作 业

第4章：19，20(要有计算过程)

第5章：13-17

预 习

第5章 至篇426

第5章 氧化还原滴定法

5.1 氧化还原反应的条件电位及其影响因素

5.2 氧化还原反应的速率

5.3 氧化还原滴定基本原理

5.4 常用的氧化还原滴定方法

5.1 氧化还原反应的条件电位及其影响因素

5.1.1 条件电位

氧化还原反应—电子的转移

$$\mathbf{Ox} + n\mathbf{e} = \mathbf{Red}$$

❖接受电子倾向越大的物质是强的氧化剂;

❖给出电子倾向越大的物质是强的还原剂;

❖接受（给出）电子倾向的大小—电极电位.

Nernst 方程式

$$\varphi(\mathrm{Ox/Red}) = \varphi^{\ominus}(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\ominus}$（标准电位）. 与温度 t 有关.

25℃时:

$$\varphi(\mathrm{Ox/Red}) = \varphi^{\ominus}(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{0.059}{n}\lg\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\ominus}$ 标志氧化（还原）剂的强弱

—$\varphi^{\ominus}$ 越大，氧化态是越强的氧化剂

—$\varphi^{\ominus}$ 越小，还原态是越强的还原剂

$a(\mathrm{Ox})=[\mathrm{Ox}]\cdot\gamma(\mathrm{Ox})$, $a(\mathrm{Red})=[\mathrm{Red}]\cdot\gamma(\mathrm{Red})$

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\ominus}$（标准电位）

$a(\mathrm{Ox})=a(\mathrm{Red})=1$时， $\varphi=\varphi^{\ominus}$

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{\gamma(\mathrm{Ox})}{\gamma(\mathrm{Red})}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

φ^{c}（浓度电位）

一般可知氧化剂和还原剂的分析浓度c

若有副反应发生：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma(\mathrm{Ox})}{\gamma(\mathrm{Red})} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

$\varphi^{\ominus}$（标准电位）

φ^{c}（浓度电位）

$$\varphi = \varphi^{C} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\mathrm{Red}}}{\alpha_{\mathrm{Ox}}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\mathrm{Ox})}{c(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\ominus\prime}$（条件电位）

有副反应发生时电对的电位为

$$\varphi = \varphi^{\ominus\prime} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{c(\mathrm{Ox})}{c(\mathrm{Red})}$$

$\varphi^{\ominus\prime}$ 称条件电位,

表示c(Ox)=c(Red)时电对的电位，与温度 t 有关，也与介质条件(I, α)有关 .

部分数值可查表.

5.1.2 条件电位的影响因素

1. 离子强度

$$\varphi^{\ominus}(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0.355\ V$$

I	0.00064	0.00128	0.112	1.6
$\varphi^{\ominus\prime}$	0.3619	0.3814	0.4094	0.4584

实际计算中，忽略离子强度的影响 $(\varphi^{c} \approx \varphi^{\ominus})$

即： $$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}$$

2. 沉淀的生成

Ox↓， $\varphi^{\ominus\prime}$ ↘

Red↓， $\varphi^{\ominus\prime}$ ↗

例：$\varphi^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) = 0.80\ V$,

1 mol·L^{-1} HCl中, AgCl↓， $\varphi^{\ominus\prime} = 0.23\ V$

Ag为强还原剂 (银还原器)

例 5.1

计算25℃, KI 浓度为1 mol·L^{-1}时，Cu^{2+}/Cu^{+}电对的条件电位.（忽略离子强度的影响）

解： 已知

$$\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.17\,V,\ \ \varphi^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.54\,V$$

$S_2O_3^{2-}$

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu^{+}) + 0.059\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}$$

$$= \varphi^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu^{+}) + 0.059\lg\frac{[Cu^{2+}][I^{-}]}{K_{sp}(CuI)}$$

$$= \underbrace{\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu^{+}) + 0.059\lg\frac{[I^{-}]}{K_{sp}(CuI)}}_{\varphi^{\ominus\prime}(Cu^{2+}/Cu^{+})} + 0.059\lg[Cu^{2+}]$$

$[Cu^{2+}] \parallel \alpha_{Cu^{2+}}=1$ ... $c(Cu^{2+})$

$$K_{sp}(CuI) = 2.0\times10^{-12}(*I = 0.1),\ \ [I^{-}] = 1.0\,mol\cdot L^{-1}$$

$$\varphi^{\ominus\prime} = 0.17 + 0.69 = 0.86\,V > \varphi^{\ominus}(I_2/I^{-})$$

3. 络合物的形成

Fe^{3+}/Fe^{2+}的条件电位　　$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\ V$

介质(1 mol·L^{-1})	$HClO_4$	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	HF
$\varphi^{\ominus\prime}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ /V	0.75	0.70	0.68	0.44	0.32

——→ 与Fe^{3+}的络合作用增强

氧化态形成的络合物更稳定，结果是电位降低.

特例： 邻二氮菲(phen)

$\lg\beta(Fe(phen)_3^{3+}) = 14.1$，　$\lg\beta(Fe(phen)_3^{2+}) = 21.3$

$\varphi^{\ominus\prime}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1.06\ V$ (1 mol·L^{-1} H_2SO_4)

例5.2：碘量法测Cu^{2+}, 样品中含Fe^{3+}.

计算pH = 3.0, [F′]= 0.1 mol·L^{-1}时的

$\varphi^{\ominus\prime}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$，能否消除$Fe^{3+}$的干扰?

已知：

$$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\,V,\quad \varphi^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.54\,V$$

FeF_3的 $\lg\beta_1 \sim \lg\beta_3$ 为 5.2、9.2、11.9

$\lg K^H(HF) = 3.1$ *($I = 0.1$)

解:
$$\alpha_{F(H)} = 1 + [H^+]K^H(HF) = 10^{0.4}$$

$$[F^-] = [F']/\alpha_{F(H)} = 10^{-1.4}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(F)} = 1 + [F^-]\beta_1 + [F^-]^2\beta_2 + [F^-]^3\beta_3 = 10^{7.7}$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(F)} = 1$$

$$\varphi^{\ominus\prime}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.059 \lg \frac{\alpha_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe^{3+}}}$$

$$= 0.77 - 0.059 \times 7.7 = 0.32V < 0.54V = \varphi^{\ominus}(I_2/I^-)$$

Fe^{3+}不再氧化I^-，Fe^{3+} 的干扰被消除.

4. 溶液酸度

（1）$[H^+]$或$[OH^-]$参加电极反应, 包括在Nernst方程中, 直接影响电位值.

例 $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$

$$\varphi = \varphi^\ominus(\mathrm{As(V)/As(III)}) + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[H^+]^2[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]}$$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

φ 与$[H^+]^{14}$有关.

（2）影响Ox 或Red 的存在形式

例 $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$ $\varphi^{\ominus} = 0.36\ V$

$\downarrow H^+$

$HFe(CN)_6^{3-}$

⋮

$H_4Fe(CN)_6$ 的 $K_{a_3} = 10^{-2.2}$, $K_{a_4} = 10^{-4.2}$

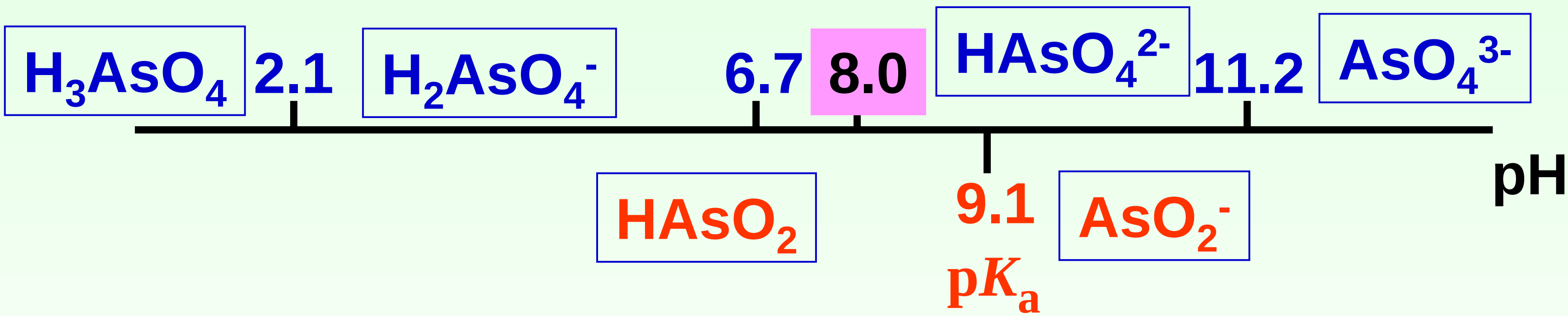
pH< 4时, $Fe(CN)_6^{4-}$ 的质子化使 $\varphi^{\ominus\prime}$ 增大.

↑

还原型

例5.3

计算pH=8.0时，$\varphi^{\ominus\prime}(\mathrm{As(V)/As(III)}) = ?$



电极反应：

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$$

$$\varphi^{\ominus} = 0.56\ \mathrm{V}$$

解: 方法一

$$\varphi = \varphi^{\ominus}(\mathrm{As(V)/As(III)}) + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[\mathrm{H^+}]^2[\mathrm{H_3AsO_4}]}{[\mathrm{HAsO_2}]}$$

$$= \underbrace{\varphi^{\ominus}(\mathrm{As(V)/As(III)}) + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[\mathrm{H^+}]^2 X(\mathrm{H_3AsO_4})}{X(\mathrm{HAsO_2})}}_{\varphi^{\ominus\prime}(\mathrm{As(V)/As(III)})} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{c(\mathrm{As(V)})}{c(\mathrm{As(III)})}$$

pH = 8.0 时, $x(\mathrm{HAsO_2}) \approx 1.0$, $x(\mathrm{H_3AsO_4}) = 10^{-7.2}$

$$\varphi^{\ominus\prime}(\mathrm{As(V)/As(III)}) = 0.56 + \frac{0.059}{2}\lg\frac{10^{-8.0\times2}\times10^{-7.2}}{1.0}$$

$$= -0.12\,\mathrm{V}$$

方法二:

pH=8.0 时, $HAsO_4^{2-}$、$HAsO_2$为主要形态.

$$[H_3AsO_4] = \frac{[HAsO_4^{2-}][H^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$\varphi = \underbrace{\varphi^{\ominus}(As(V)/As(III)) + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[H^+]^4}{K_{a_1}K_{a_2}}}_{\varphi^{\ominus\prime}(As(V)/As(III))} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[HAsO_4^{2-}]}{[HAsO_2]}$$

$[HAsO_4^{2-}] \rightarrow c(As(V))$

$[HAsO_2] \rightarrow c(As(III))$

$$\varphi^{\ominus\prime}(As(V)/As(III)) = 0.56 + \frac{0.059}{2}(2.1+6.7) - 0.059\times 2pH$$

$$= 0.82 - 0.118pH$$ (6.7 < pH < 9.1适用)

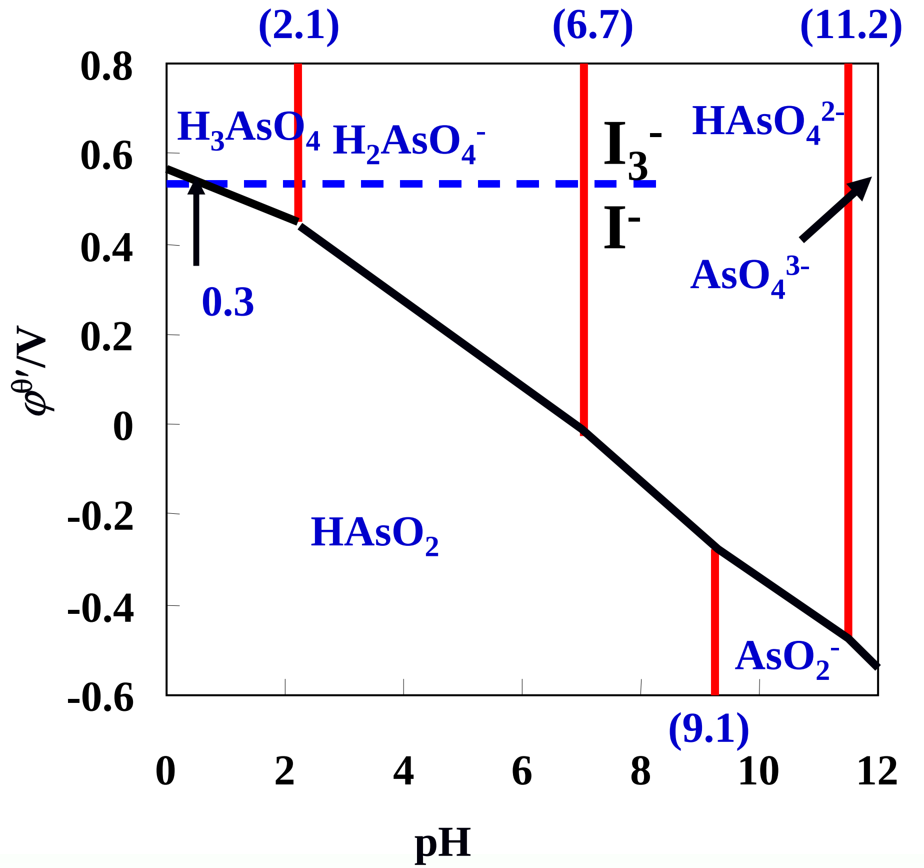
pH = 8.0 时， $\varphi^{\ominus\prime} = -0.12\ V$

同样可以推导出不同**pH** 范围时

As(V)/As(III)电对的条件电位 $\varphi^{\ominus\prime}$

pH<2.1	$\varphi^{\ominus\prime}$**= 0.56-0.06pH**
2.1<pH<6.7	$\varphi^{\ominus\prime}$**= 0.62-0.09pH**
6.7<pH<9.1	$\varphi^{\ominus\prime}$**= 0.82-0.12pH**
9.1<pH<11.2	$\varphi^{\ominus\prime}$**= 0.55-0.09pH**
11.2<pH	$\varphi^{\ominus\prime}$**= 0.89-0.12pH**

$\varphi^{\ominus\prime}$(As(V)/As(III))与pH的关系



酸度影响反应方向

pH 8～9时,

I_3^-可定量氧化As(III)

4 mol·L^{-1} HCl介质中,

As(V)可定量氧化$I^- \rightarrow I_3^-$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \underset{pH=8}{\overset{[H^+]=4\ mol\cdot L^{-1}}{\rightleftharpoons}} HAsO_2 + I_3^- + 2H_2O$$