

第6章 电化学基础与氧化还原平衡

CHAP. 6 BASIC OF ELECTROCHEMISTRY AND REDOX EQUILIBRIUM

6.1 氧化还原反应与电极电势

6.1.1 氧化还原反应

1. 氧化还原反应与氧化值:

(1) 氧化值(或氧化数): IUPAC1970年严格定义: 氧化值是某元素一个原子的荷电数(即原子所带的净电荷数).

确定氧化值的规则: -单质中元素的氧化值为零;

例如: H_2 中 H 的氧化值为 0.

氢的氧化值一般为+1, 在金属氢化物中为-1;

例如: NaH 中 H 的氧化值为-1.

氧的氧化值一般为-2; 在过氧化物中为-1; 在氧的氟化物中为+1 或+2 例如: H_2O_2 中 O 的氧化值为-1;

再比如: OF_2 中 O 的氧化值为+2. \ominus 离子型化合物中元素的氧化值等于该离子所带的电荷数;

例如: NaCl 中 Na^+ 的氧化值为+1; Cl^- 的氧化值为-1.

共价型化合物中, 两原子的形式电荷数即为它们的氧化值.

例如: HCl 中 H 的氧化值为+1; Cl 的氧化值为-1.

中性分子中各原子的氧化值的代数和为零, 复杂离子的电荷数等于各元素氧化值的代数和

例题: 求 NH_4^+ 中 N 的氧化值.

解: 据规则-, H 的氧化值为+1.

设 N 的氧化值为 x, 据规则±:

$$x + (+1) \times 4 = +1$$

解得: $x = -3$ 例题: 求 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化值.

解: 据规则②, O 的氧化值为-2.

设 Fe 的氧化值为 x, 同样据规则±:

$$3x + (-2) \times 4 = 0 \quad \text{解得: } x = 8/3$$

注意: 在共价化合物中, 确定元素氧化值时不要与共价数相混淆.

例如: CH_4 、 CH_3Cl 等化合物中, C 的共价数为 4, 但 C 的氧化值分别为-4、-2.

化学中以 Mn(VII)、S(VI) 表示元素的氧化值, 以与实际不存在的 Mn^{7+} 、 S^{6+} 区别.

(2) 氧化还原反应: 还原剂: 氧化值升高的物质. 氧化剂: 氧化值降低的物质.

一个氧化还原反应由两个半反应组成:

还原剂的氧化反应: 如上例中: $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$

氧化剂的还原反应: 如: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$

(3) 氧化还原反应的实质:

氧化还原电对: 由同一种元素的氧化态物质和其对应的还原态物质所构成的整体. 一般以 $\text{Ox}/\text{Re} \Delta$ 表示.

如上例的氧化剂电对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 以及还原剂电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

注意: 氧化还原电对是相对的, 由参加反应的两电对氧化还原能力的相对强弱而定.

例如反应: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在此反应中为氧化剂电对.

对于铜锌原电池中的反应:

因此, 氧化还原反应是由氧化剂电对与还原剂电对共同作用的结果, 其实质是电子的转移

2. 氧化还原反应方程式的配平:

(1) 离子-电子法:

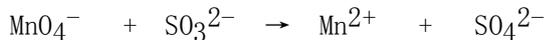
配平原则:

氧化剂、还原剂得失电子数必须相等(电荷守恒);

反应前后各元素原子总数相等(质量守恒).

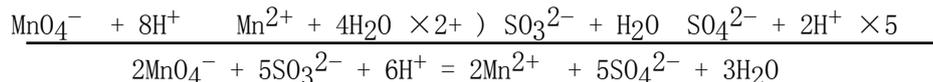
例题:配平 $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (酸性介质中).

解: 写出未配平的离子方程式:



拆分为氧化、还原两个半反应, 并使左右两边相同元素的原子数目相等根据溶液的酸碱性加上 H^+ , OH^- , H_2O ;

加减电子数, 使左右两边电荷数相等. 乘以适当系数后相加, 整理.



例题:配平反应 $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO}_2$

解: 改写成离子方程式:

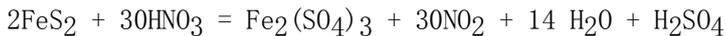


配平过程中半反应左右两边添加 H^+ , OH^- , H_2O 的一般规律:

对于酸性介质: 多 n 个 O, $+2n$ 个 H^+ , 另一边 $+n$ 个 H_2O

对于碱性介质: 多 n 个 O, $+n$ 个 H_2O , 另一边 $+2n$ 个 OH^- .

对于中性介质: 左边多 n 个 O, $+n$ 个 H_2O , 右边 $+2n$ 个 OH^- ; 右边多 n 个 O, $+2n$ 个 H^+ , 左边 n 个 H_2O .



思考题: 配平 $\text{ClO}^- + \text{CrO}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CrO}_4^{2-}$ (在碱性介质中).

(2) 氧化值法:

配平原则:

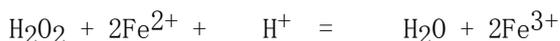
反应中元素氧化值升、降总数必须相等;

反应前后各元素原子总数相等.

