# 第4章 氧化还原反应与电化学

## 4.1典型试题及解析

**例4-1.** 求Fe3O4中Fe的氧化数。

**解：**已知O的氧化数为-2，设Fe的氧化数为*x*，

根据中性分子中各元素原子氧化数的代数和为零的规则有：

3*x* + 4×(-2) = 0

*x* = 8/3

即Fe3O4中Fe的平均氧化数为8/3。

由此可见，氧化数可以是整数，也可能为分数。在判断共价化合物中元素原子的氧化数时，不要与共价键数相混淆。例如H2分子中H的氧化数为0，但共价键数为1。

**例4-2.** 用离子－电子法配平方程式：CrO2− + Br2 → CrO42− + Br−

**解：**若为分子方程式，需先写出未配平的离子反应方程式。本题已知即离子反应方程式。

(1) 将反应分解为成两个半反应方程式，即一个氧化反应，一个还原反应：

还原反应：Br2 → Br− ①

氧化反应：CrO2− → CrO42− ②

(2) 配平上述两个半反应方程式，先配平原子数，再配平电荷数：

配平半反应①时，先配平溴原子数，半反应左侧溴原子数是2，右侧溴原子数是1，在右侧Br−前配上系数2，则原子数配平。再配平电荷：半反应左侧电荷是零，右侧电荷是-2，左侧加上2个电子，则电荷配平。即得配平的半反应方程式③。

配平半反应②时，半反应左侧CrO2−比右侧CrO42−少2个氧原子，为使方程式两侧氧原子数相等，可根据以下经验规则在半反应两侧通过加H+、OH−或者H2O配平，注意中性介质中反应产物可以是H+或OH−离子，但这两种离子不可能同时存在于方程式的同一侧。

本例题中反应是在碱性介质中进行，半反应②左侧CrO2−氧原子比右侧CrO42−少2个，采取添加OH－的办法，左侧反应物中每添加2个OH−离子，就可增加1个氧原子，同时生成1个H2O；现在需要增加2个氧原子，则需添加4个OH−离子，同时生成2个H2O分子。此时半反应两侧的铬原子、氧原子、氢原子都已配平。然后配平电荷：半反应左侧电荷是-5（CrO2−与4OH−），右侧电荷是-2（CrO42−），左侧失去3个电子，则电荷配平。即得配平的半反应方程式④。

还原反应：Br2 + 2e− → 2Br− ③

氧化反应：CrO2− + 4OH− - 3e−→ CrO42− + 2H2O ④

(3) 根据反应中得失电子总数相等的原则合并两个半反应方程式，将两个半反应分别乘以适当的系数得其最小公倍数后相加：由③式可知氧化剂得到2个电子，由④式可知还原剂失去3个电子，为使得失电子总数相等，需由③式乘3，④式乘2，然后将两式合并、整理，即可得到配平后的离子方程式。

×3 Br2 + 2e− → 2Br−

+) ×2 CrO2− + 4OH−− 3e−→ CrO42− + 2H2O

3Br2 +2CrO2− + 8OH− → 6Br− + 2CrO42−+ 4H2O

(4) 核对方程式两侧的电荷数与原子数，确认配平后将“箭头”改为“等号”。

3Br2 +2CrO2− + 8OH− = 6Br− + 2CrO42− + 4H2O

**例4-3.** 试将下列氧化还原反应设计成原电池：SnCl2 + 2FeCl3 = SnCl4 + 2FeCl2

(1) 指出电池正、负极；(2) 写出原电池符号；(3) 计算该原电池的标准电动势。

**解：**(1) 写出上述反应的离子方程式，并将其分解为氧化、还原两个半反应：

氧化反应：Sn2+- 2e− → Sn4+ 还原反应：2Fe3++ 2e− → 2Fe2+

原电池中负极失去电子发生氧化反应，正极得到电子发生还原反应，所以Sn4+/Sn2+电对组成原电池的负极，Fe3+/Fe2+电对组成原电池的正极。

(2) 原电池符号：(−) Pt | Sn2+(*c*1)，Sn4+ (*c*2) || Fe3+(*c*3)，Fe2+(*c*4) | Pt (+)

该原电池中正、负极都是由两种离子组成的氧化还原电极，为使氧化还原反应中得失的电子能够输出或输入，所以需要在电极中都插入惰性材料铂丝Pt作为导体，Pt不参加电极反应，仅起传输电子的作用，这种电极称为惰性电极。Sn2+(*c*1)、Sn4+ (*c*2)及Fe3+(*c*3)、Fe2+(*c*4)之间无相界面，故用“，”分隔。

