

电 分 析 化 学

应用分析化学专业系列教材

编 主
副 主

张 胜 涛
刘 成 伦
刘 玉 芬

DIAN FENXI HUAXUE

重庆大学出版社

应用分析化学专业系列教材

电分析化学

主 编 张胜涛

副主编 刘成伦 刘玉芬

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书以基本的电分析化学方法为主要内容,在概述电分析化学的基础上,详细论述了各种方法的基本原理以及电分析化学方法应用于实际的可能性、可行性和局限性,给出了一些电分析化学方法的应用示例。全书共分为5章:第1章 基本理论,第2章 电导分析,第3章 电位分析法,第4章 电解分析法及库仑分析法,第5章 极谱分析法及溶出伏安分析法。本书可作为高等院校化学专业或与化学相关专业的高年级学生及研究生仪器分析课程的教材或教师教学参考书,也可以供从事电分析化学科研工作人员或其他需要应用电分析化学的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学/张胜涛主编. —重庆:重庆大学出版社,2004.8

(应用分析化学专业系列教材)

ISBN 7-5624-2909-X

I. 电... II. 张... III. 电化学分析—高等学校—教材 IV. 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 046129 号

应用分析化学专业系列教材

电分析化学

主 编 张胜涛

副主编 刘成伦 刘玉芬

责任编辑:李长惠 何 明 版式设计:李长惠

责任校对:任卓惠 责任印制:张立全

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街174号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn(市场营销部)

全国新华书店经销

万州日报印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:12 字数:300千

2004年8月第1版 2004年8月第1次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-5624-2909-X/0·214 定价:16.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

前 言

电化学是研究发生在两相界面处且伴随电子转移现象的一个化学分支学科,是化学与电学结合的产物。由于体系电化学性质的分析大都需要直接测定电性能参数,所以电化学研究通常需要一些特定的电学仪器,与仪器分析相结合的电化学归并为电分析化学。近百年来人类在认识和发展电分析化学中取得了长足的进步,可以肯定地讲,电分析化学法的迅速发展起始于海洛夫斯基介绍极谱法之后的 20 世纪 30 年代,由此开始,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,电分析化学不仅是一种分析方法,而且是科学研究中一种必要手段,电分析化学具有灵敏、简便、快速,以及易于实现自动化、信息化、智能化等特点。近代电分析化学还针对化学反应进程中的特点引入了一些谱学测试技术,从而诞生了光谱电分析化学,使电分析化学正在发展成为一门既具有自身独立性又与其他学科紧密关联的现代化学科。

需要分析化学作为知识背景或基础的学科与专业都需要开设仪器分析课程,电分析化学是仪器分析课程必不可少的组成部分。尽管现有仪器分析的教材不少,但专门详细论述电分析化学基本原理、方法的尚不多见,特别是适合于化学相关的专业且基于本科层次的电分析化学教材更为少见。有鉴于此,根据我国本科教学的现状,特别是化学或与化学相关的本科专业学生在仪器分析课程学习方面的需求,以及他们可能已经具备的知识基础,同时也考虑到不同学校教学计划或仪器分析课程教学大纲尚有差异等情况,在重庆大学出版社的倡导下,由张胜涛(重庆大学,主编)、刘成伦(重庆大学,副主编)、刘玉芬(齐齐哈尔大学,副主编)、夏海涛(齐齐哈尔大学)和王林(重庆渝西学院)等组成的编写组,以重庆大学出版社 1994 年出版的《电化学分析法》为基础,坚持以基本的电化学分析方法为主要内容,补充和修改后形成了这本《电分析化学》教材。希望它能够满足电分析化学教学的要求并更好地适用于高等学校仪器分析及相关课程的教学。同时我们也希望它能够成为教学实践中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。

本书中难免存在不足和错误,我们希望使用该书的同行提出宝贵意见和建议,以利于在今后的修订或再版中提高本书的质量,在此我们衷心感谢即将为本书提出修改意见和建议的同行,也要感谢为评审本书而付出辛勤劳动的同行专家。

本书编写组

2003 年 10 月

目 录

第1章 基本理论	1
1.1 电化学与热力学	1
1.1.1 电化学电池	1
1.1.2 电动势与能斯特(Nernst)方程	4
1.2 电化学与动力学	12
1.2.1 电极极化与超电位	12
1.2.2 极化动力学模型	23
第2章 电导分析	26
2.1 电导分析的基本原理	26
2.1.1 电导和电导率	26
2.1.2 摩尔电导率和极限摩尔电导率	27
2.1.3 离子独立移动定律	29
2.1.4 离子淌度	30
2.1.5 电解质溶液的电导与其浓度关系的理论解释	31
2.2 溶液电导的测量方法	31
2.2.1 概述	31
2.2.2 电导仪	32
2.3 电导分析及其应用	33
2.3.1 电导分析法的应用	34
2.3.2 电导滴定及其应用	34
2.4 高频电导滴定	36
2.4.1 基本原理	36
2.4.2 滴定池的构造和等效电路	37
2.4.3 滴定曲线类型	38
2.4.4 高频滴定的优点	39
第3章 电位分析法	40
3.1 电极和电池与电位分析	40
3.1.1 电位分析用电极	40
3.1.2 原电池与电位分析	44
3.2 离子选择性电极	45

3.2.1	离子选择性电极的分类	45
3.2.2	离子选择性电极的结构和响应	46
3.2.3	离子选择性电极的性能指标	66
3.2.4	影响离子选择性电极准确度的因素	72
3.2.5	离子选择性电极在分析测试中的应用举例	75
3.3	典型电位分析法	76
3.3.1	直接电位法	76
3.3.2	电位滴定法	81
第4章	电解分析法及库仑分析法	88
4.1	电解分析法	88
4.1.1	概述	88
4.1.2	基本原理	88
4.1.3	电解分析及电解分离方法	100
4.2	库仑分析法	105
4.2.1	概述	105
4.2.2	控制电位库仑分析法	106
4.2.3	控制电流库仑分析法(库仑滴定法)	109
4.2.4	动态库仑法	113
4.2.5	其他库仑分析法	114
第5章	极谱分析法和溶出伏安分析法	116
5.1	直流极谱法	116
5.1.1	概述	116
5.1.2	扩散电流理论和尤考维奇方程	122
5.1.3	影响极谱分析准确度的因素及其消除方法	128
5.1.4	定量极谱分析	134
5.1.5	可逆极谱波方程和半波电位	137
5.1.6	催化极谱波	144
5.1.7	普通直流极谱的改进	148
5.2	交流极谱法	153
5.2.1	交流极谱的基本线路	154
5.2.2	交流极谱波的性质	154
5.2.3	峰值电流方程式	155
5.2.4	交流极谱的特点和应用	156
5.3	线性扫描循环伏安法	156
5.3.1	直流线性扫描伏安法	156
5.3.2	交流伏安法	158

5.4 有机极谱	158
5.4.1 有机极谱分析的特点	158
5.4.2 可用极谱法测定的有机化合物	161
5.4.3 有机化合物的间接极谱分析	166
5.5 溶出伏安法	166
5.5.1 阳极溶出伏安法	167
5.5.2 阴极溶出伏安法	174
5.5.3 吸附溶出伏安法	175
5.5.4 工作电极	177
5.6 电位溶出法	178
5.6.1 概述	178
5.6.2 基本原理	179
5.6.3 分析条件的选择及其特点	180
参考文献	182

第 1 章 基本理论

从热力学角度上讲,电化学是研究化学能与电能之间相互转变及其所遵循基本规律或规则的一门学科;从动力学角度而言,电化学是研究电解质离子在溶液中运动及电解质溶液与电极表面间发生反应所遵循的基本规律。而电分析化学则是利用物质(电解质)的物理性质及电化学性质来测定物质组成(如配位离子数)和含量的一种分析方法。本章首先概括介绍电分析化学所涉及的基本概念及理论,然后从电化学与热力学和动力学间的联系讨论电分析化学的基本原理、电解质离子的运动及其反应的基本规律。

1.1 电化学与热力学

电分析化学方法的工作条件是小电流低电压。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。电池的基本工作原理是通过氧化还原反应在电极间转移电子、携带电荷而形成电流。大多数电池反应属于氧化还原反应,通过测量电池的某些参数(如电动势、电导或电阻)及其变化情况对待测试样进行定量分析。

常见的化学电池有两类:①原电池,即将自发反应的化学能转变为电能(产生电流),对外做有用功;②电解池,它是在外部电源(直流电源)作用下使不能自发进行的反应得以发生,反应的深度(或限度)可通过外加电压进行控制,即电解池实现了电能向化学能的转化。它们在电分析化学中各自发挥重要的作用。值得注意的是,这两类电池可通过改变实验条件实现互相转化,即外加电压大于电池电动势时为电解池,反之为原电池。

1.1.1 电化学电池

电化学电池由两个插入电解质溶液(或糊状、固体、熔融态电解质)的固体导体所构成,该固体导体称为电极。

1. 电化学电池的种类及组成

电化学电池包括化学电池、浓差电池和重力电池,其工作条件为:外电路用导体导通,电解质溶液中离子之间可以相向迁移以及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。常用于电分析化学的是电池反应表现为有电子得失的化学电池。

化学电池还可按组成电解质溶液的种数分为两类:单液电池和双液电池。单液电池的特点是无液接电位,如韦斯顿(Weston)标准电池;双液电池具有液/液界面,存在液接电位,如丹尼尔电池(Daniel Cell)。

图 1.1 所示的单液电池是将两个电极插入同一种电解质溶液中,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,故亦称为无液接界电池。该类电池虽构成简单,但效率

低。

图 1.2(a) 所示的电池, 由两种电解质溶液组成, 通过适当的装置 (如多孔隔膜) 分隔开。两溶液界面间电位差由电解质本身性质及溶液浓度决定, 其值一般不超过 0.03 V。

两种电解质稀溶液之液接电位 (E_l) 可用下式计算:

$$E_l = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right) \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{m(\text{负极})}{m(\text{正极})}$$

