

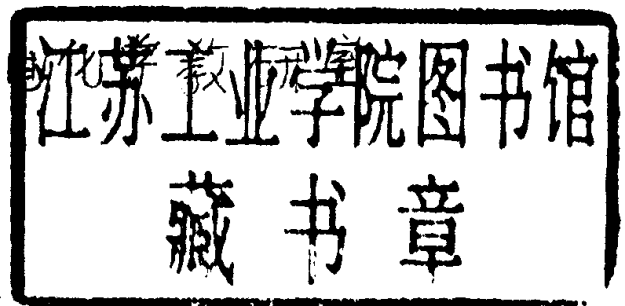
电 化 学 测 量

天津大学化工系电化学教研室

电化学测量

天津大学

化工系



目 录

第一篇 电极电位的测量

第一章：测量电极电位的电化学原则	(1)
§1. 电极电位的电化学概念	(1)
§2. 参比电极	(4)
第二章：电极电位测量方法	(19)
§1. 补偿法原理及其应用	(20)
§2. 阻抗变换方法和高阻电压表	(30)
§3. 数字电压表及其应用	(38)
第三章：电极电位测量实例	(43)
§1. 多孔电极中液相的测定电阻	(43)
§2. 慢速充电法测定银粉的电表面	(49)

第二篇 极化曲线的测量

第一章：极化曲线	(59)
§1. 测量极化曲线的意义	(59)
§2. 过电位测量要点	(59)
§3. 恒电流极化曲线与恒电位极化曲线	(61)
§4. 简单线路	(64)
第二章：恒电位方法及其电路	(65)
§1. 恒电位方法	(65)
§2. 恒电位仪电路的组成	(69)
§3. 恒电位仪电路分析	(73)
§4. 晶体管恒电位仪的制作与调试	(85)
§5. 恒电位仪电路的改进	(88)

第三章	恒电位方法及其电路	(94)
§ 1	恒电位的概念	(94)
§ 2	恒电位方法	(94)
§ 3	恒电位的误差分析	(97)
第四章	极化曲线测定技术的应用	(99)
§ 1	恒电位法测定锌—空气电极中空气 电极三液化曲线	(99)
§ 2	恒电位法测定氧电极的 阳极氧化曲线	(99)

第三篇 交流电在电化学测 量中的应用

第一章	交流电通过电解池的现象	(101)
§ 1	电化学等效电路	(101)
§ 2	交流电路阻抗的等效变换	(104)
第二章	交流电桥	(112)
§ 1	交流电桥工作原理	(112)
§ 2	交流电桥的指示装置	(115)
§ 3	交流电桥的电源	(120)
§ 4	交流电桥的保护	(123)
第三章	电化学等效电路分析	(126)

第四篇 脉冲技术在电化学 测量中的应用

第一章	电化学测量中的基本脉冲技术	(129)
§ 1	方波电压脉冲讯号的产生	(129)
§ 2	三角波电压脉冲讯号的产生	(135)
§ 3	窄脉冲电压——三角波电压的 产生	(140)

§4.	恒电位方波脉冲讯号的产生	(145)
第二章:	应用脉冲技术之实例	(150)
§1.	用恒电位脉冲研究多孔电极	(150)
§2.	恒电位脉冲充电法测定多孔电极的 比表面积	(152)
§3.	三相恒电位扫描测定动态极化曲线	(157)

第五篇 极谱法及孔率测定

第一章:	极谱法	(166)
§1.	基本原理	(166)
§2.	极谱分析法	(173)
§3.	极谱定量分析	(173)
§4.	极谱分析实验	(175)

第二章:	孔率测定	(179)
§1.	试样总体积 (即几何体积) 的 测定方法	(179)
§2.	水银法测定多孔电极孔率	(180)
§3.	真空下浸渍增重法测定 电极孔率	(181)
§4.	异丁醇增重法	(181)
§5.	吉福法	(181)
§6.	气态填充密度法测定孔率	(185)

第一篇 电极电位的测考

第一章 测考电极电位的电化学习则

化学电流的实践中最常遇到的物理量就是电极电位。任何电池的电动势都是构成这电池的兩电极之平衡电位的差值，而电池工作时之端电压就是兩电极电位之差值。所以在实践中常要测定电极电位。例如，锌-空气电池它的电动势是1.646伏，这数值是怎么来的呢？正极的平衡电极电位是 $\varphi_+^0 = 1.229$ 伏，负极的平衡电极电位是 $\varphi_-^0 = -0.417$ 伏。电池的电动势 E

$$E = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 = 1.229 - (-0.417) = 1.646 \text{ 伏}$$

