

氧化还原滴定计算新思路*

黎朝**

(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

摘要 提出一种计算氧化还原滴定的新思路。该思路根据电子守恒原则,提出了电子条件式的概念和书写方法。利用该法可一步写出氧化还原滴定计量关系式,且所得计算式容易从化学的角度来理解。

关键词 氧化还原滴定 计算 电子守恒

在4种滴定分析(酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定)结果的计算中,氧化还原滴定的计算最为复杂,亦是分析化学教学难点之一。由于氧化还原滴定常采用返滴定、置换滴定、间接滴定等非直接的滴定方式,测定过程较长,涉及的化学反应众多;且由于氧化还原反应本身的复杂性,正确配平并写出反应方程式较为繁琐。因此,如何快速、正确找出待测物与加入试剂、滴定剂之间的计量关系,是解决氧化还原滴定结果计算的关键。

目前教材中较为常见的做法是列出氧化还原滴定过程中所涉及的所有反应方程式,找出其中一系列物质之间的化学计量关系,最终推导出计算式。对于较为简单的氧化还原滴定过程,这样的解题思路学生尚可接受;但对于一些复杂的滴定过程,所得计量关系常常让学生感到无法从计算式中对化学过程做出合理的解释,认为这样的题目仅仅是数学的变换和推导,更像是数学题而非化学题。另外,由于需要正确写出所有的反应方程式,往往耗费较长的时间且容易出错。

为此,笔者提出以氧化剂和还原剂的始态和终态为基础,根据整个滴定过程中电子守恒的原则,一步写出氧化还原滴定总的化学计量关系。使用这种新方法不必书写反应方程式就能简便直接地获得滴定结果的计算式;所得计算式容易从化学的角度来理解,有利于培养和训练学生的化学思维、加深学生对氧化还原反应本质的理解。

1 电子条件式的提出

分析化学在处理酸碱平衡时,根据Brönsted的酸碱质子理论(即在酸碱反应中,酸失去的质子数与碱得到的质子数相等),即可得到质子条件式。质子条件式反映了酸碱平衡体系中质子最严密的数量关系,是系统解决溶液酸度定量计算的根本。

受启于酸碱平衡中的质子条件式,笔者认为在氧化还原反应体系中也同样存在类似的关系式。较之酸碱反应的实质是质子转移,氧化还原反应的核心是电子的转移,因此把该关系式称为电子条件式,即在一系列氧化还原反应最终达到平衡时,氧化剂得到的电子数必定与还原剂失去的电子数相等。参照质子条件式的一般书写原则,电子条件式的写法如下:

- (1) 找出整个滴定过程中发生了氧化还原反应,且始态与终态氧化数发生了变化的反应物。
- (2) 将还原剂的物质的量写在等式的一端,氧化剂的物质的量写在等式另一端。
- (3) 根据各反应物总的电子得失数写出其相应的系数。

* 基金资助:国家基础科学人才培养基金项目(No. J1210014)

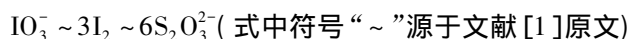
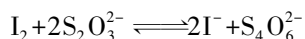
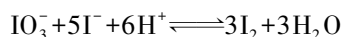
** 通讯联系人, E-mail: lizhao@xmu.edu.cn

2 电子条件式的应用

下面以国内通行的教材和习题集中的例题或公式为例,分析如何写出电子条件式,并验证其正确性。

例1^[1] 以 KIO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时,称取基准 KIO_3 0.3567g 溶于水,配制成 100.0mL 溶液后分取 25.00mL 加入 H_2SO_4 及 KI 溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点时,用去 24.98mL,求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。

有关反应为:



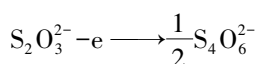
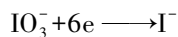
故

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6n(\text{IO}_3^-)$$

应用电子条件式求解:分析整个滴定过程,氧化剂为 KIO_3 ,还原剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; KI 溶液在滴定反应结束后仍为 KI,故不出现在电子条件式中。

根据最终产物可得到每个实际参与反应的物质的电子得失数。这样不必写出反应方程式,就可直接写出电子条件式。

由:



可得:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6n(\text{IO}_3^-)$$

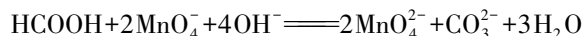
与书中结果一致。

式中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 失去电子数为 1, $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 之前的系数为 1; IO_3^- 得到的电子数为 6,所以 $n(\text{IO}_3^-)$ 前应乘以 6。

