

S. GLASSTONE

电 化 学 概 论

下 册

科 学 出 版 社

SAMUEL GLASSTONE
AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMISTRY

D. Van Nostrand Company, Inc. New York

1947

內 容 簡 介

本书系根据苏联外国文出版社出版的由 Б.Н. Кабанов 教授等所編譯的“电化学概論”1951 年版譯出。翻譯時並參考 S. Glasstone 的英文原著。

中譯本分上、下兩冊出版。上冊包括原書第一章至第七章，下冊包括原書第八章至第十六章及附錄。內容可分為四個部分：(1)關於電流通過溶液的問題；(2)電化學平衡活度理論；(3)戰礫平衡；(4)電化學動力學和電動現象。

本書的敘述明晰而有系統，實驗材料也很豐富，英文原著很少引用俄國和蘇聯學者的著作，這是一個很大的缺點，此外在不可逆電化學過程理論部分也過於簡略和粗糙，但經過俄文編譯者的補充與修訂並加上電極過程和雙電層結構一章便消除了上述缺點而成為一本比較完善的、很有價值的電化學理論參考書，可供化學工程師、分析化學工作者以及與電化學有關的各個部門的科學工作者作為參考之用。

电 化 学 概 論 下 册

原 著 者 S. Glasstone

俄文編譯者 Б. Н. Кабанов

中文譯者 賈 立 德 等

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1959 年 11 月第 一 版 书号：1969 字数：302,000
1959 年 11 月第一次印刷 开本：850×1163 1/32
(京) 0001—5,500 印张：12 1/4

定价：1.75 元

目 录

第八章 氧化-还原体系.....315

- § 1. 氧化-还原电势 315. § 2. 可逆氧化-还原体系的种类 317. § 3. 标准氧化-还原电势的测定 319. § 4. 标准电势的近似测定 324. § 5. 用滴定曲线求得的标准电势 325. § 6. 标准氧化-还原电势 328. § 7. 氧化-还原电势的变化 329. § 8. 分級电离 331. § 9 氧化-还原平衡 333. § 10. 分析化学中的氧化-还原体系 334. § 11. 氧化-还原电势滴定 336. § 12. 当量点的电势 337. § 13. 氧化-还原指示剂 338. § 14. 用于生物体系的指示剂 339. § 15. 容量分析指示剂 341. § 16. 醌-氢醌体系 343. § 17. 二阶氧化-还原 347. § 18. 一氢醌的生成常数 349. § 19. 氢离子浓度的影响 352. § 20. 蓄電池(次級電池) 352.

习题..... 358

参考文献..... 360

第九章 酸与硷..... 362

- § 1. 酸与硷的定义 362. § 2. 溶剂的类型 363. § 3. 酸 363. § 4. 硷 367. § 5. 酸与硷的电离常数 369. § 6. 电离常数的测定 370. § 7. 硷的电离常数 375. § 8. 多元酸的电离常数 375. § 9. 用测量电动势法确定二元酸的电离常数 378. § 10. 用电动势的近似测量法测定电离常数 380. § 11. 二元酸 384. § 12. 比色法测定电离常数 386. § 13. 测定硷的电离常数的近似方法 387. § 14. 电离常数的数值 388. § 15 非質子溶剂 388. § 16. 酸

函数 390. § 17. 溶剂对电离常数的影响 392. § 18. 温度和电离常数的关系 395. § 19. 取舍质子溶剂, 离子积 396. § 20. 水的离子积 397. § 21. 离子积的测定 399. § 22. 温度对水的离子积的影响 404. § 23. 在卤化物溶液中水的电离 404.	
习题	406
参考文献	408
第十章 氢离子浓度的测定	410
§ 1. pH 概念的定义 410. § 2. 可逆氢电极 412. § 3. 酸-硷指示剂 423.	
习题	434
参考文献	435
第十一章 中和与水解	437
§ 1. 中和的类型 437. § 2. 不完全的中和, 液解 437. § 3. 完全中和的必要条件 438. § 4. 盐类的水解 439. § 5. 酸式盐的水解 450. § 6. 水解平衡的移动 451. § 7. 水解常数的测定法 451. § 8. 中和曲线 456. § 9. 置换反应 466. § 10. 非水介质中的中和作用 467. § 11. 两种单硷度酸混合物的中和作用 469. § 12. 用强硷中和二硷度酸 472. § 13. 强硷在二硷度酸的两级电离间的分配 474. § 14. 多硷度酸及酸混合物的中和 475. § 15. 电势滴定 477. § 16. 使用指示剂的滴定 479. § 17. 缓冲溶液 483. § 18. 水的缓冲容量 486. § 19. 缓冲溶液的制备 487. § 20. 离子强度的影响 489.	
习题	490
参考文献	492
第十二章 两性电解质	493
§ 1. 两性离子 493. § 2. 两性离子存在的证明 494. § 3.	

