

分析化学

张锦柱 主编

重庆大学出版社

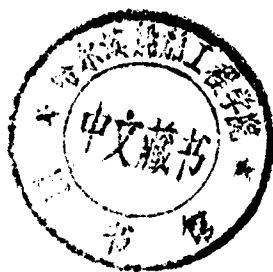
065
216

393621

393621

分析化学

张锦柱 主编



重庆大学出版社

393621



分析化学

张锦柱 主编

责任编辑 黄开植

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

威远县印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 14 字数: 349 千

1993年7月1版 1996年6月第3次印刷

印数: 8001—12000

ISBN 7-5624-0706-1/O·93 定价: 11.60 元

(川)新登字 020 号

前 言

分析化学作为一门基础课,主要任务是使学生掌握基本理论、基本知识和基本技能,为学习后续课程和将来从事生产和科研打下一定基础。为此,在编写中,对于基础理论和基本原理,尽量做到全面系统介绍,把问题说清讲透。

在酸碱滴定法一章中,对于酸碱平衡的有关问题,我们主要采用质子条件式进行统一处理。除了对一般酸碱平衡问题作深入讨论外,还详细讨论了极弱极稀酸碱及其混合液(包括极稀缓冲溶液)等的平衡问题及处理办法。对溶液 pH 值简化计算的有关条件式 and 多元酸碱分步滴定的有关条件式等,均辅以定量的推导过程,最终引出定量的结论。

在络合滴定法一章中,有关络合平衡的处理,以往是把 EDTA 的酸效应和干扰离子对 EDTA 副反应作为主要矛盾而重点介绍的。但金属离子的辅助络合效应和羟基络合效应有时也会变成矛盾的主要方面,并且在一般情况下其影响也是不应忽略的。因此,我们对此也作全面系统介绍,并统一用副反应系数的办法处理,最后归纳在一个简单的条件常数式中。

书中还就酸碱滴定和络合滴定的终点误差问题进行定量讨论和处理,把选择指示剂问题与误差定量地联系起来。

在误差和数据处理一章中,关于偶然误差的正态分布以及平均值的置信区间、置信度等问题,如果以学生未学数理统计为由采取点到即止的办法,容易造成学生理解片面、甚至产生概念错误。因此,本书从实际数据着手,采用逐层剖析的方法,先后引入误差分布直方图、正态分布、标准正态分布和 t 分布等概念,最后得出置信区间、置信度等结论。所费篇幅不多,但教学实践证明效果尚好。

此外,在氧化还原滴定法、重量分析法以及仪器分析法等章节中,我们力求做到重点突出、层次清晰、简明扼要和密切联系实际。另外,还安排较多例题和配有一定难度的习题,以帮助和启发学生对所学理论的深入理解和运用。

在编写过程中,听取了一些兄弟院校、科研单位和本教研室的许多同志的宝贵意见,在此一并致谢。

第一、二(部分)、三、四、五、十二章由张锦柱执笔,第二(部分)、六、七章由陈长进执笔,第八、九、十、十一章由胡全民执笔,全书由章道昆先生审阅,最后由张锦柱整理定稿。

由于编者水平有限,错漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1992 年 5 月

于昆明工学院

目 录

第一章 绪论	1
1.1 分析化学的任务和作用	1
1.2 分析化学的分类	1
1.3 分析化学的进展	
第二章 滴定分析法概述	3
2.1 滴定分析法及其对反应的要求	4
2.2 滴定方式	4
2.3 标准溶液的配制及其浓度表示法	5
2.4 活度与活度系数	6
2.5 滴定分析的计算	7
习 题	9
第三章 酸碱滴定法	11
3.1 酸碱平衡的理论基础	11
3.2 弱酸(碱)溶液的型体分布	12
3.3 质子条件式	15
3.4 酸碱溶液中 H^+ 浓度计算	16
3.5 酸碱缓冲溶液的缓冲容量及缓冲范围	23
3.6 酸碱指示剂	25
3.7 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	27
3.8 酸碱标准溶液的配制与标定	35
3.9 酸碱滴定计算示例	36
3.10 酸碱滴定的终点误差	39
习 题	41
第四章 误差及分析数据处理	43
4.1 误差及其产生的原因	43
4.2 有限数据的统计处理	45
4.3 有效数字及其运算规则	53
习 题	55
第五章 络合滴定法	57
5.1 概述	57
5.2 络合平衡	60
5.3 络合滴定曲线	65
5.4 金属指示剂	70
5.5 络合滴定终点误差	73
5.6 混合离子的选择性滴定	75
5.7 络合滴定的方式和应用	80
习 题	82

