

第12章 滴定分析

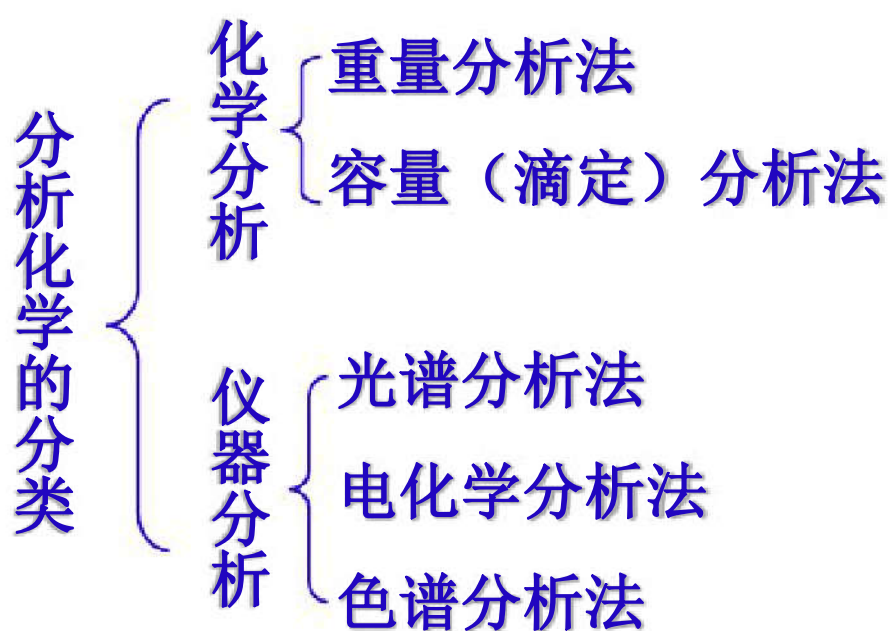
§ 12.1 滴定分析概述

§ 12.2 酸碱滴定法

* § 12.3 氧化还原滴定法

§ 12.4 配位滴定法

§ 12.1 滴定分析概述



§ 12.1 滴定分析概述

一、滴定分析的基本概念

- ① **滴定分析**是借助滴定操作，利用一种已知准确浓度的溶液与被测物的溶液按一定化学计量关系完全反应，根据用去的已知准确浓度溶液的浓度、体积和被测物溶液的体积，计算被测物质含量的方法。
- ① 已知准确浓度的溶液称为**标准溶液**或**滴定剂**；被分析的物质称为**试样**。
- ① 将标准溶液从滴定管滴加到被测物溶液直至反应完全，并读取所消耗标准溶液的体积，这一全部操作过程称为**滴定**。

§ 12.1 滴定分析概述

一、滴定分析的基本概念

- ① 当加入的标准溶液与被测组分按照化学反应式恰好完全反应时，即参与反应的两种物质的量恰好符合化学计量关系时，称为**化学计量点**，简称**计量点**，也称**理论终点**。
- ① 指示剂发生颜色变化，从而停止滴定的那一点称为**滴定终点**，简称**终点**。
- ① 滴定终点与计量点愈吻合，分析结果愈准确。由滴定终点与计量点不完全重合造成的分析误差叫做**滴定误差**。

§ 12.1 滴定分析概述

能用作滴定的化学反应的基本条件

- ① 反应必须定量完成，即反应按确定的化学方程式进行，且进行完全(要求达到99.9%)，这是定量计算的基础。
- ① 反应必须迅速完成，对于速度较慢的反应可以通过加热或加催化剂等方法来加快反应。
- ① 无副反应发生，若有干扰可采取适当的措施加以消除。
- ① 要有适当的指示剂或其它方法确定滴定终点。

§ 12.1 滴定分析概述

常见的几种滴定方法

- ① **直接滴定法**：用标准溶液直接滴定被测物质，如用HCl标准溶液测定NaOH含量等。
- ① **返滴定法**：先加入准确过量的标准溶液，待反应完全后，再用另一种标准溶液滴定原先加入的标准溶液反应后的剩余量。
- ① **置换滴定法**：用合适的试剂与被测物质反应，使其定量产生可直接滴定的物质来，再用标准溶液对它进行滴定。