式中, t_+ , t_- 分别为正、负离子的迁移数; z_+ , z_- 分别为正、负离子的化合价的绝对值。因为 $t_{\pm} = \frac{\lambda_{m,\pm}}{\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}}$ ($t_{\pm}$, $\lambda_{m,\pm}$ 分别表示正离子或负离子的迁移数和摩尔电导率), 则有:

$$E_l = \frac{\frac{\lambda_{m,+}}{z_+} - \frac{\lambda_{m,-}}{z_-}}{\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{m(\text{负极})}{m(\text{正极})} \quad (1.1)$$

这类有液接界面的电池能避免由于两个半电池的各组分直接参与化学反应而引起电池效率降低, 因此在电化学分析中被

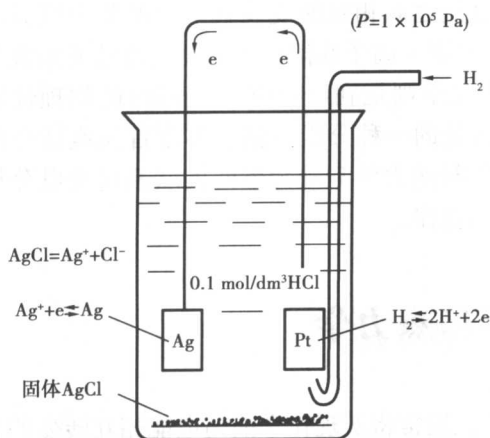
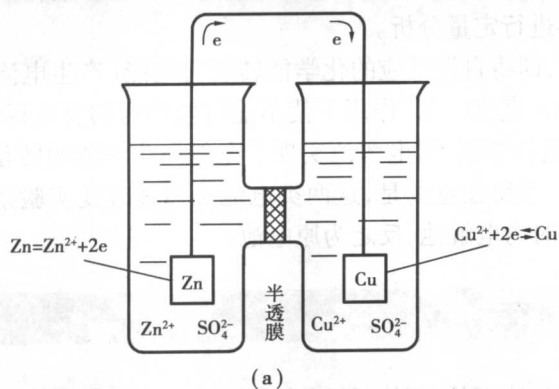
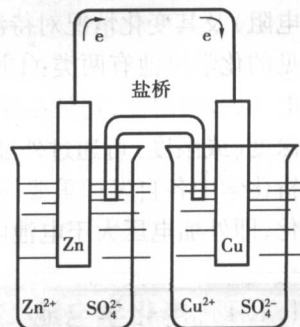


图 1.1 无液接界电池



(a)



(b)

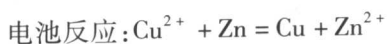
图 1.2

(a) 有液接界的 Daniel 电池; (b) 带盐桥的有液接界电池

普遍采用。若两种电解质溶液分别盛放在两个容器 (如素瓷烧杯) 中, 需用盐桥相连以使电流导通, 如图 1.2(b) 所示。此外, 盐桥还具有减少液接电位 (差) 的特点。由式 (1.1) 可知, 通过在盐桥中填充适宜电解质溶液 (其具有正、负离子迁移数接近, 浓度高 (如饱和态), 且不与电池中的电解质发生化学反应的特点), 将其与熔化琼脂混合制成糊状物, 可消除化学电池中因扩散引起的不可逆现象, 有利于电分析化学的定量测试。对于图 1.2 所示电池, 电极反应及电池反应为:

阴极 (正极): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

阳极 (负极): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$



若将两种电解质溶液混合,由于铜将在锌电极上直接沉积而导致电池效率降低。若电池反应速度较慢,如图 1.1 所示电池,氢被银离子氧化非常慢,引起电池效率降低不明显,则可采用单液电池。

电化学电池的阴极是发生得电子或得氢(失氧)的还原反应,而阳极则是发生失电子或失氢(得氧)的氧化反应;电池的正极则是电极电位较高的电极,负极对应的电极电位相对较低。对电池体系,正极是阴极,负极是阳极;对电解体系,正极即是阳极,负极是阴极。单个电极上所发生的氧化(还原)反应,通常称为半电池反应,其不能独立进行,只有在另一个半电池反应同时发生时整个电池才能工作,此时方可进行电化学测量。电池反应可由两个半电池反应(即两个电极反应)相加得到,一般表现为得失电子的氧化还原反应;但在特殊情况下,电池反应可能表现为浓(度)差、压强差引起的分子或离子扩散等物理化学过程,其电池反应组分无化合价的变化(如浓差电池),但因其电动势比一般化学电池的电动势小($E \leq 0.3 \text{ V}$),导致这类电池在电分析领域中的实际应用受到明显的限制。

2. 电池的表达形式

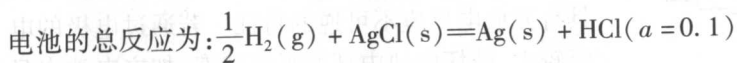
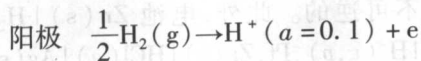
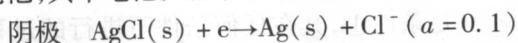
采用书面方法来表示电池组成时,有如下惯例:

①将发生氧化反应的电极及其溶液写在左边,作阳极(负极);发生还原反应的电极和溶液写在右边,作阴极(正极)。

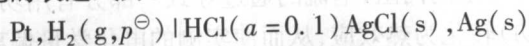
②所有两相之间的界面用单竖线“|”或逗号表示,有时为了尽量减少溶液之间的液体接界面的影响,采用盐桥连接两溶液(以使液接电位降至忽略不计),此时采用双垂线“||”表示(有时实竖线用相应的虚竖线表示)。

③要注明体系的温度和压力(如不写明,一般指 298.15 K 和标准压强 $p^\ominus$),同时应标明电极组分的聚集状态(s, l, g 分别表示固、液和气态)。若是气体电极须注明依附的不活泼金属及压强,所有的电解质溶液需注明活度(电解质稀溶液可视浓度为活度),因为上述因素均影响电池的电动势。

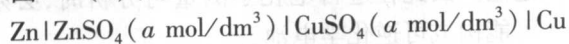
此外,在书写电极反应和电池反应时必须遵守物量和电荷(量)平衡。对于如图 1.1 所示的电池,其半电池反应(电极反应)为:



电池的表达式为:



对于图 1.2(a)和图 1.2(b)的电池可分别表示为:



二者的电池反应均为: $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(a) = \text{Cu(s)} + \text{ZnSO}_4(a)$

只是电池(b)的电动势因可忽略液接电位而较电池(a)易于测试控制。

可见,电池是电分析化学的基础,它不仅决定方法的可靠性,而且影响电分析测量结果的

精确度和准确度。

1.1.2 电动势与能斯特(Nernst)方程

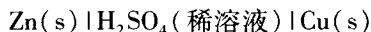
实现化学能与电能相互转化的电化学电池,究竟能提供多少电能呢? Nernst 公式反映了一定温度条件下电解质溶液的活度与电极电位或电池电动势间的定量关系,同时通过化学热力学中的一些基本公式(即将热力学应用于电化学领域),可以明确化学能与电能相互转化的限度。值得一提的是, Nernst 方程还是电极反应动力学特征的一种表达方式。不过,所有这些公式都必须是在特定体系——可逆电池中才能成立。

1. 可逆电池的条件

电化学的所有测量及定量衡算都是以可逆电池为体系,其特征为:

①化学反应可逆。即将电池与外加电压并联,当外加电压小于电池电动势时,化学反应正向进行,电池放电;当外加电压稍大于电池电动势时,电池成为电解池,化学反应逆向进行对电池充电。

②能量可逆及其他过程可逆(热力学上的可逆)。电池工作时,不论充、放电,所通过的电流必须十分微小(一般不超过几 μA),此时电池可在接近平衡状态下工作。此时,假定它能对外做最大有用功(电功),若作为电解池它消耗电能最小,满足热力学对“可逆过程”的相关描述,即此时能量可逆;若有其他过程存在,如双液电池在两液体接界面间的扩散过程,须用盐桥来尽量减小其引起的不可逆性,方可近似当成可逆电池。例如电池 $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(a)|\text{AgCl(s)}, \text{Ag(s)}$ 满足条件①,再控制较小电流满足条件②而成为可逆电池;而电池



在充电和放电过程的电极反应为:

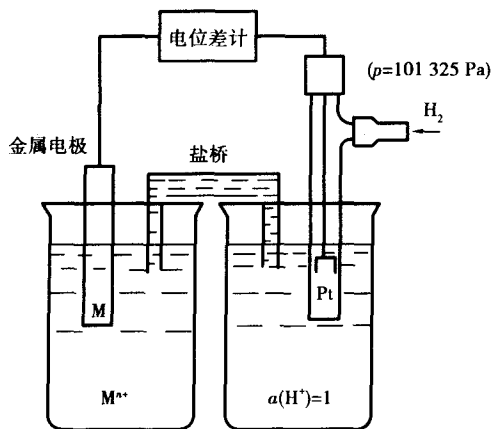
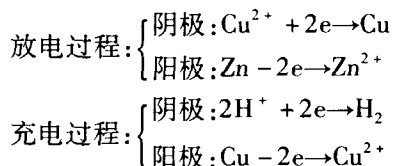


图 1.3 以 NHE 为参比电极测量电极电势

因不满足条件①,其在任何条件下进行的过程都是热力学不可逆的。此外,电池 $\text{Zn(s)}|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀溶液})|\text{H}_2(\text{g}, p), \text{Pt}, \text{Zn(s)}|\text{HCl}(a)|\text{Ag(s)}$ 也具有充放电反应不可逆的特征。若通过电极的电流较大,破坏电池内部的平衡状态,加之电池本身有一定的内阻,电流的通过导致一部分有用功(电功)转化为热效应,从而使实测的电化学量偏离可逆值。因此在进行电化学测量与分析时,必须尽可能构成可逆化学电池。

2. 电极电位的 Nernst 方程

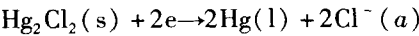
单个电极的电位是无法测量的,须借助另一个电极(参比电极)与待测电极组成一个电池才

