

微专题 5 氧化还原滴定法

滴定操作不仅适用于酸碱中和反应，还可迁移应用于氧化还原反应的定量测定。

(1)原理：以氧化剂或还原剂为滴定剂，直接滴定一些具有还原性或氧化性的物质；或间接滴定一些本身并没有还原性或氧化性，但能与某些氧化剂或还原剂反应的物质。

(2)试剂：常见的用于滴定的氧化剂有 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 I_2 等；常见的用于滴定的还原剂有亚铁盐、草酸、维生素 C 等。

(3)指示剂。氧化还原滴定法的指示剂有三类：

①氧化还原指示剂；

②专用指示剂，如在碘量法滴定中，可溶性淀粉溶液遇碘标准溶液变蓝；

③自身指示剂，如高锰酸钾标准溶液滴定草酸时，滴定终点时溶液呈高锰酸钾溶液的浅红色。

(4)实例

① KMnO_4 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液

原理： $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ 。

指示剂：酸性 KMnO_4 溶液本身呈紫红色，不用另外选择指示剂，当滴入最后一滴酸性 KMnO_4 溶液，溶液由无色变为浅红色，且半分钟内不褪色，说明达到滴定终点。

② $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定碘液

原理： $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ 。

指示剂：用淀粉作指示剂，当滴入最后一滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，溶液的蓝色褪去，且半分钟内不恢复原色，说明达到滴定终点。

【跟踪训练】

1. [2018·全国卷Ⅲ，26(2)]硫代硫酸钠晶体($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $M=248 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)可用作定影剂、还原剂。利用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液定量测定硫代硫酸钠的纯度。测定步骤如下：

①溶液配制：称取 1.200 0 g 某硫代硫酸钠晶体样品，用新煮沸并冷却的蒸馏水在_____中溶解，完全溶解后，全部转移至 100 mL 的_____中，加蒸馏水至_____。

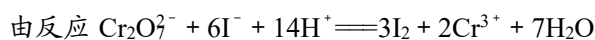
②滴定：取 $0.009 50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 20.00 mL，硫酸酸化后加入过量 KI，发生反应： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后用硫代硫酸钠样品溶液滴定至淡黄绿色，发生反应： $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。加入淀粉溶液作为指示剂，继续滴定，当溶液_____，即为终点。平行滴定 3 次，样品溶液的平均用量为 24.80 mL，则样品纯度为_____%(保留 1 位小数)。

答案 ①烧杯 容量瓶 液面与刻度线相切 ②蓝色褪去 95.0

解析 ①配制一定物质的量浓度的溶液，应该在烧杯中溶解，冷却至室温后，转移至 100 mL 的容量瓶中，加水至距刻度线 1~2 cm 处，改用胶头滴管滴加至溶液的回液面最低处与刻度

线相平。

②加入淀粉溶液作指示剂，淀粉遇 I_2 变蓝色，加入的 $Na_2S_2O_3$ 样品与 I_2 反应，当 I_2 消耗完后，溶液蓝色褪去，即为滴定终点。



得关系式： $Cr_2O_7^{2-} \sim 3I_2 \sim 6S_2O_3^{2-}$

$$\frac{1}{0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L}} \sim \frac{6}{0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} \times 6}$$

$$0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} = 0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} \times 6$$

硫代硫酸钠样品溶液的浓度 = $\frac{0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} \times 6}{0.0248 \text{ L}}$ ，样品的纯度为

$$\frac{\frac{0.00950 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} \times 6}{0.0248 \text{ L}} \times 0.1 \text{ L} \times 248 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.2000 \text{ g}} \times 100\% = 95.0\%$$

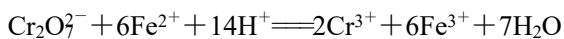
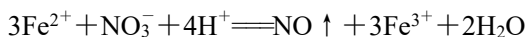
2. [2018·天津，9(6)(7)(8)] NO_x 含量的测定

将 V L 气样通入适量酸化的 H_2O_2 溶液中，使 NO_x 完全被氧化成 NO_3^- ，加水稀释至 100.00 mL。

量取 20.00 mL 该溶液，加入 V_1 mL $c_1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $FeSO_4$ 标准溶液(过量)，充分反应后，用 $c_2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定剩余的 Fe^{2+} ，终点时消耗 V_2 mL。

(6)滴定操作使用的玻璃仪器主要有_____。

(7)滴定过程中发生下列反应：



则气样中 NO_x 折合成 NO_2 的含量为_____ $mg\cdot m^{-3}$ 。

(8)判断下列情况对 NO_x 含量测定结果的影响(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

若 $FeSO_4$ 标准溶液部分变质，会使测定结果_____。

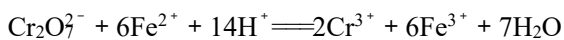
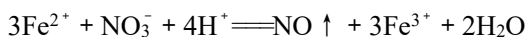
答案 (6)锥形瓶、酸式滴定管

$$(7) \frac{23 \times (c_1 V_1 - 6c_2 V_2)}{3V} \times 10^4$$

(8)偏高

解析 (6)滴定操作使用的玻璃仪器主要有锥形瓶、滴定管，因为该滴定液呈酸性，所以选用酸式滴定管。

(7)滴定过程中发生下列反应：



与 $Cr_2O_7^{2-}$ 反应的 Fe^{2+} 的物质的量为 $6c_2 V_2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，标准液中 Fe^{2+} 的物质的量为 $c_1 V_1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，
则与 NO_3^- 反应的 Fe^{2+} 的物质的量为 $(c_1 V_1 - 6c_2 V_2) \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， NO_3^- 的物质的量为

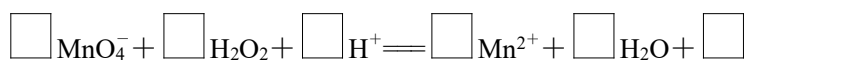
$$\frac{(c_1V_1 - 6c_2V_2) \times 10^{-3}}{3} \text{ mol}, \text{ 则 } V \text{ L 气样中折合成 } \text{NO}_2 \text{ 的含量为 } \frac{(c_1V_1 - 6c_2V_2) \times 10^{-3} \text{ mol}}{3VL} \times 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100.00 \text{ mL}}{20.00 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \times 1000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{23 \times (c_1V_1 - 6c_2V_2)}{3V} \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

(8)若 FeSO_4 标准溶液部分变质, 溶液中的 Fe^{2+} 浓度减小, 消耗的 FeSO_4 标准溶液体积增大, 会使测定结果偏高。

3. 过氧化氢是重要的氧化剂、还原剂, 它的水溶液又称为双氧水, 常用于消毒、杀菌、漂白等。某化学兴趣小组取一定量的过氧化氢溶液, 准确测定了过氧化氢的含量, 并探究了过氧化氢的性质。请填写下列空白:

(1)移取 10.00 mL 密度为 $\rho \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的过氧化氢溶液至 250 mL _____ (填仪器名称)中, 加水稀释至刻度, 摇匀。移取稀释后的过氧化氢溶液 25.00 mL 至锥形瓶中, 加入稀硫酸酸化, 用蒸馏水稀释, 作被测试样。

(2)用高锰酸钾标准溶液滴定被测试样, 其反应的离子方程式如下, 请将相关物质的化学计量数及化学式填写在方框里。



(3)滴定时, 将高锰酸钾标准溶液注入 _____ (填“酸式”或“碱式”)滴定管中。滴定到达终点的现象是 _____。

(4)重复滴定三次, 平均耗用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液 $V \text{ mL}$, 则原过氧化氢溶液中过氧化氢的质量分数为 _____。

(5)若滴定前滴定管尖嘴中有气泡, 滴定后气泡消失, 则测定结果 _____ (填“偏高”或“偏低”)。

答案 (1)容量瓶

(2)2 5 6 2 8 5 O_2

(3)酸式 滴入最后一滴高锰酸钾溶液, 溶液呈浅红色, 且 30 s 内不褪色

(4) $\frac{0.085cV}{\rho}$

(5)偏高

4. 工业废水中常含有一定量氧化性较强的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 利用滴定原理测定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含量的方法如下:

步骤 I: 量取 30.00 mL 废水于锥形瓶中, 加入适量稀硫酸酸化。

步骤 II: 加入过量的碘化钾溶液充分反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 。

步骤 III: 向锥形瓶中滴入几滴指示剂。用滴定管量取 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行滴定, 数据记录如表: ($\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$)

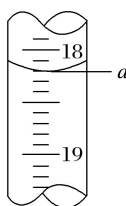
滴定次数	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液起始读数/mL	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液终点读数/mL

第一次	1.02	19.03
第二次	2.00	19.99
第三次	0.20	<i>a</i>

(1)步骤 I 量取 30.00 mL 废水选择的仪器是_____。

(2)步骤 III 中滴加的指示剂为_____。滴定达到终点时的实验现象是_____。

(3)步骤 III 中 *a* 的读数如图所示, 则:



① *a* = _____。

② $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量为 _____ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4)以下操作会造成废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含量测定值偏高的是_____ (填字母)。

- A. 滴定终点读数时, 俯视滴定管的刻度
- B. 盛装待测液的锥形瓶用蒸馏水洗过, 未用待测液润洗
- C. 滴定到终点读数时发现滴定管尖嘴处悬挂一滴溶液
- D. 量取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的滴定管用蒸馏水洗后未用标准液润洗

答案 (1)酸式滴定管 (2)淀粉溶液 溶液刚好从蓝色变为无色, 且 30 s 内不变色

(3)①18.20 ②2.16 (4)CD

解析 (1)根据信息, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化性较强, 量取废水应用酸式滴定管。(2)滴定碘单质应选用淀粉溶液作指示剂; 滴定达到终点时碘单质刚好被消耗, 所以溶液的颜色由蓝色变为无色, 且在半分钟内不变色。(3)①根据图示, 滴定管“0”刻度在上, 且精确到 0.01 mL, *a* 值为 18.20。

②从表格数据可知, 三次实验消耗 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积平均值为

18.00 mL, 根据 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$,

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6}n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{1}{6} \times 0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 18.00 \times 10^{-3}\ \text{L} =$

$3 \times 10^{-4}\ \text{mol}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的含量为 $\frac{3 \times 10^{-4}\ \text{mol} \times 216\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.03\ \text{L}} = 2.16\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4)根据 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, 则 *c*(待测) 偏高, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 含量就偏高; A 项, 滴定终点读数时, 俯视滴定管的刻度, 造成 *V*(标准) 偏小,

根据 $c(\text{待测}) = \frac{c(\text{标准}) \cdot V(\text{标准})}{V(\text{待测})}$ 分析, *c*(待测) 偏低, 错误; B 项, 盛装待测液的锥形瓶用

蒸馏水洗过, 未用待测液润洗, 对 *V*(标准) 无影响, 则 *c*(待测) 无影响, 错误; C 项, 滴定到

终点读数时发现滴定管尖嘴处悬挂一滴溶液,造成 $V(\text{标准})$ 偏大,则 $c(\text{待测})$ 偏高; D 项,未用标准液润洗滴定管,标准液的浓度偏小,造成 $V(\text{标准})$ 偏大,则 $c(\text{待测})$ 偏高。

5. 二氧化氯(ClO_2)是一种黄绿色的气体,易溶于水,是目前国际上公认的第四代高效、无毒的消毒剂。将 ClO_2 用水吸收得到溶液,为了测定该溶液的浓度,进行了下列实验:

步骤 1: 准确量取 ClO_2 溶液 10.00 mL, 稀释成 100.0 mL 试样, 取其中 10.00 mL 试样加入到锥形瓶中;

步骤 2: 用稀硫酸调节试样的 $\text{pH} \leq 2.0$, 加入足量的 KI 晶体, 充分反应;

步骤 3: 加入淀粉溶液作指示剂, 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 再重复 2 次, 测得消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的平均值为 20.00 mL。(已知: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$)

(1)若步骤 2 所得溶液放置时间太长, 则测定结果会 _____(填“偏高”“偏低”或“不变”)。

(2)步骤 3 中, 滴定终点的现象是 _____。

(3)通过计算确定原 ClO_2 溶液的物质的量浓度。(写出计算过程)

答案 (1)偏高

(2)溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内溶液颜色不再改变

(3)根据反应关系式: $2\text{ClO}_2 \sim 5\text{I}_2 \sim 10\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 则每 10 mL 试样中: $n(\text{ClO}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \frac{1}{5} =$

$$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1}{5} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{ 故原溶液中 } c(\text{ClO}_2) = \frac{8 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 10}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} =$$

$0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解析 (1) ClO_2 很不稳定, 步骤 2 所得溶液放置时间太长, ClO_2 分解相当于与碘反应, 导致测定结果偏高。(2)步骤 3 中, 加入淀粉溶液作指示剂, 用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点, 滴定终点的现象是溶液由蓝色变为无色, 且半分钟内溶液颜色不再改变。(3)二氧化氯具有氧化性, 在酸性环境下, 能将碘离子氧化为碘单质, 碘单质又与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应, 其反应的化学方程式为: $2\text{ClO}_2 + 10\text{I}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{Cl}^- + 5\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$,

由此可得到关系式: $2\text{ClO}_2 \sim 5\text{I}_2 \sim 10\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 则每 10 mL 试样中: $n(\text{ClO}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \frac{1}{5} =$

$$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{1}{5} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{ 故原溶液中 } c(\text{ClO}_2) = \frac{8 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 10}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} =$$

$0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。