

# Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 10 月 29 日

## 目录

0.1	酸碱指示剂 . . . . .	2
0.1.1	指示剂的特点 . . . . .	2
0.1.2	指示剂变色范围的影响 . . . . .	3
0.1.3	混合指示剂 . . . . .	3
0.2	酸碱滴定曲线 . . . . .	3
0.2.1	强酸碱的滴定 . . . . .	4
0.2.2	弱酸碱（一元）的滴定 . . . . .	4
0.2.3	多元酸/碱的滴定 . . . . .	6
0.3	滴定应用 . . . . .	7
0.3.1	酸碱标准溶液的配制 . . . . .	7
0.3.2	常用酸碱标准溶液的配制与标定 . . . . .	8
0.3.3	酸碱滴定分析中的计算 . . . . .	8
0.3.4	滴定方式 . . . . .	8

## 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



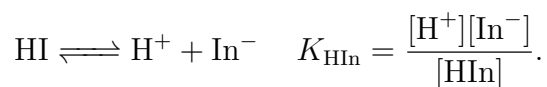
**Notation.** 指示剂的作用原理: 指示剂的分子结构变化

**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:



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

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

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

**Notation.** 理论变色范围:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

理论变色点:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$  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 ( $18^\circ\text{C}$ ):  $3.1 \sim 4.4$

甲基橙 ( $100^\circ\text{C}$ ):  $2.5 \sim 3.7$

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  $C_{\text{HIn}}$ , 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  $C_{\text{HIn}}$  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  $C_{\text{HIn}}$  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:  $\text{HCl}$
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:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{pH}=7$
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 ( $\Delta\text{pH}$ )

**Notation.** 被滴定试剂  $\text{H}^+ / \text{OH}^-$  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 ( $\Delta\text{pH}$ ) 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  $\Delta\text{pH}$  内

### 0.2.2 弱酸碱 (一元) 的滴定

**Example.**  $\text{NaOH}0.1000\text{mol/L}$  滴定醋酸 ( $\text{HAc}$ ) $0.1000\text{mol/L}$

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):

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

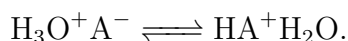
3. 化学计量点 (滴定突越范围减小)

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

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

## Lecture 7

10.28

**Notation.**  $K_a < 10^{-9}$  的弱酸无法准确滴定

判断弱酸/弱碱能否被准确滴定:

$$c_a K_a \geq 10^{-8} \quad c_b K_b \geq 10^{-8}.$$

**Example.** 酸的浓度为 0.1000mol/L, 则其  $K_a \geq 10^{-7}$  才能被准确滴定

### 0.2.3 多元酸/碱的滴定

**Notation.** 首先解决:

1. 能准确滴定至第几级解离产物
2. 是否能准确滴定、能形成几个 pH 突越
3. 选择什么指示剂

#### 准确滴定

$$c_a K_a \geq 10^{-8} \quad c_b K_b \geq 10^{-8}.$$

#### 分布滴定

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 10^4 \quad \frac{K_{b_1}}{K_{b_2}} \geq 10^4.$$

判断第二级解离的  $H^+$  是否影响第一步

**Example.** 用 0.1000mol/L NaOH 滴定 0.1000mol/L 磷酸:

磷酸:  $K_{a_1} = 10^{-2.16}$ ,  $K_{a_2} = 10^{-7.12}$ ,  $K_{a_3} = 10^{-12.32}$

判断是否能准确滴定:

第一步:  $c_a K_{a_1} = 10^{-1.16} > 10^{-8}$  且  $K_{a_1}/K_{a_2} = 10^{4.96} > 10^4$

第二步同理: 可以准确分步滴定

第三步:  $c_a K_{a_3} < 10^{-8}$ , 不能准确滴定

#### 指示剂选择

只看化学计量点的 pH

**Example.** 以磷酸为例: 第一化学计量点  $pH=4.68$ : 甲基橙、甲基红、溴甲酚绿 + 甲基橙

第二化学计量点  $pH=9.76$ : 酚酞、百里酚酞、酚酞 + 百里酚酞

## 0.3 滴定应用

### 0.3.1 酸碱标准溶液的配制

**Definition.** 基准物质: 用于直接配置或标定标准溶液的物质

**Notation.** 基准物质常用纯金属或纯化合物

对基准物质的要求:

1. 组成与化学式完全相符
2. 纯度足够高 (主成分含量 >99.9%)
  - 2.1. 杂质不能影响反应
3. 性质稳定
4. 有较大的摩尔质量
5. 按滴定反应式定量反应

**Definition.** 标准溶液: 已知准确浓度的试剂溶液

标准溶液浓度: 物质的量浓度  $c$

**Notation.** 滴定度 (*titer*): 每毫升标准溶液相当于被测物质的质量, 用  $T_{T/B}$  表示

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T}.$$

配置标准溶液:

**Notation.** 直接法: 称量  $\Rightarrow$  溶解  $\Rightarrow$  定容  $\Rightarrow$  标签

**Notation.** 标定法 (非标准物质的标准溶液配置):

配置为近似于所需浓度的溶液后, 使用标定后的标准溶液标定该溶液

**Example.** 配置 0.1 mol/L HCl 标准溶液:

1. 浓盐酸稀释为近似 0.1 mol/L
2. 用基准物质硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  标定

### 0.3.2 常用酸碱标准溶液的配制与标定

**Notation.** 酸标准溶液: 最常用 0.1 mol/L

最常用 HCl, 配置方法: 浓盐酸间接法

标定使用的基准物质: 无水碳酸钠 (易吸湿), 硼砂 (易风化)

常用指示剂: 甲基橙、甲基红

**Notation.** 碱标准溶液: 最常用 NaOH, 配置方法: 浓碱间接法 (NaOH 易吸水和 CO<sub>2</sub>, KOH 较贵)

标定使用基准物质: 邻苯二甲酸氢钾 (纯净、易保存、摩尔质量大)、草酸

### 0.3.3 酸碱滴定分析中的计算

计量关系:

$$tT + bB = cC + dD.$$

**Notation.** 标定法配置:

$$c_T = \frac{t}{b} \times \frac{m_b}{M_b V_T}.$$

**Notation.** 物质的量浓度和滴定度之间的关系:

$$\frac{n_b}{n_t} = \frac{c_T \cdot V_T}{T_{T/B} \cdot V_T / M_B} = \frac{c_b \times 10^{-3} \times M_B}{T_{T/B}}.$$

**Notation.** 被测组分百分含量:

$$\omega_B\% = \frac{m_B}{m} = \frac{n_B M_B}{m} = \frac{b}{t} \times \frac{c_t V_t M_B}{m} \times 100\%.$$

**Example.**  $T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = 0.005022\text{g/mL}$ , 测定 0.5000g Fe, 用去标准溶液 25.10 mL, 计算  $T_{K_2Cr_2O_7/Fe_3O_4}$  和试样中 Fe 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的质量分数

### 0.3.4 滴定方式

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{直接滴定} \\ \text{间接滴定} \\ \text{返滴定} \\ \text{置换滴定} \end{array} \right.$$



**Notation.** 直接滴定要求 (重点):

1. 反应必须反应完全、定量进行
2. 反应必须较快
3. 反应必须有确定的化学计量关系
4. 必须有适当简便的方法确定终点

**Example.** 用 NaOH 滴定乙酰水杨酸

缺点: 乙酰基可能被碱水解

改进: 使用中性乙醇溶解, 使用已知滴定度计算

**Notation.** 返滴定: 适用于反应较慢、难溶、无合适的指示剂

1. 准确加入定量且过量的标准溶液 A
2. 加入待测物质
3. 等待彻底反应完全
4. 使用另一种标准溶液 B 滴定剩余的标准溶液 A

**Example.** HCl 标定固体 ZnO (难溶)、HCl 标定  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  标定  $\text{Cl}^-$

**Notation.** 置换滴定: 适用于无明确定量关系、有副反应

1. 用适当试剂与待测物质反应, 定量置换出另一种物质
2. 用标准物质滴定置换出的物质

**Notation.** 间接滴定: 适用于不能与滴定剂直接反应

**Example.**  $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{Ca}^{2+}$ : 先使用草酸沉淀, 使用硫酸溶解, 用高锰酸钾测定脱落的草酸根浓度

**Example.** 硼酸 (酸性极弱, 不能直接滴定): 使用甘油结合生成甘油硼酸 ( $K_a = 4.26$ ) 后可以滴定