

沉淀滴定终点误差的计算公式及应用 ——以莫尔法为例

苏铁军^{1,2,*}

¹荆州学院健康医学院, 湖北 荆州 434020

²教育部分析化学课程虚拟教研室, 长沙 410082

摘要: 终点误差是分析化学中的重要教学内容。基于沉淀溶解平衡理论和终点误差定义, 推导出了计算莫尔法终点误差的一般公式。介绍了该公式在直接计算终点误差、确定滴定突跃范围及确定指示剂的最低需要量等方面的应用, 所得计算结果均与文献值相符。该公式的构建进一步完善了计算终点误差的新方法体系, 将有力推动分析化学一流课程的建设。

关键词: 沉淀滴定; 终点误差; 滴定突跃; 指示剂

中图分类号: G64; O6

The Construction and Application of the Calculation Formula for Endpoint Error in Precipitation Titration: A Case Study of the Mohr Method

Tiejun Su^{1,2,*}

¹ College of Medicine and Health Science, Jingzhou University, Jingzhou 434020, Hubei Province, China.

² Virtual Teaching and Research Section of Analytical Chemistry Course, Ministry of Education, Changsha 410082, China.

Abstract: Endpoint error is an important topic in analytical chemistry education. Based on the theory of precipitation-dissolution equilibrium and the definition of endpoint error, a general formula for calculating the endpoint error in the Mohr method has been derived. The application of this formula in directly calculating the endpoint error, determining the titration jump range, and determining the minimum required amount of indicator is introduced, and the calculated results are consistent with the literature values. The construction of this formula further improves the new methodological system for calculating endpoint errors, which will effectively promote the development of first-class courses in analytical chemistry.

Key Words: Precipitation titration; Endpoint error; Titration jump; Indicator

滴定分析的终点误差是指由于滴定终点与化学计量点不一致而导致的测量误差, 其值的大小直接反映了滴定方法准确性的高低。因此, 终点误差的计算方法是研究和学习滴定分析的重要内容。自配位滴定的林邦终点误差公式提出以来^[1], 许多学者相继在酸碱滴定^[2]、氧化还原滴定^[3]和沉淀滴定^[4]中提出了类似的林邦终点误差公式, 试图以林邦公式来统一终点误差的计算方法。但由于林邦公式存在若干难以克服的局限性, 所以这种“林邦化”的统一计算策略至今仍未取得十分理想的结

收稿: 2024-02-20; 录用: 2024-05-06; 网络发表: 2024-07-29

*通讯作者, Email: sutj06@sina.com

基金资助: 荆州学院一流本科课程建设项目; 湖北省高等学校省级教学研究项目(2021532)

果,而且还易于导致学生养成“生搬硬套”的不良习惯^[5]。为了摆脱上述计算策略所面临的困境,邵利民基于体积比公式,提出了“去公式化”的计算策略^[6]。在文献^[6]中,体积比是指滴定终点时已加入的溶液体积与化学计量点时应加入的溶液体积之比。笔者将体积比调整为滴定终点时已加入的溶液体积与待测溶液初始体积之比,得到了更为直观的体积比公式,并基于改进后的公式研究了计算酸碱滴定、配位滴定和氧化还原滴定终点误差的通用公式或通用方法^[7-9],本文将沿此思路以莫尔法为例来讨论沉淀滴定终点误差的一般计算方法及相关应用。

1 公式推导

在形如 $xX + tT = pP + qQ$ 的滴定反应方程式中, X 为待测物, T 为滴定剂, x 、 t 分别待测物和滴定剂的化学计量数的绝对值。设 T 的准确浓度为 c_T , 在滴定终点时需加入 T 的体积为 V_T^{ep} , X 的初始浓度为 c_X , 其初始体积为 V_X 。令 $r = V_T^{\text{ep}} / V_X$, 文献^[7]给出了如(1)式所示的终点误差一般计算式:

$$E_t = \left(\frac{xc_T}{tc_X} r - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

从(1)式可见,计算终点误差的关键在于计算出滴定终点时所需加入滴定剂(T)的体积与待测物质(X)的初始体积之比(r)。下面将以莫尔法为例来推导计算 r 的公式。

设 Ag^+ 为滴定剂, 其准确浓度为 c_{Ag^+} , 滴定终点时加入的体积为 V_{Ag^+} , X^- 为待测物质, 其初始浓度为 c_{X^-} , 初始体积为 V_{X^-} , 滴定终点时指示剂 In 的浓度为 $[\text{In}]$ 。设 Ag^+ 与待测物 X^- 生成 AgX 形式沉淀的假想浓度为 $[\text{AgX}]$, 其溶度积常数为 K_{AgX} , Ag^+ 与指示剂 In 生成 Ag_mIn 形式沉淀的假想浓度为 $[\text{Ag}_m\text{In}]$, 其溶度积常数为 $K_{\text{Ag}_m\text{In}}$, 根据物料平衡关系可知:

对于 X 元素而言

$$[\text{X}^-] + [\text{AgX}] = c_{\text{X}^-} V_{\text{X}^-} / (V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{X}^-}) \quad (2)$$

对于 Ag 元素而言

$$[\text{AgX}] + m[\text{Ag}_m\text{In}] + [\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}^+} V_{\text{Ag}^+} / (V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{X}^-}) \quad (3)$$

(3)式-(2)式, 整理可得

$$r = \frac{V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{X}^-}} = \frac{c_{\text{X}^-} + [\text{Ag}^+] - [\text{X}^-] + m[\text{Ag}_m\text{In}]}{c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+] + [\text{X}^-] - m[\text{Ag}_m\text{In}]} \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式可得

$$E_t = \left(\frac{xc_{\text{Ag}^+} c_{\text{X}^-} + [\text{Ag}^+] - [\text{X}^-] + m[\text{Ag}_m\text{In}]}{tc_{\text{X}^-} c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+] + [\text{X}^-] - m[\text{Ag}_m\text{In}]} - 1 \right) \times 100\% \quad (5)$$

又因为莫尔法的沉淀滴定反应式可写为 $\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX}$, 所以 $x = t = 1$, 则(5)式可写为

$$E_t = \left(\frac{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{X}^-} + [\text{Ag}^+] - [\text{X}^-] + m[\text{Ag}_m\text{In}]}{c_{\text{X}^-} c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+] + [\text{X}^-] - m[\text{Ag}_m\text{In}]} - 1 \right) \times 100\% \quad (6)$$

在(6)式中, $[\text{Ag}^+] = \sqrt[n]{K_{\text{Ag}_m\text{In}} / [\text{In}]}$, $[\text{X}^-] = K_{\text{AgX}} / [\text{Ag}^+] = K_{\text{AgX}} / \sqrt[n]{K_{\text{Ag}_m\text{In}} / [\text{In}]}$ 。若待测体系为含有 n 种待测离子的混合溶液, 按照上述思路可推导出更为一般的公式:

$$E_t = \left(\frac{c_{\text{Ag}^+} \sum_{i=1}^n c_{(\text{X}^-)_i} + [\text{Ag}^+] - \sum_{i=1}^n [\text{X}^-]_i + m[\text{Ag}_m\text{In}]}{c_{\text{X}^-} c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+] + \sum_{i=1}^n [\text{X}^-]_i - m[\text{Ag}_m\text{In}]} - 1 \right) \times 100\% \quad (7)$$

2 应用实例

2.1 计算终点误差

【例1】用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定同浓度的 NaCl 溶液,以 CrO_4^{2-} 为指示剂,滴定终点时 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,此时生成 Ag_2CrO_4 沉淀的量相当于体系中含有 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag_2CrO_4 ,计算终点误差。已知 $K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.2 \times 10^{-12}$, $K_{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

解:依题意, $c_{\text{Cl}^-} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Ag}^+} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.2 \times 10^{-12}$, $K_{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} / [\text{CrO}_4^{2-}]} = \sqrt{1.2 \times 10^{-12} / (5.0 \times 10^{-3})} = 1.549 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}} / [\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-10} / (1.549 \times 10^{-5}) = 1.162 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,将以上数据代入(6)式可得

$$E_t = \left(\frac{0.1 + 1.549 \times 10^{-5} - 1.162 \times 10^{-5} + 2 \times 10^{-5}}{0.1 - 1.549 \times 10^{-5} + 1.162 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}} - 1 \right) \times 100\% \approx 0.48\%$$

所得计算结果与文献值^[10]是一致的。

2.2 确定滴定突跃范围

【例2】用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定同浓度的 NaCl 溶液,确定其滴定突跃的理论范围及化学计量点。已知 $K_{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

解:在确定滴定突跃理论范围时,不考虑指示剂的影响,则终点误差公式可简化为

$$E_t = \left(\frac{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{X}^-} + [\text{Ag}^+] - [\text{X}^-]}{c_{\text{X}^-} c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+] + [\text{X}^-]} - 1 \right) \times 100\%$$

在本题中确定滴定突跃范围,等价于求解满足下述不等式的 Cl^- 浓度范围

$$0.999 \leq \frac{(0.1 + K_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}^-])}{(0.1 - K_{\text{AgCl}} / [\text{Cl}^-] + [\text{Cl}^-])} \leq 1.001$$

求解上述不等式,可得滴定突跃范围是 $\Delta p\text{Cl} = 5.47 - 4.27 = 1.2$,该计算结果与文献值^[11]是一致的。

2.3 确定指示剂的最低加入量

【例3】用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定同浓度的 NaCl 溶液,以 CrO_4^{2-} 为指示剂,试估算当终点误差不超过0.1%时, CrO_4^{2-} 的最低加入量。已知 $K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.2 \times 10^{-12}$, $K_{\text{AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10}$ 。

解:设滴定终点时 CrO_4^{2-} 的最低平衡浓度为 x ,可得如下不等式

$$\frac{(0.1 + \sqrt{1.2 \times 10^{-12} / x} - 1.8 \times 10^{-10} / \sqrt{1.2 \times 10^{-12} / x} + 2 \times 10^{-5})}{(0.1 - \sqrt{1.2 \times 10^{-12} / x} + 1.8 \times 10^{-10} / \sqrt{1.2 \times 10^{-12} / x} - 2 \times 10^{-5})} - 1 \leq 0.1\%$$

解得 $x \geq 9.74 \times 10^{-4}$,由于待测溶液的初始体积约为滴定终点时溶液体积的二分之一,所以 CrO_4^{2-} 的最低初始加入量应约为最低平衡浓度的2倍,即 $2 \times 9.74 \times 10^{-4} = 1.948 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,该结果与文献值^[12]是相符的。

3 结语

本文构建了莫尔法终点误差的计算公式,并以直接计算终点误差、确定滴定突跃范围、确定指示剂的最低加入量为例说明了该公式的部分应用。学习者还可拓展公式的应用范围,比如绘制滴定曲线、研究影响滴定突跃范围的因素以及推导出其他沉淀滴定法的终点误差计算公式。

本文的研究结果与文献^[7-9]的研究结果一起组成了一个较为完整的计算四大滴定终点误差的新方法体系。该方法体系为计算终点误差提供了统一思路:首先综合运用溶液平衡的相关理论知识计算出体积比($V_{\text{T}}^{\text{ep}} / V_{\text{X}}$)这一关键变量,然后将体积比的计算结果直接代入(1)式就可完成终点误差的计算。在教学中应用该方法体系,一方面可在公式的推导过程中考察学生对溶液平衡知识的理解程度,

另一方面可让学生尝试在各种不同滴定体系中去检验公式的准确性、挖掘公式的不同用途以及对公式开展特定条件下的改进。

参 考 文 献

- [1] Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry: A Guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions*; Interscience Publisher: New York, NY, USA, 1963; pp. 182–185.
- [2] 彭崇慧. 定量分析化学简明教程. 北京: 北京大学出版社, 1985: 99–100.
- [3] 陶德祥, 王毓芳. 化学通报, **1988**, 51 (11), 50.
- [4] 陈兴国, 寇宗燕, 胡之德. 大学化学, **1991**, 6 (3), 54.
- [5] 邵利民. 化学通报, **2017**, 80 (3), 307.
- [6] 邵利民. 分析化学. 第1版. 北京: 科学出版社, 2016, 53.
- [7] 苏铁军. 化学教育(中英文), **2020**, 41 (6), 17.
- [8] 苏铁军. 化学教育(中英文), **2021**, 42 (4), 51.
- [9] 苏铁军. 大学化学, **2023**, 38 (2), 277.
- [10] 邵利民. 分析化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 2020: 183–184.
- [11] 龙文清. 井冈山师范学院学报, **2000**, 21 (6), 15.
- [12] 龙文清, 孟凡昌. 吉安师专学报, **1995**, 16 (5), 5.