
电化学的实验方法

〔英〕N. J. 塞勒著

科学出版社

电化学的实验方法

科学

24-02

社

电化学的实验方法

〔英〕N. J. 塞勒著

曾实译 何元康校

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书是通过实验来介绍电化学的基本理论和它在某些重要技术中的应用,还列有一些电化学研究课题,以开发学生的智力与才能。全书内容广泛,涉及电化学各重要领域。著者独具匠心,设计出只用简单仪器来训练学生的基本实验技巧,突出基本概念,进行简单必要的计算,使学生较好地掌握基本理论,培养进一步研究电化学的能力。书中附有重要附录和书目。本书可用作电化学教学参考书,也可供电化学工作者参考。

N. J. Selley
EXPERIMENTAL APPROACH TO
ELECTROCHEMISTRY

Edward Arnold, 1977

电 化 学 的 实 验 方 法

[英] N. J. 塞 翰 著

曾 实 译 何元康 校

责任编辑 林 娜

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年6月第一版 开本: 787×1092 1/32

1985年6月第一次印刷 印张: 8 7/8

印数: 0001—8,700 字数: 200,000

统一书号: 13031·2920

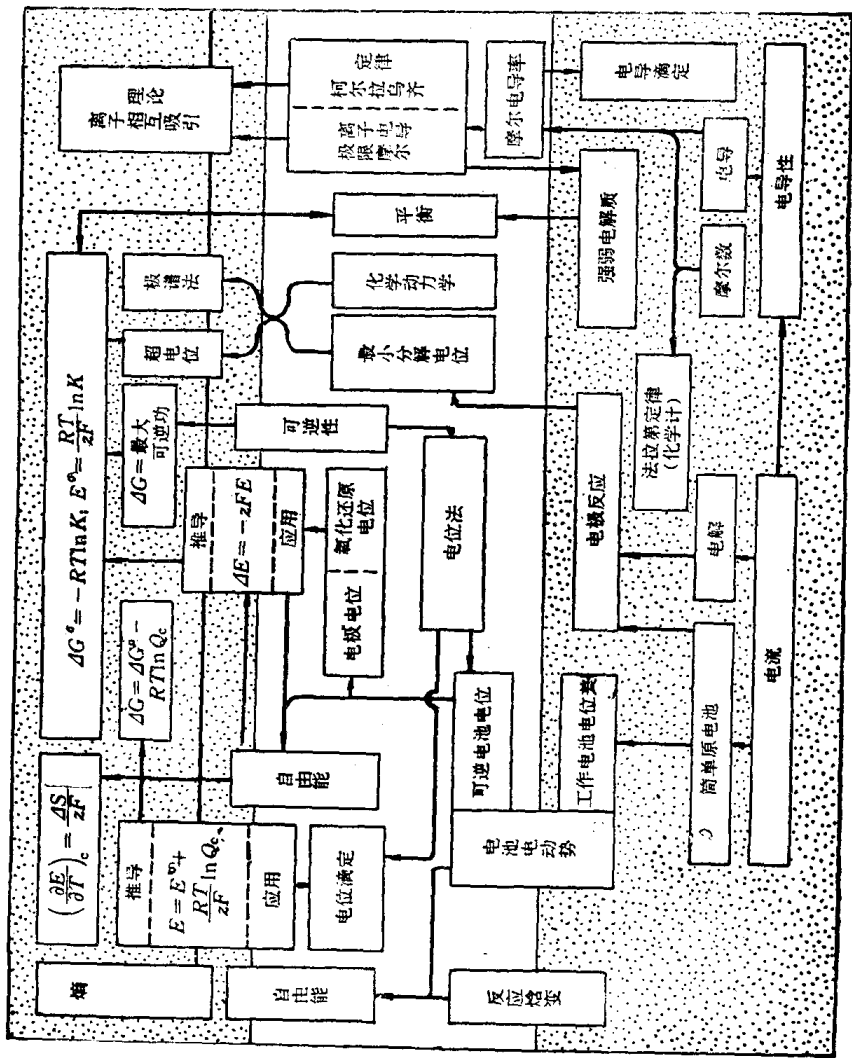
本社书号: 4150·13—4

定价: 2.10 元

电化学基本概念之间的关系分析

在图表上列出的概念，着眼于完全理解的水平。有许多概念在通常情况下可应用于更低的水平。表的上部交与下部交界处的两个方程式更为适用。

图表上的界限是人为划分的，大致相当于三个学年的课程。表于下面部分的概念，对于一般水平的人来说是初次接触，但应掌握。中间区域的概念水平较高，具有一定的深度。上面部分虽然是更基础的概念，但与其他部分有紧密的联系。