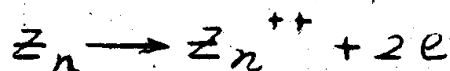
此外，当电池工作时，也就是有电流流过电池时，兩极电位之差是端电压，端电压总是低于电动势。我们常常需要了解这种降低主要发生在哪一电极，以便改进。为此就需要分别测定兩电极之电位。

当然，上述的情况均属于工艺问题，然而测考电极电位的意义不止于此。往往一些理论问题都离不开电极电位的测考，同时通过测考电极电位还可以有助于推断其它物理参数。

§1. 电极电位的电化学习概念

在具体讨论测考问题之前，首先让我们弄清楚我们要测之物——电极电位——本质是什么。只有这样才能更深刻和更全面地理解测考的一些原则。

在电化学习上所说的电极电位都是指电极对于它相接触的溶液之间的电位差。这样电位差是怎么形成的呢？不外乎是他们之间电荷分配问题。比如，锌-空气电池中的锌电极放在碱溶液中，就有一部分锌原子进行离子化反应。



锌离子进入溶液而把电子留在锌电极上。经过一段时间以后，由于溶液中的锌离子增多，离子化反应的趋向进行程度加大，总会有一时刻正逆两反应速度相等。此时溶液中过剩的锌离子和电极上的过剩电子其数目都不再变化了。溶液中正电荷（锌离子）过

剩，电极上负电荷（电子）过剩，它们之间过剩的数目相等，而电荷符号相反。它们之间就存在一个电位差。这就是我们常说的电极电位。换句话说，电极电位是金属相和溶液相之间的电位差。见图1-1所示。

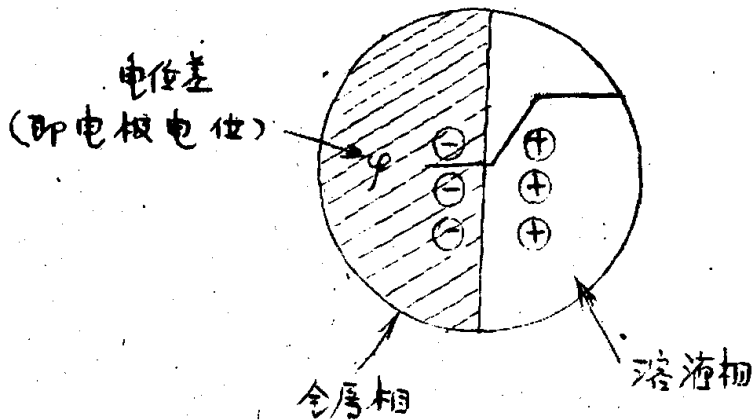


图1-1 两相之间电位差

这个电极电位是不能测得的。为什么呢？简单说来可以这样设想，测得电压通常可以用电压表。如果有了电压表怎么联呢？首先会想到把锌电极接到电压表的负端，如图2(a)。此时电压表（伏特计）指针不动，所以是不能这样测定的。那么如果在KOH中再放入一根铂丝，把它接到伏特计之正端，则伏特计摆动，可以测出电压数值，我们还应考虑一下，这时伏特计的读数是是不是我们所需的——溶液之间的电位差呢？我们说不是，从图2(b)中不难见到，伏特计的读数是由三个部分组成，即由此可见，锌—溶液两相之间的电位差并没有测得，而测得的是另外的数值V。那么有没有可能用V来表徵 $\varphi_{\text{Zn}/\text{溶液}}$ 呢，看来有可能，如果 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ 和 $\varphi_{\text{铂}/\text{Zn}}$ 都等于零就可以用V来表徵 $\varphi_{\text{Zn}/\text{溶液}}$ 。然而，这样又带来了新问题，就是何时 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ 为零呢？这同样也是不能测得的，所以问题还是没有解决，最后如果使 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ 和 $\varphi_{\text{铂}/\text{Zn}}$ 是个固定不变的数值，用测得V的办法就可以求得 $\varphi_{\text{Zn}/\text{溶液}}$ 的相对值，可以打一比喻，某一山峰海拔3000公尺另

一山峰海拔5000公尺，如果要问这两个山峰绝对高度如何，恐怕是答不出的。然而这并不影响我们评价两山的高度，因

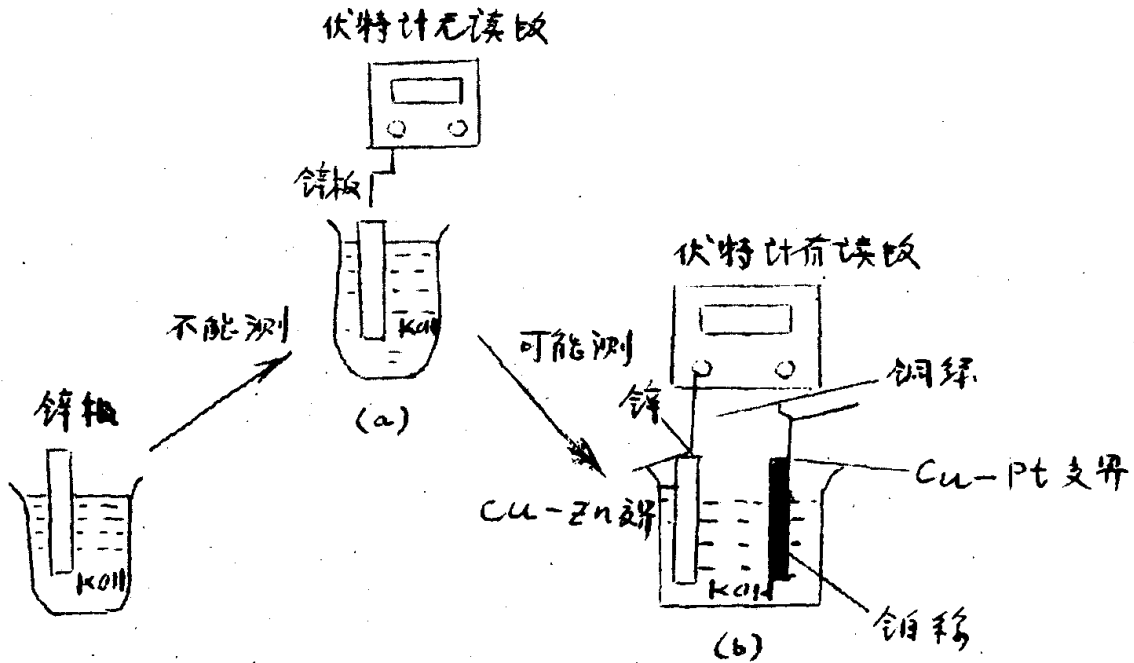


图1-2 电极电位测量之原则

$$V = \varphi_{\text{锌}/\text{溶液}} + \varphi_{\text{溶液}/\text{铂}} + \varphi_{\text{铂}/\text{铜}} + \varphi_{\text{铜}/\text{锌}}$$

式中 $\varphi_{\text{锌}/\text{溶液}}$ —— 锌板与溶液之间的电位差；
 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ —— 铂与溶液之间的电位差；
 $\varphi_{\text{铂}/\text{铜}}$ —— 铂与铜之间的接触电位差；
 $\varphi_{\text{铜}/\text{锌}}$ —— 铜与锌之间的接触电位差；

根据物理学的知识 $\varphi_{\text{铂}/\text{铜}} + \varphi_{\text{铜}/\text{锌}} = \varphi_{\text{铂}/\text{锌}}$ 所以

$$V = \varphi_{\text{锌}/\text{溶液}} + \varphi_{\text{溶液}/\text{铂}} + \varphi_{\text{铂}/\text{锌}}$$

如有平面是固定的，大家都从海平面起，这个问题就近而解了。这里的要害是海平面是固定的。那么对比一下我们测量电极电位的要害是找一个固定的 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ ，一般来说 $\varphi_{\text{铂}/\text{锌}}$ 是两金属接触电位差在一定温度下是个常数。所以问题就落在 $\varphi_{\text{溶液}/\text{铂}}$ 上了。从上面的讨论不难看出引入铂丝到 KOH 中是为了比较出锌的电极电位，所以把这个铂丝叫做参比电极。我们这里把铂丝做为参比电极只是为了讨论简便，而实际上铂丝是不能起到参比电极的作用的，因为它不给出确定的电极电位的。

