第三章

滴定分析法概述

章节目录

3.1 滴定分析法

3.2 标准溶液和基准物质

3.3 滴定分析的计算

滴定分析法

将**标准溶液**由滴定管滴加到**待测物质**的溶液中，直到二者按化学反应**计量关系**作用完为止，根据标准溶液的用量，计算待测物质的含量。

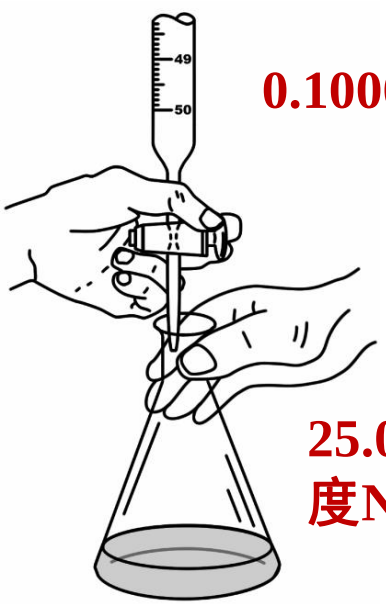
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$n(HCl) = n(NaOH)$$

$$c(HCl)V(HCl) = c(NaOH)V(NaOH)$$

$$c(NaOH) = \frac{c(HCl)V(HCl)}{V(NaOH)}$$

根据化学反应进行滴定的方法



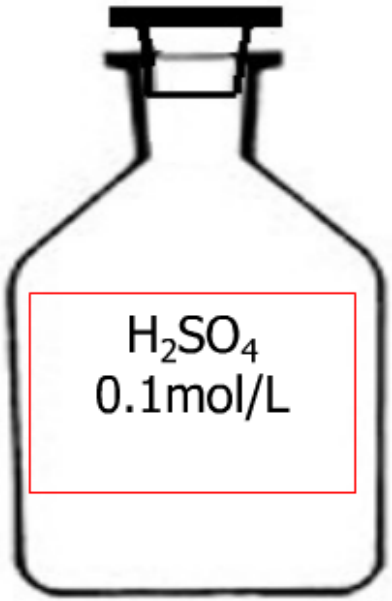
0.1000 mol/L HCl

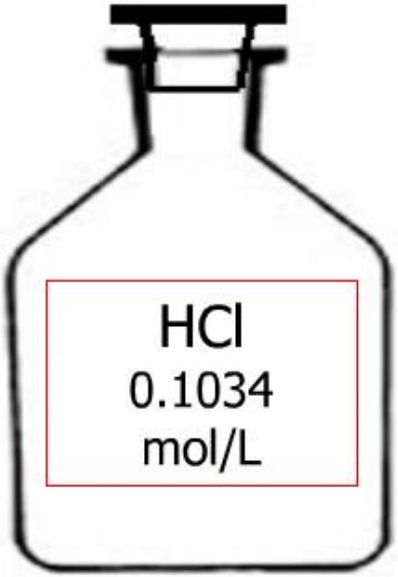
25.00 mL 未知浓度NaOH

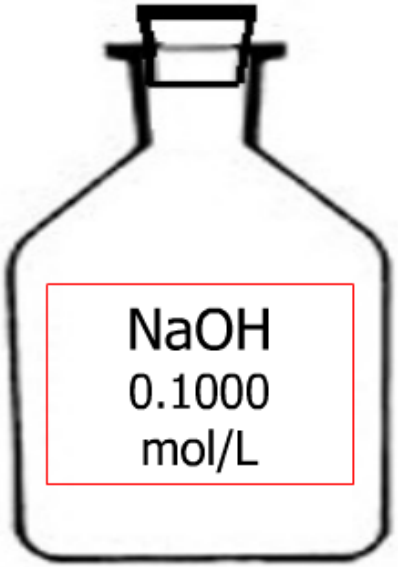
基本概念和术语

1. 标准溶液：已知准确浓度的溶液，在滴定时也称为滴定剂

***准确的含义*：保留四位有效数字。**







2.化学计量点（理论终点）：标准溶液与待测组分恰好按化学计量关系反应完全这一点。（等当点）

3. 滴定：将标准溶液通过滴定管逐滴滴加到被测物质溶液中的过程 。

4.指示剂：在被测物质的溶液中加入一种辅助试剂，借助于它的颜色变化作为化学计量点到达的信号。

5. 滴定终点： 指示剂变色的点。

6. 滴定误差(终点误差)： 滴定终点与化学计量点不一致，由此所造成的误差。

化学计量点 pH=7

终点: pH ≤4.4

} 终点误差

(指示剂变色范围：甲基橙 3.1~4.4)