序 言

本书采用崭新的方式来论述一门确立较早的学科。内容相当于一般电化学课程的基础部分，但研究的范围却比一般教材更开阔，又不需要较多的数学知识。

前两章着眼于一般水平的读者，因而对首次出现的问题作了较详细地论述，希望熟悉这些内容的读者给予指教。我还希望通过对基础内容的新颖介绍，能使（当前的或未来的）理科教师产生特殊的兴趣。

在熟悉前两章内容之后，本书（第三章到第六章）将对正文前插图中的概念和原理进行探讨，目的是达到充分理解，而不立即忙于进行深入研究，其中的实验与习题同样也是帮助达到上述目的。实验部分并不需要精密或昂贵的仪器，大部分都能在设备很普通的实验室完成。因而本书既可作为教材，亦可作为个人自学之用，对于后一情况，读者可从较完整的“解答”中得到启发和帮助，这些“解答”还包括做习题方法的提示。

第七章与第八章着重叙述电化学的某些分析和技术上的应用。但重点放在说明原理，指出各种实际应用的途径，对操作技术将不作详细介绍。

本书最大的特点是在于最后一章，这一章对独立研究和进一步探索提供了一些课题，相应难度上超过或略超过本书的其他各章。我希望这一章将有助于那些愿在实验室而不是在讲坛上伸展课程内容的讲授者。我确信，对于电化学这一门相对来说操作安全、洁净而又易于掌握的学科，是用这

种方式进行实验的合适领域。在学校里，可能有些教师不赞成局限于教学大纲，而提倡对每一课题进行深入探讨，那将可能发现，通过本书能使他们的学生独立工作几个月，这样，每个学生能按照自己的特长去探索研究，投入到真正发展智力竞赛的境地中去。

我深深感谢下列人士的善意帮助和建议：H. G. 安德鲁 (Andrew) 先生、J. O. M. 博克斯 (Bockris)、D. J. G. 艾夫斯 (Ives) 与 A. J. 罗伯逊 (Robertson) 等教授及 T. J. 斯通 (Stone) 博士。

N. J. 塞勒

1976年

目 录

序言	(v)
第一章 一些基本事例	(1)
1.1 电导	(1)
1.2 离子理论	(3)
1.3 电解中的化学反应	(8)
1.4 总结	(14)
第二章 电极反应	(16)
2.1 氧化还原半反应式	(16)
2.2 电解的化学计算(法拉第定律)	(19)
2.3 简单电解的实验	(23)
2.4 在水溶液电解中的浓度变化	(25)
2.5 原电池	(27)
2.6 电极电位	(30)
2.7 电化序	(32)
2.8 实际电池	(35)
2.9 总结	(42)
第三章 电解质的电导	(45)
3.1 引言	(45)
3.2 用直流电和非极化电极测定电导	(47)
3.3 简单交流电导测定	(50)
3.4 惠斯通电桥	(51)
3.5 摩尔电导率	(53)
3.6 摩尔电导率随浓度的变化	(55)
3.7 迁移数	(61)
3.8 离子相互吸引理论	(64)
3.9 水溶液中 H^+ 与 OH^- 的离子电导率	(66)

