

第四章 滴定分析法概论

- ❖ 第一节 概述
- ❖ 第二节 滴定液
- ❖ 第三节 滴定分析计算
- ❖ 第四节 滴定分析常用仪器

第一节 概述

- ❖ 一、 滴定分析中的基本概念
- ❖ 二、 滴定分析法的分类
- ❖ 三、 滴定分析对化学反应的要求
- ❖ 四、 滴定方式

一、 滴定分析中的基本概念

❖ 滴定分析法：

✧ 将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到待测物质的溶液中，直到所滴加的试剂与待测物质按化学计量关系定量反应为止，然后根据试液的浓度和体积，通过定量关系计算待测物质含量的方法。

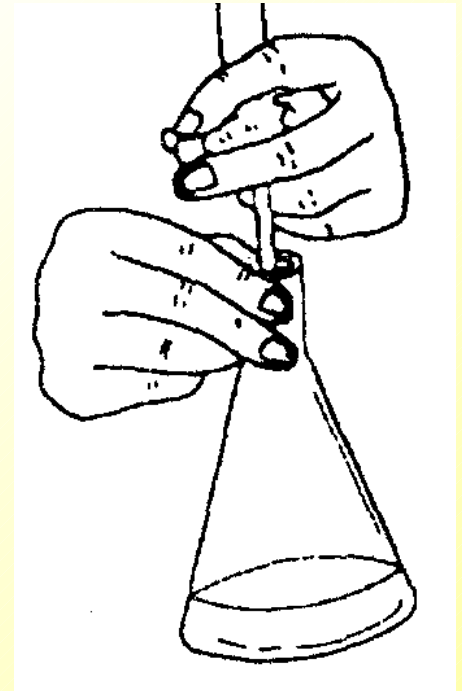
一、 滴定分析中的基本概念

❖ 滴定液：

⌚ 浓度准确已知的试剂溶液

❖ 滴定：

⌚ 将滴定液通过滴定管滴入待测溶液中的过程



一、 滴定分析中的基本概念

❖ 化学计量点:

⚡ 滴定液与待测溶液按化学计量关系反应完全时 (理论)

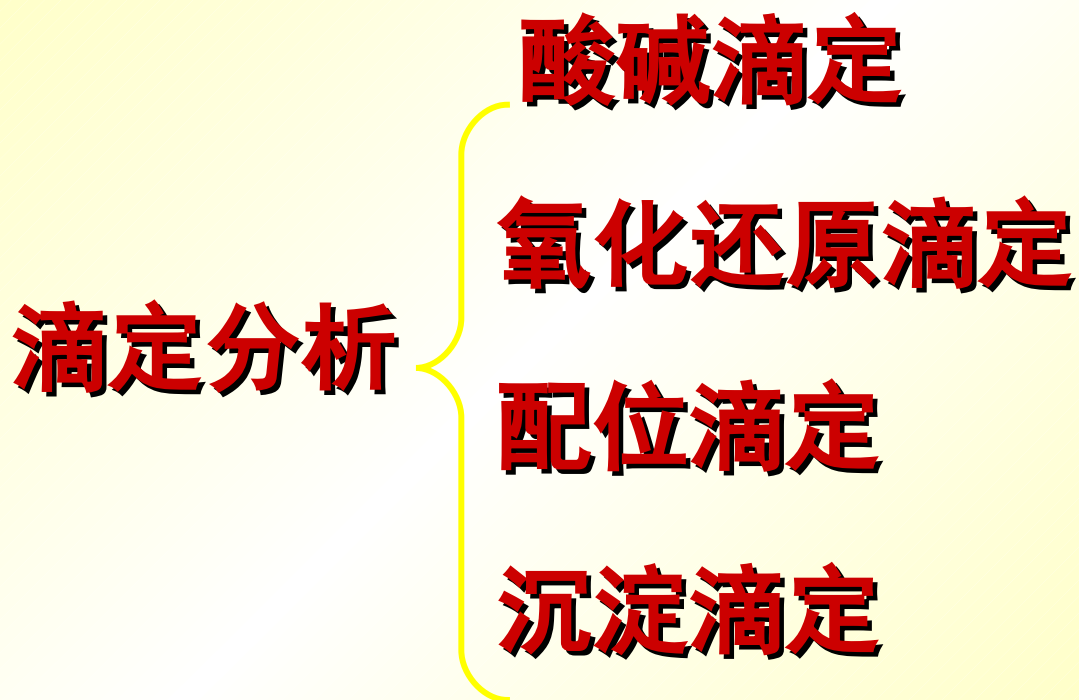
❖ 指示剂:

⚡ 滴定分析中能发生颜色改变而指示滴定终点的试剂

❖ 滴定终点:

⚡ 滴定分析中指示剂发生颜色变化的转变点 (实际)

二、 滴定分析法的分类



三、 滴定分析对化学反应的要求

- ❖ 1. 反应定量、完全
- ❖ 2. 反应迅速
- ❖ 3. 具有合适的确定终点的方法

滴定分析法的特点

滴定分析法的特点

❖ 滴定分析具有方法简便、快速、准确和应用广泛等特点。相对误差 $< 0.2\%$ 。

注意

❖ 滴定分析适用于测定常量组分（即含量大于 1% 、取样量大于 0.1g ，滴定体积大于 10ml ）



四、 滴定方式

- ❖ 1. 直接滴定法
- ❖ 2. 返滴定法
- ❖ 3. 置换滴定法
- ❖ 4. 间接滴定法



1. 直接滴定法

❖ 满足滴定分析要求的化学反应都可用滴定液直接滴定待测物质。

🌀 最常用、最基本的滴定方式

2. 返滴定法（剩余滴定法）

❖ 先准确加入过量滴定液，使与试液中的待测物质或固体试样进行反应，待反应完全以后，再用另一种滴定液滴定剩余的滴定液的方法

🌀 适用：反应较慢或难溶于水的固体试样

2. 返滴定法（剩余滴定法）

例 1：固体 CaCO_3 + 定过量 HCl 溶液

剩余 HCl 溶液

NaOH 滴定液

返滴定

2. 返滴定法（剩余滴定法）

例 2 : Cl^- + 定量过量 AgNO_3 标液

↓

剩余 AgNO_3 标液 Fe^{3+} 指示剂
 NH_4SCN 标液

终点

淡红色 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

返滴定

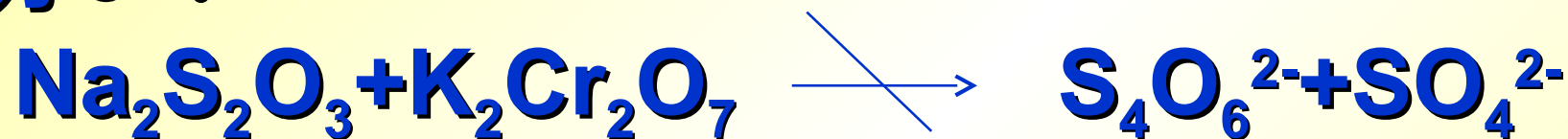
3. 置换滴定法

❖ 先用适当试剂与待测物质反应，定量置换出另一种物质，再用滴定液去滴定该生成物的方法

🌀 适用：无明确定量关系的反应

3. 置换滴定法

例 3 :



