

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

电化学分析法

(第二版)

主编 张绍衡 副主编 朱艳云 高文秦
主审 彭慈贞

重庆大学出版社

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材

电化学分析法

(第二版)

主 编 张绍衡
副主编 朱艳宏 高文秦
主 审 彭慈贞

重庆大学出版社

电化学分析法

(第二版)

主 编 张绍衡

副主编 朱艳云 高文秦

责任编辑 陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行

新 华 书 店 经 销

重庆通信学院印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:14.5 字数:359 千

1994 年 12 月第 2 版 1997 年 4 月第 2 次印刷

印数:5001~9000

ISBN 7-5624-0307-4/O·47 定价:14.00 元

序

电化学分析是仪器分析中的一个重要的组成部分。将化学变化与电的现象联系起来并应用于分析化学的科学便是电分析化学。人类认识这种过程经历了相当长的历史时期,其中电分析化学开始于 19 世纪初,近百年来才得到迅速的发展,特别是自 1922 年捷克的海洛夫斯基首创极谱学以来,使电分析化学在理论上不断深入、提高和创新。当前在科学研究和生产中,它不仅是一种分析方法,而是化学研究的一种必要手段。它具有灵敏、简便、快速和易于实现自动化、信息化、智能化等特点。现在正生气勃勃地发展成为一门现代化科学。

在高等院校理科化学系中仪器分析是一门基础课,电分析化学是其中的一个重要的教学内容。在各类轻化工高等院校中,无疑的,电分析化学也是基本的教学内容之一。目前,我国仪器分析的教材有不少,但电分析化学的专著较少,现国内仅有二本专著。本书将作为全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材之一,是一本电分析化学专著,并作为轻化工类学校必需的教材。本书所讲述的电分析方法的内容全面丰富,原理叙述清楚,文字通顺,它将会对轻化工院校的教学起到积极的推动作用,并在教学实践中成为受广大师生喜爱的一本好教材和从事电化学分析工作者的一本好的参考书,在教学实践中争取成为一本优秀的教材。

彭慈贞

1994 年 12 月

第二版前言

全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材,自1990年3月至1993年9月先后由重庆大学出版社出版。系列教材的主教材包括:色谱分析法、波谱分析法、电化学分析法、光化学分析法及分析仪器;配套教材包括:色谱分析法实验与习题、波谱分析法实验与习题、光谱分析法实验与习题、电化学分析法实验与习题、分析仪器实验与维修。此五门类十本教科书相继在全国几十所有关高等学校试用,普遍反映良好,受到了广大师生欢迎。至1993年11月,主教材已第二次或第三次印刷,其中有相当数量售入事业单位和科研单位,供科技工作者作参考书。

以上系列教材自1988年编写以来,已先后列入了轻工业部“七五”和“八五”期间高等学校教材编审计划,1992年经国家教委论证审批列入国家教委“八五”期间重点图书选题、出版计划(见国家教委教备[1992]61号文件),说明对该系列教材建设的重视和高质量的要求。

为满足不断发展的高校教学需要和社会需要,为达到国家教委重点图书选题出版标准,提高教材质量,教材编委会和重庆大学出版社决定将主教材修订再版。

为搞好修订再版工作,于1992年1月和1993年11月先后在北京化工学院和重庆大学出版社,召开了两次修订主编工作会议。会议通过了修订原则、修订内容和修订计划。该系列教材修订版与第一版相比,有较大改变。清除了第一版书中存在的错误和不精炼的部分,增加了相当数量的学科发展中已较成熟的最新内容和最新技术。同时,本着少而精的原则,基本上不增加过多文字,并以现代排版印刷技术印制。因此,该书将以全新面貌展现给广大师生和读者。

经全体院校参编者民主选举和有关部门领导协商,调整了原系列教材编委会组成及部分主编、副主编。

编委会主任委员: 史景江

编委会副主任委员: 于世林、郭德济、张绍衡

编委会委员: 马熙中、张达英、刘頔荣、李寅蔚、夏心泉、钟洪辉、高文泰、朱艳云、
李国童、孙洪飞、张厚德、王儒富、廖兴兰、赵邦荣、黄兴云

* * * * *

本书绪论部分由郑州轻工学院张绍衡与大连轻工学院钟洪辉编写;第一章由成都大学高文泰编写;第二章由桂林冶金地质学院陈献梅编写;第三章由大连轻工学院朱艳云、成都大学高文泰与齐齐哈尔轻工学院杨铁金(第8节)编写;第四章由齐齐哈尔轻工学院李国童、杨铁金编写;第五章由郑州轻工学院张厚德(第1—6节)与张绍衡(第7—16节)编写;第六章由郑州轻工学院卞莉山与张绍衡编写。全书由张绍衡统稿。最后,由南京大学彭慈贞教授审订。南京大学张祖训教授,中国科技大学张懋森教授,郑州大学仰蜀薰教授以及重庆大学李海拉教授在百忙中审阅了全部书稿,提出了许多宝贵意见,在本书出版之际对他们的支持和帮助表示由衷地感谢。

