

滴定曲线反函数通式推导

李娜^{1,*}, 邵利民²

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

摘要: 本文从底层逻辑出发, 基于平衡体系中的平衡表达式与基本定量关系式推导了滴定曲线反函数的通式, 并基于此对滴定曲线的重要信息(包括化学计量点和滴定突跃范围)进行了简单讨论。

关键词: 反函数; 滴定曲线; 物料平衡式; 通式; 酸碱滴定; 络合滴定; 氧化还原滴定; 沉淀滴定

中图分类号: G64; O6

Deduction of the General Formula of the Inverse Function of the Titration Curve

Na Li^{1,*}, Limin Shao²

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

² School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

Abstract: In this paper, based on the underlying logic, the general formula of the inverse function of the titration curve is derived based on the equilibrium expression and the basic quantitative relationship in the equilibrium system. The important information of the titration curve, including the stoichiometric point and the range of titration jump, is briefly discussed.

Key Words: Inverse function; Titration curve; Mass-balance equation; General formula; Acid-base titration; Complexometric titration; Redox titration; Precipitation titration

容量滴定法是基于化学平衡原理建立的一种重要的经典分析方法, 从分析化学学科的角度, 将容量滴定作为一个基础的、统一的分析方法, 从其底层逻辑加以分析和讨论, 有助于加深对容量滴定方法学的系统理解。

滴定曲线是滴定分析法的重要内容, 根据滴定曲线的突跃范围可以选择指示剂、计算终点误差, 以及进行准确滴定判别。因此, 关于滴定曲线, 特别是统一滴定曲线模型的讨论, 一直是分析化学教学同行们关注的话题, 相关探讨包括: 用林邦的副反应思想统一处理滴定曲线和终点误差^[1-3]; 以生成反应为例, 从滴定误差的推导出发, 统一处理滴定误差、滴定突跃、滴定可行性判据, 并推广至酸碱滴定和氧化还原滴定^[4-6]; 根据滴定反应涉及的化学平衡的个数, 确定滴定曲线纵坐标的检测标度以及相应滴定曲线方程^[7,8], 统一滴定反应方程式并将滴定曲线方程统一为两种数学模型^[9]。特别地, 基于平衡体系中基本定量关系, 通过反函数或者隐函数进行绘制, 可以显著提高滴定曲线的准确性, 化繁为简, 突出定量分析的主旨^[10,11], 并基于反函数的思路详细讨论了酸碱滴定曲线^[12]。

收稿: 2024-09-29; 录用: 2024-11-14; 网络发表: 2024-11-21

*通讯作者, Email: lina@pku.edu.cn

基金资助: 2023年度安徽省质量工程项目“分析化学基础教学提升计划”(2023yljyh0012023yljyh001)

这一滴定曲线反函数的思想也被一些作者结合计算机软件应用起来^[13,14],并在一些教材中得到了体现^[15]。

精确绘制滴定曲线固然非常重要,但是从分析化学学科的角度,滴定曲线上重要信息(包括滴定突跃和化学计量点),特别是这些重要信息与体系的滴定常数和浓度的关系更为重要。本文基于平衡体系中的平衡表达式与基本定量关系式进行简单推导,获得滴定曲线反函数的简洁通式。期望通过获得的滴定曲线反函数通式,展现滴定分析法的底层逻辑,以加深对滴定分析法本质的理解。

1 化学计量比1:1的四大滴定曲线反函数通式的推导

以化学计量比为1:1的滴定体系为例,滴定剂和分析物分别表示为T和A,其浓度相同,均为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A的起始体积为 $V_0 \text{ mL}$, 加入 $V \text{ mL}$ 的T时,平衡体系中相关物质的分析浓度为 $c_A = \frac{cV_0}{V+V_0}$

和 $c_T = \frac{cV}{V+V_0}$ 。

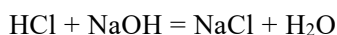
滴定曲线是滴定体系的特性参数 Y (纵坐标参数) 随滴定体积 V (或滴定百分数 T) 变化的函数, 其中, Y 的变化指示A的浓度变化, 在不同滴定体系的具有不同含义, 例如 pH 、 pM' 、 ϕ 、 pX (此处X为 Ag^+ 或卤素离子)。反函数表示为 $V = g(Y)$, V 随滴定体系的特性参数 Y 变化。