能进行测量,如图 1.3 所示。由于参比电极的电位相对稳定且是已知的,测定了对应电池的电动势即可求出待测电极的电位 E_x (现普遍使用的是还原电位)。

按国际纯粹与应用化学会的规定,凡电子从标准氢电极由外电路流向某一电极(例如铜电极),那么此电极的电位定为正号;而电子由某一电极(例如锌电极)经外电路流向标准氢电极,则此电极的电位定为负号。这类类似于通常的电流由正极流向负极,电子由负极流向正极。这一规定表明,当一个电极与标准氢电极构成原电池时,如果这一电极的半电池反应是还原反应,则此电极的电位为正,意味着还原反应能自发进行。如果同标准氢电极一起组成的原电池的电极上发生氧化反应,则这一电极的电位为负值,表示还原反应不能自发进行。

常见的参比电极有:氢标准电极 $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a=1)$ (Normal hydrogen electrode, 简称 NHE), 规定其 $E^\ominus=0$ 。当该参比电极作负极(阳极)、待测电极为正极(阴极)构成电池时,待测电极的电位 E_x 即等于电动势的值;这类待测电极可以是卤素电极和氧电极等第一类电极或金属氧化物电极或金属难溶盐等第二类电极及第三类电极中的醌氢醌电极。若待测电极为金属电极,则以氢标准电极为正极, E_x 为测得电动势的负值。氢参比电极的特点是电极电位很稳定,但其制备、操作难度较大,为此在实际电化学测试中常选用易于制备和使用的甘汞电极及银-氯化银等第二类电极(阴离子/阳离子响应电极)代替氢标准电极,尽管其电位稳定性稍差,但能满足大多数分析测试的精度要求。

甘汞电极作为参比电极,在极谱分析和电位分析中广泛使用,其组成为: $\text{Hg}(l)$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Cl}^-(a)$, 如图 1.4 所示,其电极反应如下:



根据 Cl^- 的不同浓度,甘汞电极可分为 3 类,其电极电位如表 1.1 所示,常用的为饱和甘汞电极 (Saturated calomel electrode, 简称 SCE)。

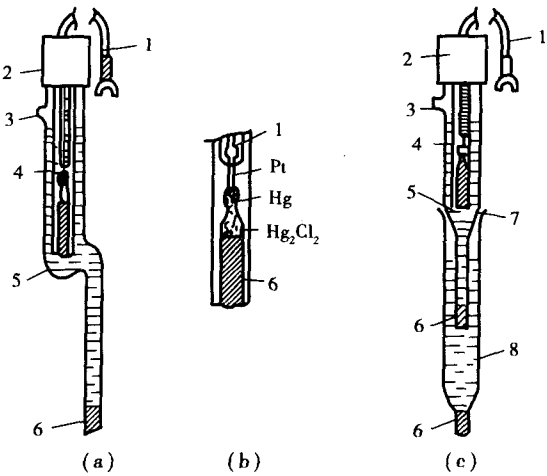


图 1.4 饱和甘汞电极

(a)232 型; (b)内部结构; (c)217 型

1—导线;2—绝缘帽;3—加液口;4—内部电极;5—饱和 KCl 溶液;6—多孔物(陶瓷芯);7—可卸盐桥磨口套管;8—可卸盐桥液接溶液

表 1.1 甘汞电极的电位

KCl 溶液中 Cl^- 的浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	电极电位 E_x 与热力学温度 T 的关系
饱和溶液	$E_x = 0.2415 \text{ V} - 7.6 \times 10^{-4} (T _K - 298) \text{ V}$
1.0	$E_x = 0.2800 \text{ V} - 2.4 \times 10^{-4} (T _K - 298) \text{ V}$
0.1	$E_x = 0.3338 \text{ V} - 7.0 \times 10^{-4} (T _K - 298) \text{ V}$

由表 1.1 可知,甘汞电极的电位主要取决于 $a(\text{Cl}^-)$, 即 Cl^- 的浓度,其中饱和 KCl 溶液这类甘汞电极因其中 Cl^- 浓度(活度)易于保持恒定而被普遍使用,且其电位在定温下亦较另两类电极的电位稳定。尽管甘汞电极的电位受温度影响,但因温度对其影响不大,通常室温变化

对该电极电位的影响不明显。

甘汞电极在使用前应浸泡于与内充液组成基本相同的溶液中,并放置一周,使其电位稳定后再进行测试。

Ag-AgCl 电极是稳定性和重现性都较好的参比电极,制作容易,使用方便,其结构如图 1.5 所示。即在一根银丝上镀一层 AgCl,然后浸泡在一定浓度的 KCl 溶液中,即构成 Ag-AgCl 电极。该电极的电位在 $a(\text{Cl}^-)$ 及温度恒定时有定值。Ag-AgCl 电极的电极反应为: $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{a})$, 在 25 °C 时的标准电极电位为 0.222 4 V, 对于不同 Cl^- 浓度(活度)的电极电位可用 Nernst 方程计算。

