

第四章 习题答案

一、填空题

1. 已知: $\varphi^\ominus(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = +0.151 \text{ V}$ $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$
 $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = +0.172 \text{ V}$ $\varphi^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.363 \text{ V}$
 $\varphi^\ominus(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.622 \text{ V}$ $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = +0.142 \text{ V}$

根据以上 φ^\ominus 值,把还原型还原能力大小的顺序排列为: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{H}_2\text{S} > \text{SO}_2$ 。

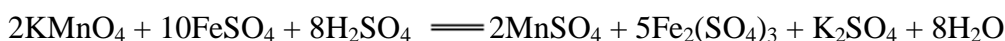
2. 在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 中硫原子的氧化数分别为: +2, +5。

3. 指出化学反应方程式:



中氧化剂是 KMnO_4 , 还原剂为 H_2O_2 。

4. 已知下列反应均按正方向进行



在上述这些物质中,最强的氧化剂是 KMnO_4 , 最强的还原剂是 Sn^{2+} 。

5. 氧化还原反应中,氧化剂是 φ^\ominus 值较高的电对的氧化态,还原剂是 φ^\ominus 值较低的电对的还原态。

6. 在酸性溶液中 MnO_4^- 作为氧化剂的半反应为 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为还原剂的半反应为 $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 10\text{CO}_2 + 10\text{e}^-$ 。

7. 标定硫代硫酸钠一般可选 重铬酸钾 作基准物, 标定高锰酸钾溶液一般选用 草酸钠 作基准物。

8. 碘量法测定可用直接和间接两种方式。直接法以 I_2 为标液, 测定 还原



基础化学

性物质。间接法以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为标液, 测定 氧化性 物质。 间接碘法 方式的应用更广一些。

9. 采用间接碘量法测定某铜盐的含量, 淀粉指示剂应 临近终点, 溶液呈浅黄色加入, 这是为了 淀粉指示剂若加入太早, 大量的 I_2 与淀粉结合成蓝色物质, 这一部分碘就不容易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应, 产生误差。

10. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中全铁量时, 采用 SnCl_2 还原法, 滴定之前, 加入 H_3PO_4 的目的有二: 一是 消除了 Fe^{3+} 的黄色, 有利于终点颜色的观察, 二是 降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势, 使滴定突跃范围增大。

二、判断题

1. 在相同条件下, 氧化还原电对中电极电势代数值愈小的还原态, 其原能力愈强。 (×)
2. 在氧化还原反应中, 凡是 φ^\ominus 值小的氧化型一定不能氧化 φ^\ominus 值大的还原型。 (×)
3. 一定温度下, 氧化还原电对中氧化型的浓度降低, 则还原型的还原能力增强。 (√)
4. 对于电极反应 $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $\varphi^\ominus = 0.536 \text{ V}$, 将反应写为 $\frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{I}^-$, 则 $\varphi^\ominus = 0.268 \text{ V}$ 。 (×)
5. 一定温度下, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的氧化性随溶液的 pH 增大而增强。 (×)
6. 氢电极 (H^+/H_2) 的电极电势等于零。 (×)
7. 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 需加热到 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 在 HCl 介质中进行。 (×)
8. 由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容易提纯, 干燥后可作为基准物直接配制标准溶液, 不必标定。 (√)



基础化学

9. 提高反应溶液的温度能提高氧化还原反应的速度,因此在酸性溶液中用 KMnO_4 滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时,必须加热至沸腾才能保证正常滴定。 (×)

10. 以淀粉为指示剂滴定时,直接碘量法的终点是从蓝色变为无色,间接碘量法是由无色变为蓝色。 (×)

