH滴定20.00mL 0.1000 mol/L 的HCl溶液酸度变化规律

滴定状态	滴定前	计量点前	计量点时	计量点后
溶液的组成	HCl溶液	NaCl (生成物) HCl (反应物)	NaCl溶液	NaCl (生成物) NaOH (过量的 滴定液)
[H ⁺] (mol/L)	0.1000 (mol/L)	剩余盐酸的物质的 量/溶液总体积	1.0×10^{-7} (mol/L)	
[OH ⁻] (mol/L)			1.0×10^{-7} (mol/L)	过量氢氧化钠 的物质的量/溶 液总体积
溶液的pH	1.00	$-\lg [\text{H}^+]$	7.00	14.00 - pOH
溶液的酸碱性	酸性	酸性	中性	碱性



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

表4-3 NaOH滴定HCl溶液的pH变化 (25°C)

加入的NaOH		剩余的HCl		[H ⁺]	pH
%	ml	%	ml		
0	0	100	20.0	1.0×10^{-1}	1.00
90.0	18.00	10.0	2.00	5.0×10^{-3}	2.30
99.0	19.80	1.00	0.20	5.0×10^{-4}	3.30
99.9	19.98	0.10	0.02	5.0×10^{-5}	4.30
100.0	20.00	0	0	1.0×10^{-7}	7.00
		过量的NaOH		[OH ⁻]	
100.1	20.02	0.1	0.02	5.0×10^{-5}	9.70
101.0	20.20	1.0	0.20	5.0×10^{-4}	10.70



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

2. 滴定曲线的形状变化特点

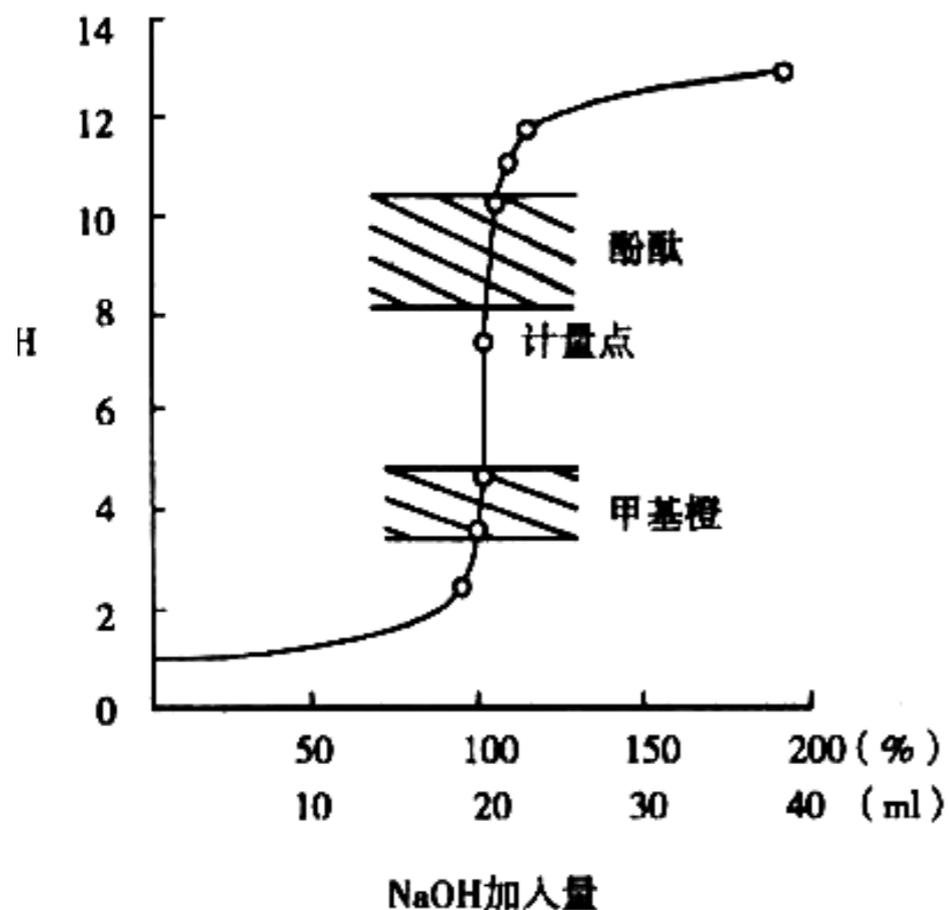


图4-1 0.1000 mol/L NaOH滴定20.00mL
0.1000 mol/L HCl溶液的滴定曲线

- 滴定开始, 强酸缓冲区, ΔpH 微小
- 随滴定进行, $\text{HCl} \downarrow$, ΔpH 渐 \uparrow
- SP前后0.1%, $\Delta\text{pH} \uparrow\uparrow$, 酸 \rightarrow 碱
 $\Delta\text{pH}=5.4$
- 继续滴NaOH, 强碱缓冲区, $\Delta\text{pH} \downarrow$



