第十二章 滴定分析法

(titrimetric analysis)





什么是分析化学?

分析化学是人们获得物质的分析组成、结构和信息的科学,即表征与测量的科学。它的主要任务是鉴定物质的化学组成(元素、离子、基团或化合物),测定各组分的含量以及表征物质的化学结构。这就是定性分析、定量分析和结构分析所研究的内容。

分析化学是一门信息科学(Information science)

- 鉴定物质的化学组成——定性分析
- 测量各组分的含量——定量分析
- 表征物质的化学结构、构象、形态、能态——结构分析、构象分析,形态分析、能态分析
- 表征物质组成、含量、结构等的动力学特征——动态分析
- 表征物质组成、含量、结构等的空间分布 例如:茶叶中有哪些微量元素?茶叶中咖啡因 的含量?咖啡因的化学结构?微量元素的形态?化 学成分的空间分布?在不同的生长阶段,茶叶中的 营养成分的变化?

分析化学的任务

吸取当代科学技术的最新成就(包括化学、物理、数学、电子学、生物学、计算机科学等),利用物质的一切可以利用的性质(化学、物理、物理化学、生物等性质),研究新的检测原理,开发新的仪器设备,*建立表征测量的新方法和新技术*,最大限度地从时间和空间的领域里获取物质的组成、含量和结构信息

分析化学与其它学科的关系密切(In-between science), 又被称为分析科学(Analytical science)



分析化学的作用

- •对工、农业生产的作用
- 在科学研究中的作用
- 在生物学、医学和药学中的作用(药品鉴定、新药研制、药物分析、临床检验)

分析化学是科学研究的眼睛

化学分析法(Chemical analysis):

- (1) 以物质的化学反应为基础
- (2) 以传统的测量仪器为手段(分析天平与滴定管)
 - (3) 适用于常量组分分析

仪器分析(Instrumental analysis):

- (1) 以物质的物理和物理化学性质为基础
- (2) 以特殊的仪器设备为手段(光学、电子学仪器)
 - (3) 适用于微量、痕量组分分析



滴定分析.

酸碱滴定 沉淀滴定 氧化还原滴定 配位滴定

光学分析法—可见光吸光光度法

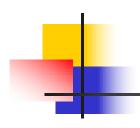
化学分析

重量分析

其他分析方法

定量 分析

> 电化学分析法 色谱分析法



第一节 滴定分析概述

- 一、滴定分析的术语和特点
 - (一) 术语
 - 1. 滴定分析法:

将一种已知准确浓度的试剂溶液由滴定管滴加到分析组分溶液中,直到反应定量完成为止。根据所加试剂溶液的浓度和消耗的体积,计算分析组分含量的一类分析方法。



2. 标准溶液(滴定剂): 已知准确浓度的溶液 (standard solution)

3. 试样: 被分析的物质

4. 滴定: 用滴定管把标准溶液逐滴加到分析组分的 titration 溶液中,直到滴入的标准溶液和分析组分反 应完全,并从滴定管读取消耗溶液体积数的 全部操作过程。

5. 化学计量点(stoichiometric point, SP): (计量点, 理论终点)

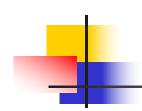
标准溶液与分析组分按反应式所表示的化学计量关系恰好反应完全即达化学计量点。

6. 滴定终点(end point of titrition, EP):

指示剂颜色变化时即停止滴定,此时称为滴定终点。

7. 滴定误差(titration error)或终点误差:

滴定终点与化学计量点不完全吻合造成的分析误差。

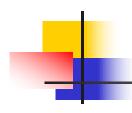


(二)滴定分析的特点:

1. 用于测定常量组分。

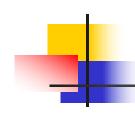
即分析组分含量一般 > 1% 或试样质量 > 0.1g、体积 > 10 mL。

2. 方法简便,快速,有足够的准确度。 (常量分析相对误差不超过±0.2%)。



二、滴定分析法对化学反应的要求

- 1. 反应必须定量完成;
- 2. 反应必须迅速完成;
- 3. 无副反应或能消除副反应;
- 4. 有简便可靠的确定滴定终点的方法。



三、滴定方式

1. 直接滴定法: 用标准溶液直接滴定被测物质的方法。

例如: NaOH滴定HCl

 $\mathbf{OH}^{-} + \mathbf{H}^{+} = \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$

直接滴定法对化学反应的要求

- ① 反应定量,按照确定的化学反应方程式进行
- ② 反应完全, 计量点时反应的完全度≥99.9%
- ③反应速度快
- ④ 有适当的方法确定滴定终点



2. 返滴定法:

用盐酸滴定碳酸钙



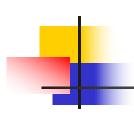
$$CaCO_3(s) + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

反应速度慢,不能进行直接滴定 可采用返滴定法

- ① 在CaCO3中加入准确计量的过量的HCl
- ② 反应完毕后,用NaOH标准溶液滴定剩余的HCl

CaCO3实际消耗的HCl的量:

$$c_{HCl}V_{HCl}-c_{NaOH}V_{NaOH}$$



3. 置换滴定法:

 用硫代硫酸钠滴定重铬酸钾(标定Na₂S₂O₃)

S₂O₃²-被Cr₂O₇²-氧化的产物有多种,反应不能 ·按照确定的反应式进行,故不能进行直接滴定 可采用置换滴定法

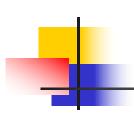
① 在 $K_2Cr_2O_7$ 中加入过量的KI,生成与 $K_2Cr_2O_7$ 计量相当的 I_2

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

② 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定生成的 I_2

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

③ 计量关系: $K_2Cr_2O_7 \Rightarrow 3I_2 \Rightarrow 6Na_2S_2O_3$



4. 间接滴定法:

不能直接与标准溶液反应的物质,可通过另外的化学反应,以间接形式滴定。

$$\mathbf{Ca^{2+}} + \mathbf{C_2O_4^{2-}} == \mathbf{CaC_2O_4} \downarrow + \mathbf{H_2SO_4} \longrightarrow \mathbf{H_2C_2O_4}$$

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^2 + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

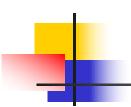
欲用高锰酸钾法测定溶液中Ca²⁺浓度 Ca²⁺不能被KMnO₄氧化,不能进行直接滴定 可采用间接滴定法

- ① 在溶液中加入过量的 $Na_2C_2O_4$ $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4$ (白)
- ② 过滤洗涤后用 H_2SO_4 溶解 CaC_2O_4 $CaC_2O_4 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2C_2O_4$
- ③用 $KMnO_4$ 滴定生成的 $H_2C_2O_4$

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

④ 计量关系: $2KMnO_4 \Rightarrow 5H_2C_2O_4 \Rightarrow 5CaC_2O_4$

$$\Rightarrow$$
 5Ca²⁺

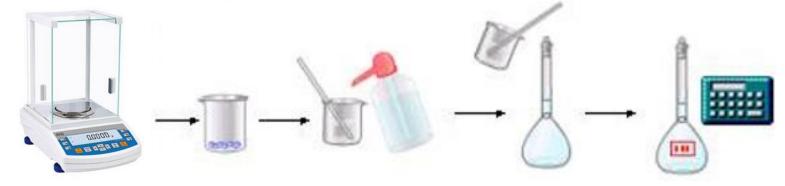


四、标准溶液的配制方法

(一)标准溶液的配制 {直接配制法间接配制法

1. 直接法:

1)配制方法:分析天平准确称取一定量试剂,溶解后定量转移至容量瓶中,加水稀释至标线。



2) 基准物质: 能用来直接配制标准溶液的试剂



3) 基准物质的必备条件:

- A. 组成与化学式完全符合(结晶水);
- B. 纯度高(含99.9%以上);
- C. 性质稳定,不易吸收空气中的 H_2O , CO_2 等,不易被空气氧化;
- D. 摩尔质量大。—可减少称量误差。



常用的基准物质

酸碱滴定: Na₂B₄O₇·10H₂O(硼砂), Na₂CO₃,

KHP(邻苯二甲酸氢钾), $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$

配位滴定: Zn, CaCO₃

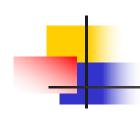
氧化还原滴定: K₂Cr₂O₇, NaC₂O₄, H₂C₂O₄·2H₂O

沉淀滴定: NaCl



例如,欲配制 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液。准确称取1.5230 g基准物质 $K_2Cr_2O_7$,溶于水后全部转移至250 mL容量瓶中,定容摇匀

$$\begin{split} c_{K_2Cr_2O_7} &= \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} \cdot \frac{1000}{V} \\ &= \frac{1.5230}{294.2} \cdot \frac{1000}{250.0} = 0.02071 \text{ (mol/L)} \end{split}$$



2. 间接法 (标定法) 非基准物质

方法: 先粗配, 配成所需近似浓度, 然后再通过滴定基准物质测定其准确浓度。

标定:确定标准溶液准确浓度的操作。

标定溶液准确浓度的方法:

(1) 用基准物质标定

常用的基准物质	标定的标准溶液	指示剂
Na_2CO_3 ; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	HCl、H ₂ SO ₄	甲基橙
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $KHC_8H_4O_4$	NaOH、KOH	酉分酉太
$Na_2C_2O_4$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	KMnO ₄	KMnO ₄
$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	淀粉
CaCO ₃ ; MgSO ₄ ·7H ₂ O	EDTA	铬黑T
NaC1	AgNO ₃	K ₂ CrO ₄

2. 与标准溶液比较(比较标定或比较)

如HCI的标定:

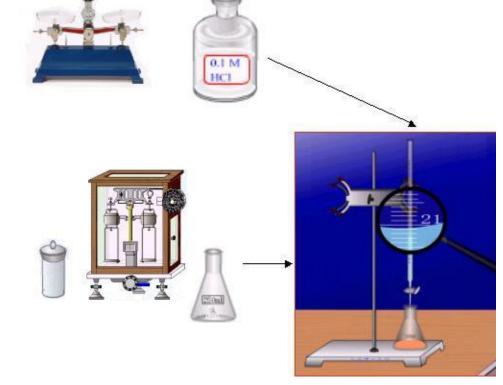
1. 基准物质: Na₂B₄O₇•10H₂O

$$\mathbf{c_{HCl}} = \frac{2m(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)}{M(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)V(HCl)}$$



$$\mathbf{c}_{\text{NaOH}} \times \mathbf{V}_{\text{NaOH}} =$$
 $\mathbf{c}_{\text{HCl}} \times \mathbf{V}_{\text{HCl}}$

$$\mathbf{c_{HCl}} = \frac{c_{NaOHl} \times V_{NaOHl}}{V_{HCl}}$$



例如,欲配制NaOH标准溶液。能否用直接法?

只能用标定法。先粗配0.1 mol/L NaOH。准确称取基准物质 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 于锥形瓶中,溶解后用NaOH滴定至终点

$$2OH^{-} + H_{2}C_{2}O_{4} = C_{2}O_{4}^{2-} + 2H_{2}O$$

$$\frac{(cV)_{NaOH}}{1000}: \frac{m_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}}{M_{H_2C_2O_4\cdot 2H_2O}} = 2:1$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{2000}{V_{\text{NaOH}}}$$



五、滴定分析的有关计算:

1. 计算依据:

各反应物的物质的量之比等于已配平的反应式中化学计量数之比。

如:滴定反应 aA + bB = dY + eZ

A—标准溶液; B—被测组分;

计量点时:

$$n(A) : n(B) = a : b$$
 $\frac{1}{a} n(A) = \frac{1}{b} n(B)$ (1)

计量点时发生反应的A物质的物质的量除以A的化学计量数等于B物质的物质的量除以B的化学计量数

液体:

$$\frac{1}{a}\mathbf{c}(\mathbf{A})\mathbf{V}(\mathbf{A}) = \frac{1}{b}\mathbf{c}(\mathbf{B})\mathbf{V}(\mathbf{B}) \qquad \forall = (\mathbf{L}\mathbf{\mathbf{y}}\mathbf{m}\mathbf{L}) \qquad (2)$$

被测物为固体时:

$$\frac{1}{a} \mathbf{c}(\mathbf{A}) \mathbf{V}_{\mathbf{L}} (\mathbf{A}) = \frac{1}{b} \frac{m_B}{M_B}$$
 (V=L)

2. 滴定分析计算实例:



例1: 用移液管取NaOH液25.00 mL于三角瓶中,用 $0.1004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl标准溶液滴至终点,消耗 HCl溶液22.50 mL。求NaOH的浓度 c_{NaOH} ?

解: NaOH+HCl=NaCl+H₂O

$$n_{NaOH} = n_{HCl}$$

$$c_{NaOH} \times V_{NaOH} = c_{HCl} \times V_{HCl}$$

$$\mathbf{c_{NaOH}} = \frac{0.1004 \times 22.50}{25.00} = \mathbf{0.09036 \ mol \cdot L^{-1}}$$

例2. 标定浓度约0.10 $mol \cdot L^{-1}NaOH$ 标准溶液时,欲使每次滴定消耗NaOH的体积为20~25 mL,试计算所需基准物草酸的质量范围。 $M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126.07$

解: $H_2C_2O_4+2NaOH=Na_2C_2O_4+2H_2O$

$$\mathbf{n}_{(H_2C_2O_4)} = \frac{1}{2}\mathbf{n}_{(NaOH)}$$
 没称草酸m克, $\frac{m}{126.07} = \frac{1}{2}\mathbf{c}_{NaOH} \times \mathbf{V}_{NaOH}$ $\mathbf{V}_{NaOH} = \mathbf{20} \text{ mL时}$, $\mathbf{m}_1 = \frac{1}{2} \times \mathbf{0.10} \times \frac{20}{1000} \times \mathbf{126.07}$ $= \mathbf{0.12607} \approx \mathbf{0.13}$ 克 $\mathbf{V}_{NaOH} = \mathbf{25} \text{ mL时}$, $\mathbf{m}_2 = \begin{array}{c} \frac{1}{2} \times \mathbf{0.10} \times \frac{25}{1000} \times \mathbf{126.07} \\ = \mathbf{0.15759} \approx \mathbf{0.16}$ 克

例3: 称取分析纯 $Na_2CO_31.3350$ 克,配成250.0 mL溶液,吸取了25.00 mL此溶液与24.50 mL HCl溶液完全反应。求此HCl溶液的准确浓度。 $[M(Na_2CO_3)=106.0g \cdot mol^{-1}]$

解: Na₂CO₃+2HCl=2NaCl+CO₂↑+H₂O

$$\mathbf{n}(\mathbf{Na_2CO_3}) = \frac{1}{2} \, \mathbf{n_{HCl}}$$

$$\frac{\frac{1.3350}{250.0} \times 25.00}{106.0} = \frac{1}{2} \mathbf{c}_{HCl} \times \frac{24.50}{1000}$$

$$c_{HCl} = \frac{1.3350 \times 200}{106.0 \times 24.50} = 0.1028 \text{mol} \cdot L^{-1}$$

2) 有关物质含量的计算:

例4: 称取0.4122克乙酰水杨酸($HC_9H_7O_4$)样品加 20 mL乙醇溶后,加2滴酚酞指示剂,在低温下用 $0.1032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液进行滴定。滴至终点时,消耗 $21.08 \text{ mLNaOH标准溶液。计算该样品中乙酰水杨酸的质量分数(<math>\omega$)。

解: HC₉H₇O₄+NaOH=NaC₉H₇O₄+H₂O

 $n_{HC9H7O4} = n_{NaOH}$ $M_{乙酰水杨酸} = 180.16$

 $m/M_{$ 乙酰水杨酸 $}=c_{NaOH}V_{NaOH}$

$$\omega = m/m_{\text{#B}} = \frac{0.1032 \times \frac{21.08}{1000} \times 180.16}{0.4122} = 0.9508 = 95.08\%$$

第二节 酸碱滴定法

- - 一、酸碱指示剂(acid-base indicator)
 - (一) 酸碱指示剂的变色原理
 - 1. 定义:

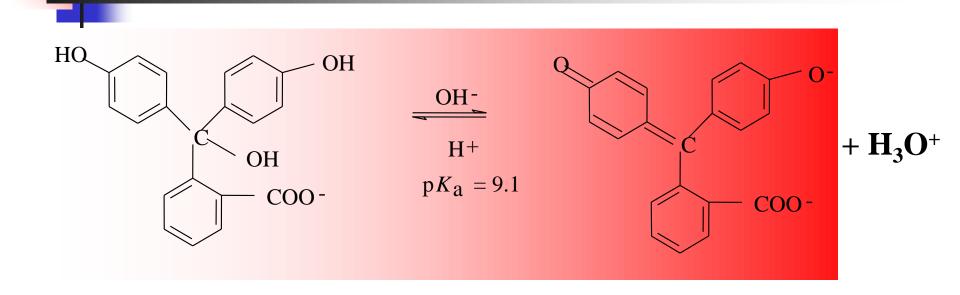
在酸碱滴定中外加的能随溶液pH的变化而改变颜色从而指示滴定终点的试剂。

通常是有机弱酸(酚酞、石蕊)或有机弱碱(甲基橙),其共轭酸与共轭碱具有不同结构,表现出明显不同的颜色。

2. 结构特征:

甲基橙 (MO, 二色指示剂)





酸式HIn,无色 羟式 碱式In-,红色 醌式

3. 酸碱指示剂的变色原理:

以酚酞为例:用HIn表示共轭酸,In--共轭碱

平衡时:
$$K_{\rm HIn}^{\theta} = \frac{\{c_{\rm eq}(H_30^+)\} \{c_{\rm eq}(In^-)\}}{\{c_{\rm eq}(HIn)\}}$$
$$\{c_{\rm eq}(H_30^+)\} = K_{\rm HIn}^{\theta} \frac{\{c_{\rm eq}(HIn)\}}{\{c_{\rm eq}(In^-)\}}$$
$$pH = pK_{HIn}^{\theta} + 1g\frac{c_{\rm eq}(In^-)}{c_{\rm eq}(HIn)}$$

讨论: 指示剂定,
$$pK^{\theta}_{HIn}$$
定, pH 定,
$$\frac{c_{eq}(In^{-})}{c_{eq}(HIn)}$$
定, 颜色定; pH 变,
$$\frac{c_{eq}(In^{-})}{c_{eq}(HIn)}$$
变,颜色变



$$pH = pK_{HIn}^{\theta} + 1g\frac{c_{eq}(In^{-})}{c_{eq}(HIn^{-})}$$

作用于人眼的颜色由比值[In-]/[HIn]确定 比值[In-]/[HIn] 由[H+]确定

溶液pH的变化引起比值[In-]/[HIn]的变化,从而引起溶液颜色的改变

可由指示剂溶液颜色的变化来判断pH值,指示滴定终点

(二)酸碱指示剂的变色点和变色范围

1. 理论变色点:

$$[In^-]/[HIn] > 10$$
 或pH > pK_{In} + 1 \rightarrow 只显出碱式色

 $[In^-]/[HIn] < 1/10 (0.1)$ 或 $pH < pK_{In} - 1 \rightarrow 只显出酸式色$

$$0.1 < \frac{[In^-]}{[HIn]} < 10$$

或pK_{In} – 1 < pH < pK_{In} + 1 酸式色向碱式色过渡,变色 酸碱 混合色

2. 理论变色范围:

$$(1)$$
当 $\frac{c_{eq}(In^{-})}{c_{eq}(HIn)} \ge 10$,即 $pH \ge pK_{HIn}^{\theta} + 1$,碱色;

$$(2)$$
当 $\frac{c_{eq}(In^{-})}{c_{eq}(HIn)} \le \frac{1}{10}$,即 $pH \le pK_{HIn}^{\theta}$ -1,酸色;

当pH从p K^{θ}_{HIn} -1~p K^{θ}_{HIn} +1时,由酸色—碱色

$$pH = pK^{\theta}_{HIn} \pm 1$$
称为理论变色范围

3. 实际变色范围

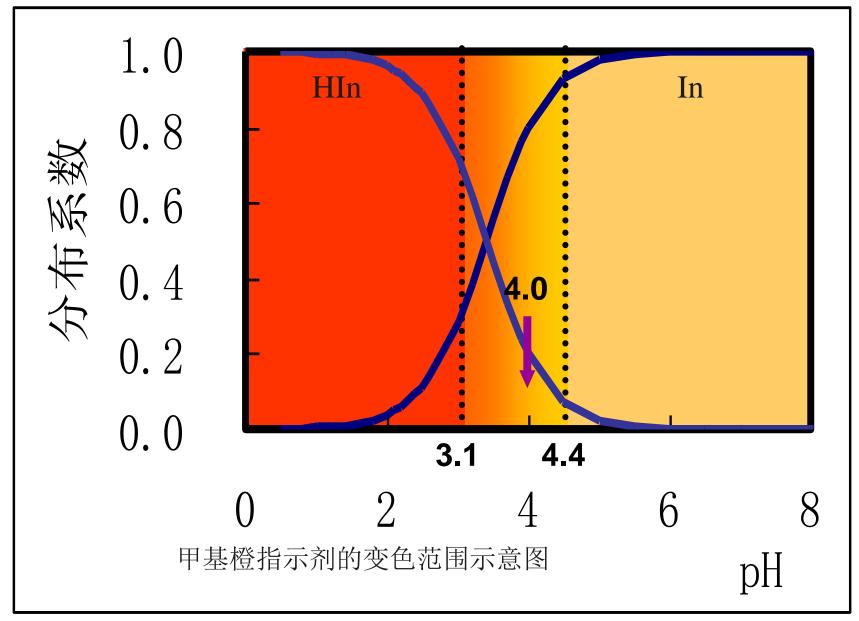
指示剂 pKθHIn 理论变色范围 实际变色范围 甲基橙 3.7 pH=2.7~4.7 pH=3.1~4.4 酚酞 9.1 pH=8.1~10.1 pH=8.0~9.6



	实际变色点(pH)	酸式色	碱式色
MO	4.0	红色	黄色
PP	9.0	无色	红色

实际变色范围宽度小于2.0个pH单位,通常为1.6-1.8个pH单位;

因人眼对不同颜色的敏感程度不同,实际变色域与理论 变色域不完全一致。P323 表12-1



甲基橙 实际变色范围: pH 3.1 - 4.4 实际变色点: pH 4.0



一些指示剂的实际变色范围





二、滴定曲线和指示剂的选择

滴定曲线:以滴定过程中所加入酸或碱标液的量 为横坐标,以所得混合溶液的pH为纵 坐标,所绘制的关系曲线。pH-V曲线

(一) 强酸与强碱的滴定

滴定反应: $H^+ + OH^- = H_2O$

1. 滴定曲线

0.1000 mol·L-1 NaOH溶液

20.00 mL 0.1000 mol·L-1 HCl溶液



1)滴定前: (HCI体系)

$$[H^{+}] = c_{HCl}^{-} = 0.1000 \text{ mol } \bullet L^{-1}$$

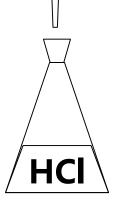
 $pH = 1.00$

2)滴定开始至计量点前:

溶液的[H+]由剩余HCl的量决定

滴入NaOH 19.98 mL, 剩余HCl 0.02 mL

$$[H^+] = \frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 19.98} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$pH = 4.30$$



3) 计量点时: 加入NaOH 20.00 mL, 生成NaCl、 (H₂O体系) H₂O, 溶液pH值由H₂O的解离决定。

$$[H^{+}] = [OH^{-}] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
 $pH = 7.00$



4) 计量点后: pH取决于过量NaOH的量 (NaOH体系)

滴入NaOH 20.02 mL时:

[OH⁻]=
$$\frac{0.02 \times 0.1000}{20.00 + 20.02}$$
 =5×10⁻⁵ mol•L⁻¹

$$pOH = 4.30 pH = 9.70$$

同法,逐一计算出滴定过程不同阶段的溶液pH,计算结果列表

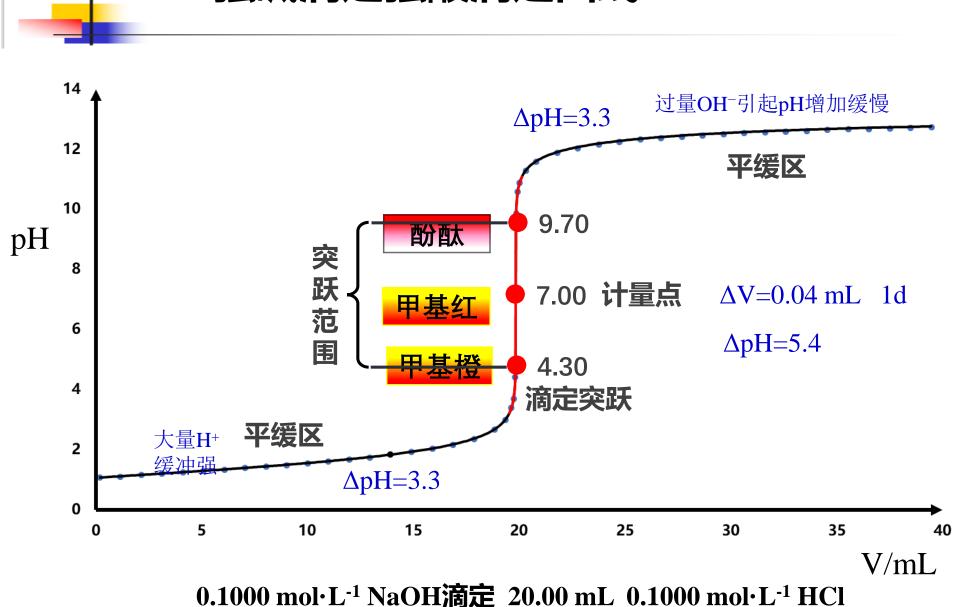
_

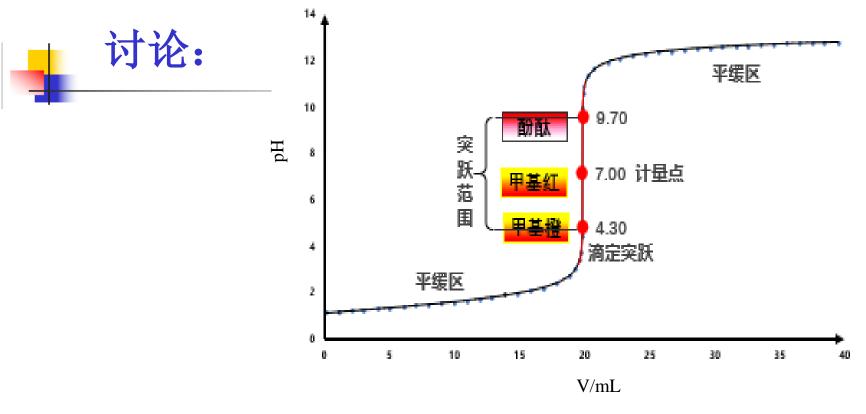
滴定数据

				1	
$V_{ m NaOH}$ / mL	溶液pH	$V_{ m NaOH}$ / mL	溶液pH	$V_{ m NaOH}$ / mL	溶液pH
0.00	1.00	19.50	2.90	22.00	11.68
2.00	1.09	19.80	3.30	24.00	11.96
4.00	1.18	19.90	3.60	26.00	12.12
6.00	1.27	19.98	4.30	28.00	12.22
8.00	1.37	20.00	7.00	30.00	12.30
10.00	1.48	20.02	9.70	32.00	12.36
12.00	1.60	20.10	10.40	34.00	12.41
14.00	1.75	20.20	10.70	36.00	12.46
16.00	1.95	20.30	10.87	38.00	12.49
18.00	2.28	20.50	11.09	40.00	12.52

以NaOH加入量为横坐标,溶液pH为纵坐标作图得强碱、强酸滴定曲线.

强碱滴定强酸滴定曲线



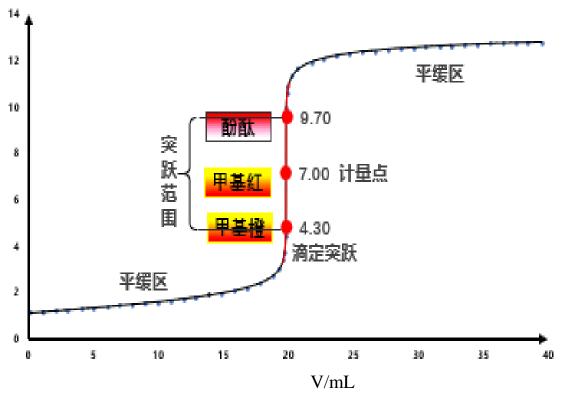


(1) 滴定过程中pH变化规律:

渐变 → 突变 → 渐变 pH 1.00~4.30 4.30~9.70 9.70~13.00 Δ pH 3.30 5.40 3.30 讨论:

(2) 滴定突跃:

pH的急剧改变(计量点前后±0.02mL)。

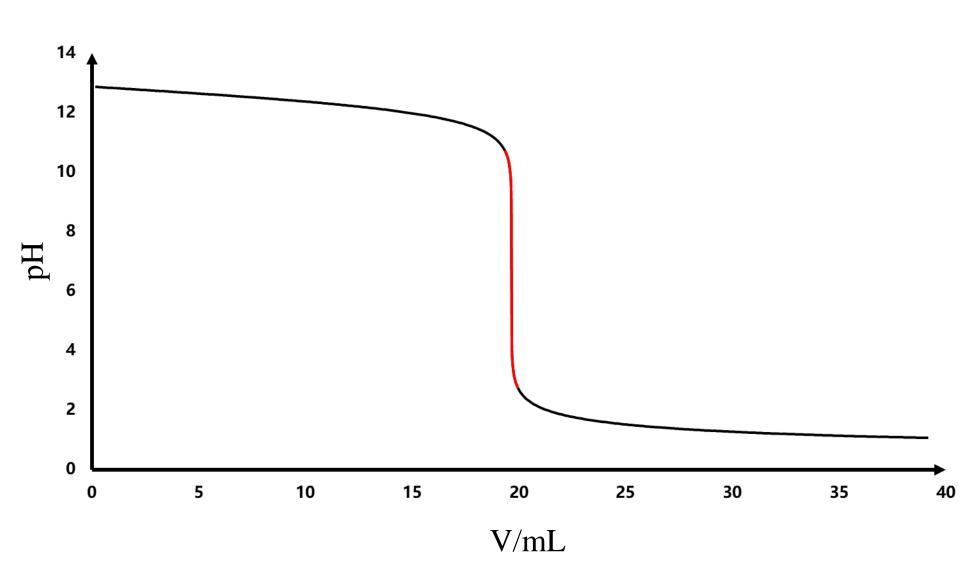


(3) 滴定突跃范围(突跃范围): 突跃所在的pH范围。 pH: 4.30~9.70 共5.4个pH单位

用0.1000mol·L⁻¹HCl滴0.1000mol·L ⁻¹NaOH, 形状相同,位置相反。

 $pH: 9.70 \sim 4.30$

强酸滴定强碱滴定曲线



2. 指示剂的选择

选择指示剂的原则: 指示剂的变色范围全部或部 分在突跃范围内

可使滴定的终点误差在±0.1%之内

如强碱滴定强酸的突跃为pH = 4.3 ~ 9.7

可选: 甲基橙 (3.1~4.4) 酚酞 (8.0~9.6)

注意: 甲基红(4.4~6.2)

一般人眼观察时,颜色从浅到深易觉察。

NaOH滴HCl (4.30~9.70) 酚酞 无色→浅红

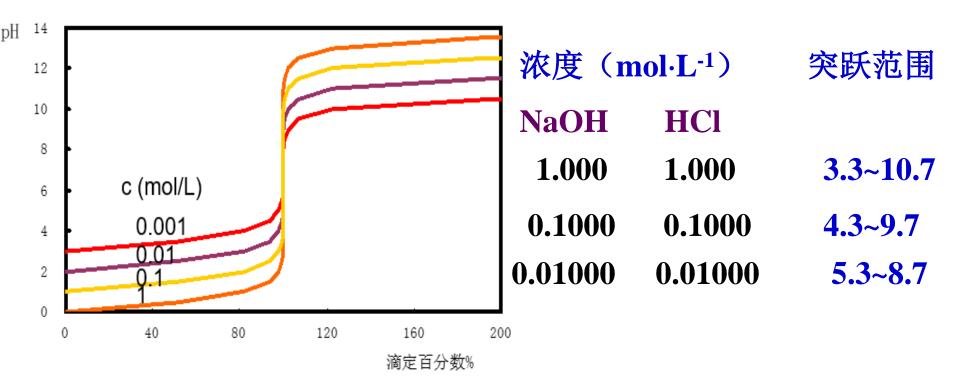
HCl滴NaOH (9.70~4.30) 甲基橙 黄→橙

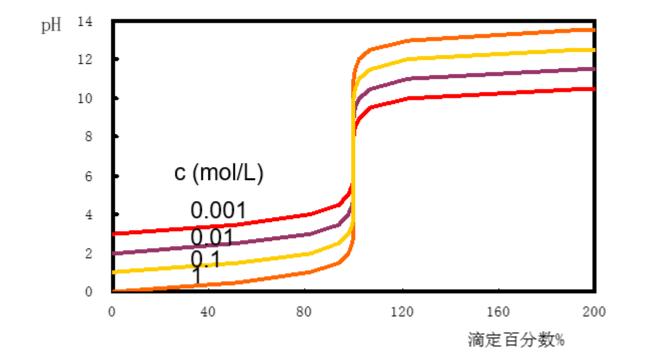
甲基红

3.突跃范围与酸碱浓度的关系

影响滴定突跃大小的因素: 滴定剂与被滴定液的浓度 浓度越大,突跃范围的宽度越大

同浓度的NaOH滴定HCl的滴定曲线

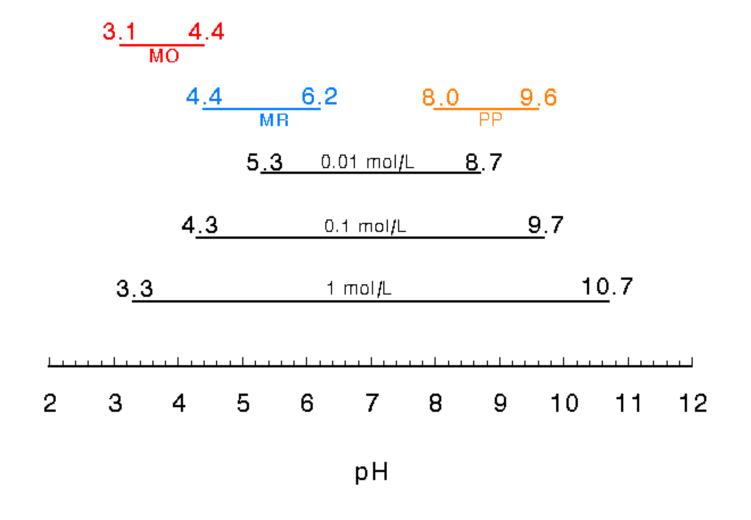




c个 突跃范围个 可选用的指示剂越多 $c < 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$ 时,没有明显的突跃范围,不能准确滴定。

c太大时标准溶液不足或过量半滴造成的误差大。适宜的浓度范围: $0.1 \sim 0.5 \text{ mol·L}^{-1}$

同浓度的NaOH滴定HCI的突跃范围及指示剂变色范围



(二)一元弱酸(碱)的滴定

一元弱酸: 如用NaOH滴定甲酸,乙酸等弱酸

基本反应:
$$HA+OH^-==A^-+H_2O$$

1. 滴定曲线: 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH溶液

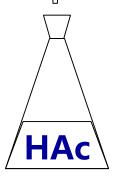
20.00 mL 0.1000 mol·L-1 HAc溶液

pH = 2.87

1)滴定前:

溶液的pH取决于HAc($K_a^{\theta}=1.8\times10^{-5}$)浓度

$$[H^{+}] = \sqrt{K_a^{\theta} c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000}$$
$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \qquad pH = 2.8$$



2) 滴定开始至计量点前:

$$HAc + NaOH = NaAc + H_2O$$

剩余的HAc和生成的NaAc组成缓冲溶液:

$$\mathbf{pH} = \mathbf{pK_a} + \mathbf{lg} \frac{c_{eq}(Ac^{-})}{c_{eq}(HAc)} = 4.74 + \mathbf{lg} \frac{c_{eq}(Ac^{-})}{c_{eq}(HAc)}$$

如:加入NaOH溶液19.98 mL时

$$\mathbf{pH} = 4.74 + \lg \frac{19.98 \times 0.1000}{0.02 \times 0.1000} = 7.74$$



$$K_{\rm b} = K_{\rm w} / K_{\rm a} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\{\mathbf{c}_{eq}(\mathbf{OH}^{-})\} = \sqrt{K_b \times c_b} = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.0500}$$

$$=5.3 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$
 pH=8.72

4) 计量点后: NaOH体系

溶液的pH取决于过量的NaOH浓度

加入NaOH 20.02 mL 时

[OH⁻]=
$$\frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5 \times 10^{-5} \text{ (mol·L}^{-1}\text{)}$$

