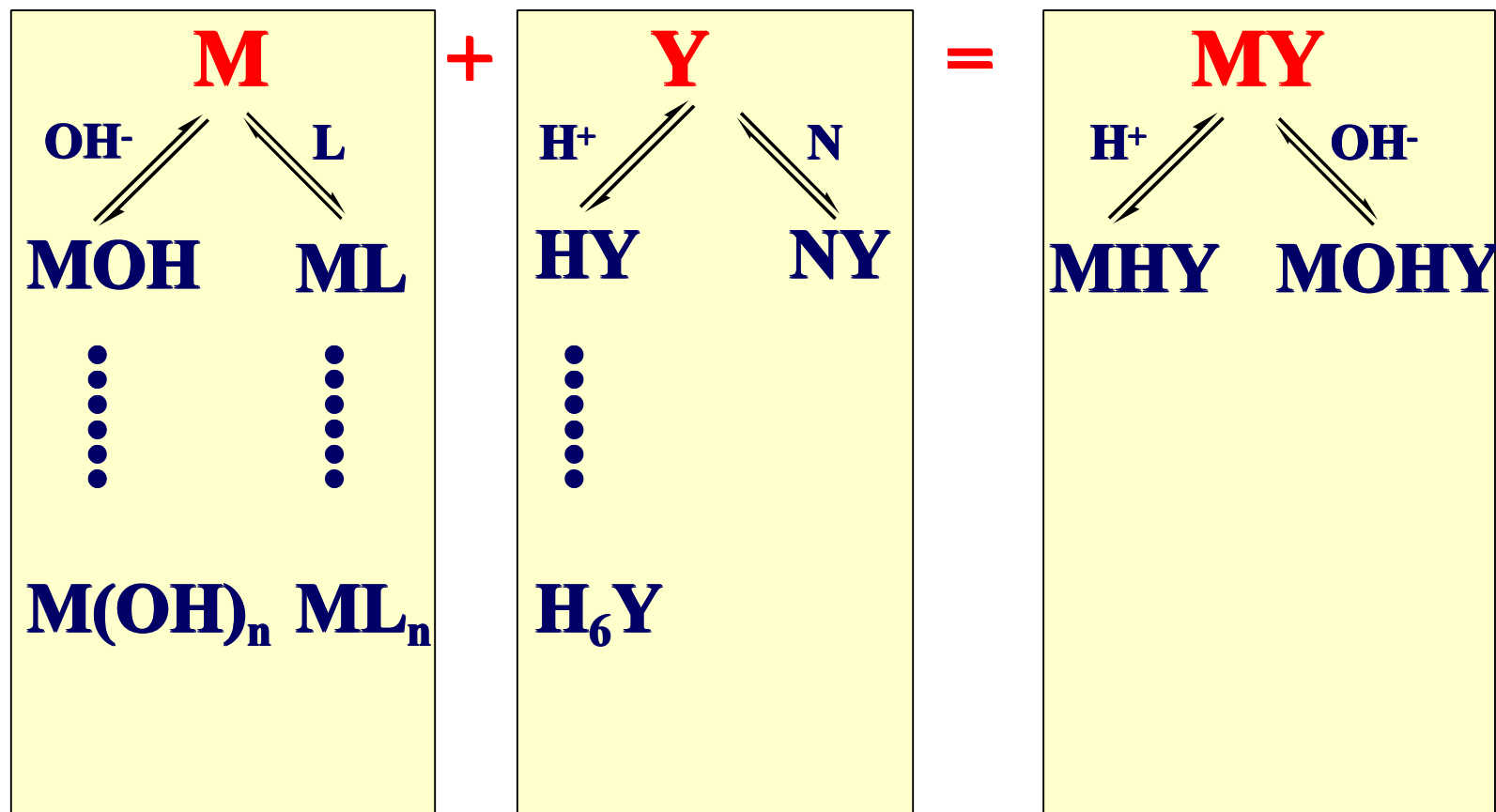




第6章 络合滴定法

Complex titration



副反应系数，条件稳定常数。



内容提要

- 6.1 分析化学中常用的络合物
- 6.2 络合物的平衡常数
- 6.3 副反应系数及条件稳定常数
- 6.4 络合滴定基本原理
- 6.5 准确滴定与分别滴定判别式
- 6.6 络合滴定中酸度的控制
- 6.7 提高络合滴定选择性的途径
- 6.8 络合滴定方式及其应用

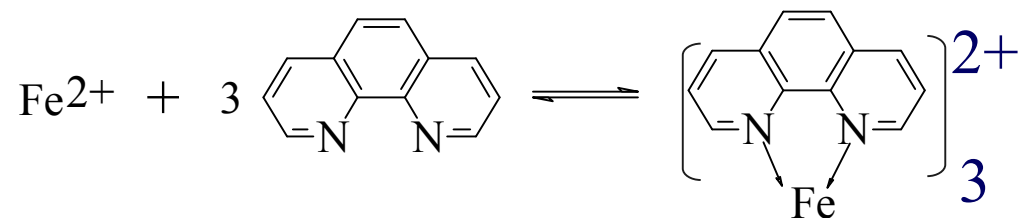


6.1 分析化学中常用的络合物

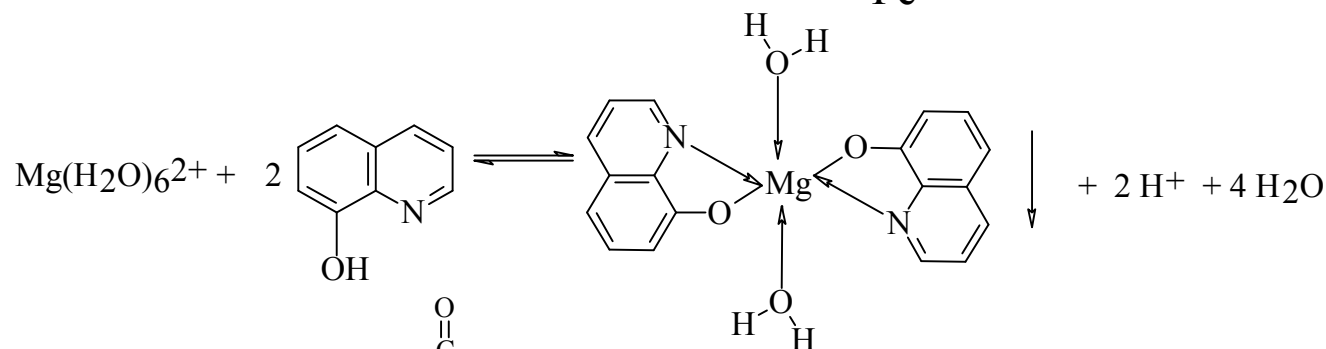
掩蔽剂



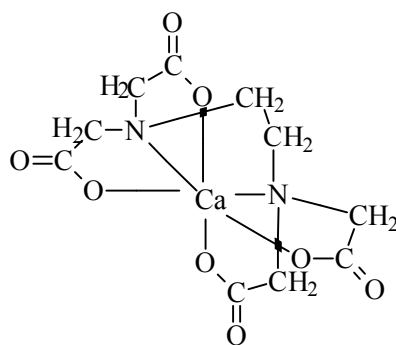
显色剂



沉淀剂



滴定剂



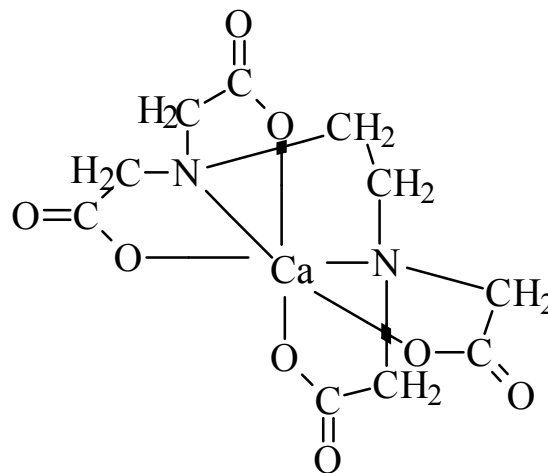


分析化学中的络合物

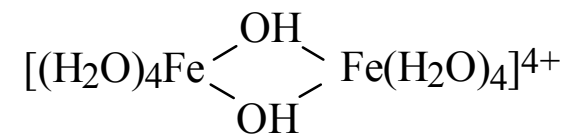
简单络合物



螯合物



多核络合物





6.1.1 简单络合物

中心离子与单齿配体所形成的络合物。

特点：① 存在分级络合现象；

② 各级络合物稳定常数相差不大；

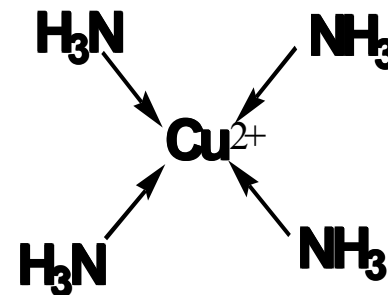
③ 稳定常数小；

一般只用作掩蔽剂、辅助显色剂等。

在滴定分析中的应用：

1、以 Hg^{2+} 为中心离子的 Hg 量法，可测 Cl^- ， SCN^- ；

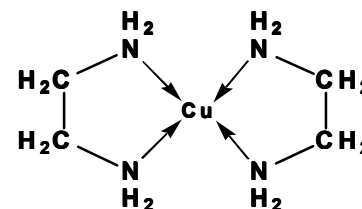
2、以 CN^- 为配体的氰量法，可测 Ag^+ ， Ni^{2+} 等。





6.1.2 螯合物

中心离子与螯合剂形成的络合物称为螯合物。

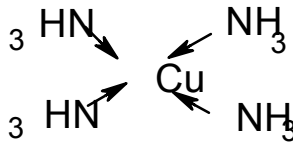
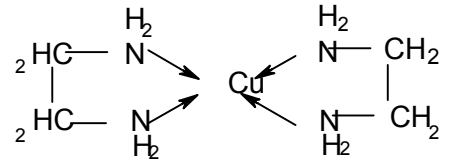
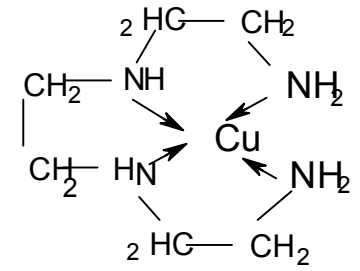


- 特点:
- ① 分子结构中具有环状结构，稳定性高；
 - ② 分级络合现象少或不存在分级络合现象；
- 若有也可通过控制条件得以控制其组成；

广泛用作滴定剂、显色剂和萃取剂。



Cu^{2+} 与氨、乙二胺、三乙撑四胺所形成的配位物的比较

配合物	配位比	螯环数	$\lg K_{\text{稳}}$
	1 : 4	0	12.6
	1 : 2	2	19.6
	1 : 1	3	20.6



根据配位原子的不同，螯合剂主要有以下几种类型“OO型”“NN型”“NO型”，含硫螯合剂。

氨羧络合剂

分子中同时含有氨氮和羧氧的螯合剂。“NO型”，

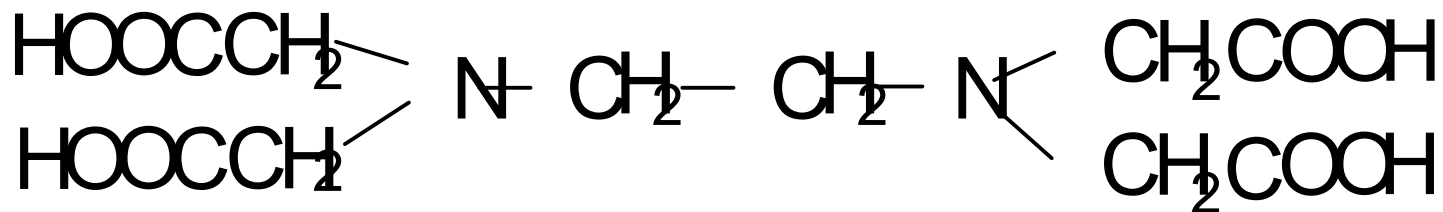
1945年，Schwarzenbach将其用于滴定分析中，具有简便、准确、应用范围广等特点。

在这些螯合剂中，在滴定分析中用得最多的是EDTA，实际中，络合滴定指的就是以EDTA为滴定剂所建立的滴定分析方法。

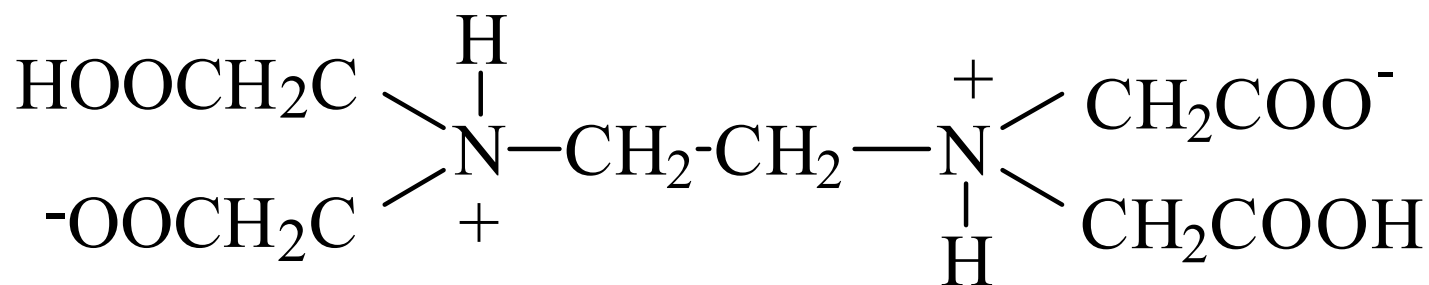


6.1.3 乙二胺四乙酸

Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA



H_4Y



溶解度

酸性

络合性

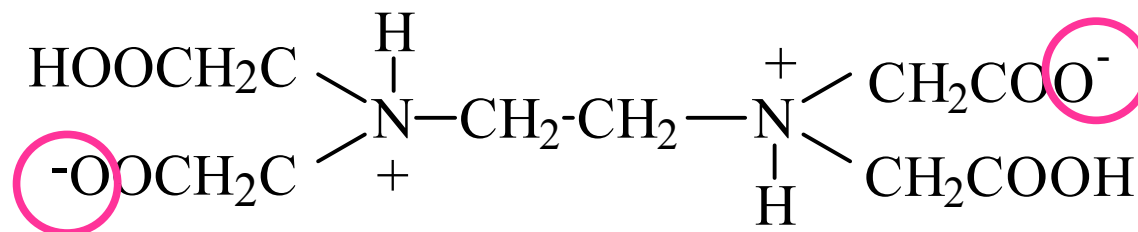


1 溶解度

溶解度小: 0.02 g/ 100 mL water 22 °C

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶解度: 11.1 g / 100 mL water, 22°C
 $c = 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 4.4。

2 酸性





$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_5Y^+]}{[H_6Y^{2+}]} = 10^{-0.9}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_4Y]}{[H_5Y^+]} = 10^{-1.6}$$



$$K_{a3} = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} = 10^{-2.0}$$



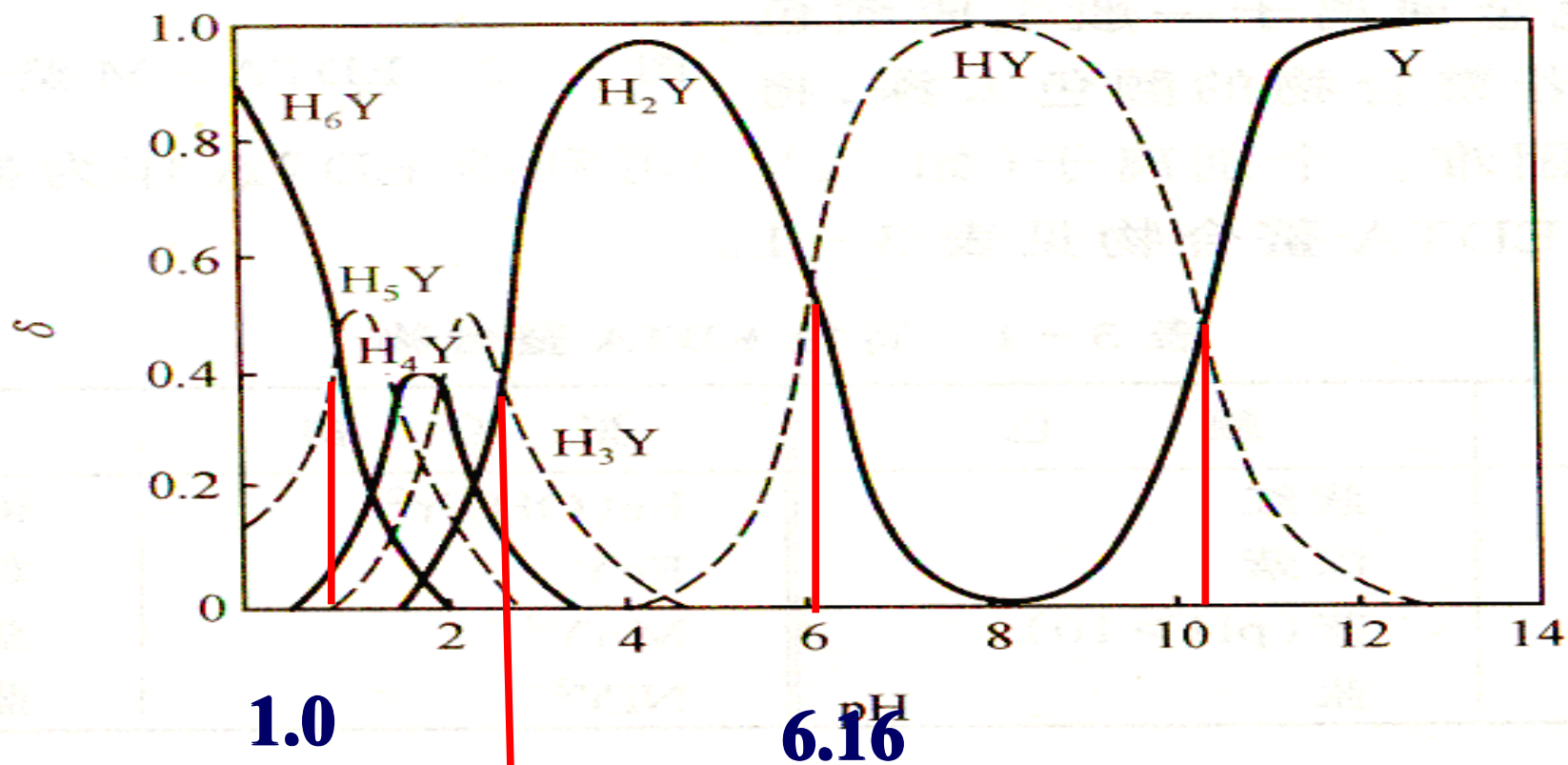
$$K_{a4} = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} = 10^{-2.67}$$



$$K_{a5} = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = 10^{-6.16}$$



$$K_{a6} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 10^{-10.26}$$



EDTA的分布



EDTA的质子化常数



$$K_1^H = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]} = \frac{1}{K_{a6}}$$



$$K_2^H = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]} = \frac{1}{K_{a5}}$$



$$K_3^H = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{1}{K_{a4}}$$



$$K_4^H = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{Y}^-]} = \frac{1}{K_{a3}}$$



