

018522

环境监测传感器

武汉市仪器仪表研究所情报室

一九八〇年八月

前 言

随着我国社会主义四个现代化建设的发展,环境保护越来越重要。环境监测是环境保护工作的重要组成部分,环境监测传感器则是环境监测的耳目。为适应环境监测工作的需要和促进环境监测传感器技术的发展,武汉地区仪表情报网在武汉市科学技术情报处的领导下,一九七九年组织了一次环境监测传感器学术报告会,邀请武汉大学屈松生副教授、方麟侣副教授、周性尧老师,武汉医学院任恕副教授,武汉市仪器仪表研究所田安生同志、陈锡全同志分别作了有关的学术演讲。他们的演讲包括环境监测传感器的基础理论,各种新型环境监测传感器的原理、结构及其应用,内容丰富。本书主要是根据演讲材料编写的,定名为“环境监测传感器”,它对于高等学校、研究单位、生产企业的有关人员及其他从事环境监测、化验分析工作的人员都有参考价值。

在编辑过程中,再一次得到了屈松生、方麟侣、任恕副教授,周性尧老师,田安生、陈锡全同志的大力支持,特别是任恕副教授还为此书写了绪言,在此一并致以衷心的感谢。

由于我们水平很低,加之时间仓促,错误之处请读者批评指正。

武汉市仪器仪表研究所情报室

一九八〇年四月

目 录

绪 言	(1)
第一章 能斯特 (Nernst) 方程的来源、含义及应用	(3)
前 言	(3)
第一节 电池电动势	(5)
一、电极的种类	(5)
二、电 池	(6)
三、电池电动势	(8)
第二节 能斯特方程	(13)
一、电池反应与自由能变化	(13)
二、化学反应等温式	(14)
三、电池电动势与参与反应各物质的活度的关系	(15)
四、电极电势表达式	(16)
五、从电极电势计算电池的电动势	(17)
第三节 电池的热力学	(19)
一、电动势与反应平衡常数	(19)
二、电动势与温度的关系	(19)
三、电动势的温度系数与电池反应的 ΔH 与 ΔS	(20)
第四节 电解质的活度	(21)
一、电解质的平均活度和平均活度系数	(21)
二、离子强度	(23)
三、活度理论简介	(23)
第五节 应 用	(24)
一、离子选择性电极	(24)
二、络合物不稳定常数的测定	(25)
三、电势——pH 图	(27)
四、电势分析	(30)
1. 指示电极	(30)
2. 参比电极	(31)
3. 电势滴定	(31)
五、氧化还原反应平衡常数的测定	(31)
六、难溶盐溶度积的测定	(32)
七、电解质溶液平均活度系数的测定	(33)

八、pH值测定	(33)
1. 用氢电极测定溶液 pH值	(34)
2. 用醌氢醌电极测定溶液 pH值	(34)
3. 用玻璃电极测定溶液 pH值	(35)
第二章 膜与传感器	(37)
前 言	(37)
第一节 膜现象的实质	(37)
第二节 膜的基本性质	(38)
一、膜的定义	(38)
二、膜的基本性质	(38)
第三节 细胞膜的结构	(39)
第四节 细胞膜的功能	(41)
一、膜与信号的转换及调制	(41)
二、膜与信息的感知与处理	(41)
三、膜与物质的转化及能量转换	(42)
四、膜与物质的透过与分离	(43)
第五节 膜传感器的发展动向	(46)
第三章 离子选择性电极	(48)
前 言	(48)
第一节 离子选择性电极的基本构造与测量原理	(48)
第二节 离子选择性电极的种类及其响应机理	(49)
一、玻璃膜电极	(49)
二、晶体(沉淀型)膜电极	(51)
三、液体离子交换剂膜电极	(56)
四、中性载体膜电极	(60)
五、气敏电极	(62)
六、酶电极	(64)
第三节 离子选择性电极的特性参数	(64)
一、检测限及其确定	(64)
二、电位选择性系数及其测定	(65)
三、实际响应时间及其测量	(69)
四、膜电极的内阻及其测量	(70)
第四节 离子选择性电极电位分析的定量方法	(70)
一、活度与浓度	(70)
二、pA值的操作定义	(76)
三、定量分析方法	(77)
四、准确度	(80)
五、测量仪器	(81)
第五节 离子选择性电极的特点及应用	(82)

