



## § 3-3 电子转移反应类型的滴定

在电子转移反应即氧化还原反应中，电子从还原剂传输给氧化剂。由于在电子转移的同时常伴随着反应物的离子或分子构形的变化，使得有的电子转移步骤在动力学上是慢反应并引发副反应。

在讨论电子转移反应滴定时，应特别注意滴定反应是否快速和反应产物是否唯一或反应是否有一定的化学计量关系，即是否符合滴定分析对反应的这两项要求。只有满足以上要求下面的讨论才有意义。在讨论中将用 $p_e$ 和 $p_e^0$ 来替代 $E$ 和 $E^0$ 。它们之间的换算关系极为简单：

$$p_e = 16.9 E \quad (25)$$

$$\text{或 } E = 0.059 p_e$$

## 一、对称型滴定反应

对称型滴定反应是指参与反应的氧化还原电对中的氧化体和还原体的反应系数相同的一类反应。其通式可写成：



当各半反应的电子转移数  $n_1$  和  $n_2$  间没有公约数时， $\nu_1 = n_2$  和  $\nu_2 = n_1$ ，反应的总电子转移数  $n = n_1 n_2$ 。





### (1) 化学计量点处的 $pe_{\text{eq}}$ 和被测物残留分数的对数

电子转移反应的化学计量点是给电子数与得电子数相等的滴定点，即电子平衡点。

此时  $n_1 c_{\text{Ox}_1,\text{eq}} = n_2 c_{\text{Red}_2,\text{eq}}$ ， $n_1[\text{Ox}_1]_{\text{eq}} = n_2[\text{Red}_2]_{\text{eq}}$ 。若此反应进行得比较完全，则有  $[\text{Red}_1]_{\text{eq}} \approx c_{\text{Ox}_1,\text{eq}}$  和  $[\text{Ox}_2]_{\text{eq}} \approx c_{\text{Red}_2,\text{eq}}$ 。用平衡浓度代替活度，将有关浓度代入下式：

$$pe = pe + \frac{1}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

可得

$$pe_{1eq} = pe_1 + \frac{1}{n_1} \lg \frac{[Ox_1]_{eq}}{C_{Ox1,eq}} \quad (1)$$

$$pe_{2eq} = pe_2 + \frac{1}{n_2} \lg \frac{C_{Red2,eq}}{[Red_2]_{eq}} \quad (2)$$

上述两式等式两边分别乘以  $n_1$  和  $n_2$  并相加。

由于  $pe_{1eq} = pe_{2eq} = pe_{eq}$

$$\text{于是 } pe_{eq} = \frac{n_1 pe_1 + n_2 pe_2}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

由于  $pe$  与  $E$  之间存在着比例关系，通过上式可直接写出：

$$E_{eq} = \frac{n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta}{n_1 + n_2} \quad (4)$$

如果把  $\text{Red}_2$  作为被测物，滴定到化学计量点时其残留分数的对数可由 (2) 和 (3) 式得到：

$$\lg \frac{[\text{Red}_2]_{\text{eq}}}{c_{\text{Red}_2, \text{eq}}} = \frac{n_1 n_2 (pe_2 - pe_1)}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

它与  $E^0$  的关系则

为：

$$\lg \frac{[\text{Red}_2]_{\text{eq}}}{c_{\text{Red}_2, \text{eq}}} = \frac{n_1 n_2 (E_2 - E_1)}{0.059(n_1 + n_2)} \quad (6)$$

由 (3) — (6) 式可以看出， $pe_{\text{eq}}$  和  $E_{\text{eq}}$  以及被测物的残留分数只与滴定体系的属性有关而与其浓度无关。因此，只要动力学上反应仍然足够快和有准确判定滴定终点的方法，那末可以进行很稀溶液的滴定。

## (2) 滴定误差和滴定可行性判据

由电子平衡式关系很容易写出相对滴定误差公式：

$$TE = \frac{n_1 [\text{Ox}_1]_{\text{ep}} - n_2 [\text{Red}_2]_{\text{ep}}}{n_2 C_{\text{Red}_2, \text{eq}}} \quad (7)$$

同前面所讨论的那样，将上式分子的两个终点时的平衡浓度与其对应的化学计量点的平衡浓度相比。由于  $n_1 [\text{Ox}_1]_{\text{eq}} = n_2 [\text{Red}_2]_{\text{eq}}$ ，则上式可改写为：

$$TE = \frac{[\text{Red}_2]_{\text{eq}} \left( \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{ep}}}{[\text{Ox}_1]_{\text{eq}}} - \frac{[\text{Red}_2]_{\text{ep}}}{[\text{Red}_2]_{\text{eq}}} \right)}{C_{\text{Red}_2, \text{eq}}}$$



