

19.4 氧化还原滴定法

- **基础：氧化还原反应**
- **特点：反应机理复杂且速率慢**
- **应用：直接、间接测定无机物和有机物**
- **分类：以滴定剂分为不同滴定法**

氧化还原平衡

条件电势

平衡常数、反应进行程度

氧化还原滴定

指示剂、滴定曲线

高锰酸钾法

重铬酸钾法

碘量法

19.4.1 氧化还原滴定概述

一、能斯特公式 (Nernst)



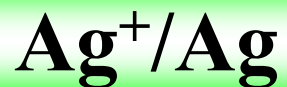
$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}}$$

忽略离子强度的影响

($\gamma=1$):

$$E = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]}$$

一对电对，对应一个半反应及一个能斯特公式



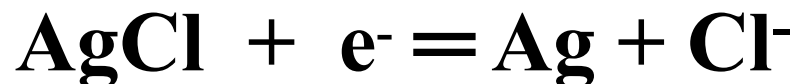
$$\varphi^{\theta}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7995\text{V}$$



$$\varphi = \varphi^{\theta} + 0.059\lg[\text{Ag}^+]$$



$$\varphi^{\theta}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.2223\text{V}$$



$$\varphi = \varphi^{\theta} + 0.059\lg(1/[\text{Cl}^-])$$

二、条件电势

1. 条件电势 $\varphi^{\theta'}$

将副反应等实际情况考虑后, $\varphi^{\theta} \rightarrow \varphi^{\theta'}$

离子强度 \longrightarrow 活度系数 γ

副反应 \longrightarrow 副反应系数 α

在HCl介质中: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$

$$\varphi = \varphi^\theta + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \varphi^\theta + 0.059 \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad \alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\varphi = \varphi^\theta + 0.059 \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}^{2+}} c_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}^{3+}} c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$= \varphi^\theta + 0.059 \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}^{3+}}} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

当 $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$\varphi = \varphi^{\theta} + 0.0591 \lg \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \alpha_{\text{Fe}^{3+}}} = \varphi^{\theta'}$$

可由实验测得，称为**条件电势**($\varphi^{\theta'}$)。

$$\therefore \varphi = \varphi^{\theta'} + 0.0591 \lg (c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$$

对于一般反应： $\text{Ox} + n\text{e} = \text{Red}$

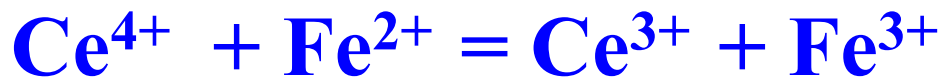
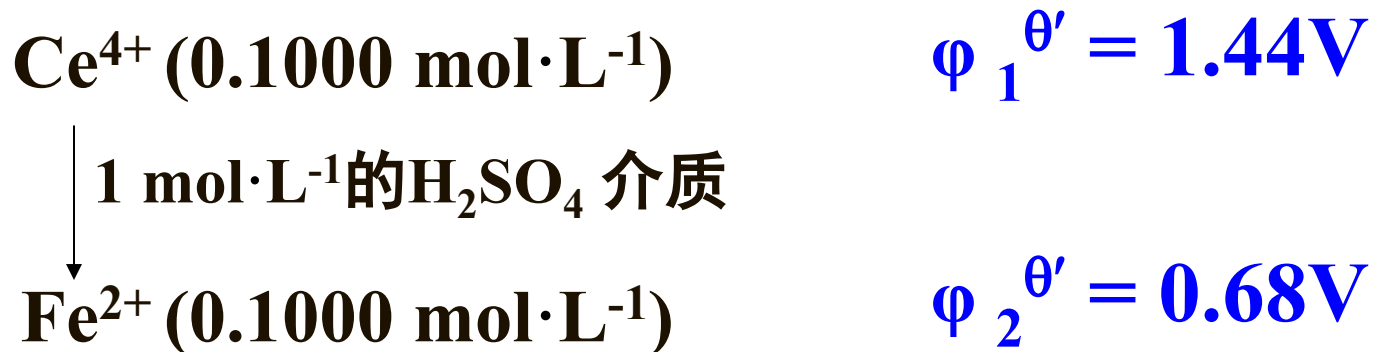
通式

$$\varphi = \varphi^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}$$

19.4.2 氧化还原滴定的基本原理

一、氧化还原滴定曲线

电对电势随滴定剂加入而不断改变： $E \sim V_T$ 曲线



sp前

按 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\varphi = \varphi_2^{\theta'} + 0.059 \lg(c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$$

滴定度为50.0% : $E = E_2^{\theta'} = 0.68\text{V}$

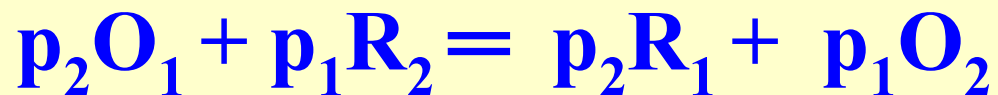
滴定度为99.9%: $E = E_2^{\theta'} + 0.059 \lg(99.9/0.1)$
 $= 0.68 + 0.059 \times 3 = \underline{0.86\text{V}}$

通式: $E_{0.999} = E_2^{\theta'} + 0.059 \times 3/n_2$

sp

按两电对计算

$$E_1 = E_2 = E_{sp} = \underline{1.06}$$



$$\varphi_{sp} = \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{O_1}}{c_{R_1}} \quad \varphi_{sp} = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{O_2}}{c_{R_2}}$$

$$(n_1 + n_2) \varphi_{sp} = n_1 \varphi_1^{\theta'} + n_2 \varphi_2^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{O_1} c_{O_2}}{c_{R_1} c_{R_2}}$$

$$\frac{c_{O_1}}{c_{R_2}} = \frac{p_2}{p_1} \quad \frac{c_{O_2}}{c_{R_1}} = \frac{p_1}{p_2}$$

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

sp后

按Ce⁴⁺/Ce³⁺

$$\varphi = \varphi_1^{\theta'} + 0.059 \lg(c_{\text{Ce}^{4+}}/c_{\text{Ce}^{3+}})$$

滴定度为100.1%:

$$\varphi = \varphi_1^{\theta'} + 0.059 \lg(0.1/100) = 1.44 - 0.059 \times 3 = \underline{1.26V}$$

$$\text{通式: } \varphi_{1.001} = \varphi_1^{\theta'} - 0.059 \times 3/n_1$$

滴定度为200%:

$$E = E_1^{\theta'} = 1.44V$$

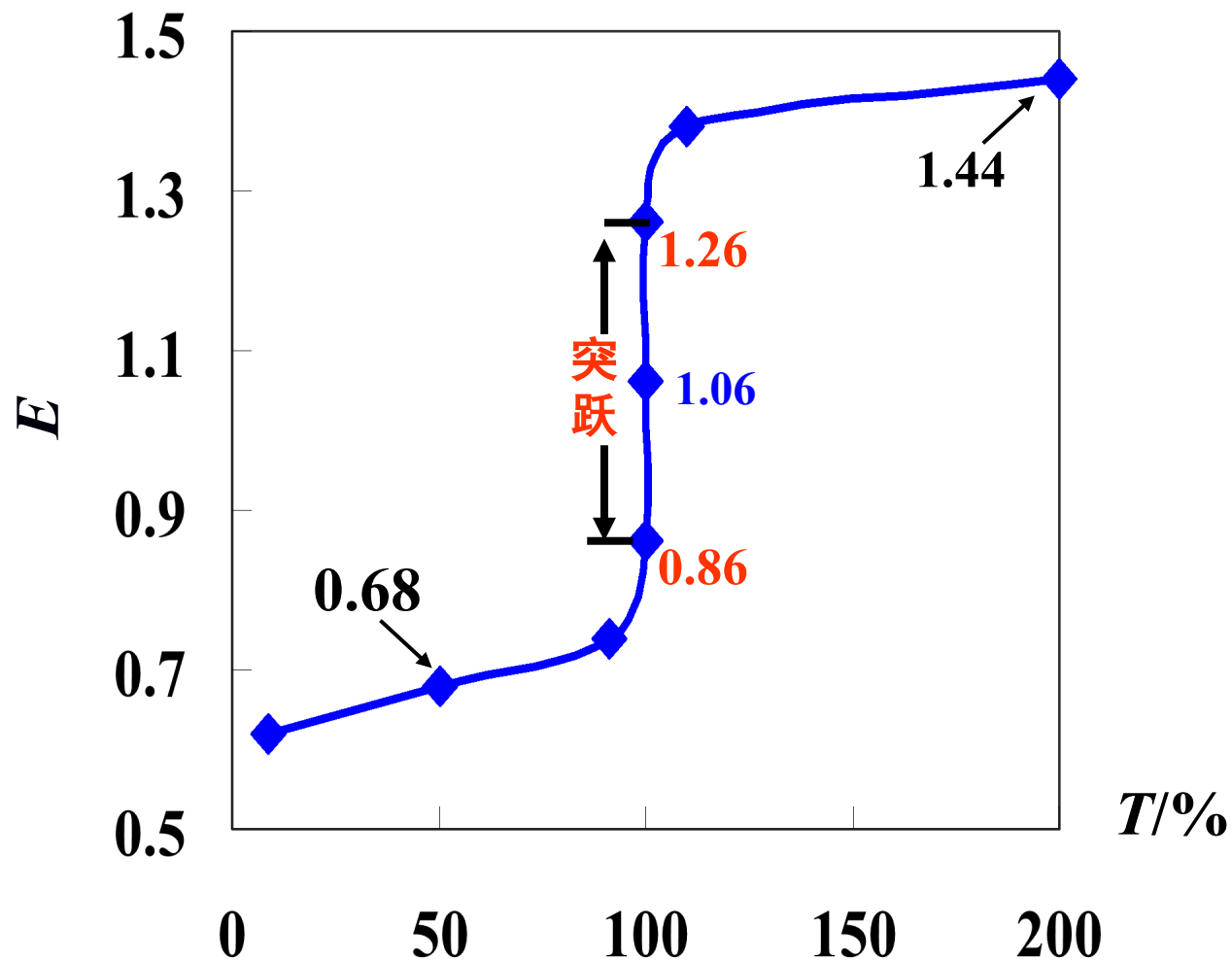
突跃范围

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

$$\Delta \varphi_T = \Delta \varphi^{\theta'} - 0.059 \times 3 (1/n_1 + 1/n_2)$$

Ce⁴⁺ 滴定 Fe²⁺ 的滴定曲线

$\alpha / \%$	ϕ / V
50.0	0.68
99.9	0.86
100.0	1.06
100.1	1.26
200.0	1.44



$$\Delta\varphi_T = \Delta\varphi^{\theta'} - 0.059 \times 3(1/n_1 + 1/n_2)$$

讨论:

(1). $\Delta\varphi^{\theta'}$ 越大突跃越大, 与浓度无关。

(2). 增大 $\Delta\varphi^{\theta'}$ 值, 可**拉长突跃范围**。

二、氧化还原滴定指示剂



▶ 1. 自身指示剂

滴定剂或被测物有颜色，产物无色或浅色，不必另加指示剂。

如： KMnO_4 紫红色，产物 Mn^{2+} 近无色。

终点时 MnO_4^- 稍过量使溶液显粉红色。

灵敏度 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

。

2. 专属指示剂

本身不具有氧化还原性，但能与特定氧化剂或还原剂产生**特殊的颜色**。

1). 可溶性淀粉与 I_2 生成深蓝色络合物，可作为碘量法的指示剂。

灵敏度 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 温度升高灵敏度下降。

2). SCN^- + $Fe^{3+} \rightarrow FeSCN^{2+}$ 红色络合物

3. 氧化还原指示剂

弱氧化剂或弱还原剂，氧化态与还原态有不同的颜色。



$$\varphi = \varphi^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}$$

$$\frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}} = \frac{1}{10} \quad \varphi \leq \varphi^{\theta'} - \frac{0.059}{n} \quad \text{还原色}$$

$$= \frac{10}{1} \quad \varphi \geq \varphi^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \quad \text{氧化色}$$

$$\text{色点} \quad = \frac{1}{1} \quad \varphi = \varphi^{\theta'} \quad \text{理论变}$$

