

电化学分析

方惠群 虞振新等 编著
原子能出版社



电 化 学 分 析

方惠群 虞振新 等编著

原 子 能 出 版 社

1984

内 容 简 介

本书详细地介绍了电化学分析法的原理和应用。内容包括电导，电位，电解，库仑，极谱，电流滴定和溶出伏安等方法。每章附有一定数量的习题。本书可供化学化工，环境监测，生物医学，地质冶金，国防军工等部门的仪器分析工作者，以及大专院校有关专业师生和研究人员参考。

电 化 学 分 析

方惠群 虞振新 等编著

责任编辑 崔廷荣

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京百孙中印刷厂印装

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $15\frac{1}{4}$ ·字数 350 千字

1984年5月第一版·1984年5月第一次印刷

印数 1—21,000·统一书号: 15175·544

定价: 2.35元

前 言

电化学分析法是仪器分析中普遍应用的一类方法。这类方法具有快速,灵敏,准确的特点,所用仪器结构简单,造价低廉,使用方便,适宜作为常规分析的工具。电化学变换器可以远离二次仪表,因此电化学分析法在流线分析和现场监测中大显身手。电子技术的日新月异,微处理机和分析仪器的相互结合,使电化学分析的操作过程和数据处理更易趋向自动化。

迄今,许多电化学分析方法已列为国家或行业分析标准。电化学分析在科学研究,环境监测,以及通常的例行分析中被广泛应用。电化学分析已是高等学校化学系学生的基础课程的一部分。电化学分析的理论和方法还在不断发展。电化学分析仪器在我国分析仪器生产中所占比重也愈来愈大。

为了适应电化学分析日益发展和广泛应用的需要,作者根据教学和科学研究,以及生产实践的需要,合作编著了本书。从大纲到初稿,承蒙著名的分析化学家,中国科学院学部委员,南京大学化学系高鸿教授的热情指导。衷心感谢他在百忙之中为本书逐章逐节仔细审阅修改。南京大学化学系彭慈贞副教授也对本书有关章节作了修改。美国匹兹堡大学高蔼先(Alice K. Chen)博士为本书编著提供了最新文献资料。夏权同志(江苏电分析仪器厂)参加了本书的编写大纲的研究。在本书编写过程中还得到了有关同志的支持和帮助,在此一并致谢。

本书第一章,第四章,第五章由虞振新(江苏电分析仪器厂)执笔;第二章由沈子琛(江苏电分析仪器厂)执笔;第三章由黄德培(南京大学配位化学研究所)执笔;第六章,第七章,第八章由方惠群(南京大学化学系)执笔。全书由方惠群,虞振新两人负责修改定稿。

由于作者水平有限,书中难免有错误之处,请读者不吝指教。

目 录

前言

第一章 导论	(1)
第一节 电池	(2)
第二节 能斯特方程式	(4)
第三节 液体接界电位	(9)
第四节 活度与活度系数	(10)
第五节 标准电极电位和式量电位	(13)
第六节 参比电极, 指示电极和工作电极, 极化电极和去极化 电极	(16)
第七节 分析仪器	(19)
习题	(20)
参考文献	(22)
第二章 电导分析法	(23)
第一节 电导、电导率、当量电导	(23)
一、电导	(23)
二、电导率	(24)
三、当量电导	(25)
四、极限当量电导	(29)
五、影响电导的因素	(32)
第二节 电导的测量	(34)
一、测量方法	(34)
二、测量装置	(37)
第三节 电导分析	(46)
一、电导滴定	(47)
二、高频滴定	(52)
三、直接电导法	(54)
四、电导分析法在物理化学研究中的应用	(56)
习题	(60)
参考文献	(61)

第三章 电位分析法	(62)
第一节 电位分析法	(62)
一、能斯特方程式	(62)
二、电极	(63)
第二节 离子选择电极的特性参数	(85)
一、能斯特响应	(85)
二、线性范围与检测下限	(86)
三、电位选择系数 $K_{A,B}^{pot}$	(86)
四、斜率与温度效应	(91)
五、响应时间, 膜内阻和不对称电位	(93)
第三节 分析技术	(97)
一、直接电位法	(97)
二、电位滴定法	(101)
三、作图法	(111)
第四节 离子计	(120)
一、对测量仪器的要求	(120)
二、几种主要离子计	(123)
第五节 应用	(128)
一、直接电位法的应用	(128)
二、电位滴定法的应用	(131)
习题	(145)
参考文献	(147)
第四章 电解分析法	(149)
第一节 电解	(149)
一、电解	(149)
二、超电位	(151)
三、电解方程式	(156)
四、两种电解过程	(158)
第二节 电解分析法	(158)
一、控制电位电解分析法	(159)
二、控制电流电解分析法	(167)
第三节 汞阴极分离法和内电解法	(176)
一、汞阴极分离法	(176)

二、内电解法	(178)
习题	(179)
参考文献	(182)
第五章 库仑分析法	(183)
第一节 库仑分析法	(183)
一、库仑分析法的分类	(183)
三、法拉第电解定律	(184)
三、电流效率	(187)
四、库仑滴定的特点	(188)
第二节 控制电位库仑分析法	(189)
一、原理和装置	(189)
二、控制电位库仑分析的应用	(197)
第三节 恒电流库仑滴定法	(198)
一、原理和装置	(198)
二、指示终点的方法	(200)
三、电解产生滴定剂的方式	(205)
四、电流效率和滴定效率	(207)
五、应用	(210)
第四节 动态库仑分析法	(221)
一、原理	(221)
二、典型微库仑仪及其应用	(223)
第五节 其它库仑分析法	(227)
一、电解色谱法	(227)
二、预示库仑法	(228)
三、电压扫描库仑法	(229)
四、原电池库仑法和示差原电池库仑法	(230)
习题	(233)
参考文献	(236)
第六章 极谱分析法	(237)
第一节 直流极谱法	(237)
一、直流极谱法	(237)
二、尤考维奇方程式	(247)
三、极谱波方程式	(268)

四、不可逆波	(284)
五、极谱仪	(292)
六、直流极谱法的应用	(297)
第二节 极谱催化波	(298)
一、动力波	(298)
二、氢催化波	(306)
三、汞滴电极上的吸附现象	(312)
第三节 极谱电流的鉴别方法	(315)
一、极谱电流与汞柱高度的关系	(316)
二、瞬时电流-时间曲线	(316)
第四节 单扫描极谱法	(321)
一、基本原理	(321)
二、电流-电位曲线	(324)
三、JP-1 A型示波极谱仪	(329)
第五节 交流极谱法	(333)
一、交流极谱的原理	(333)
二、交流极谱的峰电流方程式	(336)
第六节 方波极谱法	(340)
一、原理	(340)
二、方波极谱电流方程式	(343)
三、影响峰电流的因素	(345)
第七节 脉冲极谱法	(348)
第八节 交流示波极谱法	(351)
一、交流示波极谱	(353)
二、交流示波极谱滴定	(360)
第九节 计时电位法	(363)
一、原理	(363)
二、 $E-t$ 曲线方程式	(366)
三、实验条件及应用	(367)
第十节 新极谱法	(370)
一、基本原理	(370)
二、仪器	(381)
习题	(383)

参考文献	(387)
第七章 电流滴定法	(388)
第一节 一个极化电极的电流滴定法——极谱滴定法	(388)
一、原理和滴定曲线	(388)
二、实验技术	(392)
三、应用	(393)
第二节 两个极化电极的电流滴定法——永停终点法	(395)
一、原理	(395)
二、应用	(399)
习题	(400)
参考文献	(402)
第八章 溶出伏安法	(403)
第一节 阳极溶出伏安法	(404)
一、原理	(404)
二、溶出条件的选择	(418)
三、定量方法	(425)
第二节 阴极溶出伏安法	(430)
一、阴极溶出伏安法	(430)
二、变价离子溶出伏安法	(434)
第三节 工作电极	(439)
一、汞电极	(439)
二、固体电极	(448)
第四节 应用	(457)
一、阳极溶出伏安法的应用	(457)
二、阴极溶出伏安法的应用	(458)
第五节 计时电位溶出法	(462)
一、计时电位溶出法	(463)
二、电位溶出法	(464)
习题	(468)
参考文献	(468)
附录 I 国际原子量表	(471)
附录 II 标准电极电位和式量电极电位表	(474)
附录 III 多点增量法算图	(477)