(3) 原电池标准电动势用正极（氧化剂）标准电极电势减负极（还原剂）标准电极电势：



**例4-4.** 判断下列说法是否正确。

(1) ClO3−被还原为Cl−得到6e，而ClO−被还原为Cl−仅得到1e，则>。

(2) 已知Fe3+ + e− ⇌Fe2+，，则3Fe3+ + 3e− ⇌3Fe2+，。

(3) 元素Li的电负性为0.97，元素K的电负性为0.91，则>。

**解：**(1) 错误。氧化还原反应中电子转移数目与电量有关，但与电极电势大小无关。判断物质氧化还原能力的强弱是以*ϕ*θ大小为依据的，而不是根据电子转移数目多少来衡量。

(2) 错误。标准电极电势取决于电极本性，与电子转移数目、反应式及计量系数无关。

(3) 错误。电负性大小指元素在化合物中吸引成键电子能力的高低。电极电势指元素在水溶液中与标准氢电极相比较时得失电子的能力。不能直接从电负性判断其电极电势高低。

**例4-5.** 标准状态下溶液中加入Sn2+，若溶液中同时有Hg2+和Cl2，哪一个先与Sn2+反应？

**解：**溶液中同时存在几种氧化剂，且都能与某一还原剂发生氧化还原反应，一般电极电势差值越大的氧化剂与还原剂之间越容易发生化学反应。查表可知：，，。故可能发生下面两个反应：

Cl2 + Sn2+⇌2Cl− + Sn4+ 

Hg2+ + Sn2+⇌Hg + Sn4+ 

由于前者的电极电势差值较大，所以首先是Cl2与Sn2+之间发生氧化还原反应。

应注意，当一种氧化剂能同时氧化几种还原剂时，首先氧化最强的还原剂，但在判断氧化还原反应的次序时，还要考虑反应速率、还原剂的浓度等因素，否则容易得出错误的结论。

**例4-6.** ，，故S2O82−能把Mn2+氧化为MnO4−，即若将S2O82−加到含Mn2+的溶液中，溶液中应出现MnO4−的特征紫红色。事实上即使加热溶液也看不到紫红色，但只要向溶液中加入少量Ag+，溶液立即呈现紫红色。试解释该现象。

**解：**氧化还原反应的实际次序不仅与电极电势差值大小有关，还与反应速率有关。而电极电势差值的大小仅仅反映了该氧化还原反应推动力的大小，不涉及化学动力学问题。即使有些氧化还原反应中的氧化剂与还原剂之间的电极电势差足够大，发生反应的推动力足够大，但由于反应速率很慢，实际反应基本不发生。据本题题意可知，S2O82−与Mn2+的反应速率很慢，只有当催化剂Ag+存在时，反应才能迅速进行。

**例4-7.** 计算298.15 K时，*p*(O2) = 100 kPa，pH = 7时的。已知。

**解：**此电对的电极反应为：O2 + 2H2O + 4e−*⇌* 4OH−

pH = 7时，*c*(OH−) = 10−7 mol·dm−3，



**例4-8.** 将Cl2通入12 mol·dm−3的HCl溶液中至101325 Pa，计算此时氯电极的*ϕ* 。已知：。

**解：**氯电极的电极反应为：Cl2 + 2e−*⇌*2Cl−



**例4-9.** 在含有Ag+/Ag电对的体系中，电极反应为：Ag+ + e−*⇌*Ag，= 0.7991 V，若加入NaCl溶液至溶液中*c*(Cl−)维持1.00 mol·dm−3时，试计算此时的值。

**解：**向该体系中加入NaCl溶液，便会有AgCl沉淀产生：Ag+ + Cl−⇌AgCl↓

*c*(Cl−) = 1.00 mol·dm−3时，*c*(Ag+) = *K*sp,AgCl / *c*(Cl−) = 1.77 ×10−10 (mol·dm−3)



值与值相比较，由于AgCl沉淀的生成，Ag+平衡浓度的减小，Ag+/Ag电对的电极电势下降，使Ag+的氧化能力降低。

**例4-10.** 若以电对Ag+/Ag与AgCl/Ag组成原电池，在此体系中加入NaCl溶液至溶液中Cl−平衡浓度维持1.00 mol·dm−3时，计算此时的值。

**解：** Ag+ + e−*⇌*Ag 

AgCl (s) + e−*⇌*Ag + Cl− 

该原电池反应达到平衡时上述两电对的电极电势必然相等：=







由例4-9可知，*c*(Cl−) = 1.00 mol·dm−3时，*c*(Ag+) = 1.77 ×10−10 mol·dm−3，代入上式：



= 0.22 V

对照例4-9表明，例4-9计算所得的值实际正是例4-10求得的。

**例4-11.** 完成下列反应方程式的配平，并利用标准电极电势判断下列反应能否自发进行。

(1) Cr2O72− + Cl− → Cr3+ + Cl2 *c*(H+) = 4 mol·dm−3，其余物质均为标准状态。

(2) Mg2+ + Cu → ?

(3) H2O2 + Fe2+ → ?

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 已知 | Cl2/Cl− | Cr2O72−/Cr3+ | Fe3+/Fe2+ | Cu2+/Cu |
| *ϕ* θ /V | 1.36 | 1.33 | 0.77 | 0.34 |
| 已知 | Mg2+/Mg | H2O2/H2O | O2/H2O2 | Fe2+/Fe |
| *ϕ* θ /V | -2.375 | 1.77 | 0.682 | -0.409 |

**解：**(1) Cr2O72− + 6Cl− + 14H+ = 2Cr3+ + 3Cl2 + 7H2O

当*c*(H+) = 4 mol⋅dm−3时，还原反应：Cr2O72− + 14H+ + 6e−= 2Cr3+ + 7H2O



> 0

故反应能正向自发进行，即*c*(H+) = 4 mol·dm−3时Cr2O72−能氧化Cl−。

若所有反应物均为标准状态，则<0，即标准状态下Cr2O72−不能氧化Cl−。利用公式还可求相应的标准平衡常数。即有些含氧酸及其盐参加的氧化还原反应，如KMnO4、K2Cr2O7、H3AsO4等，溶液的酸碱度有时会导致反应方向的改变。

(2) Mg2+ + Cu = Mg + Cu2+

< 0

故不能正向自发。

(3) 由铁元素以Fe2+形式存在可以判断该反应在酸性介质中进行，H2O2中O为−1价，故H2O2既可以用作还原剂，发生氧化反应；也可以用作氧化剂，发生还原反应。

① H2O2用作还原剂时：H2O2 + Fe2+ = O2 + 2H+ + Fe

< 0

故反应不能正向自发。

② H2O2用作氧化剂时：H2O2 + 2H+ + 2Fe2+ = 2H2O + 2Fe3+

> 0

故反应能正向自发进行。

**例4-12.** 两个均由Zn2+/Zn电对构成的电极，其中Zn2+分别为0.001 mol·dm−3和1 mol·dm−3，这两个电极能否构成原电池？若能，判断原电池正负极，写出原电池符号，并计算其电动势。

**解：**任意两电极间只要有电势差，就可产生电流构成原电池。根据Nernst方程，分别计算此两电极的电极电势。，故：

*c*(Zn2+) = 0.001 mol·dm−3时，



*c*(Zn2+) = 1 mol·dm−3时，

所以两个已知电极可以构成原电池，*ϕ*代数值高者为正极，*ϕ*代数值低者为负极，

原电池符号：(−) Zn | Zn2+ (0.001 mol·dm−3) || Zn2+ (1 mol·dm−3) | Zn (+)

电池电动势*E* = *ϕ+* − *ϕ*－= −0.7626 − (−0.851) = 0.088 V

上述原电池正、负极电对相同，只是半电池内*c*(Zn2+)不同，这种原电池又称浓差电池。

**例4-13.** 计算下述反应在298 K时的平衡常数：2Ag+ + Cu = 2Ag + Cu2+

解：根据此反应组成的原电池，其两极反应分别为：

正极：2Ag+ + 2e−= 2Ag = 0.7991 V

负极：Cu − 2e− = Cu2+ = 0.3419 V

*E*θ = 0.7996 − 0.3419 ＝ 0.4577 V





*K*θ = 1015.46 = 2.88 × 1015

**例4-14.** 判断下列反应进行的程度：2H+ + 2Fe2+ = H2 + 2Fe3+

解：此反应组成的原电池其两极反应分别为：

正极：2H+ + 2e− = H2 = 0 V

负极：2Fe2+ − 2e− = 2Fe3+ = 0.771 V

*E*θ = 0 −0.771 ＝ − 0.771 V



*K*θ = 10−26.05 = 8.91 × 10−27

*K*θ很小，所以反应进行的程度很小，其逆反应进行的程度会很彻底。

**例4-15.** 已知，，。设其它离子处于标准态，试求：(1) KMnO4能同时氧化Br−和I−时溶液的pH范围；

(2) KMnO4能氧化I−，但不能同时氧化Br−时溶液的pH范围。

(3) pH = 5.0，其余物质为标准态时KMnO4能否将I−、Br−氧化？若能则：①将其组成原电池，并写出原电池符号；②求此条件下的电动势*E*；③计算该原电池反应的Δ*rG*mθ和*K*θ。

**解：**(1) 由已知标准电极电势判断，KMnO4能氧化Br−时必然能够氧化I−，即此时电对MnO4−/Mn2+的电极电势必然大于1.07：







因此，当溶液的pH值小于4.65时KMnO4能同时氧化Br−和I−离子。

由此可见，H+或OH−离子参加的电极反应中，若H+或OH−离子浓度改变，则相应的电对的电极电势也会发生变化。一般KMnO4等含氧酸盐的氧化能力与溶液的酸度即pH值有关，酸性介质中其氧化性增强。

(2) 根据题意，求KMnO4能氧化I−但不能同时氧化Br−时溶液的pH范围，即求电极电势****的取值范围，并需满足****。





即溶液的pH需控制在4.65 ~ 10.24之间才能满足MnO4−能氧化I−，但不能氧化Br−。

(3) pH = 5.0，其余物质处于标准态时，，，，所以MnO4−可氧化I−，但不能氧化Br−。或根据(1)的结论，此时pH = 5，位于4.65 ~ 10.24范围内，故MnO4−可氧化I−，但不氧化Br−。

①将电对MnO4−/Mn2+与I2/I−组成原电池，前者为正极，后者为负极。原电池符号为：

(－) Pt | I2 (s) | I− (*c*θ) || MnO4− (*c*θ)，H+ (10−5 mol·dm−3)，Mn2+ (*c*θ) | Pt (+)

②该电池电动势

③该原电池的电池反应为：2MnO4− + 16H+ + 10I− = 2Mn2+ + 5I2 (s) + 8H2O



*ΔrG*mθ = −*nFE*θ = −10 × 96485 × 0.97 = −935.9 kJ·mol−1



*K*θ = 1.0 ×10164

*K*θ极大，表明该反应进行得很完全，即平衡时MnO4−几乎都被还原为Mn2+。但根据电极电势的相对大小，仅能判断氧化还原反应自发进行的方向和限度，不能判断反应速率大小。

**例4-16.** 试利用H+/H2电对的*ϕ*θ计算298K时HAc/H2电对的*ϕ*θ值。

**解：**解法一：根据多重平衡规则计算。

2H+ + 2e− = H2 (1) 

HAc = H+ + Ac− (2) 

2HAc + 2e− = H2 + 2Ac− (3) 

多重平衡规则，式(3) = 式(1)+2×式(2)，故有：





解法二：根据Nernst方程计算。

HAc/H2电对的半反应方程式：2HAc + 2e−= H2 + 2Ac−

H+/H2电对的半反应方程式：2H+ + 2e− = H2

求HAc/H2电对的*ϕ*θ，即相当于向H+/H2半电池中加入Ac−，使之与溶液中的H+结合成HAc，直至溶液中*c*(Ac−) = *c*(HAc) = 1 mol·dm−3，*p*(H2) = *p*θ，求此时H+/H2电对的电极电势。



在对数项的分子、分母上同时乘以相同的浓度系数，并代入已知数值，整理：



**例4-17.** 已知，计算HCN的电离常数。

**解：**电极反应为：2HCN + 2e− = H2 + 2CN−

标准状态下，*c*(CN−) = *c*(HCN) = 1 mol·dm−3，*p*(H2) = *p*θ，







**例4-18.** 已知，，求。

**解：**



标准状态下，*c*(SO42−) = 1 mol·dm−3



 

**例4-19.** 用电解法精炼铜时，以硫酸铜溶液为电解液，粗铜作为阳极材料，则精铜在阴极析出。试说明通过电解法可以除去粗铜中所含的Ag、Au、Pb、Ni、Fe、Zn等杂质的原理。（设电解液pH = 6.0，其中硫酸铜浓度为0.10 mol·dm−3）。

**解：**电解池中判断电极产物的原则是电极电势代数值较大的氧化态物质首先在阴极被还原析出；电极电势代数值较小的还原态物质首先在阳极被氧化。本题电解液中各离子的电极反应和电极电势分别为：

2H+ + 2e−*⇌*H2 *ϕ*θ = 0.00 V



Cu2+ + 2e−*⇌* Cu *ϕ*θ = 0.34 V



O2 + 2H2O + 4e−KeNiMarkS4OH− *ϕ*θ = 0.40 V



S2O82− + 2e−KeNiMarkS2SO42− *ϕ*θ = 2.0 V

由上述电对的电极电势可以分析各电极上的电解产物。

阴极：电解池中氧化态物质Cu2+、H+均可能在阴极还原。但在电解条件下，Cu2+/Cu电对的电极电势代数值大于H+/H2电对的电极电势代数值，故在阴极Cu2+被还原而析出Cu。

阳极：作为阳极材料的粗铜中含有一些金属杂质，这些金属都具有还原性。现将有关电对的标准电极电势列出进行分析：

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 电对 | Zn2+**/**Zn | Fe2+**/**Fe | Ni2+**/**Ni | Cu2+**/**Cu | Ag+**/**Ag | Au+**/**Au |
| *ϕ*θ (V) | -0.76 | -0.44 | -0.23 | 0.34 | 0.80 | 1.70 |

从上述*ϕ*θ可以看出，Zn2+**/**Zn、Fe2+**/**Fe、Ni2+**/**Ni、Cu2+**/**Cu的电极电势代数值比Ag+**/**Ag和Au+**/**Au的要小得多，也比溶液中可能在阳极氧化的OH−和SO42−的电极电势要小得多，在外加一定电压使Cu能够氧化的条件下，Zn、Fe、Ni都能优先被氧化而溶解，而Ag和Au可以认为是不溶解的。

当溶解生成的相应的金属阳离子迁移至阴极时，何者在阴极还原呢？Zn2+、Fe2+、Ni2+等金属离子不仅金属的标准电极电势比Cu2+的要小，而且浓度也比Cu2+的要小得多，其电极电势代数值更小，因此，它们都将留在电解液中而不会在阴极析出。所以适当的电压下，电解精炼铜时可以在阴极得到纯铜，纯度可达到99.95 % ~ 99.98 %。粗铜中的Ag、Au等金属活动性顺序铜之后的不活泼金属杂质以金属单质的形式沉积在电解池中，形成阳极泥（阳极泥可作为提炼金、银等贵重金属的原料）。

**例4-20.** 已知原电池：(-)Pb|Pb2+(0.01 mol·dm−3) || Ag+ (1 mol·dm−3)|Ag (+)

(1) 求298.15K时原电池的电动势。

(2) 写出电池反应并计算反应的∆*G*θ值。

(3) 分别从*E*θ值和∆*G*θ值计算反应的平衡常数*K*θ。

**解：**(1) *ϕ*(+) = *ϕ*θ (Ag+/Ag ) = +0.7996V

*ϕ* (-) = *ϕ*θ(Pb2+/Pb )+(0.0592/2)lg0.01 = -0.1263 -0.059 = -0.1855V

*E* = *ϕ* (+)-*ϕ* (-) = 0.7996 - (-0.1855) = 0.9851V

(2) 电池反应：Pb+2Ag+ = Pb2++2Ag

∆*G*θ = -n*FE*θ

= -2×96485× [0.7996 - (-0.1263)] ×10−3

= -178.67 kJ·mol−1

(3) 方法①：∆*G*θ = -2.303R*T* lg*K*θ

-178.67 ×103= -2.303×8.314×298.15×lg*K*θ

*K*θ = 1.98×1031

方法②：*E*θ = 0.7996 - (-0.1263) = 0.9259 V



*K*θ = 1.91×1031

## 4.2 试题

一. 判断下列说法是否正确

1. 氧化数是化合价的另一种说法。 ( )

2. 所有单质中元素的氧化数和化合价在数值上均为零。 ( )

3. 氧化数是发生氧化还原反应的电子得失数。 ( )

4. 参加反应的物质之间有电子转移的化学反应为氧化还原反应。

5. 标准电极电势既具有强度性质，又具有加和性。 ( )

6. 根据电极电势就一定可以判断氧化还原反应进行的次序。 ( )

7. 氧化还原反应中若两个电对的*ϕ*θ值相差越大，则反应进行得越快。( )

8. 电池正极发生的是氧化反应。 ( )

9. 原电池中电子从正极流出，经导线至负极流入。 ( )

10. 任何氧化还原电对的电极电势都可以通过Nernst方程进行准确计算。

( )

二. 选择题，每小题只有一个正确答案

1. 下列叙述正确的是( )。  
   (A) 金属电极电势的高低反映了金属在其盐溶液中失去电子的能力。  
   (B) 金属越活泼，其电极电势就越低。  
   (C) 惰性电极只起到电子交换场所的作用。  
   (D) 金属电极电势的大小只与其材料有关，与其它因素无关。
2. 有关标准电极电势叙述不正确的是( )。  
   (A) 标准电极电势是在标准状态下与氢电极组成原电池测定的。  
   (B) 标准电极电势用符号*E*θ表示。  
   (C) 标准电极电势的数值正负与电极反应的方向无关。  
   (D) 标准电极电势具有强度性质，与反应方程式的书写无关。
3. 下列公式不正确的是( )。  
   (A)  (B) 

(C)  (D) 

1. 溶液中氢离子浓度增加时，下列物质氧化能力不变的是( )。  
   (A) MnO4− (B) ClO3− (C) Cr2O72− (D) Fe3+
2. 不会影响电极电势的因素有( )  
   (A) 温度 (B) 沉淀或弱电解质的生成   
   (C) 离子浓度和气体分压 (D) 核电荷数与离子半径
3. 下列电对中*ϕ*θ最小的是( )。  
   (A) H+/H2 (B) H2O/H2 (C) HF/H2 (D) HCN/H2
4. 已知电极反应Ni⇌Ni2+**+** 2e−的*ϕ*θ= -0.25 V，则2Ni2+ **+**4e−⇌2Ni的*ϕ*θ值为( )。  
   (A) -0.25 V (B) 0.25 V (C) 0.50 V (D) -0.50 V
5. 下列各对物质在酸性溶液中能共存的有( )。  
   (A) FeCl3与Br2 (B) FeCl3与KI (C) NaBr与NaBrO3 (D) KI与KIO3
6. 若已知下列电对电极电势的大小顺序为：>>>  
   则下列离子中最强的还原剂是( )。  
   (A) F− (B) Fe2+ (C) Mg2+ (D) Na+
7. 某电池符号为(−) Pt | A3+，A2+ || B4+，B3+| Pt (+)，则此电池中两极反应的产物为( )。  
   (A) A3+，B4+ (B) A3+，B3+ (C) A2+，B4+ (D) A2+，B3+
8. 下列电对中，标准电极电势数值最大的电对是( )。  
   (A) AgCl/Ag (B) AgBr/Ag (C) Ag(NH3)2+/Ag (D) Ag+/Ag
9. 已知标准氯电极的电势为1.358 V，当氯离子浓度减少到0.1 mol·dm−3，氯气分压减少到0.1×100 kPa时，该电极的电极电势应为( )。  
   (A) 1.358 V (B) 1.3284 V (C) 1.388 V (D) 1.4172 V
10. 根据*ϕ*θ(Fe3+/ Fe2+) = 0.77 V，*ϕ*θ(Fe2+/Fe) = −0.44 V，*ϕ*θ( Cu2+/Cu) = 0.34 V，判断下列不能共存的物质是( )。

(A) Fe3+和Cu2+ (B) Fe3+和Cu (C) Fe2+和Cu2+  (D) Fe2+和Cu

1. 氧化还原反应达到平衡状态时，下列等式成立的是( )。

(A) Δ*G*θ = 0 (B) *K*θ = 0 (C) *E* = 0 (D) *ϕ*θ+ = *ϕ*θ−

1. 下列电极反应中，在其它条件不变的情况下，将其有关的离子浓度减半时，电极电势增大的电极是( )。

(A) Cu2+ + 2e− = Cu (B) Ni2+ + 2e− = Ni

(C) Fe3+ + e− = Fe2+ (D) I2 + 2e− =2I−

三. 填空题

* 1. Fe3O4中Fe的氧化数为 ；Na2O2中O的氧化数为 。
  2. 氧化还原反应中，电对电极电势值越负，其还原型物质 电子的倾向越大，是更强的 剂。
  3. 对于电极反应M*n*+ + *x*e− → M(*n*−*x*)+，若加入M(*n*−*x*)+的沉淀剂或络合剂，则此电极的电极电势将 ，M*n*+的氧化性将 。
  4. 一定条件下，以下反应均可向右进行：

Cr2O72− + 6Fe2+ + 14H+→ 2Cr3+ + 6Fe3+ + 7H2O，2Fe3+ + Sn2+→ 2Fe2+ + Sn4+，上述各物质中，最强的氧化剂是 ，最强的还原剂是 。

* 1. 已知Ag+/Ag电对的标准电极电势和Ag2CrO4的溶度积常数，则可推出Ag2CrO4/Ag电对的标准电极电势的表达式为 。
  2. 在原电池中除了电极外，另一个重要的装置是 ，其作用是 。
  3. 已知：= 0.151 V，= −0.403 V，利用下列反应组成原电池（298 K）： Sn2+ (0.001 mol·dm−3) + Cd2+ (0.1 mol·dm−3) → Sn4+ (0.1 mol·dm−3) + Cd (s)  
     该电池表达式为 ，其中负极发生 反应，正极发生 反应。电池电动势为 ，电池反应的标准平衡常数满足lg*K*θ= 。
  4. 电池反应Zn + Cu2+ → Cu + Zn2+，若只增加Zn2+浓度，电池的*E*将 ；若只增加Zn电极的表面积，电池的电动势*E*将 。
  5. 在MnO4− + 8H+ + 5e−→ 2Mn2+ + 4H2O反应中，若使溶液的pH值增大，其电极电势 ，MnO4−的 能力降低。
  6. 写出下列电解过程的两极反应式：

电解Na2CO3溶液：阳极(Pt) ，阴极(Pt) 。

* 1. 试从电子运动方向、离子运动方向、电极反应、化学变化与能量转换本质、反应自发性五个方面列表比较原电池与电解池的异同。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 原电池 | 电解池 |
| 电子运动方向 |  |  |
| 离子运动方向 |  |  |
| 电极反应 |  |  |
| 化学变化与能量转换本质 |  |  |
| 反应自发性 |  |  |

四. 正确选择适当的介质，用离子－电子法完成并配平下列反应方程式

1. Zn + HNO3(稀) → Zn2+ + NH4+
2. Cl2 → ClO3− + Cl−
3. BrO3− + Br−→ Br2
4. Cr2O72− + SO32− → SO42− + Cr3+
5. Cr3+ + H2O2 → CrO42− + H2O
6. CrO42− + SO32− → Cr(OH)4− + SO42−
7. CrO42− + CN− → Cr(OH)3 + CNO−
8. Cr2O72− + H2O2 →Cr3+ + O2
9. MnO4− + SO32− → MnO42− + SO42−
10. MnO4− + SO32− → Mn2+ + SO42−
11. MnO4− + Sn2+ → Sn4+ + Mn2+
12. MnO4− + H2O2 → Mn2+ + H2O + O2
13. MnO2 + H2O2 → MnO42−

五. 简答题

1. 分别写出并按由低到高的顺序排列下列分子或离子中硫的氧化数：  
H2S，SCl2，HSO4−，S2O32−，S2O82−，S4O62−，S8。

2. 解释下列现象。

(1) 配制SnCl2溶液时，常需加入Sn粒。

(2) Na2SO3或FeSO4溶液久置后会失效。

(3) H2S水溶液不可长期保存。

3. 氧化还原电对中氧化型或还原型物质发生下列变化时，电极电势将如何变化？  
(1) 氧化态物质生成沉淀；

(2) 还原态物质生成弱酸。

4. 若溶液中氢离子浓度增大，电对Cr2/Cl−、Cr2O72−/Cr3+及Fe(OH)3/Fe(OH)2的电极电势如何变化？为何？

5. 化学反应的Δr*H*m、Δr*S*m、和电池电动势及电极电势数值的大小，哪些与反应方程式的写法无关？

6. 由标准Zn2+/Zn半电池和标准Cu2+/Cu半电池组成一个原电池：  
(1) 若改变下列条件对该原电池的电动势有何影响？  
 ①增大Zn2+浓度；②增大Cu2+浓度；③往Cu2+溶液中加入H2S饱和溶液。  
(2) 当上述原电池工作一段时间以后，原电池的电动势是否发生变化？为什么？  
(3) 原电池工作过程中正极析出金属与负极溶解金属的质量之间有何关系？

7. 用反应方程式表示下列过程的主要电解产物。  
(1) 电解NiSO4溶液，阳极用镍，阴极用铁。  
(2) 电解熔融MgCl2，阳极用石墨，阴极用铁。  
(3) 电解KOH溶液，阳极、阴极都用铂。

8. 配平下列氧化还原反应，并将其设计成原电池，写出原电池符号：

(1) Cl2 (g) + I− → I2 (s) + Cl−

(2) MnO4− + Fe2+ → Fe3+ + Mn2+

(3) Zn (s) + Ni2+ (0.5 mol·dm−3) → Zn2+ (0.2 mol·dm−3) + Ni (s)

(4) Ag+ + Cu (s) → Ag (s) + Cu2+

(5) Pb (s) + H+ + Cl− → PbCl2 (s) + H2 (g)

9. 家中的铜制水龙头和铁管连接，则铁管容易发生腐蚀，请分析其原因。

10. 海船外壳在水线下都安装有小块铝合金或锌合金，请问它们起什么作用？其原理何在？

六. 计算题

1. 在Ag+、Cu2+浓度分别为1.0×10−2 mol·dm−3和0.10 mol·dm−3的混合溶液中加入纯净铁粉，哪种金属离子先被还原？第二种离子被还原时第一种金属离子在溶液中的浓度为多少？
2. 某原电池中的一个半电池是由金属Co浸在1.0 mol·dm−3的Co2+溶液中组成；另一个半电池则由铂片浸入1.0 mol·dm−3的Cl−溶液中，并不断通入Cl2（*p*(Cl2)为100 kPa）组成。实验测定电池的电动势为1.63 V；钴电极为负极。已知，通过计算回答下列问题：

(1) 写出电池反应方程式。

(2) = ? V（不查表）

(3) 当*p*(Cl2)增大或减小时，电池的电动势将如何变化？

(4) 当Co2+浓度为0.010 mol⋅dm−3时，电池的电动势是多少？Δr*G*m为多少？

(5) 若在氯电极的电解质溶液中加入一些AgNO3溶液，电池的电动势如何变化？

1. 已知反应2Ag+ **+** Zn⇌2Ag **+** Zn2+，开始时Ag+、Zn2+浓度分别为0.10 mol·dm−3和0.30 mol·dm−3，求达到平衡时，溶液中剩余的Ag+浓度是多少？
2. 已知，，试计算下列反应在298.15 K下的标准平衡常数：MnO2 + 2Cl− + 4H+ ⇌ Mn2+ + Cl2 + 2H2O
3. 已知某原电池的正极是氢电极，*p*(H2)为100 kPa，负极的电极电势恒定。当氢电极中pH为4.008时，该电池的电动势是0.412 V。若氢电极中所用的溶液改为一*c*(H+)未知的缓冲溶液，又重新测得原电池的电动势为0.427 V。计算该缓冲溶液的*c*(H+)和pH。如果该缓冲溶液中*c*(HA) = *c*(A−) = 1.0 mol·dm−3，求该弱酸HA的解离常数。
4. 已知，，试计算*K*sp,AgBr。
5. 试判断电池反应：Pb2+ (1 mol·dm−3) + Sn (s) ⇌ Pb (s) + Sn2+ (1 mol·dm−3) 是否能按正反应方向进行？若把Pb2+离子浓度减少到0.1 mol·dm−3，而Sn2+离子浓度维持在1 mol·dm−3，反应是否能按上述正反应方向进行？
6. 已知Ag2S/Ag电对的标准电极电势为−0.69 V，试计算Ag2S的常数。
7. 已知Ag+/Ag电对的标准电极电势为0.7996 V，计算Ag2S/Ag电对在pH = 3.00的缓冲溶液中的电极电势。设*c*(H2S) = 0.10 mol·dm−3。已知Ag2S的= 6.3×10−50，H2S的*K*a1·*K*a2 = 9.37×10−22。
8. 有一原电池：(−) Pt | H2 (*p*θ) | HA (0.5 mol·dm−3) || NaCl (1.0 mol·dm−3) | AgCl(s) | Ag (+)，若该电池电动势为+0.568 V，已知Ag+/Ag电对的标准电极电势为0.7996 V，AgCl的=1.8×10−10，求此一元酸HA的电离常数。
9. 试以中和反应H+ (aq) + OH− (aq) → H2O(l)为电池反应，设计成一种原电池（用电池符号表示），分别写出电极半反应，并求算该电池在25℃时的标准电动势及。

## 4.3 参考答案

一. 判断下列说法是否正确

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. × 6. × 7. × 8. × 9. × 10. ×

二. 选择题，每小题只有一个正确答案

1. C 2. B 3. D 4. D 5. D 6. A 7. A 8. A 9. B 10. B 11. B 12. C 13. B 14. C 15. D

三. 填空题

1. -8/3，-1 2. 失去，还原 3. 增大，增强

4. Cr2O72−，Sn2+ 5. 

6. 盐桥，离子导体及维持电中性

7. (−) Cd | Cd2+ (0.1 mol·dm−3) || Sn4+ (0.1 mol·dm−3)，Sn2+ (0.001 mol·dm−3) | Pt (+)，氧化，还原，0.6428，18.72

8. 降低，不变 9. 下降，氧化

10. 4OH−−4e−=O2+2H2O，2H++2e−=H2

四. 正确选择适当的介质，用离子－电子法完成并配平下列反应方程式

1. 4Zn + 10HNO3(稀) ＝ 4Zn(NO3)2 + NH4NO3 + 3H2O
2. 3Cl2 + 6OH− ＝ ClO3− + 5Cl− + 3H2O
3. BrO3− + 5Br− + 6H+ = 3Br2 + 3H2O
4. Cr2O72− + 3SO32− + 8H+ = 3SO42− + 2Cr3+ + 4H2O
5. 2Cr3+ + 3H2O2 + 10OH− = 2CrO42− + 8H2O
6. 2CrO42− + 3SO32− + 5H2O = 2Cr(OH)4− + 3SO42− + 2OH−
7. 2CrO42− + 3CN− + 5H2O = 2Cr(OH)3 + 3CNO− + 4OH−
8. Cr2O72− + 3H2O2+ 8H+ = 2Cr3+ + 3O2 + 7H2O
9. 2MnO4− + SO32− + 2OH− = 2MnO42− + SO42− + H2O
10. 2MnO4− + 5SO32− + 6H+ = 2Mn2+ + 5SO42− + 3H2O
11. 2MnO4− + 5Sn2+ + 16H+ = 5Sn4+ + 2Mn2+ + 8H2O
12. 2MnO4− + 5H2O2 + 6H+ = 2Mn2+ + 8H2O + 5O2
13. MnO2 + H2O2 + 2OH− = MnO42− + 2H2O

五. 简答题

1. H2S(−2)，S8(0)，SCl2(+2)，S2O32− (+2)，S4O62− (+2.5)，HSO4− (+6)，S2O82− (+7)。

2. (1) 防止Sn2+被空气氧化。

(2) 溶液中的Fe2+和SO32−久置后被空气氧化为Fe3+和SO42−。

(3) H2S水溶液放置过久常会有白色或浅黄色S析出。

3. (1) 降低；(2) 增大。

4. 三个电对的半反应方程式分别为：Cl2 + 2e−⇌ 2Cl−

Cr2O72− + 6e− + 14H+ ⇌ 2Cr3+ + 7H2O

Fe(OH)3 + e−⇌ Fe(OH)2 + OH−

根据Nernst方程：





因此，溶液中氢离子浓度增大，电对Cl2/Cl−的电极电势不受影响，电对Cr2O72−/Cr3+及Fe(OH)3/Fe(OH)2的电极电势将会升高。

5. 电池电动势及电极电势。

6. (1) ①减小；②增大；③减小。  
(2) 原电池使用一段时间后，因电池反应Zn + Cu2+ = Zn2+ + Cu，溶液中Cu2+浓度降低，代数值减小；Zn2+浓度增加，代数值增大，因此电动势变小。

(3) 得失电子守恒，反应中*n*Zn(溶解) = *n*Cu(析出)。故：*m*(Cu) : *m*(Zn) = 64 : 65

7. (1) Ni(阳) + Ni2+ ⇌Ni(阴) + Ni2+  
(2) 2Cl− + Mg2+ ⇌Cl2 + Mg (s)  
(3) 4OH− + 4H+ ⇌ O2 + H2 + 2H2O

8. (1) Cl2 (g) + 2I−⇌I2 (s) + 2Cl−(−) Pt | I2|| I−，Cl− | Cl2 | Pt (+)

(2) MnO4− + 5Fe2+ + 8H+ ⇌ 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O

(−) Pt | Fe2+，Fe3+ || MnO4−， Mn2+，H+ | Pt (+)

(3) Zn (s) + Ni2+ (0.5 mol·dm−3) ⇌ Zn2+ (0.2 mol·dm−3) + Ni (s)

(−) Zn | Zn2+ (0.2 mol·dm−3) || Ni2+ (0.5 mol·dm−3) | Ni (+)

(4) 2Ag+ + Cu (s) ⇌2Ag (s) + Cu2+

(−) Cu | Cu2+ || Ag+ | Ag (+)

(5) Pb (s) + 2H+ + 2Cl−⇌PbCl2 (s) + H2 (g)

(−) Pb | PbCl2 | Cl− || H+ | H2 | Pt (+)

六. 计算题

1. 加入铁粉时Ag+首先被还原，Cu2+被还原时Ag+的浓度5.49×10−9 mol⋅dm−3。

2. (1) Cl2 (g) + Co (s) KeNiMarkS 2Cl− (aq) + Co2+ (aq) (2) 

(3) *p*(Cl2)增大，*E*增大；*p*(Cl2)减小，*E*减小。

(4) 1.69 V，Δr*G*m = -326 kJ·mol−1 (5) *E*增大。

3. 2.41×10−27 mol·dm−3 4. 4.06×10−5 5. = 1.76×10−4

6. 4.67×10−13 7. 能，不能 8. 4.74×10−51

9. -0.182 V 10. 4.32×10−12 11. *E*θ = 0.8288 V，= 1.0×10−14