

## 通过反函数或者隐函数快速准确地绘制滴定曲线

邵利民

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

**摘 要** 滴定曲线是定量化学分析的重点之一,包含了大量有用信息。本文提出通过反函数或者隐函数的方式绘制滴定曲线。与传统绘制方式相比,反函数或者隐函数不仅容易推导,而且易于编程实现,因此能够快速获得大量数据点,从而显著提高滴定曲线的准确性。这种绘制方法适用于各种滴定体系,尤其是传统方法难以解决的一些复杂体系。此外,借助一些高级数据处理软件,非计算机专业人员能够快速掌握相关编程。得益于高效的绘制方案和简洁的编程,高精度滴定曲线得以发挥其应有功能,包括指示剂选择、准确滴定判别、终点误差计算以及直观地研究滴定体系的各种影响因素。本研究作为计算机技术高度发展背景下分析化学教学改革的一个尝试,对传统课程内容进行优化,去冗存精,使其简明凝练,重点突出,定量分析的主旨更加明晰。

**关键词** 定量化学分析 滴定 滴定曲线

## Plot Accurate Titration Curves by Means of Inverse or Implicit Functions

Shao Limin

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Titration curve plays a key role in quantitative chemical analysis with useful and easily acquirable information. A method was proposed in this paper to plot accurate titration curves by means of inverse or implicit functions. Inverse or implicit functions are easier than general ones in both derivation and programming implementation. Consequently, a large number of data points are readily obtained without much demand on either mathematical or programming knowledge, which results in highly accurate titration curves. The proposed method is effective for all sorts of chemical equilibrium systems, particularly for those that traditional methods are incapable of. With highly accurate titration curves, tasks are readily implemented, such as choosing indicators, assessing a titration scheme, calculating titration errors, and evaluating factors in titration. This research is a part of a project to introduce computer-based approaches into the curriculum of analytical chemistry.

**Keywords** Quantitative Chemical Analysis, Titration, Titration Curve

滴定分析既是广泛应用的化学分析方法,又是化学平衡系统性知识的绝好载体。由于理论和应用方面的重要作用,滴定分析一直是高等学校分析化学教科书的主要内容。在现行分析化学教科书中,滴定曲线是一个相当重要的知识点<sup>[1-3]</sup>。

滴定过程中,平衡体系的某种性质,如酸碱滴定中的 pH,或者氧化还原滴定中的电势,随着滴定剂的加入而连续变化。这一变化遵循确定的函数关系,其图像就是滴定曲线。滴定曲线的横坐

标为滴定剂加入体积  $V$ ,或者滴定百分比(滴定分数);纵坐标视具体滴定体系而定:酸碱滴定定为 pH,配位滴定定为  $pM'$ (金属离子  $M$  的表观浓度的负对数值),氧化-还原滴定定为体系电势  $E$ ,沉淀滴定定为  $pX$ (沉淀反应物  $X$  的浓度的负对数值)。

滴定曲线不仅能够直观地显示化学平衡体系性质在滴定过程中的变化,而且包含了丰富信息。以图 1 中的酸碱滴定曲线为例,根据(易知的)  $V_{sp}$  可以获得重要参数  $pH_{sp}$ ; 根据  $0.999V_{sp}$  和

1.001  $V_{sp}$  可以获得滴定突跃, 从而进行准确滴定判别或者指示剂选择; 根据指示剂给出的  $pH_{ep}$  可以获得  $V_{ep}$ , 进而通过终点误差的体积定义式计算出终点误差<sup>[4]</sup>。此外, 在滴定曲线的绘制程序中修改某些参数, 如组分浓度、溶液酸度等, 可以直观、方便地研究这些因素对滴定的影响。

