

高等学校教学用书

理論电化学实验

В. Л. 海 費 茨
Д. К. 阿夫傑耶夫 著
Л. С. 列沙赫利特

高等教育出版社

1057
高等学校教学用书



理論电化学实验

B. JI. 海 費 茨
Д. К. 阿夫傑耶夫著
Л. С. 列沙赫利特
姚 允 斌 譯

(21.12.6)
ZK613/36

高等教育出版社



本書系根据苏联列宁格勒大学出版社 (Издательство Ленинградского Университета) 1954 年出版的海費茨 (В. Л. Хейфец)、阿夫傑耶夫 (Д. К. Авдеев) 和列沙赫利特 (Л. С. Рейшахрит) 著“理論电化学实验” (Практикум по теоретической электрохимии) 一書譯出。

本書敘述电化学和电化法分析的实验。在各实验之前均有反映現代电化学理論的簡短理論部分。在“附錄”部分中有關於电化測量技術的扼要知識。

本書可供綜合大学及化学高等学校化学系高年級学生之用。

本書由南开大学化学系姚允斌譯。

理 論 电 化 学 实 驗

В. Л. 海費茨, Д. К. 阿夫傑耶夫, Л. С. 列沙赫利特著

姚允斌譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海勞動印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 13010-103 開本 850×1168 1/32 印張 11/16 字數 171,000

一九五六年九月上海第一版

一九五七年一月上海第二次印刷

印數 8,501—9,300

定價(8) ¥ 0.80

原 序

學生們在榮獲列寧勳章的國立日丹諾夫列寧格勒大學化學系電化學教研組進行實驗有下列兩個目的：

(1) 物理化學專業的学生學習電化測量的現代方法；

(2) 分析化學專業的学生學習電化分析的現代方法。

本實驗為已經做過物理化學實驗和膠體化學實驗的四年級學生所學習。因此，本書是在考慮了學生們已很好地通曉物理化學和膠體化學，並且具有基本實驗技能的情況下編寫的。

本實驗的內容是這樣構成的，即不重複一般的物理化學實驗和膠體化學實驗；例如，在本實驗中沒有遷移數、濃差電池的電動勢等實驗。

本實驗的內容可分成四個基本部分：(1) 原電池的熱力學，(2) 雙電層和其構造，(3) 電解時的極化現象和(4) 電化分析法。在前三部分中，每一部分之前都有幫助了解實驗作業的理論基礎的几節理論。此外，所有分析實驗和前三部分的某些重要實驗之前都有單獨的一節理論。这几節理論的知識是必需的，因為學生們要在全部唸完理論電化學教程之前就開始作實驗的。

这几節理論的敘述與電化學翻譯教本中的敘述不同，因為本書是以蘇維埃物理化學家的、能最完全地反映現代電化學理論的實驗作為基礎的。

每一部分的後面列有編寫該部分的这几節理論時所利用的主要參考書刊。

學生們可以根據他的專業和所規定的實驗時數，在進行實驗

时,只要完成本書中所述实验的一部分。

作者对 Н. В. 杜尔琴教授、Ю. В. 穆拉切夫斯基教授、О. Н. 格里戈罗夫教授、М. С. 札哈里夫斯基副教授、М. М. 舒尔茨副教授和 Л. А. 弗里特里赫斯贝尔格高级科学工作人员等对原稿所作的仔细的审查及所提出的批评性的宝贵意见,和对 Б. С. 克拉西柯夫高级科学工作人员在定稿时所给予的帮助和 Б. В. 斯特洛根高级科学工作人员在审查原稿时所提出可贵的修正表示谢意。

目 錄

原序

第一章 原電池的熱力學	7
§ 1. 一般熱力學知識	7
a. 化學勢	7
b. 電化勢	9
B. 原電池的電動勢	11
§ 2. 單極電勢	14
a. 與陽離子可逆的電極電勢	18
b. 與陰離子可逆的電極電勢	20
B. 氧化-還原電勢	20
r. 第二類電極	21
§ 3. 測量水溶液中的平衡電勢的可能性	22
§ 4. 吉布斯-海爾姆荷茨方程式·電離熱	25
實驗 1. 原電池電動勢的溫度系數的測量和熱力學量的計算	26
實驗 2. 金屬氫氧化物的溶解度和形成水合物的 pH	29
實驗 3. 鉛蓄電池的研究	33
實驗 4. 用電動勢測量法測定難溶鹽的溶度積	45
第二章 雙電層及其構造	49
§ 5. 像電容器那樣的雙電層	49
§ 6. 表面張力和雙電層電容的關係	51
§ 7. 熱運動和雙電層的構造	55
§ 8. 稀溶液中的雙電層電容和 ψ_1 -電勢	57
§ 9. 表面活化物質對雙電層構造和電毛細曲線的影響	59
a. 分子的吸附作用	59
b. 離子的吸附作用	62
實驗 5. 電毛細曲線	63
實驗 6. 用交流電測量雙電層的電容	69
實驗 7. 稀的酸溶液和稀的鹽溶液中零電點和 ψ_1 -電勢值的測定	75
實驗 8. 吸附電勢值的測定	76
第三章 電解時的極化現象	77
§ 10. 電解時的濃差極化	78

a. 陽離子的还原作用	79
6. 形成汞齊的陽離子的还原作用	82
r. 陽極的溶解作用	83
§ 11. 電極過程本身的阻滯作用所引起的極化(超電壓)	86
§ 12. 在濃差現象和電極過程速度的影响相若時的極化	97
實驗 9. 電解時的濃差現象的研究	98
實驗 10. 鎵的析出超電壓	107
實驗 11. 金屬的電結晶作用	118
實驗 12. 難溶鹽的溶解度的極譜測定	125
實驗 13. 離子的放電電勢・電解時的分解電壓和電極電勢	130
第四章 電化分析法	138
§ 13. 極譜法	138
a. 方法的原理・極譜法的一般方程式	138
6. 惰性電解質(支持電解質)對波高的影响	146
b. 極譜曲線上的最大點	148
實驗 14. 離子的極譜測定	150
§ 14. 電流滴定	162
實驗 15. 溶液濃度的電流測定	166
§ 15. 電勢滴定	167
a. 氧化-還原体系的電勢滴定	168
6. 基於沉淀反應的電勢滴定	179
b. 中和反應的電勢滴定	184
r. 絡合物生成反應的電勢滴定	185
實驗 16. 電勢滴定	188
§ 16. 電導滴定	194
實驗 17. 電解質溶液的濃度的電導測定	201
附錄 關於測量技術的扼要知識	203
1. 恆溫化	203
2. 測量電勢時, 電位計和零點指示器的選擇	205
3. 電動勢的測量	206
4. 用氫電極的測量	211
5. 比較電極、標準電池、液體連接電鍵、換向電閘	213
附表	217
中俄人名對照表	223
中俄名詞對照表	224

1057
高等学校教学用书



理論电化学实验

B. Л. 海 費 茨
Д. К. 阿夫傑耶夫著
Л. С. 列沙赫利特
姚 允 斌 譯

(21.12.61)
ZK613/36

高等教育出版社



本書系根据苏联列宁格勒大学出版社 (Издательство Ленинградского Университета) 1954年出版的海費茨(В. Л. Хейфец)、阿夫傑耶夫(Д. К. Авдеев)和列沙赫利特(Л. С. Рейшахрит)著“理論电化学实验”(Практикум по теоретической электрохимии)一書譯出。