例题: 配平 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$

解: 写出未配平方程式, 确定氧化值升、降的数值.

目测法配平氧化值没变的元素原子数目.

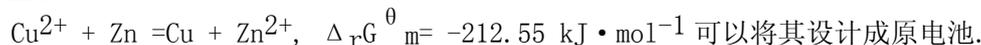


6.1.2 电极电势

1. 原电池:

(1) 原电池: 一种能使氧化还原反应中电子的转移直接转变为电能的装置.

例如: 金属锌置换铜离子的反应:



电池反应: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

电池符号: $(-) \text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{c}_1) || \text{Cu}^{2+}(\text{c}_2) | \text{Cu} (+)$

理论上讲, 任何一个氧化还原反应都能组成原电池.

每个原电池都是由两个半电池构成, 对应两个电对, Cu-Zn 原电池装置电极:

组成原电池的导体.

负极: 发生氧化反应. $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$;

正极: 发生还原反应. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

电对中, 氧化型物质和还原型物质在一定条件下可以相互转化: $\text{Ox} + \text{ne}^- = \text{Red}$

半电池反应(或电极反应): 表示氧化型和还原型相互转化的关系式(或分别在两个半电池中发生的反应).

式中 n 为电极反应转移的电子数.

(2) 书写原电池符号的规则: 负极 “(-)” 在左边, 正极 “(+)” 在右边;

半电池中两相界面用 “|” 分开; 同相不同物种用 “,” 分开; 盐桥用 “||” 表示; 非标准态时要注明 c_i 或 p_i , 若电极反应无金属导体, 用惰性电极 Pt 或 C (石墨)

纯液体、固体和气体写在靠惰性电极一边, 用 “,” 分开.

例题: 将反应: $2\text{Fe}^{2+}(1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Cl}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 2\text{Cl}^{-}(2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 设计成原电池, 并写出电池符号. 解: 正极: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq});$

负极: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) - \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}).$

$(-)\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}(0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cl}^{-}(2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Cl}_2(100 \text{ kPa}), \text{Pt}(+)$

2. 电极电势 (ϕ) 的产生: 双电层间的电势差, 实际上就是氧化还原电对的平衡电势, 称之为电极反应的电势, 简称为电极电势 (E , 本书用 “ j ” 表示.)

3. 电极电势的测定: $E = \phi(+)-\phi(-)$

将待测电极与参比电极构成原电池.

参比电极: 电极电势在测定过程中保持恒定不变的电极.

理论上一般选择标准氢电极为参比电极.

氢电极电极反应: $\text{H}_2(\text{g}) = \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ 氢电极半电池:

$\text{Pt} | \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{H}^{+}(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

规定: $\phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = \phi^{\theta}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0.000\text{V}.$

实际应用时, 常采用二级标准电极, 如饱和甘汞电极.

饱和甘汞电极电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ 饱和甘汞电极半电池:

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(\text{饱和})$

25°C 时电极电势: $\phi^{\theta}(\text{饱和甘汞电极}) = +0.2445\text{V}.$

例如 Zn^{2+}/Zn 电极反应电势的测定:

$(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{H}^{+}(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{H}_2(100\text{kPa}), \text{Pt}(+)$

298.15K 时测得标准电动势 $E^{\theta} = 0.763\text{V}.$

据 $E^{\theta} = \phi^{\theta}(+) - \phi^{\theta}(-) = \phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - \phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$: $\phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.000\text{V}$

$\therefore \phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$

4. 标准电极电势与标准电极电势表:

标准电极电势 $\{\phi^{\theta}(\text{Ox}/\text{Red})\}$: 298.15K, 电极反应中各组分均处于标准态时所测得的电极电势

(1) 标准电极电势 (表) 的意义: (作正极, 发生还原)

$\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

$E^{\theta} = \phi^{\theta}_2 - \phi^{\theta}_1 = \phi^{\theta}_{\text{正}} - \phi^{\theta}_{\text{负}} = \phi^{\theta}_{\text{氧化剂}} - \phi^{\theta}_{\text{还原剂}} > 0.$

反应在标准态下能自发进行.

因此, 电极电势可以用来衡量不同氧化还原电对氧化还原能力的相对强弱.

(2) 注意: 采用 1953 年 IUPAC 规定的还原电势. 即认为 Zn 比 H_2 更易失电子, 故 $\phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$;

电极电势无加合性;

如: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^{-} = 2\text{Cu}, \phi^{\theta} = +0.3419\text{V};$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}, \phi^{\theta} = +0.3419\text{V}.$ ϕ^{θ} 是水溶液中的标准电极电势; 非标准态的 ϕ 需计算

ϕ^{θ} 与电极反应作正负极无关;

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$ (作正极, 还原), $\phi^{\theta} = -0.7628\text{V};$

$\text{Zn} - 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{2+}$ (作负极, 氧化), $\phi^{\theta} = -0.7628\text{V}$

一些电对的 ϕ^{θ} 与介质的酸碱性有关, 酸性介质以 ϕ^{θ}_{A} 表示, 碱性介质以 ϕ^{θ}_{B} 表示.

5. 电极电势的理论计算:

∵ $-\Delta G_{T,p} = W_{\max}$ 将一个自发进行的氧化还原反应设计成原电池, 有:

$$\Delta G_{T,p} = -W_{\max} = -W_{\text{电}} = -E \cdot Q = -n' FE$$

式中: F 为 Farada 常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; n' 为电池反应转移的电子数.

在标准状态下: $\Delta G^\theta = -n' FE^\theta = -n' F[\phi^\theta_{(+)} - \phi^\theta_{(-)}]$ $\phi^\theta_{(+)} = \phi^\theta_{(-)} - \Delta G^\theta / n' F$

$$\therefore \phi^\theta_{(-)} = \phi^\theta(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.000\text{V}.$$

$$\therefore \phi^\theta_{(+)} = -\Delta G^\theta / n' F$$

6.2 影响电极电势的主要因素

AFFECTED FACTOR OF ELECTRODE POTENTIAL

6.2.1 能斯特方程式对于电极反应: $a\text{Ox} + ne^- = b\text{Red}$,

在离子强度可忽略的情况下, Nernst 关系式为:

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{ \frac{c^{\text{eq}}(\text{Ox})}{c^\theta} \}^a}{\{ \frac{c^{\text{eq}}(\text{Red})}{c^\theta} \}^b}$$

式中: φ 为非标准态时的电极电势(V); φ^θ 为标准电极电势(V); n 为电极反应转移的电子数;

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 当 $T = 298.15 \text{ K}$ 时, 本书将 Nernst 关系式简写为:

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

式中: $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}]$ 分别代表了半反应中氧化型和还原型一侧各组分平衡浓度幂的乘积(固体、纯液体以及溶剂水除外).

例如. 对于 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Nernst 关系式为:
$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

固体、液体以及溶剂水不列入关系式中;

气体用相对压力 p/p^θ 代入.

例如电极反应: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\theta}$$

一般来说, 常温下, T 对 j 的影响不大.

从 Nernst 方程式可见, 对于确定的电对, j 主要取决于 $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ (或它们的平衡分压) 的大小

(1) 浓度的影响: 例题: 计算 Zn^{2+}/Zn 电对在 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电极电势 {已知 $\phi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$ }.

解: $\varphi = \varphi^\theta + (0.0592/2) \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0.763 + (0.0592/2) \lg(1.00 \times 10^{-3}) = -0.852\text{V}$

电极反应中, 若氧化型浓度降低, 则还原型的还原能力将会增强.

例题: 计算以 AgCl 饱和, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 Ag 电极的电极电势(已知 $\phi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$).

解: 原 Ag 电极的电极反应: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+]$$

根据: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$

$$K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.77 \times 10^{-10} \therefore [\text{Ag}^+] = 1.77 \times 10^{-10} / [\text{Cl}^-]$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg(1.77 \times 10^{-10} / [\text{Cl}^-])$$

$$\text{又} \therefore [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \therefore \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 + 0.0592 \lg(1.77 \times 10^{-10}) = 0.222\text{V}.$$

实际电极反应为: $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 因此所求银电极的电极电势就是 AgCl/Ag 电对的电极电势.

又由于 $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电极处在标准态, 故所得 $\phi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \phi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222\text{V}$.

(2) 分压的影响:

例题: 计算 Cl_2/Cl^- 电对在 $[\text{Cl}^-]=0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2)=300.0\text{kPa}$ 时的电极电势 { 已知 $\phi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=+1.359\text{V}$ }.

解: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\phi = \phi^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p^{\text{eq}}(\text{Cl}_2)/p^\theta}{[\text{Cl}^-]^2} \quad \phi = 1.359 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{300.0/100.0}{(0.100)^2}$$

$$= 1.432\text{V}$$

(3) 溶液酸度的影响:

例题: 已知: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 的 $\phi^\theta = +1.33\text{V}$; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 的 $\phi^\theta = +0.771\text{V}$. 若将它们构成原电池, 系统中 $[\text{H}^+] = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它离子浓度均为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 请写出原电池符号, 并求原电池电动势. 解: $(-)\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}||\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+(10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Cr}^{3+}|\text{Pt}(+)$

$$E = \phi(+)-\phi(-)$$

$$= \phi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \phi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\phi = \phi^\theta + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$\because [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \phi = \phi^\theta + (0.0592/6) \lg [\text{H}^+]^{14} = 1.33 + (0.0592/6) \lg [10.0]^{14} = 1.47\text{V}$$

$$E = \phi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \phi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.47 - 0.771 = 0.70\text{V}$$

6.2.2 条件电极电势

对电极反应 $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ (主反应), 若发生副反应, 氧化型物质的氧化能力或还原型的还原能力都可能发生改变.

这时: $[\text{Ox}] = c_{\text{Ox}}/a_{\text{Ox}}$; $[\text{Red}] = c_{\text{Red}}/a_{\text{Red}}$.

