

Analytical Chemistry

第五章

氧化还原滴定

(3)

5.4 氧化还原滴定的计算

5.4.1 直接滴定

5.4.2 返滴定

5.4.3 置换滴定

5.4.4 间接滴定

5.5 氧化还原滴定的方法

5.5.1 KMnO₄法 Permanganate titration

5.5.2 K₂Cr₂O₇法 Dichromate titration (自学)

5.5.3 碘量法 碘滴定法 Iodimetry (自学)
滴定碘法 Iodometry (自学)

5.5.4 KBrO₃法 Bromometry (自学)

5.5.5 铈量法 Cerimetry (自学)

自学要求：有关电对的反应式，适用介质及反应条件，指示剂，应用示例。

5.4 氧化还原滴定的计算

切入点 根据价态的变化或电子的得失，找出化学计量关系。



电子转移数 Z_A Z_B

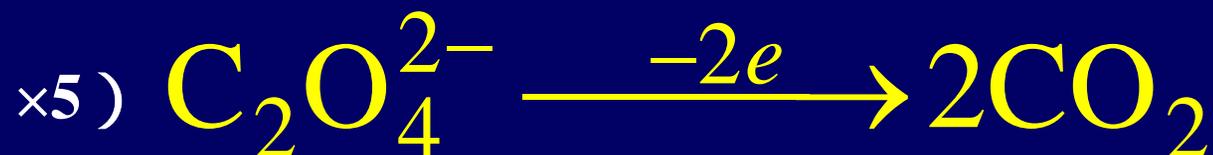
有：

$$\frac{a}{b} = \frac{Z_B}{Z_A}$$

反应的物质的量的比与电子转移数有必然的联系。

直接滴定

例1 在酸性介质中用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 。



结论 1：只涉及氧化还原反应，可根据电子转移数找出化学计量关系。

直接滴定-2

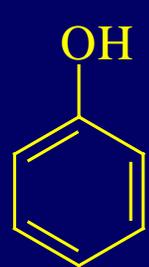
例2：钢中硫的测定



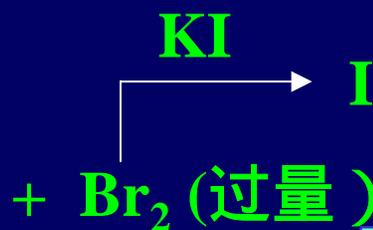
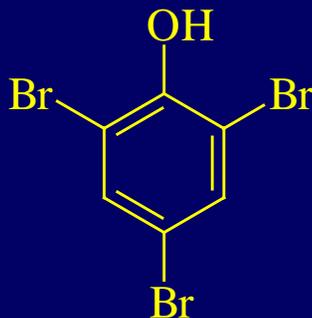
$$n_{\text{S}} = n_{\text{I}_2}$$

返滴定

例：溴化钾法测定苯酚



标液

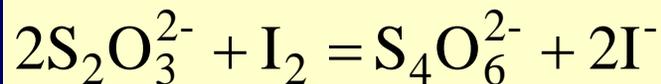
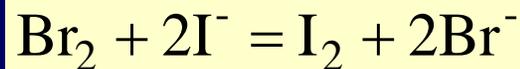


反应



$$n_{\text{苯酚}} = n_{\text{KBrO}_3(\text{反应})} = n_{\text{KBrO}_3(\text{总})} - \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

结论 2：若涉及非氧化反应，应根据反应式确定化学计量关系。



$$n_{\text{苯酚}} = n_{\text{KBrO}_3}$$

$$n_{\text{KBrO}_3} = \frac{1}{6} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

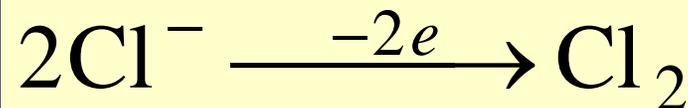
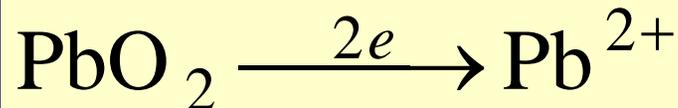
解题思路

解题思路

- 1) 苯酚与溴发生取代反应，溴由溴酸钾产生，因此须找出苯酚与溴酸钾之间的物质的量的关系。
- 2) 过量的溴通过生成碘由硫代硫酸钠滴定，因此应找出溴酸钾与硫代硫酸钠之间物质的量的关系。

返滴定

例：用碘量法测定 Pb_3O_4

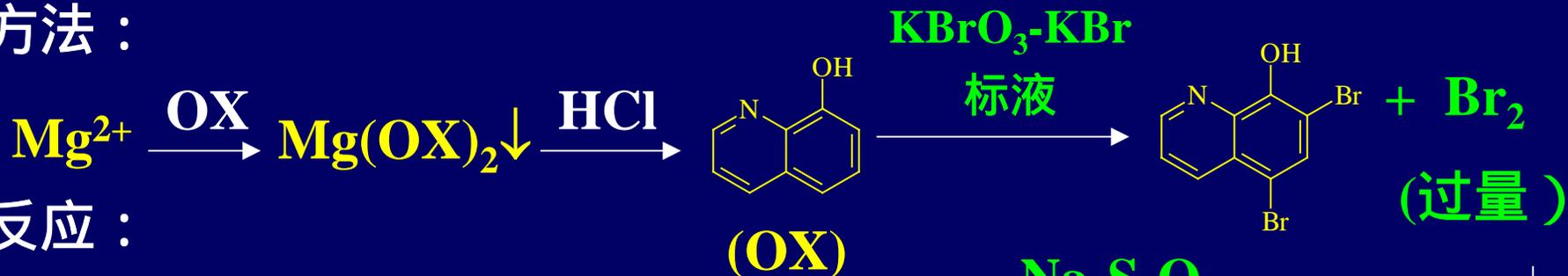


$$n_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

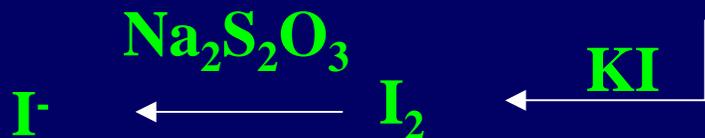
间接滴定

例： Mg^{2+} 与8-羟基喹啉(OX)生成 $Mg(OX)_2 \downarrow$ ，将沉淀过滤溶于HCl中，加入标准 $KBrO_3 + KBr$ 溶液，使产生的 Br_2 与8-羟基喹啉发生取代反应，剩余的 Br_2 借加入KI，再用 $Na_2S_2O_3$ 滴定。

方法：



反应：



$$1 Mg^{2+} \triangleq 2 OX \triangleq 2 \times \frac{2}{3} KBrO_3$$

$$1 KBrO_3 \triangleq 6 Na_2S_2O_3$$

$$n_{Mg^{2+}} = \frac{3}{4} n_{KBrO_3}$$

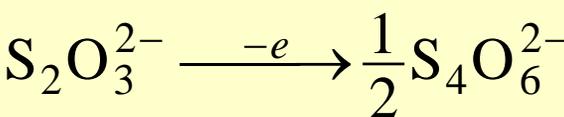
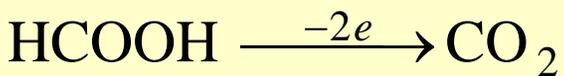
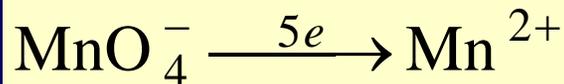
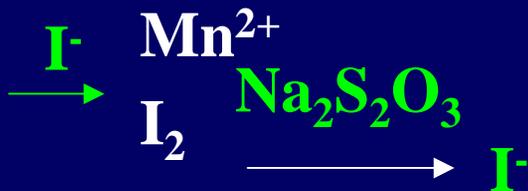
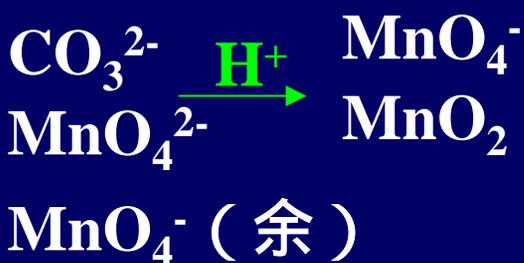
$$n_{KBrO_3} = \frac{1}{6} n_{Na_2S_2O_3}$$

$$n_{Mg^{2+}} = \frac{3}{4} n_{KBrO_3(\text{反应})} = \frac{3}{4} \left(n_{KBrO_3(\text{总})} - \frac{1}{6} n_{Na_2S_2O_3} \right)$$

有机物的滴定

例： KMnO_4 法测定 HCOOH

方法：



$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2n_{\text{HCOOH}}$$

特点：

反应只涉及氧化还原反应，从电子得失总数相等入手，即还原剂， HCOOH 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，失电子的总数应等于氧化剂， KMnO_4 ，得电子的总数。

解题思路
其他思路

若无 HCOOH 存在：

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(\text{理论}) = 5n_{\text{KMnO}_4}$$

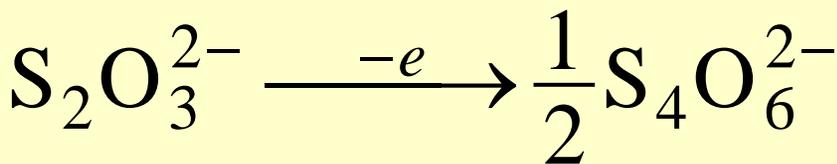
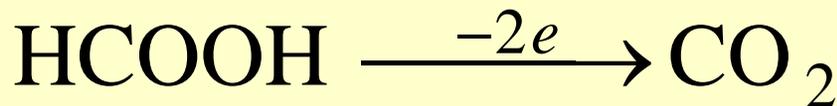
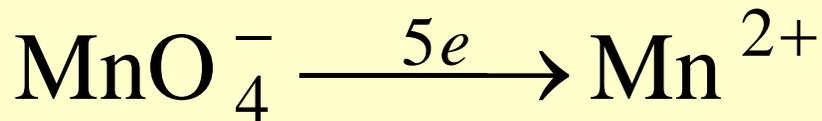
实际消耗：

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = (CV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

实际与理论的差值应为 HCOOH 作为还原剂化学计量相当的量。

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} [5n_{\text{KMnO}_4} - (CV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}]$$

其他思路



$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{HCOOH}}$$

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} (\text{反应})$$

$$= \frac{5}{2} \left[n_{\text{KMnO}_4} - \frac{1}{5} (CV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \right]$$

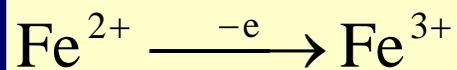
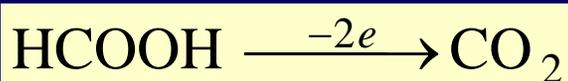
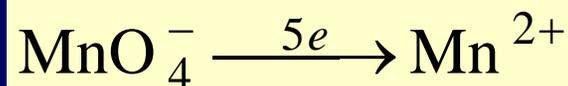
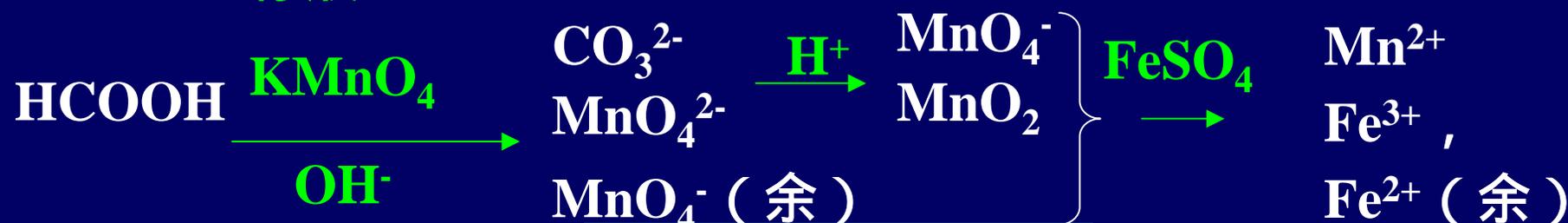
解题思路

1) 高锰酸钾总的物质的量是加入，为已知条件。剩余的高锰酸钾的物质的量是由硫代硫酸钠滴定的。因此要找出高锰酸钾与硫代硫酸钠的物质的量的关系。

2) 甲酸作为还原剂，消耗了一部分高锰酸钾，因此应找出甲酸作为还原剂相当于硫代硫酸钠的物质的量的化学计量关系

例：KMnO₄法测定HCOOH另一种方法

标液1



$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} n_{\text{FeSO}_4}$$

$$n_{\text{FeSO}_4} = 2n_{\text{HCOOH}}$$

标液2 KMnO₄

Mn²⁺, Fe³⁺

若无HCOOH存在：

$$n_{\text{FeSO}_4(\text{理论})} - 5n_{\text{KMnO}_4(2)} = 5n_{\text{KMnO}_4(1)}$$

实际消耗：

$$n_{\text{FeSO}_4(\text{理论})} - 5n_{\text{KMnO}_4(2)} < 5n_{\text{KMnO}_4(1)}$$

实际与理论的差值应为HCOOH作为还原剂化学计量相当的量。

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{FeSO}_4} = \frac{1}{2} \left[5n_{\text{KMnO}_4(1)} - (n_{\text{FeSO}_4(\text{理论})} - 5n_{\text{KMnO}_4(2)}) \right]$$

5.5.1 KMnO₄法

概述

KMnO₄ , 强氧化剂

氧化能力
还原产物

与pH有关

酸性介质



在H₂P₂O₇²⁻或F⁻存在时



$$E^\ominus = 1.7\text{V}$$

在中性或弱碱性



在碱性介质



KMnO_4 法的特点

氧化能力强，应用广泛

KMnO_4 可作为自身指示剂

不稳定

不宜在HCl介质中进行滴定

KMnO₄的配制与标定

配制

纯度99.0%~99.5%，含有MnO₂及少量的杂质。

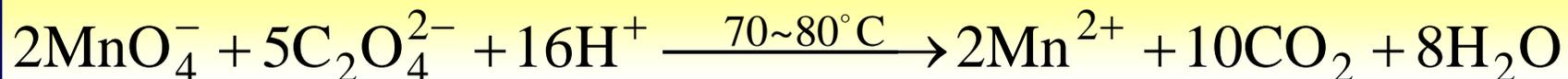
加热微沸~1小时

过滤MnO(OH)₂

棕色瓶中，用时标定

标定

常用Na₂C₂O₄作基准物质



滴定条件

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

温度

催化反应

酸度

速度

诱导反应

终点

0.5~1 mol/L H₂SO₄
终点时，0.2~0.5 mol/L

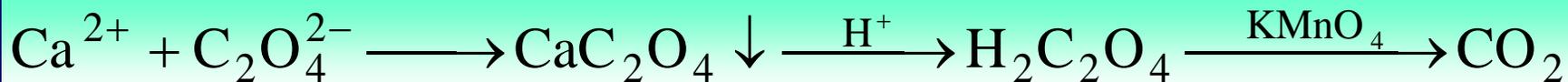
KMnO₄法的滴定方式与应用

直接滴定

还原性物质：Fe²⁺、H₂O₂、As(III)、NO₂⁻，
C₂O₄²⁻、碱金属及碱土金属的过氧化物

间接滴定

例如Ca的测定



$$n_{\text{Ca}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

返滴定

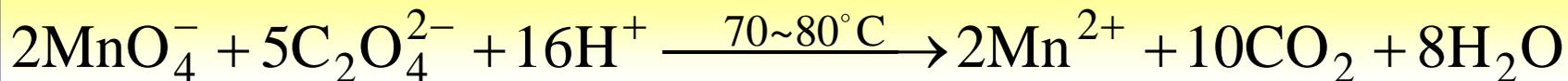
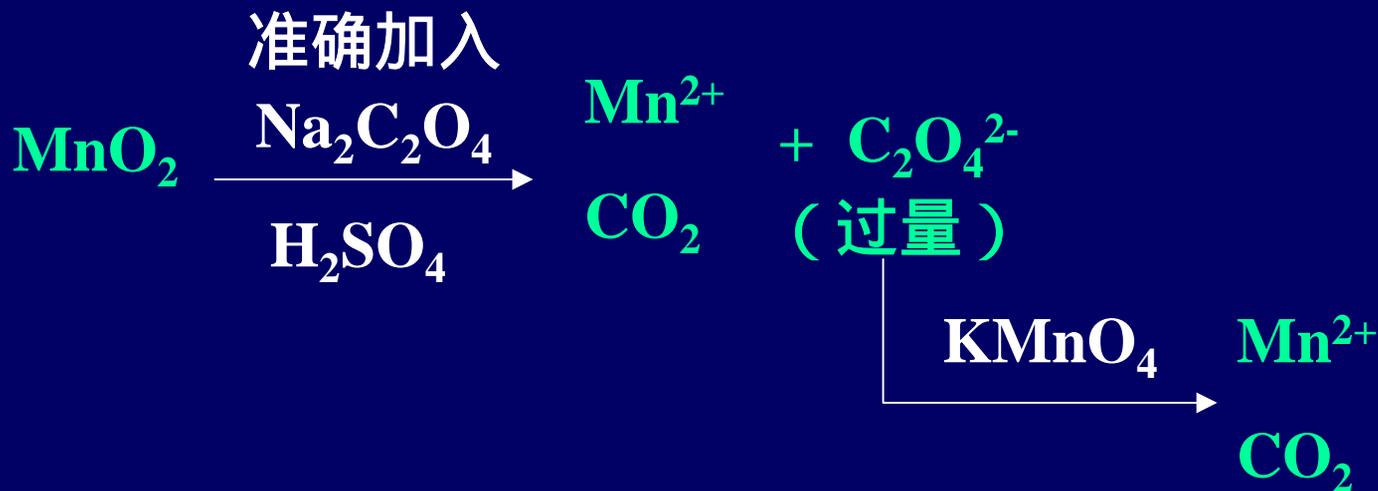
MnO₂、PbO₂等氧化物的测定

有机物的测定（在碱性介质中）：

甘露醇、酒石酸、柠檬酸、苯酚、甲醛、等等

返滴定示例

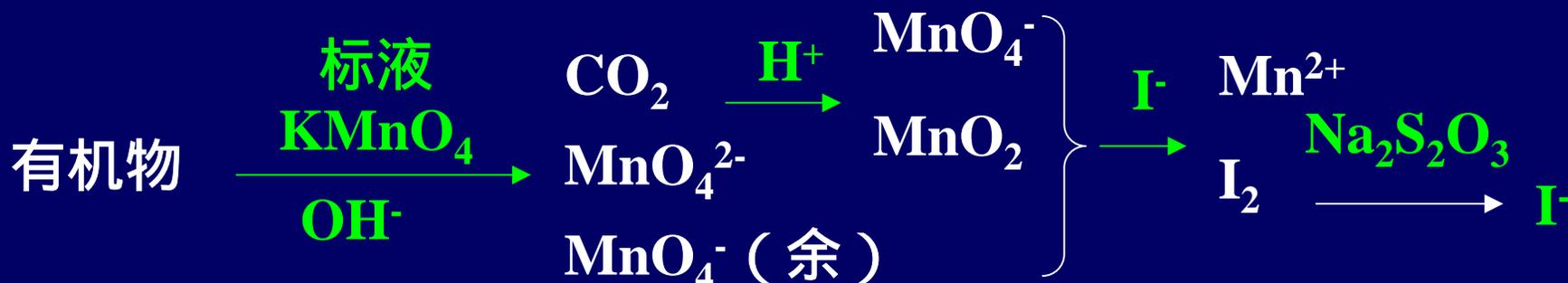
氧化物的测定



$$n_{\text{MnO}_2} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{反应})} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{总})} - \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4}$$

返滴定示例

有机物的测定



$$n_{\text{有机分子}} = \frac{a}{b} [5n_{\text{KMnO}_4} - (CV)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}]$$

化学需氧量 (COD) 的测定 COD : Chemical Oxygen Demand

COD是表示水体受还原性物质（主要是有机物）污染程度的综合性指标。它是指水体易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂所相当的氧量，以 mg / L 表示。



$$n_{\text{O}_2} = \frac{5}{4} n_{\text{KMnO}_4(\text{反应})}$$



$$= \frac{5}{4} \left(n_{\text{KMnO}_4(\text{总})} - \frac{2}{5} n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right)$$

$$W_{\text{O}_2}(\text{mg/L}) = \frac{\frac{5}{4} \{ [C(V_1 + V_2)]_{\text{KMnO}_4} - \frac{2}{5} (CV)_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \} M_{\text{O}_2} \times 1000}{V_s}$$

课堂讨论题目

(课程论文的题目)

- 非水滴定及应用
- 浓度对数图简介
- 滴定分析的共性与特性分析
- COD测定及应用
- 沉淀滴定及应用
- 氧化还原滴定及应用