

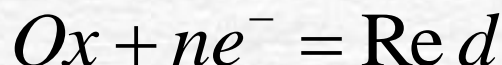
Chapter 6 氧化还原滴定法

- 6.1 氧化还原反应平衡
- 6.2 氧化还原反应进行的程度
- 6.3 氧化还原反应的速率与影响因素
- 6.4 氧化还原滴定曲线及终点的确定
- 6.5 氧化还原滴定法中的预处理
- 6.6 高锰酸钾法
- 6.7 重铬酸钾法
- 6.8 碘量法
- 6.9 其他氧化还原滴定方法
- 6.10 氧化还原滴定结果的计算

6.1 氧化还原反应平衡

6.1.1 条件电极电位

氧化还原半反应:



对于可逆的氧化还原电对, 其电极电位可由能斯特方程计算:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}}$$

如果Ox和Red都存在副反应, 则 $[\text{Ox}] = \frac{C_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Ox}}}$, $[\text{Red}] = \frac{C_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Red}}}$

$$\therefore \varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}} \cdot \gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}} \cdot \gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}}$$

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \left(\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}} \right) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

$$\text{令 } \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta'} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}}$$

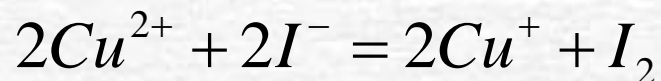
$$\therefore \varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\theta'}$ 为条件电极电位，即在特定条件下，氧化态和还原态的总浓度均为 1 mol L^{-1} 时的实际电极电位。条件电极电位的大小，反映了在外界因素影响下，氧化还原电对的实际氧化还原能力。更能正确地判断氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度。

6.1.2 各种情况下条件电极电位的计算

离子强度的影响 暂不考虑

副反应的影响 在氧化还原反应中，常利用沉淀反应和配位反应使电对的氧化态或还原态的浓度发生改变，从而改变电对的电极电位，控制反应进行的方向和程度。



虽然 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu^{+}}^{\theta} = 0.16V$ $\varphi_{I_2/2I^{-}}^{\theta} = 0.54V$

但由于生成了难溶解的CuI沉淀，反应可以进行。

例6.1:忽略离子强度的影响，计算 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液中的条件电极电位。

解：氧化还原半反应为 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ ， $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta = 0.16\text{V}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

还原态发生沉淀 $\text{Cu}^+ + \text{I}^- = \text{CuI} \downarrow$ ， $K_{\text{SP}(\text{CuI})}^\theta = 1.1 \times 10^{-12}$ ，

$$\therefore [\text{Cu}^+] = \frac{K_{\text{SP}(\text{CuI})}^\theta}{[\text{I}^-]}$$

$$\begin{aligned} \therefore \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_{\text{SP}(\text{CuI})}^\theta} \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\theta + 0.059 \lg \frac{1}{K_{\text{SP}(\text{CuI})}^\theta} \\ &= 0.16 + 0.059 \times \lg \frac{1}{1.1 \times 10^{-12}} = 0.87\text{V} \end{aligned}$$

例6.2 计算pH=3.0, $C_{NaF} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电位 (忽略离子强度的影响)。

解:已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$, FeF^{2+} , FeF_2^+ 和 FeF_3 的累积稳定常数分别为 $\beta_1 = 10^{5.2}$, $\beta_2 = 10^{9.2}$, $\beta_3 = 10^{11.9}$, $K_{a(\text{HF})} = 10^{-3.46}$

$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}, \quad \varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$\therefore \text{Fe}^{2+}$ 不与F发生副反应, $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 1$

$$\therefore \varphi = \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$= \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{1}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\therefore \varphi^{\theta'} = \varphi^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{1}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{F})} = 1 + 10^{5.2}[\text{F}^-] + 10^{9.2}[\text{F}^-]^2 + 10^{11.9}[\text{F}^-]^3$$

$$= 1 + 10^{5.2}(0.2 \times \delta_0) + 10^{9.2}(0.2 \times \delta_0)^2 + 10^{11.9}(0.2 \times \delta_0)^3$$

$$\delta_0 = \frac{K_{a(\text{HF})}}{[\text{H}^+] + K_{a(\text{HF})}} = \frac{10^{-3.46}}{10^{-3.0} + 10^{-3.46}} \approx 0.26$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{8.1}$$

$$\varphi^{\theta'} = \varphi^{\theta} + 0.059 \lg \frac{1}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} = 0.77 + 0.059 \times (-8.1) = 0.29 \text{V}$$

从上述计算可见：

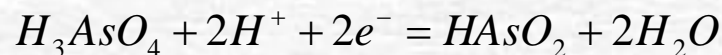
- (1) 氧化态 Fe^{3+} 形成络合物，导致电极电位下降。
- (2) 游离 F^- 浓度越高，条件电极电位降得越低。
- (3) 降低酸度，导致游离 F^- 浓度增高，条件电极电位降低。

酸度的影响 若有 H^+ 或 OH^- 参加氧化还原半反应，则酸度变化直接影响电对的电极电位。

例6.3. 计算电对 $H_3AsO_4/HAsO_2$ 在 $pH=8$ 时的条件电极电位。

解：已知 $\varphi_{H_3AsO_4/HAsO_2}^\theta = 0.56V$ H_3AsO_4 的 $pK_{a1} = 2.2$,

$pK_{a2} = 7.0$, $pK_{a3} = 11.5$, $HAsO_2$ 的 $pK_a = 9.2$



$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_{H_3AsO_4/HAsO_2}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[HAsO_2]} \\ &= \varphi_{H_3AsO_4/HAsO_2}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_{H_3AsO_4} \delta_{H_3AsO_4} [H^+]^2}{c_{HAsO_2} \delta_{HAsO_2}} \\ &= \varphi_{H_3AsO_4/HAsO_2}^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\delta_{H_3AsO_4} [H^+]^2}{\delta_{HAsO_2}}\end{aligned}$$

$pH = 8$ 时,

$$\delta_{\text{HAsO}_2} = \frac{10^{-8}}{10^{-8} + 10^{-9.2}} = 0.94 \approx 1$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} &= \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a_1} + [\text{H}^+] K_{a_1} K_{a_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \\ &= \frac{10^{-24}}{10^{-24} + 10^{-18.2} + 10^{-17.2} + 10^{-20.7}} = 10^{-6.8} \end{aligned}$$

代入条件电极电位式得

$$\varphi_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^{\theta'} = 0.56 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-6.8} \times (10^{-8})^2}{1} = -0.113\text{V}$$

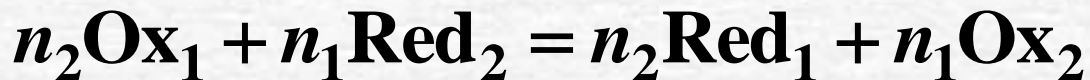
所以，酸度减小， $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的条件电极电位变小。

6.2 氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应进行的程度可以用平衡常数的大小来衡量，氧化还原反应的平衡常数可以根据能斯特方程式从有关电对的标准电极电位求得。

若考虑了溶液中各种副反应的影响，引用的是条件电极电位，则求得的是条件平衡常数 K' 。

6.2.1 条件平衡常数



$$\text{Ox}_1 + n_1 e^- = \text{Red}_1 \quad \varphi_1 = \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Red}_1}}$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 e^- = \text{Red}_2 \quad \varphi_2 = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}}$$

平衡时有 $\varphi_1 = \varphi_2$

$$\therefore \varphi_1^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Red}_1}} = \varphi_2^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}}$$

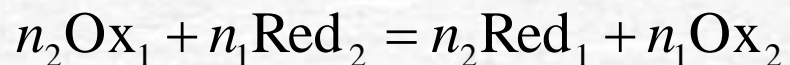
$$\text{整理得: } \lg K' = \lg \frac{C_{\text{Red}_1}^{n_2} C_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{C_{\text{Ox}_1}^{n_2} C_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \frac{n_1 n_2 (\varphi_1^{\theta'} - \varphi_2^{\theta'})}{0.059} = \frac{n_1 n_2 \Delta \varphi^{\theta'}}{0.059}$$

$$\text{即: } \lg K' = \frac{n_1 n_2 \Delta \varphi^{\theta'}}{0.059}$$

平衡常数的大小由氧化剂和还原剂两个电对的条件电极电位之差和转移的电子数决定的。

6.2.2 化学计量点反应进行的程度

滴定反应到达化学计量点时，要求反应的完全程度至少应达到**99.9%**。即化学计量点时，各物质的相对存在量为：



$$0.1\% \quad 0.1\% \quad 99.9\% \quad 99.9\%$$

$$\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \geq \frac{99.9\%}{0.1\%} = 10^3, \quad \text{同理} \quad \frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \geq 10^3$$

$$K' = \frac{C_{\text{Red}_1}^{n_2} C_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{C_{\text{Ox}_1}^{n_2} C_{\text{Red}_2}^{n_1}} \geq (10^3)^{n_1} \times (10^3)^{n_2}$$

$$\text{即} \quad K' \geq 10^{3(n_1+n_2)} \quad \text{或} \quad \lg K' \geq 3(n_1 + n_2)$$

$$\text{与式} \quad \lg K' = \frac{n_1 n_2 \Delta \varphi^{\theta'}}{0.059} \quad \text{比较得}$$

$$\frac{n_1 n_2 \Delta \varphi^{\theta'}}{0.059} \geq 3(n_1 + n_2)$$

$$\Delta \varphi^{\theta'} \geq \frac{3(n_1 + n_2) \times 0.059}{n_1 n_2}$$

当 $n_1 = n_2 = 1$ 时, $\Delta \varphi^{\theta'} \geq 0.35\text{v}$

当 $n_1 = 1, n_2 = 2$ 时, $\Delta \varphi^{\theta'} \geq 0.27\text{v}$

注意: 上式分子中 (n_1+n_2) 是滴定反应计量系数之和; 分母中 $n_1 \times n_2$ 是两个半反应得失电子数的最小公倍数。

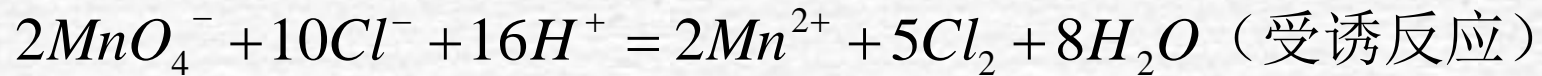
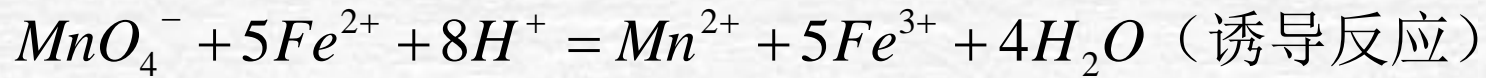
6.3 氧化还原反应的速率与影响因素

一个氧化还原反应仅仅因为它能进行到底，是不能作为滴定反应的。反应速度快也是滴定反应的条件之一。

影响氧化还原反应速率的因素，除了氧化还原电对本身的性质外，还有反应时外界的条件。

- 反应物浓度
- 酸度
- 温度
- 催化剂
- 诱导作用

诱导作用:



作用体: MnO_4^-

诱导体: Fe^{2+}

受诱体: Cl^-

作用: $KMnO_4$ 与 Fe^{2+} 的反应加速了 $KMnO_4$ 氧化 Cl^- 的反应。

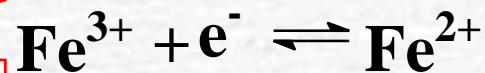
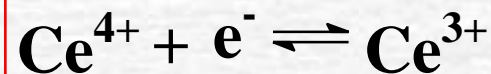
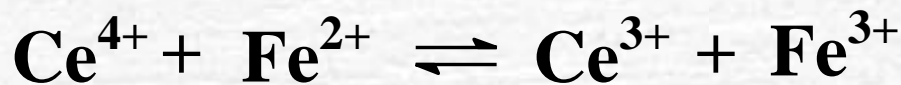
如果在体系中加入过量的 Mn^{2+} ,则能防止 Cl^- 对 MnO_4^- 的还原作用。

应用实例: 在溶液中加入 $MnSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4$ 混合液,就能使 $KMnO_4$ 测定 Fe 的反应在稀盐酸溶液中进行。

6.4 氧化还原滴定曲线及终点的确定

6.4.1 氧化还原滴定曲线（可逆、对称氧化还原电对）

在 1 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 介质中以 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 滴定 $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} ，滴定反应为：



$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}}}$$

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} = 1.44 \text{ v}$$

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68 \text{ v}$$

滴定开始到化学计量点以前

滴定开始以后， $\varphi_1 = \varphi_2$ ，计算哪一个电对的电位是可行的？

用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的能斯特方程计算溶液的电极电位是可行的。

① 滴定到50%时

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$= 0.68 + 0.059 \lg \frac{50.0}{50.0}$$

$$= 0.68 \text{ v}$$

② 滴定到99.9%时

$$\varphi_2 = 0.68 + 0.059 \lg \frac{99.9}{0.1}$$

$$= 0.86 \text{ v}$$

化学计量点时

根据此时 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$ ，将两电对的能斯特方程联立进行计算

$$\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\varphi_{\text{sp}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}}$$

$$(n_1 + n_2)\varphi_{\text{sp}} = n_1\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + n_2\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{c_{\text{Ce}^{4+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

化学计量点时由反应 $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Ce}^{4+}}, c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{3+}}$$

$$\therefore \varphi_{\text{sp}} = \frac{n_1\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + n_2\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}}{n_1 + n_2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06\text{V}$$

化学计量点后

用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的能斯特方程计算溶液的电极电位.

①当滴定剂 Ce^{4+} 过量0.1%时

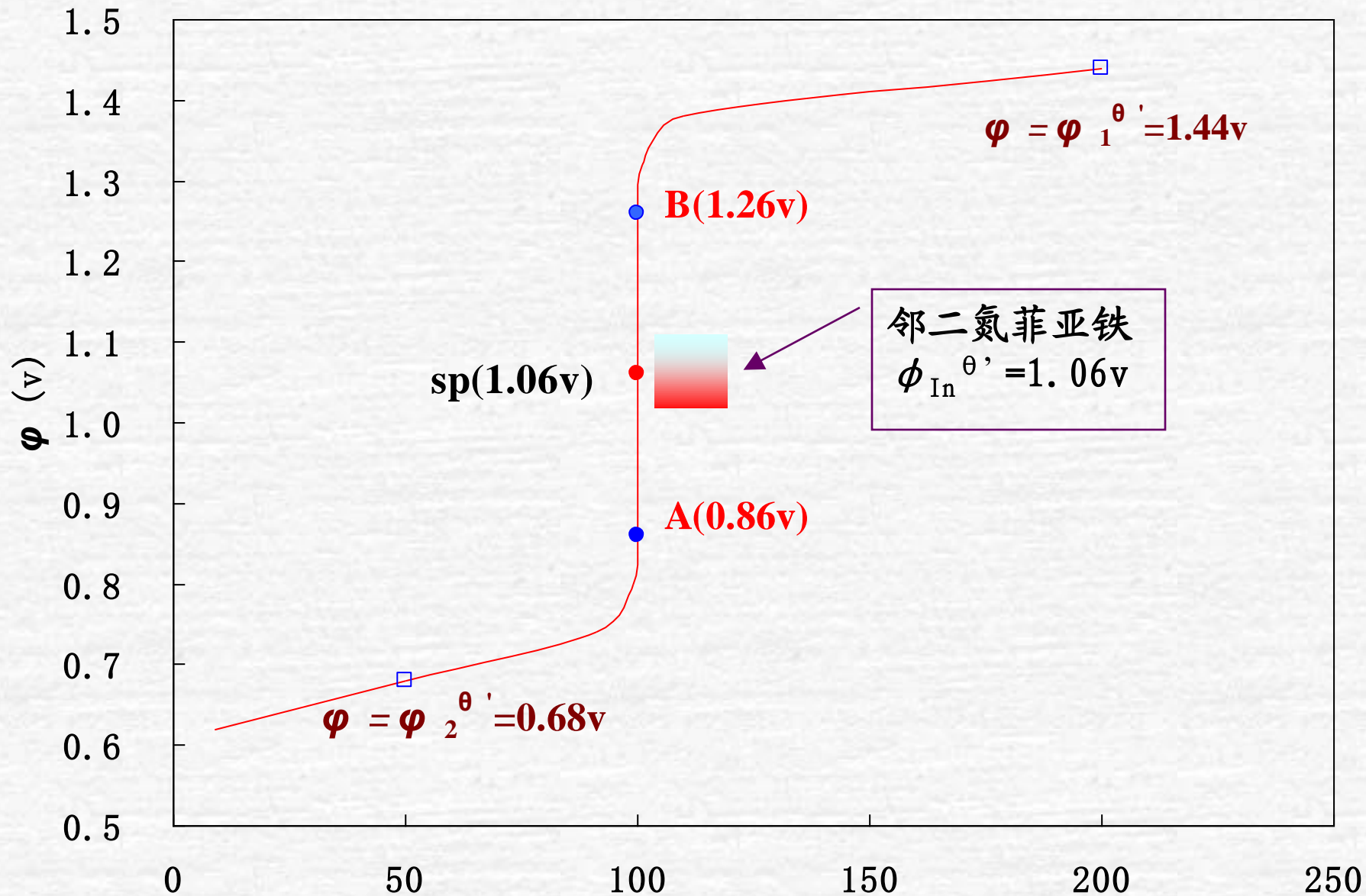
$$\frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}}} = \frac{0.1\%}{100\%} = 10^{-3}$$

$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}}}$$

$$= 1.44 + 0.059 \lg \frac{0.1}{100} = 1.26 \text{ v}$$

②当滴定剂 Ce^{4+} 过量100%，即滴定进行到200%时

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} &= 1.44 + 0.059 \lg \frac{100}{100} \\ &= 1.44 \text{ v}\end{aligned}$$



滴定百分数/%

0.1000mol/L Ce^{3+} 滴定 0.1000mol/L Fe^{2+}

滴定曲线的影响因素

1. 滴定曲线的位置取决于滴定反应中两个电对的条件电极电位。

$\varphi_{\text{氧化剂}}^{\theta'}$ 越大，曲线的上平台越高； $\varphi_{\text{还原剂}}^{\theta'}$ 越小，曲线的下平台越低。

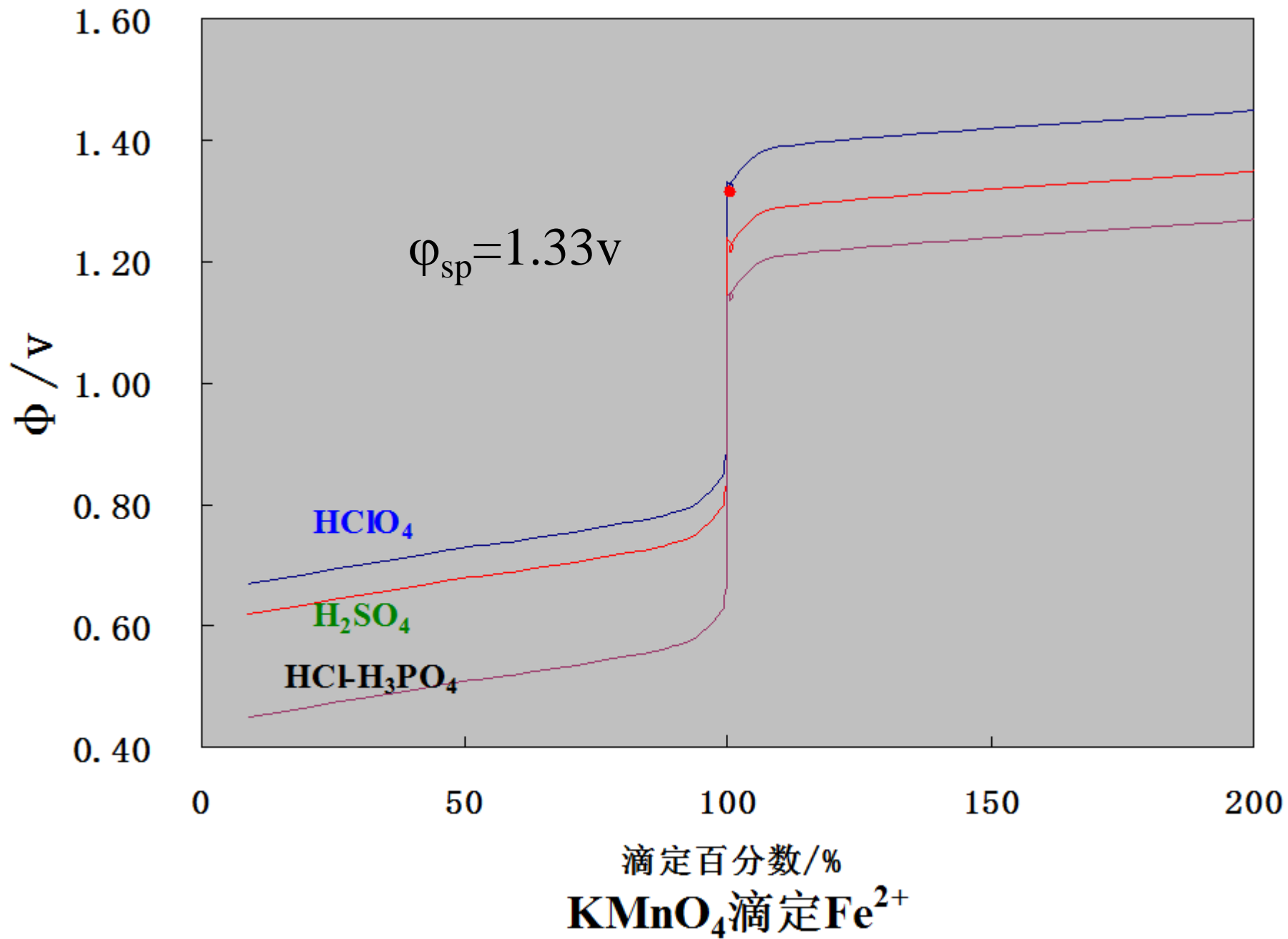
2. 滴定曲线突跃范围的大小取决于 $\Delta\varphi^{\theta'}$ 的大小。 $\Delta\varphi^{\theta'}$ 越大，突跃范围越大。

突跃范围：
$$\varphi_2' + \frac{0.177}{n_2} \sim \varphi_1' - \frac{0.177}{n_1}$$

3. 滴定体系的介质影响滴定曲线的位置和突跃范围的大小。

4. 对于对等反应（两个对称电对组成的反应），若滴定剂和被滴液的浓度相等时，两溶液的浓度同时增加或减小对突跃范围没有影响。

5. 化学计量点处的电位 φ_{sp} 值，更靠近两个半反应中得失电子数 n 大的一方的条件电极电位值。



6.4.2 氧化还原滴定指示剂

氧化还原指示剂(本身具有氧化还原活性的指示剂)

例：二苯胺磺酸钠，还原态为无色，氧化态为紫红色



$$\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{In}_{\text{Ox}}}}{C_{\text{In}_{\text{Red}}}}$$

指示剂变色的电位范围

$$\varphi = \varphi_{\text{In}}^{\theta'} \pm \frac{0.059}{n}$$

由于氧化还原指示剂的变色范围很窄，因此可以直接用指示剂的条件电极电位 $\varphi_{\text{In}}^{\theta'}$ 来估量指示剂的变色范围。

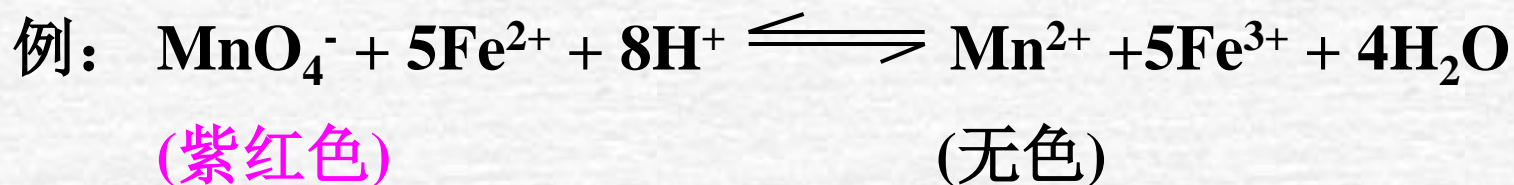
常用氧化还原指示剂见p145表6-2。

表 6.1 一些氧化还原指示剂的条件电位及颜色变化

指示剂	$\varphi_{\text{In}}^{\theta'}$ / V [H ⁺]=1mol/L	颜色变化	
		氧化型	还原型
次甲基蓝	0.36	蓝	无色
二苯胺	0.76	紫	无色
二苯胺磺酸钠	0.84	红紫	无色
邻氨基苯甲酸	0.89	红紫	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	红紫

自身指示剂

某些滴定剂或被滴物本身具有颜色，反应后的产物无色或颜色很浅，则滴定时无需另外加入指示剂，它们本身的颜色变化起着指示剂的作用。



化学计量点后稍过量的 MnO_4^- 就能使溶液呈现出淡红色。

人眼恰能观察到淡红色时， $C_{\text{MnO}_4^-} = 2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ ，相当于在50mL溶液中加入0.02mol/L KMnO_4 0.005mL。

专属指示剂

专属指示剂——能与滴定剂或被滴物发生**专属性反应**，而产生颜色变化，指示终点的到达的指示剂。

专属性反应——仅发生于某两种特定物质间的反应。

例：可溶性淀粉（糊精）与 I_2 能形成深蓝色的配合物，该反应是专属性反应。**可溶性淀粉是 I_2 专属指示剂**。

I_2 浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 即可观察到它与淀粉反应生成的蓝色配合物。相当于在50 mL溶液中加入0.005 mL $0.05 \text{ mol L}^{-1} I_2$ 。当 I_2 被还原为I⁻时，蓝色消失。

6.5 氧化还原滴定法中的预处理（自学）

- 预氧化
- 预还原

6.6 高锰酸钾法

6.6.1 概述

KMnO₄氧化能力强

强酸性溶液中:



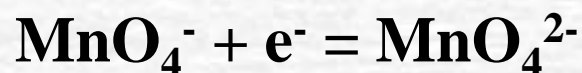
$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\theta = 1.491 \text{ V}$$

中性或碱性溶液中:



$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\theta = 0.58 \text{ V}$$

强碱性溶液中:



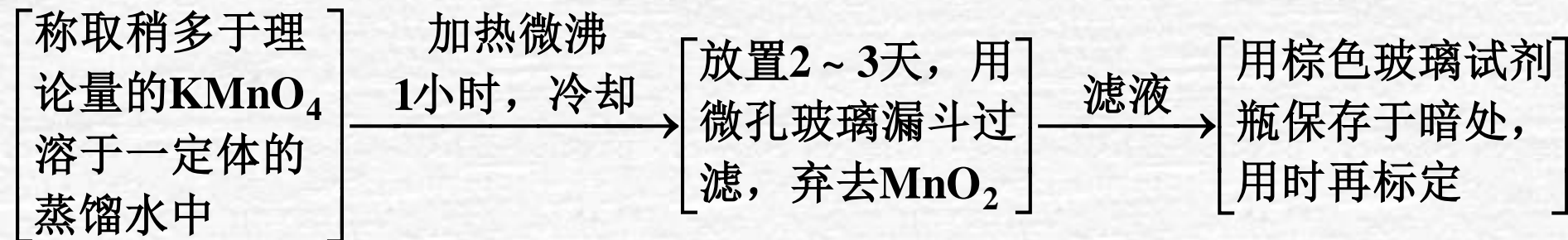
$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^\theta = 0.564 \text{ V}$$

KMnO₄法应用范围广泛

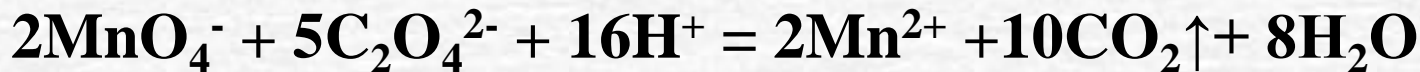
- ① 直接滴定: Fe²⁺、H₂O₂、C₂O₄²⁻、As(III)、Sb(III)等。
- ② 返滴定: 测定MnO₂、有机物等。
- ③ 间接滴定: 测定Ca²⁺等能与C₂O₄²⁻形成沉淀的物质。

6.6.2 KMnO_4 标准溶液

KMnO_4 溶液的配制



KMnO_4 溶液的标定



- ① 温度：75 ~ 85℃。
- ② 酸度：0.5 ~ 1 mol L⁻¹ H₂SO₄。
- ③ 滴定速度：慢→稍快→慢。
- ④ 自身指示剂。
- ⑤ 滴定终点：30秒不褪色。

6.6.3 应用示例

有机物的测定

在强碱溶液中，过量 $KMnO_4$ 能定量地氧化甲酸、甲醛、葡萄糖、酒石酸、柠檬酸。

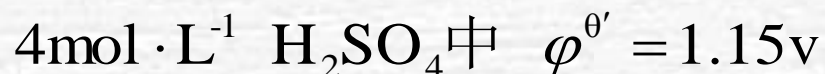
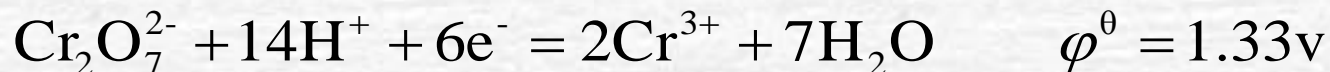


待反应完成后，将溶液酸化，用还原剂标准溶液（亚铁离子标准溶液）滴定溶液中所有的高价态的锰，使之还原为 $Mn(II)$ ，计算出消耗的还原剂标准溶液的量。用同样的方法，测出反应前一定量碱性 $KMnO_4$ 相当于还原剂标准溶液的物质质量，根据两者之差即可计算出甲酸的含量。

6.7 重铬酸钾法

6.7.1 概述

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中具有较强的氧化能力。

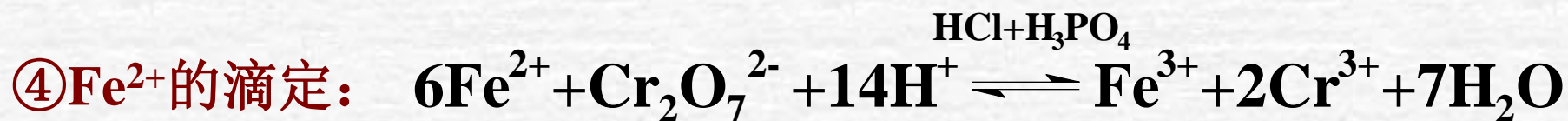
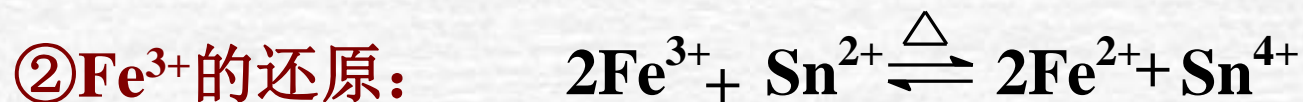


方法优缺点:

- ①用优级纯重铬酸钾可直接配制标准溶液。
- ②重铬酸钾溶液性质稳定，长期妥善保存浓度不变。
- ③室温， $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中， Cl^- 不影响滴定。
- ④滴定需用指示剂指示终点。
- ⑤ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 有毒性，使用时尽量不要与皮肤接触。

6.7.2 应用示例

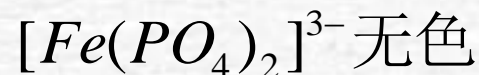
铁的测定



$$n_{\text{Fe}} = 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

试液中加入 H_3PO_4 的作用

1. 消除 Fe^{3+} 黄色的影响。



2. 降低 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'}$ ，从而降低了滴定曲线的下平台，

使二苯胺磺酸钠指示剂可在突跃范围内变色。

二苯胺磺酸钠指示剂: $\varphi_{\text{In}}^{\theta'} = 0.84\text{v}$

Fe^{2+} 被滴定到 99.9%时:

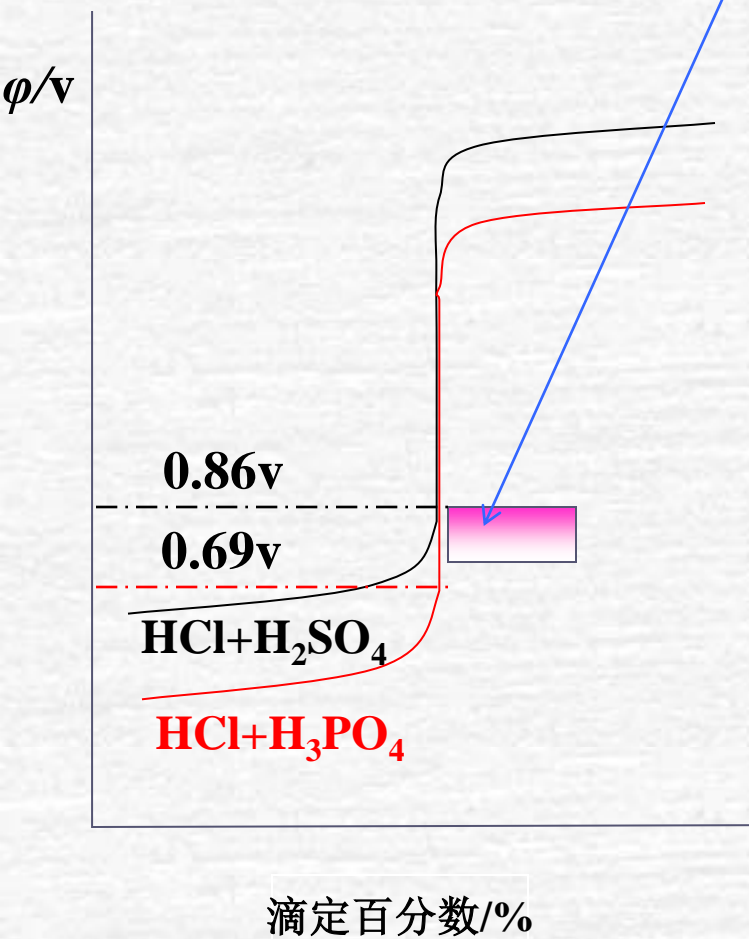
①在盐酸 + 硫酸介质中: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.68\text{v}$

$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}}$$

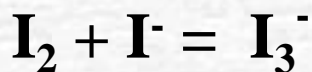
$$= 0.68 + 0.059 \lg \frac{99.9}{0.1} = 0.86\text{v}$$

②在盐酸 + 磷酸介质中: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta'} = 0.51\text{v}$

$$\varphi = 0.51 + 0.059 \lg \frac{99.9}{0.1} = 0.69\text{v}$$



6.8 碘量法



6.8.1 概述



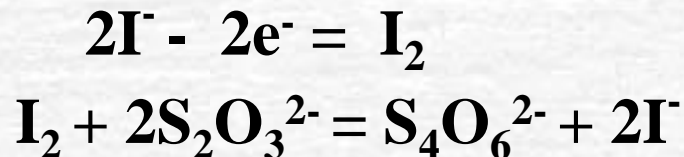
直接碘法

用 I_2 标准溶液直接滴定还原能力较强的物质，如 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 As(III) 等。

间接碘法

具有氧化性的待测物将 I^- 定量氧化生成 I_2 ，生成的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定，从而间接求出待测物质的量。

基本反应：



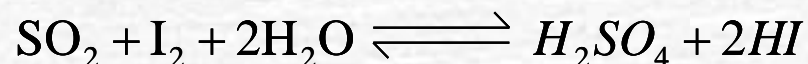
6.8.2 硫代硫酸钠标准溶液

- 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 一般都含有杂质, 同时容易风化, 潮解, 因此不能直接配制准确浓度, 需要标定。
- 基准物质可以选择 Cu , KIO_3 , KBrO_3 等。
- 淀粉做指示剂

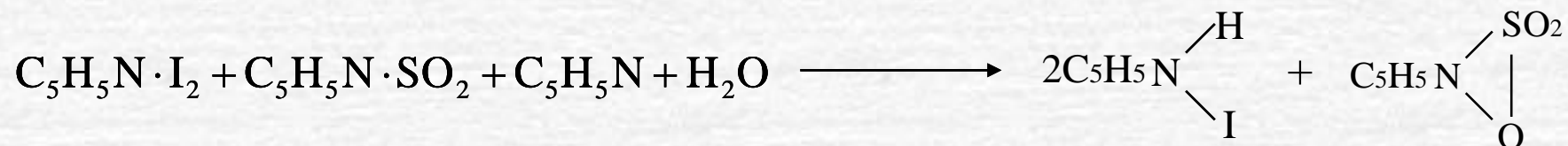
6.8.3 应用示例

费休法测定微量水分 GB (606-1988)

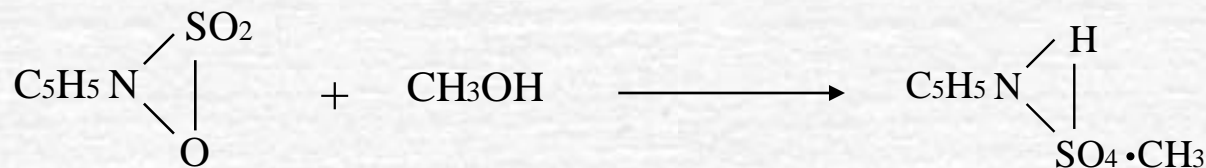
基本原理：利用 I_2 氧化 SO_2 时，需要定量的水参加反应：



加入碱性物质吡啶促进反应向右进行



由于硫酸吡啶不稳定，加入甲醇，可生成稳定的甲基硫酸氢吡啶



6.9 其他氧化还原滴定法（自学）

一、铈量法



$$\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\theta} = +1.443 \text{ v}$$

二、溴酸钾法

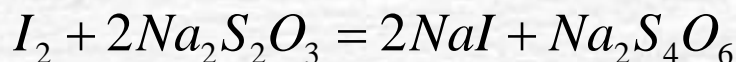
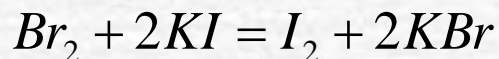
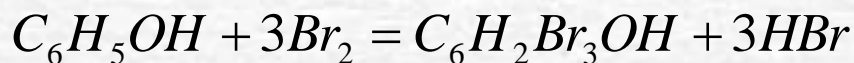
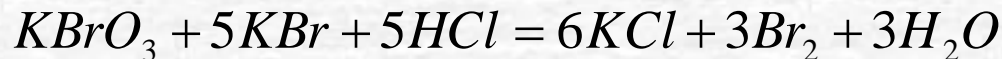


$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\theta} = +1.44 \text{ v}$$

6.10 氧化还原滴定结果的计算

例6.4 称取苯酚试样**0.5015g**，用**NaOH**溶液溶解后，用水准确稀释至**250.0 mL**，移取**25 mL** 试液于碘量瓶中，加入**KBrO₃-KBr**标准溶液 **25.00 mL**及**HCl**，使苯酚溴化为三溴苯酚。加入**KI**溶液，使未反应的**Br₂**还原并析出**I₂**，然后用**0.1012 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃**标准溶液滴定，用去**15.05 mL**。另取**25.00 mL KBrO₃-KBr**标准溶液，加入**HCl**及**KI**溶液，析出的**I₂**用**0.1012 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃**标准溶液滴定，用去**40.20 mL**。计算试样中苯酚的质量分数。

解：有关反应式如下：



因此 $1C_6H_5OH \sim 3Br_2 \sim 3I_2 \sim 6Na_2S_2O_3$

$$n_{C_6H_5OH} = \frac{1}{6} n_{Na_2S_2O_3}$$

$$\text{所以 } w_{\text{苯酚}} = \frac{\frac{1}{6} \times c_{Na_2S_2O_3} \times [V_{1(Na_2S_2O_3)} - V_{2(Na_2S_2O_3)}] \cdot M_{C_6H_5OH}}{m_s \times \frac{25.00}{250.0}}$$

$$= \frac{\frac{1}{6} \times 0.1012 \times [40.20 - 15.02] \times 10^{-3} \times 94.11}{0.5015 \times \frac{25.00}{250.0}}$$

$$= 0.7960$$

$$= 79.60\%$$