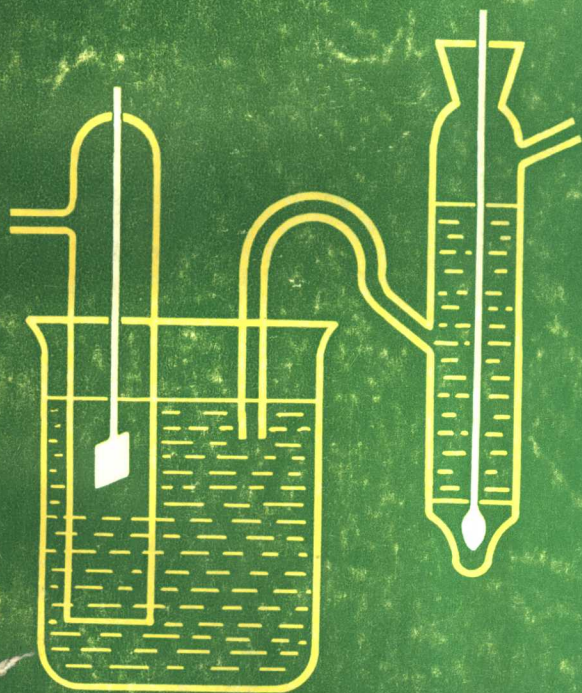


夏式均

电极电势及其应用

DIANJI DIANSHI JI QI YINGYONG



浙江教育出版社

电极电势及其应用

夏式均

浙江教育出版社

责任编辑 胡松乔

封面设计 潘孝忠

电极电势及其应用 夏式均 著

浙江教育出版社出版

浙江新华印刷厂印刷 浙江省新华书店发行

开本 850×1168 1/32 印张15 字数356,000 印数00,001-2,500

1980年4月第1版

1985年8月新1版 1985年8月第1次印刷

统一书号: 7346·225 定 价: 2.44 元

内 容 提 要

本书初版后颇受读者欢迎，这次系在原书基础上修订重版。全书继续保持原著特色，综合介绍电极电势及其在化学上的广泛应用，同时加强了理论阐述和充实典型实例。其中二、三、七、八、九各章都作了较大程度的增补，如对电极电势的理论求算、氧化剂和还原剂在分析上的应用、物质在溶剂中氧化还原稳定性的判别、高温电势-pH图和配合体系电势-pH图的构作等等。本书重视联系实际，一些容易混淆的概念也一一加以指明，还辅之以图表说明问题。它适合高校学生、中学教师及有关技术人员学习参考。

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，并多次讲述过这方面的内容。本书就是在这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。书中配置了较多的图表和实例，帮助读者理解、掌握和运用。目的是供大学学生、中学教师和有关技术人员学习参考。

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

再 版 说 明

本书自1980年出版以来,收到不少读者来信,给予很多鼓励与帮助。这次根据高等院校学生、中学教师和有关技术人员学习、应用的需要,对原书进行了修订和增补。

这次修订的着眼点,是加强理论阐述和增多典型实例。除对各章都作必要的修订外,其中较多增补的有:第二章增加了电极电势的理论求算;第三章增加了氧化剂和还原剂在分析上的应用;第七章增加了物质在溶剂中氧化还原稳定性的判别,自由能-氧化态图的应用和必要的求证;第八章更详细地讨论了电势-pH图的构作方法,介绍了它的多方面应用实例和高温电势-pH图及配合体系电势-pH图的求作;第九章增加了热力学函数、离子迁移数的电势法测定和复杂平衡常数的推算。为了便于读者进一步深入了解,书末列入了主要参考文献。

为使名词更符合实际,对第一版中的个别用词作了更改。化学电池由分为原电池和电解池改为分自发电池和电解池;络合物改称为配位化合物(简称配合物),络离子改称为配离子,络合作用改称为配合作用。

本书虽经修订,定还有很多不足之处,敬希读者批评指正。

编 者

1984年11月

目 录

第一章	化学电池	1
§ 1-1	自发电池	1
§ 1-2	自发电池与电解池	6
§ 1-3	原电池与蓄电池	9
第二章	电极电势	19
§ 2-1	电极电势的概念	19
§ 2-2	电极电势的测定	25
§ 2-3	电极电势的理论计算	38
§ 2-4	电极电势表与元素电势图	44
§ 2-5	影响电极电势的因素	55
§ 2-6	克式量电势	63
第三章	氧化剂和还原剂	69
§ 3-1	氧化剂和还原剂及其强弱的判别	69
§ 3-2	金属的活动序与金属的还原性	70
§ 3-3	常用的氧化剂和还原剂	77
第四章	氧化还原反应的方向和程度	90
§ 4-1	氧化还原反应进行的方向	90
§ 4-2	氧化还原反应进行的程度	127
第五章	电解产物	143
§ 5-1	电解产物的判别	143
§ 5-2	超电势与电解产物	151
§ 5-3	分解电压	161
§ 5-4	几种阳离子的同时放电	168
第六章	沉淀、配合与氧化还原稳定性	172
§ 6-1	沉淀的形成与氧化还原稳定性的变化	172

