酸碱滴定曲线方程的共性与 CAT软件

杨毓峰[1] 呼世斌[1] 王宏斌[2] 赵晓农[1]
(1西北农业大学基础科学系, 2机械与电子工程学院,陕西杨凌 712100)

摘 要 从电荷平衡方程出发,结合分布函数,导出了适合于各种类型酸碱滴定曲线的普遍性方程。并用 C语言编写了相应的计算机辅助教学与实验程序(CAT),用于仿真各种情况下的酸碱滴定。

关键词 酸碱滴定曲线,滴定方程, CAT程序
分类号 O6-041, O6-39

酸碱滴定曲线(pH-V曲线)分强酸(碱)滴定强碱(酸)、强酸(碱)滴定一元或多元弱碱(酸)、强酸(碱)滴定多组分碱(酸)等多种类型。由 pH-V曲线就能判断分析液能否准确滴定和确定突跃范围,为选择合适指示剂指示滴定终点并计算分析物含量提供依据。目前,国内外关于 pH-V的研究分为滴定前、计量点前、计量点时以及计量点后 4个阶段进行。由于滴定类型不同,各阶段的计算公式也不相同,涉及到至少 30个计算公式与判断标准[1~3],缺乏共性。

利用电荷平衡方程(CBE)和分布函数(W),对各种滴定曲线方程共同特征的研究未见报道,也无相应的编程。作者导出适用于各种酸碱滴定类型的普遍性方程,并在此基础上编写出相应的计算机辅助教学与实验程序(CAT),用于仿真各种情况下的酸碱滴定。

1 分布函数(W)

一种酸(碱),分子式为 $(H)_m A$ $[B(OH)_n]$,在水溶液中电离出一组带电离子,通式为 $(H)_{(m-j)} A^{-j}$ $[B(OH)^{+j}_{(n-j)}]$,对应的酸(碱)电离常数为 $K_{a(j)}$ $[K_{b(j)}]$,累积电离常数为 $KK_{a(j)}$ $[KK_{b(j)}]$, $j=1\sim m$ $[j=1\sim n]$, $(H)_{(m-j)} A^{-j}$ $[B(OH)^{+j}_{(n-j)}]$的分布函数表达式和浓度(C)计算公式分别为:

$$W_{(H)_{(m-j)}A^{-j}} = \frac{KK_{a(j)} C_H^{(m-j)}}{C_H^m + \sum_{j=1}^{m} KK_{a(j)} C_H^{(m-j)}} \quad (1) \text{ 或 } W_{B(OH)^{+j}_{(n-j)}} = \frac{KK_{b(j)} C_{OH}^{(n-j)}}{C_{OH}^n + \sum_{j=1}^{n} KK_{b(j)} C_{OH}^{(n-j)}} \quad (2)$$

$$C_{(H)_{(m-j)}A^{-j}} = \text{酸的起始浓度} \times W_{(H)_{(m-j)}A^{-j}} \quad (3) \text{ 或 } C_{B(OH)^{+j}_{(n-j)}} = \text{碱的起始浓度} \times W_{B(OH)^{+j}_{(n-j)}} \quad (4)$$

2 电荷平衡方程(CBE)

一种酸,形式为 $(H)_m A$,物质的量浓度为 C_a(mol L^{-1}),体积为 V_a(mL),一种碱,形式为 $B(OH)_n$,物质的量浓度为 C_b(mol L^{-1}),体积为 V_b(mL),加到体积为 V_w(mL)的蒸

收稿日期 1997-12-30
作者简介 杨毓锋,男,1965年生,讲师,硕士

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

馏水中，$(H)_m A$的起始浓度为$\frac{C_a V_a}{V_a+V_b+V_w}$，$B(OH)_n$的起始浓度为$\frac{C_b V_b}{V_a+V_b+V_w}$.由于$(H)_m A$分子和$B(OH)_n$分子以及$H_2O$分子的电离作用，溶液中产生了各种带电离子，正离子有：H^+，$B(OH)^{+1}_{(n-1)}$，$B(OH)^{+2}_{(n-2)}$，$B(OH)^{+3}_{(n-3)}$，…，$B(OH)^{+n}_{(n-n)}$；负离子有：OH^-，$(H)_{(m-1)}A^{-1}$，$(H)_{(m-2)}A^{-2}$，$(H)_{(m-3)}A^{-3}$，…，$(H)_{(m-m)}A^{-m}$.根据水溶液中各种带电离子要保持电中性的原理，必有正离子的浓度之和等于负离子的浓度之和，同时考虑到+1价、+2价、+3价、…、+n价离子浓度之间的数量关系与-1价、-2价、-3价、…、-m价离子浓度之间的数量关系，正负离子之间电荷平衡方程式(CBE)为：

$$C_H+\sum_{j=1}^{n} jC_{B(OH)^{+j}_{(n-j)}}=C_{OH}+\sum_{j=1}^{m} j\,C_{(H)_{(m-j)}A^{-j}} \tag{5}$$

