

第6章 电分析化学引论

6.1 化学电池

- 一、基本概念
- 二、电池表达式

6.2 电极电位

- 一、标准电极电位及其测量
- 二、Nernst方程式
- 三、条件电极电位 $\varphi^{\theta'}$

6.3 液接电位及其消除

- 一、液接电位的形成
- 二、液接电位的消除——盐桥

6.4 电极极化与超电位

- 一、电极的极化
- 二、去极化
- 三、超电位 η

电化学分析：

通过测量组成的电化学电池待测物溶液所产生的一些电特性而进行的分析。

分类：按测量参数分---电位、电重量法、库仑法、伏安法、电导；

*IUPAC*分类：

- 1) 不涉及双电层及电极反应，如电导分析及高频测定；
- 2) 涉及双电层，不涉及电极反应，如表面张力及非*Faraday*阻抗测定；
- 3) 涉及电极反应，如电位分析、电解分析、库仑分析、极谱和伏安分析。

电分析方法特点：

1) 分析检测限低；

2) 元素形态分析：如 $Ce(III)$ 及 $Ce(IV)$ 分析

3) 产生电信号，可直接测定。仪器简单、便宜；

4) 多数情况可以得到化合物的活度而不只是浓度，如在生理学研究中， Ca^{2+} 或 K^{+} 的活度大小比其浓度大小更有意义；

5) 可得到许多有用的信息：界面电荷转移的化学计量学和速率；

传质速率；吸附或化学吸附特性；化学反应的速率常数和平衡常数测定等。

电位分析法

定义：以电化学原理和实验技术为基础的分析方法总称：
电位、电导、库仑、伏安法及电位溶出法。

电化学原理：待测溶液置于化学电池（原电池、电解池）

中，根据测量的电参数（电阻、电位、电流、电量等）与化学量之间的内在关系，

对样品进行定性、定量分析。

电位分析法：利用电极电位与待测离子活度或浓度之间的变化关系进行定量的一种方法。

第一节 基本原理

一、化学电池

化学电池：实现化学能与电能之间相互转换的装置。

原电池：自发地将化学能转换为电能。

电解池：消耗外加电源电能，诱发化学反应，
才能将电能转换为化学能。

阳极：氧化反应

阴极：还原反应

正极：高电位

负极：低电位

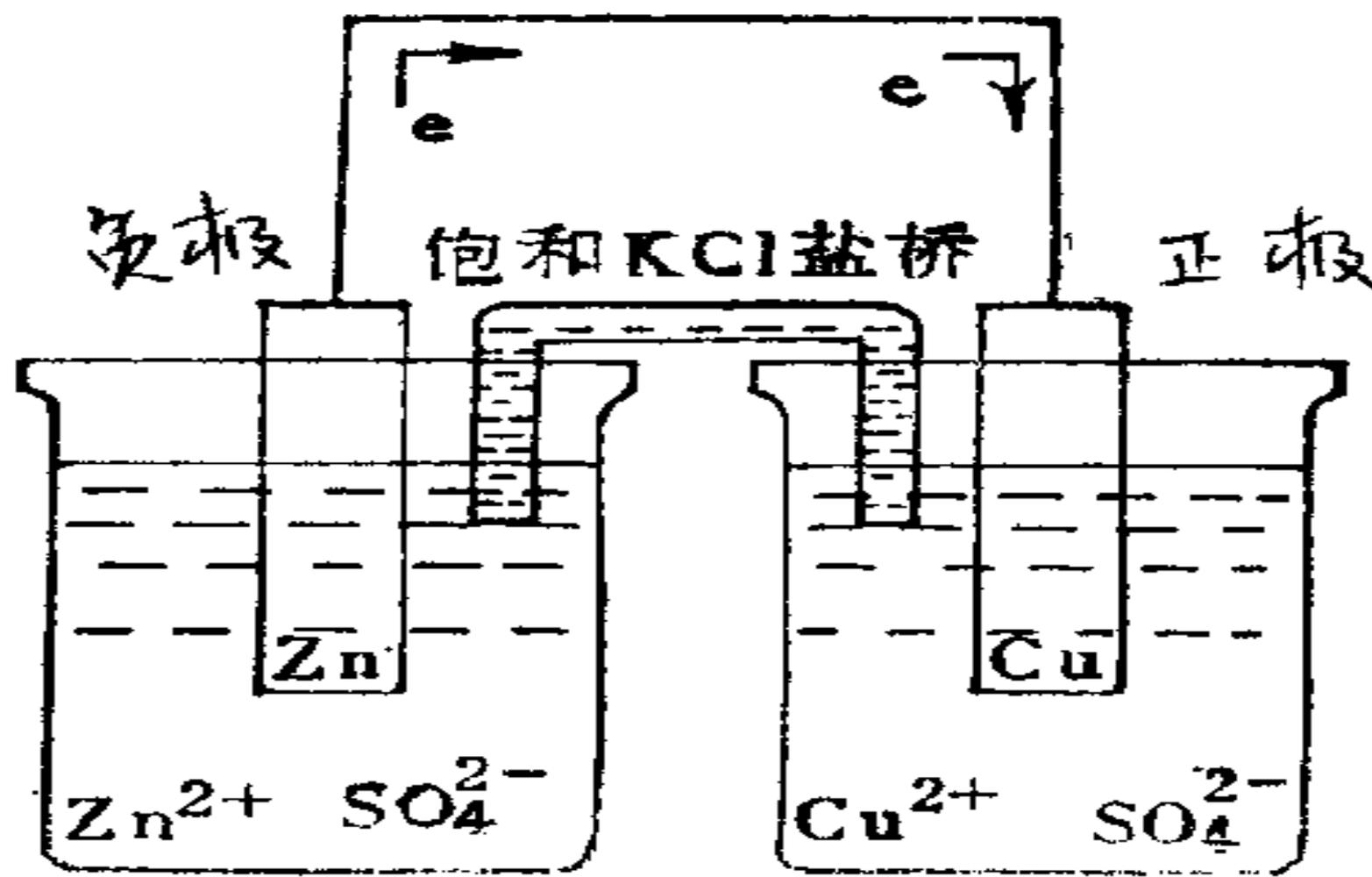


图 7-1 丹尼尔电池结构示意图

10.1 化学电池(Chemical cell)

一、基本概念

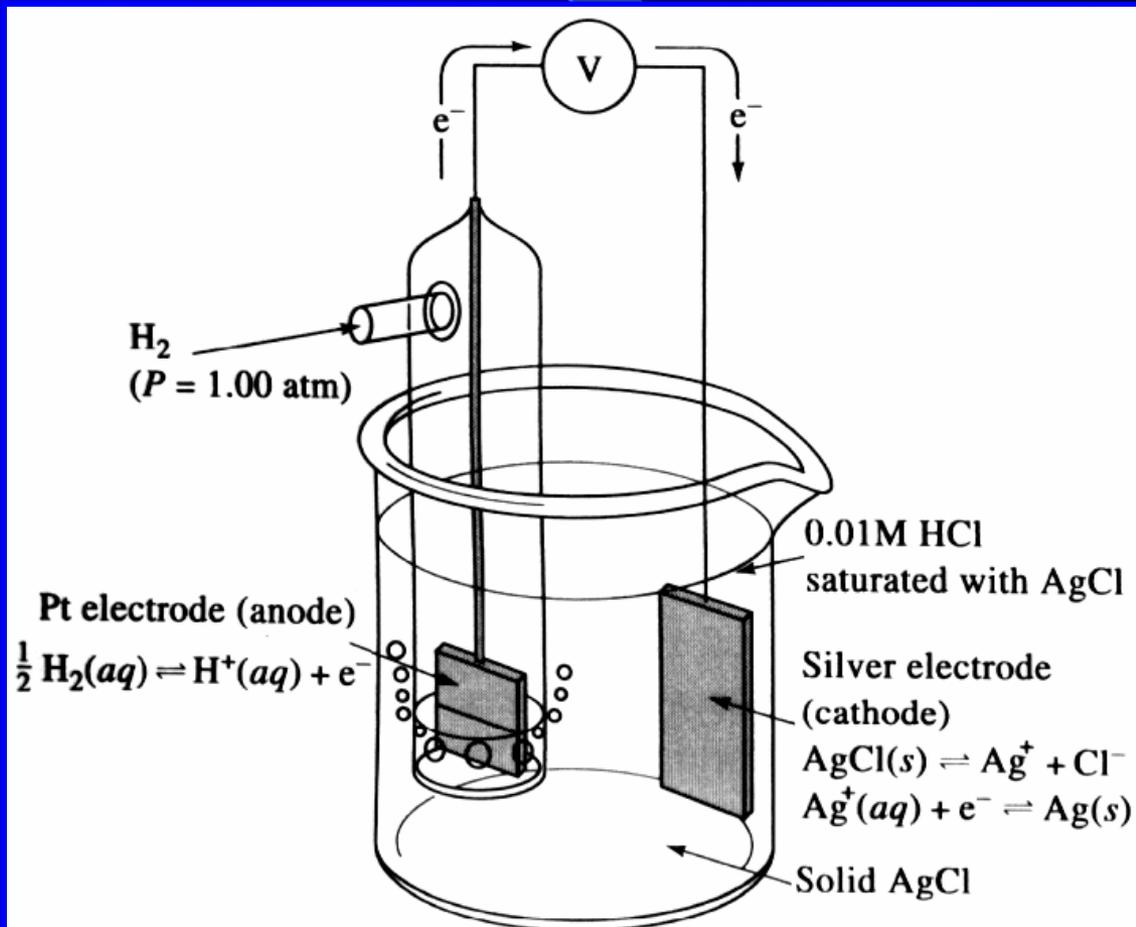
1、化学电池定义：化学电池是化学能与电能互相转换的装置。

2、组成化学电池的条件：1) 电极之间以导线相联；2) 电解质溶液间以一定方式保持接触使离子从一方迁移到另一方；3) 发生电极反应或电极上发生电子转移。

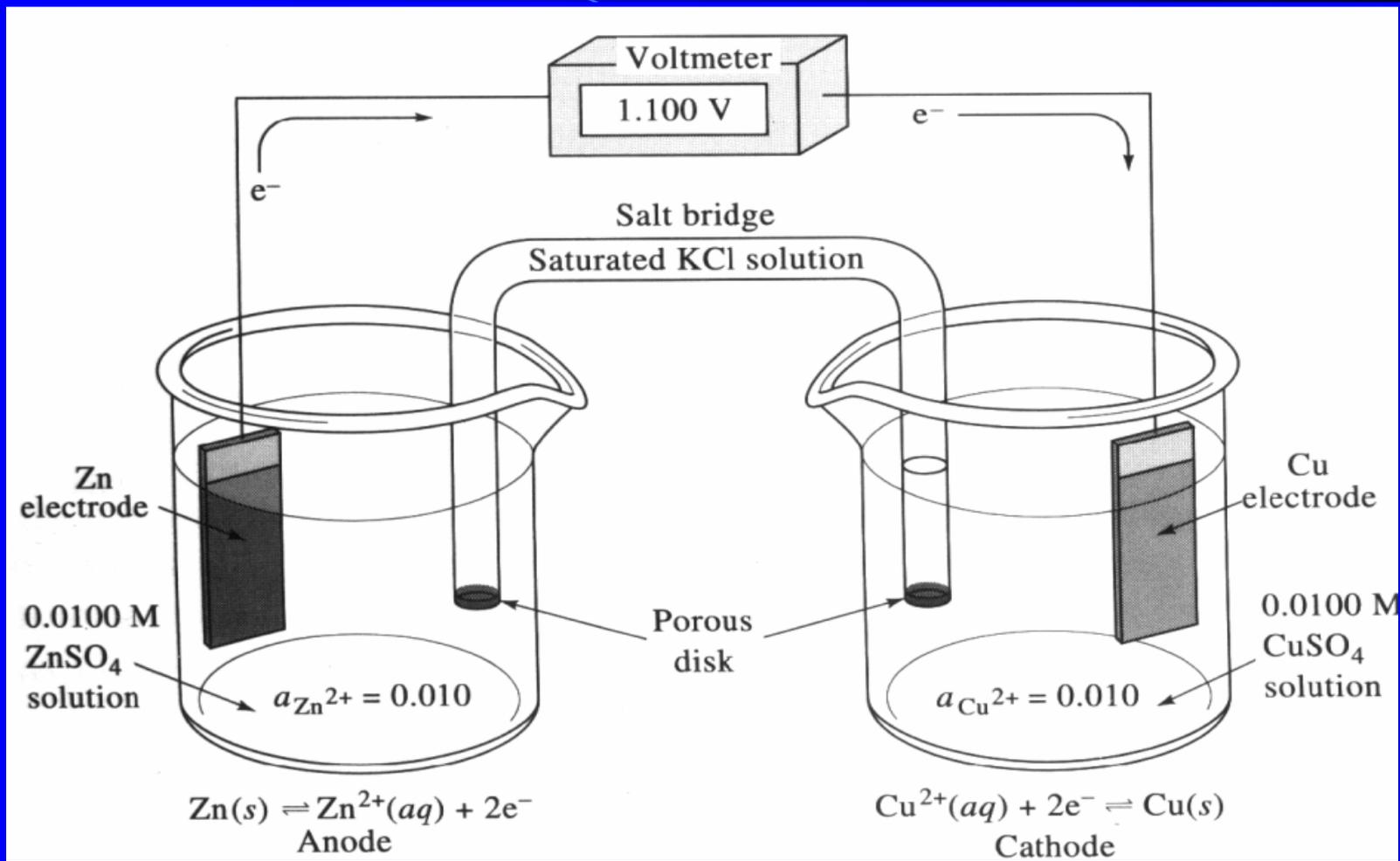
3、电池构成：

根据电解质的接触方式不同，可分为液接电池和非液接电池。

A) 液接电池：两电极共同一种溶液。



B) 非液接电池：两电极分别与不同溶液接触。如图所示。



据能量转换方式亦可分为两类：

原电池(*Galvanic or voltaic cell*): 化学能——电能

电解池(*Electrolytic cell*): 电能——化学能

原电池的表示

1. 负极写在左侧，正极写在右侧。
2. 用化学式表示电池中各物质的组成，并注明其状态，气体要注明压力，溶液要给出浓度。
3. 用单线“|”表示能产生电位差的两相界面，双线“||”代表盐桥。

丹聂尔电池表示为：



二、 电池表达式



阳极

E

阴极

$$\text{电池电动势: } E = \varphi_c - \varphi_a + \varphi_{\text{液接}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} + \varphi_{\text{液接}}$$

当 $E > 0$ ，为原电池； $E < 0$ 为电解池。

正、负极和阴、阳极的区分：

电位高的为正极，电位低的为负极；

发生氧化反应的为阳极，发生还原反应的为阴极。

二. 电池电动势和电极电位

1、 电池电动势： 原电池中各个相界面上的相间电位差的代数和。

负极电位

正极电位

液体接界电位

接触电位

2、 电极电位和“氢标”

电极电位的形成

电极电位的相对值——“氢标”

2. 标准电极电位：常温条件下(298.15K)，活度 a 均为1mol/L的氧化态和还原态构成如下电池：



该电池的电动势 E 即为电极的标准电极电位。

如Zn标准电极电位 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763V$ 是下列电池的电动势：



3. 电极电位：IUPAC规定，任何电极与标准氢电极构成原电池所测得的电动势作为该电极的电极电位。

10.2 电极电位

电极电位的产生：

金属和溶液化学势不同——电子转移——
金属与溶液荷不同电荷——双电层——电位差
——产生电极电位。

一、标准电极电位及其测量

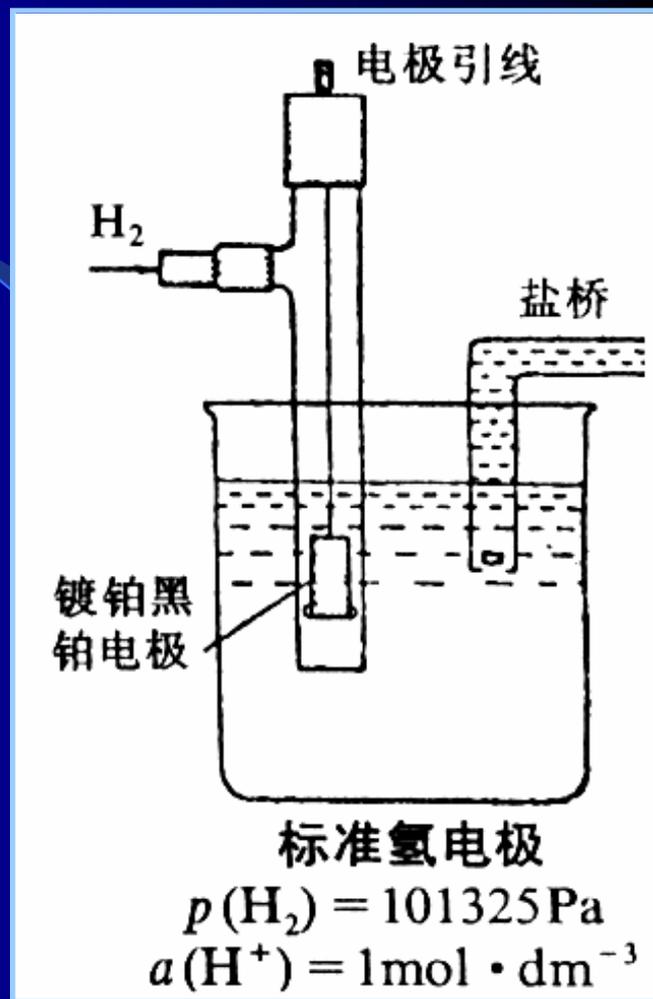
1、标准氢电极：

绝对电极电位无法得到，因此只能以一共同参比电极构成原电池，测定该电池电动势。常用的为标准氢电极，如图：

其电极反应为 $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$

人为规定在任何温度下，氢标准电极电位

$$\varphi_{H^+/H_2} = 0$$



二、*Nernst*方程式

对于任一电极反应：



电极电位为：

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

其中， φ° 为标准电极电位； R 为摩尔气体常数 ($8.3145\text{J/mol}\cdot\text{K}$)； T 为绝对温度； F 为*Faraday*常数 (96485C/mol)； z 为电子转移数； a 为活度。

在常温下，*Nernst*方程为：

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.0592}{z} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

上述方程式称为电极反应的*Nernst*方程。

3. 能斯特方程

表示电极电位与组成电极的物质及其活度、温度等关系的公式。

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

必须注意：

A) 若反应物或产物是纯固体或纯液体时，其活度定义为1。

B) 在分析测量中多要测量待测物浓度 c_i ，其与活度的关系为

$$a_i = \gamma_i c_i$$

其中 γ_i 为离子 i 的活度系数，与离子电荷 z_i 、离子大小 \hat{a} (单位埃)和离子强度 I ($I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$)有关：

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + B \hat{a} \sqrt{I}} \right]$$

实际工作中，为方便直接求出浓度，常以条件电极电位 φ' 代替标准电极电位 φ 。

三、条件电极电位 ϕ'

从前述可知，由于电极电位受溶液离子强度、配位效应、酸效应等因素的影响，因此使用标准电极电位 ϕ^\ominus 有其局限性。实际工作中，常采用条件电极电位 ϕ' 代替标准电极电位 ϕ^\ominus 。

对氧化还原反应：



$$E = \phi^\ominus - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{(\gamma_C c_C)^c (\gamma_D c_D)^d}{(\gamma_A c_A)^a (\gamma_B c_B)^b} \quad \text{或}$$

$$E = \phi^\ominus - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{(\gamma_C)^c (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b}, \quad \text{即}$$

$$E = \phi' - \frac{0.0592}{z} \lg \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b}$$

式中 ϕ' 为条件电极电位，它校正了离子强度、水解效应、配位效应以及 pH 值等因素的影响。

在浓度测量中，通过加入总离子强度调节剂 (*TISAB*) 使待测液与标准液的离子强度相同 (基体效应相同)，这时可用浓度 c 代替活度 a 。

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/706114014233011022>