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

3. 滴定突跃

- ◆ **滴定突跃：化学计量点前后0.1% 的变化引起pH突然改变的现象**
- ◆ **滴定突跃范围：滴定突跃所在的范围**
- ◆ **用途：选择指示剂依据**

NaOH (0.1000mol/L) 滴定HCl (0.1000mol/L) 的滴定突跃所在的pH范围：4.30 ~ 9.70。



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

4. 指示剂的选择

滴定突跃范围具有重要的实际意义，它是选择指示剂的依据。

- ◆ 指示剂的选择原则：**一是指示剂的变色范围全部或部分落入滴定突跃范围内；二是指示剂的变色点尽量靠近化学计量点。**
- ◆ **用NaOH (0.1000mol/L) 滴定HCl (0.1000mol/L) 的滴定突跃范围为pH 4.30 ~ 9.70，可选甲基橙、甲基红与酚酞作指示剂。**



一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

课堂互动

- ◆ 从甲基橙的pH变色范围为3.1 ~ 4.4所知，仅很少一点落入上述滴定突跃范围内。请讨论：上述碱滴定酸若选用甲基橙作指示剂，若使滴定误差相对较小，应如何选择甲基橙的颜色变化？
- ◆ 由此回答滴定终点是否一定是指示剂的变色点？

一、强碱与强酸滴定及指示剂的选择

5.影响突跃范围的因素

- ◆ 图4-2是三种不同浓度的NaOH滴定相同浓度的HCl溶液的滴定曲线。
- ◆ 由图可见，突跃大小与酸碱浓度有关。浓度越大，滴定突跃范围越大，可供选用的指示剂越多；反之亦然。

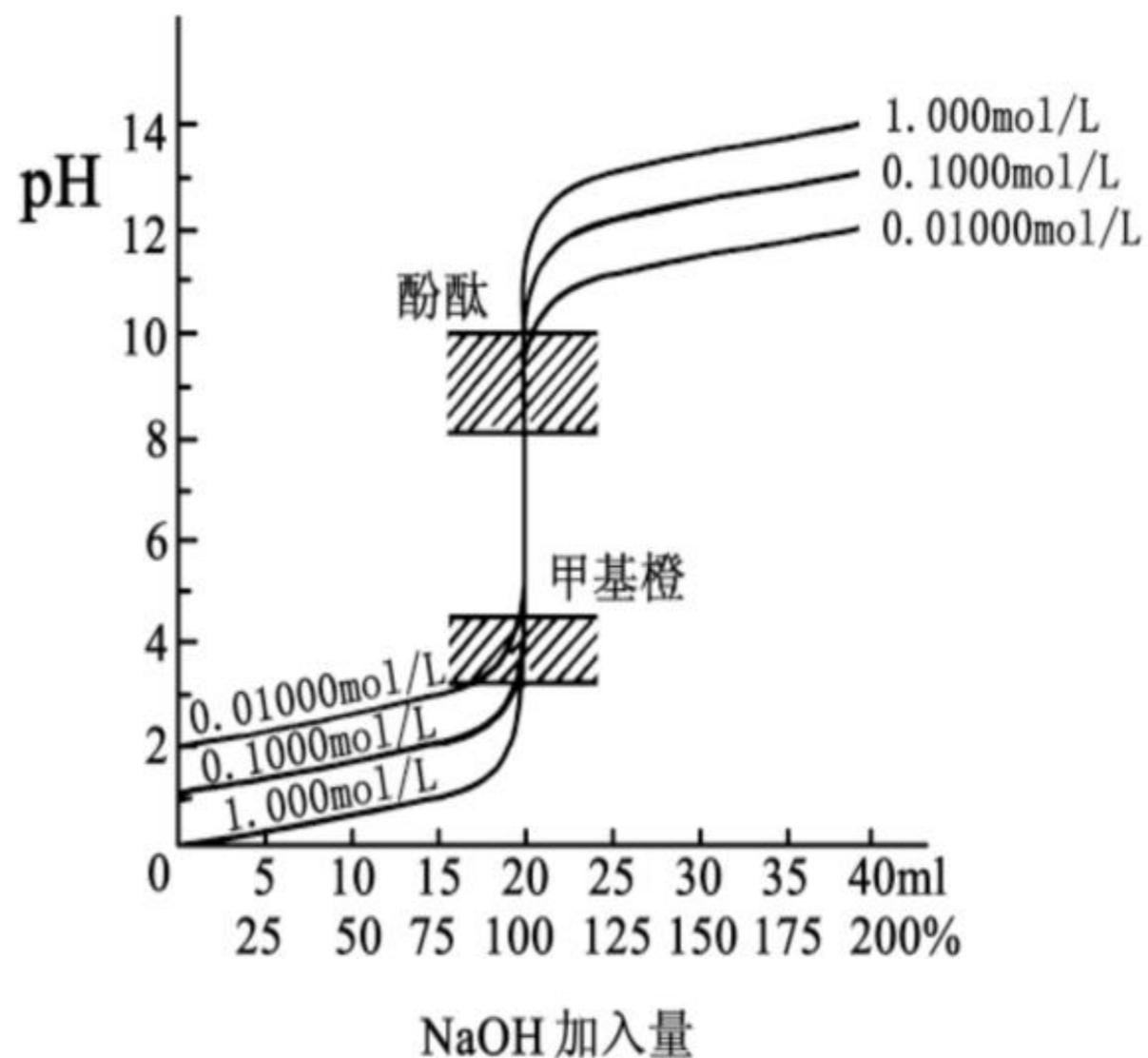


图4-2 不同浓度的NaOH溶液滴定不同浓度HCl溶液的滴定曲线



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

下面以NaOH (0.1000mol/L) 滴定HAc (0.1000mol/L) 20.00ml为例，讨论强碱滴定弱酸的pH变化情况。

- ◆ 滴定过程中pH的变化规律
- ◆ 滴定曲线的形状变化特点
- ◆ 影响滴定突跃的因素★
- ◆ 指示剂的选择★
- ◆ 弱酸被准确滴定的原则★



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

1. 滴定过程中pH值的变化规律

表4-4 0.1000 mol/L的NaOH滴定20.00ml 0.10 mol/L HAc溶液的酸度变化规律

滴定状态	滴定前	计量点前	计量点时	计量点后
溶液的组成	HAc溶液	Na Ac (生成物) HAc (反应物)	Na Ac溶液	Na Ac (生成物) NaOH (过量的滴定液)
[H ⁺] (mol/L)				
[OH ⁻] (mol/L)	—			过量氢氧化钠的物质的量/溶液总体积
pH	2.87	-lg [H ⁺]	8.73	14.00 - pOH
酸碱性	弱酸性	弱酸~中性	弱碱性	强碱性



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

1. 滴定过程中pH值的变化规律

表4-4 NaOH滴定HAc溶液的pH

NaOH 加入量		剩余的HAc		pH
%	ml	%	ml	
0	0	100	20.00	
50	10.00	50	10.00	
90	18.00	10	2.00	
99.0	19.80	1	0.20	
99.9	19.98	0.1	0.02	7.70
100	20.00	0	0	8.70 计量点
				突跃范围
过量的NaOH				
100.1	0.02	0.1	0.02	9.70
101.0	20.20	1	0.20	10.70

二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

2. 滴定曲线的形状变化特点

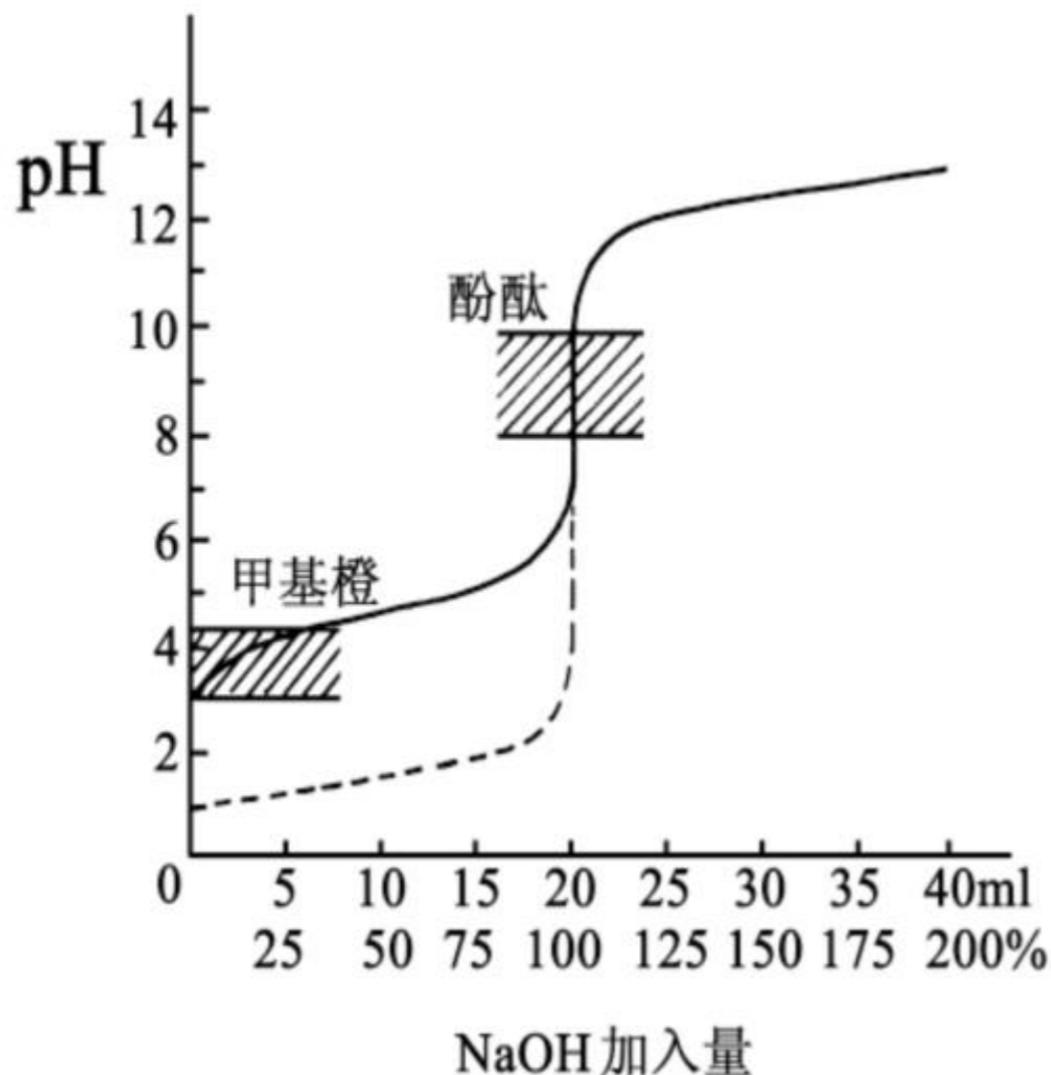


图4-3 0.1000 mol/L NaOH 滴定 0.1000 mol/L HAc 溶液的滴定曲线

- 滴定前，曲线起点高
- 滴定开始， $[\text{Ac}^-] \downarrow$ ， $\Delta\text{pH} \uparrow$
- 随滴加 $\text{NaOH} \uparrow$ ，缓冲能力 \uparrow ， ΔpH 微小
- 滴定近 SP， $[\text{HAc}] \downarrow$ ，缓冲能力 $\downarrow\downarrow$ ， $\Delta\text{pH} \uparrow\uparrow$
- SP 前后 0.1%，酸度急剧变化，
 $\Delta\text{pH} = 7.76 \sim 9.7$
- SP 后， ΔpH 逐渐 \downarrow （与强碱滴强酸相同）



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

2. 滴定曲线的形状变化特点

◆ 强酸滴定弱碱时溶液的pH变化情况可用同样方法计算。强酸滴定弱碱滴定曲线，如图4-4所示。

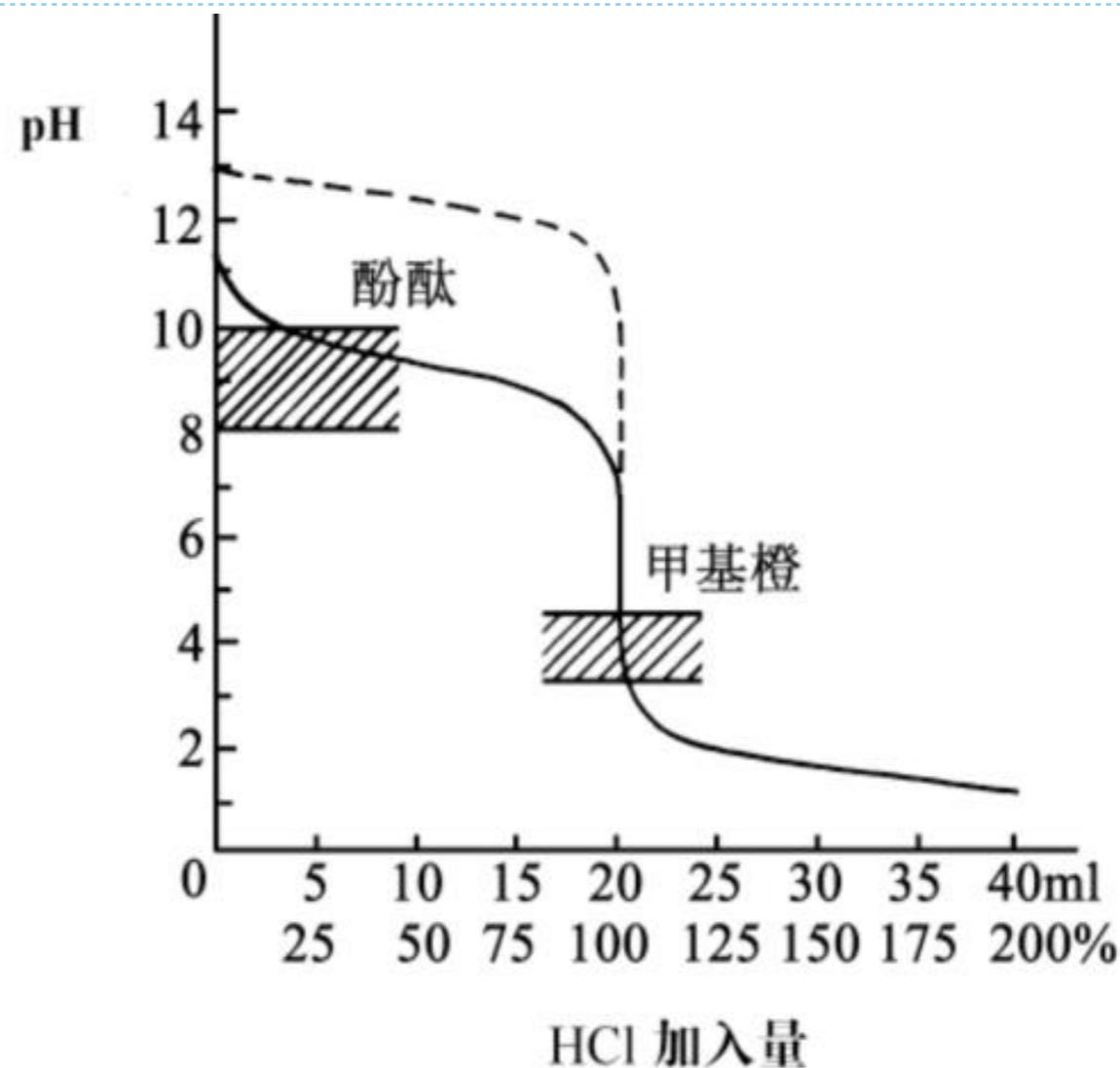


图4-4 0.1000 mol/L NaOH滴定0.1000 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的滴定曲线



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

3. 指示剂的选择

- ◆ **NaOH (0.1000mol/L) 滴定同浓度的HAc溶液的突跃范围在pH 7.70~9.70, 可选酚酞、百里酚蓝等指示剂。**
- ◆ **同理HCl (0.1000mol/L) 滴定同浓度的NH₃·H₂O溶液的突跃范围在pH 6.34~4.30, 应选甲基橙、甲基红等指示剂。**



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

4. 影响滴定突跃范围的因素

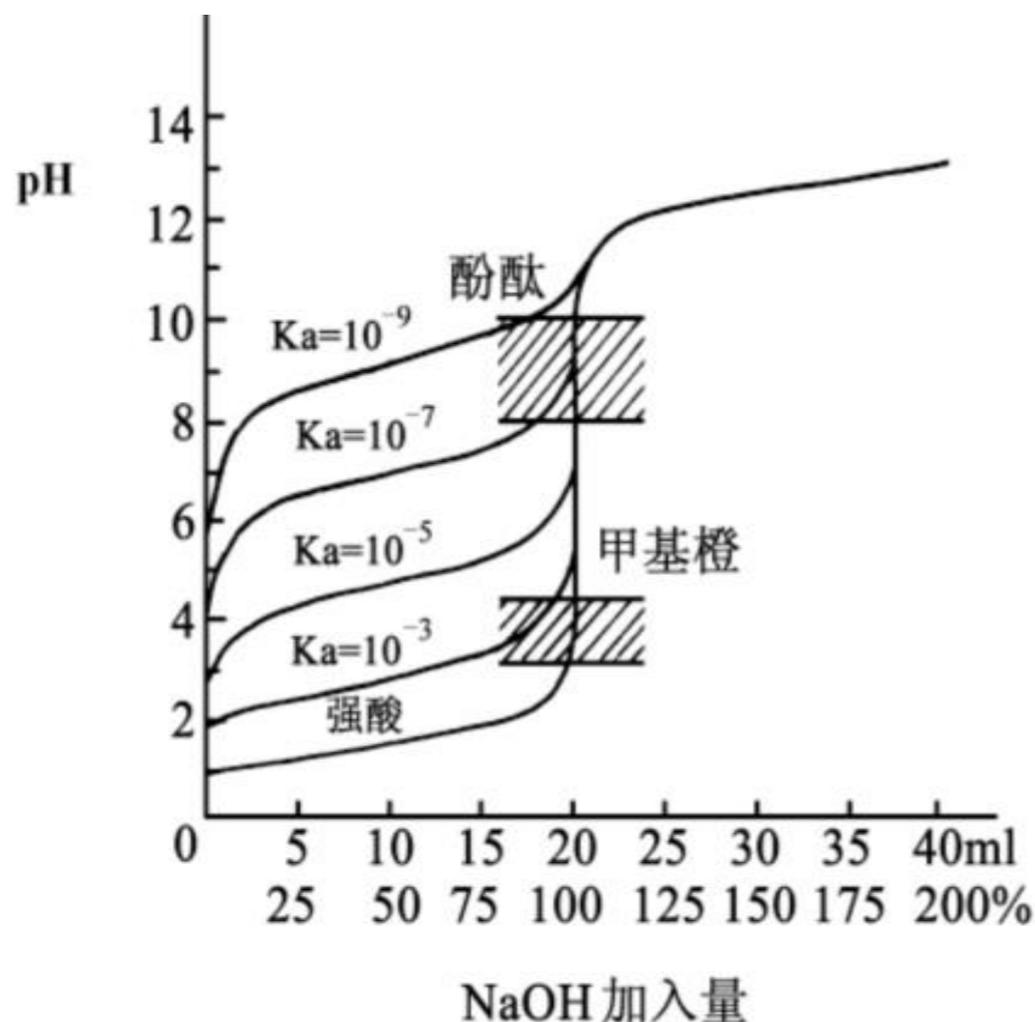


图4-5 0.1000 mol/L NaOH滴定0.1000 mol/L 不同浓度酸溶液的滴定曲线

- 滴定一元弱酸或弱碱的突跃范围的大小与弱酸或弱碱的浓度和离解常数有关，如图4-5所示。
- 影响因素：**被滴定酸的性质，浓度 C 一定， $K_a \downarrow$ ， $K_t \downarrow$ ， $pH \downarrow$ K_a 一定， $C \downarrow$ ， $\Delta pH \downarrow$ (滴定准确性越差)**



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

5. 弱酸被准确滴定的原则★

(1) 当弱酸的浓度一定时, K_a 越小, 滴定的突跃范围越小。

(2) 当弱酸的 K_a 一定时, 酸的浓度越大, 突跃范围越大。

◆对于准确滴定弱酸或弱碱的条件：**一般要求 $c_a K_a \geq 10^{-8}$ ($c_b K_b \geq 10^{-8}$) 时, 才有明显滴定突跃, 该弱酸或弱碱才能被强碱或强酸直接准确滴定。**



二、强碱（酸）滴定弱酸（碱）及指示剂的选择

课堂互动

- ◆ 您能解释为什么当滴定突跃消失或不明显时，该弱酸或弱碱就不能被直接滴定呢？

知识链接

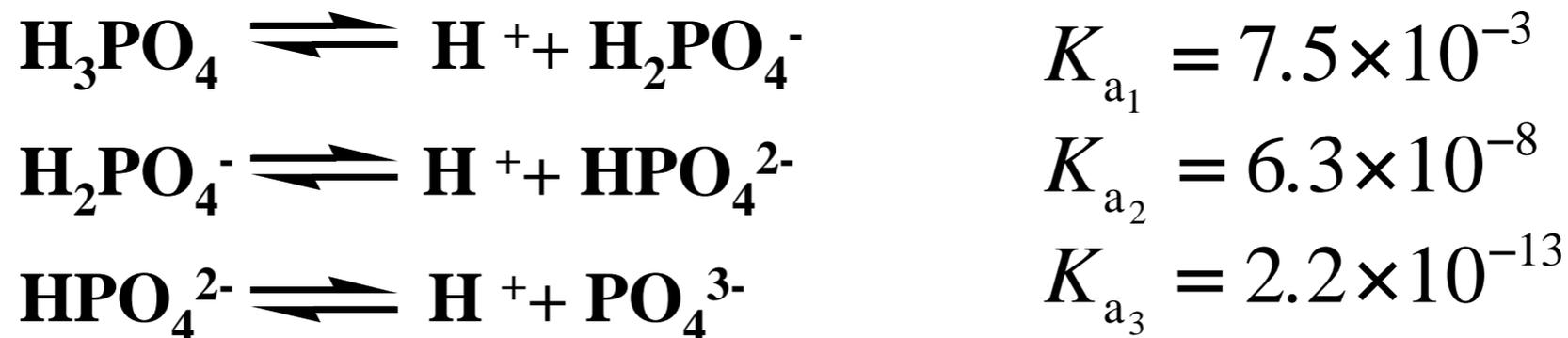
- ◆ H_3BO_3 为极弱酸 ($= 7.3 \times 10^{-10}$)，不能用NaOH滴定液直接滴定，但若与甘露醇或甘油等多元醇生成配合酸后，其酸强度增加，如 H_3BO_3 与甘油反应后，生成甘油硼酸， $\text{p}K_a=4.26$ ，可用NaOH滴定液直接滴定甘油硼酸。根据消耗NaOH滴定液的质量，确定甘油硼酸的量，再计算硼酸的含量，该方法称为间接滴定法。



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

（一）强碱滴定多元弱酸与指示剂的选择

以0.1000 mol/L NaOH滴定液滴定20.00ml 0.1000 mol/L H₃PO₄为例，讨论滴定多元酸的特点及指示剂的选择。





三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

1. 滴定的可行性判断

(1) $c \cdot K_{a_1} \geq 10^{-8}$ 且 $K_{a_1} / K_{a_2} \geq 10^4$ **第一级能分步滴定**

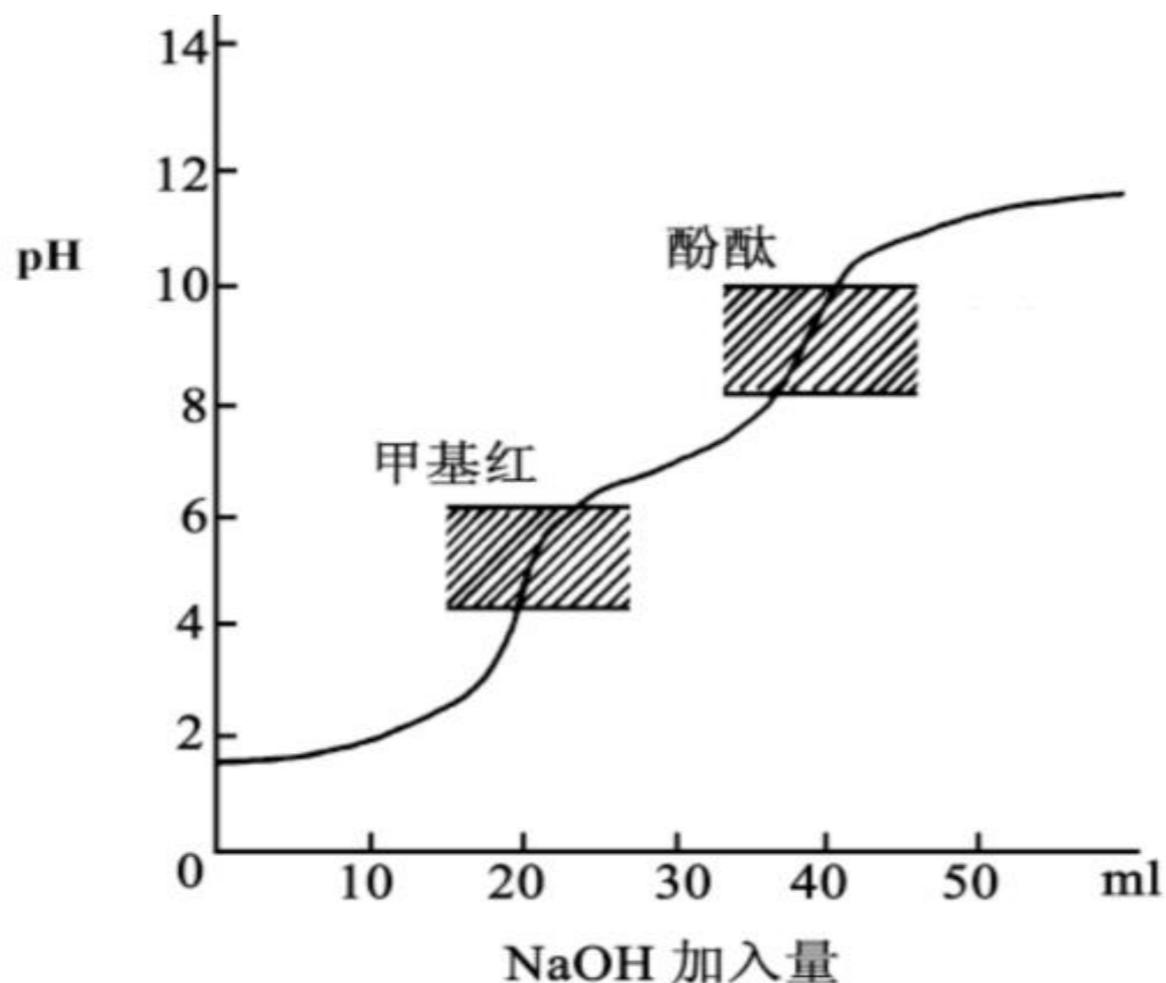
(2) $c \cdot K_{a_2} \geq 10^{-8}$ 且 $K_{a_2} / K_{a_3} \geq 10^4$ **第二级分步滴定**

(3) $c \cdot K_{a_3} < 10^{-8}$ **第三级不能滴定**



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

1. 滴定的可行性判断



- 磷酸的 $cK_1 > 10^{-8}$, $cK_2 \approx 10^{-8}$;
- 又因 $K_1/K_2 \geq 10^4$, 第一、二化学计量点时分别出现两个滴定突跃;
- $K_3 < 10^{-8}$, 第三级离解的 H^+ 不能被直接滴定。

图4-6 0.1000 mol/L NaOH滴定0.1000 mol/L H_3PO_4 溶液的滴定曲线



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

2. 化学计量点pH和指示剂的选择

(1) 当第一级 H^+ 被完全滴定后，溶液组成 NaH_2PO_4 两性物质其溶液的 $\text{pH}=4.66$

甲基红

溴甲酚绿+甲基橙

(2) 当第二级 H^+ 被完全滴定后，溶液组成 Na_2HPO_4 两性物质其溶液的 $\text{pH}=9.94$

酚酞，百里酚酞

酚酞+百里酚酞



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

(二) 多元碱的滴定

HCl (0.1000mol/L) \rightarrow Na₂CO₃ (0.1000mol/L, 20.00ml)

1. 滴定可行性的判断

◆ $c \cdot K_{b_1} \geq 10^{-8}$ 且 $K_{b_1} / K_{b_2} \geq 10^4$ 第一级能被准确、分步滴定

◆ $c \cdot K_{b_2} \geq 10^{-8}$ 第二级能被准确滴定



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

2. 化学计量点pH的计算和指示剂的选择

(1) 第一级 CO_3^{2-} 被完全滴定后，溶液组成 NaHCO_3 两性物质其溶液的 $\text{pH} = 8.37$

指示剂 → 酚酞

(2) 当第二级 HCO_3^- 被完全滴定后，溶液组成 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (H_2CO_3 饱和溶液, 0.04mol/L) 其溶液的 $\text{pH} = 3.90$

指示剂 → 甲基橙



三、强碱（酸）滴定多元弱酸（碱）及指示剂的选择

2. 化学计量点pH和指示剂的选择

◆ HCl滴定 Na_2CO_3 的滴定曲线如图4-7所示

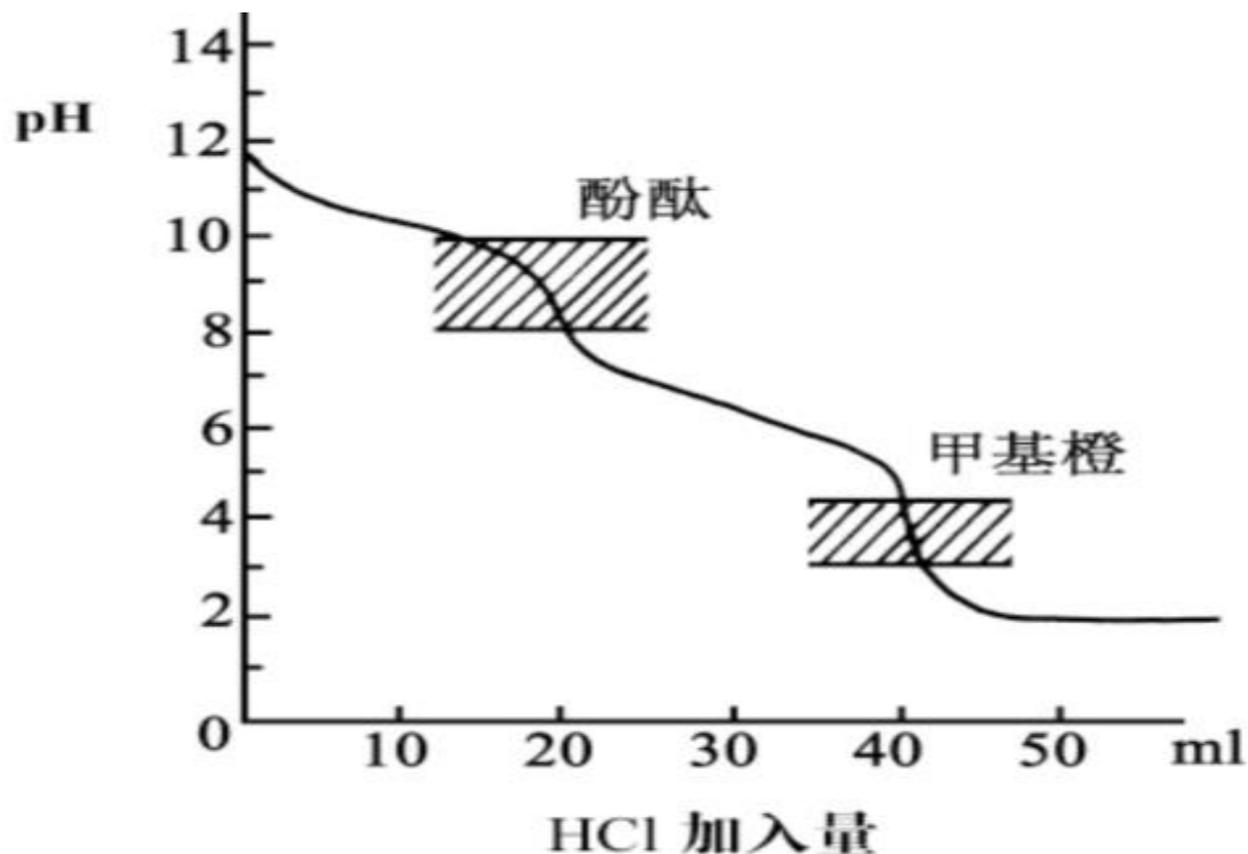


图4-7 0.1000 mol/L NaOH滴定0.1000 mol/L Na_2CO_3 溶液的滴定曲线



药品

第四章 酸碱滴定法

THANKS

谢谢观看