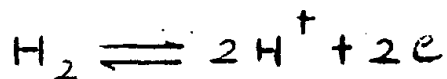
§2. 参比电极

对于参比电极的要求一般不外乎这两点

- (1) 电极电位符合热力学规律，也就是服从能斯特方程式。
- (2) 电极是不极化电极。

甘汞电极 氯化银电极

现在常使用的有氢电极，氧化汞电极，硫酸亚汞电极等。下面让我们以氢电极为例解释一下上述的两点要求。氢电极的电极反应为：



如果根据能斯特方程式它的电极电位应写成：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}}$$

意思也就是说我们能控制一些因素从而得到一定的电极电位，具体说来在温度一定时，只要溶液中的氢离子浓度一样，氢气的压力一样就应得到同样的电位差。应当说明的是

$$[H_2] \propto P_{H_2}$$

溶液中溶解的氢浓度 $[H_2]$ 与气相中氢的压力 P_{H_2} 成正比。这有什么用呢？就是为了统一。好象我们说，我们另布的尺是市尺那么别人立刻就明白多长。如果我们说我们是用的什么样条件下的氢电极，人家就会立刻明白你的电位是多高。

此外，在测量时难免有极少的电流流过氢电极，如果它很容易极化，那么它的数值就会不固定从而不能用。

以上我们用氢电极为例解释了对参比电极的一般要求。氢电极用途很广，原因是它的适应性大，即可用于酸性溶液又可用于碱性溶液。也易于做。如果氢离子和氢气的活度都为1时或它们之比为1的氢电极做参比电极，此时它称为标准氢电极。若把氢电极放在我们测量时所用的同样溶液中，如锌-空气电池的氢氧化钾中，此时称为同液氢电极。所谓之氢标电位就是从标准氢电极电位标起的电位，换句话说，以标准氢电极电位为电位的条件零矣，而决不能认为它真是零。还应提醒一下，根据前面的讨论，氢标电位中还包含着被测的对象，如锌，和构成氢电极的铂之间的接触电位差。

下面分别对几种常用的参比电极的反理装置使用加以介绍一、氢电极

1. 原理：因为氢本身并不是导体，故不能独自成为电极但如果将氢吸附在铂的表面，氢就能表现金属电极的性质，发

发生下列反应：

$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ ，为增加吸附效率及电极表面积起见，铂电极上须镀以铂黑（即高分散度的铂）。此电极浸入溶液中，通入氢气使氢气对溶液饱和。

把镀铂的铂电极，浸在氢离子的平均活度为1的溶液中，而通入压力为1大气压的氢气。我们把这样的氢电极在任何温度下的电位定为零，作为电极电位的标准，如果氢离子活度不是1，氢气的压力也不是1大气压，则可用下式计算其电极电位。

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (a_{H^+} \text{ 为氢离子之活度})$$

使用氢电极时，应注意下列事项：氢气须纯，铂黑极勿中毒，完全不能用于含有汞，砷，及硫化物溶液中，也不能用于氧化性溶液中，如 $FeCl_3$ 溶液，因为铂极上氢气会被氧化。在实际测定时，氢之分压不会恰好等于760毫米汞柱，故欲换算成1大气压时，测得之值须加以校正。

设B为气压计读数（毫米汞柱）

Pw为实验温度下饱和水蒸汽压力（毫米汞柱）则 $B - Pw$ = 氢气之分压力，根据(1)式，氢电极在实际工作时之电极电位应为：

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{B - Pw}$$

由上式可知，由于实测时氢之分压不是1大气压，故在式中多出右式右边的第二项，因此若想将电极电位校正到氢分压为1大气压时，必须在实测的数值中加上或减去此项校正值（即

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{B - Pw})$$

2. 制备：

将铂电极（铂片或铂丝），置于3体积的浓HCl，1体积的浓HNO₃和4体积水的混合液中浸一短时间（这种混合液可以反复使用，甚可以用它来除去旧电极上的铂黑）。为了表面不被氧化，在镀铂前可以在稀硫酸中阴极极化十分钟）然后用水洗净立即电镀。用以下组成的电解液进行电镀：每100毫升水中含有3克的氢铂氯酸 H_2PtCl_6 。

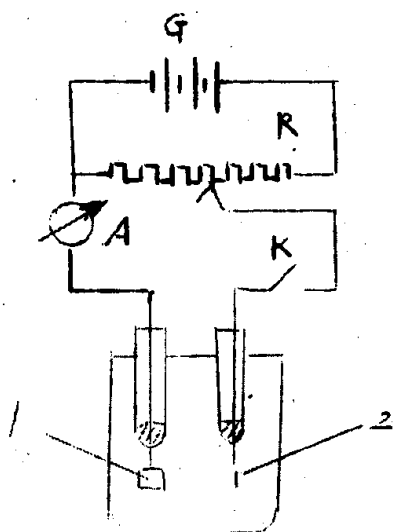
表一. 不同温度下及不同压力时校正项 (即 $\frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{B-P_w}$) 之数值

t_c	B	饱和水蒸汽压力(毫米汞柱)	校正项 (毫伏)
20	760	17.4	0.29
	750		0.46
	740		0.64
	730		0.81
25	760	23.5	0.40
	750		0.58
	740		0.76
	730		0.94
30	760	31.5	0.55
	750		0.73
	740		0.92
	730		1.10

镀铂时将电极放入溶液中, 以它作为阴极与电源相接; 另取一铂电极作为阳极, 按图 1-3 联好线路, 通电后调节 R 使电流密度为 $10 \sim 20$ 毫安/厘米², 通电时间约为 $10 \sim 20$ 分钟。所得的镀层为灰黑色。取出电极后用水、蒸馏水充分洗净, 然后放入 $0.5 N$ H_2SO_4 溶液中进行阴极极化, 电解 20 分钟以除去吸附在铂黑上的氯, 取出铂电极再用蒸馏水充分洗净, 最后保存在蒸馏水中。

二. 甘汞电极

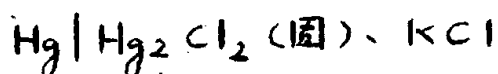
1. 原理: 氯电极的使用条件十分敏感, 且制备也较困难)



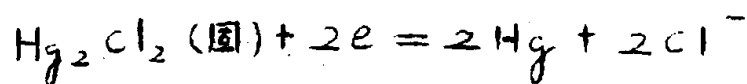
- G — 蓄电池
- R — 滑线电阻
- K — 电 键
- A — 电 流 表
- 1 — 待镀铂黑电极
- 2 — 铂电极

图 1-3 镀铂黑的线路图

因此在实际测定电极电位时，往往采用其他参比电极。甘汞电极是最常用的一种。它的电极电位可以和标准氢电极相比而精确测定，其使用时不象氢电极那样敏感，在定温下具有稳定的电极电位，且制备容易，使用方便。其结构如下：



KCl的浓度通常为0.1N、1N^饱和液三种，分别称为0.1N、1N（当量）及饱和甘汞电极，它的电极反应如下：



它的电极电位可由下式表示：

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

下表为0~50°C 甘汞电极之电极电位

t/°C	KCl之浓度			t/°C	KCl之浓度		
	0.1N	1N	饱和液 (4.1N)		0.1N	1N	饱和液 (4.1N)
0	0.3330	0.2888	0.2601	26	0.3364	0.2826	0.2431
2	0.3379	0.2883	0.2588	28	0.3363	0.2821	0.2418
4	0.3378	0.2878	0.2575	30	0.3362	0.2816	0.2405
6	0.3376	0.2874	0.2562	32	0.3361	0.2811	0.2393
8	0.3375	0.2869	0.2549	34	0.3360	0.2806	0.2379
10	0.3374	0.2864	0.2536	36	0.3358	0.2802	0.2356
12	0.3373	0.2859	0.2523	38	0.3357	0.2797	0.2353
14	0.3372	0.2854	0.2510	40	0.3356	0.2792	0.2340
16	0.3370	0.2850	0.2597	42	0.3355	0.2787	0.2327
18	0.3369	0.2845	0.2483	44	0.3354	0.2782	0.2314
20	0.3368	0.2840	0.2471	46	0.3352	0.2778	0.2301
22	0.3367	0.2835	0.2458	48	0.3351	0.2773	0.2288
25	0.3365	0.2828	0.2438	50	0.3350	0.2768	0.2275

饱和甘汞电极的电极电位与温度 t 的关系:

$$\varphi_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = +0.2438 - 0.00065(t - 25^\circ)$$

0.1N 甘汞电极的电极电位与温度 t 的关系:

$$\varphi_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = +0.2828 - 2.4 \times 10^{-4}(t - 25^\circ)$$

1N 甘汞电极的电极电位与温度 t 的关系:

$$\varphi_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = +0.3365 - 6.0 \times 10^{-5}(t - 25^\circ)$$

2. 制备:

甘汞电极的形式很多, 常用的如图 1-4 所示

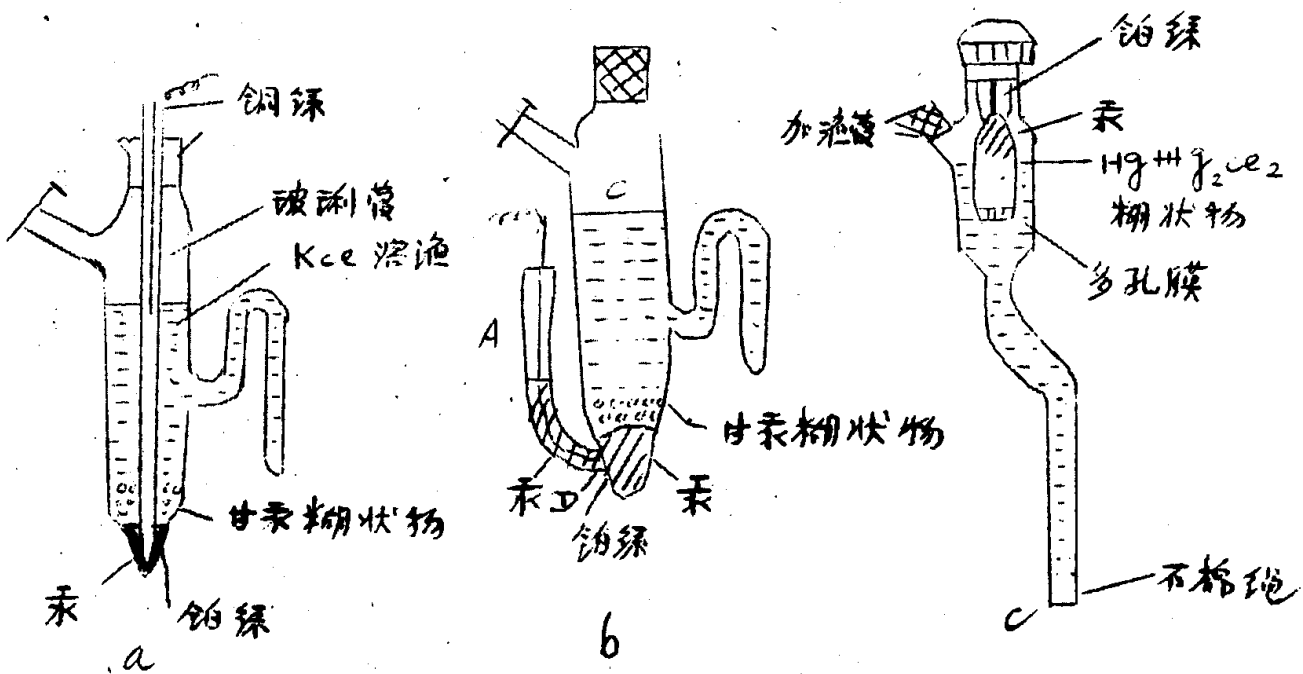


图 1-4 甘汞电极

制备甘汞电极一般方法如下:

在小研钵中加入少许甘汞 (Hg_2Cl_2), 滴入几滴纯汞, 再加入大号 KCl 溶液 (溶液浓度以所需要制备的是 0.1N、1N 或饱和甘汞电极而异), 研磨此混合物, 使成均匀灰色糊状物为止。

在图 1-4 b 内支管 A 灌入汞, 使汞在 D 处完全充满, 不出一滴空气, 然后将支管 A 与汞保持密切接触, 然后在 A 内插入铜丝。

在C内加入干净之汞，加入之量为完全盖没由D处伸出之铂丝。用小玻匙或滴管在汞面上(C处)平铺一薄层糊状物(注意勿使糊状物与汞互搅混)，然后再注入KCl溶液(注入当量KCl溶液时应先用 Hg_2Cl_2 及汞来饱和溶液)。加塞、静置，即可使用。

使用甘汞电极时应注意虹吸管不可有气泡存在。并且注意不要振动电极以免甘汞糊状物和汞混合。

三、硫酸亚汞电极和氧化汞电极

1. 原理:

当电解液为硫酸盐溶液，常用硫酸亚汞电极作参比电极，其结构如下:

$Hg | Hg_2SO_4 \text{ (固), } SO_4^{2-}$ (饱和液和其他浓度)。它的电极反应如下:



硫酸亚汞电极电位(1N H_2SO_4)可由下式求出

$$\varphi_{Hg|Hg_2SO_4} = 0.6141 - 8.02 \times 10^{-4}(t-25^\circ) - 4 \times 10^{-4}(t-25^\circ)^2$$

