

于天仁 张效年 等 编著

电化学方法及其 在土壤研究中的应用

科学出版社

61

电 化 学 方 法

及其在土壤研究中的应用

于天仁 张效年 等 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 0

内 容 简 介

本书先论述电化学方法的理论基础,包括电极电位、电动势和溶液,然后介绍电位法、电导法和伏安法等三类主要电化学方法。在电位法方面,除氧化还原电位一章外,着重介绍离子选择性电极,内容包括参比电极、液接电位、离子选择性电极的性能、电位法测定原理和电位测量仪器等共通性的问题,以及玻璃电极、固体膜电极、液体膜电极和气敏电极等各章。每章一般包括原理、电极制造和性能、方法及在土壤研究中的应用。书中专有一章讨论电位测定中的常见问题及其原因。

本书可作为土壤学以及化学、生物学、地质学、地理学、海洋学、湖沼学、环境科学、医学等研究工作中及某些工矿单位应用电化学方法时的参考。

电 化 学 方 法 及 其 在 土 壤 研 究 中 的 应 用

于天仁 张效年 等 编著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 7 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1980 年 7 月 第 一 次 印 刷 印张: 19 1/2 插页: 2

印数: 0001—3,510 字数: 446,000

统一书号: 13031·1290

本社书号: 1793·13—12

定 价: 3.00 元

本书常用符号表

A	面积	I	离子强度
	安培		电流
a	活度	$I_{a,c}$	交流
C	浓度	$I_{d,c}$	直流
	电容	I_d	扩散电流
D	扩散系数	I_l	极限电流
d	直径	I_0	交换电流
E	电位(电动势)	I_r	残余电流
E^0	标准电位	IUPAC	国际纯化学和应用
$E^{0'}$	“零电位”		化学联合会
E_d	扩散电位	i	电流密度
E_h	氧化还原电位	J	流量
E_j	液接电位	K	电导池常数
$E_{\frac{1}{2}}$	半波电位		平衡常数
E_r	参比电极电位	K_a	} 离解常数
e	电子	K_b	
$\exp x$	e^x	K_{JS}	缔合常数
F	Faraday 常数	K_n	络合物稳定常数
G	自由能	K_{sp}	溶度积
G^0	标准自由能	$K_{A,B}^{Pot}$	(电位)选择性系数
H	热函	k	Boltzmann 常数
	活化能		分配系数
h	高度	L	电导

l	长度				伏特
M	克分子浓度		ν	速度	
	兆		Z	离子电荷数	
m	重量克分子浓度				
N	当量浓度				
	Avogadro 常数		α	离解度	
NHE	标准氢电极		β	传递系数 (对称因数)	
n	参与反应的电子数			缓冲容量	
	中心原子配位数			活度系数	
P	压力		γ	平均活度系数	
	极化电动势		$\gamma_{\pm}$	扩散层厚度	
Q	电荷量		δ	介电常数	
q	有效电荷		ε	真空中介电常数	
R	气体常数		ε_0	过电位	
	电阻		η	粘度	
r	半径			比电导 (电导率)	
S	电极功能系数 (斜率)		κ	当量电导	
SCE	饱和甘汞电极		Λ	极限当量电导	
T	绝对温度		Λ_0	化学位	
t	温度		μ	标准化学位	
	时间		μ^0	电化学位	
t_+	迁移数		$\bar{\mu}$	电阻率	
t_-			ρ	时间常数	
U	离子淌度		τ		
u			ν_+	离解的离子数	
V	体积		ν_-		
	电压		ϕ	内电位	
			ϕ_D	Donnan 电位	

ϕ_d 扩散电位
 ϕ_M 膜电位
 χ 表面电位

ϕ 外电位
 Ω 欧姆
 σ 姆欧

序

电化学方法是利用在电极-介质界面上所进行的电化学反应,研究介质的化学组成的一种方法。电化学方法已有一百多年的历史,但是它的广泛应用则是本世纪四十年代以后的事。在现在,它已经成为应用电化学以及分析化学中的一个重要方面,并在自然科学的许多领域中得到应用。我国近年来也翻译了几本国外的专著,主要是关于极谱分析和离子选择性电极的。但是至今为止,还没有看到结合我国的具体情况的综合性的电化学方法方面的著作。

《土壤的电化学性质及其研究法》一书出版后,有些非土壤专业的读者提出,土壤研究中所用的某些电化学方法,基本上也能够应用于一些相邻学科,建议我们另写一本较为通用的电化学方法的书,其用途会更广一些。土壤学与生物学、地质学、地理学、海洋学、湖沼学、环境科学等有许多类似或接近之处,所用的一些研究方法是可以相互借鉴的。但是我们只有在土壤学研究方面的实践经验,所以在本书中着重介绍共通的基本原理和方法,并主要以土壤为例,说明电化学方法应用的一个方面。

电化学方法的范围很广。本书主要介绍能够使用便携式仪器,而且基本上能在现场如田间应用的一些方法。因为对于很多自然体系来说,只有在尽可能少地改变其原来状况的情况下,测定结果才有较大的实际意义。本书介绍三类主要电化学方法,即电位法、电导法和伏安法。这些方法的共同基础,是电极电位和电动势以及溶液,所以在前两章讨论这些问

题。在电位法方面,先介绍其共通性的部分即参比电极、液接电位、离子选择性电极的性能和电位法测定原理,然后分别介绍玻璃电极、固体膜电极、液体膜电极、气敏电极、氧化还原电极等及其应用,并综合地介绍电位测量仪器。我们把液接电位作为独立的一章,是由于在电位法中这个问题甚为重要,而初接触这类工作的人员往往对它没有给予应有的注意。由于使用滴汞电极的极谱法难于在现场应用,所以在伏安法中,我们仅介绍了使用固体电极的方法。

我们从自己的工作体验和所接触到的一些国内情况中感觉到,电化学方法虽然所需要的仪器设备不甚复杂,测定手续也较为简单,但如果对有关的原理缺乏较为透彻的了解,则在工作中会经常出现这样或那样的问题,而且往往对很大的测定误差不能觉察或不知其原因。因此在本书中,我们以较大的篇幅介绍有关的原理,并且专用一章讲述电位测定中的常见问题及其原因。

本书是在为“土壤电化学测定实验班”编写的讲义的基础上修改补充而成的。它是一个集体工作成果。每章由有关人员执笔,经中国科学院南京土壤研究所电化学研究室的工作人员集体讨论修改,最后在丁昌璞、宣家祥、刘志光、王敬华等同志的参与下定稿。插图由中国科学院南京土壤研究所绘图室和照相室绘制。

由于我们的理论基础和实际经验都很有限,书中一定有很多错误,希望读者批评指正。

于天仁 张效年

1979年2月4日

目 录

序.....	vii
第一章 电极电位和电动势.....	1
第二章 溶液.....	53
第三章 参比电极.....	100
第四章 液接电位.....	132
第五章 离子选择性电极的性能.....	156
第六章 电位法测定原理.....	191
第七章 玻璃电极及其应用.....	221
第八章 固体膜电极及其应用.....	271
第九章 液体膜电极及其应用.....	318
第十章 气敏电极及其应用.....	384
第十一章 氧化还原电位及其测定.....	408
第十二章 电位测量仪器.....	433
第十三章 电位测量中的常见问题及其原因.....	489
第十四章 电导法.....	510
第十五章 伏安法.....	566

常用数据检索表

第一类电极的标准电位	表 1-1	第 17 页
第二类电极的标准电位	表 1-2	第 17 页
不同温度时的 $2.303RT/F$ 数值	表 1-3	第 20 页
不同浓度电解质的平均活度系数	表 2-2	第 58 页
建议的标准参比值 $pX_{(s)}$	表 2-6	第 69 页
缓冲溶液在不同温度时的 pH 值	表 2-14	第 83 页
金属络合物的稳定常数	表 2-20	第 92 页
甘汞电极在不同温度时的标准电位	表 3-2	第 104 页
饱和 KCl 甘汞电极在不同温度时的电位	表 3-3	第 104 页
3.5M KCl 甘汞电极在不同温度时的电位	表 3-4	第 105 页
1M KCl 甘汞电极在不同温度时的电位	表 3-5	第 105 页
0.1M KCl 甘汞电极在不同温度时的电位	表 3-6	第 106 页
银-氯化银电极在不同温度时的标准电位	表 3-7	第 115 页
银-氯化银电极在不同温度时的电位	表 3-8	第 115 页
饱和 KCl 铊汞齐-氯化亚铊电极在不同温度时的电位	表 3-9	第 123 页
醌氢醌电极在不同温度时的标准电位	表 3-10	第 127 页
在 25℃ 时的离子淌度	表 4-1	第 136 页

常用的离子强度 pH 调节剂	表 6-2	第 195 页
氧化还原体系的标准电位	表 11-1	第 410 页
某些离子的极限当量电导	表 14-2	第 513 页
标准 KCl 溶液在不同温度时的比电导	表 14-3	第 548 页
25℃ 时 KCl 溶液的当量电导	表 14-4	第 549 页

第一章 电极电位和电动势

电化学方法的基本原理,是将一对电极置于溶液中,组成一个电池,根据在电极-溶液界面上发生的电化学反应,测定有关物质的性质和数量。在电位法中,主要是测量电极电位与离子数量的关系;在伏安法中,是在电极上加一外加电压后,测量流过电极的电流与离子数量的关系;在电导法中,是测量二电极间的电阻与离子数量的关系。因此,电极是电化学方法中的关键性元件,是进行电化学反应的场所。在本章中,首先讨论电池中没有电流流过时电极-溶液界面间的电位变化情况,然后讨论电流对电极电位的影响,即电极极化问题。

一、电极电位的发生

(一) 界面反应

任何两种导体相互接触时,在其接触处形成一个界面。构成界面的两种物质(称做“相”)可以是固体-固体,固体-液体,也可以是液体-液体。由于两相中的化学组成不同,所以将在界面处发生物质迁移。如果进行迁移的物质带有电荷(电子,离子,偶极子),则将在两相之间产生一个电位差。

在电化学研究中,固-液相界面最为常见,其中固相部分多为金属导体或涉及到金属导体。下面讨论金属-溶液界面发生物质迁移的情形。

假定,将一片金属锌浸于一已知浓度的硫酸锌的水溶液

中。金属中含有电子和锌离子，溶液中含有锌离子、硫酸根离子以及氢离子和氢氧离子（由于水的离解）。此外，在任一瞬间，溶液中还可能含有少量游离电子，因为它可能偶而从离子上或不带电荷的分子上逸出。但是这种“游离”态电子的持续时间是极短的，所以在任一瞬间，游离态电子的数目很少。

先考察锌离子在界面间迁移的情况。在单位时间内，有一定数量的锌离子由金属迁向溶液，也有一定数量的锌离子由溶液迁向金属。单位时间内由溶液迁向金属的锌离子数目与溶液中该种离子的数量成正比，但在可能达到的硫酸锌溶液的浓度范围内，迁向金属的数目总比由金属迁来者为少，所以溶液由于含过剩的锌离子而带正电，金属锌由于含过剩的电子而带负电。在两相之间产生一个电位差后，即可阻止锌离子的进一步迁移，所以到平衡后，除了界面上一个极窄的区域以外，两相的组成都没有显著变化。

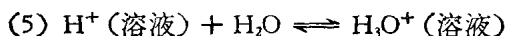
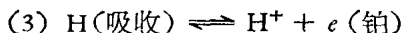
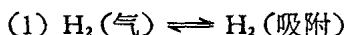
现在再想像电子在界面间迁移的机理。可以设想，在溶液中，某些游离电子暂时被氢离子获得，使氢离子变为中性的氢原子。这种中性氢原子中的一部分位于界面层中，当它们重新放出电子后，一部分电子将达到锌片。另一方面，由于金属锌上有过剩电子，所以有一些电子迁向溶液，其中的一部分被氢离子获得，而产生中性的氢原子，在达到平衡后，界面间的氢原子浓度为一恒值，这时每秒钟内氢原子放出和取得的电子数目相等。至于氢原子是否再进一步结合成为氢分子，则取决于是否有催化剂存在，因为 $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ 的反应速度是很慢的。

