

Chapter 5

Redox titration (Oxidimetry)

Lecture 1

Lectrued by Shouguo Wu

第五章 氧化还原滴定法

Redox titration

一、氧化还原反应平衡 Redox equilibrium

二、氧化还原反应进行的程度 Reaction completeness

三、氧化还原反应的速率与影响因素

Rate of reaction and influencing factors

四、氧化还原滴定指示剂 Redox indicators

五、氧化还原滴定原理 Oxidimetric principle

六、氧化还原滴定前的预处理 Pretreatment

七、常用的氧化还原滴定法 Common used titration

A brief introduction

1、氧化还原滴定：

以氧化还原反应为基础的滴定分析方法

2、实质：电子转移

3、特点： 1) 机理复杂、多步反应

2) 有的程度虽高但速度缓慢

3) 有的伴有副反应而无明确计量关系

4、分类： 碘量法、高锰酸钾法、重铬酸钾法、

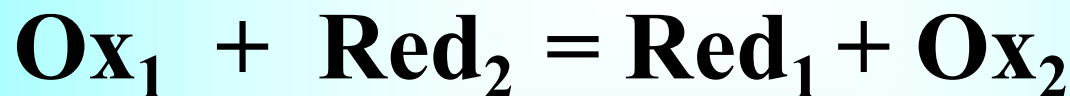
亚硝酸钠法、溴量法、铈量法

5、应用： 广泛，直接或间接测定无机物、有机物

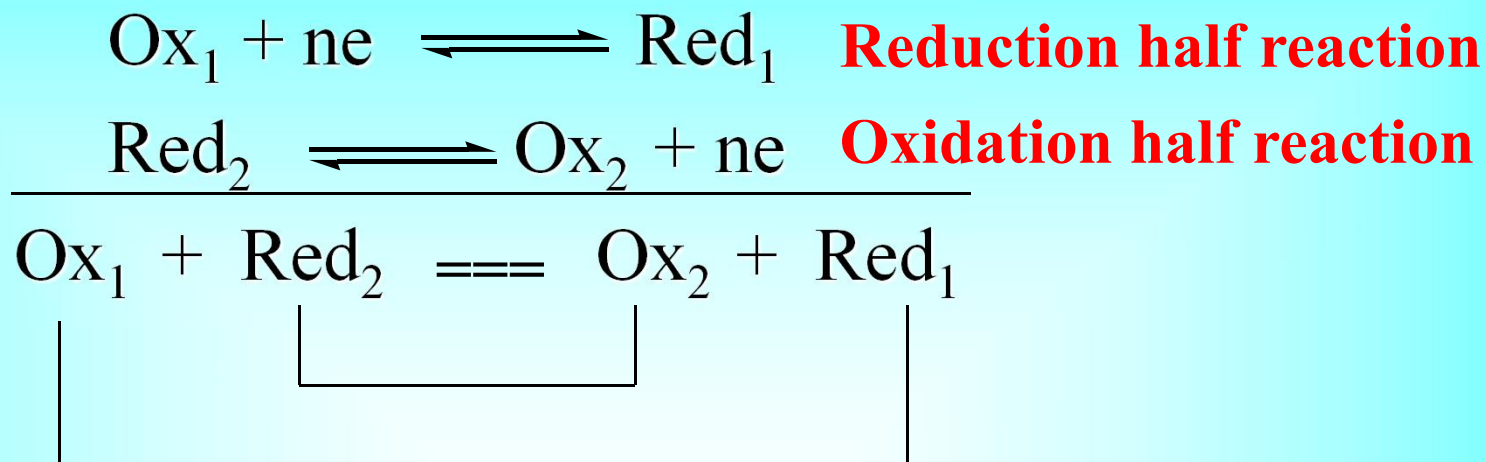
一、氧化还原反应平衡

Redox equilibrium

氧化还原反应—电子的转移



由电对电位 $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ 的高低判断反应方向



Reduction electrode potential (Nernst equation) $E_{\text{Ox/Red}} = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