式中: c_{Ox} 、 c_{Red} 分别为氧化型和还原型的总浓度;

a_{Ox} 、 a_{Red} 分别为相应的副反应系数 298.15K 时,

一定条件下, a_{Ox} 、 a_{Red} 均为定值, 将它们并入常数项, 并令新常数项为 ϕ^θ' , 即: 电对的电极电势为:

$$\phi = \phi^\theta + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Red}} c_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Ox}} c_{\text{Red}}}$$

当 $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}} = 1$ 时, $\phi = \phi^\theta'$.

ϕ^θ' 为条件电极电势或表观电极电势, 它是指特定条件下, 当电对中 $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}} = 1$ 时, 校正了各种外界因素影响之后所得到的实际电极电势.

例题: 已知 $\phi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0.153\text{V}$; $\phi^\theta(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.5355\text{V}$. 由此可见, Cu^{2+} 不可能氧化 I^- , 然而在 KI 适当过量的条件下反应能发生. 试计算说明之.

解: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- = 2\text{Cu}^+ + \text{I}_2(\text{s})$

$$\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \phi^\theta + 0.0592 \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$$

$$\because [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = K_{\text{sp}}^\theta(\text{CuI})$$

$$\therefore \phi = \phi^\theta + 0.0592 \lg([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]/K_{\text{sp}}^\theta)$$

由于 Cu^{2+} 未发生副反应, 故 $[\text{Cu}^{2+}] = c(\text{Cu}^{2+})$.

当 $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{I}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时:

$$\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \phi^\theta' = \phi^\theta + 0.0592 \lg(1/K_{\text{sp}}^\theta)$$

$$= 0.153 + 0.0592 \lg(1/1.1 \times 10^{-12})$$

$$= 0.86V = \phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}).$$

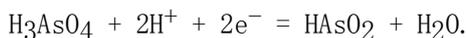
$\phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) > \phi^{\theta}(\text{I}_2/\text{I}^{-})$, 所以 Cu^{2+} 氧化 I^{-} 的反应能发生

例题: 已知 $\phi^{\theta}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = +0.560V$; $\phi^{\theta}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = +0.5355V$. 当 $\text{pH}=8.0$ 时, 反应 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^{-} + 2\text{H}^{+} = \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 将会向左进行. 试计算说明.

解: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的 Nernst 方程式:

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^{+}]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

另外, 查得 H_3AsO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}1}^{\theta} = 2.25$, $\text{pK}_{\text{a}2}^{\theta} = 6.77$; HAsO_2 的 $\text{pK}_{\text{a}}^{\theta} = 9.22$.



已知 $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = c(\text{H}_3\text{AsO}_4) \delta_3$ 由分布系数计算式及有关常数可得: $\delta_3 = 1.2 \times 10^{-7}$ 当 $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{HAsO}_2) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时:

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_4) \delta_3 [\text{H}^{+}]^2}{c(\text{HAsO}_2)}$$

$$\phi^{\theta} = 0.560 + (0.0592/2) \lg \{1.2 \times 10^{-7} \times (10^{-8.0})^2\} = -0.12V.$$

$\phi^{\theta}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) < \phi^{\theta}(\text{I}_2/\text{I}^{-})$, 反应可逆向进行.

结论: 凡是能使电对中氧化型(还原型)浓度降低的因素存在, 电对的电极电势就会降低(升高)

6.3 电极电势的应用

APPLICATION OF ELECTRODE POTENTIAL

6.3.1 判断氧化还原反应方向, 次序和限度

1. 反应的方向: $\Delta G = -n'FE = -n'F\{\phi(+)-\phi(-)\}$.

若 $E < 0$, $\Delta G > 0$, 逆向进行;

若 $E > 0$, $\Delta G < 0$, 正向进行.

例如, $\text{pH}=8.0$ 时, 反应 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^{-} + 2\text{H}^{+} = \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 向左进行.

$$E = \phi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) - \phi^{\theta}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = -0.12 - 0.5355 < 0.$$

因此, 可根据电动势(E)来判断氧化还原反应方向.

一般可用 E^{θ} 来粗略判断.

经验规则: 当 $E^{\theta} > 0.2V$ (若电极反应含 H^{+} 或 OH^{-} , 则 $E^{\theta} > 0.5V$), 反应正向进行;

当 $E^{\theta} < -0.2V$, 反应逆向进行;

当 $-0.2V < E^{\theta} < 0.2V$, 反应方向由浓度决定.

2. 反应的次序: 一般是电动势最大的两电对优先发生反应.

例题: 在含 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, Cu^{2+} 的溶液中加入 Zn, 哪种离子先被还原? 何时第二种离子再被还原?

解: 可查得: $\phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7631V$; $\phi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447V$; $\phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

$$= +0.3419V.$$

$$\phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.3419 - (-0.7631) = 1.105V;$$

$$\phi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \phi^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.447 - (-0.7631) = 0.316V.$$

可见, Cu^{2+} 优先被还原.

当 $\phi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (0.0592/2) \lg[\text{Cu}^{2+}] = \phi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 时, Fe^{2+} 同时被还原.

$$0.3419 + (0.0592/2) \lg[\text{Cu}^{2+}] = -0.447$$

解得: $[\text{Cu}^{2+}] = 1.8 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

当 Fe^{2+} 开始被还原时, Cu^{2+} 实际上已被还原完全

应用：系统中各氧化剂(或还原剂)所对应电对的电极电势相差很大时,控制所加入的还原剂(或氧化剂)的用量,可以达到分离系统中各氧化剂(或还原剂)的目的.