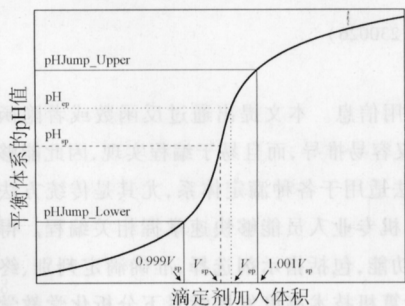


图1 酸碱滴定曲线及其包含的信息

Fig. 1 An acid-base titration curve and useful information that it provides

$pH_{sp}$  和  $pH_{ep}$  分别表示化学计量点和滴定终点时平衡体系的 pH,

$V_{sp}$  和  $V_{ep}$  表示对应的滴定剂加入体积;  $pH_{Jump\_Lower}$  和

$pH_{Jump\_Upper}$  分别表示滴定突跃端点

尽管滴定曲线的重要性显而易见, 在现行分析化学课程体系中其作用却被显著低估了, 原因是, 传统方法绘制的滴定曲线缺乏实现上述功能的必要精度。下面以酸碱滴定为例进行阐述, 其他类型滴定的情况相同。

函数  $[H^+] = f(V)$  的推导非常困难, 所以, 绘制酸碱滴定曲线所需要 ( $V$ ,  $pH$ ) 数据点不是通过该函数获得, 而是先产生一系列  $V$  值, 然后计算相应酸碱平衡体系的  $[H^+]$ <sup>[2,3]</sup>。这种方式涉及到不同的计算公式或者复杂代数方程的求解, 难度和运算量都较大, 而且不便于程序实现, 所以不能方便快速地获得大量数据点。由于数据点数量的限制, 传统绘制方法通常只计算决定曲线形状的几个关键数据点, 然后通过光滑曲线连接这些数据点即完成绘制 (由于数据点有限, 通过直线连接无法得到光滑的滴定曲线)。这样绘制的滴定曲线同真实曲线具有相近的轮廓, 可以用于定性说明; 然而 (有限) 数据点之外是 (大量) 不准确的曲线, 在化学计量点附近尤其如此, 故不能满足定量计算的精度要求。

即使通过程序, 传统绘制方法也难以获得绘制高精度滴定曲线所需的大量数据点, 根本原因在于其计算方案不便于程序实现; 程序实现尽管可行, 编程难度却相当大。可以说, 滴定曲线的绘

制并没有得益于高度发达的计算机技术, 尽管数值计算软件在复杂化学平衡计算中已有成功应用实例<sup>[5]</sup>。

为了解决上述困难, 本文提出了通过反函数或者隐函数的方式来产生数据点。我们发现, 绝大多数情况下, 与函数  $[H^+] = f(V)$  相比, 反函数  $V = g([H^+])$  的推导要容易得多, 而且便于程序实现。对于一些特别复杂的体系, 反函数  $V = g([H^+])$  的推导也比较困难时, 可以推导出类似  $[H^+] = p(t)$ ,  $V = q(t)$  这样的隐函数, 然后通过中间变量  $t$  的一系列数值产生相应的  $[H^+]$  和  $V$  值。

各种实例表明, 与传统的绘制方法相比, 反函数或者隐函数的公式推导和程序实现都比较简单, 因此可以快速绘制高精度滴定曲线, 从而发挥滴定曲线应有的功能。

## 1 反函数或者隐函数绘制滴定曲线的步骤

下面仍然以酸碱滴定为例, 介绍通过反函数绘制滴定曲线的主要步骤。它们是: (1) 推导出反函数  $V = g([H^+])$  的表达式; (2) 确定滴定曲线横坐标的范围  $0 \sim V_{max}$  ( $V_{max}$  通常为  $2V_{sp}$ ); (3) 产生  $[0.1, 14]$  之间均匀分布的  $pH$ , 并计算出相应的  $[H^+]$ ; (4) 将  $[H^+]$  代入  $V = g([H^+])$  计算出  $V$ ; (5) 保留  $[0, V_{max}]$  内的  $V$  值以及对应的  $[H^+]$ ; (6) 通过 ( $V$ ,  $pH$ ) 数据点绘制出滴定曲线。

