习题

1. 根据表 4-1 中电极的标准电极电势值，判断下列各组中最强的氧化剂和最强的还原剂分别是哪种物质？
   (1) Fe^{3+}/Fe^{2+},I_2/I^-,Fe^{2+}/Fe
   (2) MnO_4^-/Mn^{2+},Cl_2/Cl^-,H_2O_2/H_2O
2. 在 298K 时，已知原电池

   $Pt, O_2\ (100kPa) \mid H^+\ (0.10\ mol\cdot dm^{-3}) \parallel H^+(c) \mid O_2\ (100kPa), Pt$ 的电动势为 0.010V。求 H^+离子的浓度 c 为多少？
3. 写出下列电池中各电极上的反应和电池反应，并计算电极电势

   (1) $Pt, H_2\ (100kPa) \mid HCl\ (0.1mol\cdot dm^{-3}) \mid Cl_2\ (100kPa), Pt$

   (2) $Ag(s)+AgI(s) \mid I^-\ (0.1mol\cdot dm^{-3}) \parallel Br^-\ (0.1mol\cdot dm^{-3}) \mid AgBr(s)+Ag(s)$

4. 当温度为 298.15K，H_2 的分压 p=100 kPa，H^+离子浓度 c=0.200 $mol\cdot dm^{-3}$时，求所组成的氢电极的电极电势。

5. 已知$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$，$E^o=+1.232V$。按能斯特方程式计算 pH＝1 和 pH＝5 时的 E 值各为多少？然后比较溶液酸性对$Cr_2O_7^{2-}$氧化性强度的影响。

部分参考答案

1.

(1)查表得到

Fe^{3+}｜Fe^{2+}，I_2｜I^-，Fe^{2+}｜Fe 的标准电极电势分别为

φ^o（Fe^{3+}｜Fe^{2+}）= 0.771V

φ^o（I_2｜I^-）= 0.5355V

φ^o（Fe^{2+}｜Fe）= －0.447V

Fe^{3+}是最强氧化剂，**Fe** 是最强还原剂。

(2)查表得到

MnO_4^-｜Mn^{2+}，Cl_2｜Cl^-，H_2O_2｜H_2O 的标准电极电势分别为

φ^o（MnO_4^-｜Mn^{2+}）= 1.507V

φ^o（Cl_2｜Cl^-）= 1.358V

φ^o（H_2O_2｜H_2O）= 1.776V

H_2O_2 是最强氧化剂，**Cl^-**是最强还原剂。

2.

阳极反应：$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$

阴极反应：$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

$$\varphi_{阳} = \varphi^o + \frac{RT}{4F}\ln[\frac{p(O_2)}{p^o}][\frac{c(H^+)_{阳}}{c^o}]^4$$

$$\varphi_{阴} = \varphi^o + \frac{RT}{4F}\ln[\frac{p(O_2)}{p^o}][\frac{c(H^+)_{阴}}{c^o}]^4$$

$$E = \varphi_{阴} - \varphi_{阳} \quad \frac{RT}{4F}\ln\frac{[\frac{c(H^+)_{阴}}{c^o}]^4}{[\frac{c(H^+)_{阳}}{c^o}]^4}$$

$$0.010 = \frac{8.314*298}{4*96500}\ln[\frac{c(H^+)_{阴}}{0.10}]^4$$

$$c(H^+)_{阴} = 0.148(mol\cdot dm^{-3})$$

3.

(1)两电极反应和标准电极电势分别为

阳极反应 $\mathbf{H_2 - 2e^- = 2H^+}$ $\mathbf{\varphi^o(H^+/H_2) = 0V}$

阴极反应 $\mathbf{Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-}$ $\mathbf{\varphi^o(Cl_2/Cl^-) = 1.35827V}$

该原电池反应为

$\mathbf{H_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^-}$，且 $n=2$

$$\varphi(H^+/H_2) = \varphi^\theta(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[\frac{c(H^+)}{c^\theta}]^2}{[\frac{P(H_2)}{P^\theta}]}$$

$$= \frac{8.314\times298.15}{2\times96485}\ln0.01$$

$$= -0.0592$$

$$\varphi(Cl_2/Cl^-) = \varphi^\theta(Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[\frac{c(Cl^-)}{c^\theta}]^2}{[\frac{P(Cl_2)}{P^\theta}]}$$

$$= 1.35827 - \frac{8.314\times298.15}{2\times96485}\ln0.01$$

$$= 1.4174$$

(2)两电极反应和标准电极电势分别为

阳极反应 $\mathbf{Ag + I^- - e^- = AgI}$ $\mathbf{\varphi^o(AgI/Ag) = -0.15224V}$

阴极反应 $\mathbf{AgBr + e^- = Ag + Br^-}$ $\mathbf{\varphi^o(AgBr/Ag) = 0.07133V}$

该原电池反应为

$\mathbf{AgBr + I^- = AgI + Br^-}$，且 $n=1$

$$\varphi(AgI/Ag) = \varphi^\theta(AgI/Ag) - \frac{RT}{F}\ln[\frac{c(I^-)}{c^\theta}]$$

$$= -0.15224 - \frac{8.314\times298.15}{96485}\ln0.1$$

$$= -0.15224 + 0.0592$$

$$= -0.093(V)$$

$$\varphi(AgBr/Ag) = \varphi^\theta(AgBr/Ag) - \frac{RT}{F}\ln[\frac{c(Br^-)}{c^\theta}]$$

$$= 0.071 - \frac{8.314\times298.15}{96485}\ln0.1$$

$$= 0.071 - 0.0592$$

$$= 0.1302(V)$$

4.

$$\varphi(H^+/H_2) = \varphi^\theta(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[\frac{c(H^+)}{c^\theta}]^2}{[\frac{P(H_2)}{P^\theta}]}$$

$$= \frac{8.314\times 298.15}{2\times 96485}\ln 0.2^2$$

$$= -0.041$$

5.

pH=1, $[H^+]=0.1\ mol\cdot dm^{-3}$

$$E = E^\theta - \frac{8.314\times 298.15}{6\times 96485}\ln\frac{[\frac{c(Cr^{3+})}{c^\theta}]^2}{[\frac{c(Cr_2O_7^{2-})}{c^\theta}][\frac{c(H^+)}{c^\theta}]^{14}}$$

$$= 1.232 - 0.138$$

$$= 1.094$$

pH=5, $[H^+]=10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$

$$E = E^\theta - \frac{8.314\times 298.15}{6\times 96485}\ln\frac{[\frac{c(Cr^{3+})}{c^\theta}]^2}{[\frac{c(Cr_2O_7^{2-})}{c^\theta}][\frac{c(H^+)}{c^\theta}]^{14}}$$

$$= 1.232 - 0.690$$

$$= 0.542$$

酸性越大，则氧化性越强

8.

阳极反应 **$Ag - e^- = Ag^+$** **$\varphi^o(Ag^+/Ag) = 0.7996\ V$**

阴极反应 **$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$** **$\varphi^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$**

该原电池的标准电动势 **$E^o = \varphi^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - \varphi^o(Ag^+/Ag)$**

$= 0.771V - 0.7996\ V = -0.0286\ V$

$\ln K^o = ZE^oF/RT = -0.0286\times 96485\times 1/8.314\times 298.15$

$= -1.13$

$K^o = 0.328$

9.

阳极反应 **$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$** **$\varphi^o(Cl_2/Cl^-) = 1.36\ V$**

阴极反应 **$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$** **$\varphi^o(MnO_2/Mn^{2+}) = 1.23V$**

该原电池的标准电动势 **$E^o = \varphi^o(MnO_2/Mn^{2+}) - \varphi^o(Cl_2/Cl^-)$**

＝ 1.23V － 1.36 V ＝ －0.13<0

标准条件下不能自发进行

10.

置换反应为

$2Ag + 2HCl = 2AgCl + H_2$ 和 $2Ag + 2HI = 2AgI + H_2$

则阳极反应分别为：**$Ag + Cl^- - e^- = AgCl$　　φ^o（AgCl/Ag）＝ 0.22233V**

$Ag + I^- - e^- = AgI$　　φ^o（AgI/Ag）＝ -0.15224V

阴极反应　**$2H^+ + 2e^- = H_2$　　$\varphi^o(H^+/H_2) = 0V$**

$E1 = \varphi^o(H^+/H_2) - \varphi^o$（AgCl/Ag）=－0.22233V<0

$E2 = \varphi^o(H^+/H_2) - \varphi^o$（AgI/Ag）=0.15224V>0

所以银难以置换 **HCl** 中的 **H** 而很容易置换 **HI** 中的 **H**。

11.

电池反应可以表示为

阳极反应　　**$Sn^{2+} - 2e^- = Sn^{4+}$　　φ^o（Sn^{4+}/Sn^{2+}）＝ 0.151V**

阴极反应　　**$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$　　φ^o（Fe^{3+}/Fe^{2+}）= 0.771V**

$E^o = \varphi^o$（Fe^{3+}/Fe^{2+}）$- \varphi^o$（Sn^{4+}/Sn^{2+}）=0.771-0.151=0.620V

$\triangle G = -nE^oF = -0.620 \times 96485 \times 2 = -1.196 \times 10^5$ (J/mol)