第六章 氧化还原滴定法	84
6.1 氧化还原反应的方向和程度	84
6.2 影响氧化还原反应速度的因素	89
6.3 氧化还原滴定曲线	91
6.4 氧化还原滴定中的指示剂	94
6.5 常用的氧化还原滴定法	95
习 题	99
第七章 重量分析法	101
7.1 概述	101
7.2 沉淀的溶解度及其影响因素	103
7.3 沉淀的形成和颗粒的大小	106
7.4 沉淀的纯度	107
7.5 沉淀的条件选择	109
习 题	109
第八章 吸光光度法	111
8.1 物质对光的选择性吸收	111
8.2 朗伯-比尔定律	112
8.3 吸光光度法的灵敏度与准确度	115
8.4 显色反应和测定条件的选择	118
8.5 吸光光度分析的方法和仪器	120
8.6 吸光光度法的其他应用	123
习 题	127
第九章 电化学分析法	129
9.1 电位分析法概述	129
9.2 参比电极	129
9.3 指示电极	131
9.4 pH 的电位测定	134
9.5 离子选择性电极	136
9.6 电位滴定	139
9.7 极谱分析法概述	140
9.8 极谱分析的基本原理	141
9.9 极谱定性分析	145
9.10 极谱定量分析	145
9.11 示波极谱法	147
9.12 阳极溶出伏安法	149
习 题	150
第十章 原子吸收分光光度法	151
10.1 概述	151
10.2 基本原理	151
10.3 原子吸收分光光度计	154
10.4 定量分析方法	157
10.5 原子吸收分光光度法中的干扰及其抑制	158
10.6 分析方法和测定条件的选择	160

习 题	162
第十一章 定量分析的一般步骤	163
11.1 试样的采取和制备	163
11.2 试样的分解	164
11.3 分析结果准确度的保证和评价	165
第十二章 定量分析中常用的分离方法	167
12.1 沉淀分离法	167
12.2 溶剂萃取分离法	170
12.3 离子交换分离法	173
习 题	177
附表	179
附表一 弱酸、弱碱在水中的离解常数	179
附表二 金属络合物的稳定常数	182
附表三 一些金属离子的 $\lg K_{M(OH)}$ 值	186
附表四 金属指示剂的 $\lg K_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 PM 值	187
附表五 标准电极电位	189
附表六 常用氧化还原体系条件电极电位	194
附表七 难溶化合物的溶度积	198
附表八 常用的缓冲溶液	200
附表九 化合物的相对分子质量	201
附表十 国际原子量表	205
附表十一 指数加减法表	207
习题答案	212
参考书目	215

第一章 绪 论

1.1 分析化学的任务和作用

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科,是化学学科的一个重要分支。分析化学包括定性分析和定量分析两部分。定性分析是鉴定物质由哪些组分组成,定量分析则是回答各有关组分的相对含量是多少。在分析未知物时,首先要作定性分析,但在日常工作中,待测组分常常是已知物,因此,大量日常的分析工作,多是进行定量分析。