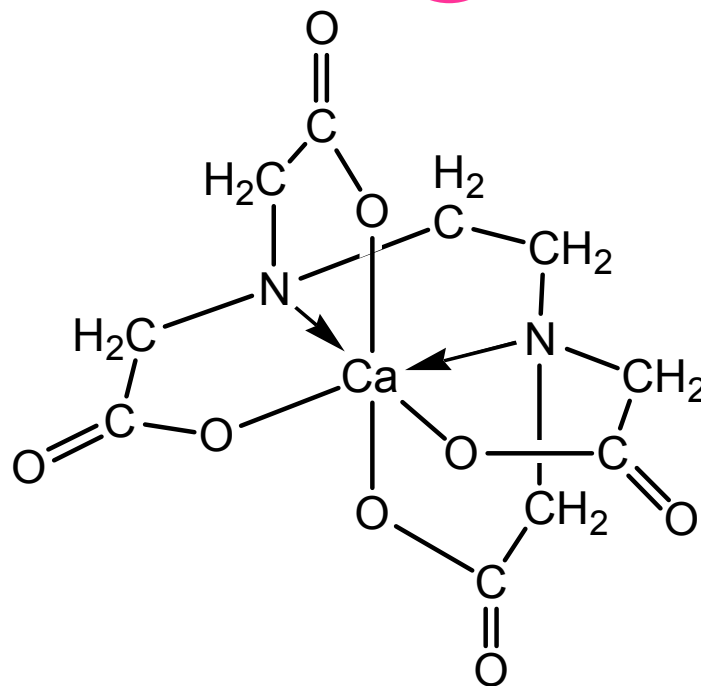
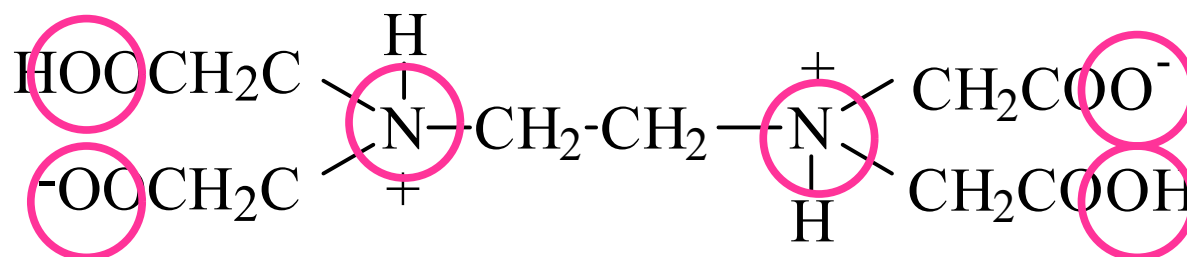
$$K_5^H = \frac{[\text{H}_5\text{Y}^+]}{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{Y}]} = \frac{1}{K_{a2}}$$



$$K_6^H = \frac{[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]}{[\text{H}^+][\text{H}_5\text{Y}^+]} = \frac{1}{K_{a1}}$$



3 EDTA的配位性 (6.1.3 EDTA的螯合物)





EDTA螯合物的特点

- ① EDTA的配位能力具有广泛性，60多种元素可直接或间接测定，应用广泛。
- ② 螯合物大多为1 : 1的配位比； $M + Y = MY$
- ③ 稳定常数都较大，6个配位原子；高价比低价稳定。
- ④ 络合物大多带电荷，水溶性好，配位反应较迅速。
- ⑤ 溶液酸度过高或过低时，形成酸式或碱式络合物。
- ⑥ 无色离子形成无色螯合物，有色离子形成有色螯合物。

络合滴定中的主要矛盾：

应用的广泛性与选择性的矛盾；
滴定过程中酸度的控制。



6.2 络合物的平衡常数

6.2.1 络合物的稳定常数

1 络合物的稳定常数



$$K_{MY, \text{稳}}^0 = \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \quad K_{MY, \text{稳}} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$$K_{MY, \text{稳}} = K_{MY, \text{稳}}^0 \frac{\gamma_M \gamma_Y}{\gamma_{MY}}$$

络合平衡的处理中使用的是 $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的平衡常数。

$$K_{MY, \text{不 稳}} = \frac{[M][Y]}{[MY]} \quad K_{MY, \text{稳}} = \frac{1}{K_{MY, \text{不 稳}}}$$

$$\lg K_{MY, \text{稳}} = \text{p} K_{MY, \text{不 稳}}$$



2 络合物的逐级稳定常数



逐级稳定常数 K_i

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

- ① 逐级稳定常数将相邻两级络合物的平衡浓度联系在一起，进一步将各级络合物的平衡浓度与金属离子和配体的浓度联系在一起。

$$[ML_i] = K_i [ML_{i-1}][L] = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_i [M][L]^i$$

- ② 逐级形成，逐级减小。
- ③ 有分级络合现象时， $K_{\text{稳}}$ 与 $K_{\text{不稳}}$ 的关系。



3 络合物的逐级累积稳定常数

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \cdots \times K_n$$

$$\lg \beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \cdots + \lg K_n$$

通式: $\beta_i = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \cdots \times K_i$

$$\lg \beta_i = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \cdots + \lg K_i$$

① 逐级累积稳定常数将各级络合物的平衡浓度与金属离子和配体的平衡浓度联系在一起。 $[ML_i] = \beta_i [M] [L]^i$

② 最后一级累积稳定常数又称为总稳定常数，其余各级与之对应。 $ML + nL = ML_n$ $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

③ 由各级稳定常数可得到逐级累积稳定常数，由逐级累积稳定常数可得到逐级稳定常数。



逐级累积质子化常数



$$\beta_n^H = K_1^H \times K_2^H \times \dots \times K_n^H$$

$$\lg \beta_n^H = \lg K_1^H + \lg K_2^H + \dots + \lg K_n^H$$

通式:

$$\beta_i^H = K_1^H \times K_2^H \times \dots \times K_i^H$$

$$\lg \beta_i^H = \lg K_1^H + \lg K_2^H + \dots + \lg K_i^H$$

① 逐级累积质子化常数将各级质子化产物的平衡浓度与B的平衡浓度和溶液酸度联系在一起。

$$[H_i B] = \beta_i^H [B][H^+]^i$$

② 由各级质子化常数可得到逐级累积质子化常数，由逐级累积质子化常数可得到逐级质子化常数。



6.2.2 溶液中各级络合物的分布 分布分数 δ

$$\begin{aligned}c_M &= [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \\ &= [M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n) \\ &= [M] \sum_{i=1}^n (1 + \beta_i [L]^i)\end{aligned}$$

$$\delta = \frac{\text{平衡浓度}}{\text{总浓度}}$$

$$\delta_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{[M]}{[M](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

$$\delta_{ML} = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1 [M][L]}{[M](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

$$\delta_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n [M][L]^n}{[M](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i)} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

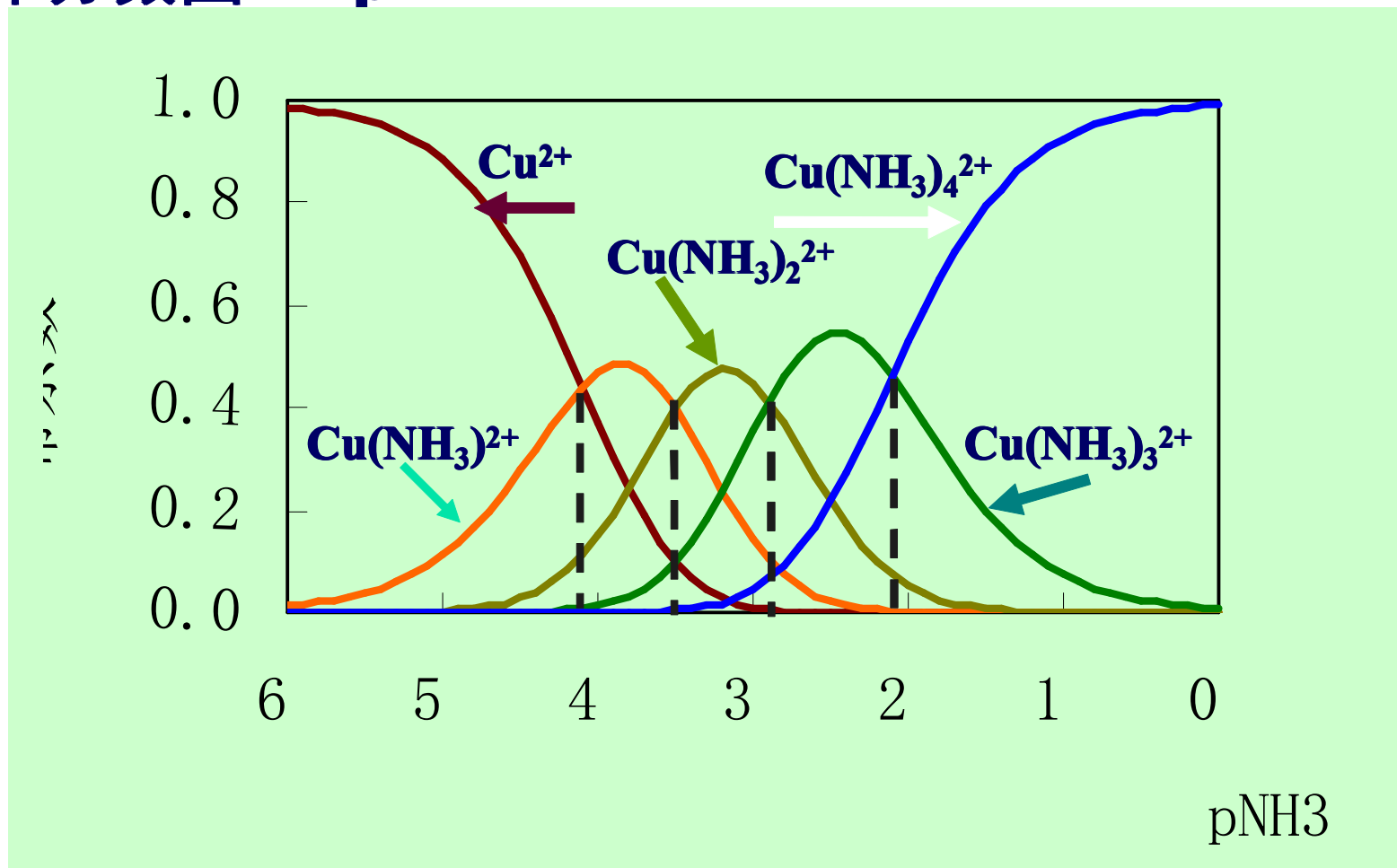


$$\delta_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

特点: δ 仅是 $[L]$ 的函数, 与其总浓度无关, 也就是说 $[L]$ 的大小决定溶液中各络合形体的分布。知道总浓度和 δ , 可求出任一络合形体的平衡浓度。



分布分数图 δ -pL



lgK₁₋₄ 4.1 3.5 2.9 2.1

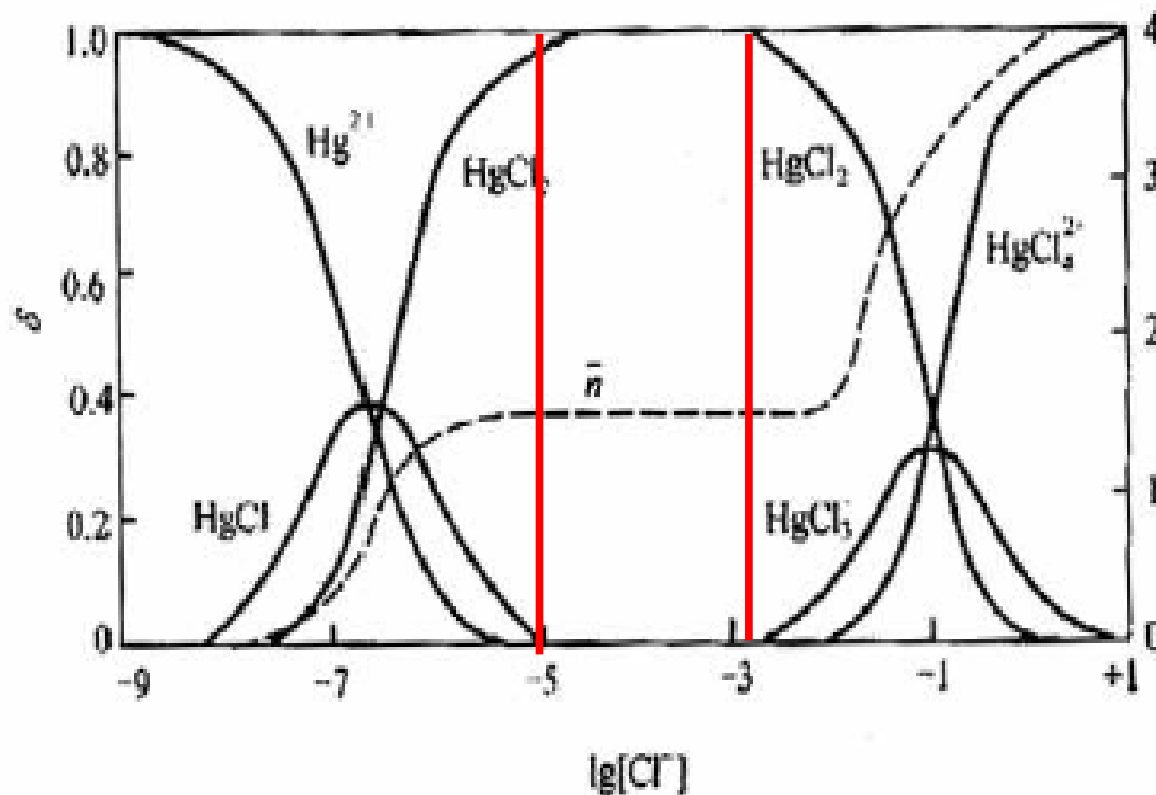


图 3-4 汞(Ⅱ)氯络合物分布曲线及 \bar{n} 图

汞量法

$$\lg K_1 = 6.74$$

$$\lg K_2 = 6.48$$

$$\lg K_3 = 0.85$$

$$\lg K_4 = 1.00$$

例题：

1、P174 例1



6.2.3 平均配位数 计算络合物的稳定常数

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M}$$

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \right)$$

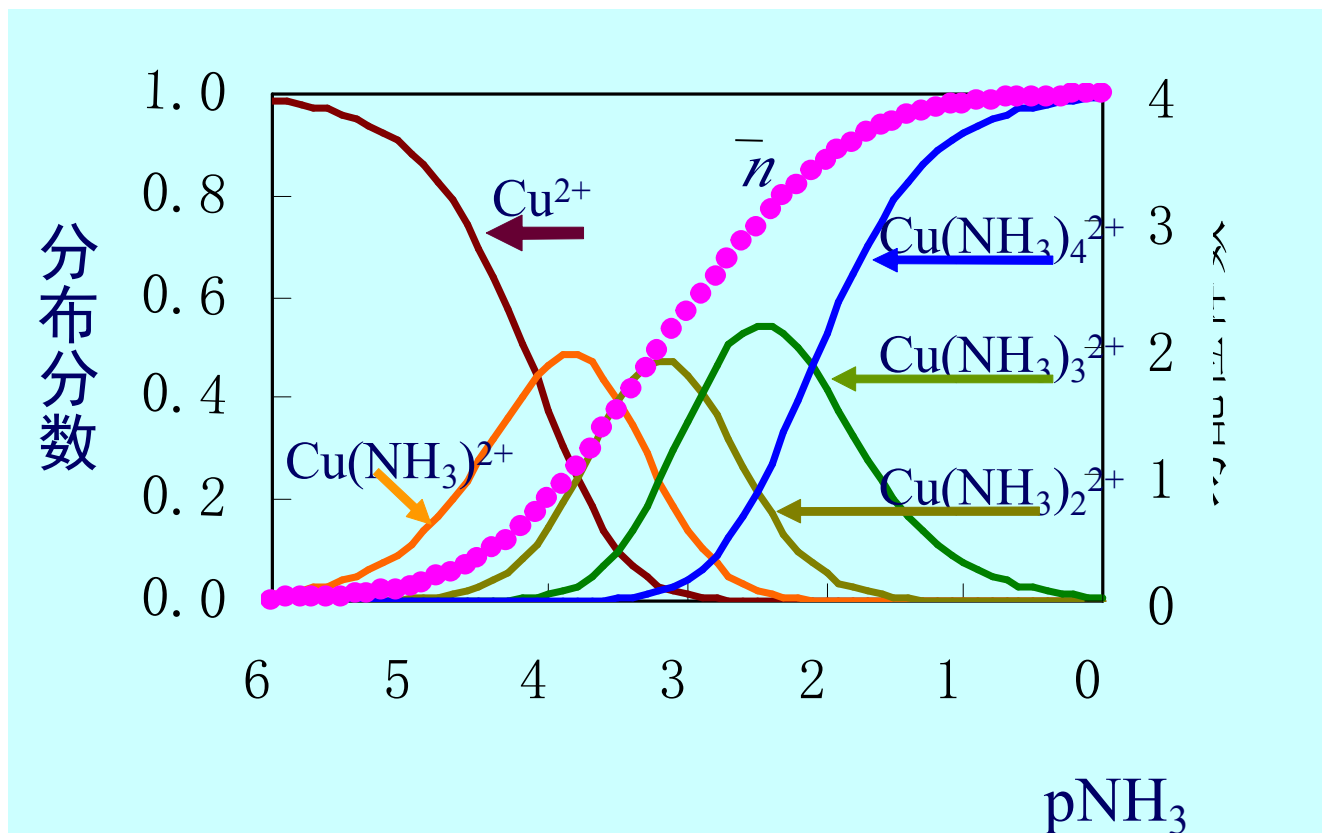
$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]$$

$$= [L] + \beta_1 [M][L] + 2\beta_2 [M][L]^2 + \dots + n\beta_n [M][L]^n = [L] + [M] \sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i$$

