

Analytical Chemistry

第五章

氧化还原滴定法

Oxidation-Reduction Titration

5.1 氧化还原反应的方向和程度

5.1.1 能斯特方程

5.1.2 条件电位

5.1.3 影响条件电位的因素

5.1.4 氧化还原反应进行的程度

5.2 氧化还原反应的速度

5.2.1 氧化还原反应速度的差异

5.2.2 影响反应速度的因素

5.3 氧化还原滴定

5.3.1 氧化还原滴定曲线

5.3.2 氧化还原指示剂

5.3.3 终点误差

5.4 氧化还原滴定的计算

5.5 常用的氧化还原滴定法

本章作业

p170 1, 2, 3

p171 6, 7, 12

p172 14, 17

p173 21, 22, 25

p174 27

[返回](#)

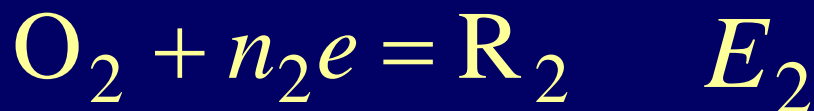
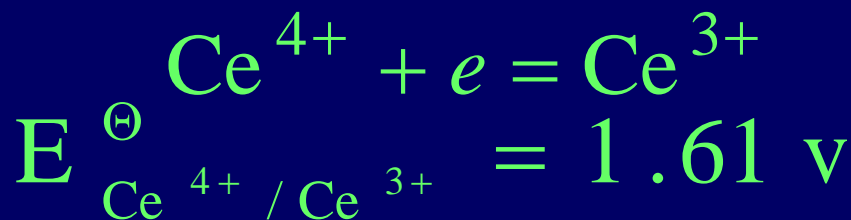
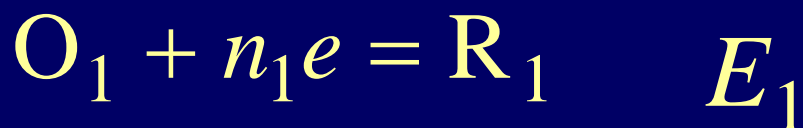
5.1.1 能斯特方程 Nernst Equation

氧化剂或还原剂的氧化或还原能力的强弱可以用有关电对的
电极电位 (电极电势) 来表示。 Electrode potential

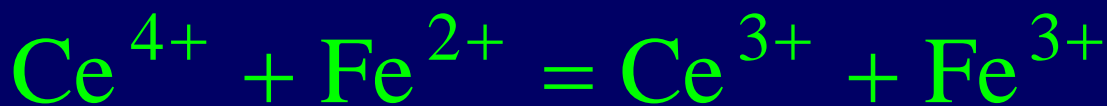
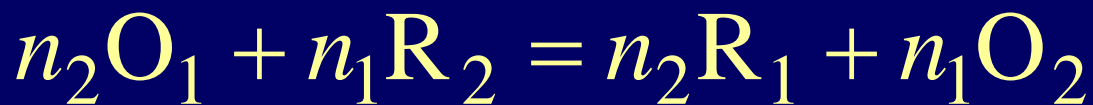
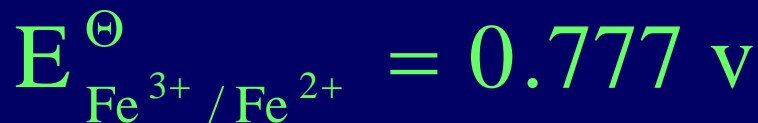
氧化还原电对

电极电位

例：



如果, $E_1 > E_2$

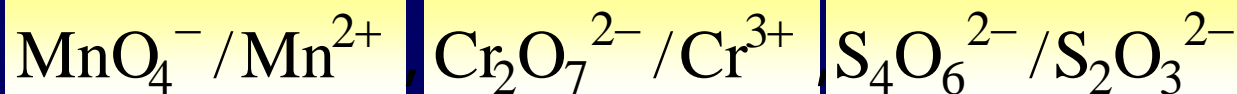


几个术语

可逆电对



不可逆电对



可逆氧化还原电对的电极电位可用 **能斯特方程** 来表示。

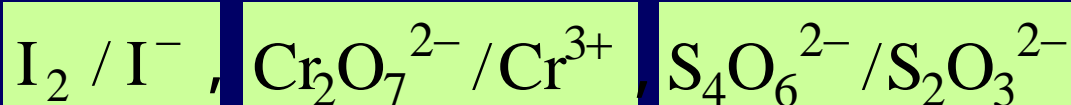
$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Re})} = E_1^\ominus + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Re})} \quad (25^\circ \text{C})$$

E^\ominus — 标准电极电位(电势), 热力学常数, 温度的函数。
Standard electrode potential

对称电对



不对称电对



5.1.2 条件电位

氧化态与还原态的活度

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Re})} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

$$a(\text{Ox}) = \gamma_{\text{O}}[\text{O}] = \gamma_{\text{O}}C_{\text{O}} / \alpha_{\text{O}}$$

$$a(\text{Re}) = \gamma_{\text{R}}[\text{R}] = \gamma_{\text{R}}C_{\text{R}} / \alpha_{\text{R}}$$

代入, 得

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{O}}\alpha_{\text{R}}}{\gamma_{\text{R}}\alpha_{\text{O}}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{R}}}$$

当 $C_{\text{O}} = C_{\text{R}} = 1 \text{ mol/L}$ 时, 得

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{O}}\alpha_{\text{R}}}{\gamma_{\text{R}}\alpha_{\text{O}}}$$

$E^{\ominus'}$ — 条件电位

Conditional potential (formal potential)

例题

能斯特方程：

$$E = E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{R}}}$$

例题 计算1 mol/L HCl 溶液中， $C(\text{Ce}^{4+}) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ， $C(\text{Ce}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时， $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 电对的电位。

解 特定条件下

$$E = E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C(\text{Ce}^{4+})}{C(\text{Ce}^{3+})}$$

查条件电位表 1 mol/L HCl 溶液中， $E^{\ominus'} = 1.28 \text{ V}$

$$E = E^{\ominus'} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{C_{\text{Ce(III)}}} = 1.28 + 0.059 \lg \frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.34 \text{ V}$$

5.1.3 影响条件电位的因素

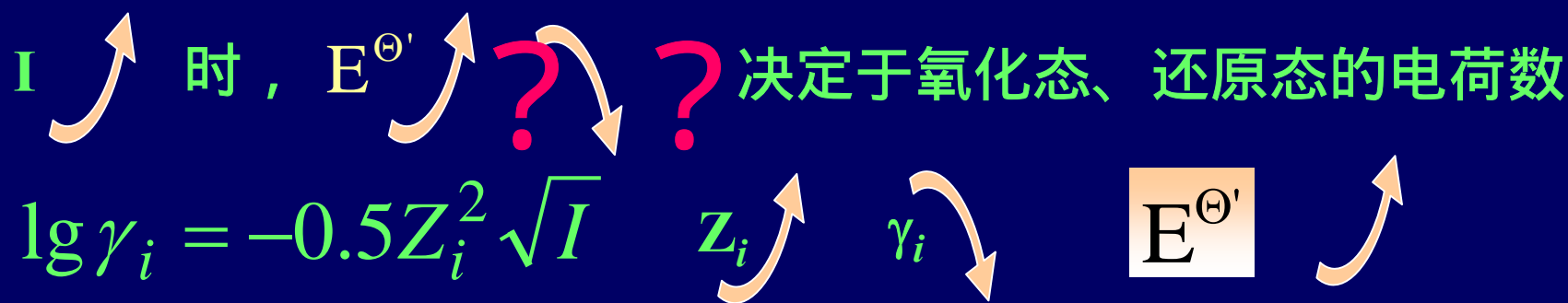
离子强度的影响

$$O + ne = R \quad E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O \alpha_R}{\gamma_R \alpha_O}$$

若无副反应发生，

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_O}{\gamma_R}$$

条件电位与标准电位的差异仅仅是由离子强度(I)引起。



例

例



$$E^{\ominus} = 0.355 \text{ v}$$

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对在不同离子强度下的条件电位如下：

I	0.00064	0.0128	0.112	1.6
$E^{\ominus'}$	0.3619	0.3814	0.4094	0.4584

5.1.3 副反应对条件电位的影响

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{O}} \alpha_{\text{R}}}{\gamma_{\text{R}} \alpha_{\text{O}}}$$

若有副反应发生时

条件电位与标准电位的差异主要是由副反应决定，离子强度的影响可不考虑。

沉淀形成的影响

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{O}}}$$

络合物形成的影响

酸度的影响

例题

沉淀生成的影响

设加入X, 生成 $\text{XR} \downarrow$, O无副反应,



$$[\text{R}][\text{X}] = K_{\text{sp,RX}}$$



$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{O}}[\text{X}]}{K_{\text{sp,RX}}} \\ &= E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{X}]}{K_{\text{sp,RX}}} + \frac{0.059}{n} \lg C_{\text{O}} \end{aligned}$$

当 $C_{\text{O}} = 1 \text{ mol/L}$,

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{X}]}{K_{\text{sp,RX}}}$$

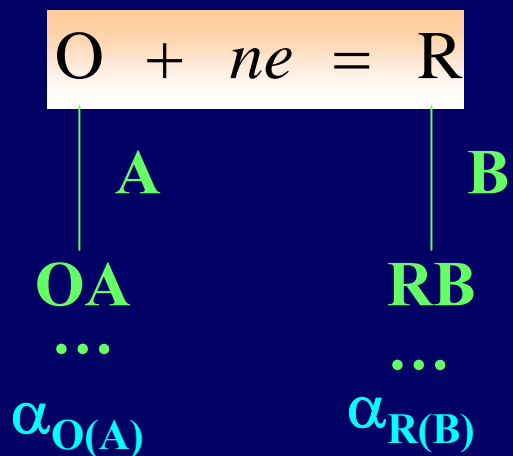
例题

例题 已知 $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ $E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}}^{\ominus'} = 0.17\text{V}$
 $K_{\text{sp,CuI}} = 2 \times 10^{-12}$

求在1mol/L KI溶液中Cu(II)/Cu(I)电对的条件电位，

$$\begin{aligned} E^{\ominus'} &= E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{sp,RX}}} \\ &= 0.17 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{1}{2 \times 10^{-12}} \\ &= 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

形成络合物的影响



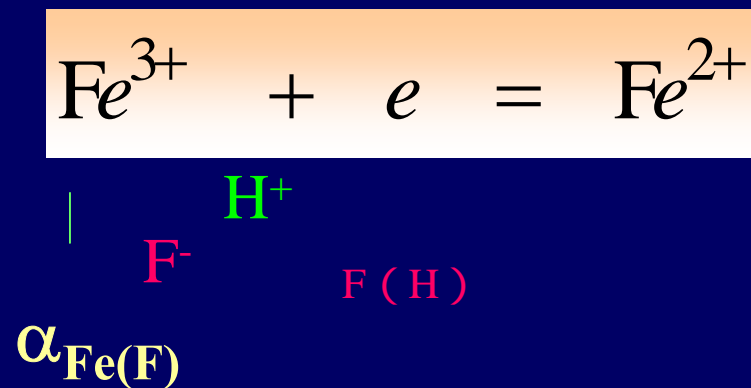
$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{O}}}$$

电极电位的变化决定于氧化态和还原态络合物的稳定常数的相对大小。

例题

求 $\text{pH} = 3$, $C(\text{F}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ 时
电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的条件电极电位。
 $\lg\beta_1 = 5.2$, $\lg\beta_2 = 9.2$, $\lg\beta_3 = 11.9$

$$E^{\ominus} = 0.777\text{V}$$



答案 $E^{\ominus'} = 0.32\text{V}$

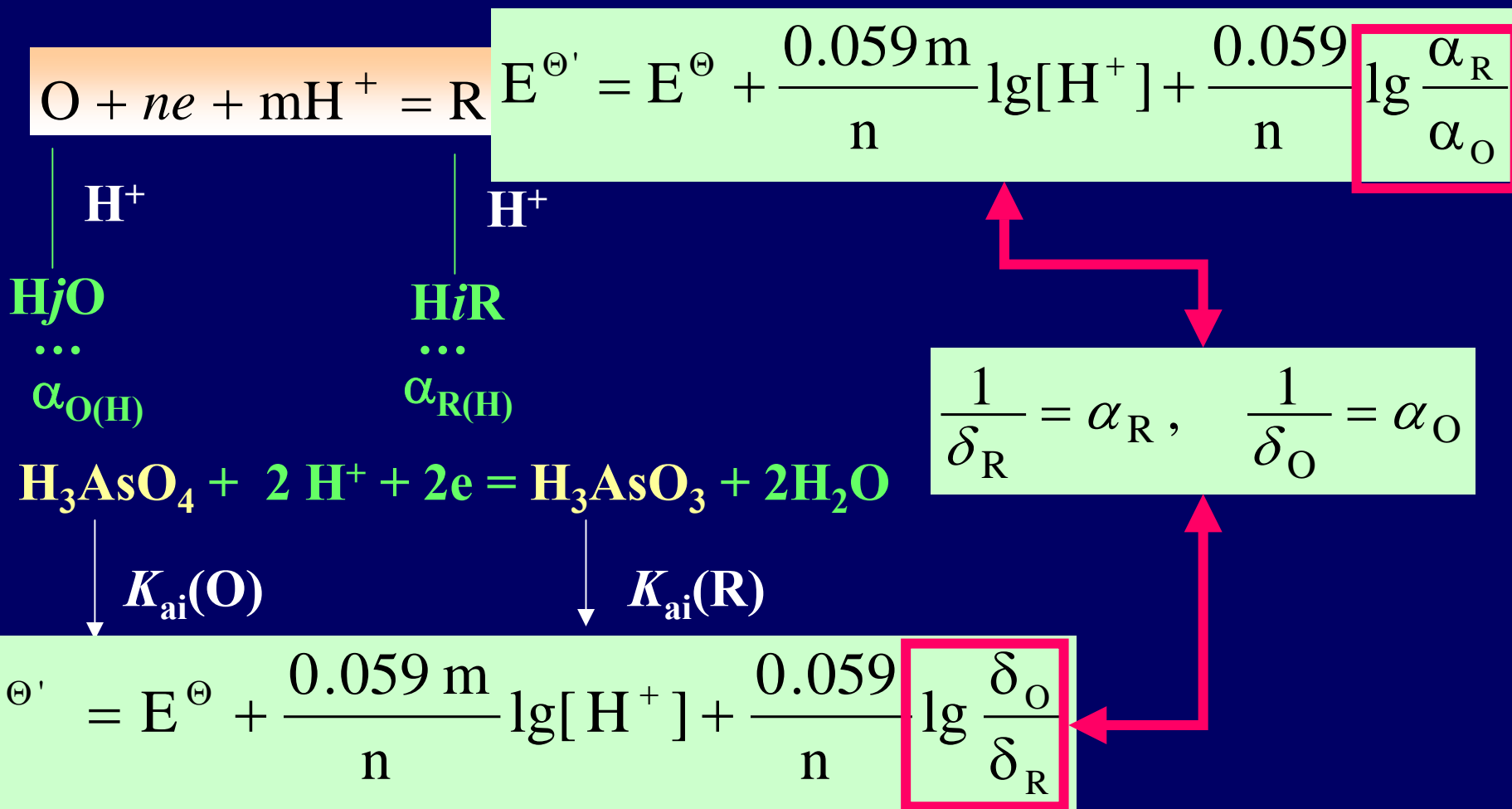
$$\alpha_{\text{F(H)}} = 1 + K_{\text{HF}}^{\text{H}} [\text{H}^+] = 1 + \frac{1}{K_{\text{HF}}} [\text{H}^+]$$

$$[\text{F}^-] = \frac{C(\text{F}^-)}{\alpha_{\text{F(H)}}}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{F})} = 1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 + \beta_4 [\text{F}^-]^4$$

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{\text{II}}}}{\alpha_{\text{Fe}^{\text{III}}}} = 0.32\text{V}$$

酸度的影响



例题

已知 $E^\ominus (\text{As(V)}/\text{As(III)}) = 0.56 \text{ V}$, $E^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$,
求 $\text{pH} = 8$ 和 $C(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/L}$ 时的 $E^\ominus' (\text{As(V)}/\text{As(III)})$ 。并说明反应 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ 的方向与 pH 的关系。
 H_3AsO_4 : $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.2$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.0$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 11.5$ 。

H_3AsO_3 : $\text{pK}_{\text{a}} = 9.2$

解:

$$E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg [\text{H}^+] + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{\delta_{\text{O}}}{\delta_{\text{R}}}$$
$$= 0.56 + \frac{0.059 \times 2}{2} \lg 4.0 = 0.60 \text{ V}$$

$\text{pH} = 8.0$ 时

$$\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 10^{-6.8}$$

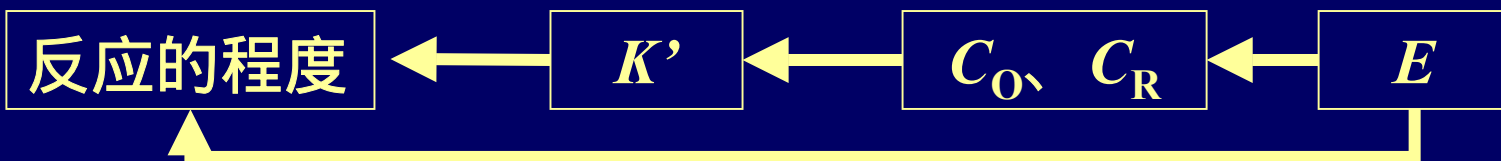
$$\delta_{\text{H}_3\text{AsO}_3} \approx 1$$

$$E^{\ominus'}_{\text{As(V)}/\text{As(III)}} = 0.56 + \frac{0.059 \times 2}{2} \lg 10^{-8.0} + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-6.8}$$



5.1.4 氧化还原反应进行的程度

基本思路

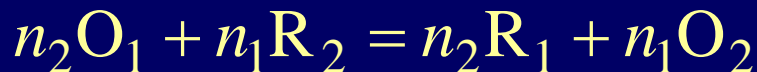


平衡常数、条件平衡常数

Equilibrium constant

Conditional equilibrium constant

设氧化还原反应为：



$$\lg K' = \lg \left(\frac{C_{O_2}}{C_{R_2}} \right)^{n_1} \left(\frac{C_{R_1}}{C_{O_1}} \right)^{n_2}$$

有关氧化还原电对的半反应 redox half-reaction

$$O_1 + n_1 e = R_1 \quad E_1 = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{O_1}}{C_{R_1}}$$

$$O_2 + n_2 e = R_2 \quad E_2 = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{O_2}}{C_{R_2}}$$

反应达到平衡时， $E_1 - E_2 = 0$

推导

$$\Delta E^{\ominus'} = \frac{0.059}{n_2 n_1} \lg K'$$

$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'} n_2 n_1}{0.059} = \frac{\Delta E^{\ominus'} n}{0.059}$$

n 为两电对得失电子的最小公倍数，也即氧化还原反应实际上的转移的电子数。

$$n_1 = n_2 = 1, n = 1$$

$$n_1 = 2, n_2 = 3, n = 6$$

同理 $\lg K = \frac{\Delta E^{\ominus'} n}{0.059}$

推导

$$O_1 + n_1 e = R_1 \quad E_1 = E_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{O1}}{C_{R1}}$$

$$O_2 + n_2 e = R_2 \quad E_2 = E_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{O2}}{C_{R2}}$$

反应达到平衡时, $E_1 - E_2 = 0$

$$E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'} = \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{C_{O2}}{C_{R2}} - \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{C_{O1}}{C_{R1}}$$

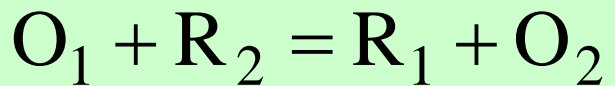
$$E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'} = \frac{0.059 n_1}{n_2 n_1} \lg \frac{C_{O2}}{C_{R2}} - \frac{0.059 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{C_{O1}}{C_{R1}}$$

$$E_1^{\ominus'} - E_2^{\ominus'} = \frac{0.059}{n_2 n_1} \lg \left(\frac{C_{O2}}{C_{R2}} \right)^{n_1} \left(\frac{C_{R1}}{C_{O1}} \right)^{n_2}$$

$$\Delta E^{\ominus'} = \frac{0.059}{n_2 n_1} \lg K \quad \lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'} n_2 n_1}{0.059} = \frac{\Delta E^{\ominus'} n}{0.059}$$

氧化还原反应滴定进行的条件

$$n_1 = n_2 = n = 1$$



$$\lg K' = \lg \frac{C_{O2} C_{R1}}{C_{R2} C_{O1}}$$

$$\frac{C_{O2}}{C_{R2}} = \frac{C_{R1}}{C_{O1}} \geq \frac{99.9}{0.1} = 10^3$$

$$\lg K' \geq \lg(10^3 \times 10^3) = 6$$

$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'}}{0.059} \geq 6$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq 6 \times 0.059 = 0.36 \text{ v}$$

定量进行： $T \geq 99.9\%$

问题

$$n_1 = n_2 = n = 2$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq ?$$

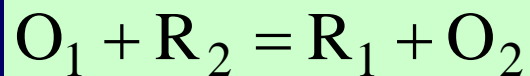
$$n_1 = 1, n_2 = 2, n = 2$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq ?$$

答案

推导

$$n_1 = n_2 = n = 1$$



$$\lg K' = \lg \frac{C_{O_2} C_{R_1}}{C_{R_2} C_{O_1}}$$

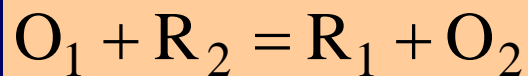
$$\frac{C_{O_2}}{C_{R_2}} = \frac{C_{R_1}}{C_{O_1}} \geq \frac{99.9}{0.1} = 10^3$$

$$\lg K' \geq \lg(10^3 \times 10^3) = 6$$

$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'}}{0.059} \geq 6$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq 6 \times 0.059 = 0.36 \text{ v}$$

$$n_1 = n_2 = n = 2$$

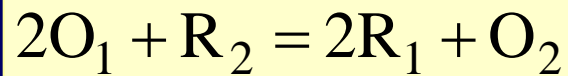


同左

$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'} \times 2}{0.059} \geq 6$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq 0.18 \text{ v}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 2, n = 2$$



$$\lg K' = \lg \frac{C_{O_2}}{C_{R_2}} \left(\frac{C_{R_1}}{C_{O_1}} \right)^2$$

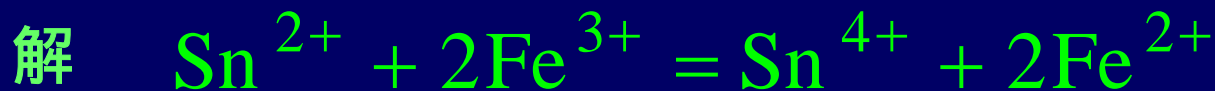
$$\lg K' \geq 9$$

$$\Delta E^{\ominus'} \geq 0.27 \text{ v}$$

化学计量点时反应进行的程度

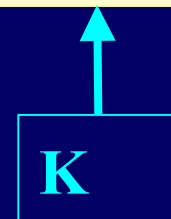
化学计量点时，反应进行的程度可以由产物与反应物浓度的比值来表示，该比值可根据平衡常数求得。

例：计算在1 mol/L HCl 介质中Fe³⁺ 与Sn²⁺ 反应的平衡常数及化学计量点时反应进行的程度。



1 mol/L HCl 中, $E^{\ominus'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.70\text{V}$, $E^{\ominus'}_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = 0.14\text{V}$

$$\frac{C_{O2}}{C_{R2}} \quad \frac{C_{R1}}{C_{O1}}$$



$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'} n}{0.059} = \frac{(0.70 - 0.14) \times 2}{0.059} = 18.98$$

$$\lg K' = \lg \left(\frac{C_{\text{Fe(II)}}}{C_{\text{Fe(III)}}} \right)^2 \left(\frac{C_{\text{Sn(IV)}}}{C_{\text{Sn(II)}}} \right) = \lg \left(\frac{C_{\text{Fe(II)}}}{C_{\text{Fe(III)}}} \right)^3$$

$$K' = \left(\frac{C_{\text{Fe(II)}}}{C_{\text{Fe(III)}}} \right)^3$$

得

$$\frac{C_{\text{Fe(II)}}}{C_{\text{Fe(III)}}} = 10^{18.98/3} = 10^{6.32}$$

化学计量点时，

$$C_{\text{Fe(II)}} = 2C_{\text{Sn(IV)}}$$

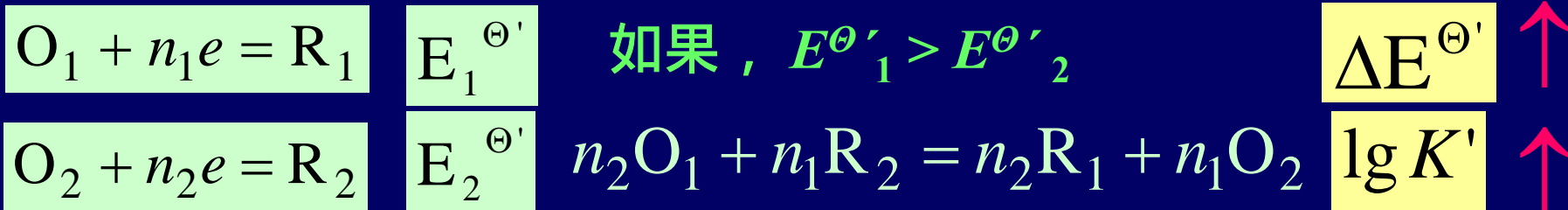
$$C_{\text{Fe(III)}} = 2C_{\text{Sn(II)}}$$

T >
99.99%

[返回](#)

5.2.1 氧化还原反应速度的差异

热力学上



动力学上

氧化还原反应速度差异很大。例如：



$$\text{pH} = 7.0, \quad E^{\ominus'} = 0.817 \text{ v}$$

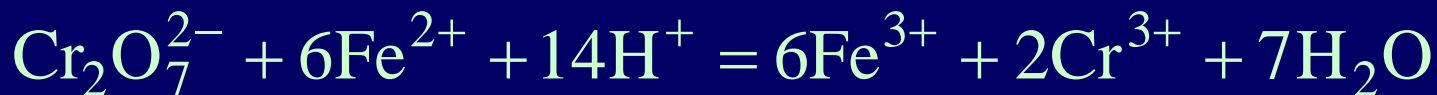
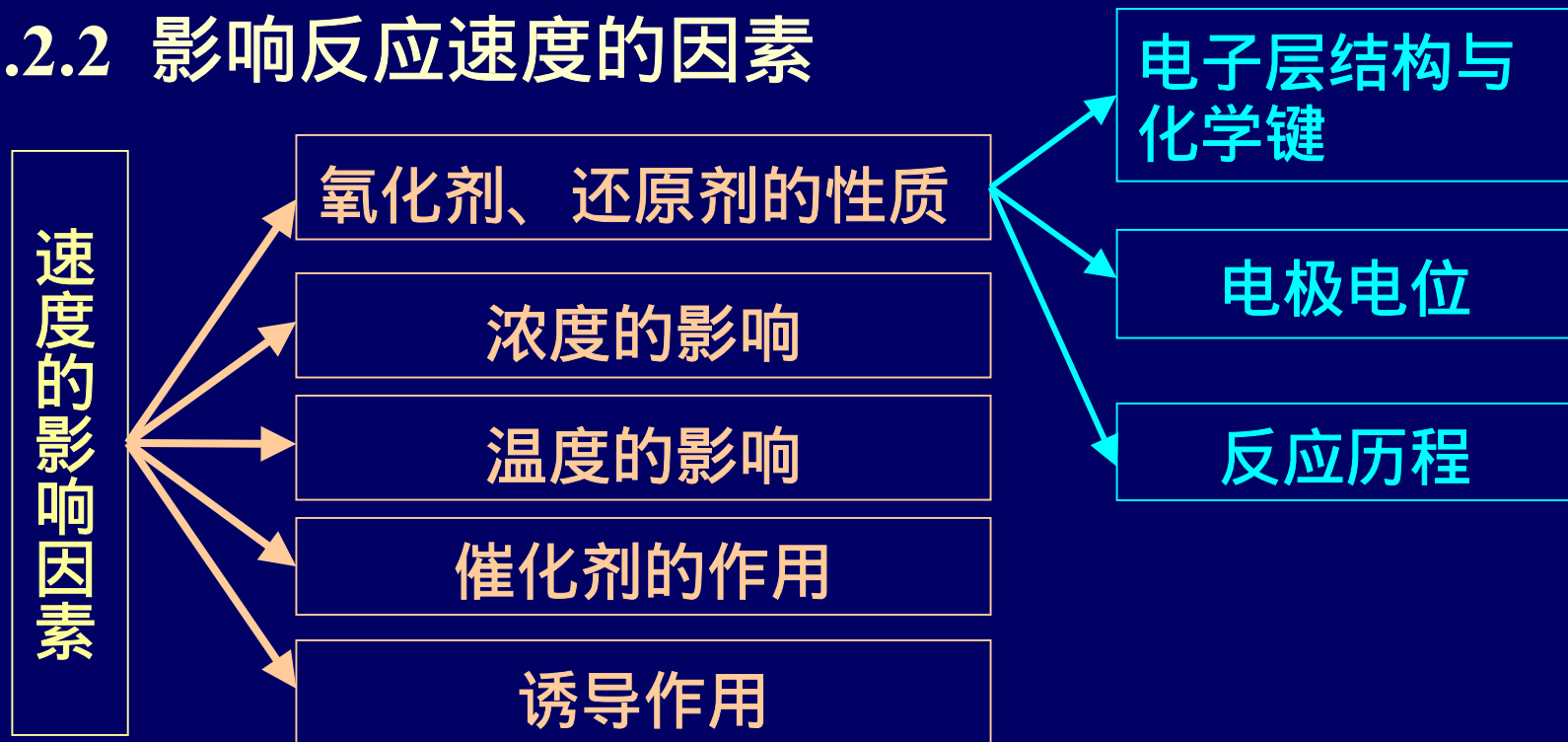
O_2 为中等强度的氧化剂, H_2O 是中等强度的还原剂。



$$\lg K' = \frac{\Delta E^{\ominus'} n}{0.059} = \frac{(0.817 - 0.154) \times 4}{0.059} \approx 45$$

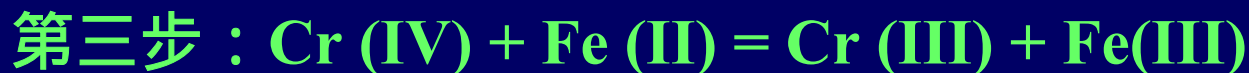
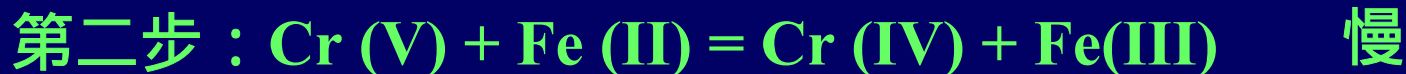
但 $SnCl_2$ 在水溶液中有一定的稳定性。这里速度起决定作用。

5.2.2 影响反应速度的因素



分步反应，一次转移 1 个电子：

表观反应式



电子层结构与化学键的影响

反应分步进行

在氧化还原反应中，每一步得失的电子数与电子层结构有关。

- 1、过渡族金属离子间反应时，氧化数变化 1。
- 2、非过渡族金属离子间反应时，氧化数变化 2。
- 3、过渡族金属离子与非过渡族金属离子间反应，氧化数变化可以是 1 或 2。

一般规律

只涉及电子转移的反应快 $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$

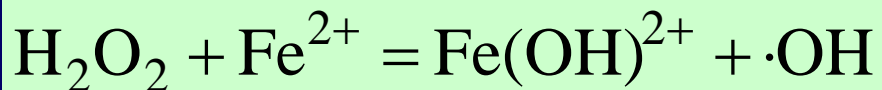
涉及断键的反应慢 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

条件电位差的影响 $\Delta E^{\ominus'}$ ↑ 反应速度 ↑

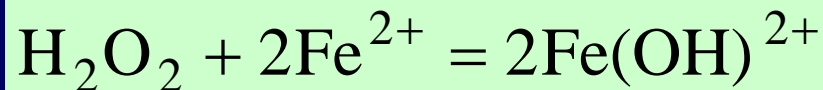
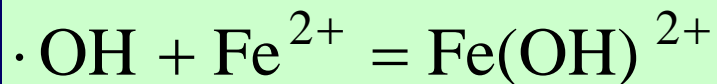
反应历程

分析化学涉及的氧化还原反应历程大体分三类：

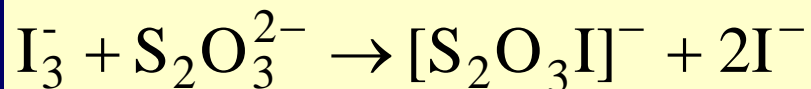
- 1、不稳定的中间价态离子的形成，例如 Cr (V), Cr (IV)；
- 2、自由基的反应，例如



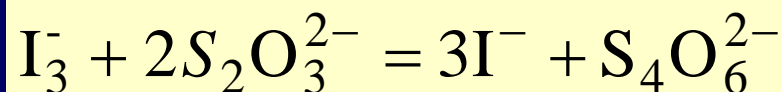
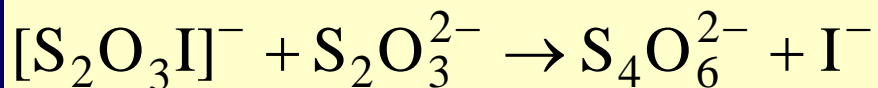
总反应



- 3、活泼中间络合物的形成，例如



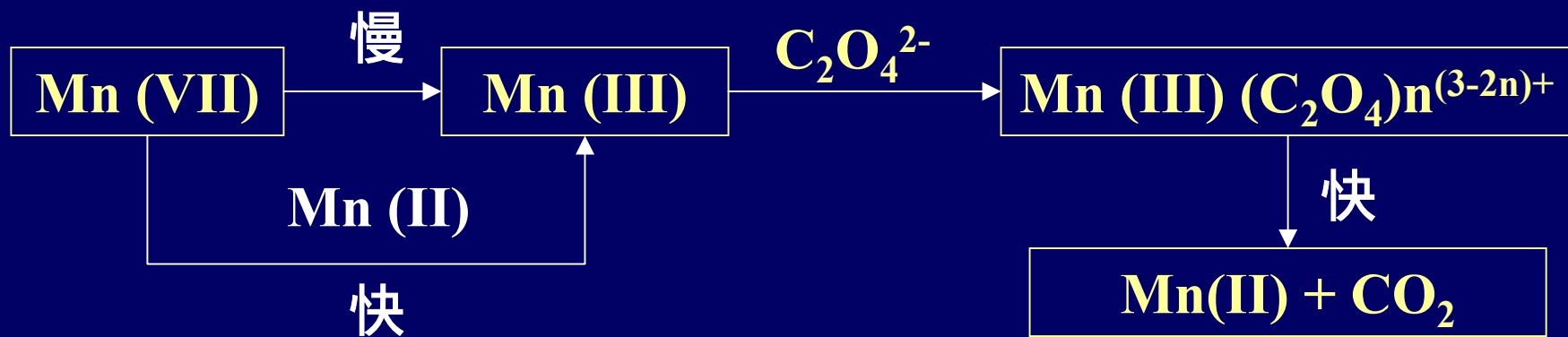
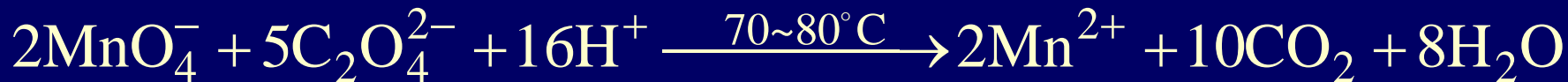
总反应



催化剂的影响

Catalyzer, catalyzed reaction

催化剂的使用能显著改变反应的速度。催化剂的作用主要在于改变反应历程，或降低原来反应的活化能。例：

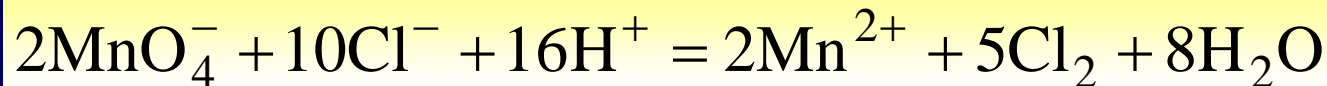


如果不外加Mn(II)离子，而是利用反应生成的Mn(II)离子对反应进行催化，称作 *自动催化反应*。自催化反应的特点是：

有一个 *诱导期*，开始反应慢，随着反应物的生成，反应加快。

诱导作用的影响 Induction, Induced reaction, inducer

在实际工作中，往往遇到一些在一般情况下不进行或进行很慢的反应，由于另外一个反应的进行，而以较快的速度进行。例如：

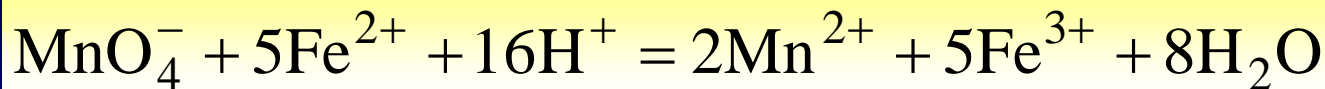


反应很慢

由于下述反应而显著加快：

受诱体

受诱反应



作用体

诱导体

诱导反应

注意诱导反应和催化反应的区别。

诱导反应

诱导体参与反应变为其他物质

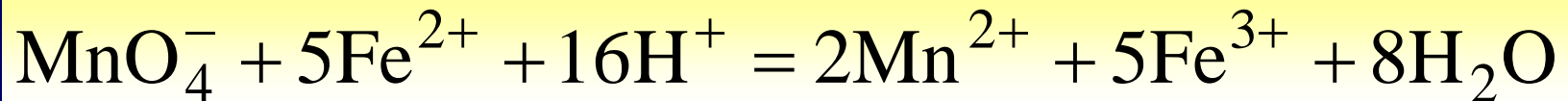
催化反应

催化剂参与反应恢复到原来的状态

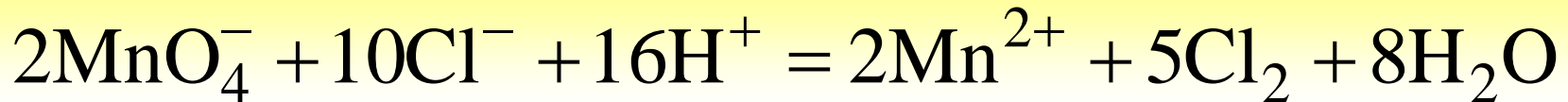
诱导作用

Induction

诱导反应的发生与氧化还原反应中间步骤产生的不稳定中间价态离子或自由基等因素有关，例如：



生成 Mn (VI), Mn (V), Mn (IV), Mn (III) 等中间价态离子，这些中间价态离子与氯离子作用而诱导以下反应



防止溶液： MnSO_4 - H_3PO_4 - H_2SO_4

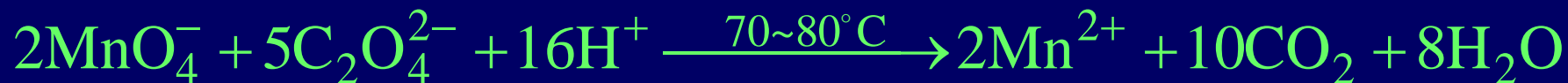
形成Mn(III)－磷酸络合物，降低 $E^{\ominus'}$ _{Mn (III)/Mn(II)}

反应物浓度的影响

对单元反应，满足质量作用定律。

温度的影响

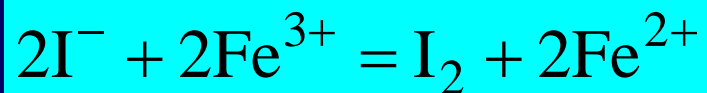
对大多数反应，升高温度，可以提高反应的速度。



[返回](#)

Problems

1. Iron (III) will react with iodide ion in the reaction



What is the equilibrium constant for this reaction?

2. The logarithms of the successive stepwise formation constants of the ammonia complexes of silver are $\lg K_1 = 3.2$, $\lg K_2 = 3.8$. Calculate the conditional potential of a silver electrode in a $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ buffer of total concentration 0.10 mol/L and the pH = 10.00. Take $\text{p}K_a$ of $\text{NH}_4^+ = 9.26$, and assume activity coefficients of unity.