§ 12.1 滴定分析概述

滴定分析的几种类型

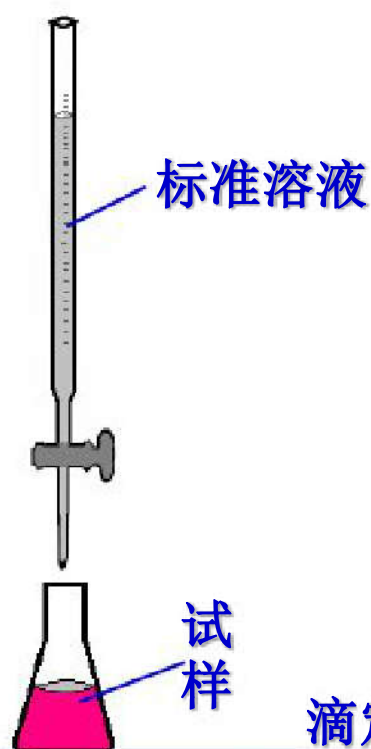
酸碱滴定法： 酸碱中和反应为滴定反应，也称

- ① **氧化还原滴定法**：以氧化还原反应为滴定反应，通常根据滴定剂不同分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法和铈量法等。
- ① **配位滴定法**：以配位反应为滴定反应，常用滴定剂为EDTA。
- ① **沉淀滴定法**：以沉淀反应为滴定反应，可分为银量法、莫尔法、佛尔哈德法和法扬司法。

§ 12.1 滴定分析概述

二、滴定分析的操作程序

包括：标准溶液的配制，标准溶液的标定，被测物质含量的测定。



滴定操作示意图

§ 12.1 滴定分析概述

标准溶液的配制

- **配制方法：**直接配制法和间接配制法

的物质

基准物质的要求

- 物质的组成应与化学式完全一致
- 试剂的纯度要足够高
- 试剂在一般情况下很稳定
- 无副反应
- 试剂应具有较大的摩尔质量

§ 12.1 滴定分析概述

标准溶液的标定

直接配制的标准溶液，其浓度可以直接计算得出。

间接配制的标准溶液，其浓度用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定，此操作成为**标定**。

被测物质含量的测定

滴定终点到达后，根据所消耗的标准溶液和试样溶液的体积，按照化学计量关系式，就可以计算出被测物质的含量。

§ 12.1 滴定分析概述

【例12】
0.1196g
标准溶

基准试剂 Na_2CO_3
计量点, 求HCl

【解】

其计量关系为:

$n(\text{HCl})$

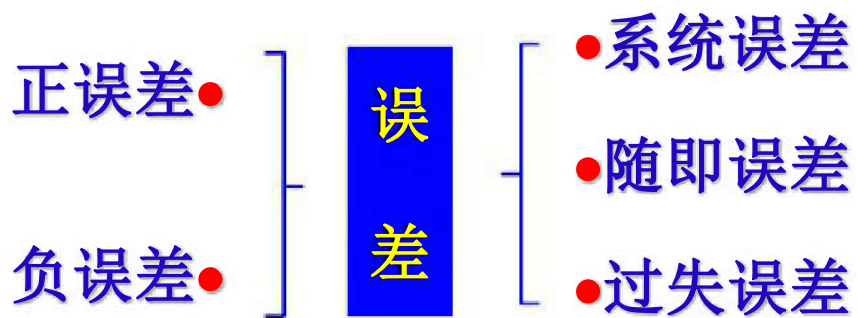
因此, HCl标准溶液的浓度为:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \times n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})} = \frac{1000 \times 2 \times 0.1196 \div 106.0}{22.35} = 0.1010(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

§ 12.1 滴定分析概述

四、滴定分析结果的误差

- **误差**：测定值与真实值之间的差值。



§ 12.1 滴定分析概述

误差的分类—系统误差

系统误差：由某些比较固定的原因引起的，它会使测定结果系统偏高或偏低。

特点

- ⊗重现性：即重复测定重复出现
- ⊗单向性：即误差或正、或负
- ⊗可测性：即误差恒定，可以校正

产生原因

- 方法误差** 由于分析方法本身不够完善而造成
- 仪器误差** 由于仪器不够准确或未校准而造成
- 试剂误差** 由于试剂或蒸馏水中含干扰物质而造成
- 操作误差** 由于操作人员的一些主观因素而造成

