### 一、 判断题

1.

( )已知汞的元素电势图如下 :  $\varphi_{-A}^{\circ}/v$   $Hg^{2^{+}}$  0.906v  $Hg_{2}^{2^{+}}$  0.797v Hg则亚汞离子的歧化反应平衡常数计算式为:

$$\lg K^{\theta} = \frac{1}{0.0592}(0.797 - 0.906)$$

- 2. ( ) 在一自发进行的电极反应的方程式中, 若诸物质所得(失) 电子数同时增大为 n 倍时, 此电极反应的  $\Delta G$  和  $\varphi$  的变化情况是变小和变大。
- 3. ( )电池 Cu | Cu<sup>+</sup>||Cu<sup>+</sup> ,Cu<sup>2+</sup> | Pt 和电池 Cu | Cu<sup>2+</sup>||Cu<sup>2+</sup> ,Cu<sup>+</sup> | Pt 的反应均 写成  $Cu + Cu^{2+} = 2 Cu^{+}$ ,此两电池的 $\Delta r G_{m}^{\theta}$  , $E^{\theta}$  均相同。
- 4. ( ) 电解某一溶液时,在阴极上析出的物质是 $\varphi$  值较大的电对中的氧化态物质。
- 5. ( ) 电解时,由于超电压的存在,使实际分解电压与理论分解电压不等,这是由于阳 极的实际析出电势减小,而阴极的实际析出电势增加。
- 6.() 在热力学上判断为不可能发生的反应,往往通过电解是可以进行的。
- 7. ( ) 可逆电池是指既可充电又可放电的原电池。
- 8. ( ) 电镀铜时, 应以镀件作阳极, 以粗铜作阴极。
- 9. ( ) 由于 $\varphi^{\Theta}(Zn^{2+}/Zn) > \varphi^{\Theta}(H^{+}/H_{2})$  ,所以电解  $ZnCl_{2}$  水溶液时,在阴极得到的是氢 气而不是金属锌。
- 10.( )标准状态时,若微小浓度的改变就可以使某个氧化还原反应的方向逆转,则用该 反应组成的原电池, 其标准电动势应接近于零。

## 二、 选择题

根据铁在酸性溶液中的电势图,下列说法中错误的是\*\* ( )

$$Fe^{3+}$$
  $\frac{+ 0.77v}{}$   $Fe^{2+}$   $\frac{- 0.44v}{}$   $Fe$ 

A、φ<sup>©</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe) = -0.04 v B、Fe 与稀酸反应生成 Fe<sup>2+</sup> 和氢气

C、在酸性溶液中 Fe<sup>2+</sup> 能发生歧化反应 D、Fe 与氯气反应生成 Fe<sup>3+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>

2.

根据铬在酸性溶液中的元素电势图可知 ,  $\varphi^{\Theta}(Cr^{2+}/Cr)$  为\*\*

 $A_s = -0.58 \, \text{v}$   $B_s = -0.91 \, \text{v}$   $C_s = -1.32 \, \text{v}$   $D_s = -1.81 \, \text{v}$ 

Q	
v	•

( ) 在锌锰干电池中有二氧化锰( MnO<sub>2</sub> ),它的主要作用是\*\* A、吸收反应中产生的水分 B、起导电作用 C、作为填料 D、参加正极反应 4. 电解熔融的 ZnCl2 制取金属锌 , 如果将 0.010 A 电流通过 1 h , 在阴极上析出锌的质 量为(原子量: Zn 65.4)\*\*\* ( ) A、0.010 g B、0.012 g C、0.024 g D、0.036 g 5. 由下列电势图可确定 298K 时给定反应的平衡常数为\*\*\* ( )  $T1^{3+}$   $T1^{+}$  - 0.34v+0.72 v  $3 \text{ T1}^+ = \text{T1}^{3^+} + 2 \text{T1}$ A,  $3.8 \times 10^{-66}$  B,  $1.3 \times 10^{-54}$  C,  $7.0 \times 10^{30}$  D,  $2.1 \times 10^{17}$ 6. 在潮湿空气中的钢铁发生电化学腐蚀, 其阴极反应是\*\*\* ( ) A, Fe =  $Fe^2 + 2e^-$  B,  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^ C_{x} 2 H^{+} + 2 e^{-} = H_{2}$   $D_{x} Fe^{2+} + 2 OH^{-} = Fe (OH)_{2}$ 7. 已知原电池 (-)Pt  $| Fe^{2+}(m_1), Fe^{3+}(m_2) | | Ag^+(m_3) | Ag^-(+)$ 的  $E^{\theta} = 0.0296 \, \text{v}$ 。若 原电池的电动势等于零时  $Fe^{2+}$ 和  $Fe^{3+}$ 的浓度相等,则此时  $Ag^{+}$ 的浓度为\*\*\*\* ( ) A,  $3.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ B,  $0.1 \, \text{mol} \cdot \, \text{kg}^{-1}$  $C_{s}$  0.315 mol·kg<sup>-1</sup> D、1  $mol \cdot kg^{-1}$ 8. 以惰性电极电解一段时间后, pH 值增大的溶液是 \*\* ( ) A、HCI B、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> C、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> D、NaHSO<sub>4</sub> 三、 简答题

1. 在氯水中发生下述反应:  $Cl_2 + H_2O = H^{\dagger} + Cl^{-} + HClO$  已知:  $\varphi^{\theta}(Cl_2/Cl_2) = 1.36 \text{ V}$  ,  $\varphi^{\theta}(HClO/Cl_2) = 1.63 \text{ V}$  , 求: 当  $Cl_2$  的分压为  $\varphi^{\theta}$ 时,氯水的 pH 值。