第四章 控制电位电化学气体传感器	(83)
前 言.....	(83)
第一节 控制电位电化学气体传感器的原理.....	(83)
一、电压—电流曲线.....	(84)
二、极限扩散电流方程式.....	(86)
三、响应方程式.....	(88)
第二节 控制电位电化学气体传感器的基本结构和电极制备.....	(88)
一、透气膜.....	(91)
二、电 极.....	(91)
三、电解质溶液.....	(93)
四、传感器尺寸和测量线路.....	(93)
第三节 控制电位电化学气体传感器的性能.....	(94)
一、检测下限和灵敏度.....	(94)
二、响应时间.....	(96)
三、线性响应、重现性和稳定性.....	(97)
四、选择性.....	(99)
五、温度对传感器响应的影响.....	(100)
第五章 压电晶体检测器	(104)
前 言.....	(104)
第一节 压电晶体检测器的基本原理.....	(104)
第二节 压电晶体检测器分析仪的类型.....	(106)
一、带一个振荡器的压电晶体检测器.....	(106)
二、用差分分析方法（或差频法，计量法）的压电晶体检测器.....	(108)
三、静电式压电晶体检测器.....	(110)
第三节 压电晶体检测器的特点.....	(110)
第四节 压电晶体检测器的应用.....	(111)
一、检测水汽.....	(111)
二、监测空气污染.....	(113)
三、在其他方面的应用.....	(115)
第六章 生物传感器	(117)
前 言.....	(117)
第一节 酶电极.....	(117)
第二节 免疫电极.....	(121)
第三节 结束语.....	(123)
第七章 运算放大器在化学分析仪器中的应用	(126)
第一节 运算放大器的基本概念.....	(126)
一、什么是运算放大器.....	(126)
二、集成运算放大器简介.....	(126)
三、运算放大器的表示方法.....	(130)

第二节 反 馈	(131)
一、反馈的基本概念	(131)
二、负反馈对放大器性能的影响	(133)
第三节 运算放大器的基本线路	(138)
一、反相放大器	(138)
二、反相加法器	(140)
三、非反相放大器	(140)
四、积分器	(142)
五、微分器	(144)
六、比较器	(145)
七、差动放大器	(148)
八、桥路放大器	(151)
第四节 运算放大器的主要性能参数	(153)
一、开环电压增益 K_0	(153)
二、输入失调电压 V_{0s}	(154)
三、输入偏置电流 I_{ib}	(155)
四、输入失调电流 I_{0s}	(155)
五、共模抑制比 CMRR	(156)
六、共模输入范围	(157)
七、输入电阻 r_{sro}	(157)
八、输出电阻 r_{sc0}	(158)
九、温度漂移	(158)
十、最大输出幅度 V_{p-p}	(159)
十一、最大输出电流	(159)
十二、转换速率 S_r	(159)
第五节 运算放大器在化学中的应用	(160)
一、温度测量与控制	(160)
二、电压跟随器、电位测量、电位滴定	(164)
三、电流—电压转换器与微电流放大器	(166)
四、基准电压与稳压电源	(168)
五、恒电流装置	(172)
六、库仑测量	(173)
七、波形发生器	(176)
八、恒电位仪	(181)
九、极谱仪	(183)
十、扩大输出能力的方法	(185)
第八章 Orion 研究公司离子选择电极分析方法指南	(189)
一、问 答	(189)
二、克分子浓度和百分比浓度换算表	(190)

三、电极构造.....	(191)
四、分析方法.....	(194)
(一) 直接测定.....	(194)
(二) 滴 定.....	(196)
(三) 增量法.....	(199)
五、应 用.....	(202)
(一) 农 业.....	(202)
(二) 空气污染检测.....	(202)
(三) 生物研究.....	(203)
(四) 临床医学.....	(203)
(五) 洗涤剂的制造.....	(203)
(六) 分析研究.....	(203)
(七) 炸 药.....	(203)
(八) 肥料生产.....	(203)
(九) 食品加工.....	(203)
(十) 地质和矿藏.....	(204)
(十一) 核方面的应用.....	(204)
(十二) 冶 金.....	(204)
(十三) 纸张和纸浆.....	(204)
(十四) 石油加工.....	(204)
(十五) 塑 料.....	(204)
(十六) 电 镀.....	(205)
(十七) 污水处理.....	(205)
(十八) 蒸汽动力发电.....	(205)
(十九) 钢铁工厂.....	(205)
(二十) 水.....	(205)
六、方 法.....	(206)
七、参考文献.....	(223)
八、附录：络合与沉淀.....	(244)
九、仪器、电极与标准溶液.....	(247)

绪 言

环境监测是环境保护工作的重要组成部分,它为贯彻执行环境保护法、综合利用、治理“三废”,提供依据。在党中央的关怀下,我国各省市环境监测站网已在全国范围内建立,多快好省地开展环境监测工作已成为当务之急。

环境监测工作不同于一般的化学分析和生物医学检验,它面临着大范围的现场调查,分析样品数量大,被测成分含量低、有时还要求连续动态观测等复杂问题,为此,在环境监测中,正逐渐采用自动监测与遥感监测技术来取代手工操作⁽¹⁾。

一个自动监测系统是由信号转换、信号调放与信号显示及处理等部分组合而成的。一般说来在这一系统中信号转换是关键技术问题,因为相对说来电信号的调放及显示装置大多数已经系列化了。

信号转换部分通称传感器(sensor)有时也叫换能器(transducer),它是一种能把一种形式的信号转换成另一种形式信号的装置,多数情况下是把非电量变换成电量,而在环境监测中常常是把化学量变换为电量。

传感器与换能器有时虽能互相通用,但其涵义是有区别的,前者是指信号的转换,后者是指能量的转换,也就是说传感器属于信息科学的范畴,而换能器则属于能量科学的范畴。

传感器是在人类进入七十年代伴随着信息科学的进展而迅速发展的一门新技术⁽²⁻⁵⁾,在以蒸汽机的发明为标志的工业革命时代,能量转换问题曾经是科技界面临的重大课题,而以电子计算机为主体的自动控制过程迅速发展的今天,信号转换问题也具有重要意义。

发展环境的自动监测与遥感监测技术,必需发展传感器技术,据日本近年来的统计,传感器技术在环境监测中的应用,在整个国民经济各部门中占第二位。

环境监测的主要对象是化学物质,因此电化学传感器是环境监测传感器的主要类型,它们的简化模型可以下式表述:

$$C_t = M_{c.v} e_t$$

式中 C_t ——被测化学物质的浓度;

e_t ——对应于 C_t 的电位值,

$M_{c.v}$ ——把化学量转换为电量的转换常数。

关于 $M_{c.v}$ 的分析,目前还没有统一的表达式,如果它是线性的,则可以线性代数处理⁽⁶⁾,它的结构可望从数学的“转化”概念中找到途径⁽⁷⁾。构造传感器的数学模型是进一步发展传感器所必需解决的理论问题。

为了促进环境监测传感器在我国的发展,环绕电化学监测传感器的研制与使用所涉及的一些基本理论与基本知识,我们编写了这本材料,在取材时,侧重于基本原理和发展趋向;在选题时,注意避免重复和反映新动态。因此在本集的后续内容中,对于国内已介绍过的溶

氧仪等不作介绍,对于传感器的制作工艺和使用方法(在各自的说明书中已有详细介绍)不作详细介绍。

到目前为止,Nernst 方程仍被认为是用膜电极测量化学物质活度的理论基础,对此作了专题介绍。

膜学与膜技术⁽⁸⁻⁹⁾是膜电极采用膜结构的依据,考虑到膜现象的重要性,安排了膜与传感器一章。

在介绍各种具体环境监测传感器时,除一般离子选择电极外,着重挑选一些在环境监测中有发展前途而目前国内又介绍较少的一些传感器,如控制电位电化学传感器,压电晶体传感器等。

广义的环境监测除了外环境的监测外,还应包括机体内环境的监测,为此,安排了以生物电化学传感器为主的生物传感器。

完成一项监测,除了要有传感器把非电信号转换为电信号外,还必须要有相应的调放与测试手段,对此,专门介绍了运算放大器在化学分析仪器中的应用。

一般说来,由传感器构成的监测仪器的使用,应包括样品制备,仪器调试等内容,为了全面了解由离子选择电极构成的 PX 计使用的全过程和这种仪器在环境监测中应用的范围,特转载了美国 Orion 公司的离子选择电极分析方法指南一文。

限于篇幅和我们的工作范围,还有一些在环境监测中很有前途的传感器,如 MOS 型传感器,化学修饰电极⁽¹⁰⁾,手性电极⁽¹¹⁾等,未能作些介绍,以后争取有适当的机会来弥补这一工作。

展望环境监测传感器时应当强调一下 MOS 型传感器的意义。这种结构可使电化学传感器固态化、微型化,并可使传感器与后续的调放、计算、显示等器件集成在一块基片上构成超大规模集成微型监测器。

正如本书的第六章里将会提到的,提高传感器的选择性与灵敏度的重要途径是采用传感器系列来取代单个传感器,而 MOS 型传感器正是实现这种系列型传感器的最佳途径。

在生物传感器中,生物电化学传感器仍将保持它的旺盛生命力,因为它是生物电化学和传感器技术的杂交产物,而生物电化学是电化学的一个迅速发展着的分支⁽¹²⁾,把电化学技术应用于机体内环境的监测,不仅有助于解决监测问题,而且通过机体内环境监测的实践,了解到机体内的某些电化学现象的特征,反过来又将影响电化学的发展。

