

化学反应与电流

韩俊杰 编

黑龙江人民出版社

1980年·哈尔滨

出版说明

为加速实现四个现代化，迅速培养和造就大批又红又专的建设人材的需要，我们将陆续出版一套《中学生课外读物》。

这套读物包括数学、物理、化学、语文、历史、地理等基础知识和典型题解答几十种。这本《化学反应与电流》就是其中的一种。

本书按原电池、电解、电镀、金属的腐蚀与防腐、化学电源等五个部分，较为全面地、系统地介绍了电化学的基本概念和基础知识。可供中学生、知识青年自学之用，也可供中、小学教师学习参考。

目 录

一、氧化还原反应与原电池	1
二、电极电势的产生	8
三、电极的类型与电极反应	11
四、扩散电势	14
五、电池电动势	16
六、参比电极	19
七、标准电极电势	22
八、影响电极电势的因素	29
九、电势——PH 图与元素标准电势图	38
十、电极电势的应用	47
十一、电池电动势测定的应用	
——PH 值的电势测定	58
十二、电池电动势测定的应用	
——难溶盐溶度积的测定	65
十三、电解池与氧化还原反应	68
十四、电解质溶液的导电状况	72
十五、电解定律与电流效率	78
十六、实际分解电压与理论分解电压	90
十七、过电压与过电势	95
十八、电解时的电极过程	104
十九、电镀	114

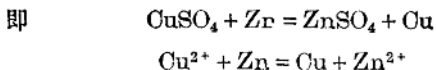
二十、金属的腐蚀与防腐	120
二一、化学电源	133
练习题	146
练习题答案	150

一、氧化还原反应与原电池

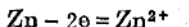
现在让我们做一个大家都很熟悉的化学实验。

在一只烧杯中，装入一定量的硫酸铜溶液，然后将一片金属锌插到硫酸铜溶液中，过了一些时间，取出锌片，会发现在锌片的表面有一层红棕色的金属铜沉积出来。如果用化学方法分析一下硫酸铜溶液，还会发现溶液中有锌离子存在。

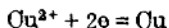
这是大家所熟知的置换反应实验。根据金属活动顺序表，可以判断，在金属活动顺序表中前边的金属都可以将它后边的金属从其盐的水溶液中置换出来。这一置换反应的实质是氧化还原。



在这一氧化还原反应中，金属 Zn 失去电子，被氧化，Zn 是还原剂；CuSO₄ 溶液中的 Cu²⁺ 离子获得电子，被还原，Cu²⁺ 离子是氧化剂。在这一氧化还原反应的总过程中，包含着两个紧密联系、互相依存，但却对立矛盾着的过程，一个是氧化过程：



另一个是还原过程：



这两个过程统一在氧化还原反应过程之中。

现在让我们做这样一个设想，即利用一个特殊装置，让 Zn 失去的电子，不是直接为 Cu^{2+} 离子所获得，而让电子经过导线，做功之后，再为 Cu^{2+} 离子所获得，不是很有意义吗！为此，我们做如下一个实验（图 1）。

在一只烧杯中盛有 ZnSO_4 溶液，插入一片锌；另一烧杯中，盛有 CuSO_4 溶液，插入一片铜。再用一个所谓盐桥的装置（即在一个 U 形管中，装满饱和的 KCl 溶液和以琼脂制成的胶冻，胶冻中的 Cl^- 离子和 K^+ 离子可以自由移动，但饱和的 KCl 溶液却流不出来）跨接两只烧杯，盐桥犹如一个拱桥一样，将两只烧杯中的溶液联接起来。然后用导线将锌片和铜片连接，导线中串联一个电流表。