工业分析专业系列教材编委会

目 录

绪 论	1
第一章 基本理论	3
第一节 电化学电池	3
第二节 电动势	5
第三节 电极电位	10
第四节 极化和过电位	17
第五节 法拉第定律	20
第二章 电导分析法	23
第一节 基本原理	23
第二节 电导的测定	27
第三节 电导分析及其应用	29
第四节 高频电导滴定	31
第三章 电位分析法	34
第一节 概述	34
第二节 电位分析所用的电极和电池	34
第三节 离子选择性电极概述及分类	39
第四节 各类离子选择性电极的结构和响应	40
第五节 离子选择性电极的性能指标	61
第六节 影响离子选择性电极准确度的因素	68
第七节 直接电位法的测定方法	71
第八节 电位滴定法	79
第四章 电解分析法及库仑分析法	87
第一节 电解分析法	87
第二节 库仑分析法	102
第五章 极谱分析法和溶出伏安分析法	114
第一节 极谱分析法概述	114
第二节 扩散电流理论和尤考维奇方程式	120
第三节 干扰电流及其消除方法	125
第四节 极谱定量分析法	132
第五节 极谱波方程式和半波电位	135
第六节 极谱催化波	141
第七节 采样电流直流极谱法	146
第八节 单扫描极谱法	147
第九节 循环伏安法	151
第十节 交流极谱法	152
第十一节 方波极谱法	154
第十二节 脉冲极谱法	157
第十三节 交流示波极谱法	162
第十四节 溶出伏安法	169

第十五节 电位溶出法	180
第十六节 有机化合物的极谱分析	181
第六章 计算机在电分析中的应用	190
第一节 基本原理	190
第二节 数/模(D/A)转换和模数(A/D)转换	194
第三节 数据采集与数据处理	197
第四节 计算机在极谱分析中的应用	200
附表	204
附表 1 国际原子量表	204
附表 2 国际制基本单位(SI)	205
附表 3 国际单位制导出单位	205
附表 4 国际单位制用的十进词冠	206
附表 5 水溶液中某些离子的标准生成热标准生成自由能和标准熵	206
附表 6 某些半电池反应的标准电极电位和条件电位表(298K)	209
附表 7 极谱半波电位表(298K)	213
附表 8 吸附溶出伏安法测定部分有机化合物的有关数据	215
符号表	219
参考文献	223

绪 论

一、电化学分析法及其分类

将化学变化与电的现象紧密联系起来的学科便是电化学。应用电化学的基本原理和实验技术进行分析,就形成了各种电化学分析方法。电化学分析法,是指将被测组分以适当形式置于电化学反应器——化学电池中进行检出和测定的各种类型的方法。这种方法所要检测的电参量通常是电阻(或电导)、电位(电极电位或电动势)、电流、电量等,或者检测某种电参量在变化过程中的变化情况,或检测某一组分在电极上析出的物质的重量,根据检测的电参量与化学量之间的内在联系,对样品进行定量定性测定。

电化学分析法开始于18世纪的电解分析和库仑滴定法。随着科学技术的发展,19世纪出现了电导滴定法等。1922年极谱分析法的问世,标志着电分析方法的发展进入了新的阶段。此后各种极谱方法及有关设备相继出现,丰富了电化学分析法的内容。近十多年来,由于各种伏安技术的发展,以及各种电流理论的不完善,不但使电化学分析法深入到自然学科各个领域,而且使这种方法由一门实验技术,逐渐发展成为一门具有比较完整理论体系的学科——电分析化学。

目前,电化学分析方法研究的物质已有上万种,并在很多领域得到应用。根据电化学分析中所采用的基本原理和检测电参量的方法不同,按1976年IUPAC(国际纯粹与应用化学协会)所规定的分类方法,把电化学分析法分类如下:

1. 第一类。不考虑双电层也不考虑电极反应。例如,电导分析法、电导滴定法、高频滴定法等。
2. 第二类。考虑双电层但不考虑电极反应。例如,通过测量表面张力、非法拉第阻抗而测定浓度的方法。
3. 第三类。考虑电极反应,并在工作电极上施加恒定激发信号。属于这类的有:
 - (1) $i = 0$ 。例如,电位分析法。
 - (2) $i \neq 0$ 。例如,电解分析法、计时电位法、计时电流法、恒电流库仑法等。
4. 第四类。考虑电极反应,并在电极上施加可变的大振幅激发信号。例如,线性扫描伏安法、快速极谱法等。
5. 第五类。考虑电极反应,并且在电极上施加可变的小振幅激发信号。例如,脉冲极谱法、方波极谱法、交流极谱法及示差脉冲极谱法等。

本书基本上按这种分类方法安排内容,但由于篇幅所限。仅对电化学分析中较为常用的方法作一介绍,其他内容可参考有关著作。

二、电化学分析法的特点及发展趋势

电化学分析方法的应用极为普遍,周期表上几乎所有元素,以及所有能在界面上进行氧化还原、吸附脱附,进行或导致离子转移、传输的无机、有机和生物物质等,均可采用电化学分析法进行研究。测定可以在液相(水及非水溶剂)、熔盐、固相、气相、流动体系乃至生物活体中进

行,且其测定范围很广,既可检测含量高达 99.999% 的高纯物质,也可检测含量低达 $10^{-10}\%$ (或质量分数为 10^{-12} 数量级) 的物质。具体归纳起来有如下特点:

1. 准确度高。例如精密库仑滴定分析法,其理论相对误差仅为 0.0001% (即测定法拉第常数的误差),此法不需要标准参考物质,唯一参考标准是法拉第常数。

2. 灵敏度高。在提高灵敏度方面,伏安分析法有其独到之处。例如脉冲伏安法测量水中痕量砷,其最低含量可达 $10^{-9}\%$ (或质量分数为 10^{-11} 数量级);用极谱催化波检测矿石、金属中的稀有元素,可低至 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ mol/L}$ 甚至 10^{-12} mol/L 。这些方法的灵敏度足可以和发射光谱、无火焰原子吸收光谱甚至中子活化分析法相媲美。

3. 选择性好。除电导分析法和恒电流电重量分析法以外,其他电化学分析法都具有较好的选择性。例如控制阴极电位电解法,可以在多种金属共存时分离并测定某一金属;溶出伏安法能同时测定几种含量很低的金属;交流极谱、方波极谱、示差脉冲极谱等方法都有较高的分辨率;某些离子选择性电极,如 F^- 离子选择性电极、 K^+ 离子中性载体电极、酶电极等都具有较好的专属性和抗干扰能力。

4. 适应于各级含量组分的测定。例如电重量分析法、库仑滴定、电位滴定、电导滴定等分析方法可用于常量组分的测定;极谱分析、离子选择性电极分析、微库仑分析等方法可用于微量组分的测定;极谱催化波、脉冲极谱和溶出伏安法可用于微量、超微量组分的测定。

5. 仪器设备简单,易于实现自动化。与许多现代化仪器分析方法相比较,电化学分析法一般无需大型昂贵的仪器设备,所用的仪器都比较简单,容易制造,且仪器的装置、调试和操作也比较简便。由于各类电化学分析法都是通过化学电池直接给出电信号,因此便于自动化和计算机控制。

随着科学技术的不断发展和各种学科的相互渗透,电化学分析得到了飞速发展。化学修饰电极的出现,人们可以用物理或化学手段,在电极表面层接上一层化学基团,造成某种微结构,赋予电极预定的功能,从而有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现电极功能设计。化学修饰电极的出现,不仅推动了电极过程动力学的基本理论研究,而且呈现出多种有效效应。表面和界面电分析化学的发展,尤其是油/水界面的研究,为在生物科学中的应用开拓了广阔天地。光谱电化学的发展,为进一步了解电极过程的基本行为及电极过程机理展示了令人鼓舞的前景,它既能获得化学吸附物质的键与相对取向的详细信息,又可达到极高的灵敏度。生命科学的基础学科是电化学,生物电分析化学的引入和发展,对现代工业、农业、能源、生命科学的研究和发展都具有特殊意义。由微电极 (10^{-8} cm^2) 引入而产生的微电极伏安法,目前已在生物电化学、快速过程动力学、能源电化学和电分析方法等领域得到应用。把灵敏度高、选择性好的电化学分析方法与液相色谱相结合而产生的液相色谱电化学,是自脉冲伏安法出现以来电化学分析领域中最有意义的进展。色谱电化学的引入,探讨了新的电化学检测和分离的方法,提高了分离效能和物质定性鉴别及定量测定的能力。以上这些新技术、新方法、新理论的产生和发展,使近代电化学分析不仅能进行组分和形态分析,而且对电极过程理论、生命科学、能源科学、信息科学和环境科学的发展起着重要作用。电分析化学已在现代分析化学中占有特殊地位,它不仅是一种分析手段,而且已发展成独立的学科方向。

然而,如何提高信噪比及分辨率等,仍然是发展电化学分析方法的中心问题。对于电极、仪器的研究和制造是实现新方法的关键。特别是要结合近代微机技术,注意开发高性能的仪器,使分析过程自动化、智能化和多功能化,以促使电化学分析的新发展。

第一章 基本理论

电化学是研究化学能与电能之间的相互转变以及和该过程有关的定律和规则的一门学科。而电化学分析则是利用物质的电化学性质来测定物质组成和含量的分析方法。本章就电化学分析法所涉及到的基本概念及理论作一概括的介绍。其中有关电解质溶液的性质部分(如溶液的导电性等)将在以后有关的章节中介绍。

