

KMnO₄ 在物质含量测定中的应用

江苏省邗江中学 (225009) 张新中

制备的物质中一般会含有杂质,还有的物质保存时会发生变质,所以需要对这些物质的含量进行测定,这也成为高考命题的热点和重点,如2017、2018年理综I、II、III卷对此都有考查,测定的方法有滴定法、比色法等多种方法.应用强氧化性的KMnO₄测定还原性物质的含量,在生产生活中是一种比较常见的方法,现归纳如下:

一、测定 Fe²⁺ 的含量

例1 硫酸亚铁晶体(FeSO₄·7H₂O)在医药上作补血剂.某课外小组拟用KMnO₄溶液滴定的方法,测定该补血剂中铁元素的含量,进行了如下实验(数据记录于表1中).

①称取0.474 g KMnO₄晶体,配成250.00 mL水溶液.

②取5片除去糖衣(非还原糖)后的硫酸亚铁补血剂药片(1.500 g),研细后加稀硫酸溶解,配成100.00 mL水溶液.

③用酸式滴定管取待测“补血剂”溶液20.00mL于某容器中.

④盛装标准KMnO₄溶液,静置后,读取数据,记录为KMnO₄标准溶液体积的初读数.

⑤滴定,并记录KMnO₄标准溶液的终读数.再重复滴定2次.

表1

	1	2	3
V(样品)/mL	20.00	20.00	20.00
V(KMnO ₄)/mL(初读数)	0.00	0.20	0.00
V(KMnO ₄)/mL(终读数)	15.85	15.22	14.98

(1) 本实验所用的KMnO₄标准溶液的物质的量浓度为_____.

(2) 课外小组里有位同学设计了图1中四种滴定方式(夹持部分略去),引起了同学们的讨论,最后取得共识,认为最合理的是_____(填字母序号).

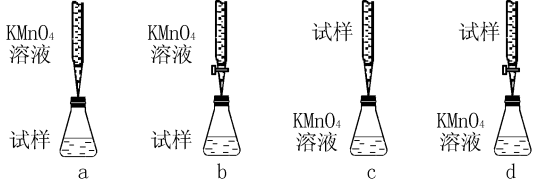


图1

(3) 判断滴定终点的依据是_____.

(4) 根据实验数据,计算该补血剂中铁元素的含量.

解析 (1) 0.474 g KMnO₄晶体的物质的量是 0.474g ÷ 158g · mol⁻¹ = 0.003mol, 所以其浓度为 0.003mol ÷ 0.25L = 1.200 × 10⁻² mol · L⁻¹.

(2) 酸性高锰酸钾溶液不能用碱式滴定管, 不正确.

(3) 酸性高锰酸钾溶液显紫红色, 所以当滴入最后一滴KMnO₄溶液恰好由无色变浅紫红色, 且半分钟内不褪色, 即说明达到滴定终点.

(4) 三次实验中消耗高锰酸钾溶液的体积分别是 15.85 mL、15.02 mL、14.98 mL, 因此第一次实验数据不能用, 后两次的平均值是 15.00 mL. 因此消耗高锰酸钾的物质的量是 0.015L × 1.200 × 10⁻² mol · L⁻¹ = 0.00018mol, 得到电子是 0.00018 mol × 5 = 0.0009 mol, 所以根据电子的得失守恒可知, 亚铁离子的物质的量 0.0009 mol, 质量是 0.0009 mol × 56 g · mol⁻¹ = 0.0504 g, 所以该补血剂中铁元素的含量是 0.0504 g × 5 ÷ 1.5 g × 100% = 16.8%.

答案: (1) 1.200 × 10⁻² mol · L⁻¹ (2) b

(3) 滴入最后一滴KMnO₄溶液恰好由无色变浅紫红色, 且半分钟内不褪色 (4) 16.8%

二、测定 H₂O₂ 的含量

例2 某同学查阅资料获悉, 用KMnO₄可以测定H₂O₂的含量. 取15.00 mL H₂O₂溶液, 用稀H₂SO₄酸化; 逐滴加入0.003mol · L⁻¹ KMnO₄溶液, 产生气体, 溶液褪色速率开始较慢后变快, 至恰好完全反应时共消耗20.00 mL KMnO₄溶液. 该反应的离子方程式是: 2MnO₄⁻ + 5H₂O₂ + 6H⁺ = 2Mn²⁺ + 5O₂ ↑ + 8H₂O.

(1) 该反应体现了H₂O₂的_____(填“氧化性”、“还原性”或“氧化性和还原性”).

(2) KMnO₄溶液褪色速率开始较慢, 后变快的原因可能是某种物质对该反应起到了催化作用, 则该物质最有可能是_____. (填序号)

a. MnO₄⁻ b. H⁺ c. Mn²⁺ d. K⁺

(3) 判断完全反应的现象是_____.

(4) 该H₂O₂溶液的含量是_____ g · L⁻¹.

解析 (1) H_2O_2 中 O 元素的化合价从 -1 价升高到了 O_2 中 O 元素的 0 价, 所以 H_2O_2 作还原剂, 体现了还原性.

(2) 由离子方程式可知, 反应后生成了 Mn^{2+} , 开始 Mn^{2+} 浓度较小, 反应速率慢, 反应一段时间后, Mn^{2+} 浓度变大, 反应速率加快, 故起催化作用的物质是 Mn^{2+} .

(3) KMnO_4 溶液显紫色, 当 KMnO_4 溶液与 H_2O_2 发生氧化还原反应时, 溶液无色, 当 H_2O_2 完全反应后, 再滴入一滴 KMnO_4 溶液, 溶液将由无色变为红色, 此时就是滴定的终点.

(4) 消耗的 KMnO_4 的物质的量为 $0.02 \text{ L} \times 0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 根据方程式可知 H_2O_2 的物质的量为 $\frac{5}{2} \times 6 \times 10^{-5} \text{ mol} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 所以 H_2O_2 溶液的浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \div 0.015 \text{ L} = 0.34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

答案: (1) 还原性 (2) c

(3) 当加入最后一滴 KMnO_4 溶液时, 溶液变为红色 (4) $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

三、测定 Na_2SO_3 的含量

例 3 KMnO_4 具有强氧化性, 在实验室和工业上常用作氧化剂. 某化学兴趣小组采用标准的酸性 KMnO_4 溶液测定可能发生变质的还原性物质 Na_2SO_3 固体中 Na_2SO_3 的含量.

(1) 简述检验 Na_2SO_3 已经变质的操作和现象: _____.

(2) 另取 10.0g 试样配成 250mL 溶液, 配制溶液时, 可能用到的玻璃仪器有量筒、烧杯、玻璃棒、____、____. 取出 25.00mL 所配制的 Na_2SO_3 溶液于锥形瓶中, 用标准酸性 KMnO_4 溶液滴定, 采用的指示剂是____(如果不需要, 可写“无”). 反应的离子方程式为 $\text{SO}_3^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (未配平). 重复操作四次, 消耗 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液的体积如表 2 所示.

表 2

编号溶液	1	2	3	4
KMnO_4 (mL)	20.01	19.00	19.99	20.00
Na_2SO_3 (mL)	25.00	25.00	25.00	25.00

求样品中 Na_2SO_3 的质量分数.

(3) 操作时, 若未用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性 KMnO_4 溶液润洗滴定管, 会导致测定结果____(填“偏高”、“偏低”或“没有影响”).

解析 (1) 取少量样品于试管中, 滴入稀盐酸,

$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 排除亚硫酸根离子干扰, 再加 BaCl_2 溶液, 若有白色沉淀产生, 则 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$, 说明已变质.

(2) 取 10.0 g 试样配成 250 mL 溶液, 配制溶液时, 可能用到的玻璃仪器有量筒、烧杯、玻璃棒、250 mL 容量瓶、胶头滴管, 取出 25.00 mL 所配制的 Na_2SO_3 溶液于锥形瓶中, 用标准酸性 KMnO_4 溶液滴定, 无需采用指示剂. 四次实验数据舍去实验 2, 计算消耗高锰酸钾溶液体积平均为: $(20.01 + 19.99 + 20.00) \text{ mL} / 3 = 20.00 \text{ mL}$, 反应的离子方程式为:



$$\frac{5}{n} = \frac{2}{0.0200 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$n = 0.005 \text{ mol}$, 则 250 mL 溶液中含亚硫酸根离子物质的量 = $0.005 \text{ mol} \times 250 / 25 = 0.05 \text{ mol}$, 故样品中 Na_2SO_3 的质量分数 = $0.05 \text{ mol} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 10.0 \text{ g} \times 100\% = 63\%$.

(3) 操作时, 若未用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性 KMnO_4 溶液润洗滴定管消耗标准溶液体积增大, 会导致测定结果偏高.

答案 (1) 先加入过量盐酸, 再加入氯化钡溶液, 如果有白色沉淀生成, 表明 Na_2SO_3 已经变质

(2) 250 mL 容量瓶、胶头滴管; 无; 63% (3) 偏高

四、测定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的含量

例 4 为了测定含有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KHC_2O_4 和 K_2SO_4 的试样中各物质的质量分数, 进行如下实验:

①称取 6.0 g 试样, 加水溶解, 配成 250 mL 试样溶液.

②用酸式滴定管量取 25.00 mL 试样溶液放入锥形瓶中, 并加入 2 滴 ~ 3 滴酚酞试液, 用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定, 消耗 NaOH 溶液 20.00 mL.

③再取 25.00 mL 试样溶液放入另一锥形瓶中, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性高锰酸钾溶液滴定, 消耗高锰酸钾溶液 16.00 mL.

回答下列问题:

(1) 已知: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHC_2O_4 溶液 pH 约为 3, 其中含碳元素的粒子浓度由大到小的顺序为_____.

(2) 完成并配平下列离子方程式: $\underline{\hspace{1cm}} \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \underline{\hspace{1cm}} \text{MnO}_4^- + \underline{\hspace{1cm}} \text{H}^+ \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{CO}_2 + \underline{\hspace{1cm}} \text{Mn}^{2+} + \underline{\hspace{1cm}}$.

(3) 滴定时边滴边摇动锥形瓶, 眼睛应观察_____.

(4) 步骤②中量取试样溶液时, 酸式滴定管用

蒸馏水洗过后没有润洗,则测得的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数____。(填“偏大”、“偏小”或“无影响”)

(5) 试样中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为____.

解析 (1) 已知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHC}_2\text{O}_4$ 溶液 pH 约为 3, 溶液显酸性, 这说明 HC_2O_4^- 的电离程度大于 HC_2O_4^- 的水解程度. 由于不论是水解, 还是电离, 程度都是很小的, 所以溶液中含碳元素的粒子浓度由大到小的顺序为 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

(2) 根据反应式可知, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 中碳元素的化合价从 +3 价升高到 +4 价, 失去 1 个电子. MnO_4^- 中 Mn 元素的化合价从 +7 价降低到 +2 价, 得到 5 个电子, 所以根据电子得失守恒可知, 还原剂 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与氧化剂 MnO_4^- 的物质的量之比是 5:2, 然后根据原子守恒可知, 反应中还有水生成, 所以配平后的离子方程式为 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$.

(3) 滴定实验中准确判断终点是实验的关键, 所以滴定时边滴边摇动锥形瓶, 眼睛应观察锥形瓶中溶液颜色变化.

(4) 步骤②中量取试样溶液时, 酸式滴定管用蒸馏水洗过后没有润洗, 则导致溶液浓度被稀释, 所以消耗氢氧化钠溶液的体积减少, 故测得的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数偏小.

(5) 设 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KHC_2O_4 的物质的量分别是 x 和 y . 25 mL 溶液消耗氢氧化钠的物质的量 = $0.02000 \text{ L} \times 0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.005000 \text{ mol}$, 则 250 mL 溶液消耗氢氧化钠的物质的量 = $0.005000 \text{ mol} \times 10 = 0.05000 \text{ mol}$, 则 $2x + y = 0.05000 \text{ mol}$. 25 mL 溶液消耗高锰酸钾的物质的量 = $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01600 \text{ L} = 0.001600 \text{ mol}$, 所以 250 mL 溶液消耗高锰酸钾的物质的量 = $0.001600 \text{ mol} \times 10 = 0.01600 \text{ mol}$, 则根据电子得失守恒可知 $2x + 2y = 0.01600 \text{ mol} \times 5 = 0.08000 \text{ mol}$, 解得 $x = 0.01000 \text{ mol}$ 、 $y = 0.03000 \text{ mol}$, 所以试样中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为:

$$\frac{0.01000 \text{ mol} \times 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.0 \text{ g}} \times 100\% = 21\%.$$

答案:

(1) $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

(2) 5 2, 16, 10, 2, 8, H_2O

(3) 锥形瓶中溶液颜色变化

(4) 偏小 (5) 21%

五、测定化学耗氧量

例 5 化学耗氧量(简称 COD), 是一个量度水体受污染程度的重要指标. 它是指一定体积的水体

中能被强氧化剂氧化的还原性物质的量, 但表示为氧化这些还原性物质所需消耗的 O_2 的量(以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 记). 下面是用 KMnO_4 法测定水样中 COD 的实验:

(1) KMnO_4 溶液的标定: 准确称取 0.1340 g 基准物质 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 40 mL 水, 10 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 加热至 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$, 趁热用 KMnO_4 溶液进行滴定, 直至滴定的溶液呈微红色为终点, 消耗 KMnO_4 溶液 20.30 mL . 计算 KMnO_4 溶液的准确浓度.

(2) 水样中 COD 的测定: 移取 100 mL 水样于锥形瓶中, 加 5 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 摇匀. 加入 10.00 mL KMnO_4 溶液, 摇匀, 立即放入沸水中加热 30 min . 趁热加入 10.00 mL $0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液摇匀, 立即用 KMnO_4 溶液滴定至溶液呈微红色, 记下 KMnO_4 溶液的消耗体积为 18.10 mL . 计算 $\text{COD}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的值.

解析 (1) 反应的离子方程式可以表示为 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$, 则 $n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2}{5} \times \frac{0.1340 \text{ g}}{134.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $c(\text{KMnO}_4) = \frac{4 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.30 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.01970 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) 由方程式可知, 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应消耗 KMnO_4 的物质的量为 $n(\text{KMnO}_4)_{\text{耗}} = \frac{2}{5} n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{2}{5} \times 0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01 \text{ L} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$. 则与水中还原性物质反应的 KMnO_4 的物质的量为 $n(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) - n(\text{KMnO}_4)_{\text{耗}} = 0.01970 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (0.01 \text{ L} + 0.01810 \text{ L}) - 1 \times 10^{-4} \text{ mol} = 4.5357 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $\text{KMnO}_4 \sim 5\text{e}^-$, $\text{O}_2 \sim 4\text{e}^-$. 根据电子相等可得 $n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{KMnO}_4) = \frac{4}{5} \times 4.5357 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5.67 \times 10^{-4} \text{ mol}$. 故

$$\text{COD} = \frac{5.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}}{0.1 \text{ L}} = 181.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

答案: (1) $0.01970 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $181.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

从以上例题可以看出, 用 KMnO_4 等强氧化性物质来测定还原性物质的含量, 通常用滴定法, 因此, 考生在复习时, 除了必须掌握一定的计算方法外, 还需要掌握滴定操作的要点、仪器的选择、滴定终点的判断、实验数据的整理、误差分析等内容.

(收稿日期: 2018 - 11 - 20)