第4章　电化学基础

1. 5，−1，3，4，5，0，1，−1

2.（1）$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + SnCl_4$　　氧化剂：$HgCl_2$　还原剂：$SnCl_2$

（2）$3Cl_2 + 6NaOH \rightleftharpoons 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$　　氧化剂：Cl_2　还原剂：Cl_2

（3）$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$　　氧化剂：$Cr_2O_7^{2-}$　还原剂：SO_3^{2-}

（4）$Fe^{2+} + NO_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + NO + H_2O$　　氧化剂：NO_2^-　还原剂：Fe^{2+}

（5）$Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2H^+$　　氧化剂：Cu^{2+}　还原剂：H_2

5.（1）$\varphi = \varphi^{\ominus} - \dfrac{RT}{10F}\ln\dfrac{1}{c_{IO_3^-}^2 \times c_{H^+}^{12}}$

（2）$\varphi = \varphi^{\ominus} - \dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{c_{Mn^{2+}}}{c_{H^+}^4}$

（3）$E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{6F}\ln\dfrac{c_{Cr^{3+}}^2 \times c_{SO_4^{2-}}^3}{c_{Cr_2O_7^{2-}} \times c_{SO_3^{2-}}^3 \times c_{H^+}^8}$

（4）$E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{c_{Fe^{3+}}^2 \times c_{Br^-}^2}{c_{Fe^{2+}}^3}$

6. H_2O_2为最强氧化剂，Fe 为最强还原剂；

氧化能力 $H_2O_2 > Fe^{3+} > O_2 > Fe^{2+}$；还原能力 $Fe > H_2O_2 > Fe^{2+} > H_2O$

7. 解：负极 $H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+[c(H^+)] + 2e^-$　　正极 $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + Cu^{2+}[c(Cu^{2+})] \rightleftharpoons Cu(s) + 2H^+[c(H^+)]$

8. 解：

$$Fe^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}$$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(Ag^+/Ag) - \varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

则

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT}\ln K^{\ominus} = \frac{1 \times (0.7991 - 0.771) \times 96500}{298 \times 8.314} = 1.049$$

$$K^{\ominus} = 2.988$$

9. 解：铁的元素电势图为　　$\varphi_A^{\ominus}$/V　　$Fe^{3+} \xrightarrow{0.771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.447} Fe$

因为 $\varphi_{右}^{\ominus} < \varphi_{左}^{\ominus}$，则反应不自发。

10. 解：（1）已知

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.05916}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.771 + 0.05916\lg\frac{0.5}{0.05} = 0.829\ V$$

$$\varphi_{MnO_2/Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_2/Mn^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.05916}{2}\lg\frac{[MnO_2][H^+]^4}{[Mn^{2+}]} = 1.208 + \frac{0.05916}{2}\lg\frac{0.1^4}{0.01} = 1.149\ V$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 1.149 - 0.829 = 0.32\ V$$

（2）因为 $\varphi(MnO_2/Mn^{2+}) > \varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

故负极反应：$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$，正极反应：$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$

电池反应：$2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$

（3）$\Delta_r G_m = -nFE = -2 \times 9.65 \times 10^4 \times 0.32 = -61760\ J \cdot mol^{-1} = -61.76\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.05916} = \frac{2(1.208 - 0.770)}{0.05916} = 14.81,\ K^{\ominus} = 6.42 \times 10^{14}$$

11. 解：因纯水的生成反应为　$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$　则该反应的标准自由能变化值 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -237.191\ kJ \cdot mol^{-1}$ 而 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -1 \times 96485 \times E^{\ominus} = -237.191 \times 10^3$ 则

$E^{\ominus} = 2.458\ V$　又因为理论分解电压等于可逆电池电动势，故电解纯水的理论分解电压为 2.458 V

12. 解：(1)电极反应 $[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Ag + 2CN^-$

配位平衡 $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{K_f^{\ominus}[CN^-]^2} = \frac{1}{K_f^{\ominus} \times 1^2} = \frac{1}{K_f^{\ominus}}$$

$$\varphi^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag) = \varphi(Ag^+/Ag) = \varphi^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0591 \lg[Ag^+]$$

$$= 0.7991 + 0.0591 \lg \frac{1}{1.26 \times 10^{21}} = -0.448 \text{ V}$$

$$(2)\varphi([Ag(CN)_2]^-/Ag) = \varphi^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag) + 0.0591 \lg \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2}$$

$$= -0.448 + 0.0591 \lg \frac{0.20}{(0.50)^2} = -0.454 \text{ V}$$