3.10	实验	(69)
3.11	总结	(74)
第四章	原电池	(78)
4.1	电位电池	(78)
4.2	可逆条件	(79)
4.3	电位计	(82)
4.4	标准电池电位	(84)
4.5	标准氢电极	(87)
4.6	还原电位(电极电位)	(89)
4.7	电位与自由能	(94)
4.8	电池热力学	(98)
4.9	组合氧化还原电位	(104)
4.10	电池电位随温度的变化	(106)
4.11	总结	(108)
第五章	电池电位与反应的可能性	(112)
5.1	电池电位随浓度的变化	(112)
5.2	浓差电池与能斯特方程式	(115)
5.3	活度系数	(120)
5.4	液体接界电位	(123)
5.5	利用电池电位来预示反应	(124)
5.6	氧化还原电位随 H^+ 浓度的变化	(128)
5.7	动力学的考虑	(131)
5.8	实际的研究(反应可能性)	(135)
5.9	总结	(138)
第六章	电解	(141)
6.1	最小分解电位	(141)
6.2	超电位	(147)
6.3	超电位与活化能	(153)
6.4	同时发生的电极过程	(157)
6.5	阳极氧化	(180)

6.6	阴极反应	(165)
6.7	有机电解	(169)
6.8	总结	(172)
第七章	电化学分析法	(177)
7.1	电重量分析法	(177)
7.2	电量分析法(库仑分析)	(177)
7.3	电导分析与电导滴定	(183)
7.4	电位分析与电位滴定	(184)
7.5	对氢离子可逆的电极	(191)
7.6	离子选择电极	(199)
7.7	极谱学与极谱(电流测定)滴定	(199)
7.8	总结	(207)
第八章	一些技术上的应用	(211)
8.1	金属的提取与精炼	(211)
8.2	电镀	(213)
8.3	电化学抛光与电化学加工	(217)
8.4	阳极氧化	(218)
8.5	铁的锈蚀	(220)
8.6	燃料电池	(223)
第九章	电化学中的研究课题	(229)
	引言	(229)
	研究课题	(230)
	历史上研究过的课题	(241)
	其他非实用的研究课题	(243)
	有关课题的参考文献	(246)
附录 I	标准还原电位(298K)	(248)
附录 II	课程指导教师的进一步参考资料	(254)
	习题解答	(264)
	书目	(271)
	索引	(273)

DA04262

第一章 一些基本事例

1.1 电导

大多数简单的导电系统都遵从欧姆定律，不过如用直流电，需要到 2 伏特以上的“最小分解电压”（参见 4.2 节）才有显著的电流通过电解液。欧姆定律表明，电流 I 是正比于导体两端的电位差 E 的，所以

$$E = IR \quad \text{或} \quad I = EG$$

式中比例常数 R 为电阻， G 为电导。若 E 以伏特、 I 以安培来度量，则 R 的单位为每安培伏特数，称作欧姆，并用符号 Ω 来表示。由于电导是电阻的倒数， G 的单位是 Ω^{-1} ，有一个时期，人们曾称它为姆欧。电学家称欧姆倒数为西门子，而化学家却不使用这个名称。

物体的电阻通常正比于电流通过的长度 l ，并与截面积 a 成反比。所以，要排除特殊样品的几何形状，和得到物体的电阻率，必须将电阻乘以（面积/长度）。电阻率的通用单位是欧姆·厘米。

同样，电导率 κ 可由下列关系得到

$$\kappa = \frac{l}{a} G \quad \text{或} \quad I = \kappa E \frac{a}{l}$$

各种物质的电导率是能粗略地加以比较的，如用下列各物体组成一电路：一个 6 伏特电源，一个安培表，一对铜片，与一个约 20Ω 的可变电阻。当铜片相接触时，调节可变电阻，使表上给出满标偏转。任何“欧姆”范围的多量程计都可

表1.1 电导率试验结果

(1)特优导体		实例
所有金属 (固态 ^① 或熔化的)		Fe, Pb, Na, Hg
(2)良导体		
某些熔化的化合物 (电解质)		NaOH, PbBr ₂
某些酸、碱、盐的水溶液 (电解质溶液)		NaOH, H ₂ SO ₄ , CuCl ₂
石墨		C (石墨)
(3)不良导体		
少数固态化合物 固态电解质)		AgCl
弱电解质溶液 (微离解)		CH ₃ COOH(aq), NH ₃ (aq)
(4)劣导体 ^②		
少数纯液体(微电离的)		纯H ₂ SO ₄ , H ₂ O
(5)非导体		
非金属元素(固态或液态)		S, Br ₂ , C(金刚石)
分子化合物 (非电解质)		CCl ₄ , C ₆ H ₆ , PCl ₅
某些非电解质水溶液		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , CO(NH ₂) ₂ (蔗糖) (尿素)
气体仅在低压和高电位差时传导。		