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$



$$\bar{n} = f([L], \beta_i)$$



例题：

2、P176 例2



1 EDTA与金属离子配位时，一分子的EDTA可提供的配位原子数是() A. 2 B. 4 C. 6 D. 8

2 EDTA是_____的简称，它与金属离子形成螯合物时，其螯合比一般为_____。当在强酸性溶液中($\text{pH} < 1$)，EDTA为六元酸，这是因为_____。

3 在配位滴定中一般不使用EDTA，而用EDTA二钠盐，这是由于EDTA_____，而 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ _____；EDTA钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)水溶液的 pH 约等于_____；当溶液的 $\text{pH} = 1.6$ 时，其主要存在形式是_____；当溶液的 $\text{pH} > 12$ 时，主要存在形式是_____。

4 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子均能与 NH_3 形成配合物，为什么不能以氨水为滴定剂来测定这些离子？



5 在 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Al^{3+} 溶液中，加氟化铵至溶液中游离 F^{-} 的浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，问溶液中铝的主要型体是哪一种？浓度为多少？已知： AlF_3 -配离子 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_6$

分别为：6.13, 11.15, 15.00, 17.75, 19.37, 19.84

$\lg K_{1-6}$ 为：6.13, 5.02, 3.85, 2.25, 1.62, 0.47

本节练习题

P 213 : 2


P 214: 1

P 215: 4, 5 (作业)



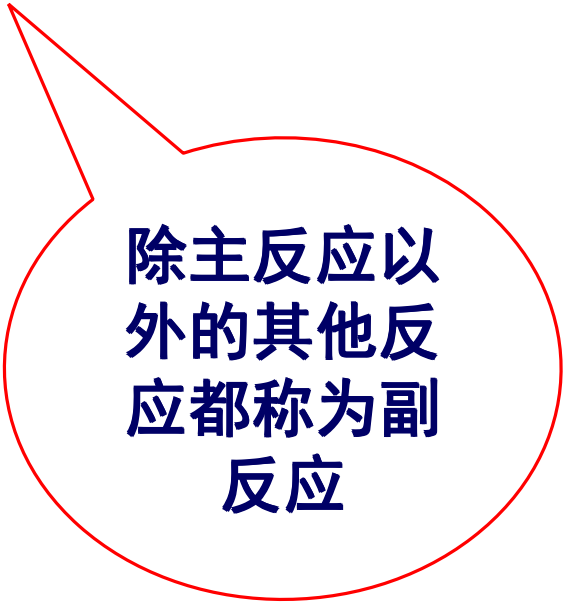
6.3 副反应系数和条件稳定常数

主反应



被测定的金属
离子与滴定剂
之间的反应

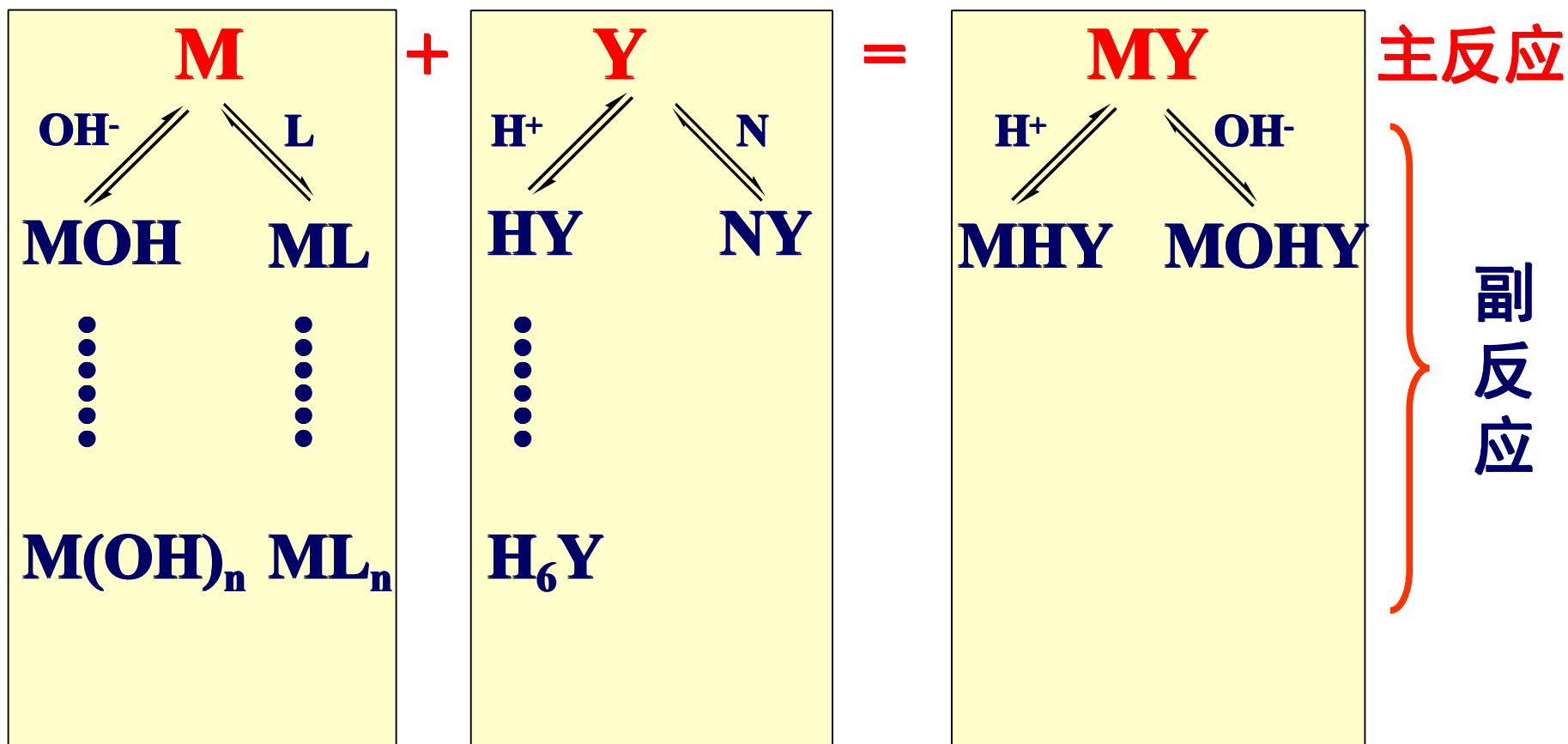
副反应



除主反应以
外的其他反
应都称为副
反应



EDTA络合滴定中的副反应





6.3.1 副反应系数

副反应系数: 达到平衡时, 未参加主反应的某一物质的总浓度[X'] 与其平衡浓度[X]的比值, 用 α 表示。

$$\alpha_X = \frac{[X']}{[X]}$$

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]}$$

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}$$

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]}$$

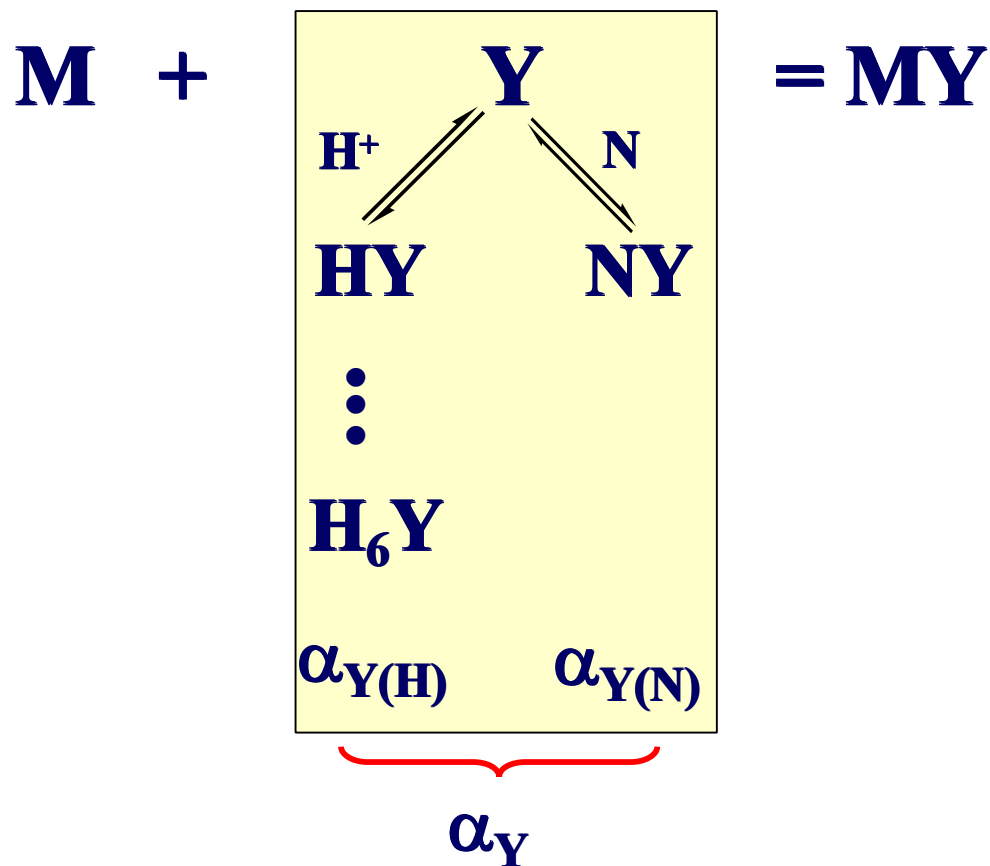


反应物的 α 越大，副反应越严重，主反应进行得越不完全。





1 络合剂Y的副反应及副反应系数





① EDTA的酸效应及酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$:

由于 H^+ 的存在而使Y参与主反应能力降低的现象称为酸效应，相应的副反应系数成为酸效应系数。

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots [H_6Y]}{[Y]} \\ &= \frac{[Y] + \beta_1^H [Y][H^+] + \beta_2^H [Y][H^+]^2 + \cdots \beta_6^H [Y][H^+]^6}{[Y]} \\ &= 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 + \cdots + \beta_6^H [H^+]^6 \\ &= 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i^H [H^+]^i\end{aligned}$$



对于一般情况, L, H_nL $\alpha_{L(H)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta^H_i [H^+]^i$

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \sum_{i=1}^6 \beta^H_i [H^+]^i$$

$\alpha_{Y(H)}$ 仅是 $[H^+]$ 的函数, 酸度越大, Y 与 H^+ 结合越严重, $[Y]$ 的平衡浓度愈小, $\alpha_{Y(H)}$ 越大, 副反应越严重, 主反应进行得越不完全。



例1: 计算pH=2.00时, $\alpha_{Y(H)}$, $\lg\alpha_{Y(H)}$

例2: 计算pH=5.00时, $\alpha_{CN(H)}$, $\lg\alpha_{CN(H)}$

为了使用方便, 常将不同pH时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 列成表, 使用时可直接查阅。P₃₉₄-table10

以pH- $\lg\alpha$ 绘制曲线, 可得EDTA的酸效应曲线, 从该曲线上可更直观地看到溶液酸度的影响。

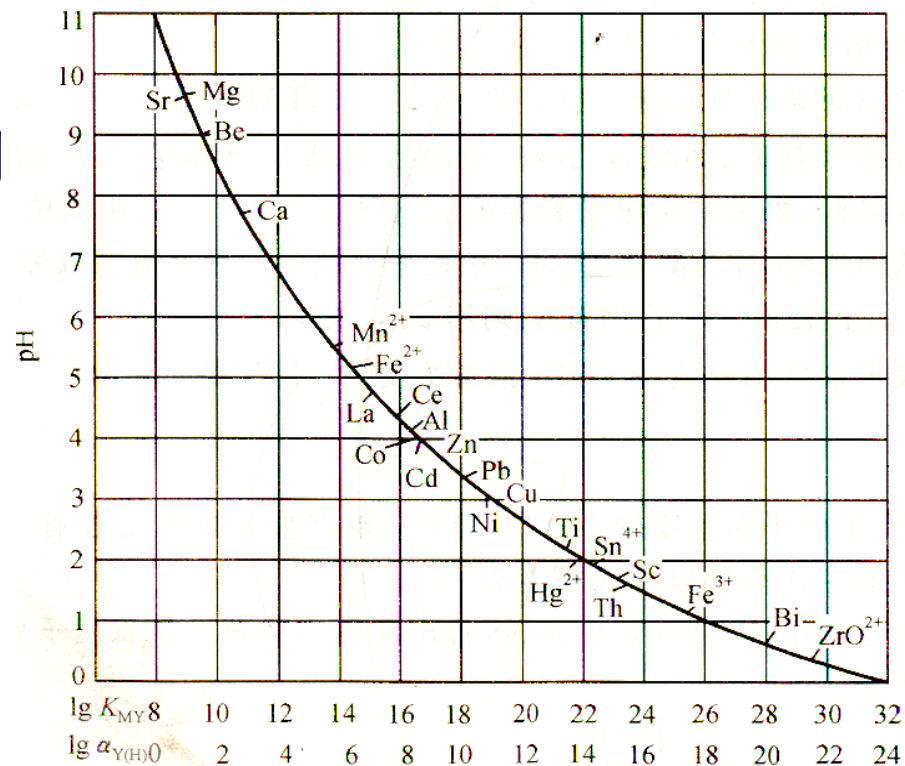


图 3-5 EDTA 的酸效应曲线



② EDTA共存离子效应及共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = \frac{[Y] + K_{NY}[N][Y]}{[Y]}$$

$$= 1 + K_{NY}[N]$$

多种共存离子

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [N_1Y] + [N_2Y] + \dots + [N_nY]}{[Y]}$$

$$= \frac{[Y] + K_{N_1Y}[N_1][Y] + K_{N_2Y}[N_2][Y] + \dots + K_{N_nY}[N_n][Y]}{[Y]}$$

$$= 1 + K_{N_1Y}[N_1] + K_{N_2Y}[N_2] + \dots + K_{N_nY}[N_n]$$

$$= \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \dots + \alpha_{Y(N_n)} + (1 - n)$$



③ EDTA的总副反应系数 α_Y

$$\begin{aligned}\alpha_Y &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + \cdots [H_6Y] + [NY]}{[Y]} \\ &= \frac{[Y] + [HY] + \cdots [H_6Y]}{[Y]} + \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} - \frac{[Y]}{[Y]} \\ &= \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1\end{aligned}$$

多种共存离子

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N_1)} + \bullet\bullet\bullet + \alpha_{Y(N_n)} - n$$



例1: 计算pH=6.00时, 含有浓度为0.010 mol·L⁻¹的EDTA, Zn²⁺和Ca²⁺, 计算 $\alpha_{Y(Ca)}$ 及 α_Y

$$\alpha_{Y(Ca)} = 1 + K_{CaY} [Ca] = 1 + 10^{10.69} \times 0.010 = 10^{8.69} \quad \alpha_{Y(H)} \frac{pH=6.0}{\text{查表}} = 10^{4.65}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(Ca)} + \alpha_{Y(H)} - 1 = 10^{8.69} + 10^{4.65} - 1 \approx 10^{8.69}$$

例2: 计算pH=1.5时, 含有浓度为0.010 mol·L⁻¹的EDTA, Fe³⁺和Ca²⁺, 计算 $\alpha_{Y(Ca)}$ 及 α_Y

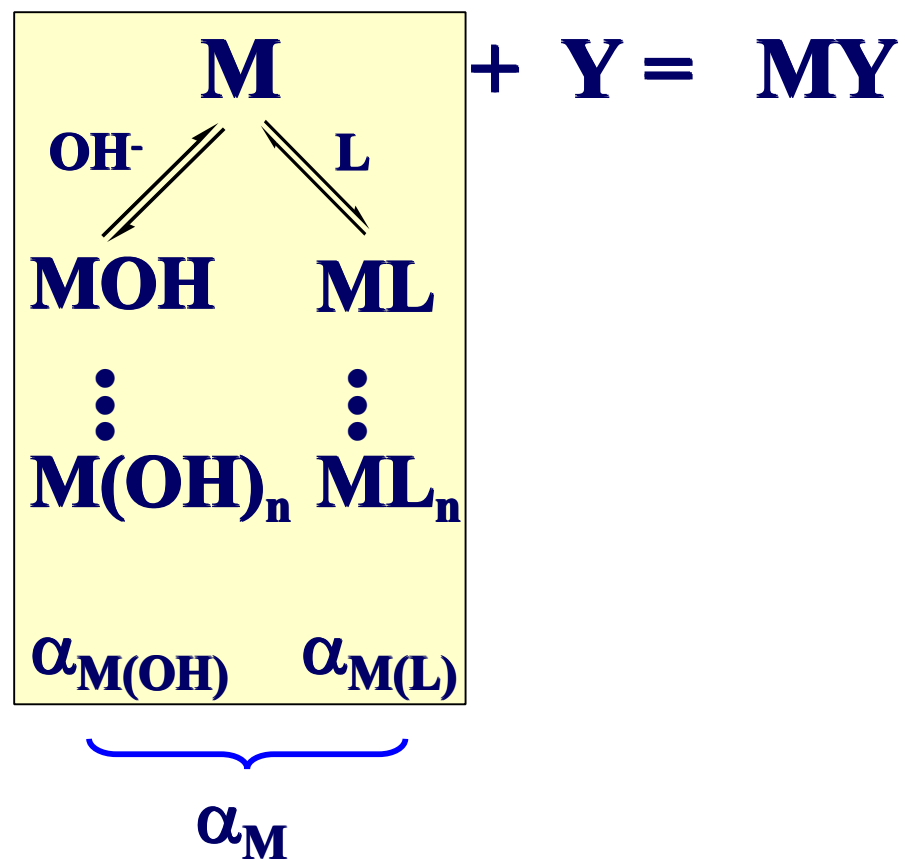
$$\alpha_{Y(Ca)} = 10^{8.69} \quad \alpha_{Y(H)} \frac{pH=4.5}{\text{查表}} = 10^{15.55}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(Ca)} + \alpha_{Y(H)} - 1 = 10^{8.69} + 10^{15.55} - 1 \approx 10^{15.55}$$

多种副反应共存时, 往往有一种是主要的。100



2 金属离子的副反应系数 α_M





① 络合效应及络合效应系数 $\alpha_{M(L)}$ L, ML_n

$$\begin{aligned}\alpha_{M(L)} &= \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \\ &= \frac{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \cdots + \beta_n[M][L]^n}{[M]} \\ &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i\end{aligned}$$



例：有一含 Zn^{2+} 溶液，用同浓度的EDTA滴定，若溶液中游离 NH_3 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算 $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$ 及 $\lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)}$ 。已知： Zn-NH_3 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$: 2.37, 4.81, 7.31, 9.46

$$\lg \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 5.49$$

例：在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AlF_6^{3-} 溶液中，游离 F^- 的浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求溶液中游离 Al^{3+} 的浓度并指出溶液中络合物的主要存在形式？

已知： Al-F 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$:

6.13, 11.15, 15.00, 17.75, 19.37, 19.84



解：把Al与F之间的反应看成是Al与EDTA反应的副反应。 $[Al'] = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[F^-] = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\alpha_{Al(F)} = 1 + \sum_{n=1}^6 \beta_n [F^-]^n$$

$$= 1 + 10^{6.15} \times 0.010 + 10^{11.15} \times 0.010^2 + 10^{15.00} \times 0.010^3 + 10^{17.75} \times 0.010^4 + 10^{19.36} \times 0.010^5 + 10^{19.84} \times 0.010^6$$

$$= 1 + 10^{4.15} + 10^{7.15} + 10^{9.00} + 10^{9.75} + 10^{9.36} + 10^{7.84} = 8.9 \times 10^9$$

$$[Al] = \frac{[Al']}{\alpha_{Al(F)}} = \frac{0.10}{8.9 \times 10^9} = 1.1 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



② M的水解效应和水解效应系数 $\alpha_{M(OH)}$

$$\begin{aligned}\alpha_{M(OH)} &= \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_n]}{[M]} \\ &= \frac{[M] + \beta_1^{OH} [M][OH] + \beta_2^{OH} [M][OH]^2 + \dots + \beta_n^{OH} [M][OH]^n}{[M]} \\ &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^{OH} [OH]^i\end{aligned}$$

③ 金属离子总的副反应系数 α_M

$$\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(OH)} - 1$$

$$\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \dots + \alpha_{M(L_n)} + \alpha_{M(OH)} - n$$



例1：在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锌氨溶液中，游离氨的浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 10.0$ ，求 α_{Zn} ？

解：

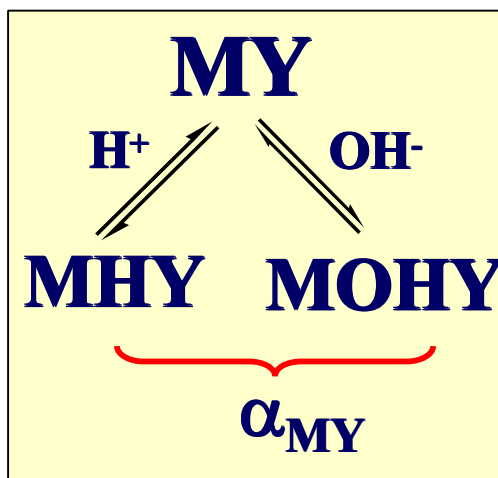
$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum_{n=1}^i \beta_n [\text{NH}_3]^n$$
$$= 1 + \beta_1 \times [\text{NH}_3] + \beta_2 \times [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4$$
$$= 1 + 10^{2.37} \times 0.10 + 10^{4.81} \times 0.10^2 + 10^{7.31} \times 0.10^3 + 10^{9.46} \times 0.10^4 = 10^{5.49}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{2.4}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 1 = 10^{5.49} + 10^{2.4} - 1 = 10^{5.49}$$



3 络合物的副反应及副反应系数 α_{MY}



有利于主反应的进行。但一般不稳定，计算时可略。

酸性较强 $\alpha_{MY(H)} = 1 + K_{MHY} [H^+]$

碱性较强 $\alpha_{MY(OH)} = 1 + K_{M(OH)Y} [OH^-]$



6.3.2 条件稳定常数



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

表示无副反应存在时，
反应实际进行的程度

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']}$$

有副反应时，用条件稳定常数表示反应实际进行的完全程度。



$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \rightarrow [M'] = \alpha_M [M] \quad \alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} \rightarrow [Y'] = \alpha_Y [Y]$$

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]} \rightarrow [MY'] = \alpha_{MY} [MY]$$

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \times \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = K_{MY} \times \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY}$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$



K'_{MY} 的意义

表示有副反应时，络合反应实际进行的完全程度，或说它是用副反应系数校正后的稳定常数。其值越大，主反应进行的越完全，反之，主反应进行的越不完全。

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y \quad K'_{MY} \leq K_{MY}$$

K'_{MY} 的计算思路

- ① 确定溶液组成，分析副反应；
- ② 分别求金属离子与EDTA的各副反应系数及总副反应系数；
- ③ 求条件稳定常数。



例1：计算pH=2.00和pH=5.00时，ZnY的条件稳定常数。

解：已知 $\lg K_{\text{ZnY}}=16.50$

查表知pH=2.00时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=13.51$ ， $\alpha_{\text{Zn(OH)}}=1$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.5 - 13.51 - 0 = 2.99$$

pH = 5.00时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=6.45$ ， $\alpha_{\text{Zn(OH)}}=1$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.5 - 6.45 - 0 = 10.05$$



例2：计算pH = 5.00的0.10 mol·L⁻¹ AlY溶液中，当游离F的浓度为0.010 mol·L⁻¹时AlY的条件稳定常数。

解：分析副反应

Y的副反应系数： $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} = 10^{6.45}$ **lg $\alpha_Y = 6.45$**

Al的副反应系数： $\alpha_{Al(OH)} = 10^{0.4}$ $\alpha_{Al(F)} = 1 + \sum_{n=1}^6 \beta_n [F]^n = 8.9 \times 10^9$

$$\alpha_{Al} = \alpha_{Al(F)} + \alpha_{Al(OH)} - 1 = 8.9 \times 10^9 + 10^{0.4} - 1 = 8.9 \times 10^9 \quad \lg \alpha_{Al} = 9.95$$

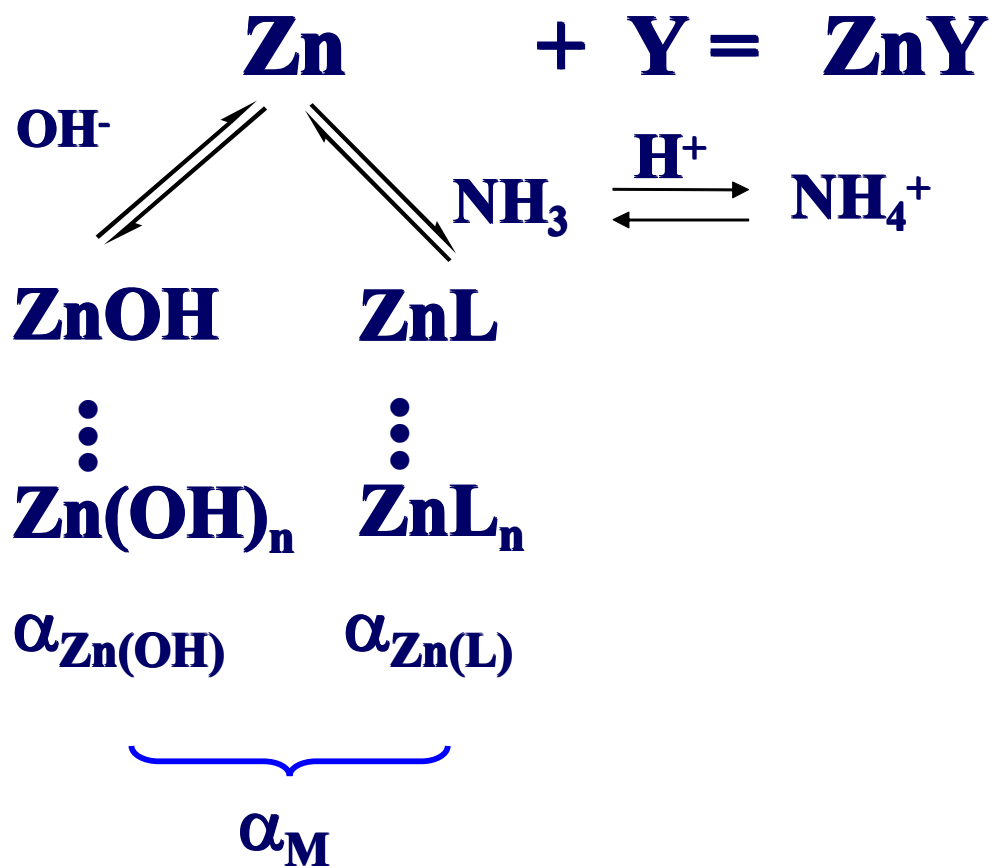
$$\lg K'_{AlY} = \lg K_{AlY} - \lg \alpha_{Al} - \lg \alpha_Y = 16.3 - 9.95 - 6.45 = -0.1$$

$$K'_{AlY} = 0.79$$



※ 副反应的副反应

例3 计算pH=9.0, 溶液中NH₃的总浓度为0.10 mol·L⁻¹时的K'_{ZnY}。





注意反应的层次

层次关系



主反应



对M与Y的主反应的副反应



对M与L的副反应的副反应H⁺削弱了L
对M的反应能力



对M与Y的主反应的副反应



引用副反应系数处理时，要会表达[X']

对本题





计算时，先从副反应的副反应系数开始计算。

$$\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = 1 + \beta^{\text{H}}[\text{H}^+] = 1 + K^{\text{H}}[\text{H}^+] = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 10^{0.52} \quad [\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3']}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}}$$

$$[\text{NH}_3'] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} - \sum d[\text{Zn}(\text{NH}_3)_i] \approx c_{\text{NH}_3}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3']}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}} = \frac{c_{\text{NH}_3}}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}} = \frac{0.10}{10^{0.52}} = 10^{-1.52} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum \beta_i [\text{NH}_3]^i = 10^{3.2} \quad \text{pH} = 9.0, \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{0.2}$$

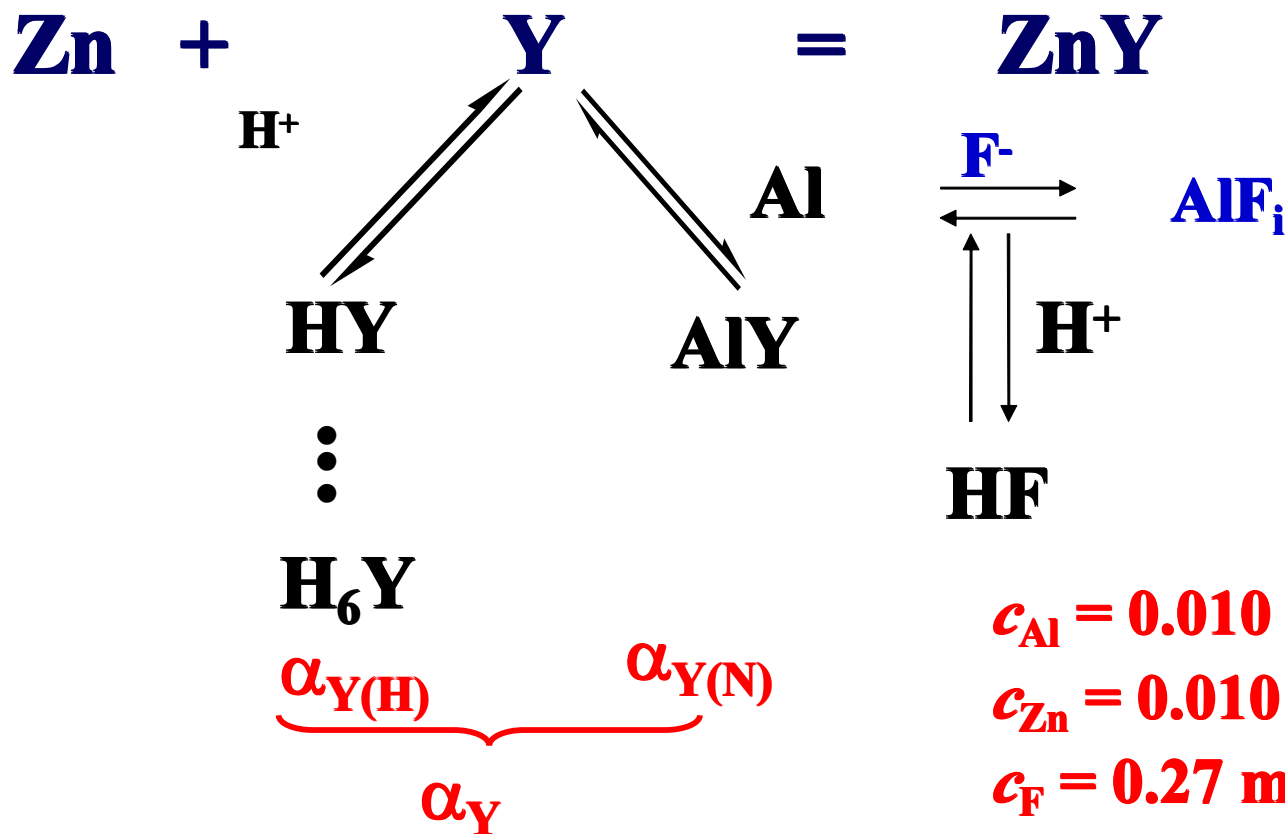
$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 1 = 10^{3.2} \quad \lg \alpha_{\text{Zn}} = 3.2$$

$$\text{pH} = 9.0, \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10^{1.28} \quad \lg \alpha_{\text{Y}} = 1.28$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.50 - 3.2 - 1.28 = 12.02$$



例2：溶液中有27 mg Al，65.4 mg Zn，今欲用EDTA滴定Zn，因Al有干扰，故加入NH₄F掩蔽之，设加入NH₄F 1 g，请计算K'_{ZnY}，设溶液总体积为100 mL，pH=5.5。





$$[F'] = [F] + [HF]$$

$$[Al'] = [Al] + \sum [AlF_i]$$

$$c_F = [F'] + \sum d[AlF_i]$$

$$c_{Al} = [Al'] + [AlY]$$

$$[Y'] = [Y] + [AlY] + \sum [H_i Y]$$

$$\alpha_{F(H)} = 1 + \beta^H [H^+] = 1 + K^H [H^+] = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \approx 1 \quad [F] = \frac{[F']}{\alpha_{F(H)}}$$

$$[F'] = c_F - \sum d[AlF_i] \approx c_F - 5c_{AL} = 0.27 - 0.05 = 0.22 \text{ mol/L}$$

$$[F] = \frac{[F']}{\alpha_{F(H)}} = \frac{0.22}{1} = 0.22 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{Al(F)} = 1 + \sum \beta_i [F]^i = 10^{16.30} \quad [Al'] = c_{Al} - [AlY] \approx c_{Al} = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[Al] = \frac{[Al']}{\alpha_{Al(F)}} = \frac{0.01}{10^{16.30}} = 10^{-18.30} \text{ mol/L}$$



$$\alpha_{Y(\text{Al})} = 1 + K_{\text{AlY}}[\text{Al}] = 1 + 10^{16.30} \times 10^{-18.30} = 1 \quad \text{pH} = 5.5, \alpha_{Y(\text{H})} = 10^{5.51}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(\text{Al})} + \alpha_{Y(\text{H})} - 1 = 10^{5.51} \quad \lg \alpha_Y = 5.51$$

$$\text{pH} = 5.5, \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 1 \quad \lg \alpha_{\text{Zn}} = 0$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} - \lg \alpha_Y = 16.50 - 0 - 5.51 = 11.0$$



练习题

P213: 1, 2, 3, 5

Assignments

P215: 2, 4, 5, 6



6.6.3 金属离子缓冲溶液 (自学)



$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]}$$

$$\text{pM} = \lg K_{\text{MY}} + \lg \frac{[\text{Y}]}{[\text{MY}]}$$

$$\text{pM} = \lg K'_{\text{MY}} + \lg \frac{[\text{Y}']}{[\text{MY}]}$$

可见，控制Y和MY的浓度比值及溶液的pH，就可将pM控制。二者浓度比为1:1时，缓冲能力最大。



$$\text{pM} = \lg K_{\text{ML}_n} + \lg \frac{[\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

$$\text{pM} = \lg K'_{\text{ML}_n} + \lg \frac{[\text{L}']^n}{[\text{ML}_n]}$$



可配制L的缓冲溶液

$$\text{pL} = \lg K_{\text{ML}} + \lg \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$$



6.4 络合滴定基本原理

- 1 络合滴定曲线
- 2 金属离子指示剂
- 3 终点误差

6.4.1 络合滴定曲线



滴定曲线: $pM' \sim a(V_Y)$

1 络合滴定曲线方程的推导

设金属离子M的初始浓度为 c_M , 体积为 V_M , 用等浓度的滴定剂 ($c_Y = c_M$) 滴定, 滴入的体积为 V_Y 。



$$\mathbf{M + Y = MY} \quad K_t = K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad \alpha = \frac{c_Y V_Y}{c_M V_M} = \frac{V_Y}{V_M}$$

$$\mathbf{MBE} \left\{ \begin{array}{l} [M] + [MY] = \frac{V_M}{V_M + V_Y} c_M = \frac{1}{1 + \alpha} c_M \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [Y] + [MY] = \frac{V_Y}{V_M + V_Y} c_Y = \frac{\alpha}{1 + \alpha} c_M \end{array} \right. \quad (2)$$

$$[MY] = \frac{1}{1 + \alpha} c_M - [M] \quad (3)$$

$$[Y] = \frac{\alpha}{1 + \alpha} c_M - [MY] = \frac{\alpha}{1 + \alpha} c_M - \frac{1}{1 + \alpha} c_M + [M] = \frac{\alpha - 1}{1 + \alpha} c_M + [M] \quad (4)$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{\frac{1}{1 + \alpha} c_M - [M]}{[M] \left(\frac{\alpha - 1}{1 + \alpha} c_M + [M] \right)}$$



$$K_{MY}[M]^2 + \left(\frac{\alpha-1}{1+\alpha} K_{MY} c_M + 1\right)[M] - \frac{1}{1+\alpha} c_M = 0$$