第一章 导 论

电化学分析法是建立在溶液的电化学性质基础上的一类分析方法。它是仪器分析的一个重要分支。溶液的电化学现象一般发生于电化学电池中，电化学电池主要包括放置在电解质溶液中的两个电极和与这两个电极相连接的外部电路。溶液的电化学性质是指电解质溶液通电时（形成电化学电池）其化学组成和浓度随电位、电流、电导或电量等电学特性而变化的性质。电化学分析法就是利用这些性质，通过电极这个变换器，把被测物质的浓度转化成电学参数而加以测量的方法。

电化学分析法可以概括地分成三类，其中主要的一类是以浓度与某个电学参数间的直接关系为基础的。第二类是用电学参数的变化来指示容量分析的滴定终点。第三类是通过电流把试样中被测组分转入第二相中，再以重量法或容量法加以测定。

电化学分析法的习惯分类是根据测量的电学参数的类别而定的。以溶液电导（或电阻）作为测量参数的方法称为电导分析法。以电子为“沉淀剂”使被测金属离子从溶液中电析（积）在已知重量的电极上，通过称量求出析出物的重量，这种方法称为电重量分析法，或称电解分析法。以测量通过电解池的电量（库仑数），从而求出物质的克当量数的方法称为库仑分析法。以测量电池电动势来测定物质的浓度的方法称为电位分析法。以测量电解过程中所得电流-电位（电压）曲线来确定溶液中被测成分浓度的方法称为伏安法。凡是使用的极化电极是滴汞电极或其它电极表面能够周期性更新的液体电极的伏安法称为极谱法。

根据 IUPAC* 推荐^[1]，电化学分析法应分为以下三类。第

* 全名为 International Union of Pure and Applied Chemistry.

一类，不涉及双电层和电极反应，如电导分析和高频滴定。第二类，涉及双电层现象而不考虑电极反应，如表面张力和非法拉第阻抗。第三类，涉及电极反应，这一类中又可以分为：(1) 涉及电极反应，并施加恒定的激发信号。电流 $i = 0$ 的有直接电位法和电位滴定法。电流 $i \neq 0$ 的有库仑滴定，电流滴定，计时电位法，控制电位电解法等。(2) 涉及电极反应并施加可变的激发信号。主要有极谱分析的各类方法等。

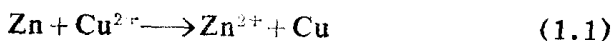
本书主要讨论 IUPAC 推荐的分类法中的第一类和第三类的有关方法。

在电化学分析法中不论是哪一类分析方法，它们都要用到测量电池。因此要熟练地应用电化学分析法，必须首先掌握电化学电池的工作原理和有关知识。为此，本书将先予以介绍。至于各分析方法中所涉及的方法原理，仍在各章中分别介绍。

第一节 电 池

化学能与电能互相转变的装置称为电化学电池。电化学电池又分为产生电能的原电池和消耗外电源电能的电解池。原电池将化学能转变为电能，电解池将电能转变成化学能。电化学电池是任何一类电化学分析法中必不可少的装置。每个电化学电池都含有两个称为电极的导体，这两个电极必须插在适当的电解质溶液中，这是构成电化学电池的两个必要条件。两个电极可以是相同的或不同的电子导体，它们所接触的电解质可以是相同的或不同的离子导体。一支电极与它所接触的电解质溶液构成一个半电池。两个半电池组成一个电化学电池。为使二个半电池的电解质溶液互不混溶又能相互导电，需要用半透性隔膜或盐桥将它们隔离，如图 1.1 所示。

如果将金属锌放入盛有 CuSO_4 溶液的烧杯中，则发生如下的氧化还原反应：



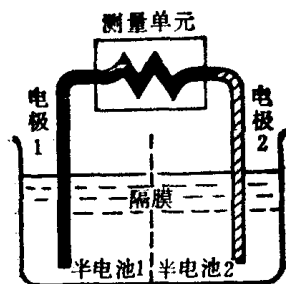


图 1.1 电化学电池示意图

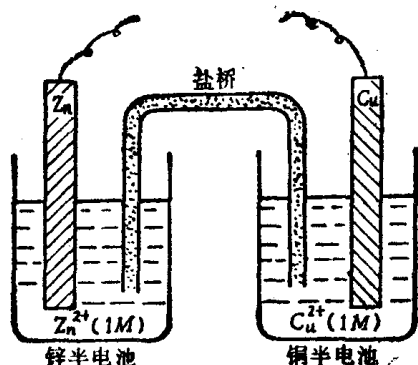


图 1.2 铜锌电池示意图

当反应直接在烧杯中进行时，会使溶液温度升高，因为化学能变成了电能。若把锌棒插入 ZnSO_4 溶液中，铜棒插入 CuSO_4 溶液中，二者用盐桥隔开，使上述氧化还原反应分开进行（如图 1.2 所示），这样就构成了铜锌电池，又称丹尼尔电池。

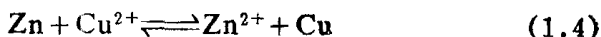
如果用导线把两个电极接通，在电极上将发生各自的反应，锌电极上发生氧化反应：



铜电极上发生还原反应：



总的电池反应方程式为：

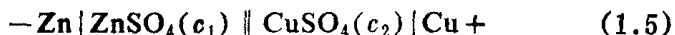


由于 Zn 比 Cu 活泼，所以 Zn 原子较容易失去 2 个电子，氧化成 Zn^{2+} 而进入溶液相。Zn 原子失去的电子留在锌电极上，通过外电路流到铜电极，再被溶液中 Cu^{2+} 接受，成为金属铜而留在铜电极上。由上可知，在 Zn 电极上发生的是氧化反应，称为阳极；在 Cu 电极上发生的是还原反应，称为阴极。

根据外电路电子流动的方向，电子由 Zn 电极流向铜电极，所以锌电极是原电池的负极，铜电极是原电池的正极。按规定，电流的方向与电子流动的方向相反，电流总是从电位高的正极流向电位低的负极。因此负极对于正极而言，它总是处于低电位。

该电池的电动势 $E_{\text{电池}}$ 可以用电位差计量出。

对于图 1.2 的铜锌电池可以简写为：



按规定把电池负极及与负极相接触的溶液写在式子左边，正极及与正极相接触的溶液写在右边，分别注明 + 号和 - 号。以“|”表示原电池的不同相界面，包括电极和溶液之间界面。以“||”表示盐桥，它的作用是消除或减小液体接界电位。还应标明参与反应的各种物质的活度或压力。纯固体应注明“固”字，或用“s”表示。有时也可省略，但固溶体一定要写上浓度。根据这样的书写规定，显然写在左面的电极起氧化作用，右面的电极起还原作用，总的电池反应是两个半电池反应之和。电池电动势 $E_{\text{电池}}$ 为右边电极的电极电位减去左边电极的电极电位，即

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{右, 还原}} - E_{\text{左, 还原}} \quad (1.6)$$

因此式(1.5)所示的铜锌电池的电动势 $E_{\text{电池}}$ 为铜电极电位减去锌电极电位：

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} \quad (1.7)$$

若根据式(1.6)算得的电池电动势 $E_{\text{电池}}$ 为正值，表示电池反应能自发地进行，是一个原电池。反之，是非自发进行的电池。若要使该电池反应能够进行，必须外加一个大于该电池电动势的外加电压，这样就构成了一个电解池。不管是原电池还是电解池，发生氧化反应的电极都称为阳极，发生还原反应的电极都称为阴极。

第二节 能斯特方程式

用能斯特方程式可以表示一个电池的电动势和电极表面溶液活度间的关系，也可以表示一个电极的电极电位和电极表面溶液活度间的关系。若电池总反应的通式为：



对于该反应自由能变化为 ΔG ，则：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_c)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad (1.9)$$

式中 ΔG^0 为反应物和生成物均在标准状态时的反应自由能的改变值。

化学能与电能转变的定量关系，可由下式自由能 ΔG 表示：

$$\Delta G = -n E_{\text{电池}} F \quad (1.10)$$

$$\Delta G^0 = -n E^0_{\text{电池}} F \quad (1.11)$$

合并式 (1.9), (1.10), (1.11), 得

$$E_{\text{电池}} = E^0_{\text{电池}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_c)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad (1.12a)$$

