

用四大滴定分析的林邦滴定曲线方程推导其终点误差公式

乔成立*

(齐齐哈尔大学应用技术学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 用“四大滴定”分析的林邦方程推导其终点误差公式, 用林邦的副反应思想统一“四大滴定”分析, 为创新终点误差理论做一点尝试。

关键词: 四大滴定; 林邦方程; 终点误差

中图分类号: G64; O6

Obtaining the End Point Error Formula with Ringbom Equations of Volumetric Titration Analyses

QIAO Cheng-Li*

(School of Applied Technology, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang Province, P. R. China)

Abstract: This article focuses on deriving the end point error formula from the Ringbom equations for volumetric titration analyses. The author tries to unify the four titration analyses using the side reaction effect.

Key Words: Volumetric titration; Ringbom equation; End point error

林邦滴定曲线方程是描述滴定体系中被测物质浓度变化的, 在滴定分析中有着突出的重要地位。用其不但可以求得滴定过程中被测离子的浓度^[1-7], 解决准确滴定的问题^[8], 还可以推导终点误差公式。

1 配位滴定的终点误差公式

由文献^[1-3]可知, 当M及Y都发生副反应时, 林邦滴定曲线方程为:

$$K_t'[M]^2 + (c_M K_t'(a-1) + 1)[M] - c_M = 0$$

由文献^[1]可知, 一般情况下, $|c_M K_t'(a-1)| \gg 1$, 所以终点时的林邦滴定曲线方程变为:

$$K_t'[M]_{ep}^2 + c_M^{ep} K_t'(a-1)[M]_{ep} - c_M^{ep} = 0$$

解得:

$$a-1 = \frac{c_M^{ep} - K_t'[M]_{ep}^2}{c_M^{ep} K_t'[M]_{ep}}$$

将其分子分母同除 $K_t'[M]_{ep}$ 得, $a-1 = \frac{c_M^{ep}/K_t'[M]_{ep} - [M]_{ep}}{c_M^{ep}}$ 。因为 $K_t' = \frac{[MY]_{ep}}{[M]_{ep}[Y]_{ep}}$, 且 $[MY]_{ep} \approx c_M^{ep}$, 所

以 $[Y]_{ep} = \frac{[MY]_{ep}}{K_t'[M]_{ep}} = \frac{c_M^{ep}}{K_t'[M]_{ep}}$ 。所以:

*通讯作者, Email: qiaoc111@126.com

$$TE\% = (a - 1) \times 100\% = \frac{c_M^{\text{ep}}/K_t'[M]_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{[Y]_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{ep}}} \times 100\%$$

由此可见, 只要由林邦滴定曲线方程解出 $a - 1$, 然后乘以 100% 就得终点误差公式。

通过分析配位滴定终点时的平衡情况, 以及由配位反应的平衡知识可得:

$$TE\% = \frac{[Y]_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{c_M^{\text{ep}}/K_t'[M]_{\text{ep}} - [M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{ep}}} \times 100\% = \left(\frac{1}{K_t'[M]_{\text{ep}}} - \frac{[M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{ep}}} \right) \times 100\%$$

又因为 $c_M^{\text{sp}} \approx c_M^{\text{ep}}$, 所以终点误差公式为:

$$TE\% = \left(\frac{1}{K_t'[M]_{\text{ep}}} - \frac{[M]_{\text{ep}}}{c_M^{\text{sp}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

例 1 在 $\text{pH} = 10.0$ 的氨性溶液中, 以 EBT 为指示剂, 用 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Y 滴定同浓度的 Mg^{2+} 溶液, 计算 $TE\%$ 。已知: $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$, $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.0$, 在 $\text{pH} = 10.0$ 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$, $\lg \alpha_{\text{In(H)}} = 1.6$ 。

解: 因为 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$, $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$, 故 $\lg K_t' = \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 8.2$ 。因为 $\lg K_{\text{MgIn}} = 7.0$, $\lg \alpha_{\text{In(H)}} = 1.6$, 故 $\text{pMg}'_{\text{ep}} = \lg K'_{\text{MgIn}} = \lg K_{\text{MgIn}} - \lg \alpha_{\text{In(H)}} = 5.4$ 。故:

$$TE\% = \left(\frac{1}{K_t'[M]_{\text{ep}}} - \frac{[Mg']_{\text{ep}}}{c_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{sp}}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1}{10^{8.2-5.4}} - \frac{10^{-5.4}}{10^{-2}} \right) \times 100\% = 0.1\%$$