第一节 电化学电池

各种电化学分析方法都是将待测试样溶液作为电化学电池的一部分,然后通过测量电池的某些参数,如电位(或电动势)、电流、电阻(或电导)、电容或电量,或者测量这些参数在某个过程中的变化情况进行定量分析的。因此,首先应对电化学电池工作的基本原理有一概括了解。

通常将实现化学能与电能相互转变的装置或体系称为电化学电池^①。电化学电池可分为两类:一类是原电池,它能自发地将本身的化学能转变成电能;另一类是电解池,它需从外部电源(直流电源)获得所需能量用以实现电池内部发生的化学反应。这两类电池在改变实验条件时,能相互转化。它们在电化学分析法中发挥着各自的作用。

一、电池组成

任一电化学电池都由两个同时插入电解质溶液(或“半湿”糊状电解质或固体电解质)的固体导体所构成。该固体导体称为电极。要使电化学电池工作(即要使电流流通),则还必须满足以下条件:

1. 外电路用导体导通。
2. 电解质溶液中离子之间可以相互迁移。
3. 电极与其周围电解质间的固—液界面上发生氧化或还原反应。

电化学电池还可按另一种特性分为两类:无液接界电池和有液接界电池。液接界是指两溶液之间的界面。图1-1所示的电池是将两个电极插入同一电解质溶液中,由于两个电极共用一种电解质溶液,不存在溶液之间的界面,故这种电池称为无液接界电池。图1-2(a)和(b)所示的电池则是另一类,两个电极各自插入不同组成或相同组成而浓度不同的分隔开的电解质溶液中。两电解质溶液以多孔隔膜分开或分别盛放在两个容器

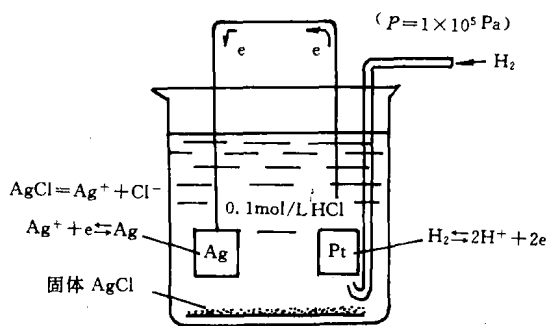


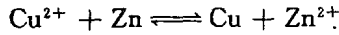
图 1-1 无液接界电池

^① 这里仅指化学电池这一类型。除此之外,电化学体系(电池)还包括重力电池、浓差电池等。

中,并以盐桥相连,以满足离子可以相互迁移的条件。此类电池由于存在溶液接界,故称为有液接界电池。通常采用较多的是有液接界电池,因为这类电池避免了两个半电池的各组分直接参与反应而降低电池的效率。例如对于图 1-2 所示电池,电池反应为

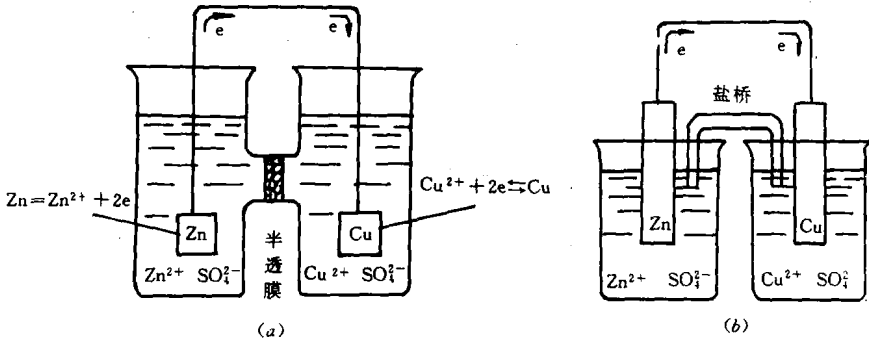


如果将两种电解质溶液混合,由于铜将在锌电极上直接沉淀,电池的效率将降低



对于图(1-1)所示电池,由于电池中氢被银离子氧化的速度非常慢,所以可采用无液接方式。

无论原电池还是电解池,凡是发生还原反应的电极都称为阴极;凡是发生氧化反应的电极都称为阳极。对于单个电极上所发生的氧化或还原反应,通常称为半电池反应。单个半电池反应不能独立进行,只有在另一个半电池反应同时进行时,整个电池才能工作,此时才能进行电测量。

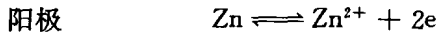


1-2(a) 有液接界的丹聂尔电池

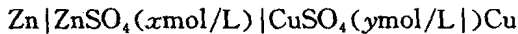
图 1-2(b) 带盐桥的有液接界电池

二、电池的表示符号

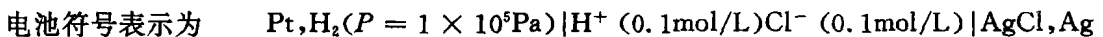
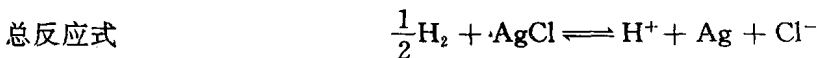
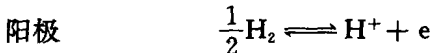
图 1-2(a) 所示电池,即为著名的丹聂尔(Daniell) 电池。



通常采用下述符号来表示上述电池:



将发生氧化反应的电极及其溶液列在左边,发生还原反应的电极和溶液列在右边。所有两相之间的界面用竖线(固/液界面或液/液界面)或逗号(固,固界面或固,气界面)表示。有时,为了消除液/液接界电位,两溶液之间采用盐桥相连,此时用双竖线表示。对于图 1-1 所示电池:



第二节 电 动 势

电化学电池是将化学能转变成电能(原电池)或将电能转变为化学能(电解池)的一种装置,因此只有掌握化学能与电能相互转化的定量关系,才能从理论上处理能量转化问题,这些将涉及到热力学的范畴。

一、可逆电池的电动势与热力学

1. 自由能与电动势

当一个化学反应的化学能转变为电能时,它们之间的定量关系可以通过化学热力学来讨论。已知,在恒温恒压下体系自由能的减少等于体系在可逆过程中所做的最大有用功(即非体积功) W'

$$-\Delta G = W' \quad (1-1)$$

而对一个可逆电池来讲,最大有用功就是最大电功 $W_{\text{电}}$ 。已知

$$W_{\text{电}} = Q \cdot E \quad (1-2)$$

式中 Q ——电量(C);

E ——电动势(V)。

如果在电池中,一个化学反应的自由能变化全部转化为电功,则式(1-1)可写为。

$$-\Delta G = W_{\text{电}} = Q \cdot E = nFE \quad (1-3)$$

式中 n ——电极反应中电子的得失数;

F ——法拉第常数,即 1mol 电子的电量($1F = 96485C \cdot \text{mol}^{-1}$)。

上式不仅将化学反应的自由能变化和相应电池的电动势或所做的最大电功定量地联系起来,而且它是沟通热力学和电化学的主要桥梁。应该指出,上式是在热力学可逆条件下得来的,即电池反应是在平衡(可逆)条件下进行的。本节所讨论的内容均具有这样的前提。

对于非平衡(不可逆)的电极过程

$$\{-\Delta G > nFE\} \quad (1-4)$$

将在第四节中讨论。

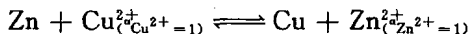
在标准状态下,即电池反应中各组分的离子或分子的活度均等于 1mol/L,或活度比率为 1(若反应中有气体参加,则其分压等于 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$),式(1-4)为

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (1-5)$$

式中 ΔG^0 ——参加反应的各物质处于标准状态时反应的自由能变化;

E^0 ——电池的标准电动势(V),即在标准状态下电池的电动势,可通过查表计算。

例题 1-1:在 25°C 和 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 气压下,铜和锌在其相应溶液中有如下反应:



查附表 5 可得 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的标准生成自由能分别为 64.98kJ/mol 和 147.19kJ/mol , Cu 和 Zn 两单质的标准生成自由能均为零。上述反应的标准自由能变化

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G^0_{\text{Zn}^{2+}} - \Delta G^0_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= -147.19 - 64.98 = -212.17 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

如果将上述反应设计为电池,那么自由能的变化可转化为电功而产生一个电动势 E 。若在恒温

恒压的标准状态下,根据式(1-5)可算出电池的标准电动势

$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = - \frac{-212.17 \times 1000}{2 \times 96485} = 1.100 \text{ V}$$

由以上讨论可知,电动势是一个表征电池反应推动力的重要物理量。{电池中反应发生的倾向性可以通过电动势表示出来}

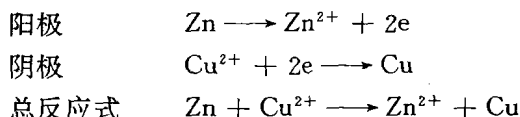
2. 电池的可逆性

“可逆过程”是用热力学对化学过程进行理论探讨的首要前提。

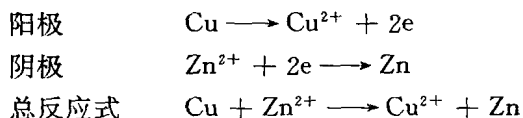
电化学上的“可逆性”常包含有两层含意:其一是电池反应的“化学可逆性”;其二是“热力学上的可逆性”。

“化学可逆性”是指当有相反方向的电流通过电池时,两极上发生的电极反应可逆向进行。如图(1-2)所示丹聂尔电池。

放电过程(原电池)



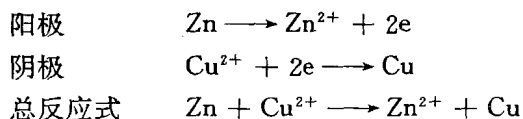
充电过程(电解池)



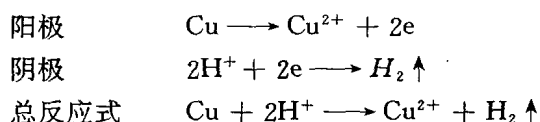
应当指出,并不是所有电池都具有化学可逆性。例如电池



放电过程(原电池)



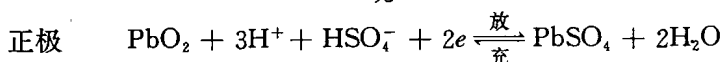
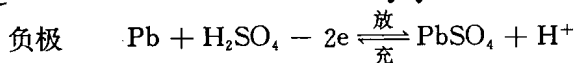
充电过程(电解池)



显然该电池就不具备化学可逆性。对于化学不可逆的电池在任何条件下进行的过程,都是热力学不可逆的。

可逆电池还应具备“热力学的可逆性”。式(1-3)是在热力学平衡(可逆)过程下推导出来的。热力学可逆是一种理想状态,只有在无限缓慢、接近平衡状态下进行的过程,才能接近热力学可逆。所以在实测某可逆电池的电动势时,应使电极上通过的电流无限小,即电极反应进行得无限缓慢,无论正向还是反向电流通过电极时,电极反应都必须在平衡电位下进行。这样电池才能做最大的有用功——电功($W_{\text{电}}$)。若通过电极的电流不满足上述情况,电极附近将出现浓差等现象而产生极化(极化概念在第四节中讨论),破坏电池内部的平衡状态;并且由于充放电时电流过大,电池本身有一定内阻,电流的通过导致一部分有用功(电功)转化为热效应,从而使实测的电动势值偏离平衡值。

因此,对于可逆电池来讲,必须同时满足上述两个条件。例如铅酸蓄电池



虽然在充、放电过程中,两极上发生的电极反应互为逆反应,具备“化学可逆性”的条件。但是在实际使用中,由于有一定强度的电流通过,显然不具备“热力学可逆性”的条件。因此,铅酸蓄电池不是可逆电池。严格来讲,只有由两个可逆电极放在同一种电解液中所形成的电池,而且通过电池的电流又是无限小的情况下,才能构成可逆电池。

二、电动势的测量

测量可逆电池的电动势不能用伏特计来直接测量。因为通常的伏特计有内阻,测量时势必要从电池中汲取一定的电流以驱动指针的偏转。而电池的电动势(平衡电势)是当电池中没有电流流过时的电势值。为了使待测电池在测量电动势的过程中几乎没有电流流过,通常采用“对消法”测量。

“对消法”测量的基本线路如图 1-3 所示。测量过程如下:先用标准电池 E_s (通常采用惠斯登(Weston)电池, 298K, ($E_s = 1.0184\text{V}$) 校正 AB 滑线电阻(均匀的电阻丝),将滑动点调到一合适点 C 处,再调节电阻 R,使检流计 G 指零。然后将开关 K 由接 E_s 转接在待测电池 E_x 上,此时 G 将偏离零点,仔细移动滑动点使 G 重新指零,设此时滑动点移到 C' 点。分别量出 AC, AC' 的长度。则

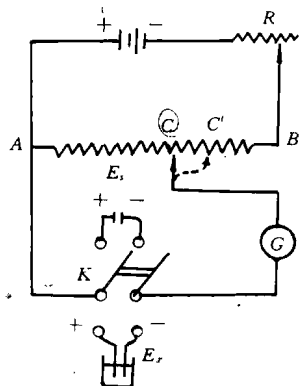


图 1-3 对消法测电动势示意图

$$E_s : \overline{AC} = E_x : \overline{AC'}$$

$$E_x = E_s \cdot \overline{AC'} / \overline{AC}$$

即可计算出待测可逆电池的电动势 E_x 。

目前也常用数字电压表来直接测量电动势,该仪表具有相当高的内阻(输入阻抗可高达数十兆欧),又有很高的精度,且快速、直读,但价格较贵。

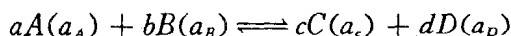
测量中采用的标准电池必须是电动势准确已知的可逆电池,其数据能保持长期稳定不变。

三、电动势与溶液活度的关系

以上讨论了可逆电池化学能与电能相互转化的关系,并推导出式(1-3),介绍了电动势的测量方法以及电池满足可逆性的条件。可能人们要问:既然达到可逆电池的条件要求很高,在实际中又不能利用它的电能进行工作,因为一工作就必然会有电流流过,从而破坏可逆条件。那么电动势这个概念还有什么实际意义呢?