虽然强碱滴定强酸、强碱滴定一元弱酸的滴定曲线反函数已经在之前讨论过^[12], 为使思路完整与连贯, 此处仍作简单推导。

1.1 酸碱滴定

1.1.1 强碱滴定强酸

以NaOH溶液滴定同浓度的HCl为例, 滴定反应为



滴定反应常数为

$$K_t = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} \quad (1)$$

滴定过程中任意点有 $c_{\text{HCl}} = \frac{cV_0}{V+V_0}$ 和 $c_{\text{NaOH}} = \frac{cV}{V+V_0}$ 。

滴定体系的CBE为

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

代入分析浓度

$$[\text{H}^+] + \frac{cV}{V+V_0} = \frac{cV_0}{V+V_0} + [\text{OH}^-]$$

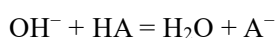
令 $m = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$, 整理成关于 V 的代数式

$$V = \frac{c-m}{c+m} V_0 \quad (2)$$

m 为与 $[\text{H}^+]$ 相关的项, 给定 $[\text{H}^+]$, 获得相应的滴定剂加入的体积。据此, 可以获得一系列 (V, pH) 数据点, 从而可以绘制强酸滴定曲线。

1.1.2 强碱滴定弱酸

以NaOH溶液滴定 $V_0 \text{ mL}$ 一元弱酸HA为例, 滴定反应为



滴定反应常数为

$$K_t = \frac{[A^-]}{[OH^-][HA]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (3)$$

加入 V mL NaOH 时, 平衡体系中相关物质的分析浓度为 $c_{HA} = \frac{cV_0}{V+V_0}$ 和 $c_{NaOH} = \frac{cV}{V+V_0}$ 。

滴定体系的CBE为

$$[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$$

将分析浓度与 A^- 的分布分数(δ_0)代入上式, 得

$$[H^+] + \frac{cV}{V+V_0} = \frac{cV_0}{V+V_0} \delta_0 + [OH^-]$$

令 $m = [H^+] - [OH^-]$, 整理成关于 V 的代数式

$$V = \frac{c\delta_0 - m}{c + m} V_0 \quad (4)$$

与强碱滴定强酸的反函数(公式2)对比, 公式(4)的分子部分, c 多了一个系数(factor, f), $f = \delta_0$ 。

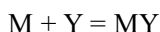
对于其他酸碱滴定体系, 滴定曲线反函数为^[12]

$$V = \frac{cf - m}{c + m} V_0 \quad (5)$$

其中, 对于二元弱酸 H_2A 的滴定, $f = \delta_1 + 2\delta_0$; 对于强酸和一元弱酸混合体系(如 $HCl + HA$) 的滴定, $f = 1 + \delta_1$; 对于混合一元弱酸($HA + HB$) 的滴定, $f = \delta_0^{HA} + \delta_0^{HB}$ 。可以看到, f 为待测酸的滴定产物中所有带电荷形态的电荷相关的分布分数的加和, 对应于分析物的解离产生的相应的质子的分布分数总和。

1.2 络合滴定

以EDTA(Y)滴定同浓度金属离子(M)为例, 滴定反应为



滴定反应常数为

$$K_t = K' = \frac{[MY]'}{[M'] [Y']} \quad (6)$$

滴定过程中任意点有 $c_M = \frac{cV_0}{V+V_0}$, $c_Y = \frac{cV}{V+V_0}$

体系的物料平衡式分别为

$$c_M = [M'] + [MY] \text{ 和 } c_Y = [Y'] + [MY]$$

联立两式得

$$c_M - [M'] = c_Y - [Y']$$

令 $m = [M'] - [Y']$, 并将浓度关系式带入上式得

$$V = \frac{c - m}{c + m} V_0$$

该反函数与强碱滴定强酸的滴定曲线反函数具有相同形式。

给定 pM' , 可以通过条件稳定常数表达式以及物料平衡式获得 $[Y']$, 进而得到 m 。

$$[Y'] = \frac{[MY]}{K'(MY)[M']} = \frac{c_M - [M']}{K'(MY)[M']}$$

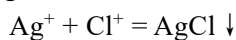
故

$$m = [M'] - \frac{c_M - [M']}{K'(MY)[M']} \quad (7)$$

据此, 可以根据反函数曲线方程获得一系列(V, pM')数据点, 从而可以绘制络合滴定曲线。

1.3 沉淀滴定

以AgNO₃滴定NaCl为例, 滴定反应为



滴定反应常数为

$$K_t = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{K_{\text{sp}}} \quad (8)$$

加入V mL AgNO₃时,

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{cV_0}{V + V_0}, \quad c_{\text{AgNO}_3} = \frac{cV}{V + V_0}$$

