

第 11 章 氧化还原反应

1. 用能斯特方程计算来说明, 使 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 的反应逆转是否有现实的可能性?

解: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

$$E = \{0.345 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] \} - \{ -0.44 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}] \}$$

$$= 0.785 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

要使 $E < 0$ 必须 $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \geq 3.3 \times 10^{26}$

实际工作中很难达到, 故要使反应逆转是不可能的。

2. 用能斯特方程计算与二氧化锰反应得到氯气的盐酸在热力学理论上的最低浓度

解: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\theta = 1.228\text{V}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- \quad \varphi^\theta = 1.358\text{V}$

设要使反应进行的 HCl 的最低浓度为 x 。

$$1.228 + \frac{0.0592}{2} \lg x^4 = 1.358 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{x^2}$$

$$x = 5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 利用半反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ 的标准电极电势和醋酸的电离常数计算半反应的标准电极电势。

$2\text{HAc} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{Ac}^-$

解: 标态时, $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $P(\text{H}_2) = P^\theta$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = [\text{H}^+] = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\varphi = 0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0.0592 \lg 1.75 \times 10^{-5} = -0.28\text{V}$$

4. 利用半反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$ 的标准电极电势 (-0.065V) 计算配合反应 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的平衡常数。

解: ① $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

② $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$

① - ②得: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$$\lg K = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times (0.345 + 0.065)}{0.0592} = 13.85$$

$$K = 7.1 \times 10^{13}$$

5. 利用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 的 $K=10^{14}$ 和 Ag_2CrO_4 的溶度积以及 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ 的标准电极电势求 $2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{Ag} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 的 φ^θ 。

解: ① $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $K_1=10^{14}$

② $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ $K_2=1.12 \times 10^{-12}$

$2 \times \text{②} - \text{①}$ 得: $2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Ag}^+]^4}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_2^2}{K_1} = \frac{(1.12 \times 10^{-12})^2}{10^{14}} = 1.25 \times 10^{-38}$$

当 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[4]{1.25 \times 10^{-38}} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ $\varphi^0 = 0.7996\text{V}$

$$\varphi = 0.7996 + 0.0592 \lg 3.35 \times 10^{-10} = 0.239\text{V}$$

6. 由标准自由能计算 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 的标准电极电势。

解: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

$\Delta_f G_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 0 -131.3

$$\varphi^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{2 \times 131.3 \times 10^3}{2 \times 96485} = 1.36\text{V}$$

7. 写出以 K_2CO_3 熔融盐为电解质的氢氧燃料电池的电极反应和电池反应。

解: 负极: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

正极: $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{CO}_3^{2-}$

电池反应: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

8. 碱性银锌可充电干电池的氧化剂为 Ag_2O , 电解质为 KOH 水溶液, 写出电极反应和电池反应。

解: 负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$

正极: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$

电池反应: $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag} + \text{Zn}(\text{OH})_2$

9. 为什么检测铅蓄电池电解质硫酸的浓度可以确定蓄电池充电是否充足? 铅蓄电池充电为什么会放出气体? 是什么气体?

解: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

因为充电过程, 有硫酸生成, 使其浓度增大。由于充电时水会发生电解, 故放出的气体为氢气和氧气。

10. 电解含铬酐 $0.23 \text{ kg} \cdot \text{dm}^3$, 体积 100 dm^3 的水溶液镀铬。使用 1500 A 电流通电 10.0 h , 阴极的质量增加了 0.679 kg 。阴极和阳极放出的气体的体积比为 1.603 。问①沉积出 0.679 kg 铬耗用的电量是总用电量的百分之几? ②阴极和阳极放出的气体在标准状态下的体积比。③阴极和阳极放出气体的反应的电流效率分别多大? 试解释这可能是什么缘故? 写出电解的总反应。

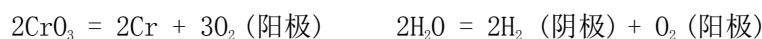
解：①电解反应： $2\text{CrO}_3 = 2\text{Cr} + 3\text{O}_2$

$$Q = 1500 \times 10 \times 3600 = 5.4 \times 10^7 \text{ C}$$

$$Q_1 = \frac{0.679 \times 10^3}{52} \times 6 \times 96485 = 7.56 \times 10^6 \text{ C}$$

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{7.56 \times 10^6}{5.4 \times 10^7} \times 100\% = 14\%$$

②由于阴极有气体产生，说明电解时除了铬还原外，水发生了电解。若 86% 的电能消耗在水的电解上：



$$n(\text{H}_2) = \frac{1500 \times 10 \times 3600}{2 \times 96485} \times 86\% = 240.66 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{H}_2) + 1.5 n(\text{Cr}) = 120.33 + 1.5 \times \frac{679}{52} = 139.92 \text{ mol}$$

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{240.66}{139.92} = 1.72$$

③实际上阴极和阳极放出的气体体积比为 1.603，故有其余过程发生。设水电解消耗的电量为 Q_2

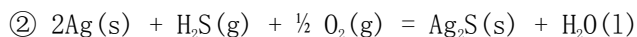
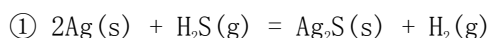
$$\frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{Q_2 / 2F}{(Q_1 + Q_2) / 4F} = \frac{1.603}{1}$$

将 $Q_1 = 7.56 \times 10^6 \text{ C}$ 代入得： $Q_2 = 3.05 \times 10^7 \text{ C}$

$$\eta_B = \frac{3.05 \times 10^7}{5.4 \times 10^7} \times 100\% = 56.5\%$$

还有 29.5% 的电流消耗在其它反应上，可能是 Cr(III) 与 Cr(VI) 之间的循环转化上。

11. 久置空气中的银器会变黑，经分析证实，黑色物质是 Ag_2S 。通过计算说明，考虑热力学趋势，以下哪一个反应的可能性更大？



解：② - ①得： $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -231.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore$ ②反应的可能性更大。

12. 解释如下现象：

①镀锡的铁，铁先腐蚀，镀锌的铁，锌先腐蚀。

②锂的电离势和升华热都比钠大，为什么锂的 $\varphi^\ominus$ 更小？

③铜和锌在元素周期系是邻居，然而它们在金属活动顺序中的位置却相去甚远，试通过波恩—哈伯循环分析铜和锌的电极电势相差这么大主要是由什么能量项决定？

- ④燃料电池是“一种通过燃烧反应使化学能直接转化为电能的装置”的说法正确吗？燃料电池的理论效率有可能超过100%吗？其工作温度与理论效率呈什么关系？
- ⑤铁能置换铜而三氯化铁能溶解铜。
- ⑥ ZnO_2^{2-} 的碱性溶液能把铜转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ，使其溶解
- ⑦将 MnSO_4 溶液滴入 KMnO_4 酸性溶液得到 MnO_2 沉淀。
- ⑧ $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 在水溶液中会歧化为铜和 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
- ⑨ Cr^{2+} 在水溶液中不稳定，会与水反应。
- ⑩将 Cl_2 水溶液滴入 I^- 、 Br^- 的混合液中，相继得到的产物是 I_2 、 HIO_3 和 Br_2 ，而不是 I_2 ， Br_2 和 HIO_3 。

解：① $\because \varphi^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < \varphi^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < \varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$

活泼性大的金属先被腐蚀

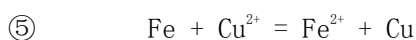
② 这是由于 Li^+ 半径小，水合热特别大的缘故。

③由于 Zn 的升华热特别小，使其总能量减小。

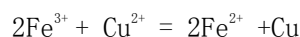
④不正确。电池中发生的氧化还原反应与燃烧反应相同，却不是燃烧反应（燃烧反应的标志是发光发热）。

当电池反应的 $\Delta S > 0$ 时， ΔG 的绝对值大于 ΔH ，所以燃料电池的理论效率有可能超过100%。

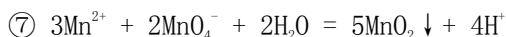
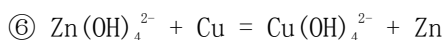
$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \begin{array}{ll} \Delta S > 0 & T \uparrow \text{ 则 } \eta \uparrow \\ \Delta S < 0 & T \uparrow \text{ 则 } \eta \downarrow \end{array}$$



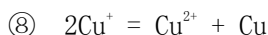
$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.345 - (-0.44) > 0$$



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.771 - 0.345 > 0$$



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - \varphi^\theta(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.679 - 1.228 > 0$$



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - \varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.522 - 0.152 > 0$$



$$E^\theta = \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\theta(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = 0 - (-0.41) > 0$$

⑩ 因为 Cl_2 与 Br^- 反应存在动力学障碍，反应速率慢。

$$\varphi^\theta(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.085\text{V} \quad \varphi^\theta(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.195\text{V}$$

13. 以 M 代表储氢材料， MH 为负极材料， KOH 为电解质，写出镍氢电池的电极反应和电池反应。

解：负极： $\text{MH} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^-$

正极： $\text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

电池反应： $\text{MH} + \text{NiO}(\text{OH}) = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M}$

14. 如若甘汞电极的电极电势为零, 氧的电极电势多大.

$$\text{解: } \phi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 - \phi^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 1.229 - 0.2801 = 0.949\text{V}$$

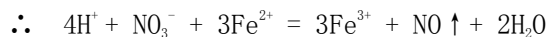
15. 解释下列现象:

- ① Ag 活动顺序位于 H 之后, 但它可从 HI 中置换出 H_2 .
- ② 分别用硝酸钠和稀硫酸均不能氧化 Fe^{2+} , 但二者的混合溶液却可以.
- ③ 久置于空气中的氢硫酸溶液会变混浊.
- ④ 得不到 FeI_3 这种化合物.

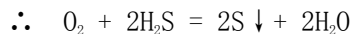
$$\text{解: } ① \because \text{Ag 在 HI 中生成 AgI 沉淀} \quad \phi^0(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0.152\text{V}$$



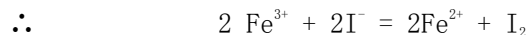
$$② \because \phi^0(\text{HNO}_3/\text{NO}) = 0.96\text{V} > \phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$$



$$③ \because \phi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V} > \phi^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0.15\text{V}$$



$$④ \because \phi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V} > \phi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V}$$



16. 计算反应 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 的平衡常数, 若反应结束后溶液中 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{mol/L}$, 试问此时溶液中的 Cu^{2+} 浓度为多少?

$$\text{解: } \text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$$

$$c_{\text{平}} \quad \quad \quad X \quad \quad \quad 0.1$$

$$\lg K = \frac{2(0.337 + 0.44)}{0.0592} = 26.25 \quad K = 1.8 \times 10^{26}$$

$$K = \frac{0.1}{X} \quad X = 5.6 \times 10^{-28} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

17. 已知 $E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2.87\text{V}$, $K_a(\text{HF}) = 6.6 \times 10^{-4}$, 求 $\phi^0(\text{F}_2/\text{HF})$

$$\text{解: } ① \quad \text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^- \quad \phi^0 = 2.87\text{V}$$

$$② \quad \text{F}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{HF} \quad \phi^0 = ?$$

$$\text{当 } c(\text{HF}) = c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = [\text{F}^-] = 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\phi^0(\text{F}_2/\text{HF}) = 2.87 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{(6.6 \times 10^{-4})^2} = 3.06\text{V}$$