

Section 6

Choice of coordination titration conditions

第六节 滴定条件的选择

Choice of titration conditions

一、单一离子的滴定条件 **single metal ion**

1. 准确滴定的判别式 **criterion**
2. 滴定的适宜酸度范围 **pH range**
3. 滴定的最佳酸度 **optimal acidity**
4. 缓冲溶液的作用 **buffer solution**

二、混合离子的滴定条件 **mixed metal ions**

1. 控制酸度分步滴定 **acidity control**
2. 使用掩蔽剂选择性滴定 **masking agent**

一、单一离子测定的滴定条件

Titration conditions of single metal ion

1. 准确滴定的判定式

Criterion for accurate titration

$$\Delta pM = \pm 0.2, E_t \% \leq 0.1\%$$

$$\Rightarrow \text{满足 } c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 10^6 \text{ 或 } \lg c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 6$$

$$\text{准确滴定判别式 } \lg c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 6$$

$$\text{当 } c_M^{\text{sp}} = 0.01 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{满足 } \lg K'_{\text{MY}} \geq 8$$

2. 适宜酸度范围（最高~最低允许酸度）

Suitable acidic range

设仅有Y的酸效应和M的水解效应

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

1) 最高允许酸度：highest allowable acidity

$$\text{由 } \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \Rightarrow \lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$$

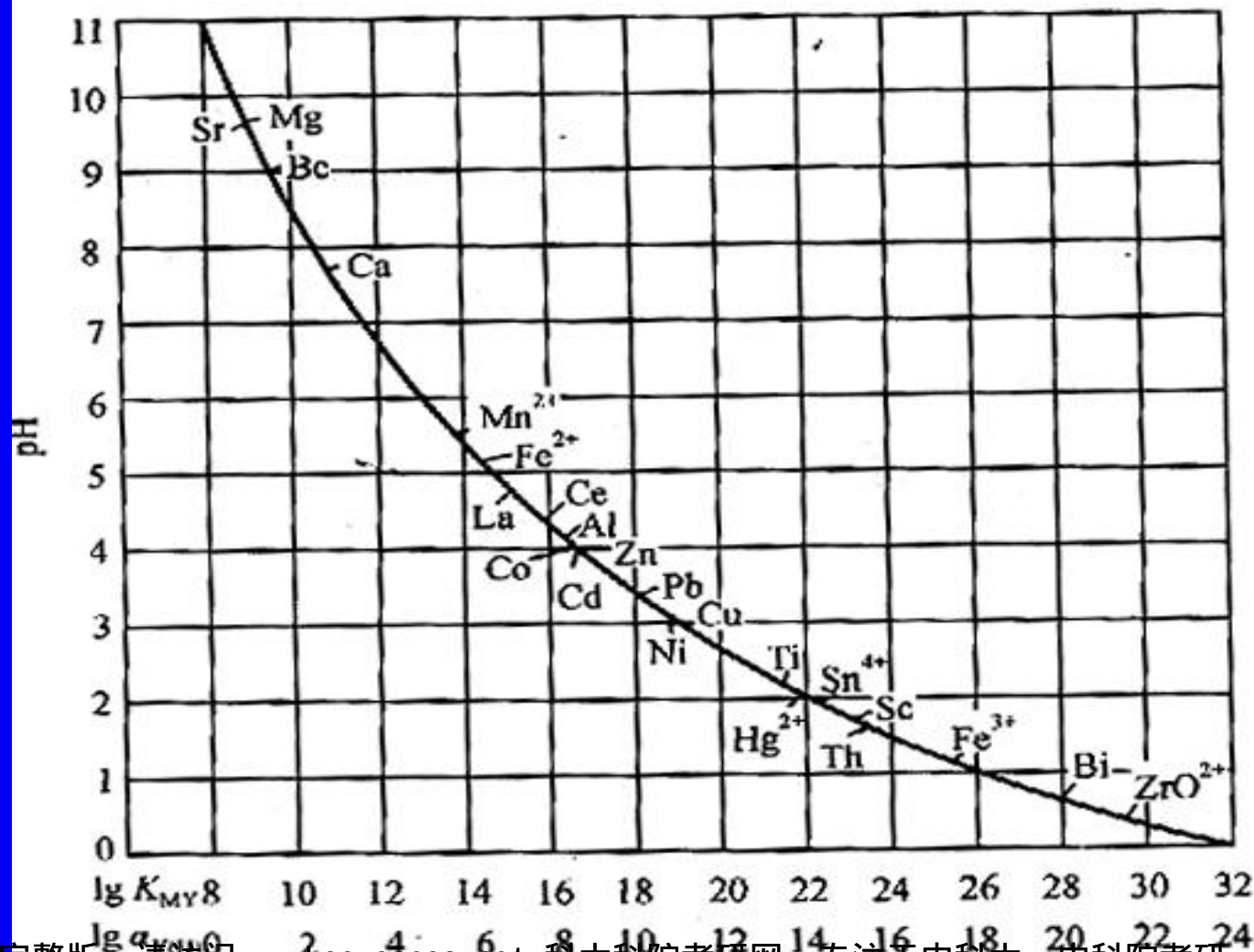
已知 $c_M^{sp} = 0.01 \text{ mol/L}$ 时，满足 $\lg K'_{MY} \geq 8$