目 录

§ 6-2	配合物的形成与氧化还原稳定性的变化	184
第七章	歧化反应和元素价态的稳定性	210
§ 7-1	歧化反应	210
§ 7-2	物质在溶剂中的氧化还原稳定性	227
§ 7-3	自由能-氧化态图	234
第八章	酸度对电极电势的影响及电势-pH图	252
§ 8-1	酸度对氧化还原反应的影响	252
§ 8-2	电势-pH图及其应用	260
第九章	有关热力学数据的电势法则定	332
§ 9-1	反应的自由能、焓和熵增量的测定	332
§ 9-2	电解质溶液活度系数的测定	342
§ 9-2	离子迁移数的测定	346
§ 9-4	平衡常数的测定	353
§ 9-5	配离子化学式的确定	372
§ 9-6	溶液 pH 值的测定	374
§ 9-7	化合价的确定	382
第十章	氧化还原反应的趋势与反应速度	384
§ 10-1	氧化还原反应产物与实验条件的关系	384
§ 10-2	氧化还原反应的速度	393
附录 I	标准电极电势	412
附录 II	元素电势图	437
附录 III	元素及其化合物在 25℃ 时的克式量电势	451
附录 IV	在液氨中的标准电极电势	456
附录 V	溶度积常数及其负对数	462
附录 VI	配离子的稳定常数	465
附录 VII	常用的物理常数	467
附录 VIII	单位换算	468
附录 IX	本书主要常用符号	469
附录 X	主要参考文献	470

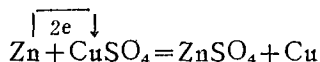
第一章 化 学 电 池

化学电池分自发电池 (voltaic cell) 和电解池 (electrolytic cell) 两大类。自发电池 (也称化学电源) 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; 而电解池则相反, 是需要消耗外电源的电才能发生化学变化的装置。自发电池和电解池, 特别是自发电池在电化学中具有重要的位置。下面就它们的组成、构造以及常用的化学电源作些讨论。

§ 1-1 自 发 电 池

一、自发电池的组成

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给氧化剂, 如 Zn 与 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 Cu^{2+} 离子, 其结果是 Zn 变成 Zn^{2+} 离子、 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的化学能变成电能, 产生电流, 使之成为有用的功, 通常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依赖溶液之外的金属导线。装置如图 1—1。

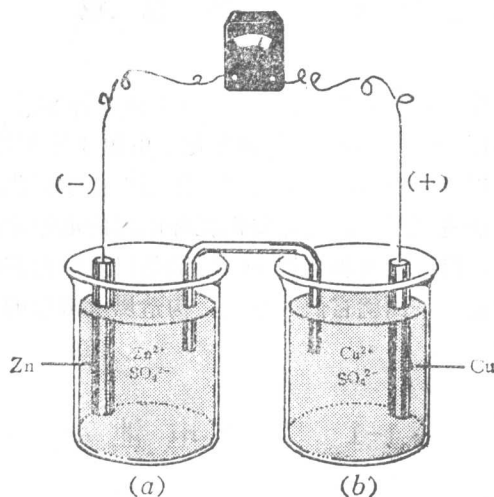
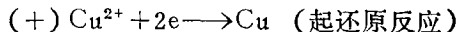
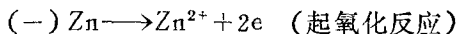


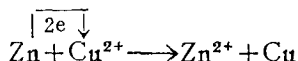
图 1—1 Zn-Cu 原电池

容器 *a* 中盛 ZnSO_4 溶液，插入一锌片，容器 *b* 中盛 CuSO_4 溶液，插入一铜片，容器 *a* 和 *b* 两溶液间，用一装满饱和 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 Zn^{2+} 进入溶液；铜片是正极， 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。



总反应：

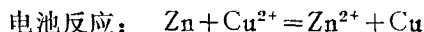
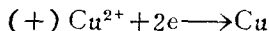
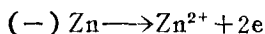