滴定过程中物质的量

$$n_{\text{Cl}}^T = cV_0, \quad n_{\text{Ag}}^T = cV$$

式中, 上标T表示总量。

溶液中离子形态的总量分别为

$$n_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+](V + V_0), \quad n_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-](V + V_0)$$

根据物料平衡, 有

$$n_{\text{Ag}}^T = n_{\text{Ag}^+} + n_{\text{AgCl}} \text{ 和 } n_{\text{Cl}}^T = n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{AgCl}}$$

则

$$n_{\text{Ag}}^T - n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}}^T - n_{\text{Cl}^-}$$

代入物质的量计算式

$$cV - [\text{Ag}^+](V + V_0) = cV - [\text{Cl}^-](V + V_0)$$

令 $m = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+]$, 则

$$V = \frac{c - m}{c + m} V_0$$

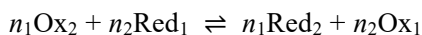
该反函数与强碱滴定强酸的滴定曲线反函数具有相同形式。其中, $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$ 。因此, 给定

$[\text{Cl}^-]$, 便可求出 m , 进而求算相应的 V 。

1.4 氧化还原滴定

氧化还原滴定体系涉及多种反应计量比的情形。

对于Ox₂滴定Red₁体系, 滴定反应如下



氧化剂和还原剂的电子转移数分别为 n_2 和 n_1 , 其电极反应以及能斯特方程分别为

$$\text{Ox}_2 + n_2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Red}_2, \quad \varphi = \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

和

$$\text{Ox}_1 + n_1 \text{e} \rightleftharpoons \text{Red}_1, \quad \varphi = \varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

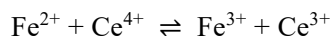
滴定反应常数

$$\lg K_t = \frac{n_1 n_2 (\varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ - \varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ)}{0.059} \quad (9)$$

滴定过程中任意一点有 $c_{\text{Red}_1} = \frac{cV_0}{V+V_0}$, $c_{\text{Ox}_2} = \frac{cV}{V+V_0}$ 。

1.4.1 电子转移数相等, 氧化剂和还原剂电对均为对称电对

以 Ce^{4+} 溶液滴定 Fe^{2+} 溶液为例, 滴定反应为



氧化剂和还原剂的电子转移数, $n_1 = n_2 = 1$, 其电极反应以及能斯特方程分别为

$$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}, \quad \varphi = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

和

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

滴定反应常数为

$$\lg K_t = \frac{\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{0.059} \quad (10)$$

滴定过程中任意一点有 $c_{\text{Fe}} = \frac{cV_0}{V+V_0}$, $c_{\text{Ce}} = \frac{cV}{V+V_0}$

体系的物料平衡式分别为 $c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$ 和 $c_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}]$ 。

滴定过程中, 两个电对的生成物有如下关系, $n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{\text{Ce}^{3+}}$, 即 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ 。

故

$$c_{\text{Fe}} - [\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{Ce}} - [\text{Ce}^{4+}]$$

令 $m = [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Ce}^{4+}]$, 代入浓度关系式, 得

$$V = \frac{c-m}{c+m} V_0$$

该反函数与强碱滴定强酸的滴定曲线反函数具有相同形式。

氧化还原滴定中, 体系的电极电位 φ 发生改变, φ 是滴定曲线的纵坐标, 因此还需将 m 与 φ 进行关联。

从 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的能斯特方程, 得

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{(\varphi - \varphi_1^{\circ})/0.059} [\text{Fe}^{2+}]$$

令 $a = [\text{Fe}^{3+}]$, $p = 10^{(\varphi - \varphi_1^{\circ})/0.059}$, 则 $[\text{Fe}^{2+}] = a/p$,

将之代入物料平衡式 $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{cV_0}{V+V_0}$, 得

$$a + \frac{a}{p} = \frac{cV_0}{V+V_0}$$

令 $t = 1 + 1/p$, 代入上式并整理, 得

$$V = \frac{c-at}{at} V_0 \quad (11)$$

类似上述推导过程, 从 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的能斯特方程, 可得

$$a = \frac{cp}{2p + pq + 1} \quad (12)$$

其中, $a = [\text{Ce}^{3+}]$, $q = 10^{(\varphi - \varphi_2^{\circ})/0.059}$ 。

将公式(12)以及浓度关系式代入 $m = [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Ce}^{4+}]$, 有

$$m = \frac{a}{p} - aq = \frac{c(1-pq)}{2p+pq+1}$$

则

$$\begin{aligned} c-m &= c - \frac{c(1-pq)}{2p+pq+1} = \frac{2cp(1+q)}{2+pq+1} \\ c+m &= c + \frac{c(1-pq)}{2p+pq+1} = \frac{2c(1+p)}{2p+pq+1} \\ V &= \frac{c-m}{c+m} V_0 = \frac{p(1+q)}{1+p} V_0 \end{aligned} \quad (13)$$

