

Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 10 月 22 日

目录

0.0.1	分布系数	1
0.0.2	缓冲溶液的 pH	3
0.1	酸碱指示剂	4
0.1.1	指示剂的特点	4
0.1.2	指示剂变色范围的影响	5
0.1.3	混合指示剂	5
0.2	酸碱滴定曲线	6
0.2.1	强酸碱的滴定	6
0.2.2	弱酸碱（一元）的滴定	7

Lecture 5

10.15

0.0.1 分布系数

Definition. 分布系数: δ

用 $\delta_0, \delta_1, \delta_2 \dots$ 来表示电荷数为 $0, 1, 2 \dots$ 的组分的分布系数

一元弱酸的浓度（分析浓度）为 c ，解离平衡后：

$$\begin{aligned}\delta_{\text{HA}} &= \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \\ &= \frac{1}{1 + K_a/[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \\ \delta_{\text{A}^-} &= \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}.\end{aligned}$$

易得 $\delta_{\text{HA}} + \delta_{\text{A}^-} = 1$

Example. 计算 pH=5 是 0.10mol/L HAc 溶液中各组分 (HAc, Ac⁻, H⁺) 的分布系数 δ 和平衡浓度 c

解：[H⁺] = 10⁻⁵mol/L, $K_a = 1.7 \times 10^{-5}$

计算 δ ：

$$\begin{aligned}\delta_0 = \delta_{\text{HAc}} &= \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = 0.37. \\ \delta_1 = \delta_{\text{Ac}^-} &= 1 - \delta_{\text{HAc}} = 1 - 0.37 = 0.63.\end{aligned}$$

....

Notation. 一元强酸 H⁺ 的浓度（精确式）

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_w}}{2}.$$

忽略水的解离 ($c_a \geq 20[\text{OH}^-]$)，可以近似为下式（最简式）：

$$\begin{cases} [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c_a \\ \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c_a \end{cases}.$$

Notation. 一元弱酸的 pH 计算：

精确式：

$$\begin{aligned}[\text{H}^+]^2 &= K_a (c_a - [\text{H}^+]) . \\ [\text{H}^+] &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4c_a \cdot K_a}}{2}.\end{aligned}$$

近似式 ($c_a K_a < 20K_w, c_a/K_w \geq 500$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_a K_a + K_w}.$$

最简式 ($c_a K_a \geq 20K_w, c_a/K_w \geq 500$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}.$$

Notation. 两性物质 pH 计算

精确式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} [\text{HB}] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HB}]}}.$$

近似式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} (K_{a_2} c + K_w)}{K_{a_1} + c}}.$$

最简式:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}).$$

0.0.2 缓冲溶液的 pH

Notation. 缓冲溶液的种类:

1. 共轭酸碱对
2. 两性物质, 如 $\text{H}_2\text{PO}_4 \sim \text{HPO}_4^{2-}$ (PBS, 磷酸缓冲盐)
3. 高浓度的强酸/强碱

Notation. 缓冲溶液有缓冲能力/缓冲容量 β , 与缓冲溶液的总浓度与组分有关

1. 总浓度 $\propto \beta$
2. 缓冲组分的浓度比 $\rightarrow 1 \propto \beta$
- 3.

缓冲溶液的 Henderson 缓冲公式:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_b}.$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a}.$$

Notation. 生物上常用的缓冲溶液:

1. 三(羟甲基)氨基甲烷 +HCl (tris-HCL)
2. HEPES

Lecture 6

10.22

0.1 酸碱指示剂

0.1.1 指示剂的特点

指示剂 (Indicator, In)

1. 弱的有机酸/碱
2. 共轭酸碱对的颜色明显不同
3. 在不同 pH 下结构变化



Notation. 指示剂的作用原理: 指示剂的分子结构变化

Example. 常用指示剂:

1. 甲基橙 (MO): $\text{pK}_a = 3.4$, 碱性呈黄色, 酸性下质子化呈红色
2. 酚酞 (PP): $\text{pK}_a = 9.1$, 酸性下呈无色, 碱性呈红色

Notation. 不同指示剂变色点和变色范围不同

对于解离平衡:

$$\begin{aligned}\text{HI} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^- & K_{\text{HIn}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \\ &\implies \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} &= \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}.\end{aligned}$$

当 $\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{HIn}} + 1$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$ 时看到的是碱式色

当 $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HIn}} - 1$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq \frac{1}{10}$ 时看到的是碱式色

