

第九章 电位法和永停滴定法

电化学分析（**electrochemical analysis**），是应用仪器测量物质的电化学性质和参数，对其进行成分分析的方法，是仪器分析的重要组成部分。

在进行电化学分析时，通常是将被测物制成溶液，根据它的电化学性质，选择适当电极插入溶液，组成化学电池。通过测量电池某种信号（电压或电位、电流、电阻、电量等）的强度或变化，对被测组分进行定性、定量分析。

电化学分析法分类:

电解法: 电重量法、库伦法、库伦滴定法

电导法: 直接电导法、电导滴定法

电位法: 直接电位法、电位滴定法

伏安法: 极谱法、溶出伏安法、
电流滴定法 (包括永停滴定法)

第一节 电位法的基本原理

一、化学电池

1、化学电池的组成

由两个电极插入适当电解质溶液中组成, 可分为原电池和电解池。

原电池: 电极反应可自发进行并向外输送电流，是一种将化学能转变为电能的装置。

电解池: 电极反应不能自发进行，必须外加电压方可进行，是一种将电能转变为化学能的装置。

铜-锌原电池:

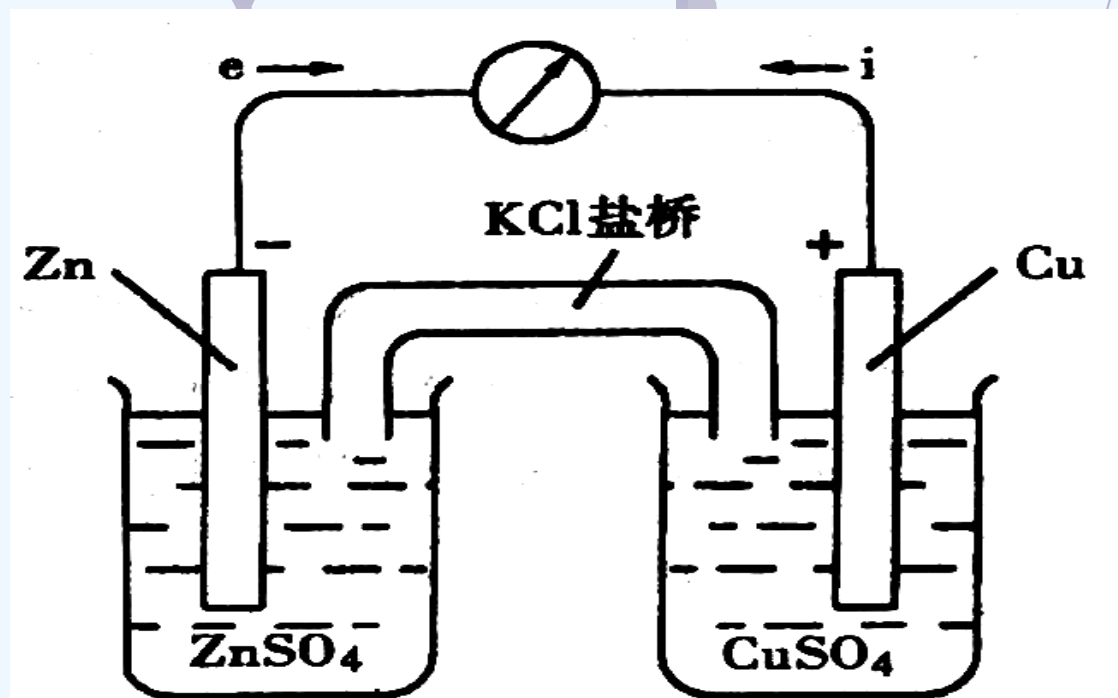


图 10-1 铜-锌原电池示意图

原电池的表示:



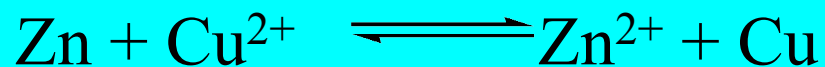
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.377 \text{ V}$$

电极反应



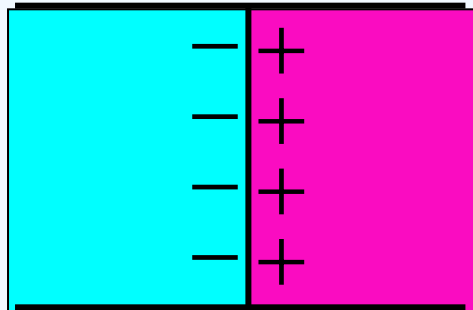
电池反应



原电池电动势

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= 0.337 - (-0.763) \\ &= 1.100\text{V} \end{aligned}$$

2. 几个基本概念



双电层

相界电位:

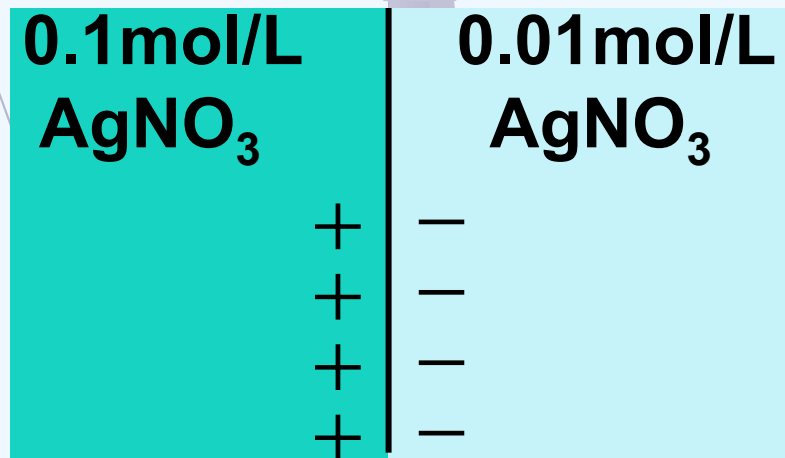
在两个不同物相接触的界面上，由于带电质点的迁移而形成双电层，该双电层间的电位差称为**相界电位**。

液接电位:

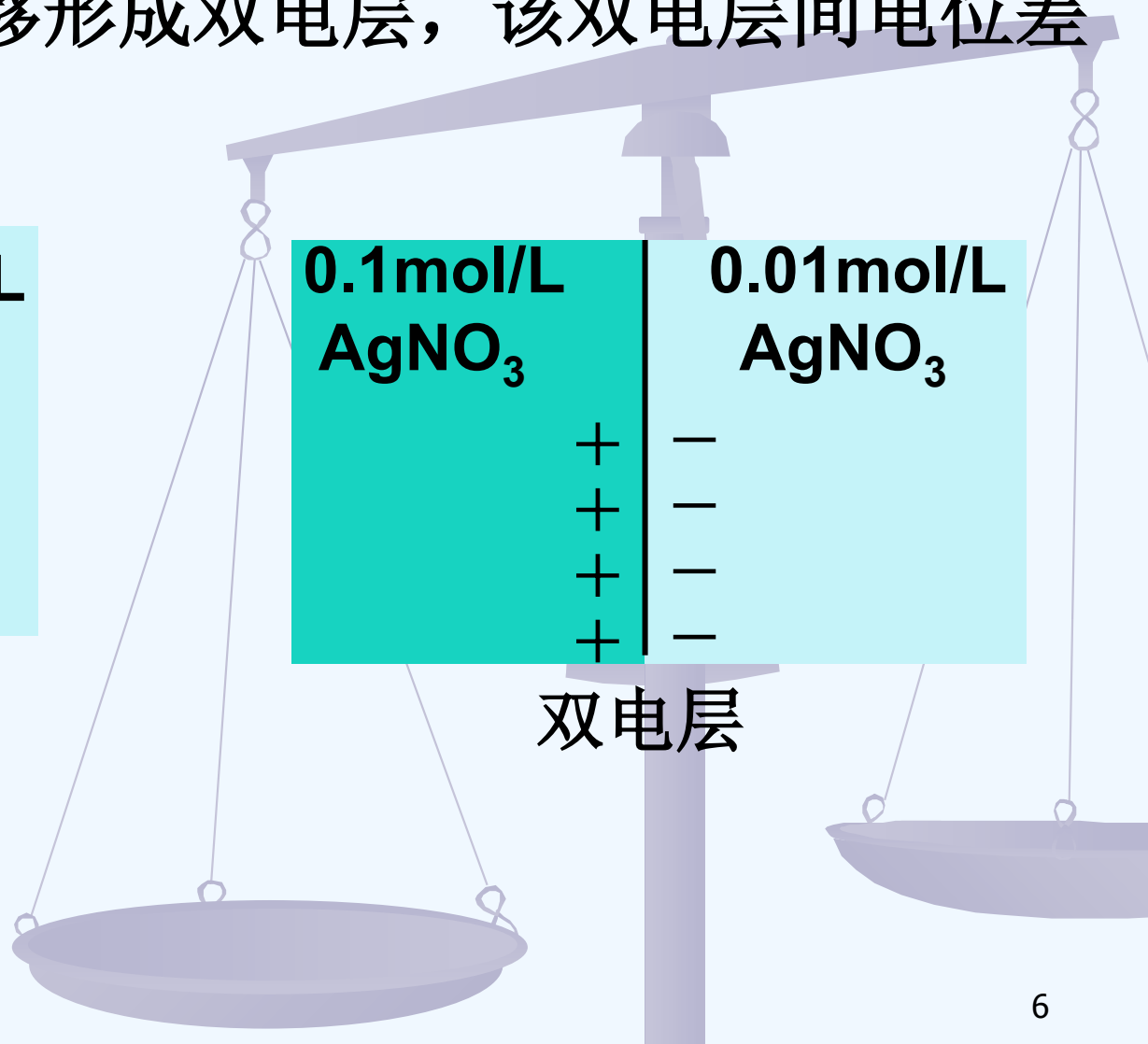
两个组成或浓度不同的电解质溶液相接触的界面间，由带电离子的扩散迁移形成双电层，该双电层间电位差称为液接电位