无定量关系



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

深蓝色消失

4. 间接法

❖ 将试样通过另外的化学反应，再用适当的滴定液滴定反应产物

🌀 适用：不能与滴定液直接起化学反应的物质

4. 间接法

例 4 : $\text{Ca}^{2+} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ 沉淀

H_2SO_4

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ KMnO_4 标液 间接测定



第二节 滴定液

- ❖ 一、 滴定液浓度的表示方法
- ❖ 二、 滴定液的配制和标定



一、 滴定液浓度的表示方法

❖ (一) 物质的量浓度：

单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量

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

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

一、 滴定液浓度的表示方法

❖ (二) 滴定度：

🌀 T_B 指每毫升滴定液含有溶质的质量

❖ 例 1: $T_{HCl} = 0.003001 \text{ g/ml}$

🌀 表示 1mL HCl 滴定液中含有
2016年十一月19日
0.003001g HCl

一、 滴定液浓度的表示方法

❖ (二) 滴定度：

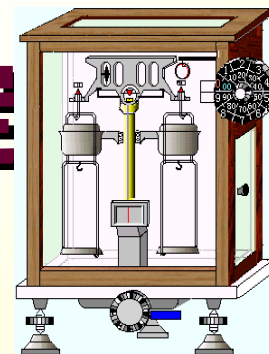
🌀 $T_{B/A}$ 指每毫升滴定液相当于待测物的质量 (B 指滴定液, A 指待测物)

❖ 例 2: $T_{\text{HCl} / \text{NaOH}} = 0.003001 \text{ g/ml}$

🌀 表示每消耗 1mL HCl 滴定液可与 0.003001 g NaOH 完全反应

$$m = T_{T/A} V(\text{g})$$

二、 滴定液的配制和标定



❖ 1. 直接配制法:

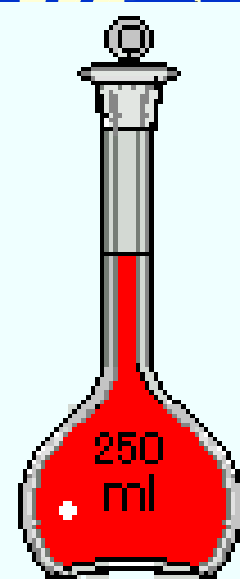
基准物质 → 称量 → 溶解 → 定量转移
至

容量瓶

稀释至刻度

根据称量

和体积计算标准溶液的准确浓度



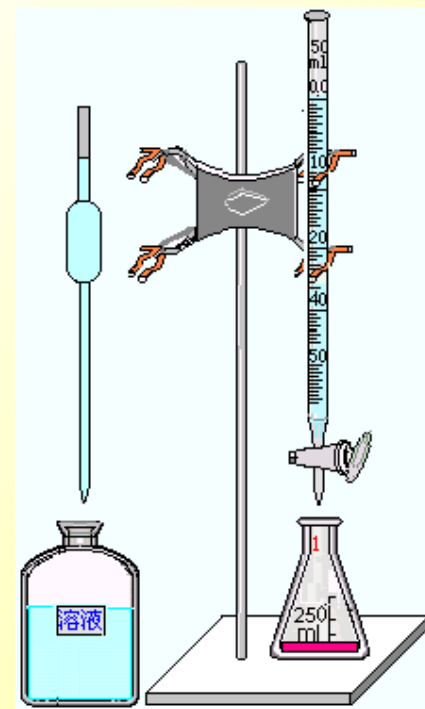
二、 滴定液的配制和标定



❖ 2. 间接配制法

❧ 1) 配制近似浓度的溶液

❧ 2) 标定：用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定滴定液浓度的操作过程



二、 滴定液的配制和标定

❖ 2. 间接配制法

✧ 用基准物质标定法：

- ❖ 利用基准物质确定溶液准确浓度

✧ 比较法：

- ❖ 用一种已知浓度的标液来确定另一种溶液的浓度方法

第三节 滴定分析计算

- ❖ 一、 滴定分析计算的依据
- ❖ 二、 滴定分析计算的基本公式和计算实

一、 滴定分析计算的依据



SP

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

或

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

物质的量之比

化学计量数之比

换算因数

化学计量点时，待测物质与滴定液的物质的量必定相当

二、 滴定分析计算的基本公式

❖ (一) 待测物质是溶液

$$C_A \times V_A = \frac{a}{b} C_B \times V_B$$

(二) 待测物质是固体

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{b} C_B \times V_B$$

! 注：V_T 单位为

L

$$m_A = \frac{a}{b} C_B \times V_B \times M_A \times 10^{-3}$$

! 注：V_T 单位为

ml

二、 滴定分析计算的基本公式

❖ (三) 滴定度 T 与物质的量浓度 C 的关系

$$C_B = \frac{T_B \times 1000}{M_B}$$

1) 当滴定度是 $T_{B/A}$ 时
2) 当滴定度是 $T_{T/A}$ 时

$$T_{B/A} = \frac{m_A}{V_B}$$

$$m_A = \frac{a}{b} C_B \times V_B \times M_A \times 10^{-3}$$

$$T_{B/A} = \frac{a}{b} \times C_B \times M_A \times 10^{-3}$$

二、 滴定分析计算的基本公式

（四）待测物百分含量的计算：

称取试样 S 克，含待测组分 A 的质量为 m_A 克，
则待测组分的百分含量为

$$A\% = \frac{\frac{a}{b} \times C_B V_B M_A \times 10^{-3}}{S} \times 100\%$$

$$A\% = \frac{T_{B/A} V_B}{S} \times 100\%$$

三、 计算实例

❖ 练习 1：现有 0.1200 mol/L 的 NaOH 滴定液 200 mL，欲使其浓度稀释到 0.1000 mol/L，问要加水多少 mL？

✎ 解：设应加水的体积为 V mL，根据溶液稀释前后物质的量相等 的原则，

$$\textcircled{H} \quad 0.1200 \cdot 200 = 0.1000(200 + V)$$

$$\therefore V = \frac{(0.1200 - 0.1000) \cdot 200}{0.1000} = 40.00(\text{mL})$$

三、计算实例

❖ 练习 3：用 0.2036 g 无水 Na_2CO_3 作基准物，标定 HCl 溶液浓度，用去 HCl 溶液 36.06ml，计算该 HCl 溶液的浓度？

解：

$$2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} = \frac{2}{1} \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

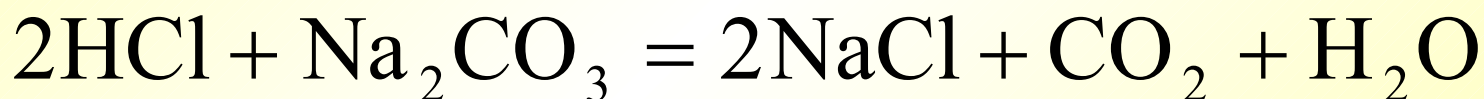
$$C_{\text{HCl}} \times 36.06 \times 10^{-3} = \frac{2}{1} \times \frac{0.2036}{106.0}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0.1065(\text{mol/L})$$

答该 HCl 溶液的浓度为 0.1065mol/L

三、计算实例

❖ 练习 4：将 0.2500 g Na_2CO_3 基准物溶于适量水中后，用 0.2 mol/L 的 HCl 滴定至终点，问大约消耗此 HCl 溶液多少毫升？



解：

$$C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} = \frac{2}{1} \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

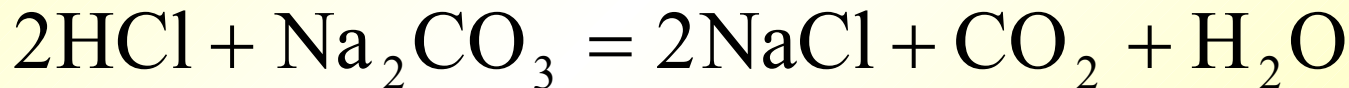
$$\therefore V_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 0.2500 \cdot 1000}{0.2 \cdot 106.0} \approx 24(\text{ml})$$

答：约消耗 HCl 溶液 24mL

三、计算实例

❖ 练习 5：若 $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005300\text{g/mL}$ ，试计算 HCl 滴定液的物质的量浓度。

