

分析化学中四种容量分析法的归纳与比较

柳玉英* 王 平 刘 青 蔺红桃

(山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 对分析化学中的四种容量分析方法进行了归纳和比较, 从滴定的可行性、终点误差的计算公式、指示剂的作用原理、突跃范围及影响因素等方面比较其异同点, 推导了各种滴定方法突跃范围的计算公式。

关键词: 容量分析; 滴定可行性; 终点误差; 突跃范围

中图分类号: O651; G64

Summarization and Comparison of the Four Volumetric Analyses in Analytical Chemistry

LIU Yu-Ying* WANG Ping LIU Qing LIN Hong-Tao

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: The four volumetric analyses were summarized and compared in the feasibility of titration, the formula of end point error, the allochroic principle of indicators, and the influencing factors for jump ranges. The computational formula for jump ranges were deduced.

Key Words: Volumetric analysis; Feasibility of titration; End point error; Jump range

容量分析是化学分析的主要内容, 包括酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定和沉淀滴定四种方法。在传统教学过程中, 对每一种滴定方法均要进行详细的讲解, 因而该部分内容占用了较多的学时。滴定分析原理是相通的, 并且有很多共性, 如果对四种方法进行准确、细致的归纳与比较, 一方面可以使学生在较少的学时内获取更多信息, 另一方面有助于学生加深理解和巩固所学内容。武汉大学编写的《分析化学》^[1]从方法原理和滴定曲线等方面对其进行了比较; 乔成立^[2]则根据滴定突跃绝对值推导了四种滴定分析法直接准确滴定的条件; 殷海青^[3]将四种滴定方法在理论上用 Lewis 酸碱电子理论加以统一, 并从应用上进行统一和类比。本文则是从滴定的可行性、终点误差、指示剂的变色原理、影响滴定突跃的因素等方面进行归纳和比较。

1 相同点

1.1 准确滴定要求反应的最小平衡常数与反应的浓度有关

四种方法均是基于溶液中两种物质的化学反应而建立起来的分析方法, 且反应的平衡常数越大, 分析测定的误差越小。本文的推导结果是: 在分析结果的相对误差一定时($\leq \pm 0.1\%$), 除了氧化还原滴定外, 对于其他类型的滴定, 其准确滴定所要求的最小反应平衡常数均与反应物浓度有关, 且浓度越大, 所要求反应的平衡常数越小。

*通讯作者, Email: lyy999999@163.com

1.1.1 酸碱滴定

1.1.1.1 强酸碱滴定

强酸和强碱反应时, 由于 H^+ 和 OH^- 反应生成的产物是稳定的 H_2O , 因而体系中基本无副反应。若用浓度为 c 的 NaOH 滴定相同浓度的 HCl , 其化学反应可表示为:

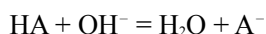


要求反应程度达 99.9% 以上, 则计量点时 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \leq 10^{-3} \times 0.5c$, 则要求的最小平衡常数为:

$$K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} \geq \frac{4 \times 10^6}{c^2} \quad (1)$$

1.1.1.2 强碱滴定弱酸

强碱和弱酸反应时, 由于弱酸不能全部给出质子, 因此中和反应不够完全, 可以将其理解为反应物 H^+ 与 A^- 发生副反应。因此, 若用浓度为 c 的 NaOH 滴定相同浓度的弱酸 HA , 其化学反应可表示为:

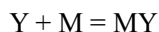


要求反应程度达 99.9% 以上, 则计量点时 $[\text{HA}] = [\text{OH}^-] \leq 10^{-3} \times 0.5c$, $[\text{A}^-] \geq 0.999 \times 0.5c$, 则要求的最小条件平衡常数为:

$$K' = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} \geq \frac{2 \times 10^6}{c} \quad (2)$$