3 酸碱滴定曲线方程

将$(H)_m A$的起始浓度$\frac{C_a V_a}{V_a+V_b+V_w}$和$B(OH)_n$的起始浓度$\frac{C_b V_b}{V_a+V_b+V_w}$分别代入方程(3)、(4)，然后将方程(1)、(2)代入(3)、(4)，最后都代入方程(5)，得：

$$C_H+\frac{C_b V_b}{V_a+V_b+V_w}\times\frac{\sum_{j=1}^{n} j\,KK_{b(j)}C_{OH}^{(n-j)}}{C_{OH}^{(n)}+\sum_{j=1}^{n}KK_{b(j)}C_{OH}^{(n-j)}}=$$

$$C_{OH}+\frac{C_a V_a}{V_a+V_b+V_w}\times\frac{\sum_{j=1}^{m} j\,KK_{a(j)}C_H^{(m-j)}}{C_H^{(m)}+\sum_{j=1}^{m}KK_{a(j)}C_H^{(m-j)}} \tag{6}$$

方程(6)是单组分酸碱的电荷平衡方程式。当s种酸与t种碱加到H_2O中时，依据以上相同的原理，并将C_H和C_{OH}换成$10^{(-pH)}$和$10^{(pH-pK_w)}$，可推导出下式：

$$10^{(-pH)}+\frac{V_b}{V_a+V_b+V_w}\sum_{i=1}^{t}\frac{C_{b(i)}\sum_{j=1}^{n(i)} j\,KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}{10^{[n_{(i)}](pH-pK_w)}+\sum_{j=1}^{n(i)}KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}$$

$$=10^{(pH-pK_w)}+\frac{V_a}{V_a+V_b+V_w}\sum_{i=1}^{s}\frac{C_{a(i)}\sum_{j=1}^{m(i)} j\,KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}}{10^{[m_{(i)}](-pH)}+\sum_{j=1}^{m(i)}KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}} \tag{7}$$

如果已知下列参数：① 蒸馏水的体积V_w与离子积常数K_w；② 酸的组成数s与碱的组成数t；③ s种酸的物质的量浓度$C_{a(1)}$，$C_{a(2)}$，…，$C_{a(s)}$与t种碱的物质的量浓度$C_{b(1)}$，$C_{b(2)}$，…，$C_{b(t)}$；④ s种酸中每种酸分子所带的H^+数$m_{(1)}$，$m_{(2)}$，…，$m_{(s)}$与t种碱中每种碱分子所带的OH^-数$n_{(1)}$，$n_{(2)}$，…，$n_{(t)}$；⑤ s种酸中每种酸分子的各级酸累积电离常数$KK_{a(i,j)}$，$i=1\sim s$，$j=1\sim m_{(i)}$与t种碱中每种碱分子的各级碱累积电离常数$KK_{b(i,j)}$，$i=1\sim t$，$j=1\sim n_{(i)}$；那么当t种碱(或s种酸)的体积V_b(或V_a)一定时，溶液的pH值随滴定剂V_a(或V_b)变化的规律就可通过方程(7)来描述，绘制出的$pH=f(V_a)$或$pH=f(V_b)$曲线就是酸碱滴定曲线。从方程(7)还可以看出，该方程含有酸碱的组成参数s及t，构成参数m及n，定性参数KK_a及KK_b，以及定量参数C_a及C_b，因此该方程能够代表各种情况下酸碱滴定的共同特征，具有普遍意义。将方程(7)中的pK_w换成pK_0(有机溶剂的离子积常数)、V_w换成V_0(有机溶剂的体积)时，方式(7)可用于非水滴定。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