解：



$$C_{\text{HCl}} = \frac{b}{a} \times \frac{T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 1000}{M} = 2 \times \frac{0.005300 \times 1000}{106.0} = 0.1000(\text{mol/L})$$

答：HCl 滴定液的物质的量浓度为
0.1000mol/L

三、计算实例

❖ 练习 6：测定药用 Na_2CO_3 的含量，称取试样 0.1230 g，溶解后用浓度为 0.1006 mol/L 的 HCl 滴定液滴定，终点时消耗该 HCl 滴定液 20.50 mL，求试样中 Na_2CO_3 的百分含量。



解：

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{CO}_3 \% &= \frac{1}{2} \times \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times 10^{-3}}{S} \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{0.1006 \times 20.50 \times 106.0 \times 10^{-3}}{0.1230} = 88.86\%\end{aligned}$$

三、计算实例

❖ 练习 7：精密称取 CaO 试样 0.06000 g，以 HCl 滴定液滴定，已知 $T_{\text{HCl/CaO}} = 0.005600 \text{ g/mL}$ ，消耗 HCl 10.00 mL，求 CaO 的百分含量？

$$\begin{aligned} \text{解：} \text{CaO}\% &= \frac{T_{\text{HCl/CaO}} V}{S} \cdot 100\% \\ &= \frac{0.0056 \cdot 10.00}{0.06000} \cdot 100\% = 93.33\% \end{aligned}$$

三、计算实例

❖ 练习 8：称取试样 0.3071g，经处理为 Fe^{2+} 后用 $0.01938\text{mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定液滴定，用去 20.42mL，计算试样中 Fe_2O_3 的含量百分比？

解：关系式： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \approx 6\text{Fe}^{2+} \approx 3\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$\begin{aligned}\text{Fe}_2\text{O}_3 \% &= \frac{\frac{3}{1} \times C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times 10^{-3}}{S} \times 100\% \\ &= \frac{3 \times 0.01938 \times 20.42 \times 159.7 \times 10^{-3}}{0.3071} \times 100\% = 61.74\%\end{aligned}$$