我们处在物质世界中,不能设想,这个世界没有定量关系。分析化学就是帮助我们了解这种定量关系的一种重要手段。美国学者科尔索夫等说过:“科学实质上是定量关系的研究,当这种关系涉及物质的组成时,就必须引入定量分析。”在化学学科本身发展方面,分析化学起过重要作用。历史上一些基本定律如质量守恒定律、定比定律、倍比定律的发现,原子分子论的创立,原子量的测定及元素周期律的建立等都与分析化学的贡献分不开。在现代化学的研究中,分析手段尤其不可缺少,而且要求越来越高。在其他科学领域,例如地质学、矿物学、冶金学、海洋学、天文、生物、医药、原子能以及农业科学等也都要用到分析化学。在国民经济建设中,分析化学的作用更加明显,常常把分析化学称作生产的“眼睛”。资源的勘探、原材料的选择和加工、生产过程的控制和管理、产品的质量检验、工业废物的监测等都离不开分析化学,技术革新和新工艺的探索也常以分析结果作为依据。在农业上,土壤普查、农作物营养诊断、农产品质量检验以及肥料、灌溉用水和农药等有关含量的测定都普遍应用分析化学。在尖端科学和国防建设中,如人造卫星、核武器生产以及原子能材料、半导体材料的分析也都需要分析化学。

分析化学是高等工科院校有关专业的一门重要的基础课,这无论是从生产科研的实际需要还是从人才的知识结构方面来看都是必不可少的。学生通过学习,不仅要掌握分析化学的基本理论,而且更重要的是通过严格的实验训练,培养严谨的、实事求是的科学态度,树立准确的量的概念,熟练掌握有关科学实验的技能技巧和提高分析、解决问题的能力。

1.2 分析化学的分类

从分析方法方面分类,定量分析可分为化学分析和仪器分析两类。

一、化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础的分析方法,主要包括重量分析法和滴定分析法。

1. 重量分析法 通过化学反应及一系列操作步骤使试样中待测组分转化为另一种纯净的、组成固定的单一的相(一般是沉淀),然后通过天平称量并计算出该组分含量。这样的分析方法叫重量分析法。

2. 滴定分析法 通过滴定管将已知浓度的溶液滴加到待测物溶液中、与待测物发生反应。滴定剂的加入量正好是待测组分完成反应所必须的。根据滴定剂准确浓度和体积,换算出待测组分含量。这样的分析方法叫滴定分析法。

根据反应类型的不同,滴定分析法又可细分为酸碱滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法等。

滴定分析法一般用于高含量和中等含量组分的测定(一般在1%以上),测定准确度较高。另外,滴定分析法具有操作简便、快速等优点,加之仪器设备简单、投资较少,因此在生产、科研中应用普遍。当然,重量分析法的准确度更高些,常常作为一些元素测定的标准分析法,但由于操作手续比较冗长、且费时过多,因而在实际生产中没有滴定分析法应用广泛。

二、仪器分析法

仪器分析法是以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法都要求有特殊仪器,所以称之为仪器分析法。仪器分析法常用的有下列几类。

1. 光学分析法 包括(1)吸光光度法(有比色法、可见及紫外吸光光度法和红外吸光光度法)是基于物质对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。(2)发射光谱分析法(有发射光谱法和火焰分光光度法),是根据物质受到热能或电能激发后所发射的特征光谱来进行定性和定量分析的方法。(3)原子吸收光谱法,是根据被测物质产生的原子蒸气对其特征谱线的吸收作用来进行分析的方法。(4)荧光分析法,某些物质在紫外线照射下产生荧光,根据荧光强度测定待测物含量的分析方法。

2. 电化学分析法 包括(1)电重量分析法,是待测组分借助电解作用,以游离态或氧化物状态在已知质量的电极上析出,通过称量求出其含量的方法。(2)电容量分析法,其原理与一般滴定分析法相同,但滴定终点不是靠指示剂变色来确定,而是借助溶液的电导、电流或电位的改变来确定的。根据确定终点的方法不同,又称电导滴定、电流滴定或电位滴定。如果是采用测量电量的方法确定终点,这种滴定称作库仑滴定。(3)电位分析法,是在零电流情况下,通过测定两极间的电位差从而确定被测物含量的分析方法。这类方法发展很快,应用较广,尤其是离子选择性电极的研制成功,为电位分析法开辟了更加广阔前景。(4)极谱分析法,通过对试液电解,在极谱仪上得到电流—电压曲线,从而确定待测组分及含量的分析方法。