二苯胺磺酸钠：



紫红色

无色

理论变色范围： $0.85 \pm 0.03\text{V}$

选择指示剂的原则：

$$\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = \varphi_{\text{sp}}$$

或 $\varphi_{\text{In}}^{\theta'}$ 变色点落入突跃范围之内

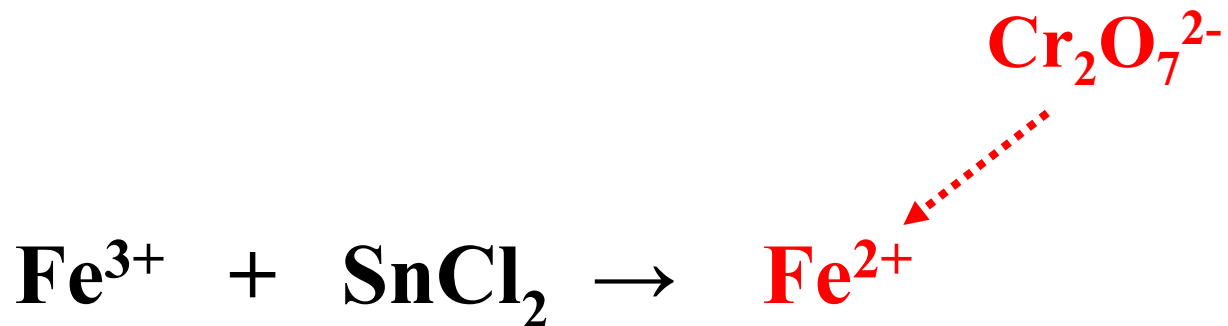
常用氧化还原指示剂

指示剂	$E^{\theta'}$	还原态	氧化态
亚甲基蓝	0.53V	无色	天蓝色
二苯胺磺酸钠	0.85V	无色	紫红色
邻二氮菲亚铁	1.06V	红色	浅蓝色

19.4.3 氧化还原滴定的预处理

1. 预处理的必要性

[例] 铁矿石**全铁分析**，溶解时有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ，由于还原剂不稳定，易被空气或水中氧氧化，所以大多滴定剂为氧化剂，因此作预还原处理



目的：将被测物预先处理成**便于滴定的形式**。

2. 预处理剂的选择原则：

- 1. **定量**氧化或还原预测组分；
- 2. 反应速率**快**；
- 3. 反应有一定的**选择性**；

如：Ti—Fe矿石中Fe的测定：

$$E^{\theta'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68\text{V}, \quad E^{\theta'}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14\text{V};$$
$$E^{\theta'}_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}} = 0.12\text{V}, \quad E^{\theta}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V};$$

选 SnCl_2 仅还原 Fe^{3+} 不使 Ti^{4+} 还原。

- 4. 过量的预处理剂**易于除去**

附注： p383表19-12中列出预处理时**常用的氧化剂或还原剂**及其反应条件、主要应用等，便于大家参考。

优点

- (1). 氧化能力强，应用广泛。
(2). 自身指示剂，灵敏。

缺点

- (1). 试剂不纯，溶液不稳定。
- (2). 反应历程复杂，有诱导反应等。
- (3). 干扰多，选择性差。

2. KMnO_4 标准溶液的配制与标定

(1) 配制： KMnO_4 试剂不纯，溶液不稳，在光、热等条件下分解。

粗称一定量溶于水

微沸1h ↓ 放置1w

微孔玻璃漏斗滤去沉淀(MnO_2)

棕色瓶暗处保存，用前标定

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/758134133003007011>