

一、溶液浓度的表示方法

1、物质的量浓度

指在单位体积的溶液中所含溶质的物质的量，以符号 c 表示。其公式为：

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

B 为溶质的化学式；

V 为 B 溶液的体积——L；

n_B 为溶质 B 的物质的量——mol；

c_B 为 B 物质的物质的量浓度——mol/L；

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

n_B 物质的物质的量——mol；

m_B 为 B 物质的质量——g；

M_B 为 B 物质的摩尔质量——g/mol；

所以， c_B 又可这样求得

$$c_B = \frac{m_B / M_B}{V}$$

2、质量分数

B 的质量分数 = B 的质量 / 混合物的质量

质量分数表示：mg/g、 μ g/g、ng/g。

3、质量浓度

B 的质量浓度 = B 的质量 / 混合物的体积

单位为 g/L 或 mg/L、 μ g/L、ng/L。

4、体积分数

B 的体积分数 = 混合前 B 的体积 / 混合物的体积

5、滴定度

每 mL 标准溶液 A 相当于被测物质 B 的克数

(TA/B, g 或 mg)

例如：THCl/NaOH = 0.004000 g/mL

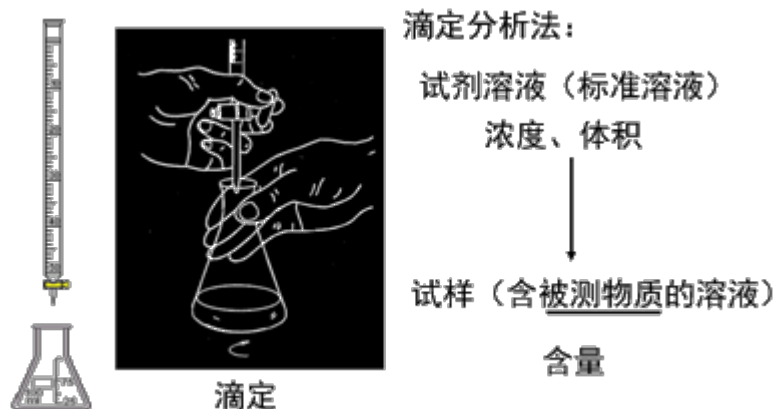
1mL HCl 恰能与 0.004000 g NaOH 完全作用

例：已知 $T_{K_2Cr_2O_7/Fe^{2+}} = 0.005000 \text{ g/mL}$ ，如果在滴定中消耗该 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液 19.43mL，则被

滴定溶液中铁的质量为多少克？

解： $m_{Fe} = 0.005000 \times 19.43 = 0.009715 \text{ g}$

二、滴定分析基础



1.基本概念：

滴定剂（标准溶液）：**已知准确浓度**的试剂溶液。

滴定：将滴定剂通过滴定管逐滴加入被测溶液中进行测定的过程。

化学计量点（sp）：滴定剂与被测物按化学反应的计量关系正好完全反应的一点。

指示剂：通过颜色的改变来指示化学计量点到达的试剂。一般有两种不同颜色的存在型体。

滴定终点（ep）：指示剂改变颜色（滴定停止）的一点。

滴定误差（TE）：滴定终点与化学计量点不完全一致造成的误差。

2.滴定分析法分类

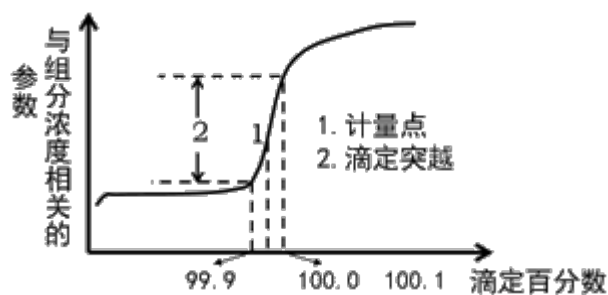
- 酸碱滴定法
- 配位滴定法
- 氧化-还原滴定法
- 沉淀滴定法
- 非水滴定法

