

第十七章 滴定分析法

本章主要内容

第一节、滴定分析法概论

第二节、酸碱滴定法

第三节、配位滴定法

第四节、氧化还原滴定法

第五节、沉淀滴定法

第一节、滴定分析法概论

第一节主要内容

- 一、滴定分析一般过程
- 二、滴定分析基本要求
- 三、滴定的几种方式
- 四、标准溶液和基准物质
- 五、滴定分析中的计算

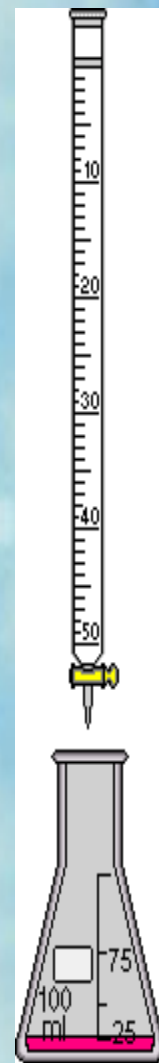
一、滴定分析一般过程

先将试样制备成溶液→用**已知准确浓度的标准溶液**（滴定剂）通过滴定管滴加到一定体积的待测溶液中，用**指示剂的颜色变化**来指示终点，直到滴定剂物质的量与待测物质的物质的量符合化学计量关系为止，通过**消耗的滴定剂体积**来计算分析结果。

化学计量点（理论上的终点）和**指示剂的变色点**通常是不一致的，这一差别叫**滴定误差**，可通过终点控制和指示剂的选择来减少这种滴定误差。

滴定分析法特点：准确度（ $E_r \leq 0.2\%$ ）、精密度高，适用范围广，被广泛采用。

滴定分析法分类：滴定分析常依反应类型分为四类滴定法：**1、酸碱滴定**；**2、配位滴定**；**3、氧化还原滴定**；**4、沉淀滴定**



二、滴定分析基本要求

只有满足以下条件的无机反应才能用于滴定分析

- 1、反应应按一定化学反应式定量完成，以便定量计算。
- 2、反应速率快，或有简便的方法加速反应（如加热、催化剂）
- 3、有适当的方法指示终点。（如指示剂、电位突变等）
- 4、试剂中若存在干扰主反应的杂质，应有适当方法除去。

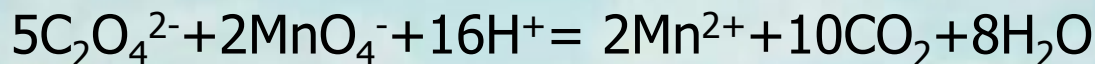
三、滴定的几种方式

1、直接滴定法：用标准溶液直接滴定待测物质。

如：EDTA→Ca²⁺；HCl→NaOH；KMnO₄→Fe²⁺

2、间接滴定法：如Ca²⁺通常用EDTA直接滴定。若无EDTA时能否滴定呢？Ca²⁺无酸碱变化，也无氧化还原反应，不使用酸碱滴定和氧化还原滴定。此时，可用间接滴定的方式。

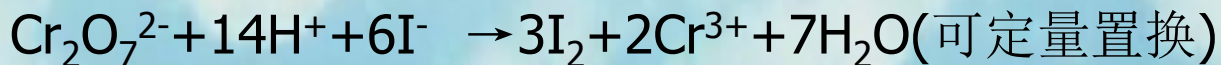
如：Ca²⁺+C₂O₄²⁻→CaC₂O₄ ↓ 过滤酸化→ Ca²⁺ + C₂O₄²⁻



3、返滴定法：当反应较慢或有固体时，加入等计量的标准溶液后不能立即完成时，可加入过量的标准溶液，待反应完成后再有另一标准溶液滴定原标准溶液。如：HCl→CaCO₃

如：CaCO₃ + HCl(过量V)→ CaCl₂ + HCl(过量部分V₁) ← NaOH。

4、置换滴定法：对不按确定反应式进行的反应，可先用适当试剂与被测物反应，使其置换出另一产物，再滴此产物。如 Na₂S₂O₃ — K₂Cr₂O₇



四、标准溶液和基准物质

1、基准物质：就是能直接用来配制标准溶液的纯物质。一般要求：

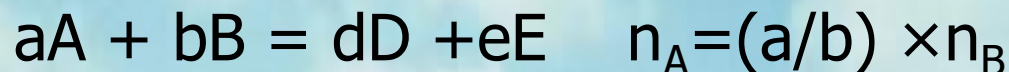
- (1) 纯度高（99.9%以上）杂质含量 $<0.01-0.02\%$,易提纯、易制备。
- (2) 组成符合化学式（包括结晶水）
- (3) 性质稳定。包括 Δ 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O ，不易风化失水。
- (4) 有较大的摩尔质量，以减少称量误差。

2、标准溶液及其配制：已知准确浓度的溶液叫标准溶液。

- (1) 直接法配制：根据所需浓度，准确称取一定量的基准物质（称量前应干燥至恒重），溶解，定容，由其质量、体积可算出其准确浓度。
- (2) 间接法配制：称取一定量物质，配制成大致浓度，然后用其它标准溶液进行标定（ $Er < 0.2\%$ ）。如NaOH标准溶液就只能这样配制。
- (3) 标准溶液的保存：经容量瓶定容后的标准溶液，应贴上标签，注明配制日期准确浓度等，并根据其性质的不同采用不同的方法保存。如 $AgNO_3$ 、 $KMnO_4$ 等见光易分解，宜用棕色瓶装，应装于塑料瓶中密封保存，不稳定的溶液应经常标定。