Notation. 理论变色范围: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} \pm 1$

理论变色点: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}}$ 或 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1$

甲基橙的理论变色点: $4.4 \sim 2.4$

甲基橙的实际变色点: $4.4 \sim 3.1$

Notation. 指示剂的变色范围越窄, 变色越敏锐

0.1.2 指示剂变色范围的影响

1. 温度: $T \rightarrow K_{\text{HIn}} \rightarrow$ 变色范围变化

Example. 甲基橙 (18°C): $3.1 \sim 4.4$

甲基橙 (100°C): $2.5 \sim 3.7$

2. 电解质: $c_{\text{离子浓度}} \rightarrow K_{\text{HIn}} \rightarrow$ 变色范围变化
3. 滴定次序: 无色 \rightarrow 有色, 浅色 \rightarrow 深色
4. 指示剂用量:

Example. 单色指示剂:

设指示剂浓度为 C_{HIn} , 当 $[\text{In}^-]=a$ 达到一定浓度时观察到颜色发生变化

$$\frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+]} = \frac{a}{C - a}.$$

当 C_{HIn} 变化时 pH 也变化, 导致变色点偏移, 即浓度可影响变色范围

双色指示剂: 与 C_{HIn} 无关

0.1.3 混合指示剂

Notation. 混合指示剂: 变色更敏锐、范围更窄

1. 指示剂 + 惰性染料

Example. 甲基橙 + 靛蓝: 变色范围 $4.4 \sim 3.1$, 变化颜色: 绿色 \rightarrow 无色 \rightarrow 紫色

2. 混合两种或两种以上的指示剂

Example. 溴甲酚绿 + 甲基红: 变色范围 $4.9 \sim 5.1 (\pm 0.1)$, 变色: 橙红 \rightarrow 灰色 \rightarrow 绿色

0.2 酸碱滴定曲线

Notation. x 轴的两种:

1. 滴定体积 V_T or V_t
2. 滴定分数 $\frac{V_T}{V_{\text{Total}}}$

0.2.1 强酸碱的滴定

滴定常数:

$$K_t = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}.$$

滴定的四个阶段 $\left\{ \begin{array}{l} \text{滴定开始前} \\ \text{化学计量点前} \\ \text{化学计量点} \\ \text{化学计量点后} \end{array} \right.$.

Example. 使用 $\text{NaOH}(V_b)$ 滴定 $\text{HCl}(V_a, c_a = 0.1\text{mol/L})$

1. 滴定开始前 ($V_b = 0$): 溶液组成: HCl
2. 滴定至化学计量点前 (before sp.): 溶液: $\text{HCl} + \text{NaCl}$

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

Notation. 化学计量点前 0.1%: $\text{pH}=4.3$

3. 化学计量点 (sp.): 溶液: NaCl , $\text{pH}=7$
4. 化学计量点后 (after sp.): 溶液: $\text{NaCl} + \text{NaOH}$

Notation. 化学计量点后 0.1%: $\text{pH}=9.7$, 滴定剂仅多加 0.2mL

Notation. 化学计量点前后滴定分数 0.1 % 为滴定突越范围 (ΔpH)

Notation. 被滴定试剂 H^+ / OH^- 浓度越大, 可选指示剂越多 (突越范围越大)
浓度每增加 10 倍, 突越范围 (ΔpH) 增大 2 个单位

Notation. 指示剂选择原则: 指示剂的变色范围部分或全部落在 ΔpH 内

0.2.2 弱酸碱（一元）的滴定

Example. NaOH 0.1000mol/L 滴定醋酸 (HAc) 0.1000mol/L

滴定常数:

$$K_t = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w}.$$

1. 滴定开始前（起点较高）:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} \implies \text{pH} \approx 2.88.$$

2. 化学计量点前（存在缓冲作用，pH 增加速率减缓）:

$$\begin{aligned} [\text{Ac}^-] &= \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \\ [\text{HAc}] &= \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \approx 7.76. \end{aligned}$$

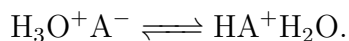
3. 化学计量点（滴定突越范围减小）

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{\frac{K_a}{K_w} c_b} \\ \text{pOH} &\approx 5.28 \quad \text{pH} \approx 8.72. \end{aligned}$$

4. 化学计量点后与强酸碱滴定一样

指示剂选择：酚酞

Notation. 强酸滴定弱碱:



指示剂选择：甲基橙、甲基红