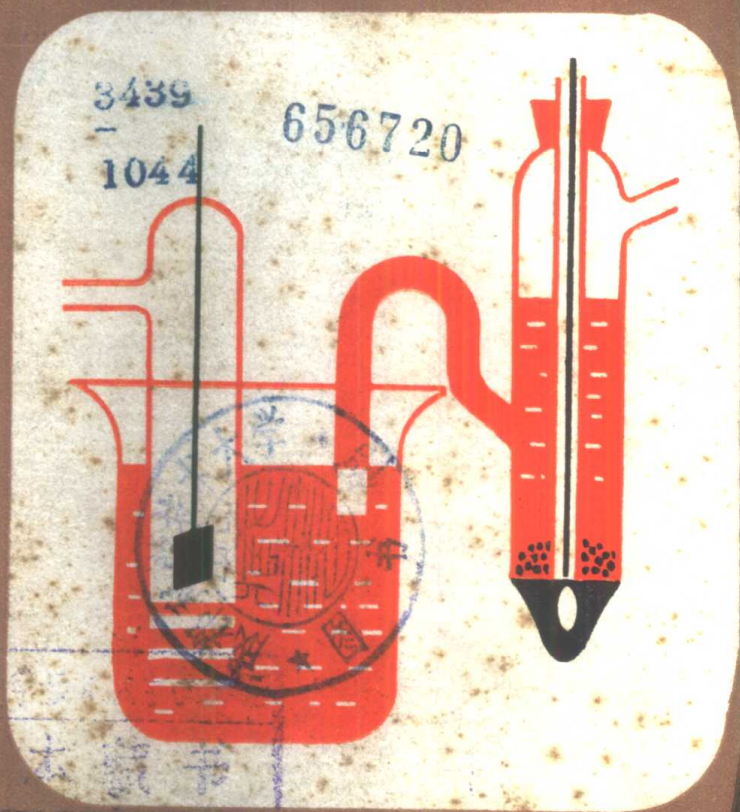


# 电极电势及其应用

夏式均



浙江人民出版社

# 电极电势及其应用

— 夏 式 均

浙 江 人 民 出 版 社

## 内 容 提 要

这是本供中学教师教学和高等学校学生学习的参考书,也可作为高中毕业的工农青年自学化学的读物。它综合介绍了电极电势及其在化学中的广泛应用,其中包含基本概念、电极电势的应用、氧化还原反应的趋势与反应速度等内容。全书注意联系实际、详细指明一些容易混淆的概念,并配置有较多的图表和实例,有利于帮助读者理解、掌握和运用。

## 电极电势及其应用

夏 式 均

浙江人民出版社出版  
(杭州武林路196号)

浙江新华印刷厂印刷  
(杭州环城北路天水桥堍)

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张11.375 字数262,000

1980年4月第 一 版

1981年6月第二次印刷

印数: 13,201—15,700

统一书号: 7103·1097

定 价: 1.03 元

## 前 言

化学反应按其本质可分为氧化还原反应和非氧化还原反应两大类。氧化还原反应在工农业生产和科学技术上经常要接触到，它的应用很广。因此从理论上理解和掌握它的反应规律十分必要。“电极电势”是水溶液中发生氧化还原的重要反应性标度，是判别在水溶液中发生氧化还原反应的热力学定量值，所以它在理论和实践上都具有重要的意义。

笔者平时在教学中对上述问题较为关注，也有些粗浅体会，并多次给中学化学教师讲过这方面的部分内容。本书就是在此基础上经过整理写成的。它以电极电势及其在化学上的广泛应用作为中心，分成基本概念、电极电势的应用、氧化还原反应的趋势与反应速度等三个部分加以叙述，重点放在应用，主要偏重于教学上的应用。书中配置了较多的图表和实例，帮助读者理解、掌握和运用。目的是供中学化学教师教学和大学一、二年级学生学习参考，也为高中毕业的工农青年自学化学提供一点读物。

本书写成后承蒙杭州大学化学系金松寿教授审阅，并提出了许多宝贵的意见，谨此表示深切的谢意。

编 者

1979年5月于杭州

# 目 录

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 第一章 化学电池 .....                | ( 1 )   |
| § 1-1 原电池 .....               | ( 1 )   |
| § 1-2 原电池与电解池 .....           | ( 6 )   |
| § 1-3 干电池与蓄电池 .....           | ( 8 )   |
| 第二章 电极电势 .....                | ( 17 )  |
| § 2-1 电极电势的概念 .....           | ( 17 )  |
| § 2-2 电极电势的测定 .....           | ( 20 )  |
| § 2-3 电极电势表与元素电势图 .....       | ( 32 )  |
| § 2-4 影响电极电势的因素 .....         | ( 41 )  |
| § 2-5 克式量电势 .....             | ( 46 )  |
| 第三章 氧化剂和还原剂 .....             | ( 52 )  |
| § 3-1 氧化剂和还原剂及其强弱的判别 .....    | ( 52 )  |
| § 3-2 金属的活动序与金属的还原性 .....     | ( 54 )  |
| § 3-3 常用的氧化剂和还原剂 .....        | ( 63 )  |
| 第四章 氧化还原反应的方向和程度 .....        | ( 72 )  |
| § 4-1 氧化还原反应进行的方向 .....       | ( 72 )  |
| § 4-2 氧化还原反应进行的程度 .....       | ( 106 ) |
| 第五章 电解产物 .....                | ( 120 ) |
| § 5-1 电解产物的判别 .....           | ( 120 ) |
| § 5-2 超电势与电解产物 .....          | ( 126 ) |
| § 5-3 分解电压 .....              | ( 135 ) |
| § 5-4 几种阳离子的同时放电 .....        | ( 142 ) |
| 第六章 沉淀、络合与氧化还原稳定性 .....       | ( 146 ) |
| § 6-1 沉淀的形成与氧化还原稳定性的变化 .....  | ( 146 ) |
| § 6-2 络合物的形成与氧化还原稳定性的变化 ..... | ( 158 ) |

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| <b>第七章 歧化反应和元素价态的稳定性</b>      | ( 184 ) |
| § 7-1 根据反应的电池电动势判别            | ( 184 ) |
| § 7-2 利用电势-浓度图判别              | ( 199 ) |
| § 7-3 利用自由能-氧化态图解判别           | ( 202 ) |
| <b>第八章 酸度对电极电势的影响及电势-pH 图</b> | ( 214 ) |
| § 8-1 酸度对氧化还原反应的影响            | ( 214 ) |
| § 8-2 电势-pH 图及其应用             | ( 222 ) |
| <b>第九章 电极电势与有关热力学数据的求算</b>    | ( 257 ) |
| § 9-1 有关热力学函数的求算              | ( 257 ) |
| § 9-2 测定溶度积常数                 | ( 267 ) |
| § 9-3 络离子化学式和离解常数的确定          | ( 271 ) |
| § 9-4 测定电解质溶液的活度系数            | ( 275 ) |
| § 9-5 测定水的离子积常数               | ( 280 ) |
| § 9-6 测定弱酸或弱碱的电离常数            | ( 285 ) |
| § 9-7 溶液 pH 值的测定              | ( 289 ) |
| § 9-8 化合价的确定                  | ( 295 ) |
| <b>第十章 氧化还原反应的趋势与反应速度</b>     | ( 297 ) |
| § 10-1 氧化还原反应产物与实验条件的关系       | ( 297 ) |
| § 10-2 氧化还原反应的趋势与反应速度         | ( 304 ) |
| § 10-3 影响氧化还原反应速度的因素          | ( 307 ) |
| <b>附录 I 标准电极电势</b>            | ( 316 ) |
| <b>附录 II 溶度积常数及其负对数</b>       | ( 337 ) |
| <b>附录 III 元素电势图</b>           | ( 340 ) |
| <b>附录 IV 络离子的稳定常数</b>         | ( 354 ) |
| <b>附录 V 常用的物理常数</b>           | ( 356 ) |
| <b>附录 VI 单位换算</b>             | ( 357 ) |
| <b>附录 VII 本书主要常用符号</b>        | ( 358 ) |

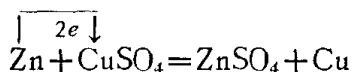
# 第一章 化学电池

化学电池分为原电池（自发电池）和电解池两大类。原电池是在外电路接通的情况下可以产生电流，也就是通过体系内化学变化产生电流的装置；而电解池则刚相反，是需要消耗外电源的电才能发生化学变化的装置。原电池和电解池，特别是原电池在电化学中具有重要的位置。下面拟就它们的组成，构造以及常用的一些原电池作些讨论。

## § 1-1 原 电 池

### 一、原电池的组成

我们接触过许许多多的氧化还原反应，这些反应的本质都伴随着电子的转移，即还原剂放出电子转移至氧化剂，如 Zn 与  $\text{CuSO}_4$  溶液作用的反应为：



还原剂 Zn 所放出的电子转移给氧化剂  $\text{Cu}^{2+}$  离子，其结果是 Zn 变成  $\text{Zn}^{2+}$  离子、 $\text{Cu}^{2+}$  离子变成 Cu。但在通常情况下，在上述所起的氧化还原反应过程中却得不到电流，这是由于反应时的化学能全转变成热而散失掉之故。欲使氧化还原反应所产生之化学能变成电能，产生电流，使之成为有用的功，则必须符合以下两个条件：（1）反应物即还原剂和氧化剂须分隔开，勿使其直接接触。（2）电子由还原剂传递给氧化剂赖溶液之外

的金属导线。装置如图 1—1。

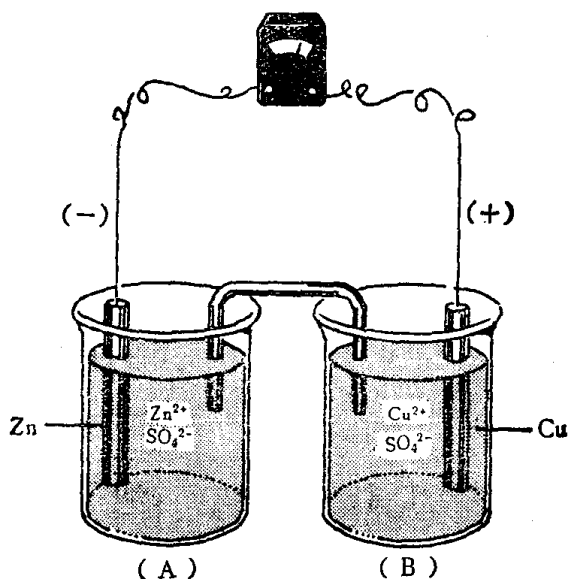
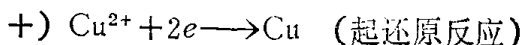
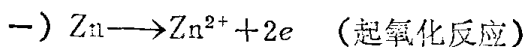
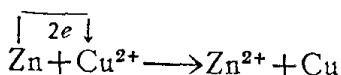


图 1—1 Zn—Cu 原电池

容器 A 中盛  $\text{ZnSO}_4$  溶液，插入一锌片，容器 B 中盛  $\text{CuSO}_4$  溶液，插入一铜片，容器 A 和 B 两溶液间，用一装满饱和  $\text{KCl}$  的琼脂溶液制成的冻胶的“U”形管（称作盐桥）相连接。盐桥的使用既可沟通两方溶液，又能防止反应物的直接接触。当用导线将锌片和铜片连接后，反应立即进行。如果导线中接上检流计，检流计指针立即向一方偏转，这说明反应中确有电子的转移且产生电流。从检流计指针偏转的方向可确定，电子是由锌极转移至铜极（电流方向是由铜极到锌极），锌片是负极，发生的是氧化反应，它不断放出电子转变成  $\text{Zn}^{2+}$  进入溶液；铜片是正极， $\text{Cu}^{2+}$  获得从 Zn 极转移过来的电子而变成 Cu 沉积在铜片上，发生的是还原反应。



总的反应:



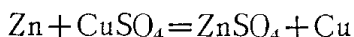
随着反应的进行, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  的产生使  $\text{ZnSO}_4$  溶液带上正电, 阻碍  $\text{Zn}$  继续变成  $\text{Zn}^{2+}$  (同性相斥); 由于  $\text{Cu}^{2+}$  变成  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuSO}_4$  溶液带上负电, 阻碍了  $\text{Cu}^{2+}$  继续形成  $\text{Cu}$  (异性相吸), 有了盐桥,  $\text{Cl}^-$  移向锌盐溶液中,  $\text{K}^+$  移向铜盐溶液中, 它们分别中和溶液的电性, 使溶液一直保持电中性状态, 这样反应就可继续进行, 电流就能不断产生(盐桥作用详细原理, 参看 § 2-2, 二)。

