

滴定分析法概述

酸碱滴定

一、滴定分析法概述

◆ **定义：**又称为容量分析法。将一种已知准确浓度的试剂溶液（即标准溶液）滴加到被测物质的溶液中（或反向滴加），根据所消耗的试剂量按化学计量关系来确定被测物质的量。

◆一些基本概念

滴定(titration)

化学计量点(stoichiometric point, sp)：反应完全的点，理论值。

滴定终点(end point, ep)：指示剂的变色点，实验值。

指示剂(Indicator, In)：用来指示终点的物质。

滴定误差(titration error, TE)：滴定终点与化学计量点不一致而引起的误差。常量化学分析中，要求TE≤0.2%。

◆ 四大滴定分析类型

1. 酸碱滴定法：以酸碱反应为基础的滴定方法
2. 配位滴定法：以配位反应为基础的滴定方法
3. 沉淀滴定法：以沉淀反应为基础的滴定方法
4. 氧化还原滴定法：以氧化还原反应为基础的滴定方法

◆ 滴定分析对化学反应的要求

1. 反应能按化学反应式定量完成，即没有副反应、反应完全程度达99.9%以上。
2. 反应能迅速完成。
3. 有合适的指示化学计量点（或终点）的方法，或者有合适的指示剂。

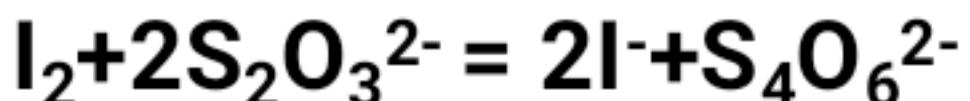
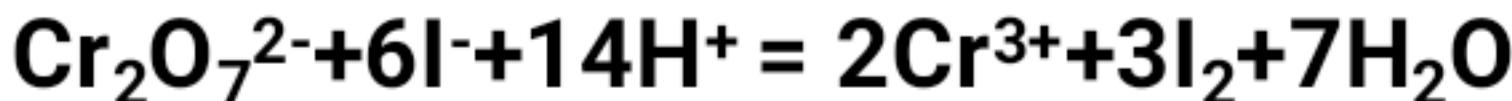
◆ 滴定方法

- 1. 直接滴定：**适用于满足前面三个要求的滴定反应。例如：强酸强碱滴定或常规的配位滴定等。
- 2. 反滴定法：**适用于反应速度慢或无合适指示剂的反应或反应物是固体的滴定反应。

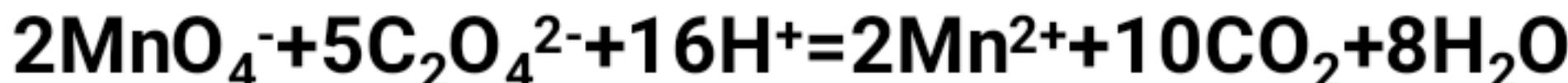
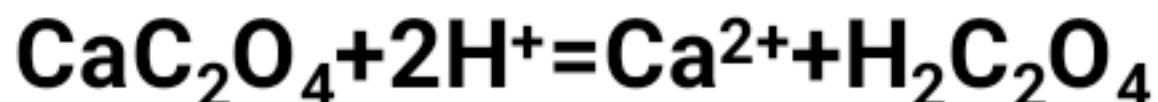
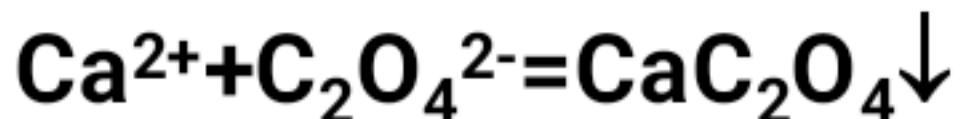
操作：先加入定量、过量的第一种标准溶液与待测试样完全反应，再用第二种标准溶液滴定剩余的第一种标准溶液，从而计算出待测试样的含量。

◆ 滴定方法

3. 置换滴定法：适用于不按一定反应式进行或伴有副反应的物质的测定。例如：碘量法中用 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 。



4. 间接滴定：适用于不与滴定剂直接起反应的物质的测定。
例如： $KMnO_4$ 法测定试样中的钙含量。



基准物质和标准溶液

基准物质：能用于直接配制或标定标准溶液的物质。

标准溶液：已知准确浓度的溶液。

◆ 基准物质必须具备的条件

- 纯度高：> 99.9%
- 性质稳定：在空气中不吸湿、不氧化、不分解。
- 组成确定：与化学式相符，含结晶水数量也相符。
- 较大的摩尔质量：保证称量时有一定的质量，以减小称量的相对误差。

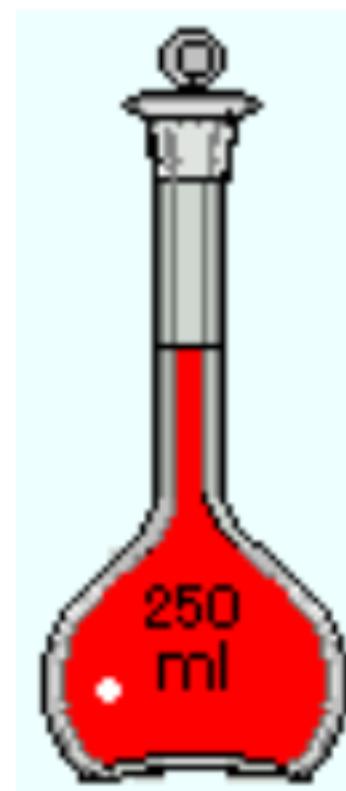
标准溶液的配制

1. 直接配制法

◆只有基准物质才能用直接法配制其标准溶液

◆配制步骤及所需仪器：

计算→准确称量（万分之一的电子天平）→溶解（烧杯、玻棒）→定量转移（容量瓶）→定容。



示例：如何配制100mL 0.01667mol·L⁻¹的K₂Cr₂O₇标准溶液？ 已知M_r(K₂Cr₂O₇)= 294.2

- (1) $m = c \cdot V \cdot M = 0.01667 \times 0.1000 \times 294.2 = \textcolor{red}{0.4904} \text{ (g)}$;
- (2) 准确称量K₂Cr₂O₇于100mL的小烧杯中；
- (3) 加少量水溶解；
- (4) 定量转移至100mL的容量瓶（玻璃棒操作）；
- (5) 稀释到刻度线并摇匀。

若实际称取K₂Cr₂O₇质量为 0.4910g，则其准确浓度为：

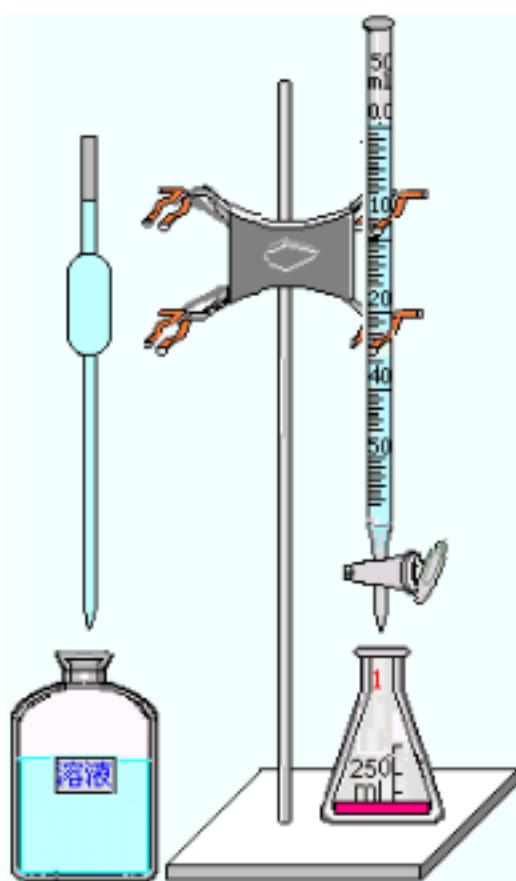
$$\begin{aligned}c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= n/V = m/MV = \textcolor{red}{0.4910}/(294.2 \times 0.1000) \\&= 0.01669 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

2. 间接配制法

◆ 若试剂不纯或稳定性不好，则先配成近似浓度的溶液，再用基准物质或者标准溶液标定。

◆配制步骤及所需仪器：

计算→称量（台称）→溶解（烧杯、玻棒）→转移、用水稀释至大致所需体积（量筒、试剂瓶）→标定其准确浓度（移液管、滴定管）。



示例：如何配制1L 0.1 mol·L⁻¹ NaOH标准溶液？

1. 用烧杯在**台天平**上称取4g的NaOH；
2. 加水将其充分溶解后，倒入**试剂瓶**中，**加水稀释**至1 L左右；
4. **标定**，确定其准确浓度：用**基准物质**如邻苯二甲酸氢钾或已知浓度的HCl标准溶液进行。

常用标准溶液标定所需基准物质及指示剂

标液	HCl	NaOH	EDTA	KMnO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	I ₂	AgNO ₃
基准物质	硼砂 Na ₂ CO ₃	邻苯二甲酸氢钾 草酸	CaCO ₃ ZnO 纯金属(Ag)	Na ₂ C ₂ O ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇ KIO ₃	As ₂ O ₃	NaCl
指示剂	甲基红 甲基橙	酚酞	EBT K-B XO	KMnO ₄ 自身	淀粉	淀粉	K ₂ CrO ₄

酸碱滴定法

- ◆ 酸、碱或者通过一定的化学反应能转化为酸、碱的物质，都有可能采用酸碱滴定法测定它们的含量。



滴定反应的平衡常数称为**滴定反应常数**，以 K_t^θ 表示

$$K_t^\theta = \frac{c(Ac^-)}{c(HAc) \cdot c(OH^-)} = \frac{1}{K_b^\theta(Ac^-)} = \frac{K_a^\theta(HAc)}{K_w^\theta} = \frac{1.76 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.8 \times 10^9$$

可见，酸碱滴定反应能否进行完全，主要**取决于被滴定的酸或碱的解离常数 K_a^θ 或 K_b^θ 的大小。**

酸碱滴定曲线

知识点

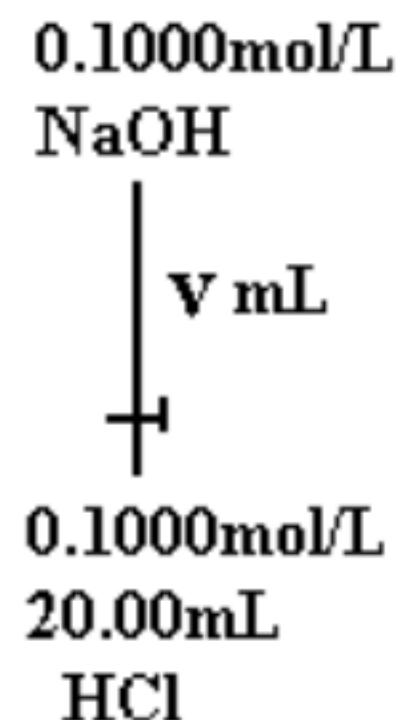
1. 酸碱滴定曲线上主要的4个点；
2. 滴定突跃范围(99.9%~100.1%)的确
定；
3. 化学计量点的确定；
4. 指示剂的选择；
5. 影响滴定分析准确性的因素

酸碱滴定曲线的4个点

◆ 强碱/酸的滴定 (pH-V_{滴定剂})

1. 滴定前 ($V=0$)，溶液pH由**起始HCl决定**

$$c(H^+) = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ pH} = 1.00.$$



2. 化学计量点前 ($V < V_0$)，强酸体系，溶液pH由剩余HCl决定

$$c(H^+) = c(HCl_{\text{余}}) = \frac{(c_0 V_0)_{HCl} - (cV)_{NaOH}}{V_0 + V}$$

$V=19.98 \text{ mL}$ 时 (滴定了99.9%)

$$c(H^+) = 0.1000 \times (20.00 - 19.98) / (20.00 + 19.98) = 5.000 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=4.30$$

3. 化学计量点时 ($V=V_0$)，**中性体系**
形成NaCl和H₂O， $c(H^+) = 1.0 \times 10^{-7}$ ，则pH_{sp} = 7.00。

4. 化学计量点后 ($V > V_0$)，**强碱体系**

$$c(OH^-) = c(NaOH_{过}) = \frac{cV - c_0 V_0}{V_0 + V}$$

$V=20.02\text{ mL}$ ，过量0.02mL NaOH，滴定了100.1%：

$$c(OH^-) = 0.1000 \times (20.02 - 20.00) / (20.02 + 20.00)$$

$$= 5.000 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

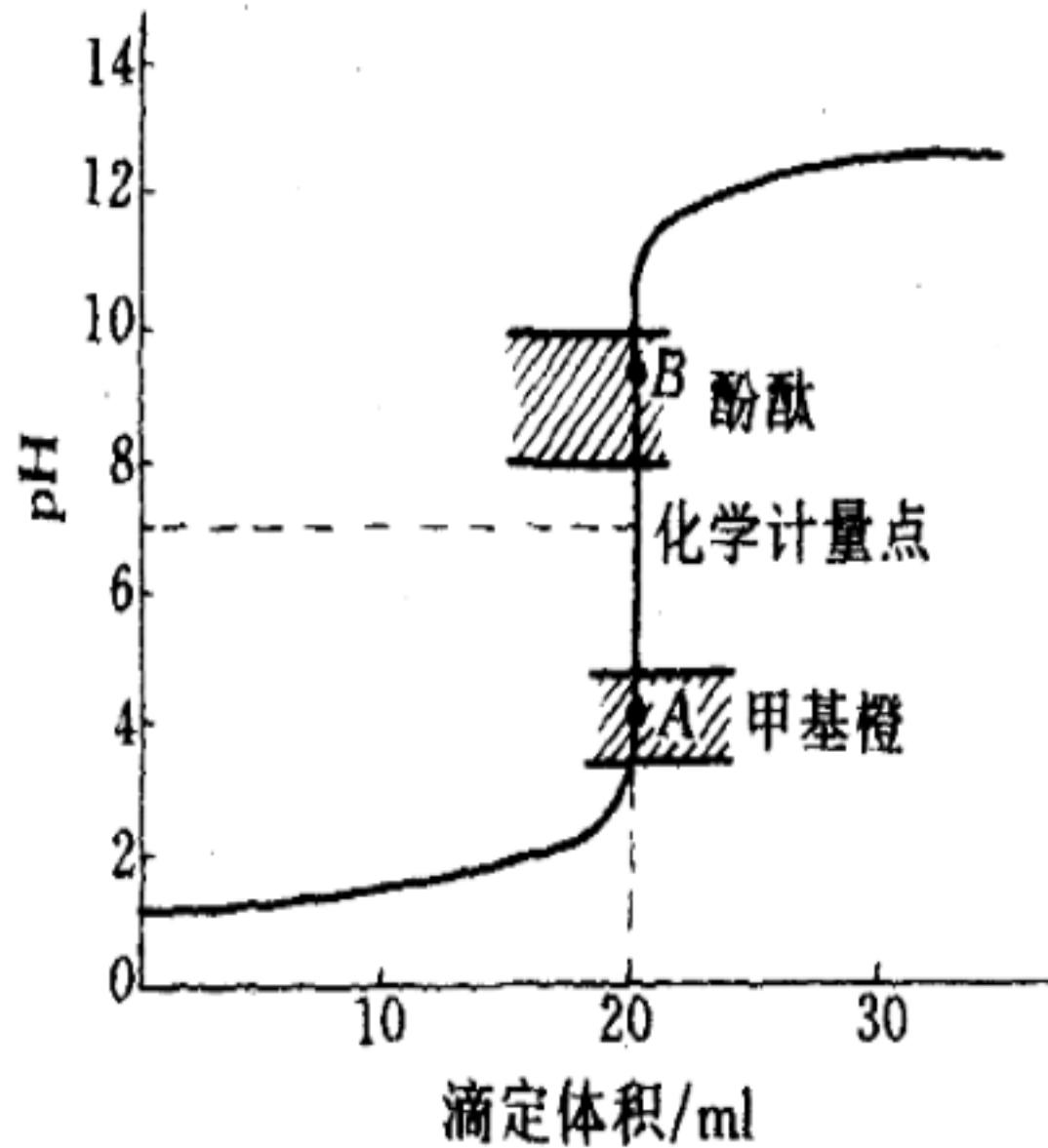
$$pOH = 4.30$$

$$pH = 14.00 - 4.30 = 9.70$$

由此可见，滴定完成99.9% → 100.1%时

$$pH 4.30 \rightarrow 9.70 \quad (\Delta V = 20.02 - 19.98 = 0.04\text{ mL})$$

酸碱滴定突跃



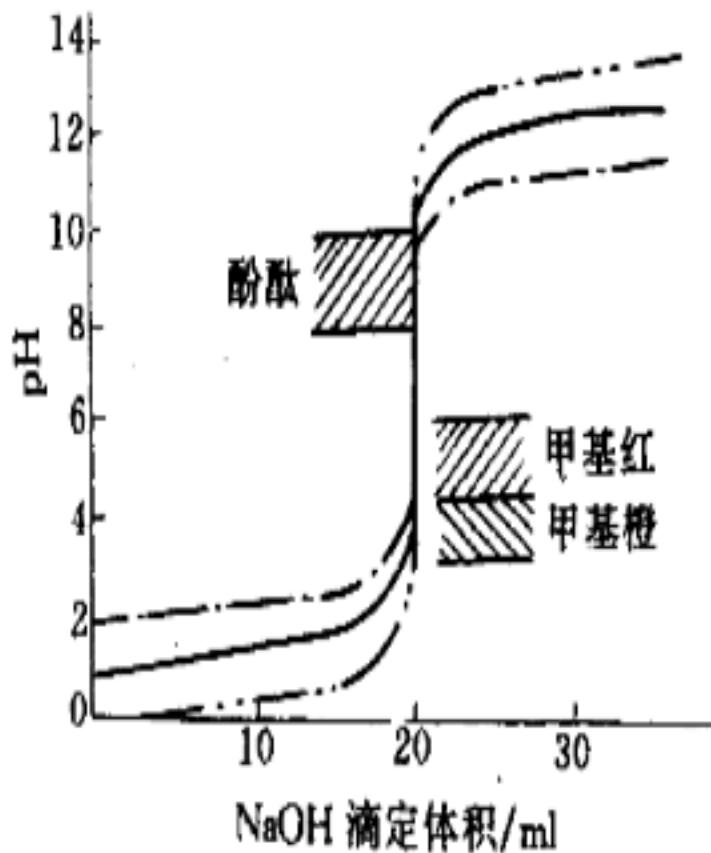
A点（差 0.02mL ），而B点（多 0.02mL ），NaOH加入量只相差 0.04mL ，溶液的pH值却从**4.30**突然上升至**9.70**，增加了5.4个pH单位，曲线呈现出几乎垂直的段，这一现象称为**酸碱滴定突跃**。

化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 范围(**99.9%~100.1%**)内pH值的急剧变化，这个pH范围称为**酸碱滴定突跃范围**。

临到终点，滴定速度要慢！

终点变色最多1滴！

影响滴定突跃的因素



- ◆ 强酸强碱的滴定曲线突跃范围仅取决于滴定剂和被测物的浓度。
- ◆ 突跃范围随滴定剂和被测物的浓度增加而变大。

用不同浓度的NaOH溶液滴定不同浓度HCl溶液的滴定曲线

- C. 0.01mol·L⁻¹ NaOH滴定0.01mol·L⁻¹ HCl时滴定突跃pH 5.30~8.70；
- B. 0.1mol·L⁻¹ NaOH滴定0.1mol·L⁻¹ HCl时滴定突跃为pH 4.30~9.70；
- A. 1.0mol·L⁻¹ NaOH滴定1.0mol·L⁻¹ HCl时滴定突跃为pH 3.30~10.70；

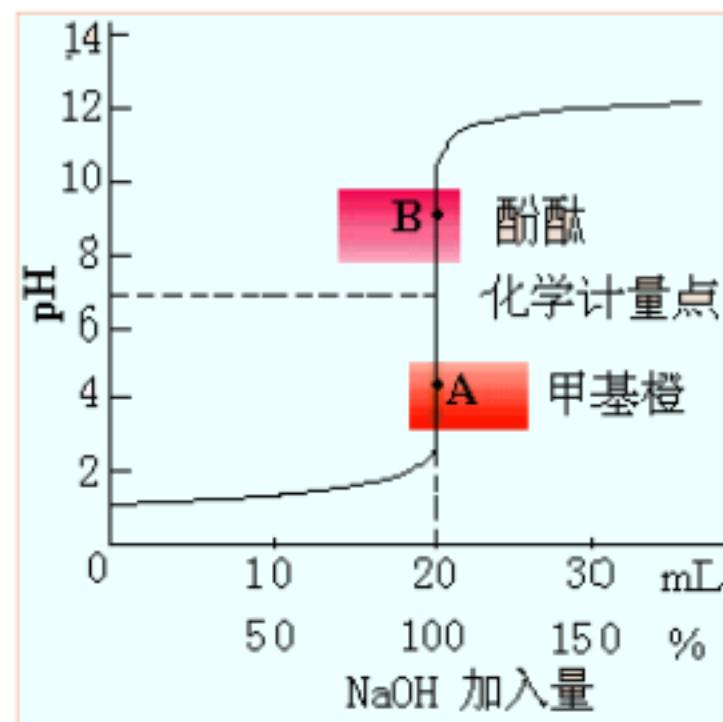
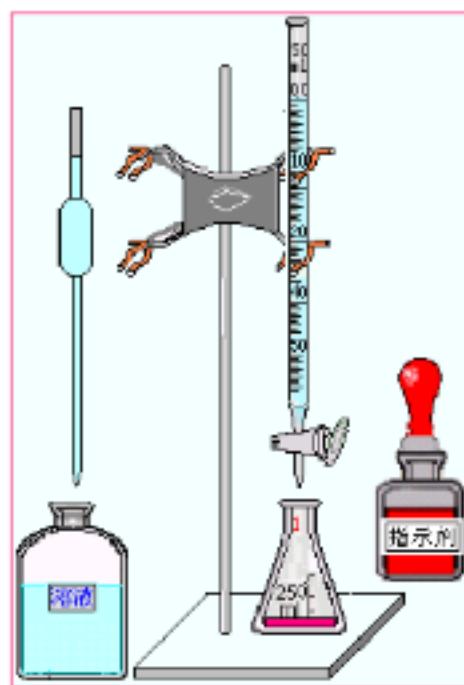
滴定终点的确定方法

指示酸碱滴定终点有两种方法：

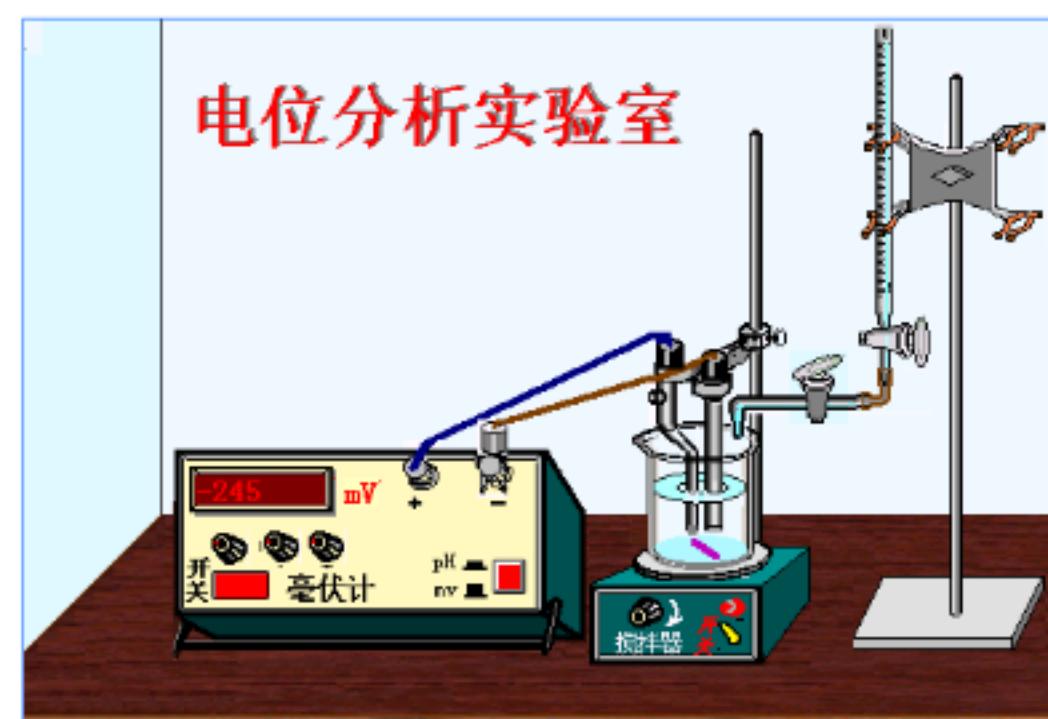
1. **仪器法**：通过测定滴定过程中电位、电流等的变化。

2. **指示剂法**：利用化学计量点时指示剂颜色的突变。

指示剂法简单、方便，但只能确定滴定终点；电位法可以确定化学计量点，其本质是利用等当点附近电位的突跃。

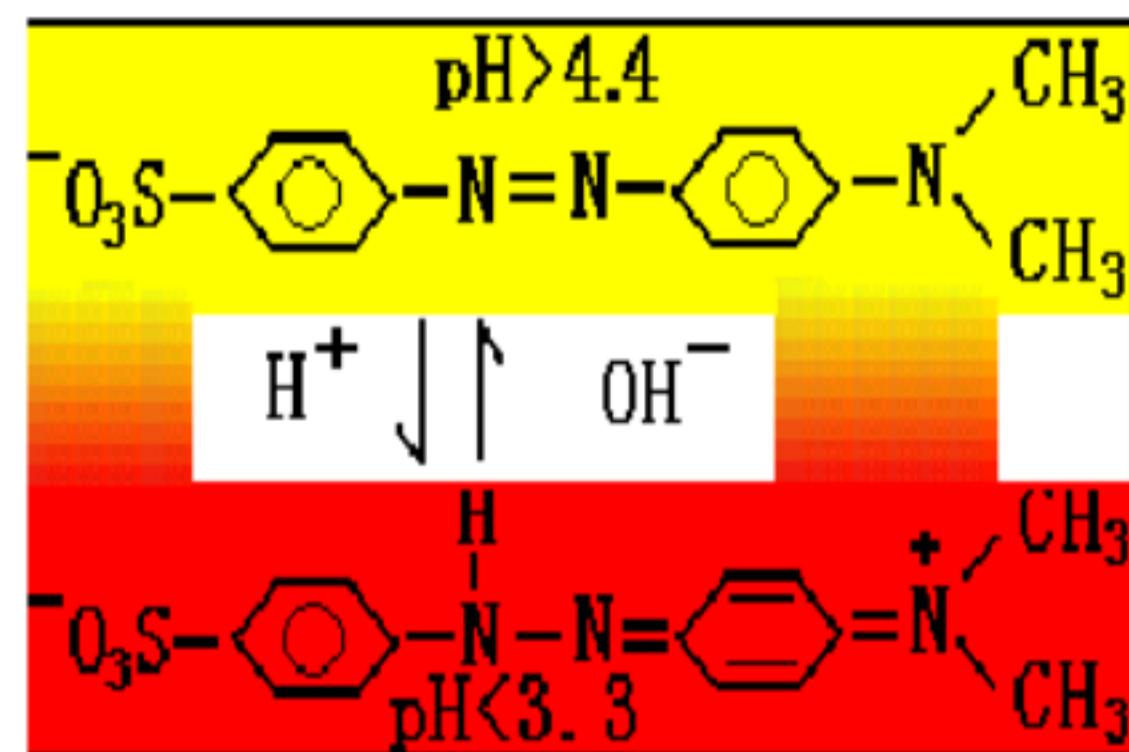
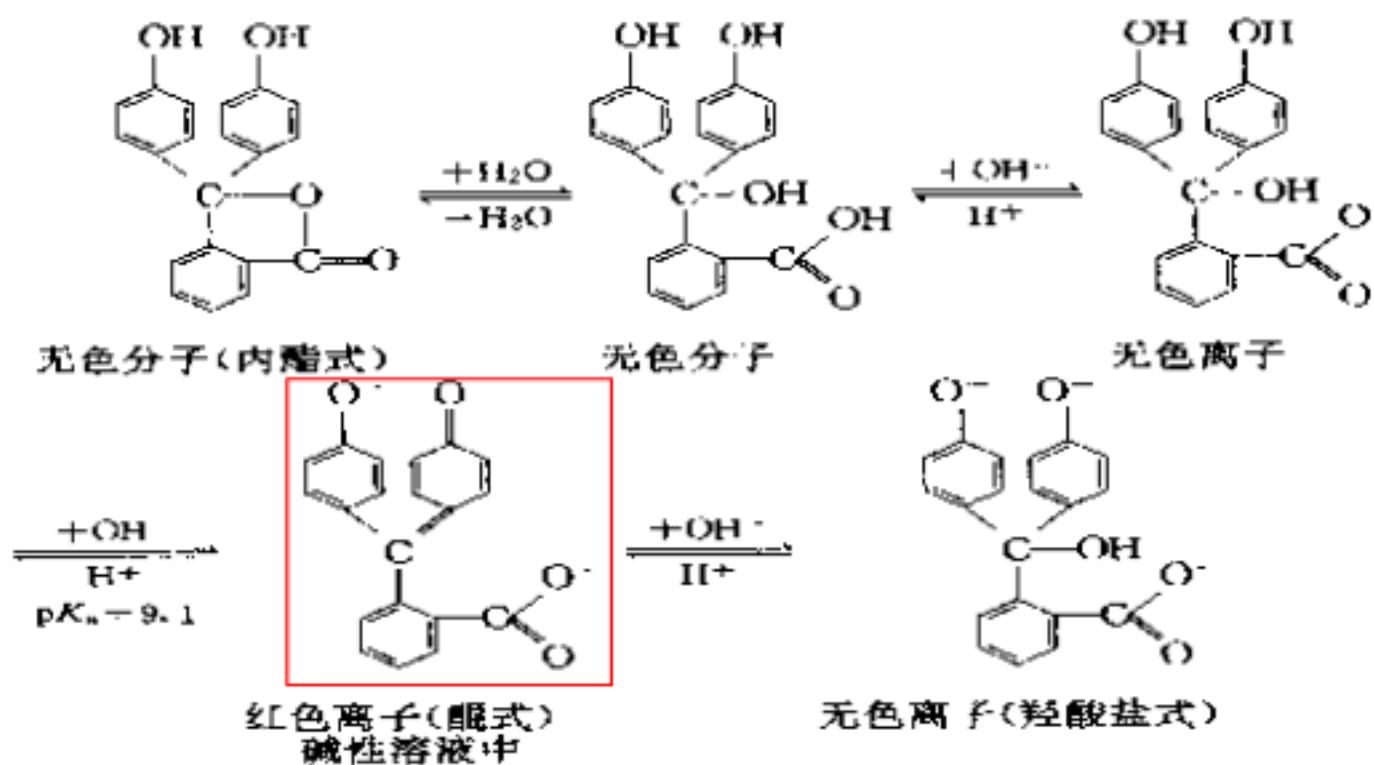


第四章-1



酸碱指示剂的变色原理

酸碱指示剂，一般为有机弱酸或者有机弱碱，在不同pH体系，以不同结构的酸型或者碱型存在，显示出不同颜色。

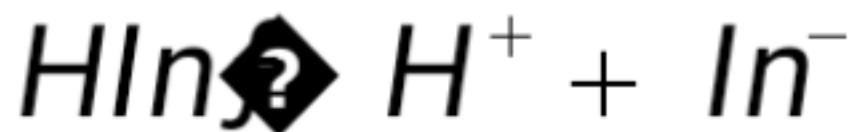


酚酞变色原理示意图

甲基橙变色原理示意图

酸碱指示剂的变色范围与变色点

若以HIn表示一种弱酸型指示剂，In⁻为其共轭碱



$$K_a^\theta(HIn) = \frac{c(H^+) \cdot c(In^-)}{c(HIn)}$$

$$\frac{c(In^-)}{c(HIn)} = \frac{K_a^\theta(HIn)}{c(H^+)}$$

指示剂的颜色取决于比值c(In⁻)/c(HIn)

一定条件下弱酸平衡常数为一定值，c(In⁻)/c(HIn)仅取决于溶液中c(H⁺)的大小即pH的大小，即酸碱指示剂能指示溶液的酸度。

酸碱指示剂的变色范围与变色点

$$\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} = \frac{K_a^\theta(\text{HIn})}{c(\text{H}^+)}$$

$$\frac{\leq 1/10}{= 1} \geq 10$$

$$\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1 \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \quad \text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$$

酸色 中间色 碱色

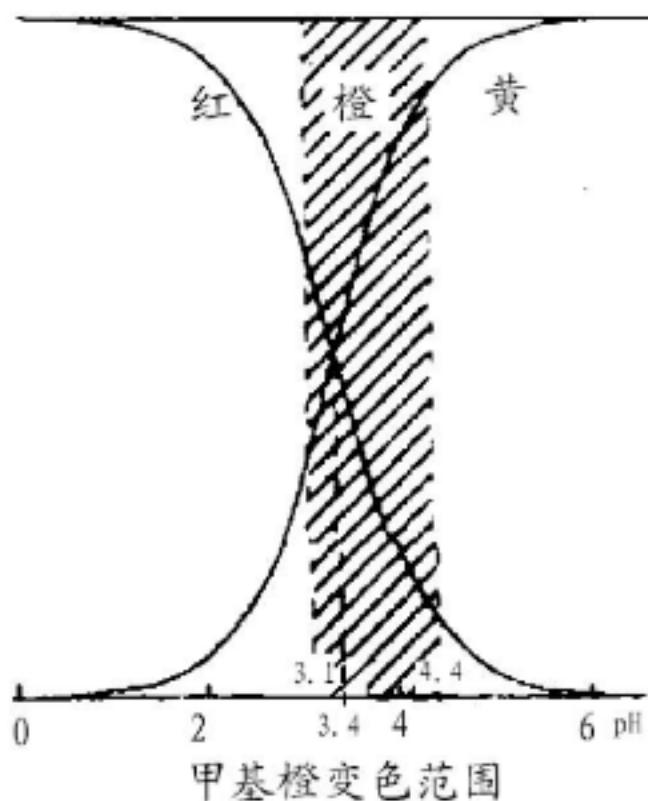
酸碱指示剂的**变色范围**: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

酸碱指示剂的**变色点**: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$

不同指示剂的 K_{HIn} 值不同，其变色范围不同。常用三种酸碱指示剂：甲基橙(3.1~4.4)，甲基红(4.4~6.2)和酚酞(8~10)。

3. 酸碱指示剂变色范围的影响因素

◆ 人眼对不同颜色的敏感程度不同（甲基橙问题）



$$pK_a = 3.4$$

理论变色范围：pH2.4~4.4

实际变色范围：pH3.1~4.4

原因：人眼对红色较黄色敏感。

◆ 温度、溶剂以及一些强电解质的存在。

温度	甲基橙	酚酞
18°C	3.1 ~ 4.4 ,	8.2 ~ 9.8
100°C	2.5 ~ 3.7	8.0 ~ 9.2

酸碱指示剂变色范围的影响因素

◆ 指示剂用量：用量不能太多，一般2~3滴。

单色指示剂，其浓度过高会使变色点的pH发生改变。

双色指示剂，颜色决定于比值，用量影响不大，但多则色调深，观察色变不明显，对判断终点不利。

酸碱指示剂的选择

选择原则：指示剂的变色范围应该**全部或部分落在滴定的突跃范围内。**

即指示剂的变色点与化学计量点尽可能相一致，且**最好：由无色-有色；浅色-深色。**

常用的指示剂：

甲基橙： pH3.1~4.4 红-橙-黄

甲基红： pH4.4~6.2 红-橙-黄

酚 酞： pH8.0~10.0 无色-红

问题：NaOH滴HCl，选何种指示剂？

HCl滴NaOH，选何种指示剂？

keep in mind!

强碱滴强酸：酚酞

强酸滴强碱：甲基橙（红）

ΔpH ： 4.30~9.70；
9.70~4.30

一元弱酸（碱）滴定

与强酸强碱相比，滴定曲线的突跃明显变小。

- ◆ 滴定前（弱酸体系，采用最简式计算）

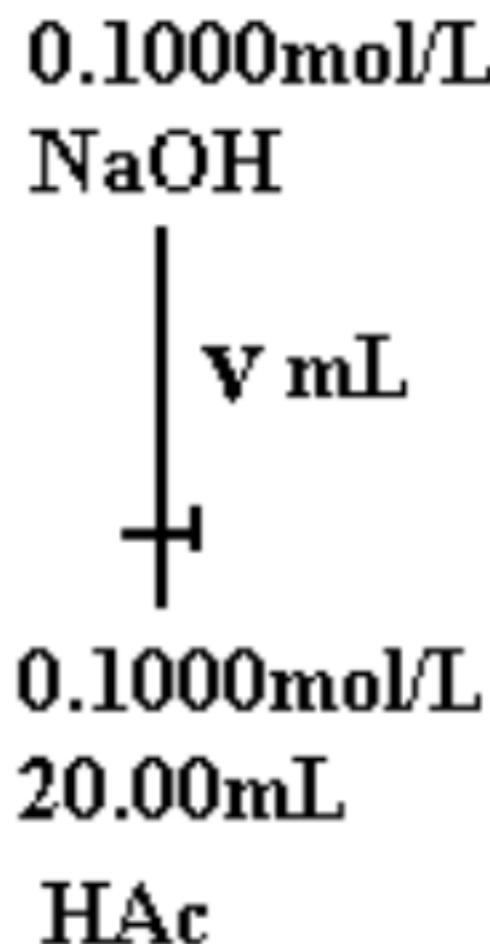
$$C(H^+) / mol \cdot L^{-1} = \sqrt{0.1000 \times 1.8 \times 10^{-5}}$$

则：pH=2.88

- ◆ 滴定开始至计量点前
(HAc-NaAc buffer , 用缓冲溶液计算公式)

$$pH = pK_a^\theta + \lg \frac{c_b}{c_a} = pK_a^\theta + \lg \frac{cV}{c_0 V_0 - cV}$$

滴定了99.9%时， $pH = 4.76 + \lg \frac{5.000 \times 10^{-2}}{5.000 \times 10^{-5}} = 7.76$



◆ 化学计量点时 (为弱酸强碱盐, 水解后为碱性)
终点产物为NaAc, $c(Ac^-) = 0.05000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

一元弱碱酸度计算的最简式 $c(OH^-)_{sp} = \sqrt{c_{sp} K_b^\theta}$

$$c_{sp} = \frac{20.00 \times 0.1000}{20.00 + 20.00} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pK_b^\theta = 14.00 - pK_a^\theta = 14.00 - 4.75 = 9.25$$

$$c(OH^-)_{sp} = \sqrt{5.0 \times 10^{-2} \times 10^{-9.25}} = 10^{-5.28} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pOH_{sp} = 5.28 \quad pH_{sp} = 14.00 - pOH_{sp} = 8.72$$

◆ 化学计量后， $V=20.02\text{mL}$ 时，滴定了100.1% 溶液的酸度主要由过量的NaOH提供（强碱体系）

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{0.02}{20.00 + 20.02} \times 0.1000 = 5.000 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\log c_{\text{NaOH}}) = 9.70$$

滴定突跃明显变小：7.76 - 9.70。因此只能用酚酞做指示剂。

◆ 确定终点时，有±0.3个pH单位的不确定，若使终点误差≤0.2%，要求 $cK_a \geq 10^{-8}$ ，或者 $cK_b \geq 10^{-8}$

即弱酸直接准确滴定的判明界限：

$$cK_a \geq 10^{-8} (E_T \leq \pm 0.2\%)$$

多元酸碱的滴定

◆需要思考的问题：

- (1) 各个质子能否准确滴定？
- (2) 能否分步滴定？
- (3) 各计量点的pH是多少？应该选择何种指示剂？

◆判断原则

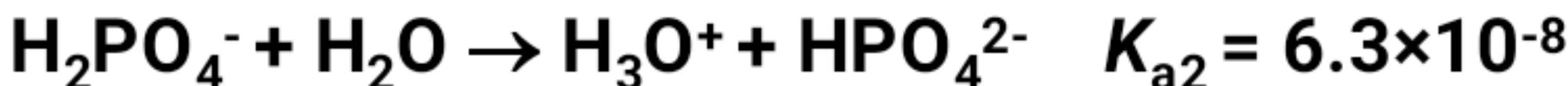
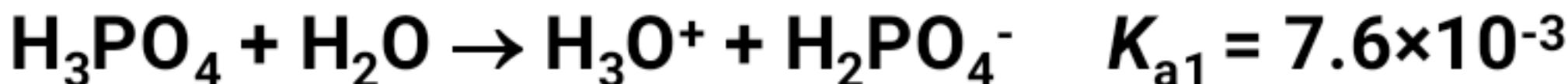
根据 $cK_a^{\theta} \geq 10^8$ (或 10^{-9})判断各个质子能否被准确滴定。

根据 $K_n^{\theta} / K_{n+1}^{\theta} \geq 10^4$ 判断能否实现分步滴定。

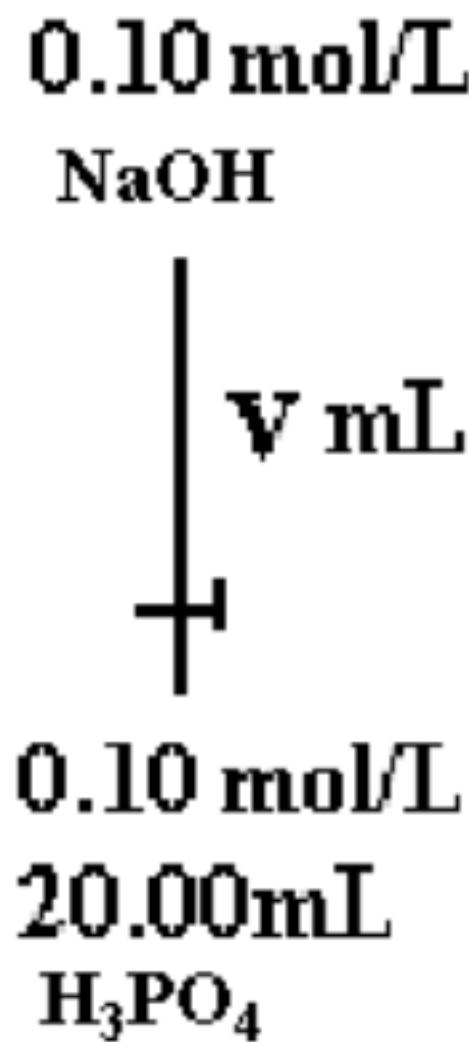
由终点(或计量点)的pH值选择合适的指示剂。

NaOH滴定H₃PO₄为例

1) 判断各个质子能否直接准确滴定



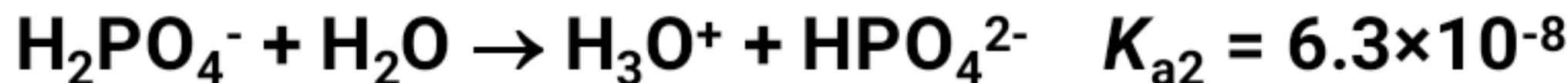
$$c \cdot K_{a1} > 10^{-8} \quad c \cdot K_{a2} = 3.2 \times 10^{-9} \quad c \cdot K_{a3} \ll 10^{-8}$$



- 第一级解离的质子能被直接准确滴定；
- 若考虑 $cK_a^\theta \geq 10^{-9}$ ($E_T \leq \pm 1\%$)，第二级解离的质子也可以直接滴定，但突跃不明显；
- 第三级解离出的质子不能直接滴定。

2) 判断各个质子能否分步滴定

能否分步滴定的条件是： $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$



$$K_{a1}/K_{a2} = 1.2 \times 10^5$$

因此能**分步滴定**磷酸第一级和第二级解离的质子，滴定过程中得到**两个滴定突跃**，形成**两个滴定终点**。

3) 各计量点的pH及其指示剂

计算时准确度要求不高，可直接用最简式计算。

第一计量点，产物为 NaH_2PO_4 ，

pH=4.66，可选用甲基橙或甲基红作指示剂；终点红色变黄色。

第二计量点，产物为 Na_2HPO_4 ，

pH=9.78，可选用酚酞作指示剂；终点无色变浅红色。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}} = 10^{-9.78}$$

3. 多元碱的滴定---与多元酸的滴定相似

Na_2CO_3 为二元碱, $K_{\text{b}1}=1.79\times 10^{-4}$ $K_{\text{b}2}=2.38\times 10^{-8}$

用HCl滴定时, $cK_{\text{b}1}>10^{-8}$, $cK_{\text{b}2}\approx 10^{-9}$

$K_{\text{b}1}/K_{\text{b}2}\approx 10^4$, 第二个滴定突跃不明显, 且两个突跃间略有交叉。

第一计量点时, 产物为 NaHCO_3 ,

pH=8.31 用酚酞作指示剂

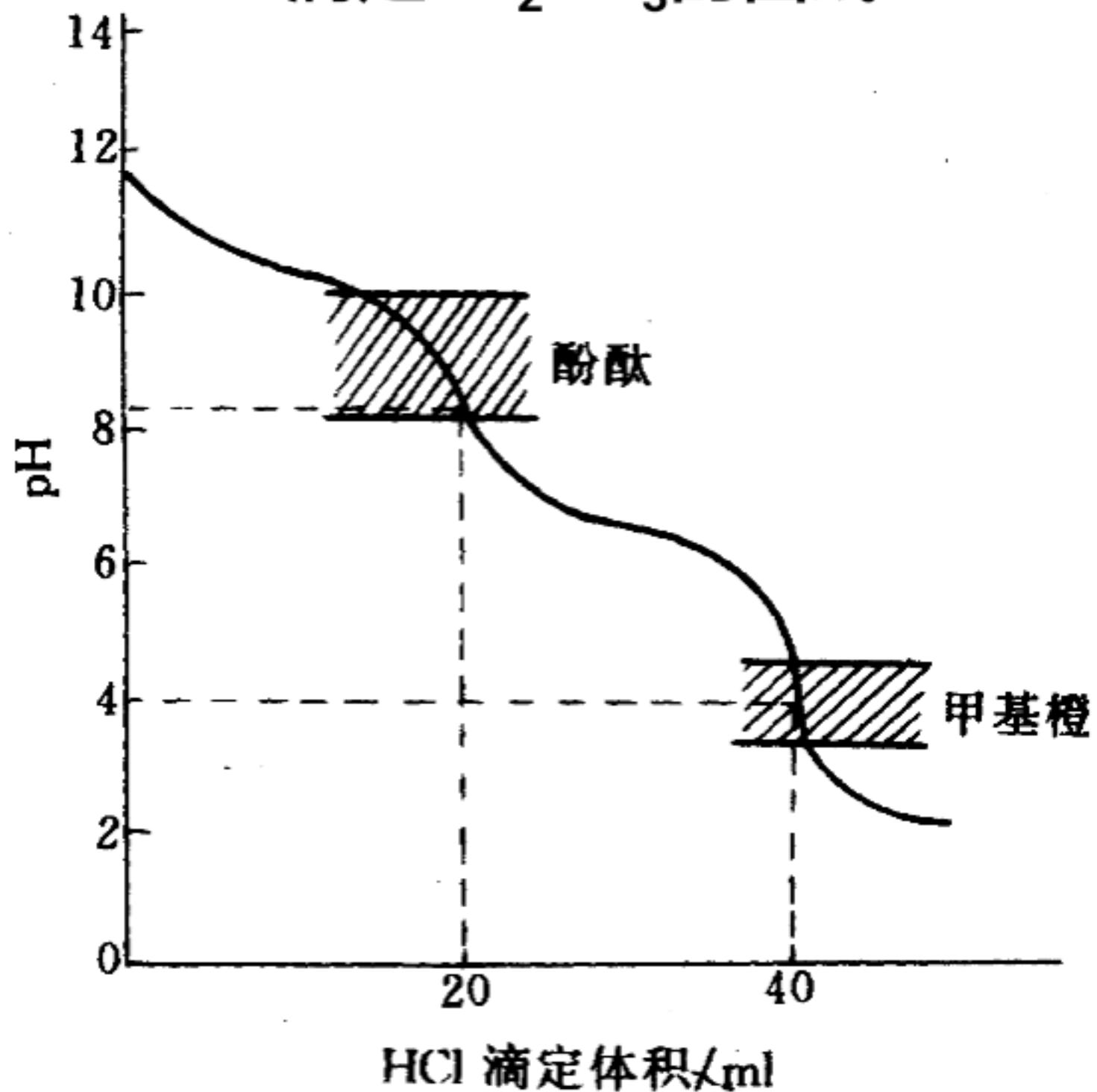
第二计量点时, 产物为 H_2CO_3 (CO_2 水溶液, 其饱和溶液的浓度为

$0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

pH=3.9 用甲基橙作指示剂

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}1}c} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 0.04} = 10^{-3.9}$$

HCl滴定Na₂CO₃的曲线



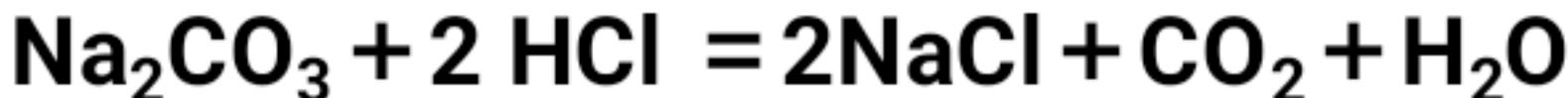
- 滴定过程中生成的H₂CO₃转化为CO₂较慢，易形成CO₂的饱和溶液，使溶液酸度增大，终点过早出现。
- 临近终点时，应剧烈摇动溶液，使CO₂尽快逸出。
- 终点颜色难判断。最好采用为CO₂所饱和、并有相同浓度的NaCl和指示剂的溶液作为参比。

常用酸碱标准溶液的配制与标定

1. HCl标准溶液

HCl标准溶液应配成近似于所需浓度，然后进行标定。常用的基准物质有：无水碳酸钠和硼砂。

◆ 采用 Na_2CO_3 时，用**甲基橙**作指示剂。标定反应为：



缺点： Na_2CO_3 摩尔质量（ $106.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）较小，称量误差较大。

◆ 采用**硼砂**($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)时：



化学计量点 $\text{pH} = 5.1$ ，可选**甲基红**作指示剂。

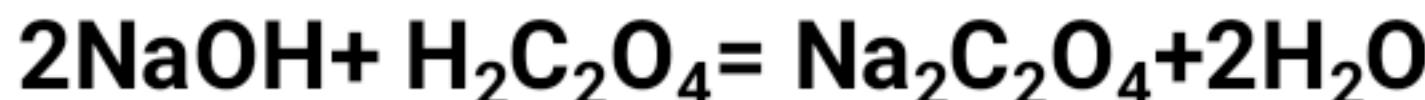
优点: 摩尔质量大 (381.4g)，称量误差小、稳定、纯度

缺点: 含结晶水多、易风化，需保存在相对湿度为60%的恒湿器中。

2. 氢氧化钠标准溶液

NaOH：吸湿性强，易吸收CO₂，不能直接配制标准溶液。用于标定的基准物质有草酸、邻苯二甲酸氢钾等。

草酸(H₂C₂O₄·2H₂O), $K_{a1}^{\theta}=6.5\times10^{-2}$, $K_{a2}^{\theta}=6.1\times10^{-5}$, $K_{a1}^{\theta}/K_{a2}^{\theta}<10^4$ 。



因此只有一个滴定突跃，一次性滴定至C₂O₄²⁻，用酚酞作指示剂。

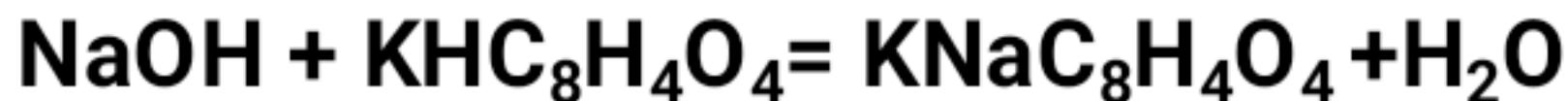
优点：草酸稳定性较高；

缺点：摩尔质量 (126.1g·mol⁻¹) 不太大。

为减少称量误差，可以多称一些草酸配成较大浓度的溶液，标定时移取部分溶液。

邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)

易溶于水，不含结晶水，在空气中不吸水，易保存，摩尔质量较大 ($204.2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)，是标定碱液的良好基准物质。由于它的 $K_{a2}^{\theta} = 3.9 \times 10^{-6}$ ，滴定产物为邻苯二甲酸钾钠，呈弱碱性，采用酚酞作指示剂。



思考题

1. 若采用部分风化后的硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)固体标定 NaOH 标准溶液。问，测得的 NaOH 溶液浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？
2. 若采用部分潮解后的草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)固体标定 NaOH 标准溶液。问，测得的 NaOH 溶液浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？
3. 用草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)固体标定 NaOH 标准溶液，实验步骤中要求加入30mL水溶解该固体，但某同学加了50mL水。问，测得的 NaOH 溶液浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？
4. 用 NaOH 滴定 HCl 时，操作中应注意什么？如果(1)剧烈振摇锥形瓶和(2)不时补水，分别对测得的 NaOH 溶液浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？
5. 已知某碱滴定某酸的突越为pH5.30~8.70，若采用甲基橙作为指示剂。问，测得的该酸浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？
6. 称取一份基准物质，配成一定体积的溶液，移取一定体积用待测酸试液滴定。以下操作对测定结果有何影响？(1)滴定管没有润洗，(2)移液管没有润洗，(3)容量瓶没有润洗，(4)称好的基准物质部分洒落在实验台上，(5)滴定管未赶尽气泡。
7. NaOH 标准溶液在标定后又放置了一段时间，若用此溶液来测定乙酸溶液浓度。问，测得浓度偏高、偏低还是没有影响？为什么？

【免责声明】

PDF内容由用户自行提供并通过QQ浏览器进行格式转化，
不代表QQ浏览器观点。