已知  $[H^+]=1.0 \, \underline{\text{mol}} \cdot L^{-1}$  时 ,锰的元素电势图 (  $\varphi^{\circ}/v$  ):

$$MnO_4^{-0.564}MnO_4^{2-2.26}MnO_2^{-0.95}Mn^{3+1.51}Mn^{2+1.51}Mn^{2+1.18}Mn^{2+1.18}$$

- (1) 指出哪些物质在酸性溶液中会发生歧化反应;
- (2) 计算  $\varphi^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+})$ ;
- (3) 写出用电对 Mn<sup>2+</sup>/Mn 与标准氢电极组成原电池的电池符号及该电池的自发反应的方程式。\*\*\*

#### 3.

根据酸性条件下的下面两个元素电势图:

 $IO_3^-$  — HIO —  $I_2$  —  $I_2$  —  $I_3$  —  $I_4$  —  $I_5$  —  $I_5$  —  $I_7$  —  $I_8$  —  $I_8$  —  $I_9$  —

- (1) 计算  $\varphi^{\circ}(IO_3^{-}/I^{-})=?$   $\varphi^{\circ}(IO_3^{-}/HIO)=?$
- (2) 指出图中哪些物质能发生歧化反应,并写出反应方程式;
- (3) 从电极电势考虑,在酸性介质中 HIO3 与 H2O2 能否反应?
- (4) 从电极电势考虑,在酸性介质中 I2与 H2O2 能否反应?
- (5) 综合考虑 (3) 、(4) ,你认为  $HIO_3$  与  $H_2O_2$  反应最终结果是什么?写出反应方程式 说明之。\*\*\*\*

# 答案

$$\sqrt{\times}$$

#### CBDBB BCA

电池反应式:  $Cl_2 + H_2O = H^+ + Cl^- + HClO$ 

$$\lg \underbrace{\mathbb{K}^{\circ}}_{} = \lg \frac{[H^{+}][Cl^{-}][HClO]}{p_{Cl_{2}}}$$

$$\lg \underline{K}^{\circ} = \frac{nE^{\theta}}{0.0591} = \frac{1 \times (1.36 - 1.63)}{0.0591} = -4.57 \qquad \underline{K}^{\circ} = 2.7 \times 10^{-5}$$

因为平衡时  $[H^{+}]=[Cl^{-}]=[HClO]=x$ 

则 
$$\frac{x^3}{1} = 2.7 \times 10^{-5}$$
 解得  $x = [H^+] = 0.03 \text{ (mol } \cdot L^{-1})$ 

$$pH = (-lg \ 0.03) = 1.52$$

- (1) 根据在元素电势图中  $\varphi^{\circ}_{\pm} > \varphi^{\circ}_{\pm}$  时 ,中间物种将自发歧化 ,可推断在酸性条件下 锰的元素电势图中会发生歧化的物种是  $MnO_4^{2-}$  和  $Mn^{3+}$  。
- (2)  $\varphi^{\circ}(\underline{\text{MnO}}_{4}^{-}/\text{Mn}^{2+}) = \frac{1 \times 0.564 + 2 \times 2.26 + 1 \times 0.95 + 1 \times 1.51}{5} = 1.51 \text{ (v)}$
- (3) Mn (s) | Mn (c<sub>1</sub>) | H<sup>+</sup> (1.0 mol·L<sup>-1</sup>) | H<sub>2</sub> (g, 100kPa), Pt 该电池自发反应的方程式为 2 H<sup>+</sup> + Mn = Mn<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub> ↑

49. (1) 
$$\varphi^{\circ}(\text{IO}_{3}^{-}/\Gamma) = \frac{5 \times 1.20 + 1 \times 0.53}{6} = 1.09 \text{ (v)}$$

$$\varphi^{\circ}(\text{IO}_{3}^{-}/\text{HIO}) = \frac{5 \times 1.20 - 1 \times 1.45}{4} = 1.14 \text{ (v)}$$

(2) 根据在元素电势图中  $\varphi^{\circ}_{a}>\varphi^{\circ}_{z}$  时 ,中间物种将自发歧化 ,可推断在酸性条件下

HIO 和  $H_2O_2$  可发生歧化反应 , 有关反应式如下 :

$$10\,HIO\,=\,2\,HIO_3\,+\,4\,I_2\,+\,4\,H_2O$$
 
$$2\,H_2O_2\,=\,2\,H_2O\,+\,O_2$$

(3) 因为在酸性介质中  $\varphi^{\circ}(IO_{3}^{-}/I^{-})>\varphi^{\circ}(O_{2}/H_{2}O_{2})$  ,所以 $HIO_{3}$ 与  $H_{2}O_{2}$  能反应 。

因为在酸性介质中  $\varphi^{\circ}(IO_3^-/I_2) < \varphi^{\circ}(H_2O_2/H_2O)$  ,所以  $I_2$ 与  $H_2O_2$  能反应 。

(4) 由于发生下述反应 , 所以最终结果是 H2O2 完全分解 :

$$\begin{array}{l} 2~HIO_3~+~5~H_2O_2~=~I_2~+~5~O_2~+~6~H_2O \\ 5~H_2O_2~+~I_2~=~2~HIO_3~+~4~H_2O \end{array}$$

反应总结果是  $2 H_2 O_2 = O_2 + 2 H_2 O$