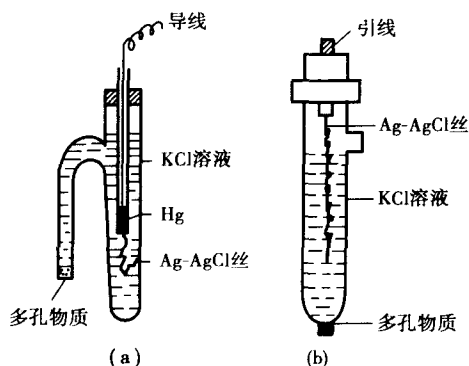


图 1.5 Ag-AgCl 电极

除上述 3 种参比电极之外,其他离子响应(选择)电极亦可作为参比电极,即只要将其浸入含有恒定活度或浓度的所响应离子的溶液中,电极电位就有恒定值。如氟离子选择电极,其性能稳定,干扰小(可以把 F^- 离子选择性电极浸入含氟的溶液中作参比电极使用,但此时必须使用双端输入阻抗的测量仪器进行测量)。

采用上述方法测定的电极电位,实质是在标准状态下(离子活度为 1, 气体压强为 $p^\ominus$)的电极电位($E_x^\ominus$),但实际使用的电极常是任意压强或活度(浓度)。对此,根据化学反应的等温式,即利用反应的 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及各组分活度的关系:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{\prod a_{\text{右端}}^{\nu_{\text{右端}}}}{\prod a_{\text{左端}}^{\nu_{\text{左端}}}}$$

及

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

便可计算得到 E_x 。式中 $\nu_{\text{右}}$, $\nu_{\text{左}}$ 分别为电极反应氧化型及还原型组分的计量数。

对于电极反应: 氧化型 + $ne^- \rightarrow$ 还原型 有:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{还原型}}}{a_{\text{氧化型}}} \quad (1.2)$$

25 °C 时上式可简写为:

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916}{n} \ln \frac{a_{\text{还原型}}}{a_{\text{氧化型}}}$$

式(1.2)中, F 为 Faraday 常数, 其值为 96 485 C/mol; R 为普适气体常数; T 为测定温度(绝对温度); $a_{\text{还原型}}$ 和 $a_{\text{氧化型}}$ 对于纯凝聚系物质, 取为 1; 气体的活度 $a = \frac{p}{p^\ominus}$ 或 $a = \frac{f}{p^\ominus}$ 。

对于一个电池反应, 标准电池电动势与各组分浓度的关系为:

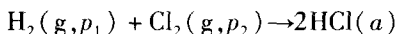
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{产物}}^{\nu_{\text{产物}}}}{\prod a_{\text{反应物}}^{\nu_{\text{反应物}}}} \quad (1.3)$$

式(1.2)及式(1.3)称为电极电位或电池电动势的 Nernst 方程。通常电解质稀溶液中离子活度用电解质的整体活度间接表示, 并近似用 Debye-Huckel 极限公式求活度系数。

例如:电极 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p_1) | \text{H}^+(\text{m})$, 其中 H^+ 由 HCl 提供, 对稀盐酸溶液, $\gamma(\text{H}^+) \approx \gamma(\text{Cl}^-) \approx \gamma_{\pm}$,

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{\frac{1}{2}}(\text{H}_2)}{a(\text{H}^+)} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{\frac{p_1}{p^{\ominus}}}{\gamma(\text{H}^+)m(\text{H}^+)} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}}}{\frac{p_1}{p^{\ominus}}}$$

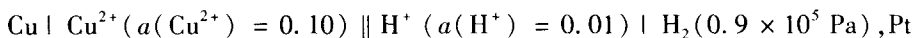
例如电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p_1) | \text{HCl}(\text{a}) | \text{Cl}_2(\text{g}, p_2), \text{Pt}$ 的电池反应为:



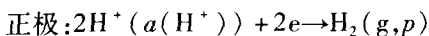
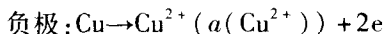
$$\begin{aligned} E &= E_+ - E_- = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{\frac{p(\text{H}_2)}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^{\ominus}}} \\ &= E_+^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}_2)} - \left(E_-^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_2)}{a^2(\text{H}^+)} \right) \\ &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Cl}_2)a(\text{H}_2)} \\ &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{a(\text{Cl}_2)a(\text{H}_2)} \end{aligned}$$

以上按 Nernst 方程计算所得结果为平衡(可逆)电极电位或可逆电池的电动势。

[例 1.1] 计算下述电池 298 K 时的电动势:



解:该电池的电极反应为:



$$E_+ = E^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{a^2(\text{H}^+)} = 0 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.90}{(0.01)^2} \text{ V} = -0.117 \text{ V}$$

$$E_- = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 0.337 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{0.1} \text{ V} = 0.307 \text{ V}$$

电池的电动势为: $E = E_+ - E_- = -0.424 \text{ V}$

应该说明的是,即使在接近可逆的条件下,按 Nernst 方程计算所得结果与测定的值往往仍会产生一定的偏差。这主要是因实际测定体系(电解质溶液的浓度及其余离子的种类或离子的存在形式)与理论计算体系所处的环境条件不同所致。为此,常称在某一特定的介质中及相应活度为 1 时的电极电位为条件电位。条件电位是将所有由于离子强度改变造成的活度系数的变化、缔合作用、酸碱电离、液接电位等影响因素都考虑在内的一种实用的标准电极电位。因此,电极电位的表示应注明介质的种类及浓度,例如: $E^{\ominus}(\text{AgCl}, \text{Ag}, 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}) = 0.228 \text{ V}$ 。但鉴于目前尚缺乏许多条件下的条件电位数据,故其实际应用受到限制。

3. 电池反应热力学

电化学体系中的电能与化学能进行相互转化,其定量关系可通过化学热力学来讨论。对恒温恒压的封闭系统的可逆过程:

$$-\Delta G = nFE_r \quad (1.4)$$

式中, E_r 为可逆电池的电动势; F 为 Faraday 常数; n 为电池(电极)反应的得失电子数; ΔG 为

Gibbs 自由能变化。式(1.4)是沟通电化学与热力学的主要桥梁式。应明确的是,若电池反应是不可逆的,则应有: $-\Delta G > nFE_{ir}$, 这将在后面章节中讨论。

(1) 热力学平衡常数与电动势的关系

除特别说明外,电池反应以 1 mol 反应为例。对处于标准态的可逆电池反应有: $-\Delta G^\ominus = nFE^\ominus$, 根据反应的热力学函数 $\Delta G^\ominus$ 或测定任意态的 E 代入 Nernst 公式均可计算得到 $E^\ominus$; 反之,由 $E^\ominus$ 也可求反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及热力学平衡常数 $K_a^\ominus$, 即:

$$\begin{aligned} -nFE^\ominus &= -RT \ln K_a^\ominus \\ K_a^\ominus &= \exp\left(\frac{nE^\ominus F}{RT}\right) \end{aligned}$$

$E^\ominus$ 之值亦可查标准电极电位表获得。

(2) 反应的焓变、熵变与电动势的关系

根据吉布斯-亥姆赫兹公式:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

及 $-\Delta G = nFE$

可得:

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

或

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (1.5)$$

因 $G = H - TS$, 在恒温下有:

$$-T\Delta S = \Delta G - \Delta H \quad (1.6)$$

比较式(1.5)和式(1.6)可得:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

可见,只要测得电池的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ (称为电动势的温度系数)即可求得电池反应的 $\Delta_r S_m$ 。

在等温条件下,可逆电池反应的热效应为:

$$Q_r = T\Delta S = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

据此,由 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 之正负即可确定可逆电池在工作时是吸热还是放热。

此外,由温度系数还可求得反应的恒压摩尔反应热容 ΔC_p :

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p$$

[例 1.2] 电池 $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)}, \text{Ag(s)}$ 的电动势 $E = 1.015 \text{ V} - 4.92 \times 10^{-4} (\{T\}_K - 298) \text{ V}$ 。试计算在 298 K 当电池有 1 mol 电子的电量输出时,电池反应的 $\Delta_r G_m, \Delta_r H_m, \Delta_r S_m$ 和此过程的可逆热效应 Q_r 。

解: $E = 1.015 \text{ V} - 4.92 \times 10^{-4} \times (298 - 298) \text{ V} = 1.015 \text{ V}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -nEF = -2 \times 1.015 \times 96\,500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195\,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96\,500 \times (-4.92 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -94.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-195\,900 + 298 \times (-94.96)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -224\,193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 298 \times (-94.96) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -28\,298 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池电动势与各热力学函数变化间的定量关系,必须是在化学反应及热力学含义两方面均可逆的条件下才成立。而实际电池是不可能完全达到该条件的,所以前述电池热力学计算不能作为电能与化学能转化的绝对等量关系,而只是一种极限情况或理论参考。

4. 电极电位

在正负极均用还原电位的情况下,电池的电动势等于正极的电位减去负极的电位。因此,认识电极电位的形成机理并加以控制,确保电位分析应有的准确度是十分必要的。

(1) 电极电位的产生

1) 相间电位

将金属电极(如铁片)插入电解质溶液中,由于荷电粒子在溶液相及金属相之间的转移而产生一定的界面电位差,称为相间电位。电化学电池的界面有:电极材料与电解质溶液间、电极材料与导线之间(当电极材料和导线为同种金属时,基本可忽略此界面的存在)以及电解质溶液之间(对单液电池此项不存在),如图 1.6 所示。当不考虑气相界面时,电池电动势是所有这些界面电位的代数和。

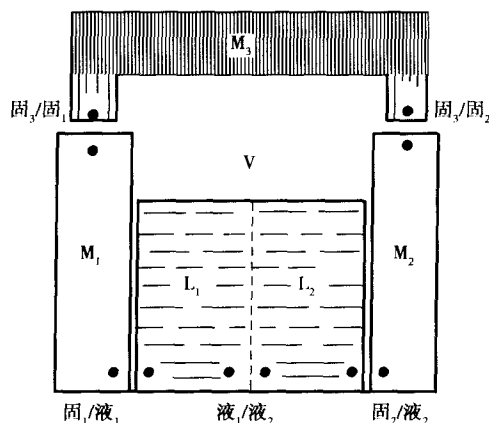


图 1.6 电化学电池的组成

M₁, M₂—金属电极; M₃—外导体;

L₁, L₂—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须做的功,若两点在同一相内,则电荷转移功仅为电功,所选两点之间的电位差即可确定;若所选点位于两个不同的相内,因它们的化学势不相等,所以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。

金属与电解质溶液之间的界面电位是通过在界面建立溶解与沉积平衡产生的。当金属与溶液接触时,产生“双电层”(Double layer),金属晶格上的原子因被液相中水分子极化、吸引,结果一部分脱离晶格并以水合离子的状态进入溶液(即金属溶解);同样,溶液中的金属离子也有部分被吸附到金属电极表面(即金属离子的沉积过程)。金属浸入纯水及含金属离子的溶液中均产生电势差,其根本区别是,后者离子沉积到金属上的速度较快。而如果金属较活泼(如铁),则其溶解过程较快,金属电极这一固相表面负电荷较多;相反对不活泼金属电极(如铜),溶液中已存在的正离子(Cu²⁺)在开始一段时间的沉积速度可能超过金属的溶解速度,最终使金属带较多的正电荷。可见,荷电粒子在两相间的转移倾向与金属的活泼性及溶液的活(浓)度有关。当金属溶解与沉积达平衡时,净结果是金属原子以正离子的形式进入溶液,此

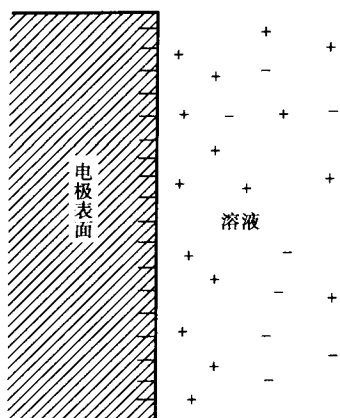


图 1.7 双电层

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,于是紧靠在两相之间的界面层就形成一个类似充电电容器的界面双电层,如图 1.7 所示。因双电层电性相反,故两相之间必存在一定的界面电位差,亦称相间电位差。由于分子热运动的存在,双电层结构具有一定的分散性,溶液中与金属表面结合得比较牢固的那层离子称为紧密层(Contact double layer),厚度一般只有 10^{-10} m 左右。外侧的疏松部分即其余扩散到溶液中去的部分称为扩散层(Diffused double layer),其厚度变动范围为 $10^{-10} \sim 10^{-6}$ m,该厚度与溶液浓度、金属的电荷及温度等有关。双电层的相间电位差与金属的本性、溶液性质和浓(活)度、表面活性物吸附以及溶液中分子的热运动有关,而

分子热运动受温度的影响,所以包含了相界电位差的电极电位须在给定金属电极种类、电解质溶液(包括介质环境)及温度条件才有确定值,而且可通过活化电极表面(如电极表面化学处理、机械抛光、打磨及表面修饰等)来控制电极电位。

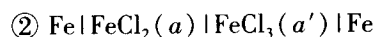
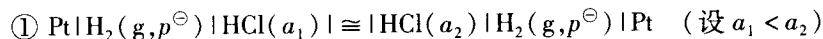
如果规定溶液本体(中间区域)中的电位为零,从金属表面与溶液接触处开始到溶液本体间的电位差设为 ε ,则 ε 是紧密层电位和扩散层电位之和,它是电极电位的主体部分。由于双电层的存在而有溶解与沉积平衡的建立,所以电极电位在一定条件下有稳定的值。

2) 接触电位

两种金属接触时,在界面上将产生电位差。因为不同金属的电子逸出功不同,相互接触时,各自逸出的电子数目不相等,在接触界面上形成双电层,由此产生的电位差称为接触电位($E_{\text{接触}}$)。电池的构成需用导线(通常用金属铜丝)与电极材料相连以构成一回路,因而必然存在不同金属间的接触电位,它也是构成电极电位及电池电动势的一部分。

3) 液体接界电位

对双液电池,由于两个组成不同或相同离子浓度不同的电解质溶液相接触而在界面间所产生的电位差,称为液体接界电位(简称液接电位, E_l 或 E_j)。两种电解质溶液常用多孔膜(允许离子自由通过)隔开。液接电位是由于离子运动(迁移)速率不同而发生相向扩散而引起的,如:



电池①中存在 HCl 从右边高浓度的多孔膜($| \cong |$)向左边低浓度的扩散,由于 H^+ 的运移速率大于 Cl^- 的,所以在多孔膜(溶液界面)左侧出现过剩的 H^+ 而带正电,相应在右侧出现过剩的 Cl^- 而带负电。由于静电吸引,正、负离子分别集中于界面两侧,形成双电层,从而产生电位差。电位差的产生使 H^+ 的扩散减慢,同时加快 Cl^- 的扩散,最后达到平衡,两种离子以恒定的速率扩散,电位差就保持恒定。电池②中尽管 Cl^- 的扩散对界面两边溶液中 Cl^- 的分布没有影响,但存在 Fe^{2+} 向右边扩散, Fe^{3+} 则向左边扩散,因 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的扩散运动速率不同致使界面两边的得失(正)电荷不一致,在界面两侧仍出现正电荷相对过剩和不足,产生电位差。虽然液接电位的值一般不超过 0.03 V,但因扩散是热力学不可逆过程,致使液接电位的存在对