关于电化学传感器的理论探讨,长期以来一直是沿着 Nernst 方程的途径进行的⁽¹⁴⁾。这种热力学方法的特征之一是不追究这一系统的物质结构;鉴于物质的结构及其功能的辨证关系,在研究电化学传感器的性质时不能不涉及它的物质结构,因此近年来出现了用量子力学方法研究电极基本性质的趋向⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。

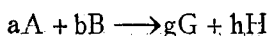
新的传感器设计离不开新的理论作指导,有了隧道效应才会设计出隧道二极管⁽¹⁷⁾,要进一步提高现有电化学传感器的灵敏度与选择性不能不探索一些新的学科领域,寻找新的养料,可供考虑的途径似应包括固体物理学、分子生物学,而电化学传感器不能局限在传统的范围内。

第一章 能斯特(Nernst)方程的来源、 含义及应用

前 言

什么是能斯特方程?

若有一个化学反应:

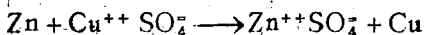


如能在化学电池中进行的话,那么这个化学电池的电动势 E 与电池的化学组成之间的关系就为:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

这个公式称为能斯特方程。式中的 E^0 为电池的标准电动势、 R 是气体常数等于 8.314 (焦耳·开 $^{-1}$ ·摩尔 $^{-1}$)、 T 是温度单位用开(K)、 n 为电池反应中氧化剂与还原剂得失电子的数目、 F 为法拉第(Faraday)常数等于 96500 (库仑·摩尔 $^{-1}$)、 $\ln$ 自然对数、 a 是活度。

具体地讲,金属锌可以把溶液中的铜离子置换出来:



这是一个化学反应,若把它安排在化学电池中进行,这就是有名的丹聂耳(Daniell)电池,那么这个电池的电动势 E 与参与反应的各物质的活度 a 之间的关系为:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{++}} a_{SO_4^{--}} a_{Cu}}{a_{Zn} a_{CuSO_4}} \\ &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \end{aligned}$$

式中 E^0 是参与反应的物质均处在标准状态时(即 $a_{Zn^{++}} = 1$, $a_{Cu^{++}} = 1$)电池的电动势。

什么叫化学电池?它是如何组成的?为什么上面的反应一定要在电池中进行呢?为了说清楚这个问题,让我们把 Zn 粒丢在 $CuSO_4$ 溶液中直接作用,则在发生下面反应的同时,



只单纯产生热效应。如果把它们安排在下边的装置中进行:

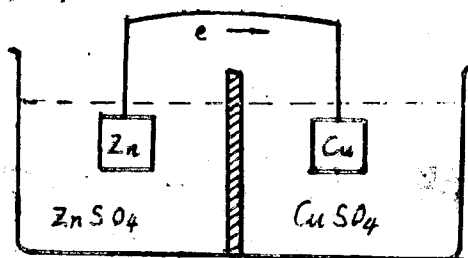
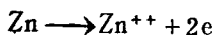
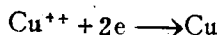


图 1—1

即把 Zn 放在 ZnSO_4 溶液中, Cu 放在 CuSO_4 溶液中, 二者用一个半透性的隔膜 (例如烧玻璃或盐桥) 将它们隔开 (如图 1—1)。当用导线将 Zn 与 Cu 接通时, 则在左侧进行如下氧化反应:



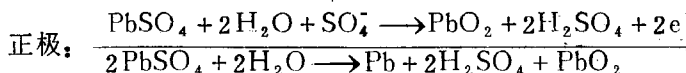
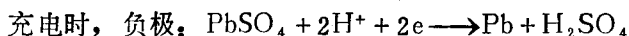
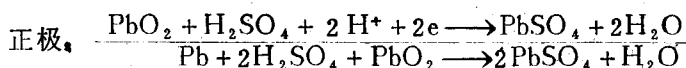
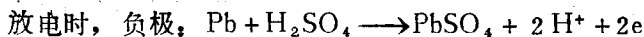
右侧进行如下的还原反应:



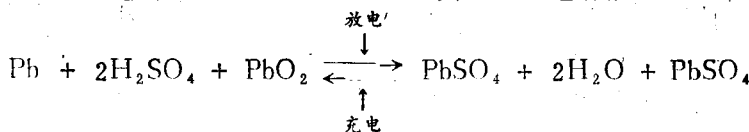
即在 Zn 上锌原子放出电子而变成 Zn^{++} , 进入溶液; Zn 上积累的电子通过导线而流到铜上, 使 Cu^{++} 在铜上接受电子而析出金属铜。电子在导线上的方向是从 Zn 流向 Cu (在物理上规定电流的方向是与电子流的方向相反), 所以电流在导线上是从小 Cu 流向 Zn。电流是从高电位流向低电位、或从正到负, 所以铜叫正极、锌叫负极。

根据上面的叙述, 我们看到所谓一个化学电池是由正电极、负电极、电解质溶液和半透性隔膜等几个部分组成的。电池中的化学反应分别在两个电极上进行, 只有当外电路接通时才能起反应, 同时做电功, 这样化学能与电能就联系起来了。

下面再用我们熟知的铅蓄电池做为一个例子具体分析一下。铅蓄电池是由两组极板插入稀硫酸中所构成的, 充好电的铅蓄电池, 负极是二氧化铅, 正极为海绵状铅, 铅蓄电池在放电时, 两个极板的活性物质都和硫酸发生化学反应, 在两个极板上都生成硫酸铅。在充电时, 硫酸铅又恢复为原来的二氧化铅和海绵状铅。充电 (由电能变为化学能, 相当一个电解池) 和放电 (由化学能变为电能, 相当一个原电池即化学电池) 时的化学反应分别为:



充、放电的总反应为:



从上述化学反应看出: 铅蓄电池具有和其它电池一样的共性, 都在电极和电解液的接触界面上分别进行氧化还原反应。但是铅蓄电池不仅能把化学能转变为电能, 而且还能把电能转变

为化学能。

小结：综上所述，要弄清楚能斯特方程的来源、含义及应用，涉及到基础电化学的各个主要部分。电化学的研究对象是由化学能转变为电能或由电能转变为化学能的相互转变过程。一般说来，电化学所研究的主要内容有如下几个方面：电解质溶液，电化学平衡，电极过程和应用电化学等。

下面分别对电池电动势、电解质的活度和应用这几个基本部分进行论述。

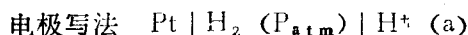
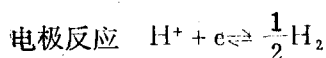
第一节 电池电动势

一个化学电池是由二个电极放在电解质溶液中所组成，现在让我们从电极谈起。构成电池的电极主要可分为如下几类：

一、电极的种类：

1. 气体电极

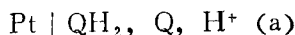
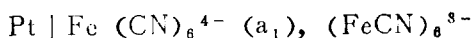
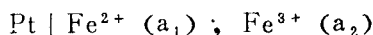
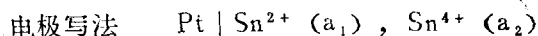
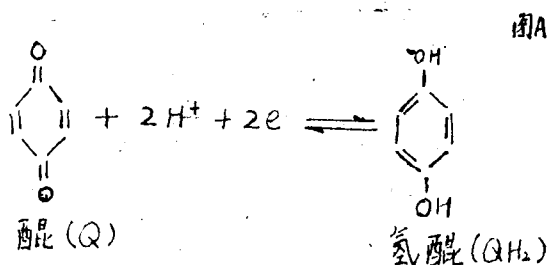
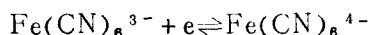
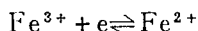
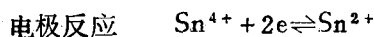
例：氢电极



此处 Pt 是惰性金属，用于导电，因气态物质是非导体。

2. 氧化还原电极

这类电极中电极材料只用作导体，在电极上的反应是溶液中某些物质的还原态被氧化或氧化态被还原。例如，以 Pt 或 Au 为电极插入含有 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 的溶液， Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的溶液或 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的溶液中，醌氢醌电极也属于这一类。



3. 金属—金属离子电极

这一类电极是金属浸在含有该金属离子的溶液中所构成。

例如, Ag 放在 AgNO_3 溶液中, Cu 放在 Cu^{++} 或 Zn 放在 Zn^{++} 溶液中

电极反应 $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

$\text{Cu}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$

$\text{Zn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$

电极写法 $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (a)$

$\text{Cu} | \text{Cu}^{++} (a)$

$\text{Zn} | \text{Zn}^{++} (a)$

4. 汞齐电极

这一类电极相当金属—金属离子电极, 只是把金属溶在汞中, 用 Pt 丝插入汞齐。尤其对一些活泼金属多采用此类电极。

例: 钠汞齐电极

电极反应 $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na} (\text{Hg})$

电极写法 $\text{Pt}, \text{Na} (\text{Hg}) (a) | \text{Na}^+ (a')$

5. 金属—不(难)溶盐电极

这类电极是以一种金属及该金属的难溶盐为电极, 浸入含有该难溶盐的负离子的溶液中所构成的。最常见的是 Ag—AgCl 电极和甘汞电极。

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

$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cl}^-$

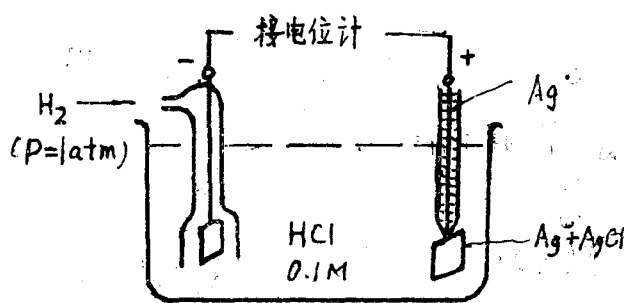
电极写法 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- (a)$