随着反应的进行,由于 Zn^{2+} 的产生使 ZnSO_4 溶液带上正电,阻碍 Zn 继续变成 Zn^{2+} (同性相斥); 由于 Cu^{2+} 变成 Cu , CuSO_4 溶液带上负电,阻碍了 Cu^{2+} 继续形成 Cu (异性相吸), 有了盐桥, Cl^- 移向锌盐溶液中, K^+ 移向铜盐溶液中, 它们分别中和溶液的电性, 使溶液一直保持电中性状态, 这样反应就可继续进行, 电流就能不断产生(盐桥作用详细原理, 参看 § 2-2, 二)。

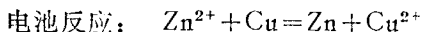
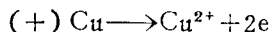
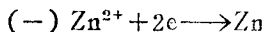
各种氧化还原反应都可利用上述方法构成电池产生电流。象这种由于氧化还原反应而产生电流, 使化学能转变为电能的装置称自发电池。

二、可逆电池和不可逆电池

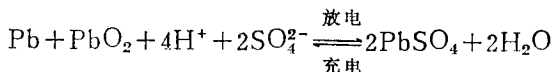
根据电池反应可逆性的不同, 自发电池可分成可逆电池和不可逆电池两类。凡电池放电后再进行充电能够恢复原状的, 即充电反应和放电反应是互逆的电池称可逆电池; 相反, 凡电池放电后再进行充电不能恢复原状的, 即充电反应和放电反应是互不可逆的电池称不可逆电池。上面所举的锌-铜电池就是一可逆电池, 它的可逆性表现在: 若将该电池的铜锌两极与一个外加电动势的电源并联, 当电池电动势大于外加电动势时, 电池将放电, 电极反应分别为:



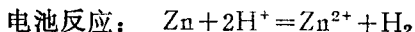
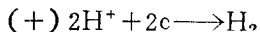
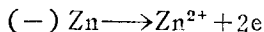
当外加电动势比电池电动势略高时，电池将充电，电极反应分别为：



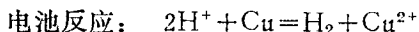
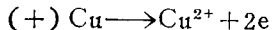
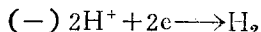
由此可见，上述的铜-锌电池在充电时发生的化学反应正好是放电时的逆反应，从化学反应来看，它是一可逆电池。铅蓄电池也是可逆电池，它的放电与充电过程是互逆的化学反应，电池经过放电和充电的循环，能恢复原状。



假如把上述铜-锌电池中的 CuSO_4 和 ZnSO_4 溶液换成稀 H_2SO_4 溶液，同样也可构成电池，该电池放充电时的反应为：
放电时：



充电时：



由于该电池的放电反应和充电反应不相同，电池经放电、充电循环后，不能恢复原状，这种电池不具有可逆性，称不可逆电池。

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

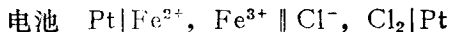
比放电时电池对外界提供的电功来得大。只有仅当在电流为无限小的情况、放电过程和充电过程都处在同一电池电动势、即在体系没有离开平衡的状态下进行,两个过程所做的电功才能相互抵消,外界环境才能复原,这才是真正的可逆电池。研究可逆电池是十分重要的,因为从热力学看来,可逆电池所作的最大有用功是化学能转变为电能的极限,它是研究实际电池的重要参考。生产实际所遇到的电池,从热力学的要求来说都是不可逆的,一般供测试和研究用的电池也或多或少带有不可逆性,但我们不能将“可逆电池”理解成只是一种不能实现的“理想”,它在实验室里是可以实现的,只是决定我们对可逆程度的要求如何。

三、电池符号

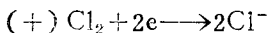
为了使电池的描述简化,电池的装置可用化学式和符号表示,上例的锌-铜原电池可表示为:



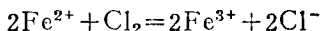
符号“ $\parallel$ ”表示盐桥(或其它可以取消液体接界电势的装置)。盐桥两边各代表半电池,每个半电池都由氧化态物质和还原态物质组成,如在锌半电池中, Zn 是还原态, Zn^{2+} 是氧化态。氧化态物质和还原态物质相互构成氧化还原电对或称电偶,如 Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu 。“ $|$ ”表示固相和液相的接界。在详细书写时,还应表明物质状态,气体以分压表示,液体以浓度表示,固体若为固溶体也应写上浓度,纯固体可以“固”字标明或省掉。习惯上负极写在左边,正极写在右边。



表示:



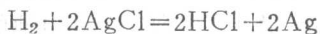
总反应为:



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质溶液中的电池),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:



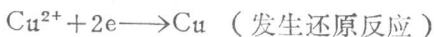
电池反应:



§ 1-2 自发电池与电解池

和自发电池情况相反,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 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)。当通入电流时,阴极上产生 Cu ,阳极上产生 Cl_2 。

阴极:



阳极:

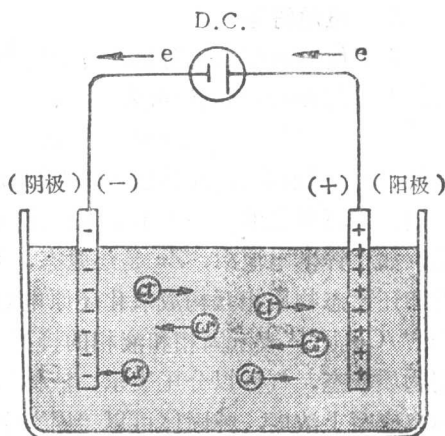
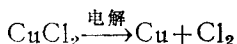


图 1—2 电解池装置

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 CuCl_2 溶液时, Cu^{2+} 离子所趋向的极,起的是还原反应($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}$),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。 Cl^- 所趋向的极,起的是氧化反应($2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$),所以是阳极,该极电子较阴极贫乏,电势较高,所以也是正极。但在自发电池(如 Zn-Cu 自发电池)中,阳离子 Cu^{2+} 向铜极移动,发生还原反应($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}$),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($\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$),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。而在自发电池中,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。

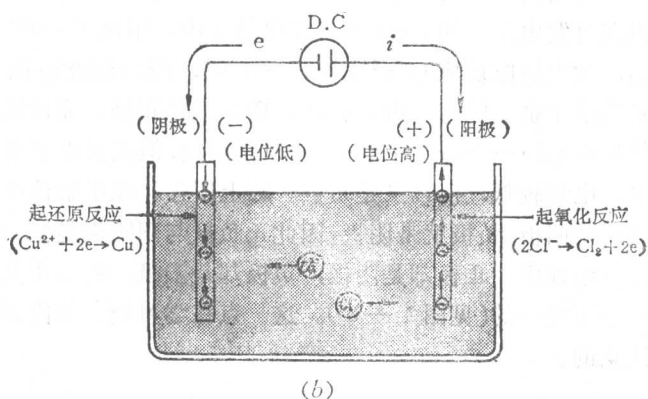
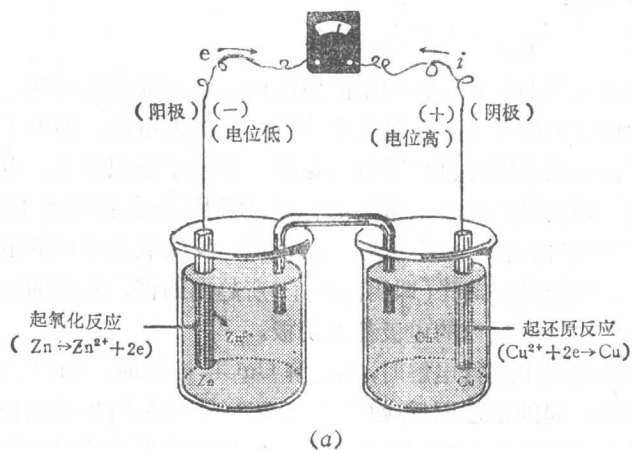


图 1—3 自发电池和电解池正负极、阴阳极间的关系图

(a)——自发电池

(b)——电解池

§ 1-3 原电池与蓄电池

自发电池通常分原电池(primary cell)与蓄电池(storage battery)两类。按工作特点,原电池是属一次电池,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。下面就原电池与蓄电池的构造与原理作简要的介绍。

一、原电池

最常用的原电池是锌-锰电池,即通常称的干电池。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(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。

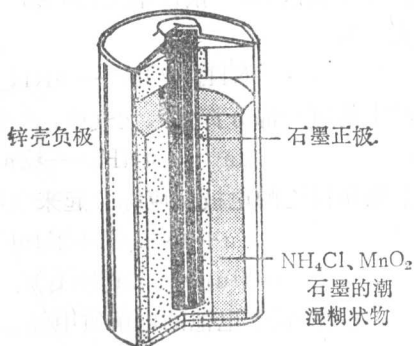


图 1-4 锌-锰干电池结构

锌-锰电池可用下列电池符号表示: