

第四章 电化学

一. 判断题;

1. 相同条件下, 氧化还原电对中电极电势代数值愈小的还原态, 其还原能力愈强。

答: 对

2. 在氧化还原反应中, 凡是 φ^\ominus 值小的氧化态一定不能氧化 φ^\ominus 值大的还原态。

答: 错。不一定

3. φ 值仅与物质的本性有关

答: 错, 与物质的浓度也有关。

4. 在 298K 下, φ^\ominus 值与物质的本性有关。

答: 对

5. 一定温度下, 在氧化还原电对中氧化态的浓度降低, 则还原态的还原能力增强。

答: 对

6. 一定温度下, 在氧化还原电对中还原态的浓度的浓度增加, 则氧化态的氧化能力减弱。

答: 对

7. 已知半反应 $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, 过氧化氢是该半反应中的氧化态物质。

答: 错, 还原态

8. 对于电极反应 $\text{I}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ 期 $\varphi^\ominus = 0.45\text{V}$, 将反应改写为 $1/2 \text{I}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-$, 则 $\varphi^\ominus = 0.27$.

答: 错, φ^\ominus 不改变

9. 微小浓度的改变就很容易逆转的氧化还原反应, 是那些 E^\ominus 值接近于零的反应。

答: 错, 还需考虑浓度

10. 当一种氧化剂能氧化系统中的几种还原剂时, 首先发生的反应一定是在 E 值大的电对之间。

答: 错, 不一定, 考虑浓度。

11. 已知电对 Br_2/Br^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, I_2/I^- 的 φ^\ominus 值分别为 1.065V , 0.771V , 0.535V , 则标态下, 它们中氧化态氧化能力的顺序是:
 $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$

答: 对

12. 一定温度下, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的氧化性随溶液的 pH 值增大而增强。

答: 错, 酸性强 (pH 越小) 氧化性强

13. 氧化还原反应 $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$, 改写为 $1/2\text{Cu} + \text{Ag}^+ = 1/2\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}$, E^\ominus 不变。

答: 对,

14. 将 13 题的方程式改写为: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag} = \text{Cu} + 2\text{Ag}^+$, E^\ominus 不变。

答: 错, 反应改变了

15 标准条件下, 反应: $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 的原电池图式为:

(-) Pt | Cl₂(p^θ) | Cl⁻(c^θ) || MnO₄⁻(c^θ), Mn²⁺(c^θ), H⁺(c^θ) | Pt(+)

答：对

16 已知 $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, $\varphi^{\theta}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15\text{V}$, 则氧化还原反应进行的方向为: $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (在标准条件下);

答：错, $0.15 - 0.77 < 0$

17. 锌的浓差电池, 其原电池符号为:

(一) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Zn}^{2+}(0.0010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Zn}(+)$

答：错, 正负极反转。

18. 已知 $\varphi^{\theta}(\text{Br}_2/\text{Br}^{-}) = 1.07\text{V}$, $\varphi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, 则在标准条件下, Br^{-} 的还原能力较 Fe^{2+} 强。

答：错,

19. 对于由几个氧化还原反应, 当总反应的标准摩尔吉布斯函数变为: $\Delta G^{\theta}_{\text{总}} = \Delta G^{\theta}_1 + \Delta G^{\theta}_2$ 则 $\Delta E^{\theta}_{\text{总}} = \Delta E^{\theta}_1 + \Delta E^{\theta}_2$

答：错, $\Delta G^{\theta} = -nFE^{\theta}$, n 不一定相同。

20. 已知电极反应 $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$, 该氧化还原电对的符号是: I_2/I^{-} 。

答：对, 高价在前。

21. 已知电极反应 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$, 该氧化还原电对的符号是 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$

答：错, 高价应在前。

22. 对于电极反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^{-} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-}$, O_2 是电对中的氧化态物质。

答：对，

23. 已知原电池图式为：(一) $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}(+)$

在标态下其电池反应为： $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$

答：错，反转。

24 将反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cu}$ 装配成原电池，期电动势随 $c(\text{Zn}^{2+})/c(\text{Cu}^{2+})$ 的比值增加而减小。

答：对。

25 已知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1.07\text{V}$, 在标准条件下其反应为： $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2(1)$

答：错，反转。

26 两个电对如果能够组成原电池， φ^\ominus 较小的一定作负极。

答：错，

27 氢电极 (H^+/H_2) 的电极电势等于零。

答：错

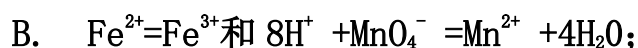
28 在氧化还原反应中若两个电对的电极电势相差较大，则该反应的速率较大。

答：错

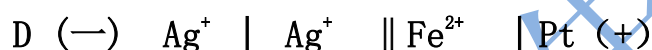
二 选择题

1 已知方程式 $5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 其氧化和还原的半反应式为：

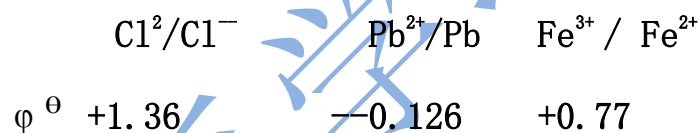
A. $5\text{Fe}^{2+} = 5\text{Fe}^{3+}$ 和 $8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$



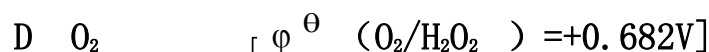
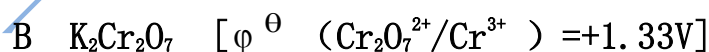
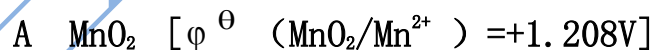
2. 在标准条件下将氧化还原反应 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 装配成原电池，
原电池符号为：



3. 25 度时，已知氧化还原电对



选择一种氧化剂，在标准状态下能将上面三个电对中的还原态氧化成其氧化态。



4 25 度时， 已知氧化还原电对数值如下， 请问这些电对中氧化和还原能力最强的是：

- A $\text{Sn}^{4+} \text{ Fe}^{2+}$ B $\text{Cu}^{2+} \text{ Cu}$
C $\text{Fe}^{3+} \text{ Cu}$ D $\text{Fe}^{3+} \text{ Sn}^{2+}$

5 对于反应 $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 进度为 1mol 时， 转移电荷数 n/mol 为：

- A 3 B 6
C 12 D 24

6. 某氧化还原反应的 $E^\theta > 0$ 这意味着：

- A $\Delta G^\theta > 0$ $K^\theta > 1$ B $\Delta G^\theta < 0$ $K^\theta < 1$
C $\Delta G^\theta < 0$ $K^\theta > 1$ D $\Delta G^\theta > 0$ $K^\theta < 1$

7. 已知 $\varphi^\theta (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.763$, $\varphi^\theta (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.34\text{V}$ 在标准条件下反应，

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 的 E^θ 值为：

- A +1.103V B +0.423 C -1.103 D -0.423V

8. 在标准条件下将反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 改写为 $\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{Cu} = \text{Fe}^{2+} + 1/2\text{Cu}^{2+}$

下面说法中不正确的是：

A 电子得失数不同

B E^\ominus 相同

C ΔG^\ominus 不同, K^\ominus 值也不同

D 组成原电池时, Cu 作正极。

9. Cu—Zn 原电池, 反应为: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, 欲使电动势增加, 采取的方法是:

A 增加 Zn^{2+} 浓度;

B 增加 Cu^{2+} 浓度;

C 增加溶液体积;

D 增大电极尺寸。

10 已知氧化还原电对 Br_2/Br^- 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 ϕ^\ominus 值分别为 1.07V 和 0.77V, 标准条件下反应 $\text{Br}^- + \text{Fe}^{3+} = 1/2 \text{Br}_2 + \text{Fe}^{2+}$ 的 E^\ominus 值为:

A 0.30V B. -0.30V

C 1.84V D -1.84V

11. 已知 $\phi^\ominus (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.53$, 在标准条件下反 $\text{I}^- + \text{Fe}^{3+} = 1/2 \text{I}_2 + \text{Fe}^{2+}$ 的 E^\ominus / V 值为:

A 0.24 B -0.24 C 1.30 D. - 1.30

12 根据 10 和 11 题的结果, 上面两个反应标准条件下的方向依次为:

A 正 正方向 B 逆 逆方向

C 正 逆方向 D 逆 正方向

13 已知 $\varphi^\ominus (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$ $\varphi^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$, 在标准状态下氧化还原反应的方向为: $\text{Ni}^{2+} + \text{Co} \rightarrow \text{Ni} + \text{Co}^{2+}$ 欲使反应逆向进行, 采取的措施是:

A 增加 Ni^{2+} 浓度

B 增加 Ni 用量

C 增加 Co^{2+} 浓度

D 增加 Co 浓度

14 在酸性介质中 KMnO_4 氧化 H_2O_2 其反应为: $2\text{MnO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{O}_2$, 该反应中 H_2O_2 的半反应方程式:

B $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$

C $(\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) \times 5$

D $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

15 已知电极反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $\varphi^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, φ 值为

A +0.40V

B +0.34V

C +0.28V

D +0.31V

16 已知电极反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, $\varphi^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 当 $c(\text{Cl}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[p(\text{Cl}_2) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}]$ 时, φ 值为:

A 1.30V

B 1.36V

C 1.39V

D +1.42V

17 已知电极反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\varphi^\ominus (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$

=1.33V, 设

$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C(\text{Cr}^{3+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 当 $c(\text{H}^+) = 18.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

φ 值为

A 1.33 B 1.45 C 1.50 D 1.55V

18 已知 $\varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$ $\varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.21\text{V}$ 在标准状态下 MnO_2

不能氧化盐酸, 在实验室常用 MnO_2 氧化浓盐酸制备氯气, 当 HCl 的浓度为 $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 设 $c(\text{Mn}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P(\text{Cl}_2) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 计算反应:

$\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 的 E 值:

A +0.027V B -0.027V C +0.086 D -0.086V

19 已知电极反应 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, 其氧化还原电对的符号是:

A $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

B $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$

C $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

D $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$

20 已知氧化还原反应 $1/2\text{Zn} + 1/2\text{Cu}^{2+} = 1/2\text{Zn}^{2+} + 1/2\text{Cu}$ 的 $E^\theta = 1.103\text{V}$, 该反应的

$\Delta G^\theta / (\text{KJ/mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 25°C 时的平衡常数 K^θ 值依次为:

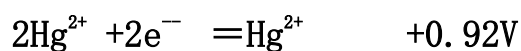
A -212.8 和 2.188×10^{37}

B 212.8 和 4.571×10^{-38}

C -106.4 和 4.677×10^{18}

D 106 和 2.138×10^{-19}

21 根据下列各电对的 φ^θ ，在标准状态时不能共存于同一溶液的物质是：



A Br^- 和 Hg_2^{2+}

B Br^- 和 Fe^{3+}

C Hg_2^{2+} 和 Fe^{3+}

D Sn 和 Fe^{3+}

22 罐头铁皮上镀有一层锡，当镀层损坏后，被论腐蚀的金属是：

A Sn

B Fe

C Sn 和 Fe

D 不能判断

23 利用教材附录 9.1，标准状态下，下列各组物质的水溶液混合后发生反应的是：

A Co^{2+} Fe^{2+} Co

B Fe^{2+} Fe^{3+} Ag^+

C NO_3^- H^+ Hg

D I^- H^+ Cl^-

24 金属表面因其吸附的氧分布不均匀而被腐蚀时，金属溶解处的氧

气浓度和该处氧电对的电极电势的大小各为：

- A 较大和较小 B 较小和较大
C 较小和较小 D 较大和较大

25 已知 25℃ 下，反应 $\text{H}^+ + \text{Na} = \text{Na}^+ + 1/2\text{H}_2(\text{g})$ ， $\varphi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = 2.71\text{V}$ ，

当 $\text{pH}=5$ 时，其 K^\ominus

值为：

- A 5.12×10^{17} B 5.98×10^{45}
C 7.6×10^{19} D 5.98×10^{40}

26 在含有 Cl^- Br^- I^- 的酸性溶液中，标准状态时，下列物质中能将氧化而不氧化 Br^- Cl^- 的是

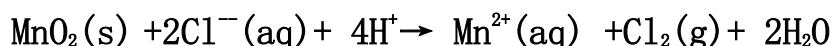
- A MnO_2 B $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
C Fe^{3+} D S_2O_8

27 向 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CuSO_4 的混合溶液中加入一个铁钉，下列结论正确的是：

- A 生成 Al ， Fe^{2+} 和 H_2 B 生成 Fe^{2+} Al 和 Cu
C 生成 Fe^{2+} 和 Cu D 生成 Cu 和 H_2

28 MnO_2 能氧化浓盐酸中的 Cl^- 发生如下反应，但却不能氧化稀盐酸，

这是因为：



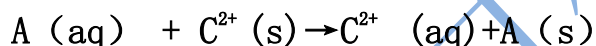
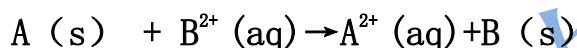
A 两个电对的标准电极电势相差不大；