3. 色谱分析法 是一种以分离、分析多组分混合物的分析方法,具有灵敏、快速、高效和应用广泛等特点。

另外,还有很多新发展起来的仪器分析方法,如质谱法、核磁共振波谱法、电子探针和离子探针微区分析法等,这里就不一一介绍了。

仪器分析法具有快速、灵敏、简便等优点,特别适用于微量(0.01%~1%)和痕量(<0.01%)组分的测定,现代化生产和日常工作中一些自动连续测定工作更是离不开仪器。当然,仪器的价格一般较高,尤其是精密仪器更是昂贵,维护要求高、维修较困难等,这些都无法与化学分析法相比。另外,在仪器测定前,试样一般需要进行一系列预处理(如溶解、分离、富集等)。再有,仪器在对未知物测定同时,常需要用已知的标准溶液作比较,而该标准溶液又需要用化学分析法测定。所以,化学分析法和仪器分析法是联系密切、互为补充、不可偏废的,并且前者是后者的基础。

1.3 分析化学的进展

分析化学是近三十年来发展最为迅速的学科之一。随着生产发展与科学进步,分析化学越来越显示出它在科学技术和国民经济中的重要地位。在发达的工业化国家中,分析化学已作为一门高科技渗透到各个部门。它们一方面对分析化学提出越来越高的要求,同时也不断为分析化学的发展提供新的理论、方法和手段。

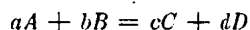
对分析化学不仅在灵敏、准确、快速、简便和专一等方面提出更高的要求,而且要求分析化学提供更多、更复杂的信息。例如半导体技术中的原子级加工,要求测出单个原子的数目,尖端科学研究中一些超纯物质的微量杂质的测定,在材料科学、环境科学、生命科学领域中痕量组分的测定,地质普查、勘探工作中需要获得几百万、上千万个数据,不仅要求快速和自动化,而且要求发展遥测技术。另外,除了成份分析外,有时还要求提供有关组分的价态、状态、元素间的联系、结构上的细节、元素在微区中的空间分布等更多信息。这些要求不胜枚举,也为分析化学的发展提供了机会。随着各种新理论、新技术不断向分析化学渗透,如近代物理、电子工业、真空技术、激光技术和电子计算机等应用于分析化学,使分析化学不但满足科学和生产日新月异的发展需要,而且大大发展了分析工作的水平。例如荧光分析、活化分析和电子光谱等大大提高了分析方法的灵敏度,激光技术应用在吸光光度分析、原子吸收分析和液相色谱分析等方面,不仅提高了灵敏度和分析效率,而且扩大了应用范围。另外,电子计算机应用于分析化学,提高了分析的准确度、简化了分析步骤、扩大了应用范围。分析仪器与计算机联机,在生产中可对操作过程进行自动调节和控制,甚至出现分析仪器的智能化。总之,分析化学已进入一个空前发展时期,所覆盖的学科范围越来越宽广。分析化学的总的发展趋势是:更灵敏、更准确、更快捷、更专一、获得更多的化学信息。

第二章 滴定分析法概述

2.1 滴定分析法及其对反应的要求

一、滴定分析法

滴定分析法是采用滴定方式测定物质含量的一类分析方法。待测物 A 与已知试剂 B 发生如下化学反应：



A 的物质质量 n_A 与 B 的物质质量 n_B 之比等于方程中的化学计量系数比,即 $n_A : n_B = a : b$ 。这就是二者之间的计量关系,是滴定分析定量测定的基础。

