第四章

酸碱滴定法

目录

第三节 酸碱滴定液的配制与标定和酸碱滴定法应用

第四节 非水溶液酸碱滴定法

重点难点

- **掌握** 酸碱滴定液的配制与标定和非水滴定法的基本原理。
- **熟悉** 返滴定法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** 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。

第三节

酸碱滴定液的配制与标定和酸碱滴定法应用

一、酸滴定液

酸滴定液（HCl、H_2SO_4）

配制：用市售HCl (12 mol/L), HNO_3 (16 mol/L)，H_2SO_4(18 mol/L)稀释。

盐酸易挥发，不能直接配制，要用基准物质无水Na_2CO_3和$Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$标定。

标定:

- **Na_2CO_3, 270~300℃烘1hr，甲基橙或甲基红+溴甲酚绿;除CO_2。**
- **硼砂加热($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \rightarrow NaH_2BO_3+2H_3BO_3$)， 60%相对湿度保存，防失水，$pH_{ep}$= 5.1, 甲基红**

二、碱滴定液

◆NaOH具有很强的吸湿性，易吸收空气中的CO_2，不能用直接法配制。

配制： 浓NaOH (饱和, 含量约50%，约19 mol/L)中Na_2CO_3沉淀除去；再用煮沸除去CO_2的去离子水稀释至所需浓度。

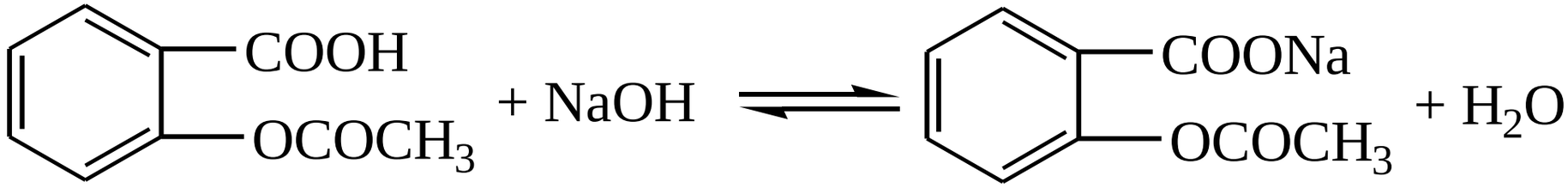
保存: 浓溶液装在带碱石灰[$Ca(OH)_2$]的瓶中，从虹吸管中取；稀溶液注意用橡皮塞塞紧。

标定： 常用来标定NaOH的基准试剂是草酸、邻苯二甲酸氢钾；也可用盐酸标准溶液等进行标定。

三、酸碱滴定法的应用

1. 直接滴定法 乙酰水杨酸（阿司匹林）的测定

- 乙酰水杨酸是一种解热镇痛药，pK_a=3.49，可用NaOH直接滴定，用酚酞指示终点。

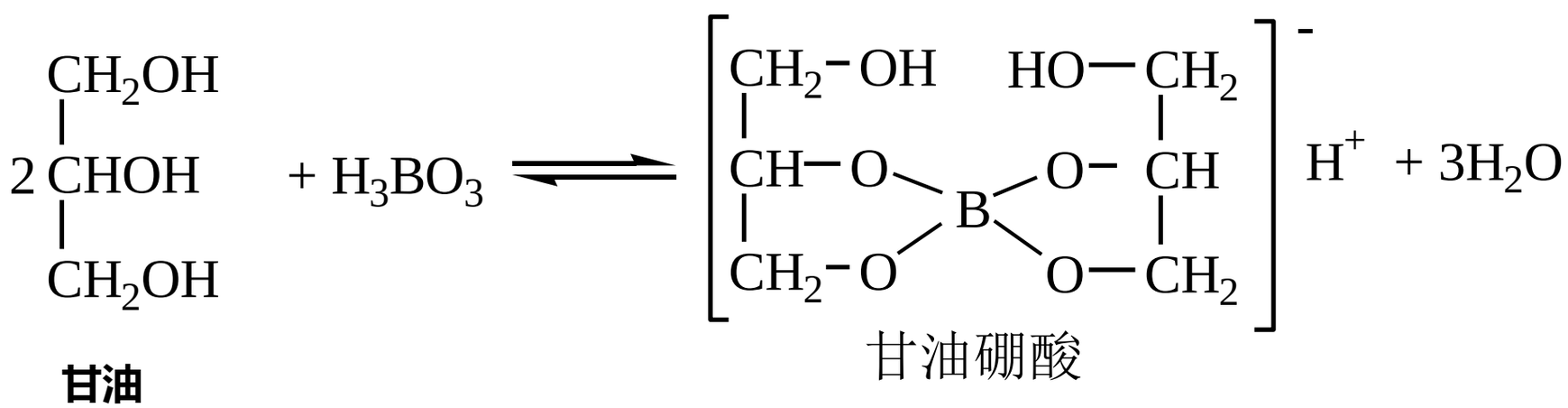


$$C_9H_8O_4(\%) = \frac{C_{NaOH}V_{NaOH} \times \frac{M_{C_9H_8O_4}}{1000}}{m_s} \times 100\%$$

三、酸碱滴定法的应用

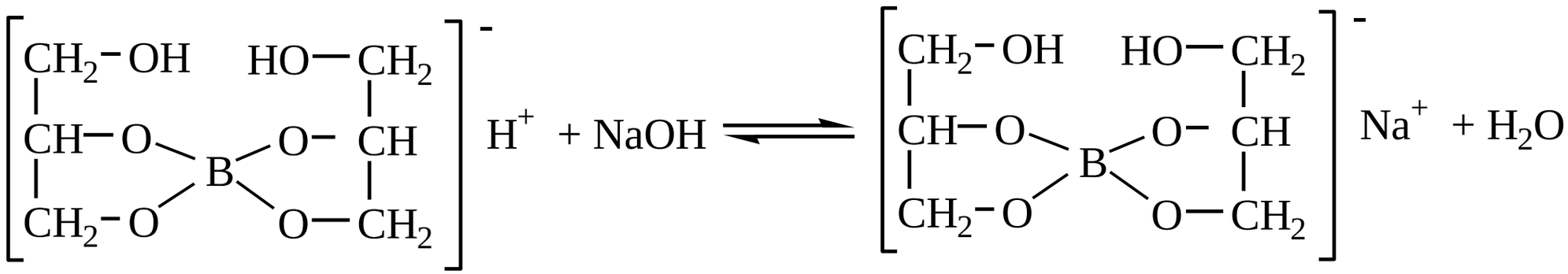
2. 间接滴定法 硼酸（H_3BO_3）的测定

- **硼酸的酸性很弱（$K_a = 5.8\times10^{-10}$），不能用强碱直接滴定，但它能与甘油配位生成酸性较强甘油硼酸（$K_a = 3.0\times10^{-7}$），因此可用NaOH间接滴定H_3BO_3。其滴定反应如下：**



三、酸碱滴定法的应用

2. 间接滴定法 硼酸（H_3BO_3）的测定



pK_a=4.26

指示剂：酚酞

$$H_3BO_3\% = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{H_3BO_3} \times 10^{-3}}{m_s} \times 100\%$$

三、酸碱滴定法的应用

3. 混合碱的含量测定

◆ 混合碱的主要成分为NaOH和Na_2CO_3

（1）双指示剂法

$$\text{NaOH}\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow[\text{酚酞}]{+\text{HCl}\ V_1} \underline{\text{NaCl}\ \text{NaHCO}_3} \xrightarrow[\text{甲基橙}]{+\text{HCl}\ V_2} \text{H}_2\text{CO}_3$$