各种氧化还原反应都可利用上述方法构成电池产生电流。象这种由于氧化还原反应而产生电流, 使化学能转变为电能的装置称原电池。恩格斯指出: “由化学作用释放出来的能量, 在通常的环境中是以热的形式出现的, 但在一定条件下就变成电的运动。” (自然辩证法) 原电池就是实现这种转变的装置。

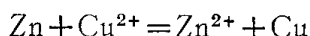
## 二、可逆电池和不可逆电池

根据电池反应可逆性的不同, 原电池可分成可逆电池和不可逆电池两类。凡电池放电后再进行充电能够恢复原状的, 即充电反应和放电反应是互逆的电池称可逆电池; 相反, 凡电池放电后再进行充电不能恢复原状的, 即充电反应和放电反应是互不可逆的电池称不可逆电池。也可这样看, 凡用导线将电池的两极连接起来, 并在电池中有电流通过时才发生化学反应的电池称可逆电池; 凡即使没有电流时, 电极上亦能产生电化学反应的电池称不可逆电池。上面所举的锌-铜电池就是一可逆电池, 它的可逆性表现在: 当该电池两极没有连接和电流没有

流过以前，任何一种金属都不会产生化学作用。当把锌铜两极接上外加电动势的电源并使电流反向流动，在外加电动势等于电池电动势时，电池中没有电流通过；在外加电动势比电池电动势略小时，则有电流通过电池，电极上发生化学变化：

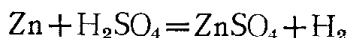


即

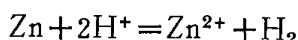


当外加电动势比电池电动势略高时，化学反应就逆向进行，铜极上的  $\text{Cu}$  转变成  $\text{Cu}^{2+}$  进入溶液， $\text{Zn}^{2+}$  将在锌极上变成  $\text{Zn}$  析出，结果电池又回复到原来状态，这类电池热力学上称可逆电池。

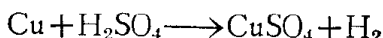
假如把铜-锌电池中的  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{ZnSO}_4$  溶液换成稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时，即使两极没有用导线连接，虽然没有电流通过，但电极上仍产生化学反应，锌极仍能自发地与酸作用：



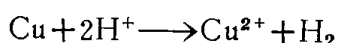
即



这类电池称不可逆电池。当在这类电池中通过反向电流时，铜极会溶解，但在锌极上析出的不是锌而是氢气：



即



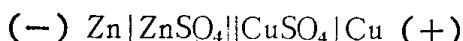
所以这类电池是不可逆电池。

还必须注意，仅仅电极反应的可逆并不是构成可逆电池的充分条件，只有除电池本身能恢复原状外，还具有能使环境也恢复原状的，才能构成真正的可逆电池。通常当电池中的化学反应以可察觉的速度进行时，则充电时外界对电解池所作的电功，总要比放电时电池对外界提供的电功来得大。只有当在电流为无限小的情况、放电过程和充电过程都处在同一电池电动势、即在体系没有离开平衡的状态下进行，两个过程所做的

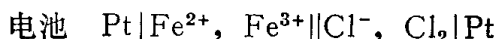
电功才能相互抵消，外界环境才能复原，这才是真正的可逆电池。在电化学研究中重要的是可逆电池。

### 三、电池符号

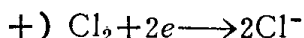
原电池的装置可用化学式和符号表示，上例的锌-铜原电池可表示为：



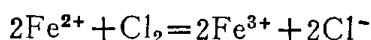
符号“||”表示盐桥（或其它可以取消液体接界电势的装置）。盐桥两边各代表半电池，每个半电池都由氧化态物质和还原态物质组成，如在锌半电池中，Zn 是还原态， $\text{Zn}^{2+}$  是氧化态。氧化态物质和还原态物质相互构成氧化还原电对 或称 电偶，如  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ， $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。“|”表示固相和液相的接界。在详细书写时，还应表明物质状态，气体以分压表示，液体以浓度表示，固体若为固溶体也应写上浓度，纯固体可以“固”字标明或省掉。习惯上负极写在左边，正极写在右边。



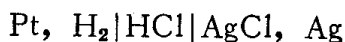
表示：



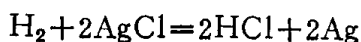
总反应为：



上面所述的是双液电池的书写法，单液电池（即两电极浸于同一电解液中的电池），如氢电极和银-氯化银电极都浸在电解质盐酸中，电池书写为：



电池反应：



## § 1-2 原电池与电解池

和原电池情况相反，电解池是由外界通入电流使溶液中电解质分解，在两极上分别产生氧化和还原反应的装置。例如在  $\text{CuCl}_2$  溶液中插入两条石墨电极，然后和直流电源相连，与电源正极连接的称阳极，和电源负极连接的称阴极（如图 1—2）。

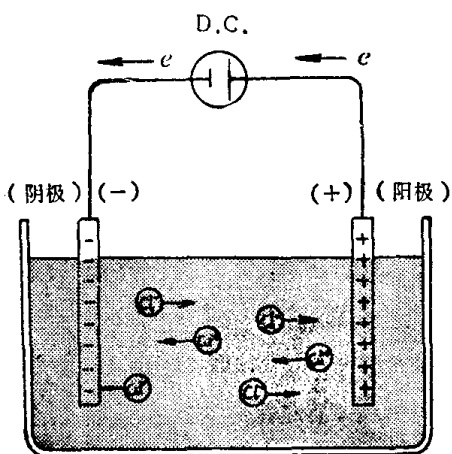
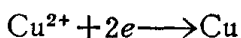


图 1—2 电解池装置

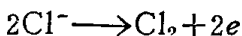
当通入电流时，阴极上产生  $\text{Cu}$ ，阳极上产生  $\text{Cl}_2$ 。

阴极：



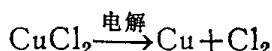
（发生还原反应）

阳极：



（发生氧化反应）

总反应：

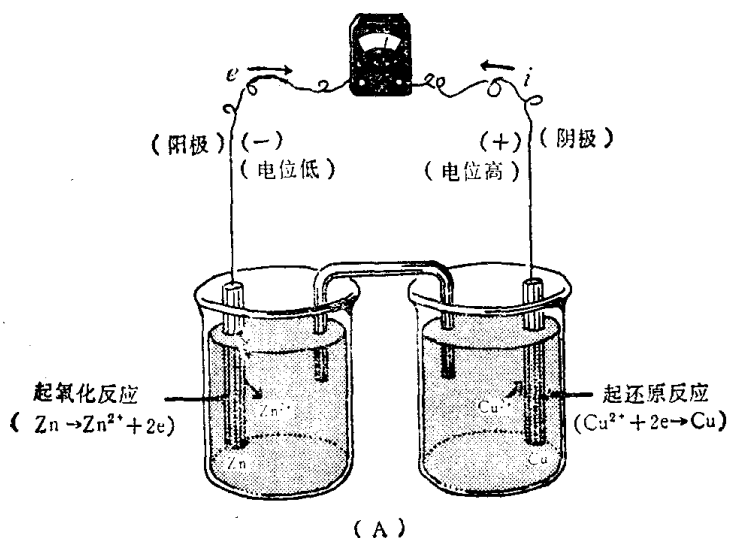


值得注意的是正负极

和阳阴极的两类名称的关系问题。正负极是物理学上的分类，正极是电势（电位）高的电极，即电子贫乏的极；而负极是电势（电位）低的电极，即电子聚积得多、电子丰富的极。阳阴极是化学上常用的称呼。所谓阳极是指阴离子（即阳向离子）所趋向的极，发生的是氧化反应。发生氧化反应的电极都称阳极。阴极是阳离子（即阴向离子）所趋向的极，发生的是还原反应。发生还原反应的电极都称阴极。

在电解池中进行电解时，如电解  $\text{CuCl}_2$  溶液时， $\text{Cu}^{2+}$  离子所趋向的极，起的是还原反应（ $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ），所以是阴

极，但也是负极，因该极与电源负极相连，它聚积的电子较另一极多，电势比较低。 $\text{Cl}^-$  所趋向的极，起的是氧化反应 ( $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ )，所以是阳极，该极电子较阴极贫乏，电势较高，所以也是正极。但在原电池（如  $\text{Zn}-\text{Cu}$  原电池）中，阳离子  $\text{Cu}^{2+}$  向铜极移动，发生还原反应 ( $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ )，所以铜极是阴极，但该极是电子贫乏的极，电势较高，所以又是正极。而锌极起的是氧化反应 ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ )，所以是阳极，但该极电子聚积得比较多，电势较低，所以又是负极。综上所述，在电解池中，由于正极就是阳极，负极就是阴极，因此正负极与阳阴极是统一的。而在原电池中，正极却是阴极，负极却是阳极，所以正负极与阳阴极是不统一的（见图 1—3）。这一点在学习到有关内容时是应加注意的。