用已知准确浓度的HCl溶液滴定NaOH溶液，以甲基橙来指示化学计量点的到达。该滴定化学计量点的pH值为（ 7 ），滴定终点的pH范围为（ 3.1- 4.4），因化学计量点和滴定终点不一致引起的误差称为（ 滴定误差或终点误差 ）？

滴定终点即为化学计量点（×）

pH=0.07的有效数字为一位（×）

滴定分析对化学反应的要求

- 反应必须具有确定的化学计量关系，即反应按一定的反应方程式进行。(定量）
- 反应定量完成的程度要达到99.9%以上。(完全)
- 反应必须迅速完成，对于速度较慢的反应能够采取加热、使用催化剂来加速反应进行。
- 有适当简便的方法确定滴定终点。

滴定分析法分类

按化学反应的类型：

- 酸碱滴定
- 配位滴定
- 氧化还原滴定
- 沉淀滴定

四、五、六 分别介绍

按滴定方式的类型

- 直接滴定法
- 返滴定法
- 置换滴定法
- 间接滴定法

直接滴定法

凡是能满足上述 (4条件) 要求的反应，都可以用标准溶液直接滴定待测物质，即直接滴定法。

例：HCl标准溶液测定NaOH含量。

返滴定法

① 先准确加入过量标准溶液，使与试液中的待测物质或固体试样进行反应。

② 待反应完成以后，再用另一种标准溶液滴定剩余的标准溶液的方法。

适用：

反应慢，难溶于水的固体样品，或没有合适的指示剂

特点：需要两个标准溶液。

如何用HCl标准溶液滴定固体$CaCO_3$？

固体$CaCO_3$边溶解边反应，速率较慢，反应不能及时进行完全

$$CaCO_3 + 2HCl\ (过量) = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCl\ (剩余) + NaOH = NaCl + H_2O$$

- ✓ 先在样品中加入一定量的过量的HCl标准溶液，和$CaCO_3$完全反应；
- ✓ 再用NaOH标准液返滴定剩余的HCl量。

置换滴定法

适用范围：对于那些不按一定反应式进行或伴有副反应的反应（即不定量）

~~$Na_2S_2O_3 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow S_4O_6^{2-} + SO_4^{2-}$~~

(无定量关系)

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

(过量KI) **(定量置换)**

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

(定量反应)

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = 3n(I_2) = 6n(S_2O_3^{2})$$

间接滴定法

当被测物质不能直接与标准溶液反应

如何用高锰酸钾标准溶液测定样品中的钙含量？

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2n(MnO_4^-) = 5n(Ca^{2+})$$

- ✓ 用草酸钠将样品中的Ca^{2+} 沉淀为草酸钙；
- ✓ 沉淀经过滤、洗涤后用H_2SO_4溶解，定量转化为草酸；
- ✓ 用$KMnO_4$标准溶液滴定草酸，从而间接测定Ca^{2+}含量。

标准溶液浓度表示方法

1. 物质量浓度—单位体积溶液中所含溶质的物质的量

$$c(\mathrm{B}) = \frac{n(\mathrm{B})}{V} = \frac{m(\mathrm{B})}{V \cdot M(\mathrm{B})}$$

单位为 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

2. 滴定度

—每毫升标准溶液相当的待测组分的质量。

表示法：$T_{\text{待测物/标准溶液}}$　　单位：$\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$

$T_{\mathrm{HCl/NaOH}}$=0.004000 g/ml

就是1 mL NaOH标准溶液相当于0.004000 g HCl。

浓度c和滴定度T之间关系

滴定剂A与被测物B反应：

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\because \quad n(A) : n(B) = a : b \qquad n(B) = n(A) \cdot \frac{b}{a} = \frac{b}{a} \cdot c(A) \cdot V(A)$$

$$\therefore \quad T_{B/A} = \frac{m(B)}{V(A)} = \frac{b}{a} \frac{c(A) \cdot V(A) \cdot M(B)}{V(A)} = \frac{b}{a} \cdot c(A) \cdot M(B)$$



0.004000g/ml

0.1000 mol·L^{-1}HCl溶液对NaOH(M_r(NaOH)=40.00)的T(NaOH/HCl）？

求 0.1000 mol·L^{-1} NaOH 标准溶液对 $H_2C_2O_4$ 的滴定度（草酸摩尔质量：90.04 g· mol^{-1}）。

解： NaOH 与 $H_2C_2O_4$ 的反应为：

$$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

由公式：

$$T_{B/A} = \frac{b}{a} \cdot c(A) \cdot M(B)$$

代入：

$$T_{H_2C_2O_4/NaOH} = \frac{b}{a} \frac{c_{NaOH} M_{H_2C_2O_4}}{1000}$$

$$= \frac{1}{2} \times \frac{0.1000\ mol \cdot L^{-1} \times 90.04\ g \cdot mol^{-1}}{1000}$$

$$= 0.004502\ g\ mL^{-1}$$

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/888125134021006057