第六章

氧化还原滴定法

章节目录

- 6.1　氧化还原反应
- 6.2　氧化还原滴定原理
- 6.3　氧化还原滴定中的指示剂
- 6.4　常用的氧化还原滴定法

氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定法

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

失去电子

得到电子

本质：得失电子，电子转移

即可直接测定具有氧化、还原性物质，也可间接测定一些不具有氧化性和还原性的物质。

氧化还原电对

$aOx_1 + ne \rightleftharpoons bRed_1$ $\varphi(Ox_1/Red_1)$

可逆电对： 任一瞬间都能建立平衡，电势可用能斯特方程描述。Fe^{3+}/Fe^{2+}， I_2/I^- 等;

不可逆电对： 不能在瞬间建立平衡，用能斯特方程计算电势与实际相差大。$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, MnO_4^-/Mn^{2+} 等;

对称电对： 氧化态和还原态的系数相同

Fe^{3+}/Fe^{2+}， MnO_4^-/Mn^{2+} 等，

不对称电对： $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, I_2/I^- 等。

酸碱质子理论

电对的电极电位衡量氧化或还原能力的强弱

$$\varphi(Ox_1/Red_1)$$

电极电位值越大，其氧化态的氧化能力越强，氧化剂；

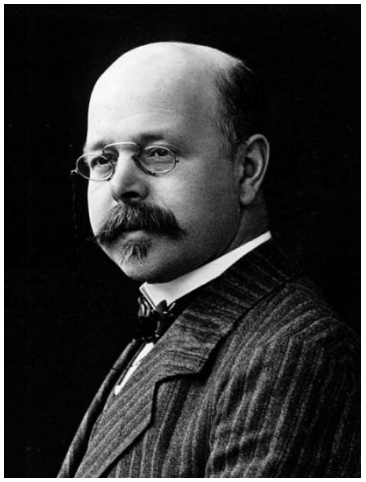
电极电位值越小，其还原态的还原能力越强，还原剂。

例：$\varphi(Ox_1/Red_1) > \varphi(Ox_2/Red_2)$

Ox_1是强的氧化剂；Red_2是强的还原剂。

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

能斯特方程



$$aOx + ne^- \rightleftharpoons bRed$$

可逆氧化还原电对

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^{\theta}(Ox/Red) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a^a(Ox)}{a^b(Red)}$$

298 K

$$\alpha_i = \gamma_i[i]$$

$$\varphi(Ox/Red) = \varphi^{\theta}(Ox/Red) + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{a^a(Ox)}{a^b(Red)}$$

条件电位

实际工作中，常用浓度代替活度进行计算，计算的电位值与实际电位之间有较大误差：

1. 溶液中离子强度的影响往往不能忽略；
2. 氧化态、还原态发生了副反应。



条件电位

离子强度的影响

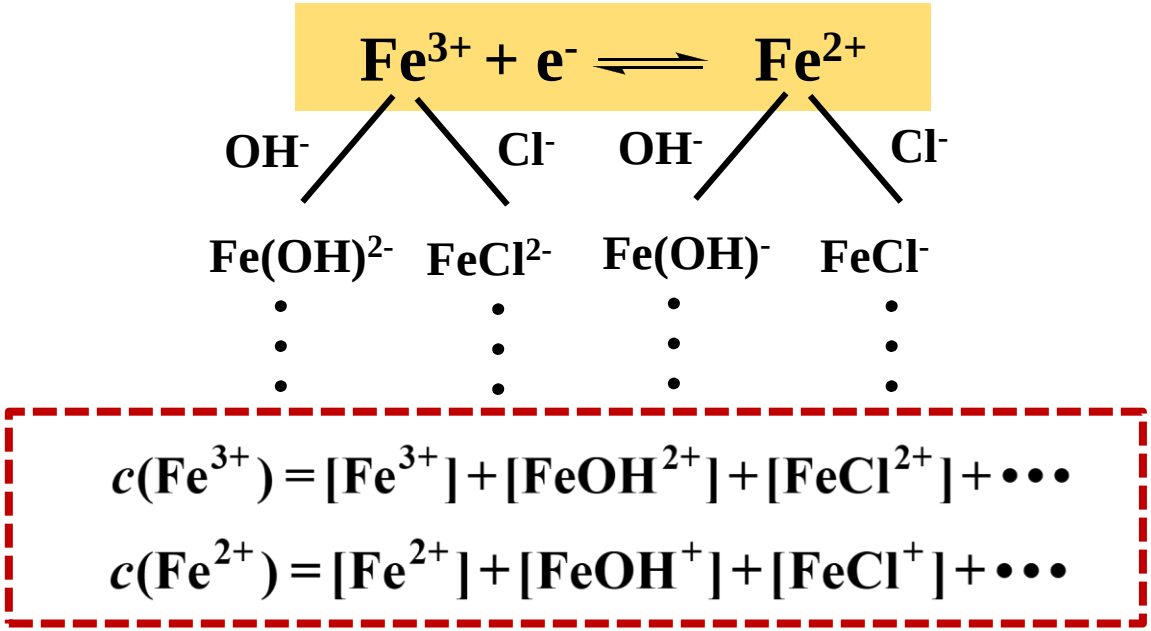
计算HCl溶液中Fe^{3+}/Fe^{2+}体系的电极电位

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}$$

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\lg\frac{\gamma(Fe^{3+})[Fe^{3+}]}{\gamma(Fe^{2+})[Fe^{2+}]}$$

副反应的影响



$$c(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [FeCl^{2+}] + \cdots$$

$$c(Fe^{2+}) = [Fe^{2+}] + [FeOH^{+}] + [FeCl^{+}] + \cdots$$

$$\alpha(Fe^{3+}) = \frac{c(Fe^{3+})}{[Fe^{3+}]}$$

$$\alpha(Fe^{2+}) = \frac{c(Fe^{2+})}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{c(Fe^{3+})}{\alpha(Fe^{3+})}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{c(Fe^{2+})}{\alpha(Fe^{2+})}$$

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\lg\frac{\gamma(Fe^{3+})\alpha(Fe^{2+})c(Fe^{3+})}{\gamma(Fe^{2+})\alpha(Fe^{3+})c(Fe^{2+})}$$

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\lg\frac{\gamma(Fe^{3+})\alpha(Fe^{2+})}{\gamma(Fe^{2+})\alpha(Fe^{3+})} + 0.0592\lg\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$\varphi^{\theta'}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ 称为条件电位

条件电位

一般通式：

$$\varphi(\mathrm{Ox/Red}) = \varphi^{\theta'}(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{c^{a}(\mathrm{Ox})}{c^{b}(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\theta'}(\mathrm{Ox/Red})$ 称为条件电位，指在特定条件下，氧化态和还原态的分析浓度均为1 mol·L^{-1}时，校正了各种外界影响后的实际电极电位，在外界条件不变时为一常数。

条件电位反应了离子强度及各种副反应影响的总结果

在一定条件下才是常数，主要通过实验测得

不同电极在不同条件下的 $\varphi^{\theta'}$，可查表

例： 计算1 mol·L^{-1}HCl溶液中$c(Ce^{4+})=1.00\times10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$, $c(Ce^{3+})=1.00\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$时$Ce^{4+}/Ce^{3+}$电对的电极电位。

解： $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$在1 mol·L^{-1}HCl介质中的$\varphi^{\ominus'} = 1.28\ V$

$$\varphi = \varphi^{\theta'}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{c(Ce^{4+})}{c(Ce^{3+})}$$

$$= 1.28\ V + 0.0592\ V \lg\frac{1.00\times10^{-2}}{1.00\times10^{-3}}$$

$$= 1.34\ V$$

条件电位是

A 标准电极电位

B 任意温度下的电极电位

C 在特定条件下，氧化型和还原型的总浓度均为1 $mol \cdot L^{-1}$时，校正了各种外界因素（酸度、配合等）影响后的实际电极电位。

D 电对的氧化型和还原型的浓度都是等于1 $mol \cdot L^{-1}$的电极电位

提交

氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应的平衡常数

$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1 \qquad \varphi_1 = \varphi_1^{\theta} + \frac{0.0592}{n_1}\lg\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Red_2 \qquad \varphi_2 = \varphi_2^{\theta} + \frac{0.0592}{n_2}\lg\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftharpoons n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

$$K = \frac{[Red_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}}$$

平衡：$\varphi_1 = \varphi_2$

$$\varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{n_1}\lg\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \varphi_2^\theta + \frac{0.0592}{n_2}\lg\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$\varphi_1^\theta + \frac{0.0592}{n_1 n_2}\lg\left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right)^{n_2} = \varphi_2^\theta + \frac{0.0592}{n_2 n_1}\lg\left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right)^{n_1}$$

$$\varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta = \frac{0.0592}{n_1 n_2}\lg\frac{[Red_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}} = \frac{0.0592}{n_2 n_1}\lg K$$

$$\lg K = \frac{n(\varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta)}{0.0592}$$

n是n_1, n_2的最小公倍数

平衡常数K

$$\lg K = \frac{n(\varphi_1^{\theta} - \varphi_2^{\theta})}{0.0592}$$

若考虑离子强度和副反应影响：

条件平衡常数K′

$$\lg K' = \frac{n(\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'})}{0.0592}$$

计量点时，要求程度达到99.9%以上

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftharpoons n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

$$[Red_1] \geq 99.9\%\, c(Ox_1) \qquad [Ox_2] \geq 99.9\%\, c(Red_2)$$

$$[Red_2] \leq 0.1\%\, c(Red_2) \qquad [Ox_1] \leq 0.1\%\, c(Ox_1)$$

$$lgK \geq \lg \frac{[99.9\%\, c(Ox_1)]^{n_2}[99.9\%\, c(Red_2)]^{n_1}}{[0.1\%\, c(Ox_1)]^{n_2}[0.1\%\, c(Red_2)]^{n_1}}$$

$$\approx \lg 10^{3(n_1+n_2)} = 3(n_1+n_2)$$

$$\lg K = \frac{n(\varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta)}{0.0592} \Rightarrow \varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta \geq 0.0592*3\, \frac{n_1+n_2}{n_1 \bullet n_2}$$

$$\Delta\varphi^{\theta} \geq 0.177\frac{n_1+n_2}{n_1 \bullet n_2}$$

若考虑离子强度和副反应影响：

$$\Delta\varphi^{\theta'} \geq 0.177\frac{n_1+n_2}{n_1 \bullet n_2}$$

$n_1=n_2=1$	$n=1,$	$\lg K' \geq 6,$	$\Delta\varphi^{\ominus'} \geq 0.35\ \mathrm{V}$
$n_1=1,\ n_2=2$	$n=2,$	$\lg K' \geq 9,$	$\Delta\varphi^{\ominus'} \geq 0.27\ \mathrm{V}$
$n_1=n_2=2$	$n=2,$	$\lg K' \geq 6,$	$\Delta\varphi^{\ominus'} \geq 0.18\ \mathrm{V}$

$\varphi_1^{\ominus'}-\varphi_2^{\ominus'} \geq 0.4\ \mathrm{V}$, 作为可进行滴定分析的判据。

影响氧化还原反应速率因素



1. 反应物浓度：

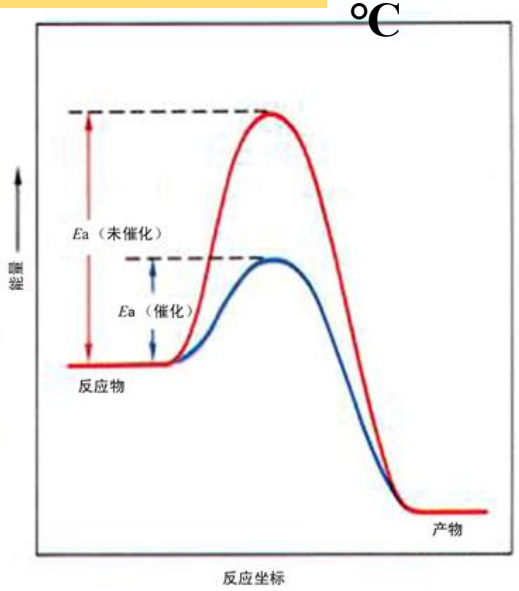
$$Cr_2O_7^{2-}+6I^-+14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+3I_2+7H_2O$$

此时反应速度不是很快，而增大I^-的浓度或提高溶液的酸度都可以使反应速率加快。

2. 反应物温度：

$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+ \rightleftharpoons 10CO_2\uparrow+2Mn^{2+}+8H_2O$　75～85℃

促进各反应物分子运动，增加接触机会和反应能量，通常每升温10℃，速度增大2～3倍



3. 催化剂：　改变反应历程，降低反应的活化能

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} +16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

诱导反应：

在氧化还原反应中，有些氧化还原反应进行的极慢或根本不发生反应，但当有另一个反应进行时，会促使这一反应的加速进行，这一现象称为诱导效应。

$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$ (受诱反应)

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ (诱导反应)

MnO_4^- 称为作用体；

Fe^{2+} 称为诱导体；

Cl^- 称为受诱体；

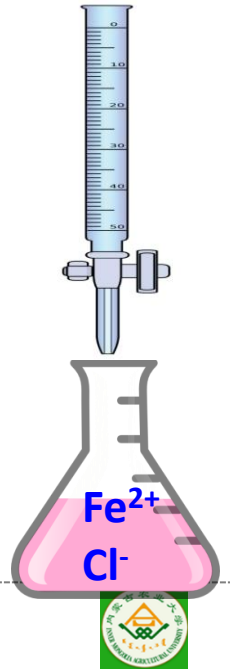
诱导反应在定量分析中是有害的，它增加了作用体的消耗量，引入系统误差。

思考：在含有Cl^-的介质中，用$KMnO_4$滴定Fe^{2+}时，对于Fe^{2+}测量有什么影响？

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \quad (诱导反应)$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \quad (受诱反应)$$

由于诱导反应存在，增加了$KMnO_4$的用量，使测定结果偏高。



11. $KMnO_4$在HCl介质中滴定Fe^{2+}，则结果

A. 不能确定

B. 偏低

C. 无影响

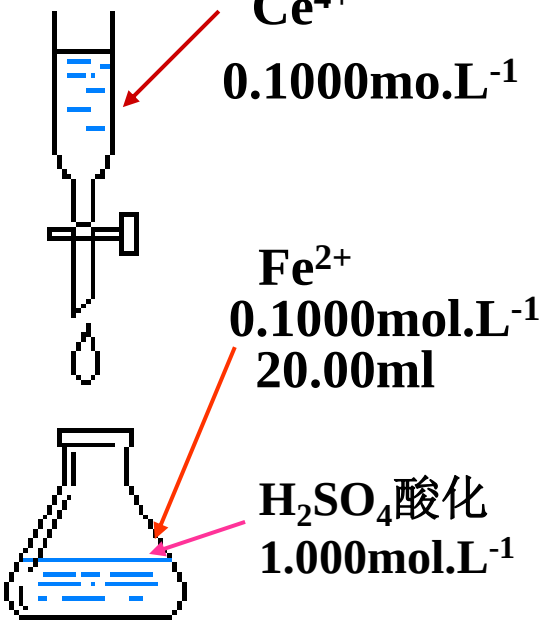
D. 偏高



氧化还原滴定原理

氧化还原滴定曲线

电极电位随滴定剂加入而不断改变: φ ~ V曲线



1 mol·L^{-1}H_2SO_4体系，0.1000 mol/L $Ce(SO_4)_2$滴定20.00 mL 0.1000 mol/L $FeSO_4$溶液

滴定反应： $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $\varphi^{\ominus'}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.44V$

$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\varphi^{\ominus'}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.68V$

1.滴定前，无法计算φ

2. 滴定至化学计量点之前：

φ由Fe^{3+}/Fe^{2+}决定

当加入19.98 mL Ce^{4+}溶液时，有99.9% Fe^{2+}被氧化为Fe^{2+}, 则

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\theta'}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\lg\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$$= 0.68 + 0.0592\lg\frac{99.9\%}{0.1\%} = 0.86$$

$$\varphi = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.0592\times 3}{n_2}$$

3. 滴定至化学计量点：

$$\varphi_{sp}=\frac{n_1\varphi_1^{\theta'}+n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1+n_2}=\frac{0.68+1.44}{1+1}=1.06$$

4. 滴定至化学计量点之后：

φ由Ce^{4+}/Ce^{3+}决定

当加入20.02 mL Ce^{4+}溶液时，过量0.02 mL Ce^{4+}，则

$$\varphi(Ce^{4+}/Ce^{3+})=\varphi^{\theta'}(Ce^{4+}/Ce^{3+})+0.0592\lg\frac{c(Ce^{4+})}{c(Ce^{3+})}$$

$$=1.44+0.0592\lg\frac{0.1\%}{100\%}=1.26$$

$$\varphi=\varphi_1^{\theta'}-\frac{0.0592\times3}{n_1}$$

滴定突跃的电位为： 0.86 V ～1.26 V

化学计量点电位为：1.06 V

突跃范围（通式）：

$$\varphi = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.0592 \times 3}{n_2} \quad \Rightarrow \quad \varphi = \varphi_1^{\theta'} - \frac{0.0592 \times 3}{n_1}$$

化学计量点（通式）

$$\varphi_{sp} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta'} + n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$$

公式推导：

$$\varphi_{sp}=\frac{n_1\varphi_1^{\theta'}+n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1+n_2}$$

$$n_2Ox_1+n_1Red_2 \rightleftharpoons n_2Red_1+n_1Ox_2$$

设两个电对均为可逆电对，化学计量点时：

$$\varphi_{sp}=\varphi_1^{\theta'}+\frac{0.0592\,V}{n_1}\lg\frac{c_{sp}(Ox_1)}{c_{sp}(Red_1)}$$

$$\varphi_{sp}=\varphi_2^{\theta'}+\frac{0.0592\,V}{n_2}\lg\frac{c_{sp}(Ox_2)}{c_{sp}(Red_2)}$$

(1) $\times n_1$ +(2) $\times n_2$

$$(n_1+n_2)\varphi_{sp}=(n_1\varphi_1^{\theta'}+n_2\varphi_2^{\theta'})+0.0592\lg\frac{c_{sp}(Ox_1)c_{sp}(Ox_2)}{c_{sp}(Red_1)c_{sp}(Red_2)}$$

$$(n_1+n_2)\varphi_{sp}=(n_1\varphi_1^{\theta'}+n_2\varphi_2^{\theta'})+0.0592\lg\frac{c_{sp}(Ox_1)c_{sp}(Ox_2)}{c_{sp}(Red_1)c_{sp}(Red_2)}$$

在化学计量点时

$$\frac{c_{sp}(Ox_1)}{c_{sp}(Red_2)}=\frac{n_2}{n_1}$$

$$\frac{c_{sp}(Red_1)}{c_{sp}(Ox_2)}=\frac{n_2}{n_1}$$

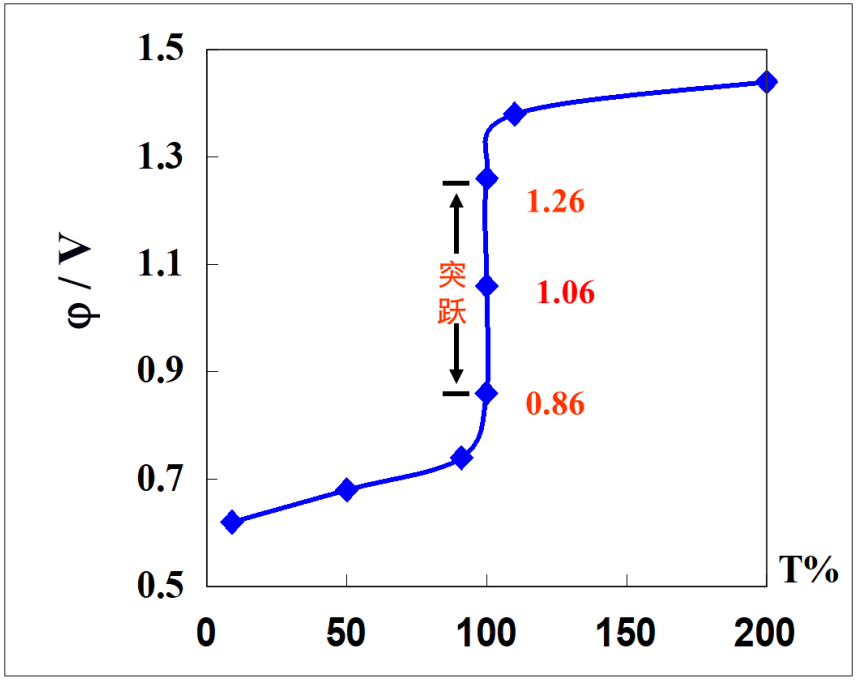
$$\lg\frac{c_{sp}(Ox_1)c_{sp}(Ox_2)}{c_{sp}(Red_1)c_{sp}(Red_2)}=\lg\frac{n_2}{n_1}\bullet\frac{n_2}{n_1}=0$$

$$\varphi_{sp}=\frac{(n_1\varphi_1^{\theta'}+n_2\varphi_2^{\theta'})}{(n_1+n_2)}$$

突跃范围（通式）：

$$\varphi = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.0592 \times 3}{n_2} \quad \Rightarrow \quad \varphi = \varphi_1^{\theta'} - \frac{0.0592 \times 3}{n_1}$$

Ce^{4+}滴定Fe^{2+}的滴定曲线

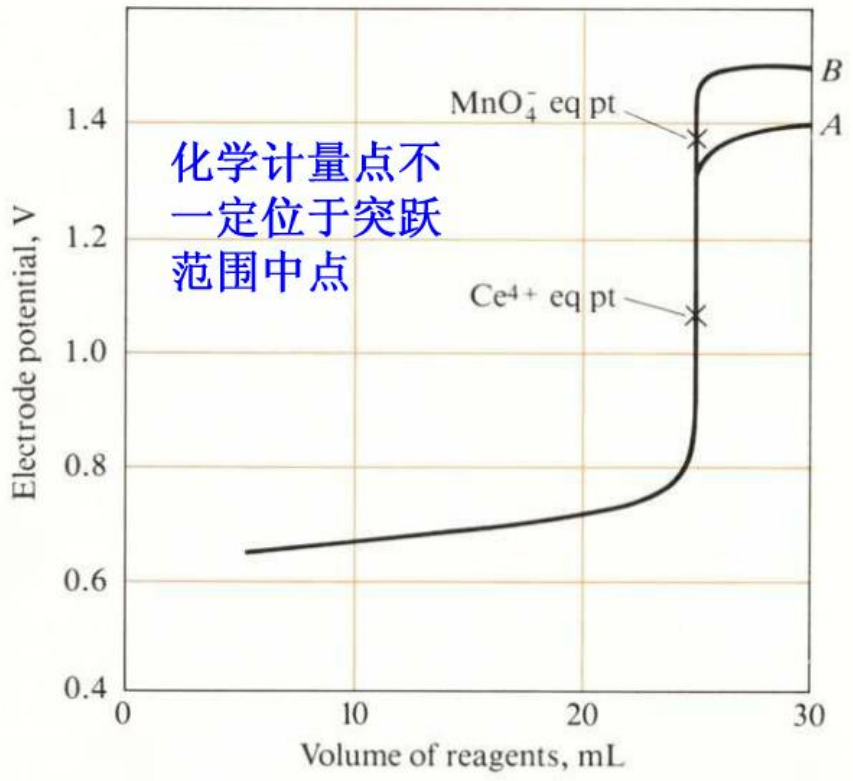


化学计量点（通式）

$$\varphi_{sp} = \frac{n_1\varphi_1^{\theta'} + n_2\varphi_2^{\theta'}}{n_1 + n_2}$$

影响氧化还原滴定突跃的因素

电位突跃范围取决于氧化剂和还原剂两电对的条件电极电位之差，差值越大，突跃越大，与浓度无关。



两电对电子转移数相等时，φ_{sp}位于突跃中心，滴定曲线在化学计量点前后对称。

两电对电子转移数不等时，φ_{sp}不位于突跃中心，而偏向电子转移数较多电对方向。

转移电子数相同

8.下列哪一个反应的滴定曲线是对称的，且其突跃大小与反应的初始浓度无关 对称电对

A. $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$



B. $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

C. $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

D. $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

E. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{2+} + 7H_2O$

10、在1mol·L^{-1} H_2SO_4中，已知$\varphi^{\ominus'}(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1.45 V，$\varphi^{\ominus'}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0.68 V，在此条件下用$KMnO_4$标准溶液滴定Fe^{2+}，其化学计量点电位值为

A. 0.38 V

B. 0.73 V

C. 0.89 V

D. 1.32 V



$$\varphi_{sp}=\frac{n_{氧}\varphi^{\ominus'}_{氧}+n_{还}\varphi^{\ominus'}_{还}}{n_{氧}+n_{还}}$$

$$\varphi_{sp}=\frac{5\times1.45+1\times0.68}{5+1}=1.32\ V$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/627150146023006065