§ 12.1 滴定分析概述

误差的分类—随机误差、过失误差

随机误差：由某些难以控制的偶然因素所引起

特点

- ⊗ 随机性：有时为正，有时为负；有时大，有时小
- ⊗ 规律性：大小相等的正负误差出现机会相等

消除方法：增加平行测定次数

过失误差：由于分析人员粗心大意，不按操作规程操作所引起的差错，实际上不能称为误差。

属于过失所得的数据或结果，应该舍弃

§ 12.1 滴定分析概述

准确度：表示测得值与真实值的符合程度。可用绝对误差和相对误差加以表示。

● **绝对误差：**测定值与真实值之差。

$$E = X - X_T$$

● **相对误差：**绝对误差在真实值中所占的比例。

$$RE = \frac{E}{X_T} \times 100\%$$

【例12-4】用分析天平称取无水 Na_2CO_3 两份，其质量分别为：1.0900g和0.1090g，假设二者的真实质量各为：1.0901g和0.1091g，求其绝对误差和相对误差。

§ 12.1 滴定分析概述

两次称量的**绝对误差相等**，但**相对误差不同**。当称取的量较大时，**相对误差小，准确度高**；当称取的量较小时，**相对误差大，准确度低**。因此，分析结果的准确度用相对误差表示更具有实际意义。

§ 12.1 滴定分析概述

● **平均偏差**：各次测定值对平均值的偏差的绝对值之和的平均值。

● **相对平均偏差**：平均偏差在平均值中所占的比例。

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\%$$

§ 12.1 滴定分析概述

【例12-6】某学生分析含铁试样，五次分析结果（质量分数）分别为：0.3245、0.3220、0.3230、0.3250、0.3225，试计算其平均值、平均偏差、相对平均偏差。

【解】平均值

$$\bar{X} = \frac{0.3245 + 0.3220 + 0.3230 + 0.3250 + 0.3225}{5} = 0.3234$$

平均偏差

$$\bar{d} = \frac{0.0011 + |-0.0014| + |-0.0004| + 0.0016 + |-0.0009|}{5} = 0.0011$$

相对平均偏差

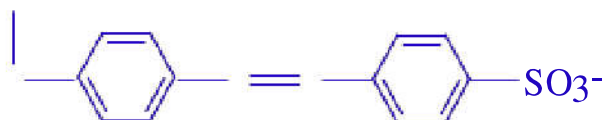
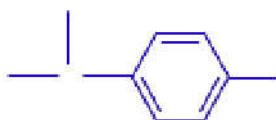
$$R\bar{d} = \frac{0.0011}{0.3234} \times 100\% = 0.34\%$$

§ 12.2 酸碱滴定法

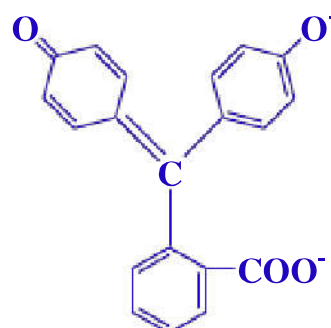
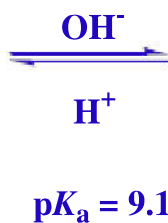
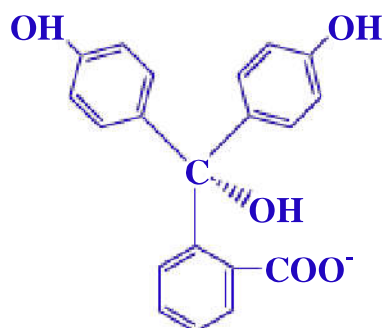
一、酸碱指示剂

在不同pH溶液中，能发生自身结构变化而显示不同颜色的有机化合物。常用的酸碱指示剂是一些有机弱酸（如酚酞）或有机弱碱（如甲基橙）。

甲基橙



酚酞



§ 12.2 酸碱滴定法

酸碱指示剂的作用原理



酸色

碱色

平衡时: $K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$ \longrightarrow $[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$

\longrightarrow $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \lg \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$

K_{HIn} 是一个常数, 当含有指示剂的溶液的pH改变时, $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 的比值随之改变, 溶液的颜色也随之发生变化