$\text{Pt}, \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} (a)$

二、电 池:

把二个电极放在电解质溶液中, 组成了电池。电池可分为单液电池(图 1—2)和双液电池(图 1—3)。例如:

单液电池



1-2

图 1—2 单液电池

电极反应:

正极 $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

负极 $\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + e$

电池反应 $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

双液电池

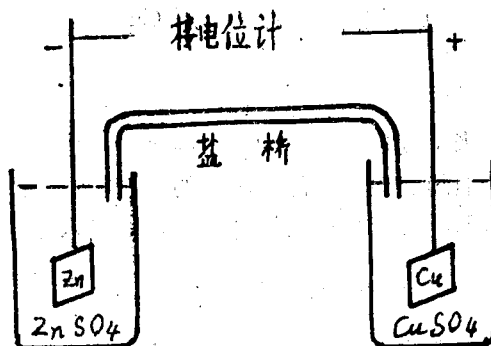
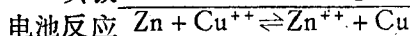
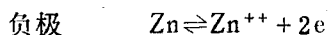
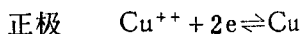


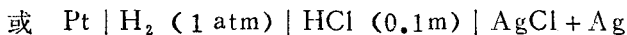
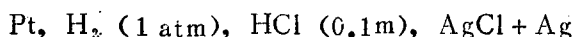
图 1—3 双液电池

电极反应:



电池的写法:

这个问题在实验中不存在,只是把它表述在纸上,才涉及到怎样书写的问题。一般惯例是:规定左边的电极进行氧化反应,即化学电池左边的电极是负极;右边的电极进行还原反应,即化学电池右边的电极是正极。依此惯例规定上述电池的写法如下:

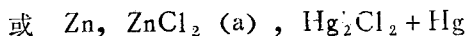
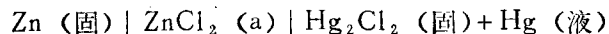


再、在书写电池时,须注意以下几点:

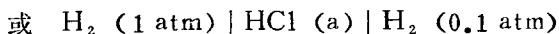
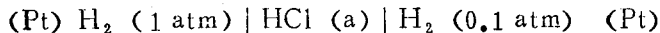
1. 注明温度和压力, (若在298K和1 atm时,可以不写)。

2. 注明电极的物态,对电解质溶液须注明活度(或浓度)。

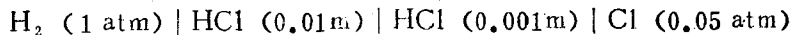
3. 用单线“|”(有时也可用逗号“,”)表示,是指在此处有接界电势存在。例如,把Zn(固)和 Hg_2Cl_2 (固)+Hg(液)作为二个电极插入 ZnCl_2 (a)溶液中所组成的化学电池可写作:



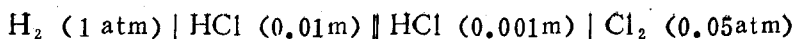
4. 气体不能直接作为电极,必须依附于不活泼的金属(如Pt, Au等),习惯上,不活泼金属也可以省略不写,须注明气体的压力。例如:



5. 如两个电极间电解质溶液不止一种(像上面讲的双液电池),或虽是同种溶液但浓度不同,则液体接界电势亦应以单线“|”或逗号“,”表示。例如:



虽有些类型的液体接界电势可由公式计算,但在电化学实验中常设法插入盐桥以降低这种液体接界电势。盐桥用符号“||”表示。如:



三、电池电动势:

电池电动势的测定, 和测定其它物理量一样, 须先确定一个测量方法, 再定一个测量标准。我们不能直接用伏特计来量度电池的电动势, 因为当把伏特计与电池接通后, 由于电池中发生了化学变化, 有电流继续流出, 电池中溶液的浓度将不断改变, 因而电动势产生变化。另一方面电池本身有内阻, 会产生一定的电位降。所以只有在没有电流通过时来进行测量, 这种方法叫对消法。