例2^[2] 称取含甲酸(HCOOH)的试样 0.2040g,溶解于碱性溶液后,加入 $0.2010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 25.00mL,待反应完成后,酸化,加入过量的 KI 还原过剩的 MnO_4^- 以及 MnO_4^- 歧化生成的 MnO_4^- 和 MnO_2 ,最后用 $0.1002\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ,计消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 21.02mL。计算试液中甲酸的含量。

此测定涉及一系列氧化还原反应:

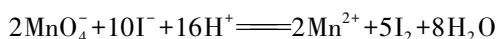
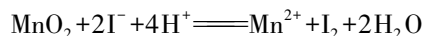
碱性条件 MnO_4^- 氧化 HCOOH ,即:



反应生成的 MnO_4^{2-} 酸化后,发生歧化反应:



KI 将生成的 MnO_2 和 MnO_4^- 全部还原为 Mn^{2+} :

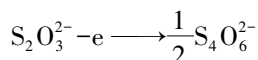
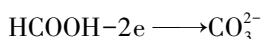
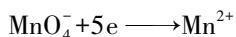


最后,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 。

如果根据实际反应进行计算,不但需要花费大量的时间写出反应方程式,还需考虑 Mn 的不同中间

价态及其所消耗的还原剂,推导过程相当复杂且容易出错。教材中采用基本单元的方式来处理,类似过去曾使用过的当量概念,该法对于计算式的获得较为简便。但在教学中发现,学生对基本单元的概念理解起来有一定的困难,常常发生混淆。

运用电子条件式分析整个滴定过程可知,体系中氧化剂为 KMnO_4 ,最终被还原为 Mn^{2+} ;还原剂为 HCOOH 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,氧化产物分别为 CO_3^{2-} 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。



列出电子条件式:

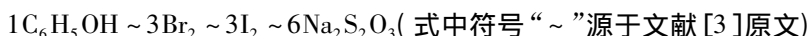
$$2n(\text{HCOOH}) + n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 5n(\text{MnO}_4^-)$$

故:

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{1}{2}(5n(\text{MnO}_4^-) - n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))$$

例 3^[3] 称取苯酚试样 0.5015 g,用 NaOH 溶液溶解后,用水准确稀释至 250.0 mL,移取 25.00 mL 试液于碘量瓶中,加入 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 标准溶液 25.00 mL 及 HCl 溶液,使苯酚溴化为三溴苯酚。加入 KI 溶液,使未反应的 Br_2 还原并析出定量的 I_2 ,然后用 $0.1012\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,用去 15.05 mL (V_1)。另取 25.00 mL $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 标准溶液,加入 HCl 及 KI 溶液,析出的 I_2 用 $0.1012\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,用去 40.20 mL (V_2)。计算试样中苯酚的质量分数。

教材^[3]中的解法是把有关反应式一一列出后,得到如下关系式:



因此有:

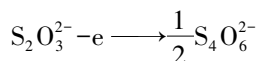
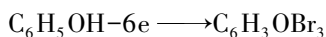
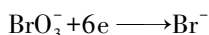
$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1}{6}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \quad (1)$$

故:

$$w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\frac{1}{6}c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times (V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2 - V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_1) \times M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{m_s \times \frac{25.00}{250.0}} \quad (2)$$

式(1)从化学角度是难以理解的,因为无法解释为什么苯酚的量越大,所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量越少,因此也无法解释式(2)中为何是 $V_2 - V_1$ 而不是 $V_1 - V_2$ 。这样的计算方法或许最终能拼凑出结果,但不利于培养学生的化学思维。

运用电子条件式首先做出判断:整个滴定过程中氧化剂为 KBrO_3 ,还原剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和苯酚(按氧、氢、溴的氧化数分别为 -2 、 $+1$ 、 -1 ,可计算出苯酚溴化反应中总的碳的氧化数升高值为 6);接着,列出氧化剂和还原剂的得失电子数:



据此写出电子条件式:

$$6n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6n(\text{BrO}_3^-)$$

即:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{BrO}_3^-) - \frac{1}{6}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

若已知基准物 KBrO_3 的浓度,即可由上式直接求出待测苯酚的量。然而本题的特别之处是未知 KBrO_3 浓度,而是采用两次滴定,每次所加 KBrO_3 的量相等,第二次滴定时未加苯酚,即 $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2 = 0$ 。

对于第一次测定:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{BrO}_3^-) - \frac{1}{6}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_1 \quad (3)$$

对于第二次测定:

$$n(\text{BrO}_3^-) - \frac{1}{6}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2 = 0 \quad (4)$$

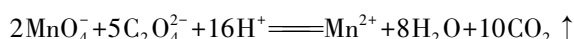
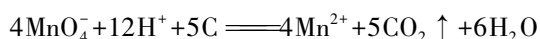
整理式(3)和式(4)得:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1}{6}(n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2 - n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_1)$$