该计算结果与文献^[1]相同。

2 沉淀滴定的终点误差公式

以浓度为 c_M^0 的阳离子 M 滴定体积为 V_L 的同浓度阴离子 L 溶液。由文献^[2,4]可知, 终点时的林邦滴定曲线方程为:

$$K_t'[L]_{\text{ep}}^2 + c_L^{\text{ep}} K_t'(a - 1)[L]_{\text{ep}} - 1 = 0$$

解得:

$$a - 1 = \frac{1 - K_t'[L]_{\text{ep}}^2}{c_L^{\text{ep}} K_t'[L]_{\text{ep}}}$$

将其分子分母同除 $K_t'[L]_{\text{ep}}$ 得, $a - 1 = \frac{1/K_t'[L]_{\text{ep}} - [L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}}$ 。因为 $K_t' = \frac{1}{[M]_{\text{ep}}[L]_{\text{ep}}}$, 所以

$[M]_{\text{ep}} = \frac{1}{K_t'[L]_{\text{ep}}}$ 。所以:

$$TE\% = (a - 1) \times 100\% = \frac{1/K_t'[L]_{\text{ep}} - [L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{[M]_{\text{ep}} - [L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}} \times 100\%$$

由此可见, 只要由林邦滴定曲线方程解出 $a - 1$, 然后乘以 100% 就得终点误差公式。

通过分析沉淀滴定终点时的平衡情况, 以及由沉淀反应的平衡知识可得:

$$TE\% = \frac{[M]_{\text{ep}} - [L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{1/K_t'[L]_{\text{ep}} - [L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}} \times 100\% = \left(\frac{1}{c_L^{\text{ep}} K_t'[L]_{\text{ep}}} - \frac{[L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{ep}}} \right) \times 100\%$$

又因为 $c_L^{\text{sp}} \approx c_L^{\text{ep}}$, $K_t' = \frac{1}{K_{\text{sp}}(\text{ML})}$, 所以终点误差公式为:

$$TE\% \approx \left(\frac{K_{\text{sp}}(\text{ML})}{c_L^{\text{sp}}[L]_{\text{ep}}} - \frac{[L]_{\text{ep}}}{c_L^{\text{sp}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

例 2 以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 滴定同浓度的 Cl^- , 以 K_2CrO_4 为指示剂, 计算 $TE\%$ 。已知:

$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{ep}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11.30$, $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 9.50$ 。

解：因为终点时， $[\text{Ag}^+]_{\text{ep}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{ep}}}} = \sqrt{\frac{10^{-11.30}}{5 \times 10^{-3}}} = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以：

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ep}} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]_{\text{ep}}} = \frac{10^{-9.50}}{10^{-4.5}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

且 $c_{\text{Cl}^-}^{\text{sp}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以：

$$TE\% = \left(\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}^{\text{sp}} [\text{Cl}^-]_{\text{ep}}} - \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{ep}}}{c_{\text{Cl}^-}^{\text{sp}}} \right) \times 100\% = \left(\frac{10^{-9.50}}{10^{-1.301-5}} - \frac{10^{-5}}{10^{-1.301}} \right) \times 100\% = 0.04\%$$

因为化学计量点时， $[\text{Ag}^+]_{\text{ep}} = [\text{Cl}^-]_{\text{ep}} = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，如果用林邦终点误差公式计算，则 $\Delta \text{pCl}_{\text{ep}} = \text{pCl}_{\text{ep}} - \text{pCl}_{\text{sp}} = 0.25$ ，由文献^[2]可知，终点误差为：

$$TE\% = \frac{\sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})(10^{\Delta \text{pCl}} - 10^{-\Delta \text{pCl}})}}{c_{\text{Cl}^-}^{\text{sp}}} \times 100\% = \frac{\sqrt{10^{-9.50}(10^{0.25} - 10^{-0.25})}}{0.05} \times 100\% = 0.04\%$$

两种方法计算结果相同。

3 一元弱酸滴定的终点误差公式

由文献^[1,5]可知，终点时，一元弱酸滴定的林邦滴定曲线方程为：

$$K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}^2 + c_{\text{HA}}^{\text{ep}} K_t'(a-1)[\text{H}^+]_{\text{ep}} - 1 = 0$$

