

Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 11 月 5 日

目录

0.0.1	多元酸/碱的滴定	1
0.1	滴定应用	2
0.1.1	酸碱标准溶液的配制	2
0.1.2	常用酸碱标准溶液的配制与标定	3
0.1.3	酸碱滴定分析中的计算	3
0.1.4	滴定方式	4
1	配位滴定法	5
1.1	概述	5
1.2	配位滴定法的基本原理	6

Lecture 7

10.29

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 0.1000 mol/L , 则其 $K_a \geq 10^{-7}$ 才能被准确滴定

0.0.1 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

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4 \quad \frac{K_{b1}}{K_{b2}} \geq 10^4.$$

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: $K_{a1} = 10^{-2.16}$, $K_{a2} = 10^{-7.12}$, $K_{a3} = 10^{-12.32}$

判断是否能准确滴定:

第一步: $c_a K_{a1} = 10^{-1.16} > 10^{-8}$ 且 $K_{a1}/K_{a2} = 10^{4.96} > 10^4$

第二步同理: 可以准确分步滴定

第三步: $c_a K_{a3} < 10^{-8}$, 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

0.1 滴定应用

0.1.1 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

0.1.2 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_2 , 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

0.1.3 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. $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0.005022\text{g/mL}$, 测定 0.5000g Fe, 用去标准溶液 25.10 mL, 计算 $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 和试样中 Fe 和 Fe_3O_4 的质量分数

0.1.4 滴定方式

{ 直接滴定
间接滴定
返滴定
置换滴定

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 CaCO_3 , AgNO_3 标定 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. KMnO_4 滴定 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

Lecture 8

11.05

Notation. 药物本身含有金属离子: 通过对金属离子定量分析控制药品质量

Example. 复方葡萄糖酸钙口服溶液:

葡萄糖酸钙 50g

乳酸钙 50g

辅料 适量

水 适量

Example. 重质碳酸镁：治疗胃溃疡，含杂质氧化钙
药典规定该药品氧化钙杂质不得超过 0.60%

1 配位滴定法

- 概述
- 基本原理
- 条件选择
- 应用

1.1 概述

Definition. 配位滴定法又称络合滴定法，以配位反应为基础的滴定方法

配合物的生成：中心元素（阳离子、原子，提供空轨道）+ 配体（阴离子、分子，提供电子对）

Notation. *Review:* 直接滴定的四大要求

- 明确的剂量比
- 反应完全
- 反应迅速
- 明确的指示终点的方式

⇒ 配位反应对反应的要求：

- 配位比恒定
- 生成的配合物足够稳定（可逆反应）
- 反应迅速
- 合适的方法判断终点

配位剂种类：

- 无机配位剂：逐级配位，速率较慢

Example. SCN^- , CN^- , CO 等

- 有机配位剂：氨羧类配位剂

Example. EDTA: 乙二胺四乙酸, 可用于数十种金属离子的滴定

EDTA 可以提供大量孤对电子: -NHR, -COOR

EDTA 为六齿配体, 且由于其中的氨基可以结合质子, 因此认为 EDTA 为六元酸

Notation. EDTA 难溶于水 (0.2g/L) 但 EDTA 可溶于碱, 一般使用 EDTA 的二钠盐 (111g/L)

EDTA 在水溶液中存在七种型体: $\text{H}_i\text{Y}^{i-4}, i \in [0, 6]$, 其中 Y^{-4} 为最佳型体

EDTA 的特点:

- 广泛
- 稳定
- 配位比简单 (1: 1)
- 配位反应速度快
- 反应完全, 水溶性好
- 与无色金属离子生成无色配合物, 与有色金属离子生成颜色更深的配合物

其他氨基酸类配位剂:

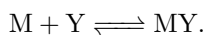
- EGTA
- NTA (氨三乙酸)
- EDTMP (乙二胺四甲叉磷酸)
- EDTP (乙二胺四丙酸)

1.2 配位滴定法的基本原理

配位平衡

Notation. 配合物的稳定常数:

反应



对应的稳定常数:

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]}.$$

Notation. 逐级配位常数:

$$\begin{aligned} \text{M} + \text{L} &\rightleftharpoons \text{ML} \Rightarrow K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \\ \text{ML} + \text{L} &\rightleftharpoons \text{ML}_2 \Rightarrow K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} \end{aligned}$$

累计稳定常数:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}.$$

Notation. 配位反应的副反应系数:

- 辅助配位效应: 与其他单齿配体配位
- 羟基配位效应: 与羟基配位
- 酸效应: 有氢离子存在时配体的型体发生变化
- 共存离子效应: 配体与其他中心离子配位
- 混合配位效应: 中心离子同时和目标配体和其他配体配位 (利于主反应进行)

副反应系数 α :

$$\alpha = \frac{[X']}{[X]}.$$

$[X]$ 代表总平衡浓度, $[X']$ 代表参与反应的平衡浓度

Notation. 配位剂的副反应系数:

$$\left\{ c_Y \right\} \left\{ \begin{array}{l} [Y'] \\ [MY] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [Y] \\ [HY^+ H_2 Y^+ \dots + H_n Y^+ NY] \end{array} \right\}.$$

副反应系数

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}.$$

副反应产物 HY, NY 等和游离态 Y 为 $[Y']$, 只有 Y 为 $[Y]$, 所有包含 Y 的部分为 c_Y
可再分为 $\alpha_{Y(H)}$ 和 $\alpha_{Y(N)}$

酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y]} \\ &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \dots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6} K_{a5} K_{a4} \dots K_{a1}}. \end{aligned}$$

当 $pH > 12$ 时可以忽略酸效应

共存离子效应系数:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(N)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} \\ &= 1 + K_{NY}[N]. \end{aligned}$$

金属离子的副反应系数

Definition. α_M : 未与 EDTA 配位的金属离子以各种形式存在的浓度与总浓度比

$$\begin{aligned}\alpha_{M(L)} &= 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \dots + \frac{[ML]_n}{[M]} \\ &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i.\end{aligned}$$

同理可得 $\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH]^i$

$\lg \alpha$ 均可以查表得知

若溶液中配位剂有 P 种:

$$\alpha_M = \frac{[M^+]}{[M]} = \sum_{i=1}^n \alpha_{M(L)_i} + (1 - P).$$

配合物的副反应系数

配合物的副反应可以推动主反应的进行

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]} \approx 1.$$

即一般情况下生成的副产物稳定性非常低, 该反应几乎不发生

Notation. 在酸性/碱性较强的条件下不能忽略:

$$\begin{aligned}\alpha_{MY(H)} &= 1 + K_{MHY} \times [H^+] \\ \alpha_{MY(OH)} &= 1 + K_{M(OH)Y} \times [OH^-].\end{aligned}$$

重点题目: 例 5-3