B 酸度增加， $\varphi^\theta (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 增大；

C $c(\text{Cl}^-)$ 增加， $\varphi^\theta (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 减小

D 浓度增大，反应速率增大。

29 已知标准状态时下列两反应均自发 (A B C 均为金属单质)



标准状态时，关于反应 $\text{B}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}^{2+}(\text{aq})$ 叙述正确的是：

A 反应正向自发 B 正向非自发

C 处于平衡态 D 反应方向 无法判断

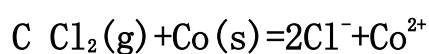
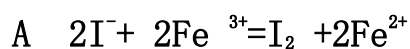
30 已知 $\varphi^\theta (\text{AgI}/\text{Ag}) = -0.15\text{V}$ ， $\varphi^\theta (\text{AgBr}/\text{Ag}) = +0.095$ 根据标准电极电势，判断金属银可以自发溶于：

A 盐酸 B 氢溴酸

C 氢碘酸 D 氢氟酸

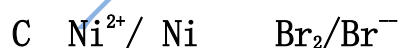
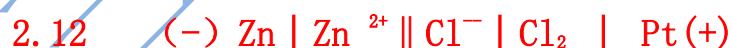
三 原电池图式练习：

1 在标准条件下，下列氧化还原反应正向进行，用原电池图式表示它们。



2. 下列各组电对在标准条件下组成原电池，根据教材附录 9.1 计算原电池的 E^\ominus 的值

写出原电池图式



四，填空

1 已知: $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.535\text{V}$,
 $F = 96485\text{C/mol}$, 计算

298K 下原电池反应: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^{-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2(\text{s})$

A 标准电动势 $E^{\ominus} = 0.235$

B 标准吉布斯函数变 $\Delta G^{\ominus} / (\text{KJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = -45.3$

C 反应的平衡常数 $K^{\ominus} = 8.8 \times 10^7$

D 假设其它离子浓度为标准状态, $c(\text{I}^{-}) = 1.07 \times 10^{-4}$

$E = 0\text{V}$

2. 一定温度下, 原电池反应 $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^{+} = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$, 欲使该原电池的电动势为 0.5V ,

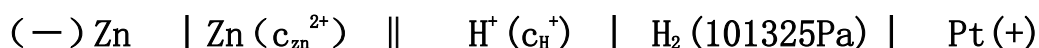
$c(\text{Zn}^{2+}) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{H}^{+}) = 3.9 \times 10^{-5}$

3. 一定温度下, 原电池反应的 $\Delta G^{\ominus} = -20.02\text{KJ/mol}$, $n = 2$, 该原电池的标准电动势 $E^{\ominus} = 0.104$

4. 某原电池反应, 在 25°C 下 $K^{\ominus} = 2.0 \times 10^{19}$ $n = 2$ 该原电池 25°C 的标准电动势 $E^{\ominus} = 0.57$

5 25°C 下电极反应 $\text{Br}_2 + 2\text{e}^{-} = 2\text{Br}^{-}$ 的 φ^{\ominus} 值 $= 1.07\text{V}$, 当 $c(\text{Br}) = 1.00 \times 10^{-10}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 该条件下的 φ 值是 1.66

6. 已知原电池为: +



298K 该原电池的电动势 $E=0.540\text{V}$, 锌半电池的电极电势 $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0.82$

且 $\varphi^\ominus(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})=-0.763\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0.00\text{V}$ 计算:

(1) 锌半电池中锌离子的浓度 $c(\text{Zn}^{2+})$

$$1.18 \times 10^{-2}$$

(2) 氢电极的电极电动势 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$

$$-0.28$$

(3) 氢半电池溶液的 $\text{PH}=4.7$

(4) 氢半电池溶液的氢离子浓度, $c(\text{H}^+)=1.8 \times 10^{-5}$

(5) 若氢半电池中的酸性溶液是由浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一元弱酸 HA 和浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

该弱酸的盐 NaA 组成, 则弱酸 HA 的电离常数 $K_a=1.8 \times 10^{-5}$

(6) 该原电池的 $\Delta G_{298\text{K}}=-104$

(7) 该氧化还原反应达到的平衡, 反应的 $\Delta G_{\text{平}}=0$

(8) 该氧化还原反应的平衡常数 $K^\ominus=5.8 \times 10^{25}$