

信息技术与化学

GUI 氧化还原滴定学习软件的设计与应用^{*}
学生李 伟 孙舒华 吴璐璐 赵士举 王 顺 范彩玲
徐翠莲 谢黎霞^{**}

(河南农业大学理学院 河南郑州 450002)

摘要 在滴定分析教学中,为推进现代信息技术与教育教学深度融合,利用 Python 语言设计开发了图形用户界面(GUI)氧化还原滴定学习软件。软件将氧化还原滴定体系分为对称型和不对称型滴定反应 2 种类型,通过自定义或选择内置的氧化还原滴定体系后,仅需设置滴定参数和选择滴定介质,即可实现滴定反应程度的自动判断和滴定曲线的静态显示或动态可视化绘制。此外,依据曲线图像还可实现化学计量点、滴定突跃范围和滴定误差的计算,具有较强的开放性、灵活性和普适性,便于教师教学和学生自主探究学习。软件界面设计简洁,操作方便,用户无需安装和专业编程知识,可直接在 Windows 平台上运行。

关键词 氧化还原滴定 Python 学习软件 滴定曲线 滴定误差

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2023070163

分析化学是高等学校化学、应用化学、生命科学、环境科学、农学、医学、药学等专业重要的基础课程之一,在提高学生综合素质和创新实践能力方面发挥着关键支撑作用^[1-2]。氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的一种滴定分析方法,是分析化学理论和实验教学的重要组成部分。滴定分析教学中常常涉及滴定曲线的绘制、滴定突跃范围的计算及其影响因素、滴定反应程度的判断、化学计量点以及滴定误差的计算等教学重点和难点^[3-4],具有理论性强、公式推导多、实践性要求高等特点。传统讲授滴定分析内容时,低年级学生(大一或大二)对滴定过程中“量”的变化缺少直观感受,且滴定曲线无法可视化呈现,仅凭理论和公式计算推导易使教学过程枯燥乏味,难以取得良好的教学效果。因此,采用现代信息技术手段,利用 Excel、Origin、Mathematica、MATLAB 等商品化软件或 C++ 等编程语言实现滴定曲线模拟演示和分析数据处理越来越多地被应用于滴定分析教学^[5-12]。然而,这些软件或编程语言的使用往往需要预先建立复杂的函数方程,且个性化功能的实现对用户要求较高,无法自行处理,操作不便。

在众多计算机编程语言中,Python 具有易于学习、免费获取代码、编写语言简洁、运行速度

快、可广泛应用于多种操作系统等优点,已成为最受欢迎的程序设计语言之一^[13-14]。笔者将现代信息化 Python 编程语言与氧化还原滴定教学深度融合,设计开发了图形用户界面(Graphical User Interface, GUI)氧化还原滴定学习软件。该软件以图形界面形式呈现,设计简洁,操作方便,用户无需安装和专业的编程知识,也不需要预先建立复杂的函数方程,仅通过简单的参数设置和滴定介质选择,即可实现现阶段氧化还原滴定中重要知识点内容的学习。软件的应用使得教学过程更加形象直观,满足学生需求的同时,增强了学生学习的内驱力,可达到事半功倍的学习效果。

1 GUI 氧化还原滴定学习软件的总体设计和操作使用流程

根据氧化还原滴定分析法教学重难点内容,基于 Python 编程语言,采用 PyQt5 设计构建 GUI 氧化还原滴定学习软件,其总体设计框图如图 1 所示。该软件将氧化还原滴定体系分为对称型和不对称型滴定反应 2 种类型,通过自定义或选择软件内置滴定实例,设置滴定参数和选择滴定介质后,即可实现滴定反应程度的判断,滴定曲线的可视化绘制和显示,化学计量点、滴定突跃范围以及滴定误

^{*} 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2021SJGLX349);河南省科技攻关计划项目(212102110045);应用化学国家级一流本科专业建设点;河南省教育科学规划 2023 年度一般课题(农林院校基础化学虚拟仿真实验教学研究)成果(2023YB0035);河南农业大学教学改革研究与实践项目(2024XJGLX004, 2022XJGLX043)

^{**} 通信联系人, E-mail: toxielix@163.com

差的计算等功能。软件各部分内容和功能完成后,采用 Pyinstaller 将 Python 的源文件程序打包为独立 exe 可执行文件,可以在没有安装 Python 的 Windows 平台上直接运行和使用。