当电解液为碱性溶液时常用氧化汞电极作参比电极，其结构如下:

$Hg | HgO \text{ (固), } NaOH \text{ 或 } KOH \text{ (各种浓度)}$

其电极反应为:



$$\varphi_{Hg|HgO} = \varphi^\circ_{Hg|HgO} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

其电极电位与碱的浓度有关。氧化汞电极的再现性不如甘汞电极，特别是在刚制备完的初期，电极电位波动较大。

25°C 时氧化汞电极相对于氢电极的标准电极电位($a_{\pm} = 1.0$)等于+0.0982伏。

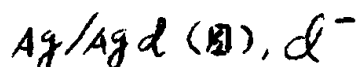
$Hg/HgO \text{ (固) } 0.1N NaOH, \varphi_{Hg/HgO} = +0.165 \text{ 伏}$

硫酸亚汞电极和氧化汞电极的制法与甘汞电极的制法相似，

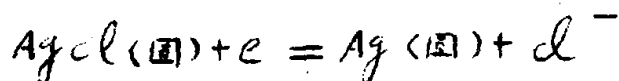
不再赘述。

四. 银—氯化银电极

1. 原理：除甘汞电极外，还有氯化银电极也是常用的参比电极。



由于此电极具有恒定的，可重现的电极电位，近年来应用甚广。其电极反应为：



其电极电位可由下式表示：

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = 0.2224 - 6.4 \times 10^{-4} (t - 25) - 3.2 \times 10^{-6} (t - 25)^2 - \{0.0591 + 2 \times 10^{-4} (t - 25)\} \lg a_{Cl^-}$$

2. 制备：所用之银电极如图 1-5 所示

用丙酮清洗银丝表面之油污（如油污较多者，须用细砂纸打磨）。在细旋形银丝上，再电镀一层纯净之银，然后放入 0.1N HCl 溶液中镀复上一层 AgCl，所用线路如图 1-6 所示。电流密度为 10-20 毫安/厘米²，通电约 1 小时，然后用蒸馏水充分清洗，最后制得之电极呈淡紫色。

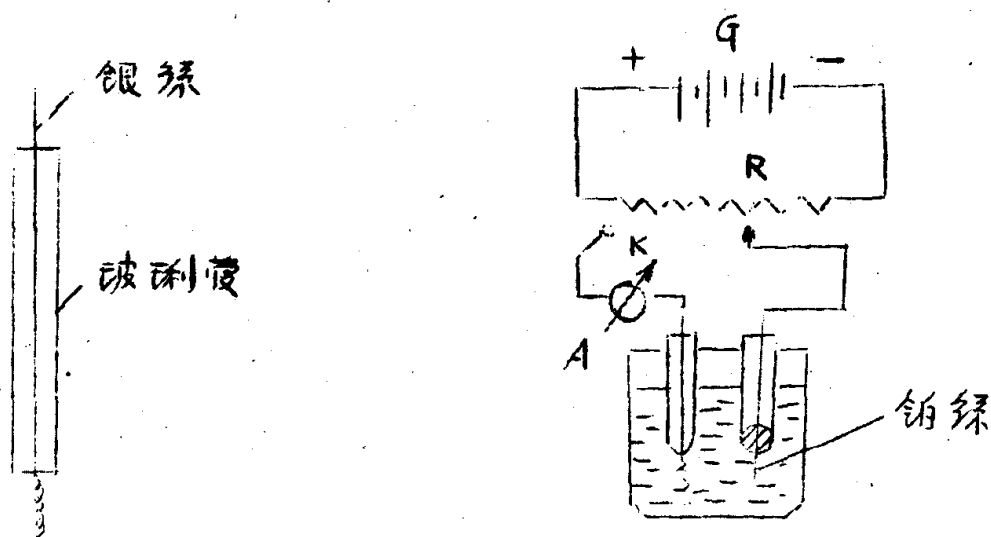


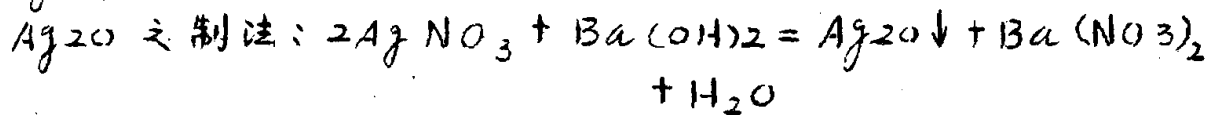
图 1-6. G—蓄电池 A—电流表
K—电键 R—限流电阻

银—氯化银电极

银——氯化银电极另一制法如下：

将螺旋形的银丝用两硼清洗之，然后在银丝上涂盖一层 Ag_2O 与 H_2O 之糊状物（涂时可在螺旋内部插入一段小的硬质玻璃管）在电炉上加热至 $450^{\circ}C$ ，到黑色的 Ag_2O 完全分解为止。如此所得之银白色多孔。

