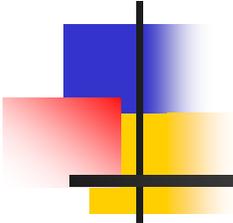


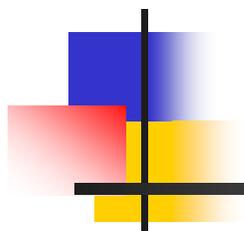
第4章 氧化还原滴定法



Oxidation-Reduction Titrations

4.1 氧化还原平衡

(Oxidation—Reduction Equilibria)



4.1.1 氧化还原电对 (Redox Pairs)

的分类与区别

1、 分类

可逆氧化还原电对：实际电势与
理论电势基本相符，如
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ，

$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ， $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ， I_2/I^- 等。
不可逆氧化还原电对：实际电势与

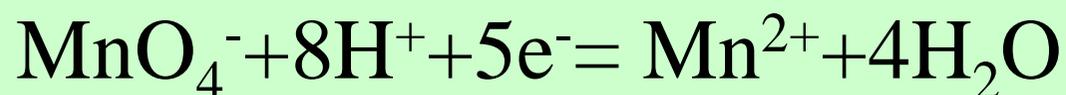
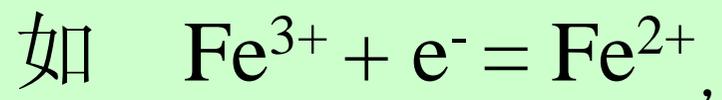
理论电势相差较大，如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ，

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ， $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ，

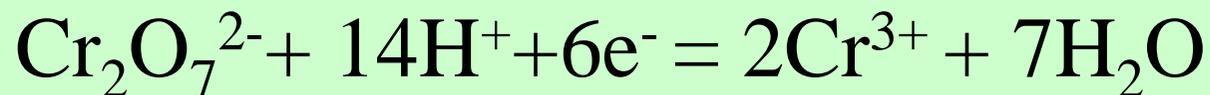
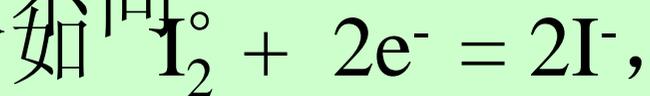
$\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。

2、区别

对称电对：电对半反应中，
氧化态与还原态的系数相
同。



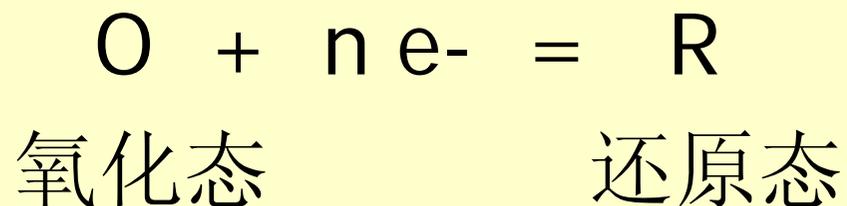
不对称电对：电对半反应
中，氧化态与还原态
的系数不同。



4.1.2 电极电势 E 的计算

可逆氧化还原电对的电极电势可用 **Nernst** 公式 (25°C) 求得。用Nernst公式计算不可逆电对的电极电势, 其结果仅能作初步判断。

对于均相氧化还原电对



1、根据标准电极电势 E^θ 计算

Nernst公式

$$E = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_O}{a_R} \quad \text{V (伏特)}$$

a_O , a_R 为活度

如忽略离子强度的影响, 则

$$E = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[O]}{[R]} \quad \text{V (伏特)}$$

$[O]$, $[R]$ 为平衡浓度

例如，有 H^+ 参加的电对半反应的平衡电势 E 的计算：



根据 E^θ ，用 *Nernst* 公式计算

$$E = E^\theta + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad V$$

2、根据条件电势 $E^{\theta'}$ 计算

若已知条件电势，则由电对半反应



Nernst 公式为

$$E = E^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_O}{C_R} \quad \text{V}$$

C_O, C_R 为分析浓度（总浓度）

4.1.3 条件电势 (Formal Potential)

1、**定义**：是在特定条件下（考虑离子强度，酸度或存在副反应），氧化态与还原态的分析浓度（即总浓度）都为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的实际电势。

用 $E^{\ominus\prime}$ 表示条件电势。

2、条件电势 $E^{\theta'}$ 计算式的推导：

已知某电对半反应： $O + ne^- = R$, E^{θ}
如氧化态和还原态均有副反应，则该电
对的平衡电势 E 可表示为：

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_O}{a_R} \quad a: \text{活度}$$
$$= E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot [O]}{\gamma_R \cdot [R]} \quad \gamma: \text{活度系数}$$

根据副反应系数的定义式，得

$$[O] = \frac{C_O}{\alpha_O} \quad [R] = \frac{C_R}{\alpha_R}$$

α_O , α_R 为副反应系数; C_O , C_R 为总浓度

$$\begin{aligned} E &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot [O]}{\gamma_R \cdot [R]} \\ &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot \alpha_R}{\gamma_R \cdot \alpha_O} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_O}{C_R} \end{aligned}$$

即

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot \alpha_R}{\gamma_R \cdot \alpha_O} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_O}{C_R}$$

当 $C_O = C_R = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot \alpha_R}{\gamma_R \cdot \alpha_O} = E^{\theta}$$

3、 $E^{\theta'}$ 计算式为

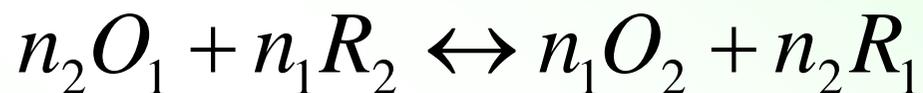
$$E^{\theta'} = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \cdot \alpha_R}{\gamma_R \cdot \alpha_O}$$

条件电势反映了离子强度与各种副反应影响的总结果。在处理氧化还原反应的电势计算时，尽量采用条件电势(见附录表16)。

条件电势的计算请见 p139例4。根据条件电势计算平衡电势请见 p138例2，P139例3。

4.1.4 氧化还原平衡常数

对于氧化还原反应



- 1、平衡常数 K (*equilibrium constant*) 与条件平衡常数 K' (*conditional equilibrium constant*) 的表达式

$$K = \frac{[R_1]^{n_2} \cdot [O_2]^{n_1}}{[R_2]^{n_1} \cdot [O_1]^{n_2}} \quad K' = \frac{C_{R_1}^{n_2} \cdot C_{O_2}^{n_1}}{C_{R_2}^{n_1} \cdot C_{O_1}^{n_2}}$$

2、 K 的计算式

如有关电对为 $O_1 + n_1 e^- = R_1 \quad E_1^\theta$

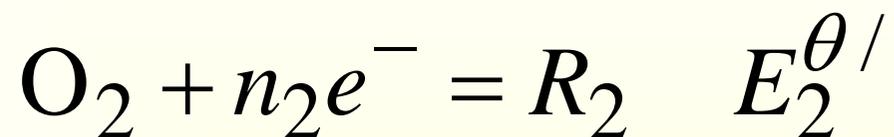
$O_2 + n_2 e^- = R_2 \quad E_2^\theta$

$$\lg \frac{[R_1]^{n_2} \cdot [O_2]^{n_1}}{[R_2]^{n_1} \cdot [O_1]^{n_2}} = \lg K = \frac{n(E_1^\theta - E_2^\theta)}{0.059}$$

n 是 n_1 与 n_2 的最小公倍数。

3、K' 的计算式

如有关电对为 $O_1 + n_1 e^- = R_1 \quad E_1^{\theta'}$



$$\lg \frac{C_{R_1}^{n_2} C_{O_2}^{n_1}}{C_{R_2}^{n_1} C_{O_1}^{n_2}} = \lg K' = \frac{n(E_1^{\theta'} - E_2^{\theta'})}{0.059}$$

n 是 n_1 与 n_2 的最小公倍数。

4、K 与 K' 的应用

衡量氧化还原滴定至化学计量点时，
滴定反应进行的程度。

可以根据 K 与 K' 的表达式 计算出 SP 时氧化形浓度与还原形浓度的比值，说明滴定反应进行的程度（请参见P140，例6）。



$$K' = \frac{(c_{Fe^{2+}})^2 \cdot c_{Sn^{4+}}}{(c_{Fe^{3+}})^2 \cdot c_{Sn^{2+}}} = \frac{(c_{Fe^{2+}})^3}{(c_{Fe^{3+}})^3} \quad (1)$$

根据反应的化学计量系数

$$n_{Sn^{2+}} = \frac{1}{2} n_{Fe^{3+}}, \quad n_{Sn^{4+}} = \frac{1}{2} n_{Fe^{2+}}$$

所以

$$c_{Sn^{2+}} = \frac{1}{2} c_{Fe^{3+}} \quad , \quad c_{Sn^{4+}} = \frac{1}{2} c_{Fe^{2+}}$$

代入

$$K' = \frac{(c_{Fe^{2+}})^2 \cdot c_{Sn^{4+}}}{(c_{Fe^{3+}})^2 \cdot c_{Sn^{2+}}}$$

$$K' = \frac{(c_{Fe^{2+}})^3}{(c_{Fe^{3+}})^3} \quad \text{或} \quad K' = \frac{(c_{Sn^{4+}})^3}{(c_{Sn^{2+}})^3}$$

■ 得
$$\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}} = 1.3 \times 10^6$$

所以
$$c_{Fe^{2+}} = 1.3 \times 10^6 c_{Fe^{3+}}$$

反应进行的程度

$$\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}} + c_{Fe^{2+}}} = \frac{1.3 \times 10^6 c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{3+}} + 1.3 \times 10^6 c_{Fe^{3+}}}$$

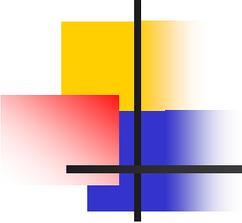
- 反应进行的程度

$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1.3 \times 10^6}{1 + 1.3 \times 10^6}$$
$$\approx 0.9999999$$
$$= 99.9999\%$$

4.2 氧化还原滴定原理

4.2.1 氧化还原滴定指示剂

- 1、自身指示剂 (Own Indicator)
- 2、显色指示剂 (Specific Indicator)
- 3、本身发生氧化还原反应的指示剂
(Oxidation - Reduction Indicator)



1、自身指示剂（Own Indicator）：

- 是氧化还原滴定中的**滴定剂或被测物质**。

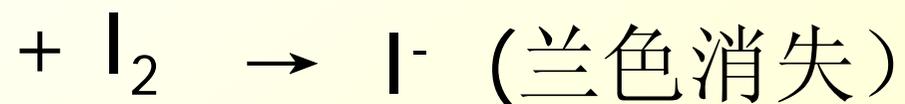
条件：本身有颜色，反应后无色或浅色，它能和无色或浅色的物质发生氧化还原反应。如氧化还原滴定中的 KMnO_4 ，

当反应达 SP 后，过量 KMnO_4 浓度约为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，溶液就呈粉红色。

2、显色指示剂（Specific Indicator）：

- 本身不具有氧化还原性，但在氧化还原反应后产生特殊的颜色，故可指示滴定终点。

- 如可溶性淀粉（soluble starch）



- 深兰色化合物

- 淀粉溶液作指示剂时的变色灵敏度与淀粉的**结构**有关：

starch 结构 { 直链结构 + I₂ → 深兰色
支链结构 + I₂ → 红紫色

与**酸度**有关：2.0 < pH < 9.0 变色灵敏。

与**温度**有关：温度升高，灵敏度降低。

与**醇类**存在有关：

在50%的乙醇溶液中无兰色出现。

3、本身发生氧化还原反应的指示剂 (Oxidation - Reduction Indicator)

这类指示剂的氧化还原电对半反应为：
$$\text{In}(O) + ne^- = \text{In}(R) \quad E_{\text{In}}^\theta (E_{\text{In}}^{\theta'})$$

A色 B色

由于氧化态 **In (O)** 和还原态 **In (R)** 具有不同的颜色，因此可根据滴定过程中颜色的突变来指示滴定终点。

指示剂电对半反应的平衡电势可由Nernst

公式得到：
$$E = E_{In}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[In(O)]}{[In(R)]}$$

(1) 氧化还原指示剂的变色电势范围：

当 $\frac{1}{10} \leq \frac{[In(O)]}{[In(R)]} \leq 10$ ， 可得

$$E = E_{In}^{\theta} \pm \frac{0.059}{n} V \quad \text{或} \quad E = E_{In}^{\theta'} \pm \frac{0.059}{n} V$$

(2) 氧化还原指示剂的变色点电势 E

因为
$$E = E_{In}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[In(O)]}{[In(R)]}$$

当
$$\frac{[In(O)]}{[In(R)]} = 1$$

可得指示剂的变色点电势 E

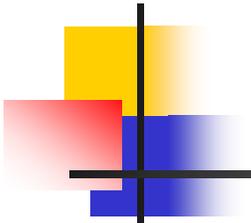
$$E = E_{In}^{\theta} \quad \text{或} \quad E = E_{In}^{\theta'} \quad \text{V}$$

(3) 氧化还原指示剂的选择:

- 应尽量使指示剂的变色点电势 E (E_{In}^{θ} 或 $E_{In}^{\theta'}$) 与反应的化学计量点电势 E_{sp} 一致, 以减小终点误差。

常用氧化还原指示剂及其 $E_{In}^{\theta'}$

请参见 P145 表 4-1.



4.2.2 氧化还原滴定曲线 (Titration Curves)

1、氧化还原滴定反应类型

① **对称的氧化还原滴定反应**：由两个对称电对组成的氧化还原滴定反应。

② **不对称的氧化还原滴定反应**：组成氧化还原滴定反应的两电对中至少有一个是不对称电对。

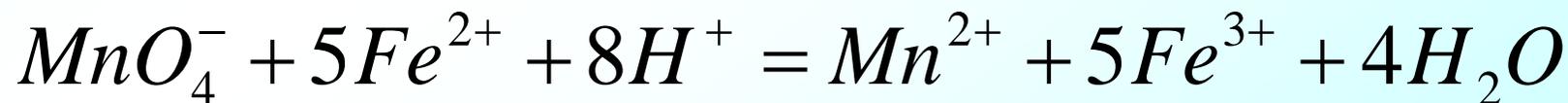
- 对称的氧化还原滴定反应又可再分为可逆氧化还原滴定反应：

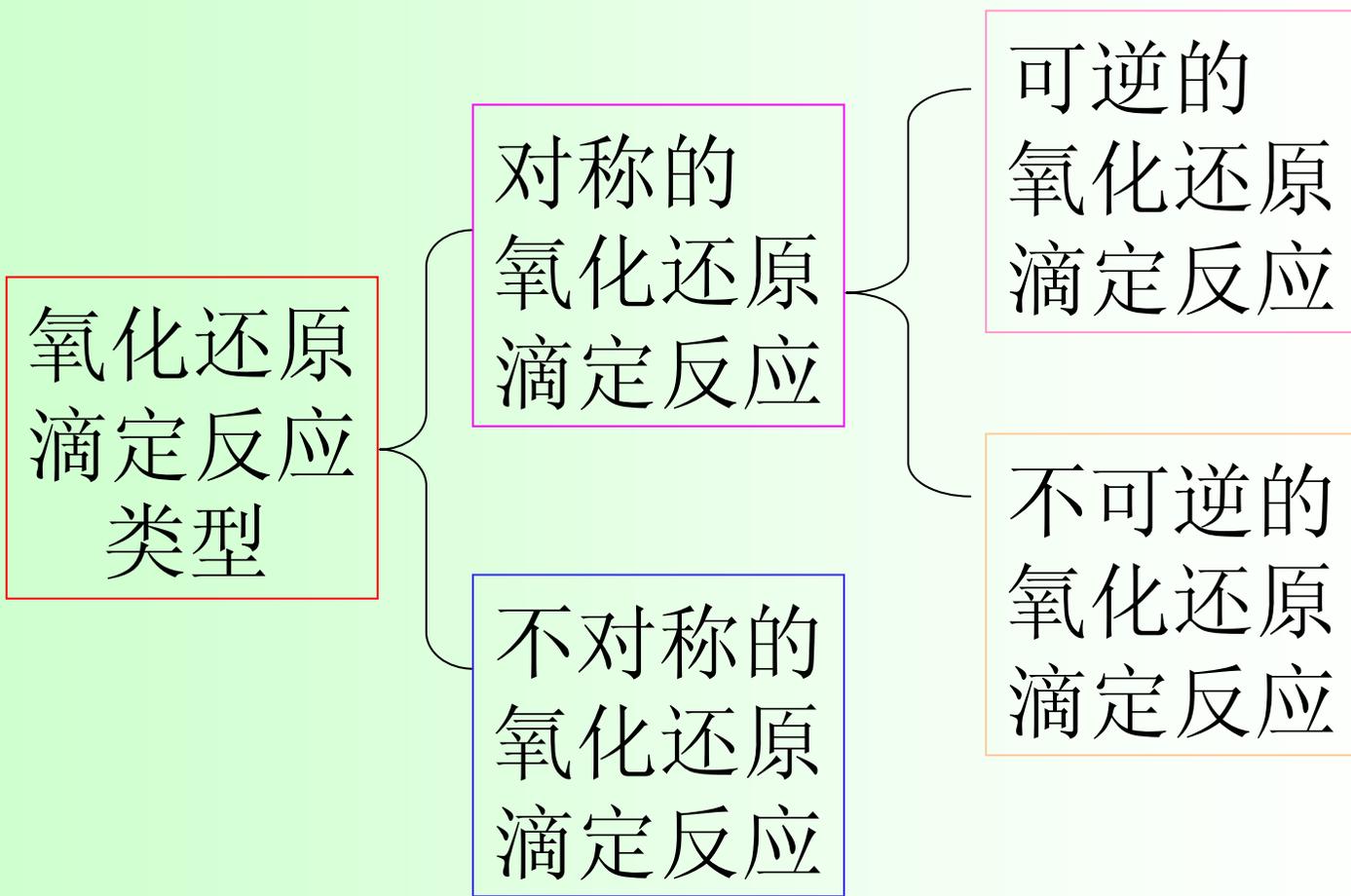
组成反应的两个电对都是可逆电对。



- 不可逆氧化还原滴定反应：

组成反应的两个电对中至少有一个不可逆电对。 如





2、滴定曲线的绘制

以可逆氧化还原滴定反应为例

(1) 滴定体系：在1 mol/L H₂SO₄介质中

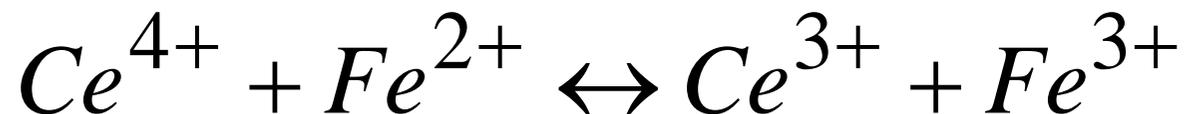
Ce⁴⁺标准溶液滴定 → Fe²⁺溶液

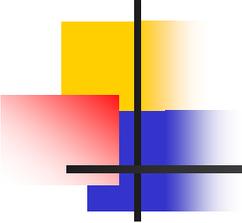
0.1000 mol/L

0.1000 mol/L

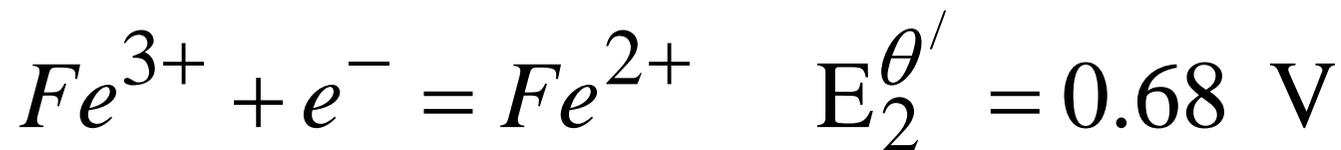
20.00 mL

(2) 滴定反应（氧化剂滴还原剂）：





(3) 计算条件平衡常数



两电对电子转移数 $n_1 = n_2 = 1$

$$\lg K' = \frac{1 \times (1.44 - 0.68)}{0.059} = 12.88$$

(4) 滴定过程中,电对平衡电势 E 的计算:

$$\text{滴定分数 } a = \frac{V_{Ce^{4+}}(\text{加入})}{V_{Fe^{2+}}} = \frac{V_{Ce^{4+}}(\text{加入})}{20.00}$$

滴定前 滴定分数 $a = 0.000$

溶液中存在电对 **Fe^{3+}/Fe^{2+}**

由于 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} 在空气中氧化产生, 具体浓度不知道, 故**滴定前电势无法计算**。

滴定开始至**SP**前



溶液中存在电对: Fe^{3+}/Fe^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+}

反应达平衡时

$$\because E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = 0$$

$$\therefore E_{1(\text{正})} = E_{2(\text{负})} \quad \text{即} \quad E_1 = E_2 = E$$

故只需选用一个电对计算 E 即可。

(接上页) 选择电对用Nernst公式计算

平衡时, $c_{Ce^{4+}}$ 很小, 且计算较麻烦,

而 $c_{Fe^{3+}}$ 和 $c_{Fe^{2+}}$ 容易计算。

故选用 Fe^{3+} / Fe^{2+} 还原剂电对计算 E 。

$$E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

此过程一般计算9个点。

滴定开始至 SP 前计算 E 示例

如滴入 Ce^{4+} 溶液 10.00 mL 时($a = 0.5000$)

$$c_{Fe^{3+}}(\text{产物}) = \frac{10.00 \times 0.1000}{20.00 + 10.00}$$

$$c_{Fe^{2+}}(\text{剩}) = \frac{(20.00 - 10.00) \times 0.1000}{20.00 + 10.00}$$

$$E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

滴定开始至 SP 前计算 E 示例(接上页)

$$\text{即 } E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{10.00}{20.00 - 10.00}$$

$$\text{得 } E = E_2^{\theta'} = 0.68 \text{ V}$$

所以滴定分数 $a = 0.50$ 处的电势
等于还原剂的条件电势。

如滴入Ce⁴⁺溶液 19.98mL (a=0.999)

$$E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

因为 $a = 0.999$

所以
$$E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{0.999}{0.001}$$

即
$$E \approx E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^3$$

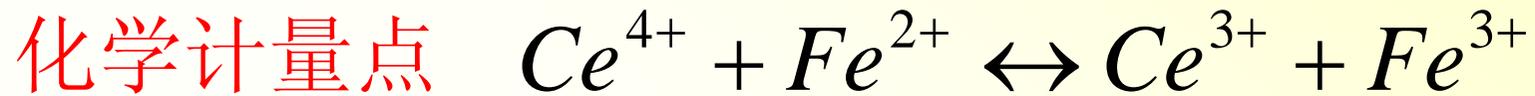
- 滴定开始至sp前计算E示例(接上页)

$$\text{公式} \quad E = E_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^3 \quad (1)$$

(1) 式为计算滴定曲线突跃范围一端 ($a = 0.999$) E 的通式.

本例: $a = 0.999$, $n_2 = 1$, $E_2^{\theta'} = 0.68 \text{ V}$

$$E = 0.68 + \frac{0.059}{1} \times 3 = 0.86 \text{ V}$$



溶液中存在电对 Fe^{3+} / Fe^{2+} , Ce^{4+} / Ce^{3+}

SP 时, $c_{Ce^{4+}}$ 和 $c_{Fe^{2+}}$ 都很小且计算较麻烦,
故不能用 *Nernst* 公式计算 E_{sp} .

根据 $E_{sp} = E_1 = E_2$ 可推导出:

E_{sp} 计算式
$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1^{\theta'} + n_2 E_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$$

E_{sp} 计算式 $E_{sp} = \frac{n_1 E_1^{\theta'} + n_2 E_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$

本例： $n_1 = n_2 = 1$,

$$E_1^{\theta'} = 1.44 \text{ V} \quad E_2^{\theta'} = 0.68 \text{ V}$$

$$E_{sp} = \frac{1 \times 1.44 + 1 \times 0.68}{1 + 1} = 1.06 \text{ V}$$

注意： 该 E_{sp} 计算式只适合于对称的氧化还原滴定反应，与电对的浓度无关。

化学计量点后 $Ce^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

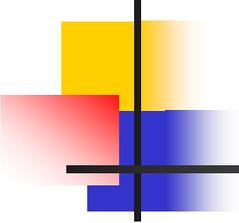
溶液中存在电对 Fe^{3+} / Fe^{2+} , Ce^{4+} / Ce^{3+}

$c_{Fe^{2+}}$ 很小且计算较麻烦,

而 $c_{Ce^{4+}}$ 和 $c_{Ce^{3+}}$ 容易计算。

平衡时 $E = E_1 = E_2$

故可选用容易计算浓度的电对计算 E 。



■ 选用电对

选用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化剂电对计算平衡电势 E 。

Nernst公式
$$E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}}$$

此过程一般计算4个点。

化学计量点后计算 E 示例

例：滴入 Ce^{4+} 溶液 20.02 mL，计算

E。

$$\text{解： } E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}}$$

因为 $a=1.001$

$$\text{所以 } E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{1.001-1.000}{1.000}$$

$$\text{即 } E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3}$$

化学计量点后计算 E 示例(接上页)

公式
$$E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3}$$

该式就是计算滴定曲线突跃范围一端 ($a=1.001$) E 的通式。

本例: $a = 1.001, n_1 = 1, E_1^{\theta'} = 1.44 \text{ V}$

$$E = 1.44 + \frac{0.059}{1} \times (-3) = 1.26 \text{ V}$$

化学计量点后计算E示例

例：滴入 Ce^{4+} 溶液 40.00 mL，计算 E。

解：

$$E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}}$$

因为 $a = 2.000$

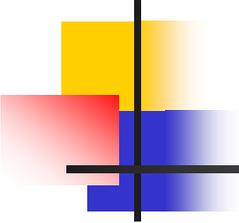
所以

$$E = E_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{2.000 - 1.000}{1.000}$$

化学计量点后计算 E 示例(接上页)

即
$$E = E_1^{\theta'} = 1.44 \text{ V}$$

可见滴定分数 $a = 2.00$ 处的平衡电势 E 就是氧化剂电对的条件电势.



(5) 绘制滴定曲线

将不同滴定分数 a 时对应计算的 E 值列成表如 P148 表 4-2。

用电势 $E(V)$ 作纵坐标，
滴定分数 a 作横坐标，
即可绘出滴定曲线。

可逆氧化还原滴定反应的滴定曲线

当两电对的
电子转移数

$n_1 = n_2$ 时, E/V

E_{sp} 位于
突跃范围
的中点。

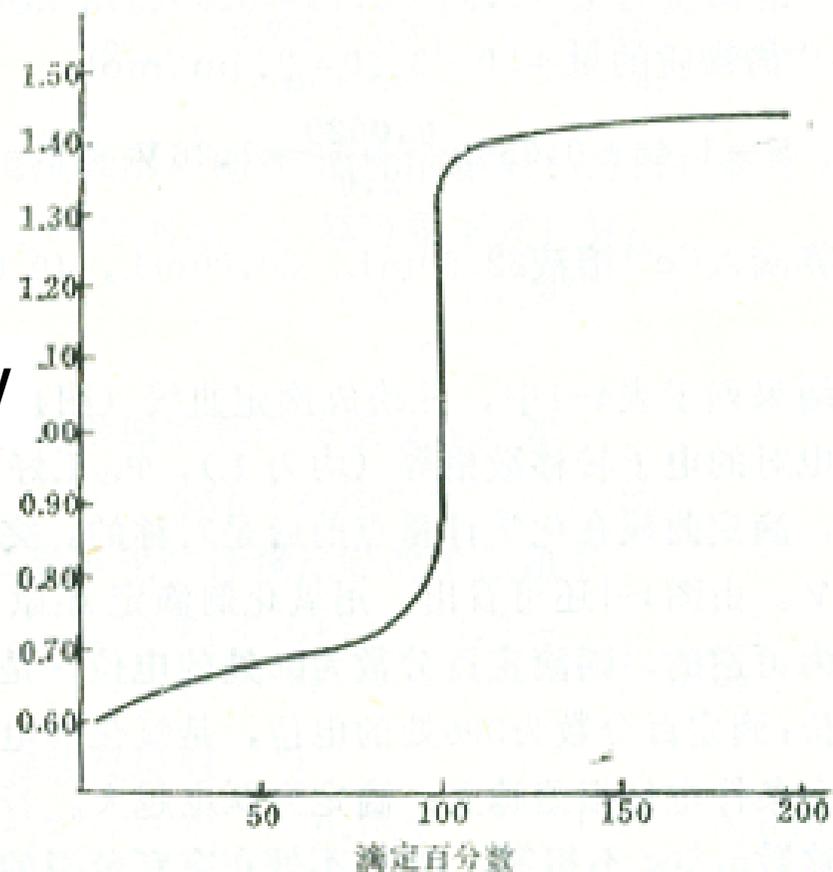
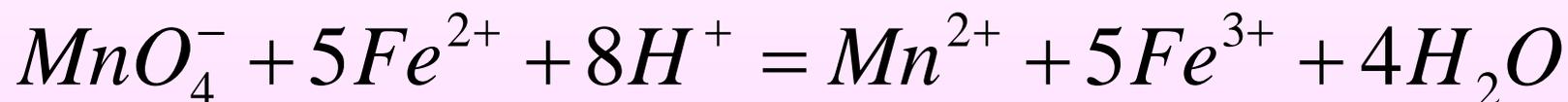


图 4-1 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ce}^{4+}$ 滴定 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 的滴定曲线
($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$)

(6) 不可逆氧化还原滴定反应的滴定曲线:

例如, 用 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} 溶液.

滴定反应 (氧化剂滴还原剂)



SP前, 按 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对 ($n_2=1$) 计算
E ;

SP后, 按 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 电对 ($n_1=5$) 计算
E 。

■ 不可逆氧化还原滴定反应的滴定曲线

当两电对电
子转移数

$n_1 \neq n_2$ 时,

E_{sp} 不位于
突跃范围
的中点。

E/V

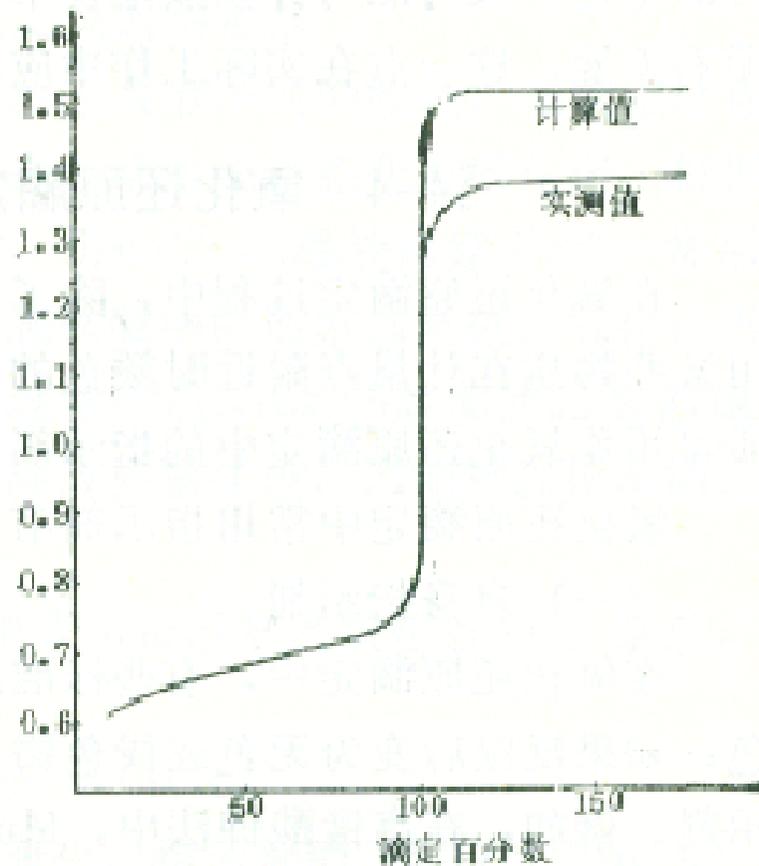


图 4-2 0.1000mol·L⁻¹KMnO₄滴定
0.1000mol·L⁻¹Fe²⁺时理论与
实测的滴定曲线的比较

4.3 氧化还原滴定的预处理

滴定前，使待测组分转变为一定价态（氧化为高价态或还原为低价态）的步骤，称为预先氧化或预先还原处理（Preliminary Oxidation or Reduction）。

如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 铁矿石试样中 Fe 的含量。

铁矿样

+ 浓 HCl

→

Fe^{3+}

(分解试样) 加热

+ 还原剂
(过量)

先除去还原剂(剩) ↓

↓

然后用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

标准溶液滴定 Fe^{2+} →

还原剂(剩)
和 Fe^{2+}

- 预先处理时所用氧化剂或还原剂，应符合下列要求：
 - a. 反应进行完全，速率快；
 - b. 过量的氧化剂或还原剂易于除去；
 - c. 反应具有一定的选择性。

4.3.1 常用预氧化剂

除去

1、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ (酸性), 煮沸

2、 KMnO_4 : $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (碱性),

加 NaNO_2 和尿素

3、 H_2O_2 : $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (碱性), 煮沸

4、 HClO_4 : $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$, 稀释

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (浓热酸, 遇有机物爆炸)

5、 KIO_4 : $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ (酸性), 光度法

4.3.2 常用预还原剂

除去

1、 SnCl_2 : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{HCl})$, 加 HgCl_2

2、 TiCl_3 : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{HCl})$, 水稀释(O_2)

3、金属还原剂(铝、锌、铁)

如锌汞齐还原柱: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{2+}$

4、 SO_2 : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$

煮沸或通 CO_2

同學介紹

4.4 氧化还原滴定法的应用

氧化还原滴定法是最广泛的分析法之一，它可用于无机物和有机物含量的测定。常用的滴定剂为：

滴定剂 { 还原剂：FeSO₄，Na₂S₂O₃等
氧化剂：KMnO₄，
K₂Cr₂O₇，
I₂，Ce(SO₄)₂等

4.4.1 高锰酸钾法

(KMnO_4 , Potassium Permanganate)

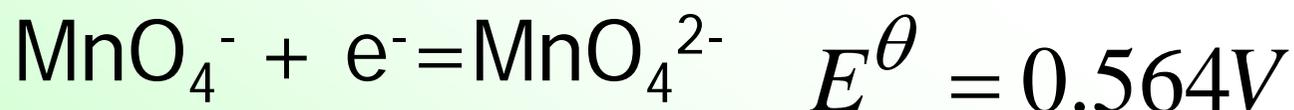
1、 KMnO_4 的氧化还原电对半反应



$$E^\theta = 1.51\text{V}$$



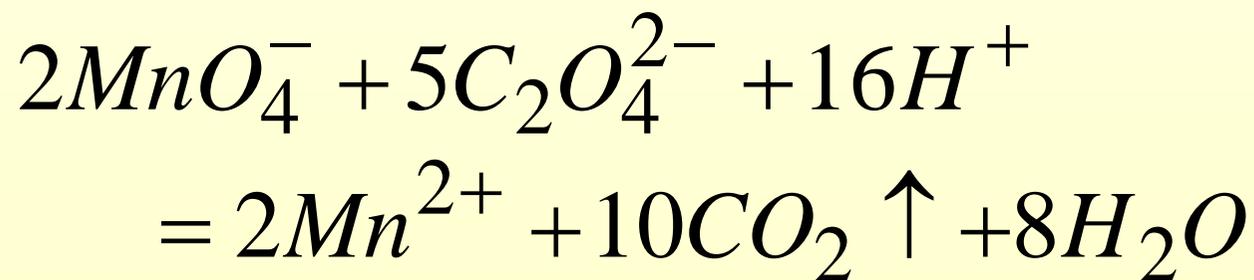
$$E^\theta = 0.59\text{V}$$

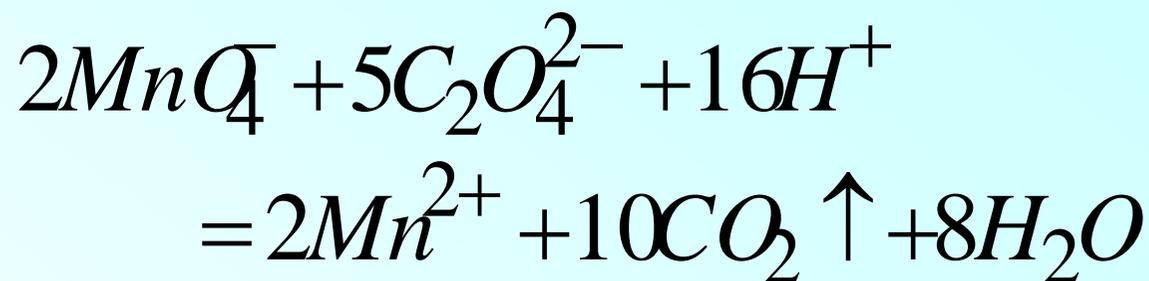


2、KMnO₄溶液的配制和标定

(1) 配制方法（请参见 P159）

(2) 标定：标定 KMnO₄的基准物质有 Na₂C₂O₄， As₂O₃， H₂C₂O₄·2H₂O 和纯铁丝等。常用 Na₂C₂O₄， 标定反应为





- 反应条件：
- a. 温度 70 ~ 85°C
 - b. 酸度：0.5 ~ 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄
 - c. 滴定速度：开始滴定时不宜太快
 - d. 催化剂：Mn²⁺
 - e. 指示剂：KMnO₄或二苯胺磺酸钠等
 - f. 滴定终点：粉红色在0.5~1 min.内不褪

3、滴定方式

(1) 直接滴定法:

滴还原性物质, 如 H_2O_2 , Fe^{2+} ,
 Mn^{2+} , As^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。

(2) 返滴定法:

测定某些氧化性物质,
如软锰矿中 MnO_2 的测定。

(3) 间接滴定法:

测定非氧化还原性物质,

如 Ca^{2+} , Th^{4+} 和稀土元素等。

4、 KMnO_4 法的应用

(1) 地表水、饮用水和生活污水中**COD**的测定:

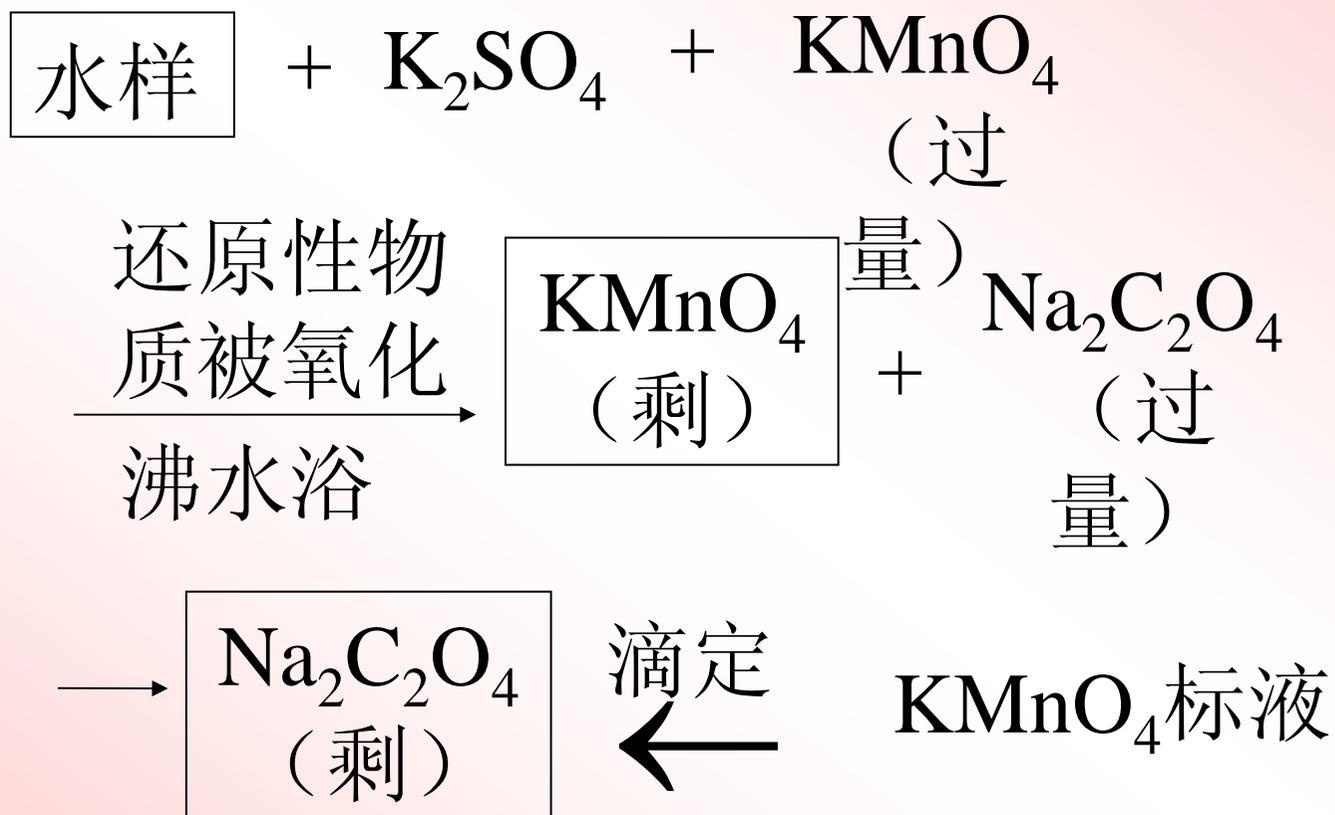
COD指数越高, 水体中还原性物质越多, 污染越严重。

COD (chemical oxygen demand)

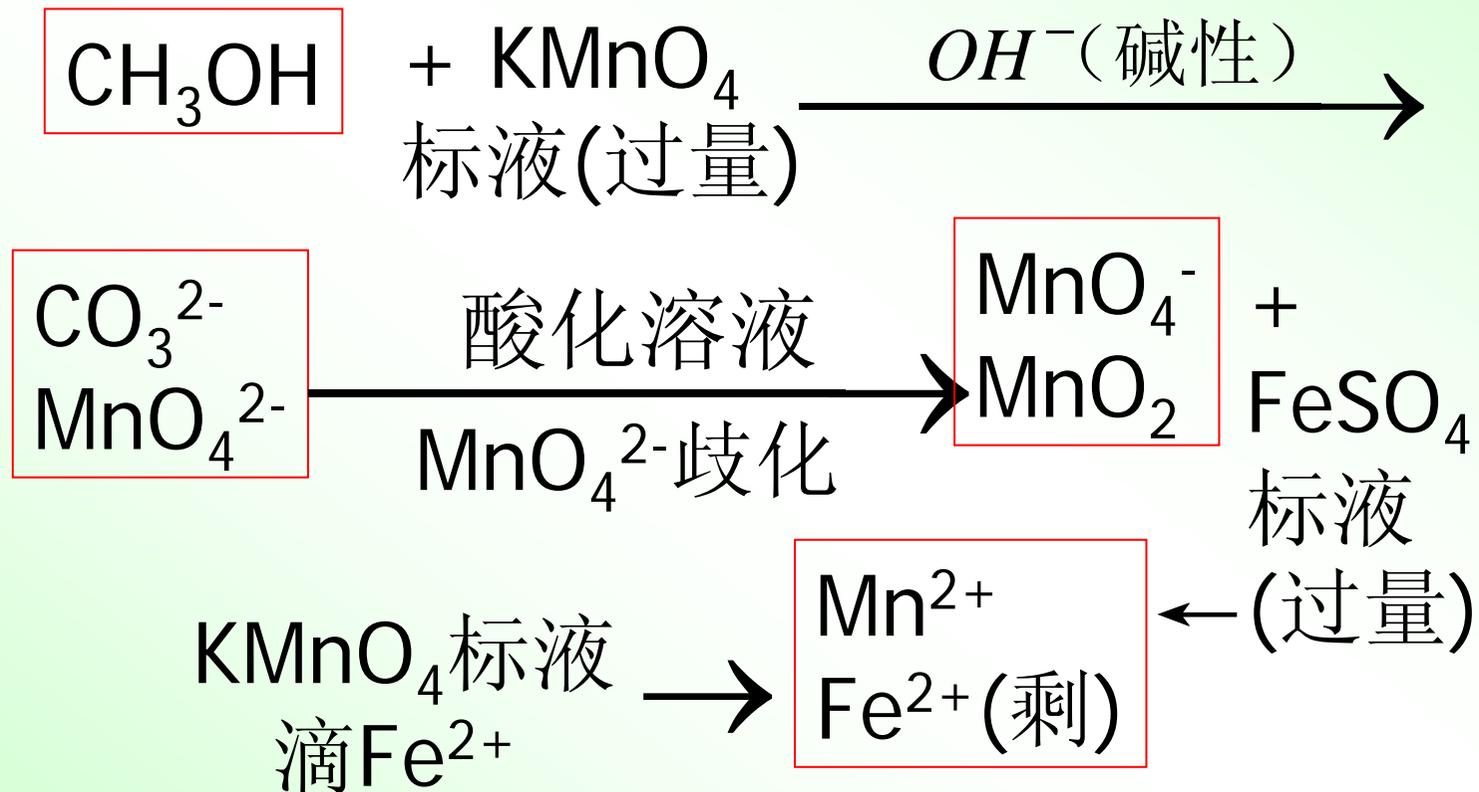
是度量水体受还原性物质污染程度的指标，称为化学需氧量。

它表示水体中还原性物质所消耗的氧化剂的量。将其换算成氧的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 来计量。

测定步骤为：



(2)测定某些有机化合物：例如甲醇 CH_3OH



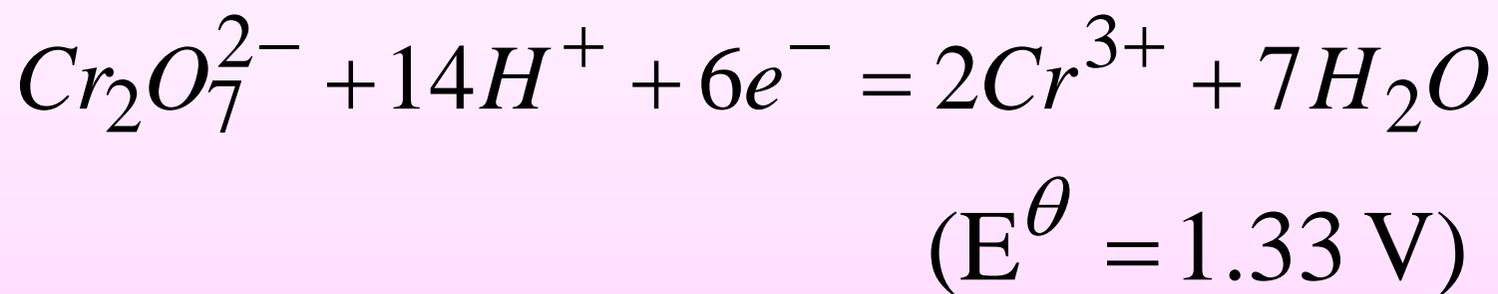
4.4.2 重铬酸钾法

($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Potassium Dichromate)

1、优点及氧化能力

- a. 可以直接称量干燥后的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制标准溶液，不需标定。可长期保存。
- b. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力没有 KMnO_4 强，故可在室温、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中滴定 Fe^{2+} 。

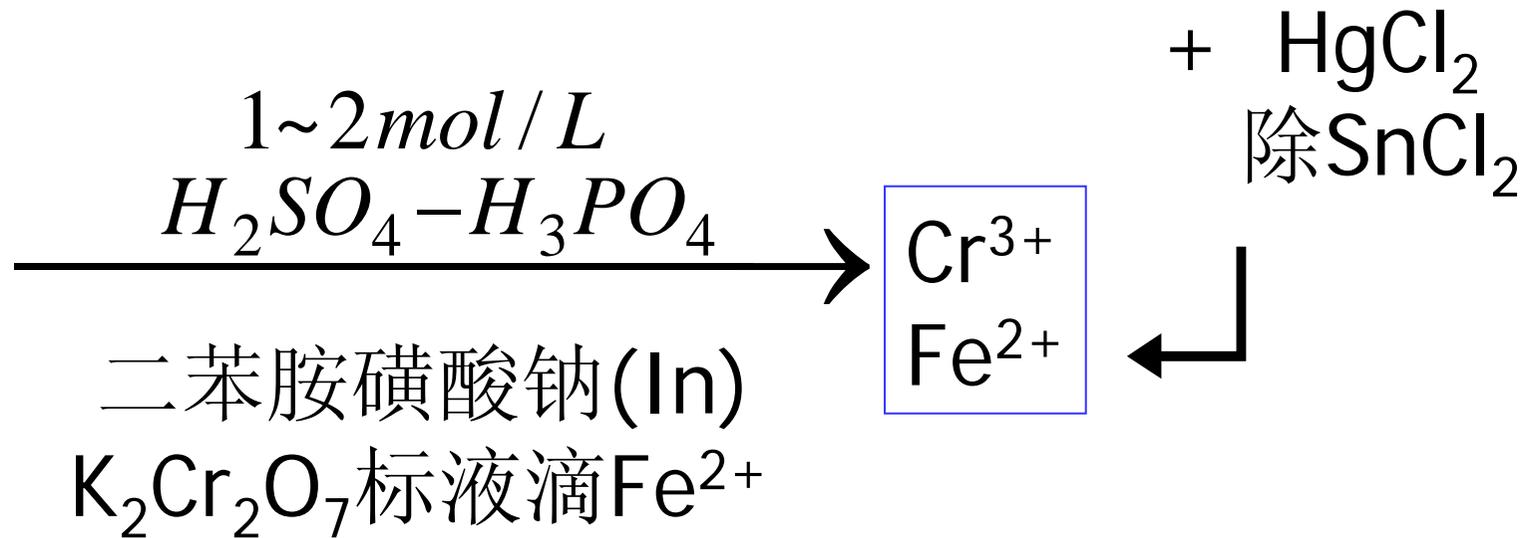
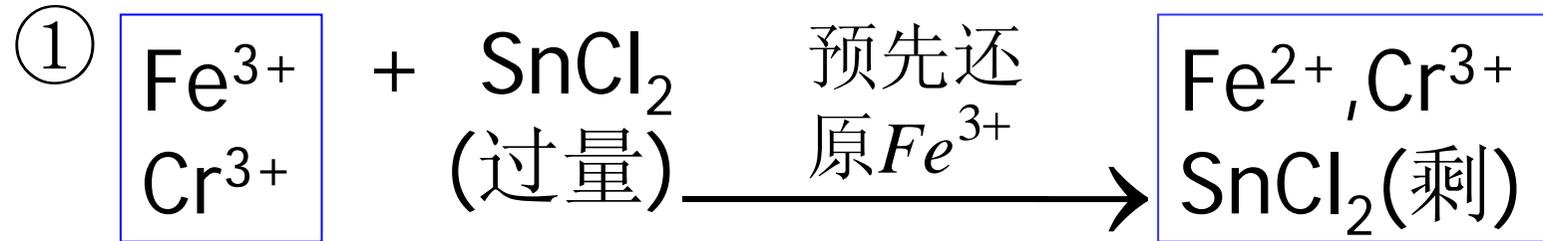
c. 在酸性介质中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的条件电势小于标准电势。



2、应用：

(1)测定混合液中的 Cr^{3+} 及 Fe^{3+} 的含量。

解：取两份等量试液



- 加入 H_3PO_4 的作用：

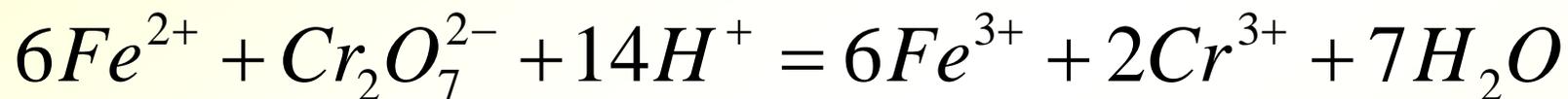
提高滴定的准确度。



可降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势，使滴定突跃增大。

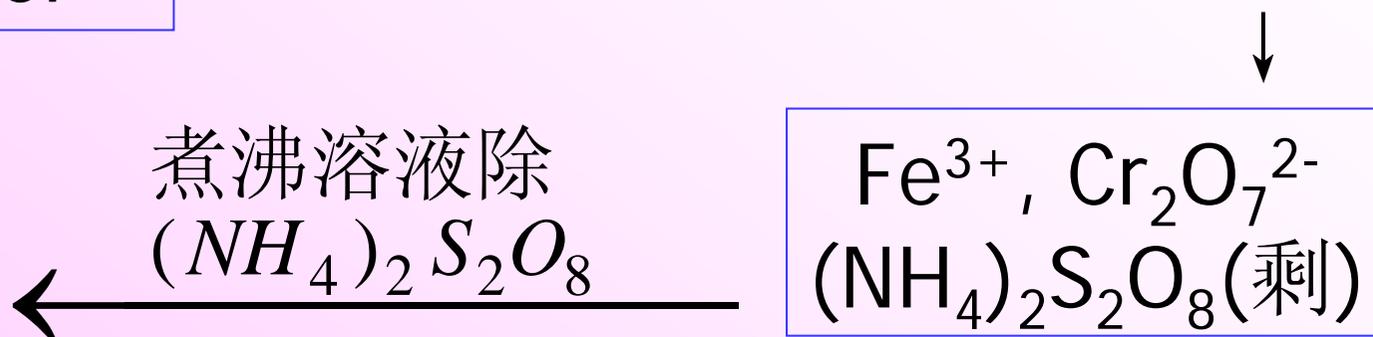
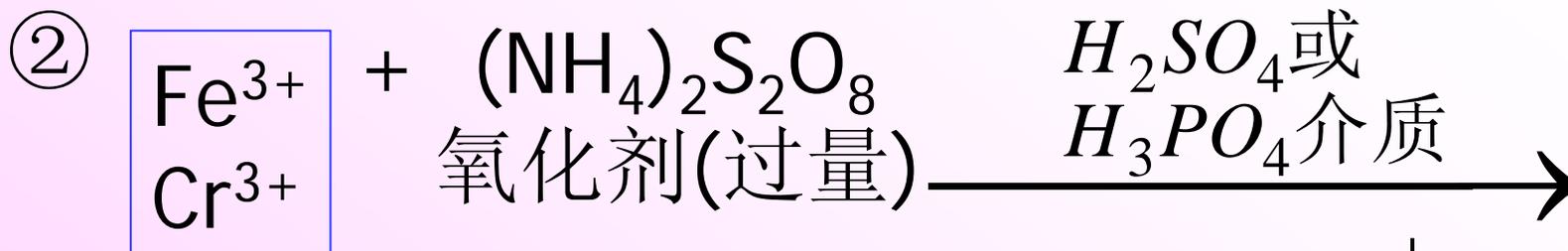
可消除 Fe^{3+} 的黄色，有利于终点观察。

■ 滴定反应及计算:

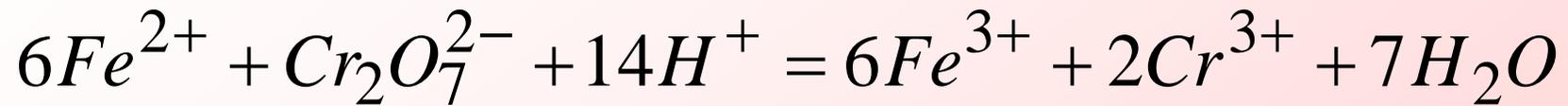


因为 $1Fe^{3+} \sim 1Fe^{2+} \sim \frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}$

所以 $n(Fe^{3+}) = 6n(K_2Cr_2O_7)$
 $= 6c(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)$



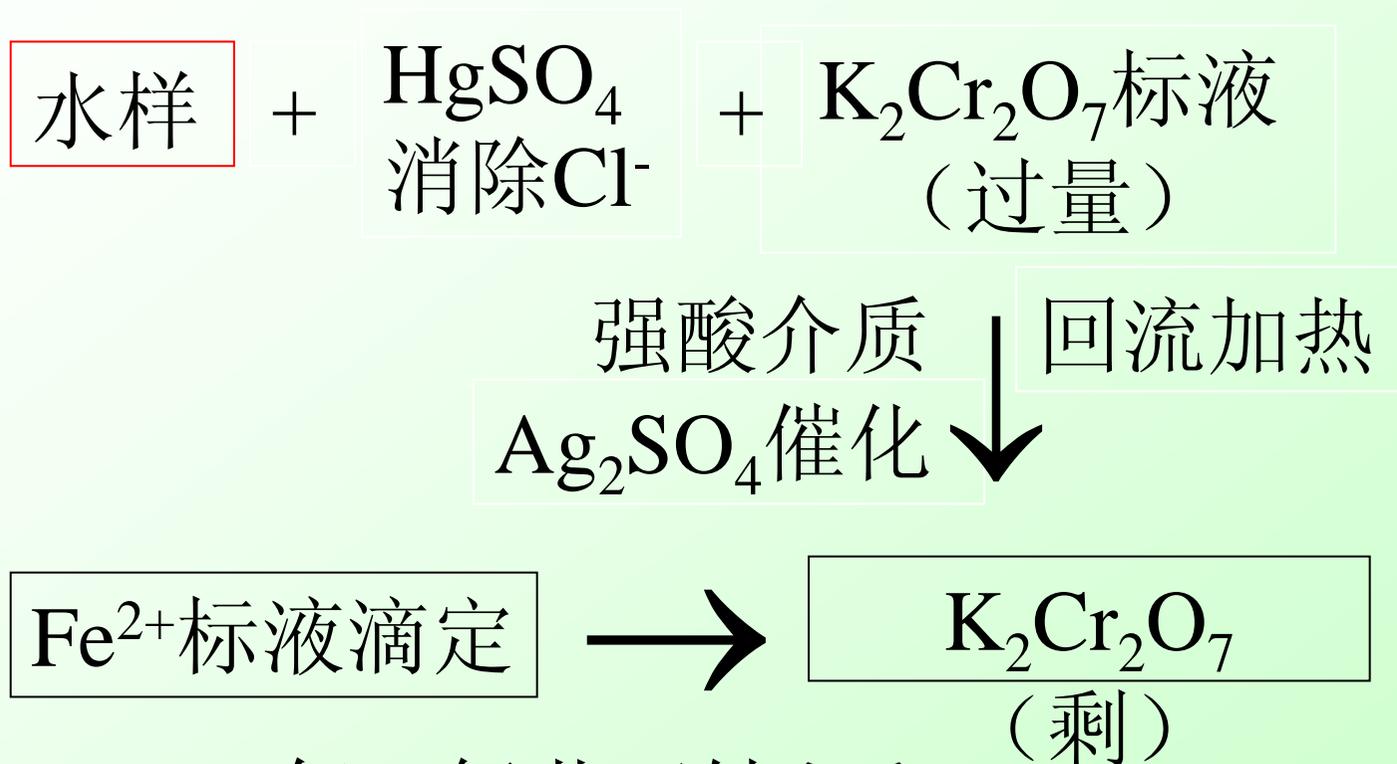
- 第②份试液的滴定反应及计算:



因为 $2Cr^{3+} \sim 1Cr_2O_7^{2-} \sim 6Fe^{2+}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } n(Cr^{3+}) &= \frac{2}{6}n(FeSO_4) \\ &= \frac{1}{3}c(FeSO_4) \cdot V(FeSO_4) \end{aligned}$$

(2) 测定工业污水中COD(记为 COD_{Cr}) :



1, 10 - 邻二氮菲亚铁(In)

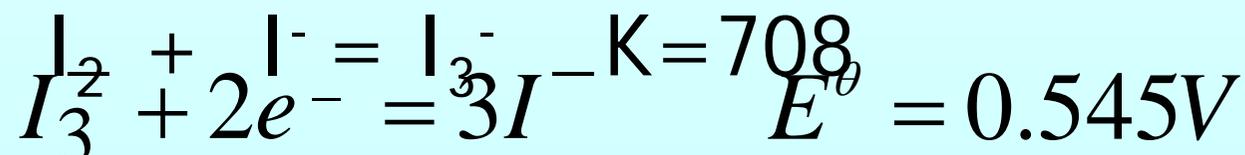
4.4.3 碘量法 (Iodimetry)

1、碘的电对半反应:

I_2 在水中溶解度很小($0.00133\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),

通常将 I_2 溶解在 KI 溶液中, 形成 I_3^-

。

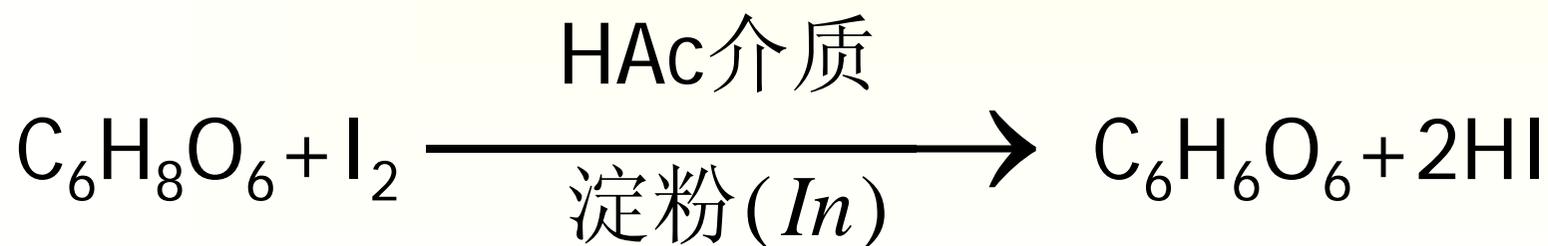


故水溶液中电对半反应为

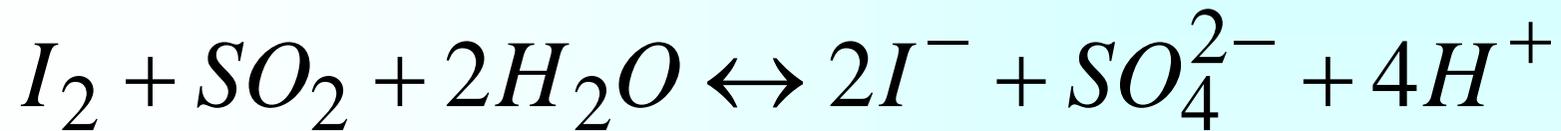
2、滴定方式及应用

(1) 直接碘量法：用 I_2 标液直接滴电势比 $E^\theta_{I_2/I^-}$ 低的还原性物质，如 SO_2 ， As_2O_3 ， $Sb(III)$ ， $Sn(II)$ ，维生素C($C_6H_8O_6$)等。

①测定维生素C的含量 滴定反应为：



②卡尔费休(Karl Fischer)法测无机物和有机物中的水：测定原理为



滴定剂(费休试剂):



指示剂：费休试剂具有I₂的棕色,故可作自身指示剂。

费休法属非水滴定法，所有容器都需干燥。

(2) 间接碘量法

①测定还原性物质

步骤：先于试液中加入过量的 I_2 标液，然后再用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液回滴析出的剩余 I_2 。

如甘汞，甲醛，葡萄糖及蛋氨酸等含量的测定。

②测定电势比 $E^{\theta}_{I_2/I^-}$ 高的氧化性物质

步骤: 先于试液中加入过量 KI ,使氧化性物质还原 (产生 I_2) , 然后用 $Na_2S_2O_3$ 标液滴定产生的 I_2 。

如 $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3 , Cl_2 ,
 H_2O_2 , $CuSO_4$, 漂白粉, 氯胺 T 等氧化性物质
含量的测定。

例：用碘量法测定含 Fe^{3+} 的 H_2O_2 试液中 H_2O_2 的含量。

解： $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\theta = 1.77 \text{ V} > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 0.545 \text{ V}$

所以，用间接碘量法测定 H_2O_2 的含量。

首先在酸性条件下加入过量的 KI ，但

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta = 0.771 \text{ V} > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta = 0.545 \text{ V}$

故 Fe^{3+} 干扰 H_2O_2 的测定。

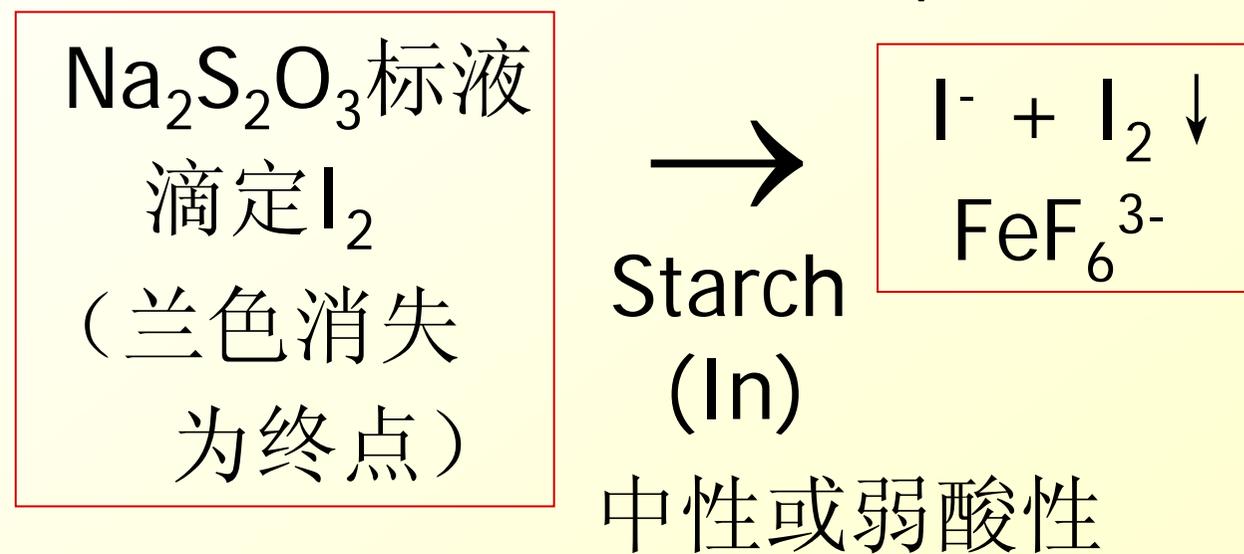
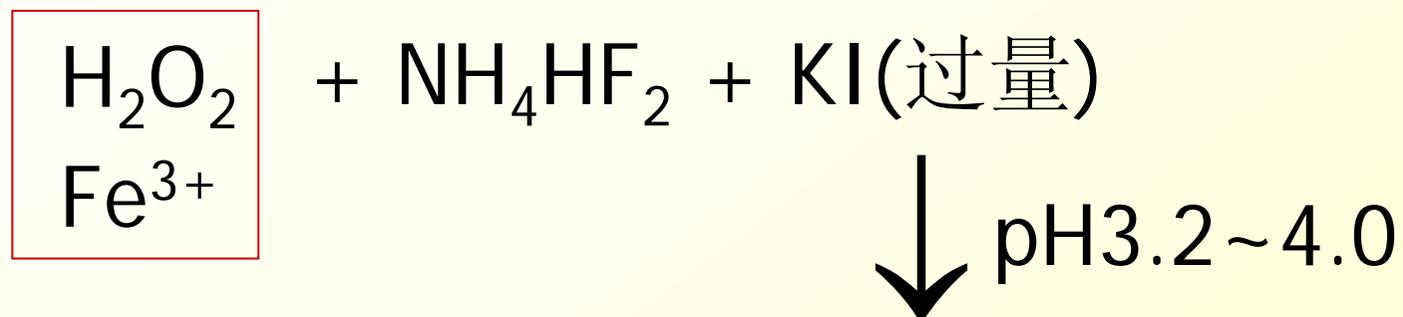
■ 消除 Fe^{3+} 的干扰

加入 0.005 mol/L 的 NH_4HF_2 ($\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$), 溶液中的 F^- 与 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} , 使条件电势

$$E^{\theta / \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0.460\text{V} < E^{\theta / \text{I}_2 / \text{I}^-} = 0.545\text{V}$$

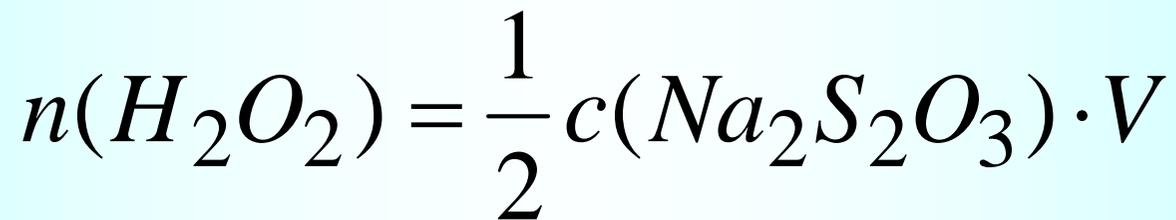
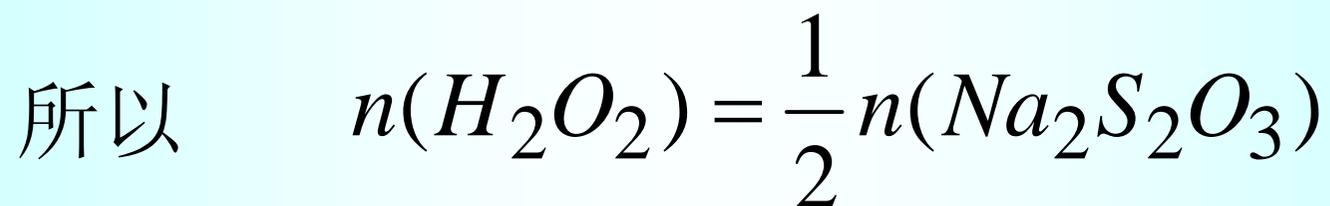
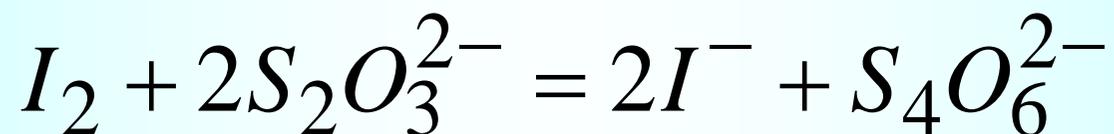
此时, Fe^{3+} 不会将 KI 氧化为 I_2 ,
从而可消除 Fe^{3+} 的干扰。

■ 测定过程



消耗体积 V mL

■ 滴定反应与计算



3、标准溶液的配制和标定

① $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sodium thiosulfate) 溶液

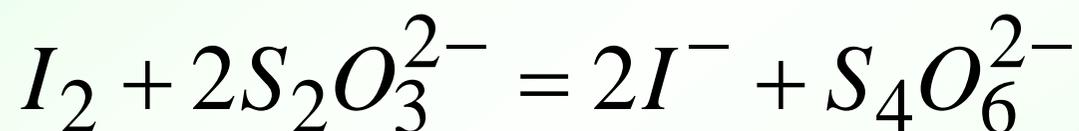
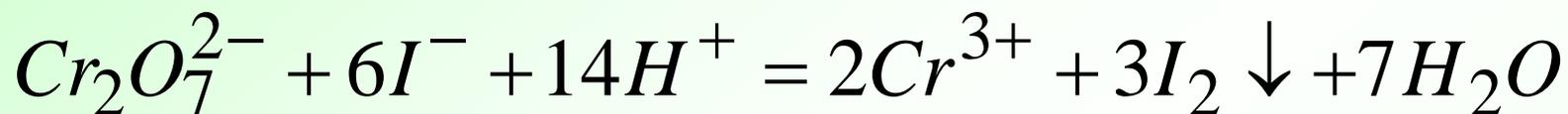
配制方法：请参见 P164

标定：

常用基准物质 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， KIO_3

等氧化性物质，采用间接碘量法标定。

标定反应:



在临近终点加入淀粉(淀粉吸附 I_2)作In。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (或 KIO_3)与 KI 的反应条件:

酸度 0.2 ~ 0.4 mol/L

- **反应速度**

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应速度较慢，需放置一定时间再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行滴定； KIO_3 与 KI 作用时，不需放置，应及时滴定。

- **注意事项**

使用的 KI 溶液中不应含有 KIO_3 或 I_2 。应滴至兰色消失为终点；如很快又出现兰色，表示 KI 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应未进行完全。

② I₂ (iodine) 溶液

配制方法：用托盘天平称量碘，

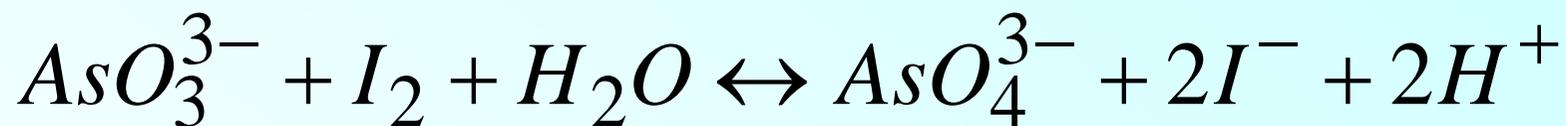
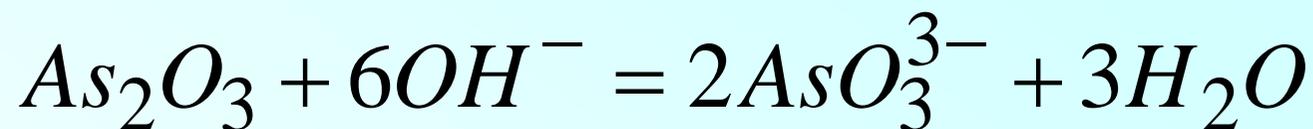
具体方法请参见P165。

标定：

可用已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定。

也可用基准物质 As_2O_3 ，采用 直接碘量法 标定。

标定反应为：



此反应在中性或微碱性溶液中（ $\text{pH} \approx 8.0$ ）

才能定量向右进行。

第4章要点

- 1、了解电对的分类和区别及滴定反应类型。
- 2、了解条件电势的含义，平衡常数和条件平衡常数的表达、应用及计算。
- 3、会计算滴定分数 0.500, 0.999, 1.001, 2.000 时的平衡电势及化学计量点电势 E_{sp} 。会绘制滴定曲线和选择指示剂。
- 4、了解氧化还原滴定前的预处理及高锰酸钾法，重铬酸钾法和碘量法的应用。
- 5、会设计某些试样的分析测定方案。

第4章作业

P 170: No.10, No.11

P 171: No.10(提示: 本题忽略离子强度的影响; 题中‘要使反应定量进行’的意思是: 反应达平衡时, 剩下的 $[\text{Fe}^{2+}] \leq 10^{-6} \text{ mol/L}$)

P171: No.12(本题最后一问不做)

P172: No.20

P173: No.21, No.22

[第5章 重量分析法和沉淀滴定法.ppt](#)