① 粉末金属由于质点间接触不好, 传导很差。

② 这些弱电解质, 除非经过特别提纯, 否则可能显示出令人误解的导电性。

以起到同样的作用。在使用时，若测量多种固体，应做成相同规格的样品，将它压在两铜片之间；若测定液体，可把铜片浸至同一标准深度。详细的测定方法，将在第三章中讨论。

在金属（电子学的）导体与半导体中，电流的通过不能引起化学反应，但当电流通过电解质时，在电极上，常发生化学反应（对于交流电流，参见3.3节）。电极是电流进入或离开电解质的接触点，即由电子电导到电解电导的变化处。

在金属与电解导体之间，有趣的区别是温度对电导的影响。金属的电导随温度上升而减小，可是影响不很显著；但是，电解导体却随温度上升而明显地增加——温度由10°C升高到80°C，电导可能增加4倍。（石墨是个例外，它是因加热而增加电导性的电子导体：炭精灯便是利用这个性质。）

这种区别的解释是：由于电解质传导是借助于离子（带电的原子或分子）的运动，在电解质中存在显著的摩擦或粘性，所以，温度上升，质点运动较自由些，减少了摩擦阻力。然而，在金属中，导电是由于电子的运动，与原子相似，电子可以想像是小而运动快的质点，而温度上升使原子之间的空间增大，于是妨碍了电子运动。

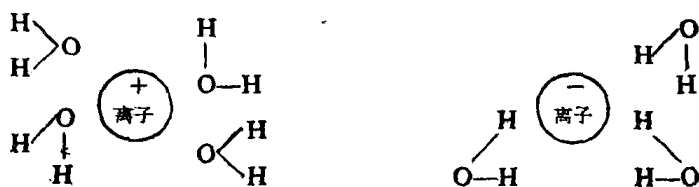
1.2 离子理论

X射线结晶学表明：固体是由规则的晶格组成的，但是有些固体在所有晶格点上具有相同的单位（分子），而另外一些固体（离子晶体），却具有两种（或更多）不同类型的单位。在离子晶体中，每一个离子常为几个（常为6个）相反电荷的离子所包围，并处在等距离的位置上。其中没有一个离子与任何其他一个特定离子相联结，即在固体中，并没有像Na—Cl或Ca—SO₄这样的离子对（通常它们在蒸汽中是

主要的)。

分子固体在较低的温度下熔化和沸腾，这表明：虽然在分子内的键是强的，但分子间的力却是弱的。相反，离子晶体只能在较高温度下熔化，这表明质点间具有强的作用力，这种力常被解释为相反电荷离子间的相互吸引。

电解质溶液的现代理论，是由阿累尼乌斯(Arrhenius)在1883年提出的，但直到二十年后，才被普遍地接受。该理论认为，所有“强”电解质溶液完全是由离子组成的，这在现在已经知道，离子是与一定数目的溶剂分子相结合的^①。在水溶液中，离子是“被水化了”的。于是，NaCl水溶液是 $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ，而无NaCl分子； H_2SO_4 水溶液几乎全是 $\text{H}^+(\text{aq})$ 、 $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ 与 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 。



在1890年，化学家们都认为这是难以接受的，因为，当时他们未曾理解离子与原子之间的重要区别。由于钠与氯化合形成氯化钠反应是如此激烈，因此很难相信，仅将盐溶解到水中会把钠与氯分开。他们都乐于接受早期理论，因为该理论认为，溶解分子与少部分离子之间的动态平衡，并不需

① 水溶液离子水合作用的状态和程度还没有完全弄清楚，仅在近来采用高压对电导影响等技术方法，才开始回答了这些问题。毫无疑问，水合作用是由于离子与适当取向 H_2O 分子中的带负电的O或带正电的H之间静电吸引而产生的。因此，水合能(与所约束的分子数)是离子电荷密度的函数(而离子电荷密度又随较小的尺寸与较高的电荷而增大)。

