

滴定分析的计算问题

一、溶液的浓度表示方法

两类：准确浓度--标准浓度，4位有效数字

粗略浓度----一般使用的酸、碱、盐、缓冲溶液、指示剂、沉淀剂、显色剂等，1—2位有效数字。

1、物质B的量浓度

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

简称物质B的浓度，单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

一般 c_B 指B的总浓度， $[B]$ 指B的平衡浓度。例如：HAc

$$c_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

$m_B(\text{g})$ 、 $M_B(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ 、 $n_B(\text{mol})$ 、 $c_B(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 V 之关系：

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

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = c_B \cdot V$$

$$m_B = n_B \cdot M_B = c_B \cdot V \cdot M_B$$

2、物质B的质量浓度

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

单位： $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

$\rho_{\text{NaCl}}=10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ -----怎么配制？

- (1) 称取10.00gNaCl加入1升水中；
- (2) 称取10.00gNaCl用水溶解后，稀释至1升。

描述：1升NaCl溶液中含10.00gNaCl？

1升水中含10.00gNaCl？

3、物质B的质量摩尔浓度

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

m_A —溶剂的质量

优点：不受温度影响

缺点：使用不便

单位： $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、

$\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

4、物质B的质量分数

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

m —溶液的质量
优点：不受温度影响
缺点：使用不便

单位：无量纲(m/m)

10g NaCl + 90g H₂O

$$w_B = \frac{10}{10+90} = 0.10 = 10\%$$

5、物质B的体积分数

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

$\varphi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 50\%$
量取500ml C₂H₅OH 稀释至1000mL
不是：500ml C₂H₅OH + 1000mL H₂O

6、滴定度

—1mL滴定剂标准溶液相当于被测物质的质量

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V} \quad \text{单位: } \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

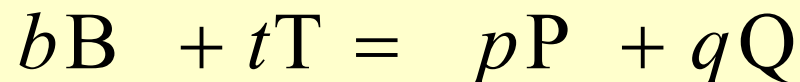
7、稀释度1+x

1体积的原装液体试剂用x体积的水稀释而成

二、滴定分析结果的计算

已知： n_B 、 M_B 、 m_B 、 c_B 和 V ，计算被测物质的含量

1、换算因数的确定



滴定终点时有：

$$n_{\text{B}} / n_{\text{T}} = b / t$$

$$n_{\text{B}} = \frac{b}{t} n_{\text{T}}$$

$$\therefore c_{\text{B}} V_{\text{B}} / c_{\text{T}} V_{\text{T}} = b / t$$

$$c_{\text{B}} V_{\text{B}} = \frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}}$$

b/t称为换算因子（计量比）

2 被测组分含量的计算

$$w(\text{B})\% = \frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} \times 100$$

$$m_{\text{B}} = n_{\text{B}} M_{\text{B}} = \frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}$$

$$w(\text{B})\% = \frac{\frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}}{m_{\text{S}}} \times 100$$

通常 V_{T} 的单位是 mL, 所以

$$w(\text{B})\% = \frac{\frac{b}{t} c_{\text{T}} V_{\text{T}} M_{\text{B}}}{m_{\text{S}} \times 1000} \times 100$$

3 溶液浓度的换算

(1) 标准溶液的滴定度和量浓度的换算

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T}, \quad m_B = n_B M_B = \frac{b}{t} c_T V_T M_B$$

$$T_{T/B} = \frac{m_B}{V_T} = \frac{b}{t} c_T M_B$$

通常 V_T 的单位是mL,所以

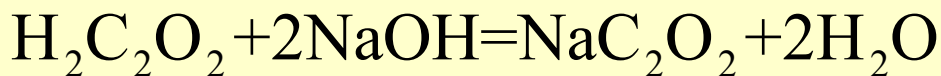
$$T_{T/B} = \frac{\frac{b}{t} c_T M_B}{1000} \quad (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$$

(2) 质量浓度和量浓度的换算

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

例1 称取基准物质草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.3802g ，溶于水，用 NaOH 溶液滴定至终点，消耗 NaOH 溶液 25.50mL 。求此 NaOH 溶液的量浓度。

解：此滴定反应为



计量比 $b/t=1/2, \quad n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2}$

所以

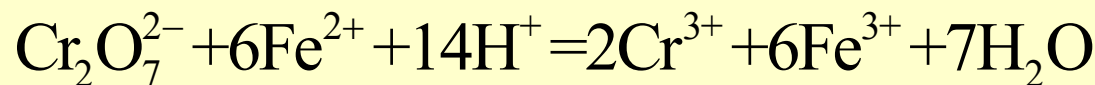
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 2 = \frac{0.3802 \times 1000}{126.07 \times 25.50} \times 2$$
$$= 0.2365 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

