

# 浅析高考题中氧化还原滴定

安徽省灵璧中学 234200 张 瑞

随着各省高考习题中氧化还原内容考查的步步深入,氧化还原滴定习题在高考中出现越来越多。因为考生对该知识点比较陌生易丢分。解决这个问题首先得了解常见的氧化还原滴定,然后将离子方程式练习到位,最后在计算上细致严谨,就可以得到高分。

## 一、氧化还原滴定

### 1. 氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。

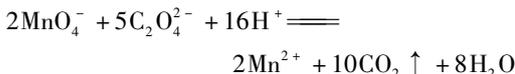
### 2. 氧化还原滴定法的特点及与酸碱滴定法的比较

(1) 酸碱滴定反应是离子互换反应,反应历程简单、快速。

(2) 氧化还原滴定反应是电子转移反应,反应复杂、反应速度快慢不一、受外界条件影响较大。

### 3. 滴定终点的判定

#### (1) 标准溶液自身做指示剂



高锰酸钾为紫色,极稀溶液中呈无色。过量的半滴  $\text{KMnO}_4$  溶液变粉色。

#### (2) 专属指示剂



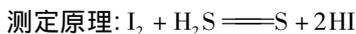
可溶性淀粉溶液遇碘( $\text{I}_3^-$ )生成蓝色配合物,反应很灵敏( $\text{I}_3^-$ 可小至  $10^{-5} \text{ mol/L}$ ),因此,淀粉可用作碘量法的指示剂。

## 二、常见的氧化还原滴定方法

### 1. 碘量法

利用碘的氧化性、碘离子的还原性进行物质含量测定的方法。

(1) 直接碘量法(又称碘滴定法):它是利用碘作标准溶液直接滴定一些还原性物质的方法。如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$  等。



测定条件:微酸性或中性溶液中进行。受测

定条件的限制,本方法不太使用。

(2) 间接碘量法:利用  $\text{I}^-$  离子的还原性(通常使用  $\text{KI}$ )与氧化性物质的反应生成游离的碘,再用还原剂( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )的标准溶液滴定,从而测出氧化性物质含量。

如在酸性条件下,可测定  $\text{Cu}^{2+}$  浓度:



碘量法指示剂:淀粉。

终点现象:直接碘量法溶液由无色变蓝色;间接碘量法溶液由蓝色变无色

例 1 (2014 年重庆卷·节选) 焦亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )是常用的食品抗氧化剂之一。某研究小组进行如下实验。实验三 葡萄酒中抗氧化剂残留量的测定

(6) 葡萄酒常用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  作抗氧化剂。测定某葡萄酒中抗氧化剂的残留量(以游离  $\text{SO}_2$  计算)的方案如图 1:



溶液出现蓝色且 30 s 内不褪色

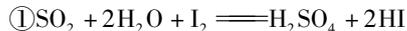
图 1

(已知:滴定时反应的化学方程式为  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ )

①按上述方案实验,消耗标准  $\text{I}_2$  溶液 25.00 mL,该次实验测得样品中抗氧化剂的残留量(以游离  $\text{SO}_2$  计算)为  $\underline{\hspace{2cm}} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

②在上述实验过程中,若有部分  $\text{HI}$  被空气氧化,则测得结果  $\underline{\hspace{2cm}}$  (填“偏高”“偏低”或“不变”)。

解析 (6)



$$64 \text{ g} \qquad 1 \text{ mol}$$

$$x \qquad 0.01 \times 25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

求得:  $x = 1.6 \times 10^{-2} \text{ g}$ , 则样品中抗氧化剂的残留量  $= \frac{1.6 \times 10^{-2} \text{ g}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.16 \text{ g/L}$ 。

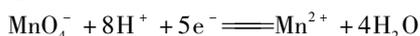
②若有部分 HI 被空气氧化生成  $\text{I}_2$ , 则所消耗标准  $\text{I}_2$  溶液的体积减少, 则测得样品中抗氧化剂的残留量将偏低。

