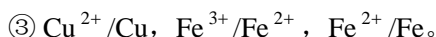


第4章 电化学基础与金属腐蚀

第4章习题: 2, 3, 4, 7, 5, 8, 9, 10, 13, 14, 16

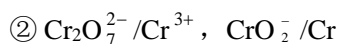
3. 查出下列电对的标准电极电势值, 判断各组中哪种物质是最强的氧化剂? 哪种物质是最强的还原剂?



解: ① $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

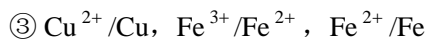
$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}; \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771$$

$\text{MnO}_4^- (+\text{H}^+)$ 是最强的氧化剂, Fe^{2+} 是最强的还原剂。



$$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232 \text{ V}; \quad \varphi^\ominus(\text{CrO}_2^-/\text{Cr}) = -1.2 \text{ V}$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (+\text{H}^+)$ 是最强的氧化剂, Cr 是最强的还原剂。



$$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}; \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}; \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$$

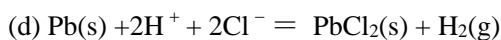
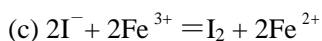
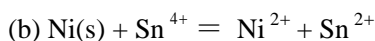
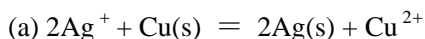
Fe^{3+} 是最强的氧化剂, Fe 是最强的还原剂。

4. 对于下列氧化还原反应:

① 指出哪个物质是氧化剂, 哪个物质是还原剂?

② 写出氧化反应以及还原反应的半反应式(需配平)。

③ 根据这些反应组成原电池, 分别写出各原电池表示式。

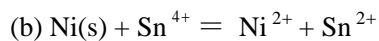


解: (a) $2\text{Ag}^+ + \text{Cu(s)} = 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}$

Ag^+ 是氧化剂, Cu(s) 是还原剂。

半反应: 还原反应 $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$ 氧化反应 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

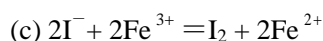
原电池符号: $(-) \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag} (+)$



Sn^{4+} 是氧化剂, Ni(s) 是还原剂。

半反应: 还原反应 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ 氧化反应 $\text{Ni(s)} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$

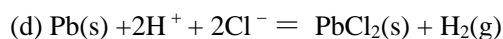
原电池符号: $(-) \text{Ni} | \text{Ni}^{2+} || \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt} (+)$



Fe^{3+} 是氧化剂, I^- 是还原剂。

半反应: 还原反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 氧化反应 $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

原电池符号: $(-) \text{Pt}, \text{I}_2 | \text{I}^- || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt} (+)$



H^+ 是氧化剂, Pb(s) 是还原剂。

半反应: 还原反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

氧化反应 $\text{Pb(s)} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$

原电池符号: $(-) \text{Pb}, \text{PbCl}_2 | \text{Cl}^- || \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt} (+)$

5. 根据电对 Cu^{2+}/Cu 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Fe^{2+}/Fe 的标准电极电势值, 指出下列各组物质中, 哪些可以共存, 哪些不能共存, 并说明理由。

① $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$; ② $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}$; ③ $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}$; ④ $\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}$; ⑤ $\text{Cu}, \text{Fe}^{2+}$ 。

解: $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$

(1), (5)能共存, (2), (3), (4)不能共存。

理由: $\varphi_{\text{氧}}^\ominus > \varphi_{\text{还}}^\ominus$ 电对之间会发生反应。

8. 将下列反应设计成原电池 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

- ① 计算原电池的标准电动势;
- ② 计算反应的标准摩尔吉布斯函数变;
- ③ 写出此电池表示式;

④ 计算 $c_{\text{Sn}^{2+}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及 $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{2+}} / 10$ 时, 原电池的电动势。

解: ① $E^\theta = \varphi_{\text{正}}^\theta - \varphi_{\text{负}}^\theta = \varphi_{\text{氧}}^\theta - \varphi_{\text{还}}^\theta = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta = 0.771\text{V} - 0.151\text{V} = 0.620\text{V}$

② $\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta = -2 \times 96485 \times 0.620 = -119.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

③ 此电池表示式为: $(-) \text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt} (+)$

$$\begin{aligned} \text{④ } \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} &= \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Sn}^{4+}}/c^\theta}{c_{\text{Sn}^{2+}}/c^\theta} \\ &= 0.151\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{1}{1.00 \times 10^{-2}} = 0.2102\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}/c^\theta}{c_{\text{Fe}^{2+}}/c^\theta} \\ &= 0.771\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{1}{10} = 0.7118\text{V} \end{aligned}$$

$$E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.7118\text{V} - 0.2102\text{V} = 0.5016\text{V}$$

9. 由钴电极和标准氢电极组成原电池。若 $c_{\text{Co}^{2+}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 原电池的电动势为 0.339 V, 其中钴为负极, 计算钴电极的标准电极电势。

解: $\because E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = 0.339\text{V}$

$$\therefore \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg c_{\text{Co}^{2+}}/c^\theta = -0.339\text{V}$$

$$\text{又 } \because c_{\text{Co}^{2+}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \therefore \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\theta = -0.2798\text{V}$$

10. 已知原电池

$(-) \text{Pt}, \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{H}^+(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{H}^+(x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{H}_2(100 \text{ kPa}), \text{Pt} (+)$ 的电动势为 0.016 V。求 H^+ 离子的浓度 x 值为多少?

解: $\because E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.016\text{V}$

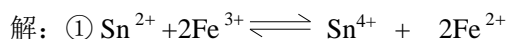
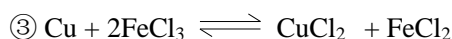
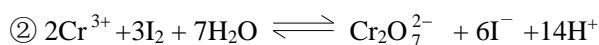
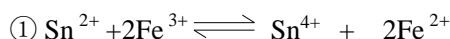
$$\varphi_{\text{正}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{(c_{\text{H}^+}/c^\theta)^2}{p_{\text{H}_2}/p^\theta} = 0 + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg x^2 = 0.05917\text{V} \lg x$$

$$\varphi_{\text{负}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{(c_{\text{H}^+}/c^\theta)^2}{p_{\text{H}_2}/p^\theta} = 0 + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg (0.10)^2 = -0.005917\text{V}$$

$$\therefore E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.05917\text{V} \lg x + 0.005917\text{V} = 0.016\text{V}$$

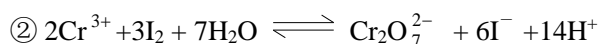
$$x = 0.1863 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

13. 判断下列氧化还原反应进行的方向 (设离子浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$):



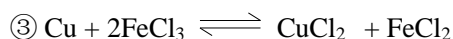
$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V} > \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151\text{V}$$

此反应正向进行。



$$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\text{V} > \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5353\text{V}$$

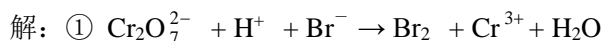
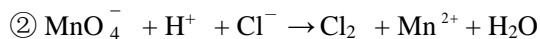
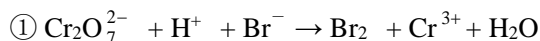
此反应逆向进行。



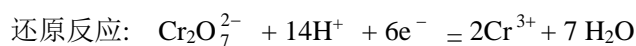
$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V} > \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$$

此反应正向进行。

14. 在 $\text{pH}=3.0$ 时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之(除 H^+ 外, 其它物质均处于标准状态下)。



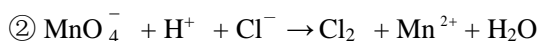
$$\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\text{V}$$



$$\begin{aligned}\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.05917\text{V}}{6} \lg \frac{(c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}/c^\ominus) \cdot (c_{\text{H}^+}/c^\ominus)^{14}}{c_{\text{Cr}^{3+}}/c^\ominus} \\ &= 1.232\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{6} \lg(10^{-3})^{14} = 0.8178\text{V}\end{aligned}$$

$$\because \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) < \varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$$

\therefore 反应不能自发向右进行。



氧化反应: $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

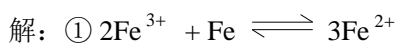
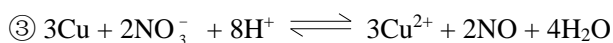
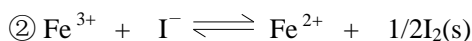
$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35827\text{V}$$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg \frac{(c_{\text{MnO}_4^-}/c^\ominus) \cdot (c_{\text{H}^+}/c^\ominus)^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}/c^\ominus} \\ &= 1.507\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg(10^{-3})^8 = 1.223\text{V}\end{aligned}$$

$$\because \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) < \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

\therefore 反应不能自发向右进行。

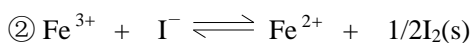
16. 计算下列氧化还原反应的标准平衡常数



$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}; \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447\text{V}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917\text{V}} = \frac{2 \times (0.771 + 0.447)\text{V}}{0.05917\text{V}} = 41.17$$

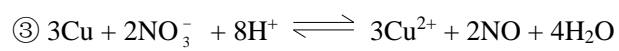
$$K^\ominus = 1.48 \times 10^{41}$$



$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}; \quad \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5353\text{V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.05917\text{V}} = \frac{1 \times (0.771 - 0.5353)\text{V}}{0.05917\text{V}} = 3.98$$

$$K^{\ominus} = 9.63 \times 10^3$$



$$\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{ V}; \quad \varphi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.957\text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.05917\text{V}} = \frac{6 \times (0.957 - 0.3419)\text{V}}{0.05917\text{V}} = 62.37$$

$$K^{\ominus} = 2.36 \times 10^{62}$$