

习 题

1. 计算在 H_2SO_4 介质中, H^+ 浓度分别为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$

电对的条件电极电位。(忽略离子强度的影响, 已知 $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\ominus = 1.00 \text{ V}$)

解: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

当 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\varphi = \varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\ominus + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]}$$

$$= 1.00 + 0.059 \lg [1]^2 = 1.00 \text{ V}$$

当 $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

代入上述公式得 $\varphi = 0.88 \text{ V}$

(1.00 V. 0.88 V)

2. 根据 $\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\ominus$ 和 Hg_2Cl_2 的溶度积计算 $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus$ 。如果溶液中 Cl^- 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 电对的电位为多少?

解: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg}$

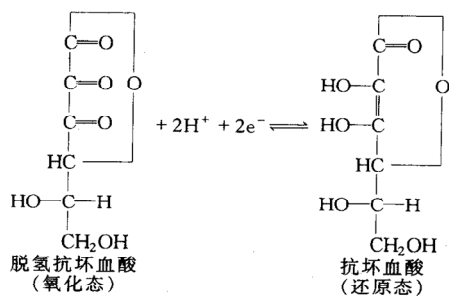
$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}] = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.796 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1.3 \times 10^{-18}}{1} = 0.268 \text{ V}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.796 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1.3 \times 10^{-18}}{(0.01)^2} = 0.386 \text{ V}$$

(0.274 V. 0.392 V)

3. 找出以下半反应的条件电极电位。(已知 $\varphi^\ominus = 0.390 \text{ V}$, $\text{pH} = 7$, 抗坏血酸 $\text{p}K_{a_1} = 4.10$, $\text{p}K_{a_2} = 11.79$)



(提示: 半反应为 $D+2H^++2e^-=H_2A+H_2$, 能斯特方程式为 $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[D][H^+]^2}{[H_2A]}$,

设 $c=[D]$, 找出二元酸的分布系数)

解: 半反应为 $D+2H^++2e^-=H_2A+H_2$

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[D][H^+]^2}{[H_2A]} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c\delta_A[H^+]^2}{c\delta_{H_2A}} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]^2}{[H^+]^2} \\ &= \varphi^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg K_{a1}K_{a2}\end{aligned}$$

代入数据得: $\varphi = -0.0803V$

(+0.063 V)

4. 计算 $pH=10.0$, $c_{NH_3}=0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的溶液中 Zn^{2+}/Zn 电对的条件电极电位(忽略离子强度的影响)。已知锌氨配离子的各级累积稳定常数为: $\lg \beta_1=2.27$, $\lg \beta_2=4.61$, $\lg \beta_3=7.01$, $\lg \beta_4=9.06$; NH_4^+ 的离解常数为 $K_a=10^{-9.25}$ 。

解: $\alpha_{Zn^{2+}(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4$

$$\text{而 } \alpha_{NH_3(H)} = 1 + \frac{NH_4^+}{NH_3} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} = 10^{0.072}$$

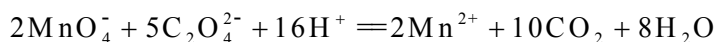
$$\alpha_{NH_3(H)} = c/[NH_3], \therefore [NH_3] = 0.1/10^{0.072} = 10^{-1.072} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\therefore \text{代入数据得: } \alpha_{Zn^{2+}(NH_3)} = 10^{4.82}$$

$$\varphi = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{10^{4.82}} = -0.905V \quad (-0.903 V)$$

5. 称取软锰矿试样 0.5000 g , 在酸性溶液中将试样与 0.6700 g 纯 $Na_2C_2O_4$ 充分反应, 最后以 $0.02000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $KMnO_4$ 溶液滴定剩余的 $Na_2C_2O_4$, 至终点时消耗 30.00 mL 。计算试样中 MnO_2 的质量分数。

解: $MnO_2 + H_2C_2O_4 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2CO_2 \uparrow + 2H_2O$