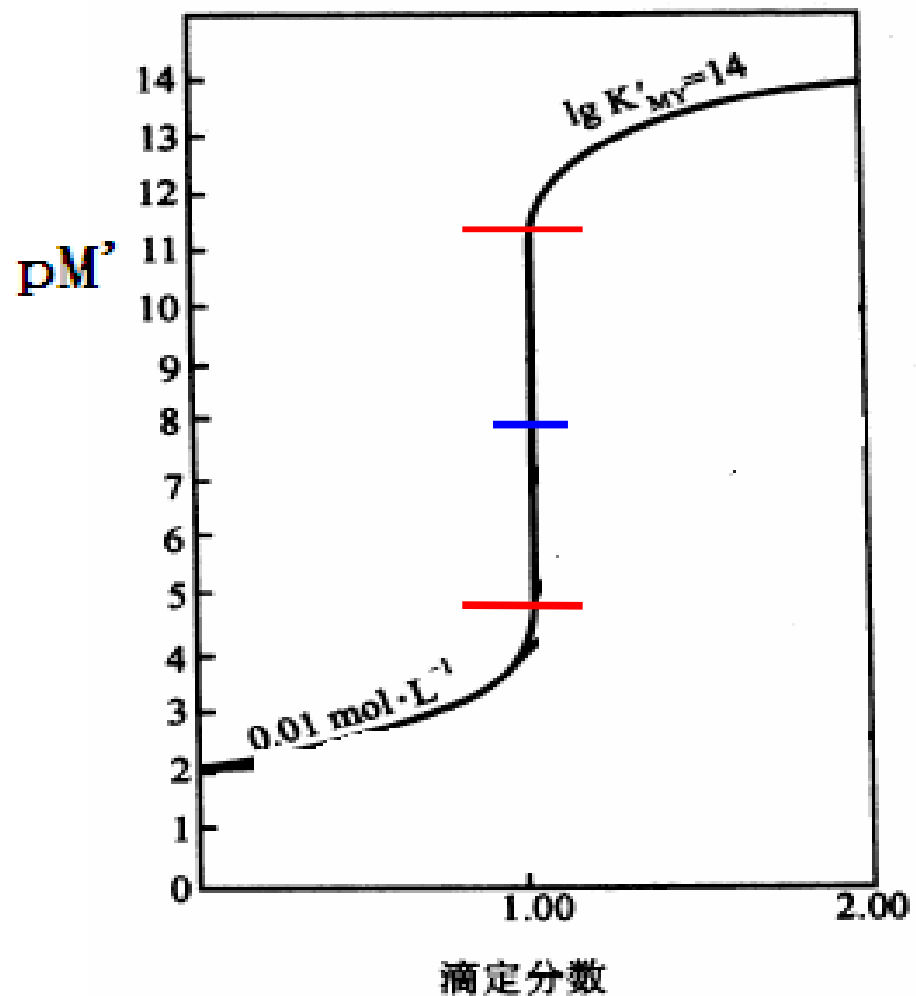
讨论

- ① 每一个Y的加入量，即不同滴定分数时，有一个对应的[M]，pM，以pM- α 绘制曲线即得滴定曲线。
- ② 若滴定中没有其他副反应，则 $K_t = K_{MY}$ 在整个滴定过程中为一常数，与酸碱滴定一样。
- ③ 若滴定中有副反应，则 $K_t = K'_{MY}$ 在滴定的不同阶段， K'_{MY} 是不同的，则计算pM'时，要根据当时的情况先计算 K'_{MY} ，再计算pM'。

$$K'_{MY}[M']^2 + \left(\frac{\alpha-1}{1+\alpha} K'_{MY} c_M + 1\right)[M'] - \frac{1}{1+\alpha} c_M = 0$$



2 滴定曲线的特征





3 化学计量点时 pM_{sp} 或 pM'_{sp} 的计算

SP时, $\alpha = 1$ $K_{MY} [M]_{sp}^2 + [M]_{sp} - c_M^{sp} = 0$

$$[M]_{sp} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_{MY} c_M^{sp}}}{2K_{MY}} \quad K_{MY} c_M^{sp} \gg 1$$

$$[M]_{sp} = \frac{\sqrt{4K_{MY} c_M^{sp}}}{2K_{MY}} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K_{MY}}} \quad pM_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K_{MY} + pc_M^{sp})$$

若有副反应, 则

$$[M']_{sp} = \frac{\sqrt{4K'_{MY} c_M^{sp}}}{2K'_{MY}} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}} \quad pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp})$$



pM_{sp} , pM'_{sp} 的简单推导

1 没有副反应

$$[M]_{sp} = [Y]_{sp} \quad [MY]_{sp} = c_M^{sp} - [M]_{sp} \approx c_M^{sp}$$

$$K_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{[M]_{sp}[Y]_{sp}} \quad pM_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K_{MY} + pc_M^{sp})$$

2 有副反应

$$[M']_{sp} = [Y']_{sp} \quad [MY]_{sp} = c_M^{sp} - [M']_{sp} \approx c_M^{sp}$$

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} \quad pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp})$$



计量点计算的一般思路

① 确定计量点时溶液组成，分析副反应；

② 计算副反应系数

③ 计算条件稳定常数 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$

④ 计算 c_M^{sp}

$$c_M^{sp} = \frac{c_M V_M}{V_{sp}} = \frac{c_M V_M}{V_M + \frac{c_M V_M}{c_Y}}$$

⑤ 计算 pM'_{sp}

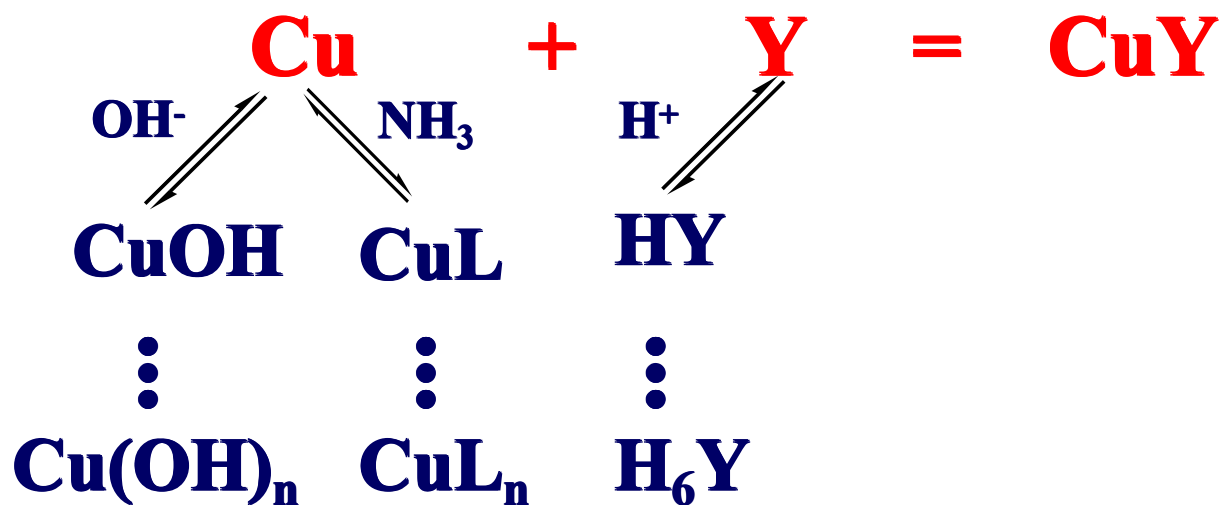
$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + p c_M^{sp})$$



例2：在pH=10.00的氨性缓冲溶液中，游离氨的浓度为0.20 mol·L⁻¹，以0.02 mol·L⁻¹的EDTA标准溶液滴定等浓度的Cu²⁺，计算pCu'_{sp}，若滴定的是Mg，则pMg_{sp}等于多少？

解：Cu，确定计量点时溶液组成，分析副反应

计量点时溶液pH=10.00 $[\text{NH}_3] = \frac{0.20}{2} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$





$$\text{pH} = 10.0, \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = 10^{1.7} \quad \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum_{n=1}^i \beta_n [\text{NH}_3]^n = 10^{9.36}$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)} - 1 = 10^{1.7} + 10^{9.36} - 1 = 10^{9.36} \quad \lg \alpha_{\text{Cu}} = 9.36$$

$$\text{pH} = 10.0, \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 10^{0.45} \quad \lg \alpha_{\text{Y}} = 0.45$$

$$\lg K'_{\text{CuY}} = \lg K_{\text{CuY}} - \lg \alpha_{\text{Cu}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 18.80 - 9.36 - 0.45 = 8.99$$

$$c_{\text{Cu}}^{\text{sp}} = \frac{1}{2} c_{\text{Cu}} = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$\text{pCu}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{CuY}} + \text{p}c_{\text{Cu}}^{\text{sp}}) = 5.50$$

同理: $\text{pMg}'_{\text{sp}} = \text{pMg}_{\text{sp}} = 5.13$



4 滴定突跃范围及影响滴定突跃的因素

sp前, -0.1%, 下限: 按剩余M'浓度计算

$$[M'] = c_{M,余} + [Y']_{-0.1\%}$$

$$[M'] = 0.1\% \frac{c_M V_M}{V_M + V_Y} \approx 0.1\% c_M^{sp} \quad pM' = pc_M^{sp} + 3$$

计量点前, 与待
滴定物浓度有关

sp后, +0.1%, 上限: 按过量Y'浓度计算

$$[Y'] = 0.1\% \frac{c_M V_M}{V_M + V_Y} \approx 0.1\% c_M^{sp}$$

$$[M'] = \frac{[MY]}{K'_{MY} [Y']}$$

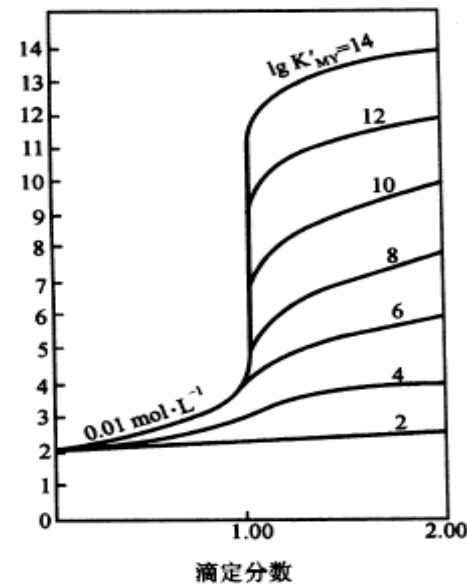
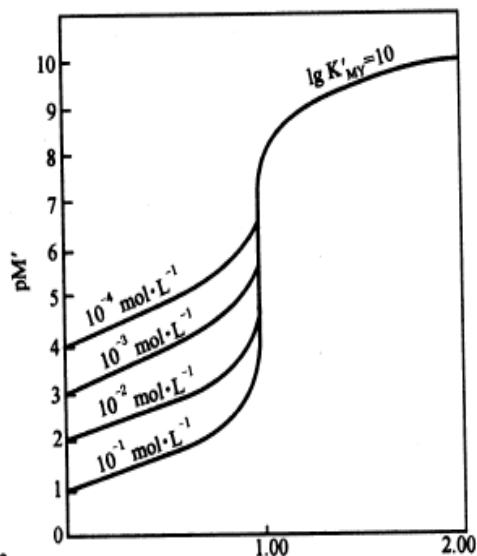
$$pM' = \lg K'_{MY} - 3$$

计量点后, 条件
稳定常数有关



影响滴定突跃的因素

$$pC_M^{sp} + 3 \sim \lg K'_{MY} - 3$$



$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$

K_{MY}

溶液酸度

络合效应



6.4.2 金属离子指示剂

- 1 金属离子指示剂的作用原理
- 2 金属指示剂的选择
- 3 使用金属离子指示剂中存在的问题
- 4 常用金属离子指示剂



1 指示剂的作用原理



金属离子指示剂的条件

- a. 颜色变化敏锐；
- b. 显色反应灵敏、快速且有良好的变色可逆性；
- c. 有色络合物稳定性适当； Usually, $K_{MY} = 100 K_{MIn}$
- d. 化学性质稳定、水溶性好



2 金属离子指示剂的选择

- ① 选择原则：指示剂变色点位于滴定突跃范围内，且指示剂变色点应尽量与化学计量点的一致。
- ② 金属指示剂变色点 pM_{ep} 的计算

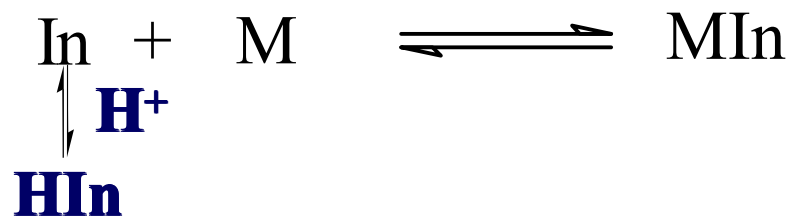


无副反应时 $K_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}][\text{In}]}$ $pM = \lg K_{\text{MIn}} + \lg \frac{[\text{In}]}{[\text{MIn}]}$

变色点时 $[\text{In}] = [\text{MIn}]$ $pM_{ep} = \lg K_{\text{MIn}}$



考虑指示剂的酸应时



$$K'_{\text{MIn}} = \frac{[\text{MIn}]}{[\text{M}][\text{In}']} \quad \text{pM} = \lg K'_{\text{MIn}} + \lg \frac{[\text{In}']}{[\text{MIn}]}$$

变色点时, $[\text{MIn}] = [\text{In}']$ $\text{pM}_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{MIn}} = \lg K_{\text{MIn}} - \lg \alpha_{\text{In}(\text{H})}$

部分金属指示剂变色点 pM_{ep} 可查表 P-397-table 14.

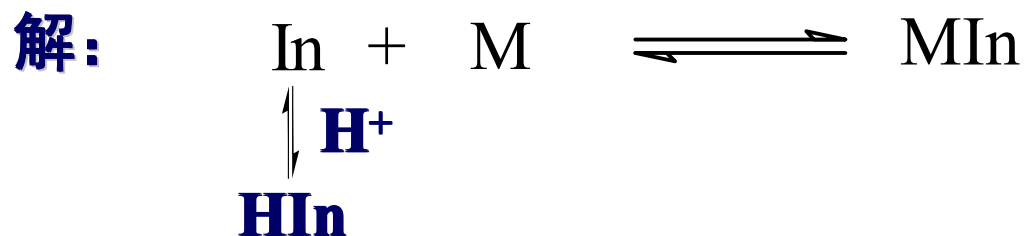
若金属离子有副反应 pM'_{ep}

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}']_{\text{ep}}}{[\text{M}]_{\text{ep}}} \quad \text{pM}'_{\text{ep}} = \text{pM}_{\text{ep}} - \lg \alpha_{\text{M}} = \lg K_{\text{MIn}} - \lg \alpha_{\text{In}(\text{H})} - \lg \alpha_{\text{M}}$$

表中查到值



例题1：EBT是一种有机酸， $\lg K_H$: 11.6, 6.3, 已知Mg-EBT的 $\lg K_{Mg-EBT} = 7.0$, 计算 $pH=10.0$ 时的 $\lg K'_{MIn}$ 。



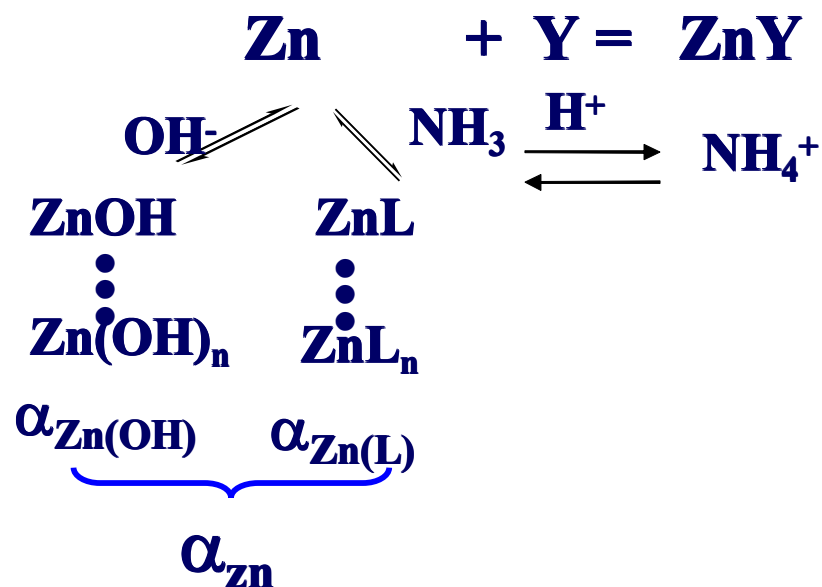
$$\begin{aligned} \alpha_{\text{In(H)}} &= 1 + \sum \beta_i^{\text{H}} [\text{H}^+]^i = 1 + \beta_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2 \\ &= 1 + K_1^{\text{H}} [\text{H}^+] + K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} [\text{H}^+]^2 \\ &= 1 + 10^{11.6} \times 10^{-10} + 10^{11.6} \times 10^{6.3} \times (10^{-10})^2 = 10^{1.6} \end{aligned}$$

$$pM_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{MgIn}} = \lg K_{\text{MgIn}} - \lg \alpha_{\text{In(H)}} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$



例题2: pH = 9.0 的氨性缓冲溶液中, 用 0.02 mol / L EDTA 滴定 0.02 mol / L Zn²⁺ 溶液, 用铬黑 T 为指示剂, 终点 C_{NH₃} = 0.1 mol / L, 求 pZn'_{ep}

