

Chapter 5

Redox titration

(Oxidimetry)

Lecture 2

Lectrued by Shouguo Wu

五、氧化还原滴定原理

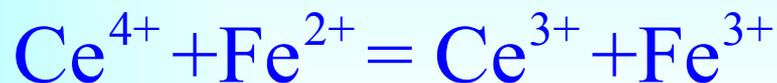
Principle of redox titration

- 1 氧化还原滴定曲线 titration curve
- 2 影响滴定突跃的因素 titration jump
- 3 滴定终点的确定 indication of end point
- 4 终点误差的计算 titration error

1 氧化还原滴定曲线 titration curve

以 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 为例(均为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)：

$$E^{0'}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 \text{ V}, \quad E^{0'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V} \quad (1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4)$$



滴定过程中，平衡时： $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E$

滴定前， Fe^{3+} 未知，很难计算

sp前， Ce^{4+} 未知，按 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对计算

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{0'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

计量点时，

$$E_{sp} = \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'}}{2}$$
$$= \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V}$$

sp后，Fe²⁺未知，按Ce⁴⁺/Ce³⁺电对计算

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'} + \log \frac{C_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{3+}}}$$

计算通式(对称电对)

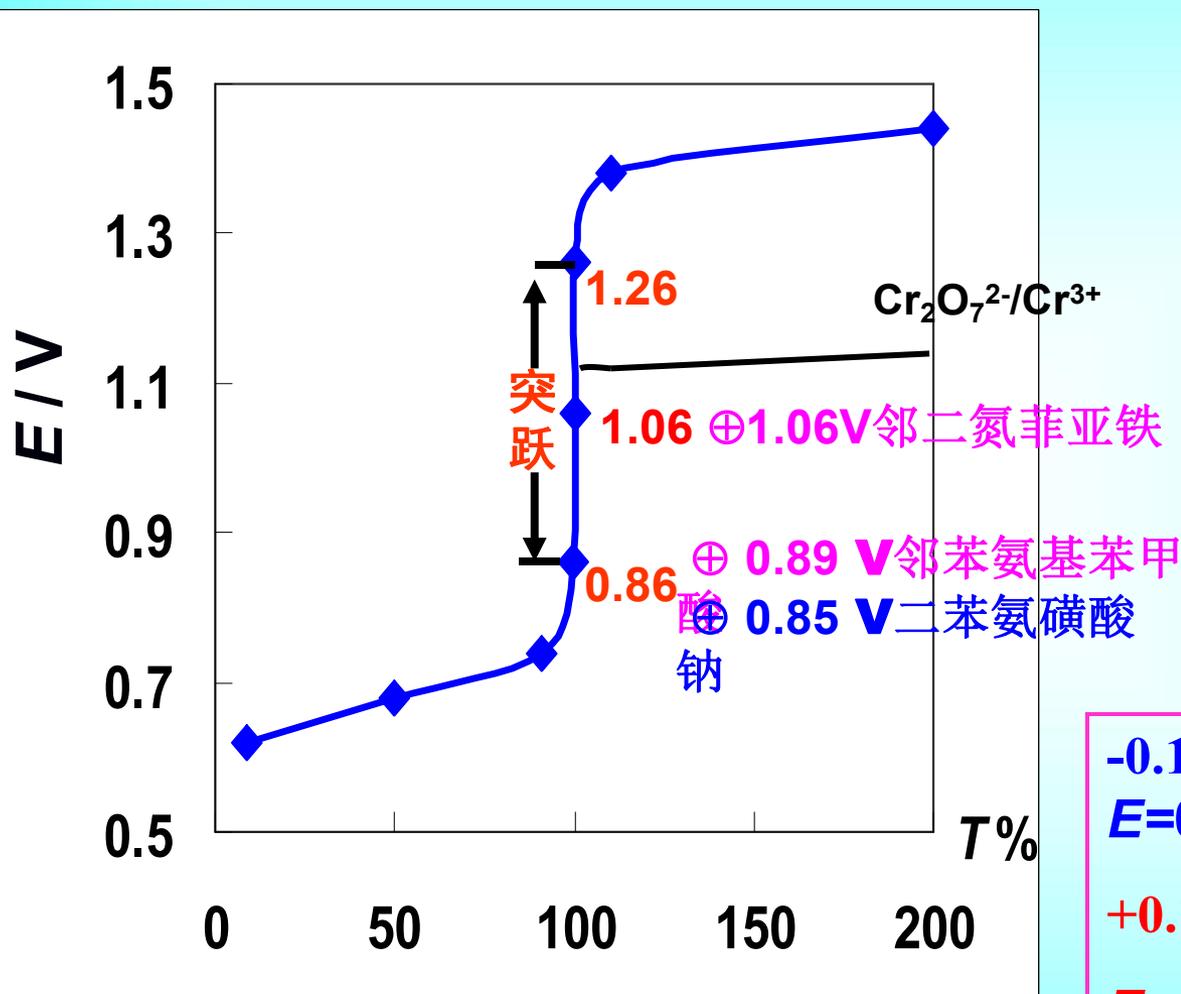
$$E_{sp} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2}$$

$$\lg K' = \frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'})p}{0.059}$$

Ce⁴⁺滴定20mlFe²⁺ (0.1000mol·L⁻¹)计算结果

| 加入Ce ⁴⁺ 体积 (V/ml) | 滴定分数 (f/%) | 体系电极电位 (E/V) |
|---------------------------------|---------------|-----------------|
| 1.00 | 5.00 | 0.60 |
| 10.00 | 50.00 | 0.68 |
| 18.00 | 90.00 | 0.74 |
| 19.80 | 99.00 | 0.80 |
| 19.98 | 99.90 | 0.86 |
| 20.00 | 100.0 | 1.06 |
| 20.02 | 100.1 | 1.26 |
| 22.00 | 110.0 | 1.32 |
| 30.00 | 150.0 | 1.42 |
| 40.00 | 200.0 | 1.44 |

Ce⁴⁺滴定Fe²⁺的滴定曲线



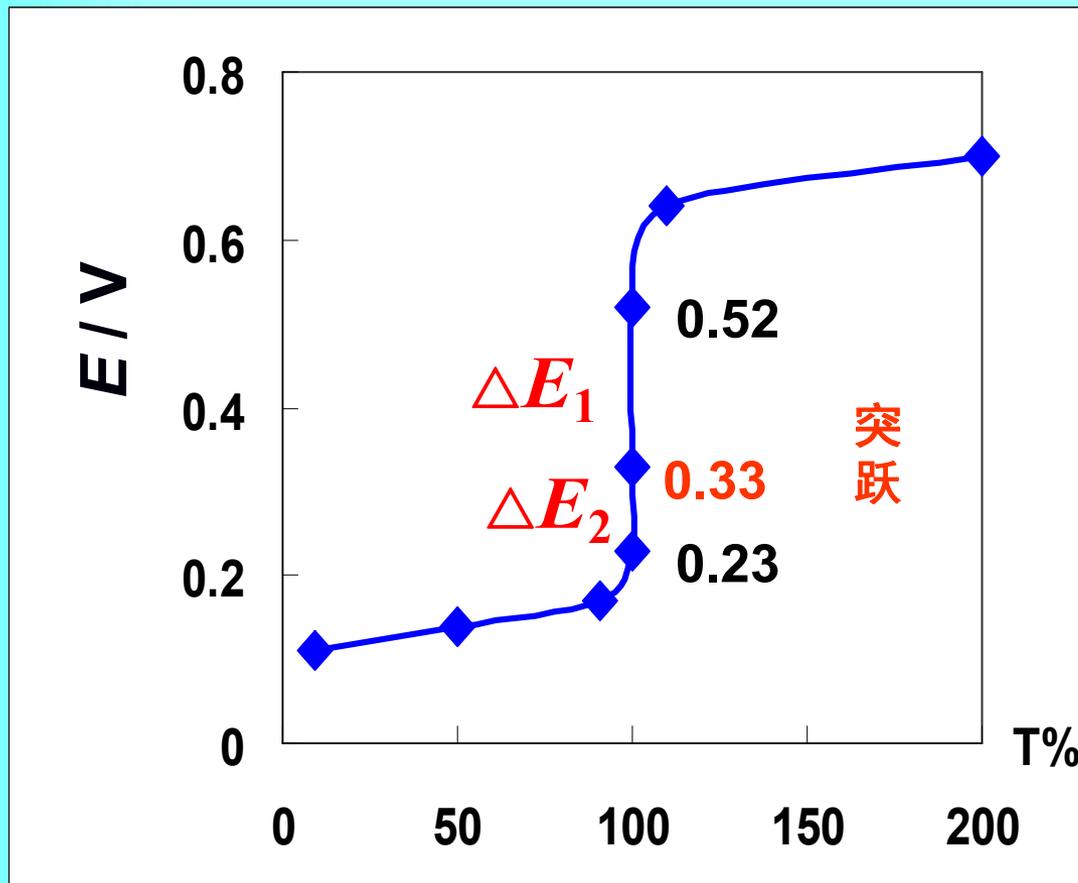
$$E^{0'}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.44 \text{ V}$$

$$E^{0'}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.68 \text{ V}$$

-0.1%时,
 $E = 0.68 + 0.059 \lg 10^3 = 0.86$

+0.1%时,
 $E = 1.44 + 0.059 \lg 10^{-3} = 1.26$

Fe³⁺ 滴定 Sn²⁺



指示剂: SCN⁻
生成红色
Fe(SCN)²⁺

$$\Delta E_1 : \Delta E_2$$

$$= n_2 : n_1 = 2 : 1$$

E_{sp} 偏向 n 大的
电对一方。

$$-0.1\% \quad E = 0.14 + (0.059/2) \times 3 = 0.23$$

$$sp: \quad E = (0.14 \times 2 + 0.70) / (2 + 1) = 0.33$$

$$+0.1\% \quad E = 0.70 + 0.059 \times (-3) = 0.52$$

影响突跃大小的因素?

2 影响滴定突跃的因素

Titration jump and influencing factors

滴定剂为氧化剂 O_T ，被滴定物为还原剂 R_X 。

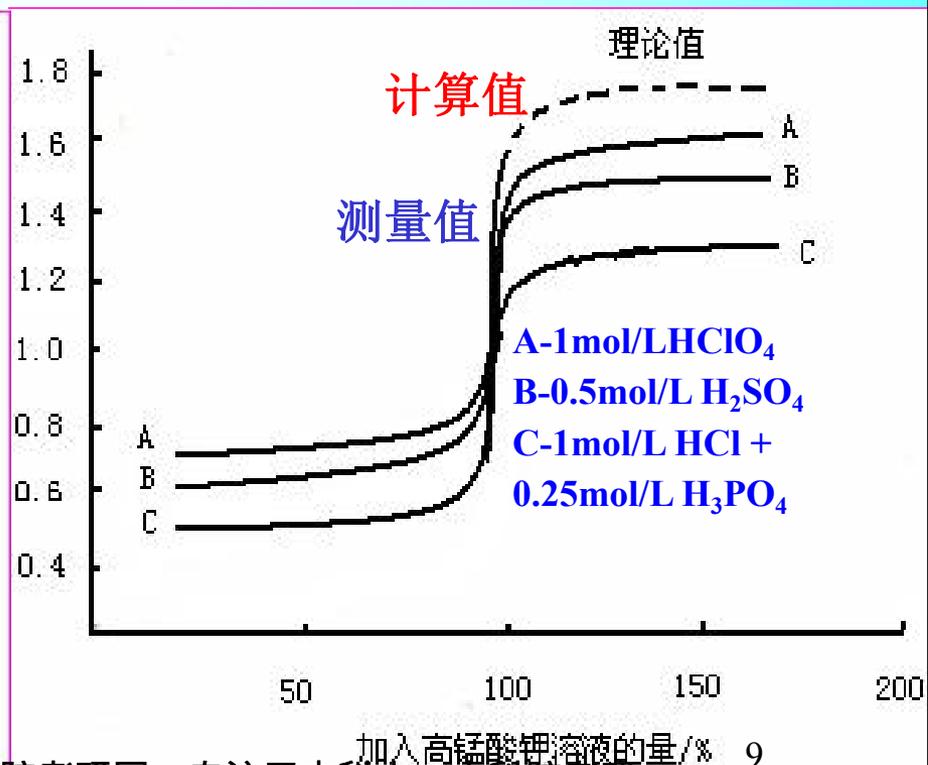
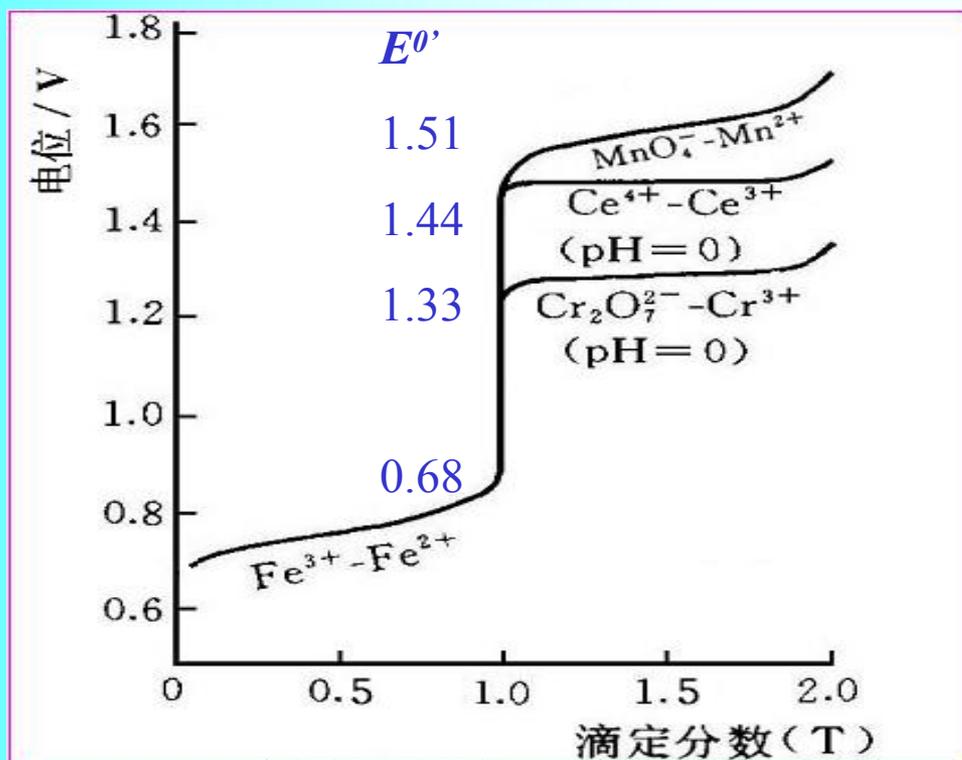
$$\text{-0.1\%时体系电位: } E_{R_X} = E_{R_X}^{0'} + \frac{0.059}{n_X} \lg \frac{0.999}{0.001}$$

$$\text{+0.1\%时体系电位: } E_{O_T} = E_{O_T}^{0'} + \frac{0.059}{n_T} \lg \frac{0.001}{1}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(E_{O_T}^{0'} + \frac{0.059}{n_T} \lg (10^3) \right) - \left(E_{R_X}^{0'} + \frac{0.059}{n_X} \lg (10^{-3}) \right) \\ &= \Delta E^{0'} + \frac{(n_T + n_X) 0.059 \times 3}{n_T n_X} \end{aligned}$$

影响突跃大小的因素

- 1 氧化剂和还原剂两电对 $\Delta E^{\circ'}$ 差值大，滴定突跃就大；
- 2 滴定突跃的大小与氧化剂和还原剂的浓度无关；
- 3 与电对的可逆性有关，**电对可逆**，滴定突跃大；
- 4 与滴定介质有关。



3 滴定终点的确定 Indication of end point

$$E_{ep} = E^{0'}_{\text{In(O)}/\text{In(R)}}$$

几种常见指示剂

颜色变化

| 指示剂 | $E^{0'} ([\text{H}^+] = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 还原态 | 氧化态 |
|----------|---|-----|-----|
| 亚甲基蓝 | 0.52 | 无色 | 天蓝色 |
| 二苯胺 | 0.76 | 无色 | 紫红色 |
| 二苯胺磺酸钠 | 0.85 | 无色 | 紫红色 |
| 邻苯氨基苯甲酸 | 0.89 | 无色 | 紫红色 |
| 邻二氮菲亚铁 | 1.06 | 红色 | 浅蓝色 |
| 硝基邻二氮菲亚铁 | 1.25 | 紫红色 | 浅蓝色 |

4 终点误差计算 (O_T 滴定 R_X)

Calculation of titration error

$$O_T + n_T e = R_T \quad O_X + n_X e = R_X$$

$$n_X O_T + n_T R_X = n_X R_T + n_T O_X$$

$$E_t = \frac{\Delta c_X}{c_X^{sp}} \times 100\% = \frac{\frac{n_T}{n_X} \Delta c_T}{c_X^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{n_T \left([O_T]_{ep} - \frac{n_X}{n_T} [R_X]_{ep} \right)}{n_X c_X^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{n_T [O_T]_{ep} - n_X [R_X]_{ep}}{n_X c_X^{sp}} \times 100\%$$

(R_T 滴定 O_X)

$$O_T + n_T e = R_T \quad O_X + n_X e = R_X$$

$$n_X R_T + n_T O_X = n_X O_T + n_T R_X$$

$$E_t = \frac{\Delta c_X}{c_X^{sp}} \times 100\% = \frac{\frac{n_T}{n_X} \Delta c_T}{c_X^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{n_T \left([R_T]_{ep} - \frac{n_X}{n_T} [O_X]_{ep} \right)}{n_X c_X^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{n_T [R_T]_{ep} - n_X [O_X]_{ep}}{n_X c_X^{sp}} \times 100\%$$

$$O_T + n_T e = R_T \quad E = E_T^{0'} + \frac{0.059}{n_T} \lg \frac{[O_T]}{[R_T]}$$

$$O_X + n_X e = R_X \quad E = E_X^{0'} + \frac{0.059}{n_X} \lg \frac{[O_X]}{[R_X]}$$

终点时， $E_{ep} = E_{In}^{0'}$

$$\begin{aligned} E_{ep} &= E_T^{0'} + \frac{0.059}{n_T} \lg \frac{[O_T]_{ep}}{[R_T]_{ep}} = E_T^{0'} + \frac{0.059}{n_T} \lg \frac{[O_T]_{ep}}{\frac{n_X}{n_T} c_X^{sp}} \\ &= E_X^{0'} + \frac{0.059}{n_X} \lg \frac{[O_X]_{ep}}{[R_X]_{ep}} = E_X^{0'} + \frac{0.059}{n_X} \lg \frac{c_X^{sp}}{[R_X]_{ep}} \end{aligned}$$

例5-10, 5-11 (p153)

林邦公式

$$n_T = n_X$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta E / 0.059} - 10^{-\Delta E / 0.059}}{10^{\Delta E^{0'} / 2 \times 0.059}} \times 100\%$$

$$n_T \neq n_X$$

$$E_t = \frac{10^{n_T \Delta E / 0.059} - 10^{-n_X \Delta E / 0.059}}{10^{n_T n_X \Delta E^{0'} / (n_T + n_X) 0.059}} \times 100\%$$

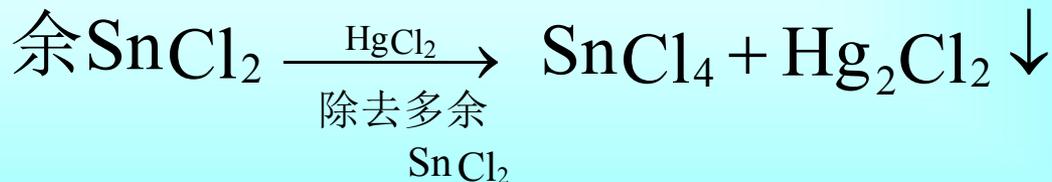
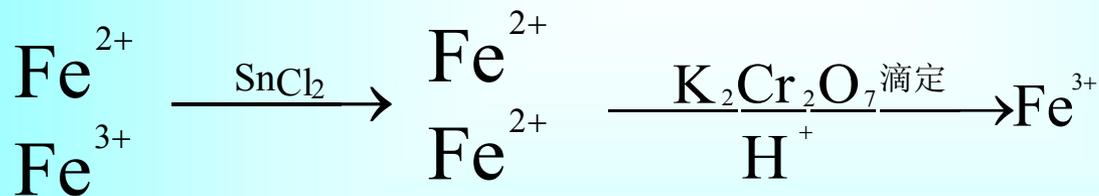
六、滴定前的预处理 pretreatment

1、**预处理**：氧化还原滴定前使待测组分转变成指定价态的步骤，称为预处理。

2、**原因**：待测组分存在的价态不同。

例：测铁矿石中铁的含量：

样品中有



3、预处理的方法：

| | | |
|---|------|------|
| { | 预先氧化 | 预氧化剂 |
| | 预先还原 | 预还原剂 |

4、预氧化剂或预还原剂具备的条件：

- (1) 反应进行完全、速率较快。
- (2) 应有一定的选择性。
- (3) 过量的预氧化剂或预还原剂应易于除去。

例、用Zn： $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\theta} = -0.76\text{V}$

则电位比 -0.76V 高的金属离子都被还原，
所以用Zn的选择性差。

而 SnCl_2 ： $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{0'} = 0.14\text{V}$ 选择性高。

一些常用的预氧化剂和预还原剂

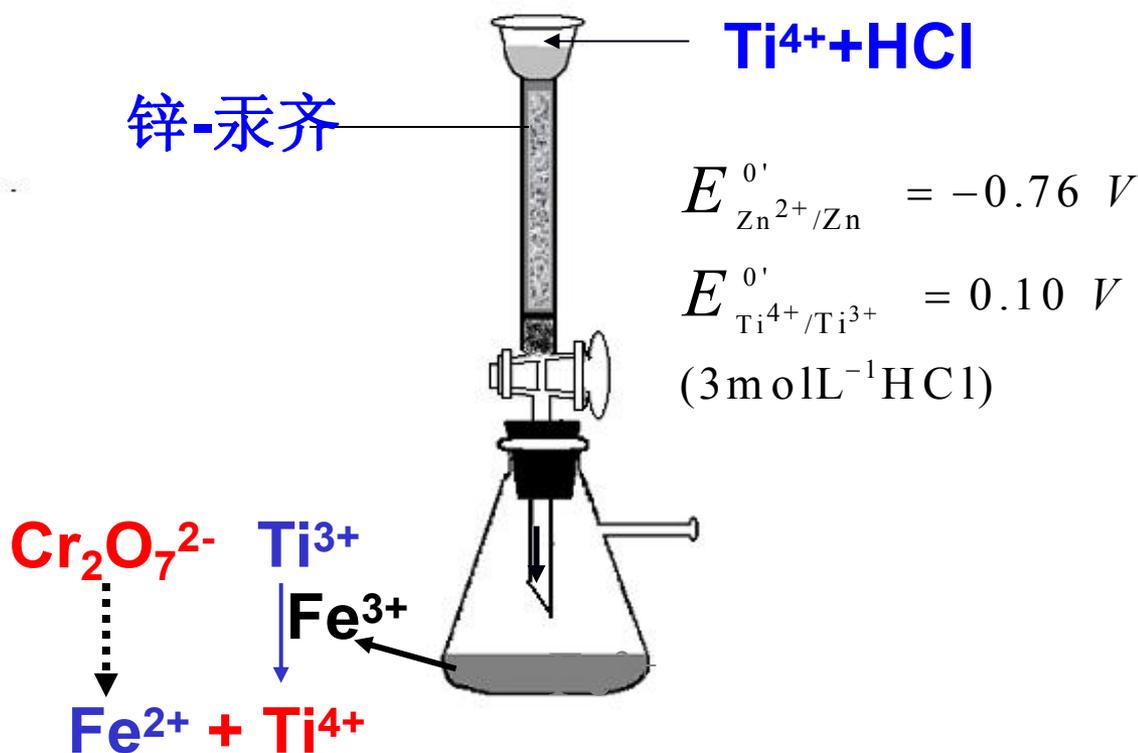
除去过量预处理试剂的方法：

a、过滤； b、加热分解； c、利用化学反应。

重要的预还原技术：

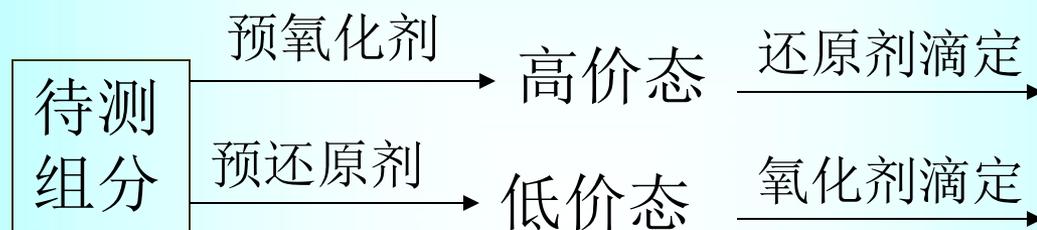
- 颗粒状的金属还原剂
锌汞齐

Jones还原器



综上所述：**氧化还原滴定的一般步骤是：**

- 1、溶解样品
- 2、将待测组分转变成指定的价态



- 3、除去过量的预氧化剂或预还原剂
- 4、滴定

七、常用氧化还原滴定法

Common used titration methods

- 要求：高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法

特点、反应条件、实际应用

- (一) 高锰酸钾法 **Permanganate titration**

(A) 概述 brief introduction

★ 1、电极反应



弱酸、中性、弱碱



✦ 2、反应条件：强酸，用 H_2SO_4

(1) 一般要在强酸性介质中

弱酸、中性或碱性溶液中会生成 MnO_2 沉淀(褐色)，或生成绿色的 MnO_4^{2-} ，妨碍终点的观察，所以要在强酸性介质中。

((2))用 H_2SO_4 调节酸度

因为 H_2SO_4 的氧化性和还原性都很弱。若用 HCl ，则 Cl^- 具有还原性，能与 MnO_4^- 作用； HNO_3 具有氧化性，可能氧化某些被滴定的物质，所以用 H_2SO_4 调节酸度。

- ## ✦ 3、特点
- 优点：(1) 应用广泛；
(2) 不需要加指示剂。
- 缺点：(1) 溶液不稳定；
(2) 干扰较严重。

(B) 应用示例

★ 1、直接滴定法 **direct titration**

测定对象：许多还原性物质

例： $\text{H}_2\text{O}_2(\rightarrow \text{O}_2)$ Fe^{2+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 NO_2^- (NO_3^-) 等。

★ 2、返滴定法 **back titration**

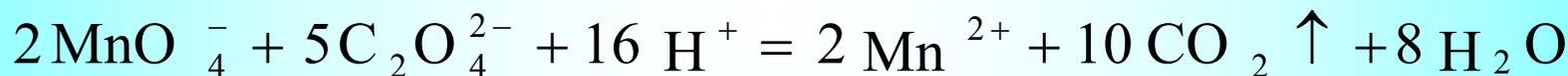
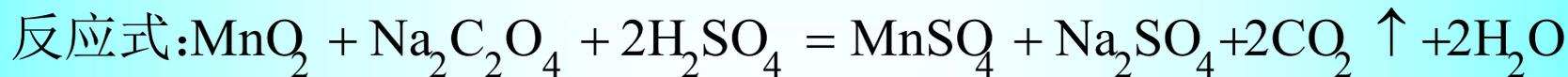
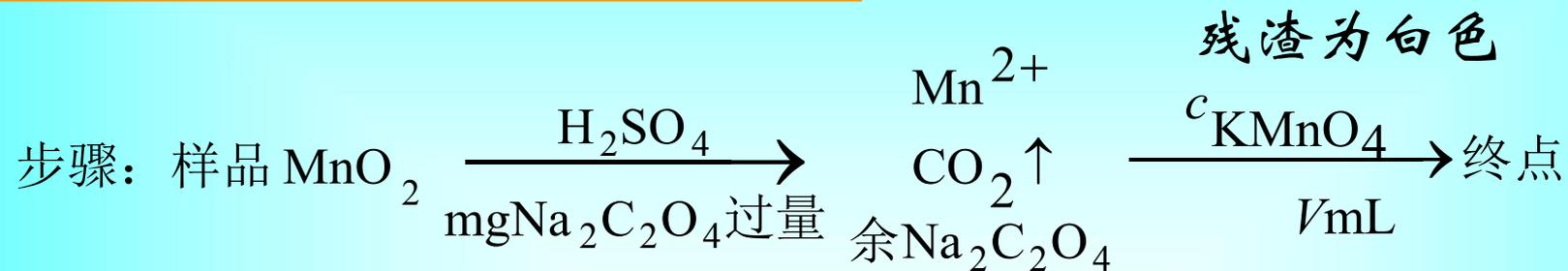
测定对象：许多氧化性物质

例： MnO_2 PbO_2

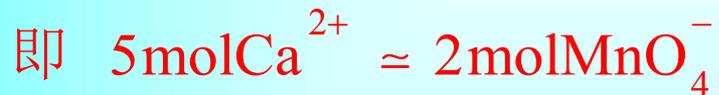
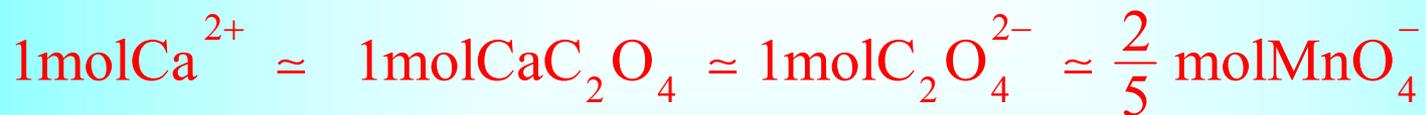
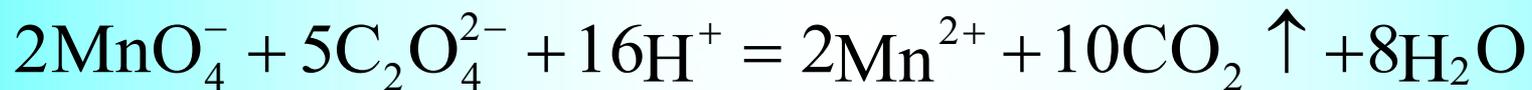
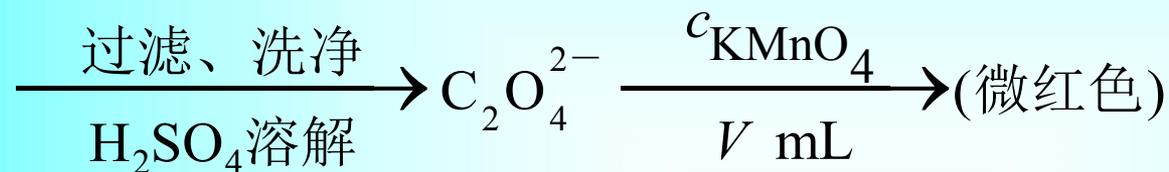
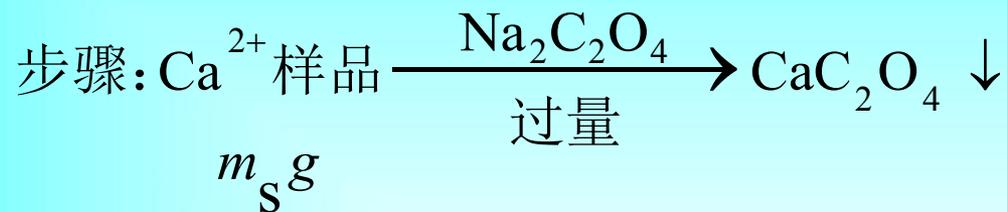
★ 3、间接滴定法 **indirect titration**

测定对象：非氧化性或还原性物质

例： Ca^{2+} 、 Th^{4+} 和稀有金属、有机物

测软锰矿中 MnO_2 的含量：

$$\text{MnO}_2 \% = \frac{\left(\frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} - \frac{5}{2 \times 1000} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \right) M_{\text{MnO}_2}}{m_s} \times 100$$

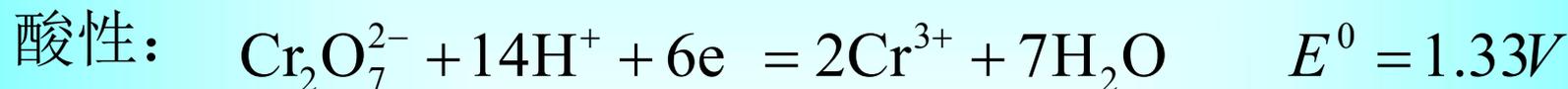
测 Ca^{2+} :

$$\text{Ca}\% = \frac{\frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{Ca}}}{m_s \times 1000} \times 100$$

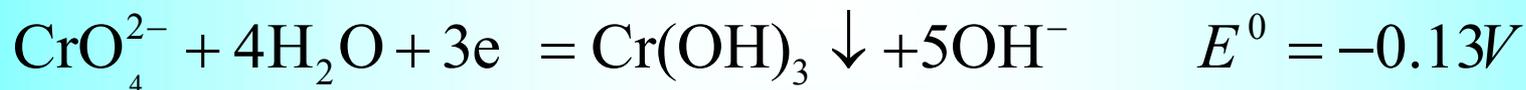
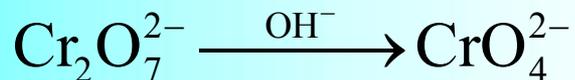
(二) 重铬酸钾法 **Dichromate titration**

(A) 概述 brief introduction

✦ 1、电极反应



碱性介质中：



所以，滴定条件为酸性介质。

✦ 2、特点（与 KMnO_4 比较）

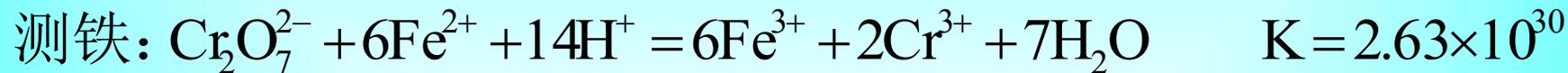
◆ 3、常用指示剂：二苯胺磺酸钠 $E_{\text{In}}^{0'} = 0.85\text{V}$ ，紫(O)–无(R)

或邻苯氨基苯甲酸 $E_{\text{In}}^{0'} = 1.08\text{V}$ ，紫(O)–无(R)

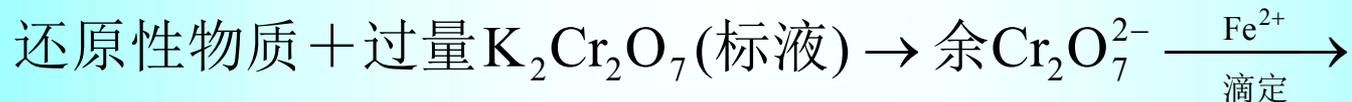
| | KMnO₄ | K₂Cr₂O₇ |
|--|-----------------------------------|--|
| 纯度 | 不高（含有杂质） | 易提纯 |
| 配制标液 | 间接配制法 | 直接配制法 |
| 标液的稳定性 | 不稳定（定期标定） | 稳定（长期保存） |
| E°(酸性) | 1.51V | 1.33V |
| 1 M HCl 中 $E^{\circ} \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ =1.33v | 与Cl ⁻ 反应 (HCl不能作介质) | 与Cl ⁻ 不反应（因为 $E^{\circ} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}=1.00\text{V}$ ） (室温下，HCl介质) |

✦ 4、应用

(1) 主要应用

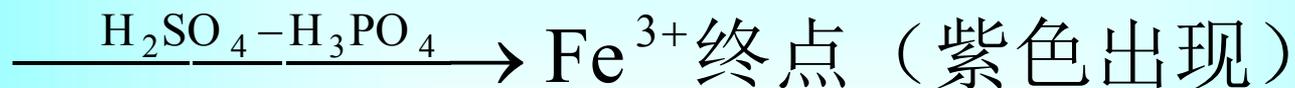
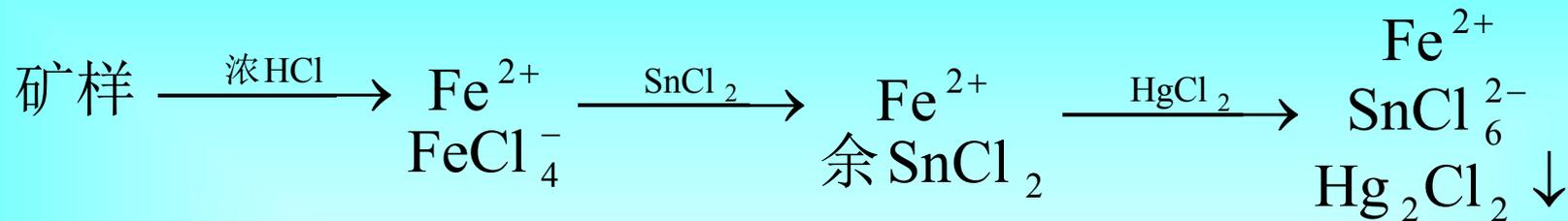


(2) 其它应用



● (B) 应用示例

- ✦ 1、铁矿石中全铁含量的测定
- ✦ 2、化学需氧量COD的测定
- ✦ 3、试样中有机物的测定



二苯胺磺酸钠
K₂Cr₂O₇ 滴定

加H₂SO₄—H₃PO₄的作用：

(1)有足够的酸度；

(2)利于终点观察 {Fe³⁺ (黄) $\xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4}$ Fe(HPO₄)₂⁻ (无色)}

(3)减少终点误差（因指示剂变色过早而引起的）。

$$E_{\text{In}}^{o'} = 0.85V \quad \text{变色范围: } E_{\text{In}} = 0.85 \pm \frac{0.059}{2} = 0.82 \sim 0.88V$$

| 介质 | 化学计量点前0.1%的 E $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 3 \times 0.059$ | 误差 |
|--|--|-------|
| 1mol/L HCl 中 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0.70V$ | 0.877V | >0.1% |
| 0.5MH ₃ PO ₄ -1MH ₂ SO ₄ $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0.61V$ | 0.787V | <0.1% |

∴加入H₃PO₄使Fe³⁺生成无色稳定的[Fe(HPO₄)]⁺，降低了Fe³⁺/Fe²⁺电对的电位，使突跃范围增大，Fe²⁺被滴定的更完全。



⇒突跃增大 ⇒ 使 $E_{\text{In}}^{0'}$ 落在突跃范围内。

化学需
氧量
COD

定义：是指一定体积的水体中能被强氧化剂氧化的还原性物质的量。

表示：用氧化这些还原性物质所需消耗 O_2 的量
($mg \cdot L^{-1}$)

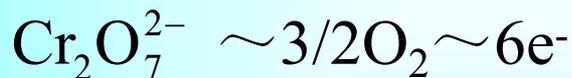
步骤：

V mL 水样 + 强酸
+ (cV) 重铬酸钾

Ag_2SO_4
加热

余重铬
酸钾

$cV Fe^{2+}$

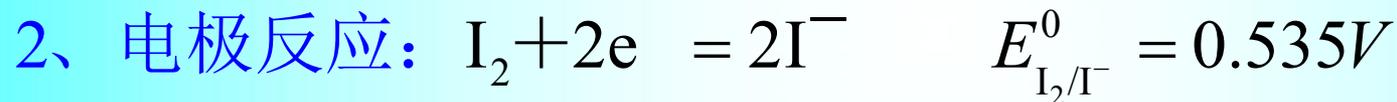


(三) 碘量法 Iodometry

(A) 概述 brief introduction

1、定义：

碘量法：是以 I_2 的氧化性和 I^- 离子的还原性为基础的滴定分析法。



由 E^0 可知： I_2 氧化剂(较弱) $\xrightarrow{\text{较强还原剂 (如: } Na_2S_2O_3)}$ 直接碘量法(碘滴定法)

I^- 还原剂(中等) $\xrightarrow{\text{氧化剂}}$ I_2 $\xrightarrow[\text{标液}]{Na_2S_2O_3}$ 间接碘量法(滴定碘法)

3、两种滴定方式的比较 Comparison of direct and indirect

| 分类 | 直接碘量法 | 间接碘量法 |
|------|---|--|
| 定义 | 用I ₂ 标准溶液直接滴定还原性物质的方法。 | 利用I ⁻ 的还原性与氧化性物质定量析出I ₂ |
| 应用 | $E^0 < E^0_{I_2/I^-}$ 的较强还原剂 如：S ²⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、S ₂ O ₃ ²⁻ 、AsO ₃ ³⁻ | $E^0 > E^0_{I_2/I^-}$ 的氧化剂，如：H ₂ O ₂ 、Cu ²⁺ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻ 、AsO ₄ ³⁻ 、IO ₃ ⁻ 等 |
| 电极反应 | $I_2 + 2e^- = 2I^-$ | $2I^- - 2e^- = I_2$ (与氧化剂反应) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$ (滴定) |
| 标准溶液 | I ₂ | Na ₂ S ₂ O ₃ |
| 指示剂 | 淀粉(开始加入，兰色出现) | 淀粉(近终点加入，兰色消失) |
| 备注 | 应用不广 | 应用广 |

★ 4. 碘量法的反应及操作条件：

(1) I^- 与氧化剂反应的条件：（间接碘量法）

A、加入过量KI(3 ~ 4倍) $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. 使反应完全;} \\ \text{b. 减少} I_2 \text{的挥发损失 } I_2 + I^- = I_3^- \\ \text{c. 增大指示剂的灵敏度。} (\because \text{淀粉遇} I_3^- \text{变兰。}) \end{array} \right.$

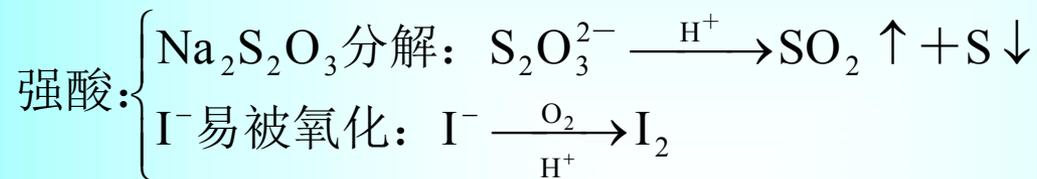
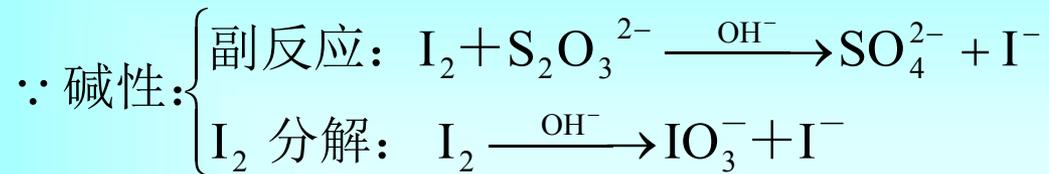
B、酸性 $I^- + \text{氧化剂}$ 反应慢

C、将碘量瓶置暗处片刻 $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. } I^- + \text{氧化剂} \quad \text{反应慢} \\ \text{b. } I^- + O_2 \xrightarrow{\text{光(加速)}} I_2 \end{array} \right.$

(2) 滴定条件： $(I_2$ 与 $S_2O_3^{2-}$ 的反应) （直接和间接碘量法）

A、温室 \because 高温 $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. 增大} I_2 \text{的挥发} \\ \text{b. 降低淀粉指示剂的灵敏度。} \\ \text{c. 保存} Na_2S_2O_3 \xrightarrow[\text{增大细菌活性}]{\text{高温}} \text{易分解} \end{array} \right.$

B、酸度：中性或弱酸中 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$



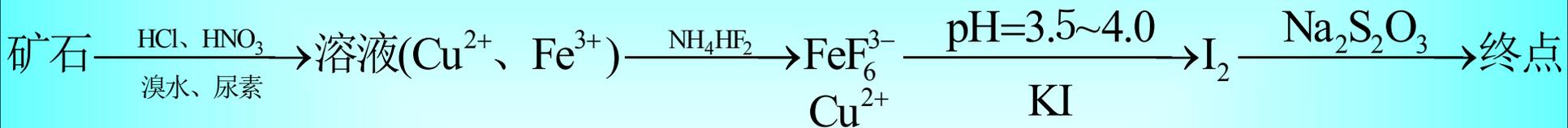
因此，间接碘量法 $\left\{ \begin{array}{l} \text{开始不剧烈摇动 (防止 } I_2 \text{ 的挥发)} \\ \text{快速: (避免 } I_2 \text{ 的挥发和 } I^- \text{ 的氧化。)} \\ \text{终点用力摇动 (} \because \text{ 淀粉吸附的 } I_2 \text{ 与 } Na_2S_2O_3 \text{ 反应慢。)} \end{array} \right.$

直接碘量法的滴定：快 速。

综上，碘量法的误差来源 $\begin{cases} I_2 \text{ 的挥发} \\ I^- \text{ 的氧化} \end{cases}$

(B) 实例：

1 铜矿中铜的测定：



1、加入溴水、尿素的目的是什么？

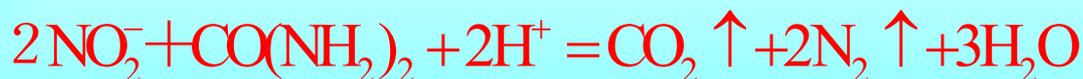
溴水：排除 AsO_3^{2-} 和 SbO_3^{3-} 的干扰。

矿石中的杂质As和Sb在用HCl和HNO₃溶解时，被氧化为 AsO_3^{2-} 和 SbO_3^{3-} ；

低价的砷和锑能将 I_2 还原为 I^- ，使测铜的结果偏低。加溴水将低价砷 AsO_3^{2-} 和锑 SbO_3^{3-} 氧化为高价砷(AsO_4^{3-})和锑(SbO_4^{3-})。

尿素：除去氮的氧化物。

样品被HNO₃溶解后，可能残留有NO₂，NO₂能使 I^- 氧化为 I_2 ，尿素可将NO₂除去。



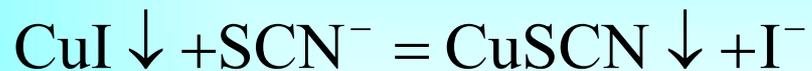
- 2、加 NH_4HF_2 的目的： a. 消除 Fe^{3+} 的干扰；
b. 控制酸度。

因为样品中含有 Fe^{3+} ，它能使 I^- 氧化为 I_2 ，
 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ ，使测定结果偏高。

加入 NH_4HF_2 后， $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{FeF}_6^{3-}$ 降低了溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$ 的浓度，从而使 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 的电位减小， Fe^{3+} 也就失去了氧化 I^- 为 I_2 的能力。

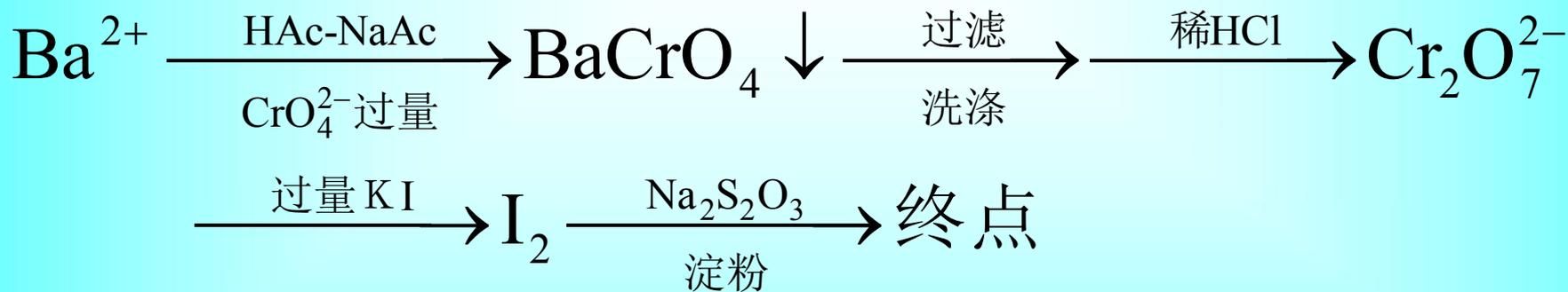
3、消除CuI吸附的I₂：

在大部分I₂被Na₂S₂O₃溶液滴定后，加入NH₄SCN：



CuSCN沉淀吸附I₂的倾向小，可以提高分析结果的准确度。

2 钡盐中钡的测定：



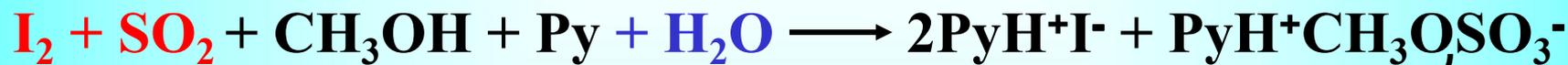
3 卡尔·费歇尔法测水 Carl-Fischer

titration

原理： I_2 氧化 SO_2 需定量的水。



在吡啶存在下，加入甲醇反应才定量向右进行。



红棕色

费歇尔试剂

淡黄色

小结 Brief summary

- 1 条件电位的概念, 影响条件电位的因素. 不同类型的反应对 $\Delta E^{0'}$ 要求不同。
- 2 影响氧化还原反应速率的因素: 浓度、温度、催化剂、诱导反应。
- 3 滴定曲线: 与 $\Delta E^{0'}$ 有关, 与浓度无关
指示剂: 氧还、自身、专用。
滴定前的预处理。
- 4 各种方法的特点、应用条件、测定事例。
- 5 氧化还原滴定的计算。

Homework

**Pages 166 and 167 in textbook,
Questions: 11,12,13,15,17,18**