§ 12.2 酸碱滴定法

[

pH改变时，
值之发生变化

n的颜色；

的颜色

混合色

，指示剂的理论变色点

- $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ ，指示剂的理论变色范围

§ 12.2 酸碱滴定法

四

表12-1 常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围	酸式色	过渡色	碱式色	pK_{HIn}
百里酚蓝	1.2~2.8	红色	橙色	黄色	1.7
甲基橙	3.1~4.4	红色	橙色	黄色	3.7
溴酚蓝	3.1~4.6	黄色	蓝紫	紫色	4.1
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄色	绿色	蓝色	4.9
甲基红	4.4~6.2	红色	橙色	黄色	5.0
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄色	绿色	蓝色	7.3
中性红	6.8~8.0	红色	橙色	黄色	7.4
酚酞	8.0~9.6	无色	淡红	红色	9.1
百里酚酞	9.4~10.6	无色	淡蓝	蓝色	10.0

§ 12.2 酸碱滴定法

酸碱指示剂的变色范围

表12-2 常用混合指示剂

混合指示剂的组成	变色点pH	酸式色	碱式色	备注
1份0.1%甲基橙水溶液和 1份0.25%靛蓝二磺酸钠水溶液	4.1	紫色	黄绿	pH=4.1 灰色
3份0.1%溴甲酚绿乙醇溶液和 1份0.2%甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿色	pH=5.1 灰色
1份0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液和 1份0.1%氯酚红钠盐水溶液	6.1	蓝绿	蓝紫	pH=5.8 蓝色 pH=6.2 蓝紫
1份0.1%中性红乙醇溶液和 1份0.1%次甲基蓝乙醇溶液	7.0	蓝紫	绿色	pH=7.0 蓝紫
1份0.1%甲酚红钠盐水溶液 3份0.1%百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄色	紫色	pH=8.2 玫瑰红 pH=8.4 紫色
1份0.1%百里酚蓝的50%乙醇溶液 3份0.1%酚酞的50%乙醇溶液	9.0	黄色	紫色	pH=9.0 绿色
1份0.1%百里酚蓝的乙醇溶液 1份0.1%酚酞的乙醇溶液	9.9	无色	紫色	pH= 9.6玫瑰红 pH=10.0紫色

§ 12.2 酸碱滴定法

以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定 20.00ml $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液为例，介绍强碱滴定强酸过程中pH的变化

滴定前 溶液中 $[\text{H}^+] = 0.1000 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ， $\text{pH} = 1.00$

滴定开始至计量点前

当滴入NaOH溶液 18.00ml (剩余HCl 2.00ml) 时

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times 2.00}{20.00 + 18.00} = 5.26 \times 10^{-3} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = -\lg(5.26 \times 10^{-3}) = 2.28$$

§ 12.2 酸碱滴定法

二、强碱滴定强酸

滴定开始至计量点前

当滴入NaOH溶液19.80ml (剩余HCl 0.20ml) 时

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times 0.20}{20.00 + 19.80} = 5.02 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = -\lg(5.02 \times 10^{-5}) = 3.30$$

当滴入NaOH溶液19.98ml (剩余HCl 0.02ml) 时

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = -\lg(5.00 \times 10^{-5}) = 4.30$$

§ 12.2 酸碱滴定法

二、强碱滴定强酸

计量点时

HCl与NaOH恰好完全反应

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$
$$\text{pH} = 7.00$$

计量点后

当滴入NaOH溶液20.02 ml时，NaOH溶液过量0.02ml，

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = -\lg(5.00 \times 10^{-5}) = 4.30$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.30 = 9.70$$

