

第五章. 电化学与氧化还原平衡测验题

一、选择题

- 1、下列两个原电池在标准状态时均能放电：(1)(-)Pt|Sn²⁺, Sn⁴⁺ || Fe³⁺, Fe²⁺|Pt(+)
 (2)(-)Pt|Fe²⁺, Fe³⁺ || MnO₄⁻, H⁺, Mn²⁺|Pt(+), 下列叙述中错误的是 ()
- A. $E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$;
B. $E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$;
 C. 原电池(2)的电动势与介质酸碱性有关;
 D. 由原电池(1)、(2)中选择两个不同电对组成的第三个原电池电动势为最大。
- 2、已知 $E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$, $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbI}_2) = 7.1 \times 10^{-9}$, 则由反应
 $\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{HI}(1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{p}^{\ominus})$ 构成的原电池的标准电动势 $E^{\ominus} =$ ()
- A. -0.37V; B. -0.61V; C. +0.37V; **D. +0.61V**
- 3、用重铬酸钾法测定铁。将 0.3000g 铁矿样溶解于酸中并还原为 Fe²⁺后, 用浓度 $c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 为
 0.05000mol·L⁻¹ 的溶液滴定, 耗去 40.00mL, 则该铁矿中 Fe₃O₄ ($M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的含量计
 算式为 ()
- A. $\frac{0.05000 \times 40.00 \times 231.5}{0.3000} \times 100\%$; B. $\frac{0.05000 \times 40.00 \times 231.5}{0.3000 \times 1000} \times 100\%$;
C. $\frac{0.05000 \times 40.00 \times 231.5}{0.3000 \times 3000} \times 100\%$; D. $\frac{0.05000 \times 40.00 \times 231.5}{0.3000 \times 2000} \times 100\%$
- 4、已知: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.799\text{V}$, 而 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.77\text{V}$, 说明金属银不能还原三价铁, 但实际上反应在
 1mol·L⁻¹HCl 溶液中, 金属银能够还原三价铁, 其原因是 ()
- A. 增加了溶液的酸度; B. HCl 起了催化作用;
C. 生成了 AgCl 沉淀; D. HCl 诱导了该反应发生
- 5、为了使 Na₂S₂O₃ 标准溶液稳定, 正确配制的方法是 ()
- A. 将 Na₂S₂O₃ 溶液煮沸 1h, 放置 7 天, 过滤后再标定;
 B. 用煮沸冷却后的纯水配制 Na₂S₂O₃ 溶液后, 即可标定;
 C. 用煮沸冷却后的纯水配制, 放置 7 天后再标定;
D. 用煮沸冷却后的纯水配制, 且加入少量 Na₂CO₃, 放置 7 天后再标定
- 6、用间接碘法测定锌含量的反应式为 $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{I}^- + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + \text{I}_2$ 析
 出的 I₂ 用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定, Zn 与 Na₂S₂O₃ 的化学计量关系 n_{zn} : $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 是 ()
- A. 1:3; B. 3:1; C. 2:3; **D. 3:2**
- 7、在 K₂Cr₂O₇ 测定铁矿石中全铁含量时, 把铁还原为 Fe²⁺, 应选用的还原剂是 ()
- A. Na₂WO₃; **B. SnCl₂;** C. KI; D. Na₂S
- 8、已知在 1mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液中, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus} = 1.45\text{V}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.68\text{V}$ 。在此条件下 KMnO₄
 标准溶液滴定 Fe²⁺, 其化学计量点的电位为 ()

A.0.38V; B.0.73V; C.0.89V; D.1.32V

9、用盐桥连接两只盛有等量 CuSO_4 溶液的烧杯。两只烧杯中 CuSO_4 溶液浓度分别为 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 插入两支电极, 则在 25°C 时两电极间的电压为 ()

A.0.118V; B.0.059V; C.-0.188V; D.-0.059V

10、以 $0.015\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ 溶液滴定 $0.015\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Br}_2$ 溶液 ($2\text{Fe}^{2+}+\text{Br}_2=2\text{Fe}^{3+}+2\text{Br}^-$), 当滴定到化学计量点时, 溶液中 Br^- 的浓度(单位: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 为 ()

A.0.015; B.0.015/2; C.0.015/3; D.0.015×2/3

11、已知 $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\ominus=0.54\text{V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus=0.16\text{V}$ 。从两电对的电位来看, 下列反应:

$2\text{Cu}^{2+}+4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}+\text{I}_2$ 应该向左进行, 而实际是向右进行, 其主要原因是 ()

- A. 由于生成 CuI 是稳定的配合物, 使 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电对电位升高;
- B. 由于生成 CuI 是难溶化合物, 使 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电对电位升高;
- C. 由于 I_2 难溶于水, 促使反应向右;
- D. 由于 I_2 有挥发性, 促使反应向右

12、在用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 测定铁的过程中, 采用二苯胺磺酸钠做指示剂 ($E_{\text{In}}^\ominus=0.86\text{V}$), 如果用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定前, 没有加入 H_3PO_4 , 则测定结果 ()