组 分	消耗HCl的体积
总碱($NaOH+Na_2CO_3$)	$V_1 + V_2$
NaOH	$V_1 - V_2$
Na_2CO_3	$2V_2$

三、酸碱滴定法的应用

3. 混合碱的含量测定

（1）双指示剂法

$$\mathrm{NaOH}(\%)=\frac{c(V_1-V_2)M_{\mathrm{NaOH}}\times10^{-3}}{m_S}\times100\%$$

$$\mathrm{Na_2CO_3}(\%)=\frac{\frac{1}{2}c\cdot2V_2M_{\mathrm{Na_2CO_3}}\times10^{-3}}{m_S}\times100\%$$

三、酸碱滴定法的应用

3. 混合碱的含量测定

（2）氯化钡法

◆ 平行取两份试液，分别进行处理滴定

1） $NaOH$ Na_2CO_3 $\xrightarrow[\text{甲基橙}]{+HCl\ V_1}$ $NaCl$ H_2CO_3

2） $NaOH$ Na_2CO_3 $\xrightarrow{+BaCl_2}$ $NaOH$ $BaCO_3\downarrow$ $\xrightarrow[\text{酚酞}]{+HCl\ V_2}$ $NaCl$

第四节

非水酸碱滴定法

非水溶液酸碱滴定法

- 非水滴定法：在非水溶液中进行的滴定分析法
- 非水酸碱滴定法：在非水溶液中进行的酸碱滴定法

✓两种酸碱滴定法对比

- 以水为溶剂的酸碱滴定法的特点：

优点：易得，易纯化，价廉，安全

缺点：当酸碱太弱，无法准确滴定有机酸、碱溶解度小，无法滴定；强度接近的多元或混合酸碱无法分步或分别滴定

- 非水酸碱滴定法的特点： 非水溶剂为滴定介质→ 增大有机物溶解度，改变物质酸碱性，扩大酸碱滴定范围

一、基本原理

（一）溶剂的分类

1. 质子性溶剂：具有较强的授受质子能力的溶剂

（1）酸性溶剂

（2）碱性溶剂

（3）两性溶剂

2. 无质子性溶剂：溶剂分子中无转移性质子的溶剂

（1）偶极亲质子性溶剂

（2）惰性溶剂

3. 混合溶剂

一、基本原理

（一）溶剂的分类

1. 质子性溶剂

（1）酸性溶剂：具有较强的给出质子能力的溶剂

✓例如：甲酸，醋酸，丙酸，硫酸

$$HAc + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + Ac^-$$

- 特点：酸性 > H_2O，碱性 < H_2O
- 适用：滴定弱碱性物质
- 作用：酸性介质，能增强被测碱的强度

一、基本原理

（一）溶剂的分类

1. 质子性溶剂

（2）碱性溶剂 具有较强的接受质子能力的溶剂

✓例如：乙二胺，乙醇胺，丁胺

$$H_2NCH_2CH_2NH_2 + H_2NCH_2CH_2NH_2 \rightleftharpoons NCH_2CH_2NH_3^+ + H_2NCH_2CH_2NH^-$$