1.1.2 络合滴定

络合反应的平衡常数为 K , 无副反应存在时, 此常数越大, 说明反应进行的程度越大, 即形成的络合物越稳定, 滴定误差越小。但由于络合体系中有可能存在各种副反应, 导致主反应的平衡常数不变, 但反应的程度减弱, 因此, 在络合滴定中, 通常用条件稳定常数 K' 来衡量反应的程度。假设用浓度为 c 的 EDTA 滴定相同浓度的金属离子 M , 其化学反应可表示为:

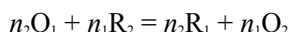


要求反应程度达 99.9% 以上, 则计量点时 $[\text{Y}'] = [\text{M}'] \leq 10^{-3} \times 0.5c$, $[\text{MY}] \geq 0.999 \times 0.5c$, 则要求的最小条件平衡常数为:

$$K' = \frac{[\text{MY}]}{[\text{Y}'][\text{M}']} \geq \frac{2 \times 10^6}{c} \quad (3)$$

1.1.3 氧化还原滴定

氧化还原反应的程度取决于两电对的电位差。在氧化还原体系中, 也可能存在副反应, 因此, 在计算电对的电极电位时要引入条件电极电位。即, 反应的程度取决于两电对的条件电极电位差。对于下列反应:



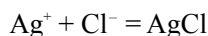
若要求反应程度达 99.9% 以上, 即平衡时 $\frac{a_{\text{R}_1}}{a_{\text{O}_1}} \geq 10^3$, $\frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{R}_2}} \geq 10^3$, 当 $n_1 = n_2 = 1$ 时, 则:

$$\lg K' = \lg \frac{a_{\text{R}_1} \times a_{\text{O}_2}}{a_{\text{O}_1} \times a_{\text{R}_2}} \geq 10^6 \quad (4)$$

即 $K' \geq 10^6$ 。

1.1.4 沉淀滴定

沉淀反应的程度取决于沉淀的溶解度。对于以下反应:



若反应物的起始浓度均为 c , 要求反应程度达 99.9% 以上, 即平衡时 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \leq 0.1\% \times 0.5c$, 则平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \geq \frac{4 \times 10^6}{c^2} \quad (5)$$

由以上推导结果可知, 若要求准确滴定, 除了氧化还原滴定外, 其他类型反应所要求的最小平衡常数均与反应物的浓度有关。无副反应的滴定(强酸碱滴定、沉淀滴定)与有副反应的滴定(强碱滴定弱酸、络合滴定)要求的最小平衡常数计算公式不完全相同。

1.2 终点误差的计算公式相似

四种滴定方法的终点误差均可用形式相似的林邦误差公式计算。对于酸碱滴定、络合滴定和氧化还原滴定, 误差公式在文献^[1,4]中均有详细推导。现将沉淀滴定分析法的终点误差公式推导如下:

设用 Ag^+ 溶液滴定等浓度的 Cl^- 溶液, 起始时溶液的体积为 V_0 , 含 Cl^- 的浓度为 c_0 , 终点时溶液的体积为 V , 则终点误差为:

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{n_{\text{Ag}} - n_{\text{Cl}}}{n_{\text{Cl}}} \times 100\% = \frac{(c \times V)_{\text{Ag}} - (c_0 \times V_0)_{\text{Cl}}}{(c_0 \times V_0)_{\text{Cl}}} \times 100\% \\ &= \frac{(c \times V)_{\text{Ag}}^{\text{ep}} - (c \times V)_{\text{Cl}}^{\text{ep}}}{(c \times V)_{\text{Cl}}^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{c_{\text{Ag}}^{\text{ep}} - c_{\text{Cl}}^{\text{ep}}}{c_{\text{Cl}}^{\text{ep}}} \times 100\% \end{aligned}$$

由于 Ag^+ 与 Cl^- 是 1 : 1 反应, 因此上式可变为:

$$E_t = \frac{[\text{Ag}]_{\text{ep}} - [\text{Cl}]_{\text{ep}}}{c_{\text{Cl}}^{\text{ep}}} \times 100\% \quad (6)$$

