

# 氧化还原滴定法

## Oxidation-Reduction Titrimetry

### 一. 氧化还原反应的特点

- 1、反应速度慢
- 2、反应机理复杂，往往要分步进行
- 3、常伴有副反应
- 4、反应条件改变，往往产物也改变

## § 1 氧化还原平衡 Oxidation-Reduction Equilibria

### 一. 电极电势 Electrode Potential

#### 1. 可逆与不可逆电对 $\text{Ox} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

可逆电对: 实际电势与能斯特公式计算值基本一致  
不可逆电对: 实际电势与理论计算值相差较大

2. 对称与不对称电对

对称电对	如 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$
不对称电对	如 $\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$

### 3. 电极电势E Potential



#### Nernst公式

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$\varphi^\circ$  —Standard electrode potential

F—faraday constant,  $96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

R—gas constant,  $8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

T—absolute temperature

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

oxidation state

(T: 298.15K, 25°C)

reduction state


## 4. 条件电势 Conditional Potential

$$a_{\text{ox}} = [\text{OX}] \gamma_{\text{ox}} \quad \text{有副反应时} \quad [\text{OX}] = \frac{C_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{ox}}}$$

$$\therefore a_{\text{ox}} = \frac{C_{\text{ox}} \gamma_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{ox}}} \quad \text{同理} \quad a_{\text{Red}} = [\text{Red}] \gamma_{\text{Red}} = \frac{C_{\text{Red}} \gamma_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

代入Nernst公式

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{\gamma_{\text{ox}} \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{ox}}} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

$$\varphi = \varphi^{\circ'} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}}$$


$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{\gamma_{\text{ox}} a_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} a_{\text{ox}}}$$

当  $C_{\text{ox}} = C_{\text{Red}} = 1\text{mol/L}$  时

$$\varphi = \varphi^{\circ'} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}} = \varphi^{\circ'}$$

$\varphi^{\circ'}$  称为条件电势

定义：氧化态和还原态分析浓度均为  $1\text{mol/L}$  的特定条件下的实际电势

## 二. 条件电势的影响因素

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{\gamma_{\text{ox}} a_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} a_{\text{ox}}}$$

### 1) 离子强度的影响

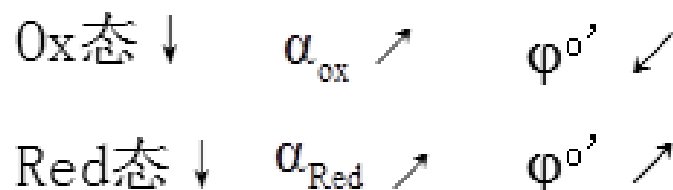
$$\because \varphi^{\circ'} \rightarrow \lg \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{Red}}}$$

所以离子强度I大，离子电荷高，对条件电势影响大。

一般可忽略离子强度的影响

### 2) 副反应的影响

#### a、沉淀的生成



反应不可行

$$\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}} = 0.17 \text{ V} < \varphi^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = 0.54 \text{ V}$$

由于还原态的 $\text{Cu}^{+}$ 生成了 $\text{CuI}$ 沉淀

$$\varphi^{\circ'}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0.87 \text{ V} > \varphi^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = 0.54 \text{ V}$$

反应可行

**例：**向Ag|Ag<sup>+</sup>电极中加入过量Cl<sup>-</sup>，使其生产AgCl沉淀后的Cl<sup>-</sup>浓度为1mol/L，此时其电极电势为多少？

**解：**  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$        $\varphi^\circ = 0.799 \text{ v}$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi^\circ + 0.059 \lg [\text{Ag}^+] = 0.799 + 0.059 \lg [\text{Ag}^+]$$

当溶液中加入Cl<sup>-</sup>后，生成AgCl沉淀       $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$

$$\therefore \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799 + 0.059 \lg \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

当[Cl<sup>-</sup>]=1mol/L时

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ'} = 0.799 + 0.059 \lg K_{\text{sp}} = 0.223 \text{ v} < \varphi^\circ = 0.799 \text{ v}$$

Ox态 ↓       $\alpha_{\text{ox}} \nearrow$        $\varphi^{\circ'} \swarrow$

## b、配合物的形成

Ox态形成配合物  $\alpha_{\text{Ox}} \nearrow$   $\varphi \searrow$

Red态形成配合物  $\alpha_{\text{Red}} \nearrow$   $\varphi \nearrow$

$\alpha_{\text{Ox}} > \alpha_{\text{Red}}$  (氧化态生成的配合物更稳定)  $\varphi \searrow$

$\alpha_{\text{Ox}} < \alpha_{\text{Red}}$  (还原态生成的配合物更稳定)  $\varphi \nearrow$

例：碘量法测 $\text{Cu}^{2+}$ 时,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} = 0.87 \text{ v}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}}^{\circ} = 0.54 \text{ v}$

当有 $\text{Fe}^{3+}$ 存在时,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.77 \text{ v} > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}}^{\circ} = 0.54 \text{ v}$

$\text{Fe}^{3+}$ 会氧化 $\text{I}^{-}$ 而干扰测定, 加入 $\text{F}^{-}$ , 配位掩蔽 $\text{Fe}^{3+}$ 后:

$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0.32 \text{ v} < \varphi_{\text{I}_2/\text{I}}^{\circ} = 0.54 \text{ v}$  消除了 $\text{Fe}^{3+}$ 的干扰



**例：** 计算pH=10.0， $C_{\text{NH}_3} = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 电对的条件电极电位势（忽略离子强度的影响）。已知锌氨配离子的各级累计稳定常数为： $\lg\beta_1=2.27$ ， $\lg\beta_2=4.61$ ， $\lg\beta_3=7.01$ ， $\lg\beta_4=9.06$ ， $\text{NH}_4^+$ 的离解常数 $K_a=10^{-9.25}$ 。 $\varphi^\circ = -0.793\text{V}$

**解：**

$$\delta_{\text{NH}_3} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-9.25}}{10^{-10} + 10^{-9.25}} = 0.85$$

$$[\text{NH}_3] = \delta_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3} = 0.85 \times 0.10 = 0.085 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^{-1.07} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 \\ &= 1 + 10^{2.27} \times 10^{-1.07} + 10^{4.61} \times 10^{-1.07 \times 2} + 10^{7.01} \times 10^{-1.07 \times 3} + 10^{9.06} \times 10^{-1.07 \times 4} \\ &= 10^{4.83} \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} - 1 = 10^{4.83} + 10^{2.4} - 1 = 10^{4.83}$$

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{\alpha_{\text{Zn}}} = -0.793 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{10^{4.83}} = -0.905\text{V}$$

### c、溶液的酸度

两种情况 {  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  参与氧化还原反应, 直接影响E  
氧化态(还原态)属于弱酸(弱碱)形式, pH的改变, 影响其分布分数

例: 计算0.10mol/LHCl溶液中As(V)/As(III)电对的条件电势.

解



$$\therefore \varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

$$= \varphi^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{H}^+]^2}{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{\text{As}^{5+}}}{C_{\text{As}^{3+}}}$$

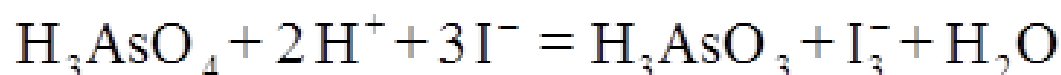
$$\varphi^\circ' = \varphi^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} [\text{H}^+]^2}{\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}$$

在0.10mol/LHCl溶液中

$$\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 1, \quad \delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 1$$

$$\therefore \varphi' = \varphi^\circ + 0.059 \lg [\text{H}^+] = 0.56 + 0.059 \lg 0.10 = 0.50 \text{ v}$$

pH	0	2	4	8
$\varphi^\circ$	0.56v	0.44v	0.27v	-0.11v



$$\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0.54 \text{ v}$$

所以当  $\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}^+] \geq 1\text{mol/L} \text{ 时, } \text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ 氧化 } \text{I}^-, \text{ 反应向右进行} \\ [\text{H}^+] < 10^{-2}\text{mol/L} \text{ 时, } \text{I}_3^- \text{ 氧化 } \text{H}_3\text{AsO}_3, \text{ 反应向左进行} \end{array} \right.$

### 三. 氧化还原反应进行的程度

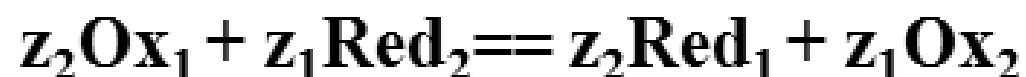


$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{z_1} [\text{Red}_1]^{z_2}}{[\text{Red}_2]^{z_1} [\text{Ox}_1]^{z_2}} = \frac{(\varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ) z_1 z_2}{0.059}$$

当有副反应

$$\lg K' = \lg \frac{C_{\text{Ox}_2}^{z_1} C_{\text{Red}_1}^{z_2}}{C_{\text{Red}_2}^{z_1} C_{\text{Ox}_1}^{z_2}} = \frac{(\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'}) z_1 z_2}{0.059}$$

滴定反应完全程度达99.9%以上



计量点时必须有：

$$\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \geq 10^3, \quad \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \geq 10^3$$

$$\lg K' = \lg \frac{C_{\text{Ox}_2}^{Z_1} C_{\text{Red}_1}^{Z_2}}{C_{\text{Red}_2}^{Z_1} C_{\text{Ox}_1}^{Z_2}} = \frac{(\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'}) Z_1 Z_2}{0.059}$$

$$\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} = \frac{0.059}{Z_1 Z_2} \left( Z_1 \lg \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} + Z_2 \lg \frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \right) = \frac{(3Z_1 + 3Z_2) \times 0.059}{Z_1 Z_2}$$

$$\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} = \frac{Z_1 + Z_2}{Z_1 Z_2} \times 3 \times 0.059$$

一般认为

$$\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} > 0.4 \text{ V}$$

反应可定量进行

**例：**计算下列反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的完全程度。



(已知  $\varphi^{\theta'}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=0.68\text{V}$ ,  $\varphi^{\theta'}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}=0.14\text{V}$ )

**解：**

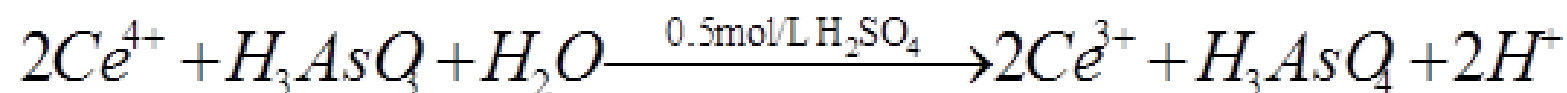
$$\lg K' = \frac{(0.68 - 0.14) \times 2}{0.059} = 18.31$$

$$K' = 10^{18.31} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 C_{\text{Sn}^{4+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 C_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^3}{C_{\text{Fe}^{3+}}^3}$$

$$\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = \sqrt[3]{K'} = 1.3 \times 10^6$$

反应进行得相当完全

又如



$$\text{已知: } \phi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ'} = 1.44\text{V} \quad , \quad \phi_{As^{5+}/As^{3+}}^{\circ'} = 0.56\text{V}$$

$$\lg K' = \frac{(1.44 - 0.56) \times 2}{0.059} \approx 30$$

实际反应进行得**很慢**，不加催化剂反应几乎无法进行。



$$\varphi = \varphi^{\circ'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

$= 1 \text{ mol/L}$ 
 $= 1 \text{ mol/L}$

$$\varphi^{\circ'} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}} = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Ox}}}$$

$$\frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Ox}}} \begin{cases} < 1 & \varphi^{\circ'} \searrow \\ > 1 & \varphi^{\circ'} \nearrow \end{cases}$$

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

一般认为：  $\varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} > 0.4 \text{ V}$  反应就能定量进行

单选题 1分

根据下列电极电位数据，指出哪种叙述是正确的？  
( $\varphi_{F_2/F^-}^\circ = 2.87V$ ,  $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^\circ = 1.36V$ ,  $\varphi_{Br_2/Br^-}^\circ = 1.09V$ ,  
 $\varphi_{I_2/I^-}^\circ = 0.54$ ,  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0.77V$ , )

- ☐ A 在卤素离子中，除 $F^-$ 外，均能被 $Fe^{3+}$ 氧化；
- ☐ B 全部卤素离子均能被 $Fe^{3+}$ 氧化；
- ☐ C 在卤素离子中只有Br, I-能被 $Fe^{3+}$ 氧化；
- ☒ D 在卤素离子中，只有 $I^-$ 能将 $Fe^{3+}$ 还原至 $Fe^{2+}$ 。

单选题 1分

在含有 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的溶液中，加入下列何种溶液， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电位将降低（不考虑离子强度的影响）。

- ☐ A  $\text{HCl}$ ;
- ☒ B  $\text{NH}_4\text{F}$ ;
- ☐ C  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## § 2 氧化还原反应的速度

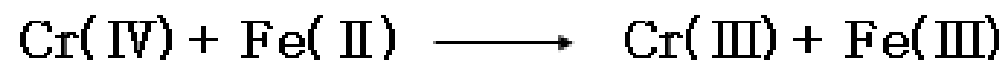
### Oxidation-Reduction Reaction Rate

#### 一. 反应速度慢的原因 (内因)

(1) 反应机理——电子转移过程, 受到阻碍作用

(2) 反应历程——分步完成

例:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  慢反应

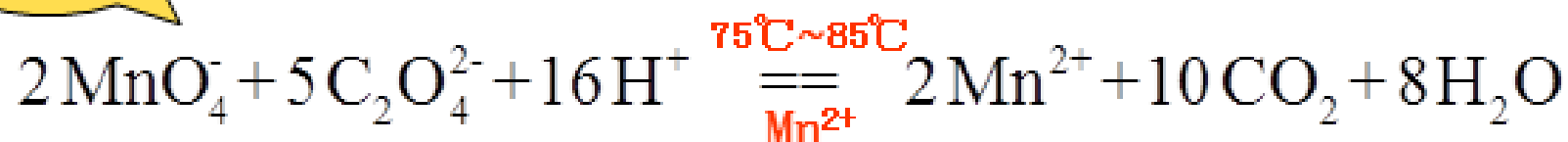


## 二.影响反应速度的因素（外因）

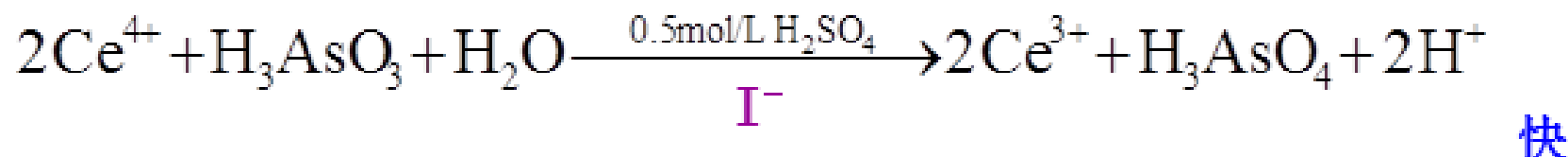
1) 反应物浓度 反应物浓度升高  $\Rightarrow$  反应速度加快

2) 温度 反应物碰撞几率增大  
活化分子数目增加 } 升高温度可加速反应进行

自动催  
化反应

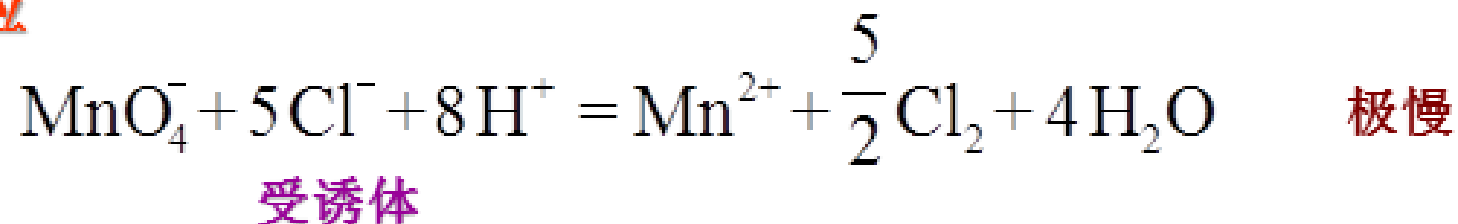


3) 催化剂

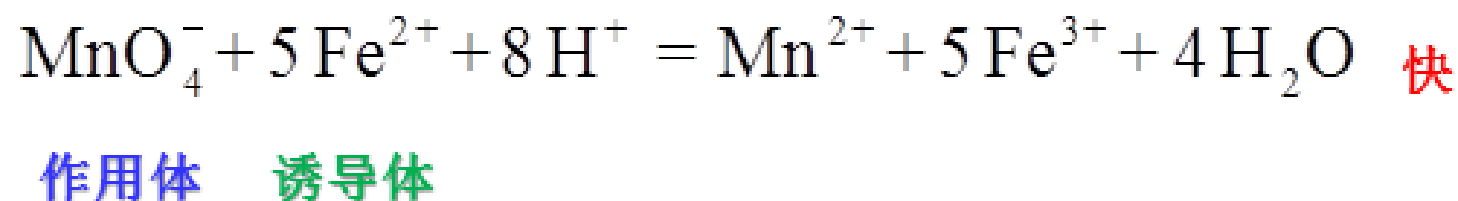


## 4) 诱导反应

### 受诱反应



### 诱导反应



**特点：**诱导体参加反应后，变成其他物质，  
诱导反应增加作用体的消耗量。

## § 3 氧化还原滴定原理

### Principle of Oxidation-Reduction Titrimetry

滴定曲线

滴定突跃

指示终点的方法

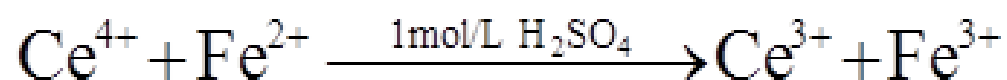
氧化还原滴定的预处理

终点误差

# 一. 滴定曲线 $\varphi$ 随滴定分数的变化情况

## 1. 可逆氧化还原电对的滴定曲线

以  $0.1000\text{mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2$  溶液滴定  $0.1000\text{mol/L}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液：  
(对称电对)



已知：

$$\varphi^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$$

$$\varphi^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44\text{V}$$

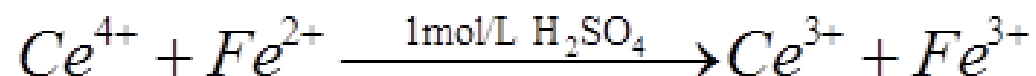
## 滴定曲线方程（通式）

$$f = \frac{1 + 10^{Z_1(\varphi - \varphi_1^{\circ'})/0.059}}{1 + 10^{Z_2(\varphi - \varphi_2^{\circ'})/0.059}}$$

$$a = \frac{Z_1 c_1^{\circ} V}{Z_2 c_2^{\circ} V_0} = f$$



## 分段讨论 $\varphi$ 的变化:



已知:

$$\varphi^{\circ'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68\text{V}$$

$$\varphi^{\circ'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.44\text{V}$$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\circ'}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \\ &= \varphi^{\circ'}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.059 \lg \frac{C_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{3+}}}\end{aligned}$$

(1) 滴定前

$$\varphi = ?$$

(2) 化学计量点前

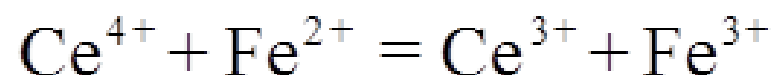
滴定至50%时:  $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}=1$

$$\varphi = \varphi^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$$

滴定至99.9%时:  $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Fe}^{2+}} \approx 10^3$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \lg 10^3 \\ &= 0.68 + 0.059 \times 3 = 0.86\text{V}\end{aligned}$$

### (3) 化学计量点时



$$\begin{cases} C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{sp}} = C_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{sp}} \\ C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{sp}} = C_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{sp}} \end{cases}$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}}} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \text{ 得 } 2\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ'} + \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Ce}^{3+}}}$$

$$\therefore \varphi_{\text{sp}} = \frac{\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ'} + \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'}}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ v}$$

#### (4) 化学计量点后

滴定至100.1%时:  $C_{\text{Ce}^{4+}}/C_{\text{Ce}^{3+}} \approx 10^{-3}$

$$\varphi = \varphi^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0.059 \lg 10^{-3} = 1.44 - 0.059 \times 3 = 1.26\text{V}$$

滴定至200%时:  $C_{\text{Ce}^{4+}}/C_{\text{Ce}^{3+}} = 1$

$$\varphi = \varphi^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44\text{V}$$

在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 用  $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$   
 滴定  $20.00 \text{ mL } 0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  溶液

滴入 $\text{Ce}^{4+}$ 溶液体积 $V/\text{mL}$	滴定分数 $a$	电势 $\varphi/\text{V}$
1.00	0.050 00	0.60
2.00	0.100 0	0.62
4.00	0.200 0	0.64
8.00	0.400 0	0.67
10.00	0.500 0	0.68
12.00	0.600 0	0.69
18.00	0.900 0	0.74
19.80	0.990 0	0.80
19.98	0.999 0	0.86
20.00	1.000	1.06
20.02	1.001	1.26
22.00	1.100	1.38
30.00	1.500	1.42
40.00	2.000	1.44

突跃  
范围

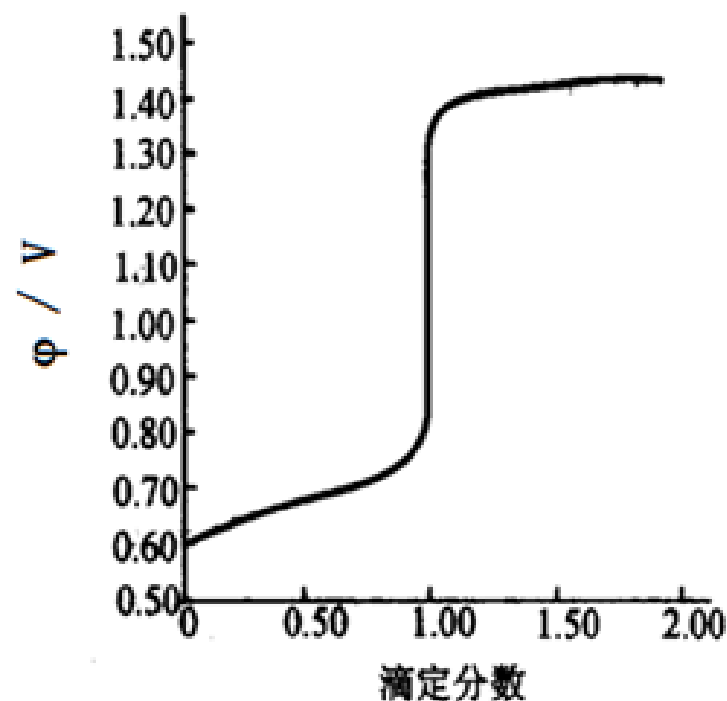
## ● 滴定突跃:

滴定至计量点前后 $\pm 0.1\%$ 的电极电势 $\varphi$ 的变化量

0.86V~1.26V

计量点: 1.06V

当  $z_1 = z_2$  时, 计量点电极电势处在突跃中间



0.1000 mol·L<sup>-1</sup> Ce<sup>4+</sup> 滴定 0.1000 mol·L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>  
的滴定曲线 (1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

● 影响滴定突跃大小的因素：  $\left\{ \begin{array}{l} \varphi^{\circ} \\ z \end{array} \right.$

$$\left( \varphi_2^{\circ'} + \frac{0.059}{z_2} \lg 10^3 \right) \sim \left( \varphi_1^{\circ'} + \frac{0.059}{z_1} \lg 10^{-3} \right)$$

与浓度C无关

● 对称电对计量点时电极电势计算通式：

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

**例：**计算在1mol/L HCl溶液中，用 $\text{Fe}^{3+}$ 滴定 $\text{Sn}^{2+}$ 时，计量点电极电势及滴定突跃。

已知： $\varphi^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}$ ,  
 $\varphi^{\circ'}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14\text{V}$

**解：**  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

**计量点：**  $\varphi_{\text{sp}} = \frac{z_1\varphi_1^{\circ'} + z_2\varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.32\text{V}$

**滴定突跃：** 据  $\left( \varphi_2^{\circ'} + \frac{0.059}{z_2} \lg 10^3 \right) \sim \left( \varphi_1^{\circ'} + \frac{0.059}{z_1} \lg 10^{-3} \right)$

计量点前0.1%:  $\varphi = 0.14 + \frac{0.059}{2} \lg 10^3 = 0.23\text{V}$   
 计量点后0.1%:  $\varphi = 0.68 + 0.059 \lg 10^{-3} = 0.52\text{V}$

**0.23V~0.52V**

**0.375V**

**当  $z_1 \neq z_2$  时，计量点电极电势偏向z大的一方**



## ● 不对称电对计量点时电势

以 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 $Fe^{2+}$ 溶液:  $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

$$[Fe^{3+}]_{sp} = 3[Cr^{3+}]_{sp} \quad [Fe^{2+}]_{sp} = 6[Cr_2O_7^{2-}]_{sp}$$

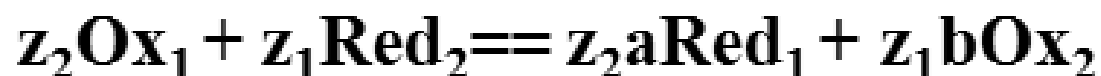
$$\varphi_{sp} = \varphi_2^\circ + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \varphi_{sp} = \varphi_1^\circ + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[H^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$7\varphi_{sp} = 6\varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ + 0.059 \lg \frac{[H^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}] [Fe^{3+}]}{[Cr^{3+}]^2 [Fe^{2+}]}$$

$$\varphi_{sp} = \frac{6\varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ}{1+6} + \frac{0.059}{1+6} \lg [H^+]^{14} + \frac{0.059}{1+6} \lg \frac{1}{2C_{Cr^{3+}}}$$

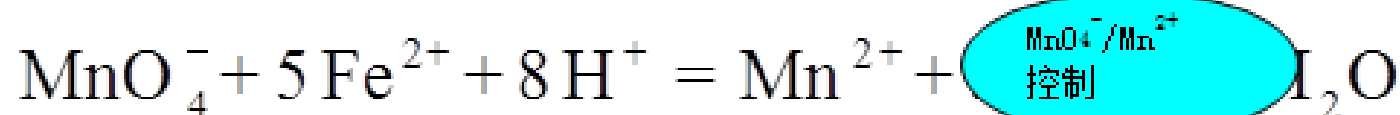
$$\text{或} \quad \varphi_{sp} = \frac{6\varphi_1^{\circ'} + \varphi_2^{\circ'}}{1+6} + \frac{0.059}{1+6} \lg \frac{1}{2C_{Cr^{3+}}}$$

不对称电对计量点时电极电势计算通式:



$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{z_1\varphi_1^{\circ'} + z_2\varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2} + \frac{0.059}{z_1 + z_2} \lg \frac{b[\text{Ox}_2]_{\text{sp}}^{b-1}}{a[\text{Red}_1]_{\text{sp}}^{a-1}}$$

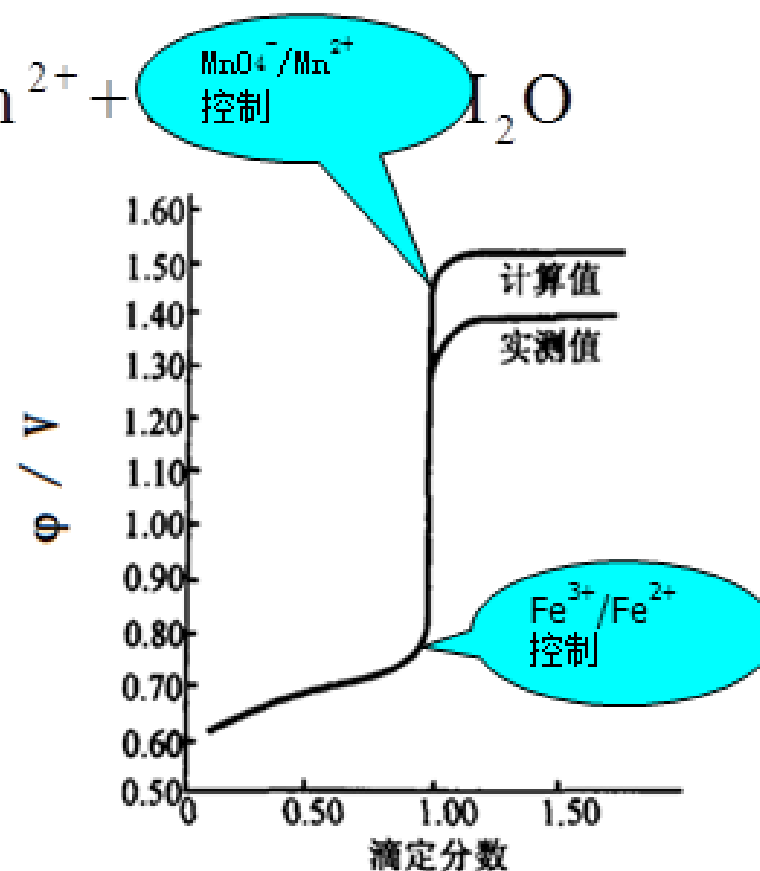
## 2. 不可逆电对氧化还原滴定



例：以 $\text{KMnO}_4$ 滴定 $\text{Fe}^{2+}$

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 为不可逆电对，  
实际电位与理论计算值不  
完全一致。

差别主要出现在不可逆电  
对控制的时候。(此例出现  
在 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 控制时)



0.1000 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{KMnO}_4$  滴定 0.100 0 mol·L<sup>-1</sup>  
 $\text{Fe}^{2+}$  时理论与实测的滴定曲线的比较

单选题 1分

用 $\text{Fe}^{3+}$ 滴定 $\text{Sn}^{2+}$ 时，下列有关滴定曲线的叙述中，不正确的是

- A 滴定百分率为100%处的电位为计量点电位；
- B 滴定百分率为50%处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位；
- C 电对百分率为200%处的电位为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位
- D 电对百分率为25%处的电位为 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 电对的条件电位

单选题 1分

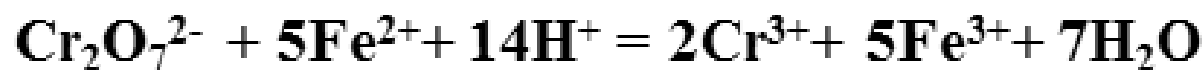
用 $0.02\text{mol/L}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.1\text{mol/LFe}^{2+}$ 溶液  
和用 $0.002\text{mol/L}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 溶液滴定 $0.01\text{mol/LFe}^{2+}$   
溶液两种情况下滴定突跃的大小将

- ☒ 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

单选题 1分

利用下列反应进行氧化还原滴定时，其滴定曲线在计量点前后为对称的是

- A  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$
- B  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ;
- C  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
- D  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



## 二. 指示剂

1. 指示终点的方法 {
- (1) 电位法
  - (2) 指示剂法

### 2. 指示剂类型

(1) 自身指示剂 (如:  $\text{MnO}_4^-$  紫红,  $2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  无色)

(2) 淀粉指示剂 (专属指示剂, 显色指示剂)

可溶性淀粉与碘生成深蓝色的配合物



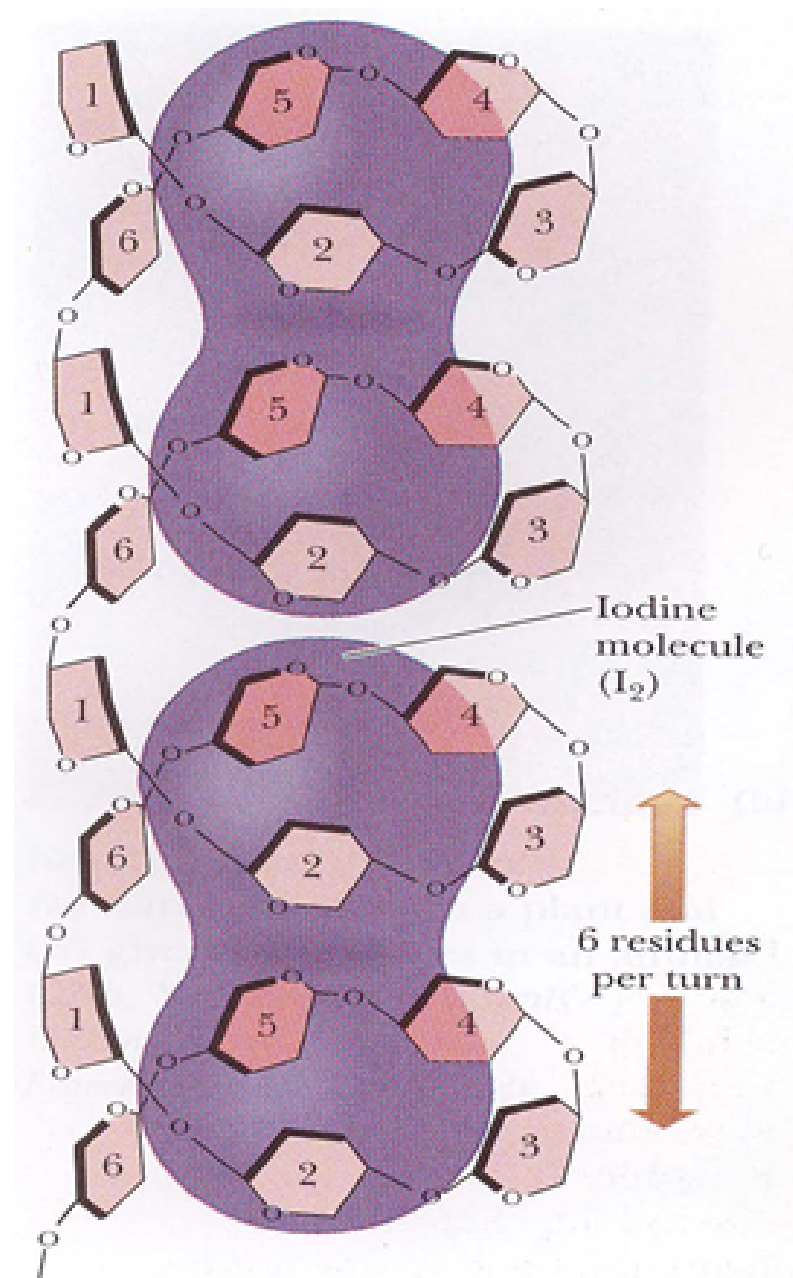
(3) 氧化还原指示剂

指示剂本身具有氧化还原性质, 且氧化态和还原态具有不同的颜色。



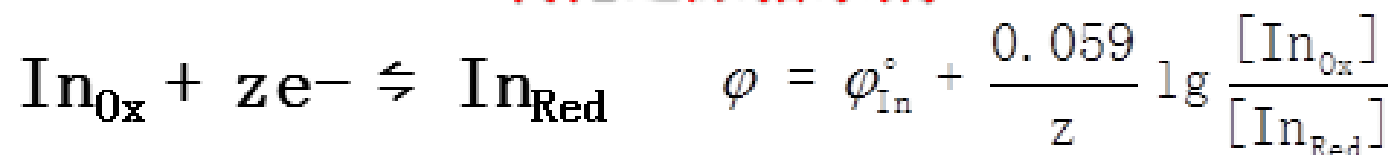
二苯胺磺酸钠: 氧化态(紫红色), 还原态(无色)

## 碘分子填充到淀粉 螺旋的内部





## 氧化还原指示剂



当  $[\text{In}_{\text{Ox}}]/[\text{In}_{\text{Red}}] \geq 10$   $\varphi \geq \varphi_{\text{In}}^{\circ} + \frac{0.059}{z}$  呈氧化态的颜色

当  $[\text{In}_{\text{Ox}}]/[\text{In}_{\text{Red}}] \leq 1/10$   $\varphi \leq \varphi_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0.059}{z}$  呈还原态的颜色

指示剂变色的电位范围:  $\varphi_{\text{In}}^{\circ} \pm \frac{0.059}{z}$  或  $\varphi_{\text{In}}^{\circ'} \pm \frac{0.059}{z}$

指示剂的变色点:  $[\text{In}_{\text{Ox}}] = [\text{In}_{\text{Red}}]$   
 $\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\circ}$  或  $\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\circ'}$

氧化还原指示剂的选择原则: 使指示剂变色点电位处在电位突跃范围内

一些氧化还原指示剂的  $\varphi^{\ominus'}$  及颜色变化

指 示 剂	$\varphi_{\text{In}}^{\ominus'}/V$ ( $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ )	颜色变化	
		氧化态	还原态
亚甲基蓝	0.53	蓝	无色
二苯胺	0.76	紫	无色
二苯胺磺酸钠	0.84	紫红	无色
邻苯氨基苯甲酸	0.89	紫红	无色
邻二氮菲-亚铁	1.06	浅蓝	红
硝基邻二氮菲-亚铁	1.25	浅蓝	紫红

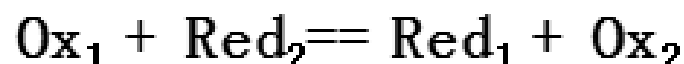
单选题 1分

在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,  $\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ'} = 1.44V$ ;  
 $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ'} = 0.68V$ ; 以Ce<sup>4+</sup>电对Fe<sup>2+</sup>时, 最适宜的指示剂为

- A 二苯胺磺酸钠( $\varphi_{In}^{\circ'} = 0.84V$ )
- B 邻苯氨基苯甲酸( $\varphi_{In}^{\circ'} = 0.89V$ )
- C 邻二氮菲-亚铁( $\varphi_{In}^{\circ'} = 1.06V$ )
- D 硝基邻二氮菲-亚铁( $\varphi_{In}^{\circ'} = 1.25V$ )

## 四. 终点误差

设由两对称电对参与的氧化还原滴定，且 $n_1=n_2=1$



据终点误差定义：

$$E_t = \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{ep}} - [\text{Red}_2]_{\text{ep}}}{C_2^{\text{sp}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\therefore \varphi_{\text{ep}} = \varphi_1^\circ + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{ep}}}{[\text{Red}_1]_{\text{ep}}} \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \varphi_1^\circ + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{sp}}}{[\text{Red}_1]_{\text{sp}}} \quad (3)$$

$[\text{Red}_1]_{\text{ep}} \approx [\text{Red}_1]_{\text{sp}}$  (2)-(3) 式得

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{ep}} - \varphi_{\text{sp}} = 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{ep}}}{[\text{Ox}_1]_{\text{sp}}} \longrightarrow [\text{Ox}_1]_{\text{ep}} = [\text{Ox}_1]_{\text{sp}} 10^{\Delta\varphi/0.059} \quad (4)$$

同理

$$[\text{Red}_2]_{\text{ep}} = [\text{Red}_2]_{\text{sp}} 10^{-\Delta\varphi/0.059} \quad (5)$$

(4) (5)式代入(1)式, 且  $[\text{Ox}_1]_{\text{sp}} = [\text{Red}_2]_{\text{sp}}$   $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

$$E_t = \frac{[\text{Red}_2]_{\text{sp}} (10^{\Delta\varphi/0.059} - 10^{-\Delta\varphi/0.059})}{C_2^{\text{sp}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\because \varphi_{\text{sp}} = \varphi_2^\circ + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_2]_{\text{sp}}}{[\text{Red}_2]_{\text{sp}}} \quad \text{且} \quad \varphi_{\text{sp}} = \frac{\varphi_1^\circ + \varphi_2^\circ}{2}$$

$$\therefore \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ = 2 \times 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_2]_{\text{sp}}}{[\text{Red}_2]_{\text{sp}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[\text{Ox}_2]_{\text{sp}}}{[\text{Red}_2]_{\text{sp}}} = 10^{\Delta\varphi^\circ/2 \times 0.059} \\ \therefore C_2^{\text{sp}} = [\text{Ox}_2]_{\text{sp}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{或} \\ E_t = \frac{10^{\Delta\varphi/0.059} - 10^{-\Delta\varphi/0.059}}{10^{\Delta\varphi^\circ/2 \times 0.059}} \times 100\% \\ E_t = \frac{10^{\Delta\varphi/0.059} - 10^{-\Delta\varphi/0.059}}{10^{\Delta\varphi^\circ/2 \times 0.059}} \times 100\% \end{array}$$

两对称电对参与反应，但 $n_1 \neq n_2$ 时

$$E_t = \frac{10^{Z_1 \Delta \varphi / 0.059} - 10^{-Z_2 \Delta \varphi / 0.059}}{10^{Z_1 Z_2 \Delta \varphi^{\circ'} / (Z_1 + Z_2) 0.059}}$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{ep}} - \varphi_{\text{sp}}$$

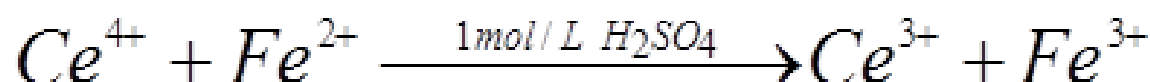
$$\Delta \varphi^{\circ'} = \Delta \varphi_1^{\circ'} - \Delta \varphi_2^{\circ'}$$

**例6:** 计算在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>介质中以Ce<sup>4+</sup>滴定Fe<sup>2+</sup>, 用二苯胺磺酸钠为指示剂时, 终点误差各为多少?

已知: 在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中  $\varphi_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ'} = 1.44V$ ,  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ'} = 0.68V$   $\varphi_{In}^{\circ'} = 0.84V$

$$\lg \beta_{Fe(H_2PO_4)_3} = 3.5, \lg \beta_{Fe(H_2PO_4)_2^-} = 2.3$$

**解:** (1) 在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中



$$\varphi_{sp} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06V \longrightarrow \begin{aligned} \Delta \varphi &= \varphi_{ep} - \varphi_{sp} = 0.84 - 1.06 = -0.22V \\ \Delta \varphi^{\circ'} &= \varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} = 1.44 - 0.68 = 0.76V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{10^{\Delta \varphi / 0.059} - 10^{-\Delta \varphi / 0.059}}{10^{\Delta \varphi^{\circ'} / 2 \times 0.059}} \times 100\% \\ &= \frac{10^{-0.22 / 0.059} - 10^{0.22 / 0.059}}{10^{0.76 / 2 \times 0.059}} \times 100\% = -0.19\% \end{aligned}$$

(2) 在  $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/LH}_3\text{PO}_4$  中

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} &= \varphi^{\circ'} + 0.059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} \\ &= 0.68 + 0.059 \lg \frac{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-}}{\beta_{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3}} = 0.61\text{V}\end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{1.44 + 0.61}{2} = 1.02\text{V}$$

$$\Delta\varphi = 0.84 - 1.02 = -0.18\text{V}$$

$$\Delta\varphi^{\circ'} = 1.44 - 0.61 = 0.83\text{V} \longrightarrow E_t = -0.02\%$$



**例7:** 在1 mol/L HCl介质中, 以0.100 mol/L  $\text{Fe}^{3+}$  滴定0.050 mol/L  $\text{Sn}^{2+}$ , 若以亚甲基蓝为指示剂, 计算终点误差。

已知:  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ'} = 0.14\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0.68\text{V}$   $\varphi_{\text{In}}^{\circ'} = 0.53\text{V}$

解:  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

$$\varphi_{\text{sp}} = \frac{z_1\varphi_1^{\circ'} + z_2\varphi_2^{\circ'}}{z_1 + z_2} = \frac{0.68 + 2 \times 0.14}{1 + 2} = 0.32\text{V}$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{ep}} - \varphi_{\text{sp}} = 0.53 - 0.32 = 0.21\text{V}$$

$$\Delta\varphi^{\circ'} = \varphi_1^{\circ'} - \varphi_2^{\circ'} = 0.68 - 0.14 = 0.54\text{V}$$

$$E_t = \frac{10^{z_1 \Delta\varphi/0.059} - 10^{-z_2 \Delta\varphi/0.059}}{10^{z_1 z_2 \Delta\varphi^{\circ'}/(z_1 + z_2)0.059}}$$

$$= \frac{10^{0.21/0.059} - 10^{-2 \times 0.21/0.059}}{10^{1 \times 2 \times 0.54/(1+2) \times 0.059}} 100\% = \frac{10^{3.56} - 10^{-7.12}}{10^{6.10}} 100\% = 0.25\%$$

## 五.氧化还原滴定的预处理

1. 目的      使被测组分处于一定的价态

2. 选择预处理剂

- a、将被测组分定量地氧化或还原，反应速度快；
- b、反应具有一定的选择性；
- c、过量的氧化剂或还原剂易于除去。

3. 除去剩余预处理剂的办法

- a、加热分解；
- b、过滤；
- c、利用化学反应。

## § 4 氧化还原滴定法的应用

### Applications of Oxidation-Reduction Titrimetry

#### 一、KMnO<sub>4</sub>法

KMnO<sub>4</sub>是强氧化剂，氧化能力以及还原产物主要与溶液的酸度有关：

$$\varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V} \quad ([\text{H}^+] > 0.1\text{mol/L})$$

$$\varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0.59\text{V} \quad (\text{弱酸性, 中性或弱碱性})$$

$$\varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0.57\text{V} \quad ([\text{OH}^-] > 2\text{mol/L})$$

$$\varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn(III)}) = 1.7\text{V} \quad (\text{存在H}_2\text{PO}_4^-, \text{F}^-)$$

#### 1. 特点

**优点：**氧化力强；不必另加指示剂。

**缺点：**不够稳定；选择性差；易发生副反应。

## 2. $\text{KMnO}_4$ 配制与标定

### (1) $\text{KMnO}_4$ 配制

称量并粗略配制所需浓度的 $\text{KMnO}_4$ 溶液，加热煮沸，保持微沸一小时，冷却后贮于棕色瓶中，于暗处放置数天，用微孔玻璃漏斗过滤除去析出的 $\text{MnO}_2$ 沉淀，进行标定。

## (2) $\text{KMnO}_4$ 的标定

常用的基准物质:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

标定反应:  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

反应条件:

- ①酸度:  $0.5\text{--}1\text{mol/L}$
- ②温度:  $75\text{--}85^\circ\text{C}$
- ③催化剂:  $\text{Mn}^{2+}$

温度高,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  分解  
温度低, 反应速度慢

④滴定速度: 开始不宜太快, 否则

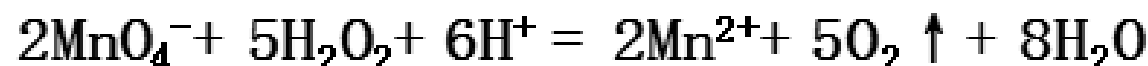


⑤滴定终点:  $0.5\text{--}1\text{min}$ 内粉红色不褪

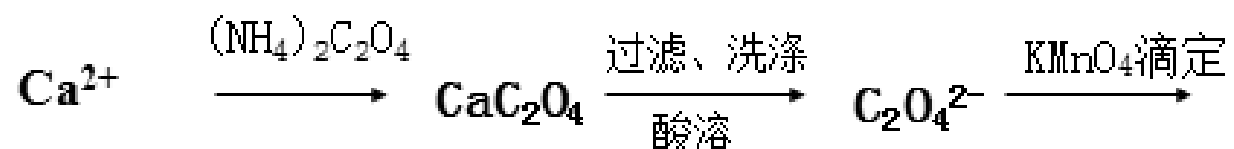
⑥指示剂:  $2\times 10^{-6}\text{mol/L}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 自身指示剂

### 3. 应用

a、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的测定      以 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液直接滴定 $\text{H}_2\text{O}_2$

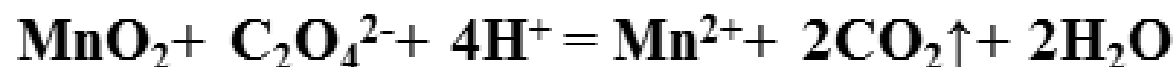


b、钙的测定      以 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液间接滴定 $\text{Ca}^{2+}$



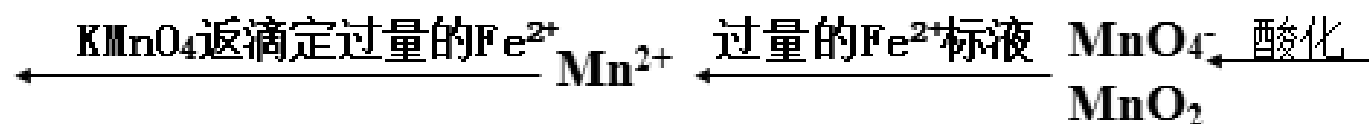
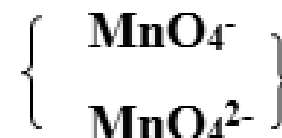
c、 $\text{MnO}_2$ 的测定

试样中加过量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，再用 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液返滴定



#### d、有机物的测定

将有机物加入到一定量过量的碱性KMnO<sub>4</sub>溶液中反应



有机物失电子量 =

2次加入的KMnO<sub>4</sub>得电子量 - 加入Fe<sup>2+</sup>失电子量

**例8:** 为何测定  $MnO_4^-$  时不采用  $Fe^{2+}$  标准溶液直接滴定, 而是在  $MnO_4^-$  试液中加入过量  $Fe^{2+}$  标准溶液, 而后采用  $KMnO_4$  标准溶液回滴?



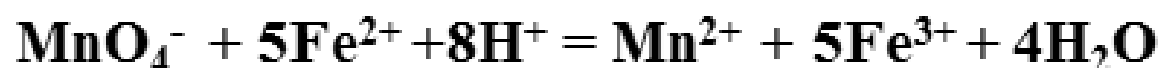
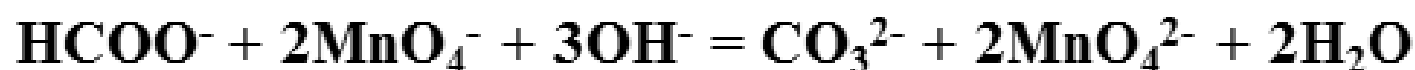
答:  $MnO_4^-$  氧化能力强, 能氧化  $Mn^{2+}$  生成  $MnO_2$ , 若用  $Fe^{2+}$  直接滴定  $MnO_4^-$ , 滴定过程中  $MnO_4^-$  与  $Mn^{2+}$  共存有可能生成  $MnO_2$  而无法确定计量关系。所以采用返滴定方法, 在化学计量点前有过量  $Fe^{2+}$  存在,  $MnO_4^-$  量极微, 不会有  $MnO_2$  生成。



**例9：**移取20.00mLHCOOH和HAc的混合溶液，以0.1000mol/LNaOH滴定至终点时，共消耗25.00mL。另取上述溶液20.00mL，准确加入0.02500mol/LKMnO<sub>4</sub>强碱性溶液50.00mL。使其反应完全后，调节至酸性，加入0.2000mol/LFe<sup>2+</sup>标准溶液40.00mL，将剩余的MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>及MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>歧化生成的MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>和MnO<sub>2</sub>全部还原至Mn<sup>2+</sup>，剩余的Fe<sup>2+</sup>溶液用上述KMnO<sub>4</sub>标准溶液滴定，至终点时消耗24.00mL。计算试液中HCOOH和HAc的浓度各为多少？

已知：pKa(HCOOH)=3.74, pKa(HAc)=4.74

**解**      **有机物** = 2次加入的KMnO<sub>4</sub>量 - 加入的Fe<sup>2+</sup>量

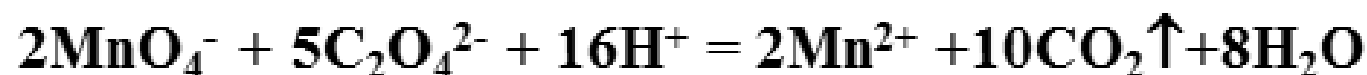
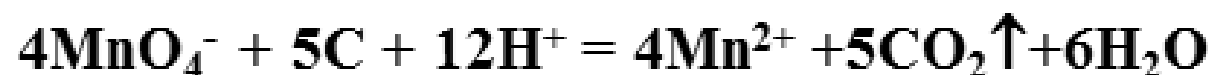
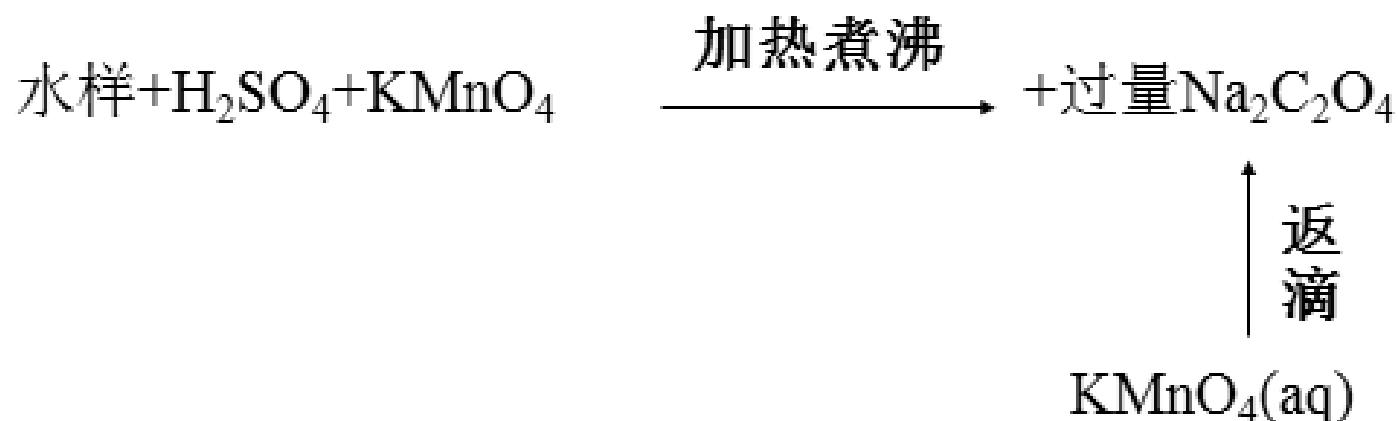


$$C_{\text{HCOOH}} = \frac{[0.02500 \times (50.00 + 24.00) \times 5 - 0.2000 \times 40.00] \times 1/2}{20.00} = 0.03125 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{HAc}} = \frac{0.1000 \times 25.00 - 0.03125 \times 20.00}{20.00} = 0.09375 \text{ mol/L}$$

### e、COD的测定

水体中还原性物质所消耗的氧化剂的量，换算成氧的质量浓度 (mg/L)，是量度水体受还原性物质污染程度的综合指标。



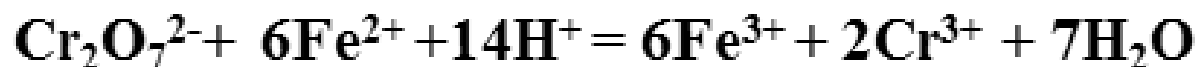
## 二.重铬酸钾法

### 1、特点

- a、易于提纯，可用作基准物质；
- b、重铬酸钾溶液稳定；
- c、选择性高,可在HCl介质中滴定 $\text{Fe}^{2+}$ 。

## 2、应用

### ● 铁矿石中全铁的测定



(1) 预处理剂:  $\text{SnCl}_2$ — $\text{HgCl}_2$

(2) 滴定: 在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中, 以二苯胺磺酸钠为指示剂(绿—紫), 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定。

$\text{H}_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_3\text{PO}_4$ 作用:

①  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节酸度

② 加 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 既生成无色的 $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$ 配离子, 消除 $\text{Fe}^{3+}$ 的黄色干扰, 又降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电极电位, 使指示剂变色点电位落在滴定突跃范围内。

在1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中  $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ'} = 1.00 \text{ v}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0.68 \text{ v}$ ,  $\varphi_{\text{In}}^{\circ'} = 0.84 \text{ v}$

滴定突跃:0.86V~0.95V

滴至变色点时转化率99.8%

在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>介质

$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ'} = 0.61 \text{ v}$

滴定突跃:0.79V~0.95V

滴至变色点时转化率99.99%

### 无汞测铁法:

(1) 预处理剂: SnCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>3</sub>(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>为指示剂)或SnCl<sub>2</sub>-甲基橙

(2) 滴定: 在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>介质中, 以二苯胺磺酸钠为指示剂(绿-紫), 用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>标准溶液滴定

● 利用Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>—Fe<sup>2+</sup>反应测定其它物质

例: COD<sub>cr</sub>的测定

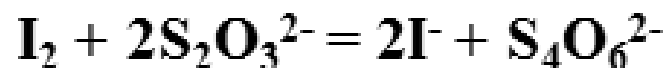
### 三. 碘量法

#### (一) 概述



**直接碘量法**（**碘滴定法**）：用碘标准溶液在**酸性介质**中直接滴定一些**强还原剂**如： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ， $\text{SO}_3^{2-}$ 等

**间接碘量法**（**滴定碘法**）：利用 $\text{I}^-$ 的还原性质，与一些**氧化性物质**，如  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ， $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 等反应定量产生 $\text{I}_2$ ，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定 $\text{I}_2$ ，从而间接测定这些氧化性物质。



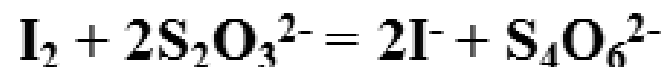
## 碘量法特点:

- (1) **优点**: 碘量法测定对象广泛; 碘电对可逆性好, 副反应少; 以淀粉为指示剂灵敏度高, 可逆性好等.
- (2) **缺点**:  $I_2$  易挥发,  $I^-$  易被空气氧化.