进行滴定分析时,将待测物溶液(试液)置于锥形瓶或烧杯中,通过滴定管将已知浓度的标准溶液滴加到锥形瓶(或烧杯)中进行测定,这一操作过程称为滴定。当标准溶液的物质质量 n_B 与待测组分的物质质量 n_A 之间,正好符合化学反应方程式所表示的化学计量关系时,我们称反应到达了化学计量点(简称计量点)。为指示计量点的到达,通常在溶液中加入某种指示剂,由指示剂的颜色变化作为计量点到达的标志。指示剂变色时停止滴定,这一点称为滴定终点。化学计量点(又称理论终点)与滴定终点往往不能恰好一致,由此产生的误差叫终点误差(TE),是滴定分析误差的主要来源之一。滴定分析法是化学分析法中最重要的一类分析方法。

二、滴定分析对反应的要求

能用于滴定分析的化学反应类型很多,但并不是所有反应都可用来做滴定分析。适用于滴定分析的化学反应必须符合以下条件:

(1)反应必须定量进行 这包括两层意思,一方面,反应须按一定反应式进行,不发生副反应,这样才能按一定的化学计量关系计算结果。另一方面,反应必须进行完全,计量点时应 有 99.9% 以上的完全程度。

(2)反应必须迅速完成 反应速度慢,将无法确定滴定终点。有些反应速度较慢的反应,可采用加热或加催化剂等方法提高反应速度。

(3)必须有适当的方法确定终点。

2.2 滴定方式

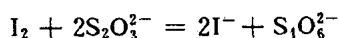
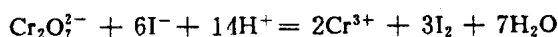
滴定分析中常用的滴定方式有 4 类:

(1)直接滴定法 凡符合上述条件的化学反应,都可以用标准溶液直接滴定待测物。例如用 NaOH 滴定 HAc 、用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 、用 EDTA 滴定 Zn^{2+} 等等。

(2)间接滴定法 有的待测物不能与标准溶液反应,可采用间接滴定法。例如 Ca^{2+} 不能与 KMnO_4 反应,可先将 Ca^{2+} 定量沉淀为 CaC_2O_4 ,经过过滤、洗涤,用 H_2SO_4 溶解后,再用 KMnO_4 滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而间接测出 Ca^{2+} 的含量。

(3)返滴定法 俗称回滴。如果反应速度较慢或无合适指示剂,可用此法。先往被测物中加过量标准溶液,待反应完成后再用另一种标准溶液滴定其过量部分,最后算出待测物含量。例如 Al^{3+} 与 EDTA 络合反应速度很慢,不能直接滴定。加入过量的 EDTA 标准溶液并加热促使反应完全。然后用 Cu^{2+} 标准溶液滴定剩余 EDTA,最后用差减法求出 Al^{3+} 含量。

(4)置换滴定法 有的待测物与标准溶液的反应没有确定的计量关系或伴有其他副反应。可使其中一种与第三种物质作用,定量置换出另一物质,再行滴定。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度,不能直接滴定。可先用 KI 与定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作用,置换出定量的 I_2 ,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定。根据 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量即可确定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。上述反应为



2.3 标准溶液的配制及其浓度表示法

一、标准溶液的配制

标准溶液是指确知浓度的溶液,其配制方法有直接法和间接法两种。

1. 直接法与基准物质 直接法就是准确称取某种被称为基准物质的试剂,溶解后转入容量瓶中,定容,根据基准物质的质量和溶液体积,直接算出溶液的浓度,这样的配制方法叫直接配制法。

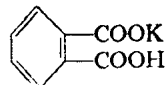
用于直接法配制标准溶液的基准物质必须具备以下条件:

(1)组成恒定 组成与化学式完全符合,若含结晶水,如硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等,其结晶水含量也应与化学式一致。

(2)性质稳定 在放置或烘干过程中不发生变化。例如不发生氧化还原反应,不吸收 CO_2 ,不吸收水份,不失去结晶水等。

(3)纯度高 杂质含量不超过 0.1%。

(4)有较大摩尔质量 要称量一定物质质量的物质,摩尔质量大者,所称量的质量也大,可减小称量误差。

分析化学中常用的基准物质有重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 摩尔质量 294.2)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 摩尔质量 381.4)、邻苯二甲酸氢钾( 摩尔质量 204.2)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔质量 126.1)等。