本書敘述电化学和电化法分析的实验。在各实验之前均有反映現代电化学理論的簡短理論部分。在“附錄”部分中有關於电化測量技術的扼要知識。

本書可供綜合大学及化学高等学校化学系高年級学生之用。

本書由南开大学化学系姚允斌譯。

理 論 电 化 学 实 驗

В. Л. 海費茨, Д. К. 阿夫傑耶夫, Л. С. 列沙赫利特著

姚允斌譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海勞動印刷廠印刷 新華書店總經售

書號13010-103 開本850×1168 1/32 印張11/16 字數171,000

一九五六年九月上海第一版

一九五七年一月上海第二次印刷

印數8,501—9,500

定價(8) 0.80

目 錄

原序

第一章 原電池的熱力學	7
§ 1. 一般熱力學知識	7
a. 化學勢	7
b. 電化勢	9
b. 原電池的電動勢	11
§ 2. 單極電勢	14
a. 與陽離子可逆的電極電勢	18
b. 與陰離子可逆的電極電勢	20
b. 氧化-還原電勢	20
r. 第二類電極	21
§ 3. 測量水溶液中的平衡電勢的可能性	22
§ 4. 吉布斯-海爾姆荷茨方程式·電離熱	25
實驗 1. 原電池電動勢的溫度系數的測量和熱力學量的計算	26
實驗 2. 金屬氫氧化物的溶解度和形成水合物的 pH	29
實驗 3. 鉛蓄電池的研究	33
實驗 4. 用電動勢測量法測定難溶鹽的溶度積	45
第二章 雙電層及其構造	49
§ 5. 像電容器那樣的雙電層	49
§ 6. 表面張力和雙電層電容的關係	51
§ 7. 熱運動和雙電層的構造	55
§ 8. 稀溶液中的雙電層電容和 ψ_1 -電勢	57
§ 9. 表面活化物質對雙電層構造和電毛細曲線的影響	59
a. 分子的吸附作用	59
b. 離子的吸附作用	62
實驗 5. 電毛細曲線	63
實驗 6. 用交流電測量雙電層的電容	69
實驗 7. 稀的酸溶液和稀的鹽溶液中零電點和 ψ_1 -電勢值的測定	75
實驗 8. 吸附電勢值的測定	76
第三章 電解時的極化現象	77
§ 10. 電解時的濃差極化	78

a. 陽離子的还原作用	79
b. 形成汞齊的陽離子的还原作用	82
r. 陽極的溶解作用	83
§ 11. 電極過程本身的阻滯作用所引起的極化(超電壓)	86
§ 12. 在濃差現象和電極過程速度的影响相若時的極化	97
實驗 9. 電解時的濃差現象的研究	98
實驗 10. 鎵的析出超電壓	107
實驗 11. 金屬的電結晶作用	118
實驗 12. 難溶鹽的溶解度的極譜測定	125
實驗 13. 離子的放電電勢・電解時的分解電壓和電極電勢	130
第四章 電化分析法	138
§ 13. 極譜法	138
a. 方法的原理・極譜法的一般方程式	138
b. 惰性電解質(支持電解質)對波高的影响	146
r. 極譜曲線上的最大點	148
實驗 14. 離子的極譜測定	150
§ 14. 電流滴定	162
實驗 15. 溶液濃度的電流測定	166
§ 15. 電勢滴定	167
a. 氧化-還原体系的電勢滴定	168
b. 基於沉淀反应的電勢滴定	179
r. 中和反应的電勢滴定	184
r. 絡合物生成反应的電勢滴定	185
實驗 16. 電勢滴定	188
§ 16. 電導滴定	194
實驗 17. 電解質溶液的濃度的電導測定	201
附錄 關於測量技術的扼要知識	203
1. 恆溫化	203
2. 測量電勢時, 電位計和零點指示器的選擇	205
3. 電動勢的測量	206
4. 用氫電極的測量	211
5. 比較電極、標準電池、液體連接電鍵、換向電閘	213
附表	217
中俄人名對照表	223
中俄名詞對照表	224

原 序

學生們在榮獲列寧勳章的國立日丹諾夫列寧格勒大學化學系電化學教研組進行實驗有下列兩個目的：

(1) 物理化學專業的学生學習電化測量的現代方法；

(2) 分析化學專業的学生學習電化分析的現代方法。

本實驗為已經做過物理化學實驗和膠體化學實驗的四年級學生所學習。因此，本書是在考慮了學生們已很好地通曉物理化學和膠體化學，並且具有基本實驗技能的情況下編寫的。

本實驗的內容是這樣構成的，即不重複一般的物理化學實驗和膠體化學實驗；例如，在本實驗中沒有遷移數、濃差電池的電動勢等實驗。

本實驗的內容可分成四個基本部分：(1) 原電池的熱力學，(2) 雙電層和其構造，(3) 電解時的極化現象和(4) 電化分析法。在前三部分中，每一部分之前都有幫助了解實驗作業的理論基礎的几節理論。此外，所有分析實驗和前三部分的某些重要實驗之前都有單獨的一節理論。这几節理論的知識是必需的，因為學生們要在全部唸完理論電化學教程之前就開始作實驗的。

这几節理論的敘述與電化學翻譯教本中的敘述不同，因為本書是以蘇維埃物理化學家的、能最完全地反映現代電化學理論的實驗作為基礎的。

每一部分的後面列有編寫該部分的这几節理論時所利用的主要參考書刊。

學生們可以根據他的專業和所規定的實驗時數，在進行實驗

时,只要完成本書中所述实验的一部分。

作者对 Н. В. 杜尔琴教授、Ю. В. 穆拉切夫斯基教授、О. Н. 格里戈罗夫教授、М. С. 札哈里夫斯基副教授、М. М. 舒尔茨副教授和 Л. А. 弗里特里赫斯贝尔格高级科学工作人员等对原稿所作的仔细的审查及所提出的批评性的宝贵意见,和对 Б. С. 克拉西柯夫高级科学工作人员在定稿时所给予的帮助和 В. В. 斯特洛根高级科学工作人员在审查原稿时所提出可贵的修正表示谢意。

第一章 原电池的热力学

§ 1. 一般热力学知識

a. 化学势

極大多數的电化过程是在近於恆温和恆压下進行的。在平衡时,体系的所有各相中的温度和压力都相等。因此,在研究电化反应时,利用吉氏热力学势(表示在指定条件下可以从体系中取得的最大有效功的函数)作为过程自發進行或其平衡的可能性的准則是較為方便的。吉氏热力学势亦称为恆压下的自由能,又称为等压等温势或簡称为等压势。

物理化学过程的自發進行同时伴随着自由能的減少(在上述的意义下),並且僅在此种条件下,过程的自發進行才是可能的。下面的方程式將自由能(等压势)与焓和熵連系起來:

$$\Phi = H - TS \text{ 或 } \Delta\Phi = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.1)$$

式中 Φ 是自由能, H 是焓, T 是温度, S 是熵,如果体系中發生变化时所作的功僅是为了反抗外压,則对 Φ 的全微分等於

$$d\Phi = VdP - SdT. \quad (1.2)$$

当体系中發生变化时,如果有物質通过体系的边界而轉移,則做功就不僅是为了反抗外压,而且也是为了反抗化学力。

如果向体系中加入或取出 1 克分子的任何組分(在压力、温度和其余組分的濃度都是恆定时)时,則所產生的体系的自由能变化称为該組分的化学势。用字母 μ_i 代表之。这样,方程式(1.2)变成下面的形式:

$$d\Phi = VdP - SdT - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B - \dots \\ \dots + \mu_K dn_K + \mu_L dn_L = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.3)$$

式中 $\mu_A, \dots, \mu_i$ 是組成該体系的各組分的化學勢；而 $dn_A, dn_B, \dots, dn_i$ 是反應進行時，體系中各組分的克分子濃度的相應變化；顯然， dn_i 可以是正的或負的，這要由該組分是加入體系中，抑是從體系中取出而定。

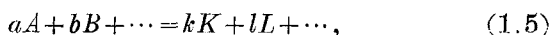
從方程式(1.3)可得與所取定義完全相符合的方程式：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n}, \quad (1.4)$$

化學勢 μ 在化學過程中起的作用，相當於溫度在熱化過程中起的作用或電勢在電化過程中起的作用。

如果熱力學体系的不同部分在恆溫和恆壓下處於真平衡，則 $d\Phi = 0$ ，而體系中每一組分，不管它的物理狀態如何，它的化學勢在它的所有部分中都應是相同的。

現在讓我們來研究一下化學平衡的一般情況。假定某一反應的反應式如下：



式中大寫字母代表參加反應的化學物質，而小寫字母代表反應的化學計算系數。

在恆溫恆壓下，平衡條件 $d\Phi = 0$ 與下面的條件相等：

$$\sum_i \mu_i dn_i = -\mu_A dn_A - \mu_B dn_B - \dots \\ \dots + \mu_K dn_K + \mu_L dn_L + \dots = 0. \quad (1.6)$$

同時，如果反應按(1.5)式進行，則下面比例式是正確的：

$$\left| \frac{dn_A}{a} \right| = \left| \frac{dn_B}{b} \right| = \dots = \left| \frac{dn_K}{k} \right| = \left| \frac{dn_L}{l} \right| = \dots \quad (1.7)$$