**防止  $I_2$  挥发**: a 形成  $I_3^-$  络离子; b 温度不能过高; c 使用带塞的碘瓶滴定; d 立即滴定; e 滴定时不能剧烈摇动.

**防止  $I^-$  氧化**: a 避光; b 事先除去  $Cu^{2+}$ ,  $NO_3^-$  等能催化氧化的杂质; c 酸度不能太高, 否则加快  $O_2$  氧化  $I^-$  的速度; d 滴定速度适当加快.

## (二) 碘与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应



2. 酸度过低:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 $\text{I}_2$ ,  $\text{pH} < 9$ ;  $\text{I}_2$ 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pH} < 11$

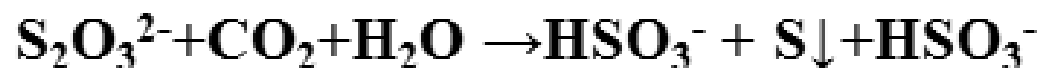
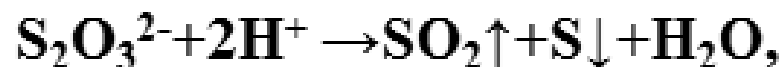


### (三) 标准溶液的配制与标定

#### 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制与标定

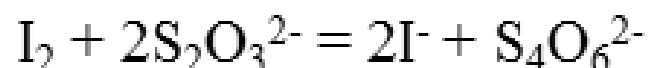
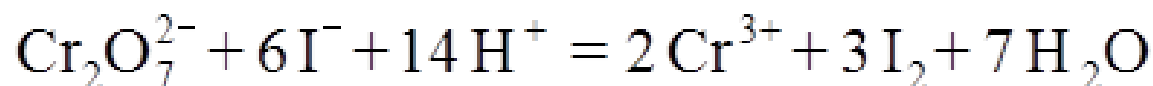
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 易风化,含有少量杂质

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定:



- 配制：**
- a. 新煮沸并冷却的蒸馏水, 以除去水中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ , 并杀死细菌;
  - b. 加入少量 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 使溶液呈弱碱性, 抑制细菌生长;
  - c. 贮于棕色瓶并置于暗处;
  - d. 长时间后应重新标定.

**标定：** 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KIO}_3$ 等基准物, 采用间接碘量法

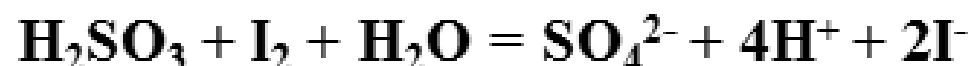


## 2. 碘溶液的配制与标定

$\text{I}_2$ 易挥发, 对天平腐蚀性强, 不宜在分析天平上称量, 配成大致浓度后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或  $\text{As}_2\text{O}_3$  标准溶液标定.

## (四) 应用

### 1. 直接碘量法: 钢铁中硫的测定



### 2. 间接碘量法: 铜的测定



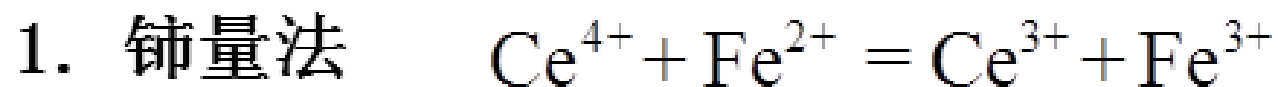
#### 反应条件:

用 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 控制溶液酸度( $\text{pH}=3-4$ ), 防止铜的水解; $\text{F}^-$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 生成 $\text{FeF}_6^{3-}$ 络离子, 降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电极电位, 防止 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化 $\text{I}^-$   
接近终点时加入 $\text{KSCN}$ ,  $\text{CuI} + \text{SCN}^- = \text{CuSCN} + \text{I}^-$

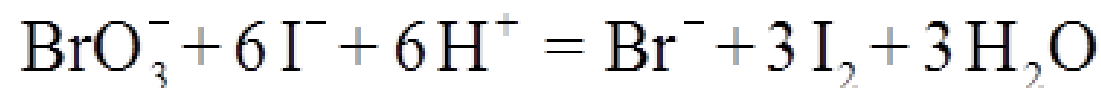
**目的:** 减少沉淀对 $\text{I}_2$ 的吸附及减小沉淀的溶解度

### 3. 卡尔费休法测定微量水

## 四. 其它方法



2. 溴酸钾法



## 五. 氧化还原滴定法结果计算

**例12:** 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$  ,  $\varphi^\theta = 0.80\text{V}$ ;  $\text{AgI(固)} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$   $\varphi^\theta = -0.15\text{V}$ , 求 $\text{AgI}$  的溶度积(忽略离子强度影响)。

**解:**  $\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.059\lg[\text{Ag}^+]$   $\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\theta'} + 0.059\lg\frac{1}{[\text{I}^-]}$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.059\lg K_{\text{sp}(\text{AgI})} + 0.059\lg\frac{1}{[\text{I}^-]}$$

$$\varphi_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\theta = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.059\lg K_{\text{sp}(\text{AgI})}$$

$$\lg K_{\text{sp}(\text{AgI})} = \frac{\varphi_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\theta - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta}{0.059} = \frac{-0.15 - 0.80}{0.059} = -16.1$$

$$K_{\text{sp}(\text{AgI})} = 10^{-16.1} = 7.9 \times 10^{-17}$$

**例13.** (1) 求反应  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  的平衡常数。

(2) 当用  $0.0100\text{mol/L TiCl}_3$  滴定  $0.0100\text{mol/L Fe}^{3+}$  溶液，滴定至终点时溶液中  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  时，求溶液中  $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$  的比值。 ( $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} = 0.77\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{TiO}_2^{+}/\text{Ti}^{3+}}^{\theta} = 0.1\text{V}$ )

解: (1)  $K = \frac{(\varphi_1^{\theta} - \varphi_2^{\theta})n_1n_2}{0.059} = \frac{0.77 - 0.1}{0.059} = 11.4 \quad K = 2.51 \times 10^{11}$

(2)  $\lg K = \lg \frac{[\text{Ti}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]} = 11.4$

终点时  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0100/2 - 1.0 \times 10^{-5} = 0.0050\text{mol/L}$

$$\frac{[\text{Ti}^{4+}]}{[\text{Ti}^{3+}]} = \frac{10^{11.4} \times 1.0 \times 10^{-5}}{0.0050} = 10^{8.7}$$

**例14.** 通过理论计算说明,  $\text{Co}^{2+}$  的氨性溶液 ( $[\text{NH}_3]=1.0 \text{ mol/L}$ ) 敞开在空气中, 钴以何价态存在, 请计算出  $c_{(\text{Co(III)})}/c_{(\text{Co(II)})}$  值。

已知:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$  为 2.11, 3.74, 4.79, 5.55, 5.73, 5.11,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  的  $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_6$  为 6.7, 14.0, 20.1, 25.7, 30.8, 33.2,  $\text{pK}_b(\text{NH}_3)=4.74$ ,

$$\varphi_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})}^\ominus = 1.84 \text{ V}, \quad \varphi_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)}^\ominus = 0.401 \text{ V}$$

解:  $\alpha_{\text{ox}} = 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{NH}_3]^i = 1 + 10^{6.7} + 10^{14.0} + 10^{20.1} + 10^{25.7} + 10^{30.8} + 10^{33.2} = 10^{33.2}$

同理:  $\alpha_{\text{Red}} = 10^{6.03}$

$$\varphi^\ominus = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{ox}}} = 1.84 + 0.059 \lg \frac{10^{6.03}}{10^{33.2}} = 0.24 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{(\text{NH}_3)}} = \sqrt{10^{-4.74} \times 1} = 10^{-2.37}$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = 0.401 + \frac{0.059}{4} \lg 0.22 + 0.059 \lg 10^{2.37} = 0.56 \text{ V}$$

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

$$\varphi_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}}^\ominus < \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$$

$$0.56 = 0.24 + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Co}^{3+}}}{c_{\text{Co}^{2+}}}$$

$$\frac{c_{\text{Co}^{3+}}}{c_{\text{Co}^{2+}}} = 2.63 \times 10^5$$