- 适用：滴定弱酸性物质
- 作用：碱性介质，能增强被测酸的强度

一、基本原理

（一）溶剂的分类

1. 质子性溶剂

（3）两性溶剂 既易给出质子、又易接受质子的溶剂

✓例如：甲醇，乙醇，乙丙醇

$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^{+} + CH_3O^{-}$$

- 特点：碱性、酸性与水相似（给出质子、接受质子两种能力差不多，与水相似）
- 适用：滴定不太弱的酸性或碱性物质
- 作用：中性介质，传递质子

一、基本原理

（一）溶剂的分类

2. 无质子性溶剂

（1）偶极亲质子性溶剂（非质子亲质子性溶剂）：溶剂分子中无转移性质子，但具有较弱的接受质子的倾向，且具有程度不同形成氢键的能力

✓例：酮类，酰胺类，腈类，吡啶类

- 特点：具微弱碱性和弱的形成氢键能力；不具碱性
- 适用：滴定弱酸性物质

一、基本原理

（一）溶剂的分类

2. 无质子性溶剂

（2）惰性溶剂：溶剂分子中无转移性质子和接受质子的倾向，也无形成氢键的能力

✓例：苯，甲苯，氯仿，四氯化碳

- 特点：不参加酸碱反应
- 适用：滴定弱酸性物质
- 作用：常与质子溶剂混用，用来溶解、分散、 稀释溶质

一、基本原理

（一）溶剂的分类

3. 混合溶剂 质子性溶剂与惰性溶剂混合

例：冰醋酸-醋酐，冰醋酸-苯——弱碱性物质滴定

苯-甲醇 ——羧酸类的滴定

二醇类-烃类——溶解有机酸盐、生物碱和高分子化合物

- 特点：使样品易溶，滴定突跃↑，终点变色敏锐

一、基本原理

（二）溶剂的性质

1. 溶剂的酸碱性

1）酸（HA）溶在溶剂（SH）中：

酸 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

碱 $SH + H^+ \rightleftharpoons SH_2^+$

离解平衡反应 $HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^-$

结论：HA的表观酸度决定于HA的固有酸度和溶剂的固有碱度

溶剂SH碱性越强，反应越完全，HA的酸性越强

例：HCl在H_2O 中的酸性 > 在HAc中的酸性（∵H_2O的碱性 > HAc）

一、基本原理

（二）溶剂的性质

1. 溶剂的酸碱性

2）碱B溶在溶剂SH中：

碱 $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

酸 $SH \rightleftharpoons H^+ + S^-$

离解平衡反应 $B + SH \rightleftharpoons S^- + BH^+$

结论：B的表观碱度决定于B的固有碱度和溶剂的固有酸度

溶剂SH酸性越强，反应越完全，B的碱性越强

例：NH_3在HAc中的碱性 > 在H_2O中碱性（∵HAc的酸性 > H_2O）

小结

1.物质的酸碱性强弱与其自身授受质子能力及溶剂授受质子能力有关

2.碱性溶剂使弱酸的酸性增强，酸性溶液使弱碱的碱性增强

3.溶剂的酸碱性影响滴定反应的完全度

一、基本原理

（二）溶剂的性质

2. 溶剂的解离性

酸的离解 $SH \rightleftharpoons H^+ + S^-$

碱的离解 $SH + H^+ \rightleftharpoons SH_2^+$

溶剂的自身离解反应 $SH + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$

或溶剂质子自递反应

溶剂合质子

共轭酸碱对1

溶剂阴离子

共轭酸碱对2

注：溶剂的酸性或碱性强弱分别由两对共轭酸碱对决定；每一对共轭酸碱对中，酸越强，其对应的共轭碱越弱。

一、基本原理

（二）溶剂的性质

2. 溶剂的解离性

溶剂固有酸常数 $$K_a^{SH}=\frac{[H^+][S^-]}{[SH]}$$

溶剂固有碱常数 $$K_b^{SH}=\frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]}$$

溶剂自身离解常数 $$K=\frac{[SH_2^+][S^-]}{[SH]^2}=\frac{[SH_2^+]}{[SH][H^+]}\cdot\frac{[H^+][S^-]}{[SH]}=K_a^{SH}\cdot K_b^{SH}$$

溶剂的质子自递常数或离子积 $$K_s=K_a^{SH}\cdot K_b^{SH}=[SH^+][S^-]$$

注：K_s值是非水溶剂的重要特性，可以了解酸碱滴定反应的完全程度以及混合酸碱有无连续滴定的可能性

一、基本原理

（二）溶剂的性质

2. 溶剂的解离性

◆溶剂K_s的大小对酸碱滴定突跃范围的改变有一定影响。现以离解常数不相同的水（pK_w=14.00）和乙醇（pK_s =19.1）两种溶剂进行比较，说明溶剂的自身离解常数的大小对酸碱滴定突跃范围的影响。见表4-6所示。

一、基本原理

（二）溶剂的性质

2. 溶剂的解离性

表4-6 同一种弱酸在水和乙醇溶剂中的滴定突跃范围的比较（注：表中pH*代表C_2H_5OH)

用0.1000mol/L NaOH溶液滴定HA（水为溶剂：pK_w=14.00）	用0.1000mol/L C_2H_5ONa溶液滴定HA（乙醇为溶剂：pK_s=19.1）
计量点前、后酸（碱）浓度　pH	计量点前、后酸（碱）的浓度　pH*
计量点前（-0.1%）	计量点前（-0.1%）
$[H_3O^+] = 1.0\times10^{-4}$ mol/L　4.00	$[C_2H_5OH_2^+]=1.0\times10^{-4}$ mol/L　4.00
计量点后（+0.1%）	计量点后（+0.1%）
$[OH^-] = 1.0\times10^{-4}$ mol/L　10.00	$[C_2H_5O^-] = 1.0\times10^{-4}$ mol/L　15.10
滴定突跃pH范围　4.0~10.0	滴定突跃pH*范围　4.0~15.10
滴定突跃的pH改变　6个pH单位	滴定突跃的pH*改变　11.1个pH*单位

小结

溶剂的自身离解常数（K_s）越小，pK_s越大，滴定突跃范围越大，滴定终点越敏锐。因此在水中不能直接滴定的弱酸，在非水溶剂中有可能被滴定。

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

(1) 均化效应（拉平效应）

$$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$

强 ↑

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

↕ 强度相近

注：在稀的水溶液中，四种酸的强度几乎相等四种酸在水中全部解离，碱性较强的H_2O可全部接受其质子，定量生成 H_3O^+ ，更强的酸在水溶液中都被均化到 H_3O^+ 水平。

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

(1) 均化效应（拉平效应）

- **均化效应：**能将酸或碱的强度调至溶剂合质子（或溶剂阴离子）强度水平的效应
- **均化性溶剂：**具有均化效应的溶剂

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

（2）区分效应

$$HClO_4 + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + ClO_4^-$$

$$H_2SO_4 + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + SO_4^{2-}$$

$$HCl + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 + HAc \rightleftharpoons H_2Ac^+ + NO_3^-$$

强 ↑ ↑ 强

注：在HAc溶液中，四种酸的强度不相等，只有$HClO_4$为强酸。

因为，HAc碱性 < H_2O，无法全部接受四种酸离解出的质子生成H_2Ac^+，表现出酸性差别。

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

（2）区分效应

- **区分效应：能区分酸碱强弱的效应**
- **区分性溶剂：能区分酸碱强弱的效应的溶剂**

讨论：

- **区分效应和均化效应与溶质和溶剂的酸碱相对强度有关，溶剂的酸、碱性相对溶质的酸、碱性越强，其区分效应就越强；溶剂的酸、碱性相对溶质的酸、碱性越弱，其均化效应就越强。**

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

例： $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ H_2O为HCl和HAc的

$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$ 区分性溶剂

例： $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ NH_3为HCL和HAc的

$HAc + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Ac^-$ 均化性溶剂

一、基本原理

（二）溶剂的性质

3. 均化效应和区分效应

- 在均化溶剂中溶剂中唯一存在的最强酸是溶剂合质子——SH^{2+}或H_3O^+；溶剂中唯一存在的最强碱是溶剂合阴离子——S^-或OH^-。
- 酸性溶剂是溶质酸的区分性溶剂，是溶质碱的均化性溶剂；碱性溶剂是溶质碱的区分性溶剂，是溶质酸的均化性溶剂。
- 非质子性溶剂是良好的区分性溶剂（无明显的质子授受现象，无均化效应）
- 利用均化效应——测混合酸(碱)的总含量；利用区分效应——测混合酸(碱)各组分的含量。