例如:利用 Cl_2 来分离 Br^- 、 I^- .

3. 反应的限度:

已知 $\Delta G^\theta = -2.303RT \lg K^\theta$;

另外, $\Delta G^\theta = -n'FE^\theta$. 若有副反应,式中应改用条件电极电势. 反应的限度与两电对电极电势的相对大小以及电池反应转移的电子数有关.

一般:当 $E^\theta > 0.2\text{V}$ 时, $K^\theta > 6.0 \times 10^8$, 反应基本完全.

当 $E^\theta < -0.2\text{V}$ 时, $K^\theta < 2 \times 10^{-7}$, 反应正向程度极小.

$$\lg K^\theta = \frac{n'E^\theta}{0.0592} = \frac{n'(\varphi_{\text{氧化剂}}^\theta - \varphi_{\text{还原剂}}^\theta)}{0.0592}$$

例题:计算反应: $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ 在 298.15K 时的 K^θ ; -反应开始时, 若 $[\text{Ag}^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 达平衡时, Fe^{3+} 浓度为多少?

解: $\because n_1 = n_2 = 1$

$$\therefore \lg K^\theta = (0.7996 - 0.771)/0.0592 = 0.483$$

$$K^\theta = 3.04$$



初始浓度 1.0 1.0 0

平衡浓度 1.0 - x 0.10 - x x

解得: $[\text{Fe}^{3+}] = x = 0.074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

例题:计算反应: $\text{O}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 在 298.15K 时的 K^θ .

解: $\because n' = 4$.

$$\therefore \lg K^\theta = 4 \times (1.229 - 0.771)/0.0592 = 30.9$$

$$K^\theta = 7.94 \times 10^{30}$$

可是,实际上 Fe^{2+} 在水中还是具有一定的稳定性.

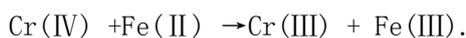
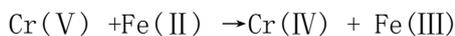
因此,电动势的大小只能说明反应进行的可能性及限度,而不能说明氧化还原反应速率的大小
氧化还原反应速率及影响因素:

电子转移有阻力;

价态变化伴随结构、化学键、电子层结构变化;例如: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

历程复杂,分步完成.

例如: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 一般认为分三步进行 $\text{Cr(VI)} + \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Cr(V)} + \text{Fe(III)}$



催化剂与自动催化反应:有的氧化还原反应不需外加催化剂,反应自身的产物就能促进反应的进行. 这种反应就称为自动催化反应.

例如: $\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

反应的历程为:-诱导反应:反应: $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

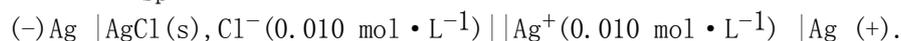
若在盐酸中进行还会发生: $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

诱导作用:由于一种氧化还原反应的发生而促进另一种氧化还原反应进行的现象.

上面两个反应的后一个反应称为诱导反应或共轭反应,其中 MnO_4^- 称为作用体, Fe^{2+} 称为诱导体, Cl^- 称为受诱体.

6.3.2 计算有关平衡常数

1. 计算 K_{sp}^{θ} : 例题: 测得下述电池的电动势为 +0.34V:



求 AgCl 的 K_{sp}^{θ} .

$$\text{解: } E = \phi(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) - \phi(\text{Ag}/\text{AgCl}) = 0.34\text{V}$$

负极实际上是 Ag 电极在 Cl^{-} 溶液中的电极电势.

$$\phi(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = \phi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.05921\text{g}[\text{Ag}^{+}]$$

由于形成 AgCl, 式中 $[\text{Ag}^{+}] = K_{sp}^{\theta}/[\text{Cl}^{-}]$

$$\phi(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = \phi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.05921\text{g}(K_{sp}^{\theta}/[\text{Cl}^{-}])$$

$$\text{正极 } \phi(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = \phi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.05921\text{g}[\text{Ag}^{+}] \setminus \{ \phi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.05921\text{g}[\text{Ag}^{+}] \} - \{ \phi^{\theta}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0.05921\text{g}(K_{sp}^{\theta}/[\text{Cl}^{-}]) \} = 0.05921\text{g}[\text{Ag}^{+}] - 0.05921\text{g}(K_{sp}^{\theta}/[\text{Cl}^{-}])$$

$$= 0.05921\text{g}0.010 - 0.05921\text{g}(K_{sp}^{\theta}/0.010) = 0.34$$

可解得: $K_{sp}^{\theta} = 1.8 \times 10^{-10}$. 2. 计算 pH 值及 K_a^{θ} (或 K_b^{θ}): 例题: 测得: $(-)\text{Pt} | \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{H}^{+}(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HX}) || \text{H}^{+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{Pt}(+)$ 电动势为 +0.168V. 求 - 溶液的 pH 值; - $K_a^{\theta}(\text{HX})$.

$$\text{解: } E = \phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - \phi(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.168\text{V}$$

$$\therefore \phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0.000\text{V}.$$

$$\phi(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = \phi^{\theta}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^{+}]^2}{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^{\theta}}$$

$$\therefore \phi(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = -0.168\text{V}.$$

$$\therefore \phi(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = (0.0592/2) \lg[\text{H}^{+}]^2 = -0.168$$

解得: $[\text{H}^{+}] = 1.4 \times 10^{-3}$, $\text{pH} = 2.85$.

$$= (1.4 \times 10^{-3})^2 / (0.10 - 1.4 \times 10^{-3}) = 2.0 \times 10^{-5}$$

6.3.3 元素电势图元素标准电极电势图(简称元素电势图):

元素各种氧化值物质之间标准电极电势变化的关系图.

例如: 溴的元素电势图:

在酸性介质中:

在碱性介质中:

根据元素电势图可清楚地看出元素不同氧化值物质之间氧化还原能力的相对大小.

1. 判断不同氧化态时的性质, 判断是否发生歧化反应(自身氧化还原反应):



$$\therefore \phi^{\theta}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > \phi^{\theta}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$$

$\therefore \text{H}_2\text{O}_2$ 会发生歧化反应.

规律: 一般来说, 对于元素电势图:

若 $\phi^{\theta}_{\text{右}} > \phi^{\theta}_{\text{左}}$ 时, 处于中间氧化值的物质 M^{+} 就容易发生歧化: $2\text{M}^{+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{M}$

例如: 铜的元素电势图:

$$\phi^{\theta}(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}) > \phi^{\theta}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}), \text{Cu}^{+} \text{在酸性溶液中不稳定, 易发生歧化.}$$

若 $\phi^{\theta}_{\text{右}} < \phi^{\theta}_{\text{左}}$ 时, 处于中间氧化值的物质 M^{+} 就不发生歧化, 而是发生歧化反应的逆反应.



例如: 汞的元素电势图:

$$\phi^{\theta}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) < \phi^{\theta}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}), \text{Hg}_2^{2+} \text{在酸性溶液中不发生歧化, 而是发生 } \text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}.$$

2. 计算未知电对的电极电势: 某元素的元素电势图为:

理论上可以推导出: $n\phi^{\theta} = n_1\phi^{\theta}_1 + n_2\phi^{\theta}_2 + n_3\phi^{\theta}_3$ 例题: 据下列酸性介质中铁的元素电势图求 $\phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$. 解: $n\phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = n_1\phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + n_2\phi^{\theta}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \therefore \phi^{\theta} = \{(0.771 \times 1) + (-0.447 \times 2)\} / 3 = -0.0410\text{V}.$

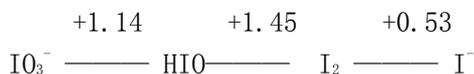
3. 了解元素的氧化还原特性:

例如从铁的元素电势图可以预料铁在酸性介质中的一些氧化还原特性.

在非氧化性酸中, Fe 主要被氧化为 Fe^{2+} . 在酸性介质中, Fe^{2+} 不稳定, 易被 O_2 氧化; Fe^{2+} 不会发生歧化, 而可以发生反歧化反应.

例如加入铁钉可保护 Fe^{2+} 溶液: $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$.

例题: 碘与氧在酸性介质中的元素电势图分别如下: 问在酸性介质中, 标准态下 IO_3^- 与 H_2O_2 能否发生反应, 结果如何?

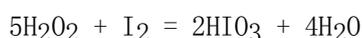


解: 从元素电势图看出: $\Phi^\theta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.69\text{V}$;

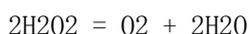
$$\Phi^\theta(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.20\text{V}.$$

因此, 标准态下, IO_3^- 与 H_2O_2 会发生反应: $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

但是, $\Phi^\theta(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.776\text{V} > \Phi^\theta(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$, 故接着会发生以下反应:



最终结果为: $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$



6.4 氧化还原滴定法

REDOX TITRATION

6.4.1 对滴定反应的要求及被测组分的预处理

1. 对滴定反应(限度)的要求: 对滴定反应: $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 = n_2\text{Red}_1 + n_1\text{Ox}_2$ 据滴定分析对反应限度的要求: 终点最多允许 Red_2 残留 0.1%, 或 Ox_1 过 0.1%, 当 $n_1 = n_2 = n' = 1$ 时:

$$\therefore \lg K^\ominus = \lg \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]} = n'E^\ominus / 0.0592$$

$$\therefore \lg K^\ominus = \lg(10^3 \times 10^3) = E^\ominus / 0.0592, \text{ 可得: } E^\ominus = 0.36\text{V}$$

因此, 只有当两电对的 $E^\ominus \geq 0.4\text{V}$, 这样的氧化还原反应才能用于滴定分析

2. 被测组分的预还原: 预还原剂应具备以下要求:

应将被测组分定量还原;

具有一定的选择性;

过量的预还原剂易于除去.

