



Chapter 3 滴定分析

3.1 滴定分析概述

3.2 滴定分析法的分类
与滴定反应的条件

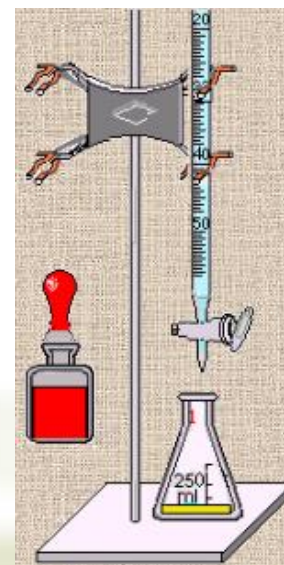
3.3 标准溶液

3.4 标准溶液浓度表示法

3.5 滴定分析结果的计算

3.1 滴定分析法概述

滴定分析：指用一种已知准确浓度的标准溶液做滴定剂，通过滴加方式加入试样中，使两者发生化学反应。当反应完成后，可依据消耗的滴定剂体积和浓度，按化学计量关系计算出试样的含量的方法。



滴定分析法的特点：适于常量分析1%以上，设备简单，操作方便，快，准，所以应用广泛，相对误差0.1%左右。

3.1 滴定分析法概述

1. 标准溶液和基准物：

标准溶液： 已知准确浓度的溶液

基准物： 用以标定滴定剂准确浓度的物质

2. 化学计量点：定量反应时的理论平衡点。

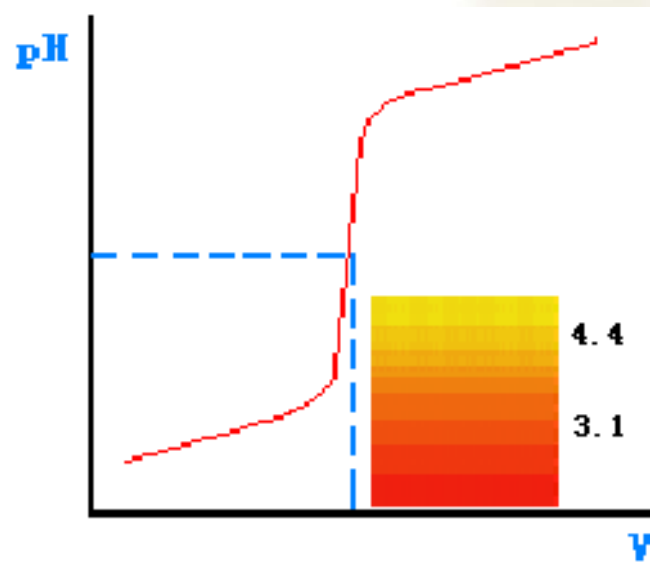
3. 指示剂：使反应终点明显、可见。

4. 滴定终点：指示剂颜色变化的转变点，停止滴定的点。

5. 终点误差：滴定终点与化学计量点不一致造成的相对误差。

3.1 滴定分析法概述

6. **滴定曲线：**反映了滴定过程中随着滴定剂体积（ V ）的变化而引起溶液的参数（例如浓度、电极电势等）变化的规律，从中能得出不同类型滴定曲线的共性和个性。也可依此找出指示终点的方法。



3.1 滴定分析法概述

- 有些类型的滴定曲线，在化学计量点的前后 $\pm 0.1\%$ （前半滴和后半滴）之间，溶液的参数（如pH, pM, φ 等）会发生突变，突变幅度称为滴定的**突跃范围**。
- 影响突跃范围的主要因素有两个：
 - ★ 滴定剂和被测物的浓度
 - ★ 被测物的本性（如酸碱的离解常数 $K_{a(b)}$ 值越大，突跃范围越大。）

3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

滴定分析法的分类:

- 酸碱滴定法
- 配位滴定法
- 氧化还原滴定法
- 沉淀滴定法

3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

滴定方式:

1、**直接滴定法**：凡能满足滴定反应要求的都可用标准溶液直接滴定。

- 反应必须定量完成
- 反应速率快
- 有适当的指示剂确定滴定终点

3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

滴定方式:

2、**返滴定法**: 反应慢, 固体, 无合适指示剂, 有副反应发生, 通常用两种标液完成.