上面叙述了电子在锌-硫酸锌溶液界面间迁移的可能性。实际上在上述锌电极的情况下，电子电流极小，可以忽略不计，界面间的交换电流几乎全是由锌离子所携带。

如果将一个惰性金属如铂电极浸于含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 盐的

溶液中,情况就有所不同。这时,如果有电流由铂流向溶液或由溶液流向铂电极,可以发现进入溶液的铂离子极少,而是有 Fe^{2+} 变为 Fe^{3+} 或 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} 。这说明,电子能离开铂而被 Fe^{3+} 离子获得,使之变为 Fe^{2+} ,或者 Fe^{2+} 离子向铂放出电子。 Fe^{2+} 离子放出电子的速度决定于溶液中 Fe^{2+} 的浓度。这些电子中的一部分被 Fe^{3+} 离子获得,每秒钟获得的电子数目决定于 Fe^{3+} 的浓度,而其余的电子将迁向铂电极。因此,开始时,电子迁向铂电极的速度决定于两种铁离子的浓度。由于在开始时电子由铂上流出的和流到铂上的速度通常是不相等的,所以铂或溶液很快地具有过量的电子,而在界面间产生一个电位差,这个电位差阻止了电子的进一步迁移。在上述含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液的情况下,铂通常带正电荷,溶液带负电荷,表示铂失掉了一些电子,而与铂接近的一层溶液中含有过量的电子,但是这种电子不是在游离状态,而是将一部分 Fe^{3+} 离子变为 Fe^{2+} 离子。上述惰性电极所以表现出较明显的电子交换反应,是由于这种惰性金属的 $M \rightleftharpoons M^{Z+} + Ze$ 向左进行很远,溶液中的离子浓度极低所致。

如果将镀铂黑的铂电极浸于含氢离子的溶液中,并在溶液中通以氢气(氢电极),细粒的铂黑可将一部分氢吸附于其表面,并催化了氢分子(H_2)离解为氢原子(H)和H结合为 H_2 的反应。一部分中性的氢原子被铂吸收,并离解为质子和电子。质子(H^+)从铂上跑到溶液中,并大部分与水相结合,成为 H_3O^+ 离子。这些反应也可以相反的方向进行:



上列诸反应中值得注意的是反应(4),即 H^+ 由铂上跑向溶液或由溶液跑到铂上。如果这两个方向相反的反应的原始速度不同,则根据上两段的叙述,在平衡时,在金属铂和溶液之间产生一电位差,其大小决定于铂上和溶液中 H^+ 的浓度。如果反应(1)、(2)、(3)、(5)的速度很快,则在 H_2 (气) 和 H_2 (吸附)之间, H_2 (吸附)和 H (吸附和吸收)之间,吸收态氢和铂上的电子及质子之间,以及溶液中的 H^+ 和 H_3O^+ 之间都处于平衡。在这种情况下,平衡电位决定于气态氢的分压和溶液中 H_3O^+ 的浓度。

如果除了反应(4)之外,在铂附近的溶液中含有氢原子与溶解的氢分子处于平衡,并在界面间有电子流过,则电子由铂进入溶液后将 H^+ 变为 H , 或者中性的氢原子向铂放出电子。在这种情况下,平衡电位差仍然决定于金属和溶液中的质子浓度。

以上讨论了三种情况,即电极-溶液界面间的离子 (Zn^{2+}) 迁移、电子迁移和质子迁移。在这些反应中,固体电极都是金属。现在电位法中使用的一系列离子选择性电极,其主要构成物质大多不是金属,而是其它的固体导体或是不与水相混溶的液体。在这些情况下,两相之间也会有带电物质的迁移。对于离子型固体如玻璃、 LaF_3 单晶及 Ag_2S 等多晶片,电荷载体为离子,并通常还有少量电子。对于导电的液体,电荷载体为离子。