解得：

$$a-1 = \frac{1 - K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}^2}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}} K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}}$$

将其分子分母同除 $K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}$ 得， $a-1 = \frac{1/K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}}$ 。因为 $K_t' = \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{ep}}[\text{OH}^-]_{\text{ep}}}$ ，所以

$[\text{OH}^-]_{\text{ep}} = \frac{1}{[\text{H}^+]_{\text{ep}} K_t'}$ 。所以：

$$TE\% = (a-1) \times 100\% = \frac{1/K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \times 100\%$$

由此可见，只要由林邦滴定曲线方程解出 $a-1$ ，然后乘以 100% 就得到终点误差公式。

通过分析一元弱酸滴定终点时的平衡情况，以及由酸碱反应的平衡知识可得：

$$TE\% = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{1/K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}} - [\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \times 100\% = \left(\frac{1}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}} K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{ep}}} \right) \times 100\%$$

又因为 $[\text{H}^+]_{\text{ep}} = \alpha_{\text{H}(\text{HA})}[\text{H}^+]_{\text{sp}}$ ， $K_t' = \frac{K_t}{\alpha_{\text{H}(\text{HA})}}$ ， $c_{\text{HA}}^{\text{sp}} \approx c_{\text{HA}}^{\text{ep}}$ ，所以：

$$TE\% = (a-1) \times 100\% = \left(\frac{1}{c_{\text{HA}}^{\text{sp}} K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}} - \frac{\alpha_{\text{H}(\text{HA})}[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{sp}}} \right) \times 100\%$$

由文献^[1]可知， $\alpha_{\text{H}(\text{HA})} = \frac{K_a}{1 + [\text{A}^-]/K_a}$ 。化学计量点时， $[\text{A}^-] \approx c_{\text{HA}}^{\text{sp}}$ ，故 $\alpha_{\text{H}(\text{HA})} = \frac{K_a + c_{\text{HA}}^{\text{sp}}}{K_a}$ 。所以终点误差公式为：

$$TE\% = \left(\frac{1}{c_{\text{HA}}^{\text{sp}} K_t'[\text{H}^+]_{\text{ep}}} - \frac{(K_a + c_{\text{HA}}^{\text{sp}})[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{c_{\text{HA}}^{\text{sp}} K_a} \right) \times 100\% \quad (3)$$

当 $c_{\text{HA}}^{\text{sp}} \gg K_a$ 时，终点误差公式为：

$$TE\% = \left(\frac{1}{c_{\text{HA}}^{\text{sp}} K_t [\text{H}^+]_{\text{ep}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{K_a} \right) \times 100\%$$

例3 0.10 mol·L⁻¹ NaOH 滴定同浓度的 HAc 溶液，以酚酞为指示剂，计算 $TE\%$ 。已知： $pK_a = 4.76$ ， $pH_{\text{ep}} = \lg K_{\text{HIn}} = 9.1$ 。

解：因为 $pH_{\text{sp}} = 8.73$ ， $pH_{\text{ep}} = \lg K_{\text{HIn}} = 9.1$ ，所以终点在化学计量点后且离化学计量点较远， $\alpha_{\text{H(HA)}} = 1$ 。又因为 $c_{\text{HA}}^{\text{sp}} \gg K_a$ ， $K_t = 10^{14}$ ，所以终点误差为：

$$TE\% = \left(\frac{1}{c_{\text{HAc}}^{\text{sp}} K_t [\text{H}^+]_{\text{ep}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{ep}}}{K_a} \right) \times 100\% = 0.02\%$$

该计算结果与文献^[1]相同。

4 氧化还原滴定

由文献^[6]可知，当 $b_1 = b_2 = 1$ 时，氧化还原滴定的林邦滴定曲线方程为：

$$K_t' [\text{e}']^2 + (c_{\text{R}_2} K_t' (a - 1) + 1) [\text{e}'] - c_{\text{R}_2} = 0$$

因为氧化还原反应进行得比较彻底，所以 $|c_{\text{R}_2} K_t' (a - 1)| \gg 1$ ，所以终点时的林邦滴定曲线方程变为：

$$K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}^2 + c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} K_t' (a - 1) [\text{e}']_{\text{ep}} - c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} = 0$$

解得：

$$a - 1 = \frac{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} - K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}^2}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}}$$