所得之银电极再在 $0.1N HCl$ 中进行电解，使银表面上复盖一层 $AgCl$ 。



所使用之 $Ba(OH)_2$ 中应当不含有碳酸盐。制得之沉淀用蒸馏水，充分清洗，至洗渣加入硫酸后不产生白色沉淀为止。

银——氯化银电极不用时应浸入稀 KCl 溶液或蒸馏水中，保存在不露光处。

含 $Br, I, NH_4^+, CN^-, NO_3^-$ 和强氧化剂的溶液中不能使用银——氯化银电极。

在 $25^{\circ}C$ 时在 $0.1N KCl$ 溶液中 $\varphi_{Ag/AgCl} = 0.2875$ 伏。

在 $25^{\circ}C$ 时在饱和 KCl 溶液中 $\varphi_{Ag/AgCl} = 0.197$ 伏。

§3. 电极电位测另的准确性

到此为止我们说测另电极电位就是测一个由被测电极和参比电极所构成的原电池之电动势，例如 $Zn/KOH, (H_2)/Pt$ 。

我们知道一个电池之电动势是在没有电流通过下才能测得的。现在我们这样分析一下，如果有电流通过又发生什么变化，首先当电流流过时两个电极都要发生极化现象，并且电流流过电解液时，溶液中要产生欧姆电压降，所以测得之结果不是电动势而是端电压。目前，常用的无电流测另的方法就是一种叫补偿法。但是，直流补偿法是比较麻烦，且用的设备也较多的一种方法。此外，虽然补偿法可以测得无电流下的结果，可是在测试的调节过程当中，还是有短时间的，极小的电流通过被测对象。此外，近年来由于电子工业的进展，常常可以做得内阻极高的电压表，这样，在它测另时，对被测对象只有极微小的电流通过就可测另。而这种电压表便于携带，操作简单，节省资金。但是，必须回

答这样的问题，这样微小的^{电流}无论是用直流补偿法，还是用高电阻的电压表进行测量都需要回答，当测量时有微小的电流会对测量有多大影响？多么大的电流才是能允许的微小电流？

前面说，有电流流过时所得之结果是电池之端电压。在测量上它和电动势的关系为：

$$E - V = d\eta_{(被测)} + d\eta_{(参比)} + dI r_{内}$$

式中

V — 端电压

E — 电动势

$d\eta_{(被测)}$ — 被测电极之极化

$d\eta_{(参比)}$ — 参比电极之极化

dI — 测量时通过之电流

$r_{内}$ — 内阻

无论是被测电极，还是参比电极它们的极化都直接与所流过的电流大小有关。

$$E - V = dI \left(\frac{d\eta_{(被测)}}{dI} \right) + dI \left(\frac{d\eta_{(参比)}}{dI} \right) + dI \cdot r_{内}$$

式中 $\frac{d\eta}{dI}$ 称为极化度，意思是说由于电流的改变引起极化改变的多少。

分析上式不难看出，测量时通过之电流 dI 不是造成误差的唯一因素。毛主席说：“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”在我们这里， $\frac{d\eta}{dI}$ 和 $r_{内}$ 就是内因。一般说来 $\frac{d\eta_{(参比)}}{dI}$ 是很小的，否则就不能做为参比电极。所以误差大小由 $\frac{d\eta_{(被测)}}{dI}$ 和 $r_{内}$ 决定。换句话说，被测的对象极化度越大，越不能在测量时通过电流很大；内阻越大同样也不允许测量时通过电流很大。比如在我们锌-空气电池中，氧电极的极化度就比锌电极大，所以在测量氧电极电位时，所允许通过的电流就要求更微小。同样 $r_{内}$ 也很主要，譬如用图 1-4(c) 型甘汞电极，其内阻较大，所以为了准确的测量就要测量时通过的电流更微小。至于多大的电流是允许通过的微弱电流，要看极化度的大小和测量准确度的要求如何。如极化度虽