例如玻璃电极膜,其中可移动的电荷载体主要是碱金属离子(如 Li^+)。当膜浸于水中时,膜表面的碱金属离子迁入溶液,而有等当量的一价(如 H^+)离子由溶液迁至膜的表面,以中和表面上的固定负电荷点。由于膜表面的固定负电荷点的密度很大,所以表面上的一价离子浓度是很高的(对 pH 玻璃,约相当于 $20M$)。在达到平衡后,离子在两相之间相互迁

移(离子交换)的程度决定于玻璃的化学组成、两种迁移离子的种类和溶液中原含的一价离子的数量。例如对于 pH 玻璃膜,其负交换点可以几乎全为 H^+ 离子所中和,而对于 pNa 玻璃膜,则在一定条件下主要是为 Na^+ 离子所中和。对于这类固体离子交换膜,常用“离子交换系数”($k_{\text{交换}}$)来表征达到平衡后两种离子在膜表面和溶液之间进行迁移的程度。

(二) 界面电位差

上面已经提到,由于带电质点的迁移的结果,使在两相的界面两边产生一个电位差,简称界面电位。现在看看这个界面电位是如何产生的。

首先,说明一下化学位(μ), 电位(ϕ)和电化学位($\bar{\mu}$)的意义和相互关系。

在热力学上,一个体系中第 i 个组分的偏克分子自由能,称做其化学位 (μ_i), 所以 μ_i 是在无限大的体系中一克分子的 i 物质对于体系的自由能(G)的贡献。以数学式表示时为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots} \quad (1-1)$$

式中 n_i 为 i 组分的克分子分数, 注脚表示除 i 以外, 温度、压力和其它组分不变。

化学位是物质的浓度的一个函数, 它与浓度的关系是:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1-2)$$

式中 a_i 也是浓度的一个函数, 称做活度。在一任意规定的标准状况下, 使 a_i 为 1, 则 $\mu_i = \mu_i^0$, 也就是说, μ_i^0 是 i 物质在标准状况下的化学位。因为化学位是物质的浓度(活度)的一个函数, 所以它与温度、压力等相似, 在一个不均匀体系中, 物质有由化学位较高的一相向化学位较低的一相迁移的趋势, 直到两相的化学位相等为止。所以化学位也可以看做物质由

该相中逃逸出去的趋势的一个尺度。

对于带电荷的组分(离子和电子),还需要考虑其电荷及与之有关的内电位(ϕ)所引起的对体系自由能的贡献:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + ZF\phi \quad (1-3)$$

$\bar{\mu}_i$ 称做电化学位。由式可见,它是 i 组分的化学位及克离子电荷 (ZF) 与内电位 (ϕ) 之积的总和。式中 Z 为离子的电荷数,其值可以为正或为负。

什么是一相的内电位(ϕ)?

在物理学上,在电场中一点的电位等于在真空中将一单位正电荷由无限远处移至该点时所需要做的功。在电化学上,将这个定义应用到一相的电位时,称 ϕ 为该相的内电位,但是将这个电位分为两部分,即外电位 (ϕ) 和表面电位 (χ),前者为距一相的表面很近(约 10^{-5} 厘米)处的电位,代表将单位电荷移至该处时所需要克服的长距离(库伦)力,而表面电位则代表电荷通过表面层的定向偶极子等时所需要克服的短距离力。因此

$$\phi = \chi + \phi \quad (1-4)$$

以上讨论的 μ 、 $\bar{\mu}$ 、 ϕ 、 χ 、 ϕ 等,都是就一相来说的。当两个相接触时,由于电荷的不均匀分布,就会在界面两边产生一个电位差。界面电位差的存在是一个普遍现象,可以由于各种原因而产生。例如,如果构成界面的物质含有可以移动的自由电荷(电子或离子)则可在界面之间进行电荷迁移;有时可在界面两侧出现带电质点的不均匀分布;也可以通过外电路向界面两侧充电而产生界面电位差。即使两相不含自由电荷,只要含有偶极子或能够产生感应偶极子的分子,也能够由于偶极子的定向排列而产生界面电位差。与上述定义相关的, $\Delta\phi$ 称为 Galvani 电位差或称绝对电位差、总电位差, $\Delta\phi$ 称 Volta 电位差。