§ 12.2 酸碱滴定法

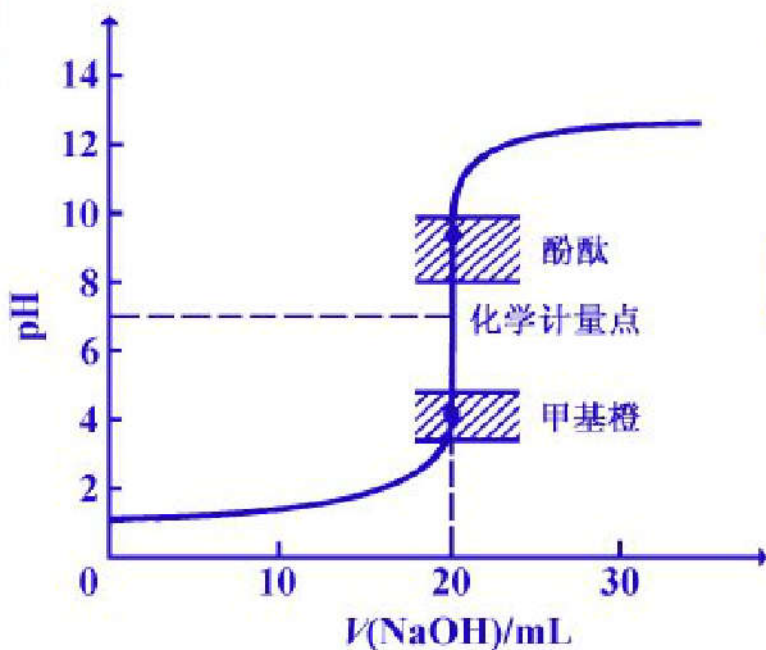
二、强碱滴定强酸

0.1000 mol·L⁻¹ NaOH溶液滴定20.00ml 0.1000 mol·L⁻¹HCl溶液pH的变化

加入NaOH		剩余HCl	过量NaOH	[H ⁺]	pH
体积(mL)	%	(mL)	(mL)	(mol·L ⁻¹)	
0.00	0.00	20.00		1.00×10 ⁻¹	1.00
18.00	90.00	2.00		5.26×10 ⁻³	2.28
19.80	99.00	0.20		5.02×10 ⁻⁴	3.30
19.98	99.90	0.02		5.00×10 ⁻⁵	4.30
20.00	100.0	0.00		1.00×10 ⁻⁷	7.00
20.02	100.1		0.02	2.00×10 ⁻¹⁰	9.70
20.20	101.0		0.20	2.00×10 ⁻¹¹	10.70
22.00	110.0		2.00	2.10×10 ⁻¹²	11.70
40.00	200.0		20.00	3.00×10 ⁻¹³	12.50

§ 12.2 酸碱滴定法

二、强碱滴定强酸



0.1000 mol·L⁻¹ NaOH溶液滴定20.00ml
0.1000 mol·L⁻¹ HCl溶液pH的变化

滴定突跃

被滴定液pH值的急剧变化，称为滴定突跃。

滴定突跃范围

化学计量点前后±0.1%相对误差范围内，溶液pH值的变化范围，称为滴定突跃范围。

§ 12.2 酸碱滴定法

二、强碱滴定强酸

指示剂的选择原则

指示剂的变色范围在突跃范围内或至少占据突跃范围的一部分。

滴定突跃范围的大小和溶液的浓度有关

溶液浓度越稀，滴定突跃范围越窄；

溶液浓度越大，突跃范围越宽。

通常多采用 $0.1\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸碱标准溶液。

强酸滴定强碱的情况与此相似，滴定曲线对称，pH变化方向相反。

§ 12.2 酸碱滴定法

以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定 20.00ml $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc溶液为例，介绍强碱滴定弱酸过程中pH的变化

滴定前 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.32 \times 10^{-3} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
 $\text{pH} = -\lg 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$

滴定开始至计量点前 当滴入NaOH溶液 19.98ml 时

$$[\text{HAc}] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-5} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$
$$[\text{Ac}^-] = \frac{0.1000 \times 19.98}{20.00 + 19.98} = 5.00 \times 10^{-2} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{5.00 \times 10^{-2}}{5.00 \times 10^{-5}} = 7.75$$

§ 12.2 酸碱滴定法

HAc与NaOH恰好完全反应生成NaAc
浓度为 $0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c} = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} \times 5.00 \times 10^{-2}}{1.75 \times 10^{-5}}} = 5.27 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 + \lg(5.27 \times 10^{-6}) = 8.72$$

计量点后 溶液的pH由过量的NaOH浓度决定

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1000 \times 0.02}{20.00 + 20.02} = 5.00 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = -\lg(5.0 \times 10^{-5}) = 4.30$$