2. 间接法与标定 有许多试剂不符合上述基准物质的条件,如 HCl 、 NaOH 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KMnO_4 、EDTA 等,称为非基准物。这一类试剂都不能用直接法配制标准溶液,只能用间接法配制。即首先粗配为近似浓度,然后用基准物或标准溶液测定以求得其准确浓度。这种对非基准物标准溶液进行准确测定的过程称为标定。例如用硼砂标定 HCl 溶液、用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液、用 Zn^{2+} 标准溶液标定 EDTA 溶液等。

二、标准溶液浓度表示法

1. 物质的量浓度 c 物质的量浓度简称浓度,用符号 c 表示,是指单位体积溶液所含溶质的物质量。

$$c = \frac{n}{V} \quad (2-1)$$

其单位为 mol/L。也可以用物质的质量换算浓度

$$c = \frac{m}{MV} \quad (2-2)$$

式中 m 为质量, M 为摩尔质量, V 为体积。

分析化学中,常用的质量单位是克(g),常用的体积单位是毫升(ml),如果直接采用上式计算,则应在右边乘以 1000。结果,浓度单位仍然是 mol/L。

例 1 欲配制 0.02000 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液 150 ml,应称取 $K_2Cr_2O_7$ 多少克?

解 已知 $M = 294.2 \text{ g/mol}$, 根据

$$c = m/MV$$

所以

$$m = cMV = 0.02000 \times 294.2 \times 150/1000$$

$$m = 0.8826 \text{ g}$$

所以应称取 $K_2Cr_2O_7$ 0.8826 g。

2. 滴定度 $T_{A/B}$ 在科研和生产中,常对同类试样连续测定,标准溶液浓度用滴定度表示,计算起来很方便。 A 代表被测组分,单位为 g; B 代表标准溶液,单位为 ml。 $T_{A/B}$ 表示每毫升 B 标准溶液相当于被测物 A 有多少克。 $T_{A/B}$ 的单位为 g/ml。如 $T_{Fe/K_2Cr_2O_7} = 0.005585 \text{ g/ml}$, 表示每毫升 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液相当于 0.005585 克 Fe。根据标准溶液的滴定度和所消耗体积,可立即求出待测物含量。

例 2 重铬酸钾对铁的滴定度 $T_{Fe/K_2Cr_2O_7}$ 为 0.006103 g/ml, 含铁试样 $G = 0.5238 \text{ g}$, 消耗标液 25.08 ml, 计算试样中铁的含量。

$$\text{解 } Fe\% = \frac{T_{A/B} \cdot V_B}{G} \times 100\% = \frac{0.006103 \times 25.08}{0.5238} \times 100\% = 29.22\%$$

所以试样中铁含量为 29.22%。

2.4 活度与活度系数

在电解质溶液中,一些非化学因素的影响如荷电离子间力的作用、溶剂分子与离子间力的作用等,使离子在参加化学反应时表现出有效浓度与真实浓度值不一致,尤其在强电解质溶液中这种偏差更大。为此,在分析化学中有必要引入活度这一概念。

活度是离子在化学反应中起作用的有效浓度。活度符号用 a 表示。活度与浓度的关系为

$$a = \mu c \quad (2-3)$$

式中, μ 为活度系数, $\mu \leq 1$ 。 μ 越小,说明溶液偏离理想溶液越远。在较稀的弱电解质溶液或极稀的强电解质溶液中,离子的活度系数近似为 1,可认为活度等于浓度。另外,溶液中离子电荷高低对活度系数影响也大,离子电荷越高,活度系数越小。

离子强度 I 是表征电解质溶液中离子浓度大小和离子电荷高低的一个综合性能的物理

量。

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \cdots + c_n z_n^2) \quad (2-4)$$

式中 c 为各种离子浓度, z 为各离子电荷数。离子强度越大, 偏离理想溶液越远, 活度系数 μ 越小。 μ 与 I 之间定量关系较复杂, 表 2-1 中列出了不同离子强度时各种相同价离子的平均活度系数 $\mu_{\pm}$ 。

表 2-1 不同离子强度时, 同价离子的平均活度系数 $\mu_{\pm}$

	离 子 强 度				
	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100
一价离子	0.96	0.95	0.93	0.85	0.80
二价离子	0.86	0.74	0.65	0.56	0.46
三价离子	0.72	0.62	0.52	0.28	0.20
四价离子	0.54	0.43	0.32	0.11	0.06

从表中可以看出, 离子强度越大, 所研究离子的价数越高(指绝对值), 其活度系数越小, 有效浓度越低。例如四价离子, 在离子强度为 0.10 的环境中, 其有效浓度(活度)仅为分析浓度的 6%。

2.5 滴定分析的计算

一、基本公式

根据滴定反应方程



当滴定达计量点时, 待测物的物质量 n_A 与已知试剂物质量 n_B 之比, 应等于化学反应方程式所表示的化学计量系数比, 即

$$n_A : n_B = a : b$$

所以

$$n_A = \frac{a}{b} n_B, \quad n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (2-5)$$

分析化学中, 物质的量 n 的单位常用毫摩尔表示。

如果待测物 A 和已知试剂 B 均为液体时, 式(2-5)可变为

$$c_A V_A = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (2-6)$$

分析化学中, 液体体积 V 的单位一般用毫升表示。

如果已知试剂为固体基准物, 其称量质量为 $m(g)$, 且摩尔质量为 $M_B(g/mol)$, 则式(2-5)变为

$$n_A = \frac{a}{b} \times \frac{m_B}{M_B} \times 1000$$

或

$$c_A V_A = \frac{a}{b} \times \frac{m_B}{M_B} \times 1000 \quad (2-7)$$

通常情况是已知试剂是液体标准溶液,而待测试样为固体。其称量质量为 $G(g)$, 摩尔质量为 $M_A(g/mol)$, 式(2-5)变为

$$\frac{m_A}{M_A} \times 1000 = \frac{a}{b} c_B V_B \quad (2-8)$$

即

$$m_A = \frac{a}{b} \times \frac{c_B V_B M_A}{1000} \quad (2-9)$$

待测组分百分含量为

$$A\% = \frac{a}{b} \times \frac{c_B V_B M_A}{1000G} \times 100\% \quad (2-10)$$

注意: m_A 表示待测组分纯物质质量, 非称量所得。变换式(2-9), 可得滴定度计算式

$$T_{A/B} = \frac{m_A}{V_B} = \frac{a}{b} \times \frac{c_B M_A}{1000} \quad (2-11)$$

二、计算示例

例3 用硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)标定 HCl 的浓度, 称取硼砂 0.5012g, 滴定时耗去 HCl 溶液 27.19ml, 计算 HCl 浓度。

解: 反应式为



则

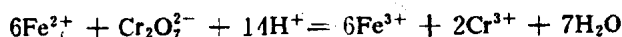
$$(cV)_{\text{HCl}} = \frac{2}{1} \times \frac{m_B}{M_B} \times 1000$$

所以

$$c_{\text{HCl}} = 2 \times \frac{0.5012}{381.4 \times 27.19} \times 1000 = 0.09683 \text{mol/L}$$

例4 测定铁矿石中铁含量。称取试样 0.3502g, 溶解后将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用 0.01643mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 耗去 26.01ml。计算试样中铁的百分含量; 如果用 Fe_2O_3 表示, 其百分含量又是多少?