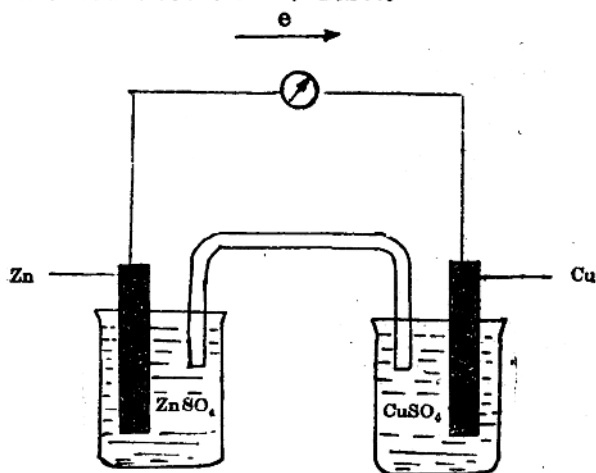


图 1 铜锌原电池

按上述装置后，我们会发现以下一些实验现象。

首先，我们会看到电流表中的指针发生偏转，这表明导

线中有电流通过。同时根据指针偏转的方向可知电流是由铜片经过导线流向锌片。

过一些时间，我们还会看到，锌片上的锌溶解了一些，如果取出称量一下，便知锌的重量较原来少些；铜片上有一层红棕色的金属铜析出，如果称量一下铜片，会发现铜片较原来增加了一些重量。

观察到上述实验现象后，取下盐桥，发现电流表中的指针又回到原处（即回到零点）。

现在让我们分析一下所看到的实验现象。

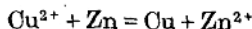
导线中有电流通过，一定是有电子做定向流动，那么电子是从哪儿来的呢？我们看到锌片溶解了一些，显然是金属锌失去电子变成离子进入 ZnSO_4 溶液中的结果。



可见导线中定向流动的电子，是 Zn 失去的电子。当 Zn 失去的电子沿导线流动到铜片后， CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 离子在铜片上获得了这些电子，然后沉积在铜片上。

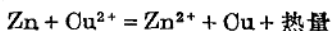


将上述在 Zn 片和 Cu 片上发生的反应合并，则得到一个总反应：



这就是这个实验装置的化学反应。这一反应和开始所做的置换实验反应十分相同，不同的就是此氧化还原反应中的两个过程发生在两个体系里，这样就达到了我们所设想的目的。这里我们不能不提出一个问题，我们所设计的这个特殊装置，究竟起什么作用呢？为了说明这一问题，让我们打个

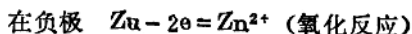
比喻，电子从Zn上失去为 Cu^{2+} 离子所获得，犹如水从高山流入盆地一样。如果在水下流的某个位置安装一个涡轮机，涡轮带动发电机组，让高山上流下来的水冲动涡轮机，转动的涡轮机带动发电机，发电机便发出电来，涡轮机和发电机所起的作用，在于把水的动能转变为转动能再转变为电能，而我们所设计的这一特殊装置所起的作用与发电机相似，所不同的是将化学能转变为电能。



在进行上述化学反应的同时，将有一定量的化学能转变为热能释放出来。我们所设计的这一特殊装置所起的作用是将化学能转变为电能。像这样将化学反应的化学能转变为电能的装置叫原电池。前边所谈到的原电池称为铜锌原电池，是一个最简单、最经典的原电池，我们学习电化学基本知识就从铜锌原电池开始。

凡是一个原电池都是由两个半电池组成的。在铜锌原电池中，Zn和 ZnSO_4 溶液组成一个半电池，Cu和 CuSO_4 溶液组成一个半电池，每个半电池中的导体部分习惯上称为电极，如Zn电极，Cu电极等，但我们必须明确，仅仅两个导体是不能组成电池的，一个原电池必须是由包括电极材料在内的两个半电池所组成。

在原电池中，失去电子的电极称为负极，得到电子的电极称为正极。在负极上发生的是氧化反应，在正极上发生的是还原反应。在铜锌原电池中，Zn是负极，Cu是正极，在Zn极上发生的是氧化反应，Cu极上发生的是还原反应。即



在正极 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ (还原反应)

在一些《物理化学》书中,常常采用阴阳极代替正负极,即把发生氧化作用的一极称为阳极(如铜锌电池中的Zn极),发生还原作用的一极称为阴极(如铜锌原电池中的Cu极),其实,没有实质性的差别,只要明确其意义就可以了。