氨基酸的电离常数 496. § 4. 测定电离常数的近似法 499. § 5. 两性离子的相对量 502. § 6. 两性电解质溶液中氢离子的浓度 503. § 7. 等电点 504. § 8. 两性电解质的中和曲线 506. § 9. 两性电解质的活度系数 509.	
习题.....	510
参考文献.....	512
第十三章 极化与超电压	513
§ 1. 电解极化 513. § 2. 溶解电势与析出电势 514. § 3. 阳极电势和阴极电势的测量 514. § 4. 浓差极化 516. § 5. 连续电极过程 517. § 6. 水溶液的分解电压 519. § 7. 超电压 522. § 8. 析出金属的超电压 524. § 9. 阳极和阴极现象的机理 525. § 10. 离子扩散是过程的缓慢阶段 525. § 11. 离子放电是过程的缓慢阶段 543. § 12. 在电极上建立平衡是过程的缓慢阶段 548. § 13. 氢的超电压 549. § 14. 超电压的理论 557. § 15. 水的电解 567.	
习题.....	567
参考文献.....	569
第十四章 金属的淀积和腐蚀	571
§ 1. 电积所得金属的物理性质 571. § 2. 散布能力 575. § 3. 几种阳离子同时放电 576. § 4. 金属析出时的去极化作用 579. § 5. 电解分离金属 581. § 6. 电化钝性 582. § 7. 钝性和电流密度 585. § 8. 化学钝性 586. § 9. 钝性的理论 586. § 10. 机械钝性 590. § 11. 金属腐蚀 591.	
习题.....	599
参考文献.....	600
第十五章 电解氧化与还原	602

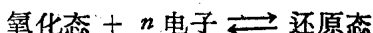
§ 1. 可逆氧化-还原过程	602.	§ 2. 不可逆过程	603.
§ 3. 电解还原	605.	§ 4. 电解氧化	609.
§ 5. 阴离子的聚合作用	611.	§ 6. 脂肪酸的氧化: Kolbe 反应	616.
§ 7. Brown-Walker 电合成	619.	§ 8. 铬酸盐和高碘酸盐的形成	620.
参考文献	622		
第十六章 电动现象	623		
§ 1. 电动效应	623.	§ 2. 双电层及其结构	624.
§ 3. Stern 双电层理论	627.	§ 4. 电渗	630.
§ 5. 流动电势	632.	§ 6. 电泳	634.
§ 7. ζ 电势的测定	637.	§ 8. 离子对电动现象的影响	637.
§ 9. 电泳的测定	641.	§ 10. Tiselius 仪	643.
§ 11. 用 Tiselius 仪分离粒子	645.	§ 12. 电泳迁移率与連結的氩离子	648.
习题	650		
参考文献	650		
附录 电极过程和双电层结构	653		
§ 1. 电毛细管现象	654.	§ 2. 双电层的电容	660.
§ 3. 零电荷电势与金属的本性	664.	§ 4. 电极电势的本性	666.
§ 5. 氢的超电压和双电层的结构	668	§ 6. 双电层结构对各种不同电极过程的影响	671.
参考文献	673		
标准电势表	674		
强电解质的 $\gamma_{\pm}$ 的活度系数	686		
索引	690		

第八章

氧化-还原体系

§1. 氧化-还原电势 在第六章 §18 曾經指出, 把不活泼的电极浸在含有某些物质的氧化态和还原态的溶液中, 就可得到可逆电极。这样的电极叫做氧化-还原电极。曾經指出——这也是应当着重指出的——在这类电极和已研究过的电极(金属放在它的阳离子溶液中, 或非金属放在含有相应的阴离子的溶液中)間, 沒有本质上的差别。即或以我們通常当做是氧化-还原体系的碘-碘离子体系为例来看, 也能看出这二类电极之間是不存在根本差别的。但是某些氧化-还原体系(就此名詞的特定意义來說)具有一些有趣的特点, 并具有某些通性, 这些通性証明单独研究它們是正确的。

根据第六章开始时所論述的、适用于所有类型反应(包括有关氧化-还原的反应)的一般討論, 下述体系

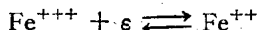


的电极电势可由下列一般方程式求得:

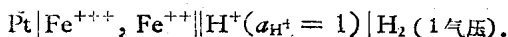
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{氧化态})}{(\text{还原态})}, \quad (1)$$

式中 n 是两种状态間所差的电子数, 而放在括弧內的符号代表活度。

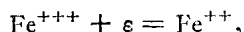
和前章所討論过的其他类型的电势一样, 氧化-还原电势通常是与氢电极的电势比較来表示的, 例如对于下列体系



一般所写的电极电势就是下列电池的电动势:

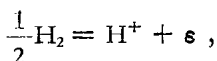


如果认为电池的电动势是正的,并假定外电路中正电是由左向右流动,那么,当通过 1 法拉第电量时,左边电极的反应可写成下面的形式:

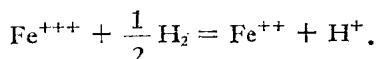


这个结果也可以直接和电极 M, M^+ 所发生的过程,即 $M^+ + e = M$ 相比而得到.

右面电极的反应为



这样,通过 1 法拉第电量时,电池中所进行的总反应为



在这种情况下,整个电池的电动势与通常一样可以表示为:

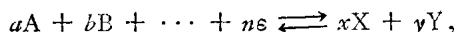
$$E = E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}} a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{H}^+}},$$

因为根据条件,氢气和氢离子的活度可以取作 1, 所以

$$E = E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}}. \quad (2)$$

由此可以看出,与通式(1)一致,氧化-还原电势系由氧化态和还原态活度的比确定. 显然可见,标准电势 E^0 等于其中两种状态的活度都为 1 时的体系的电势.

在下列最普遍的氧化-还原体系的情况下



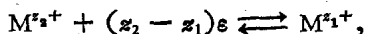
式中从还原态(X, Y 等等)变成氧化态(A, B 等等)伴随着 n 个电子变化,其电势可以表示为下面的形式(参阅第七章, § 1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_X^x a_Y^y}. \quad (3)$$

当其中所有物质,即 A, B, $\cdots$, X, Y 等都处于标准状态时,即其活度为 1 时,电势等于 E^0 , 即等于体系的标准氧化-还原电势. 应当

指出,为要得到稳定的可逆电势,组成该体系的所有物质必须都存在。根据(3)式,实际的电势与各物质的活度有关。

§ 2. 可逆氧化-还原体系的种类 我們已经知道有各种不同类型的可逆氧化-还原体系。最简单的体系是由一种金属的两种不同价的离子所组成的,例如两价铁离子和三价铁离子的溶液。假如 M^{z_1+} 和 M^{z_2+} 是金属M的两种阳离子, z_1 和 z_2 分别地为它们所带的电荷,此处 $z_1 < z_2$, 则电极上所进行的反应为:

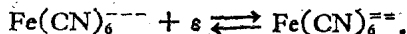


其电势可表示为:

$$E = E^0 + \frac{RT}{(z_2 - z_1)} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

式中 a_2 和 a_1 分别为氧化态和还原态的活度。

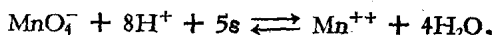
另一类体系是由带不同电荷的两种阴离子组成的,例如铁氰离子和亚铁氰离子:



此体系的电极电势应为:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe(CN)_6^{---}}}{a_{Fe(CN)_6^{--}}}.$$

在某些情况下,是同一种金属的阴离子和阳离子间进行反应。在这类体系中,平衡与氢离子浓度有关,因而,电极电势的方程式也与氢离子浓度有关。高锰酸根离子-两价锰离子的体系就是这种体系的例子,即:



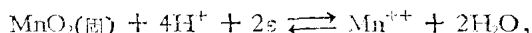
其电极电势为:

$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{++}}}.$$

因为若溶液较稀,则水的活度等于1。

在某些重要的氧化-还原体系中,会有一种或几种固体物质参

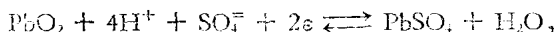
加反应,例如,在下列平衡中



因为按照标准状态的定义,固态二氧化锰的活度为 1,故此体系的电势为

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Mn}^{++}}}.$$

在下列的作为铅蓄电池内所进行的反应之一的具有重要意义的平衡中

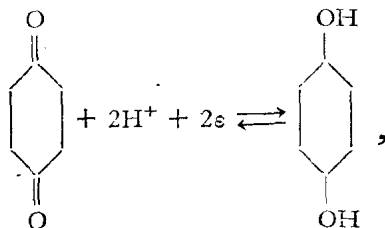


有两种固态物质参加,即硫酸铅和二氧化铅,因而,

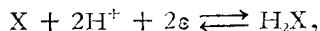
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^-}.$$

因此,电势与氢离子活度的四次方以及溶液中硫酸根离子的活度有关。

已知很多由有机化合物组成的可逆氧化-还原体系,其中大多数是醌-氢醌类型的体系,最简单的例子是:



这些体系可以用下列一般的方程式表示:



式中 H_2X 是还原形式,即氢醌形式,而 X 是氧化形式,即醌形式。这种体系的电势表示如下:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{X}}}. \quad (4)$$

在许多情况下,把氢离子的活度保持一定,并把相当的项并入标准

电势值中是方便的。在此情况下, (4)式变为下面的形式:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X}{a_{H_2X}}, \quad (5)$$

式中 E^0 是适用于一定的氢离子活度的体系的辅助标准电势。

§ 3. 标准氧化-还原电势的测定 测定氧化-还原体系的标准电势, 主要是装配好电极(此电极包含活度为已知的氧化态和还原态的体系), 并测量此体系对适当的参考电极比较所得的电势 E 。把 E 值代入 (3) 式的适当形式中就可以标出 E^0 。氧化-还原电极的不活泼金属常常应用光滑的铂, 虽然镀铂的铂、汞, 特别是金也往往用到。

从实验数据来计算标准电势的真正值要遇到许多困难。因为大约在 1925 年以前, 这些困难还未能克服, 也未提出任何修正, 所以在此时期以前所测得的大多数氧化-还原电势应当认为是不够精确的。首先, 当装配好电池来测定氧化-还原电势时, 很少能避免扩散电势的发生。其次, 各种离子和分子真正的浓度常常知道得不够精确。这是由于络离子的形成和不完全电离以及溶解的盐类水解等现象所引起的。最后, 从下面引入的讨论可以看出, 活度系数具有极重要的意义, 而在以前的工作中却没有考虑到。

在简单的情况下, 对于带不同电荷的两种离子(分别用下角 2 和 1 表示), 例如 Fe^{+++} 、 Fe^{++} 或 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 所组成的体系, 确定其电势的方程式具有下面的形式:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_2}{f_1}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中用浓度和活度系数的乘积代替活度。利用 Debye-Hückel 的近似方程式(参阅第五章, § 10), 即

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{\mu},$$

得到

$$\lg \frac{f_2}{f_1} = A(z_1^2 - z_2^2) \sqrt{\mu},$$

将此式代入(6)式,可得

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} + 2.303 \frac{RT}{nF} A(z_1^2 - z_2^2) \sqrt{\mu}.$$

如果溶剂是水,则在 25° 时常数 A 等于 0.509. 因此上式变成:

$$E = E^0 + \frac{0.05915}{n} \lg \frac{c_2}{c_1} + \frac{0.0301}{n} (z_1^2 - z_2^2) \sqrt{\mu}. \quad (7)$$

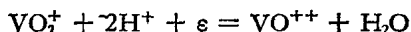
大多数氧化-还原体系的 $(z_1^2 - z_2^2)$ 之值是相当大的,例如,对体系 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 此值等于 7. 因此,考虑到活度系数的(7)式的最后一项应该是很大的. 其次,离子强度包含着价的平方. 由此,即使相当稀的溶液,其 μ 可能仍是大的^[1]. 从前研究氧化-还原电势时,常常向溶液中加入中性盐,中性盐的存在就有特殊的表现;它们增强了离子强度,因而即使此时物质的氧化态和还原态的量的比率保持不变,对电势仍有明显的影响.

