

# KMnO<sub>4</sub> 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KMnO<sub>4</sub>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 Fe<sup>2+</sup> 的含量

例1 硫酸亚铁晶体(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)在医药上作补血剂.某课外小组拟用KMnO<sub>4</sub>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 KMnO<sub>4</sub>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KMnO<sub>4</sub>溶液,静置后,读取数据,记录为KMnO<sub>4</sub>标准溶液体积的初读数.
- ⑤滴定,并记录KMnO<sub>4</sub>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 <sub>4</sub> )/mL(初读数)	0.00	0.20	0.00
V(KMnO <sub>4</sub> )/mL(终读数)	15.85	15.22	14.98

(1) 本实验所用的KMnO<sub>4</sub>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).

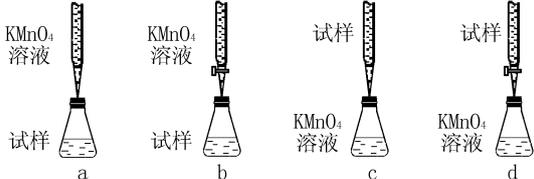


图1

(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 KMnO<sub>4</sub>晶体的物质的量是 0.474g ÷ 158g·mol<sup>-1</sup> = 0.003mol, 所以其浓度为 0.003mol ÷ 0.25L = 1.200 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>.

(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KMnO<sub>4</sub>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<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> = 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<sup>-1</sup> = 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<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> (2) b

(3) 滴入最后一滴KMnO<sub>4</sub>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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的含量

例2 某同学查阅资料获悉, 用KMnO<sub>4</sub>可以测定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的含量. 取15.00 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液, 用稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>酸化; 逐滴加入0.003mol·L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub>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 KMnO<sub>4</sub>溶液. 该反应的离子方程式是: 2MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 6H<sup>+</sup> = 2Mn<sup>2+</sup> + 5O<sub>2</sub> ↑ + 8H<sub>2</sub>O.

(1) 该反应体现了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的\_\_\_\_\_(填“氧化性”、“还原性”或“氧化性和还原性”).

(2) KMnO<sub>4</sub>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. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> b. H<sup>+</sup> c. Mn<sup>2+</sup> d. K<sup>+</sup>

(3) 判断完全反应的现象是\_\_\_\_\_.

(4) 该H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液的含量是\_\_\_\_\_ g·L<sup>-1</sup>.

解析 (1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  中 O 元素的化合价从 -1 价升高到了  $\text{O}_2$  中 O 元素的 0 价, 所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{Mn}^{2+}$ , 开始  $\text{Mn}^{2+}$  浓度较小, 反应速率慢, 反应一段时间后,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度变大, 反应速率加快, 故起催化作用的物质是  $\text{Mn}^{2+}$ .

(3)  $\text{KMnO}_4$  溶液显紫色, 当  $\text{KMnO}_4$  溶液与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生氧化还原反应时, 溶液无色, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  完全反应后, 再滴入一滴  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{KMnO}_4$  溶液时, 溶液变为红色 (4)  $0.34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

### 三、测定 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的含量

例 3  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  溶液测定可能发生变质的还原性物质  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  固体中  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的含量.

(1) 简述检验  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液于锥形瓶中, 用标准酸性  $\text{KMnO}_4$  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  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  溶液的体积如表 2 所示.

表 2

编号溶液	1	2	3	4
$\text{KMnO}_4$ ( mL )	20.01	19.00	19.99	20.00
$\text{Na}_2\text{SO}_3$ ( mL )	25.00	25.00	25.00	25.00

求样品中  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的质量分数.

(3) 操作时, 若未用  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸性  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液于锥形瓶中, 用标准酸性  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHC}_2\text{O}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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  $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液滴定, 消耗  $\text{NaOH}$  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:  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KHC}_2\text{O}_4$  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  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离程度大于  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  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.  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHC}_2\text{O}_4$  的物质的量分别是  $x$  和  $y$ .  $25 \text{ mL}$  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  $250 \text{ mL}$  溶液消耗氢氧化钠的物质的量 =  $0.005000 \text{ mol} \times 10 = 0.05000 \text{ mol}$ , 则  $2x + y = 0.05000 \text{ mol}$ .  $25 \text{ mL}$  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  $250 \text{ mL}$  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,  $\text{H}_2\text{O}$

(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  $\text{O}_2$  的量(以  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  记). 下面是用  $\text{KMnO}_4$  法测定水样中 COD 的实验:

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

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