例2 吸取25.00mL 0.1000mol·L⁻¹的K₂Cr₂O₇溶液，移入250mL容量瓶内，用水稀释至刻度，求稀释后的K₂Cr₂O₇溶液的量浓度及其对Fe的滴定度。

解： 稀释后的浓度为

$$c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} = \frac{0.1000 \times 25.00}{250} = 0.01000 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

对Fe的滴定反应为



计量比 $b/t=6/1$, $n_{\text{Fe}^{2+}} = 6n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$

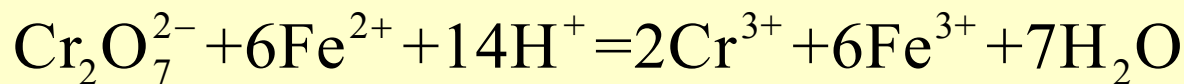
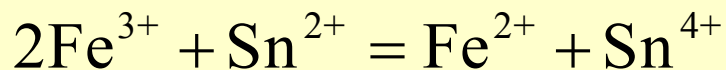
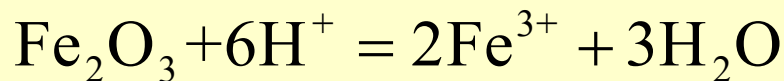
所以

$$T_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{6c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}}}{1000} = \frac{6 \times 0.01000 \times 55.85}{1000}$$

$$= 0.003351 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)}$$

例3 称取铁矿石试样0.3348g，酸溶，以 SnCl_2 把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至终点，耗去22.60mL，计算试样中 Fe_2O_3 的质量百分数。

解： 相关反应为



计量比 $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3 / 1$

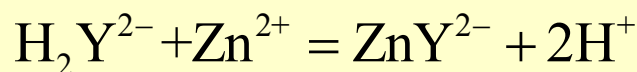
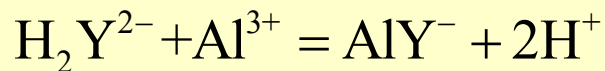
即 $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$

所以
$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)\% = \frac{3c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_s \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{3 \times 0.02000 \times 22.60 \times 159.7}{0.3348 \times 1000} = 64.68$$

例4 测定铝含量时，称取试样0.2246g，溶解后，加入0.2036 mol·L⁻¹EDTA标准溶液50mL，调节酸度并加热使Al³⁺完全反应，过量的EDTA用0.02165mol·L⁻¹的Zn²⁺标准溶液返滴定至终点，消耗Zn²⁺标准溶液23.20mL，计算试样中Al₂O₃的质量百分数。

解：EDTA与Al³⁺和Zn²⁺的反应为



计量比 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} / n_{\text{EDTA}} = 1/2$

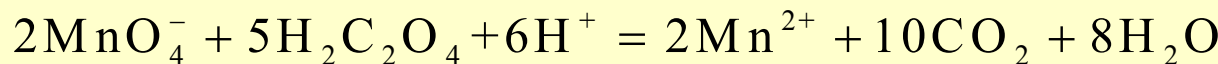
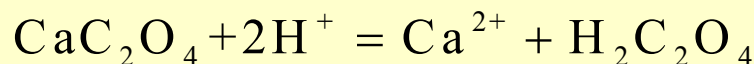
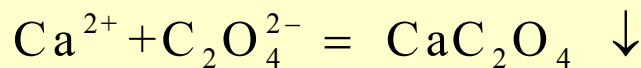
即 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{EDTA}}$

返滴定 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)\% = \frac{\frac{1}{2}(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Zn}^{2+}}V_{\text{Zn}^{2+}}) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{S}} \times 1000} \times 100$

$$= \frac{\frac{1}{2}(0.02036 \times 50.00 - 0.02165 \times 23.20) \times 101.96}{0.2246 \times 1000} = 11.7$$

例5 吸取25.00mL Ca盐溶液，加入适当过量的Na₂C₂O₄溶液，使Ca²⁺完全形成CaC₂O₄沉淀。将沉淀过滤洗净，用酸溶解，用0.1800 mol·L⁻¹的KMnO₄标准溶液滴定至终点，消耗25.50mL。计算原始钙盐溶液中Ca²⁺的质量浓度。

解：相关反应为



得，

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{Ca}^{2+}} M_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{Ca}^{2+}} \quad (\text{g})$$

所以

$$\rho_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{V_{\text{S}}} \times 1000 = \frac{\frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{Ca}^{2+}}}{V_{\text{S}}}$$

$$= \frac{\frac{5}{2} \times 0.1800 \times 25.50 \times 40.08}{25.00} = 18.40 \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$