

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

第4章 电化学基础与金属腐蚀

2.

解：(1) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$;

(2) $5\text{NaBiO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + 16\text{HNO}_3 \rightarrow$

$2\text{HMnO}_4 + 5\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$;

(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$;

(4) $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$;

(5) $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。

3.

解：(1) $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$; $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771$

MnO_4^- 是最强的氧化剂， Fe^{2+} 是最强的还原剂。

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

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

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

Fe^{3+} 是最强的氧化剂， Fe 是最强的还原剂。

4.

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： $(-) \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag} (+)$

(b) $\text{Ni(s)} + \text{Sn}^{4+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$

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

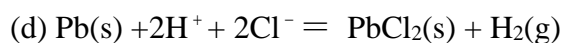
(c) $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$

Fe^{3+} 是氧化剂， I^- 是还原剂。

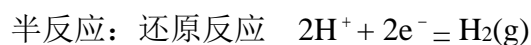
半反应：还原反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

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

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



H^+ 是氧化剂， $\text{Pb}(\text{s})$ 是还原剂。



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

5. 解：查得各电对的标准电极电势分别为：

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

(1) 因为 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ，所以 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 不能发生氧化还原反应，可以共存。

(2) 因为 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ ，所以 Fe^{3+} 可以氧化 Fe ，即反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 可自发进行， Fe^{3+} 和 Fe 不能共存。

(3) 因为 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ ，所以 Cu^{2+} 可以氧化 Fe ，即反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ 可自发进行， Cu^{2+} 和 Fe 不能共存。

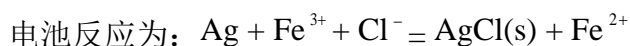
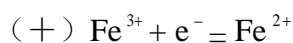
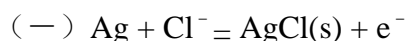
(4) $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ，所以 Fe^{3+} 可以氧化 Cu ，即反应 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 可自发进行， Fe^{3+} 和 Cu 不能共存。

(5) 因为 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ ，所以 Cu 和 Fe^{2+} 不能发生氧化还原反应，可以共存。

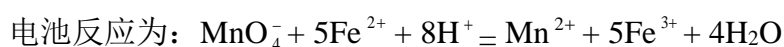
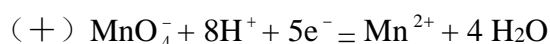
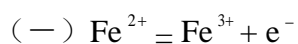
所以(1)，(5)能共存，(2)，(3)，(4)不能共存。

7.

解：(1) 电极反应为：



(2) 电极反应为：



8.

解: (1) $E^{\ominus} = \varphi_{\text{正}}^{\ominus} - \varphi_{\text{负}}^{\ominus} = \varphi_{\text{氧}}^{\ominus} - \varphi_{\text{还}}^{\ominus} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus}$

$$= 0.771\text{V} - 0.151\text{V} = 0.620\text{V}$$

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

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

$$(4) \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Sn}^{4+}}/c^{\ominus}}{c_{\text{Sn}^{2+}}/c^{\ominus}}$$

$$= 0.151\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{1}{1.00 \times 10^{-2}} = 0.2102\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}/c^{\ominus}}{c_{\text{Fe}^{2+}}/c^{\ominus}}$$

$$= 0.771\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{1}{10} = 0.7118\text{V}$$

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

9.

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

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

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

10.

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

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

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

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

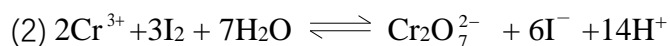
$$x = 0.1863 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

13.

解: (1) $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

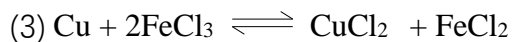
$$\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V} > \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151\text{V}$$

此反应正向进行。



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

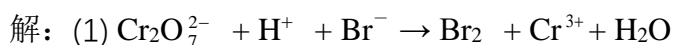
此反应逆向进行。



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

此反应正向进行。

14.



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



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

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

\therefore 反应不能自发向右进行。



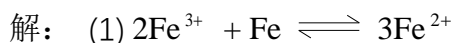
$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35827 \text{ V}$$

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

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

\therefore 反应不能自发向右进行。

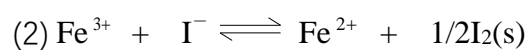
16.



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

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

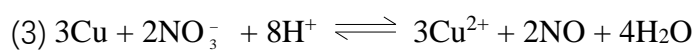
$$K^{\ominus} = 1.48 \times 10^{41}$$



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

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

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



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

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

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