在原电池的装置中,为什么要用一个盐桥将两个半电池中的溶液连接起来呢?我们知道了原电池产生电流的原理这一问题就容易理解了。

因为在电池反应过程中,做为负极的Zn不断溶解, ZnSO_4 溶液中 Zn^{2+} 离子浓度不断增大,也就是说 ZnSO_4 溶液中 Zn^{2+} 离子浓度随着Zn的溶解,很快就会超过 SO_4^{2-} 离子浓度, ZnSO_4 溶液将带有正电荷,由于正负电荷间的吸引, Zn极上的电子就不能继续流向Cu极。同样道理,在正极上,由于 Cu^{2+} 离子因获得电子而析出, CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 离子浓度很快就要小于 SO_4^{2-} 离子浓度,也就是说 CuSO_4 溶液将带有负电荷,因此必然阻止带正电荷的 Cu^{2+} 离子在正极获得电子。由于上述这种电场阻力作用,如果不跨接一个盐桥,原电池中的化学反应就不能进行,原电池就不会产生电流。跨接一个盐桥后,情况就大不一样了,因为盐桥中有大量的电解质溶液, K^+ 和 Cl^- 离子可以自由移动,当 ZnSO_4 溶液中有了过剩的 Zn^{2+} 离子,盐桥中的 Cl^- 离子就要向 ZnSO_4 溶液中移动, Cl^- 离子移动的数量与溶液中过剩的 Zn^{2+} 离子的当量数相等,实际上, Zn^{2+} 离子从Zn极上进入 ZnSO_4 溶液与 Cl^- 离子从盐桥中进入 ZnSO_4 溶液是同时进行的。每有一个 Zn^{2+} 离子进入溶液,同时就有两个 Cl^- 离子进

入溶液，这样就消除了由于溶液中 Zn^{2+} 离子过剩而造成的对 Zn 极上电子向 Cu 极上流动的阻力。同样，由于 Cu^{2+} 离子在 Cu 极上得到电子析出，盐桥中的 K^+ 离子将同时进入 CuSO_4 溶液，每有一个 Cu^{2+} 离子析出，将有两个 K^+ 离子进入 CuSO_4 溶液，这样就消除了因溶液中的 SO_4^{2-} 离子过剩而造成的对 Cu^{2+} 离子在 Cu 极上析出的阻力。可见，在原电池中盐桥的作用确是不小呢。

到现在为止，我们对于原电池的组成有了一个基本了解。但只要注意一下，我们还会发现，每一个半电池都是由同一元素不同价态的物质组成的，通常把低价态物质叫做对应元素的还原态物质（简称还原态或还原型），高价态物质叫做相应元素的氧化态物质（简称氧化态或氧化型）。如



在每个半电池中，氧化态物质和还原态物质组成了氧化还原电对（简称电对）。铜锌原电池的两个半电池的电对可分别表示为 Cu^{2+}/Cu 和 Zn^{2+}/Zn 。对于电对的意义和表示方法一定要清楚，在学习电化学基本知识过程中，要经常用到。

为了学习、研究和应用上的方便，原电池的装置常用符号表示，为了书写时既简单明了，又能反映出电池的客观真实性，为人们所共同接受，因此有以下几项规定：

规定左方的电极进行氧化反应，即把负极写在左方；右方的电极进行还原反应，即把正极写在右方。

写出电极的物质名称与溶液（也叫电极液）的浓度，通常用符号“S”表示固态物质，用符号“g”表示气态物质。

注明电池反应所处的条件——温度和压力，如未加注明，即是指标准状态，为 25°C 和 1 个大气压。

用“|”表示相界面处有接界电势（即两相接界），用“||”表示两相之间有盐桥联接（即接界电势已被消除）。

气体物质不能直接做为电极，需附以惰性物质为导体，极旁的溶液均假定为极上的气体所饱和。

现以铜锌电池为例，加以说明。铜锌电池按上述规定可写成：



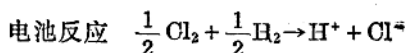
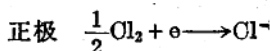
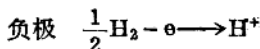
同样，看到上述电池符号，我们应立即知道铜锌电池的组成。即该电池是由固态 Zn（片）插入到浓度为 M_1 （严格说应该用活度，为了学习上的方便，书中一律采用浓度）的 ZnSO_4 溶液中和固态 Cu（片）插入到浓度为 M_2 的 CuSO_4 溶液中的两个半电池组成，每个半电池中的金属与其盐溶液有两相界面试触，盐桥消除了两溶液间的接界。Zn 片为负极，发生的是氧化反应，Cu 片为正极，发生的是还原反应。

以下是一个由氢电极和氯电极组成的原电池，其电池符号如下：



这个原电池的两个电极都是气态物质，需要附着在导体上，即把 1 个大气压下的 H_2 饱和在 Pt 上，0.5 个大气压下的 Cl_2 饱和在 O 上，其中 Pt 和 O 所起的作用是传导电子和吸附气体，但不参与电极反应。两个电极插在同一电解质溶液中，即插在浓度为 M_1 的 HCl 溶液中。气体与溶液之间有两相接界。 H_2 电极为原电池的负极， Cl_2 电极为原电池的正

极。该电池的电极和电池反应如下：



电池符号及其表示方法，在电化学中经常用到，要做到切实掌握。

到这里，本节就将结束了。我们不能不提出一个根本性的问题，Cu 和 Zn 两极间有电流通过，表明两极间一定有电势差存在，那么 Cu 和 Zn 两极间的电势差是怎么产生的呢？下一节我们将讨论这一问题。

二、电极电势的产生

在没有介绍电极电势产生之前，让我们先简单地介绍一下金属晶体。大家都知道，金属具有很多特性，最显著的是金属的导电性。那么金属为什么能导电呢？显然是与金属的结构分不开的。

在金属晶体中，有大量的金属原子和失掉了价电子的金属离子，这些原子和离子有规则地排列在晶格的结点上（图 2），在这些原子和

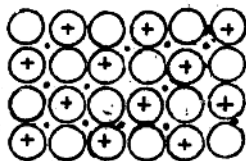


图 2 金属晶格示意图

（小黑点表示在晶格空隙中运动着的电子）

离子之间存在着大量的从金属原子上脱落下来的价电子（即外层电子，过渡族元素还包括次外层 d 电子）；这些电子在金属晶格的空隙中做“自由移动”。在没有外电场存在时，这种“自由移动”是无规则的，由于这种“自由移动”的电子把整个晶体中的原子和离子牢固地联系在一起，形成了金属晶体。如果有外加电场作用于金属晶体，则金属晶体中的“自由移动”的电子，在电场作用下，将按着电场的方向做有规则的定向运动，金属就这样传导了电流。

如果将一块金属板放置水中，金属表面的阳离子由于受到极性水分子的吸引，就有一部分阳离子离开金属表面，而进入到金属板附近的水层中去，同时放出一定量的水化能（即金属离子与水分子形成不稳定的水合离子所放出的能量），使得正个体系能量降低。而金属板上便留下了相当量的电子。由于异性电荷的吸引作用，电荷不能均匀分布，在金属表面层附近的水中聚集着正电荷，金属表面聚集着负电荷（图 3）。

金属板上的金属离子进入溶液的同时，溶液中的金属离子由于受到金属板上负电荷的吸引而沉积到金属板上。当金

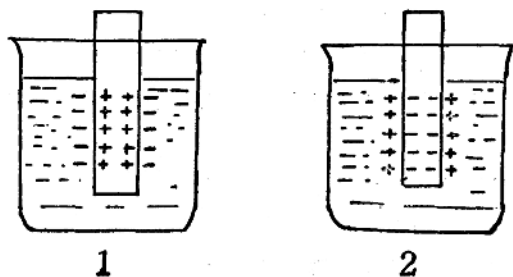


图 3 双电层产生示意图

属板上有了足够的负电荷，也就是说金属板与溶液的界面有了一定的电势差之后，这种金属离子的溶解与沉积的可逆过程达到了平衡状态，如



对于不同的金属说来，建立这一平衡状态所需的电势差是各不相同的。无疑的，金属的本性是这种电势差大小的决定性因素。

如果将金属板浸入它的盐溶液中，也发生类似情况。不同的是盐溶液中已经有了一定浓度的该金属离子，却没有质的差别。如果溶液中金属离子浓度较大，金属离子溶解的趋势相对说来就小一些，相反，溶液中金属离子沉积的趋势相对说来就大一些；如果溶液中金属离子浓度小一些，则金属离子的溶解与沉积趋势与上相反。不管是哪种趋势占主导，只要金属表面与溶液界面间的电势差达到一定值时，两种趋势的速度相等，建立了离子的溶解与沉积平衡。

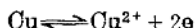
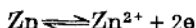
由上述分析可知，金属离子的溶解与沉积达到平衡后，在金属表面与金属表面附近的盐溶液形成了正负电层，也就是说金属表面与附近的溶液之间产生了一定的电势差。金属表面与其附近的盐溶液之间的正负电层又叫做“双电层”，关于电极电势产生的各种理论中，其中占统治地位的就是所谓“双电层扩散学说”，简称为“双电层学说”。

金属与其盐溶液的界面间因“双电层”存在而产生的一定的电势差，称为金属的电极电势。也可以说，金属与其盐溶液达到两相平衡时的电势差是金属的电极电势。

现在让我们应用电极电势产生的有关知识来回答铜锌原

电池中电流产生的问题吧。

在铜锌原池中，Zn 片插到 ZnSO_4 溶液中做为电池的负极，Cu 片插到 CuSO_4 溶液中做为电池的正极，金属与其盐溶液间达到平衡时：



但是这两种金属的溶解与沉积当达到平衡时所建立的电极电势是不等的。这一点很容易理解，因为 Zn 较 Cu 活泼，所以 Zn 片上一定带有较多的负电荷，相对说来 Cu 片上带有较少负电荷，当以导线将 Zn 片和 Cu 片连接起来，Zn 片和 Cu 片之间就产生了电势差，则电子由 Zn 片经过导线流向 Cu 片（应该注意，电流则是由 Cu 片流向 Zn 片），Zn 片电子的减少，Cu 片上电子的增多，结果破坏了金属与其盐之间的溶解与沉积平衡，因此 Zn 片就不断溶解，Cu 片上不断有 Cu^{2+} 离子析出，电流便源源不断的产生，直到 Zn 片耗尽或 Cu^{2+} 离子几乎全部析出为止。

由此看来，任何一个金属与其盐溶液都可以组成电极，事实上不仅如此，还有其它种类的电极。下一节我们将介绍电极的类型和电极反应。

三、电极的类型与电极反应

电极是电池的重要组成部分，在科学技术中有着广泛的应用，对电极的类型和有关电极反应应有所了解。

第一类电极：利用金属与其盐溶液中的金属离子间的可逆反应组成的电极。如前边谈到的 Zn 电极和 Cu 电极都是这样组成的。此外还能写出很多这样类型的电极，例如：

电 极	电极反应
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$

类似上述电极很多，这里只举几例可见一斑了。在写电极反应时，注意写成可逆号“ $\rightleftharpoons$ ”。此类电极可写成下列通式：

金属 | 金属盐溶液

这类电极还包括气体电极，例如：

电 极	电 极 反 应
H^+/H_2	$\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$
O_2/OH^-	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$

第二类电极：是以金属及其难溶盐浸入含有与难溶盐有相同阴离子的溶液中。常见的有甘汞 (Hg_2Cl_2) 和银—氯化银电极。

甘汞电极 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S}) | \text{KCl}(\text{M})$

电极反应 $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cl}^-$

Ag—AgCl 电极 $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{S}) | \text{HCl}(\text{M})$

电极反应 $\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

这类电极的通式可写成：

金属，金属难溶盐 | 含有与难溶盐
具有相同阴离子的溶液

第三类电极：氧化还原电极。

电 极

电 极 反 应

$\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$

$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$

这类电极是惰性导体，如铂(Pt)或碳(C)插入由同种元素不同价态的两种离子的混合溶液中组成的。电极的氧化还原可逆过程发生在两种不同价态的离子之间。

关于电极的分类问题，不同的书上有不同的分类方法，如有的把气体电极划分为第二类电极，有的又把它们划分为第三类电极。不同的分类方法，主要是根据不同，有的根据电极的组成，有的根据电极反应的可逆过程，我们这里是根据电极的组成分类。无论是哪种分类方法都没有实质性的差别，只要了解各种电极的组成及其电极反应的可逆过程就可以了。

应该指出，不论哪一类电极反应，都是氧化还原的可逆过程。由于在这个可逆过程中，正向和逆向作用的趋势高低不同，在建立平衡前，或是开始时正向速度大于逆向速度，或是逆向速度大于正向速度，这样必然在电极上不是积累一部分电子就是减少一部分电子，于是极板和溶液之间便产生了电势差。这种电势差对于速度较高的作用是一种阻碍，对