解: 终点时, pH = 9.0, C_{NH₃} = 0.1 mol / L





$$\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = 1 + \beta^{\text{H}}[\text{H}^+] = 1 + K^{\text{H}}[\text{H}^+] = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 10^{0.52}$$

$$[\text{NH}_3'] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} - \sum i[\text{Zn}(\text{NH}_3)_i] \approx c_{\text{NH}_3}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3']}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}} = 10^{-1.52} \text{ mol/L} \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum \beta_i [\text{NH}_3]^i = 10^{3.2}$$

$$\text{pH} = 9.0, \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{0.2} \quad \alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 1 = 10^{3.2}$$

$$\lg \alpha_{\text{Zn}} = 3.2$$

查表：pH = 9.0，EB T 指示Zn²⁺的变色点的pZn_{ep} = 10.5

$$\text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 10.5 - 3.2 = 7.3$$



3 使用金属离子指示剂中存在的问题

① 指示剂的封闭现象 $K_{MIn} > K_{MY}$ $K_{NIn} > K_{MY}$

解决的方法：加入掩蔽剂，使干扰离子生成更稳定的络合物，使其不与指示剂反应。

② 指示剂的僵化现象

MIn水溶性不好或置换反应速度慢。

解决的方法：加入合适的有机溶剂或适当加热。

③ 指示剂的氧化变质现象

解决的方法：可加入固体，溶液临用前新鲜配制，一份一份滴定。



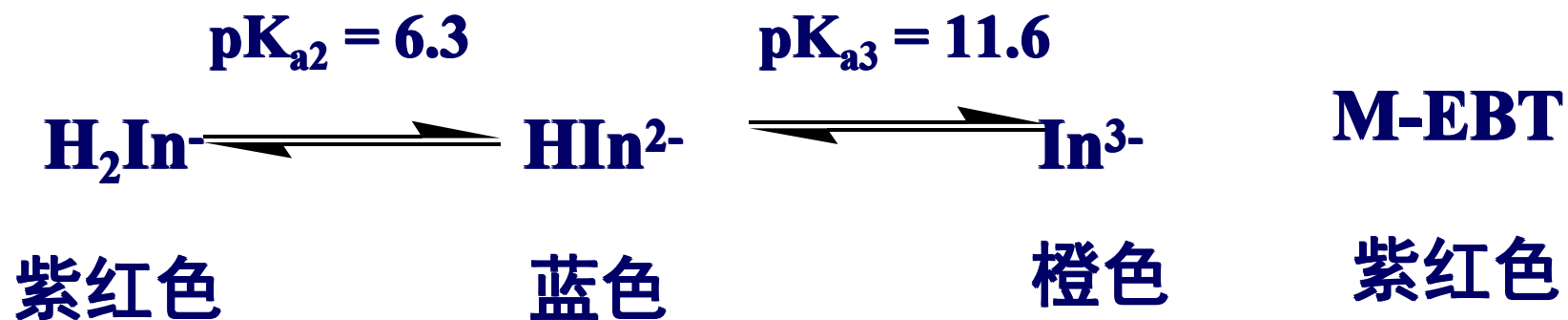
④ pH的问题

酸度对指示剂的影响

A 影响指示剂的变色点, $pM_{ep} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$

B 影响游离指示剂的颜色

EBT, 三元酸, H_3In



$$6.3 < pH < 11.6$$



4 常用金属离子指示剂

指示剂	pH 范围	颜色变化		直接滴定离子
		In	MIn	
铬黑T (EBT)	8~10	蓝	红	$Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$
二甲酚橙 (XO)	<6	黄	红	$Bi^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Th^{4+}$
酸性铬蓝K	8~13	蓝	红	$Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$
磺基水杨酸(Ssal)	1.5~2.5	无	紫红	Fe^{3+}
钙指示剂	12~13	蓝	红	Ca^{2+}
1-(2-吡啶偶氮)- 2-萘酚(PAN)	2~12	黄	红	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$

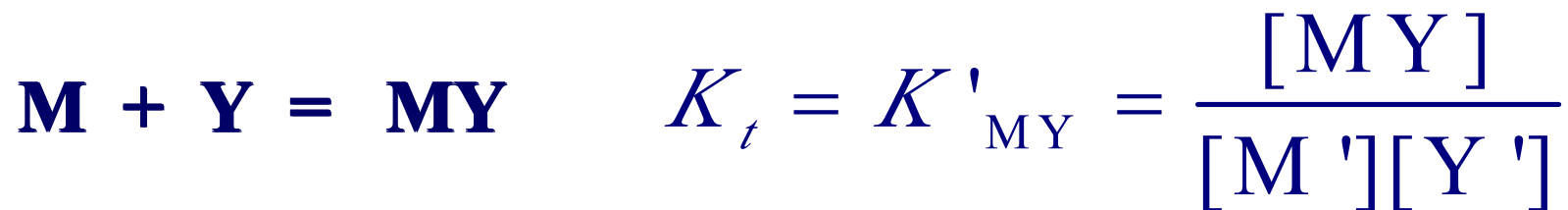


6.4.3 终点误差

滴定终点与化学计量点不一致所引起的误差，用 E_t 表示。

$$E_t = \frac{\text{终点时滴定剂过量或不足的物质质量}}{\text{计量点时应加入的滴定剂的质量}} \times 100\%$$

设用浓度为 c_Y 的EDTA滴定浓度为 c_M 的金属离子。





化学计量点时

$$[Y']_{sp} = [M']_{sp}$$

终点时

$$[Y']_{ep} \neq [M']_{ep}$$

终点时过量或不足量的Y的浓度为 $c_Y = [Y']_{ep} - [M']_{ep}$

终点误差

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{c_Y V_{ep}}{c_M V_M} = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_M^{ep}} \\ &= \frac{1}{[M']_{ep} K'_{MY}} - \frac{[M']_{ep}}{c_M^{sp}} \end{aligned}$$



林邦终点误差公式

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\%$$

$$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$$

讨论

$$\Delta pM'$$

$$K'_{MY} c_M^{sp}$$

公式推导



设 pM'_{ep} pM'_{sp} 分别表示终点和化学计量点

$$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} \quad [M']_{ep} = [M']_{sp} \times 10^{-\Delta pM'}$$

$$\Delta pY' = pY'_{ep} - pY'_{sp} \quad [Y']_{ep} = [Y']_{sp} \times 10^{-\Delta pY'}$$

$$K'_{MY,ep} \approx K'_{MY,sp} \quad \frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}} \approx \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}}$$

$$[MY]_{ep} \approx [MY]_{sp} \approx C_M^{sp} \quad \frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} \approx \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}}$$

$$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp} = pY'_{sp} - pY'_{ep} = -\Delta pY'$$

$$[Y']_{ep} = [Y']_{sp} \times 10^{\Delta pM'}$$



$$\begin{aligned} [M']_{sp} &= [Y']_{sp} = \sqrt{c_M^{sp} / K'_{MY}} \\ E_t &= \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_M^{ep}} = \frac{[M']_{sp} \times 10^{\Delta pM'} - [M']_{sp} \times 10^{-\Delta pM'}}{c_M^{ep}} \\ &= \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{c_M^{ep} / [M']_{sp}} = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{c_M^{sp} \sqrt{K'_{MY}} / c_M^{sp}} \\ &= \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY}} c_M^{sp}} \end{aligned}$$



E_t 的计算：过“五关”

第一关： K'_{MY}	$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$
第二关： pM'_{sp}	$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})$
第三关： pM'_{ep}	$pM'_{ep} = pM_{ep} - \lg \alpha_M = \lg K'_{MIn} - \lg \alpha_M$
第四关： $\Delta pM'$	$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$
第五关： E_t	$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\%$



例题1: pH = 10 的氨性buffer中, 以EBT为指示剂, 用0.02 mol/L EDTA滴定0.02 mol/L Ca^{2+} , 计算 $E_t\%$, 若滴定的是0.02 mol/L Mg^{2+} , E_t 又为多少?

已知 pH=10.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)}=0.45$, $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$, $\lg K_{\text{MgY}}=8.70$; EBT: $K_{a1}=10^{-6.3}$, $K_{a2}=10^{-11.6}$, $\lg K_{\text{Ca-EBT}}=5.4$, $\lg K_{\text{Mg-EBT}}=7.0$.

解: 1 Ca 只考虑Y的酸效应和金属离子的水解效应。

$$\text{pH}=10.0, \lg \alpha_{Y(H)} = 0.45 \quad \lg \alpha_{\text{Ca(OH)}} = 0 \quad \lg \alpha_Y = 0.45 \quad \lg \alpha_{\text{Ca}} = 0$$

$$\lg K'_{\text{CaY}} = \lg K_{\text{CaY}} - \lg \alpha_{\text{Ca}} - \lg \alpha_Y = 10.69 - 0.45 - 0 = 10.24$$

$$\text{pCa}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{CaY}} + \text{p}c_{\text{Ca}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (10.24 + 2.00) = 6.12$$



$$pCa'_{ep} = pCa_{ep} = \lg K'_{CaIn} = \lg K_{CaIn} - \lg \alpha_{In(H)} = 5.4 - 1.6 = 3.8$$

$$\Delta pCa' = pCa'_{ep} - pCa'_{sp} = 3.8 - 6.1 = -2.3$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pCa'} - 10^{-\Delta pCa'}}{\sqrt{K'_{CaY} c_{Ca}^{sp}}} \times 100\% = \frac{10^{-2.3} - 10^{2.3}}{\sqrt{10^{10.24} \times 0.01}} \times 100\% = -1.5\%$$



Mg **$\lg \alpha_{\text{Mg}} = 0$** **$\lg \alpha_{\text{Y}} = 0.45$**

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Mg}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 8.70 - 0 - 0.45 = 8.25$$

$$\text{pMg}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{MgY}} + \text{p}c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (8.25 + 2.00) = 5.1$$

$$\text{pMg}'_{\text{ep}} = \text{pMg}_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{MgIn}} = \lg K_{\text{MgIn}} - \lg \alpha_{\text{In(H)}} = 7.0 - 1.6 = 5.4$$

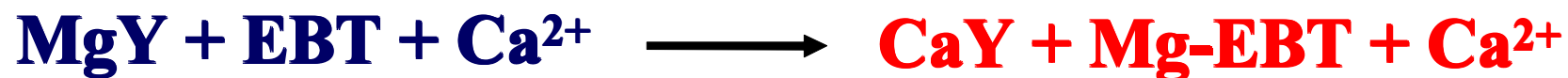
$$\Delta \text{pMg}' = \text{pMg}'_{\text{ep}} - \text{pMg}'_{\text{sp}} = 5.4 - 5.1 = 0.3$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pMg}'} - 10^{-\Delta \text{pMg}'}}{\sqrt{K'_{\text{MgY}} c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{\sqrt{10^{8.25} \times 0.01}} \times 100\% = 0.11\%$$



置换滴定原理改善终点敏锐性

Y
↓



Cu-PAN指示剂 (CuY-PAN), 可测铝



例题2：pH =10 的氨性buffer中，以EBT为指示剂，用0.02 mol/L EDTA滴定0.02 mol/L Zn²⁺，终点时游离氨的浓度为0.20 mol·L⁻¹，计算 Et%？

解：已知 $[\text{NH}_3]_{\text{sp}} = 0.1 \text{ mol/L}$ $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum \beta_i [\text{NH}_3]^i = 10^{6.68}$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} = 10^{2.4} \quad \lg \alpha_{\text{Zn}} = 6.68 \quad \lg \alpha_{\text{Y}} = 0.45$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 16.50 - 0.45 - 6.68 = 9.37$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (9.37 + 2.00) = 5.69$$

$$\text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 12.2 - 6.68 = 5.52$$

$$\Delta \text{pZn}' = \text{pZn}'_{\text{ep}} - \text{pZn}'_{\text{sp}} = 5.52 - 5.69 = -0.17$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pZn}'} - 10^{-\Delta \text{pZn}'}}{\sqrt{K'_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = \frac{10^{-0.17} - 10^{0.17}}{\sqrt{10^{9.37} \times 0.01}} \times 100\% = -0.22\%$$



Assignments

P₂₁₆: 8, 12, 13



6.5 准确滴定与分别滴定判别式

6.5.1 准确滴定判别式 若 $\Delta pM = \pm 0.2$, 要求 $E_t \leq 0.1\%$,

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\% \leq 0.1\% \quad K'_{MY} c_M^{sp} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.001} \right)^2 = 10^6$$

若 $E_t \leq \pm 0.1\%$

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) \geq 6$$

若 $E_t \leq \pm 0.3\%$

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) \geq 5$$

若 $E_t \leq \pm 1\%$

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) \geq 4$$

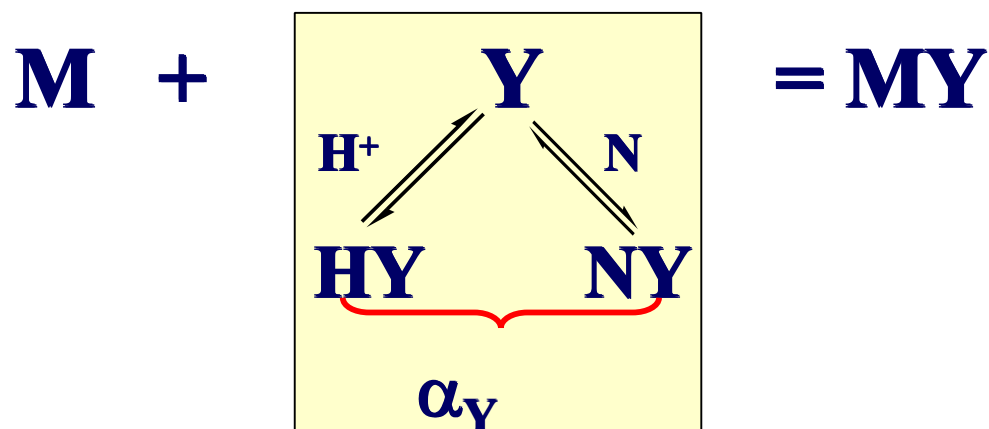
意义：对于一个给定的络合滴定体系，在 $\Delta pM = \pm 0.2$, $E_t \leq 0.1\%$ 的前提下，当 $\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) \geq 6$ 且能找到合适的指示剂，就可直接准确滴定被测金属离子。



6.5.2 分别滴定判别式

混合离子 { 分别滴定的可能性?
 如何实现选择性滴定?

前提: M 、 N , 且 $K_{MY} > K_{NY}$, 不考虑 M 、 N 的副反应。





$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1 \approx \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)}$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)})$$

(1) $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)}$ $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$

N不干扰，与单独滴定M一样。

(2) $\alpha_{Y(N)} \gg \alpha_{Y(H)}$ $\alpha_Y = \alpha_{Y(N)}$ $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)}$

N有可能干扰

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} [N]_{sp} \approx K_{NY} C_N^{sp}$$



$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y = \lg K_{MY} - \lg(K_{NY} c_N^{sp})$$

若 $\Delta pM = \pm 0.2$, 要求 $E_t \leq \pm 0.3\%$, 则:

$$\begin{aligned} \lg(K'_{MY} c_M^{sp}) &= \lg K'_{MY} + \lg c_M^{sp} = \lg K_{MY} - \lg(K_{NY} c_N^{sp}) + \lg c_M^{sp} \\ &= \lg(K_{MY} c_M^{sp}) - \lg(K_{NY} c_N^{sp}) \geq 5 \end{aligned}$$

$$\Delta \lg(Kc) \geq 5$$

$$\Delta \lg(K'c) \geq 5$$

意义: 对于一个给定的混合离子体系, 在 $\Delta pM = \pm 0.2$, $E_t \leq 0.3\%$ 的前提下, 当 $\Delta \lg(K)$ 就可选择性滴定M, N不干扰。



例1：有一含有Bi、Pb离子的混合溶液，浓度均为0.020 mol·L⁻¹，判断在能否选择性滴定Bi而Pb不干扰？今在pH=1.0时滴定Bi，能否准确滴定？ $\Delta pM = 0.2$ ，要求 $E_t \leq 0.3\%$ 。

解： $c_{Bi} = c_{Pb}$ $\Delta \lg(Kc) = \lg K_{Bi} - \lg K_{Pb} = 27.94 - 18.04 = 9.9 > 5$

可以滴定Bi，Pb不干扰。

$$\alpha_{Y(Pb)} = 1 + K_{PbY} [Pb] = 1 + 10^{18.04} \times 0.010 = 10^{16.04} \quad \text{pH} = 1.0, \alpha_{Y(H)} = 10^{18.04}$$

$$\alpha_{Y(H)} > \alpha_{Y(Pb)} \quad \lg K'_{BiY} = \lg K_{BiY} - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{Bi}$$

$$= \lg K_{BiY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{Bi} = 27.04 - 18.04 = 9.9$$

$$\lg(K'_{BiY} c_{Bi}^{sp}) = \lg K'_{BiY} - \lg c_{Bi}^{sp} = 9.9 - 2 = 7.9 > 5$$

在此酸度下可以准确滴定Bi



例2：在pH=10.0的氨性缓冲溶液中，含Zn，Mg两种离子，浓度均为0.020 mol·L⁻¹，欲以0.020 mol·L⁻¹ EDTA滴定，能否选择性滴定Zn？已知计量点时游离氨的浓度为0.20 mol·L⁻¹，且ΔpM = 0.2，要求E_t ≤ 0.3%。

解： $\Delta \lg(K'c) \geq 5$ $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} = 1 + \sum \beta_i [\text{NH}_3]^i = 10^{6.68}$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Zn}} = 16.50 - 6.68 = 9.82$$

$$\lg K'_{\text{MgY}} = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Mg}} = 8.7 - 0 = 8.7$$

$$\Delta \lg(K'c) = \Delta \lg K' = 9.82 - 8.70 = 1.12 < 5$$

在此条件下不能选择性滴定Zn，Mg有干扰。

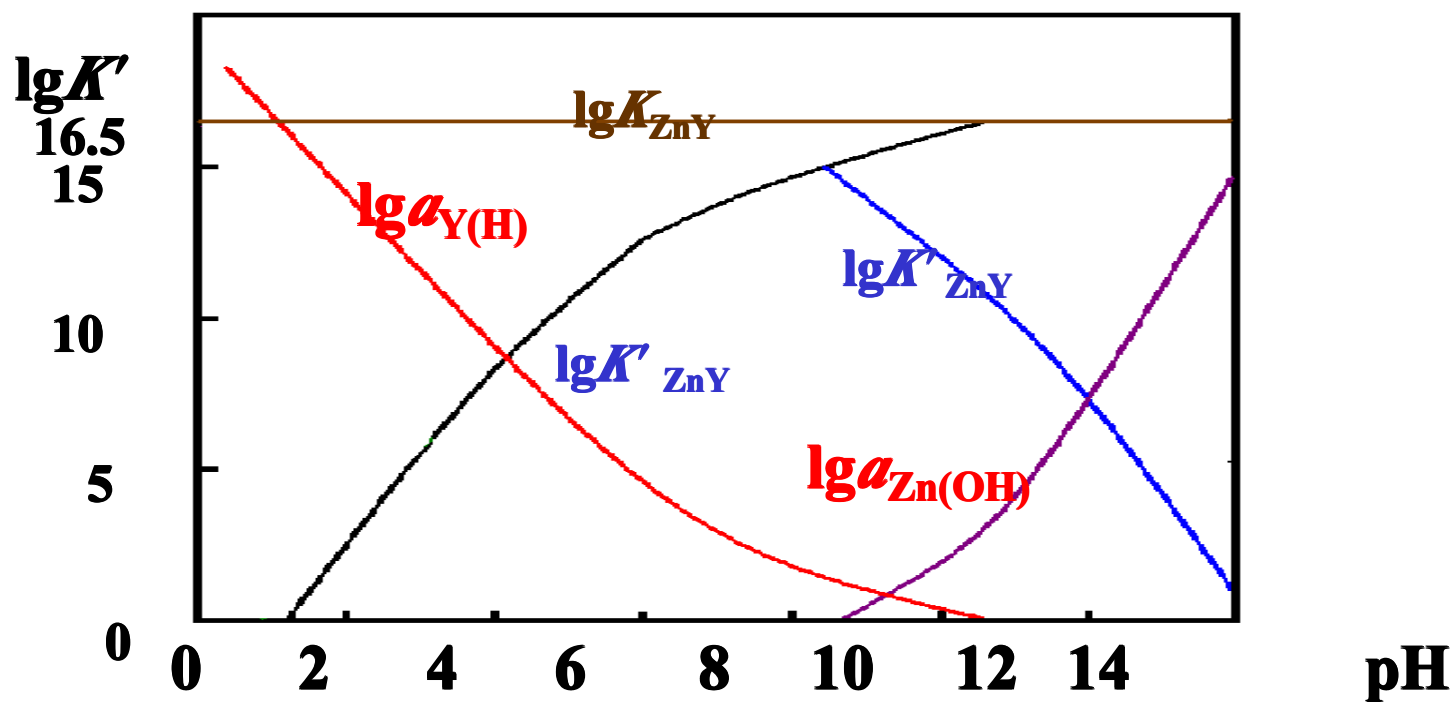


6.6 络合滴定中溶液酸度的控制

酸度对络合滴定的影响

① 酸度影响条件稳定常数 K_{MY}'