A. 偏高; B. 偏低; C. 时高时低; D. 正确

13、 KBrO_3 是强氧化剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 是强还原剂, 但在用 KBrO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时, 不能采用它们之间的直接反应其原因是 ()

A. 两电对的条件电极电位相差太小; B. 可逆反应; C. 反应不能定量进行; D. 反应速率太慢

14、 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{SnCl}_2$ 溶液 10mL 与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液 20mL 混合, 平衡体系的电势是 ()

(已知 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus=0.68\text{V}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\ominus=0.14\text{V}$)

A.0.68V; B.0.14V; C.0.50V; D.0.32V

15、对于反应 $n_2\text{Ox}_1+n_1\text{Red}_2 \rightleftharpoons n_1\text{Ox}_2+n_2\text{Red}_1$, 若 $n_1=n_2=2$, 要使化学计量点时反应完全程度达到 99.9% 以上, 两个电对 (Ox_1/Red_1 和 Ox_2/Red_2) 的条件电位之差 ($E_1^\ominus-E_2^\ominus$) 至少应为 ()

A.0.354V; B.0.0885; C.0.100V; D.0.177V

二、填空题

1、任何电极电势绝对值都不能直接测定, 在理论上, 某电对的标准电极电势 E^\ominus 是将其与 _____ 电极组成原电池测定该电池的电动势而得到的电极电势的相对值。在实际测定中常以 _____ 电极为基准, 与待测电极组成原电池测定之。

2、已知 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 和酸性溶液中钛的元素电势图为： $\text{Ti}^{3+} \xrightarrow{1.25\text{V}} \text{Ti}^{2+} \xrightarrow{-0.34\text{V}} \text{Ti}$ ，则水溶液中 Ti^{2+} 发生歧化反应。当金属钛与 $\text{H}^+(\text{aq})$ 发生反应时，得到_____离子，其反应方程式为_____；在溶液中 Cl_2 与 Ti 反应的产物是_____。

3、已知： $E^\ominus(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})=0.793\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{V}$ ，将铜片插入 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，将会有_____析出，其反应方程式为_____，若将上述两电对组成原电池，当增大 $c(\text{Cu}^{2+})$ 时，其 E 变_____，平衡将向_____移动。

4、已知： $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ， $E_1^\ominus=0.401\text{V}$ ， $\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ， $E_2^\ominus=1.23\text{V}$ ，当 $p(\text{O}_2)=1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ ， $E_1=E_2$ 时， $\text{pH}=\text{_____}$ ，此时 $E_1=E_2=\text{_____V}$ 。

5、氧化还原滴定曲线描述了滴定过程中电对电位的变化规律性，滴定突跃的大小与氧化剂和还原剂两电对的_____有关，它们相差越大，电位突跃范围越_____。

6、间接碘法的基本反应是_____，所用的标准溶液是_____，选用的指示剂是_____。

7、用 KMnO_4 法测定 Ca^{2+} ，经过如下几步： $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HC}_2\text{O}_4^- \xrightarrow{\text{MnO}_4^-} \text{CO}_2 \downarrow$ ， Ca^{2+} 与 KMnO_4 的物质的量的关系为_____。

8 在操作无误的情况下，碘量法主要误差来源是_____和_____。

9、用间接碘法测定 Cu^{2+} 时，加入 KI ，它起_____、_____、和_____的作用。

10、反应： $\text{H}_2\text{AsO}_4+2\text{I}^-+2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3+\text{I}_2+\text{H}_2\text{O}$ ，已知 $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^\ominus=0.56\text{V}$ ， $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\ominus=0.535\text{V}$ ，当溶液酸度 $\text{pH}=8$ 时，反应向_____方向进行。

三、配平反应方程式（用离子—电子法配平并写出配平过程）

1、 $\text{PbO}_2+\text{MnBr}_2+\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2+\text{Br}_2+\text{HMnO}_4$

2、 $\text{FeS}_2+\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+\text{NO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$

四、计算题

1. 计算下列电池的电动势

$\text{SCE} \parallel \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(5.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{饱和}) \mid \text{Ag}$

(已知 $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}=1.1 \times 10^{-11}$ ， $E_{\text{SCE}}=0.242\text{V}$ ， $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus=0.799\text{V}$)

2. 已知 298K 时 $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})=-0.25\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{V}^{3+}/\text{V})=-0.89\text{V}$ 。

某原电池: $(-)\text{V}(\text{s}) \mid \text{V}^{3+}(0.0011\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel \text{Ni}^{2+}(0.24\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \mid \text{Ni}(\text{s})(+)$

(1) 写出电池反应的离子方程式, 并计算其标准平衡常数 K^{\ominus} ;

(2) 计算电池电动势 E , 并判断反应方向;

(3) 电池反应达到平衡时, V^{3+} , Ni^{2+} 的浓度各是多少? 电动势为多少? $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ 是多少?

3. 已知下列电极反应的电势: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} = \text{Cu}^{+} \quad E^{\ominus} = 0.15 \text{ V}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^{-} + \text{e}^{-} = \text{CuI} \quad E = 0.86 \text{ V}$, 计算 CuI 的溶度积。

4. 按国家标准规定, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量: 99.50%~100.5% 为一级; 99.00%~100.5% 为二级; 98.00%~10.1.0% 为三级。现用 KMnO_4 法测定, 称取试样 1.012g, 酸性介质中用浓度为 $0.02034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定, 消耗 35.70mL 至终点。求此产品中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量, 并说明符合哪级产品标准。(已知 $M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

5. 1.000g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 基准物用过量的 KI, HCl 溶液作用 1min 后, 加入足量硫酸锌, 析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点, 用去 29.30mL。求 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度。主要反应:
 $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^{-} = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$
 $2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow \quad \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
(已知 $M_{[\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)]} = 329.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

第五章. 电化学与氧化还原平衡测验题答案

一、选择题

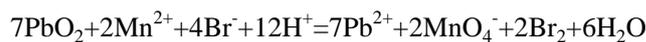
- 1、 B
- 2、 D
- 3、 C
- 4、 C
- 5、 D
- 6、 D
- 7、 B
- 8、 D
- 9、 B
- 10、 D
- 11、 B
- 12、 B
- 13、 C
- 14、 A
- 15、 D

二、填空题

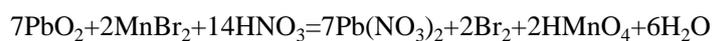
- 1、 标准氢； 饱和甘汞。
- 2、 不； Ti^+ ； $2\text{Ti}+2\text{H}^+\rightleftharpoons 2\text{Ti}^++\text{H}_2(\text{g})$ ； TiCl_3 。
- 3、 Hg ； $\text{Hg}_2^{2+}+\text{Cu}\rightleftharpoons 2\text{Hg}+\text{Cu}^{2+}$ ； 小； 左。
- 4、 7.00； 0.82。
- 5、 电位差； 大。
- 6、 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ ， $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ ； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液； 淀粉溶液。
- 7、 $\frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{n_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2}{5}$ 。
- 8、 I_2 的挥发； 在酸性条件下， I^- 被空气中的 O_2 氧化
- 9、 还原剂； 沉淀剂； 配位剂
- 10、 正反应

三、配平反应方程式

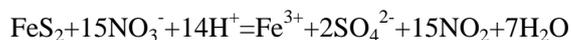
- 1、 $(\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}) \times 7$
+) $(\text{Mn}^{2+} + 2\text{Br}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + \text{Br}_2 + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^-) \times 2$



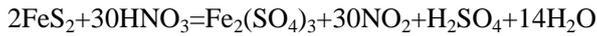
相应分子方程式为：



- 2、 $(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 15$
+) $\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 15\text{e}^-$



相应分子方程式为：



四、计算题

$$1. \text{解 } E_- = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.799 + 0.0592 \lg \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}} = 0.573 \text{V}$$

$$E = E_{\text{SCE}}^\ominus = 0.242 \text{V}; E_{\text{电池}} = E_+ - E_- = 0.573 \text{V} - 0.242 \text{V} = 0.331 \text{V}$$

$$2. \text{解}(1) 2\text{V}(\text{s}) + 3\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + 3\text{Ni}(\text{s})$$

$$\lg K^\ominus = \frac{zE^\ominus}{0.0592 \text{V}} = \frac{6 \times (-0.25 + 0.89)}{0.0592} = 64.86 \quad K^\ominus = 7.3 \times 10^{64}$$

$$(2) E = E^\ominus - \frac{0.0592 \text{V}}{6} \lg \frac{[\text{c}(\text{V}^{3+}) / \text{c}^\ominus]^2}{[\text{c}(\text{Ni}^{2+}) / \text{c}^\ominus]^3}$$

$$= (-0.25 + 0.89) \text{V} - \frac{0.0592 \text{V}}{6} \lg \frac{(0.001)^2}{(0.24)^3} = 0.68 \text{V}$$

$E > 0 \text{V}$, 反应向右进行。

$$(3) \text{设平衡时 } c(\text{Ni}^{2+}) = x \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{V}^{3+}) = [0.001 + \frac{2}{3}(0.24 - x)] \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.16 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{c}(\text{V}^{3+}) / \text{c}^\ominus]^2}{[\text{c}(\text{Ni}^{2+}) / \text{c}^\ominus]^3} = K^\ominus$$

$$\frac{(0.16)^2}{x^3} = 7.3 \times 10^{64}$$

$$x = 7.1 \times 10^{-23}$$

$$c(\text{Ni}^{2+}) = 7.1 \times 10^{-23} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

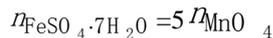
$$c(\text{V}^{3+}) = 0.16 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

平衡时 $E = 0 \text{V}$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{V} + \frac{0.0592 \text{V}}{2} \lg 7.1 \times 10^{-23} = -0.91 \text{V}$$

$$3. 9.2 \times 10^{-13}$$

$$4. \text{解: 反应式: } 5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$



$$w_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{5 \times 0.02034 \times 35.70 \times 278.04 \times 10^{-3}}{1.012} \times 100\% = 99.75\% \text{ 属于一级品}$$

$$5. \text{解: } c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{\frac{m_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \times 1000}{M_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = 0.1036 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$