注：利用非水滴定法的特点，进行原来在水中无法进行的酸碱滴定反应，从而使滴定范围扩大。

一、基本原理

（三）溶剂的选择

选择原则：依据溶剂酸碱性对被测物酸碱性和对滴定反应的影响选择溶剂

◆ **溶剂的酸碱性对滴定反应程度的影响**

强碱滴定弱酸时——选碱性溶剂；强酸滴定弱碱时——选酸性溶剂

◆ **溶剂的要求**

✓**应对样品及滴定产物具有良好的溶解能力**

✓**纯度应较高，若有水，应除去**

✓**应能增强被测酸碱的酸碱度**

✓**粘度应小，挥发性小**

一、基本原理

◆ **常用溶剂**

滴定酸时 —— 选择碱性溶剂或偶极亲质子性溶剂

滴定碱时 —— 选择酸性溶剂或惰性溶剂

课堂互动

◆ **请回答水是盐酸和硫酸的什么性溶剂？又是盐酸和醋酸的什么性溶剂？滴定样品有机胺的含量应选择下列什么作溶剂？**

A. 中性水　B.冰醋酸　C.乙醇　D.氨液

二、碱的滴定

1. 溶剂

冰醋酸提供质子能力较强，是滴定弱碱的理想溶剂。常用的一级或二级冰醋酸都含有少量的水分，使用前应加入适量的醋酐除去水分，反应式如下：

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$$

二、碱的滴定

2. 滴定液

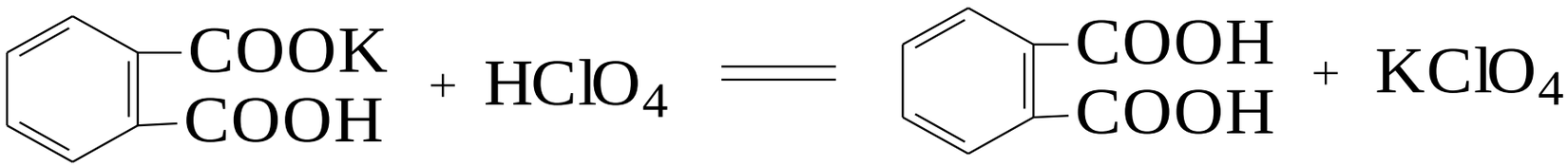
- 在冰醋酸溶剂中，高氯酸的酸性最强，所以常用高氯酸的冰醋酸溶液作为滴定弱碱的滴定液。

（1）配制：市售高氯酸含水，需加醋酐除去水分。高氯酸与有机物接触，遇热时极易引起爆炸，因此不能将醋酐直接加到高氯酸中，应先用冰醋酸将高氯酸稀释后，在不断搅拌下，慢慢滴加醋酐。

二、碱的滴定

具体配制方法：取无水冰醋酸750ml，加入市售高氯酸8.5ml，搅拌均匀，在室温下缓缓滴加醋酐23ml，边加边搅拌，完后继续搅拌均匀，放冷，加无水冰醋酸至1000ml，搅拌均匀，置于棕色瓶内放置24小时，即可标定。

（2）标定：标定高氯酸滴定液，常用邻苯二甲酸氢钾为基准物质，结晶紫为指示剂。标定反应如下：



二、碱的滴定

由于溶剂和指示剂要消耗一定量的滴定液，故需做空白试验校正。

浓度计算公式为：

$$c_{HClO_4} = \frac{m_{C_8H_5O_4K} \times 10^3}{(V - V_{空白})_{HClO_4} \cdot M_{C_8H_5O_4K}}$$

3.指示剂

非水滴定中，确定终点的方法常有指示剂法和电位法两种。

- **滴定弱碱性物质时，可用的指示剂有：结晶紫、喹哪啶红及α–萘酚苯甲醇，其中最常用的是结晶紫。**
- **在非水溶液酸碱滴定中，除用指示剂确定终点外，还可用电位滴定法确定终点。**

