

氧化还原滴定法习题

一，选择题共20分，每题4分

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

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. 滴定百分率为100%时的电位为计量点电位

B. 滴定 $\left(\varphi_2^{\circ'} + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^{-3} \right) \sim \left(\varphi_1^{\circ'} + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3} \right)$ 条件电位;

C. 滴定 $\left(\varphi_2^{\circ'} + \frac{0.059}{n_2} \lg 10^{-3} \right) \sim \left(\varphi_1^{\circ'} + \frac{0.059}{n_1} \lg 10^{-3} \right)$ 的条件电位;

D. 滴定百分率为25%处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 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)

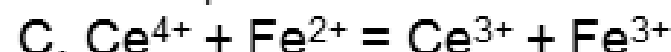
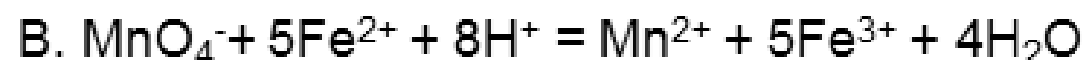
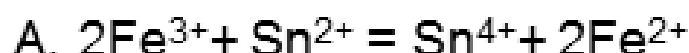
A. 相同;

B. 浓度大突跃就大;

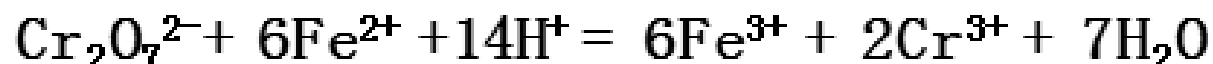
C. 浓度小的滴定突跃大;

D. 无法判断;

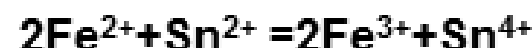
3, 下列反应中滴定曲线在化学计量点前后对称的是----- (C)



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



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)



5, (1) 用 0.02 mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.1 mol/L Fe^{2+} 溶液

(2) 用 0.002 mol/L KMnO_4 溶液滴定 0.01 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, 0.10mol/L FeCl_3 溶液与0.10mol/L SnCl_2 溶液等体积混合, 平衡时体系电位是0.14V。已知: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.68\text{V}$, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0.14\text{V}$

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: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ 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} 。

$$\lg K' = \frac{(\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'})z_1z_2}{0.059} = \frac{(0.68 - 0.14) \times 1 \times 2}{0.059} = 18.31$$

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

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

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

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?

解: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$

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:

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

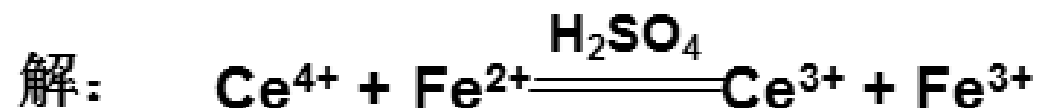
滴定至**150%**时:

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

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

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

6, 在 H_2SO_4 介质中, 用 $0.1000 \text{ mol/L Ce}^{4+}$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol/L Fe}^{2+}$ 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, $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ'} = 1.44\text{V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0.68\text{V}$

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

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

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{\Delta\varphi/0.059} - 10^{-\Delta\varphi/0.059}}{10^{\Delta\varphi^{\circ'}/2 \times 0.059}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{-0.12/0.059} - 10^{0.12/0.059}}{10^{(1.44-0.68)/2 \times 0.059}} \times 100\% = -0.004\% \end{aligned}$$