在以后的章节中将要介绍的电位分析法,就是利用电动势(或电极电位)与电解质溶液的活度的关系来实现的。除了分析化学以外,电动势在其他领域也有广泛的应用。所以要对电动势这个概念进行深入的讨论,探讨电动势和参与电池反应的各种物质的性质、浓度以及外界的温度、压力等因素的关系。

设在恒温恒压下可逆电池中发生的化学反应为



根据热力学的化学反应等温式

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (1-6)$$

式中 R ——气体常数(8.314J/(K·mol));

T ——绝对温度(K);

a_A, a_B ——反应物 A, B 的活度;

a_c, a_D ——生成物 C, D 的活度。

将式(1-3)、(1-5)代入(1-6)式得

$$\begin{aligned} -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln \frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \\ E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \end{aligned} \quad (1-7)$$

若取以 10 为底的对数,温度为 298K,则

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg \frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (1-8)$$

式(1-7)、(1-8)表明可逆电池电动势与参加电池反应的各物质间的关系,简称电动势表达式。

由(1-8)式知,电动势 E 既与标准电动势 E° 有关,又与参加反应的各物质的活度有关。因 E° 与温度亦有关,对数项中的 T 应与 E° 所在的 T 一致。

当参加反应的各物质的浓度极低时,可用浓度代替活度。

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \lg \frac{(c_c)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} \quad (1-9)$$

当电池反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 或 $E = 0$, 则式(1-7)变为

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_c)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right]_{\text{平衡}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (1-10)$$

式中 K_a 为平衡常数。由式(1-10)知,由测得的可逆电池的标准电动势可计算化学反应的平衡常数 K_a 。

总之,对于可逆电池, E 可直接测量而得, E 表达了该电池反应发生的倾向性,可根据 E 的数值来计算许多其它热力学数据。若电池不是可逆电池,可反过来从热力学数据计算该电池在平衡情况下的电动势 E ,从而判断自发电池的最高端电压,或电解电池的理论分解电压。可见不论对于电池还是化学反应,电动势表达式都是非常有用的。

四、电动势与温度的关系

根据热力学中的吉布斯—赫姆霍兹(Gibbs—Helmholtz)方程式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (1-11)$$

若将该化学反应安排成可逆电池,则可将式(1-3)代入得

$$-nFE = \Delta H - nFE \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (1-12)$$

这就是电池反应的焓变公式。式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 是恒压条件下电动势对温度的偏导数, 称为电动势的温度系数。它表示在恒压条件下电动势随温度的变化, 可由实验测得。该式中

$$nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = T\Delta S = Q_R \quad (1-13)$$

Q_R 为可逆电池中化学反应的热效应。

$$\text{故} \quad \Delta H = -nFE + T\Delta S$$

根据电池反应的焓变公式(1-12), 可求得电源反应的电能 nFE 与热效应之间的关系。该式表明, 在电化学体系中, 可逆产生或得到的电能和反应热效应与电动势的温度系数有关。而 $\Delta H = -nFE + T\Delta S$ 表达了可逆电池的化学反应的反应热 ΔH 与电能 nFE 和非有用功(可逆化学反应的热效应) Q_R 之间的定量关系。通过以上关系, 可得到如下结论:

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$, 即电动势不随温度而变, $Q_R = 0$, 电池工作时与环境没有热交换, 因此 $-\Delta H = -nFE$, 化学反应的反应热全部转变为电能。

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$, 即电动势随温度升高而增大, $Q_R > 0$, 电池工作时从环境吸收热量, 因此 $-\Delta H < nFE$, 即化学反应的反应热比电能小, 除反应热全部转变为电能外, 电池还将从环境吸收部分热来做电功。

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$, 即电动势随温度升高而减少, $Q_R < 0$, 电池工作时向环境放热, 因此 $-\Delta H > nFE$, 即化学反应的反应热一部分转化为电能, 另一部分以热的形式传给环境。

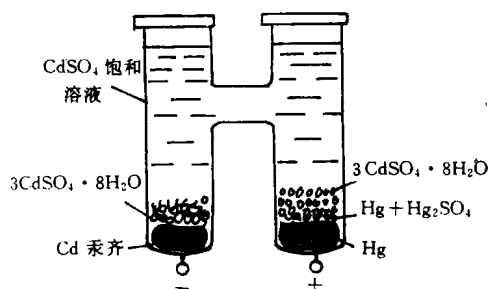
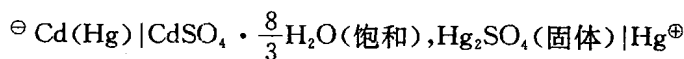