例3.1: Al^{3+} + 过量EDTA标液(反应慢)

剩余EDTA

Zn^{2+} 标液, 二甲酚橙

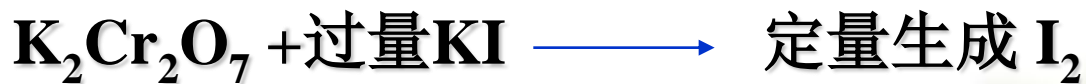
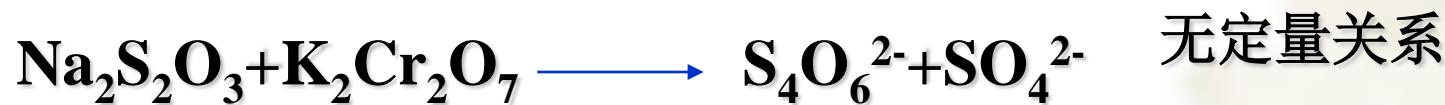
返滴定

3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

滴定方式:

3. 置换滴定: 反应无计量关系, 不按确定反应式进行

例3.2



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标液 ↓ 淀粉指示剂

深蓝色消失

3.2 滴定分析法的分类与滴定反应的条件

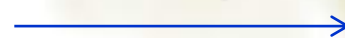
滴定方式:

4、**间接滴定法**: 不能与滴定剂直接起反应的物质, 通过另一反应间接滴定.

例3.3: $\text{Ca}^{2+} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ 沉淀



KMnO_4 标液



3.3 标准溶液

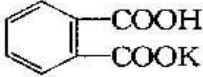
❖ **直接法：**准确称取一定量的物质，溶解后，在容量瓶中稀释到一定体积，然后算出该溶液的准确浓度。

条件：

- ❧ 物质必须具有足够的纯度
- ❧ 物质的组成与化学式应完全符合
- ❧ 性质稳定

❖ **间接法：**粗略地称取一定量物质或量取一定量体积溶液，配制成接近于所需要浓度的溶液。这样配制的溶液，其准确浓度未知，必须用基准物或另一种物质的标准溶液来测定它们的准确浓度。这种确定浓度的操作，称为**标定**。

表 3-1 常用标准溶液的基准物

滴定方法	标准溶液	基准物	优 缺 点
酸碱滴定	HCl	Na_2CO_3	便宜, 易得纯品, 易吸湿
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	易得纯品, 不易吸湿, 摩尔质量大, 湿度小时会失结晶水
	NaOH		易得纯品, 不吸湿, 摩尔质量大
		$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	便宜, 结晶水不稳定, 纯度不理想
络合滴定	EDTA	金属 Zn 或 ZnO	纯度高, 稳定, 既可在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 又可在 $\text{pH} = 9 \sim 10$ 应用
氧化还原 滴定	KMnO_4	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	易得纯品, 稳定, 无显著吸湿
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	易得纯品, 非常稳定, 可直接配制标准溶液
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
	I_2	升华 I_2	纯度高, 易挥发, 水中溶解度很小
		As_2O_3	能得纯品, 晶形产品不吸湿, 剧毒
	KBrO_3	KBrO_3	易得纯品, 稳定
$\text{KBrO}_3 + \text{过量 KBr}$	KBrO_3		
沉淀滴定	AgNO_3	AgNO_3	易得纯品, 防止光照及有机物沾污
		NaCl	易得纯品, 易吸湿

3.4 标准溶液浓度表示法

1. 物质的量浓度：单位体积溶液所含物质基本单元物质的量。

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (\text{mol}) \text{或} (\text{mmol})$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_B} = \frac{m_B}{M_B V_B} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{或} (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

3.4 标准溶液浓度表示法

- 基本单元可以是原子，分子，离子以及其他粒子。
- 同样质量的物质，其物质的量随选定的基本单元不同而不同。

例3.4：98.08g的硫酸

$$n_{H_2SO_4} = 1mol$$

$$n_{\frac{1}{2}H_2SO_4} = 2mol$$

3.4 标准溶液浓度表示法

2. 滴定度T

指每毫升标准溶液相当的被测组分的质量

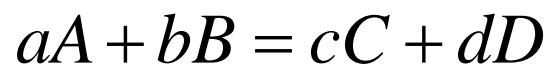
$T_{\text{被测物} / \text{滴定剂}}$

$$T_{\text{Fe} / \text{KMnO}_4} = 0.005682 \text{ g} / \text{mL}$$

表示1mL的 KMnO_4 标准溶液能把0.00582g Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。

3.5 滴定分析结果的计算

被测组分的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系



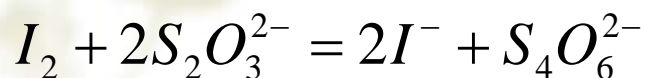
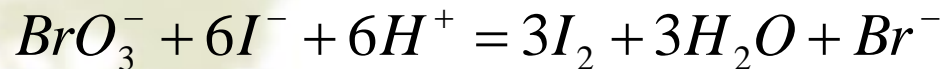
当滴定到达化学计量点时：

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{a}{b}$$

直接滴定

被测组分的物质的量 n_A 与滴定剂的物质的量 n_B 的关系

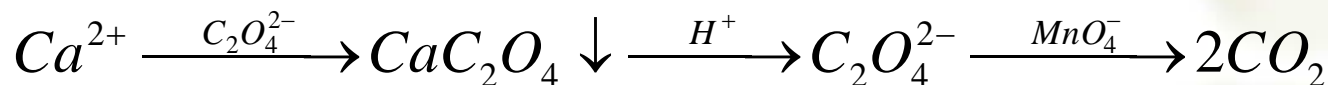
从总的反应中找出实际参加反应的物质的物质的量之间关系。



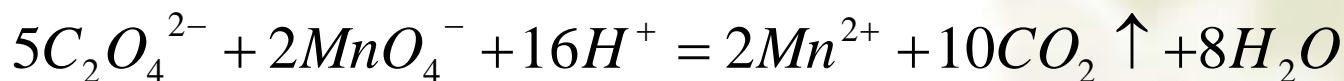
可得： $n_{Na_2S_2O_3} = 6n_{KBrO_3}$

间接滴定

例3.5: $KMnO_4$ 滴定 Ca^{2+}



$$n_{Ca^{2+}} : n_{C_2O_4^{2-}} = 1:1$$



$$n_{Ca^{2+}} = \frac{5}{2} n_{MnO_4^-}$$

被测组分质量分数的计算

若称取试样的质量为 $m_{\text{试}}$ ，测得被测组分A的质量为 m_A ，
则被测组分在试样中的质量分数 w_A 为：

$$w_A = \frac{m_A}{m_{\text{试}}} \times 100\%$$

在滴定分析中，被测组分A与滴定剂B之间的关系为：

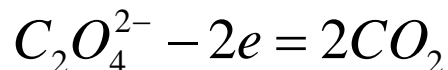
$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{b} n_B = \frac{a}{b} c_B \cdot V_B$$

则

$$w_A = \frac{\frac{a}{b} c_B \cdot V_B \cdot M_A}{m_{\text{试}}} \times 100\%$$

例3.6称取0.1500g $Na_2C_2O_4$ 基准物，溶解后在强酸溶液
中用 $KMnO_4$ 滴定，用去20.00mL，计算该溶液的浓度。

氧化还原反应是基于电子转移的反应。



$$\text{则 } n_{\frac{1}{5}KMnO_4} = n_{\frac{1}{2}Na_2C_2O_4}$$

$$5n_{KMnO_4} = 2n_{Na_2C_2O_4}$$

$$5c_{KMnO_4} V_{KMnO_4} = 2 \frac{m_{Na_2C_2O_4}}{M_{Na_2C_2O_4}}$$

$$c_{KMnO_4} = \frac{2 \times \frac{m_{Na_2C_2O_4}}{M_{Na_2C_2O_4}}}{5V_{KMnO_4}} = \frac{2 \times \frac{0.1500}{134.0}}{5 \times 20.00 \times 10^{-3}} = 0.02239 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$