要太多的“电离能”。

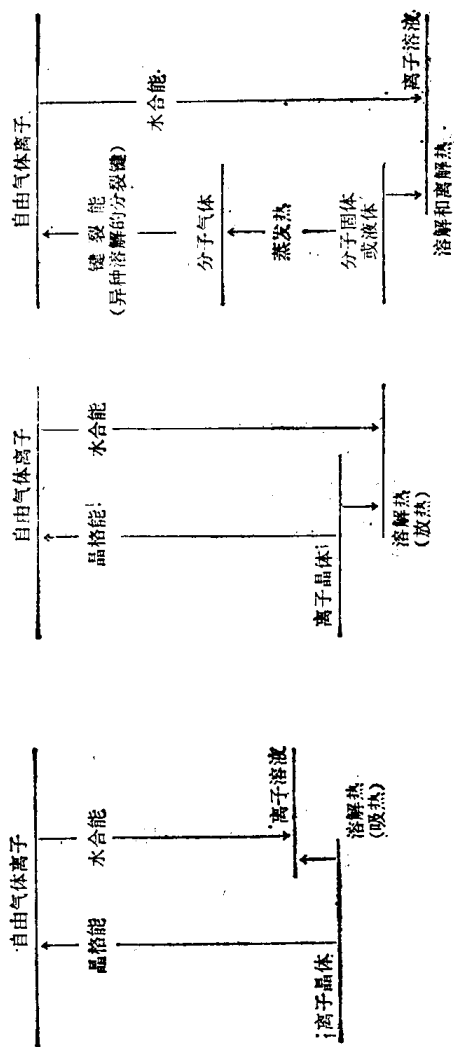
幸而范特霍夫 (Van't Hoff) 提供了非电化学类型的证据：除非电解质溶液含有两倍或三倍象电解质“分子”那样大的质点，在水溶液上测定蒸汽压才会有意义。1 摩尔浓度 CaCl_2 水溶液的蒸汽压下降，约为 1 摩尔浓度非电解质尿素溶液的 3 倍，即范特霍夫因子 i 近似为 3。

可是，有些酸与碱溶液的电导和蒸汽压测定表明，它们大量是以分子形式存在的，仅小部分“离解”成离子。我们称之为弱电解质^①，例如乙酸、氢氰酸或氨水。

有关强电解质的离子理论，在本节一开始就指出，X 射线结晶学已进一步给以证实。例如，如果固体盐类是完全离子化的，那么，当它们溶解时，电离并不需要能量。但这点在当时的论证并非如此充分，反对的理由是：(1) 盐在水中的溶解常伴随有能量变化，有时吸收大量能量而使盐不溶。(2) 某些电解质溶液是由“分子”固体或液体溶解形成的（如 H_2SO_4 ， AlCl_3 ），如果不考虑假设的“电离能”，则溶解过程常是放热的。所以产生这种误解在于把电离能简单地设想为分子中键的破裂形成离子的能量；而事实上，当无水离子与水形成水化离子时，这个能量又多少被重新获得。图 1.1 表明由溶质到溶液的能量（焓）变化是通过自由气态无水离子的假想状态方法的。这并不是设想，而实际上，在溶解过程中，自由气态离子是作为中间体的，不过，此种分析有助于解释不同电解质在溶解度上的差别。

离子理论很容易解释在融化态或电解质溶液中电的传导，由于在这些状态中离子是可以自由运动的，带正电荷的离

① 注意：由于“强”和“弱”通常用来指部分电离或完全电离，因此这些词不应理解为“浓缩”与“稀释”。



在热力学上

图1.1 电解质溶解形成的假想途径(热力学循环)能量变化的分析

子（阳离子）向负极移动，而带负电荷的离子（阴离子）移向正极。但是，当离子到达电极时，将产生什么现象却是另一回事，其中必然的变化是通过电解质达到电子电导。因此，也必然产生电子的吸收或释放的离子放电形式。图1.2表明 ZnI_2 溶液在电解过程中离子的运动和放电情况。