考虑到酸碱滴定的方向,可将方程(7)进一步改写成酸滴碱的方程与碱滴酸的方程。

酸滴定碱的方程:

$$\frac{(V_b + V_w)[10^{(pH-pK_w)} - 10^{(-pH)}] - V_b\sum_{i=1}^{t}\dfrac{C_{b(i)}\sum_{j=1}^{n(i)} j\,KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}{10^{[n_{(i)}](pH-pK_w)} + \sum_{j=1}^{n(i)} KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}}{10^{(-pH)} - 10^{(pH-pK_w)} - \sum_{i=1}^{s}\dfrac{C_{a(i)}\sum_{j=1}^{m(i)} j\,KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}}{10^{[m_{(i)}](-pH)} + \sum_{j=1}^{m(j)} KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}}} = V_a \qquad (8)$$

碱滴定酸的方程:

$$\frac{(V_a + V_w)[10^{(-pH)} - 10^{(pH-pK_w)}] - V_a\sum_{i=1}^{s}\dfrac{C_{a(i)}\sum_{j=1}^{m(i)} j\,KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}}{10^{[m_{(i)}](-pH)} + \sum_{j=1}^{m(i)} KK_{a(i,j)}\,10^{[m_{(i)}-j](-pH)}}}{10^{(pH-pK_w)} - 10^{(-pH)} - \sum_{i=1}^{t}\dfrac{C_{b(i)}\sum_{j=1}^{n(j)} j\,KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}{10^{[n_{(i)}](pH-pK_w)} + \sum_{j=1}^{n(i)} KK_{b(i,j)}\,10^{[n_{(i)}-j](pH-pK_w)}}} = V_b \qquad (9)$$

依据方程(8)、(9)就可编写酸碱滴定计算机辅助教学与实验程序。

4　酸碱滴定计算机辅助教学与实验程序(CAT)框图

酸碱滴定仿真程序已在 UCDOS5.0, Turbo C2.0下通过调试。各种酸碱滴定类型都可利用该程序完成(图 1)。当选定滴定方向以后,把酸碱的组成参数、构成参数、定性参数、定量参数输入计算机即可得到相应的仿真曲线。利用该曲线可分析反应过程、判断滴定能否进行及确定突跃范围。

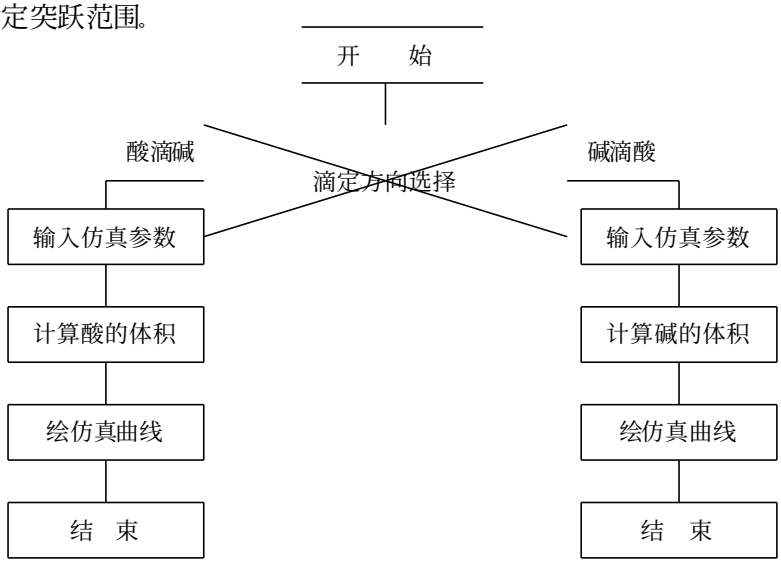

图 1　CAT程序框图

5　程序运行示例与结果分析

HCl滴定 Na_2CO_3与 NaOH滴定 HCl、H_2CO_3、H_3CCOOH的混合物运行结果见图 2及图 3.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://w