式中 n 为起作用物质的当量数 (电子得失数); F 为 96487 库仑; R 为气体常数, 等于 $8.314 \text{ 伏} \cdot \text{库仑} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$; T 为绝对温度, 等于 $(273 + t^\circ\text{C})\text{K}$, t 是摄氏温度; $E_{\text{电池}}$ 为可逆电池电动势; $E^0_{\text{电池}}$ 表示所有反应物的活度或压力等于 1 时的电池的电动势, 称为标准电动势。所谓可逆电池, 指的是当电池中电流方向改变时, 只是简单地使电极上发生的反应倒转方向的电池。即一方面要求电极上的化学反应可向正反两个方向进行, 另一方面要求可逆电池在工作时, 不论是充电或放电, 所通过的电流必须十分微小, 电池都是在接近平衡状态下工作的, 也就是反应电流应该是无限地小。

25°C 时,

$$E_{\text{电池}} = E^0_{\text{电池}} - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{(a_c)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad (1.12b)$$

式 (1.12) 为电池电动势和电极表面溶液活度间关系的能斯特方程式。

当电池反应达到平衡时, 电池电动势 $E_{\text{电池}}$ 等于零, 则

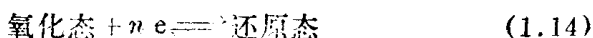
$$E^0_{\text{电池}} = \frac{0.0592}{n} \lg \frac{(a_c)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad (1.13a)$$

或

$$E^0_{\text{电池}} = \frac{0.0592}{n} \lg K \quad (1.13b)$$

式中 K 为平衡常数 (如络离子的不稳定常数 $K_{\text{不稳}}$, 溶度积 K_{sp} , 酸、碱的离解常数 K_a 、 K_b 等)。

对于任意给定的一个作为正极的电极, 其电极反应可以写成通式:



电极电位的通式为:

$$E = E_{M^{n+}, M}^0 - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_R}{a_O} \quad (1.15a)$$

或

$$E = E_{M^{n+}, M}^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_O}{a_R} \quad (1.15b)$$

式中 a_O , a_R 分别表示氧化态和还原态的活度; $E_{M^{n+}, M}^0$ 表示 $a_O = a_R = 1$ 时的标准电极电位 ($E_{M^{n+}, M}^0$ 的下标也可省去不写)。式 (1.15) 为金属电极的电极电位和电极表面溶液活度之间的能斯特方程式。

由两个半电池构成一个原电池, 每个半电池中有一个电极。电池的电动势等于两个电极电位之差。根据式 (1.6), 电池电动势 $E_{\text{电池}} = E_{\text{右, 还原}} - E_{\text{左, 还原}}$, 将式 (1.15a) 代入式 (1.6), 可得

$$\begin{aligned} E_{\text{电池}} &= \left(E_{\text{右}}^0 - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a'_R}{a'_O} \right) - \left(E_{\text{左}}^0 - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_R}{a_O} \right) \\ &= (E_{\text{右}}^0 - E_{\text{左}}^0) - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a'_R \cdot a_O}{a'_O \cdot a_R} \end{aligned} \quad (1.16)$$

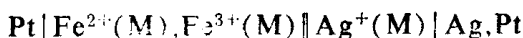
式 (1.16) 与式 (1.12) 的形式完全一样, 其中 $E_{\text{电池}}^0$ 为

$$E_{\text{电池}}^0 = E_{\text{右}}^0 - E_{\text{左}}^0 \quad (1.17)$$

若 $E_{\text{电池}}^0$ 已知, 那末根据式 (1.13) 可以求得平衡常数 K 。

【例】试根据反应式 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ 设计成一电池, 并求出该反应的平衡常数。已知 $E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 = 0.799$ 伏 (vs. NHE), $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771$ 伏 (vs. NHE)。

解 由上述反应可知, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 应写在左边; 而 Ag^+ 被还原成金属 Ag , 应写在右边。从而可以组成如下电池:



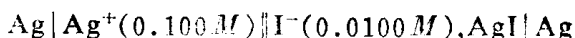
$$E^0_{\text{电池}} = E^0_{\text{右}} - E^0_{\text{左}} = 0.799 - 0.771 = 0.028 \text{ 伏}$$

$$E^0_{\text{电池}} = \frac{0.0592}{n} \lg K$$

$$\lg K = \frac{n E^0_{\text{电池}}}{0.0592} = \frac{0.028}{0.0592} = 0.473$$

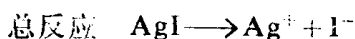
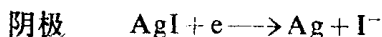
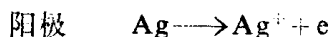
$$K = 2.97$$

【例】电池



的电动势为-0.753 伏, 仅从这些数据计算 AgI 的溶度积 K_{sp}

解



右边电极的电极电位:

$$E_{\text{右}} = E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

由 AgI 的 K_{sp} 得:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{I}^-]}$$

$$\text{则} \quad E_{\text{右}} = E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0.0592 \lg K_{sp} - 0.0592 \lg [\text{I}^-]$$

左边电极的电极电位:

$$E_{\text{左}} = E^0_{\text{AgI}, \text{Ag}} + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

所以, 电池电动势:

$$E_{\text{电池}} = (E^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + 0.0592 \lg K_{sp} - 0.0592 \lg [\text{I}^-]) -$$

$$(E^0_{\text{AgI}, \text{Ag}} + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+])$$

$$= 0.0592 \lg K_{sp} - 0.0592 \lg [\text{I}^-] - 0.0592 \lg [\text{Ag}^+]$$

将数据代入:

$$-0.753 = 0.0592 \lg K_{sp} - 0.0592 \lg [0.0100] - 0.0592 \lg [0.100]$$

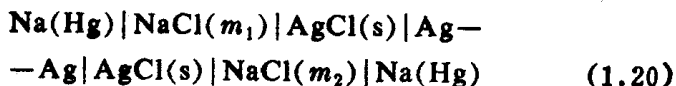
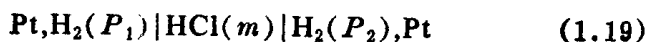
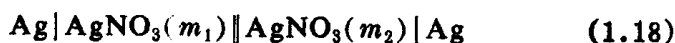
$$\lg K_{sp} = \frac{-0.753}{0.0592} + (-2) + (-1)$$

$$= -15.72$$

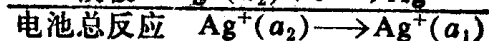
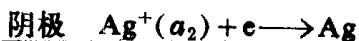
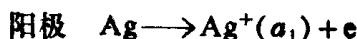
$$K_{sp} = 1.91 \times 10^{-16} (\text{AgI 的溶度积})$$

方程式(1.15)有两方面的含义, (1) 对于一定的氧化还原体系(E^0 一定), 电极电位决定于电极表面氧化态与还原态活度的比率。(2) 对于一定的氧化还原体系(E^0 一定), 电极表面氧化态与还原态活度的比率决定于电极电位。

如果将不同的半电池组合, 可以构成各种类型的原电池。在电池的总反应中若发生了某种化学变化, 象铜锌电池的情况, 这种电池称为化学电池。还有一类电池称为浓差电池, 在这种电池中, 总的作用仅仅只是一种物质从高浓度状态向低浓度状态转移。几个典型的浓差电池:



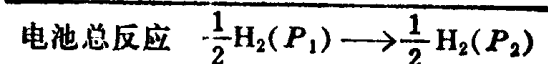
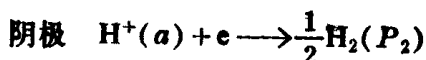
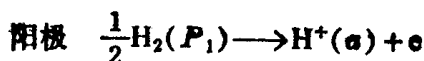
在电池(1.18)中, 电极材料和电解质相同, 而电解质浓度不同。在电池(1.19)中, 只是电极材料浓度不同。电池(1.20)是由两个电池串联而成的。对于电池(1.18),



电池的电动势:

$$E_{\text{电池}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

对于电池(1.19),



电池电动势: