

Analytical Chemistry

第五章

氧化还原滴定

(2)

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

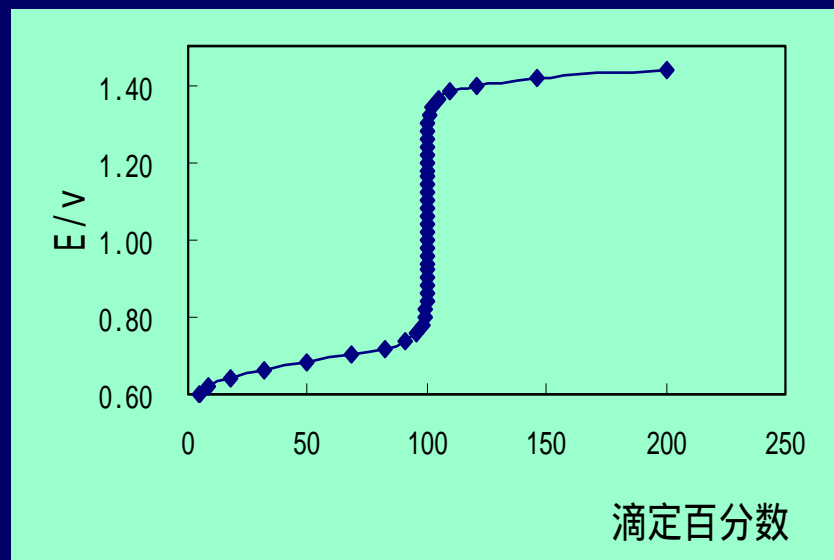
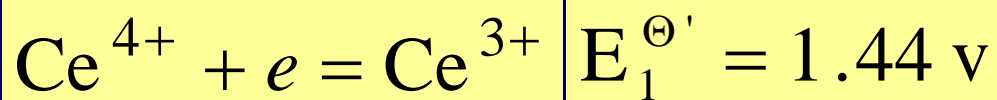
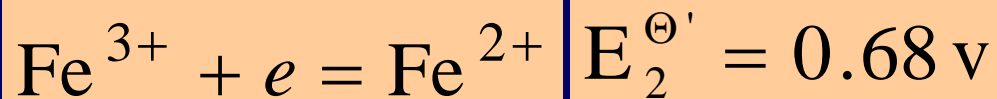
5.3.3 终点误差

5.3.4 氧化还原反应的预处理

5.3.1 氧化还原滴定曲线

滴定曲线

例：在1 mol/L H₂SO₄ 介质中，
用0.1000 mol/L Ce⁴⁺ 滴定0.1000
mol/L Fe²⁺溶液。



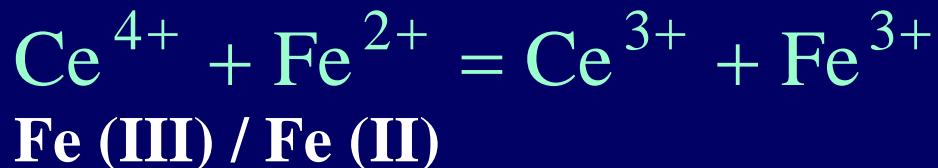
滴定至任何一点达到平衡时，体系中两电对的电位相等：

$$E = E_1^{\ominus'} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{C_{\text{Ce(III)}}} = E_2^{\ominus'} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}}$$

滴定曲线计算

滴定前

滴定开始至化学计量点前



滴定百分数为 T% 时



未知 $T\% = 50\%$

$$= \frac{C^\circ_{\text{Ce(IV)}} V_0}{V}$$

$$\frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}} = \frac{T}{100 - T}$$

$$\frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}} = \frac{T}{100 - T} = 1.00$$

$$E = E_2^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{50}{100 - 50} = E_2^{\ominus'}$$

$T\% = 99.9\%$

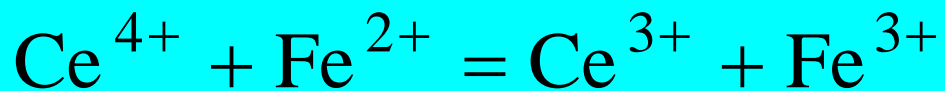
$$E = 0.68\text{V}$$

$$\frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}} = \frac{T}{100 - T} = \frac{99.9}{0.1}$$

$$E = E_2^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{99.9}{0.1} = E_2^{\ominus'} + 0.059 \times 3$$

$$E = 0.86\text{V}$$

化学计量点



$$E_{\text{sp}} = E_1^{\ominus'} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{C_{\text{Ce(III)}}}$$

$$E_{\text{sp}} = E_2^{\ominus'} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}}$$

想一想？若滴定反应涉及不对称电对， E_{sp} 是否与浓度无关？

两式相加，得

$$2E_{\text{sp}} = E_2^{\ominus'} + E_1^{\ominus'} + 0.0591 \lg \frac{\cancel{C_{\text{Ce(IV)}}}}{\cancel{C_{\text{Ce(III)}}}} \frac{\cancel{C_{\text{Fe(III)}}}}{\cancel{C_{\text{Fe(II)}}}}$$

化学计量点时，

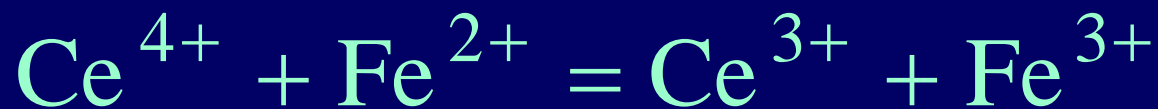
$$C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Ce(IV)}}$$

$$C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Ce(III)}}$$

$$E_{\text{sp}} = \frac{E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'}}{2}$$

$$E_{\text{sp}} = 1.06 \text{V}$$

化学计量点后



$$E = E_1^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{C_{\text{Ce(III)}}} = E_1^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{T - 100}{100}$$

T% = 200%

$$E = E_1^{\ominus'} + 0.059 \lg \frac{200 - 100}{100} = E_1^{\ominus'}$$

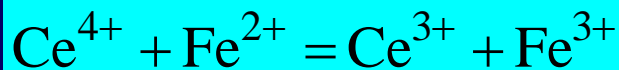
$$E = 1.44\text{V}$$

T% = 100.1%

$$E = E_1^{\ominus'} - 0.059 \times 3$$

$$E = 1.26\text{V}$$

滴定曲线的特点总结-1



$$E_1^{\ominus'} = 1.44 \text{ V}$$

$$E_2^{\ominus'} = 0.68 \text{ V}$$

T% = 50%

$$E = 0.68 \text{ V} \quad E = E_2^{\ominus'}$$

可逆对称电对

T% = 99.9%

$$E = 0.86 \text{ V} \quad E = E_2^{\ominus'} + 0.059 \times 3 / n_2$$

化学计量点

$$E_{sp} = 1.06 \text{ V} \quad E_{sp} = \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} \quad E_{sp} = \frac{E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'}}{2}$$

T% = 100.1%

$$E = 1.26 \text{ V} \quad E = E_1^{\ominus'} - 0.059 \times 3 / n_1$$

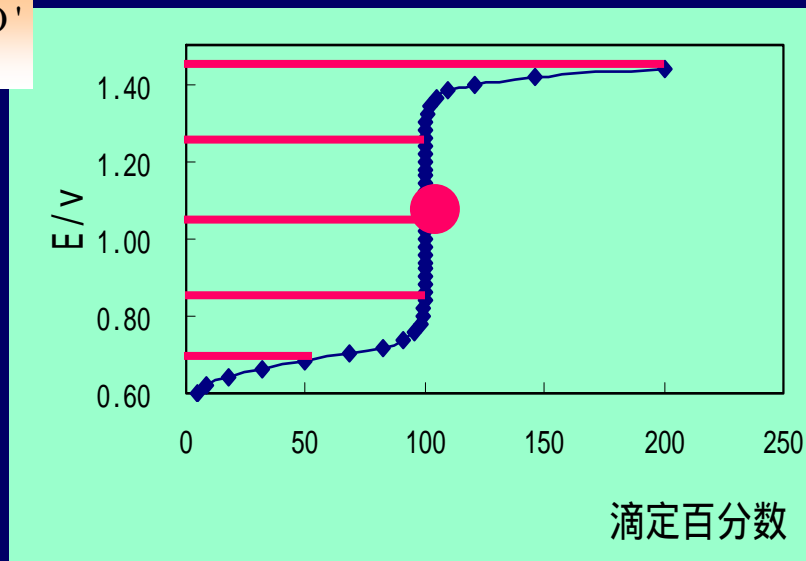
T% = 200%

$$E = 1.44 \text{ V} \quad E = E_1^{\ominus'}$$

T% = ±0.1%

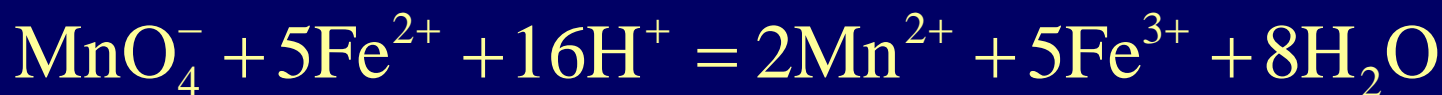
滴定突跃区间：

$$E_2^{\ominus'} + 3 \times \frac{0.059}{n_2} \rightarrow E_1^{\ominus'} - 3 \times \frac{0.059}{n_1}$$



滴定曲线特点总结-2

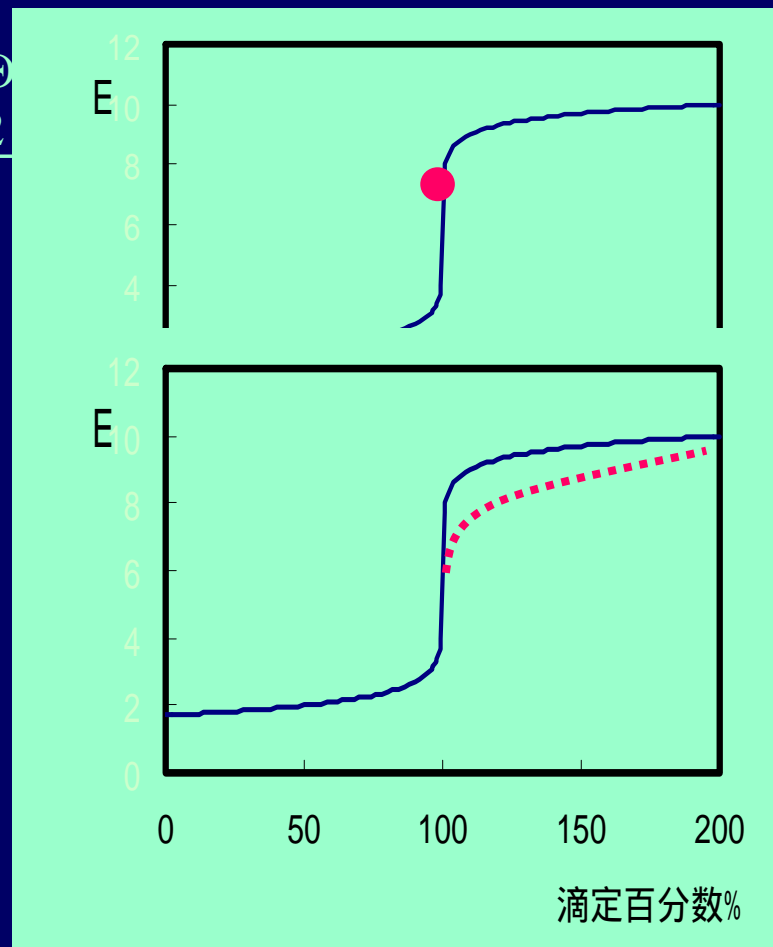
$n_1 \neq n_2$ 时，化学计量点偏向 n 值大的一边，如： MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} ，化学计量点偏向滴定剂一方。



$$E_{\text{sp}} = \frac{n_1 E_1^{\ominus'} + n_2 E_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2} = \frac{5E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'}}{6}$$

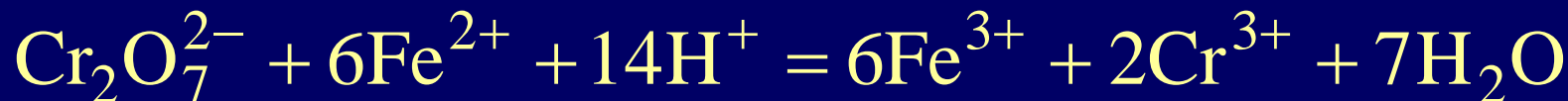
如果滴定中涉及不可逆电对，计算出的滴定曲线与实际测出的滴定曲线相差较大，其主要差在不可逆电对控制的一段。

如： MnO_4^- 滴定 Fe^{2+} ：



滴定曲线特点总结-3

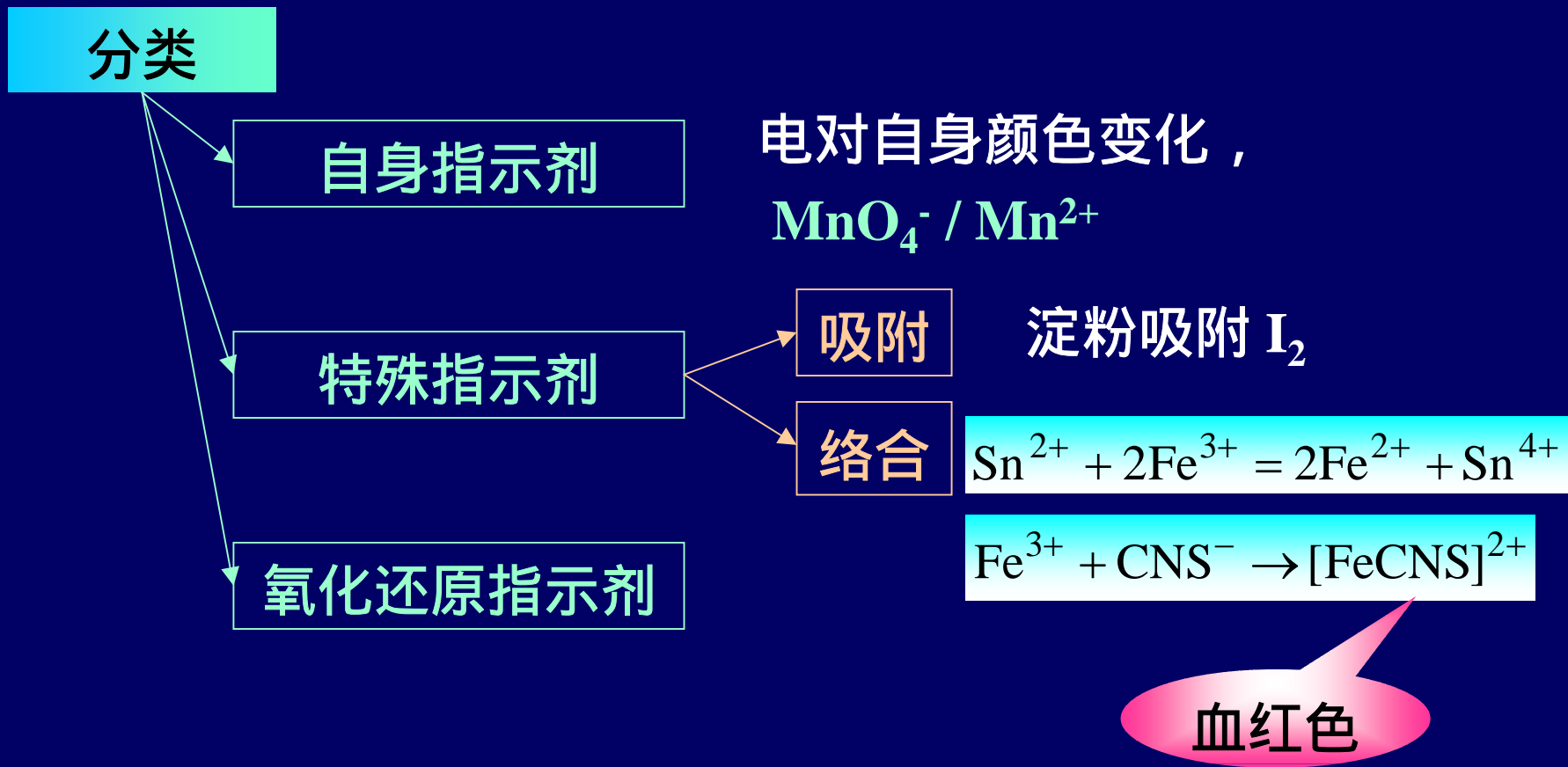
如果滴定中涉及不对称电对，化学计量点的电位计算，还应加一浓度对数项。如：



$$E_{\text{sp}} = \frac{6E^{\ominus'}_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} + E^{\ominus'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}}{6+1} + \frac{0.059}{7} \lg \frac{1}{2C_{\text{Cr(III)}}}$$

因反应而异

5.3.2 氧化还原指示剂 Redox indicator



氧化还原指示剂

通用指示剂



$$\frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}} \geq 10$$

$$E_s \geq E_{\text{In(O)/In(R)}}^{\ominus'} + \frac{0.059}{n}$$

显 In(O) 色

$$\frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}} \leq 0.1$$

$$E_s \leq E_{\text{In(O)/In(R)}}^{\ominus'} - \frac{0.059}{n}$$

显 In(R) 色

$$\frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}} = 1$$

