

氧化还原滴定法习题

一，选择题共20分，每题4分

$$\varphi = \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ'} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}}$$

1，用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} ，下列有关滴定曲线的叙述中，不正确的是 ----- (D)

- A. 滴定
 ~~$\varphi_2 + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^3 \sim \varphi_1 + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3}$~~ 条件电位；
B. 滴定 $\left(\varphi_2 + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^3 \right) \sim \left(\varphi_1 + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3} \right)$ 的条件电位；
C. 滴定 $\left(\varphi_2 + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^3 \right) \sim \left(\varphi_1 + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3} \right)$ 的条件电位；
D. 滴定由分率为25%处的电位为 Sn^{4+}/Sn^{2+} 电对的条件电位。

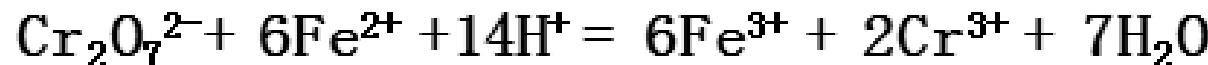
2，用0.02mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定0.1mol/L Fe^{2+} 溶液和用0.002mol/L $KMnO_4$ 溶液滴定0.01mol/L Fe^{2+} 溶液两种情况下滴定突跃的大小将 ----- (A)

- A. 相同； B. 浓度大突跃就大；
C. 浓度小的滴定突跃大； D. 无法判断；

3. 下列反应中滴定曲线在化学计量点前后对称的是 ----- (C)

- A. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$
B. $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
C. $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$
D. $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$$\varphi_{sp} = \frac{z_1 \varphi_1^{\circ'} + z_2 \varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2}$$



4, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 在化学计量点时, 有关离子浓度的关系是----- (c)

- A. $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
B. $3[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
C. $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
D. $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$, $6[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$

5, (1) 用 $0.02 \text{ mol/L KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.1 \text{ mol/L Fe}^{2+}$ 溶液

(2) 用 $0.002 \text{ mol/L KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.01 \text{ mol/L Fe}^{2+}$ 溶液

上述两种情况下其滴定突跃将是----- (A)

- A. 一样大 B. (1)>(2) C. (2)>(1) D. 缺电位值, 无法判断

二, 填空题共20分, 每题5分

1, $0.10 \text{ mol/L FeCl}_3$ 溶液与 $0.10 \text{ mol/L SnCl}_2$ 溶液等体积混合, 平衡时体系电位是 0.14V。已知: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.68V$, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0.14V$

2, 以 KMnO_4 溶液滴定 Fe^{2+} 的理论滴定曲线与实验滴定曲线有较大的差别, 这是因为 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 电对不可逆; 计量点电位 φ_{sp} 不在滴定突跃的中点, 是由于 两电对电子转移数不同;

3, 配制 I_2 标准溶液时必须加入 KI , 其目的是 $\text{I} + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$, 易溶于水, 同时防止 I_2 的挥发

4, 已知在1mol/L HCl介质中 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ'} = 0.68V$; $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ'} = 0.14V$; 则下述反应: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ 平衡常数为 2.0×10^{18} ; 化学计量点电位为 $0.32V$; 反应进行的完全程度 $c_{(Fe^{3+})}/c_{(Fe^{2+})}$ 为 7.9×10^{-7} 。

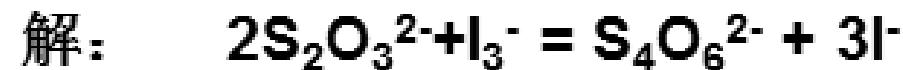
$$\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'})z_1 z_2}{0.059} = \frac{(0.68 - 0.14) \times 1 \times 2}{0.059} = 18.31$$

$$K' = 2.0 \times 10^{18} \quad \varphi_{sp} = \frac{z_1 \varphi_1^{\circ'} + z_2 \varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.32V$$

$$K' = \frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]} = \frac{\frac{1}{2}[Fe^{2+}]^3}{\frac{1}{2}[Fe^{3+}]^3} = 2.0 \times 10^{18}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 7.9 \times 10^{-7}$$

5. 以0.1000 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定20.00 mL 0.0500 mol/L的 I_2 溶液（含KI 1mol/L）。计算滴定分数为0.50, 1.00及1.50时体系的电势各为多少？



滴定至50%： $[\text{I}_3^-] = \frac{20 \times 0.0500}{(10+20) \times 2} = 0.168 \text{ mol/L}$

$$[\text{I}^-] = \frac{1 \times 20 - 20 \times 0.0500 + 3 \times 0.050 \times 10}{20 + 10} = 0.68 \text{ mol/L}$$

$$\varphi_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} = 0.545 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.0167}{0.68^3} = 0.507 \text{ V}$$

滴定至100%时：

$$\varphi_{sp} = \frac{z_1 \varphi_1^\circ + z_2 \varphi_2^\circ}{z_1 + z_2} = \frac{2 \times 0.545 + 0.08}{2 + 1} = 0.39 \text{ V}$$

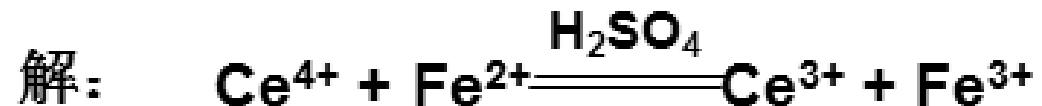
滴定至150%时：

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{10 \times 0.1}{20 + 30} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{20 \times 0.1}{50 \times 2} = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$\varphi = \varphi_{S_4O_6^{2-}}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = 0.13V$$

6，在 H_2SO_4 介质中，用0.1000 mol/L Ce^{4+} 溶液滴定0.1000 mol/L Fe^{2+} 时，若选用变色点电势为0.94V的指示剂，终点误差为多少？



在 H_2SO_4 介质中， $\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ'} = 1.44V$, $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ'} = 0.68V$

$$\varphi_{sp} = \frac{z_1 \varphi_1^{\circ'} + z_2 \varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2} = \frac{1.44 + 0.68}{1+1} = 1.06V$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{ep} - \varphi_{sp} = 0.94 - 1.06 = -0.12V$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta\varphi/0.059} - 10^{-\Delta\varphi/0.059}}{10^{\Delta\varphi^{\circ'}/2 \times 0.059}} \times 100\%$$

$$= \frac{10^{-0.12/0.059} - 10^{0.12/0.059}}{10^{(1.44-0.68)/2 \times 0.059}} \times 100\% = -0.004\%$$