对于其他类型的滴定, 如配位滴定或者氧化还原滴定, 步骤 3 中的区间范围需要作相应调整。只需要简单地调整区间端点, 使相应的  $V$  值能够覆盖步骤 2 中设定的  $0 \sim V_{max}$  范围即可。超出  $0 \sim V_{max}$  范围的  $V$  值在步骤 5 被滤除, 不会影响滴定曲线的绘制, 具体操作参见例 1 中的程序。

当化学平衡体系特别复杂以至于难以方便地推导出反函数时, 那么通过隐函数来绘制滴定曲线; 以酸碱滴定为例, 其主要步骤有: (1) 推导出隐函数  $[H^+] = p(t)$ ,  $V = q(t)$  的表达式; (2) 确定滴定曲线横坐标的范围  $0 \sim V_{max}$  ( $V_{max}$  通常为  $2V_{sp}$ ); (3) 产生中间变量  $t$  的一系列数值; (4) 将  $t$  值分别代入  $[H^+] = p(t)$  和  $V = q(t)$ , 计算出  $[H^+]$  和  $V$ ; (5) 保留  $[0, V_{max}]$  内的  $V$  值以及对应的  $[H^+]$ ; (6) 通过 ( $V$ ,  $pH$ ) 数据点绘制出滴定曲线。

对于步骤 3 中间变量  $t$  的取值, 需要注意两

点,一是调整其取值区间端点,使相应的  $V$  值能够覆盖步骤 2 中设定的  $0 \sim V_{\max}$  范围;二是分段产生  $t$  数据点,以使最终的  $(V, \text{pH})$  数据点疏密得当。对于第二点的具体操作,可以参见例 2 中的程序。

## 2 部分实例

下面通过 3 个实例分别介绍酸碱滴定曲线、配位滴定曲线和氧化还原滴定曲线的绘制,以及如何通过滴定曲线获取相关信息。对于这 3 个实例,传统绘制方法均难以便捷地产生大量数据点。

**例 1** 被测物为 20.00mL 分析浓度为 0.10mol/L 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液,滴定剂为同浓度的 NaOH 溶液,绘制该体系的滴定曲线。 $(K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13})$

**分析** 传统方法绘制多元酸滴定曲线涉及到非常复杂的数学处理,有的教材不作介绍<sup>[3]</sup>,有的教材仅给出示意图而没有提供绘制方法<sup>[2]</sup>。

**解** 首先推导反函数  $V = g([\text{H}^+])$  的表达式。设加入滴定剂的体积为  $V$  mL,并且认为平衡体系的体积为  $(V + 20.00)$  mL,那么  $c_{\text{NaOH}} = 0.1V/(V + 20)$ ,  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2/(V + 20)$ 。平衡体系的电荷平衡式为

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

通过分布分数将上式中的  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$  和  $[\text{PO}_4^{3-}]$  表示为关于  $[\text{H}^+]$  的代数式,简单整理后得到

$$V = (2a + 20b)/(0.1 - b)$$

其中,

$$a = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2 + 2K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}},$$

$$b = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+].$$

该滴定体系有 3 个化学计量点,  $V_{\text{sp}}$  分别是 20.00mL、40.00mL 和 60.00mL,因此滴定曲线中  $V$  值的范围设置为  $0 \sim 80$ 。以下绘制程序的 Matlab 代码。

```
pH = linspace(0.1, 14, 100000);
H = 10.^ -pH;
a = (K1 * H.^2 + 2 * K1 * K2 * H + 3 * K1 * K2 * K3) ./ (H.^3 + K1 * H.^2 + K1 * K2 * H + K1 * K2 * K3);
```

$$b = 1e - 14 ./ H - H;$$

$$V = (2 * a + 20 * b) ./ (0.1 - b);$$

$$\text{Filter} = \text{find}((V > 0) \& (V < 80));$$

$$\text{figure}; \text{plot}(V(\text{Filter}), \text{pH}(\text{Filter}));$$

滴定曲线见图 2。

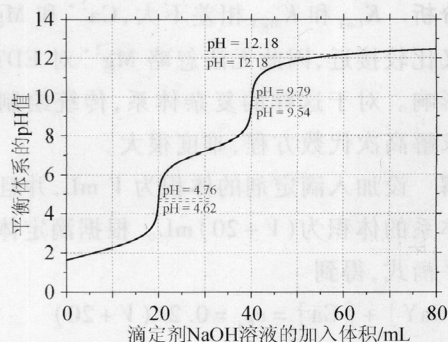


图 2 0.10mol/L NaOH 溶液对 20.00mL 同浓度  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的滴定曲线。图中标识了 3 个化学计量点处的滴定突跃。

Fig. 2 The titration curve of 20.00mL of 0.10mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with 0.10mol/L NaOH. Three pH jumps were marked around the three stoichiometric points, respectively

由于使用了大量数据点,该滴定曲线的准确度比较高。通过简单的查找命令,就能够获得该滴定体系的一些重要信息。例如,通过查找  $V = 19.98$  和  $V = 20.02$  对应的 pH,可以得到第一化学计量点处的滴定突跃 (Matlab 语句是  $\text{pH}(\text{find}(V \geq 19.98, 1, 'first'))$  和  $\text{pH}(\text{find}(V \leq 20.02, 1, 'first'))$ );同样方式可以获得第二和第三化学计量点处的滴定突跃,如图 2 中所标识。再如,通过查找  $V = 20.00$ ,  $V = 40.00$  和  $V = 60.00$  对应的 pH,容易得到  $\text{pH}_{\text{sp1}} = 4.69$ ,  $\text{pH}_{\text{sp2}} = 9.67$ ,  $\text{pH}_{\text{sp3}} = 12.18$ 。

借助该滴定曲线,很容易实施准确滴定判别。3 个滴定突跃分别为 0.14、0.25、 $< 0.01$ ,只有第二个突跃略接近 0.4 pH 单位,所以只有前两级离解的  $\text{H}^+$  勉强可以准确滴定。第二个滴定突跃为 9.54 ~ 9.79,因此可以使用酚酞指示剂。酚酞变色点为  $\text{pH} = 9.6$ ,在滴定曲线上对应于  $V = 39.98$ ,通过体积定义式计算出终点误差  $(39.98 - 40.00)/40.00 = -0.05\%$ 。该数值并不反映实际情况,因为目测终点存在 0.2 pH 单位的不确定性,以  $\text{pH}_{\text{ep2}} = \text{pH}_{\text{sp2}} - 0.2 = 9.47$  考虑,查找出对应的  $V = 39.94$ ,相应的终点误差为  $-0.15\%$ ,略超过允许误差  $\pm 0.1\%$ ,从另一方面表明前两级离解的  $\text{H}^+$  勉强可以准确滴定。

**例 2** 被测物为 20.00mL 的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合



溶液,两种离子的浓度可视为  $0.01\text{ mol/L}$ ,滴定剂为同浓度的 EDTA 溶液。控制溶液  $\text{pH} = 10.00$ ,绘制  $V\text{-pCa}$  滴定曲线。 $(K_{\text{CaY}} = 4.9 \times 10^{10}, K_{\text{MgY}} = 5.0 \times 10^8; \alpha_{\text{Y}(\text{H})} |_{\text{pH}=10.00} = 2.82; \text{不考虑 } \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ 沉淀的生成})$

**分析**  $K_{\text{CaY}}$  和  $K_{\text{MgY}}$  相差不大,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度又比较接近,因此无法忽略  $\text{Mg}^{2+}$  对 EDTA 浓度的影响。对于这样的复杂体系,传统绘制方法需要求解高次代数方程,难度很大。

**解** 设加入滴定剂的体积为  $V\text{ mL}$ ,并且认为平衡体系的体积为  $(V+20)\text{ mL}$ 。根据滴定体系的物料平衡式,得到

$$[\text{CaY}] + [\text{Ca}] = c_{\text{Ca}} = 0.2/(V+20)$$

$$[\text{MgY}] + [\text{Mg}] = c_{\text{Mg}} = 0.2/(V+20)$$

$$[\text{CaY}] + [\text{MgY}] + [\text{Y}'] = c_{\text{EDTA}} = 0.01V/(V+20)$$

为了获得  $[\text{Ca}]$  与  $V$  的关系,先处理容易消去的组分  $[\text{MgY}]$  和  $[\text{CaY}]$ ,得到

$$\begin{aligned} & [\text{Ca}][\text{Y}']K_1' + [\text{Ca}] = 0.2/(V+20) \\ & \left( \frac{[\text{Y}']K_1'}{1 + [\text{Y}']K_1'} + \frac{[\text{Y}']K_2'}{1 + [\text{Y}']K_2'} \right) \frac{0.2}{V+20} + [\text{Y}'] \\ & = \frac{0.01V}{V+20} \end{aligned}$$

其中,  $K_1'$  和  $K_2'$  分别表示  $\text{CaY}$  和  $\text{MgY}$  仅考虑 EDTA 酸效应时的条件稳定常数。

尽管通过以上两式可以消去  $[\text{Y}']$ ,得到  $[\text{Ca}]$  与  $V$  的关系式;然而,难以获得形如  $[\text{Ca}] = f(V)$  或者  $V = g([\text{Ca}])$  这样的显函数形式。因此,采取隐函数,借助中间变量  $[\text{Y}']$  来获得绘制滴定曲线所需要的  $(V, \text{pCa})$  数据点,具体过程如下。

分别对上述两式进行简单整理,得到

$$[\text{Ca}] = \frac{1}{1 + [\text{Y}']K_1'} \frac{0.2}{V+20} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V = & \left( \frac{0.2[\text{Y}']K_1'}{1 + [\text{Y}']K_1'} + \frac{0.2[\text{Y}']K_2'}{1 + [\text{Y}']K_2'} + 20[\text{Y}'] \right) \cdot \\ & \frac{1}{0.01 - [\text{Y}']} \end{aligned} \quad (2)$$

绘制滴定曲线时,先产生  $[\text{Y}']$  值,然后代入式(2)计算出  $V$  值;将此  $V$  值和  $[\text{Y}']$  值代入(1)式计算出  $[\text{Ca}]$  值,这样就得到了  $(V, \text{pCa})$  数据点。可以采用例 1 中的程序进行绘制,需要注意的是中间变量  $[\text{Y}']$  的取值,以使  $(V, \text{pCa})$  数据点疏密适当,以下 Matlab 语句供参考,分 5 段共产生了 50000 个数据点。

$y = [\text{linspace}(0, 1\text{e-}10, 10000) \text{ linspace}(1\text{e-}10, 1\text{e-}8, 10000) \text{ linspace}(1\text{e-}8, 1\text{e-}6, 10000) \text{ linspace}(1\text{e-}6, 1\text{e-}3, 10000) \text{ linspace}(1\text{e-}3, 3\text{e-}2, 10000)]$ ;

滴定曲线见图 3a。图中,第一个滴定突跃小于 0.01,发生在  $\text{Ca}^{2+}$  消耗殆尽时;第二个滴定突跃约为 0.6,发生在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  消耗殆尽时。通过判断滴定突跃是否大于 0.4 单位,即可得出结论:无法准确滴定  $\text{Ca}^{2+}$ ,可以准确滴定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总量。

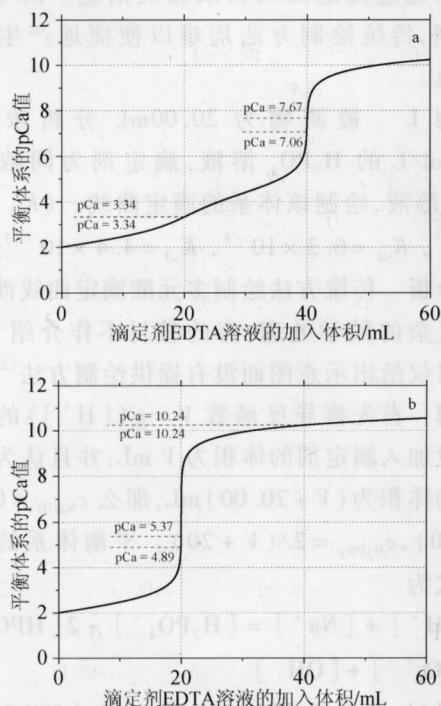


图3 (a)  $0.01\text{ mol/L}$  EDTA 对  $20.00\text{ mL}$   $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合溶液的滴定曲线,两种离子的分析浓度均为  $0.01\text{ mol/L}$ ;  
(b)  $0.01\text{ mol/L}$  EDTA 对  $20.00\text{ mL}$   $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合溶液的滴定曲线,两种离子的分析浓度分别为  $0.01$  和  $0.00002\text{ mol/L}$ ;  
图中标识了 2 个化学计量点处的滴定突跃

Fig.3 (a) The titration curve of  $20.00\text{ mL}$  of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  mixture with  $0.01\text{ mol/L}$  EDTA, the concentrations of the two ions are both  $0.01\text{ mol/L}$ ; (b) The same titration curve as (a) except the concentration of  $\text{Mg}^{2+}$  is  $0.00002\text{ mol/L}$ ;  
In each figure, two pCa jumps were marked around the two stoichiometric points, respectively

尝试降低  $\text{Mg}^{2+}$  浓度,其他条件不变,绘制相应的滴定曲线(只需要在程序中修改 1 个参数即可)。发现,  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度降低至  $0.00002\text{ mol/L}$  时,  $\text{Ca}^{2+}$  可以准确滴定,滴定曲线见图 3b。与原来相比,第一个滴定突跃约为 0.48;第二个滴定突跃则完全消失,因为此时体系中几乎没有可以与 EDTA 配位的金属离子。根据  $K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2} = 1.8$



$\times 10^{-11}$  计算出,  $\text{pH} > 11$  可以使  $\text{Mg}^{2+}$  浓度降低至  $0.00002 \text{ mol/L}$ , 不再影响  $\text{Ca}^{2+}$  的滴定。所以, 在配位滴定法测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的经典实验中, 控制溶液  $\text{pH} = 12$  以测定  $\text{Ca}$  量; 控制溶液  $\text{pH} = 10$  以测定  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  总量。

**例3** 被测物为  $20.00 \text{ mL } 0.12 \text{ mol/L}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液, 滴定剂为  $0.020 \text{ mol/L}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液。绘制该体系的滴定曲线。(电对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的条件电势  $E_1^{\circ'}$  和  $E_2^{\circ'}$  分别为  $1.00 \text{ V}$  和  $0.68 \text{ V}$ )。

**分析** 有的教材提供了氧化还原滴定曲线的函数通式<sup>[2]</sup>, 有的教材仅给出了相对简单的对称氧化还原反应的滴定曲线绘制方法<sup>[3]</sup>。然而, 当两电对的电子转移数相差较大时, 传统方法需要求解高次代数方程, 难度很大。

**解** 设加入滴定剂的体积为  $V \text{ mL}$ , 并且认为平衡体系的体积为  $(V + 20) \text{ mL}$ 。根据能斯特方程, 得到

$$E = E_1^{\circ'} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = E_2^{\circ'} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

平衡体系的物料平衡式为

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 0.5[\text{Cr}^{3+}] = 0.02V/(V + 20)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 2.4/(V + 20)$$

应该通过物料平衡式消去两个能斯特方程中的  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  和  $[\text{Fe}^{2+}]$ , 保留  $[\text{Cr}^{3+}]$  和  $[\text{Fe}^{3+}]$ , 因为生成物的量始终遵循确定的化学计量关系。消去后进行简单整理, 得到

$$10^{\frac{E - E_1^{\circ'}}{0.059}} = \frac{0.02V/(V + 20) - 0.5[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$10^{\frac{E_2^{\circ'} - E}{0.059}} + 1 = \frac{2.4}{(V + 20)[\text{Fe}^{3+}]}$$

令  $a = 10^{\frac{E - E_1^{\circ'}}{0.059}}$ ,  $b = 10^{\frac{E_2^{\circ'} - E}{0.059}} + 1$ ,  $x = [\text{Cr}^{3+}]$ , 那么以上二式可以简洁地表示为

$$ax^2 = 0.02V/(V + 20) - 0.5x$$

$$bx = 0.8/(V + 20)$$

通过以上二式消去  $x$ , 整理后得到

$$V^2 + (20 - 20/b)V - 400/b - 32a/b^2 = 0$$

通过上述方程即可绘制  $V-E$  曲线, 步骤是“产生  $E \rightarrow$  计算  $a$  和  $b \rightarrow$  代入方程后解得  $V$ ”。可以参考例1中的程序进行绘制, 曲线见图4。

类似于前面两个例题, 通过简单查找, 可以获得滴定突跃、化学计量点电势, 以及计算终点误差。

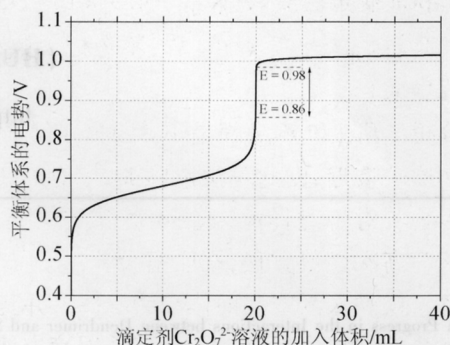


图4  $0.020 \text{ mol/L } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液对  $20.00 \text{ mL } 0.12 \text{ mol/L } \text{Fe}^{2+}$  溶液的滴定曲线, 图中标识了化学计量点处的滴定突跃  
Fig. 4 The titration curve of  $20.00 \text{ mL}$  of  $0.12 \text{ mol/L } \text{Fe}^{2+}$  with  $0.020 \text{ mol/L } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , the potential jump was marked around the stoichiometric point

通过修改绘制程序中的相关参数, 还可以发现滴定突跃的左端点  $0.86$  与组分浓度无关, 而右端点  $0.98$  与组分浓度有关, 从而验证了由对称电对和不对称电对决定的滴定突跃与组分浓度的关系。

### 3 结论

本文提出通过反函数或者隐函数的方式绘制滴定曲线。与传统绘制方式相比, 反函数或者隐函数不仅容易推导, 而且易于编程实现, 因此能够快速获得大量数据点, 从而显著提高滴定曲线的准确性。这种方式适用于各种滴定体系, 尤其是传统方法难以解决的一些复杂体系。此外, 一些高级数据处理软件, 如 Matlab, 使非计算机专业人员也能够快速掌握相关编程。得益于高效的绘制方案和简洁的编程, 高精度滴定曲线得以实现, 从而发挥其应有功能, 包括指示剂选择、准确滴定判别、终点误差计算以及直观地研究滴定体系的各种影响因素。

### 参考文献

- [1] 张锡瑜等. 化学分析原理. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 武汉大学主编. 分析化学(第五版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [3] 李龙泉, 朱玉瑞, 金谷, 江万权, 邵利民. 定量化学分析(第二版). 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.
- [4] 邵利民. 化学通报, 2012, 75: 952~956.
- [5] 邵利民, 虞正亮. 化学通报, 2012, 75: 188~192.