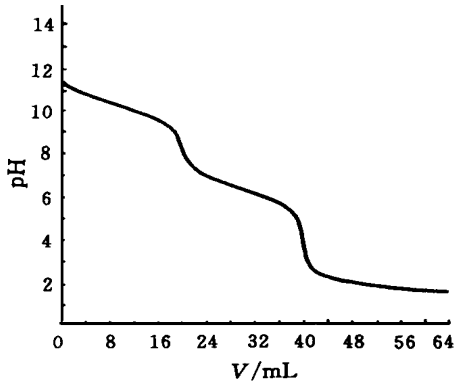

图 2 0.1000 mol·L⁻¹ HCl滴定 20.00 mL 0.1000 mol·L⁻¹ Na_2CO_3的仿真曲线

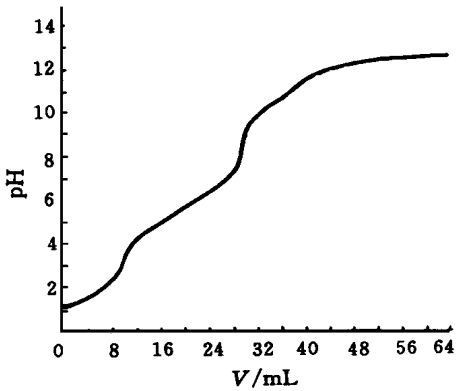

图 3 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH滴定 10.00 mL 0.1000 mol·L⁻¹的 HCl, H_2CO_3, H_3CCOOH的混合物仿真曲线

图 2的输入: 酸滴碱, HCl $s=1$, $C_{a(1)}=0.1000$, $m_{(1)}=1$, $K_{a(1,1)}=10^{10}$, Na_2CO_3, $t=1$, $C_{b(1)}=0.1000$, $n_{(1)}=2$, $K_{b(1,1)}=2.1\times10^{-4}$, $K_{b(1,2)}=2.25\times10^{-8}$, $V_b=20.00$, H_2O, $V_w=0.00$. 结果分析: 图 2中有 2个明显的突跃,说明 Na_2CO_3可被分步滴定, Na_2CO_3完全生成 $NaHCO_3$的反应发生在第一等量点上 (20.00 mL处), $NaHCO_3$完全生成 H_2CO_3的反应发生在第二等量点上 (40.00 mL处),第一、二等量点的突跃范围分别为 pH= 9.2~ 7.4, pH= 5.1~ 2.6,均可被指示剂准确指示。

图 3的输入: 碱滴酸, NaOH $t=1$, $C_{b(1)}=0.1000$, $n_{(1)}=1$, $K_{b(1,1)}=10^{10}$, HCl, H_2CO_3, H_3CCOOH, $s=3$, $C_{a(1)}=0.1000$, $C_{a(2)}=0.1000$, $C_{a(3)}=0.1000$, $m_{(1)}=1$, $m_{(2)}=2$, $m_{(3)}=1$, $K_{a(1,1)}=10^{10}$, $K_{a(2,1)}=4.45\times10^{-7}$, $K_{a(2,2)}=4.7\times10^{-11}$, $K_{a(3,1)}=1.79\times10^{-5}$, $V_a=10.00$, H_2O, $V_w=10.00$. 结果分析: 图 3中有两个明显的突跃和一个不太明显的突跃,分别发生在 10.00, 30.00及 40.00 mL处,说明达到第一个突跃时 HCl已被完全中和,第二个突跃时 H_3CCOOH和 H_2CO_3已被完全中和,第三个突跃时 H_2CO_3的中和产物 $NaHCO_3$进一步被完全中和。前二个突跃范围宽,分别为 pH= 2.2~ 3.7, pH= 7.3~ 9.2,可被指示剂准确指示,后一个突跃范围窄 (pH= 11附近),用指示剂指示终点时滴定误差大。

6 结 论

1)利用电荷平衡方程与分布函数导出的酸碱滴定曲线方程,含有组成参数、构成参数、定性参数、定量参数,能够反映酸碱滴定的本质内容,具有共性。

2)根据酸碱滴定曲线普遍性方程开发出的计算机辅助教学与实验程序能快速地仿真各种情况下的酸碱滴定。仿真曲线可用于判断滴定能否准确进行、确定突跃范围、分析反应过程。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

参 考 文 献

1 呼世斌,李敬慈.分析化学.北京:世界图书出版公司. 1996

2 Daniel C H. Quantitative Chemical Analysis. W. H Freeman and Company, 1982

3 John H K. Analytical Chemistry. Saunders College Publishing, 1990

Research on the Ubiquity of Acid-Base Titration Curve Equation and the Development of its CAT Program

Yang Yufeng[1]　**Hu Shibin**[1]　**Wang Hongbin**[2]　**Zhao Xiaonong**[1]

(1 *Department of Basic Sciences*, 2 *College of Mechanical and Electronics Engineering*, *Northwestern Agricultural University*, *Yangling*, *Shaanxi* 712100)

Abstract　On the basis of charge balance equation and distribution function, this paper deduced one ubiquitous equation adapted to various acid-base titrations. Using C-language, a corresponding computer-aid-teaching and experiment (CAT) program is developed and used for curve fitting of various acid-base titrations.

Key words　acid-base titration curve, equations, CAT program

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://w