将其分子分母同除 $K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}$ 得： $a - 1 = \frac{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} / K_t' [\text{e}']_{\text{ep}} - [\text{e}']_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}}$ 。因为 $[\text{O}_1]_{\text{ep}} = \frac{[\text{R}_1]_{\text{ep}}}{K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}}$ ，而且

$[\text{R}_1]_{\text{ep}} = [\text{O}_2]_{\text{ep}} \approx c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}$ ，所以 $[\text{O}_1]_{\text{ep}} = \frac{[\text{R}_1]_{\text{ep}}}{K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}} \approx \frac{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}}{K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}}$ 。由文献^[6,7]可知， $[\text{R}_2]_{\text{ep}} \approx [\text{e}']_{\text{ep}}$ ，所以：

$$TE\% = (a - 1) \times 100\% = \frac{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} / K_t' [\text{e}']_{\text{ep}} - [\text{e}']_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}} \times 100\% \approx \frac{[\text{O}_1]_{\text{ep}} - [\text{R}_2]_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}} \times 100\%$$

由此可见，只要由林邦滴定曲线方程中解出 $a - 1$ ，然后乘以 100% 就得终点误差公式。

通过分析氧化还原滴定终点时的平衡情况，以及由氧化还原反应的平衡知识可得：

$$TE\% = \frac{[\text{O}_1]_{\text{ep}} - [\text{R}_2]_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}} \times 100\% = \frac{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}} / K_t' [\text{e}']_{\text{ep}} - [\text{e}']_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}} \times 100\% = \left(\frac{1}{K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}} - \frac{[\text{e}']_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}} \right) \times 100\%$$

又因为 $c_{\text{R}_2}^{\text{sp}} \approx c_{\text{R}_2}^{\text{ep}}$ ，所以终点误差公式为：

$$TE\% = \left(\frac{1}{K_t' [\text{e}']_{\text{ep}}} - \frac{[\text{e}']_{\text{ep}}}{c_{\text{R}_2}^{\text{sp}}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

例4 在 1 mol·L⁻¹ 硫酸介质中，以 0.10 mol·L⁻¹ 的 Ce^{4+} 滴定同浓度的 Fe^{2+} 溶液，用二苯胺磺酸钠 ($E_{\text{In}}^{\ominus'} = 0.84 \text{ V}$) 为指示剂，计算 $TE\%$ 。已知： $E_1^{\ominus'} = 1.44 \text{ V}$ ， $E_2^{\ominus'} = 0.68 \text{ V}$ 。

解：由文献^[6]可知，当 $b_1 = b_2 = 1$ 时， $b = 1$ ， $\alpha_e \approx c_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{sp}} 10^{E_2^{\ominus'}/0.059}$ ，所以：

$$[\text{e}']_{\text{ep}} = \alpha_e [\text{e}]_{\text{ep}} = c_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{sp}} 10^{E_2^{\ominus'}/0.059} \times 10^{-E_{\text{In}}^{\ominus'}/0.059} = 0.05 \times 10^{(0.68 - 0.84)/0.059} = 10^{-4.01}$$

由文献^[6]可知, 当 $b_1 = b_2 = 1$ 时, $b = 1$, $K'_t = \frac{K_t}{\alpha_c}$, $[e']_{ep} = \alpha_c[e]_{ep}$, 且 $K_t = 10^{E_1^{\ominus'}/0.059}$, 所以:

$$TE\% = \left(\frac{1}{K'_t[e']_{ep}} - \frac{[e']_{ep}}{c_{Fe^{2+}}^{sp}} \right) \times 100\% = -0.19\%$$

该计算结果与文献^[1]相同。

5 结 论

本文由“四大滴定”分析的林邦滴定曲线方程推导出“四大滴定”分析终点误差公式的统一表达式为: $TE\% = (a - 1) \times 100\%$ 。为用林邦的副反应思想统一“四大滴定”分析, 创新终点误差理论, 做了一点尝试。

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] 孟凡昌, 蒋 勉. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1997.
- [3] 乔成立, 李文新. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学, **2013**, 29 (5), 20.
- [4] 乔成立, 李文新. 高师理科学刊, **2014**, 34 (2), 58.
- [5] 乔成立. 大学化学, **2015**, 30 (2), 64.
- [6] 乔成立. 化学教育, **2016**, 37 (4), 81.
- [7] 乔成立, 李文新. 化工时刊, **2015**, 29 (2), 5.
- [8] 乔成立. 大学化学, **2015**, 30 (3), 71.