半透膜



双电层



可使用盐桥，减小或消除液接电位。



二、指示电极和参比电极

(一) 指示电极

电极电位随电解质溶液的浓度或活度变化而改变的电极

基本要求：

- ①符合Nernst响应；
- ②响应速度快、重现性好
- ③结构简单、耐用。

指示电极的类型:

1. 金属基电极

以金属为基体，基于电子的转移而产生电极电位。

(1) 金属-金属离子电极（第一类电极）：

由金属插在该金属离子的溶液中组成；

例：Ag | Ag⁺

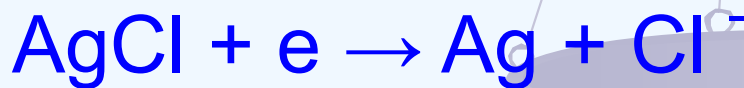


$$\varphi = \varphi^{0'} + 0.059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

(2) 金属-金属难溶盐电极（第二类电极）：

由表面涂布同一种金属难溶盐的金属插入该难溶盐的溶液中组成

例：Ag | AgCl | Cl⁻



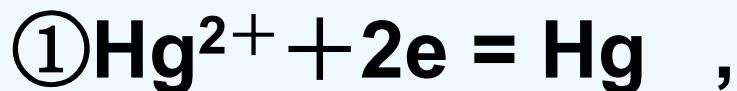
$$\varphi = \varphi^{0'} - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-}$$

(3) pM汞电极（第三类电极）

金属汞浸入含有少量Hg²⁺-EDTA配合物及被测金属离子的溶液中所组成。

例如，**Hg | HgY²⁻, CaY²⁻, Ca²⁺**

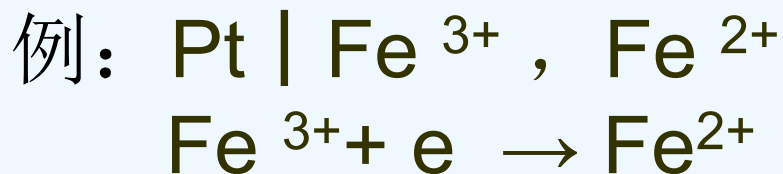
该电极体系涉及三步反应：



$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{\text{CaY}^{2-}} a_{\text{HgY}^{2-}}}{K_{\text{HgY}^{2-}} a_{\text{CaY}^{2-}}} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

(4) 惰性金属电极（零类电极）

有惰性金属插入到含有某氧化还原电对的溶液中组成



$$\varphi = \varphi^{0'} + 0.059 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

2. 膜电极（离子选择性电极）

以固（液）体膜为传感体，电极电位的产生是基于离子的交换和扩散。由于膜电极对被测特定离子有很高的选择性响应，常称为离子选择性电极。

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg a$$

(二) 参比电极

电极电位基本恒定不变，不受溶液组成变化的影响

基本要求：

- ① 电极电位稳定，可逆性好；
- ② 重现性好；
- ③ 装置简单、耐用。

常见的参比电极有：

1. 标准氢电极 (standard hydrogen electrode, SHE)

电极组成 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(1\text{标准大气压}), \text{H}^+(1\text{mol/L})$

电极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$

电极电位

$$\varphi = \varphi_{\text{SHE}}^0 + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

2、饱和甘汞电极 (saturated calomal electrode, SCE)

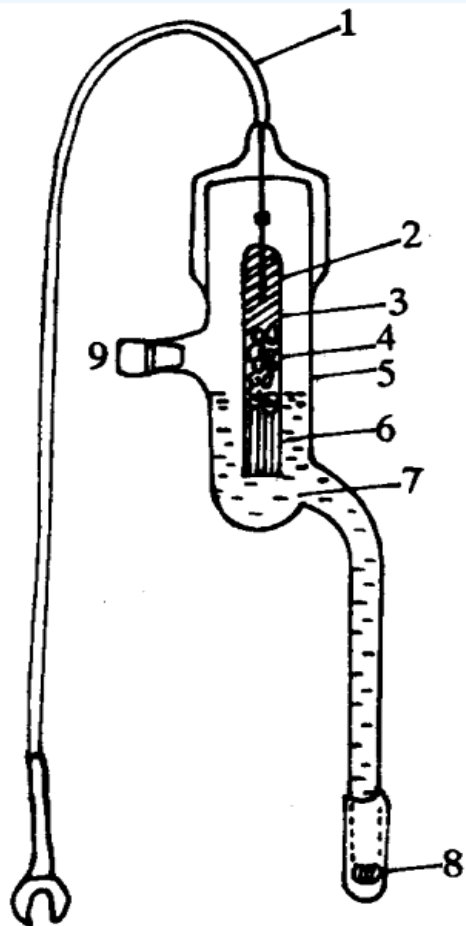


图10-2 饱和甘汞电极

1. 电极引线
2. 玻璃管
3. 汞
4. 汞-甘汞糊 (Hg_2Cl_2 和 Hg 研磨的糊)
5. 玻璃外套管
6. 石棉或纸浆
7. 饱和 KCl 溶液
8. 素烧瓷片
9. 小橡皮塞

电极组成

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} (\text{sat.})$

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

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ'} - 0.0591 \lg C_{\text{Cl}^-}$$

在一定温度下，内充 KCl 溶液
浓度不变时，电极电位稳定不变。
25度时，SCE的电位是0.2412V。

3、银 - 氯化银电极 (silver-silver chloride electrode, SSE)

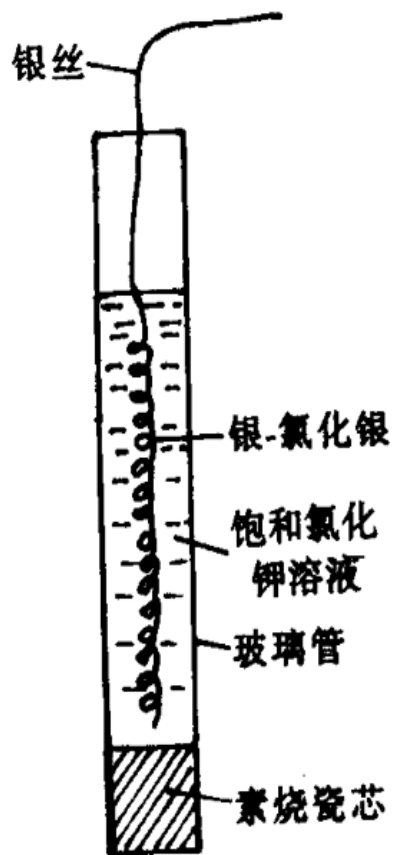


图10-3 银-氯化银电极

电极组成 $\text{Ag, AgCl}|\text{KCl (a)}$

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

$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{0'} - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-}$$

在温度为25度、内充KCl浓度为0.1mol/L时，电位是0.288V.

三、原电池电动势的测量

单个电极的电位是无法测定的，必须将指示电极和参比电极插入试液中组成测量原电池，通过测量原电池的电动势得到指示电极的相对电极电位。

电池电动势（**EMF**或**E**）可表示为：

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- + \varphi_j - I \cdot r \approx \varphi_+ - \varphi_- \\ &= K \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg C \end{aligned}$$

第二节 直接电位法

根据待测组分的性质，选择合适的指示电极和参比电极组成原电池，测量其电动势，根据Nernst方程式求出待测组分含量的方法，称直接电位法。

应用：玻璃电极测定溶液的pH值；各种离子选择电极测定溶液中阴、阳离子的浓度。

一、溶液pH值的测定

目前最常用的指示电极是PH玻璃电极，参比电极为饱和甘汞电极

(一) PH玻璃电极

1. 电极构造

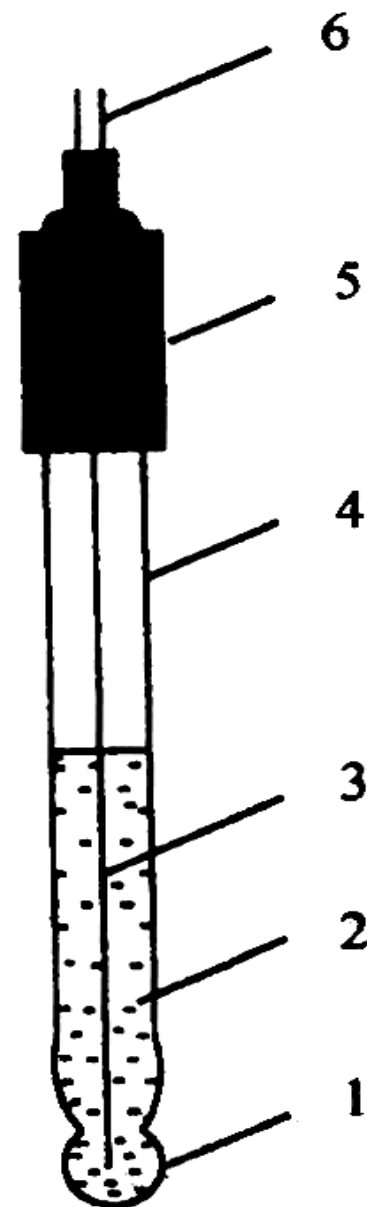
2. 响应机理

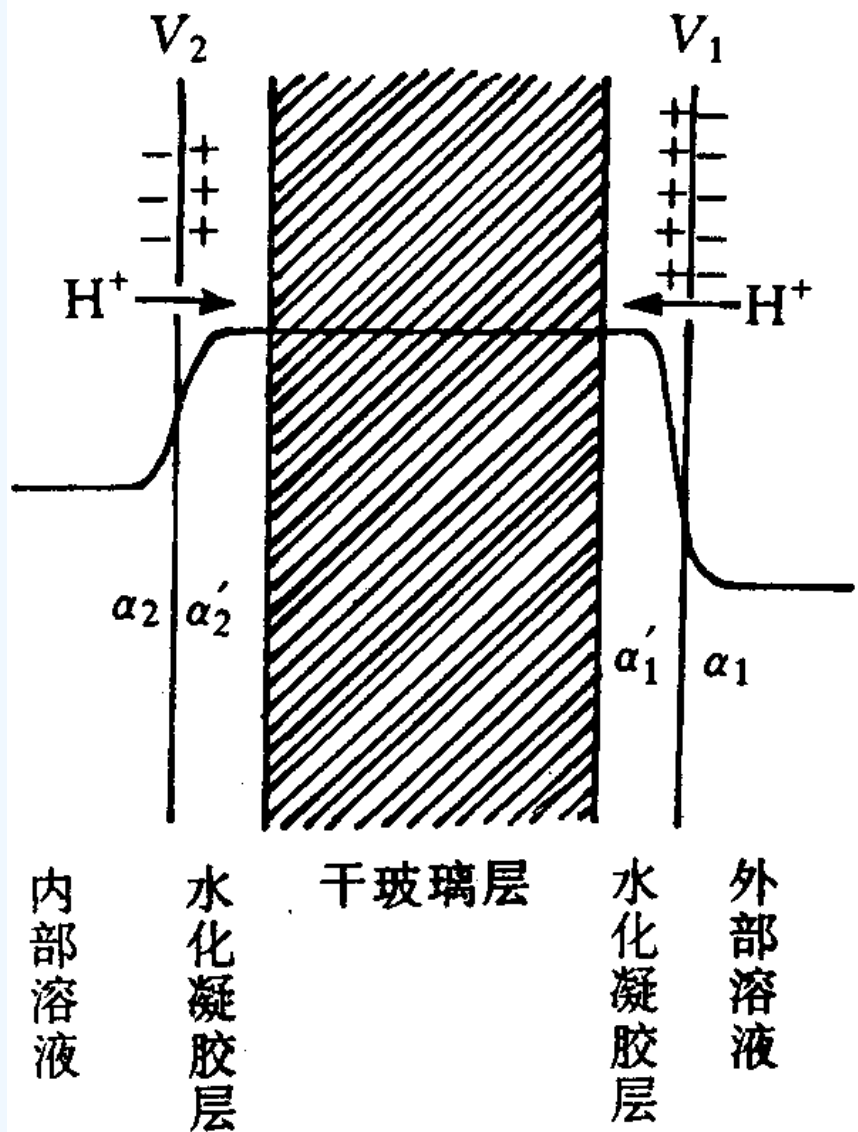
球状玻璃膜含 Na_2O 、 CaO 和 SiO_2 ，厚度约0.1mm。这种膜主要是硅酸钠晶格组成。

膜电位的产生过程：

①干玻璃膜吸水形成水化胶层

玻璃膜内、外表面与水溶液接触时，吸水形成水化凝层（厚度约 10^{-4}mm ），晶格彭涨松动，有利于 H^+ 的交换和扩散。





玻璃电极膜电位示意图

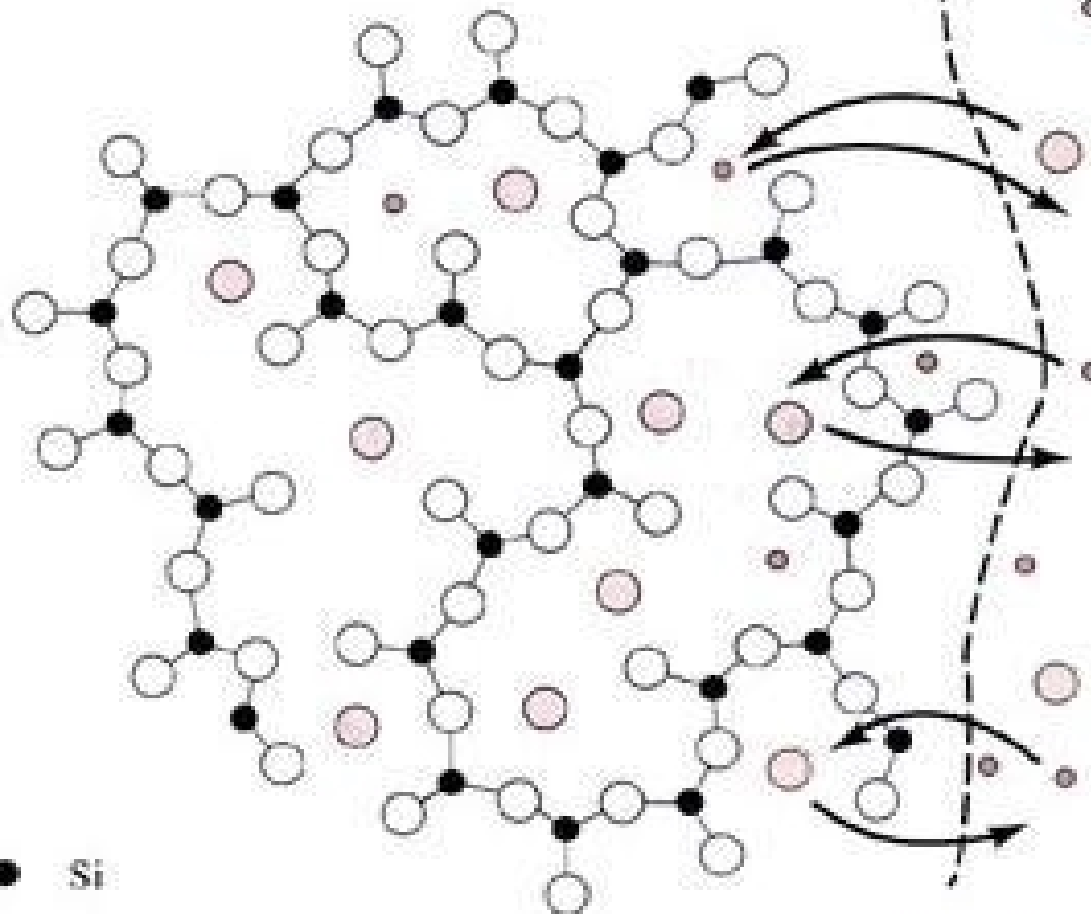
②水化胶层中的 Na^+ 与溶液中的 H^+ 发生交换



平衡后，内、外水化胶层中的 H^+ 活度分别为 a_2' 和 a_1' 。

③水化胶层中的 H^+ 与溶液中的 H^+ 由于浓差发生扩散

膜 溶液