3.滴定曲线和滴定突跃

滴定曲线（titration curve）：以作图的方式描述滴定过程中组分浓度的变化。

横坐标—加入滴定剂的体积（或滴定百分数）

纵坐标—溶液组分浓度或浓度相关的某种参数



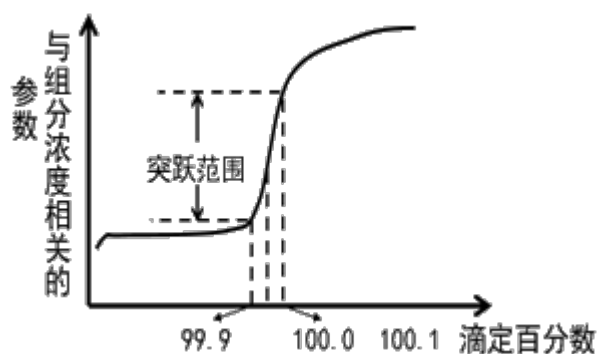
滴定曲线的特点：

1. 曲线的起点决定于被滴定物质的性质和浓度。
2. 滴定过程中滴定组分浓度（参数）的变化，开始时变化较平缓，计量点附近，发生突变，曲线变的陡直，之后又趋于平缓。

滴定突跃：

在化学计量点前后 0.1% 范围内的，溶液浓度及相关参数所发生的急剧变化。

滴定突跃范围：突跃所在的范围。是选择指示剂的依据，反映了滴定反应的完全程度。



4. 指示剂



·指示剂的变色范围：由一种型体颜色转变为另一型体颜色的溶液参数变化的范围

$[\text{In}^-] / [\text{XIn}] \geq 10$ ，显颜色 1

$[\text{In}^-] / [\text{XIn}] \leq 1/10$ ，显颜色 2

由颜色 1 变为颜色 2，X 浓度的变化范围

·指示剂的理论变色点： $[\text{In}^-] = [\text{XIn}]$

怎样选择指示剂？

指示剂的变色点尽可能接近化学计量点，

指示剂的变色范围全部或部分落在滴定突跃范围内。

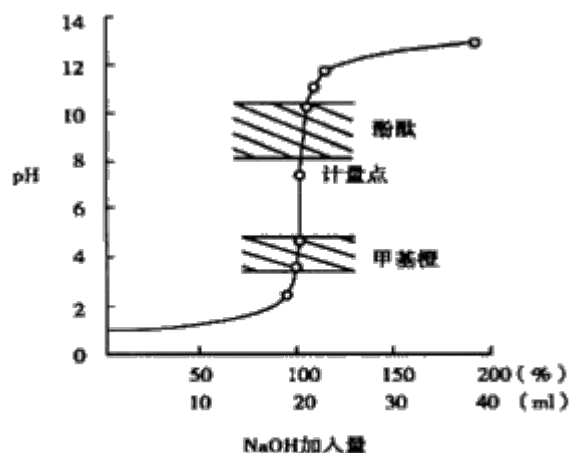


图 5-1 用 NaOH (0.1000mol/L) 滴定 HCl 溶液 (0.1000mol/L) 的滴定曲线

5. 滴定终点误差

由于指示剂的变色点不恰好在化学计量点上
而使滴定终点与化学计量点不相符产生的相对误差

$$TE(\%) = \frac{10^{\Delta pX} - 10^{-\Delta pX}}{\sqrt{cK_t}} \times 100\%$$

林邦误差公式

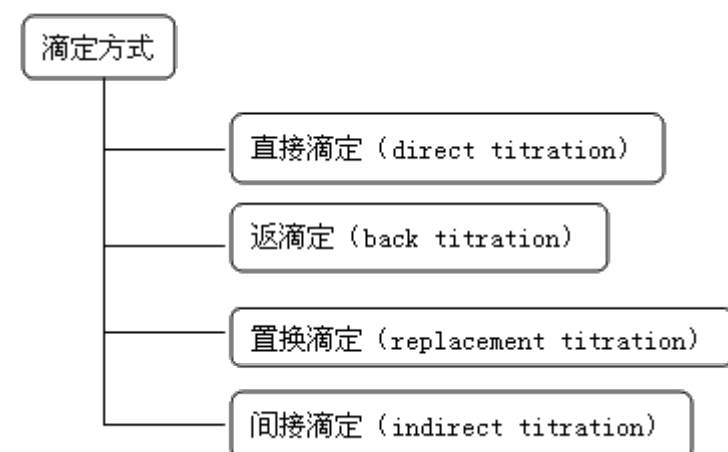
$pX (pH, pM) \quad \Delta pX = pX_{ep} - pX_{sp}$

K_t : 滴定常数 (即滴定反应平衡常数)

c : 与计量点时滴定产物的总浓度 c_{sp} 有关

$$K_t = K_{MY}', \quad c = c_{M(sp)}$$

三、滴定方式及其适用条件



1、直接滴定具备的条件

· 反应

■ 反应必须按一定的反应方程式进行，即具有确定的化学计量关系。

■ 必须定量进行，通常要求反应完全程度达到 99.9%， K_t 足够大。

■反应速度要快

·必须有合适的方法确定终点

2、返滴定法（剩余滴定法）

适用：反应较慢；难溶于水的固体试样

无合适指示剂的反应

方法：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，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。

例 1： Al^{3+} + 定量过量 EDTA 标液

剩余 EDTA $\downarrow$ Zn^{2+} 标液，EBT

返滴定

例 2：固体 CaCO_3 + 定过量 HCl 标液

剩余 HCl 标液 $\downarrow$ NaOH 标液

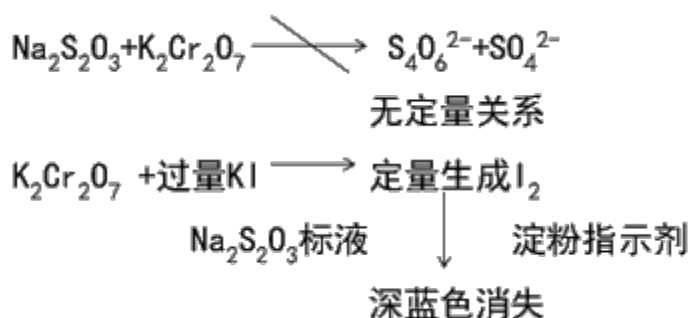
返滴定

3、置换滴定法

适用：无明确定量关系的反应或有副反应

方法：先用适当试剂与待测物质反应，定量置换出另一种物质，再用标准溶液去滴定该物质。

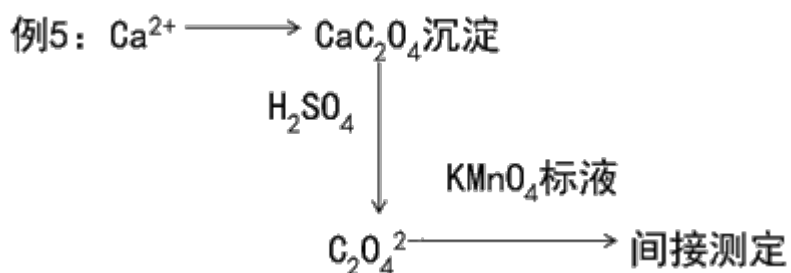
例：



4、间接法

通过另外的化学反应，以滴定法间接滴定

适用：不能与滴定剂起化学反应的物质



四、标准溶液

1、概念

标准溶液：浓度准确已知的溶液

基准物质：能用于直接配制或标定标准溶液的物质

2、对基准物质的要求

a.组成与化学式完全相符

- b.纯度高
- c.性质稳定
- d.具有较大的摩尔质量
- e.按滴定反应式定量进行反应

3、常用的基准物质

◆酸碱滴定法中常用：

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

草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) , Na_2CO_3 ,

硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

◆配位滴定法中常用：

Cu 、 Zn 、 Pb 等纯金属, ZnO 、 CaCO_3 、 MgO

◆沉淀滴定法中常用: NaCl 、 KCl

◆氧化还原滴定法中常用: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3

4、标准溶液的配制方法

(1) 直接配制法:

基准物质 → 称量 → 溶解 → 定量转移至容量瓶 → 稀释至刻度 → 根据称量的质量和体积计算标准溶液的准确浓度

(2) 标定法:

配制浓度近似于所需浓度的溶液

用基准物质或已确定准确浓度的标准溶液来确定其准确浓度

五、滴定分析中的计算

1、滴定分析中的计量关系

化学反应: $tT + bB = cC + dD$

化学计量关系 $\frac{t}{b} = \frac{n_T}{n_B}$ 或 $n_B = \frac{b}{t} \cdot n_T$

$n_T = \frac{t}{b} \cdot n_B$

化学计量数之比 物质的量之比

2、滴定分析法的有关计算

(1) 标准溶液浓度的计算

①直接配制法

$$C_B = \frac{m_B}{M_B V_B}$$

②标定法

以标准溶液T标定另一标准溶液B

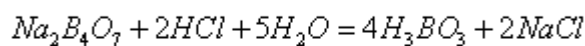
$$C_B = \frac{b}{t} \cdot \frac{C_T \cdot V_T}{V_B}$$

以基准物质B标定溶液T

$$C_T = \frac{t}{b} \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot V_T}$$

例 1: 用基准物质硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 标定 HCl 溶液, 称取 0.5342g 硼砂, 滴定至终点时消耗 HCl 27.98ml, 计算 HCl 溶液的浓度

解: 已知 $M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381.4 \text{ g/mol}$



$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \times m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{HCl}} M} = \frac{0.5342 \times 2}{27.98 \times 10^{-3} \times 381.4} \\ = 0.1001 (\text{mol/L})$$

(2) 滴定度 T 与物质的量浓度 C 的关系

滴定度 T: 每毫升滴定剂溶液相当于待测物质的质量

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T (\text{ml})} \quad m_B = \frac{b}{t} \cdot C_T (\text{mol/L}) \cdot V_T \cdot M_B / 1000$$

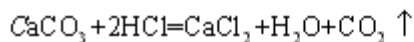
$$\Rightarrow C_T = \frac{t}{b} \cdot \frac{T_{T/B} \times 1000}{M_B} \quad T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T} = \frac{b}{t} \cdot \frac{C_T M_B}{1000}$$

例 2: 要加多少毫升水到 $5.000 \times 10^2 \text{ ml}$ 0.2000mol/L HCl 溶液中, 才能使稀释后的 HCl 标准溶液对的滴定度 $T_{\text{HCl}/\text{CaCO}_3} = 5.005 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$?

解:

解:

已知 $M_{\text{CaCO}_3}=100.09\text{g/mol}$, HCl与 CaCO_3 的反应式为



稀释后的HCl物质的量浓度为

$$c_{\text{HCl}} = \frac{10^3 \times T_{\text{HCl/CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \times 2 = \frac{10^3 \times 5.005 \times 10^{-3} \times 2}{100.09} \\ = 0.1000 (\text{mol/L})$$

$$0.2000 \times 5.000 \times 10^3 = 0.1000 \times (5.000 \times 10^3 + V)$$

$$V = 500.0\text{ml}$$

(3) 被测组分的质量和质量分数(或含量)的计算

质量 m_B

$$m_B = \frac{b}{t} \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_B$$

$$m_B = T_{T/B} \cdot V_T$$

质量分数 w_B

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

$$\Rightarrow w_B = \frac{b}{t} \cdot \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_B}{m}$$

$$w_B = \frac{T_{T/B} \cdot V_T}{m}$$

例 3: 测定药用 Na_2CO_3 的含量, 称取试样 0.1230g, 溶解后用浓度为 0.1006mol/L 的 HCl 标准溶液滴定, 终点时消耗该 HCl 标液 22.50 ml, 求试样中 Na_2CO_3 的百分含量。

解:

$$\because n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / n_{\text{HCL}} = 1/2$$

$$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{1}{2} \cdot \frac{0.1006 \times 22.50 \times 106.0}{0.1230 \times 1000} \times 100\%$$

$$= 97.53\%$$

例 4: 精密称取 CaO 试样 0.06000g, 以 HCl 标准溶液滴定已知 $T_{\text{HCL/CaO}}=0.005600\text{g/ml}$, 消耗 HCl

10ml, 求 CaO 的百分含量?

解:

$$CaO\% = \frac{0.0056 \times 10}{0.06000} \times 100\% = 93.33\%$$