- 电对的电极电位衡量氧化或还原能力的强弱
- 电对的电极电位越高，其氧化态的氧化能力越强（还原态的还原能力越弱）——氧化剂
- 电对的电极电位越低，其还原态的还原能力越强（氧化态的氧化能力越弱）——还原剂

(一) 电极电位的Nernst表示式

Nernst representative expressions of electrode potential

1. 活度表示式 Activity expression

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (25^\circ\text{C})$$

2. 浓度表示式 Concentration expression

$$\because a_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Ox}} [\text{Ox}] , a_{\text{Red}} = \gamma_{\text{Red}} [\text{Red}]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} [\text{Ox}]}{\gamma_{\text{Red}} [\text{Red}]} \\ &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned}$$

3. 分析浓度表示式 Formal expression

$$\because [\text{Ox}] = \frac{c_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Ox}}}, [\text{Red}] = \frac{c_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Red}} c_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Ox}} c_{\text{Red}}} \\ &= E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Ox}}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \end{aligned}$$

(二) 标准电极电位 Standard electrode potential

$E^\theta \rightarrow$ 标准电极电位 $n \rightarrow$ 半反应中的电子转移数

当 $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1 \text{ mol/L}$ 时 $\Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} = E^\theta$ (附表15)

影响因素：常数，仅与电对本身性质和温度有关

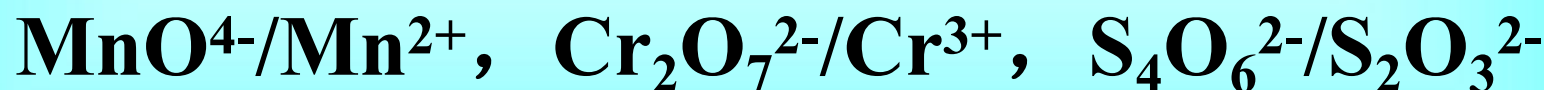
可逆电对：Reversible redox couple

在反应的任一瞬间，能建立起平衡，符合能斯特公式。



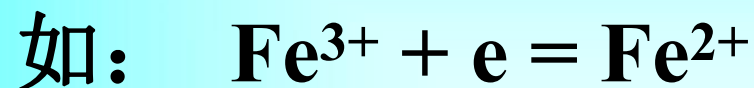
不可逆电对：Irreversible redox couple

不能在反应的任一瞬间建立起平衡，实际电位与理论电位相差较大。以能斯特公式计算所得的结果，仅作参考。



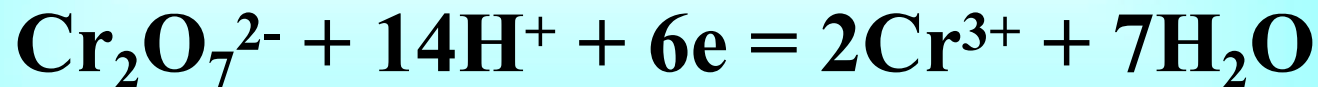
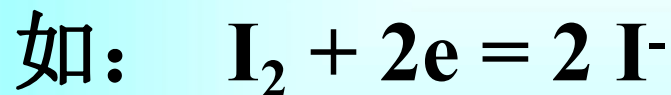
对称电对：Symmetric redox couple

氧化态与还原态的系数相同。



不对称电对：Asymmetric redox couple

氧化态与还原态系数不同。



(三) 条件电极电位及影响因素

Conditional electrode potential and the influencing factors

1. 条件电极电位：conditional electrode potential

一定条件下，氧化态和还原态的浓度相等，且 $c_{\text{Ox}}=c_{\text{Red}}=1\text{mol/L}$ 时的实际电极电位

$$\text{令 } E^{\theta'} = E^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Ox}}} \quad \text{条件电极电位}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} = E^{\theta'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

表示 $c_{\text{Ox}}=c_{\text{Red}}=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时电对的电位，与介质条件 (I, α) 有关，也与温度 t 有关。

附表16

2 影响因素 influencing factors

(1) 离子强度的影响 ionic strength

$$a_{\text{Ox}} = [\text{Ox}] \cdot \gamma_{\text{Ox}}, \quad a_{\text{Red}} = [\text{Red}] \cdot \gamma_{\text{Red}}$$

$$E^0_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}} = 0.355\text{V}$$

I	0.00064	0.00128	0.112	1.6
$E^{0'}$	0.3619	0.3814	0.4094	0.4584

实际计算中，忽略离子强度的影响

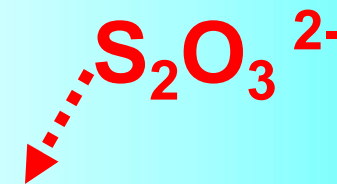
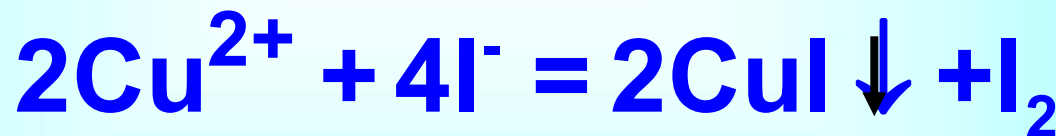
$$\text{即: } E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

(2) 生成沉淀的影响 forming precipitation

Ox ↓, $E^{0'}$ ↘, 还原性 ↗; **Red** ↓ $E^{0'}$ ↗, 氧化性 ↘

例如, 碘量法测铜

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0.17\text{V}, E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.54\text{V}$$



$$[\text{I}^-] = 1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 时}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{0'} = 0.86\text{V} > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$$

(3) 生成配合物的影响 **forming coordination compound**

Fe³⁺/Fe²⁺的条件电位

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ V}$$

介质(1 mol/L)	HClO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HF
$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}$	0.75	0.70	0.68	0.44	0.32

—————→ 与Fe³⁺的配位作用增强

氧化态形成的配合物更稳定，结果是电位降低

特例：邻二氮菲 (ph), $\lg\beta(\text{Fe}(\text{ph})_3^{3+}) = 14.1$
 $\lg\beta(\text{Fe}(\text{ph})_3^{2+}) = 21.3$

$$E_{\text{Fe}(\text{ph})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{ph})_3^{2+}}^{0'} = 1.06 \text{ V (1 mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4)$$

例 碘量法测 Cu^{2+} 时，样品中含 Fe^{3+} 。

已知：

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{V}, E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.54\text{V}$$

$\text{pH}=3.0$, $[\text{F}'] = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} = 0.32\text{V}$$

Fe^{3+} 不再氧化 I^- ， Fe^{3+} 的干扰被消除。

(4) 溶液酸度的影响 acidity

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



$$E = E_{As(V)/As(III)}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H^+]^2 [H_3AsO_4]}{[HAsO_2]}$$

2) 影响Ox或Red的存在形式

$E^{0'}$ As(V)/As(III) 与pH的关系

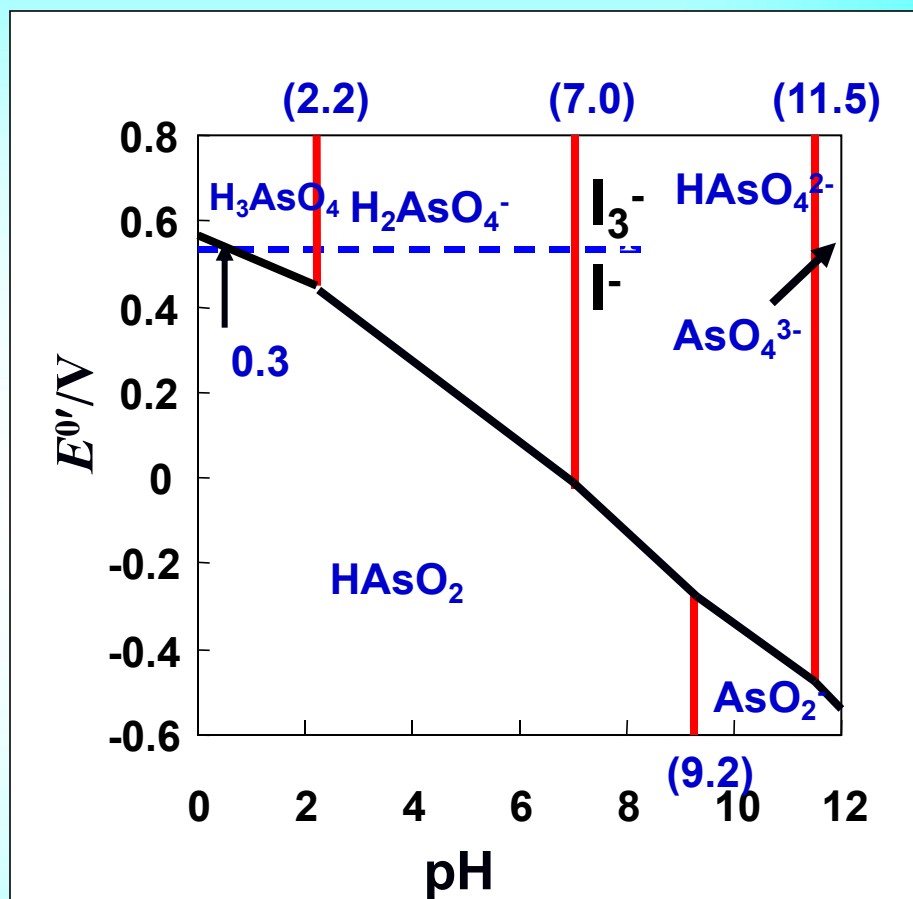
酸度影响反应方向

pH 8-9时,

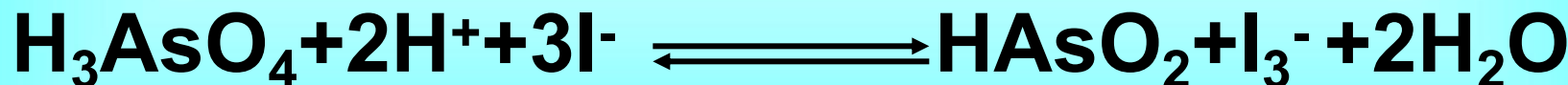
I_3^- 可定量氧化As(III)

4 mol/L HCl介质中,

As(V)可定量氧化 $I^- \rightarrow I_3^-$



$[H^+] = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

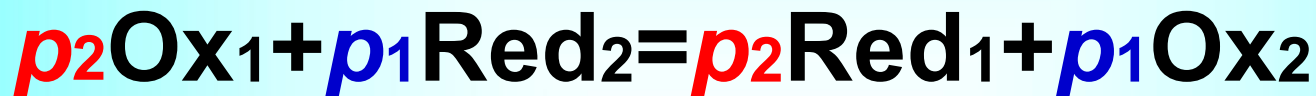


pH=8

二、氧化还原反应进行的程度

Completeness of a redox reaction

1 氧化还原反应平衡常数 equilibrium constant



$$K = \left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right)^{p_2} \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^{p_1}$$

条件平衡常数 K' conditional equilibrium constant

$$K' = \left(\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \right)^{p_2} \left(\frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \right)^{p_1}$$

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot p}{0.059} = \lg \left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right)^{p_2} \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^{p_1} = \lg K$$

$$\frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot p}{0.059} = \lg \left(\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \right)^{p_2} \left(\frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \right)^{p_1} = \lg K'$$

p 为电子转移数 n_1 、 n_2 的最小公倍数，

当 $n_1 = n_2$ 时： $p = n_1 = n_2$ ，反应式中 $p_1 = p_2 = 1$

$\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}}$ or $\frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}$ 表示反应进行的程度

对于滴定反应，欲使反应的程度 $\geq 99.9\%$ ，
两电对的条件电位应相差多少？

$$\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} = \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \geq 999 \approx 10^3$$

(1) $n_1 = n_2 = 1$ ($p_1 = p_2$)

$$K' = \frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \cdot \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \geq 10^6$$

$$\Delta E^{0'} = E_1^{0'} - E_2^{0'} = \frac{0.059}{1} \lg K' = 0.35\text{V}$$

(2) $n_1=1, n_2=2$

$$K' = \left(\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \right)^2 \cdot \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \geq 10^9$$

$$\Delta E^{0'} = E_1^{0'} - E_2^{0'} = \frac{0.059}{2} \lg 10^9 = 0.27\text{V}$$

(3) $n_1=n_2=2$

$$K' = \frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \cdot \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \geq 10^6$$

$$\Delta E^{0'} = E_1^{0'} - E_2^{0'} = \frac{0.059}{2} \lg 10^6 = 0.18\text{V}$$

$\therefore \Delta E^{0'} > 0.4\text{V}$ 反应就能定量进行

2 化学计量点电位 potential at stoichiometric point

化学计量点时， $E_1 = E_2 = E_{sp}$

$$(n_1 + n_2)E_{sp} = n_1E_1^0 + n_2E_2^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

$$E_{sp} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_2]} = \frac{p_2}{p_1}, \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{p_1}{p_2}, \quad \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \lg \frac{p_2}{p_1} \frac{p_1}{p_2} = 0$$

计量点时，浓度比就是系数比！

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

用条件电极电位：

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

不对称电对：

$$E_{\text{sp}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} + \frac{0.059}{n_1 + n_2} \lg \frac{1}{a[\text{Red}_1]_{\text{sp}}^{a-1}}$$

三、 氧化还原反应的速率与影响因素

Reaction rate and influencing factor

1 浓度的影响 concentration

c 增加, 反应速率增大(质量作用定律)

2 温度的影响 temperature

温度每增高 10°C , 反应速率增大2-3倍.

例: KMnO_4 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 需加热至 $70-80^{\circ}\text{C}$.

3 催化剂与反应速率 catalyst

例1. Ce^{4+} 氧化 As(III) 的反应分两步：

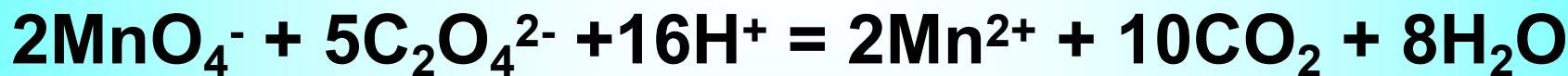


$$E^{0'}: 1.44\text{V}, \\ 0.56\text{V}$$

$$K' = 10^{30}$$

加入少量 KI ，可加快反应速度

例2.



开始时反应慢，随着 Mn(II) 的产生，反应越来越快。

自催化反应：

由于生成物本身引起催化作用的反应。

4 诱导反应 induced reaction

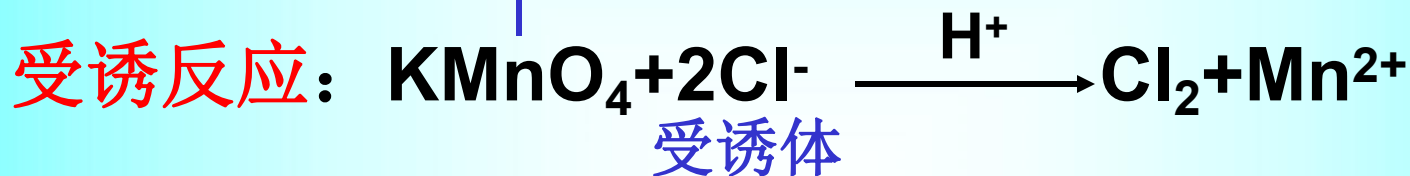
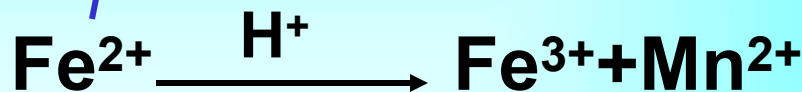
$$E^0_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}^{2+}} = 1.51$$

诱导反应: KMnO_4

作用体

诱导体

$$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.35$$



加入: $\text{MnSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, 防止Cl-被氧化

- Mn(II)– 催化(IV, V, VI), 促使中间体成为Mn(III);
- H_3PO_4 与Mn(III)络合, 降低 $E^{0'}$ (Mn(III)/Mn(II))
- 提高反应的酸度



>90% ∴ 不可用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 直接滴定 Sn^{2+}

四、氧化还原滴定指示剂

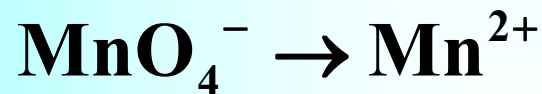
Redox indicators

1. 自身指示剂 **self indicator**
2. 特殊指示剂 **special indicator**
3. 氧化还原指示剂 **redox indicator**

1.自身指示剂: self indicator

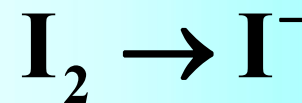
有些滴定剂或被测物有颜色，滴定反应的产物无色或颜色很浅，则滴定时无须再滴加指示剂，本身的颜色变化起着指示剂的作用，称~

✓ 例:



紫色

无色



深棕色

无色

$2.5 \times 10^{-6} \text{mol/L} \rightarrow$ 粉红色

$2.5 \times 10^{-6} \text{mol/L} \rightarrow$ 浅黄色

有机溶剂中 \rightarrow 鲜明紫红色

✓ 优点: 无须选择指示剂，利用自身颜色变化指示终点

2. 特殊指示剂：special indicator

有些物质本身不具有氧化还原性，但可以同氧化还原电对形成有色配合物，因而可以指示终点

✓ 例：淀粉 + I_3^- —— 深兰色配合物
($5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ → 显著蓝色)

✓ 特点：反应可逆，应用于直接或间接碘量法

3. 氧化还原指示剂: redox indicator

具氧化或还原性，其氧化型和还原型的颜色不同，氧化还原滴定中由于电位的改变而发生颜色改变，从而指示终点



$$E = E_{\text{In(O)}/\text{In(R)}}^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}}$$

讨论

➤ E 与 $E_{\text{In(O)}/\text{In(R)}}^{0'}$ 有关 条件一定， $E_{\text{In(O)}/\text{In(R)}}^{0'}$ 一定

➤ E 与氧化型或还原型的浓度有关

电位改变 \Rightarrow 浓度比改变 \Rightarrow 颜色改变

$$\frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}} \geq 10 \Rightarrow \text{In(O)颜色可辨} \quad \frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow \text{In(R)颜色可辨}$$

$$\frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}} \text{ 从 } \frac{1}{10} \sim 10 \Rightarrow \text{指示剂颜色从 R} \rightarrow \text{O}$$

$$\frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}} \text{ 从 } 10 \sim \frac{1}{10} \Rightarrow \text{指示剂颜色从 O} \rightarrow \text{R}$$

$$\text{变色范围: } E_{\text{In(O)/In(R)}}^{0'} \pm \frac{0.059}{n}$$

$$\text{理论变色点: } \frac{c_{\text{In(O)}}}{c_{\text{In(R)}}} = 1 \Rightarrow E = E_{\text{In(O)/In(R)}}^{0'}$$

指示剂的选择原则:

- 指示剂变色范围部分或全部落在滴定突跃范围内
- 指示剂的条件电位尽量与化学计量点电位相一致

Homework

Page 166 in textbook

Questions: 1,2,3,5,7

常用氧化还原指示剂

common used redox indicators

指示剂	$E^{\circ'}(\text{V})$ [H ⁺]=1mol·L ⁻¹	颜色变化	
		还原形	氧化形
次甲基蓝	0.52	无色	天蓝色
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