答案: (6) ①0.16 ②偏低

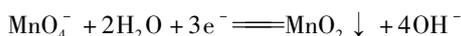
## 2. 高锰酸钾法

### (1) 原理

①在强酸溶液中



②在弱酸或弱碱溶液中



### (2) 条件控制

①式的反应为滴定反应, 条件是用硫酸酸化。一般不用硝酸或盐酸酸化。因为硝酸具有氧化性与被测还原性物质反应; 而盐酸本身具有还原性会与  $\text{KMnO}_4$  反应。

②式的反应不能用于直接滴定, 因有  $\text{MnO}_2 \downarrow$  生成, 不易观察终点。

### (3) 应用

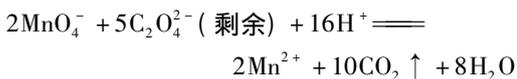
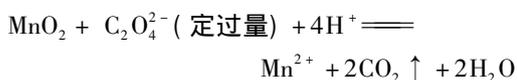
①直接法测还原性物质:

例:  $\text{KMnO}_4$  测定  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  含量, 滴定反应方程式为



②间接法测氧化性物质:

例: 氧化性物质 + 还原剂标准溶液(一定量过量), 用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液返滴定剩余的还原剂标准溶液。

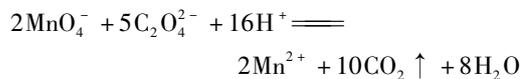


例 2 (2013 年新课标卷·节选) 草酸(乙二酸)可作还原剂和沉淀剂, 用于金属除锈、织物漂白和稀土生产。

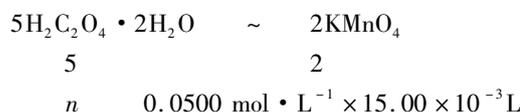
(5) 结晶水合草酸成品( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的纯度用高锰酸钾法测定。称量草酸成品 0.250 g 溶于水, 用  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 至浅粉红色不消褪, 消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液 15.00 mL, 反应的离子方程式为 \_\_\_\_\_; 列式计算

该成品的纯度 \_\_\_\_\_。

解析 在反应中酸性高锰酸钾做氧化剂, 草酸做还原剂, 方程式:



根据离子方程式得到:



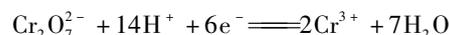
$$n = 1.875 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \\ &1.875 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.236 \text{ g} \end{aligned}$$

## 3. 重铬酸钾法

### (1) 原理

在酸性溶液中



(2) 特点:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  稳定, 易制成高纯度试剂, 标准溶液可直接配制。

(3) 与  $\text{KMnO}_4$  法的比较

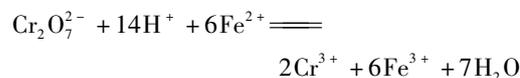
①氧化性比较:  $\text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

② $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液较稳定, 置于密闭容器中, 浓度可保持较长时间不变。

③ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  不会氧化氯离子而产生误差, 可以在盐酸介质中进行滴定。

④ $\text{KMnO}_4$  法不用指示剂, 它自身为指示剂, 而  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  本身显橙色, 指示灵敏度差, 且还原后显绿色掩盖橙色, 不能作为自身指示剂。

(4) 应用: 测定  $\text{Fe}^{2+}$



例 3 (2013 年浙江理综·节选) 利用废旧镀锌铁皮可制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子及副产物  $\text{ZnO}$ 。

(5) 用重铬酸钾法(一种氧化还原滴定法)可测定产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的二价铁含量。若需配制浓度为  $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 250 mL, 应准确称取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  \_\_\_\_\_ g (保留 4 位有效数字, 已知  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。配制该标准溶液时, 下列仪器不必要用到的有 \_\_\_\_\_。(用编号表示)

①电子天平 ②烧杯 ③量筒 ④玻璃棒 ▶

## 例谈守恒法在化学计算中的应用

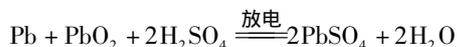
北方交通大学附属中学 100081 刘洋

守恒法是中学化学计算中常用方法之一,守恒法最大的优点是可以省略繁琐的中间过程,简化计算步骤,达到快速解题的目的。守恒法包括质量守恒、得失电子守恒、电荷守恒等。

### 一、得失电子守恒法

得失电子守恒法即化学反应中氧化剂所得电子总数等于还原剂所失电子总数,无论是自发进行的氧化还原反应还是原电池或电解池均如此。

例 1 实验室用铅蓄电池作电源电解饱和食盐水制取  $\text{Cl}_2$ ,已知铅蓄电池放电时发生如下反应:



若制得 0.050 mol  $\text{Cl}_2$ ,电池内消耗  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的物质的量至少是( )。

- A. 0.025 mol      B. 0.050 mol  
C. 0.10 mol        D. 0.20 mol

解析 在电解池中,由阳极上的电极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ,得知要制得 0.05 mol  $\text{Cl}_2$  在电解池中转移电子的总物质的量为 0.10 mol。由于原电池内  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的消耗实质上是  $\text{H}^+$  的消耗,可得关系式: $2\text{e}^- \sim 4\text{H}^+ \sim 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,故转移 0.10 mol 电子要消耗 0.10 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

答案选 C。

例 2 在  $3\text{BrF}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \text{Br}_2 + 9\text{HF} + \text{O}_2 \uparrow$  反应中,若有 5 mol  $\text{H}_2\text{O}$  参加反应,则被  $\text{H}_2\text{O}$  还原的  $\text{BrF}_3$  的物质的量为( )。

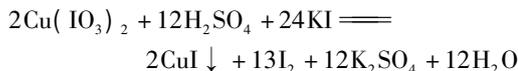
- A. 4/3 mol          B. 2/3 mol  
C. 2 mol            D. 1 mol

解析 此氧化还原反应中,还原剂是  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{BrF}_3$ ,氧化剂是  $\text{BrF}_3$ ,在反应过程中  $\text{BrF}_3$  同时被 2 种还原剂还原而得到还原产物  $\text{Br}_2$ 。其中被  $\text{H}_2\text{O}$  还原的  $\text{BrF}_3$  不能利用化学方程式中化学计量数之比直接计算。解答本题如果应用得失电子守恒的方法可快速准确求解:5 mol  $\text{H}_2\text{O}$  参加反应时,有 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  被  $\text{BrF}_3$  氧化,共失去 4 mol 电子,则被 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  还原的  $\text{BrF}_3$  的物质的量为  $\frac{4 \text{ mol}}{3}$ ,得

到还原产物( $\text{Br}_2$ )的物质的量为  $\frac{1}{2} \times \frac{4 \text{ mol}}{3} = \frac{2}{3}$  mol。

正确答案: A。

例 3 已知反应:



下列说法正确的是( )。

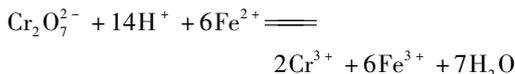
- A.  $\text{CuI}$  既是氧化产物又是还原产物  
B.  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  作氧化剂, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  中的铜元

### ► ⑤容量瓶 ⑥胶头滴管 ⑦移液管

(6) 滴定操作中,如果滴定前装有  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液的滴定管尖嘴部分有气泡,而滴定结束后气泡消失,则滴定结果将 \_\_\_\_ (填“偏大”、“偏小”或“不变”)。

解析 (5) 根据所给数据可计算出重铬酸钾的质量  $m = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.25 \text{ L} \times 294.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.7350 \text{ g}$ ; 配制溶液时溶质为固体不需要量筒量取,配制溶液有固定体积的容量瓶,不需要移液管。

(6)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶于酸后形成  $\text{Fe}^{2+}$ ,用  $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准液来进行滴定,离子方程式为:



因滴定管尖嘴气泡在滴定结束后消失,说明带入计算的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  体积比实际体积偏大,则计算的  $\text{Fe}^{2+}$  含量偏大。

答案:(5) 0.7350 ③⑦ (6) 偏大

(收稿日期:2015-01-10)