令 $\Delta p\text{Cl} = p\text{Cl}_{\text{ep}} - p\text{Cl}_{\text{sp}}$, 则:

$$\begin{aligned} \Delta p\text{Cl} &= -\lg \frac{[\text{Cl}]_{\text{ep}}}{[\text{Cl}]_{\text{sp}}} \\ [\text{Cl}]_{\text{ep}} &= [\text{Cl}]_{\text{sp}} \times 10^{-\Delta p\text{Cl}} \end{aligned} \quad (7)$$

计量点时, $[\text{Ag}]_{\text{sp}} = [\text{Cl}]_{\text{sp}} = \sqrt{K_{\text{sp}}}$, 将其带入式(7), 得:

$$[\text{Cl}]_{\text{ep}} = \sqrt{K_{\text{sp}}} \times 10^{-\Delta p\text{Cl}} \quad (8)$$

终点时, $[\text{Ag}]_{\text{ep}} = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}]_{\text{ep}}}$, 即:

$$[\text{Ag}]_{\text{ep}} = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}]_{\text{ep}}} = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}]_{\text{sp}} \times 10^{-\Delta p\text{Cl}}} = \sqrt{K_{\text{sp}}} \times 10^{\Delta p\text{Cl}} \quad (9)$$

将式(8)、式(9)代入式(6), 得:

$$E_t = \frac{\sqrt{K_{\text{sp}}} \times (10^{\Delta p\text{Cl}} - 10^{-\Delta p\text{Cl}})}{c_{\text{Cl}}^{\text{ep}}} \times 100\% \quad (10)$$

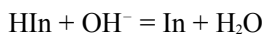
此式与其他三种方法的终点误差公式类似。

1.3 指示剂的变色原理类似

四种滴定分析均是通过计量点附近指示剂颜色的变化确定终点。在终点之前, 指示剂以某种型体 $\text{In}(\text{A})$ 存在, 终点时该种型体与滴定剂反应, 生成另外一种颜色不同的型体 $\text{In}(\text{B})$, 在理论变色点时, 溶液呈现的是 $\text{In}(\text{A})$ 与 $\text{In}(\text{B})$ 的混合色, 从而发生颜色的变化。

1.3.1 酸碱滴定

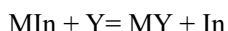
用碱滴定酸时, 终点前指示剂以 HIn 的形式存在, 终点时发生的反应为:



理论变色点时, 溶液呈现的是 HIn 与 In (省略电荷) 的混合色。

1.3.2 络合滴定

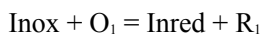
用EDTA滴定金属离子M时, 终点前指示剂以MIn的形式存在, 终点时发生的反应为:



理论变色点时溶液呈现的是MIn与In(如果MY有颜色, 则应该是In + MY)的混合色。

1.3.3 氧化还原滴定

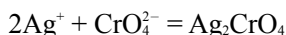
用氧化剂 O_1 滴定还原剂 R_2 时, 终点前指示剂以Inox的形式存在, 终点时发生的反应为:



理论变色点时溶液呈现的是Inox与Inred(忽略 R_1 的颜色)的混合色。

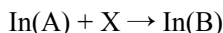
1.3.4 沉淀滴定

用 Ag^+ 滴定 Cl^- 时, 终点前指示剂以 CrO_4^{2-} 的形式存在, 终点时发生的反应为:



溶液由 CrO_4^{2-} 的颜色变为 Ag_2CrO_4 的颜色。理论变色点时, 溶液呈现的是 Ag_2CrO_4 与 CrO_4^{2-} 的混合色(忽略 AgCl 的颜色)。

因此, 四种滴定中的指示剂在终点前、后的状态及颜色可以统一表示如下: 终点前的指示剂以In(A)的状态存在, 溶液呈现In(A)的颜色, 终点时与滴定剂X反应, 生成In(B)。



理论变色点时, 溶液呈现In(A)与In(B)的混合色。

2 不同点

2.1 影响滴定突跃的因素不同

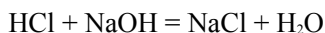
对于酸碱滴定、络合滴定和沉淀滴定, 影响突跃范围的因素有两个, 一个是反应物的浓度, 另一个是反应的程度, 即反应的平衡常数; 而对于氧化还原滴定, 影响突跃范围的因素只有一个, 即两电对的电位差, 或反应的平衡常数。

根据滴定突跃的定义(计量点前0.1%至计量点后0.1%范围内pX的变化), 我们可分别推导各种滴定的突跃范围。

2.1.1 酸碱滴定

2.1.1.1 强酸碱的滴定

用浓度为 c 的NaOH溶液滴定同浓度的HCl, 反应为:



反应的平衡常数为:

$$K_t = \frac{1}{K_w}$$

计量点前0.1%, 溶液的体积近似为起始时的2倍, NaOH加入量不足, 则HCl剩余的浓度为 $0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此浓度即为溶液中 H^+ 的浓度。此时, 溶液的pH为:

$$\text{pH}_{\text{前}} = -\lg[\text{H}^+] = 3.3 - \lg c$$

计量点后0.1%, NaOH溶液过量, 则剩余的NaOH溶液的浓度为 $0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液的 H^+ 浓度计算公式为:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{5 \times 10^{-4} \times c} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}_{\text{后}} = -\lg K_w - 3.3 + \lg c$$

突跃范围为:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{后}} - \text{pH}_{\text{前}} = -\lg K_w - 3.3 + \lg c - (3.3 - \lg c) = \lg \frac{1}{K_w} - 6.6 + 2\lg c$$

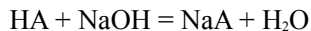
即,

$$\Delta \text{pH} = \lg K_t - 6.6 + 2\lg c \quad (11)$$

由此可知, 反应物的浓度越大, 反应的平衡常数 K_t 越大, 突跃范围越大。

2.1.1.2 强碱滴定弱酸

用浓度为 c 的NaOH溶液滴定同浓度的HA (其离解常数为 K_a)溶液, 反应为:



如前所述, 反应的平衡常数为:

$$K_t = \frac{K_a}{K_w}$$

计量点前0.1%, HA剩余的浓度为 $0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生成 A^- 的浓度为 $0.5 \times c \times 99.9\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.5 \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时的溶液为缓冲溶液, H^+ 浓度计算公式为:

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \times \frac{5 \times 10^{-4} \times c}{0.5 \times c} = 10^{-3} \times K_a$$

$$\text{pH}_{\text{前}} = 3 - \lg K_a$$

计量点后0.1%, NaOH溶液过量, 则剩余的NaOH溶液的浓度为 $0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不考虑NaA的水解, 此时溶液的 H^+ 浓度计算公式为:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{5 \times 10^{-4} \times c} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}_{\text{后}} = -\lg K_w - 3.3 + \lg c$$

突跃范围为:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{后}} - \text{pH}_{\text{前}} = -\lg K_w - 3.30 + \lg c - (3 - \lg K_a) = \lg \frac{K_a}{K_w} - 6.3 + \lg c$$

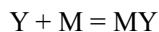
即,

$$\Delta \text{pH} = \lg K_t - 6.3 + \lg c \quad (12)$$

由式(12)可以看出, 弱酸碱的滴定与强酸碱不完全相同, 但突跃范围也是随着反应物浓度的增大以及反应平衡常数 K_t 的增大而增大。

2.1.2 络合滴定

用浓度为 c 的EDTA溶液滴定同浓度的金属离子M, 反应为:



反应的条件平衡常数为 K' 。

计量点前0.1%时, EDTA加入量不足, 则剩余M的浓度为 $[\text{M}] = 0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 考虑到副反应的影响, 游离的M的浓度为:

$$[\text{M}] = \frac{5 \times 10^{-4} \times c}{\alpha_M} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pM}_{\text{前}} = 3.3 + \lg \alpha_M - \lg c$$