● Si

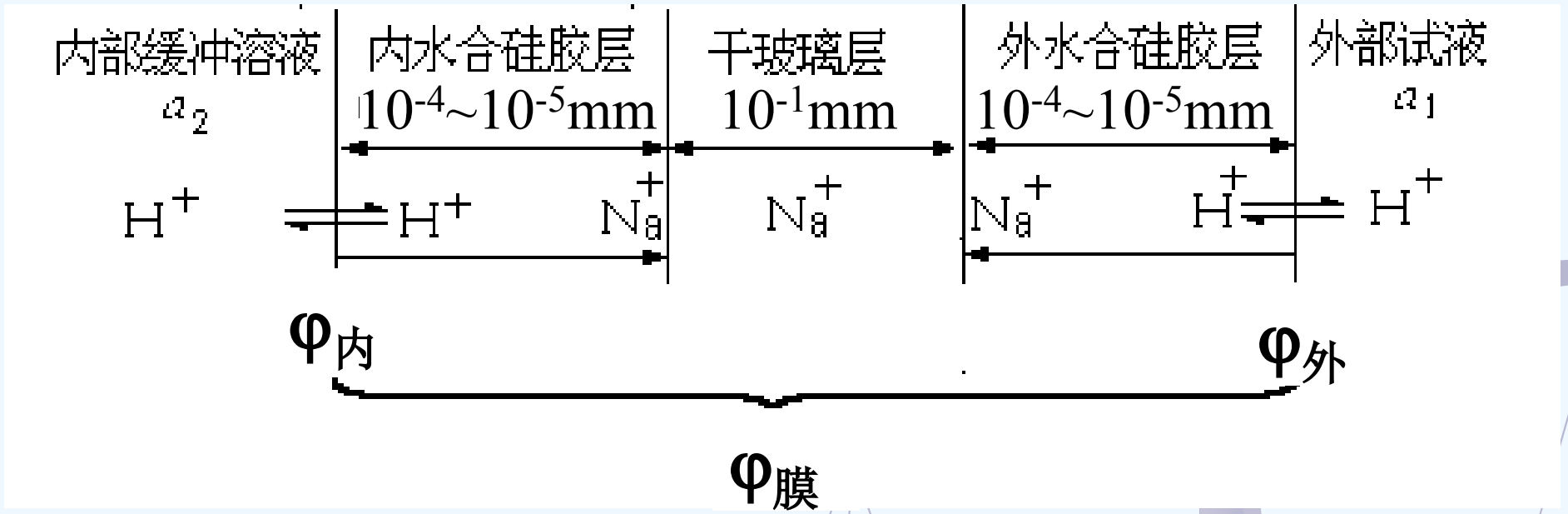
○ O

● Na⁺

● H⁺



界面



玻璃膜内、外相界电位为：

$$\varphi_{\text{内}} = K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_2'}$$

$$\varphi_{\text{外}} = K_1 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_1'}$$

K_2 、 K_1 分别是与玻璃膜内、外表层材料结构相关的常数。

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{膜}} &= \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = \left(K_1 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_1'} \right) - \left(K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_2'} \right) \\ &= K_1 - K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1 a_2'}{a_1' a_2} \end{aligned}$$

如果 $K_1 = K_2$, $a_1' = a_2'$, 则

$$\varphi_{\text{膜}} = \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_2} = K' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1 \quad (a_2 \text{ 为定值})$$

PH玻璃电极膜电位的产生在于H⁺的交换和扩散。

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{玻}} &= \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}} + K' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1 \\ &= K + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1 = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

3. 电极性能

(1) 电极斜率

$$\begin{aligned} S_{\text{理}} &= \frac{2.303RT}{F} = 0.059 \text{V} / \text{pH}(25^\circ \text{C}) \\ &= 59 \text{mv} / \text{pH}(25^\circ \text{C}) \end{aligned}$$

$$S_{\text{实}} = -\frac{\Delta\varphi}{\Delta\text{pH}} = -\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}$$

(2) 酸差和碱差

普通pH钠玻璃电极，在pH1~9的范围内， φ 与pH呈线性关系。

当溶液pH > 9 时， $\text{pH}_{\text{测}} < \text{pH}_{\text{真}}$ ，产生负误差，称为碱差（钠差）。

当溶液pH < 1 时， $\text{pH}_{\text{测}} > \text{pH}_{\text{真}}$ ，产生正误差，称为酸差。

(3) 不对称电位

当 $a_1 = a_2$ ，膜电位应为 0，但实际仍有几个至十几个mv，这个电位称为不对称电位。这是因为制造工艺、机械或化学腐蚀等原因，使玻璃电极内、外膜并不完全相同， $K_1 \neq K_2$ ， $a_1' \neq a_2'$ 。干玻璃电极的不对称电位较大且不稳定，使用前必须在水中充分浸泡（至少24小时）

（二）测量原理和方法

1.原理

(-) 玻璃电极 | 待测溶液 ($[H^+] \times \text{mol/L}$) || 饱和甘汞电极 (+)

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{SCE}} - \left(K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \right)$$
$$= K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

2. 方法

$$E_s = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad (1)$$

$$E_x = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x \quad (2)$$

(2) - (1) 得

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT / F} = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059} (25^\circ\text{C})$$

在实际工作中，我们首先测量标准缓冲液的 E_s ，通过定位旋钮的转动，把pH示值定在 pH_s 上（定位），再测量未知溶液的 E_x ，从显示屏上可直接读取 pH_x 。

如果要检查仪器的准确度，可再定位后，测量另一个标准缓冲液的pH，其差值应符合规定。

3. 注意事项

- (1) 在玻璃电极的适用pH范围内测定
- (2) 定位缓冲液的 pH_s 值应与待测溶液的 pH_x 值尽可能接近，相差不应超过3个pH单位
- (3) 标准缓冲溶液与待测溶液的温度必须相同；
- (4) 电极浸入溶液后需有足够的平衡时间方可读数
- (5) 不宜在 F^- 含量高的溶液测定
- (6) 在pH精密测量中常采用两点校正法

°ü

pH基准缓冲溶液的pH_s值

温度 t/°C	0.05mol/L四 草酸氢 钾	25°C饱和 酒石酸氢 钾	0.05mol/L邻苯二 甲酸氢 钾	0.025mol/L 磷酸二氢钾 0.025mol/L 磷酸二氢钠	0.01mol/ L硼砂	25°C饱和 和 Ca(OH) ₂
0	1.668		4.006	6.981	9.458	13.416
5	1.669		3.999	6.949	9.391	13.210
10	1.671		3.996	6.921	9.330	13.011
15	1.673		3.996	6.898	9.276	12.820
20	1.676		3.998	6.879	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	9.105	12.130
40	1.694	3.547	4.029	6.838	9.072	11.975
50	1.706	3.555	4.055	6.833	9.015	11.697
60	1.721	3.573	4.087	6.837	8.968	11.426

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/307146013110006164>