$$E_s = E_{\text{In(O)/In(R)}}^{\ominus'}$$

理论变色点

$$10 \geq \frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}} \geq 0.1$$

$$E_s = E_{\text{In(O)/In(R)}}^{\ominus'} \pm \frac{0.059}{n}$$

理论变色范围

指示剂选择的原则：条件电位落在滴定突跃范围之内。

氧化还原指示剂

例如：用Ce(IV)滴定Fe(II), 加In (R)

$$E_s = E^{\ominus'}_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{C_{\text{Ce(III)}}}$$

$$= E^{\ominus'}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 0.0591 \lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}}$$

$$= E^{\ominus'}_{\text{In(O)/In(R)}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}$$

滴加 Ce (IV), E_s 

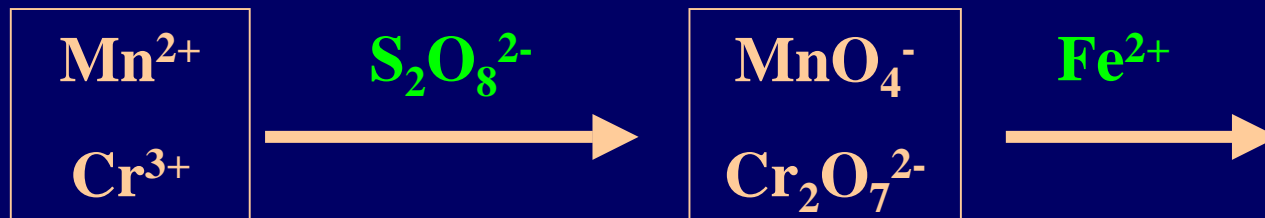
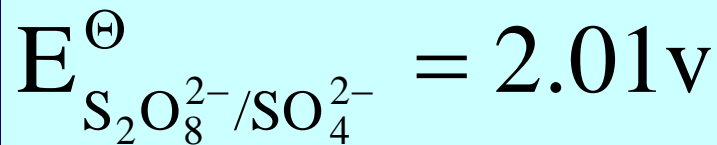
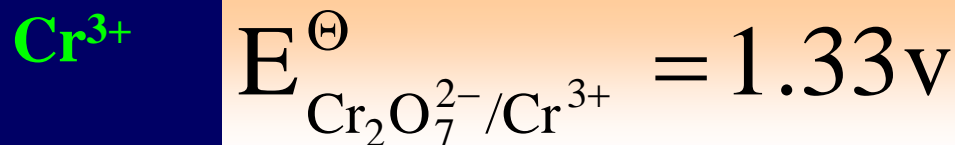
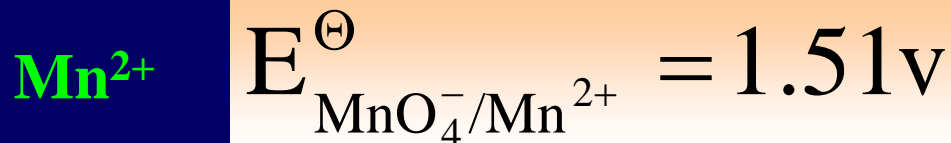
当 $E_s = E^{\ominus'}_{\text{In(O)/In(R)}}$ 时, 指示剂变色。

5.3.4 氧化还原反应的预处理

必要性

在进行氧化还原滴定之前，经常需要进行预处理，使待测物质处于一定的价态。

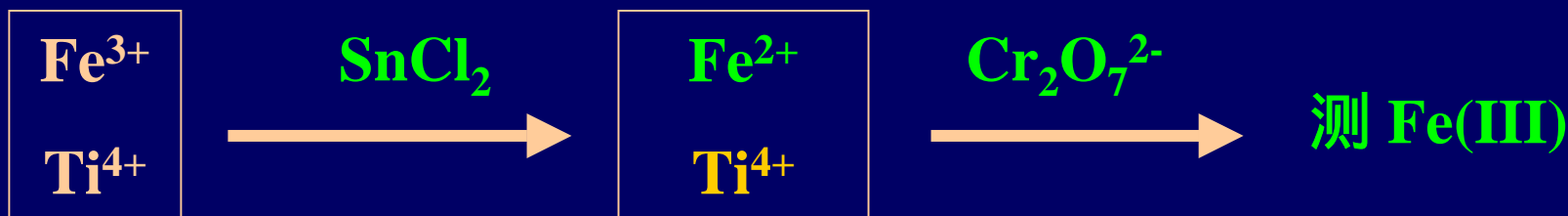
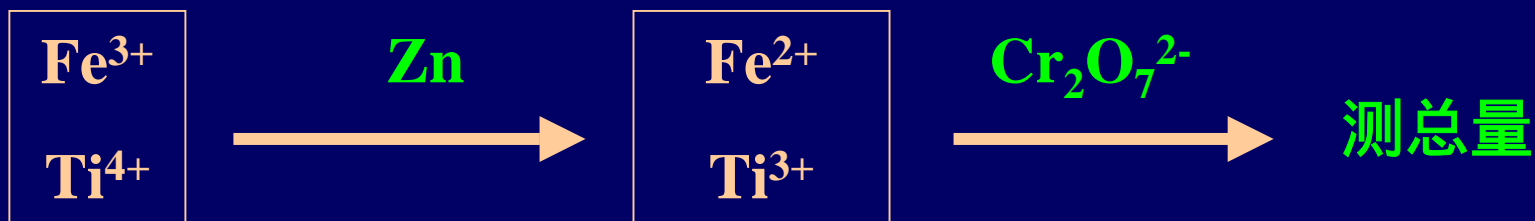
例如：试样中 Mn 和 Cr 的测定，



预氧化剂和还原剂的选择

1、定量反应，产物的组成确定；

2、选择性好；



3、过量的预氧化剂或还原剂易于去除。

去除的方法

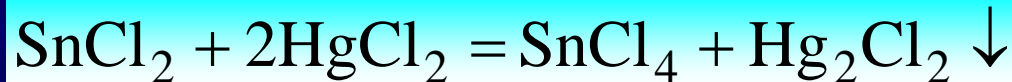
加热分解



沉淀过滤



化学反应



控制用量

如：甲基橙指示剂控制 SnCl_2 还原 Fe^{3+} 。

分析化学手册上列出了常用预氧化剂、预还原剂，以及它们的应用，反应条件，除去的方法。