图 1-4 惠斯登电池

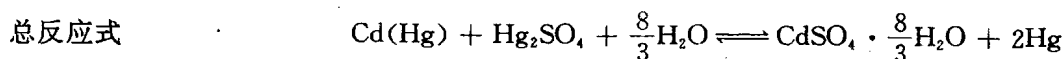
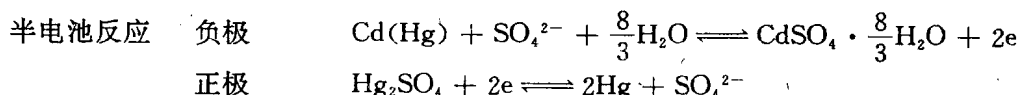
前面提到的惠斯登标准电池(图 1-4)具有很高的可逆性, 且其温度系数很小, 经精密的量热测定计算出的温度系数约为 $-4 \times 10^{-5} \text{V/K}$ 。国际上规定用它作电位测量的标准。电池表达式为



在 293K 时, 测量出的电动势 $E_{\text{Hg}-\text{Cd}} = 1.01830 \text{V}$ 。其它温度 $T(\text{K})$ 下的电动势值可按下式计算

$$E = 1.01830 - 4.06 \times 10^{-5}(T - 293) - 9.5 \times 10^{-7}(T - 293)^2 + 1.0 \times 10^{-8}(T - 293)^3 \quad (1-14)$$

例题 1-2 惠斯登标准电池



若在 298K 时测得电动势 $E = 1.01807 \text{V}$, 温度系数 $\partial E / \partial T = -5.00 \times 10^{-5} \text{V/K}$, 求电池

反应的 ΔS 和 ΔH 。

解：在上述化学反应中， $n = 2$ ，按式(1-13)、(1-12)可得

$$\begin{aligned}\Delta S &= nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-5.00 \times 10^{-5}) \\ &= -9.65 \text{ J/K} \\ \Delta H &= -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ &= 2 \times 96485 [-1.01807 + 298 \times (-5.00 \times 10^{-5})] \\ &= -197032 \text{ J}\end{aligned}$$

第三节 电 极 电 位

已知电池的电动势是两个半电池电极电位的代数和。这一节将讨论半电池的电极电位的产生和测量。

一、相间电位的产生

将金属电极(包括石墨电极)插入电解质溶液中，从外表看，似乎不起什么变化。但实际上，却由于荷电粒子在两相之间的转移而产生了一定的界面电位差。图 1-5 表示了电化学电池的有关界面(省略了有关气相的界面)。整个电池所测的电动势就是所有这些界面电位的代数和。

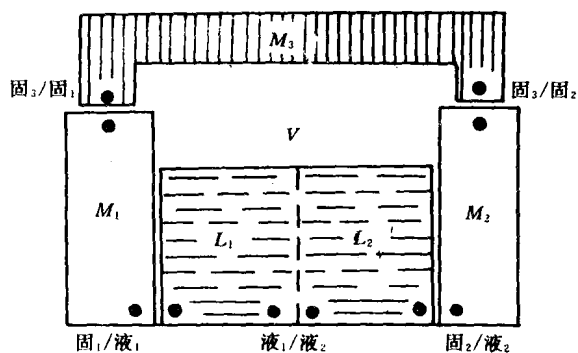


图 1-5 电化学电池的相组成

M_1, M_2 金属电极; M_3 外导体; L_1, L_2 溶液; V 气体。

已知两点之间的电位差是单位电荷从一点转移到另一点时所必需做的功。如果两点在同一相内，则电荷转移功将仅为电功，所选两点之间的电位差就可确定。若这些点是在两个不同的相内，由于它们的化学位在不同相内不相等，因此单位电荷从一点转移到另一点时所做的功不仅包括电功，而且还包括化学功。

现在首先考虑金属电极与溶液界面的电位差。对于它的产生机理通常用“双电层”理论进行解释。

当金属和溶液接触后，金属晶格上的原子因被液相中水分子极化、吸引，最终有可能脱离晶格并以水合离子的状态进入溶液。同样，溶液中的金属离子也有被吸附到金属表面上的可能。这些荷电粒子在两相间的转移倾向与金属的活性及溶液活(浓)度有关。当达到平衡时，净结果是金属原子以正离子的形式进入溶液，此时由于固相表面积累了过剩的电子而荷负电，溶液中的正离子必将被吸引而分布在金属表面附近。于是，紧挨在两相之间的界面层就会形成一个类似充电电容器那样的界面双电层，如图 1-6 所示。因双电层电性相反，故两相间必存在一定的界面电位差，亦称相间电位差。近代理论认为：由于分子热运动的原因，双电层结构具有一定的分散性，它可分为紧密层和扩散层两部分。前者指溶液中与金属表面结合得比