

电位分析与极谱分析习题

1 将一玻璃膜钠离子选择电极和一饱和甘汞电极与一台 mV 计相联。当将电极浸在活度 $a = 0.100\text{mol/L}$ 的 NaCl 溶液中时，测得电动势为 67.0 mV；当将电极浸在相同活度的 KCl 溶液时，测得的电动势为 113.0mV，(饱和甘汞电极的电位为 0.246V)

(1) 试求选择性系数 $K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{pot}}$

(2) 若将电极浸在含 NaCl ($a = 1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$) 和 KCl ($a = 1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$) 的溶液中，测得的电动势将为何值。

2 (1) 某含氟溶液 20.00 mL，用氟离子选择电极测得其相对于某参比电极的电位是 0.3400V。加入 4.00mL 0.0100mol/L 氟化钠溶液后再测量得到的氟电极电位是 0.3100V。试求含氟溶液中原始氟离子的浓度。(假定所给含氟溶液和标准溶液中都有适量的总离子强度调节缓冲剂，不考虑液接电位的影响)

(2) 今假定允许用于测量的含氟溶液体积只有 0.5mL,要用同样的实验设备进行测量，请你设计一个实验步骤,把原始含氟溶液中的离子浓度测量出来。写出必要的计算式并作简要说明。

3 一个含 4.00 mmol M^{2+} 的溶液用 X^- 来滴定。滴定反应为 $\text{M}^{2+} + \text{X}^- = \text{MX}^+$ ，在计量点时，下述电池

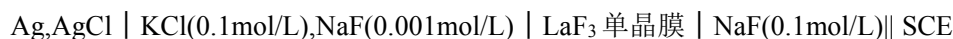


的电动势为 0.030V。已知半电池反应 $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ 的标准电位 $E^\ominus = 0.480\text{V}$ ，饱和甘汞电极的电位为 0.246V，计量点时溶液体积为 100mL，试计算配合物 MX 的稳定常数。

4 以氢电极为负极，摩尔甘汞电极为正极，插入一浓度未知的盐酸溶液中，测得该电池的电动势为 0.322V。当以同样的电极插入一浓度未知的氢氧化钠溶液中，测得电池的电动势为 1.096V。如果还是以同样的电极插入这种酸和碱的 100mL 的混合溶液中，测得电动势为 1.036V。问该混合溶液中盐酸和氢氧化钠各占多少毫升？

已知： $E_{\text{MCE}}^\ominus = +0.285\text{V}$ 。

5 忽略离子强度影响，计算下列电池电动势。



已知：甘汞电极电位 0.2445V， $E^\ominus(\text{Ag}/\text{AgCl}) = 0.222\text{V}$ 。

6 在钠离子存在下用钙离子选择电极测定钙。以钙电极接 mV 计的负极，饱和甘汞电极接正极，在 0.0100mol/L CaCl_2 溶液中（活度系数 $f_1=0.55$ ）测得电动势为 195.5mV。在含 0.0100mol/L CaCl_2 和 0.0199mol/L NaCl 的混合溶液中（两种物质的活度系数分别为 $f_2=0.51$ ， $f_3=0.83$ ）测得电动势为 189.2mV。今有一含钙的未知液，其中 Na^+ 的活度用钠离子选择电极测得为 0.0120mol/L，若在此溶液中电池的电动势等于 175.4mV，试求未知液中 Ca^{2+} 的活度（测量温度为 25℃）。

7 用 Ag 电极及饱和甘汞电极以 0.01mol/L AgNO_3 滴定 0.01mol/L CN^- ， $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的不稳定常数为 $K = 3.8 \times 10^{-19}$ ，求计量点时的电池电动势。 已知：甘汞电极电位为 0.2445V，

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7995\text{V}。$$

8 一自动电位滴定仪以 0.1mL/s 的恒定速度滴加滴定剂。按设计要求，当二次微分滴定曲线为零时，仪器自动关闭滴液装置，但由于机械延迟，使关闭时间晚了 2s。如果用这台滴定仪以 0.1mol/L 的 Ce(IV) 来滴定 50mL 0.1mol/L 的 Fe(II)，由于延迟将引起多大的百分误差？当滴定仪关闭时，电位将是多少？

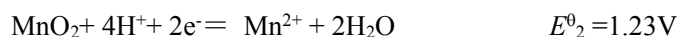
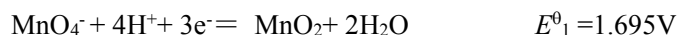
已知($E^0[\text{Ce(IV)/Ce(III)}] = 1.28\text{V}$)