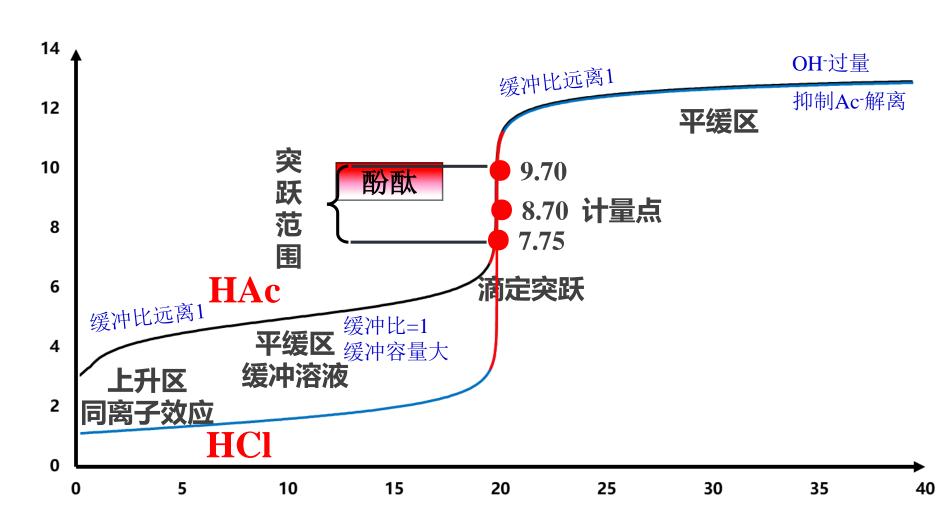
$$pOH=4.30$$
 $pH=9.70$

同法,逐一计算出滴定过程不同阶段的溶液pH,计算结果列表

滴定数据

$rac{V_{ m NaOH}}{ m mL}$	溶液 pH	V _{NaOH} / mL	溶液 pH	V _{NaOH} / mL	溶液 pH	V _{NaOH} / mL	溶液 pH
0.00	2.87	12.00	4.93	20.00	8.72	29.00	12.26
1.00	3.48	13.00	5.02	20.02	9.70	30.00	12.30
2.00	3.80	14.00	5.12	20.20	10.70	31.00	12.33
3.00	4.00	15.00	5.23	20.50	11.09	32.00	12.36
4.00	4.15	16.00	5.36	21.00	11.39	33.00	12.39
5.00	4.28	17.00	5.51	22.00	11.68	34.00	12.41
6.00	4.39	18.00	5.71	23.00	11.84	35.00	12.44
7.00	4.49	19.00	6.03	24.00	11.96	36.00	12.46
8.00	4.58	19.50	6.35	25.00	12.05	37.00	12.47
9.00	4.67	19.80	6.75	26.00	12.12	38.00	12.49
10.00	4.75	19.90	7.05	27.00	12.17	39.00	12.51
11.00	4.84	19.98	7.74	28.00	12.22	40.00	12.52

强碱滴定弱酸滴定曲线

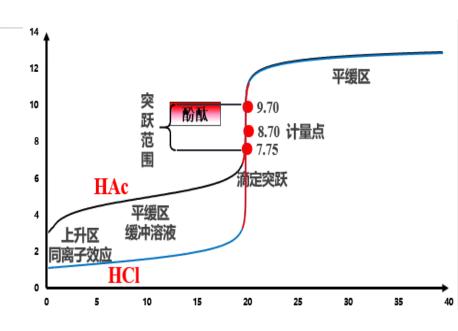


0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 滴定 20.00 mL 0.1000 mol·L⁻¹ HAc

2. 滴定曲线的特点和 指示剂的选择:

与滴定同浓度的HCl相比

共同点: 在计量点附近有一个明显的滴定突跃



不同点:突跃范围小

HCl: pH 4.30 - 9.70, Δ pH = 5.40

HAc: pH 7.74 – 9.70, Δ pH = 1.96

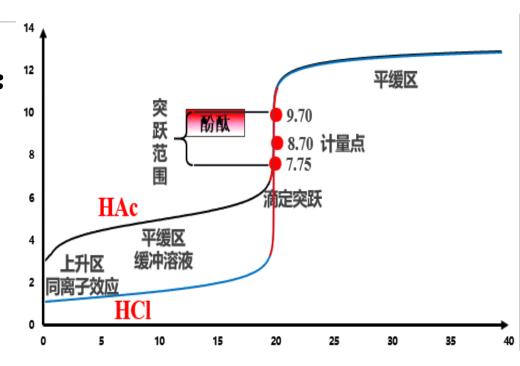
原因:滴定反应的完全程度较差

2. 滴定曲线的特点和 指示剂的选择:

1)滴定曲线pH变化规律: 快—慢—突变—渐变

2) 计量点: pH=8.72

突跃范围: 7.74~9.70



3) 指示剂选择:

酚酞 8.0-9.6 无→粉红

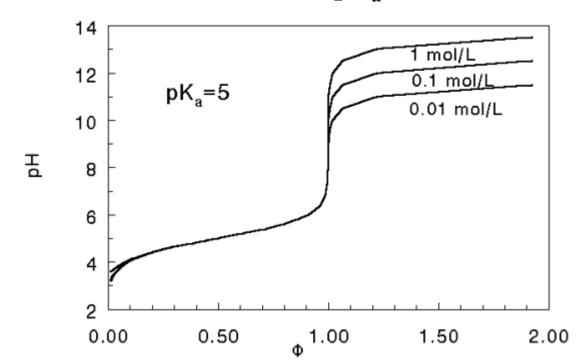
3. 滴定突跃与弱酸强度的关系:



1) 影响突跃范围的因素:

滴定剂与被滴定液的浓度和弱酸的 K_a^{Θ} 浓度越大,突跃范围的宽度越大

NaOH 滴定同浓度p $K_a = 5.0$ 的弱酸



c定 K↓ 突跃范围↓

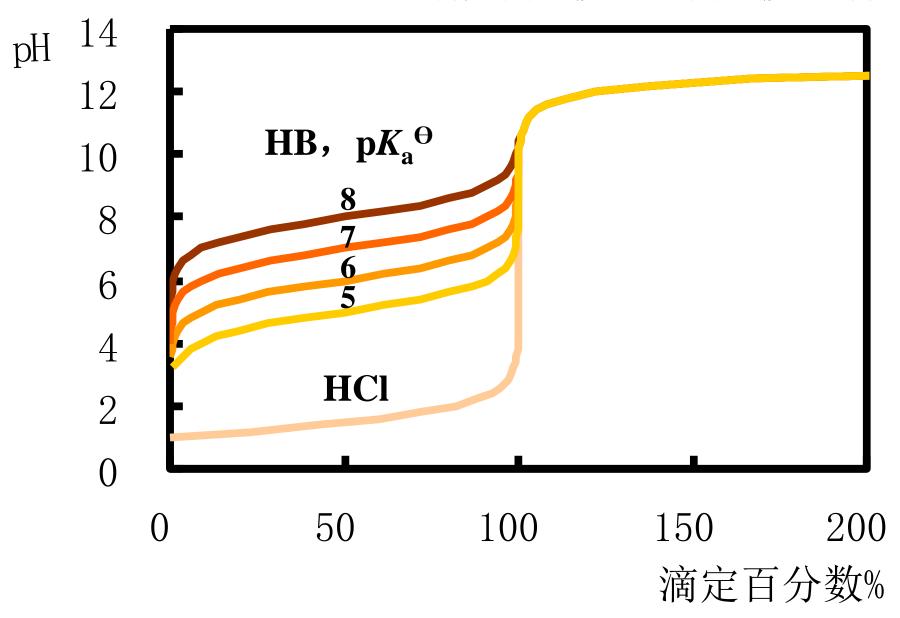


被滴定的弱酸KaO越大,突跃范围的宽度越大

$$\mathbf{K}_{t} = \frac{\mathbf{K}_{a}}{\mathbf{K}_{w}}$$

 $K_{\mathbf{a}}^{\Theta}$ 越大,滴定反应常数 $K_{\mathbf{t}}$ 越大,反应越完全, 突跃范围的宽度越大

0.1000 mol/L NaOH 滴定同浓度、不同强度的酸



2) 直接准确滴定的条件:



实验表明,当滴定突跃太小时,指示剂颜 色变化不明显,无法准确滴定

为什么滴定突跃太小就无法直接准确滴定?原因何在?