三、选择题

1. 在酸性介质中 MnO_4^- 与 Fe^{2+} 反应,其还原产物为 (C)。

A. MnO_2 B. MnO_4^{2-} C. Mn^{2+} D. Fe

2. 在 Fe-Cu 原电池中,其正极反应式及负极反应式正确的为 (D)。

A. (+) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ (-) $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$

B. (+) $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ (-) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$

C. (+) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ (-) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$

D. (+) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ (-) $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$

3. 下列电极反应,其它条件不变时,将有关离子浓度减半,电极电势增大的是 (B)。

A. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ B. $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$

C. $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ D. $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$

4. 当溶液中增加 H^+ 浓度时,氧化能力不增强的氧化剂是 (D)。

A. NO_3^- B. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ C. O_2 D. AgCl

5. 有关标准氢电极的叙述,不正确的是 (B)。

A. 标准氢电极是指将吸附纯氢气 (1.01×10^5 Pa) 达饱和的镀铂黑的铂片浸在 H^+ 浓度为 1 mol L^{-1} 的酸性溶液中组成的电极

B. 使用标准氢电极可以测定所有金属的标准电极电势



基础化学

C. H_2 分压为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, H^+ 的浓度已知但不是 1 mol L^{-1} 的氢电极也可用来测定其它电极电势

D. 任何一个电极的电势绝对值都无法测得, 电极电势是指定标准氢电极的电势为 0 而测出的相对电势

6. 对于电对 Zn^{2+}/Zn , 增大其 Zn^{2+} 的浓度, 则其标准电极电势值将(A)。

A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 无法判断

7. 在酸性溶液中 Fe 易腐蚀是因为(C)。

A. Fe^{2+}/Fe 的标准电极电势下降

B. Fe^{3+}/Fe^{2+} 的标准电极电势上升

C. $\varphi(H^+/H_2)$ 的值因 H^+ 浓度增大而上升

D. $\varphi(H^+/H_2)$ 的值下降

8. 对于银锌电池: $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol L}^{-1}) || \text{Ag}^+(1 \text{ mol L}^{-1}) | \text{Ag}(+)$,

已知 $\varphi^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(Ag^+/Ag) = 0.799 \text{ V}$, 该电池的标准电动势是(D)。

A. 1.180 V B. 0.076 V C. 0.038 V D. 1.56 V

9. 原电池: $(-)\text{Pt} | Fe^{2+}(1 \text{ mol L}^{-1}), Fe^{3+}(0.0001 \text{ mol L}^{-1}) || I^- (0.0001 \text{ mol L}^{-1}), I_2 | \text{Pt}(+)$ 电动势为(B)。已知: $\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(I_2/I^-) = 0.536 \text{ V}$

A. 0.358 V B. 0.239 V C. 0.532 V D. 0.412 V

10. 在酸性溶液中和标准状态下, 下列各组离子能共存的是(D)。

A. MnO_4^- 和 Cl^- B. Fe^{3+} 和 Sn^{2+} C. NO_3^- 和 Fe^{2+} D. Cl^- 和 Sn^{4+}

11. 在一个氧化还原反应中, 若两电对的电极电势值差很大, 则可判断(D)。



基础化学

- A. 该反应是可逆反应 B. 该反应的反应速度很大
C. 该反应能剧烈地进行 D. 该反应的反应趋势很大

12. 在 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} 的混合溶液中，欲使 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} 而 Fe^{2+} 不被氧化，应选择的氧化剂是(C)。 [$\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0.151 \text{ V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$]

- A. KIO_3 [$\varphi^\ominus(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.085 \text{ V}$] B. H_2O_2 [$\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.88 \text{ V}$]
C. HgCl_2 [$\varphi^\ominus(\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 0.63 \text{ V}$] D. SO_3^{2-} [$\varphi^\ominus(\text{SO}_3^{2-}/\text{S}) = -0.66 \text{ V}$]

13. 下列哪些物质可以用直接法配制标准溶液 (A)。

- A. 重铬酸钾 B. 高锰酸钾 C. 碘 D. 硫代硫酸钠

14. 用草酸钠作基准物标定高锰酸钾标准溶液时，开始反应速度慢，稍后，反应速度明显加快，这是 (C) 起催化作用。

- A. 氢离子 B. MnO_4^- C. Mn^{2+} D. CO_2

15. 二苯胺磺酸钠是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的常用指示剂，它属于 (B)。

- A. 自身指示剂 B. 氧化还原指示剂
C. 特殊指示剂 D. 其他指示剂

16. 配制 I_2 标准溶液时，正确的是 (A)。

- A. 碘溶于浓碘化钾溶液中 B. 碘直接溶于蒸馏水中
C. 碘溶解于水后，加碘化钾 D. 碘能溶于酸性中

17. 对高锰酸钾滴定法，下列说法错误的是 (A)。

- A. 可在盐酸介质中进行滴定 B. 直接法可测定还原性物质
C. 标准滴定溶液用标定法制备 D. 在硫酸介质中进行滴定

18. 间接碘法要求在中性或弱酸性介质中进行测定,若酸度太高,将会



基础化学

(D)。

- A. 反应不定量 B. I₂ 易挥发
C. 终点不明显 D. I⁻ 被氧化, Na₂S₂O₃ 被分解

19. 在间接碘法测定中,下列操作正确的是(B)。

- A. 边滴定边快速摇动
B. 加入过量 KI, 并在室温和避免阳光直射的条件下滴定
C. 在 70~80℃ 恒温条件下滴定
D. 滴定一开始就加入淀粉指示剂

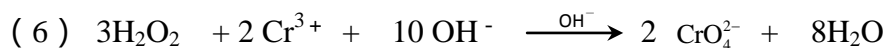
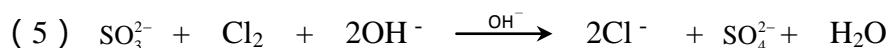
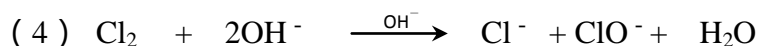
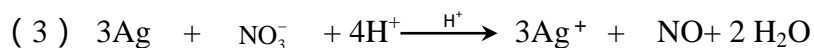
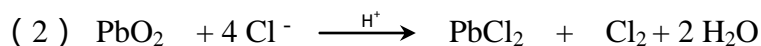
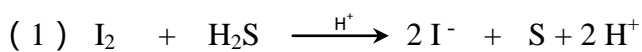
20. 以 K₂Cr₂O₇ 法测定铁矿石中铁含量时,用 0.02 mol L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 滴定。

设试样含铁以 Fe₂O₃ (其摩尔质量为 159.7 g mol⁻¹) 计约为 50%, 则试样称取量应为 (D)。

- A. 0.1 g 左右 B. 0.2 g 左右 C. 1 g 左右 D. 0.35 g 左右

四、简答题

1. 用离子-电子法配平酸性介质中下列反应的离子方程式:

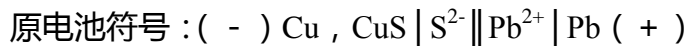
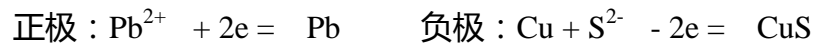
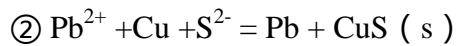
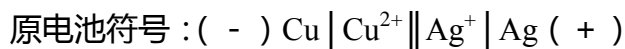
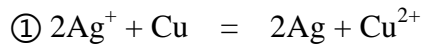
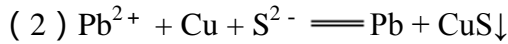
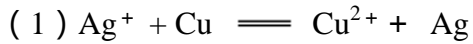


2. 对于下列氧化还原反应: ①写出相应的半反应; ②以这些氧化还原反应

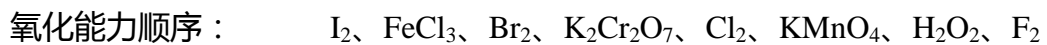
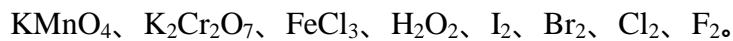


基础化学

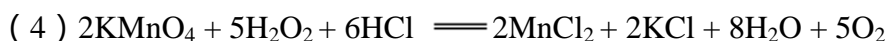
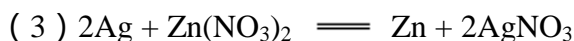
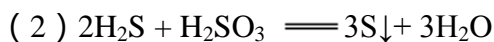
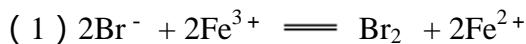
设计构成原电池，写出电池符号。



3. 试根据标准电极电势的数据，把下列物质按其氧化能力递增的顺序排列起来，写出它们在酸性介质中对应的还原产物：



4. 用标准电极电势判断下列反应能否从左向右进行。



(1) 不能 (2) 能 (3) 不能 (4) 能

5. 在实验室中制备 SnCl_2 溶液时，常在溶液中加入少量的锡粒，试用电极

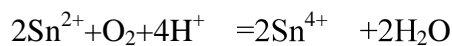


基础化学

电势说明其原理。

答： $\varphi^{\circ} \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}=0.15\text{V}$, $\varphi^{\circ} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=1.229\text{V}$, $\varphi^{\circ} \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}=-0.1364\text{V}$

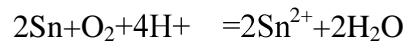
SnCl_2 溶液易被空气中的氧气氧化而失去还原性，加入少量锡粒，可保护 SnCl_2 溶液不被氧化。



$\varphi^{\circ} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} > \varphi^{\circ} \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 反应向右自发进行

加入 Sn 粒, Sn 易被氧化成 Sn^{2+} 而保护了 Sn^{2+} 。因为

$(\varphi^{\circ} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} - \varphi^{\circ} \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) < (\varphi^{\circ} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} - \varphi^{\circ} \text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$



或答：加入 Sn 粒，溶液中即使有 Sn^{4+} 生成，也必为 Sn 所还原，仍成为 Sn^{2+} 离子，所以 Sn 粒可起到防止 Sn^{2+} 被氧化的作用。反应式为：



故常在 SnCl_2 溶液中加入少量的锡粒。

6. 标准溶液如何配制？用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 需控制哪些实验条件？

有基准物质的，用基准物质配制。方法：准确称取计算量的基准物质，溶解后配成准确的体积。无基准物质的，先配成近似浓度再标定。

标定 KMnO_4 需要注意实验条件：1、加热的温度不能大于 85 度，以防止草酸钠分解；2、趁热滴定，滴定结束的温度不能小于 60 度。3、酸度用稀硫酸控制在 0.5-1mol/L；4、滴定速度不能太快；

7. 简述 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定铁矿石中全铁量的过程与原理。

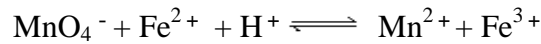
略。

五、计算题

1. 已知反应：



基础化学

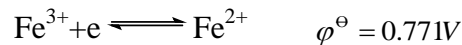
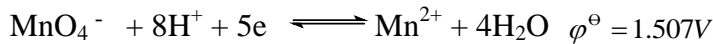


(1) 试根据标准电极电势，判断上述反应进行的方向；

(2) 将该氧化还原反应设计构成一个原电池，用电池符号表示该原电池的组成，计算其标准电动势；

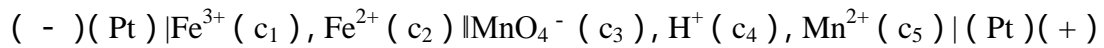
(3) 当氢离子浓度为 10 mol L^{-1} ，其他各离子浓度均为 1.0 mol L^{-1} 时，计算该电池的电动势。

解：已知：



①在标准状态下，由 φ^\ominus 可知：反应向右进行

②将两个半反应组成原电池，其电池符号：



$$\text{其标准电动势：} E^\ominus = \varphi_{\text{正}}^\ominus - \varphi_{\text{负}}^\ominus = 1.507 - 0.771 = 0.736\text{V}$$

③当氢离子浓度为 10 mol/L ，其他各离子浓度均为 1.0 mol/L 时，

$$\therefore \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^8 \cdot C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{5} \lg C_{\text{H}^+}^8$$

$$= 1.507 + \frac{0.0592}{5} \lg(10)^8$$

$$= 1.602\text{V}$$

$$\therefore E = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 1.602 - 0.771 = 0.831\text{V}$$

2. 已知 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$ ，求当

$c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol L}^{-1}$ 时，各自的 φ 值是多少（设其它物



基础化学

质均处于标准态)。

例 已知 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = 1.51\text{V}$, 求当 $c_{\text{H}^+} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $c_{\text{H}^+} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 各自的 E 值是多少(设其它物质均处于标准态)。

解: 与电极反应对应的 Nernst 公式为: $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$

其它物质均处于标准态, 则有: $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{c_{\text{H}^+}^8 \times 1}{1}$

当 $c_{\text{H}^+} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg(1.0 \times 10^{-3})^8 = 1.22\text{V}$

当 $c_{\text{H}^+} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg(10)^8 = 1.60\text{V}$

3. 已知反应:



开始时 Ag^+ 和 Zn^{2+} 的浓度分别是 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算达到平衡时溶液中 Ag^+ 的浓度。

解:	$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	
起始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.30
平衡浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	x	$0.30 + \frac{0.1-x}{2}$

当达到平衡时: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg c_{(\text{Zn}^{2+})} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg c_{\text{Ag}^+} \\ -0.76 + \frac{0.0592}{2} \lg(0.30 + \frac{(0.1-x)}{2}) &= 0.799 + 0.0592 \lg x \end{aligned}$$

解之 $x = 2.2 \times 10^{-27}$, 即 $c_{(\text{Ag}^+)} = 2.2 \times 10^{-27} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

也可直接用电池的 Nerst 方程式求算:



基础化学

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{(\text{Ag}^+)}}$$

当反应达到平衡时: $E = 0$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = 0.799 - (-0.76) = 1.559 (\text{V})$$

$$0 = 1.559 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.35}{c_{(\text{Ag}^+)}}$$

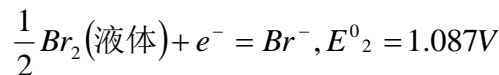
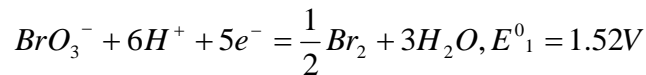
$$\text{解之: } c_{(\text{Ag}^+)} = 2.2 \times 10^{-27} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

4. 对于氧化还原反应 $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(1) 求此反应的平衡常数;

(2) 计算当溶液的 $\text{pH}=7.0$, $[\text{BrO}_3^-]=0.10 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]=0.70 \text{ mol L}^{-1}$ 时, 游离的溴平衡浓度。

解: 1) 与此有关的两个半电池反应为



根据式 (9-18) 可得:

$$\lg K = \frac{n(E_1^{\ominus} - E_2^{\ominus})}{0.059} = \frac{5 \times (1.52 - 1.09)}{0.059} = 36.44$$

$$K = 2.8 \times 10^{36}$$

$$2) \quad K = \frac{[\text{Br}_2]^3}{[\text{BrO}_3^-] \times [\text{Br}^-]^5 \times [\text{H}^+]^6}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}, [\text{Br}^-] = 0.70 \text{ mol/l}, [\text{BrO}_3^-] = 0.1000 \text{ mol/l}$$

将 K 值及其他有关数据带入,

$$2.8 \times 10^{36} = \frac{[\text{Br}_2]^3}{0.10 \times (0.70)^5 \times (10^{-7})^6}$$

$$[\text{Br}_2] = 3.6 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$



基础化学

5. 计算在 1 mol L^{-1} HCl 溶液中用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的电势突跃范围。在此滴定中应选用什么指示剂?若用所选指示剂,滴定终点是否和化学计量点一致?

$$\text{解答: } \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154\text{V} \quad \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$$

$$\text{突跃范围: } (0.154 + 3 \times \frac{0.0592}{2}) \text{V} \sim (0.771 - 3 \times \frac{0.0592}{1}) \text{V} = 0.5934 \text{V}$$

$$\text{选次甲基蓝; 符合, } \varphi_{\text{sp}} = \frac{1 \times 0.771 - 2 \times 0.154}{3} = 0.36\text{V}$$

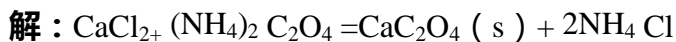
6. 已知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液对 Fe 的滴定度为 $0.00525 \text{ g mL}^{-1}$, 计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的物质的量浓度 $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 。

$$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.09400 \text{ mol L}^{-1}$$

7. 欲配制 500 mL , $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.5000 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 应称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克?

$$73.545 \text{ g}$$

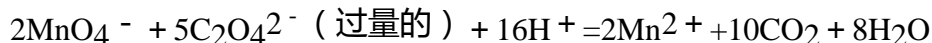
8. 如果在 25.00 mL CaCl_2 溶液中加入 40.00 mL $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 待 CaC_2O_4 沉淀完全后, 分离之, 滤液以 $0.02000 \text{ mol L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 共耗去 KMnO_4 溶液 15.00 mL 。计算在 250 mL 该 CaCl_2 溶液中 CaCl_2 的含量为多少 g ?



$$1 : 1$$

$$\text{即: } n(\text{CaCl}_2) = n[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 酸化后, 用 KMnO_4 溶液滴定



$$2 : 5$$



基础化学

即过量的： $n((\text{HN}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4)_{\text{过量}} = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4)$

即：实际与 CaCl_2 反应的 $(\text{HN}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$ 的量为：

$$\begin{aligned} n(\text{CaCl}_2) &= n((\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4)_{\text{总}} - n((\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4)_{\text{过量}} \\ &= cV((\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4)_{\text{总}} - \frac{5}{2} cV(\text{KMnO}_4) \\ &= 0.1000 \text{ mol L}^{-1} \times 40.00 \text{ mL} - \frac{5}{2} \times 0.02000 \text{ mol L}^{-1} \times 15.00 \text{ mL} \\ &= 3.2500 \text{ mmol} \end{aligned}$$

故：250.00mL CaCl_2 溶液中该 CaCl_2 的含量为

$$\begin{aligned} m(\text{CaCl}_2) &= n(\text{CaCl}_2) \times M(\text{CaCl}_2) \\ &= 3.2500 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 110.983 \text{ g/mol} \\ &= 3.6069 \text{ g} \end{aligned}$$

9. 将 1.000 g 钢样中的铬氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，加入 25.00 mL $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ FeSO_4 标准溶液，然后用 $0.01800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液 7.00 mL 回滴过量的 FeSO_4 。计算钢中铬的质量分数。

答：有关反应为： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$



故： $2 \text{Cr} \sim \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6 \text{Fe}^{2+}$ $\text{MnO}_4^{2-} \sim 5 \text{Fe}^{2+}$

$$\begin{aligned} \omega_{\text{Cr}} &= \frac{\frac{1}{3} (n_{\text{Fe}^{2+}} - 5n_{\text{MnO}_4^-}) \cdot M_{\text{Cr}}}{m_{\text{样}}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{1}{3} (0.1000 \times 25.00 - 5 \times 0.01800 \times 7.00) \cdot 10^{-3} \times 52.00}{1.000} \times 100\% = 3.240\% \end{aligned}$$