

氧化还原滴定方法理论新说

岳宣峰^{1,*}, 秦丹¹, 张可欣¹, 刘阳禾¹, 王梁宇¹, 张婷¹, 张延妮^{2,*}

¹ 陕西师范大学化学化工学院, 陕西省生命分析化学重点实验室, 西安 710062

² 陕西师范大学药用资源与天然药物化学教育部重点实验室, 西安 710062

New Theory for Principle of Redox Titration

Xuanfeng Yue^{1,*}, Dan Qin¹, Kexin Zhang¹, Yanghe Liu¹, Liangyu Wang¹, Ting Zhang¹, Yanni Zhang^{2,*}

¹ Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China.

² Key Laboratory of the Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China.

*通讯作者, Email: xfyue@snnu.edu.cn (岳宣峰); ynzhang@snnu.edu.cn (张延妮)

符号定义表

符号	名称	含义
$(a_{e^-})_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}$	半反应中水合电子的活度	对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$
$c_{e^-}(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)$	半反应中水合电子浓度	对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$
$c_{e^-}^{\theta'}(\frac{n_2}{2}\text{H}_2/n_2\text{H}^+)$	标准氢电对中水合电子的浓度	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $n_2\text{H}^+ + n_2e^- \rightleftharpoons \frac{n_2}{2}\text{H}_2$, 尚不能获得该数值
${}^aE_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^\theta$	标况下半反应的绝对(还原)还原电势	对应的半反应为 $\text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2^q$, 热力学常数, 但尚不可知
${}^aE_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^{\theta'}$	标况下半反应的绝对条件(还原)电势	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $\text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2^q$, 非热力学常数, 也尚不可知
$E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^\theta$	标况下半反应的(氢标还原)电势, 常简称电势	对应的半反应为 $\text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2^q$, 在手册中常可查到这些数据, 热力学常数
$E_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}^\theta$	标况下半反应的(氢标)氧化电势	对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$, $E_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}^\theta = -E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^\theta$, 热力学常数
$E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^{\theta'}$	条件(氢标还原)电势, 简称条件电势, 非热力学常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $\text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2^q$, 手册中可查到部分数据
$E_{\text{Ox}(\text{In})/\text{Red}(\text{In})}^{\theta'}$	指示剂的条件(氢标还原)电势, 非热力学常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的反应是 $\text{Ox}(\text{In}) + \text{Le}^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{In})$, 手册中可查到部分数据
e_{aq}^-	水合电子	电子在水溶液中的存在形式
f	滴定分数	$f = v/v_0$
${}^aK_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}^{\theta'}$	标况下半反应的绝对条件平衡常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$, 非热力学常数, 也尚不可知
$K_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}^{\theta'}$	标况下半反应的(相对)条件平衡常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$, 非热力学常数, 手册中可查到部分数据
$K_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^{\theta'}$	标况下半反应的(相对)条件平衡常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的半反应为 $\text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2^q$, 非热力学常数, 手册中可查到部分数据, $K_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}^{\theta'} = 1/K_{(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}^{\theta'}$
$K_{(\text{HAc})}^\theta$	标况下醋酸的解离常数	$K_{(\text{HAc})}^\theta = \frac{a_{(\text{H}^+)}a_{(\text{Ac}^-)}}{a_{(\text{HAc})}}$, 热力学常数, 一般化学手册中可以查到
$K_{\text{r}}^{\theta'}$	标况下总反应的条件平衡常数	考虑离子强度和副反应的影响, 对应的反应是总反应 $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 \rightleftharpoons a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$, 非热力学常数, 部分在手册中可查
pe	水合电子浓度的负对数	$pe = -\lg[e_{aq}^-]$
pR_{e^-}	相对水合电子浓度的负对数	$pR_{e^-} = -\lg[R_{e^-}]$
$R_{e^-}(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)$	相对电子浓度	$R_{e^-}(\text{Red}_2/\text{Ox}_2) = \frac{c_{e^-}(\text{Red}_2/\text{Ox}_2)}{c_{e^-}^{\theta'}(\frac{n_2}{2}\text{H}_2/n_2\text{H}^+)}$, 对应的半反应为 $\text{Red}_2^q \rightleftharpoons \text{Ox}_2^{q+n_2} + n_2e^-$