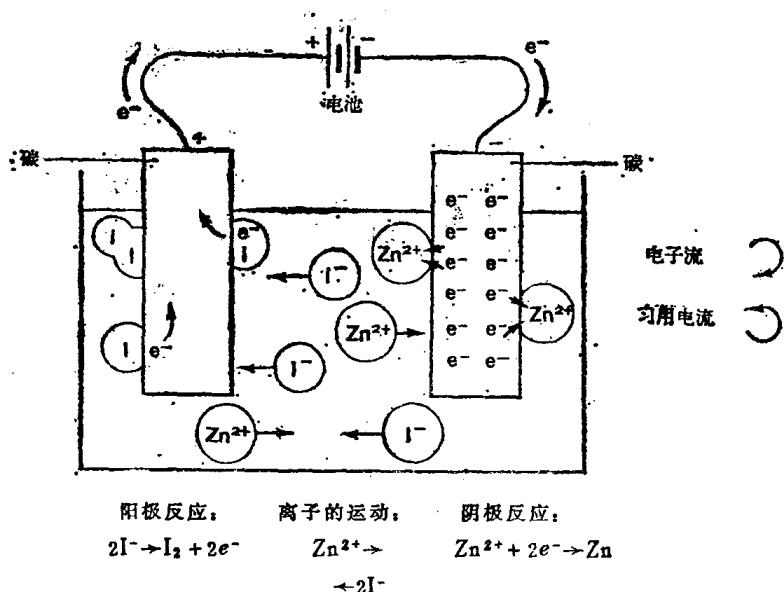


图1.2 ZnI_2 水溶液电解过程

实验

一个简单而又有说服力的离子运动的演示，可按图1.3的装置进行。将 $Cu(II)$ 盐和重铬酸(VI)溶液放在U形管底部进行电解，U形管两臂注入稀 H_2SO_4 溶液。当电流通过时，由于 $Cu^{2+}(aq)$ 离子的迁移，在放置负极的酸中出现蓝色；同时，橙色的 $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ 向正极迁移。为了使U形管两臂中出现明显的颜色，需在20伏特电位差下，通电约15

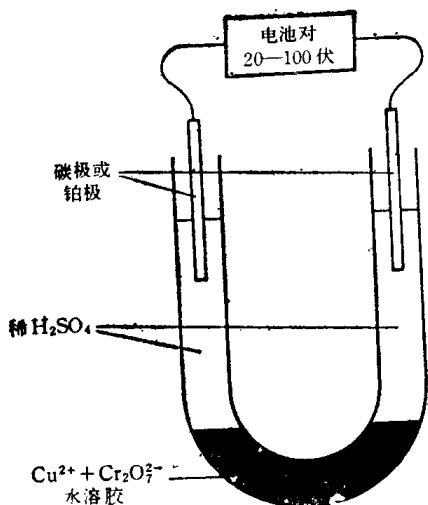


图1.3 电解中离子运动的演示实验

分钟，这给人一个印象，即离子迁移是缓慢的。此演示实验装置和进行实验细节，详见附录 II（254页）。

用 MnO_4^- 迁移可提供一个方法类似而速度较快的演示实验。把 KMnO_4 晶体放在用稀 H_2SO_4 润湿的滤纸上，并将电极置于晶体的两端，施加电位差约为100伏特的直流电。紫色斑点由晶体向一端延伸。

对于定性分析来说，应用电泳来分离离子，是第九章的一个研究课题。

1.3 电解中的化学反应

与电子导电不同，电解质导电常在电极上伴随以化学反应。在某些情况下，电极被侵蚀，而在另外的情况下，电极却显惰性，化学反应只与电解质有关。在电解过程中，尽管有许多可能的变化，但是，某些规则是必须遵守的：

(1) 在负极，电子被迫离开金属(或碳)极，参加到被其他物质对电子的吸收反应，最常见的是金属离子或氢离子的放电^①。结果导致金属镀复在电极上或产生氢气。

① 这里的放电指的是金属离子或氢离子得到电子。——校者注