1898 年 Peters 在最早期一次定量研究可逆氧化-还原电极时所得到的结果,可以作为在沒有考虑到活度系数的情况下所产生的错误的一个明显的例子. 从测定含有不同比率的氧化亚铁和氧化铁的 0.1N 盐酸溶液出发, Peters 不用活度比而用浓度比来计算,对含有两价和三价铁的体系的标准电势,曾求得一个大致固定的值:在 17° 时为 0.713 伏特. 虽然此值与此体系最近所求得的标准电势值大约差 0.07 伏特,但是这个结果曾在多年之内被认为是正确的. 此差值接近于活度系数的修正值,此修正值可以用(7)式计算,离子强度之值采用 0.25,此值大致相当于 Peters 所研究的溶液的离子强度. 事实上, Debye-Hückel 的近似方程式对这样高的离子强度是不正确的,然而,有趣的是此式还能给出活度修正值的正确数量级.

近年以来,很注意消除或尽可能地限制在测定氧化-还原电势

时的误差来源。其中唯一可能的是使用完全电离的盐类，例如过氯酸盐，如果发生水解，则需加以修正。要选择这样的电池，使其所产生的扩散电势很小，而且在必要时可以测量。把结果外推到无限稀释，以避免在考虑浓度与活度不相等时所要进行的修正。在下面所叙述的例子中说明一种可以采用的方法^①。

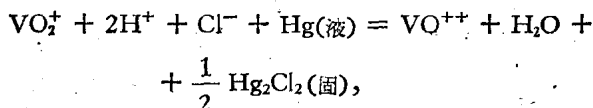
要测定含有五价和四价钒离子(VO_2^+ 和 VO^{++})的体系，即



的氧化-还原电势，就需要测量下列电池：



此电池含有三种组分，即 VO_2Cl ， VOCl 和不同浓度的盐酸^[2]。当在电池的两部分中使用同一浓度的酸时，则扩散电势降低到可以忽略不计。电池中通过 1 法拉第电量时，进行下列反应：



电动势可用下式表示：

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{VO}_2^+} a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{VO}^{++}}}, \quad (8)$$

式中电池的标准电势 E^0 等于氧化-还原体系的标准电势与甘汞电极的标准电势之差；甘汞电极的标准电势在 25° 时等于 0.2680 伏特。如果用 VO^{++} 和 VO_2^+ 的浓度与活度系数(活度系数用 f_1 和 f_2 表示)的乘积代替相应的离子活度，则经整理后，(8)式具有下列形式：

$$E - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{VO}_2^+}}{c_{\text{VO}^{++}}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_2}{f_1}. \quad (9)$$

因为盐酸可以看成是完全电离的，所以 c_{H^+} 和 c_{Cl^-} 可当作等于 c_{HCl} ，即此酸在电池中的浓度。其次， f_{H^+} 和 f_{Cl^-} 的乘积等于 f_{HCl}^2 ， f_{HCl} 是盐酸的平均活度系数。由此得出结论， $a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}$ 之值(等于

① 可参阅习题 4。

$(c_{\text{H}^+}^2 c_{\text{Cl}^-}) f_{\text{H}^+}^2 f_{\text{Cl}^-}$ 可用 $c_{\text{HCl}}^3 f_{\text{HCl}}^2 f_{\text{H}^+}$ 代替。把此結果代入(9)式，整理以后即得到

$$E - \frac{3RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{VO}_2^+}}{c_{\text{VO}^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_2 f_{\text{HCl}}^2 f_{\text{H}^+}}{f_1} \quad (10)$$

在无限稀释时，上式中含有活度系数的一项等于零。由此得出結論，把对含有不同浓度的三种組成分的电池所測得的结果代入(10)式的左边，并外推到零浓度，則得到該体系的 E^0 值。把(10)式的左边对离子强度作图，用外推法得到 E^0 的值为 0.7303 伏特。由此得出 VO^{2+} , $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+$ 体系的标准电势等于 0.730 + (0.268)，即 0.998 伏特。

另一外推法是以 f_{H^+} 近似地等于 f_{HCl} 作为根据的。在这种情况下，(9)式可以写成下面的形式：

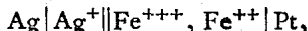
$$\begin{aligned} E - \frac{3RT}{F} \ln c_{\text{HCl}} - \frac{3RT}{F} \ln f_{\text{HCl}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{VO}_2^+}}{c_{\text{VO}^{2+}}} &= \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_2}{f_1} \end{aligned} \quad (11)$$

当电池中溶液的离子强度已給定时，盐酸的活度系数值能够从表中数据求得，然后，对各种浓度将方程式左端外推到零离子强度，即可得 E^0 值。另一可能性是用 Debye-Hückel 式子 $-A\sqrt{\mu}$ 代替 $\lg f_{\text{HCl}}$ ，并将表示式(11)左边与离子强度关系的曲线外推。外推法可能有几种；其中最可靠的是外推的曲线更能接近于直线的那种外推法，因为此时外推到无限稀释能得到最可靠的结果①。

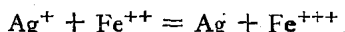
① 外推法总是应当根据給定現象的定量規律的知識进行，而且这些知識又是已經被关于現象的机理的物理概念所确証了的。否則外推可能导致严重的誤差。利用 Debye-Hückel 极限定律确定标准电势和电离常数 (参閱图 56 及 65) 是正确外推的例子。要这样作曲线，使得在极限定律有效的高度稀释的情况下，会得到一直线。在这些条件下，将曲线作简单的直线外推法是合理的。由 Хиклинг 和 Солт 在用补偿法測定氢的超电压时对电势降与时间的关系所得出的純粹形式上的直线型外推曲线是不正确外推的例子。下面就会看出，由于这样外推的结果，作者曾得出在超电压曲线上有最高点存在的錯誤結論 (俄譯者)。

另外一种确定标准氧化-还原电势的方法是利用以化学方法求出的平衡常数^[3].

在下列假想的无液体接界的电池中



通过一法拉第电量时所进行的化学反应以下式表示:



当所有反应物的活度都等于1时,此电池的标准电动势 E^0 以下方程式求得(参阅第七章, § 11):

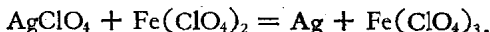
$$E^0 = \frac{RT}{F} \ln K = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Fe}^{++}}} \right)_{\text{平衡}}, \quad (12)$$

式中的活度是相应于平衡状态的活度,用下角“平衡”表示. 固体银的活度等于1,因而不列入平衡常数式中. 标准电动势同样等于银电极的标准电势与2—3价铁离子体系的标准电势之差,即

$$E^0 = E_{\text{Ag}, \text{Ag}^+}^0 - E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0. \quad (13)$$

因此,如果电池中所进行的反应的平衡常数能用化学分析方法求出,则因为银的标准电势是已知的(参阅表49), $E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0$ 之值也就可能算出.

将高氯酸铁的溶液(溶液中含有自由高氯酸以阻止水解)与分散很细的银共同摇盪,直到体系建立以下平衡:



因为高氯酸盐都是很强的电解质,在浓度不很大时,可把它们看成全部电离. 因此,这个反应等于上面所研究的假想电池中所进行的反应. 把平衡状态的溶液进行化学分析,则可对不同的离子强度计算出平衡常数的浓度部分 k . 用下面的关系式把 k 值与真正的平衡常数联系起来:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{Ag}^+}} = \frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}} c_{\text{Ag}^+}} \cdot \frac{f_{\text{Fe}^{+++}}}{f_{\text{Fe}^{++}} f_{\text{Ag}^+}} = k \frac{f_{\text{Fe}^{+++}}}{f_{\text{Fe}^{++}} f_{\text{Ag}^+}}.$$

如果借 Debye-Hückel 方程式的展开式,把活度系数用溶液的离子

强度来表示(參閱第五章, § 12), 則

$$\begin{aligned}\lg K &= \lg k - \lg f_{\text{Ag}^+} - \lg f_{\text{Fe}^{++}} + \lg f_{\text{Fe}^{+++}} = \\ &= \lg k - (z_{\text{Fe}^{+++}}^2 - z_{\text{Ag}^+}^2 - z_{\text{Fe}^{++}}^2) A\sqrt{\mu} + C\mu = \\ &= \lg k - 4A\sqrt{\mu} + C\mu.\end{aligned}$$

在 25° 时水的 A 值为 0.509, C 值可由实验求得. 如果需要, 可从 Debye-Hückel 方程式中再取次一項 $D\mu^2$, D 之值也是由实验确定. 此时就可以用实验数据计算出真正的电离常数 K . 用这个方法曾求得 K 值在 25° 时等于 1.883; 从而借助于(12)式和(13)式, 并考虑到銀的标准电势等于 0.779 伏特, 可得在 25° 时

$$0.799 - E_{\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++}}^0 = 0.05915 \lg 1.883 = 0.016 \text{ 伏特},$$

所以

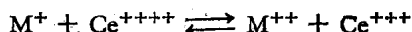
$$E_{\text{Fe}^{+++}, \text{Fe}^{++}}^0 = 0.783 \text{ 伏特}.$$

对三价和二价鉄体系的电势也进行过直接的测定. 对水解和反应物的活度系数加以修正后, 在 25° 时标准电势等于 0.772 伏特. 但是, 为了求得此結果, 曾引进这样多修正, 以致用测量平衡的方法所得之值可能更准确些^[1].

§ 4. 标准电势的近似测定 对于某些氧化-还原体系, 或者由于修正活度的困难, 或者由于测定各組分的真正浓度不够精确, 或者由于在不活泼金属电极和溶液間的平衡建立迟緩, 以致不可能直接得到足够准确的标准电势. 对于这些氧化-还原体系曾經进行过很多研究. 大概在所有那些場合中, 即当氧化态轉为还原态时电子数的变更很大, 亦即氧化-还原体系的 n 值很大时, 氧化和还原过程是分步进行的, 其中一个或几个步骤可能是緩慢阶段. 在这种情形下, 溶液內的体系和电极間的平衡将会建立得很慢, 因而所测得的电势可能是錯誤的. 为了促进平衡的到达, 可采用建立电势的媒介物^[1]. 这样的媒介物是能遭受可逆的氧化-还原并能很快地与电极成平衡的物质.

我們来研究一个只能緩慢地与电极成立平衡的, 由 M^+ 和 M^{++}

两种离子所组成的体系的例子,现在假定,加入很少量的四价铈盐作为建立电势的媒介物。下列反应



一直进行到体系中建立平衡为止,此时体系 M^+ , M^{++} 的电势应当等于体系 Ce^{+++} , Ce^{++++} 的电势(参阅本章 § 9)。三—四价铈体系很快就与不活泼金属(例如铂)电极处于平衡状态,因而观察到的电势是在所讨论的溶液中体系 Ce^{+++} , Ce^{++++} 的电势,也是在該溶液中体系 M^+ , M^{++} 的电势。如果加入很少量的建立电势的媒介物,则当上述化学平衡建立时, M^+ 用去的量和 M^{++} 生成的量都可以忽略。因此可以认为,有媒介物存在时所测得的电势即是原体系的电势。除四价铈盐以外,也曾用碘作为媒介物。在此情况下,铂电极就量出碘-碘离子体系的电势。如若要使有媒介物存在时所求得的结果具有确定的热力学意义,这些结果应当与媒介物是甚么样的物质无关,也应当与电极材料无关,假定后者与溶液完全无化学作用。

§ 5. 用滴定曲线求得的标准电势 研究氧化-还原体系的方法之一是在用适当物质滴定的过程中测定电势,此物质常常同时又是媒介物。此法曾广泛用来研究含有有机化合物的体系。把形成给定体系的纯粹氧化态物质,例如醌或类似的物质,溶解在缓冲溶液中(参阅第六章),用不活泼气体(例如氮)流搅拌所制得的溶液,并向其中加入(避免进入空气)还原剂溶液,例如三氯化钛,或亚硫酸氢钠。每加入一次滴定物质以后,即用参考电极(例如甘汞电极)来测量放在溶液中的不活泼电极(例如铂、金或汞电极)的电势。同时把得到的结果制成类似于图77的曲线,在此图中;沿着纵座标电极电势值减小,这些电极电势值是在 30° 时,向1-萘酚-2-磺酸-吡啶酚缓冲溶液($pH = 6.98$)中加入不同量的三氯化钛溶液而测得的,横座标是加添的溶液的容积^[6]。电势突然变化的时刻相当于完全还原(参阅第八章, § 11)。把此时所加入的还原剂溶液的