计量点后0.1%时, EDTA过量的值为 $[\text{Y}] = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由条件稳定常数的定义式 $K' = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]}$ 得:

$$[\text{M}] = \frac{[\text{MY}]}{K' \times [\text{Y}]} \approx \frac{0.5 \times c}{K' \times 5 \times 10^{-4} \times c} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{10^3}{K'} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[M] = \frac{[M']}{\alpha_M} = \frac{10^3}{K' \times \alpha_M} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pM}_{\text{后}} = \lg K' + \lg \alpha_M - 3.0$$

突跃范围为:

$$\Delta \text{pM} = \text{pM}_{\text{后}} - \text{pM}_{\text{前}} = \lg K' + \lg \alpha_M - 3.0 - (3.3 + \lg \alpha_M - \lg c)$$

即,

$$\Delta \text{pM} = \lg K' + \lg c - 6.3 \quad (13)$$

由此看得出, 反应的程度越大(K' 越大), 金属离子浓度越大, 突跃范围越大。

2.1.3 沉淀滴定

用浓度为 c 的 Ag^+ 溶液滴定同浓度的 Cl^- 溶液。

计量点前0.1%时, Ag^+ 加入量不足, 过量的 Cl^- 浓度为:

$$[\text{Cl}] = 0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCl}_{\text{前}} = 3.30 - \lg c$$

计量点后0.1%时, Ag^+ 过量的浓度为 $[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时,

$$[\text{Cl}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{5 \times 10^{-4} \times c} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pCl}_{\text{后}} = \text{p}K_{\text{sp}} - 3.30 + \lg c$$

突跃范围为:

$$\Delta \text{pCl} = \text{pCl}_{\text{后}} - \text{pCl}_{\text{前}} = \text{p}K_{\text{sp}} - 3.3 + \lg c - (3.3 - \lg c) = \text{p}K_{\text{sp}} + 2\lg c - 6.6$$

即,

$$\Delta \text{pCl} = \lg K + 2\lg c - 6.6 \quad (14)$$

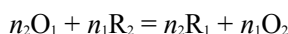
由式(14)可以看出, 沉淀反应的平衡常数越大(即溶度积常数越小), 反应物的浓度越大, 突跃范围越大。

2.1.4 氧化还原滴定

对于氧化还原滴定法, 通常是计算滴定过程中电极电位的变化, 如果按照与上述三种滴定法类似的方法也可以计算滴定过程中被测物浓度的变化。现分别推导如下。

2.1.4.1 计算滴定过程中电极电位的变化

用浓度为 c 的氧化剂 O_1 滴定同浓度的还原剂 R_2 , 反应为:



计量点前0.1%, 用被滴定的物质计算溶液的电极电位较为方便, 此时,

$$\frac{[\text{O}_2]}{[\text{R}_2]} = \frac{99.9}{0.1} \approx 10^3$$

$$E_{\text{前}} = E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{0'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{[\text{O}_2]}{[\text{R}_2]} = E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{0'} + \frac{3 \times 0.059}{n_2}$$

计量点后0.1%, 用滴定剂计算溶液的电极电位。此时,

$$\frac{[\text{O}_1]}{[\text{R}_1]} = \frac{0.1}{99.9} \approx 10^{-3}$$

$$E_{\text{后}} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{0'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{[\text{O}_1]}{[\text{R}_1]} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{0'} + \frac{3 \times 0.059}{n_1}$$

突跃范围为:

$$\Delta E = E_{\text{后}} - E_{\text{前}} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{0'} - \frac{3 \times 0.059}{n_1} - (E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{0'} + \frac{3 \times 0.059}{n_2})$$

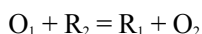
即,

$$\Delta E = (E_{O_1/R_1}^{0'} - E_{O_2/R_2}^{0'}) - \frac{3 \times 0.059 \times (n_1 + n_2)}{n_1 \times n_2} \quad (15)$$

由式(15)可看出, 对于氧化还原滴定, 突跃范围的大小和参加反应两电对的条件电极电位的差有关, 其差值越大, 突跃范围越大, 而反应的平衡常数的对数与电位差成正比^[1], 所以, 突跃和反应的平衡常数有关。

2.1.4.2 计算滴定过程中被测物浓度的变化

氧化还原滴定除了传统的计算滴定过程中电极电位值, 也可以计算滴定过程中被测物浓度的变化, 与其他的滴定方法类似, 求其pX值。为了简化推导过程, 以简单的氧化还原反应($n_1 = n_2 = 1$)为例。



计量点前0.1%, 剩余 R_2 的浓度为: $[R_2] = 0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时,

$$\text{pR}_{\text{前}} = 3.3 - \lg c$$

计量点后0.1%, 过量 O_1 的浓度为 $[O_1] = 0.5 \times c \times 0.1\% \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-4} \times c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生成的 R_1 和 O_2 的浓度均为 $0.5c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由反应的平衡常数 $K = \frac{[R_1][O_2]}{[O_1][R_2]}$, 得:

$$[R_2] = \frac{[R_1][O_2]}{K \times [O_1]} = \frac{(0.5 \times c)^2}{5 \times 10^{-4} \times c \times K} = \frac{500 \times c}{K}$$

$$\text{pR}_{\text{后}} = \lg K - 2.7 - \lg c$$

突跃范围为:

$$\Delta \text{pR} = \text{pR}_{\text{后}} - \text{pR}_{\text{前}} = \lg K - 2.7 - \lg c - (3.30 - \lg c) = \lg K - 6.0 \quad (16)$$

该结果与计算滴定过程中电极电位的变化是一致的, 即滴定的突跃范围与浓度无关, 只与反应的平衡常数有关。

综上所述, 四种滴定方法的突跃范围都和反应的程度有关, 反应程度越大, 突跃范围越大。其次, 酸碱滴定、络合滴定、沉淀滴定的突跃范围还和反应物的浓度有关, 浓度越大, 突跃范围越大。而氧化还原滴定的突跃范围则和浓度无关。

2.2 突跃范围的大小不同

文献^[1]中比较了四种方法的突跃范围, 其结论是: 当浓度和平衡常数相同时, 氧化还原滴定的突跃范围最大, 络合滴定次之, 酸碱滴定和沉淀滴定最小。但文中未详细解释其原因, 也没有对其进行详细计算。根据本文2.1推导的结果, 可以对每一种滴定方法的突跃范围进行计算。

设滴定剂和被测物的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 各类反应的平衡常数均为 10^{14} (强酸碱反应的平衡常数数值), 则各反应的突跃范围如下:

酸碱滴定的突跃范围为:

$$\Delta \text{pH} = \lg K_t - 6.6 + 2 \lg c = 14 - 6.6 - 2 = 5.4$$

络合滴定的突跃范围为:

$$\Delta \text{pM} = \lg K' + \lg c - 6.3 = 14 - 1 - 6.3 = 6.7$$

氧化还原滴定的突跃范围为:

$$\Delta \text{pR} = \lg K - 6.0 = 14 - 6.0 = 8.0$$

在沉淀滴定中, 当反应的平衡常数为 10^{14} 时, 其 $K_{\text{sp}} = 10^{-14}$, 突跃范围为:

$$\Delta \text{pCl} = \text{p}K_{\text{sp}} + 2 \lg c - 6.6 = 14 - 2 - 6.6 = 5.4$$

由以上计算结果可知, 在浓度和反应平衡常数相同的情况下, 氧化还原滴定的突跃范围最大, 络合滴定次之, 酸碱滴定和沉淀滴定最小。

3 结 论

综上所述,四种容量分析法在滴定的可行性、终点误差计算公式以及指示剂的作用原理等方面有许多共性;而在影响突跃范围的因素和突跃范围大小等方面各种方法不完全一致。在分析化学的混合式教学过程中,引导学生对四种方法进行归纳和比较,有助于体现学生在教学过程中的主体作用,有助于在某些知识点实现课堂的翻转,更有助于提高课堂效率,使学生能够系统地掌握所学知识。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 乔成立. 大学化学, **2015**, 30 (3), 71.
- [3] 殷海青. 青海科技, **2004**, No. 4, 28.
- [4] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2011.