将已知条件代入即可得到式(2)。但本文介绍的方法的推导过程更为严谨,且易于理解和接受。

例4 以 KMnO_4 为氧化剂表示的化学需氧量(COD)是度量水体受还原性物质污染程度的综合性指标。在分析化学教材中一般均有对该方法的介绍,有的仅给出反应方程式,也有的会给出计算公式,但对初学者来说两者均不易理解。

COD测定涉及的反应方程式^[3-4]为:



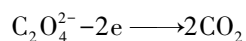
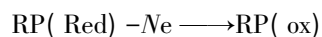
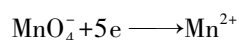
水中化学需氧量的计算公式为^[4]:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{\frac{1}{4}(5c(\text{KMnO}_4)(V_1+V_2) - 2c(\text{NaC}_2\text{O}_4)V(\text{NaC}_2\text{O}_4)) \times 32.00 \times 1000}{V_s} \quad (5)$$

学生容易根据方程式理解为污染物是碳(C),其被氧化后成为 CO_2 ,氧化数的变化为4,所以计算式中出现了 $1/4$ 。但水中的还原性污染物除了含C有机物外,还可能有无机污染物如亚硝酸盐、亚铁盐硫化物等。学生不明白为什么可将还原性物质写成C,因为即便是含C有机物,C的氧化数变化也并非均为4。实际上,COD的定义是水中还原性污染物消耗氧化剂的量(以 O_2 的质量浓度表示)。所以这里的 $1/4$ 并非由C的氧化数的变化决定,而是由 O_2 的氧化数的变化所决定。

利用电子条件式的基本思想,首先可判断在COD测定中氧化剂为 KMnO_4 ,还原剂为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和还原性污染物(用RP表示,其物质不定,氧化数变化难以确定,设其为N)。

由:

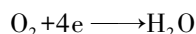


得:

$$N \cdot n(\text{RP}) + 2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 5n(\text{MnO}_4^-) \quad (6)$$

根据COD的定义,应换算成消耗 O_2 的质量浓度。

因为:



可得:

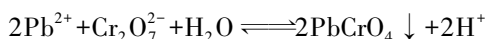
$$N \cdot n(\text{RP}) = 4n(\text{O}_2) \quad (7)$$

整理式(6)和式(7)得:

$$4n(\text{O}_2) = 5n(\text{MnO}_4^-) - 2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

据此可得到计算化学需氧量的公式(式(5)),也说明了式(5)中的系数 1/4 源于 O_2 ,而非化学反应方程式中的 C。

例 5^[1] 称取 Pb_3O_4 0.1000g,以 HCl 溶液溶解,加热下用过量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 将 Pb^{2+} 沉淀完全,反应为:



冷却后过滤洗涤,将 PbCrO_4 沉淀以 HCl 溶液溶解,加入过量 KI,用 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,终点时用去 12.00mL,求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。

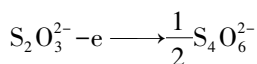
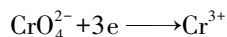
由于电子条件式是基于电子守恒的基本原理,因此,当滴定过程中存在其他类型反应时,则不能生搬硬套,而应视情况具体分析。

本例可将滴定过程分成两部分来看。

第一部分是 HCl 溶液和过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液与 Pb_3O_4 作用生成 PbCrO_4 沉淀。根据质量守恒,被测物与沉淀物之间量的关系为:

$$3n(\text{Pb}_3\text{O}_4) = n(\text{PbCrO}_4) \quad (8)$$

第二部分为沉淀物 PbCrO_4 的测定, CrO_4^{2-} 为氧化剂,其最终被还原为 Cr^{3+} 。因此有:



由此可得:

$$3n(\text{PbCrO}_4) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

将式(8)代入上式,整理得:

$$n(\text{Pb}_3\text{O}_4) = \frac{1}{9}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

3 结语

本文给出的依据电子守恒定律直接写出电子条件式的方法提供了解决复杂氧化还原滴定计算的新思路。这种方法将教学中与处理酸碱平衡问题时所采用的酸碱质子条件式统一起来,使学生更容易接受和掌握;同时,省去了书写配平氧化还原反应方程式的繁琐步骤,且计算式的推导过程简便快捷,条理清楚,逻辑严密,有利于培养学生的化学思维。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学化学系分析化学教研室. 分析化学例题与习题: 定量化学分析及仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 1999
- [2] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005
- [3] 华东理工大学分析化学教研组, 四川大学工科化学基础课程教学基地. 分析化学. 第 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2009
- [4] 邹明珠, 许宏鼎, 苏星光, 等. 化学分析教程. 北京: 高等教育出版社, 2008