

第五章 氧化还原滴定法



§5.1 概述

一、氧化还原滴定法

氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。



实质：电子的得失

测定的物质 $\left\{ \begin{array}{l} \text{氧化性} \\ \text{还原性} \\ \text{其他物质} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{直接滴定法} \\ \text{—— 间接滴定法} \end{array} \right.$

二、氧化还原滴定法的分类

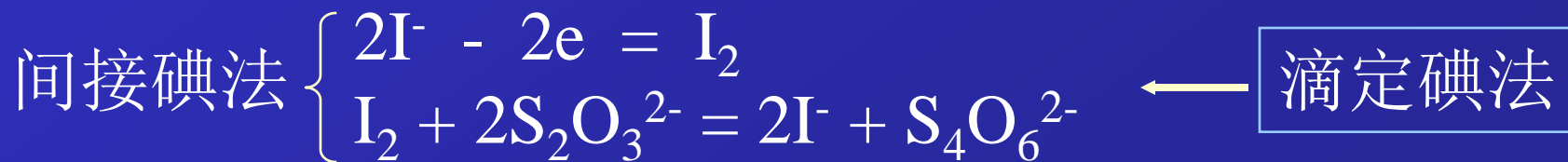
1、高锰酸钾法



2、重铬酸钾法



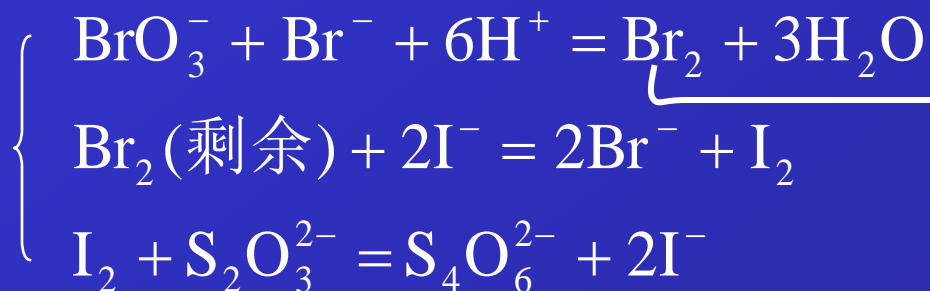
3、碘量法



4、溴酸钾法



溴酸钾法和碘量法配合使用:



与有机物加成

5、铈量法



三、氧化还原法特点

酸碱反应——质子转移， H^+ 传递——速度快，机理简单
氧化还原反应——电子得失， e 传递——速度慢，机理复杂

例



反应只表明初始态和最终状态，不能说明实际过程



机理复杂，有些反应机理至今还没有搞清楚且常伴有副反应，由此看出反应速度慢。

四、氧化还原法的关键问题

- 1、**反应方向——能否发生**
- 2、**反应完成的程度——能否定量**
- 3、**反应速度——能否较快**

§5.2 氧化还原法中几个主要问题

一、氧化还原反应的方向

氧化还原半反应 $\text{Ox} + n\text{e} = \text{Red}$

根据Nernst方程 25°C $\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$

应用Nernst方程式还应考虑下述两个问题：

★考虑离子强度的影响必须引入活度系数

★考虑副反应影响引入副反应系数

$$a(\text{Ox}) = [\text{Ox}] \cdot \gamma(\text{Ox}) = c(\text{Ox}) \cdot \gamma(\text{Ox}) / \alpha_{\text{Ox}}$$

$$a(\text{Red}) = [\text{Red}] \cdot \gamma(\text{Red}) = c(\text{Red}) \cdot \gamma(\text{Red}) / \alpha_{\text{Red}}$$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox}) \cdot \gamma(\text{Ox}) / \alpha_{\text{Ox}}}{c(\text{Red}) \cdot \gamma(\text{Red}) / \alpha_{\text{Red}}} \\ &= \underbrace{\varphi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma(\text{Ox}) \cdot \alpha_{\text{Red}}}{\gamma(\text{Red}) \cdot \alpha_{\text{Ox}}}}_{\varphi^{\theta'}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}\end{aligned}$$

$$\varphi = \varphi^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

条件电极
电位

在特定条件下， $c(\text{Ox}) = c(\text{Red}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 或 $c(\text{Ox}) / c(\text{Red}) = 1$ 时，校正了各种因素影响之后的实际电位。用 $\varphi^{\theta'}$ 表示。查 p305~307

判断反应的方向： $\varphi^{\theta'}_{\text{氧化剂}} > \varphi^{\theta'}_{\text{还原剂}}$

用 $\varphi^{\theta'}$ 的大小可以大致判断反应进行的方向，但实际情况是复杂的，当外界条件（温度、酸度、浓度）发生改变时，电对电位受到影响，因而又可能影响反应进行的方向。

二、影响条件电极电位的因素

1、离子强度的影响

活度与浓度之间的关系： $a = \gamma c$

离子强度 $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

德拜-休克尔(Debye-Hückel)公式

$$-\lg \gamma_i = \frac{0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba^\circ \sqrt{I}} \quad \left\{ \begin{array}{l} B \text{ 为常数, } 25^\circ\text{C 时为 } 3.28 \\ a^\circ \text{ 为离子的体积参数} \end{array} \right.$$

在氧化还原反应中，溶液的浓度较大，氧化态、还原态的价态也较高，则其离子强度较大，活度系数远远小于1，不能用浓度代替活度。只有在极稀的溶液中，才可以用浓度代替活度， $\varphi^{\theta'} = \varphi^\theta$ 。通常离子强度的影响很小且难以校正，一般忽略不计。

2、反应物浓度的影响

氧化剂或还原剂的浓度不同，电位也不同，因此改变它们的浓度可能改变氧化还原反应的方向。

例



$$\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V} < \varphi^{\theta}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40\text{V}$$

反应向右进行

$$\text{若 } [\text{Cd}^{2+}] = 0.001\text{mol/L} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{mol L}^{-1}$$

$$\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.47\text{V} > \varphi^{\theta}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.49\text{V}$$

反应向左进行

结论:

改变浓度可以引起反应方向的改变，但是必须是两个电对的标准电位相差较小时，才能通过改变浓度来改变反应的方向。

3、生成沉淀的影响

利用生成沉淀改变反应的方向

例



$$\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.17\text{V} < \varphi^\theta(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0.54\text{V}$$