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{M(OH)}$$





② 酸度影响化学计量点

$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp})$$

③ 酸度影响滴定终点

$$pM'_{ep} = pM_{ep} - \lg \alpha_M = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M$$



络合滴定要用缓冲溶液控制溶液的酸度

pH 4 ~ 5

HAc-NaAc, 六次甲基四胺缓冲溶液

pH 8~10

氨性缓冲溶液

pH < 1, 或 pH > 1

强酸或强碱自身缓冲体系



6.6.1 单一离子滴定时适宜的酸度范围

1 最高酸度 前提：只考虑酸度的影响

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{M(OH)}$$

酸度高时 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} + \lg c_M^{sp}$$

若 $\Delta pM=0.2$, 要求 $E_t \leq 0.1\%$, 则:

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} + \lg c_M^{sp} \geq 6$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} + \lg c_M^{sp} - 6$$

$$c_M^{sp} = 0.010 \text{ mol/L} \quad \lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$$



EDTA的酸效应系数曲线

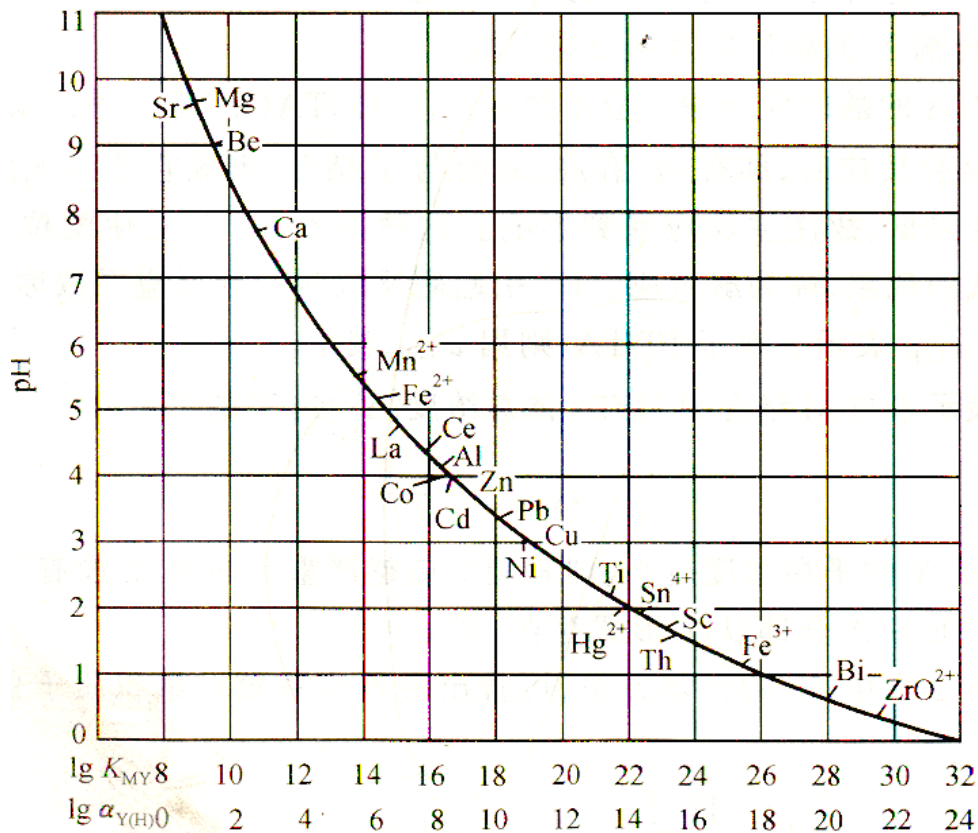


图 3-5 EDTA 的酸效应曲线

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$$

方便的查出某离子滴定时的最高酸度

了解离子的相互干扰情况

控制酸度进行连续滴定

Al + Fe, Bi+Pb



2 最低酸度

最低酸度一般按金属离子氢氧化物的溶度积来求。

$$\mathbf{M(OH)_n} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{M}}}}$$

最高酸度与最低酸度间的范围就是单一金属离子滴定的适宜pH范围，它的意义是在此酸度范围内时能保证 K'_{MY} 足够大，且金属离子不水解，有准确滴定的可能。



例：用0.020 mol/L EDTA滴定0.020 mol/L Fe³⁺溶液，求 $\Delta pM = 0.2$ ， $E_t = \pm 0.1\%$ ，计算滴定Fe³⁺时适宜的酸度范围。

解：最高酸度： $\lg(K'_{FeY} c_{Fe}^{sp}) \geq 6$

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{FeY} - 2 - 6 = 25.1 - 8 = 17.1$$

查表得pH = 1.2

最低酸度：
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp\text{Fe(OH)}_3}}{c_{\text{Fe}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.4}}{0.020}} = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

pH = 2.1

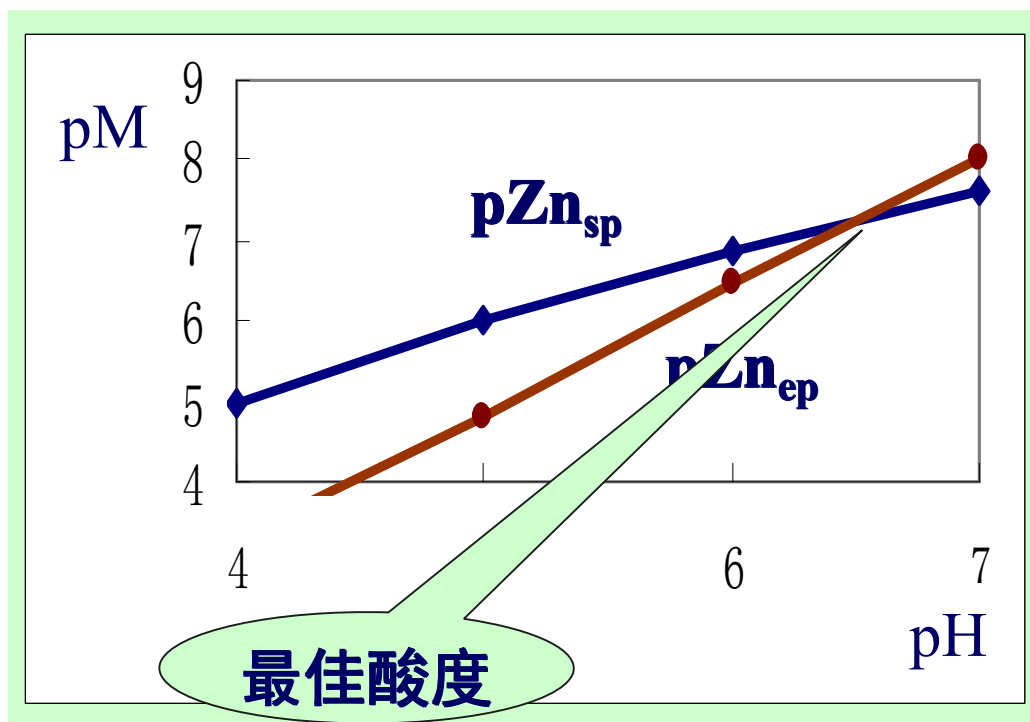
适宜的酸度范围pH = 1.2 ~ 2.1



3 最佳酸度 $\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}$

$$pM'_{ep} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M$$

$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp}) = \frac{1}{2} (\lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_M + pC_M^{sp})$$



Page 194 例14



6.6.2 分别滴定酸度控制

前提条件 $\Delta \lg Kc \geq 5$ N不干扰对M的滴定。

这时选择酸度主要考虑的问题是：在选择酸度下能否准确滴定；酸度对指示剂变色点的影响，干扰离子是否与指示剂显色。

N不与指示剂显色

最高酸度

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} + \lg c_M^{sp} - 6$$

最低酸度

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[n]{K_{sp} / c_M}$$

最佳酸度 $pM'_{ep} = pM'_{sp}$

N与指示剂显色

最高酸度

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} + \lg c_M^{sp} - 6$$

最低酸度

$$\alpha_{Y(H)} = 0.1 \alpha_{Y(N)}$$

最佳酸度 $pM'_{ep} = pM'_{sp}$



例题1：P200 例20

解：① 能否分别滴定的问题，用分别滴定判别式判断

$$\text{Zn-Mg} \quad \Delta \lg(Kc) = \lg K_{\text{ZnY}} + \lg c_{\text{Zn}} - \lg K_{\text{MgY}} - \lg c_{\text{Mg}} = 16.5 - 1.7 - 8.7 + 1.0 = 7.1 > 5$$

$$\text{Zn-Ca} \quad \Delta \lg(Kc) = \lg K_{\text{ZnY}} + \lg c_{\text{Zn}} - \lg K_{\text{CaY}} - \lg c_{\text{Ca}} = 16.5 - 1.7 - 10.7 + 1.0 = 5.1 > 5$$

② pH=5.5时，能否用XO为指示剂准确滴定，可用 E_t 来回答

$$\text{Zn-Mg} \quad \text{pH}=5.5, \quad \alpha_{\text{Y(H)}}=10^{5.51}, \quad \alpha_{\text{Zn(OH)}}=1$$

$$\alpha_{\text{Y(Mg)}} = 1 + K_{\text{MgY}}[\text{Mg}]_{\text{sp}} = 1 + 10^{8.70} \times 0.05 = 10^{7.4} \quad \alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Mg)}} - 1 \approx \alpha_{\text{Y(Mg)}} = 10^{7.4}$$

$$\lg \alpha_{\text{Y}} = 7.40 \quad \lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.5 - 7.40 = 9.10$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = \text{pZn}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = 5.55 \quad \text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} = 5.70$$

$$\Delta \text{pZn}' = 5.70 - 5.55 = 0.15 \quad E_t = \frac{10^{\Delta \text{pM}'} - 10^{-\Delta \text{pM}'}}{\sqrt{K'_{\text{MY}} c_{\text{M}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = 0.02\%$$



$$\mathbf{Zn-Ca} \quad \alpha_{Y(\text{Ca})} = 1 + K_{\text{CaY}} [\text{Ca}]_{\text{sp}} = 1 + 10^{10.70} \times 0.05 = 10^{9.4} \quad \lg \alpha_Y = 9.40$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{Zn}} - \lg \alpha_Y = 16.5 - 9.40 = 7.10$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = \text{pZn}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = 4.55$$

$$\text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} = 5.70 \quad \Delta \text{pZn}' = 5.70 - 4.55 = 1.15$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta \text{pM}'} - 10^{-\Delta \text{pM}'}}{\sqrt{K'_{\text{MY}} c_{\text{M}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = 4\%$$

产生较大误差的原因不是 Ca^{2+} 的干扰引起的，而是由酸度对指示剂变色点的影响造成的，可适当提高酸度，使终点接近化学计量点。



例题2 : P216 14题

解: 最高酸度

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} + \lg c_M^{sp} - 5 = 15.4 - 2.0 - 5 = 8.4 \quad \text{pH}_L = 4.0$$

最低酸度

$$\alpha_{Y(H)} \approx \frac{1}{10} \alpha_{Y(N)} = \frac{1}{10} \alpha_{Y(Mg)} = 0.1(1 + 10^{8.7} \times \frac{0.05}{2}) = 10^{6.1} \quad \text{pH}_H = 5.2$$

若Mg不与指示剂显色

最低酸度

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp, \text{La}(\text{OH})_3}}{c_{\text{La}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.8}}{0.02}} = 10^{-5.7} \text{ mol/L} \quad \text{pH}_H = 14.0 - 5.70 = 8.30$$

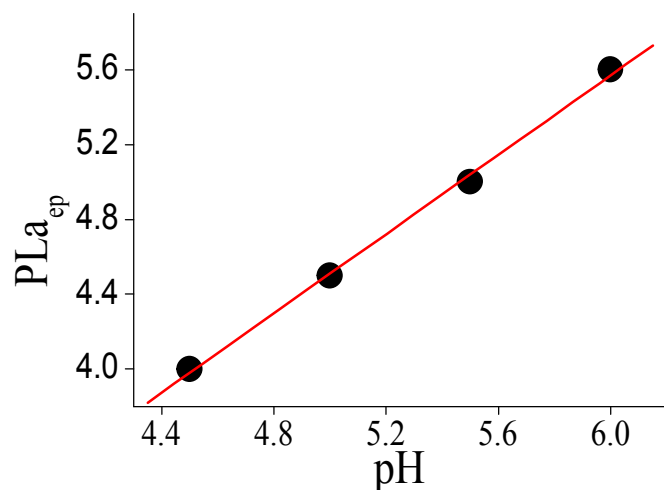


$$E_t \quad \alpha_{Y(H)} = 0.1\alpha_{Y(Mg)} = 0.1(1 + 10^{8.7} \times \frac{0.05}{2}) = 10^{6.1} \quad \text{pH} = 5.2 \quad \alpha_{La(OH)} = 1$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Mg)} - 1 \approx \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(Mg)} = 1.1\alpha_{Y(Mg)} = 1.1(1 + K_{MgY} [Mg]_{sp}) = 10^{7.14}$$

$$\lg \alpha_Y = 7.14 \quad \lg K'_{LaY} = \lg K_{LaY} - \lg \alpha_Y = 15.4 - 7.14 = 8.26$$

$$pLa'_{sp} = pLa_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{LaY} + pC_{La}^{sp}) = 5.13$$



$$\frac{5.0 - 4.5}{5.5 - 5.0} = \frac{x - 4.5}{5.2 - 5.0} \quad x = 4.7$$

$$pLa_{ep} = 4.7$$

$$\Delta pLa' = 4.70 - 5.13 = -0.43$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}} \times 100\% = -0.2\%$$



6.7 提高络合滴定选择性的方法

$$\Delta \lg(Kc) < 5$$

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} [N]_{sp} \quad \alpha_Y = \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} [N]_{sp}$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg(K_{NY} [N]_{sp})$$

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) = \lg(K_{MY} c_M^{sp}) - \lg(K_{NY} [N]_{sp})$$

降低 $[N]_{sp}$

络合掩蔽法; 沉淀掩蔽法

减小 K_{NY}

氧化还原掩蔽法

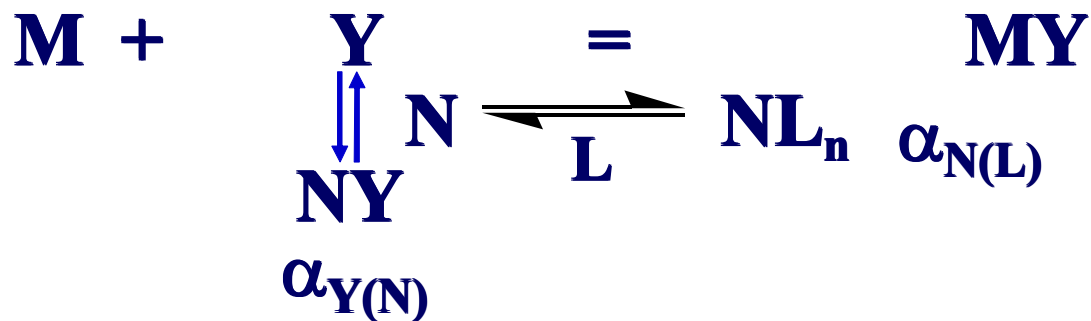
增大 ΔK

采用其他螯合剂作为滴定剂



6.7.1 络合掩蔽法

1 络合掩蔽基本原理



$$\alpha_{\text{N(L)}} = \frac{[\text{N}']_{\text{sp}}}{[\text{N}]_{\text{sp}}} \approx \frac{c_{\text{N}}^{\text{sp}}}{[\text{N}]_{\text{sp}}} \quad [\text{N}]_{\text{sp}} = \frac{c_{\text{N}}^{\text{sp}}}{\alpha_{\text{N(L)}}} \quad \alpha_{\text{Y(N)}} = 1 + K_{\text{NY}} \frac{c_{\text{N}}^{\text{sp}}}{\alpha_{\text{N(L)}}}$$

2 络合掩蔽中应注意的问题

- ① $K_{\text{ML}} \ll K_{\text{MY}}$ ② $K_{\text{NL}} \gg K_{\text{NY}}$, 色浅, 或无色
- ③ 合适pH: F^- , $\text{pH} > 4$; CN^- , $\text{pH} > 10$



3 络合掩蔽效果的评价

$$\lg(K'_{MY} c_M^{sp}) = \lg K_{MY} c_M^{sp} - \lg K_{NY} \frac{c_N^{sp}}{\alpha_{N(L)}} \geq 5$$

指示剂问题 $pN_{sp} > \lg K'_{NIn}$

4 络合掩蔽方法（自学）

例1 P204 例21:

溶液中有27 mg Al和65.4 mg的Zn，用0.020 mol·L⁻¹的EDTA滴定，能否选择性滴定Zn？若加入58 mg KF，调节溶液的pH为5.5，以XO做指示剂，用0.020 mol·L⁻¹EDTA滴定Zn，能否准确滴定？终点误差为多少？（设终点时溶液总体积为100 mL）



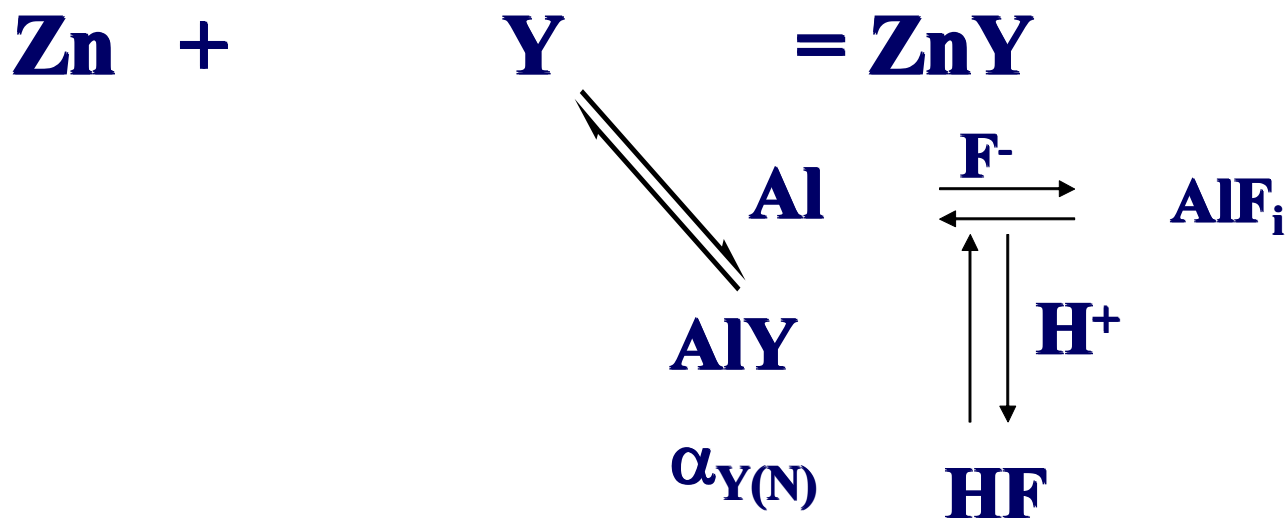
解: sp时的浓度。

$$c_{Al}^{sp} = 0.01 \text{ mol/L} \quad c_{Zn}^{sp} = 0.01 \text{ mol/L} \quad c_F^{sp} = 0.27 \text{ mol/L}$$

① 用分别滴定判别式判断

$$\Delta \lg(Kc) = \Delta \lg K = 16.5 - 16.3 = 0.2 < \text{不能}$$

② 掩蔽效果的评价





Analytical Chemistry

$$[F'] = [F] + [HF]$$

$$[Al'] = [Al] + \sum [AlF_i]$$

$$c_F = [F'] + \sum \delta [AlF_i]$$

$$c_{Al} = [Al'] + [AlY]$$

$$\alpha_{F(H)} = 1 + \beta^H [H^+] = 1 + K^H [H^+] = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \approx 1 \quad [F] = \frac{[F']}{\alpha_{F(H)}} = [F']$$

$$\lg K_5 = 1.62 \quad \lg K_6 = 0.47 \quad pF = 0.57$$

$$[F'] = c_F - \sum \delta [AlF_i] \approx c_F - 5c_{Al} = 0.27 - 0.05 = 0.22 \text{ mol/L}$$

$$[F] = 0.22 \text{ mol/L}$$

$$\alpha_{Al(F)} = 1 + \sum \beta_i [F]^i = 10^{16.30}$$

$$\lg(K'_{ZnY} c_{Zn}^{sp}) = \lg(K_{ZnY} c_{Zn}^{sp}) - \lg \alpha_{Y(Al)} = \lg K_{ZnY} c_{Zn}^{sp} - \lg K_{AlY} \frac{c_{Al}^{sp}}{\alpha_{Al(F)}}$$

$$= 16.5 - 2.0 - 16.3 - \lg \frac{0.01}{10^{16.3}} = 16.5 \gg 5 \quad \text{掩蔽成功, 可选择性滴定 Zn}$$



$$\textcircled{3} \mathbf{E}_t \quad \alpha_{Y(\text{Al})} = 1 + K_{\text{AlY}} [\text{Al}]_{\text{sp}} = 1 + K_{\text{AlY}} \frac{c_{\text{Al}}^{\text{sp}}}{\alpha_{\text{Al}(\text{F})}} = 1 + 10^{16.3} \frac{0.01}{10^{16.3}} = 1$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(\text{H})} = 10^{5.51} \quad \lg \alpha_Y = 5.51 \quad \lg \alpha_{\text{Zn}} = 0$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_Y = 16.5 - 5.51 = 11.0$$

$$\text{pZn}'_{\text{sp}} = \text{pZn}_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (11.0 + 2.0) = 6.50$$

$$\text{pZn}'_{\text{ep}} = \text{pZn}_{\text{ep}} = 5.7$$

$$\Delta \text{pZn}' = \text{pZn}'_{\text{ep}} - \text{pZn}'_{\text{sp}} = 5.7 - 6.50 = -0.8$$

$$\mathbf{E}_t = \frac{10^{\Delta \text{pZn}'} - 10^{-\Delta \text{pZn}'}}{\sqrt{K'_{\text{ZnY}} c_{\text{Zn}}^{\text{sp}}}} \times 100\% = -0.02\%$$



例2: 用0.020 mol / L EDTA滴定0.020 mol / L Zn²⁺和0.020 mol / L Cd²⁺混合溶液中的Zn²⁺, 加入KI掩蔽Cd, 终点时[I⁻] = 1.0 mol/L。 (1) 能否选择性滴定Zn²⁺? (2) 若可能, 酸度应控制在多大pH范围内; (3) 已知二甲酚橙与Zn、Cd均显色, 则在pH5.0时能否以其为指示剂选择滴定Zn? (pH5.0时, lgK'_{CdIn} = 4.5, lgK'_{ZnIn} = 4.8) .

解: ① 用准确滴定判别式判断

$$\lg(K'_{ZnY} c_{Zn}^{sp}) = \lg(K_{ZnY} c_{Zn}^{sp}) - \lg(K_{CdY} \frac{c_{Cd}^{sp}}{\alpha_{Cd(I)}})$$

$$\alpha_{Cd(I)} = 1 + \sum \beta_i [I^-]^i = 10^{5.5}$$

$$= 16.5 - 2.0 - 16.46 + 2.0 + 5.5 = 5.5 > 5$$



② 适宜酸度范围

最高酸度

$$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{ZnY} + \lg c_{Zn}^{sp} - 5 = 16.5 - 2.0 - 5.0 = 9.5 \quad \text{pH}_L = 3.5$$

最低酸度

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[2]{\frac{K_{sp, Zn(OH)_2}}{c_{Zn}}} = \sqrt[2]{\frac{10^{-16.92}}{0.02}} = 10^{-7.6} \text{ mol/L} \quad \text{pH}_H = 14.0 - 7.6 = 6.4$$

③ Et **pH=5.0, $\alpha_{Y(H)}=10^{6.45}$, $\alpha_{Zn(OH)}=1$**

$$\alpha_{Y(Cd)} = 1 + K_{CdY} [Cd]_{sp} = 1 + K_{CdY} \frac{c_{Cd}^{sp}}{\alpha_{Cd(I)}} = 1 + 10^{16.46} \frac{0.01}{10^{5.5}} = 10^{9.0}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(Cd)} + \alpha_{Y(H)} - 1 = \alpha_{Y(Cd)} = 10^{9.0} \quad \lg \alpha_Y = 9.0$$

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_Y = 16.5 - 9.0 = 7.5$$



$$pZn'_{sp} = pZn_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{ZnY} + pC_{Zn}^{sp}) = \frac{1}{2}(7.5 + 2.0) = 4.75$$

$$pZn'_{ep} = pZn_{ep} = 4.8$$

$$\Delta pZn' = pZn'_{ep} - pZn'_{sp} = 4.8 - 4.75 = 0.05$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pZn'} - 10^{-\Delta pZn'}}{\sqrt{K'_{ZnY} C_{Zn}^{sp}}} \times 100\% = 0.04\%$$

$$[Cd]_{sp} = \frac{[Cd']_{sp}}{\alpha_{Cd(I)}} = \frac{C_{Cd}^{sp}}{\alpha_{Cd(I)}} = \frac{0.01}{10^{5.5}} = 10^{-7.5} \text{ mol/L}$$

$$pCd_{sp} = 7.5 > \lg K'_{CdIn} = 4.5$$

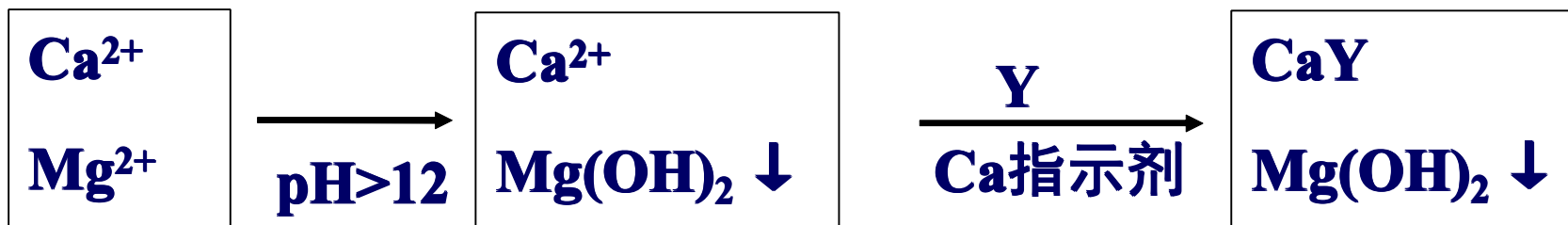
在此酸度下可准确滴定Zn。



6.7.2 沉淀掩蔽法

例： Ca^{2+} ， Mg^{2+} 混合溶液中 Ca^{2+} 的测定

$$\lg K_{\text{CaY}}=10.7, \lg K_{\text{MgY}}=8.7$$

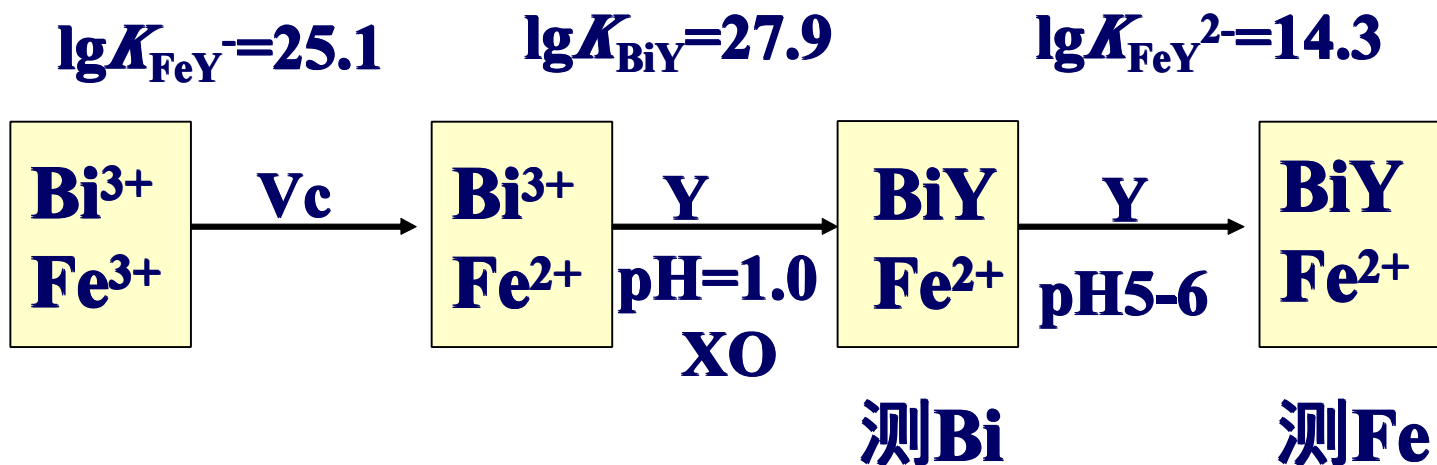


沉淀掩蔽法不是一种理想的方法，常存在以下缺点：

- 某些沉淀反应进行不完全，掩蔽效率不高。
- 发生沉淀反应时，伴随共沉淀，影响滴定的准确度。
- 某些沉淀的颜色很深，或体积庞大，妨碍终点观察。



6.7.3 氧化还原掩蔽法 改变干扰离子的价态, 增大 ΔK



6.7.4 其他滴定剂的应用

$$\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$$

$$\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$$

$$\lg K_{\text{Mg-EGTA}} = 5.21$$

$$\lg K_{\text{Ca-EGTA}} = 10.97$$



6.8 络合滴定方式及应用

滴定方式

直接滴定法

返滴定法

置换滴定法

间接滴定法



6.8.1 直接滴定法:

- $\lg cK' \geq 6$
- 反应速率快
- 有合适指示剂指示终点
- 被测离子不水解

6.8.2 返滴定法

无合适的指示剂，或封闭指示剂；
被测M与Y络合反应慢；
水解，副反应多



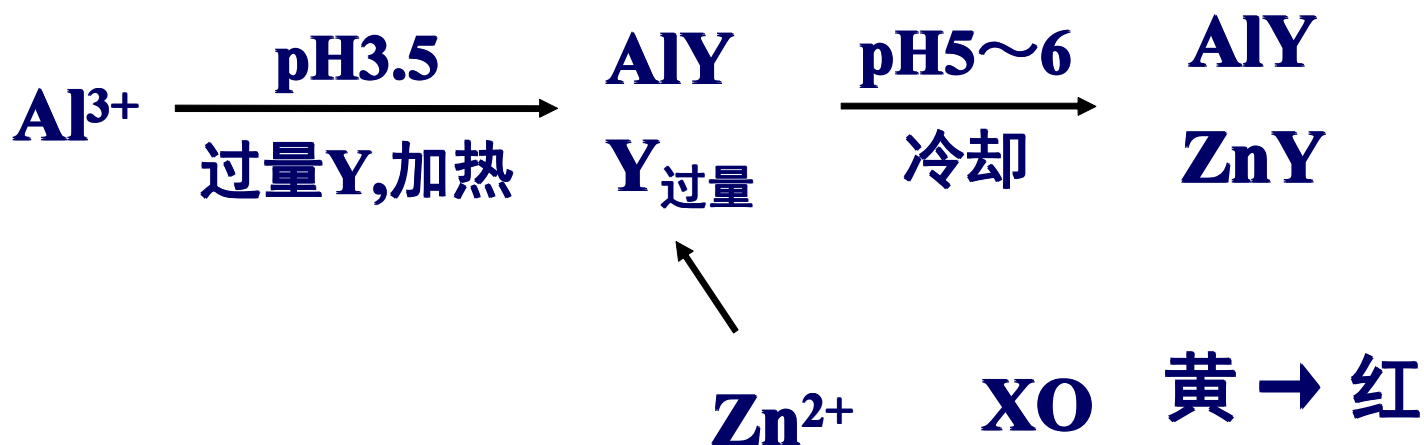
例 Al^{3+} 的测定

困难

Al 对 XO 有封闭作用

Al 与 EDTA 反应很慢，加热

Al 易水解形成多羟基络合物





6.8.3 置换滴定法

1 置换金属离子

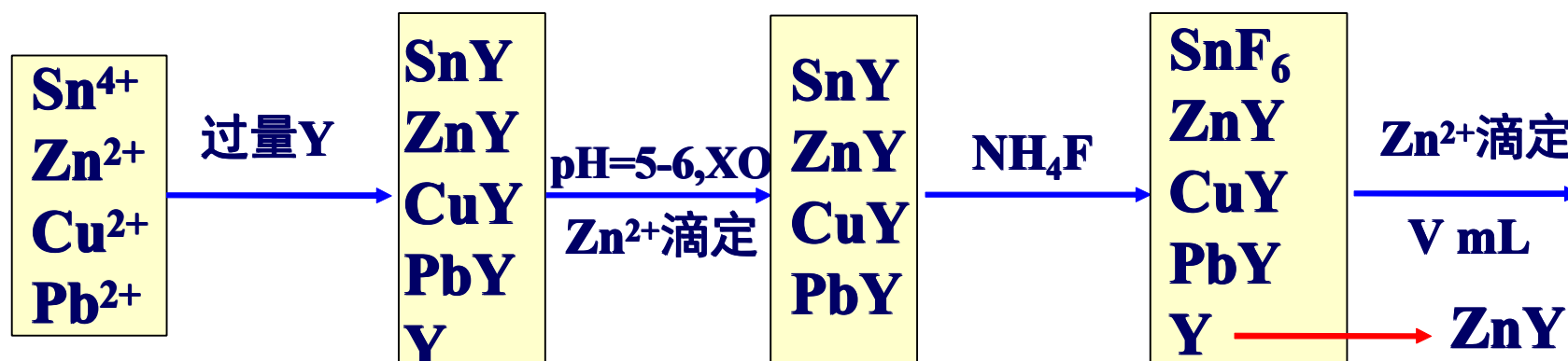
被测M与Y的络合物不稳定

例 Ag与EDTA的络合物不稳定 $\lg K_{AgY}=7.3$ $\lg K_{NiY}=18.6$



2 置换出EDTA

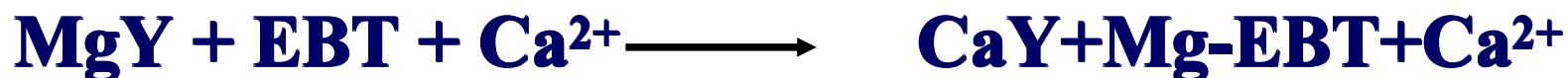
干扰复杂





3 利用置换滴定原理改善终点的灵敏度

例 间接金属指示剂



Cu-PAN指示剂 (CuY-PAN), 可测铝

Y
↓
⋮
↓

6.8.4 间接滴定法

- 测非金属离子: PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}
- 待测M与Y的络合物不稳定: K^+ 、 Na^+



6.8.5 络合滴定结果的计算 (自学)

Assignments

**3, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 17, 18, 19,
20, 22, 24**