二、碱的滴定

4.碱的滴定的应用

- **在《中国药典》（2015年版）中，采用高氯酸滴定液测定弱碱性药物的含量实例较多。如：**

(1) 有机弱碱类

(2) 有机酸的碱金属盐

(3) 有机碱的氢卤酸盐

(4) 有机碱的有机酸盐

二、碱的滴定

（1）有机弱碱类

$K_b > 10^{-10}$的有机弱碱，冰醋酸为溶剂，用高氯酸滴定液直接滴定。

$K_b < 10^{-12}$的极弱碱则需选择一定比例的冰醋酸、醋酐的混合溶液为溶剂，用高氯酸滴定液直接滴定。

（2）有机酸的碱金属盐

由于有机酸的酸性较弱，其共轭碱（有机酸根）在冰醋酸中显较强的碱性，故可用高氯酸的冰醋酸溶液滴定。

二、碱的滴定

（3）有机碱的氢卤酸盐

生物碱类药物难溶于水，且不稳定，常以氢卤酸盐的形式存在，由于氢卤酸在冰醋酸的溶液中呈较强的酸性，使反应不能进行完全，需加$Hg(Ac)_2$使之生成HgX_2，此时生物碱以醋酸盐的形式存在，便可用$HClO_4$的冰醋酸溶液滴定。

（4）有机碱的有机酸盐

有机碱的有机酸盐在冰醋酸或冰醋酸–醋酐的混合溶剂中碱性增强，因此，可用高氯酸的冰醋酸溶液滴定，以结晶紫为指示剂。

三、酸的滴定

滴定不太弱的酸时，用醇类作溶剂

- **滴定弱酸和极弱酸时，常以碱性溶剂乙二胺或偶极性溶剂二甲基甲酰胺为溶剂。**
- **滴定混合酸时常用甲基异丁酮作为区分性溶剂，也常常使用混合溶剂甲醇 - 苯或甲醇 - 丙酮。**
- **滴定酸常用的滴定液是甲醇钠溶液。**

小结

1. 指示剂变色原理　酸碱指示剂是一类有机弱酸或弱碱，其共轭碱或共轭酸具有不同的结构，呈现明显不同的颜色。溶液pH变化→指示剂结构改变→颜色改变→指示终点。
2. 滴定突跃及意义：SP前后0.1% 的误差范围内引起pH值的突变现象，称为滴定突跃，影响突跃范围大小的因素是酸碱浓度和酸碱的强度。突跃范围是选择指示剂的依据，指示剂的变色范围全部或部分落在突跃范围内或指示剂的变色点接近计量点。
3. 强碱与强酸滴定 滴定突跃范围pH 4.3 ~ 9.7，可以选择甲基红、甲基橙和酚酞指示剂指示终点。

小结

4.强碱滴定弱酸或强酸滴定弱碱 前者滴定突跃范围在碱性区域，可以选择酚酞指示剂指示终点。后者滴定突跃范围在酸性区域，可以选择甲基红、甲基橙指示剂指示终点。。

5. 强碱滴定多元酸或多元碱的判据；分步滴定的判据；选择指示剂的原则是指示剂的变色点与计量点的pH接近。
6. 氢氧化钠滴定液用间接法配制，用邻苯二甲酸氢钾作基准物质，酚酞作指示剂，标定氢氧化钠滴定液的浓度。
7. 盐酸滴定液用间接法配制，用无水碳酸钠作基准物质，溴甲酚绿-甲基红混合指示剂指示终点，标定盐酸滴定液浓度。

小结

8. 溶剂的酸碱性、离解性和极性可以改变溶质的酸碱性和离解性。
9. 非水溶液酸碱滴定法碱的滴定所用的溶剂是冰醋酸，除水剂是醋酐，滴定液是高氯酸，常用指示剂是结晶紫。
10. 非水酸碱滴定法测定氢卤酸的生物碱药物时，需要加入醋酸汞，其目的是促使反应进行完全。

THANKS

谢谢观看