第四节 滴定分析常用仪器

- ❖ 一、 滴定管
- ❖ 二、 容量瓶
- ❖ 三、 移液管



一、滴定管

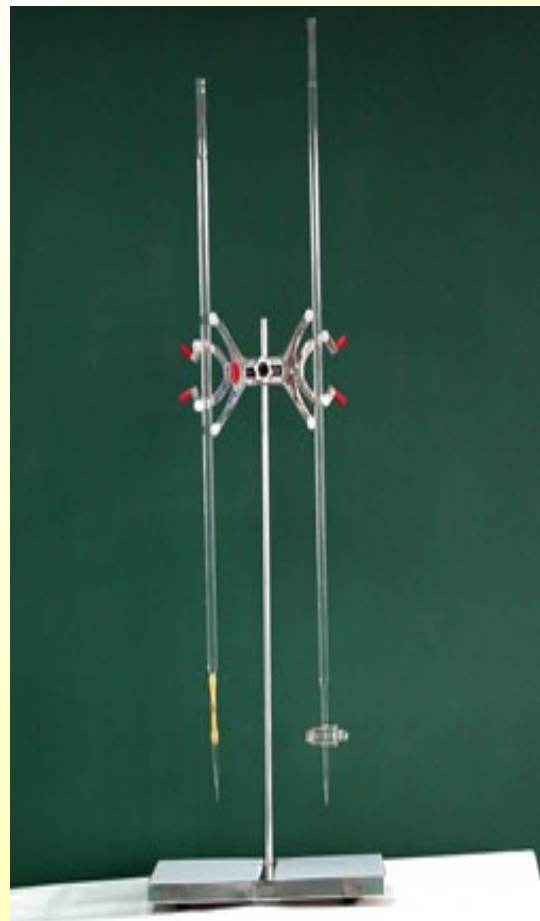
❖ (一) 滴定管的种类

❖ 按容量大小可分为常量、半微量和微量滴定管

❖ 按构造和用途可分为酸式滴定管和碱式滴定管

❖ 酸式滴定可盛装酸性、中性和氧化性溶液，不能盛放碱液

❖ 碱式滴定管可盛放碱性溶液和非氧化性溶液，不能将氧化性溶液加入到碱式滴定管中

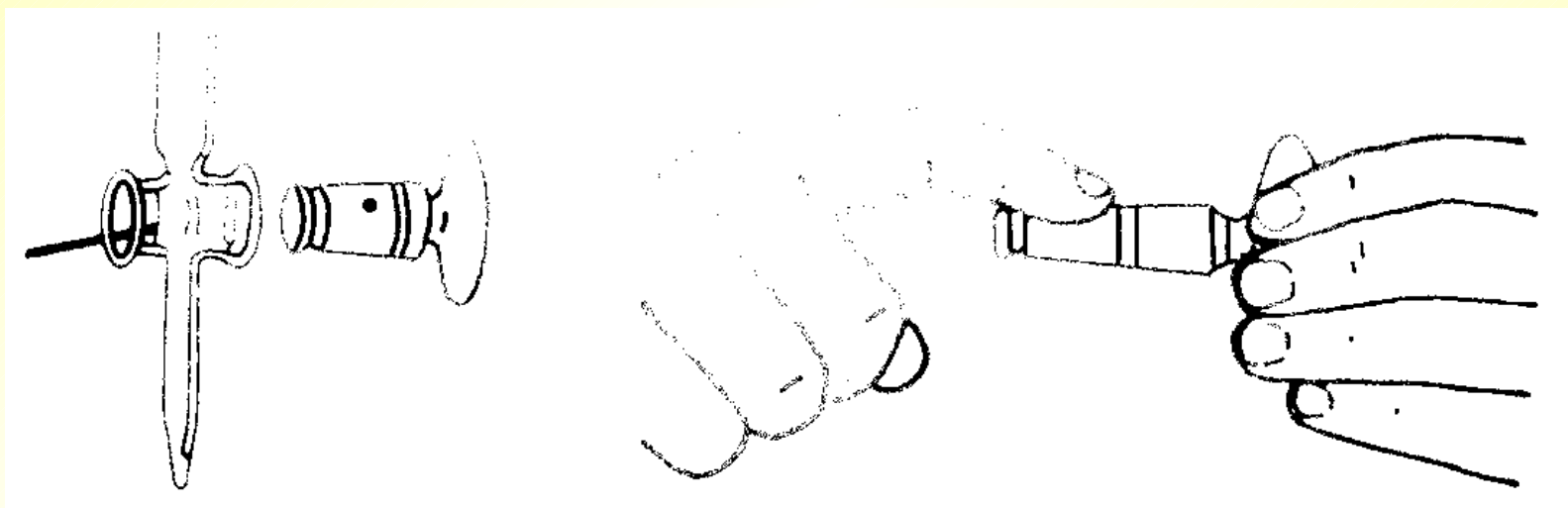




一、滴定管

❖ (二) 滴定管的准备

涂凡士林





一、滴定管

装滴定液

排气泡

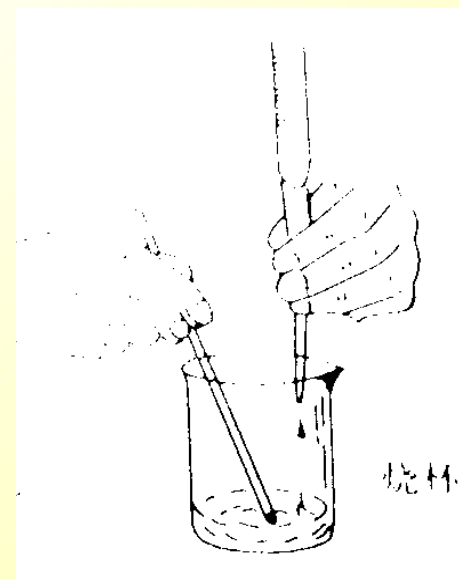
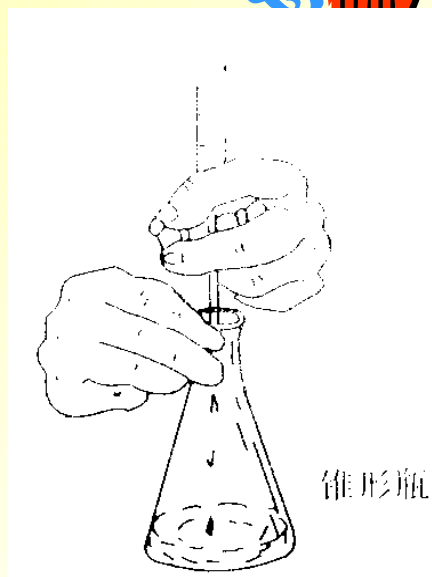


一、 滴定管

❖ (三) 滴定操作

❖ 酸式滴定管操作

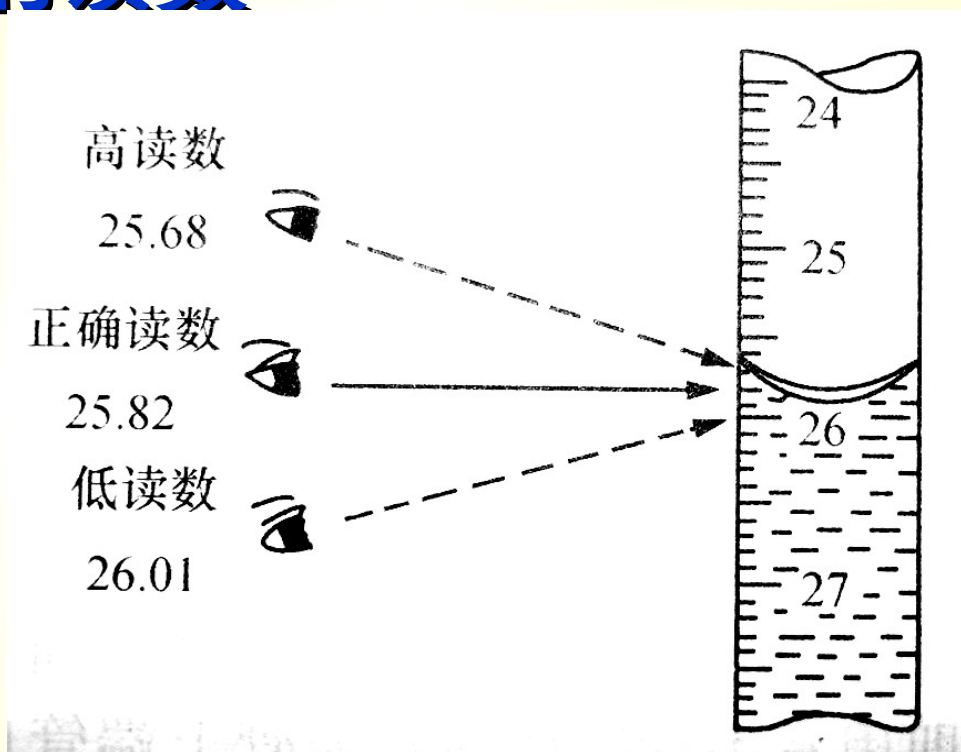
❖ 碱式滴定管操作





一、滴定管

❖ (四) 滴定管的读数



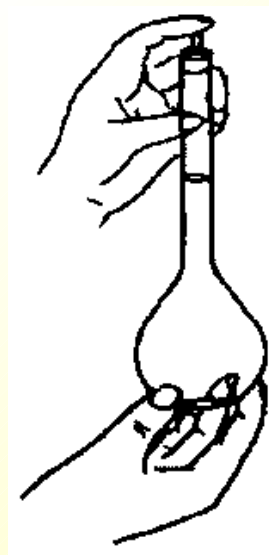
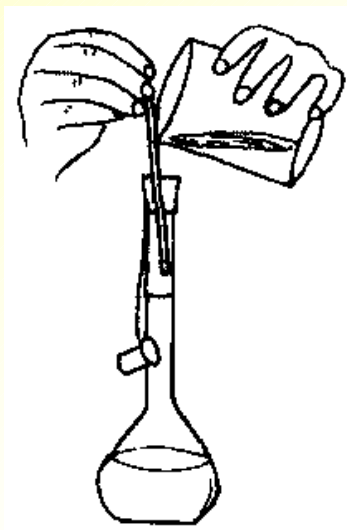
二、容量瓶

- 准确配制一定体积溶液或稀释溶液。
- 规格：



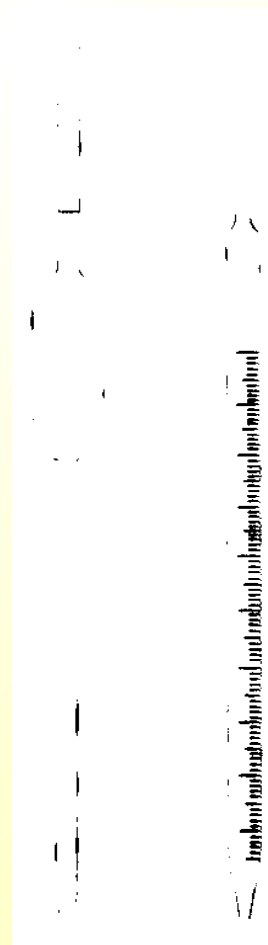
二、容量瓶

- 检漏
- 溶液转入容量瓶
- 混匀



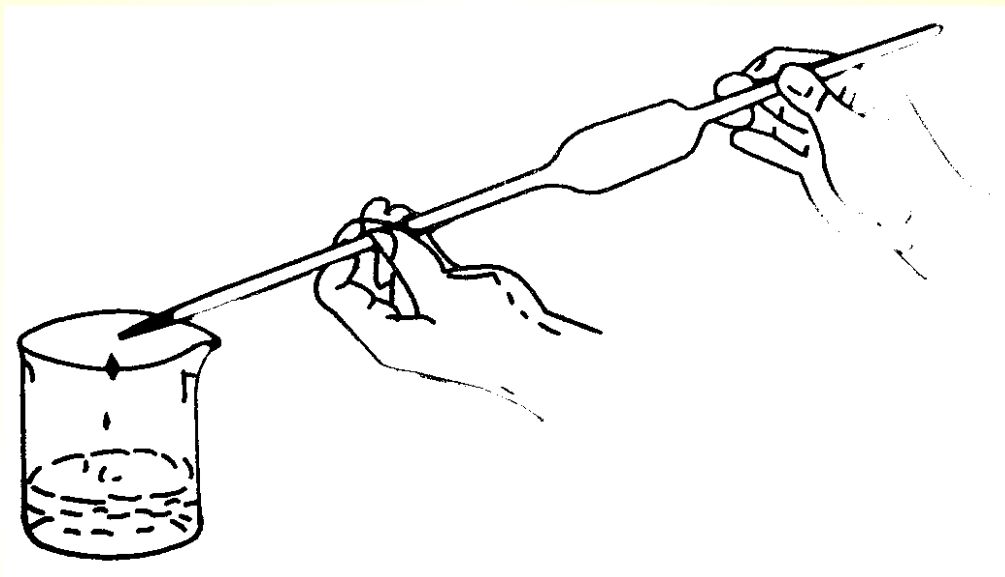
三、移液管

- 移液管（吸量管），
是用于准确移取一定
体积溶液的量器。
- 规格：



三、移液管

移液管荡洗





三、移液管

- 吸溶液
- 调节液面
- 放出溶液