五、滴定分析中的计算

1、计算依据：各物质的量服从化学计量关系（计量方程式）。

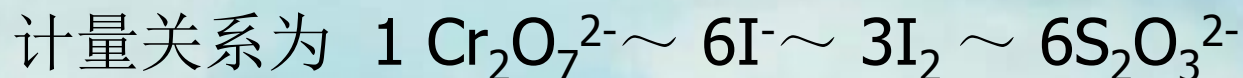
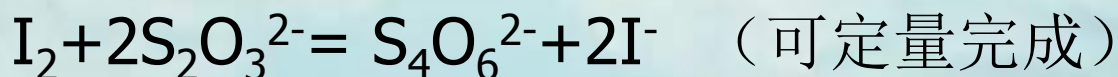
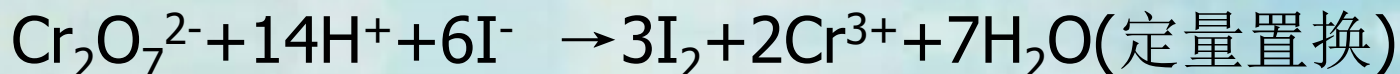


(1) 直接滴定法中：如：



$$n(\text{NaOH}) = (2/1) \times n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

(2) 间接滴定法中：如：



$$\text{因此 } n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = (1/6) \times n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

2、结果表示：

(1) 浓度：体积摩尔浓度： $C_A = n_A / V$

(2) 摩尔百分数： $W_A\% = m_A / m_{\text{sample}}$ P284例1、2、3

第二节、酸碱滴定法

第二节主要内容

- 一、弱酸(碱)溶液中各物种的分布
- 二、酸碱溶液中 $[H^+]$ 的计算
- 三、酸碱指示剂
- 四、酸碱滴定曲线及指示剂的选择
- 五、酸碱滴定法的应用

一、弱酸(碱)溶液中各物种的分布(1/4)

1、一元弱酸(碱)溶液中各物种的分布

在酸碱平衡体系中，同时存在多种物种，它们的浓度随溶液的 $[H^+]$ 变化而变化。某物种的平衡浓度在总浓度 C (分析浓度)中所占分数称为该物种的分布分数，有 δ 表示。如 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$; $C_{HAc} = [HAc] + [Ac^-]$

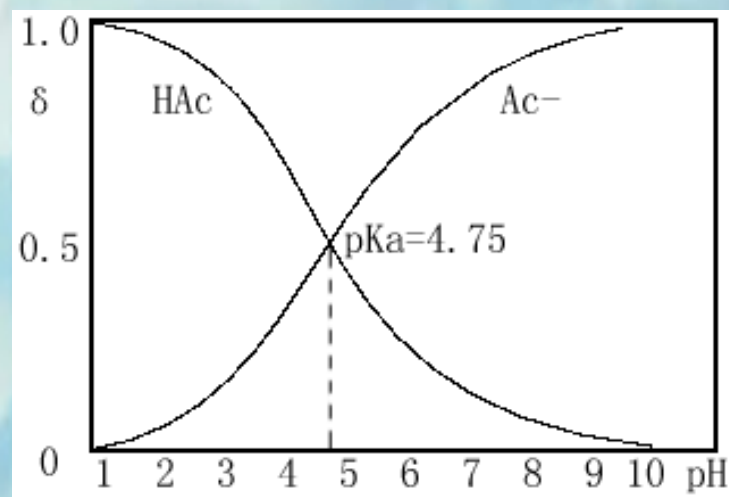
$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{HAc} = \frac{[HAc]}{C_{HAc}} = \frac{[HAc]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{1}{1 + [Ac^-]/[HAc]} = \frac{1}{1 + Ka/[H^+]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + Ka} \\ \delta_{Ac^-} = \frac{[Ac^-]}{C_{HAc}} = \frac{[Ac^-]}{[HAc] + [Ac^-]} = \frac{1}{1 + [HAc]/[Ac^-]} = \frac{1}{1 + [H^+]/Ka} = \frac{Ka}{[H^+] + Ka} \\ \delta_{HAc} + \delta_{Ac^-} = 1 \end{array} \right.$$

计算出不同pH值时的 δ ，用 δ 对pH作图可得物种分布曲线。如右图所示。

pH=pKa时，溶液中HAc和Ac⁻各占一半。

pH<pKa时，溶液中HAc为主要物种。

pH>pKa时，溶液中Ac⁻为主要物种。



一、弱酸(碱)溶液中各物种的分布(2/4)

2、二元及多元弱酸(碱)溶液中各物种的分布

对二元弱酸, $Ka_1 : H_2A = H^+ + HA^-$; $Ka_2 : HA^- = H^+ + A^{2-}$

$$C(H_2A) = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$\delta_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

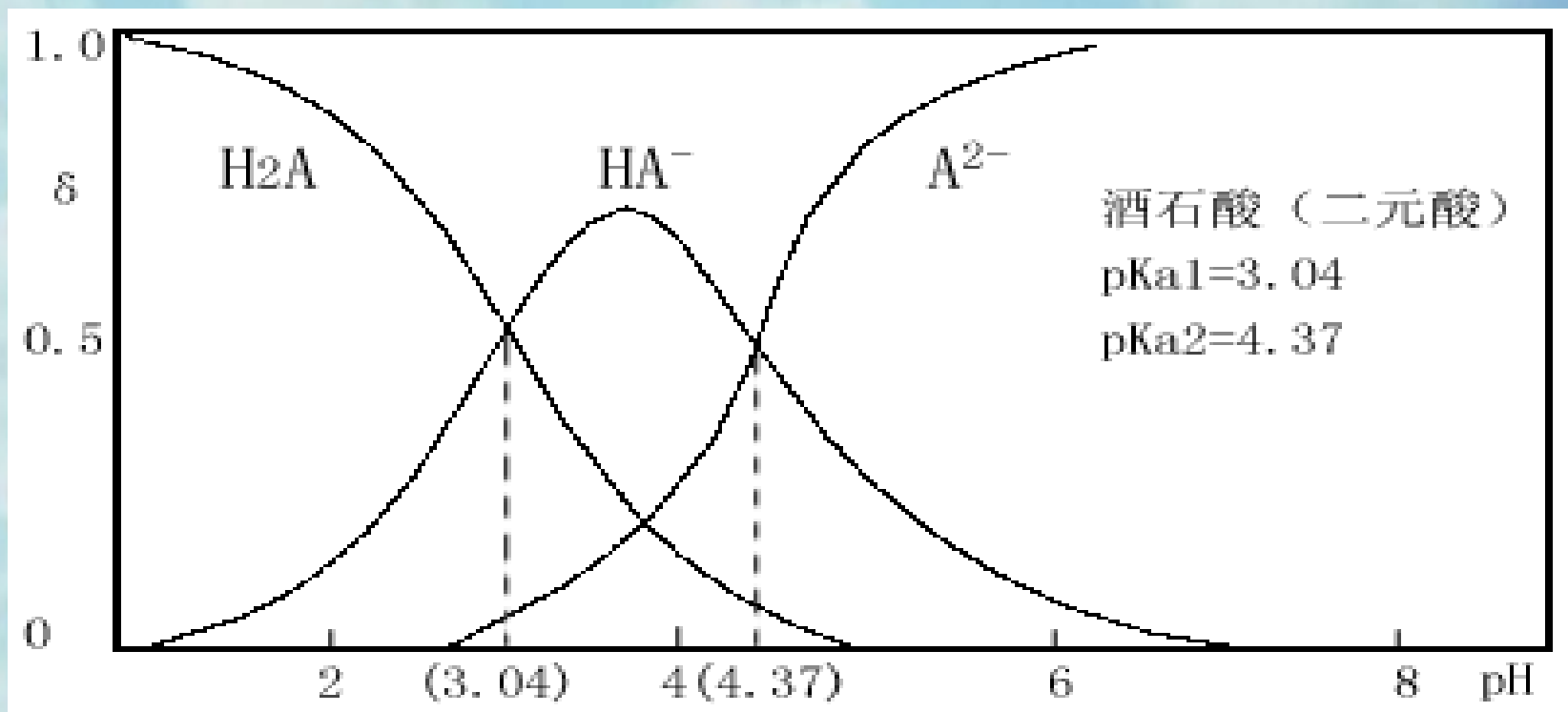
$$\delta_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[H^+] \cdot Ka_1}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$\delta_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{Ka_1 \cdot Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1 \cdot Ka_2}$$

$$\delta_{H_2A} + \delta_{HA^-} + \delta_{A^{2-}} = 1$$

酒石酸的 δ -pH分布曲线图

计算出不同pH值时的 δ ，用 δ 对pH作图可得物种分布曲线。如下图所示。



pH < pKa1 时，溶液中 H_2A 为主要物种。

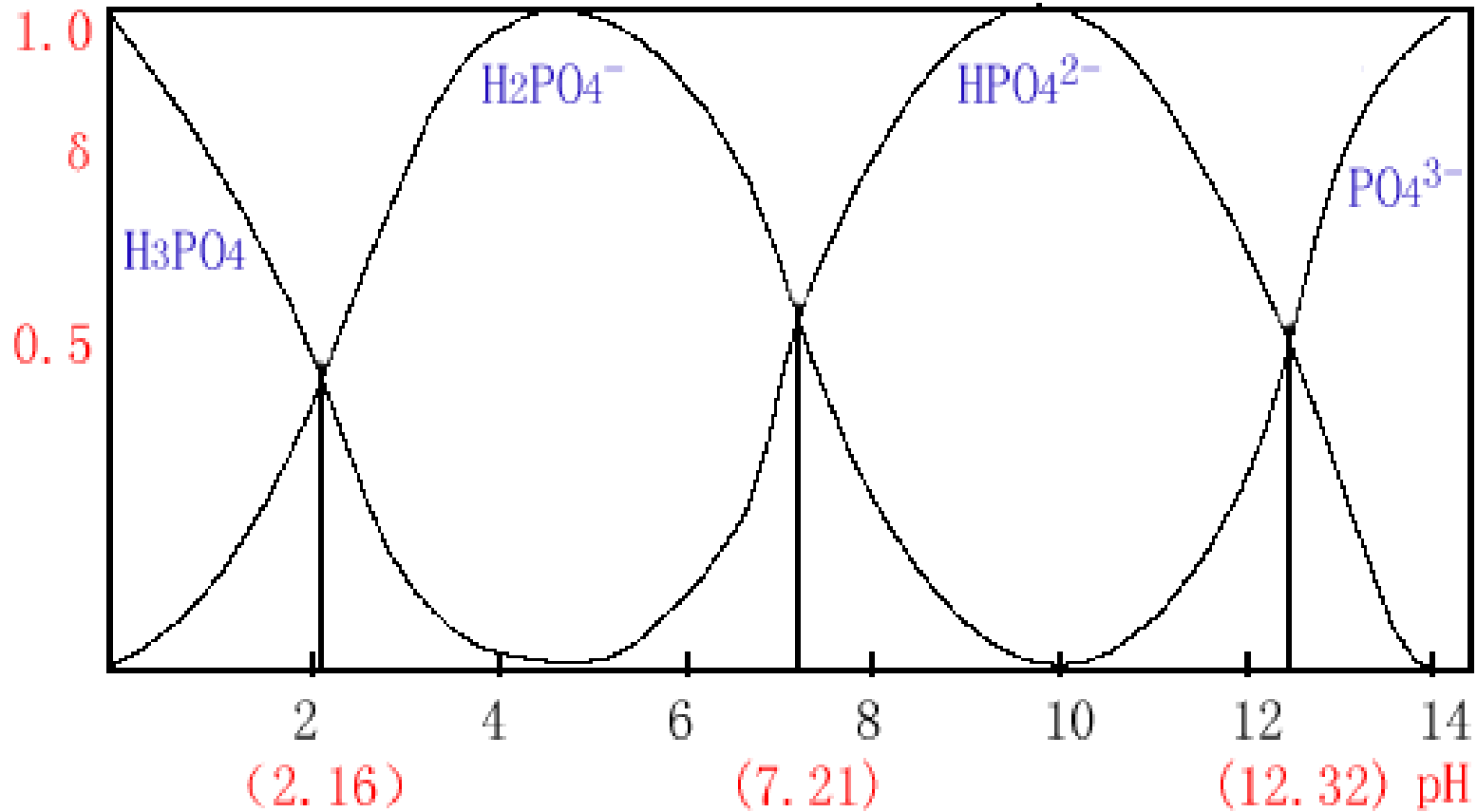
pH = pKa1 ~ pKa2 时，溶液中 HA^- 为主要物种。

pH > pKa2 时，溶液中 A^{2-} 为主要物种。

同理，可导出多元弱酸的分布分数图

H₃PO₄的δ-pH分布曲线图

H₃PO₄ 的分布分数曲线图 (δ — pH 图)



二、酸碱溶液中[H⁺]的计算(1/6)

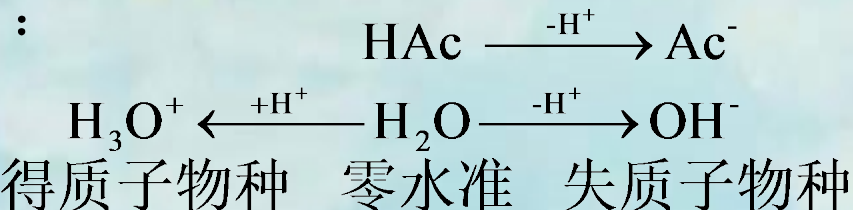
主要方法：1、代数法；2、图解法。

计算依据：质子条件；电荷平衡；物料平衡

1、质子条件式（PBE式）

酸碱反应的实质是质子的传递。当反应达平衡时，得失质子数应该相等。这一原则叫质子条件。通过质子条件，可导出[H⁺]的计算式。

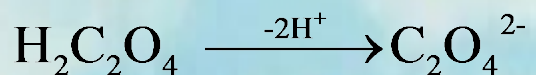
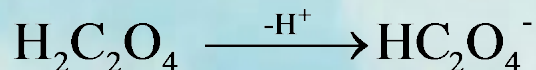
正确写出质子条件的关键是选择合适的零水准物种。通常选择溶液中大量存在并参与质子转移的物种作为零水准。如 HAc 水溶液中



质子条件式PBE式为

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

处理多元弱酸时应注意平衡物种前的系数，如H₂C₂O₄的水溶液。



质子条件式PBE式为

$$[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

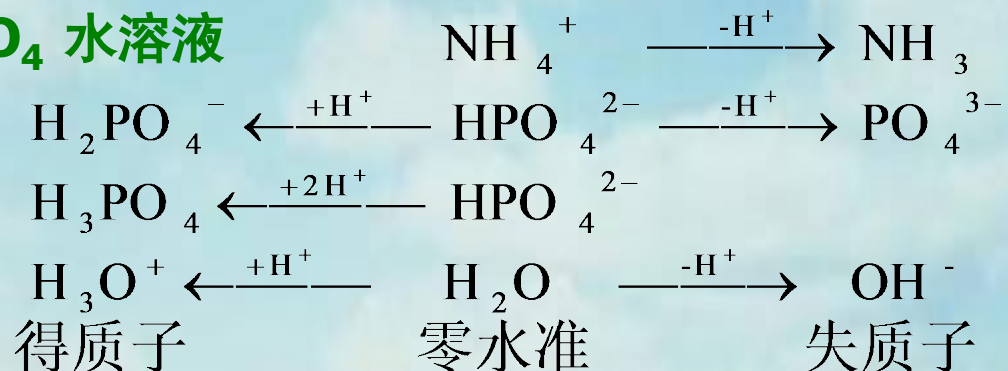
处理多元弱酸时应注意平衡物种前的系数，如H₂C₂O₄的水溶液。



二、酸碱溶液中[H⁺]的计算(2/6)

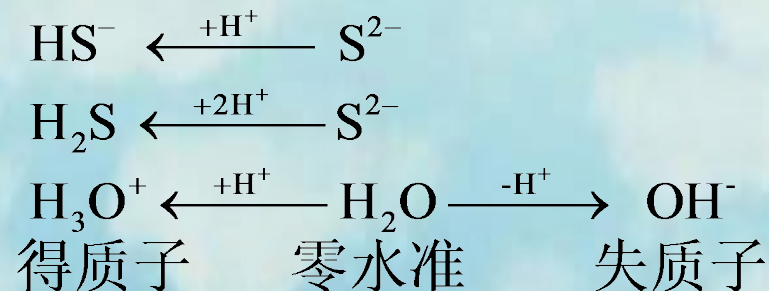
例：写出下列水溶液的质子条件

1、NaNH₄HPO₄ 水溶液



PBE式为： $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-]$

2、Na₂S 水溶液



质子条件式PBE式为： $[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$

二、酸碱溶液中[H⁺]的计算(3/6)

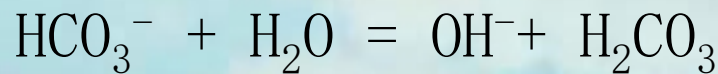
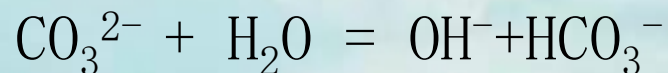
物料平衡式

如: $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$:

$$C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]。$$

电荷平衡式

如: Na_2CO_3 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{Na}^+$



电荷平衡式为 $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

二、酸碱溶液中[H⁺]的计算(4/6)

2、酸碱溶液中[H⁺]的计算

(1) 强酸(碱)溶液 如: $HA \rightarrow H^+ + A^-$; $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$

$$PBE: [H^+] = [OH^-] + [A^-] = [OH^-] + C;$$

$$[A^-] = [H^+] - K_w/[H^+] \quad (A式)$$

不考虑水的离解时 $[H^+] = [A^-] = C$ ——最简式

要考虑水的离解时 $[H^+] = [OH^-] + C$ ——精确式

$$[H^+] = K_w/[H^+] + C, \quad [H^+]^2 - C \times [H^+] - K_w = 0$$

(2) 一元弱酸(碱)溶液 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$; $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$

质子条件: $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$[H^+] = K_w/[H^+] + (K_a \times [HA]) / [H^+] \quad (B式)$$

物料平衡: $C = [A^-] + [HA]$; $[HA] = C - [A^-]$ (C式)

(A式)代入(C式); (C式)代入(B式)得

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a C + K_w) [H^+] - K_w K_a = 0 \quad \text{——精确式}$$

返回

二、酸碱溶液中 $[H^+]$ 的计算(5/6)

$[H^+]^3 + Ka[H^+]^2 - (KaC + Kw)[H^+] - KwKa = 0$ ——精确式 (D式)

解上式较麻烦，可对其简化，作近似处理：

(1) $C \cdot Ka \geq 20Kw$ 时，可忽略水的电离

$$[H^+] = \sqrt{Ka[HA] + Kw} = \sqrt{Ka(C - [H^+]) + 0}$$

$$[H^+] = \frac{-Ka \pm \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2} \quad \leftarrow \text{近似式}$$

(2) $C / Ka \geq 500$ 时， $[H^+] \ll C$ ，则 $C - [H^+] = C$ ，

$$[H^+] = \sqrt{Ka \cdot C} \quad \leftarrow \text{最简式}$$

实际计算究竟用哪个公式取决于准确度的要求，当 $Er < 2\%$ 时

$C / Ka > 500$ 时，用最简式

$C / Ka < 500$ 时，用近似式

二、酸碱溶液中[H⁺]的计算(6/6)

(3) 多元弱酸及其酸式盐溶液

(4) 弱酸及其共轭碱溶液

(5) 混合酸溶液

自学（不作要求）

三、缓冲溶液

1、缓冲容量： $\beta = dn_A / dpH$

β 越大缓冲能力越强，常见的缓冲溶液见P293表17-2。

2、标准缓冲溶液

标准缓冲溶液主要用于校正酸度计。

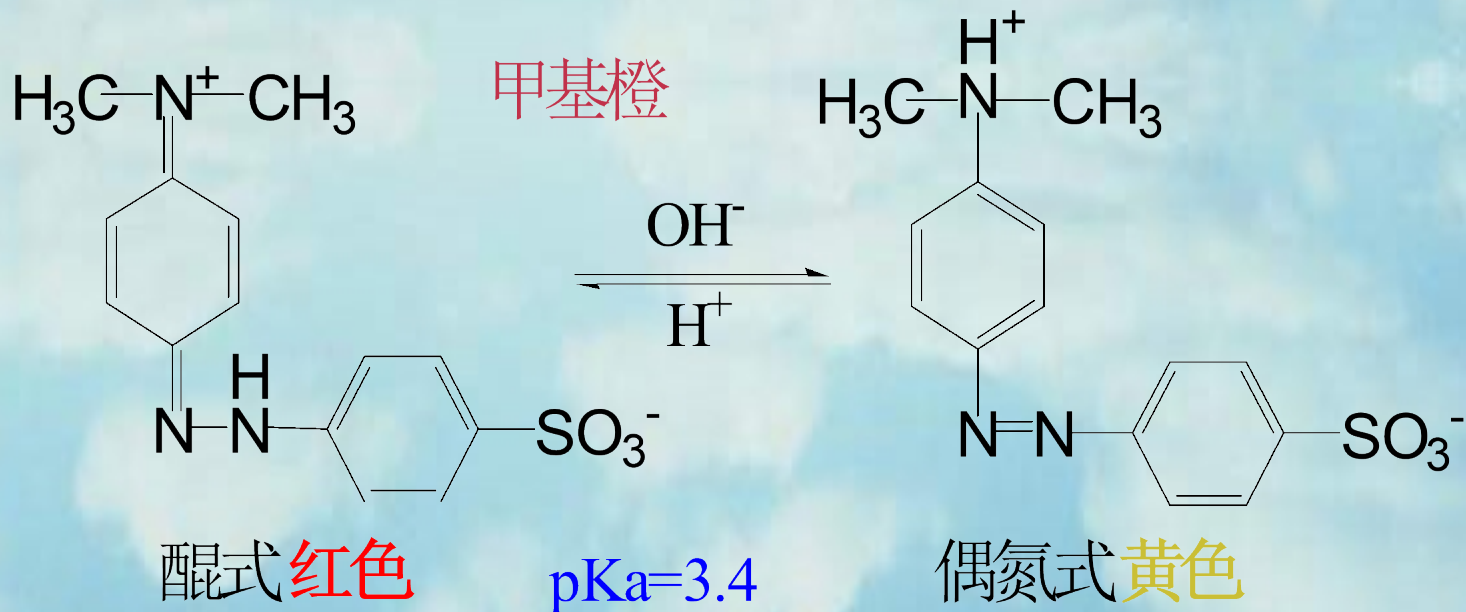
常见的标准缓冲溶液见P293表17-3。

四、酸碱指示剂(1/4)

1、指示剂的作用原理：

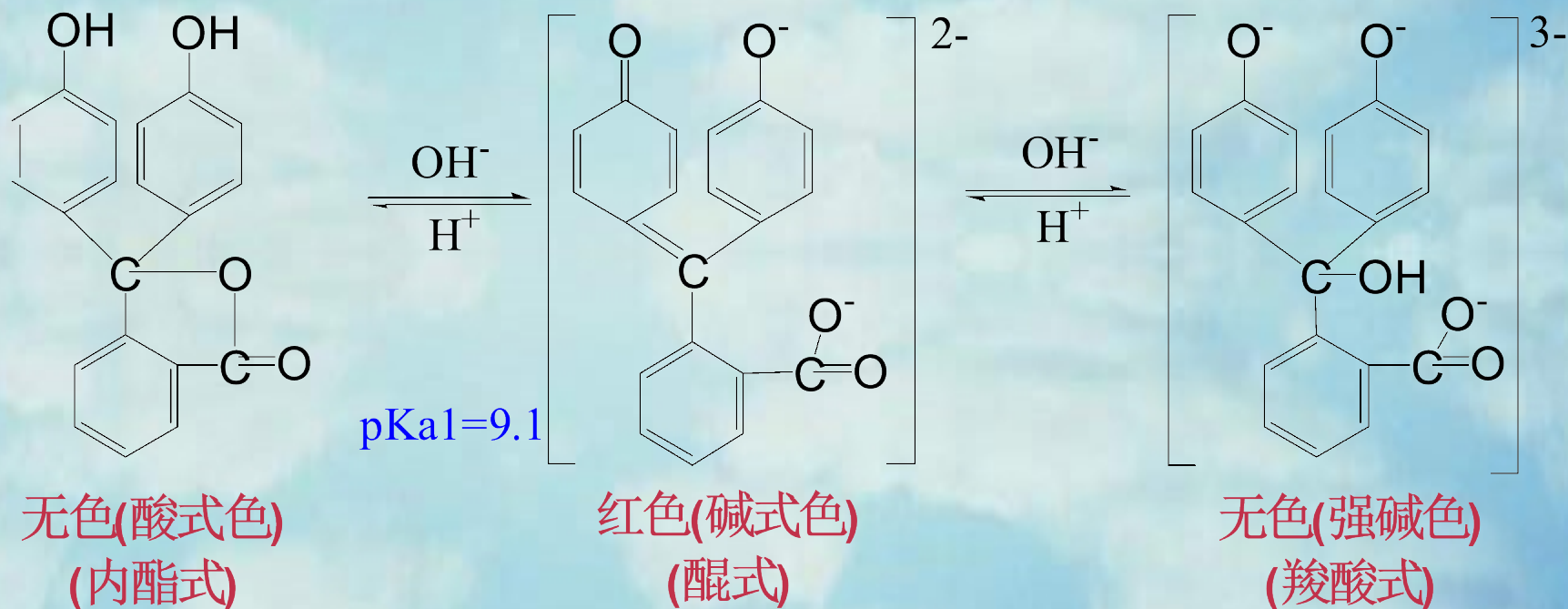
一般为有机弱酸(弱碱)，通式为 HLn ($\text{pKa}(\text{HLn})$)。

水溶液中电离：



四、酸碱指示剂(2/4)

酚酞的指示剂的变色原理



四、酸碱指示剂(3/4)

2、指示剂的变色范围



$$K_{\text{HLn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ln}^-]}{[\text{HLn}]} ; \quad \frac{[\text{HLn}]}{[\text{Ln}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HLn}}} \quad \text{溶液颜色由 } [\text{HLn}] / [\text{Ln}^-] \text{ 决定,}$$

因 K_{HLn} 为常数, 进而由 $[\text{H}^+]$ 决定

$$\frac{[\text{HLn}]}{[\text{Ln}^-]} \geq 10, \text{ 则 } [\text{H}^+] = 10 K_{\text{HLn}} ; \text{pH} = \text{p}K_{\text{HLn}} + 1 \text{ 溶液呈酸式色}$$

$$\frac{[\text{HLn}]}{[\text{Ln}^-]} \leq \frac{1}{10}, \text{ 则 } [\text{H}^+] = \frac{1}{10} K_{\text{HLn}} ; \text{pH} = \text{p}K_{\text{HLn}} - 1 \text{ 溶液呈碱式色}$$

$$\frac{[\text{HLn}]}{[\text{Ln}^-]} = \frac{1}{10} \rightarrow 10, \text{ 则 } [\text{H}^+] = \frac{1}{10} K_{\text{HLn}} \rightarrow 10 K_{\text{HLn}} ; \text{pH} = \text{p}K_{\text{HLn}} \pm 1 \text{ 呈混合色}$$

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HLn}}$ 为称为指示剂的变色点, $\text{p}K_{\text{HLn}} \pm 1$ 称为指示剂的变色范围, 故理论上指示剂的变色范围有2个pH单位, 但由于人眼对不同颜色的敏感程度不同, 颜色间相互掩盖, 实际变色范围与此有一定差距。如:
甲基橙 (理论2.4~4.4; 实际3.1~4.4); **酚酞** (理论8.1~10.1; 实际8.0~9.8)

指示剂的变色范围越窄越好, 这样, 在化学计量点时微小的pH变化就会使指示剂变色, 滴定终点就越接近化学计量点, 终点误差越小。

[返回](#)

四、酸碱指示剂(4/4)

3、常见的酸碱指示剂及其配制

指示剂	变色范围	酸式色	碱式色	pK_{HL} _n	配制
百里酚蓝	1.2~2.8	红	黄	1.7	0.1%的20%乙醇溶液
溴酚蓝	3.0~4.4	黄	蓝紫	4.1	0.1%的20%乙醇溶液
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄	蓝	4.9	0.1%的水溶液
甲基红	4.4~6.2	红	黄	5.0	0.1%的60%乙醇溶液
溴甲酚紫	5.2~6.8	黄	紫	—	0.1%水溶液
百里酚酞	9.4~10.6	无	蓝	10.0	0.1%的90%乙醇溶液
甲基红+ 溴甲酚绿	5.1	紫红	蓝绿	pH=5.1灰色，颜色变化显著	
溴甲酚绿钠 +绿酚红钠	6.1	黄绿	蓝紫	pH=5.4蓝绿； pH=5.8蓝色 pH=6.0蓝微紫;pH=6.2蓝紫	

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(1/9)

1、强酸(碱)滴定强碱(酸)

以NaOH→HCl 为例	NaOH	→	HCl
体积 (ml)	20.00		20.00
浓度 (mol/L)	0.1000		0.1000

- (1) 滴定前 $[H^+] = 0.1000 \text{ mol/L}$ pH=1.00
- (2) 滴定开始至计量点前 pH值由剩余HCl的浓度决定

$$[H^+] = 0.1000 \times \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \text{pH} = -\log[H^+]$$

- (3) 计量点时 NaOH与HCl反应完全，溶液呈中性 pH=7.00
- (4) 计量点后 pH值由过量NaOH浓度决定

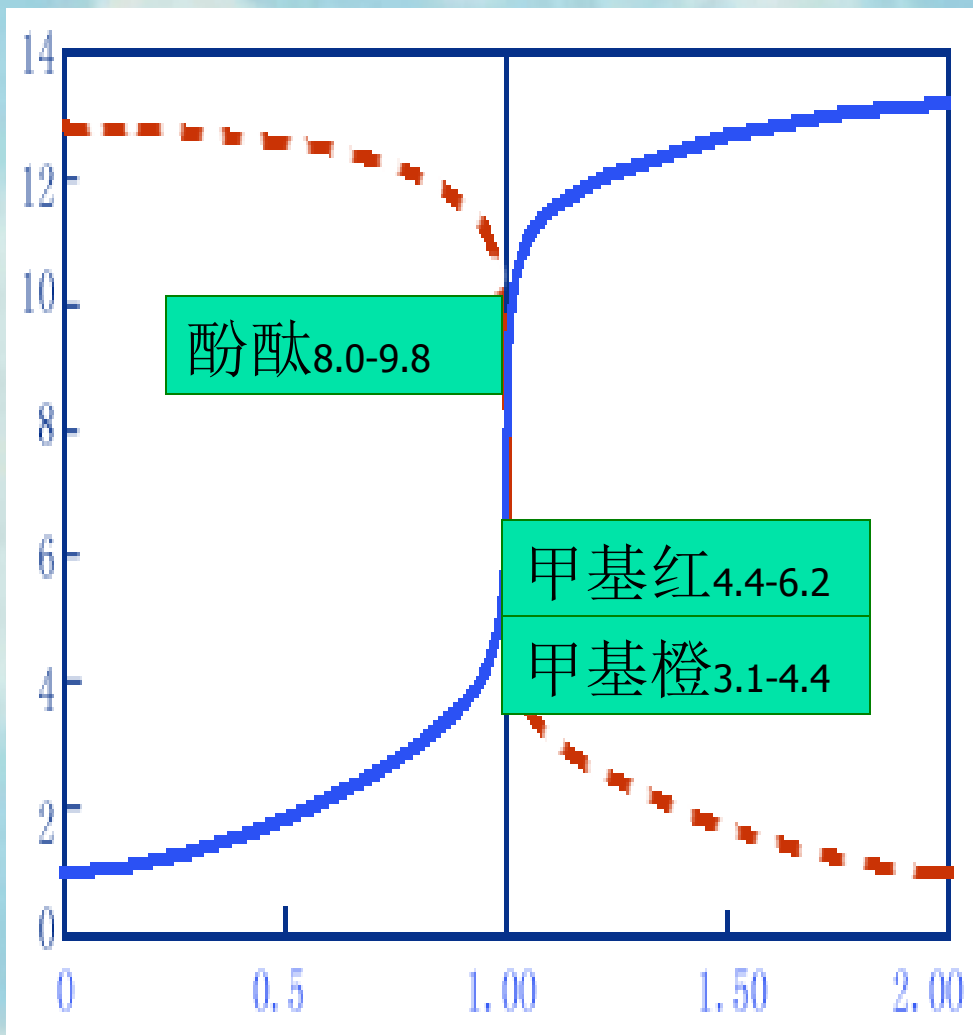
$$[OH^-] = 0.1000 \times \frac{V_{NaOH} - V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad \text{pH} = -\log[H^+]$$

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(2/9)

V_{NaOH}	滴定分数	剩余 V_{HCl}	过量 V_{NaOH}	溶液 $[\text{H}^+]$	溶液 pH值
0	0	20.00		1.00×10^{-1}	1.00
10.00	0.500	10.00		3.33×10^{-2}	1.48
18.00	0.900	2.00		5.26×10^{-3}	2.28
19.80	0.990	0.20		5.02×10^{-4}	3.30
19.98	0.999	0.02		5.00×10^{-5}	4.30
20.00	1.000	0.00	0.00	1.00×10^{-7}	7.00
20.02	1.001		0.02	2.00×10^{-10}	9.70
20.20	1.010		0.20	2.00×10^{-11}	10.70
22.00	1.100		2.00	2.10×10^{-12}	11.70
40.00	2.000		20.00	5.00×10^{-13}	12.50

} ΔpH
=5.4

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(2/9)