9 在用 Cu^{2+} 离子电极测定如下组成的电池时，得电动势值为 0.113V，

Cu^{2+} 离子电极 | $\text{Cu}(1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ 溶液体积 20mL || SCE

向溶液中加入 5mL NH_3 溶液,使待测液中 NH_3 浓度保持为 0.1mol/L，这时测得电动势值为 0.593V，试求铜氨配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 的不稳定常数。

10 如用饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为指示电极，以 KMnO_4 滴定 Mn^{2+} （计量点时 $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ）。为进行自动电位滴定，请算出计量点时应控制终点电位值为多少?(vs. SCE)



11. 某金属离子因接受两个电子而得到还原。0.000200mol/L 的这种金属离子溶液的平均极限扩散电流为 12.0 μA ，毛细管的 $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ 值为 1.60。试计算该金属离子在此溶液中的扩散系数。(参考答案： $D = 9.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)

12. 某一物质在滴汞电极上还原为一可逆波。当汞柱高度为 64.7cm 时，测得平均扩散电流为 1.71 μA 。如果汞柱高度为 83.1cm，那么平均扩散电流为多少?(参考答案： $i_d = 1.93 \mu\text{A}$)

13. 将被测离子浓度为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的电解液 15ml 进行极谱电解。设电解过程中扩散电流强度不变，汞流速为 1.20mg / s，滴汞周期为 3.00 s，扩散系数为 $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，电极反应中电子转移数为 1。试根据尤考维奇方程式计算说明电解 1 小时后被测离子含量降低的百分数。(参考答案：0.74%)

14. 3.000g 锡矿试样，以 Na_2O_2 熔触后溶解之，将溶液转移至 250ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。吸取稀释后的试样溶液 25ml 进行极谱分析，测得扩散电流为 24.9 μA 。然后在此溶液中加入 5ml 浓度为 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的标准锡溶液，测得混合溶液的扩散电流为 28.3 μA 。计算矿样中锡的百分含量。(参考答案：3.3%)

15. 根据如下极谱数据，计算 Ni^{2+} 的浓度，结果以 mg/L 表示。(参考答案：1156mg/L)

| 溶 液 | 在-1.1V处测得的电流(μA) |
|--|-------------------------------|
| 25.0ml 0.2mol/L NaCl稀释到50.0ml | 8.4 |
| 25.0ml 0.2mol/L NaCl, 加10.0ml试液, 稀释到50.0ml | 46.3 |
| 25.0ml 0.2mol/L NaCl, 加10.0ml试液, 再加5.00ml $2.30 \times 10^{-2} \text{mol/L Ni}^{2+}$ 标准溶液, 稀释到50.0ml | 68.4 |

16. 用指示离子法测量铅离子浓度。已知镉对铅的扩散电流常数比为 0.924。对未知浓度的铅离子溶液和浓度为 $1.4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的镉离子溶液进行极谱测量，测得扩散电流分别为：铅离子 $4.40 \mu\text{A}$ ，镉离子 $6.20 \mu\text{A}$ 。计算未知溶液中铅的浓度。(参考答案： $9.2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)

17. 在 25°C 时，某金属离子在滴汞电极上的反应为： $\text{M}^{n+} + ne + \text{Hg} = \text{M}(\text{Hg})$ 。测得其极限扩散电流 i_d 为 $6.00 \mu\text{A}$ ，当滴汞电极电势为 -0.612V 时，电流 i 为 $1.50 \mu\text{A}$ 。试计算其半波电势。(参考答案： -0.626V)

18. $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L Cu}^{2+}$ 在 0.10mol/L KNO_3 底液中，加入不同浓度的络合剂 A^{3-} 与 Cu^{2+} 络合，并进行极谱分析，得到如下实验数据：

| A^{3-} 浓度(mol/L) | $E_{1/2}$ (V) (vs. SCE) |
|---------------------------|-------------------------|
| 0.0 | + 0.020 |
| 1.00×10^{-3} | - 0.382 |
| 3.80×10^{-3} | - 0.404 |
| 8.30×10^{-3} | - 0.413 |
| 1.20×10^{-2} | - 0.416 |

求络离子的组成及其稳定常数。(参考答案： $p=1, K=5.29 \times 10^{16}$)