在什么条件下才能保证有足够大的滴定突跃, 从而实现直接准确滴定? a. 滴定突跃太小无法准确滴定的原因是由于存在终点观测误差,而不是终点误差

由于人眼辨色能力的局限性,在判断指示剂的颜色时总存在一定程度的不确定性,通常认为不超过±0.2 pH单位

终点观测误差:滴定中由于终点颜色判断的不确定性所造成的误差

即使终点误差为零,指示剂变色点与计量点完全一致,仍然存在终点观测误差

终点观测误差的存在要求有足够大的滴定 突跃,即 $\Delta pH \geq 0.4$,才能使所引起的相对误差 在 $\pm 0.1\%$ 之内

b. 直接准确滴定的条件

c _{sp}	1 mol/L		0.1 mol/L		0.01 mol/L	
$K_{\rm a}$	突跃范围	ΔрН	突跃范围	ΔрН	突跃范围	ΔрН
10-4	7.00 - 11.00	4.00	7.00 - 10.00	3.00	7.00 - 9.00	2.00
10-5	8.00 - 11.00	3.00	8.00 - 10.00	2.00	7.69 - 9.04	1.08
10-6	9.00 - 11.00	2.00	9.00 - 10.04	1.08	8.79 – 9.21	0.42
10-7	9.96 – 11.04	1.08	9.79 – 10.21	0.42	9.43 – 9.57	0.14
10-8	10.79 – 11.21	0.42	10.43 – 10.57	0.14	9.98 - 10.02	0.04
10-9	11.43 – 11.57	0.14	10.98 – 11.02	0.04	10.49 – 10.51	0.02

 $\{c_{sp}\}$:按sp时溶液体积计算,被测物质的浓度

当乘积 $c_{sp}K_a$ 为一定值时,突跃宽度 ΔpH 也为定值若终点判断的不确定性为 $\pm 0.2~pH$ 单位,要求滴定突跃至少有0.4~pH单位的宽度,则必须满足

 $\mathbf{c_{sp}K_a} \geq 10^{-8}$ 强碱直接准确滴定一元弱酸的可行性判据

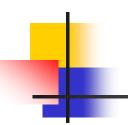
(3) $c_{sp}K_a \ge 10^{-8}$ 这一条件是相对的



允许误差为±0.1%

终点判断的不确定性最大为±0.2 pH单位

- (4) $c_{sp}K_a \ge 10^{-8}$ 仅表明准确滴定的可能性
- (5) $c_{sp}K_a \ge 10^{-8}$ 的条件仅对直接滴定方式而言



(6) 终点观测误差是随机误差

	测量的 不确定性	允许 误差	要求
滴定管 读数误差	±0.02 mL	± 0.1%	V ≥ 20 mL
分析天平 称量误差	±0.2 mg	± 0.1%	m ≥ 0.2 g
终点观测 误差	±0.2 pH	± 0.1%	$c_{sp}K_a \ge 10^{-8}$

而终点误差是系统误差

$\{c_{\rm sp}\} \cdot K_a^0 \ge 10^{-8}$

例. 浓度均为0.1mol·L-1的下列弱酸中,不能用NaOH

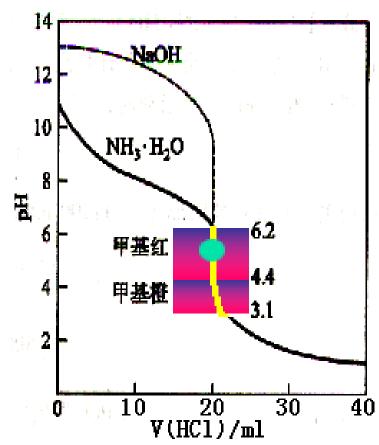
标准溶液准确滴定的是()

一元弱碱的滴定:

如用HCI滴定NH3·H2O,乙胺等弱碱。

滴定条件:
$$\{c_{\rm sp}\} \cdot K^{\theta}_{\rm b} \ge 10^{-8}$$

- 1. 滴定曲线的特点:
 - 1)滴定曲线pH变化规律 快—慢—突变—渐变



2. 指示剂选择:

甲基橙(3.1-4.4)或甲基红(4.4~6.2)。 黄~橙

(三)多元酸的滴定

- 1. 可被准确滴定的条件: $\{c_{\rm spi}\}K^{\theta}_{\rm ai}$ ≥ 10-8
- 2. 分步滴定条件: $K_{ai}^{\theta}/K_{a(i+1)}^{\theta} \ge 10^5$
- 3. 指示剂的选择:多元酸碱滴定时只计算sp的pH,选择在sp附近颜色变化的指示剂。
 - 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 滴定 0.1000 mol·L⁻¹ H₃PO₄:

$$K^{\theta}_{a1} = 6.7 \times 10^{-3}$$
 $K^{\theta}_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ $K^{\theta}_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$ $\{c_{\rm sp1}\} \cdot K^{\theta}_{a1} > 10^{-8}$ $K^{\theta}_{a1} / K^{\theta}_{a2} = 1.1 \times 10^{5}$ $\{c_{\rm sp2}\} \cdot K^{\theta}_{a2} = 0.21 \times 10^{-8}$ $K^{\theta}_{2} / K^{\theta}_{3} = 1.4 \times 10^{5}$ $\{c_{\rm sp3}\} \cdot K^{\theta}_{a3} < 10^{-8}$

一级解离和二级解离的 H_3O^+ 可被分步准确滴定,三级解离的 H_3O^+ 不能直接准确滴定。

第一化学计量点 产物NaH₂PO₄

$$H_3PO_4+OH-\longrightarrow H_2PO_4-H_2O$$

近似式:

$$c_{eq}(H^{+}) = \sqrt{\frac{c(H_{2}PO_{4}^{-}) \times K_{a1}^{\theta}(H_{3}PO_{4}) \times K_{a2}^{\theta}(H_{3}PO_{4})}{\{c(H_{2}PO_{4}^{-})\} + K_{a1}^{\theta}(H_{3}PO_{4})}}$$

$$\{c_{eq}(H^+)\}=1.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
 pH=4.72

最简式:
$$\mathbf{c}_{eq}(\mathbf{H}^{+}) = \sqrt{K_{a1}^{\theta}(H_{3}PO_{4}) \times K_{a2}^{\theta}(H_{3}PO_{4})}$$
 pH=4.68

指示剂: 甲基红 终点颜色: 黄色(4.4~6.2)

第二化学计量点 产物Na₂HPO₄

$$H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

近似式:

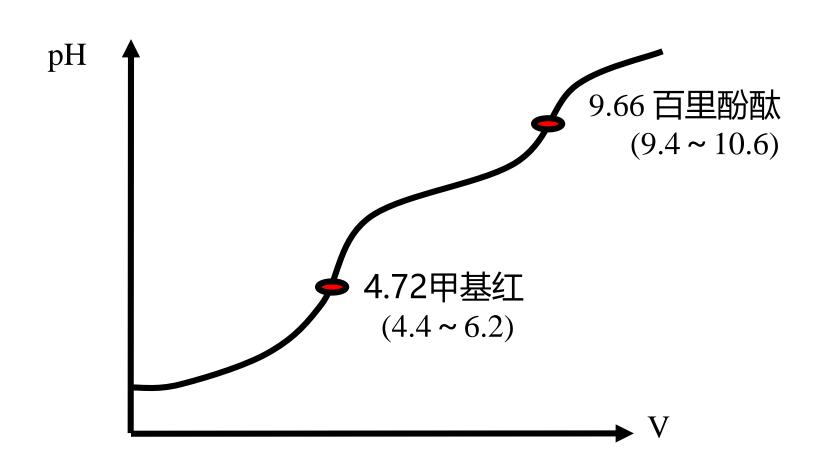
$$c_{eq}(H^{+}) = \sqrt{\frac{K_{a2}^{\theta}(H_{3}PO_{4})[c(HPO_{4}^{2-}) \times K_{a3}^{\theta}(H_{3}PO_{4}) + K_{w}^{\theta}]}{\{c(H_{2}PO_{4}^{-})\}}}$$

$$\{c_{eq}(H^+)\}=2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
 pH=9.66

最简式:
$$\mathbf{c}_{eq}(\mathbf{H}^{+}) = \sqrt{K_{a2}^{\theta}(H_{3}PO_{4})} \times K_{a3}^{\theta}(H_{3}PO_{4})$$
 pH=9.76

指示剂: 百里酚酞 终点颜色: 蓝色 9.4~10.6

强碱滴定多元酸(H₃PO₄)的滴定曲线



特点:



- (1) 有3个计量点但只有2个滴定突跃 sp3突跃极小, 根本无法准确滴定
- (2) sp1和sp2的突跃范围也很小

sp1: pH 4.62 - 4.76, Δ pH = 0.14

sp2: pH 9.54 – 9.79, Δ pH = 0.25

ΔpH均小于0.4 pH单位

对多元酸滴定,该特点具有普遍性

根本原因在于多元酸的相邻的 K_a ^{Θ}值比较接近,各级解离互相影响

根据实际情况,通常均放宽允许误差。由±0.1% 放宽到±1% (四)多元碱的滴定 Na2CO3、Na3PO4

1. 可被准确滴定的条件: $\{c_{\rm spi}\}K^{\rm e}_{\rm bi} \geq 10^{-8}$

2. 分步滴定条件: $K_{bi}^{\theta}/K_{b(i+1)}^{\Theta} \ge 10^5$

例: 0.1000 mol·L⁻¹ HCl 滴定 0.1000 mol·L⁻¹ Na₂CO₃

反应: $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

$$K_{\rm b1}^{\Theta} = K_{\rm w}/K_{\rm a2}^{\Theta} = 1.00 \times 10^{-14} / 4.68 \times 10^{-11} = 2.2 \times 10^{-4}$$
 { $c_{\rm sp1}$ } • $K_{\rm b1}^{\Theta} > 10^{-8}$ 可滴定

 $NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$

$$K_{\rm b2}{}^{\rm \Theta} = K_{\rm w}/K_{\rm a1}{}^{\rm \Theta} = 1.00 \times 10^{-14}/4.47 \times 10^{-7} = 2.4 \times 10^{-8}$$

$$\{c_{\rm sp2}\}$$
 • $K_{\rm b2}^{\Theta} = 0.08 \times 10^{-8}$ 略小可滴

 $K^{\Theta}_{b1}/K^{\Theta}_{b2}\approx 10^4$ 可分步滴定,但滴定突跃不太明显,准确度不高。

第一步: Na₂CO₃+HCl=NaHCO₃+NaCl

第一计量点时产物为 $\mathbf{HCO_3}^ c_{eq}(\mathbf{H}^+) = \sqrt{K_{a1}^{\theta}(H_2CO_3) \times K_{a2}^{\theta}(H_2CO_3)}$

$$pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2}) = 8.34$$

指示剂: 酚酞 (8.0~9.6)

第二步:

 $NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$

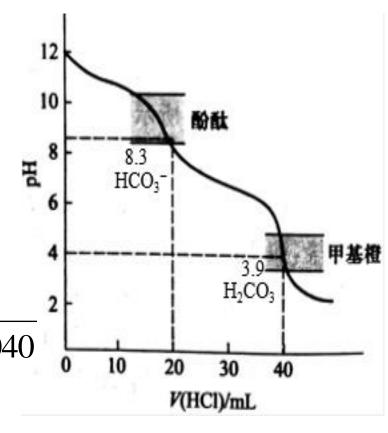
第二计量点时产物为H₂CO₃

$$\mathbf{c}_{eq}(\mathbf{H}^{+}) = \sqrt{Ka_1 \times c} = \sqrt{4.47 \times 10^{-7} \times 0.040}$$

=1.34 × 10⁻⁴ pH=3.87

指示剂: 甲基橙 (3.1~4.4)

近终点时应搅动或加热,加速H2CO3分解和CO2逸出。



- 三、酸碱标准溶液的配制和标定
 - (一)酸标准溶液
 - 1. 配制: ---间接法 酸标准溶液常用试剂: HCl, H,SO4
 - 2. 标定:

基准物质: Na₂CO₃ 和Na₂B₄O₇•10H₂O

硼砂

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2HCl = 4H_3BO_3 + 2NaCl + 5H_2O$$

计量点: pH=5.1

指示剂: 甲基红或甲基橙(黄~橙)

计量点时: $\mathbf{n}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{37}\cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\mathbf{n}_{\text{HCl}}$

$$\frac{m(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)}{M(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)} = \frac{1}{2}\mathbf{c_{HCl}V_{HCl}}$$

$$\mathbf{c_{HCl}} = \frac{2m(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)}{M(Na_2B_4O_7^{\cdot}10H_2O)V(HCl)}$$

- (二) 碱标准溶液
 - 1. 配制: ---间接法

碱标准溶液常用试剂: NaOH, KOH。常用NaOH

- 2. 标定:
- 1) 基准物质: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和邻苯二甲酸氢钾
- 2) 标定反应: H₂C₂O₄ 2H₂O

 $\mathbf{H_2C_2O_4} + 2\mathbf{NaOH} = \mathbf{Na_2C_2O_4} + 2\mathbf{H_2O}$

 $K_{a1}^{\Theta} = 5.90 \times 10^{-2}$ $K_{a2}^{\Theta} = 6.46 \times 10^{-5}$

当其浓度约为0.1 mol·L·1时, $K_a \times c > 10^{-8}$

 $K_{\rm a1}^{\Theta}/K_{\rm a2}^{\Theta}<10^4$ 不能分别滴定。按二元酸一次被滴定。

计量点: pH=8.4 指示剂: 酚酞(8.0~9.6)

四、酸碱滴定法的应用

例:取食醋25.00 mL稀释至250.0 mL,移稀释液25.00 mL,用0.1000 mol \bullet L-1 NaOH标准溶液滴定到终点,恰好用去NaOH溶液15.75 mL。求食醋中HAc的质量浓度($\rho = g \bullet$ L-1)。

解: $HAc + NaOH = NaAc + H_2O$

$$n_{HAc} = n_{NaOH}$$
 $m_{HAc}/M_{HAc} = c_{NaOH}V_{NaOH}$

$$\rho = \frac{m_{HAc}}{V} = \frac{0.1000 \times \frac{15.75}{1000} \times 60.00}{\frac{25.00}{250.0} \times 25.00} \times 1000$$

$$=37.83 \quad (g \cdot L^{-1})$$

第十二章 小结

- 一、滴定分析基本概念:
- 1.常用术语; 2.用于滴定分析的化学反应的必备条件, 滴定方式; 3. 配制、标定溶液的方法; 4. 基准物质的必备条件; 5.有关滴定分析的计算: 配制、标定的计算, 分析结果的计算。
- 二、酸碱滴定:
- 1.酸碱指示剂:变色原理、变色点、变色范围。
- 2.各类滴定曲线及指示剂的选择;常用酸碱标准溶液。