因而，

$$dn_A = \xi a; dn_B = \xi b; \dots; dn_L = \xi l \dots$$

從方程式(1.6)及(1.7)可知，在(1.5)式所寫的化學反應平衡

时,下面的等式將是正确的:

$$a\mu_A + b\mu_B + \cdots = k\mu_K + l\mu_L + \cdots \quad (1.8)$$

在稀溶液(对这种溶液可以应用气体定律)中,任何 i 組分的化学势可用下面的方程式求得:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i, \quad (1.9)$$

式中 $\mu_i^0(T, P)$ 是在一定的 T 和 P 下的标准化学势,而 N_i 是 i 組分的克分子濃度。對於不太稀的溶液來說,必須对它与气体定律的偏差加以校正(引入活度系数),於是方程式(1.9)將变成下面的形式:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i f_i, \quad (1.10)$$

式中 f_i 是 i 組分的活度系数,它是温度、压力、溶液的濃度和組成的函数。

$N_i f_i$ 用 a_i 來代表,並称此乘積为活度。展开方程式(1.8)中所有組分的 μ 值,可得

$$\begin{aligned} & a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) + b(\mu_B^0 + RT \ln a_B) + \cdots = \\ & = k(\mu_K^0 + RT \ln a_K) + l(\mu_L^0 + RT \ln a_L) + \cdots, \end{aligned}$$

由此,

$$\begin{aligned} & k\mu_K^0 + l\mu_L^0 + \cdots - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \cdots = \\ & = -RT \ln \frac{a_K^k a_L^l \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

式中 a_A 、 a_B 、 a_K 、 a_L ... 是平衡时参与反应的各种物質的活度。

不难看出,在对数符号后面的是反应的平衡常数,方程式(1.11)可寫成下列形式:

$$k\mu_K^0 + l\mu_L^0 + \cdots - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \cdots = -RT \ln K, \quad (1.12)$$

式中 K 是平衡常数。

6. 电化勢

当將金屬浸入含有該金屬离子的电解質溶液中时,就要根据在哪一相中(金屬中或电解質中)的金屬离子具有較大的化学势,

而产生下面的现象:或者是这些离子从金属的晶格中转移到溶液中,或者是相反地从溶液中转移到金属的晶格中。这样的转移导致金属表面带电,并在相的分界面上聚集起所形成的过剩离子,这些离子的电荷符号与金属表面的电荷符号相反。这就形成了所谓双电层^①,它的电场抵消离子从一相转移到另一相的倾向,这种转移的倾向是在化学势之差的作用下发生的。

上面所述的理论同样地适用于气体电极,这种气体电极在它工作时,阴离子从一相转到另一相,也适用于由于溶液中的离子给出或取得电子而在惰性金属电极上所发生的电势。

在所有这些情况里,当带电微粒(离子或电子)从一相转移到另一相时,所作的功不仅是为了反抗化学力,而且也是为了反抗电力,因而,在 T 和 P = 常数的情况下,当向体系中引入或从其中取出 1 克分子离子或 1 克分子电子时,体系自由能的变化将是化学势与反抗电场力所作的功之和。用 $\bar{\mu}$ 代表此总和,并称之为电化势。任何带电荷的组分从一相转移到另一相的自由能等于电化势之差。

从“电化势”概念的定义可知,对于某一种离子来说,下面的方程式将是正确的:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \mu_i + z_i F \Delta \varphi, \quad (1.13)$$

式中 z_i 是离子价,而 $\Delta \varphi$ 是所研究的两相的电势差^②。在一般情况下,单独测定 $\Delta \mu_i$ 和 $z_i F \Delta \varphi$ 是不可能的;只能测量两者之和。

当同一相中的电荷密度不同时,这种情况的平衡在电化学中具有特殊的意义。

平衡时, $\Delta \bar{\mu}_i = 0$, 因而,

① 关于双电层的详细叙述,请参阅第 49 页。

② 这里及以后我们将用 φ 或 $\Delta \varphi$ 代表两相分界面上的电势差,而用 E 代表某些这样的电势差的代数之和。