$$\Rightarrow \lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8 \quad \text{查表求得最高酸度}$$

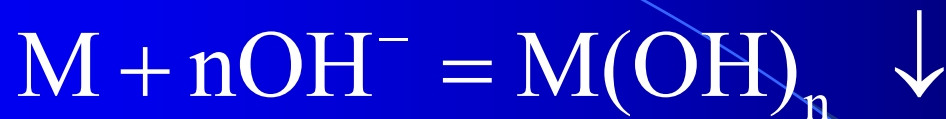
注：超过最高酸度， $\alpha_{Y(H)} \uparrow$ ， $K'_{MY} \downarrow$ ， $E_t \% \uparrow$

配位滴定中酸度的控制

acidity control



2) 最低允许酸度 **lowest allowable acidity**



$$K_{sp,MOH} = [M][OH^-]^n$$

$$\boxed{[OH^-] \leq \left(\frac{K_{SP(MOH)}}{[M]} \right)^{\frac{1}{n}}}$$

最低酸度 $pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{n} (pK_{sp(MOH)} + \lg c_M)$

注：低于最低酸度， $\alpha_{M(OH)} \uparrow$ ， $K'_{MY} \downarrow$ ， $E_t \% \uparrow$

3. 用指示剂确定终点的最佳酸度

Optimal acidity for indicators

满足 $\Delta pM = pM'_t - pM'_{SP} = 0$

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

或 $pM'_t = pM_t - \lg \alpha_M = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M$

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

$pM'_t = pM'_{sp}$ 对应的pH值为最佳酸度

4. 缓冲溶液的作用

Role of buffer solution

➤ 作用——控制溶液酸度

使EDTA离解的 H^+ 不影响溶液pH值

- ✓ EBT（碱性区）→加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ （ $\text{pH}=8\sim 10$ ）
- ✓ XO（酸性区）→加入 HAc-NaAc （ $\text{pH}=5\sim 6$ ）

二、混合离子的选择性滴定

Selective titration of mixed metal ions

✓ 前提：几种离子共存 — M, N（干扰离子）

$K_{MY} > K_{NY} \Rightarrow$ 有可能在N存在下, 准确滴定M

$K_{MY} < K_{NY} \Rightarrow$ 无法准确滴定M, 应先掩蔽N

解决方案: **Solution**

➤ 控制酸度分步滴定

Step wise titration by controlling acidity

➤ 使用掩蔽剂选择性滴定

Selective titration using masking agent

(一) 控制酸度分步滴定

Step wise titration by controlling acidity

Precondition:

前提： $K_{MY} \gg K_{NY}$

1. 条件稳定常数与酸度关系

The relation between condition stability coefficient and acidity

2. M和N分步滴定的可能性

The possibility of step wise titration for metal ions M and N

3. 测定时溶液酸度的控制问题

Control of solution acidity in process of titration.

1. 条件稳定常数与酸度关系

Relationship between K'_{MY} & pH

不考虑M副反应 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y$

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

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = 1 + K_{NY} [N] \approx K_{NY} \cdot [N] \quad \text{定值}$$

(1) 较高酸度下 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)} \Rightarrow \alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)}$

$\Rightarrow \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$, 忽略N, 相当于滴定M

(2) 较低酸度下 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)} \Rightarrow \alpha_Y = \alpha_{Y(N)}$

$$\Rightarrow \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)} \approx \lg K_{MY} - \lg K_{NY} \cdot c_N$$

$$= \Delta \lg K + pC_N \quad \text{忽略酸效应}$$

讨论：酸效应会影响配位反应的完全程度

但可利用酸效应以提高配位滴定的选择性

例：EDTA $\rightarrow$ Bi $^{3+}$ ，Pb $^{2+}$

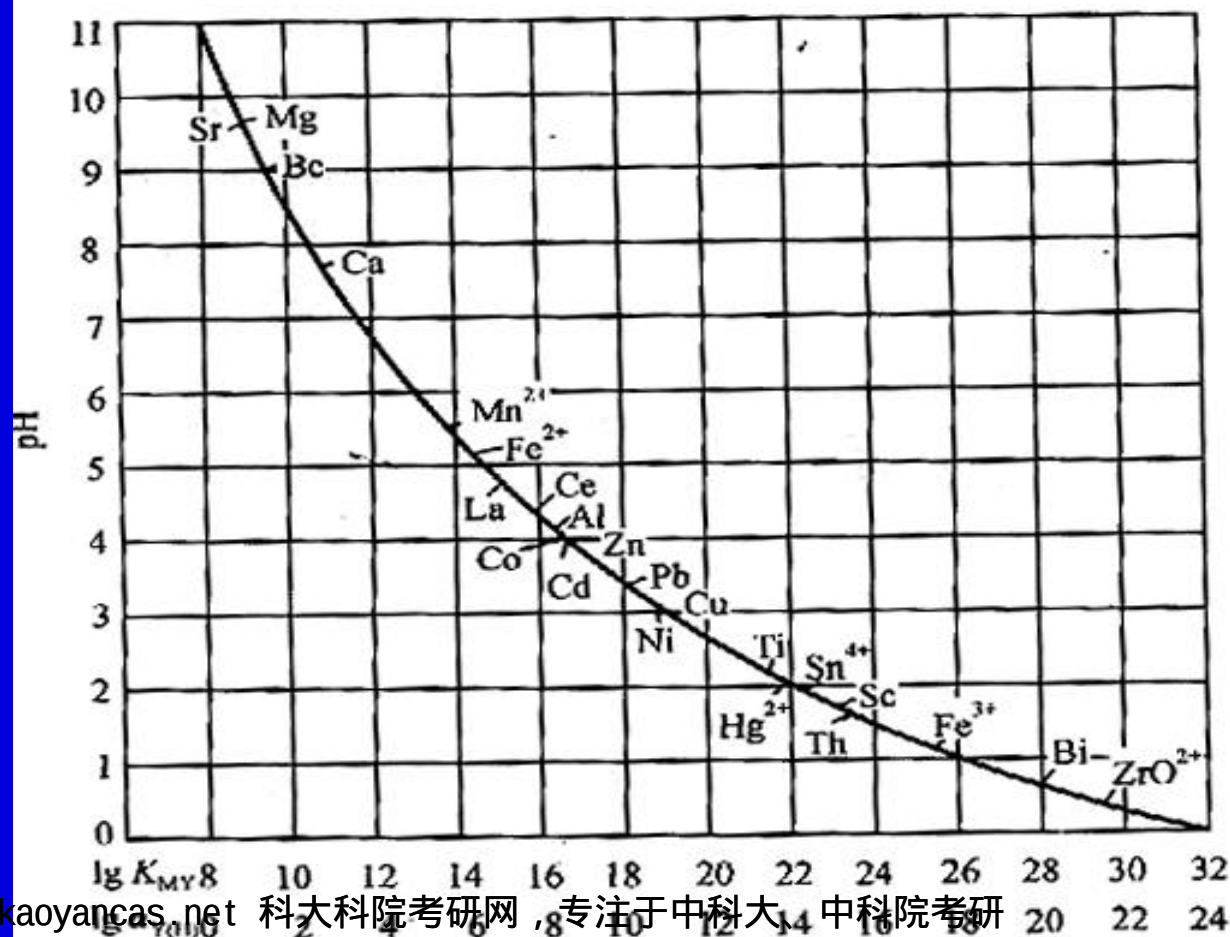
首先调pH $\approx$ 1，

EDTA $\rightarrow$ Bi $^{3+}$

(Pb $^{2+}$ 不干扰)

再调pH=5~6，

EDTA $\rightarrow$ Pb $^{2+}$



2. 分步滴定的可能性

Possibility of step wise titration

若 $E_t = 0.10\%$, $\Delta pM' = \pm 0.2$

须满足 $\lg c_M^{\text{sp}} \cdot K'_{MY} \geq 6$

$$\text{又 } K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(N)}} \Rightarrow \lg c_M^{\text{sp}} \cdot K'_{MY} = \lg \frac{c_M^{\text{sp}} \cdot K_{MY}}{K_{NY} \cdot c_N^{\text{sp}}}$$

$$\therefore \Delta \lg K + \lg \frac{c_M^{\text{sp}}}{c_N^{\text{sp}}} \geq 6 \text{ 或 } \Delta \lg cK \geq 6$$

若 $c_M \approx c_N$, $\Rightarrow$ 分步滴定判别式 $\Delta \lg K \geq 6$

若 $c_M \approx 10c_N$, $\Rightarrow$ 分步滴定判别式 $\Delta \lg K \geq 5$

3. 溶液酸度的控制

Acidity control

(1) 最高允许酸度: **highest allowable acidity**

$$\lg K'_{MY} = 2(\lg |f| - \lg |E_t|) - \lg c_M$$

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

忽略M的副反应，有

$$\lg(\alpha_Y)_{\max} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$$

$$\therefore \lg(\alpha_Y)_{\max} = \lg K_{MY} - 8$$

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

若 $\alpha_{Y(N)} > (\alpha_Y)_{\max}$ ， $\Rightarrow$ N副反应严重，不能准确滴定M

若 $\alpha_{Y(N)} \leq (\alpha_Y)_{\max}$ ， $\Rightarrow$ 计算允许的 $\alpha_{Y(H)}$

$$\alpha_{Y(H)} = (\alpha_Y)_{\max} - \alpha_{Y(N)} + 1 = \frac{K_{NY} [N]}{K_{NY} [N]_{sp} + 1}$$

(2) 最低允许酸度: **lowest allowable acidity**

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{M}]} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

(3) 最佳酸度: **Optimal acidity**

查 $\text{pM}'_{\text{t}} - \text{pH}$ 曲线

对应 $\text{pM}'_{\text{t}} = \text{pM}'_{\text{sp}}$ 时的酸度 $\Rightarrow$ 最佳酸度

124 页例4-12

(二) 使用掩蔽剂的选择性滴定

Selective titration using masking agent

Precondition:

前提: $K_{\text{NY}} \approx K_{\text{MY}}$, 甚至 $K_{\text{NY}} > K_{\text{MY}}$

1. 配位掩蔽法：Coordination masking

利用某种配体与N形成足够稳定的配合物，降低N的游离浓度。

$$[N] = \frac{c_N}{\alpha_{N(L)}}, \quad \alpha_{N(L)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

$$\begin{aligned} \lg K'_{MY} &= \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)} = \lg K_{MY} - \lg K_{NY} [N] \\ &= \lg K_{MY} - \lg K_{NY} - \lg c_N + \lg \alpha_{N(L)} \end{aligned}$$

$\lg \alpha_{N(L)}$ 称为掩蔽指数 $\rightarrow$ 增大 $\lg K'_{MY}$

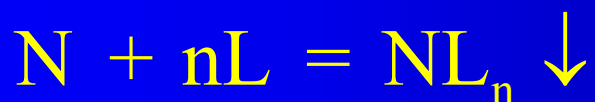
例：EDTA $\rightarrow$ Ca^{2+} , Mg^{2+} , 加入三乙醇胺掩蔽 Fe^{2+} 和 Al^{3+}

125页表4-2, 126页例4-13

2. 沉淀掩蔽法：Precipitation masking

加入沉淀剂，使干扰离子生成沉淀而被掩蔽，从而消除干扰

要求：EDTA存在下沉淀不溶解



$$K_{sp} = [N][L]^n, [N] = K_{sp} / L^n$$

$$\begin{aligned} \lg K'_{MY} &= \lg K_{MY} - \alpha_{Y(N)} = \lg K_{MY} - \lg K_{MY}[N] \\ &= \lg K_{MY} - \lg K_{NY} - \lg K_{sp} + n \lg[L] \end{aligned}$$

$$\lg K_{sp} \rightarrow \text{增大 } \lg K'_{MY}$$

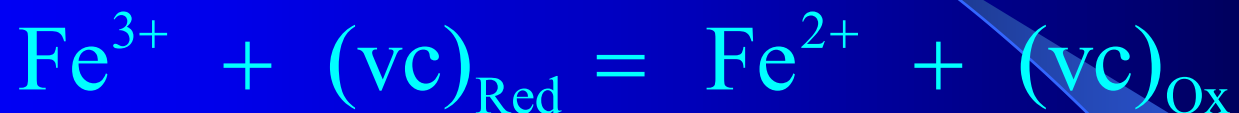
例：Ca²⁺，Mg²⁺时共存溶液，加入NaOH溶液，使pH>12，

Mg²⁺→Mg(OH)₂↓，从而消除Mg²⁺干扰

常见的沉淀掩蔽剂：表4-3（127页）

3. 氧化还原掩蔽法: Redox reaction masking

利用氧化还原反应改变干扰离子价态，以消除干扰（增大 $\Delta \lg K$ ）



$$\lg K_{\text{Fe(III)Y}} = 25.1 \quad \lg K_{\text{Fe(II)Y}} = 14.3$$

$$\lg K'_{\text{MY}} = \Delta \lg K + \text{p}C_{\text{N}}$$

$$\Delta \lg K \rightarrow \text{增大 } \lg K'_{\text{MY}}$$

例：EDTA测 Bi^{3+} ， Fe^{3+} 等，加入抗坏血酸将 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$K_{\text{FeY}} \quad 25.1 > 14.3$$

4. 掩蔽--解蔽法: Masking-demasking

利用金属离子与配体CN⁻形成的配合物稳定性的差异，分步滴定。

Masking agent: potassium cyanide

Demasking agent: formaldehyde

解蔽剂: 甲醛



1. $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ 等，稳定，不能解蔽

2. $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ 等，稳定性中等，能解蔽

3. $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, 稀土离子等，不稳定

测定时，

1. 用EDTA测总量；

2. pH=10时，KCN掩蔽第一、二组，测第三组；

3. 加入甲醛，解蔽第二组，测第二组；

例：假设 Mg^{2+} 和EDTA的浓度皆为 0.01mol/L ，在 $\text{pH}6$ 时条件稳定常数 K'_{MY} 为多少？说明此 pH 值条件下能否用EDTA标液准确滴定 Mg^{2+} ？若不能滴定，求其允许的最低酸度？

解：

$$\text{已知 } \lg K_{\text{MgY}} = 8.69$$

$$\text{pH} = 6 \Rightarrow \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 4.63$$

$$\therefore \lg K'_{\text{MgY}} = 8.69 - 4.63 = 4.06 < 6$$

$$\Rightarrow \text{无法准确滴定 } \text{Mg}^{2+}$$

$$\text{应满足 } \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \leq \lg K_{\text{MgY}} - 8 = 0.69$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{小}} = 9.7$$

例：用0.0200mol/L的EDTA滴定 Pb^{2+} 溶液，若要求 $\Delta\text{pPb}' = \pm 0.2$, $\text{TE}\% = 0.1\%$, 计算滴定 Pb^{2+} 的最高酸度？

解： $\because \Delta\text{pM} = 0.2$, $E_t = 0.1\%$

$\Rightarrow$ 判别式 $\lg(C_M^{SP} K'_{MY}) \geq 6$

$$\lg K'_{\text{PbY}} \geq 6 - \lg \frac{0.02}{2} = 8$$

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg K'_{\text{PbY}} = 18.04 - 8 = 10.04$$

查表，得 $\text{pH} \approx 3.2 \Rightarrow$ 最高酸度 $\text{pH} = 3.2$

例：为什么以EDTA滴定 Mg^{2+} 时，通常在 $\text{pH}=10$ 而不是在 $\text{pH}=5$ 的溶液中进行；但滴定 Zn^{2+} 时，则可以在 $\text{pH}=5$ 的溶液中进行？

解：已知 $\lg K_{\text{MgY}} = 8.69$, $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.50$

$\text{pH}=5$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.45$

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

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

滴定 Mg^{2+} :

$\text{pH}=5 \Rightarrow \lg K'_{\text{MgY}} = 8.69 - 6.45 = 2.24 < 8$ 无法准确滴定

$\text{pH}=10 \Rightarrow \lg K'_{\text{MgY}} = 8.69 - 0.45 = 8.24 > 8$ 可以准确滴定

滴定 Zn^{2+} :

$\text{pH}=5$ 时 $\Rightarrow \lg K'_{\text{ZnY}} = 16.50 - 6.45 = 10.05 > 8$ 可以准确滴定

例：用 $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的EDTA滴定 $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的 Fe^{3+} 溶液，要求 $\Delta \text{pM}' = \pm 0.2$ ， $\text{TE}\% = 0.1\%$ ，计算滴定适宜酸度范围？

解： $\because \Delta \text{pM} = 0.2$ ， $E_t = 0.1\% \Rightarrow$ 判别式 $\lg(C_M^{\text{SP}} K'_{\text{MY}}) \geq 6$

由 $\lg c_{\text{FeY}}^{\text{SP}} K'_{\text{FeY}} \geq 6$ ， $c_{\text{FeY}}^{\text{SP}} = 0.02 / 2 = 0.01 \text{mol/L}$

$\Rightarrow \lg K'_{\text{FeY}} \geq 8$

$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{FeY}} - \lg K'_{\text{FeY}} = 25.1 - 8 = 17.1$

查表 $\Rightarrow$ 最高酸度 $\text{pH} = 1.2$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.4}}{2 \times 10^{-2}}} = 10^{-11.9}$$

$\text{pH} = 14 - 11.9 = 2.1 \Rightarrow$ 适宜酸度范围为 $\text{pH} = 1.2 \sim 2.1$

Section 7

Coordination titration methods

***1. 直接法 Direct titration**

适用条件：

- 1) M与EDTA反应快，瞬间完成
- 2) M对指示剂不产生封闭效应——定量

***2. 返滴定法 Back titration**

适用条件：

- 1) M与EDTA反应慢
- 2) M对指示剂产生封闭效应，难以找到合适指示剂
- 3) M在滴定条件下发生水解或沉淀

3. 置换滴定法 Replacement titration

适用条件：M与EDTA的配合物不稳定 直接滴定

4. 间接滴定法 Indirect titration

适用条件：M与EDTA的配合物不稳定或难以生成

✓ 直接滴定法示例1——EDTA的标定

Example 1 of direct titration

Standardization of EDTA

精称ZnO基准物m克 → 加稀HCl约3ml溶样 → 加水25ml稀释
→ 甲基红1d → 滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{边滴边摇}}$ 至微黄 (pH = 5.1)
→ 加 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH = 10)10ml，调pH至碱性区
→ EBT指示剂 → 滴加EDTA标液Vml → 红色恰变蓝色

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m \times 1000}{M_{\text{ZnO}} \times V} \quad (\text{mol/L})$$

✓ 直接滴定法示例2——葡萄糖酸钙含量的测定

Example 2 of direct titration

Determination of calcium gluconate

精称葡萄糖酸钙样品 S 克 $\rightarrow$ 加 H_2O 约20ml $\rightarrow$ 微热溶样，
放冷 $\rightarrow$ 加 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液($pH = 10$)调 pH 至碱性区
 $\rightarrow EBT + MgY \rightarrow$ 滴加EDTA标液 V ml $\rightarrow$ 红色变蓝色

$$\begin{aligned}\text{葡萄糖酸钙}\% &= \frac{c_{EDTA} V_{EDTA} \times M_{\text{葡萄糖酸钙}}}{S_{\text{样}} \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{cV \times 448.4}{S \times 1000} \times 100\%\end{aligned}$$

✓ 返滴定法示例1——明矾含量的测定

Example 1 of back titration

Determination of white alum

精称明矾样品 S 克 → 准确加入EDTA标液 V_1 ml
→ 加水25ml稀释 → 沸水浴10分钟 → 冷至室温
→ 加HAc-NaAc缓冲溶液($\text{pH} = 6$) → XO指示剂2d
→ 滴加 ZnSO_4 标液 V_2 ml → 黄色恰变橙色

$$\begin{aligned}\text{明矾}\% &= \frac{(c_{\text{EDTA}}V_{\text{EDTA}} - c_{\text{ZnSO}_4}V_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{明矾}}}{S_{\text{样}} \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 474.1}{S \times 1000} \times 100\%\end{aligned}$$

✓ 返滴定法示例2——氢氧化铝凝胶的测定

Example 2 of back titration

Determination of aluminium hydroxide gel

精称氢氧化铝凝胶 S 克 → 分别加盐酸和水各10ml

→ 加热溶样 → 冷却，滤过 → 滤液 → 加水稀至250ml

→ 准确移取25ml → 滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至析出白色沉淀

→ 加HAc-NaAc缓冲液10ml → 准确加入EDTA标液 V_1 ml

→ 煮沸3~5分钟 → 冷至室温，补水 → XO指示剂

→ 滴加 ZnSO_4 标液 V_2 ml → 黄色恰变橙色

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \% &= \frac{1}{2} \cdot \frac{(c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - c_{\text{ZnSO}_4} V_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{S_{\text{样}} \times \frac{25}{250} \times 1000} \times 100\% \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{S \times \frac{25}{250} \times 1000} \times 100\% \end{aligned}$$

水的硬度测定

Determination of water hardness

准确量取水样 $V_{\text{水样}}$ ml $\rightarrow$ 加三乙醇胺 5ml
 $\rightarrow$ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 $\rightarrow$ EBT 指示剂 3d
 $\rightarrow$ 滴加 EDTA 标液 V ml $\longrightarrow$ 红色恰变蓝色

$$\text{水的总硬度 (CaO mg/L)} = \frac{(cV)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaO}}}{V_{\text{水样}}} \times 1000$$

$$\text{水的总硬度 (CaCO}_3\text{ mg/L)} = \frac{(cV)_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水样}}} \times 1000$$

配位滴定计算小结 A brief summary

1. $\alpha_{Y(H)}$ 和 $[Y]$ 的计算

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{1}{\delta_Y} \quad [Y] = \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} = [Y'] \cdot \delta_Y$$

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a6}K_{a5}} + \cdots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6}K_{a5}K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$

2. α_M 和 $[M]$ 的计算

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]}, \quad [M] = \frac{[M']}{\alpha_M} = [M'] \cdot \delta_M$$

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

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \cdots + \beta_n [L]^n$$

$$\alpha_{M(A)} = 1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \cdots + \beta_n [A]^n$$

3. $\lg K'_{MY}$ 计算

(1) pH值对 $\lg K'_{MY}$ 的影响——仅考虑配体

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

(2) 配位效应对 $\lg K'_{MY}$ 的影响

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

(3) 同时存在 α_M 和 $\alpha_{Y(H)}$ 时 $\lg K'_{MY}$ 的计算

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

4. M能否被准确滴定判断

$$\lg c_M^{\text{sp}} K'_{\text{MY}} \geq 6, \quad \text{注意：等浓度滴定时 } c_M^{\text{sp}} = c_M / 2$$

5. pH范围

$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg K'_{\text{MY}} \Rightarrow \text{最高酸度 } (\alpha_{\text{Y(H)}} \rightarrow \text{pH})$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{SP(MOH)}}}{[\text{M}]} } \Rightarrow \text{最低酸度 (查 } K_{\text{SP}})$$

6. 化学计量点 pM_{sp} 的求算

$$[M']_{sp} = \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K'_{MY}}} \Rightarrow pM'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})$$

7. 指示剂变色点 pM_t （或滴定终点 pM_{ep} ）的求算

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

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

8. 滴定终点误差的计算

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

9. 滴定分析计算

- (1) 利用直接滴定法计算浓度和百分含量
- (2) 利用返滴定法计算百分含量
- (3) 水的硬度的计算

$$n_A = \frac{a}{t} n_T \quad c_A V_A = \frac{a}{t} c_T V_T \quad \frac{m_A}{M_A} = \frac{a}{t} c_T V_T$$

$$T_A = \frac{c_A M_A}{1000} \quad T_{T/A} = \frac{m_A}{V_T} = \frac{a}{t} \frac{c_T M_A}{1000}$$

$$A\% = \frac{a}{t} \frac{c_T V_T M_A}{S \times 1000} \times 100 \quad A\% = \frac{T_{T/A} V_T}{S} \times 100$$

Homework

Pages 131 and 132 in textbook:
Questions 18,20,21,24