解 反应式为



可知

$$(1) \quad n_{\text{Fe}} = \frac{6}{1} n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

则

$$\text{Fe}\% = 6 \times \frac{(cV)_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}}}{1000G} \times 100\% = 40.89\%$$

(2)

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{3}{1} n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

则

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{3(cV)_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1000G} \times 100\% = 58.46\%$$

例5 已知 $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.006015\text{g/ml}$, 求 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 。

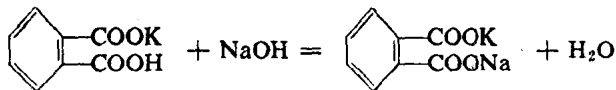
解 根据 $T_{A/B} = \frac{a}{b} \times \frac{c_B M_A}{1000}$ 得

$$c_B = \frac{b}{a} \times \frac{T_{A/B}}{M_A} \times 100\% = \frac{1}{6} \times \frac{0.006015}{55.85} \times 1000 = 0.01795 \text{mol/L}$$

而
$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{3}{1} \times \frac{c_B M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1000} = \frac{3 \times 0.01795 \times 159.7}{1000} = 0.008600 \text{g/ml}$$

例 6 用基准物邻苯二甲酸氢钾标定浓度约为 0.1mol/L NaOH, 为使 NaOH 溶液体积控制在 25ml 左右, 应称取基准物多少克? 如果改用草酸基准物标定, 应称多少克?

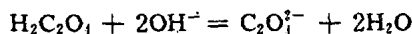
解 (1) 应称邻苯二甲酸氢钾的克数 反应式为



$$n_A = n_B$$

则
$$m_B = \frac{c_A V_A M_B}{1000} = \frac{0.1 \times 25 \times 204.2}{1000} = 0.51 \text{g}$$

(2) 应称草酸的克数 反应式为



$$n_B = \frac{1}{2} n_A$$

则
$$m_B = \frac{1}{2} \times \frac{(cV)_A M_B}{1000} = \frac{1}{2} \times \frac{0.1 \times 25 \times 126.1}{1000} = 0.16 \text{g}$$

从上面计算可以看出: 标定同样的 NaOH, 摩尔质量大的, 其称量多, 称量误差减少, 对准确滴定有利。

习 题

1. 什么叫滴定分析? 滴定分析对反应有何要求? 滴定分析法有哪几种滴定方式?
2. 什么叫化学计量点? 什么叫滴定终点? 什么叫终点误差?
3. 什么叫基准物质? 作为基准物质应具备哪些条件?
4. 需要多少毫升浓度为 0.1000mol/L H_2SO_4 , 方能中和下列碱溶液:
 - (1) 20.00ml 0.1200mol/L NaOH 溶液。
 - (2) 20.00ml 0.1200mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液。
5. 欲配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用于标定 0.02mol/L KMnO_4 溶液(在酸性条件下), 若要使标定时二者消耗体积相近(如同是 25ml 左右), 问应配制多大浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液? 要配制 100ml, 应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 多少克?
6. 用 KMnO_4 间接滴定法测定石灰石中的 CaO 含量。若试样中 CaO 含量约为 40%, 为使滴定时消耗 0.020mol/L KMnO_4 约 30ml, 问应称取试样多少克?
7. 需加多少毫升水到 1 升 0.2000mol/L HCl 溶液中, 才能使稀释后 HCl 溶液对 CaO 的滴定度 $T_{\text{CaO/HCl}} = 0.005000 \text{g/ml}$ 。
8. 分析不纯的含 CaCO_3 的试样, 称取试样 0.3000g, 加入 0.2500mol/L HCl 溶液 25.00ml, 煮沸除去 CO_2 , 用 0.2012mol/L NaOH 溶液返滴过量酸, 消耗 5.8ml。计算试样中 CaCO_3 的百分含量。

9. 下列溶液中,离子强度为多少?

(1) 0.10mol/L NaCl 溶液;

(2) 0.10mol/L Na_2SO_4 溶液;

(3) 0.10mol/L AlCl_3 溶液。

10. 在 0.01mol/L CaCl_2 溶液中, Ca^{2+} 和 Cl^- 的活度各等于多少?