

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

2027/8
高等学校教学用书



理論电化学实验

B. Л. 海費茨
Л. К. 阿夫傑耶夫著
Л. С. 列沙赫利特
姚允斌譯

高等教育出版社

A long, thin, wavy horizontal line spanning the width of the page.

2084/10

本書系根据苏联列寧格勒大学出版社 (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。

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)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010·103 開本 850×1168 1/32 印張 71/16 字數 171,000

一九五六年九月上海第一版

一九五六年九月上海第一次印刷

印數 1-8,500

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
6. 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
6. 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. 金屬氢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
6. 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. 陽離子的還原作用.....	79
6. 形成汞齊的陽離子的還原作用.....	82
B. 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響相若時的極化.....	97
實驗 9. 電解時的濃差現象的研究.....	98
實驗 10. 氫的析出超電壓.....	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)對波高的影響	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-還原體系的電勢滴定.....	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	208
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

2027/8
1
高等学校教学用书



理論电化学实验

B. Л. 海費茨
Л. К. 阿夫傑耶夫著
Л. С. 列沙赫利特
姚允斌譯

高等教育出版社

A long, thin, wavy horizontal line spanning the width of the page.

2084/10

本書系根据苏联列寧格勒大学出版社 (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。

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)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010·103 開本 850×1168 1/32 印張 7 1/16 字數 171,000

一九五六年九月上海第一版

一九五六年九月上海第一次印刷

印數 1-8,500

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
6. 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
6. 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. 表面活性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
6. 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. 陽離子的還原作用	79
6. 形成汞齊的陽離子的還原作用	82
B. 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響相若時的極化	97
實驗 9. 電解時的濃差現象的研究	98
實驗 10. 氫的析出超電壓	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)對波高的影響	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-還原體系的電勢滴定	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	208
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幾節理論。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。這幾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。

這幾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這幾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 Л. 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 Д. А. 菲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 В. 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,則作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。

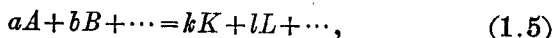
從方程式(1.3)可得與所取定義完全相符合的方程式：

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

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。

如果熱力學體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係數。

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

時,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(對這種溶液可以應用氣體定律)中,任何 i 組分的化學勢可用下面的方程式求得:

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

式中 $\mu_{i(T,P)}^0$ 是在一定的 T 和 P 下的標準化學勢,而 N_i 是 i 組分的克分子濃度。對於不太稀的溶液來說,必須對它與氣體定律的偏差加以校正(引入活度係數),於是方程式(1.9)將變成下面的形式:

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

式中 f_i 是 i 組分的活度係數,它是溫度、壓力、溶液的濃度和組成的函數。

$N_i f_i$ 用 a_i 來代表,並稱此乘積為活度。展開方程式(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 $a_A, a_B, a_K, a_L \cdots$ 是平衡時參與反應的各物質的活度。

不难看出,在對數符號後面的是反應的平衡常數,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 是平衡常數。

6. 電化勢

當將金屬浸入含有該金屬離子的電解質溶液中時,就要根據在哪一相中(金屬中或電解質中)的金屬離子具有較大的化學勢,

而產生下面的現象：或者是這些離子從金屬的晶格中轉移到溶液中，或者是相反地從溶液中轉移到金屬的晶格中。這樣的轉移導致金屬表面帶電，並在相的分界面上聚集起所形成的過剩離子，這些離子的電荷符號與金屬表面的電荷符號相反。這就形成了所謂雙電層^①，它的電場抵消離子從一相轉移到另一相的傾向，這種轉移的傾向是在化學勢之差的作用下發生的。

上面所述的理論同樣地適用於氣體電極，這種氣體電極在它工作時，陰離子從一相轉到另一相，也適用於由於溶液中的離子給出或取得電子而在惰性金屬電極上所發生的電勢。

在所有這些情況里，當帶電微粒（離子或電子）從一相轉移到另一相時，所作的功不僅是為了反抗化學力，而且也是為了反抗電力，因而，在 T 和 $P = \text{常數}$ 的情況下，當向體系中引入或從其中取出 1 克分子離子或 1 克分子電子時，體系自由能的變化將是化學勢與反抗電場力所作的功之和。用 $\bar{\mu}$ 代表此總和，並稱之為電化勢。任何帶電荷的組分從一相轉移到另一相的自由能等於電化勢之差。

從“電化勢”概念的定義可知，對於某一種離子來說，下面的方程式將是正確的：

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

式中 z_i 是離子價，而 $\Delta\varphi$ 是所研究的兩相的電勢差^②。在一般情況下，單獨測定 $\Delta\mu_i$ 和 $z_i F \Delta\varphi$ 是不可能的；只能測量兩者之和。

當同一相中的電荷密度不同時，這種情況的平衡在電化學中具有特殊的意義。

平衡時， $\Delta\bar{\mu}_i = 0$ ，因而，

① 關於雙電層的詳細敘述，請參閱第 49 頁。

② 這里及以後我們將用 φ 或 $\Delta\varphi$ 代表兩相分界面上的電勢差，而用 E 代表某些這樣的電勢差的代數和。

$$\Delta\mu_i + z_i F \Delta\varphi = 0. \quad (1.14)$$

当溶液中各种不同点之間有电势差,並同时存有平衡时,擴散和分佈在整个体積中的双电層液体膜的結構,或者由符号与其周圍溶液中每一离子的符号相反的离子所組成的离子云,可作为这种情况的例子。从一相轉移到另一相的总电荷等於零是时常遇見的有趣情况:此时, $\Delta\bar{\mu}_i = \Delta\mu_i$, 並且

$$\Delta\Phi = \sum_i n_i \Delta\mu_i. \quad (1.15)$$

除了方程式 (1.15) 以外,所有上述的电化势方程式都是对某一种微粒而言。任何一种电解質(鹽类)至少由兩種微粒(陽离子和陰离子)組成。在一般情況下,簡單鹽类的組成可用化学式 $K_n A_m$ 表示之,这里 K 和 A 是陽离子和陰离子,而 n 和 m 則分別為这种离子的数量。

当將 1 克分子的这种鹽类加入某一相中时,自由能的变化等於

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \bar{\mu}_{K_n A_m} = n\bar{\mu}_K + m\bar{\mu}_A = \\ &= n\mu_K + nz_K F \Delta\varphi + m\mu_A - mz_A F \Delta\varphi, \end{aligned} \quad (1.16)$$

式中 $\Delta\varphi$ 是鹽类加入相中时所通过的分界面上的电势降。因为陰离子帶負价,所以表示由於陰离子加入所作的电功的一项帶有負号。因为 $(nz_K) = (mz_A)$, 所以,

$$\Delta\Phi = \bar{\mu}_{K_n A_m} = n\mu_K + m\mu_A = \mu_{K_n A_m}, \quad (1.17)$$

方程式(1.17)与方程式(1.15)相当。

8. 原电池的电动势

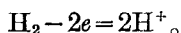
取二元电解質,並选择两个电極,使其中一个电極上的电势降將引起陽离子从一相轉移到另一相,而另一个电極上的电势降將引起陰离子的轉移。此时就形成原电池,借助於此原电池,可把电解質的生成(或分解)的化学能变为电能。

如果取足夠濃的 HCl 溶液作為電解質，則下面的電池可作為這樣的原電池的例子：

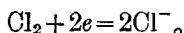


這樣的電池在工作時將發生下列反應：

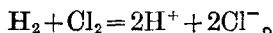
1. 在內電路的陽極上發生氫的氧化反應：



2. 在內電路的陰極上發生氯的還原反應：



在這種電池中所進行的總反應是



借此過程的自由能而產生電能。

首先我們研究一下問題的一般情況。如果原電池中所進行的反應是在熱力學可逆的情況下，則這樣的電池可以產生的最大有效功（對反應物質的化學計算量而言）等於 zFE 焦耳，這裡 z 是參與反應的電子數， E 是原電池的電動勢。如果反應是可逆地進行的（在恆溫恆壓下），則在此種情況下，反應自發進行時自由能的減小等於最大有效功，因而，

$$-\Delta\Phi = zEF. \quad (1.18)$$

如果原電池中所發生的反應可用方程式 $aA + bB + \dots = kK + lL + \dots$ 來表示，並且在恆溫和恆壓下是可逆地進行的，則 $\Delta\Phi = k\mu_K + l\mu_L + \dots - a\mu_A - b\mu_B - \dots = -zFE$ ，由此

$$\begin{aligned}
 -zFE &= k\mu_K^0 + l\mu_L^0 + \dots - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \dots + \\
 &\quad + RT \ln \frac{a_K^k \cdot a_L^l \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}. \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

最後，根據方程式(1.12)，可得