如果定义  $\Delta p e = p e_{ep} - p e_{eq}$ ，由于滴定终点与化学计量点很接近， $c_{Ox_1, ep} \approx c_{Ox_1, eq}$ ， $c_{Red_2, ep} \approx c_{Red_2, eq}$ ，可将其视为常数，根据对 (1) 和 (2) 式的微分可得到：

$$\lg \frac{[Ox_1]_{ep}}{[Ox_1]_{eq}} = n_1 \Delta p e$$

$$\lg \frac{[Red_2]_{ep}}{[Red_2]_{eq}} = -n_2 \Delta p e$$

滴定误差公式则可按林邦样式写成：

$$\text{TE} = \frac{[\text{Red}_2]_{\text{eq}} (10^{n_1 \Delta \text{pe}} - 10^{-n_2 \Delta \text{pe}})}{C_{\text{Red}_2, \text{eq}}} \quad (8)$$

由该式可看出滴定曲线的非对称性。通常  $n_1 > n_2$ ，当  $\Delta \text{pe}$  的绝对值相同时，正滴定误差大于负误差。若  $n_1 = n_2 = n$ ，(8) 式可被写成下面的双曲函数式：

$$\text{TE} = \pm \frac{2[\text{Red}_2]_{\text{eq}}}{C_{\text{Red}_2, \text{eq}}} \sinh(2.303n\Delta \text{pe}) \quad (9)$$

在以还原剂为被测物时，其中  $\Delta \text{pe} > 0$  为正误差， $\Delta \text{pe} < 0$  则为负误差。

滴定可行性的判据 ( $10^{n_1 \Delta pe} - 10^{-n_2 \Delta pe}$ ) 1, 化学计量点处被测物的残留分数决定着滴定偶然误差的大小。

以常用对数关系表示并以  $-\lg TE \geq 3$  作为确定滴定分析可行性判据的基础。因此

$$\frac{n_1 n_2 (pe_1 - pe_2)}{n_1 + n_2} \geq 3 \quad \text{或} \quad \frac{n_1 n_2 (E_1 - E_2)}{n_1 + n_2} \geq 0.18V \quad (10)$$

应当尽可能地用条件电位  $E'$  替代标准电极电位  $E$

[例1] 在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中，用0.1mol/L Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 滴定0.1mol/L FeSO<sub>4</sub>，求化学计量点处 $pe_{eq}$ 、 $E_{eq}$ 和亚铁离子残留分数的对数值，并判断该滴定分析的可行性。

[解] 查得电对Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>的条件电势分别为1.45V和0.67V， $n_1 = n_2 = 1$ 。

$$E_{eq} = \frac{n_1 E_1^\theta + n_2 E_2^\theta}{n_1 + n_2} = \frac{1.45 + 0.67}{2} = 1.06(\text{V})$$

$$pe_{eq} = 16.9E_{eq} = 16.9 \times 1.06 = 17.9$$

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}}{c_{\text{Fe}^{2+},eq}} &= \frac{n_1 n_2 (pe_2^\theta - pe_1^\theta)}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 n_2 (E_2^\theta - E_1^\theta)}{0.059(n_1 + n_2)} \\ &= \frac{0.67 - 1.45}{0.059 \times 2} = -6.61 \end{aligned}$$

由于  $\frac{n_1 n_2 (E_1^\theta - E_2^\theta)}{n_1 + n_2} \geq 0.18\text{V}$  故滴定分析是可行的。

[例2] 在例1的滴定分析中用邻菲罗啉为指示剂，滴定进行至红紫色刚变为浅黄绿色， $E_{ep} = 1.10V$ ，求滴定误差。

[解] 在对例1的求解中，已求得 $E_{eq} = 1.06V$  和  $\lg ([Fe^{2+}]/c_{Fe^{2+}eq}) = -6.61$ 。则

$$\Delta pe = 16.9(E_{ep} - E_{eq}) = 16.9 \times (1.10 - 1.06) = 0.676$$

将以上有关数值代入(8)式。

$$TE = 10^{-6.61} \times (10^{0.676} - 10^{-0.676}) = 10^{-5.95}$$

或代入(9)式，由于 $\Delta pe > 0$ 故为正误差。

$$TE = 2 \times 10^{-6.61} \times \sinh(2.303 \times 0.676) = 1.1 \times 10^{-6}$$

[例3] 用  $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$   $\text{KMnO}_4$  滴定  $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$   $\text{NaNO}_2$ ，溶液中含有  $0.2 \text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，该滴定分析能否进行？

[解] 半反应为



反应有氢离子参加，先将  $E$  换算成  $E'$ 。

$$E^{\theta'} = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg[\text{H}^+]^m$$

$$[\text{H}^+] = 0.2 \text{mol/L}$$

$$E_1^{\theta'} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg(0.2)^8 = 1.44\text{V}$$

$$E_2^{\theta'} = 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg(0.2)^3 = 0.88\text{V}$$

代入判别式：

$$\frac{n_1 n_2 (E_1^{0'} - E_2^{0'})}{n_1 + n_2} = \frac{2 \times 5 \times (1.44 - 0.88)}{2 + 5} = 0.80(\text{V})$$