1. 对消法测电动势

设 E 为电池的电动势, V 为两极的电位降 (即伏特计的读数), R_0 为导线上的电阻 (即外阻), R_i 为电池内阻, I 为电流。根据欧姆定律:

$$E = (R_0 + R_i) I$$

若只考虑外电路时, 则

$$V = R_0 I$$

两式中的 I 值相等, 则

$$\frac{V}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_i}$$

若 R_0 很大, R_i 可忽略不计, 则 $V \approx E$ 。

波根铎夫 (Poggendorff) 对消法便是根据上述原理, 在外电路上加上一个方向相反而电动势几乎相同的电池, 以对抗原电池的电动势。此时, 在外电路上几乎没有电流通过, 相当于在 R_0 为无限大的情况下进行测定。

如图 1—4 AB 为均匀的电阻线, 工作电池 (E_w) 经 AB 构成一个回路, 即在 AB 线上产生了均匀的电位降。D 电钮向下时与待测电池 (E_x) 相通, 待测电池的负极与工作电池的负极并联, 正极则经过检流计 (G) 接到滑动接头 C 上。这样就等于在电池外电路上加上一个方向相反的电位差, 它的大小由滑动点的位置决定。移动滑动点的位置就会找到某一点 (例如 C 点), 当电钮闭合时, 检流计中无电流通过, 此时电池的电动势恰好和 AC 线段上所代表的电位差大小相等方向相反。

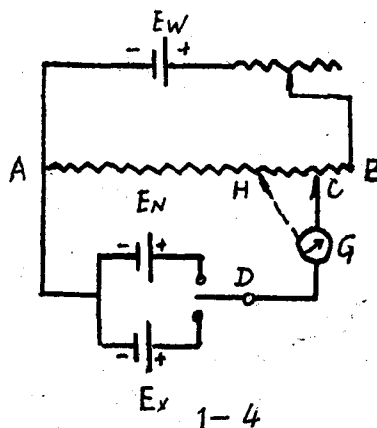


图 1—4 波根铎夫对消法原理图

为了求得 AC 线段上的电位差, 可将 D 向上, 在相等于 E_x 的位置上接以标准电池 (它的电动势为一恒定的已知数), 用同样的方法找出另一点 H, 使检流计 G 中无电流通过。则 AH 线段的电位差就等于标准电池的电动势 E_n 。由于电位差与均匀电阻线的长度成正比, 故待测电池的电动势为:

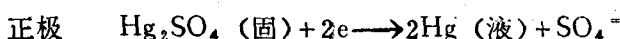
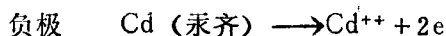
$$E_x = E_n \frac{AC}{AH}$$

2. 标准电池

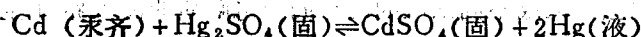
用对消法测电池电动势时，须要一个已知电动势的电池与之比较。一般常用韦斯登 (Weston) 电池，因取其电动势很稳定，又叫做标准电池。其电池装置如图 1—5。

电池的负极为镉汞齐 (12.5% Cd)，正极是 Hg 与 Hg_2SO_4 的糊状物，在糊状物与镉汞齐的上面均放有 $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ 的晶体

及其饱和溶液。为了使引入的导线与正极糊体接触得更好在糊体下放少许汞。电池反应为：



总反应是：



电池电动势很稳定，在 293K 时， $E = 1.01845$ 伏特，298K 时， $E = 1.01807$ 伏特。在其它温度时，它的电动势可由下式求得：

$$E = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(t - 20)$$

$$- 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \times 10^{-8}(t - 20)^3$$

式中 t 代表摄氏温度。从上式可以看出标准电池的电动势与温度的关系很小，还有一种不饱和的镉——硫酸亚汞电池，其温度影响更小。

3. 电池电动势的产生

当任何一种金属片，例如铁片插入水中，由于极性很大的水分子与铁片上的铁离子相互作用，结果一部分铁离子与金属中其它铁离子之间的键力减弱，直至离开金属进入水中，并处在靠近金属的水层中，这就使得金属表面带了负电荷，而靠近金属的水层带了正电荷，而且这两种符号相反的电荷彼此又互相吸引，使得大多数铁离子聚集在铁片附近的水层中。这一水层由于带正电对金属离子有排斥作用，阻碍了金属离子的继续溶解。同时，由于电极表面电子的吸引，已溶入水中的金属离子又可以再沉积到金属的表面上。开始，金属的溶解速度大于沉积速度，随时间，溶解速度逐渐减慢，而沉积速度逐渐增加，当溶解和沉积速度相等时，达到一种动态平衡，也就是说，溶解和沉积两个过程仍在进行，但有多少离子进入溶液，就有多少离子离开溶液沉积到电极上，因此两相中的电荷不变，这样，金属和溶液之间便产生了一定的电位差。金属不仅浸在纯水中会产生电位差，使是浸在该金属的盐溶液中也发生同样的作用。因为溶液中已经存在有该金属的离子，所以金属离子沉积到金属上的速度较快，使该体系能较快地在某一定电位下建立平衡。如果该金属的离子容易进入溶液（例如锌离子），则金属在该溶液中仍带负电荷，只是比在纯水中带的负电荷要少些，因此电极电位比在纯水中也要正一些，如果金属离子不容易进入溶液，那么离子最初沉积的速度就可能超过金属溶解的速度，因而使金属带正电荷，例如铜浸在铜盐溶液中就是如此。由于极性水分子与金属离子的相互作用产生了金属与溶液界面上的电位差，它的大小和符号决定于金属

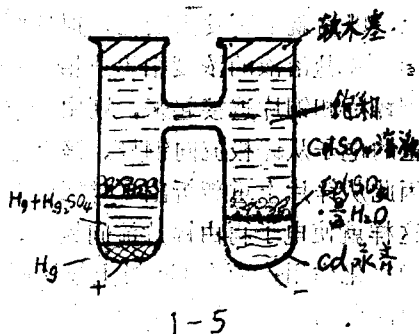
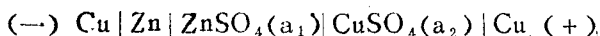


图 1—5 标准电池

的种类和溶液中金属离子的浓度。

若用任二种金属,例如: 锌片和铜片分别插入锌盐和铜盐的溶液中,并将这两种溶液用适当的半透膜隔开,则离子进入溶液的过程或金属沉积的过程,仅仅进行到建立稳定的电极电位为止,以后就不再发生变化。但这两种金属相当于平衡状态时的电势是不相等的。如果在锌盐和铜盐溶液的浓度相等或相差不大时进行比较,则锌比铜更容易析出离子,此时若用导线把锌片和铜片连接起来,则由于它们之间的电位差以及锌与铜之间的接触电势,就使一定数量的电子从锌极流向铜极。锌片上电荷的减少和铜片上电荷的增加,破坏了两极上的平衡。因此从锌片上重新析出 Zn^{++} 到溶液中去,同时有一些 Cu^{++} 在铜片上成为金属铜而析出来。这样就使电子再由锌片流向铜片,并使锌的溶解和 Cu^{++} 的析出过程继续进行。即在 Zn 极上起氧化作用;而在 Cu 极上起还原作用。

电池电动势等于组成电池的各相间的各个界面上所产生的电位差的代数和。例如,把上述的电池写成:



$E_{\text{接触}}$

$E_{\text{扩散}}$

E_{+}

$E_{\text{接触}}$ 表示接触电位差

$E_{\text{扩散}}$ 表示两种不同的电解质溶液或不同浓度的两种同一电解质的溶液界面上的电位差,又称为液体接界电势。

E_{-} 和 E_{+} 是负、正电极与溶液间的电位差。

所以整个电池的电动势 E 为:

$$E = E_{+} + E_{-} + E_{\text{接触}} + E_{\text{扩散}}$$

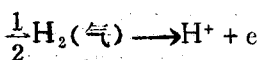
其中 $E_{\text{接触}}$ 很小, $E_{\text{扩散}}$ 可以采用“盐桥”把它消除或减小。下面讨论 E_{+} 和 E_{-} 。

3. 电极电势

化学电池可以看做是两个“半电池”所组成的,每一个半电池中有一个电极。由不同的半电池可以组成各式各样的化学电池,但我们还不能从实验上测定个别电极的电极电势,只能测得电池的总电动势。

但在实际应用中,只要知道与任意一个选定作为标准的电极相比较时的相对电极电势就行了。如果知道了两个半电池的这些相对数值,就可以求出由它们所组成的电池的电动势。现时所采用的标准电极是标准氢电极。其结构是:把镀铂的铂片(用电镀法在铂片的表面上镀一层铂黑)插入含有氢离子的溶液中,并不断用氢气冲打到铂片上,如图 1—6

在氢电极上所进行的反应为:



当氢电极在一定的温度下作用时,若氢离子活度等于 1 ($a_{H^{+}} = 1$),氢在气相中的分压为一大气压,则这样的氢电极就作为标准氢电极;把它的电极电势定为零。

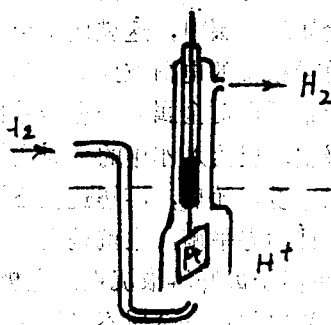


图 1—6 标准氢电极