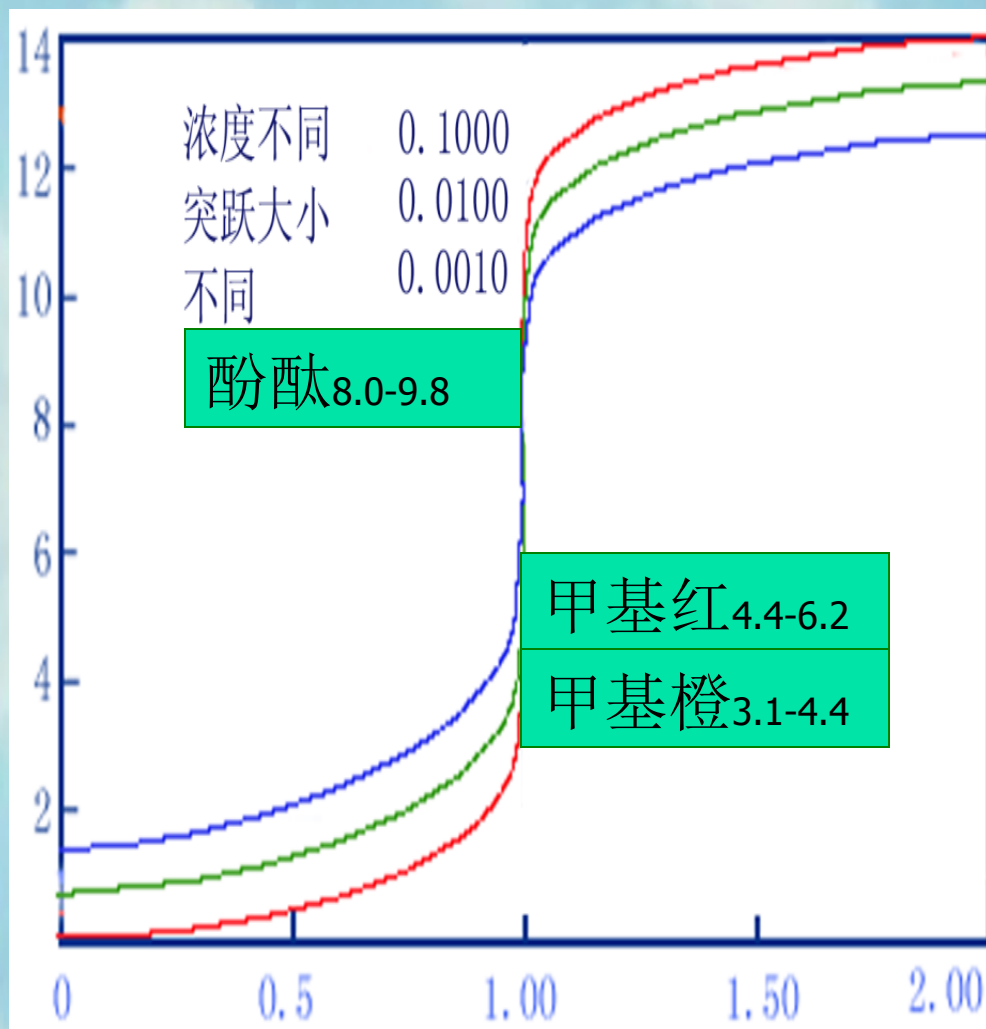
突跃范围
 $\text{pH}=4.3\sim 9.7$

$\Delta\text{pH}=5.4$

指示剂的变色
范围应在突跃
范围之内。

[返回](#)

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(3/9)



突跃范围与滴定剂浓度有关，浓度越大滴定突跃越大。如

红线 $C=0.1000$

绿线 $C=0.0100$

蓝线 $C=0.0010$

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(4/9)

1、强碱(酸)滴定弱酸(碱) 以NaOH→HAc 为例

NaOH	→	HAc
体积 (ml)		20.00 20.00
浓度 (mol/L)		0.1000 0.1000

(1) 滴定前 $C_{\text{HAc}}=0.1000 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+]=(\text{Ka} \cdot C_{\text{HAc}})^{1/2}$
 $[\text{H}^+]=(1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000)^{1/2} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\text{pH}=2.87$

(2) 滴定开始至计量点前 NaOH滴入后产生 NaAc, NaAc与剩余HAc组成缓冲溶液。

$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.1000 \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HAc}}}; [\text{HAc}] = 0.1000 \times \frac{V_{\text{HAc}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HAc}}}$$

(3) 计量点时 $\text{NaOH} + \text{HAc} \rightarrow \text{NaAc}$, $[\text{OH}^-] = (C_{\text{Ac}^-} \times \text{Kw}/\text{Ka})^{1/2}$

$$[\text{OH}^-] = (0.1000 \times 10^{-14} / (1.8 \times 10^{-5}))^{1/2} = 5.3 \times 10^{-6}$$
 $\text{pH}=8.72$

(4) 计量点后 pH值由过量NaOH浓度决定

$$[\text{OH}^-] = 0.1000 \times \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HAc}}}{V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}}} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

五、酸碱滴定曲线及指示剂的选择(5/9)

V_{NaOH}	滴定分数	剩余 V_{HAc}	过量 V_{NaOH}	溶液pH值
0.00	0.00	20.00		2.88
18.00	0.900	2.00		5.71
19.80	0.990	0.20		6.76
19.96	0.998	0.04		7.46
19.98	0.999	0.02		7.76
20.00	1.000	0.00	0.00	8.73
20.02	1.001		0.02	9.70
20.04	1.002		0.04	10.14
20.20	1.010		0.20	10.70
22.00	1.100		2.00	11.70
40.00	2.000		20.00	12.50

ΔpH
=1.94

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/176050155115010141>