根据标准电位判断反应不能向右进行。

但实际上由于生成沉淀CuI使电位发生改变

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \varphi^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

由于生成 $\text{CuI} \downarrow$ ，使 $[\text{Cu}^+] \downarrow$ ，从而 $\varphi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) \uparrow$

当 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{I}^-] = 1 \text{ mol/L}$ 时

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \varphi^{\theta} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = \varphi^{\theta} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{sp}/[\text{I}^-]}$$

$$= \varphi^{\theta} + 0.059 \lg \frac{[\text{I}^-]}{K_{sp}} + 0.059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\varphi^{\theta'}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \varphi^{\theta} + 0.059 \lg \frac{[\text{I}^-]}{K_{sp}} = 0.86 \text{ V}$$

显然， $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 由 $0.17 \text{ V} \rightarrow 0.86 \text{ V}$

此时 $\varphi^{\theta'}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.86 \text{ V} > \varphi^{\theta}(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$

反应向右进行。

结论:

沉淀的生成可引起电位的改变, 从而影响反应方向

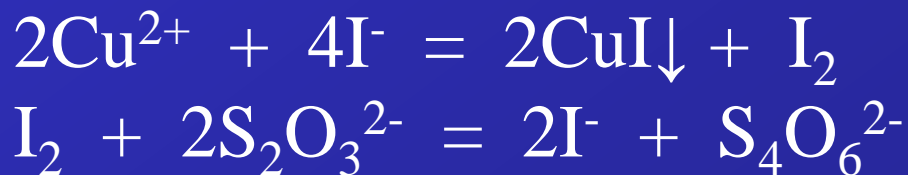
4、形成络合物的影响

在氧化还原反应中, 加入络合剂与氧化剂或还原剂形成络合物, 从而改变反应物的浓度, 因此改变电极电位, 使氧化还原反应的方向发生改变。

例

铜合金中铜含量的测定

解:



$$\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.770\text{V} \quad \varphi^{\theta}(\text{I}_2/2\text{I}^{-})=0.545\text{V}$$

由于 $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^{\theta}(\text{I}_2/2\text{I}^{-})$



Fe^{3+} 对测定有干扰。

若加入 NH_4HF_2 ， 则 $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^{-} = \text{FeF}_6^{3-}$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

由于 Fe^{3+} 生成了络合物，使 $[\text{Fe}^{3+}] \downarrow$ ， $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \downarrow$

计算可知：pH=3.0时， $\varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.32\text{V}$

此时 $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < \varphi^{\theta}(\text{I}_2/2\text{I}^{-})$ 不干扰测定。

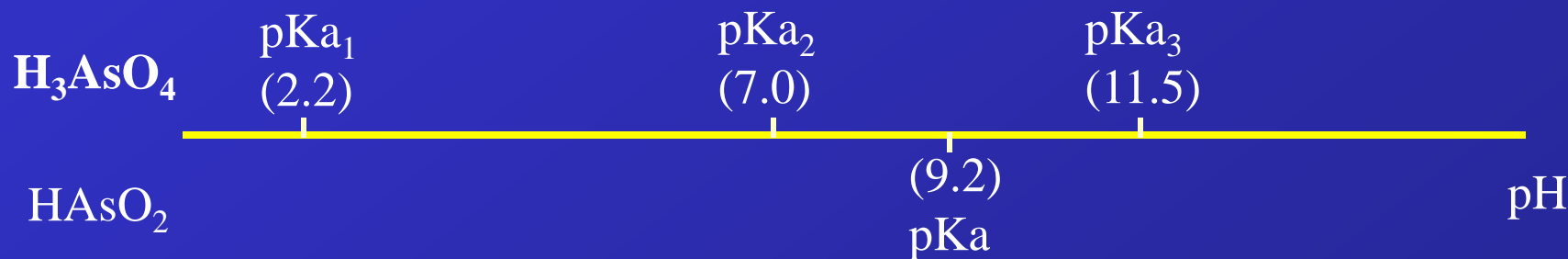
5、溶液酸度的影响

很多氧化还原反应在酸性溶液中才发生反应，因此酸度可以影响电位，从而影响反应的方向。

例



已知： $\varphi^\theta(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)=0.56\text{V}$ $\varphi^\theta(\text{I}_2/2\text{I}^-)=0.545\text{V}$



当 $[\text{H}^+]=1\text{mol/L}$ 时， $\varphi^\theta(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) > \varphi^\theta(\text{I}_2/2\text{I}^-)$

反应可以向右进行。

当 pH=8时, $[\text{H}^+]=10^{-8}\text{mol L}^{-1}$

根据Nernst方程:

$$\varphi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = \varphi^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = c(\text{As(V)}) \cdot x_3 \quad [\text{HAsO}_2] = c(\text{As(III)}) \cdot x_1$$

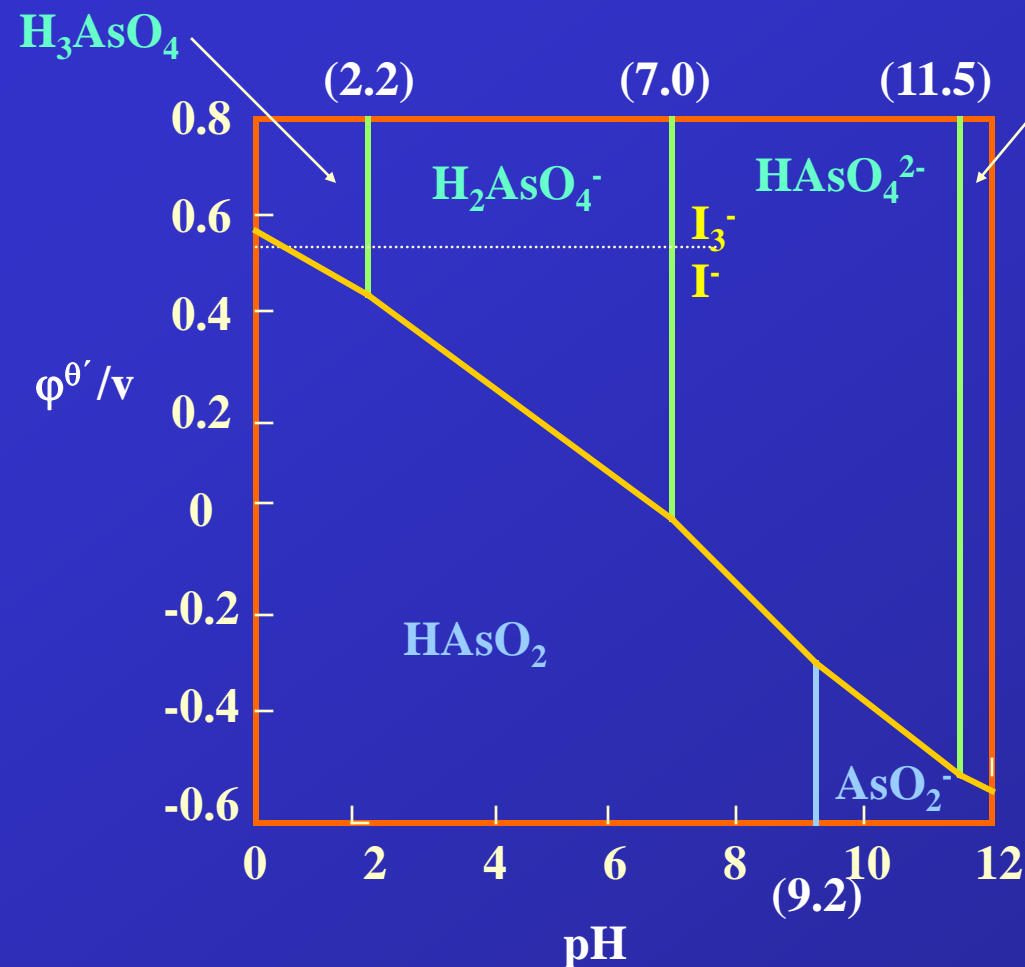
$$\varphi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.56 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{x_3 \cdot [\text{H}^+]^2}{x_1} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c(\text{As(V)})}{c(\text{As(III)})}$$

$$\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.56 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{x_3 \cdot [\text{H}^+]^2}{x_1}$$

求出 pH = 8 时, x_3 、 x_1 , 再代入上式得:

$$\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = -0.11\text{V}$$

同理，可以计算出不同pH值时 $\varphi^{\theta'}$ ($\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$) 即可做出 $\varphi^{\theta'}$ ($\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$)~pH之间的关系曲线。



$\text{pH} < 2.2$ 时 , $\varphi^{\theta'} = 0.56 - 0.06\text{pH}$
 $2.2 < \text{pH} < 7.0$ 时, $\varphi^{\theta'} = 0.63 - 0.09\text{pH}$
 $7.0 < \text{pH} < 9.2$ 时, $\varphi^{\theta'} = 0.84 - 0.12\text{pH}$
 $9.2 < \text{pH} < 11.5$ 时, $\varphi^{\theta'} = 0.56 - 0.09\text{pH}$
 $11.5 < \text{pH}$ 时 , $\varphi^{\theta'} = 0.91 - 0.12\text{pH}$

左图也是优势区域图：图中折线表示 $c(\text{As(V)}) = c(\text{As(III)})$, 线的上部是 As(V) 占优势的区域，线的下部是 As(III) 占优势的区域。

pH=0.3 时, $\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = \varphi^{\theta}(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$

\therefore pH<0.3 时, 溶液酸度较大

$$\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) > \varphi^{\theta}(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$$

反应向右进行, 滴定碘法, 测As(V)。

pH>0.3 时, 溶液酸度较小

$$\varphi^{\theta'}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) < \varphi^{\theta}(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$$

反应向左进行, 碘滴定法, 测As(III)。

结论:

酸度可引起电位的改变, 从而影响反应方向。但通常是氧化剂与还原剂的电极电位相差较小时使用。

三、氧化还原反应进行的程度

用氧化还原反应的平衡常数K判断反应完成的程度。

对称电对：氧化态和还原态的系数相同。 如：Fe³⁺ /Fe²⁺
不对称电对：氧化态和还原态的系数不同。 如：I₂/I⁻

通式(对称): $p_2 \text{Ox}_1 + p_1 \text{Red}_2 = p_2 \text{Red}_1 + p_1 \text{Ox}_2$

两电对的半反应及相应的Nernst方程式:

$$\text{Ox}_1 + n_1 e = \text{Red}_1 \quad \varphi_1 = \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 e = \text{Red}_2 \quad \varphi_2 = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)}$$

当反应达平衡时, $\varphi_1 = \varphi_2$

$$\varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)} = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)}$$

两边同时乘以两电对的得失电子数的最小公倍数 p ,

$$\text{则: } p = n_2 \cdot p_1 = n_1 \cdot p_2$$

$$\lg K' = \lg \left[\left(\frac{c(\text{Red}_1)}{c(\text{Ox}_1)} \right)^{p_2} \cdot \left(\frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} \right)^{p_1} \right] = \frac{(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'}) \cdot p}{0.059}$$

可以看出: 条件常数 K' 与两电对的条件电位的差值及有关反应中的电子转移数 p 有关。对于某一氧化还原反应, p 为定值。两电对的条件电位差值越大, 其反应的平衡常数 K' 越大, 反应进行得越完全。

例

计算在 $1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 介质中 Fe^{3+} 与 Sn^{2+} 反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度。

解:



已知 $\varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.70\text{V}$, $\varphi^{\theta'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14\text{V}$

$$n_1=1, n_2=2, \text{ 故 } p=2$$

$$\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'}) \cdot p}{0.059} = \frac{(0.70 - 0.14) \times 2}{0.059} = 19.00$$

反应很完全。

$$\text{sp时} \quad \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})}$$

$$K' = \frac{c(\text{Fe}^{2+})^2}{c(\text{Fe}^{3+})^2} \cdot \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = \frac{c(\text{Fe}^{2+})^3}{c(\text{Fe}^{3+})^3} = 10^{19.00}$$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = 10^{6.3} \quad \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{Fe}^{2+})} = 10^{-6.3} = 10^{-4.3}\%$$

此时未反应的 Fe^{3+} 仅占 $10^{-4.3}\%$, 反应是很完全的。

对于滴定反应来说, 要求反应的完全程度在99.9%以上

$$\lg K' = \lg \left[\left(\frac{c(\text{Red}_1)}{c(\text{Ox}_1)} \right)^{p_2} \cdot \left(\frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} \right)^{p_1} \right] = \frac{(\varphi_1^{\text{g}'} - \varphi_2^{\text{g}'}) \cdot p}{0.059}$$

$$\frac{c(\text{Red}_1)}{c(\text{Ox}_1)} \geq \frac{99.9}{0.1} \approx 10^3 \quad \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} \geq \frac{99.9}{0.1} \approx 10^3$$

$$\lg K' = \lg(10^3)^{(p_1 + p_2)} = 3(p_1 + p_2)$$

$$\lg K' = \lg(10^3)^{(P_1+P_2)} = 3(p_1 + p_2) = \frac{(\varphi_1^{g'} - \varphi_2^{g'}) \cdot p}{0.059}$$

$$\text{当 } n_1 = n_2 = 1, \quad p = 1, \quad p_1 = p_2 = 1, \quad \lg K' \geq 6 \quad \varphi_1^{g'} - \varphi_2^{g'} \geq 0.35\text{V}$$

$$\text{当 } n_1 = n_2 = 2, \quad p = 2, \quad p_1 = p_2 = 1, \quad \lg K' \geq 6 \quad \varphi_1^{g'} - \varphi_2^{g'} \geq 0.18\text{V}$$

$$\text{当 } n_1 = 1, n_2 = 2, \quad p = 2, \quad p_1 = 1, p_2 = 2, \quad \lg K' \geq 9 \quad \varphi_1^{g'} - \varphi_2^{g'} \geq 0.27\text{V}$$

四、氧化还原反应的速度

判断反应的方向 φ
判断反应的完全程度 K } 热力学问题

反应的时间，即反应速度，则是一个动力学问题

• 从 φ 判断方向

例 $\varphi^{\theta'}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V}$, $\varphi^{\theta'}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$

$\because \varphi^{\theta'}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) \geq \varphi^{\theta'}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$

\therefore 可判断出： KMnO_4 与 H_2O 反应使 H_2O 氧化成 O_2 ，但实际上 KMnO_4 通常制成水溶液，并未发生反应，因为反应无限缓慢。

• 从K判断反应完成程度

例 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ $K=10^{41}$ 反应相当完全

但在室温下，根本觉察不到，只有在点火或催化剂存在下，反应才很快进行甚至爆炸。

影响反应速度的因素：

1、影响反应速度的内因

• 电子的转移

阻碍电子转移 { 溶剂分子与各种配位体之间的静电作用力
电子层结构的变化。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

• 反应分步进行

反应方程式只表示初始态和最终态。

2、影响反应速度的外因

(1)反应物浓度：一般反应物浓度与反应速率成正比。

(2)反应温度：温度每增高 10°C ,反应速率增加2~3倍。

注意：

对易挥发物质(I_2)，易氧化物质(Sn^{2+} 、 Fe^{2+})及易分解的物质，则不能盲目地加热。

(3)催化剂

催化剂是提高反应速率的有效方法。

(4)诱导反应

诱导反应

一个氧化还原法反应的发生促进了另一个氧化还原反应的发生。

例



(1)反应很缓慢，但是有 Fe^{2+} ，则（1）反应加快。

Fe^{2+} ：诱导体； MnO_4^- ：作用体； Cl^- 受诱体。

因此，常加入 $\text{MnSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液
作为防止溶液。

§5.3 氧化还原滴定法

一、氧化还原滴定的曲线

在氧化还原滴定中，随着滴定剂的加入，被滴定物质的氧化型和还原型的浓度逐渐改变，电对的电位 φ 也随之不断改变，在sp附近 φ 有一个突跃。

例

用 $0.1000\text{mol L}^{-1}\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 20.00mL $0.1000\text{mol L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 溶液，溶液的酸度保持在 1mol/L H_2SO_4 介质中。





体系中同时存在两个电对，在滴定过程中任意一点，当达到平衡时，两电对的电位相等。即

$$\varphi = \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\varphi = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.059 \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

滴定过程中电位的变化可计算如下：

(一) 滴定开始至化学计量点(sp)前：

化学计量点前，加入的 Ce^{4+} 几乎全部被还原成 Ce^{3+} ， Ce^{4+} 的浓度极小，不易直接求得，而利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对计算 φ 值较方便。

滴入 Ce^{4+} 的体积为19.98mL时

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 19.98 \times 0.1000 = 1.998 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0.02 \times 0.1000 = 0.002 \text{ mmol}$$

$$\varphi = \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0.68 + 0.059 \lg \frac{1.998}{0.002} = 0.86 \text{ V}$$

同样计算滴入 Ce^{4+} 1.00、4.00、8.00、10.00、18.00、19.80mL时溶液的电位。

(二)化学计量点(sp)时

$$\because \text{sp时} \quad \varphi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{sp}} &= \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \end{aligned}$$

$$\text{令 } \varphi_1^{\theta'} = \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \quad \varphi_2^{\theta'} = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$$

$$n_1 \varphi_{\text{sp}} = n_1 \varphi_1^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (1)$$

$$n_2 \varphi_{\text{sp}} = n_2 \varphi_2^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \quad (2)$$

$$(1)+(2) \quad (n_1 + n_2) \varphi_{\text{sp}} = n_1 \varphi_1^{\theta'} + n_2 \varphi_2^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \cdot \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

$$\because \text{sp时} \quad c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+}) \quad c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Ce}^{3+})$$

$$\therefore \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \cdot \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} = 0$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi_1^{\theta'} + n_2 \varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06\text{V}$$

(三)化学计量点(sp)后

按 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对计算较方便

滴入 Ce^{4+} 体积为20.02mL时

$$n(\text{Ce}^{4+}) = 0.02 \times 0.1000 = 0.0020\text{mmol}$$

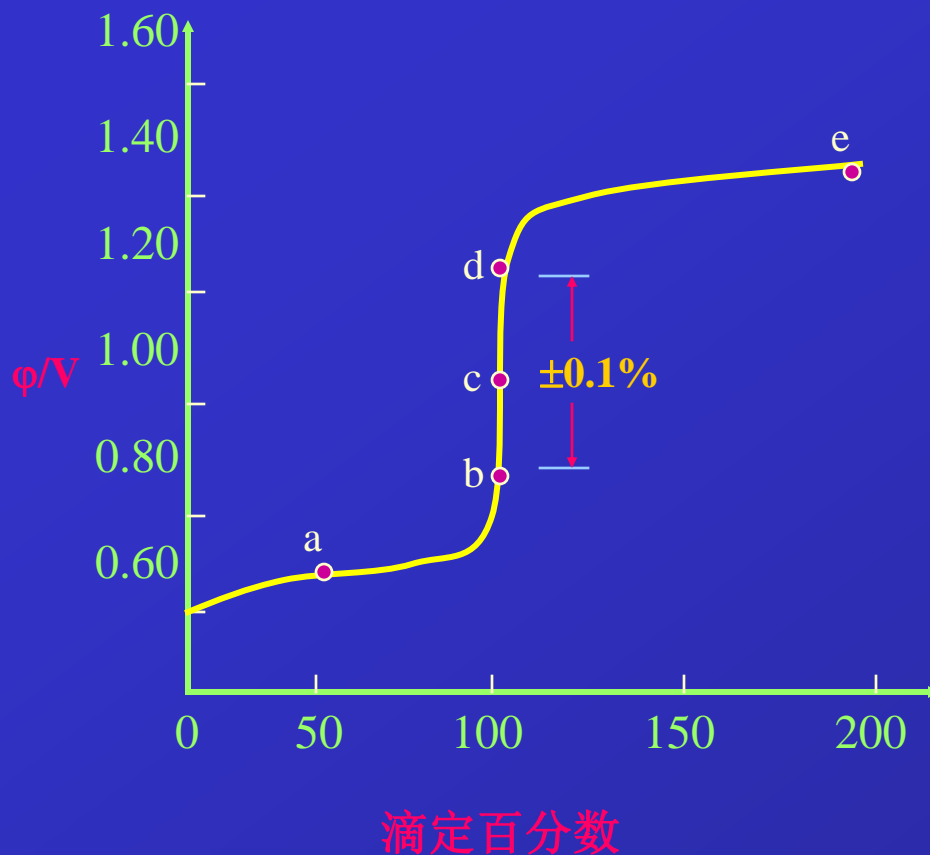
$$n(\text{Ce}^{3+}) = 20.00 \times 0.1000 = 2.0\text{mmol}$$

$$\varphi^{\theta}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \varphi^{\theta'}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.059 \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} = 1.44 + 0.059 \lg \frac{0.0020}{2.0} = 1.26\text{V}$$

同样可计算出滴入 Ce^{4+} 22.00、30.00、40.00mL时溶液的电位。

滴定突跃为 0.86V ~ 1.26V

将计算结果绘成滴定曲线



五个点：

a. 为还原剂的条件电位 **0.68V**

b. 为sp前0.1%的电位 **0.86V**

c. 为sp点时的电位 **1.06V**

d. 为sp后0.1%的电位 **1.26V**

e. 为氧化剂的条件电位 **1.44V**

结论：

两电对的条件电位值相差越大，化学计量点附近电位的突跃越大，越容易准确滴定。

化学计量点电位的计算通式为

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1 \varphi^{\theta'}_1 + n_2 \varphi^{\theta'}_2}{n_1 + n_2}$$

滴定突跃范围为：sp前后0.1%范围内电位的变化

$$\varphi_2^{\theta'} + \frac{3 \times 0.059}{n_2} \sim \varphi_1^{\theta'} - \frac{3 \times 0.059}{n_1}$$

当 $n_1 \neq n_2$ 时，滴定曲线在化学计量点前后是不对称的，化学计量点电位不在滴定突跃的中心，而是偏向电子得失数较多的电对一方。

例

Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的反应，在 $1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 介质中



$$\varphi^{\theta'}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.14\text{V} \quad \varphi^{\theta'}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.70\text{V}$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi^{\theta'}_1 + n_2\varphi^{\theta'}_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 \times 0.70 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.33\text{V}$$

化学计量点的电位值0.33V, 偏向于得失电子数多的 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对一方。

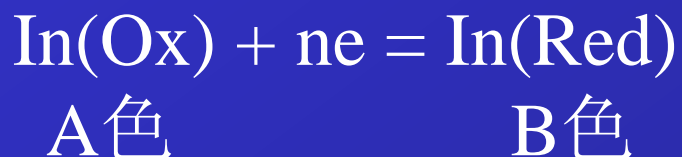
对于不可逆电对(如 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 等)，其电位计算不遵循Nernst方程，因此其滴定曲线均是实验测出来的。

二、氧化还原滴定中的指示剂

主要分三类：

1、氧化还原指示剂

指示剂本身是氧化剂或还原剂，其氧化态和还原态具有不同的颜色。



Nernst方程式 $\varphi = \varphi^{\theta'}(\text{In}) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{In(Ox)})}{c(\text{In(Red)})}$

随着滴定体系电位的改变，指示剂的 $c(\text{In(Ox)})/c(\text{In(Red)})$ 随之变化，溶液颜色随之改变。

当 $\frac{c(\text{In}(\text{Ox}))}{c(\text{In}(\text{Red}))} = \frac{10}{1} \sim \frac{1}{10}$ 时, 指示剂从氧化态颜色变为还原态颜色。

指示剂的变色的电位范围(V)为: $\varphi^{\theta'}(\text{In}) \pm \frac{0.059}{n}$

附录II.3中, 一些常用的氧化还原指示剂

例

用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 用二苯胺磺酸钠作指示剂

当 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 达到终点时, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 微过量将二苯胺磺酸钠的还原态氧化为指示剂的氧化态, 指示剂由无色变为红紫色, 指示终点。

2、自身指示剂

滴定剂或被测组分本身有颜色变化指示终点。

例

用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 的反应

达到终点后， KMnO_4 微过量($2 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$)可呈现出粉红色指示终点。

3、特殊指示剂

能与氧化还原电对某一状态产生特殊颜色，指示剂终点。

可溶性淀粉 + $\text{I}_3^- \rightarrow$ 深蓝色吸附化合物
溶液中有 $5 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$ 碘即可与淀粉呈深蓝色

淀粉的配制:

可溶性淀粉于小烧杯中，用水调成糊状，在不断搅拌的同时加到沸腾的水中，继续煮沸至透明，冷却后置于滴瓶中使用。夏季一周，冬季两周有效。

注意:

淀粉放置过久，则碘与淀粉不呈蓝色而呈紫或红色，说明淀粉已变质，无法使用。

三、氧化还原滴定前的预处理

在进行氧化还原滴定之前，必须使待测组分处于一定的价态，因此需要对待测组分进行预处理。

例

测定某试样中的 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 的含量

$$\varphi^{\theta'}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51\text{V} \quad \varphi^{\theta'}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.33\text{V}$$

要找一个电位比它们更高的氧化剂进行直接滴定是困难的。可以找一个预氧化剂。



预氧化剂或预还原剂必须符合以下条件：

- 1、反应速度快；
- 2、必须将欲测组分定量地氧化或还原；
- 3、反应应具有一定的选择性；
- 4、过量的氧化剂或还原剂要易于除去。

除去过量预氧化剂和预还原剂的方法：

- (1) 加热分解：如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 H_2O_2 。
- (2) 过滤：如 NaBiO_3 不溶于水，可过滤除去。
- (3) 利用化学反应；

如 用 HgCl_2 可除去过量 SnCl_2
$$\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$$

 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ 不被滴定剂氧化，不必过滤除去。

§5.4 氧化还原滴定法简介

一、高锰酸钾法

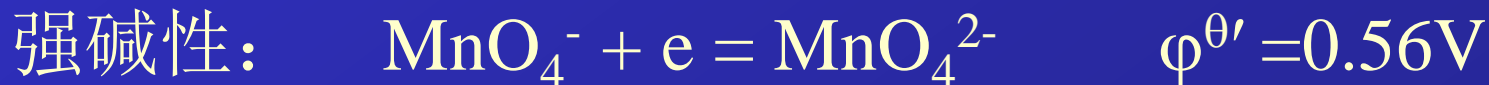
1、基本原理



条件： 酸性： $0.5 \sim 1 \text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

酸性过高： 高锰酸钾易分解

中性或弱碱性：



在 H_2SO_4 介质中，用 HNO_3 、 HCl 是否可以。

2、标准溶液的配制与标定

(1) 配制

市售 KMnO_4 中常含有 MnO_2 和其它杂质（硫酸盐、硝酸盐、氯化物），且 KMnO_4 易与水中有机物、空气中的尘埃、氨等还原性的物质作用生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow$ ，故不能直接配制成标准溶液，只能配制成近似浓度，然后标定。

配制方法：

- ★称取稍多于理论用量的 KMnO_4 ，溶于蒸馏水中，加热煮沸1h，使还原性物质完全氧化。
- ★用微孔玻璃漏斗过滤除去 $\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow$ 。
- ★将过滤后的 KMnO_4 溶液贮存于棕色瓶中，置于暗处。

(2) 标定

基准物：Na₂C₂O₄、H₂C₂O₄·2H₂O、As₂O₃、纯铁丝
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O等。

最常用的是Na₂C₂O₄，易于提纯、稳定、无结晶水，使用前在105~110℃烘2h。

标定反应：



标定反应条件：

温度：70~80℃ 滴完后不低于60℃

{ 温度过高， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
温度过低，反应速度慢。

酸度： $0.5\sim 1\text{mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中

{ 酸度过高：促进 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解；
{ 酸度过低：生成 $\text{MnO}_2\downarrow$

滴定速度： 此反应为自动催化反应。开始滴定速度不宜太快，否则 KMnO_4 会局部过浓分解。若开始加入 MnSO_4 ，则滴定速度可以快点。

指示剂： 自身指示剂，半分钟不褪色，即为终点。

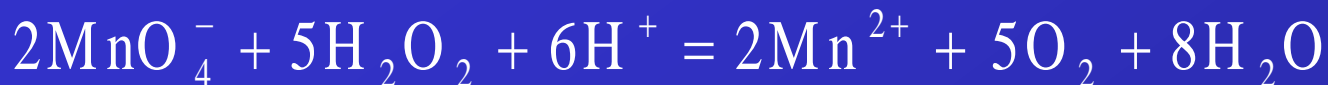
3、应用

(1) 直接法测还原性物质

用 KMnO_4 直接滴定还原性物质，
如： Fe^{2+} 、 H_2O_2 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。

例

H_2O_2 的测定



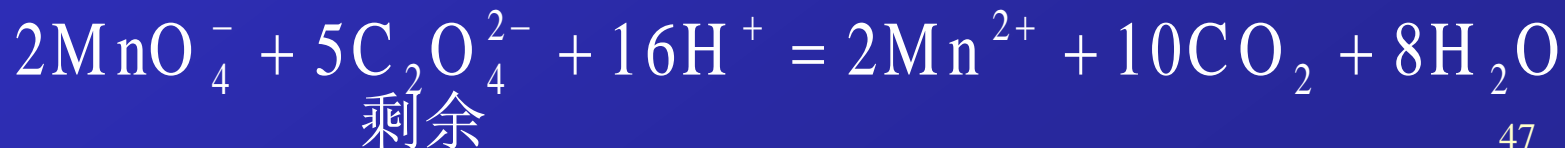
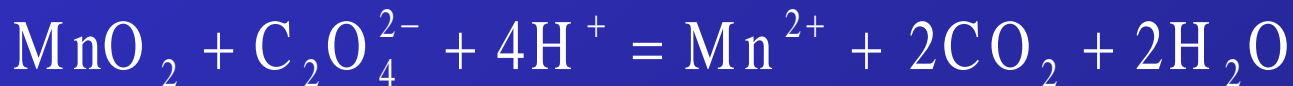
在酸性介质中，室温下 KMnO_4 即可氧化 H_2O_2 ，开始反应速度较慢，可加入少量 Mn^{2+} 作催化剂。

(2) 返滴定法测氧化性物质

用 KMnO_4 返滴定氧化性物质，
如： MnO_2 、 PbO_2 、 BrO_3^- 等。

例

软锰矿中 MnO_2 含量的测定



(3) 间接滴定法测非氧化性还原性物质

例

Ca²⁺的测定

(3) 间接滴定法测非氧化性还原性物质

例

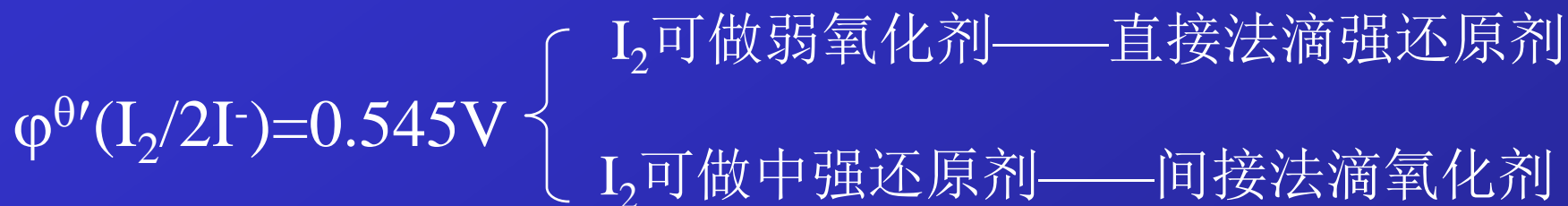
Ca²⁺的测定



KMnO₄滴定C₂O₄²⁻

二、碘法

由于 I_2 溶解度很小，实际应用时将其溶于KI中



1、直接碘法(碘滴定法)



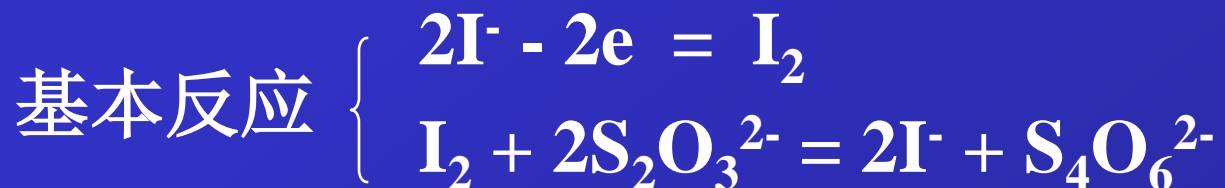
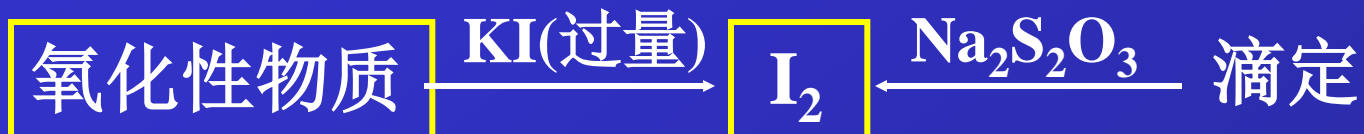
条件： 中性或弱酸性



测定： As_2O_3 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ ₅₀
等还原性物质。

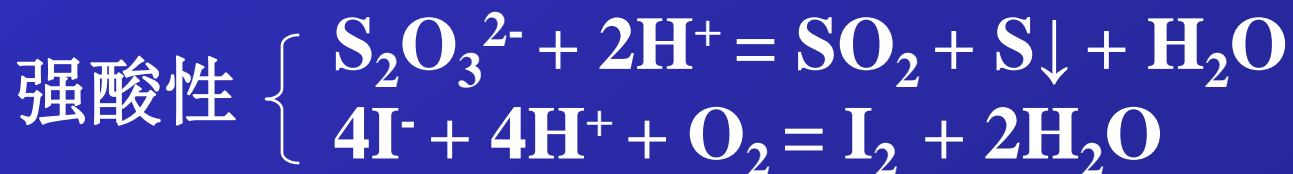
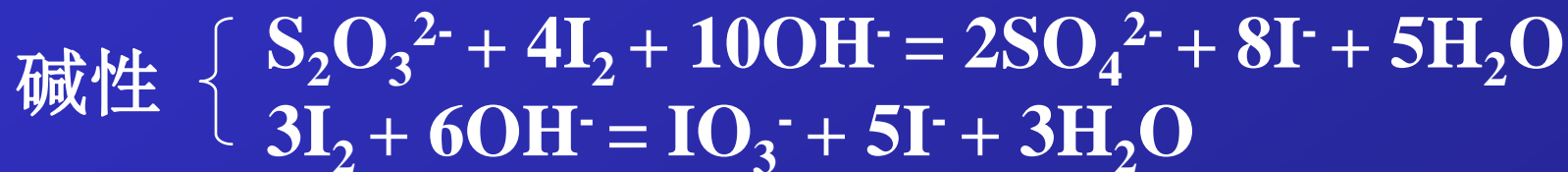
2、间接碘法(滴定碘法)

(1)原理



(2)重要条件

★中性或弱酸性



★防止 I_2 挥发和空气氧化 I^-

防止 I_2 挥发

- 1) 加过量KI, $I_2 + I^- = I_3^-$;
- 2) 用碘量瓶;
- 3) 反应完成后应立即滴定且不要剧烈摇动;
- 4) 室温下进行。

防止 I^- 被氧化

- 1) 置于暗处; ($4I^- + 4H^+ + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2I_2 + 2H_2O$)
- 2) Cu^{2+} 、 NO_2^- 等催化 O_2 对 I^- 氧化作用, 消除其影响;
- 3) 溶液酸度不易太高, 否则, 酸度越大, 氧化速度越快。

(3)标准溶液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 配制及标定

★配制

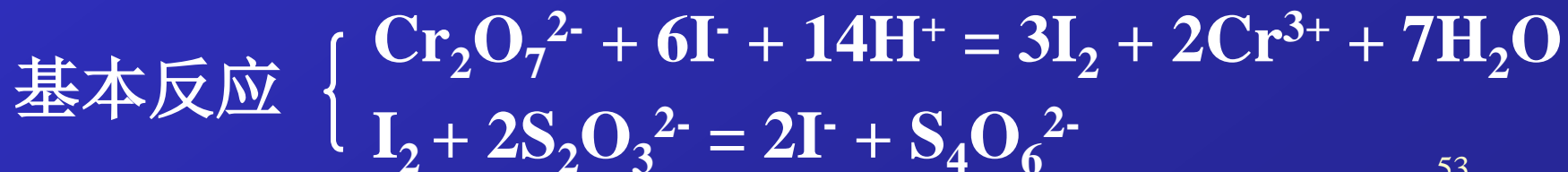
固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 易风化、潮解，并含有少量 S 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Cl^- 等杂质且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会与细菌、水中 CO_2 及空气中的 O_2 作用分解生成沉淀，因此，只能配制一个近似浓度，然后标定。

配制时用新煮沸并冷却后的去离子水，可加入少量 Na_2CO_3 抑制细菌生长，置于棕色瓶中，放置在暗处防止见光分解。

★标定

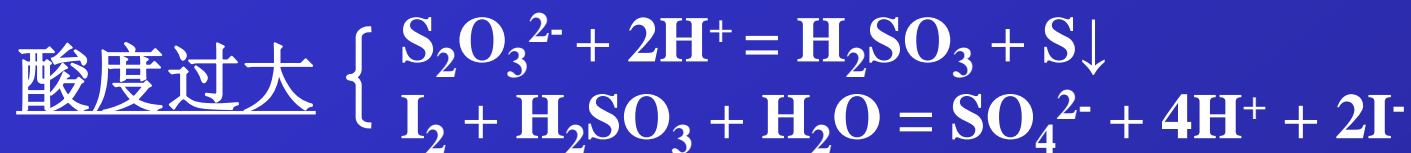
基准物： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KIO_3 、 KBrO_3 、纯 I_2 等

原理 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{KI(过量)}} \text{I}_2 \xleftarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 滴定



标定条件

1) 0.2~0.4mol L⁻¹ H₂SO₄介质中



此时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \sim \text{H}_2\text{SO}_3 \sim \text{I}_2$

$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}):n(\text{I}_2)=1:1$ 造成误差

pH过大 I_2 会部分歧化氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为 SO_4^{2-}



2) K₂Cr₂O₇与 I₂反应较慢,

∴置于碘瓶中于暗处放置5min后, 反应完全后,
快滴慢摇。KIO₃与KI作用时, 不需要放置。

3) 指示剂为淀粉

淀粉应在近终点时加入，否则淀粉会吸附碘使终点提前且不明显。

(4) 碘标准溶液配制及标定

配制

直接法配制：用升华法制得的纯碘，可以直接配制标准溶液。

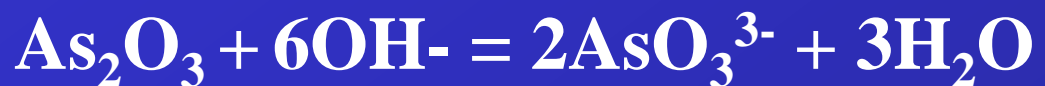
间接法配制：由于 I_2 的挥发性和对天平的腐蚀性，通常配成近似浓度的溶液再标定。

配制碘溶液时，先称取一定量碘，加入过量KI，置于研钵中，加少量水研磨，使碘全部溶解，然后将溶液稀释，倾入棕色瓶中于暗处保存。

标定

基准物：As₂O₃或Na₂S₂O₃(已标定的)

As₂O₃难溶于水但易溶于碱溶液中



在中性或微碱性溶液中(pH=8)，I₂迅速、定量地氧化AsO₃³⁻。



(5)碘量法应用实例

铜合金中铜的测定

样品的分解: $\text{Cu} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

原理: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

条件: 1) **过量KI的加入**

$\text{KI} \left\{ \begin{array}{l} \text{还原剂 } \text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \\ \text{沉淀剂 } \text{Cu}^+ \rightarrow \text{CuI}\downarrow \\ \text{络合剂 } \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^- \end{array} \right.$

2) **NH_4SCN (或 KSCN) 的加入**

由于 $\text{CuI}\downarrow$ 表面吸附 I_2 , 使 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不易与 I_2 反应使结果偏低, 可在大部分 I_2 被 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 滴定后加入 NH_4SCN 57



NH_4SCN 作用 { CuSCN 比 CuI 吸附倾向小
再生出 I^- 使其与 Cu^{2+} 作用完全，再利用

注意： NH_4SCN 不能加入过早，在大部分 I_2 被滴定后加入，否则 SCN^- 会直接还原 Cu^{2+}



3) NH_4HF_2 的加入

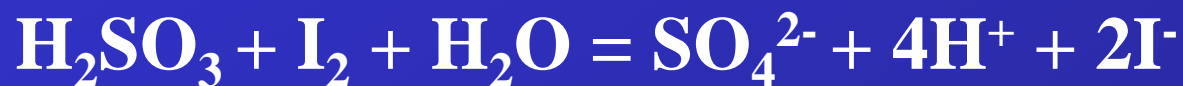
作用 { 缓冲溶液($\text{pH}=3\sim 4$)，使 Cu^{2+} 不致水解
有效地掩蔽干扰离子 Fe^{3+}

钢铁中硫的测定

钢铁中硫的测定



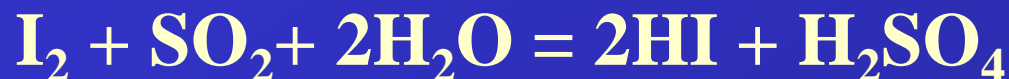
用碘标准溶液滴定，淀粉做指示剂



无色 → 蓝色 指示终点

卡尔费休法(Karl Fischer)测定水

基本原理：利用I₂氧化SO₂时，需要定量的水



上述反应是可逆的，要使反应向右进行，需要加入适当的碱性物质以中和反应后生成的酸，加吡啶可满足此要求。



生成的C₅H₅N · SO₃很不稳定，能与水发生副反应，可加入甲醇防止副反应的发生。



滴定时的标准溶液是含有 I_2 、 SO_2 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 及 CH_3OH 的混合溶液，称为费休试剂。

费休试剂具有碘的棕色，与水反应时，棕色立即褪去，当溶液中出现棕色时，即到达滴定终点。

费休法属于非水滴定法，所有容器都需干燥。1L费休试剂在配制和保存过程中，若混入6g水，则失效。

标定费休试剂的基准物：

水-甲醇标准溶液或结晶水合物

本章作业

- 5.3; 5.4; 5.10