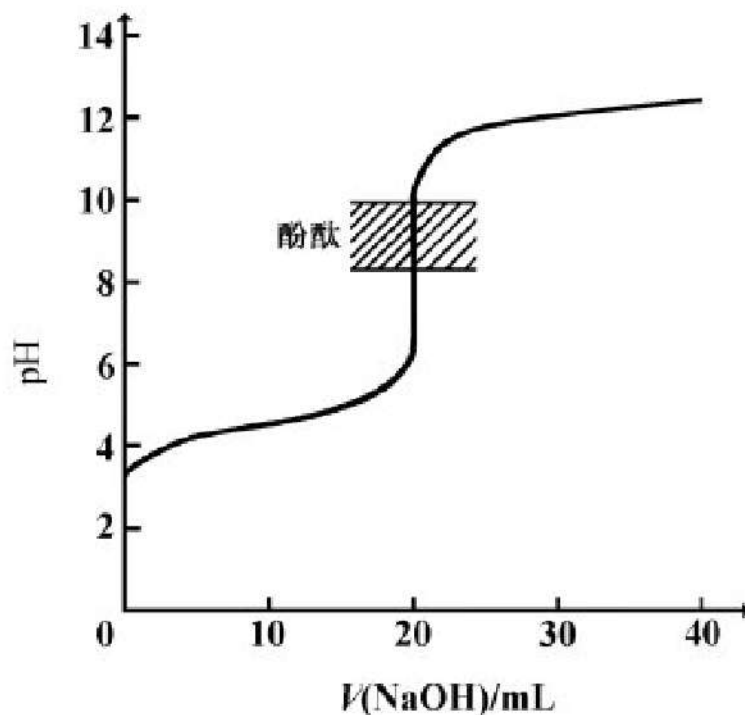
$$\text{pH} = 14.00 - 4.30 = 9.70$$

§ 12.2 酸碱滴定法

三、强碱滴定弱酸

强碱滴定弱酸的特点

- 起点pH在2.88，而不是1。
- 计量点时，pH在8.72，而不是在7。
- 突跃范围比滴定强酸时的小得多，而且是在弱碱性区域。
- 突跃前滴定曲线不同，突跃后曲线相同

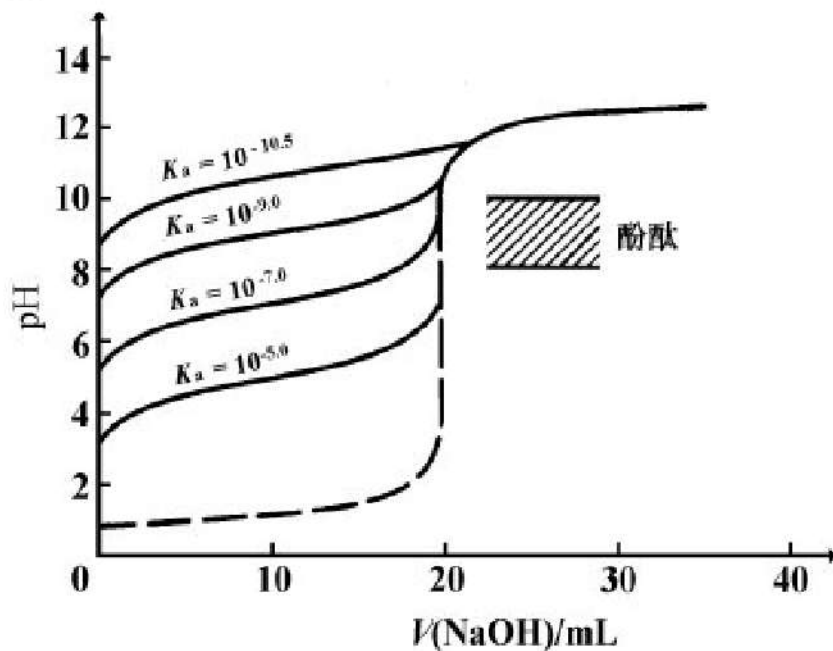


NaOH溶液滴定HAc溶液pH的变化

§ 12.2 酸碱滴定法

三、强碱滴定弱酸

- 酸的强度愈大，滴定的突跃范围越大。
- 当 $K_a \leq 10^{-9}$ 时，滴定突跃已不明显，无法选用合适的指示剂。
- 弱酸的 $cK_a \geq 10^{-8}$ ，才能用强碱准确滴定。



0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 滴定同浓度
不同强度弱酸的滴定曲线

§ 12.2 酸碱滴定法

四、多元酸和多元碱的滴定

多元酸的滴定

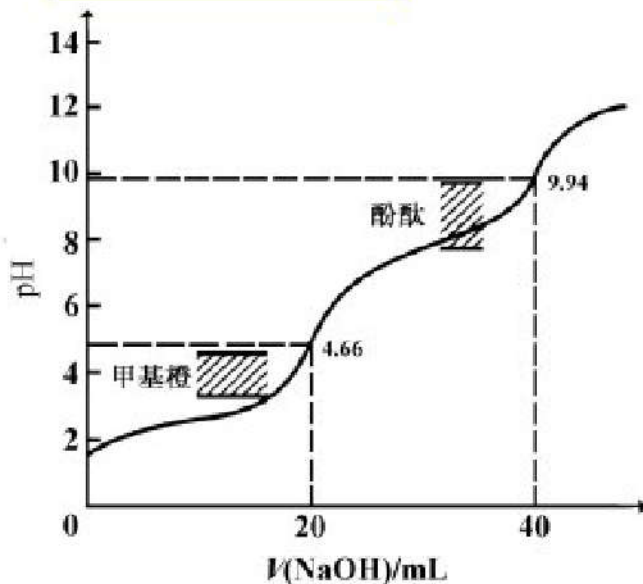
强碱滴定多元酸时，其滴定反应是分步进行的。如用NaOH滴定 H_3PO_4 ，其滴定反应分以下三步进行的：



§ 12.2 酸碱滴定法

四、多元酸和多元碱的滴定

多元酸的滴定



NaOH溶液滴定 H_3PO_4 溶液的滴定曲线

- 第一计量点时,

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2}(2.12 + 7.21) = 4.66$$

可选用甲基橙作指示剂

- 第二计量点时,

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = \frac{1}{2}(7.21 + 12.67) = 9.94$$

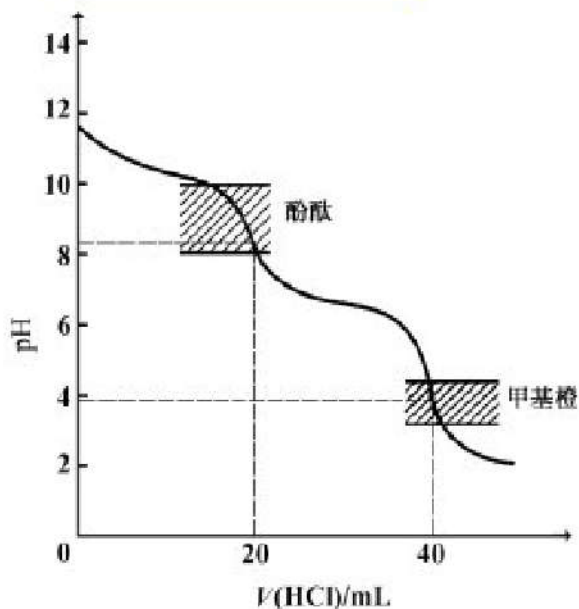
可选用百里酚酞作为指示剂

§ 12.2 酸碱滴定法

四、多元酸和多元碱的滴定

多元碱的滴定

分步反应为:



HCl溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线

31

可选用酚酞作为指示剂

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{4.30 \times 10^{-7} \times 0.040} = 1.31 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\lg 1.31 \times 10^{-4} = 3.88$$

可选用甲基橙作指示剂

§ 12.2 酸碱滴定法

五、酸碱滴定法的应用

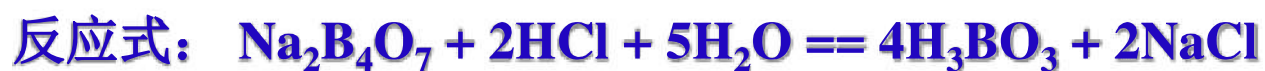
HCl标准溶液的标定

- 间接法配制成近似浓度（一般为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）
- 基准物质标定，常用基准物质有无水碳酸钠和硼砂
- 无水碳酸钠用前需在 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 烘干1小时，干燥器中冷却备用
- 硼砂需保存在相对湿度60%的恒湿器中

§ 12.2 酸碱滴定法



计量关系:



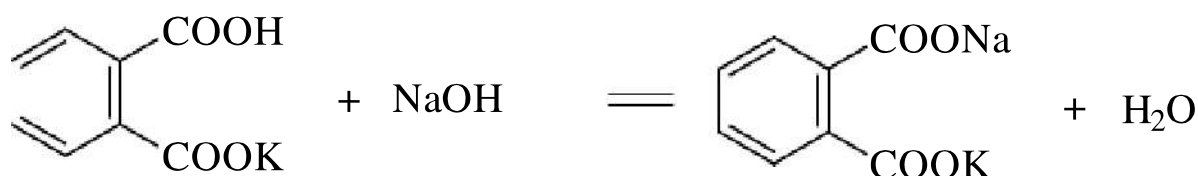
计量关系:
$$\frac{n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

§ 12.2 酸碱滴定法

五、酸碱滴定法的应用

NaOH标准溶液的标定

- 间接法配制成近似浓度（一般为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）
 - 基准物质标定，常用基准物质有邻苯二甲酸氢钾和草酸
 - 邻苯二甲酸氢钾标定NaOH时，选用酚酞为指示剂
- 反应式：



§ 12.2 酸碱滴定法

五、酸碱滴定法的应用

NaOH标准溶液的标定

- 草酸标定NaOH时，草酸是二元弱酸， K_{a1} 和 K_{a2} 相差不够大，所以与NaOH反应时，只有一个突跃。选用酚酞为指示剂



§ 12.3 氧化还原滴定法

一、概述

氧化还原滴定分析的条件:

- 被测定物质要处于所滴定的氧化态或还原态。
- 氧化还原滴定反应要定量进行，一般要求平衡常数 $K > 10^6$ ， $E^\ominus > 0.4 \text{ V}$ ($n=1$ 时)。
- 反应速率要快。
- 氧化还原反应要有指示滴定终点的指示剂或方法。

§ 12.3 氧化还原滴定法

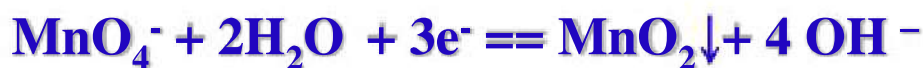
二、高锰酸钾法

基本原理

强酸性条件下， KMnO_4 与还原剂作用被还原成 Mn^{2+} ：



硫酸调节溶液中 $[\text{H}^+]$ 浓度保持在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内
在弱酸性、中性或弱碱性溶液中发生反应：



酸度过高，则引起 KMnO_4 分解：



§ 12.3 氧化还原滴定法

二、高锰酸钾法

特点

- 自身指示剂

KMnO_4 具有明显的紫红色而它的还原产物 Mn^{2+} 则基本无色,稍过量的 KMnO_4 溶液,就会使溶液出现淡红色,即为滴定终点。

高锰酸钾法的氧化还原反应在常温下进行较慢。反应生成的 Mn^{2+} 能起催化作用,促使以后的反应速率大大加快。所以要求该滴定反应在开始时一定要慢!

§ 12.3 氧化还原滴定法

二、高锰酸钾法

标准溶液的配制与标定

- 间接配制

市售 KMnO_4 不纯，溶液浓度不确定，不能直接配制
溶解后加热至沸，并保持微沸约1 h，放置2~3天；或
用煮沸过的冷蒸馏水配制，在暗处放置7-10天。

然后用烧结玻璃漏斗滤去 MnO_2

棕色瓶中 避光保存



标定标准溶液的基准物质有 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， FeSO_4 和纯铁丝等。

§ 12.4 配位滴定法

常用的配位剂是乙二胺四乙酸二钠盐，常将配位滴定法称为EDTA滴定法。

- 形成的配合物十分稳定
- 与大多数金属离子，不论其氧化数大小，都可以形成1: 1的配合物
- 形成的配合物一般没有颜色，利于用指示剂判断终点

§ 12.4 配位滴定法

滴定终点用金属指示剂指示。金属指示剂是一类能与金属离子生成有色配合物的水溶性有机染料。

金属指示剂应具有下列条件：

- 与金属离子所形成有色配合物的颜色应与指示剂本身的颜色有明显的差别
- 形成配合物要有足够稳定性 ($K_{\text{稳}} > 10^4$)，但需远小于EDTA与金属离子所形成配合物的稳定性
- 显色反应要灵敏、迅速、有一定选择性
- 指示剂本身较稳定，易于贮藏和使用