其中, p 和 q 仅与各自的电对电位有关, 与浓度无关。

从公式(13)可看出, Ce^{4+} 溶液滴定 Fe^{2+} 溶液的滴定反应, 其滴定曲线与滴定反应物的浓度无关。

1.4.2 电子转移数不等, 氧化剂和还原剂电对均为对称电对

滴定过程中, 根据电子转移数守恒, 有

$$n_1 \cdot n_{\text{Ox}_1} = n_2 \cdot n_{\text{Red}_2}$$

即

$$n_1 \cdot [\text{Ox}_1] = n_2 \cdot [\text{Red}_2]$$

又根据物料平衡有

$$[\text{Ox}_1] + [\text{Red}_1] = c_{\text{Red}_1}, \quad [\text{Ox}_2] + [\text{Red}_2] = c_{\text{Ox}_2}$$

两边同乘以各自的电子转移数, 有

$$n_1 \cdot [\text{Ox}_1] + n_1 \cdot [\text{Red}_1] = n_1 \cdot c_{\text{Red}_1}, \quad n_2 \cdot [\text{Ox}_2] + n_2 \cdot [\text{Red}_2] = n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2}$$

因此

$$n_1 \cdot c_{\text{Red}_1} - n_1 \cdot [\text{Red}_1] = n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2} - n_2 \cdot [\text{Ox}_2]$$

整理, 得

$$n_1 \cdot [\text{Red}_1] - n_2 \cdot [\text{Ox}_2] = n_1 \cdot c_{\text{Red}_1} - n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2}$$

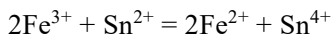
令 $m = n_1 \cdot [\text{Red}_1] - n_2 \cdot [\text{Ox}_2]$, 代入浓度关系式, 得

$$m = n_1 \times \frac{cV_0}{V+V_0} - n_2 \times \frac{cV}{V+V_0}$$

整理, 得

$$V = \frac{n_1 \cdot c - m}{n_2 \cdot c + m} V_0 \quad (14)$$

以 Fe^{3+} 滴定同浓度 Sn^{2+} 为例, 滴定反应为



氧化剂和还原剂的电子转移数, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, 其电极反应以及能斯特方程分别为

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

和

$$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}, \quad \varphi = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

滴定反应常数为

$$\lg K_t = \frac{2 \left(\frac{\varphi_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{\text{Fe}^{2+}} - \frac{\varphi_{\text{Sn}^{4+}}^{\circ}}{\text{Sn}^{2+}} \right)}{0.059} \quad (15)$$

体系的物料平衡式分别为

$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}], \quad c_{\text{Sn}} = [\text{Sn}^{4+}] + [\text{Sn}^{2+}]$$

滴定过程中, 两个电对的生成物有如下关系, $n_{\text{Fe}^{2+}} = 2n_{\text{Sn}^{4+}}$, 即 $[\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$ 。

故

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe}} - [\text{Fe}^{3+}] &= 2c_{\text{Sn}} - 2[\text{Sn}^{2+}] \\ \text{令 } m &= 2[\text{Sn}^{2+}] - [\text{Fe}^{3+}], \text{ 代入浓度关系式, 得} \\ V &= \frac{2c - m}{c + m} V_0 \end{aligned} \quad (16)$$

该式是公式(14)具体应用体系的体现, 与化学计量比为1:1的反应相比, 分析物相关的浓度项 c 前面多了一个因子2, 对应于分析物的电子转移数。

令 $a = [\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$, 则根据 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对电位有

$$[\text{Sn}^{4+}] = 10^{2(\varphi - \varphi_1^{\circ})/0.059} [\text{Sn}^{2+}]$$

令 $p = 10^{2(\varphi - \varphi_1^{\circ})/0.059}$, 则 $[\text{Sn}^{2+}] = a/(2p)$

根据物料平衡, 有

$$[\text{Sn}^{4+}] + [\text{Sn}^{2+}] = \frac{cV_0}{V + V_0}$$

$$\text{即, } \frac{a}{2} + \frac{a}{2p} = \frac{cV_0}{V + V_0}。$$

令 $t = 1 + 1/p$, 代入上式并整理, 得

$$V = \frac{2c - at}{at} V_0 \quad (17)$$

又根据 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电位有, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{(\varphi - \varphi_2^{\circ})/0.059} [\text{Fe}^{2+}] = a \times 10^{(\varphi - \varphi_2^{\circ})/0.059}。$

令 $q = 10^{(\varphi - \varphi_2^{\circ})/0.059}$, 则 $[\text{Fe}^{3+}] = q \times a。$

故

$$m = 2[\text{Sn}^{2+}] - [\text{Fe}^{3+}] = 2 \times \frac{a}{2p} - qa = a \left(\frac{1}{p} - q \right) \quad (18)$$

将公式(18)代入公式(16), 并与公式(17)联立, 得

$$a = \frac{2cp}{3p + 2pq + 1} \quad (19)$$

将公式(19)代入公式(17), 则

$$\begin{aligned} 2c - m &= 2c - \frac{2c(1 - pq)}{3p + 2pq + 1} = \frac{6cp(1 + q)}{3p + 2pq + 1} \\ c + m &= c + \frac{2c(1 - pq)}{3p + 2pq + 1} = \frac{3c(1 + p)}{3p + 2pq + 1} \end{aligned}$$

故

$$V = \frac{2c - m}{c + m} V_0 = \frac{2p(1 + q)}{1 + p} V_0 \quad (20)$$

其中, p 和 q 仅与各自的电对电位有关, 与浓度无关。分子部分的分析浓度前面的系数来自分析物电

极反应中的电子转移数。

1.4.3 电子转移数不等, 氧化剂和还原剂电对之一为不对称电对

假定分析物电对(Ox_1/Red_1)为对称电对, 滴定剂电对(Ox_2/Red_2)为不对称电对, 这种情况下滴定剂的电极反应为 $\text{Ox}_2 + n_2\text{e} \rightleftharpoons z\text{Red}_2$ 。

滴定过程中, 根据电子转移数守恒, 有 $n_1 \cdot n_{\text{Ox}_1} = \frac{n_2}{z} \cdot n_{\text{Red}_2}$ 。

即, $n_1 \cdot [\text{Ox}_1] = \frac{n_2}{z} \cdot [\text{Red}_2]$ 。

又根据物料平衡, 有

$$[\text{Ox}_1] + [\text{Red}_1] = c_{\text{Red}_1}, \quad [\text{Ox}_2] + \frac{1}{z} \cdot [\text{Red}_2] = c_{\text{Ox}_2}$$

两边同乘以各自的电子转移数, 有

$$n_1 \cdot [\text{Ox}_1] + n_1 \cdot [\text{Red}_1] = n_1 \cdot c_{\text{Red}_1}, \quad n_2 \cdot [\text{Ox}_2] + \frac{n_2}{z} \cdot [\text{Red}_2] = n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2}$$

因此, $n_1 \cdot c_{\text{Red}_1} - n_1 \cdot [\text{Red}_1] = n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2} - n_2 \cdot [\text{Ox}_2]$ 。

整理, 得

$$n_1 \cdot [\text{Red}_1] - n_2 \cdot [\text{Ox}_2] = n_1 \cdot c_{\text{Red}_1} - n_2 \cdot c_{\text{Ox}_2}$$

令 $m = n_1 \cdot [\text{Red}_1] - n_2 \cdot [\text{Ox}_2]$, 代入浓度关系式, 得

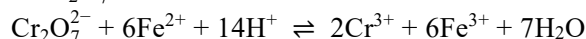
$$m = n_1 \times \frac{cV_0}{V + V_0} - n_2 \times \frac{cV}{V + V_0}$$

整理, 得

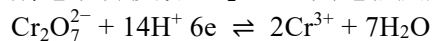
$$V = \frac{n_1 \cdot c - m}{n_2 \cdot c + m} V_0$$

因此, 对于电子转移数不等, 氧化剂和还原剂电对之一为不对称电对的氧化还原滴定反应, 滴定曲线的反函数与电子转移数不等, 氧化剂和还原剂均为对称电对的体系相同。

例如, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 滴定同浓度 Fe^{2+} , 滴定反应为



氧化剂电子转移数, $n_2 = 6$, 其电极反应以及能斯特方程为



$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{0'} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

其中, $\varphi_2^{0'} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \lg [\text{H}^+]^{14} = \varphi_2^0 + \frac{0.059}{6} \lg [\text{H}^+]^{14}$

滴定反应常数为

$$\lg K_t = \frac{6 \left(\frac{\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{0'}}{\text{Cr}^{3+}} - \frac{\varphi_{\text{Fe}^{3+}}^0}{\text{Fe}^{2+}} \right)}{0.059} = \frac{6(\varphi_2^{0'} - \varphi_1^0)}{0.059} \quad (21)$$

滴定过程中: $n_{\text{Fe}^{3+}} = 3n_{\text{Cr}^{3+}}$, 即 $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}] = a$ 。

又 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}] = c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{Fe}}$

故

$$6c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c_{\text{Fe}} - [\text{Fe}^{2+}]$$

令 $m = [\text{Fe}^{2+}] - 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, 代入浓度关系式, 得

$$V = \frac{c-m}{6c+m} V_0 \quad (22)$$

该式是公式(14)具体应用体系的体现, 与化学计量比为1:1的反应相比, 滴定剂相关的浓度 c 前面多了一个因子6, 对应于滴定剂的电子转移数。

对于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对, 有 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{(\varphi - \varphi_1^0)/0.059} [\text{Fe}^{2+}]$ 。

令 $a = [\text{Fe}^{3+}]$ 、 $p = 10^{(\varphi - \varphi_1^0)/0.059}$, 则 $[\text{Fe}^{2+}] = a/p$ 。

由于 $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{cV_0}{V+V_0}$, 即 $a + \frac{a}{p} = \frac{cV_0}{V+V_0}$ 。

令 $t = 1 + 1/p$, 代入上式并整理, 得公式(11)

$$V = \frac{c-at}{at} V_0$$

对于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对, 有 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{6 \times (\varphi - \varphi_2^0)/0.059} [\text{Cr}^{3+}]^2$ 。

令 $q = 10^{6 \times (\varphi - \varphi_2^0)/0.059}$, 则 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = q \times \left(\frac{a}{3}\right)^2$ 。

由于 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}] = \frac{cV}{V+V_0}$

即

$$q \times \left(\frac{a}{3}\right)^2 + \frac{a}{6} = \frac{cV}{V+V_0}$$

整理, 得

$$V = \left(\frac{r}{c-r}\right) V_0 \quad (23)$$

其中, $r = q \times \left(\frac{a}{3}\right)^2 + \frac{a}{6}$

又

$$m = [\text{Fe}^{2+}] - 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{a}{p} - 6q \left(\frac{a}{3}\right)^2 = \frac{a}{p} - \frac{2}{3}qa^2 \quad (24)$$

将公式(24)代入公式(22)并与公式(11)或(23)联立, 得

$$2pqa^2 + (21p+18)a - 18pc = 0 \quad (25)$$

解公式(25)可得,

$$a = \frac{-(21p+18) + \sqrt{(21p+18)^2 + 144p^2qc}}{4pq}$$

将 a 值代入公式(11)、(22)或(23)均可得滴定曲线反函数式, 可以看出, 该反函数式与体系的电位 φ 和浓度 c 均相关。

2 滴定曲线反函数通式以及滴定曲线的相关讨论

2.1 滴定曲线反函数通式

综上, 以浓度为 c 的滴定剂 T 滴定同浓度分析物 A , 如果滴定反应计量关系为 $n_1T \sim n_2A$, 那么滴

定曲线的反函数通式如公式(26)所示。

$$V = \frac{n_1 \cdot c \cdot f - m}{n_2 \cdot c + m} V_0 \quad (26)$$

其中, $m = n_1[A] - n_2[T]$; f 为分析物存在解离时的因子。

该通式将基于四大化学平衡的四种滴定分析方法滴定曲线统一起来, 说明了四大滴定分析法的底层逻辑的一致性。

对于化学计量比为1:1的强酸的滴定、络合滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定, n_1 、 n_2 和 f 均为1, 方程简化为

$$V = \frac{c - m}{c + m} V_0$$

对于弱酸体系和混合酸体系的滴定, $n_1 = n_2 = 1$, f 为弱酸滴定产物所有带电荷分布分数之和, 对应于分析物的解离产生的相关的质子的分布分数之和。

对于氧化还原滴定, n_1 和 n_2 分别为分析物和滴定剂电对的电子转移数。

2.2 滴定曲线

对于上面讨论的酸碱滴定、络合滴定以及沉淀滴定体系, $[A]$ 分别为 $[H^+]$ 、 $[M']$ 、 $[Cl^-]$, 除了氧化还原滴定体系, pA 即为滴定曲线的纵坐标参数。对于上述氧化还原滴定体系, 体系电位 φ 为滴定曲线的纵坐标参数, 可根据氧化剂或还原剂电对的能斯特方程式计算特定滴定剂加入体积所对应的 φ 。

以下讨论强碱滴定强酸、络合滴定、沉淀滴定以及对称电对的滴定曲线上的滴定突跃及化学计量点信息。

2.2.1 滴定曲线

2.2.1.1 化学计量比为1:1的滴定体系

此处仅讨论强碱滴定强酸、络合滴定、沉淀滴定以及 $n_1 = n_2 = 1$ 的氧化还原滴定体系。涉及一元弱酸的滴定体系详见作者之前的讨论^[12], 此略。

滴定过程中, 体系中未反应的分析物和滴定剂的浓度随滴定剂加入体积的增加而变化。随着滴定剂的加入, $[A]$ 逐渐降低; 接近化学计量点, $[A]$ 和 $[T]$ 都非常小; 在化学计量点之后, $[T]$ 逐渐增大, $[A]$ 则非常小。

(1) 在化学计量点, $V = V_0$, 故 $(c - m)/(c + m) = 1$, 由此推知 $m = 0$, 故 $[A] = [T]$ 。

(2) 化学计量点之前, $V < V_0$, 故 $(c - m)/(c + m) < 1$, 由此推知 $m > 0$, 故 $[A] > [T]$, 滴定剂的量不足。

当滴定到达化学计量点前0.1%时, 滴定剂T反应殆尽, 因此 $[A] \gg [T]$, 那么 $m = [A] - [T] \approx [A]$ 。此时, $V = 0.999V_0$, 则

$$(c - m)/(c + m) = 0.999$$

故

$$m \approx 0.001c_{sp}$$

(3) 化学计量点之后, $V > V_0$, 故 $(c - m)/(c + m) > 1$, 由此推知 $m < 0$, 故 $[A] < [T]$, 滴定剂过量。

当滴定到达化学计量点后0.1%时, 待滴定的A反应殆尽, 因此 $[A] \ll [T]$, 那么 $m = [A] - [T] \approx -[T]$ 。此时, $V = 1.001V_0$, 则

$$(c - m)/(c + m) = 1.001$$

故

$$m \approx -0.001c_{sp}$$

根据不同的滴定体系, 可进一步通过平衡关系式获得滴定曲线的纵坐标参数。对于上述氧化还原体系, 可根据氧化剂电对的能斯特方程式计算此时体系的电位。

表1为基于上述滴定曲线反函数讨论获得的滴定突跃与计量点信息，其中滴定突跃通过近似简化获得。可以看到：

- (1) 化学计量点。滴定曲线纵坐标参数与滴定反应常数有关；
- (2) 滴定突跃。对于氧化还原滴定，滴定突跃上下限均与浓度无关；对于强酸碱滴定和沉淀滴定，滴定突跃上下限均与浓度有关；对于络合滴定，滴定突跃下端点只与浓度相关，上端点只与滴定反应常数有关；对于一元弱碱滴定，滴定突跃下端点只与滴定反应常数和水的质子自递常数有关，滴定突跃上端点与强酸的滴定类似，只与浓度有关；
- (3) 滴定反应常数增加，滴定突跃范围增加；与浓度有关的滴定反应，浓度增加，滴定突跃增加。

表1 对于化学计量比为1的滴定反应，基于滴定曲线反函数获得的滴定突跃与计量点信息

滴定体系	化学计量点 [A] = [T]	滴定突跃下限 [A] = 0.001c _{sp}	滴定突跃上限 [T] = 0.001c _{sp}
NaOH → HCl	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{w}} = \frac{1}{2} \lg K_{\text{t}}$	$3 + \text{p}c_{\text{sp}}$	$\lg K_{\text{t}} - 3 - \text{p}c_{\text{sp}}$
NaOH → HA	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{w}} + \text{p}K_{\text{a}} - \text{p}c_{\text{sp}}) = \text{p}K_{\text{w}} - \frac{1}{2} (\lg K_{\text{t}} - \text{p}c_{\text{sp}})$	$3 + \text{p}K_{\text{a}}$	$\lg K_{\text{t}} - 3 - \text{p}c_{\text{sp}}$
Y → M	$\text{pM}' = \frac{1}{2} (\lg K' + \text{p}c_{\text{sp}}) = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{t}} + \text{p}c_{\text{sp}})$	$3 + \text{p}c_{\text{sp}}$	$\lg K_{\text{t}} - 3$
AgNO ₃ → NaCl	$\text{pCl} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \lg K_{\text{t}}$	$3 + \text{p}c_{\text{sp}}$	$\lg K_{\text{t}} - 3 - \text{p}c_{\text{sp}}$
Ce ⁴⁺ → Fe ³⁺	$\varphi = \frac{1}{2} (\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ})$	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 3 \times 0.059$	$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 3 \times 0.059$

2.2.1.2 Fe³⁺滴定Sn²⁺的体系

以前面讨论的Fe³⁺滴定Sn²⁺的体系为例，讨论化学计量比不为1:1的对称电对滴定体系的滴定曲线。

- (1) 化学计量点时， $V = 2V_0$ ，故 $(2c - m)/(c + m) = 2$ ，由此可知 $m = 0$ ，故

$$2[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$m = 2 \times \frac{a}{2p} - aq = 0$$

将上述 p 和 q 值代入，解得 $\varphi_{\text{sp}} = \frac{2\varphi_1^{\circ} + \varphi_2^{\circ}}{3}$

- (2) 当滴定到达化学计量点前0.1%时， $V = 1.998V_0$ ， $m \approx 2[\text{Sn}^{2+}]$ ，则

$$(2c - m)/(c + m) = 1.998$$

整理，得

$$m \approx 0.002c_{\text{sp}}$$

故

$$m \approx 2[\text{Sn}^{2+}] = 0.002c_{\text{sp}}$$

即

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0.001c_{\text{sp}}$$

又

$$[\text{Sn}^{4+}] = c_{\text{sp}} - [\text{Sn}^{2+}] \approx c_{\text{sp}}$$

$$\varphi = \varphi_1^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] = \varphi_1^{\circ} + \frac{3 \times 0.059}{2}$$

(3) 当滴定到达化学计量点后0.1%时, $V = 2.002V_0$, 则

$$(2c - m)/(c + m) = 2.002$$

整理, 得

$$m \approx 0.002c_{\text{sp}}$$

故

$$m \approx [\text{Fe}^{3+}] = 0.002c_{\text{sp}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2c_{\text{sp}} - 0.002c_{\text{sp}} = 1.998c_{\text{sp}}$$

代入能斯特方程式

$$\varphi = \varphi_2^\circ + 0.059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = \varphi_2^\circ - 3 \times 0.059$$

可以看到, 与化学计量比1:1的讨论类似, 化学计量点的电位与两电对的标准电极电位有关, 即与滴定反应常数有关, 滴定突跃的上下端点与浓度无关。

对于不对称电对的氧化还原滴定, 情况复杂些, 此处不作讨论。

3 结语

本文结合滴定反应平衡和平衡体系中的基本定量关系式, 推导了滴定分析方法中滴定曲线的反函数通式, 并基于滴定曲线的反函数简单讨论了滴定曲线的重要信息。从分析化学的角度可以看到滴定反应常数影响滴定突跃范围, 从而影响测定的灵敏度与准确度; 除了对称电对的氧化还原滴定, 浓度也影响滴定突跃范围, 从而影响测定准确度。

参 考 文 献

- [1] 孟凡昌, 杨代菱. 大学化学, 2001, 16 (2), 30.
- [2] 乔成立. 大学化学, 2017, 32 (2), 74.
- [3] 乔成立. 大学化学, 2015, 30 (3), 71.
- [4] 许宏鼎, 邹明珠, 苏星光. 大学化学, 2004, 19 (3), 57.
- [5] 邹明珠, 于桂荣, 许宏鼎. 大学化学, 1999, 14 (6), 14.
- [6] 邹明珠, 许宏鼎, 苏星光. 化学分析教程. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [7] 岳宣峰, 秦丹, 张可欣, 刘阳禾, 王梁宇, 张婷, 张延妮. 大学化学, 2023, 38 (8), 283.
- [8] 岳宣峰, 谢遵园, 王珊珊, 王紫榛, 洪鑫, 张延妮. 化学教育, 2023, 44 (24), 110.
- [9] 孙晓波, 李琳, 王秀霞, 王进平. 大学化学, 2016, 31 (5), 78.
- [10] 邵利民. 化学通报, 2016, 79 (2), 187.
- [11] 邵利民. 分析化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2020.
- [12] 邵利民, 李娜. 大学化学, 2024, 39 (11), 365.
- [13] 池泉, 王献. 化学教育, 2020, 41 (2), 21.
- [14] 张红医, 何珺瑶, 石志红. 大学化学, 2024, 39 (1), 340.
- [15] 武汉大学. 分析化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2016.