与 $KMnO_4$ 反应消耗的 $Na_2C_2O_4$ 的质量为:

$$m = n_{Na_2C_2O_4} M = \frac{5}{2} n_{MnO_4^-} M = \frac{0.02 \times 30 \times 10^{-3}}{2} \times 5 \times 134 = 0.201g$$

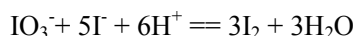
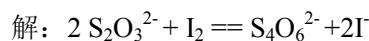
$$\therefore \text{与试样反应消耗的 } Na_2C_2O_4 \text{ 的摩尔量为 } n = \frac{0.67 - 0.201}{134} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{由上述反应式知: } n_{MnO_2} = n_{Na_2C_2O_4} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore = nM/m_{\text{样}} \times 100\% = 60.9\%$$

(60.86%)

6. 取含 KI 的试样 1.000g 溶于水。加入 10 mL 0.050 00 mol · L⁻¹ KIO₃ 溶液，反应后煮沸驱尽所生成的 I₂，冷却后加入过量 KI 溶液与剩余的 KIO₃ 反应。析出的 I₂ 用 21.14 mL 0.100 8 mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液滴定。计算试样中 KI 的质量分数。



上述两式得知: $\text{IO}_3^- \sim 6 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$n_{\text{剩}, \text{IO}_3^-} = \frac{21.14 \times 0.1008 \times 10^{-3}}{6} = 0.3552 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{反}} = n_{\text{总}} - n_{\text{剩}} = 0.05 \times 10 \times 10^{-3} - 0.3552 \times 10^{-3} = 0.1448 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

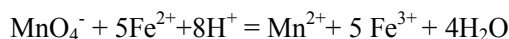
$$n_{\text{KI}} = 5n_{\text{反}} = 0.1448 \times 5 \times 10^{-3} = 0.724 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore m_{\text{KI}} = nM = 0.724 \times 10^{-3} \times 166 = 0.1202 \text{ g}$$

$$\therefore \omega = 0.1202/1 \times 100\% = 12.02\%$$

(12.03%)

7. 将 1.000 g 钢样中的铬处理成 Cr₂O₇²⁻ 后，加入 25.00 mL 0.100 0 mol · L⁻¹ FeSO₄ 标准溶液完全反应，然后用去 0.018 0 mol · L⁻¹ KMnO₄ 标准溶液 7.00 mL 回滴剩余的 FeSO₄ 溶液。计算钢样中铬的质量分数。



与 KMnO₄ 反应 FeSO₄ 的物质的量为:

$$n_1 = 5 \times n_{\text{MnO}_4^-} = 5 \times 0.018 \times 7 \times 10^{-3} = 0.63 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

与 Cr₂O₇²⁻ 反应 FeSO₄ 的物质的量为:

$$n_2 = 0.1 \times 25 \times 10^{-3} - 0.63 \times 10^{-3} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

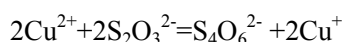
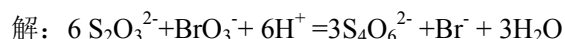
$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_2 = 0.312 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Cr}} = n_{\text{Cr}} M = 2n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} M = 2 \times 0.312 \times 10^{-3} \times 52 = 0.0324 \text{ g}$$

$$\therefore \omega = 0.0324/1.000 \times 100\% = 3.24\%$$

(3.24%)

8. 采用碘量法测定某铜矿试样含量时，取样品 0.600 0 g，用酸溶解后，控制溶液的 pH 为 3~4，用 20.00 mL Na₂S₂O₃ 溶液滴定 I₂ 至终点。已知 1 mL Na₂S₂O₃ 相当于 0.004175g KBrO₃。计算 Na₂S₂O₃ 溶液的准确浓度及样中 Cu₂O 的质量分数。



$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \times 0.004175}{1 \times 10^{-3} \times 167.01} = 0.1500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

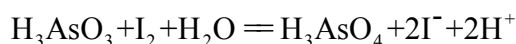


$$\omega_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{\frac{1}{2} \times 20.00 \times 0.15 \times 10^{-3} \times 143.09}{0.6000} \times 100\% = 35.78\%$$

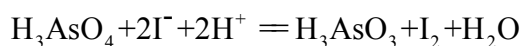
(0.1500 mol · L⁻¹, 35.78%)

9. 称取含有 As₂O₃ 与 As₂O₅ 的试样 1.500 g, 处理为含 AsO₃³⁻ 和 AsO₄³⁻ 的溶液。将溶液调节为弱碱性, 以 0.05000 mol · L⁻¹ 碘溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。将此溶液用盐酸调节至酸性并加入过量 KI 溶液, 释放出的 I₂ 再用 0.3000 mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。计算试样中 As₂O₃ 与 As₂O₅ 的质量分数。

提示: 弱碱性时滴定三价砷, 反应如下:



在酸性介质中, 反应如下:



解: 弱碱条件下: $1/2 \text{As}_2\text{O}_3 \sim \text{AsO}_3^{3-} \sim \text{I}_2$

$$\therefore n_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \times 0.05 \times 30 \times 10^{-3} = 0.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\omega = \text{NM}/m_{\text{总}} = 0.75 \times 10^{-3} \times 198 / 1.5 \times 100\% = 9.90\%$$

酸性条件下: $1/2 \text{As}_2\text{O}_5 \sim \text{AsO}_4^{3-} \sim \text{I}_2 \sim 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$n_{\text{As}_2\text{O}_5} = \left(\frac{1}{2} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} - c_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \right) \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2} \times 0.3 \times 30 \times 10^{-3} - 0.05 \times 30 \times 10^{-3} \right) \times \frac{1}{2} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\omega = \text{nM}/m_{\text{总}} \times 100\% = 1.5 \times 10^{-3} \times 230 / 1.5 \times 100\% = 23.00\%$$

(9.89%, 22.98%)

10. 化学耗氧量(COD)的测定。今取废水样 100.0 mL 用 H₂SO₄ 酸化后, 加入 25.00 mL 0.01667 mol · L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 溶液, 以 Ag₂SO₄ 为催化剂, 煮沸一定时间, 待水样中还原性物质较完全地氧化后, 以邻二氮杂菲-亚铁为指示剂, 用 0.1000 mol · L⁻¹ FeSO₄ 溶液滴定剩余的 Cr₂O₇²⁻, 用去 15.00 mL。计算废水样中化学耗氧量, 以 mg · L⁻¹ 表示。

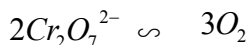


与 FeSO₄ 反应消耗 K₂Cr₂O₇ 的物质的量为:

$$n_1 = \frac{1}{6} n_{Fe^{2+}} = \frac{1}{6} \times 0.1 \times 15 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

与废水反应消耗 $K_2Cr_2O_7$ 的物质的量为:

$$n_2 = 25 \times 0.01667 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-4} = 1.6675 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$\therefore n_{O_2} = \frac{3}{2} n_2$$

$$m_{O_2} = n_{O_2} M = \frac{3 \times 1.6675 \times 10^{-4} \times 32}{2} = 80.04 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$COD = \frac{m_{O_2}}{V} = \frac{80.04 \times 10^{-4} \times 10^3}{100 \times 10^{-3}} = 80.04 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

(80.06 mg·L⁻¹)

11. 称取丙酮试样 1.000 g, 定容于 250mL 容量瓶中, 移取 25.00 mL 于盛有 NaOH 溶液的碘量瓶中, 准确加入 50.00 mL 0.050 00 mol · L⁻¹ I₂ 标准溶液, 放置一定时间后, 加 H₂SO₄ 调节溶液呈弱酸性, 立即用 0.100 0 mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液滴定过量的 I₂, 消耗 10.00 mL。计算试样中丙酮的质量分数。

提示: 丙酮与碘的反应为



$$\text{解: } CH_3COCH_3 \sim 3I_2 \quad I_2 \sim 2 S_2O_3^{2-}$$

与 $Na_2S_2O_3$ 反应消耗 I_2 的物质的量为:

$$n_1 = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2} \times 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

与丙酮反应消耗 I_2 的物质的量为:

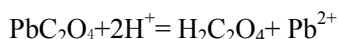
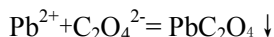
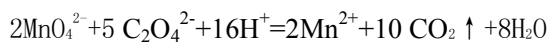
$$n_2 = 50 \times 0.05 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore n_{\text{丙酮}} = \frac{1}{3} n_2 = \frac{2}{3} \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\omega = 10 \text{ nmol} / m_{\text{总}} \times 100\% = (10 \times 2 \times 58 \times 10^{-3}) / (3 \times 1.000) \times 100\% = 38.67\%$$

(38.71%)

12. 称取含有 PbO 和 PbO₂ 的混合试样 1.234 g, 用 20.00 mL 0.250 0 mol · L⁻¹ H₂C₂O₄ 溶液处理, 此时 Pb(IV) 被还原为 Pb(II), 将溶液中和后, 使 Pb²⁺ 定量沉淀为 PbC₂O₄。过滤, 将滤液酸化, 以 0.04000 mol · L⁻¹ KMnO₄ 溶液滴定, 用去 10.00 mL。沉淀用酸溶解后, 用相同浓度 KMnO₄ 溶液滴定至终点, 消耗 30.00 mL。计算试样中 PbO 及 PbO₂ 的质量分数。



加入的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，一部分用于还原 PbO_2 ，一部分和反应 KMnO_4 ，另一部分与样品中的 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 还原成的 Pb^{2+} 反应。

$$\therefore 2n_{\text{PbO}_2} + n_{\text{PbO}} = n_{\text{总, H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - n_{\text{剩, H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = (0.25 \times 20 - 5/2 \times 0.04 \times 10) \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3}$$

PbC_2O_4 沉淀为样品中的 Pb^{2+} 及 Pb^{4+} 还原成的共同生成。

$$n_{\text{PbO}_2} + n_{\text{PbO}} = \frac{5}{2} \times 0.04 \times 30 \times 10^{-3} = 3.0 \times 10^{-3}$$

$$\therefore n_{\text{PbO}_2} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{PbO}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

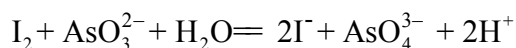
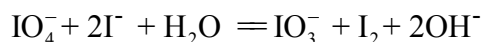
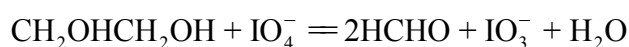
$$\omega_{\text{PbO}_2} = \frac{nM}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{1.000 \times 10^{-3} \times 239.19}{1.234} \times 100\% = 19.38\%$$

$$\omega_{\text{PbO}} = \frac{nM}{m_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{2.000 \times 10^{-3} \times 223.19}{1.234} \times 100\% = 36.17\%$$

(36.18%, 19.38%)

13. 移取一定体积的乙二醇试液，用 50.00 mL 高碘酸钾溶液处理，待反应完全后，将混合溶液调节至 pH 为 8.0，加入过量 KI，释放出的 I_2 以 $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚砷酸盐溶液滴定至终点，消耗 14.30mL，已知 50.00 mL 该高碘酸钾的空白溶液在 pH 为 8.0 时，加入过量 KI，释放出的 I_2 所消耗等浓度的亚砷酸盐溶液为 30.10 mL。计算试液中含乙醇的质量(mg)。

提示：反应式为



解： $\text{IO}_4^- \sim \text{I}_2 \sim \text{AsO}_3^{2-}$

与乙二醇反应消耗高碘酸钾的物质的量为：

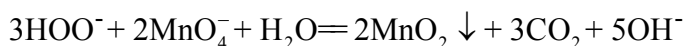
$$n_1 = (30.10 - 14.30) \times 0.05 \times 10^{-3} = 0.79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{乙二醇}} = n_1 = 0.79 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{乙二醇}} = nM = 0.79 \times 10^{-3} \times 62 \times 10^3 = 48.98 \text{ mg}$$

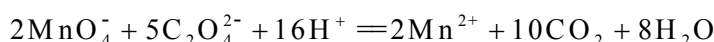
(49.04mg)

14. 甲酸钠(HCOONa)和 KMnO_4 在中性介质中按下述反应式反应：



称取 HCOONa 试样 0.500 0 g，溶于水后，在中性介质中加入过量的 $0.06000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液 50.00 mL，过滤除去 MnO_2 沉淀，以 H_2SO_4 酸化溶液后，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液滴定过量的 KMnO_4 至终点，消耗 25.00 mL。计算试样中 HCOONa 的质量分数。

解： $3\text{HOO}^- + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{CO}_2 + 5\text{OH}^-$



与草酸反应消耗高锰酸钾的物质的量为:

$$n_1 = \frac{2}{5} n_{C_2O_4^{2-}} = \frac{2}{5} \times 0.1 \times 25 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

与甲酸钠反应消耗高锰酸钾的物质的量为:

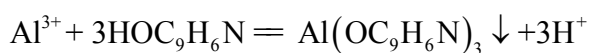
$$n_2 = 0.06 \times 50 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{而 } n_{\text{甲酸钠}} = \frac{3}{2} n_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

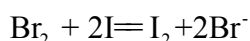
$$\omega = nM/m_{\text{总}} \times 100\% = (3 \times 10^{-3} \times 68) / 0.5 \times 100\% = 40.8\%$$

(40.80%)

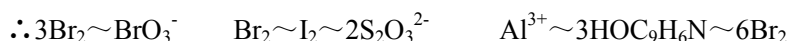
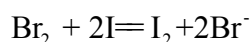
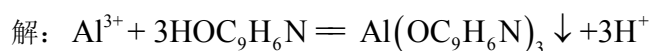
15. 在仅含有 Al^{3+} 的水溶液中, 加 NH_3-NH_4Ac 缓冲溶液使 pH 为 9.0, 然后加入稍过量的 8-羟基喹啉, 使 Al^{3+} 定量地生成喹啉铝沉淀:



将沉淀过滤并洗去过量的 8-羟基喹啉, 然后将沉淀溶于 HCl 溶液中。用 15.00 mL $0.1238 \text{ mol} \cdot L^{-1} KBrO_3-KBr$ 标准溶液处理, 产生的 Br_2 与 8-羟基喹啉发生取代反应。待反应完全后, 再加入过量的 KI, 使其与剩余的 Br_2 反应生成 I_2 :



最后用 $0.1028 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 , 用去 5.45 mL。计算试液中铝的质量(以 mg 表示)。

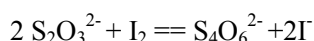
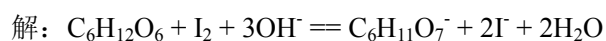


$$m_{Al} = \frac{1}{6} (3n_{KBrO_3} - \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}}) \cdot M_{Al} \times 1000$$

$$= \frac{1}{6} \times (0.1238 \times 15 \times 3 - \frac{1}{2} \times 0.1028 \times 5.45) \times 10^{-3} \times 26.98 \times 10^3 = 23.80 \text{ mg}$$

(23.80 mg)

16. 用碘量法测定葡萄糖的含量。准确称取 10.00 g 试样溶解后, 定容于 250 mL 容量瓶中, 移取 50.00 mL 试液于碘量瓶中, 加入 $0.05000 \text{ mol} \cdot L^{-1} I_2$ 溶液 30.00 mL(过量的), 在搅拌下加入 40 mL $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液, 摇匀后, 放置暗处 20 min。然后加入 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} HCl$ 8 mL, 析出的 I_2 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1} Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至终点, 消耗 9.96 mL。计算试样中葡萄糖的质量分数。



由上述两反应方程式可知： $n_{\text{葡}} = n_{\text{I}_2}$

$$n_{\text{I}_2} = 0.05 \times 30 \times 10^{-3} - 1/2 \times 0.1 \times 9.96 \times 10^{-3} = 1.002 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore n_{\text{葡}} = 1.002 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 5nM = 5 \times 1.002 \times 10^{-3} \times 180 = 0.902 \text{ g}$$

$$\therefore = 0.902 / 10.00 \times 100\% = 9.02\%$$

(9.03%)