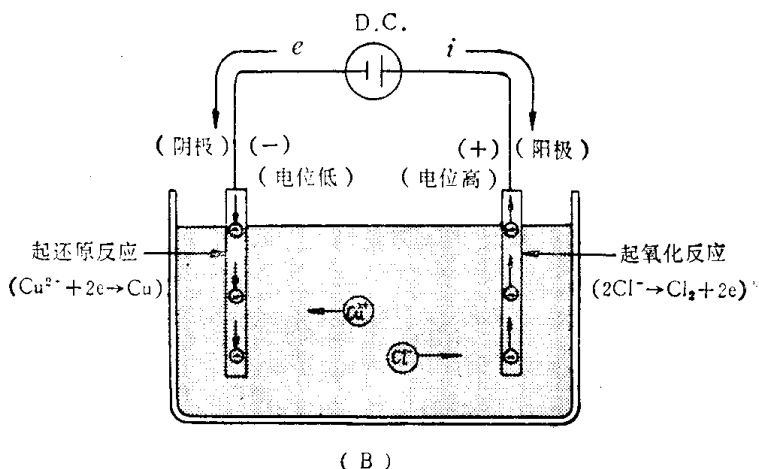


图 1—3 原电池和电解池正负极、阳阴极间的关系图。(A) — 原电池, (B) — 电解池

## § 1-3 干电池与蓄电池

原电池种类很多,干电池与蓄电池是最常用的原电池。按工作特点,干电池是属一次电池,当它完全放电后就不能继续使用,是不可逆电池;而蓄电池则属二次电池,在它放电后,可以用充电的方法,即用直流电按与放电电流相反的方向通过蓄电池,就能恢复它的工作能力,它是一可逆电池。“蓄电池”这一术语,就是“贮蓄器”之意,意即是电能以化学能的形式在贮蓄器中贮蓄着,便于需要时及时利用。下面就干电池与蓄电池的构造与原理作简要的介绍。

### 一、干电池

最常用的干电池是锌-锰电池。它的外壳锌是负极,中间放着碳棒(石墨棒)作正极,在碳棒周围填塞着浸湿电解质的去极料。去极料的主要成分是二氧化锰和石墨,此外还添加乙

炔黑和电解质。最常用的电解质是含有少量氯化锌和升汞 ( $\text{HgCl}_2$ ) 的氯化铵浓溶液, 它具有良好的导电能力, 且对电池工作时生成的碱式锌盐能起溶解作用。在去极料周围再装上上述电解质和淀粉制成的稠厚糊状物。为了避免水分蒸发, 在干电池上面封有火漆, 装置如图 1—4。

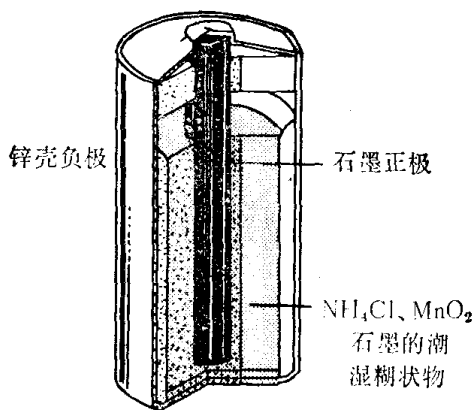
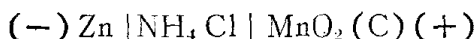
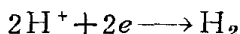
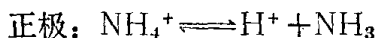
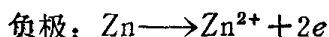


图 1—4 干电池结构

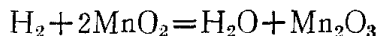
锌-锰电池可用下列  
电池符号表示:



如不考虑  $\text{MnO}_2$  的作用, 锌-锰电池放电时的电极反应为:

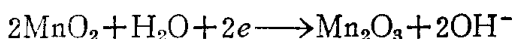


产生的氢气集积在碳极上, 影响了碳棒与  $\text{NH}_4^+$  (或看为离解出的  $\text{H}^+$ ) 的接触, 增加了电池的内阻, 妨碍了电流的畅通, 这种现象称为“极化作用”。二氧化锰的加入能阻止或减少电极上氢气的集积, 这是因为:

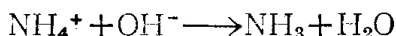


因此二氧化锰在干电池中称“去极剂”。

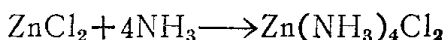
上面仅是粗略的说明, 实际上正极的反应很复杂, 多数研究者认为正极上的反应是四价锰的被还原, 而不是  $\text{H}^+$  的放电, 正极反应的一种可表示为:



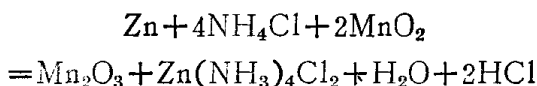
由于负极区  $\text{Zn}^{2+}$  浓度增大 (即  $\text{ZnCl}_2$  增多), 正极区  $\text{OH}^-$  浓度加大, 则



产生的氨一部分挥发入大气中, 一部分则和  $\text{ZnCl}_2$  形成络合物:



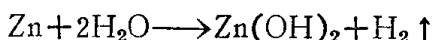
上面所讨论的电极反应综合起来表示为:



在干电池的电解质中加有  $\text{ZnCl}_2$ , 因为  $\text{ZnCl}_2$  是潮解性的物质, 其作用可延缓电解质中水分的挥发, 同时也会起减轻锌壳腐蚀的作用。为了防止干电池的自放电 (指电池保存一定时期后, 电源容量自行降低的现象。锌-锰电池的主要缺点之一是自放电相当大, 一年之内可以达到30%或更多), 常在电解质溶液中添加升汞 ( $\text{HgCl}_2$ ) 或先行使锌极汞齐化。锌-锰电池的自放电主要是由于锌极的腐蚀。锌极的腐蚀可能是由于它与电解质的直接作用:



或

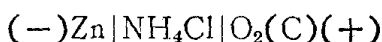


如果在电解质中存有比锌不活泼且对氢超电势低的金属盐类如铜、铁、镉、镍等时, 腐蚀将急剧加速。为了降低锌的腐蚀, 采用的金属锌必须有最高的纯度和均匀的晶体结构, 其次在电解质中加入  $\text{HgCl}_2$ , 锌就能与  $\text{HgCl}_2$  作用并在表面形成均匀的汞齐, 由于氢在汞上的超电势很高, 这样就可达到减缓锌的腐蚀。 $\text{HgCl}_2$  还可起到对淀粉糊的防腐作用。锌-锰干电池电动势的最初值不低于1.45伏, 通常略大于1.5伏, 偶而也有高达1.9伏的。在锌-锰干电池放电时, 电压就会迅速降低到

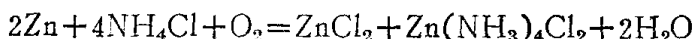
1.35—1.40伏，以后它的降低则会变慢，在电压为0.75伏时，放电就几乎停止。

关于锌-锰干电池再充电的可能性问题。在一般情况下，锌-锰电池是难以充电的，但由于它具有很有限的可逆性，因此在锌电极没有损坏（无穿孔）、电糊没有干掉、并且电池没有过分深度地放电情况下，那电池还可以作再充电。再充电的困难之一是沉积的锌是海绵状的，海绵状的锌会穿过电糊成长，因此易引起电极短路。采用不对称的交流电，即在直流电上叠加一个高强度的交流电，有利于形成比较紧密的阴极锌沉积。锌-锰干电池可再充电，但利用率不高。

干电池除上述最常用的锌-锰干电池外，还有很多种类，如锌-氧干电池，它的正极活性物质是从空气中吸附到活性炭上的氧，该电池符号为：

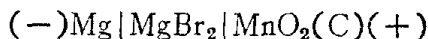


其电极反应为：

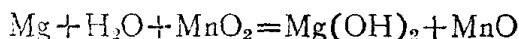


该电池平常就称为空气电池，它较锌-锰电池的 优点在于不需要软锰矿  $MnO_2$ ，在长时间放电下，它的比能量较高，但它的缺点是在短时间放电下容量剧烈下降，这是由于氧的吸附速度比其消耗速度小（即谓氧的缺乏）所引起的。锌-氧电池的电动势为1.4伏。

镁-锰干电池：



电池反应为：



电池电动势为2.0伏。

锌-汞干电池：