该结果远大于0.18V，故可以进行滴定分析。然而由于 $\text{NO}_2^-$ 在酸性介质中不稳定，会分解出氮氧化物，且反应速度不够快，需要加热。因此，在实际分析中采用返滴定法。取一定量的试液缓慢滴加到40 mL有过量 $\text{KMnO}_4$ 的酸性溶液中，再用标准的 $\text{NaNO}_2$ 溶液滴定过量的 $\text{KMnO}_4$ 至它刚好褪色。整个滴定过程要保持好温度和不停地搅拌。

## 二、非对称型滴定反应

参与氧化还原反应的两个电对中，只要其中之一为不对称电对时就构成了非对称型反应。这类反应在讨论其滴定分析的各项问题时，其结果不象对称型那样简单且与分析物的分析浓度无关，因此得不到可广为利用的公式，只能具体问题具体分析。



[例 4] 用0.1mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定0.1mol/L KI<sub>3</sub>，求化学计量点电位、I<sub>3</sub><sup>-</sup>的残留分数和E<sub>ep</sub> = 0.400V时的滴定误差。

[解] 半反应和滴定反应分别为：



## (1) 求 $E_{\text{eq}}$

该反应的电子平衡条件

为：
$$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} - 2c_{\text{I}_3^-} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 2[\text{I}_3^-]$$

在化学计量点处则有：

$$\begin{aligned} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{eq}} &= 2c_{\text{I}_3^-, \text{eq}} \\ [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}} &= 2[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} \end{aligned}$$

同时还有：
$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}} \cong c_{\text{I}_3^-, \text{eq}}$$

$$[\text{I}^-]_{\text{eq}} \cong 3c_{\text{I}_3^-, \text{eq}}$$

这些浓度关系将被代入  $pe_{\text{eq}}$  的关系式中。 $pe_{\text{eq}}$  的关系式可由相关的半反应分别写出：

$$2pe_{\text{eq}} = 2pe_1 + \lg \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^3} \cong 2pe_1 + \lg \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}}{(3c_{\text{I}_3^-, \text{eq}})^3} \quad (a)$$

$$2pe_{\text{eq}} = 2pe_2 + \lg \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}}^2} \cong 2pe_2 + \lg \frac{c_{\text{I}_3^-, \text{eq}}}{(2[\text{I}_3^-]_{\text{eq}})^2} \quad (b)$$

为使  $[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}$  在 (a) 和 (b) 式相加中消去, (a) 式各项乘2, 再与 (b) 式相加并整理。得到:

$$pe_{\text{eq}} = \frac{2pe_1 + pe_2}{3} + \frac{1}{6} \lg \frac{1}{3^6 \times 2^2 \times c_{\text{I}_3^-, \text{eq}}^5}$$

由于滴定过程的稀释作用,  $c_{\text{I}_3^-, \text{eq}} = 0.033\text{mol/L}$ 。又由于  $E = 0.059pe$ , 上式各项乘以0.059便很容易改写成  $E_{\text{eq}}$  的关系式, 代入  $E_1 = 0.536\text{V}$  和  $E_2 = 0.09\text{V}$ , 可得:

$$E_{\text{eq}} = \frac{2 \times 0.536 + 0.09}{3} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{1}{2916 \times 0.033^5} = 0.426(\text{V})$$

## (2) $I_3^-$ 在化学计量点处的残留分数

将残留分数以常用对数形式表示：

$$\lg\left(\frac{[I_3^-]_{\text{eq}}}{c_{I_3^-, \text{eq}}}\right)$$

并将其与(a)式的浓度对数项相比较，就可

得到：

$$\lg \frac{[I_3^-]_{\text{eq}}}{c_{I_3^-, \text{eq}}} = 2(p_{e_{\text{eq}}} - p_{e_1}) + \lg(3^3 c_{I_3^-, \text{eq}}^2)$$

或以电极电位表示并代入有关数值可得：

$$\begin{aligned} \lg \frac{[I_3^-]_{\text{eq}}}{c_{I_3^-, \text{eq}}} &= \frac{2(E_{\text{eq}} - E_1^\theta)}{0.059} + \lg(3^3 c_{I_3^-, \text{eq}}^2) \\ &= \frac{2 \times (0.426 - 0.536)}{0.059} + \lg(27 \times 0.033^2) = -5.26 \end{aligned}$$

由于  $-\lg TE \geq 3$

表明此滴定分析可行。

### (3) $E_{ep} = 0.400V$ 时的滴定误差

根据电子平衡条件可以写出滴定误差的浓度关系式：

$$TE = \frac{[S_2O_3^{2-}]_{ep} - 2[I_3^-]_{ep}}{2c_{I_3^-,eq}}$$

参考推导(8)式的过程和利用(a)和(b)式将该式改写成林邦式：

$$TE = \frac{[I_3^-]_{eq} (10^{-\Delta pe} - 10^{2\Delta pe})}{c_{I_3^-,eq}}$$

其中  $\Delta pe = 16.9 (E_{ep} - E_{eq})$  ,

$\Delta pe = 16.9 \times (0.400 - 0.426) = -0.439$  , 则

$$TE = 10^{-5.26} \times (10^{0.439} - 10^{-2 \times 0.439}) = 1.4 \times 10^{-5}$$