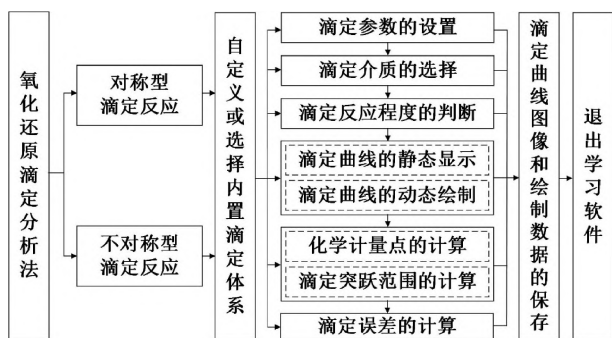


Fig. 1 Diagram of the redox titration learning software

图 1 氧化还原滴定学习软件总体设计框图

参照软件总体设计框图,软件的操作使用流程如下:滴定体系的确定→滴定参数(浓度、体积和电极电势等)的设置→滴定介质的选择→滴定反应程度的判断→滴定曲线的可视化静态显示和动态绘制→当前滴定体系化学计量点和电势滴定突跃范围的计算→滴定误差的计算(菜单栏中“工具”选项提供有林邦公式法和体积法)→滴定曲线图像和绘制数据的保存→退出学习软件。

2 氧化还原滴定学习软件的界面和应用

2.1 软件主界面和滴定实例

氧化还原滴定学习软件主界面如图 2 所示,包

括标题栏、菜单栏和窗口显示栏,左侧为曲线绘制与数据处理显示区,右侧为参数设置与功能操作区。菜单栏设置有“文件”“编辑”“工具”和“帮助”等 4 个菜单项。左侧窗口显示栏设置有“显示曲线”“绘制曲线”和“曲线求导”等 3 个窗口,对应于右下角的功能操作结果的显示。右侧窗口显示栏设置有“对称型滴定反应”和“不对称型滴定反应”2 个选项卡,反应类型确定后,即可在其下方的参数设置与功能操作区进行自定义或选择内置的滴定实例,设置各种滴定参数,选择滴定介质和操作使用相应功能,同时还可对具体实例进行滴定反应程度的判断。菜单栏中“工具”选项提供有滴定误差计算小助手。此外,软件界面左下角的快捷键按钮还可以对滴定曲线图像进行缩放、坐标轴调整和图片保存等操作。

氧化还原滴定学习软件将滴定反应分为对称型和不对称型 2 种类型。根据参与反应的电对能否在任一瞬间迅速建立氧化还原平衡,又分别含有可逆和不可逆 2 种氧化还原(Redox)滴定体系,如图 3 所示。氧化还原滴定实例包含有常见的 KMnO_4 法($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$)、碘量法($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{I}_2$ 、 $\text{I}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{I}_2 \rightarrow \text{HAsO}_2$ 等)、 KBrO_3 法($\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Sb}^{3+}$)和铈量法($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{I}^-$)以及 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$,基本涵盖了现阶段氧化还原教学中



Fig. 2 Main interface of the learning software

图 2 软件主界面

常见的滴定分析方法。当鼠标指针放置在具体实例按钮时,软件界面底端的备注说明框显示有参与反应的氧化还原电对的电极电势值、对称性、可逆性以及指示剂等信息。

软件除内置的滴定实例之外,用户还可根据自身需求自定义滴定体系($T_R \rightarrow A_R$ 、 $T_{IR} \rightarrow A_R$ 、 $T_R \rightarrow A_{IR}$ 和 $T_{IR} \rightarrow A_{IR}$,见图3),大大拓展了软件的使用范围,具有较强的开放性、灵活性和普适性。

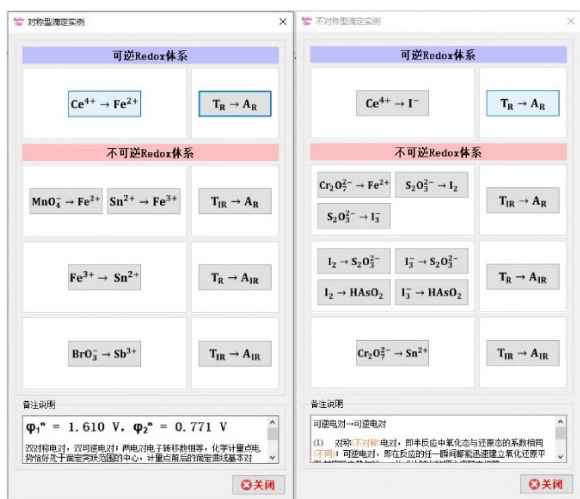


Fig. 3 Symmetric and asymmetric titration examples built-in in the learning software

图3 软件内置的对称型和不对称型滴定实例

2.2 氧化还原滴定曲线的绘制与应用

在氧化还原滴定曲线绘制过程中,横坐标为滴定剂的加入体积 V 或滴定分数 F ,纵坐标为滴定体系滴定剂或被滴物电对的平衡电极电势 φ 。滴定分数 F 定义为化学计量点时滴定剂的消耗体积 V_{sp} 除滴定剂的加入体积 V ,滴定体积 V 与分数 F 呈现一一对应关系。设滴定体系 $T \rightarrow A$ 中滴定剂(T)和被滴物(A)的条件电极电势分别表示为 $\varphi_T^{\ominus'}$ 和 $\varphi_A^{\ominus'}$ 。

以 $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 和 $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ 为例,介绍该软件如何基于滴定曲线方程实现对称型和不对称型滴定反应 $V-\varphi$ (或 $F-\varphi$) 曲线的绘制。表1给出了2个滴定实例中滴定剂和被滴物的浓度、体积等滴定参数信息以及滴定剂与被滴物之间的化学计量关

系。据此,可知滴定剂的体积(V_T)取值范围为 $[0, 40]$, $V_{sp} = 20.00$ mL, 滴定分数 $F = V/20.00$, 其取值范围为 $[0, 2]$ 。

对称型滴定反应体系 $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 的滴定曲线方程^[1]为:

$$F = \frac{1 + 10^{\frac{\varphi - \varphi_T^{\ominus'}}{0.059}}}{1 + 10^{\frac{-\varphi - \varphi_A^{\ominus'}}{0.059}}}$$

不对称型滴定反应体系 $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ 的滴定曲线方程^[3,8]为:

$$F^2 + \left(1 - \frac{1}{1 + 10^{\frac{-\varphi - \varphi_A^{\ominus'}}{0.059}}}\right) F - \frac{1}{1 + 10^{\frac{-\varphi - \varphi_A^{\ominus'}}{0.059}}} - \frac{0.08 \times 10^{6 \times \frac{\varphi - \varphi_T^{\ominus'}}{0.059}}}{(1 + 10^{\frac{-\varphi - \varphi_A^{\ominus'}}{0.059}})^2} = 0$$

软件默认滴定剂加入体积的步长为 0.02 mL, 由此可预先产生一系列的 V 和 F , 之后软件依次将其代入相应的上述滴定曲线方程式, 计算获得一系列随滴定体积或滴定分数变化的 φ , 从而得到绘制滴定曲线所需的 2 000 个 (V, φ) 或 (F, φ) 数据点, 最终基于 Python 程序实现高精度滴定曲线的绘制和显示。

应用绘制 $V-\varphi$ 滴定曲线所使用的 (V, φ) 数据点, 以相邻 2 个数据点的体积平均值为横坐标, 2 个数据点的斜率 ($\Delta\varphi$ 差值除以步长 0.02 mL) 为纵坐标, 基于 Python 程序可绘制得到滴定曲线的导数曲线 $V-d\varphi/dV$ 。当滴定误差 TE 设定为 $\pm 0.1\%$ 时, 查找上述滴定曲线中 $V = V_{sp} = 20.00$ mL、 $V = 0.999V_{sp} = 19.98$ mL 及 $V = 1.001V_{sp} = 20.02$ mL 对应的 φ , 由此可获得化学计量点和电势滴定突跃范围信息。

2.3 氧化还原滴定误差的计算

氧化还原滴定中的滴定误差是指由指示剂变色点电势 (φ_{ep}) 与化学计量点电势 (φ_{sp}) 不一致引起的误差。该软件菜单栏中“工具”选项提供有滴定误差计算功能, 根据滴定反应的类型, 可对应选择滴定误差 (对称型) 或滴定误差 (通用型) 计算小助手。

滴定误差 (对称型) 采用林邦公式法计算, 仅

表1 滴定体系 $T \rightarrow A$ 中滴定参数的设置和滴定剂体积及滴定分数 F 的取值范围

Table 1 Titration parameters and range of values for titrant volume and titration fraction F in the $T \rightarrow A$ titration system

滴定体系 $T \rightarrow A$	$c_T/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V_T/mL	$c_A/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	V_A/mL	$T \rightarrow A$ 计量关系	V_T 取值范围	F 取值范围
$Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$	0.100 0	40.00	0.100 0	20.00	1 : 1	$[0, 40]$	$[0, 2]$
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$	0.020 0	40.00	0.120 0	20.00	1 : 6	$[0, 40]$	$[0, 2]$

适用于对称型滴定反应^[1], n_T 和 n_A 分别为滴定剂和被滴物的电子转移数。化学计量点时电极电势(φ_{sp}) 计算公式和滴定误差计算林邦公式分别为:

$$\varphi_{sp} = \frac{n_T \times \varphi_T^{\ominus'} + n_A \times \varphi_A^{\ominus'}}{n_T + n_A}$$

TE=

$$\frac{10^{n_T \times (\varphi_{ep} - \varphi_{sp}) / 0.059} - 10^{-n_A \times (\varphi_{ep} - \varphi_{sp}) / 0.059}}{10^{n_T \times n_A \times (\varphi_T^{\ominus'} - \varphi_A^{\ominus'}) / (n_T + n_A) \times 0.059}} \times 100\%$$

滴定误差(通用型)采用体积法计算^[3], 适用于所有类型的氧化还原滴定反应^[3]。设 V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示滴定终点和化学计量点时加入的滴定剂溶液的体积, 则体积法计算滴定误差的表达式为: $TE = (V_{ep} - V_{sp}) / V_{sp} \times 100\%$

3 应用实例

3.1 氧化还原滴定曲线的绘制和显示

以铈量法中 $Ce(SO_4)_2$ 滴定等浓度 $FeSO_4$ 溶液为例, 在主界面右侧窗口显示栏选择对称型滴定反应, 点击滴定剂或被滴物, 在弹出的新窗口选择并确定软件内置的 $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 可逆氧化还原滴定体系后, 软件自动调节得失电子数和化学计量系数, 配平两氧化还原电对的半反应。滴定剂 Ce^{4+} 和被滴物 Fe^{2+} 浓度均设置为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滴定剂和被滴物体积分别为 40.00 mL 和 20.00 mL 。滴定介质选择 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 则软件自动默认给出 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 两电对的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 分别为 1.44 V 和 0.68 V 。滴定参数设置和介质选择完成后, 点击功能操作区中“显示曲线”或“绘制曲线”按钮, 软件即可实现滴定曲线的静态显示或动态可视化绘制, 还可以进行“曲线求导”“清除曲线”和“保存数据”等操作。图 4 (a) 给出了该软件绘制的 $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 的滴定曲线, 在曲线附近单击鼠标右键, 即可出现“显示滴定体

积”“显示当前滴定突跃和计量点”“删除滴定突跃和计量点”以及“添加直线”等选项, 单击“显示当前滴定突跃和计量点”, 可同时在滴定曲线上标示出其电势滴定突跃范围和化学计量点对应的滴定体积 V_{sp} 和电极电势值 φ_{sp} 。图 4 (b) 为该滴定曲线的导数曲线, 教学中可以更加直观地观察到化学计量点对应的滴定体积和滴定突跃发生的位置。该实例中 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 两电对均为可逆电对, 其电极电势符合 Nernst 方程, 因此计算得出的滴定曲线可与实测所得的滴定曲线较好地吻合^[1]。当氧化还原体系中有不可逆电对参加反应时, 实测的滴定曲线与根据 Nernst 方程计算所得的理论滴定曲线往往会有差别, 且这种差别通常出现在电势是由不可逆电对控制的时候^[1]。

3.2 滴定突跃范围的影响因素

氧化还原滴定学习软件可同时显示不同滴定参数(浓度、体积和电极电势)或滴定介质条件下的多条滴定曲线, 并可自动计算获得对应滴定体系的滴定突跃范围, 便于用户自主学习探究氧化还原滴定突跃范围的影响因素。

(1) 浓度对滴定突跃范围的影响

以 Ce^{4+} 滴定等浓度的 Fe^{2+} 为例, 滴定剂和被滴物的浓度分别设定为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 曲线绘制结果如图 4 (a) 所示。可以看出, 尽管浓度发生了变化, 但 3 条滴定曲线完全重合, 滴定突跃范围均为 $0.857 \sim 1.263 \text{ V}$, 化学计量点电势均为 1.060 V , 即滴定突跃的下限和上限以及化学计量点均未发生变化。实践表明, 对于对称型氧化还原滴定反应, 化学计量点和滴定突跃均与浓度无关, 仅与两电对的条件或标准电极电势有关^[1,3]。但是, 如果有不

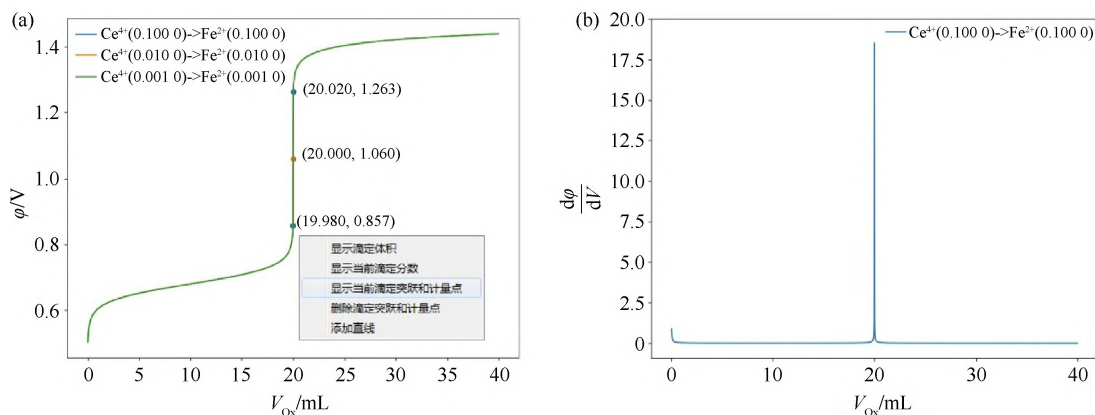


Fig. 4 Titration curve (a) and its corresponding derivative curve (b) for the reversible redox titration system $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$

图 4 可逆 redox 滴定体系 $Ce^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 的滴定曲线 (a) 及导数曲线 (b)

对称电对参与反应时, 滴定曲线及突跃均与组分浓度有关^[3]。

(2) 条件电极电势对滴定突跃范围的影响

在右侧窗口显示栏选择对称型滴定反应, 单击滴定剂选择 $T_R \rightarrow A_R$ 可逆氧化还原滴定体系, 通过鼠标滑轮调节或手动输入, 自定义设定氧化和还原半反应的电子转移数和化学计量系数均为 1, 配平两电对的半反应。滴定剂和被滴物的浓度均设定为 $0.100\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滴定剂的体积为 $40.00\ \text{mL}$, 被滴物的体积为 $20.00\ \text{mL}$, 滴定体系两电对的条件电极电势分别被赋值, 见表 2。

表 2 中 (1—4) 组设置滴定剂的条件电极电势均为 $1.44\ \text{V}$, 被滴物的条件电极电势依次减小, 由 $0.98\ \text{V}$ 下降至 $0.68\ \text{V}$, 每次递减 $0.1\ \text{V}$, 则相

应的条件电极电势的差值依次递增 $0.1\ \text{V}$ 。图 5 (a) 给出了软件绘制获得的 (1—4) 组的 4 条滴定曲线。曲线变化和计算均表明, 随着条件电极电势差值的增大, 滴定突跃上限不变, 滴定突跃下限依次降低, 电势滴定突跃范围依次增大, 化学计量点电极电势依次减小。类似地, (4—7) 组设置被滴物的条件电极电势均为 $0.68\ \text{V}$, 滴定剂的条件电极电势依次减小, 由 $1.44\ \text{V}$ 下降至 $1.14\ \text{V}$, 每次递减 $0.1\ \text{V}$, 相应的条件电极电势的差值也依次递减 $0.1\ \text{V}$ 。图 5 (b) 提供了 (4—7) 组的滴定曲线, 曲线变化和计算均表明, 随着条件电极电势差值的减小, 滴定突跃下限不变, 滴定突跃上限依次降低, 滴定突跃范围和化学计量点电极电势均依次减小。

表 2 自定义对称型滴定反应的滴定突跃范围和化学计量点计算结果

Table 2 Results of the titration jump range and the stoichiometric point of self-defined titration reaction

序号	滴定剂的 $\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	被滴物的 $\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	$\Delta\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	突跃范围/V	$\varphi_{\text{sp}}/\text{V}$
1	1.44	0.98	0.46	1.157~1.263	1.21
2	1.44	0.88	0.56	1.057~1.263	1.16
3	1.44	0.78	0.66	0.957~1.263	1.11
4	1.44	0.68	0.76	0.857~1.263	1.06
5	1.34	0.68	0.66	0.857~1.163	1.01
6	1.24	0.68	0.56	0.857~1.063	0.96
7	1.14	0.68	0.46	0.857~0.963	0.91

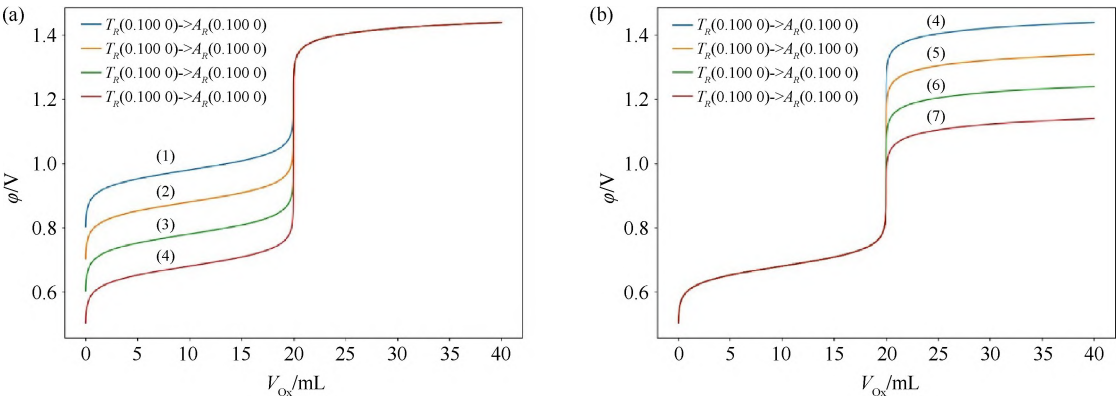


Fig. 5 The effect of conditional electrode potential on titration jump and stoichiometric point

图 5 条件电极电势对滴定突跃和化学计量点的影响

由此可见, 条件电极电势的改变直接影响了滴定体系的突跃范围和化学计量点电极电势。一般而言, 条件电极电势差值 $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 越大的氧化还原滴定体系, 会有较大的滴定突跃范围。因此, 氧化还原滴定体系需严格选择和控制滴定条件^[4]。

(3) 滴定介质对滴定突跃范围的影响

以分析化学实验中重铬酸钾法测定铁的含量即不对称型滴定反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 为例, 滴定剂和

被滴物的浓度分别设置为 $0.020\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.120\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 滴定剂和被滴物的体积分别为 $40.00\ \text{mL}$ 和 $20.00\ \text{mL}$ 。图 6 给出了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 在 HClO_4 ($1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 HCl ($1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 HCl ($1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)- H_3PO_4 ($0.25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 3 种不同介质中的滴定曲线。表 3 给出了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 两电对在上述 3 种介质中的条件电极电势和条件电极电势差值以及据此

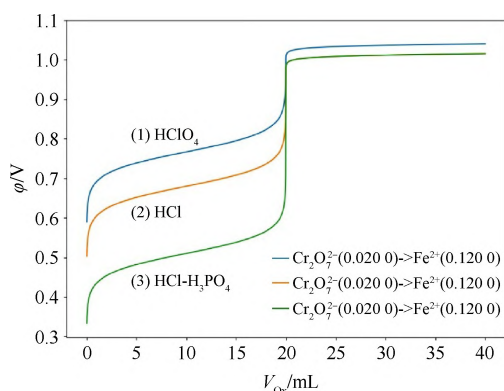
计算得出的条件平衡常数的对数值 ($\lg K^{\ominus'}$)。可以看出,选择的滴定介质不同,电对的条件电极电势不同,直接影响了滴定体系的突跃范围和化学计量点电势 (φ_{sp})。由图 6 和表 3 可知,3 种介质中条件电极电势差值 $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 越大,滴定突跃范围越大,平衡常数也越大,则滴定反应进行越彻底。在单一滴定介质 HClO_4 或 HCl 中,指示剂二苯胺磺酸钠的变色点 ($\varphi_{cp}=0.84\text{ V}$) 没有落在其滴定突跃范围内,且远离化学计量点 φ_{sp} ,因此滴定误差较

大。在 HCl 中加入 H_3PO_4 成为硫磷混酸介质后, Fe^{3+} 与 H_3PO_4 可以生成稳定的配合物 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$,极大地降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电极电势(条件电势由 0.68 V 下降至 0.51 V),使得化学计量点附近的电势滴定突跃范围增大,二苯胺磺酸钠的变色点可很好地落在突跃范围 ($0.687\sim 0.984\text{ V}$) 内,从而提高了滴定准确度^[1,4]。此外,由于生成的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ 为无色,可消除 Fe^{3+} 自身黄色对终点颜色观察的影响^[1,4]。

表 3 3 种不同介质条件下重铬酸钾滴定亚铁离子的数据

Table 3 Data for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ in three different titration media

滴定介质	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的 $\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 $\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	$\Delta\varphi^{\ominus'}/\text{V}$	$\lg K^{\ominus'}$	突跃范围/V	φ_{sp}/V
HClO_4	1.025	0.767	0.26	26.24	0.944~1.010	1.000
HCl	1.000	0.68	0.32	32.54	0.857~0.984	0.966
$\text{HCl}-\text{H}_3\text{PO}_4$	1.000	0.51	0.49	49.83	0.687~0.984	0.942

Fig. 6 Titration curves for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ in three different titration media图 6 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ 在 3 种不同滴定介质中的滴定曲线

3.3 氧化还原滴定反应的程度

一般而言,通过氧化还原反应的平衡常数或两电对的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$,就可以大致判定该氧化还原滴定反应能否进行完全^[1,4]。当滴定反应的两电对(电子转移数已知)电极电势被赋值后,软件可自动计算获得该滴定反应的平衡常数对数值 ($\lg K^{\ominus'}$) 和电对的条件电极电势差 ($\Delta\varphi^{\ominus'}$)。滴定反应的两电对 $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 为 $0.3\sim 0.4\text{ V}$ 时,滴定突跃明显,可以使用指示剂确定滴定终点。条件电极电势相差 $0.2\sim 0.3\text{ V}$ 时,滴定突跃不明显,需要使用电势法确定滴定终点^[4]。根据软件提供的计算结果可快速判断所选或自定义的滴定体系是否可以发生以及进行程度如何。

需要注意的是,与酸碱和配位反应不同,氧化还原反应过程伴随着电子的转移,反应机理复杂,

受介质影响大,且还常有副反应发生,或涉及多步反应致使反应速率缓慢而难以实现滴定分析^[1,4]。因此,氧化还原反应能否用于滴定分析,除了从热力学参数如平衡常数和条件电极电势等来判断可能性之外,还应该从动力学参数如反应速率来考虑可行性,即必须同时综合考虑化学平衡和化学动力学以及滴定条件的控制等多重因素。

3.4 滴定误差的计算

(1) 不对称型滴定反应

以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ 为例,在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 介质中,用 $0.0200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液滴定 $20.00\text{ mL } 0.1200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液,终点电势 φ_{ep} 为 0.84 V ,计算滴定误差。(已知 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 分别为 1.00 V 和 0.68 V)

采用体积法计算不对称型氧化还原滴定误差^[3],设 V_{ep} 和 V_{sp} 分别表示滴定终点和化学计量点时加入的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液的体积。图 7(a) 给出了在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 介质中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ 的滴定曲线。由曲线可知化学计量点的体积 V_{sp} 为 20.00 mL 。在曲线附近单击鼠标右键,选择“添加直线”输入终点电势即指示剂变色点电势 φ_{ep} 为 0.84 V ,单击“OK”后会有条红色虚线与滴定曲线相交,选择主界面左下角的放大镜按钮,鼠标指针此时会变成“十”字形,将添加线和滴定曲线的交点处局部放大,使放大后的交点处与“十”字形完全重叠,精确读取交点处对应的横坐标,即滴定终点时消耗的滴定体积 V_{ep} 为

19.96 mL。

单击软件“工具”菜单中滴定误差(通用型)小助手(7(a)插图),输入相应的化学计量点的滴定体积 V_{sp} (20.00 mL)、终点电势 φ_{ep} (0.84 V)

以及滴定终点时对应的滴定体积 V_{ep} (19.96 mL), 点击计算按钮即可根据滴定误差表达式 $TE = (V_{ep} - V_{sp}) / V_{sp} \times 100\%$, 计算获得 $TE = -0.200\%$, 软件给出的计算结果与文献报道一致^[3,15]。

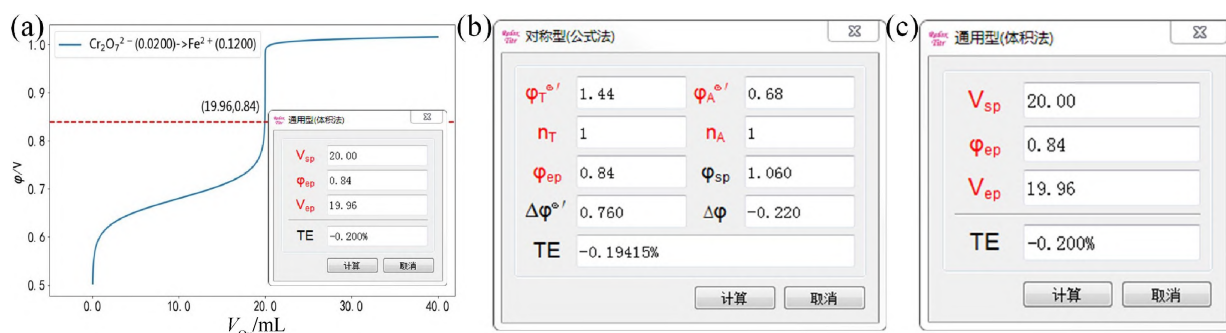


Fig. 7 Calculation of titration error by the learning software. (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, (b) $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, (c) $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

图 7 滴定误差计算应用实例: (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, (b) $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, (c) $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

(2) 对称型滴定反应

以 Ce^{4+} 滴定等浓度 Fe^{2+} 为例, 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ce^{4+} 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液, 选用二苯胺磺酸钠为指示剂, 终点电势为 0.84 V, 计算滴定误差。(已知 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电势 $\varphi^{\circ'}$ 分别为 1.44 V 和 0.68 V)

方法 1: 单击软件菜单栏“工具”选项中滴定误差(对称型), 弹出采用林邦公式法(见 2.3)计算滴定误差的界面, 如图 7(b) 所示。输入相应的条件电极电势 $\varphi^{\circ'}$ (1.44 V 和 0.68 V)、电子转移数 n (1 和 1) 以及滴定终点电势 φ_{ep} (0.84 V) 等参数信息, 点击计算按钮, 则可获得化学计量点的电极电势 φ_{sp} (1.06 V) 和滴定误差 ($TE = -0.194\%$), 软件给出的计算结果与文献一致^[1,16]。

方法 2: 采用体积法计算滴定误差, 操作方法与上述不对称型滴定反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 一致。滴定曲线绘制后, 添加 $\varphi_{ep} = 0.84 \text{ V}$ 直线, 精确读取交点处即滴定终点对应的体积 V_{ep} 为 19.96 mL。单击软件“工具”菜单中滴定误差(通用型), 弹出采用体积法计算滴定误差的界面, 如图 7(c) 所示。输入相应的 V_{sp} (20.00 mL)、终点电势 φ_{ep} (0.84 V) 以及 V_{ep} (19.96 mL), 点击计算按钮则可获得滴定误差 $TE = -0.200\%$, 2 种方法计算结果基本一致。

4 结语

基于现代信息化 Python 编程语言, 采用

PyQt5 设计开发了图形用户界面(GUI)氧化还原滴定学习软件。软件以图形界面形式呈现, 设计简洁、布局相对合理, 用户无需安装和预先建立复杂的函数或计算方程, 便于教师教学和学生自主探究学习, 进而提升教学质量和学习效果。有兴趣的读者可关注“化学软件”微信公众号, 申请本软件的免费使用。软件内容丰富, 通过自定义或选择内置的氧化还原滴定实例, 即可静态显示或动态可视化绘制所选滴定体系的滴定曲线, 直观形象地展示滴定过程中“量”的变化, 反映滴定溶液体系性质从量变到质变的变化规律。同时, 软件还可以实现滴定反应程度的判断、化学计量点及电势滴定突跃范围和滴定误差的计算等, 具有较强的开放性、灵活性和普适性, 能够满足现阶段氧化还原滴定分析教学的需要。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学(上册). 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 224-260
- [2] 王月, 许静, 周倩羽, 等. 化学教育(中英文), 2023, 44(20): 20-26
- [3] 邵利民. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2016: 122-149
- [4] 陈怀侠. 分析化学. 2 版. 北京: 科学出版社, 2019: 119-148
- [5] 王长发. 大学化学, 2008, 23(4): 51-54
- [6] 伍涛, 吴湘, 童艳花. 湖州师范学院学报, 2015, 37(8): 95-101
- [7] 孙晓波, 王进平. 大学化学, 2015, 30(4): 78-85
- [8] 池泉, 王献. 化学教育(中英文), 2020, 41(2): 21-27
- [9] 王进平, 孙晓波. 大学化学, 2014, 29(6): 29-33
- [10] 何妮, 吕瑞芳, 周颖华. 四川教育学院报, 2010, 26(9):

- 110—112.
- [11] 孙晓波, 李琳, 王秀霞, 等. 大学化学, 2016, 31 (5): 78—84
- [12] 甘峰. 大学化学, 2021, 36 (4): 264—271
- [13] 王浩, 刘红瑜, 韦森今. 大学化学, 2020, 35 (9): 198—204
- [14] 王彦恺, 郭长艳. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (18): 87—91
- [15] 苏铁军. 大学化学, 2023, 38 (2): 277—282
- [16] 乔成立. 大学化学, 2017, 32 (2): 74—78

Design and Application of GUI Redox Titration Learning Software

LI Wei SUN Shu-Hua WU Lu-Lu ZHAO Shi-Ju WANG Shun FAN Cai-Ling
XU Cui-Lian XIE Li-Xia**

(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract In the teaching process of titration analysis, in order to promote the deep integration of modern information technology and education, a graphical user interface (GUI) redox titration learning software was developed using Python language. The software divides the redox titration system into two types: symmetric and asymmetric titration reactions. After customizing or selecting the built-in redox titration examples, users can automatically judge the degree of titration reaction and statically display or dynamically visualize the titration curve by simply setting the titration parameters and selecting the titration medium. According to the curve image, it can calculate the stoichiometric point, titration jump range and titration error. The learning software has strong openness, flexibility, and practicality, making it easy for teachers to teach and students to learn independently. The software interface design is simple, easy to operate, and users do not need installation and professional programming knowledge. It can run directly on the Windows platform.

Keywords redox titration; Python; learning software; titration curve; titration error