例如: Fe^{3+} 预还原用的过量 SnCl_2 一般可以加入 HgCl_2 , 使之形成 SnCl_4 而不干扰测定. 6.4.2 氧化还原滴定法的基本原理 1. 滴定曲线: 例如: 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定同浓度 Fe^{2+} 溶液(在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中).



这种 $n_1 = n_2$ 的可逆氧化还原反应称为对称可逆氧化还原反应.

查得: $\Phi^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.45\text{V}$; $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68$.

{而 $\Phi^\ominus(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.72\text{V}$; $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ } (1) 滴定开始至化学计量点:

$\Phi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \Phi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \Phi$ 采用还原剂电对 Nernst 关系式计算电势变化.

$$\Phi = \Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.05921 \lg \{c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})\}$$

(2) 化学计量点 (Φ_{SP}): $\Phi(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \Phi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \Phi_{SP}$;

$c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+}); c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})$.

$\Phi_{SP} = \Phi^{\theta}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.05921g\{c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+})\}$;

$\Phi_{SP} = \Phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.05921g\{c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})\}$;

令 $\Phi^{\theta}_1 = \Phi^{\theta}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}); \Phi^{\theta}_2 = \Phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

氧化还原滴定化学计量点的计算式:

对于本例, $\Phi_{SP} = (1.44 + 0.68)/2 = 1.06V$.

(3) 化学计量点后: 采用氧化剂电对 Nernst 关系式计算电势变化.

$\Phi = \Phi^{\theta}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.05921g\{c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+})\}$

(4) 电势突跃范围:

被滴物质剩余 0.1% 时至滴定剂过量 0.1% 时相应的系统电势

对本例: 当 Fe^{2+} 剩余 0.1% 时:

$\Phi = 0.68 + 0.0591g(99.9/0.1) = 0.86V$;

当 Ce^{4+} 过量 0.1% 时:

$\Phi = 1.44 + 0.0591g(0.1/100) = 1.26V$.

可见突跃的大小与两电对之 $D\Phi^{\theta}$ 大小有关.

一般借助指示剂目测终点, 要求有 0.2V 以上的突跃.

滴定介质不同常会改变 Φ^{θ}_1 、 Φ^{θ}_2 , 从而改变曲线之形状及突跃之大小.

例如: 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 时, 若采用 HCl 为介质, 电势突跃较窄; 若采用 H_3PO_4 , 电势突跃相对较宽原因在 Fe^{3+} 与 H_3PO_4 形成配合物, 使 $[\text{Fe}^{3+}]$ 降低, 还原剂电对的电极电势下降.

2. 指示剂的分类及选择:

(1) 自身指示剂:

有些滴定剂或被测组分本身有色, 而产物无色或颜色很浅, 这时可利用反应自身颜色的改变确定终点. 那么这种在滴定中起指示作用的物质就称为自身指示剂.

实验证明, 100ml 溶液中只要有 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MnO}_4^-$ 溶液 0.01ml, 就能看出粉红色

(2) 特殊指示剂 (又称专属指示剂或显色指示剂):

本身不具氧化还原性质, 但能与氧化型物质或还原型物质产生特殊颜色的物质.

例如可溶性淀粉与 I_2 能形深蓝色吸附化合物, 可检出 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 I_2 .

因此, 采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为滴定剂滴定 I_2 时就可溶性淀粉为指示剂.

(3) 氧化还原指示剂: 具有氧化还原性质的有机化合物, 氧化态与还原态的颜色不同

如: 二苯胺磺酸钠

当滴定反应进行完全时, 稍过量一点的滴定剂就能与指示剂发生作用, 使之被氧化或被还原, 从而使溶液颜色发生改变, 指示终点到达.

变色范围: $\Phi_{In} = \Phi^{\theta}_{In} \pm 0.059/n(V)$

选择原则: 应使 Φ^{θ}_{In} 尽可能接近 Φ_{SP} 或在电势突跃范围内.

例如: Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} , $\Phi_{SP} = 1.06V$; 电势突跃为 $0.86 \sim 1.26V$. 一般选邻二氮杂菲-亚铁, $\Phi^{\theta}_{In} = 1.06V$

6.4.3 常用氧化还原滴定方法 1. 高锰酸钾法: (1) 方法原理: 以 KMnO_4 为滴定剂的氧化还原滴定法.

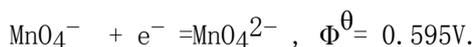
强酸性溶液中:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, \Phi^{\theta} = 1.507V$;

中性、碱性溶液中:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-, \Phi^{\theta} = 0.595V$;

强碱性溶液中:



一般在强酸性溶液中进行,采用自身指示剂一般草酸钠为基准物标定高锰酸钾浓度.

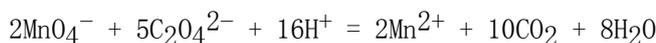
(2) 滴定方式: -直接法:测定一些还原性物质,如 H_2O_2 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等.

返滴定法:测定一些氧化性物质,如 MnO_2 、 PbO_2 等.

待测物质中加入一定量过量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 使之作用完全. 剩余 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 以 KMnO_4 标准溶液滴定.

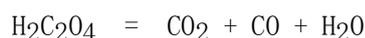
间接滴定法:测定某些非氧化还原性质的物质,如 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 等

例如 Ca^{2+} 的测定: 滴定反应为



(3) 标定及测定时应注意的条件: -溶液的酸度: 过高: 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 滴定易导致 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解; 过低: 生成 MnO_2 .

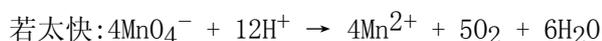
溶液的温度: $T < 60^\circ\text{C}$ 反应进行缓慢; $T > 90^\circ\text{C}$ 对 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的滴定会导致 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解:



一般控制在 $75 \sim 85^\circ\text{C}$.

滴定速度: 滴定速度: 慢、快、慢.

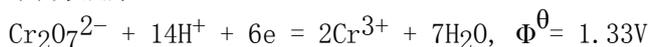
滴定反应是靠 Mn^{2+} 的自动催化作用.



(4) KMnO_4 标准溶液配制: (5) KMnO_4 法的主要特点:

2. 重铬酸钾法:

(1) 方法原理:



采用二苯胺磺酸钠指示剂.

(2) 重铬酸钾法主要特点:

3. 碘量法:

(1) 方法分类与原理: $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$, $j^\theta = 0.5355\text{V}$.

直接碘量法(碘滴定法):

利用碘的氧化性测定一些强还原性物质;

如 Sn(II) , Sb(III) , SO_3^{2-} 等. 以淀粉作指示剂.

-间接碘量法(滴定碘法): 利用 I^- 的还原性, 与氧化性物质.

如 KIO_3 , Cu^{2+} 等作用, 定量释放出 I_2 :

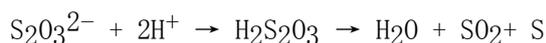


所释出 I_2 再以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定.

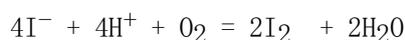


滴定以淀粉为指示剂, 不能加得过早.

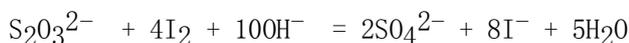
(2) 间接碘量法的酸度条件: 需在中性、弱酸性介质中进行. 酸度过高: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 会分解;



另外, I^- 易被氧化:



酸度过低: 发生副反应:



另外, I_2 会歧化: $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = \text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

(3) 方法的主要误差来源及采取的措施: 主要误差来源: I_2 易挥发; I^- 易被氧化.

防止 I₂ 挥发: 加入过量的 KI; -在室温下滴定;

不要剧烈摇动溶液.

防止 I⁻ 被氧化: 酸度不宜过高; 避阳光照射; 干扰离子事先除去; 释出碘即滴定, 且滴速适当快些.

(4) Na₂S₂O₃ 标准溶液的配制:

(5) 应用示例:

Cu²⁺ 含量的测定.

方法原理: $\text{pH} = 3 \sim 4, 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^{-} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$

基本条件:

1) 加入过量 KI; 作用: 使反应完全; 增加 I₂ 溶解度; 沉淀剂、还原剂、配位剂作用.

2) 近终点时加入 KSCN; $\text{KSCN} + \text{CuI} \rightarrow \text{CuSCN} \downarrow + \text{KI}$

作用: 减小 CuI 对 I₂ 吸附; 节约 KI.

3) 酸度: $\text{pH} = 3 \sim 4$.

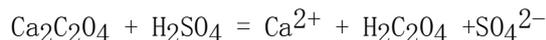
酸度过低, 反应慢, 终点拖长, Cu²⁺ 水解;

酸度过高, I⁻ 易被 O₂ 氧化

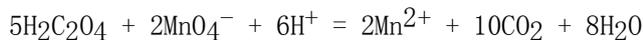
6.4.4 氧化还原滴定结果计算

例题: 以 KMnO₄ 法测矿样中 CaO, 称试样 0.5000g, 以酸分解后加 (NH₄)₂C₂O₄, 得 Ca₂C₂O₄ 沉淀, 过滤洗涤后溶于 H₂SO₄ 中, 用 0.01000 mol·L⁻¹ KMnO₄ 溶液滴定所得 H₂C₂O₄, 用去 20.00ml. 求 CaO 的质量分数.

解: $\because \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$

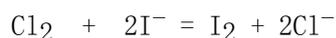


滴定反应:



例题: 称取 Pb₃O₄ (M=685.6g·mol⁻¹) 试样 0.1000g, 加 HCl 后释出 Cl₂, 与 KI 液反应析出 I₂. 用 Na₂S₂O₃ 滴定, 耗 25.00ml. 已知 1.00ml Na₂S₂O₃ 液相当于 0.3250 mg KIO₃·HI₃ (M=389.92g·mol⁻¹). 求试样中 Pb₃O₄ 含量.

解: 对固体物质的常量分析, 被测组分含量一般也是指质量分数; 若是微量分析等低含量分析, 则被测组分含量常以每公斤样品中含被测组分多少克来表示.



滴定反应为: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 已知物质 B 的滴定度与其浓度之间有如下关系:

