

高等学校教学参考书

氧化还原滴定法 及电位分析法

皮以凡 编

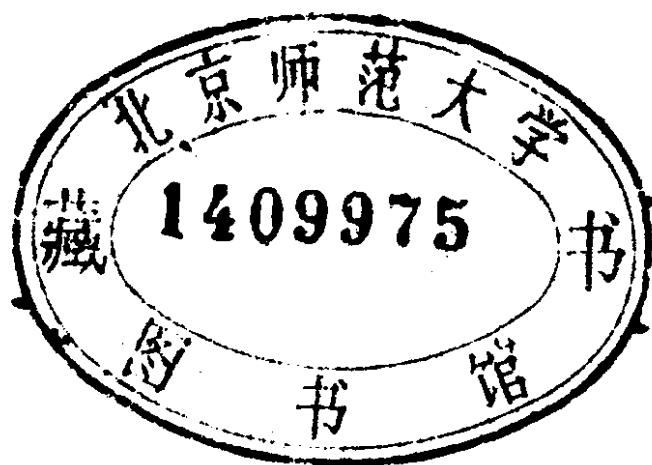
高等教育出版社

高等学校教学参考书

氧化还原滴定法及电位分析法

皮以凡 编

丁41/31/15



高等教育出版社

本书系为配合高等工业学校分析化学教学而编写的教学参考书。书中较为深入地讨论了氧化还原滴定法及电位分析法方面某些理论和基本原理，阐明了教学中容易引起混淆的有关概念和疑难问题，并介绍了教材中不可能广泛讨论的有关氧化还原滴定法及电位分析法的应用知识。本书可供高等工业学校化学专业、化工类专业及其他有关专业教师、学生用作为教学参考书，也可供厂矿企业从事分析工作的科技人员参考。

本书由高等学校工科化学教材编审委员会分析化学编审小组委托宣国芳初审，夏允贞复审，同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书

氧化还原滴定法及电位分析法

皮以凡 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张4.875 字数118,000

1987年1月第1版 1987年1月第1次印刷

印数 00,001—4,920

书号 13010·01244 定价1.00元

编写说明

本书系根据 1980 年 4 月高等学校工科分析化学教材编审会议建议, 为配合分析化学教学而编写的教学参考书, 目的在于在工科《分析化学》教材的基础上加深基本原理和扩大知识面。

本书内容的安排, 不着重系统性, 在于重点讨论教材中不可能深入讨论的某些基本原理和理论(例如条件电极电位, 氧化还原反应的完全程度, 氧化还原指示剂理论及终点误差等问题), 阐明教学中容易引起混淆的概念及疑难问题(例如关于电极电位、电池电动势的概念、计算方法以及它们之间的关系等), 并介绍教材中不可能广泛讨论的有关氧化还原滴定法及电位分析法的应用知识。本书中的计量单位都采用我国法定计量单位。本书适合高等学校化学、化工类专业以及其他有关专业学生及教师参考, 也可供厂矿企业从事分析工作人员的参考。

本书的编写得到汪葆浚教授和高华寿教授的指导和支持。初稿写成后又得到我组邓明骏、张志仲、郭铭素、郭绍书、王万钧、刘齐敏、陈爱华、黄荣秀、纪昌林、董朝蓉等同志, 以及华南工学院宋清同志、华东化工学院邵令娴同志、清华大学薛华同志、北京化工学院刘珍同志和我校彭少方同志的大力支持, 并提出宝贵意见, 特别是张志仲同志提出不少修改意见。本书承蒙浙江大学宣国芳同志初审, 大连工学院夏允贞同志复审, 并提出许多宝贵意见。在此谨一并表示衷心的感谢。限于编者的水平, 错误和不当之处在所难免, 深切期望读者批评指正。

编者

于成都科学技术大学
化学系分析化学教研组

1985 年 9 月

目 录

第一章 电池电动势和电极电位	1
§ 1-1 氧化还原过程与电极电位	1
§ 1-2 电池电动势和电极电位	4
§ 1-3 条件电极电位	9
§ 1-4 液体接界电位	27
§ 1-5 参比电极	33
参考资料	36
第二章 氧化还原滴定法基本原理	38
§ 2-1 氧化还原反应的完全程度	38
§ 2-2 滴定曲线	44
§ 2-3 氧化还原滴定用的指示剂	51
§ 2-4 氧化还原滴定误差	61
参考资料	70
第三章 氧化还原滴定法	72
§ 3-1 预氧化还原	72
§ 3-2 其它氧化还原滴定剂	78
参考资料	85
第四章 直接电位法	87
§ 4-1 指示电极	87
§ 4-2 电位法测定溶液的 pH 值	97
§ 4-3 非水溶液 pH 值的测量	105
§ 4-4 应用离子选择电极的测定方法	109
参考资料	118
第五章 电位滴定法	120
§ 5-1 滴定终点的确定方法	121
§ 5-2 电位滴定法的应用	124

§ 5-3 电位滴定应用实例	133
§ 5-4 自动电位滴定	146
参考资料	149

第一章 电池电动势和电极电位

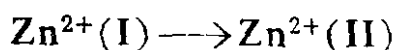
在学习无机化学时,对于氧化还原反应和电极电位、电池电动势等问题,已有了初步概念。但是对于电极电位是怎样产生的,电池如何表示,电池电动势是怎样形成的,它与电极电位的关系如何,怎样才能准确测定电池电动势,以及实验测得的是电动势还是电极电位等问题,还往往有些模糊。本章拟对这些问题概括回顾,着重指出容易混淆之处。

§ 1-1 氧化还原过程与电极电位

当金属与其相应的离子溶液接触时,就构成相应的金属电极。例如金属锌片插入 $\text{Zn}^{2+}(\text{ZnSO}_4)$ 的溶液中,锌片与溶液构成锌电极。锌片与溶液相界面的两边,聚集不同符号的电荷,形成双电层,出现了相间电位差,如图 1-1 所示。跨越相界面的电位差是怎样产生的呢?众所周知,锌片是金属导体, Zn(I) 是由 Zn^{2+} 和自由电子组成的, Zn^{2+} 整齐地排列成晶格,电子在其中运动。 $\text{ZnSO}_4(\text{II})$ 溶液是离子导体, Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 可以自由运动。当 Zn(I) 和 $\text{ZnSO}_4(\text{II})$ 接触时,由于两相中的 Zn^{2+} 的化学位(μ)不同,

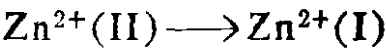
$$\mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{I})} > \mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{II})}$$

在固相中的 $\text{Zn}^{2+}(\text{I})$ 要离开晶格,水合而进入溶液,成为 $\text{Zn}^{2+}(\text{II})$:

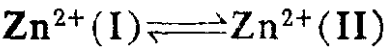


这时相界发生了带电离子的迁移,破坏了原来两相间的电中性,使金属表面带负电荷,溶液带正电荷,在(I)和(II)两相间便形成了双电层,产生了电位差。随着电位差的产生,溶液中的 $\text{Zn}^{2+}(\text{II})$ 受溶液中正电荷的排斥和金属锌表面负电荷的吸引,有进入晶格成

为 $\text{Zn}^{2+}(\text{I})$ 的趋势:



当上述两种趋势达到平衡时,即



这种相间电位差可用 $\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{ZnSO}_4}$ 来表示,称为平衡相界电位,通常用 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 表示。由此可见,带电质点越过任何两相间的界面,都可能产生电位差^①。在金属-金属盐溶液间的界面,是金属阳离子参加电荷交换。

如果把金属铜片插入 CuSO_4 溶液中,同样在铜片与 CuSO_4 溶液相界面两边形成双电层,产生相间电位差,如图 1-2 所示。但由于

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{I})} < \mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{II})}$$

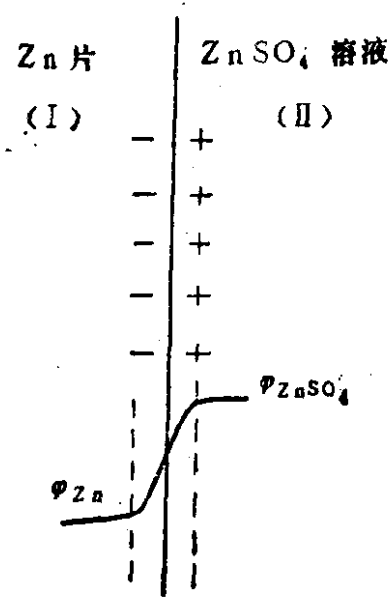


图 1-1 锌电极电位示意图

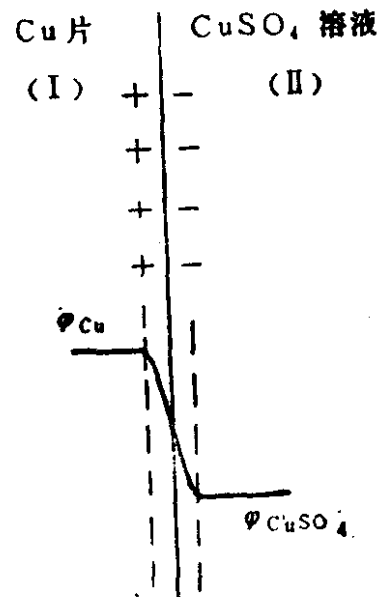
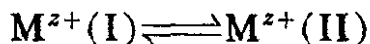


图 1-2 铜电极电位示意图

① 跨越两相界面的电位差是由多种因素产生的^[2], 这些因素大都与相接触的两相的性质有关。除了上述电荷主要在一个方向上开始越过界面,使某一给定符号的电荷在界面的一边过剩,另一边则不足的非补偿交换,导致双电层的形成外,在相界面附近某种符号离子的选择性吸附和极性不带电质点的定向吸附倾向,也导致双电层的形成,所以界面电位的产生,一般不能只归因于上述任何一种因素,应该是上述三种电位的总和。在这里,单纯的金属和其盐溶液接触的相界面电位差,主要考虑电荷的交换因素。

铜片与 CuSO_4 溶液相界两面的电荷符号和 Zn 片与 ZnSO_4 溶液的情况恰好相反,平衡相界电位 $\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{CuSO}_4}$ 符号相反。

金属离子是怎样交换电荷的呢? 由上所述可见:



平衡中 M^{z+} 的迁移过程,实际上是金属 M 失电子变为 M^{z+} , 或相反, M^{z+} 得电子变为金属 M 的氧化还原过程:



即氧化还原反应是电子转移的过程。电极电位高的电对(例如 Cu^{2+}/Cu), 其氧化态容易得到电子变为还原态, 它的氧化态是较强的氧化剂, 而还原态则是较弱的还原剂。反之, 电极电位低的电对(Zn^{2+}/Zn), 其还原态容易失去电子变为氧化态, 还原态是较强的还原剂, 氧化态是较弱的氧化剂。

可逆氧化还原反应①



其电极电位的能斯特方程式为

$$\varphi_{\text{O}_A/\text{R}_A} = \varphi^\circ_{\text{O}_A/\text{R}_A} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}_A}}{a_{\text{R}_A}} \quad (1-3)$$

式中 $\varphi_{\text{O}_A/\text{R}_A}$ 是电对 O_A/R_A 的电极电位, 这个电位是指物质 A 的氧化形 O_A 与其还原形 R_A 在电极表面迅速建立起动态平衡时的平衡电位^[1], 只有这样的体系能应用这个热力学方程式。能斯特方程式表示了在非标准状态下电对的电极电位与温度和物质活度之间的依赖关系。 $\varphi^\circ_{\text{O}_A/\text{R}_A}$ 是电对 O_A/R_A 的标准电极电位。

式(1-3)中 a_{O_A} 、 a_{R_A} 分别为物质 A 的氧化形及还原形的活度; R 为气体常数($8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$); T 为绝对温度; F 为法拉第常数(96487 C); z 为反应中转移的电子数。在 25°C 时, 式(1-3)可

① 热力学上可逆的电极反应定义为: 当电位从其平衡值移动一无限小的量时, 该反应可以朝相反两个方向中的任一方向进行。可逆性的实际准则就是遵守能斯特方程式^[3]。

写作

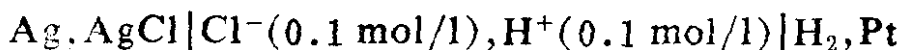
$$\varphi_{O_A/R_A} = \varphi_{O_A/R_A}^\ominus + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{O_A}}{a_{R_A}} \quad (1-4)$$

氧化还原反应是电子由还原剂转移到氧化剂的过程，氧化还原反应能否发生，能否进行得完全，取决于氧化剂和还原剂两个电对间电子是否容易转移，也就是主要决定于两个电对间电极电位是否有差异及差异的大小。所以研究氧化还原反应的有关问题，都必须从电极电位的大小及其变化来考虑。本书就是以电极电位为主要线索来讨论有关氧化还原滴定法及电位分析法的。

§ 1-2 电池电动势和电极电位

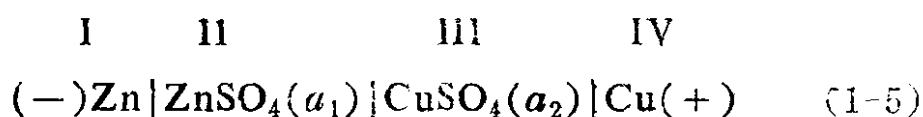
电极电位是衡量氧化还原反应能否发生、反应次序及反应完全程度等的重要依据。但是迄今还没有能够直接测量单个电极的电位的方法，电极电位实际上只能通过测量电池电动势来测得。

电位分析是通过测量电池电动势来实现的，它所用的电池是没有任何电解作用的原电池^[5]（即通过电池的电流接近于零，不考虑电池内部的电位降和极化效应）。原电池一般由两支电极、电解质溶液（包括被测物质）和盐桥组成，这类电池称为液接电池；此外还有无液接的电池，例如氢电极和有 AgCl 沉淀存在时的银电极组成的电池



该类电池称无液接电池。在电化学分析中大多数都采用液接电池，无液接电池常用于较精密的测量。我们重点讨论液接电池。

现以丹尼尔铜锌原电池为例来说明原电池电动势是怎样形成的，它与电极电位的关系如何，电池表示方法及电极电位符号等的国际惯例。按照国际理论和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称为 IUPAC)规定，丹尼尔电池表示为：



$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} \quad \varphi_j \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

这是一个开路电池,在铜、锌两电极端点之间存在着电动势。如果电池电动势是正的,电流必定沿着 I→II→III→IV 的途径流动。从微观角度看,电池的电动势等于沿电流的全部通路所产生的所有电位差的总和^[2,7,8]。在这个电池中可能包括如下的一些电位差:

- (1) 金属铜、锌之间的电位差——金属接触电位 $\varphi_{\text{接}}$;
- (2) I-II 相界面之间,即金属锌与 Zn^{2+} 之间的电位差——锌电极的相界电位 $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$;
- (3) III-IV 相界面之间,即金属铜与 Cu^{2+} 之间的电位差——铜电极的相界电位 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$;
- (4) II-III 相界面之间,即 ZnSO_4 与 CuSO_4 溶液接界面的电位差——液体接界电位 φ_j 。

由此可见,电池的电动势由以下几部分相界电位组成:

$$E = \varphi_{\text{接}} + \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \varphi_j + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \quad (1-6)$$

式(1-6)中 $\varphi_{\text{接}}$ 是铜导线与金属锌电极接触处存在的接触电位差。它是不同金属接触时,由于不同金属的电子逸出功不同,相互逸入的电子数不相等,在接触界面上形成双电层而产生的电位差,这种电位差称接触电位。 $\varphi_{\text{接}}$ 值一般很小,可以忽略不计。

液体接界电位(产生的原因和影响因素,将在 §1-3 讨论)一般常用盐桥加以消除或减小至最小程度,所以 I-II 和 III-IV 相界面间即两电极的相界电位是电池电动势的主要构成部分。于是式(1-6)可简化为

$$E = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \varphi_j \quad (1-7)$$

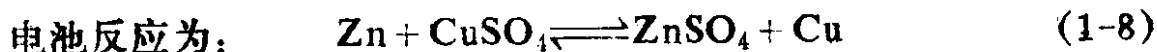
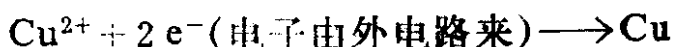
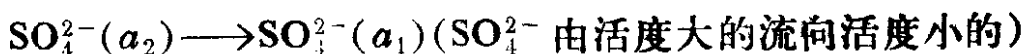
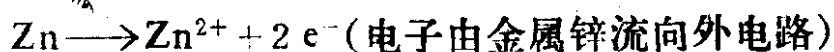
如果忽略液接电位,则

$$E = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

可见, 电池电动势等于组成该电池的两电极电位之差。

电池(1-5)中两支电极上的半电池反应为:



由上述电池反应可见, 在 I-II 相界面上发生的是氧化反应, 锌电极为阳极; 在 III-IV 相界面上发生的是还原反应, 铜电极为阴极, 于是

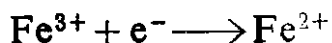
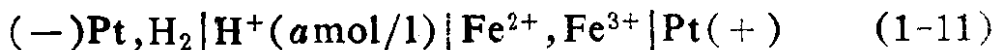
$$E = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}^{[6]} \quad (1-9)$$

如果对电池(1-5)输入电能, 使反应(1-8)逆向进行, 则该电池就变成电解电池了。此时铜电极发生氧化反应, 变成阳极; 锌电极发生还原反应, 变成阴极。

在电化学中, 又常根据电极电位的高低来决定电极的正负, 即电极电位高的是正极(+), 电极电位低的是负极(-), 电极的正负不随电极反应方向改变而发生变化。在原电池中, 电位高的正极容易获得电子而产生还原反应, 是阴极; 电位低的负极容易失去电子而产生氧化反应, 是阳极。可见电池的阴极和阳极是根据电极上发生的反应的性质决定的。所以对原电池来说

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (1-10)$$

又如下述电池



如果两电极间的电位差为正值, 表示电池反应自发进行。反之, 若为负值, 则表示电池反应的逆反应自发进行。因此电池电动势

$$E = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} \quad (1-12)$$

如果上述电池中的氢电极是标准氢电极 [$a_{\text{H}^+}=1$, $p_{\text{H}_2}=101325 \text{ Pa}(1 \text{ atm})$], 用 NHE 或 SHE 表示], 规定在任何温度下, 标准氢电极的相对平衡电位都为零(即所谓氢标), $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对也处于标准状态, 则

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus \quad (1-13)$$

因此

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = E^\ominus$$

即电极在某一温度下和标准氢电极组成的原电池的电动势 (vs SHE), 就称为该电极在该温度下的电极电位(氢标)。如果该电极处于标准状态, 则该电极电位是标准电极电位。

如果将标准氢电极换成饱和甘汞电极(SCE), 构成如下电池:



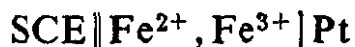
$$\text{电池电动势} \quad E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{SCE}} \quad (1-14)$$

$$\text{在 } 25^\circ\text{C} \quad E = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0.244$$

$$\text{所以} \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E + 0.244$$

即电极在某一温度下和饱和甘汞电极组成的原电池的电动势 (vs SCE) 加上饱和甘汞电极的电位才是该电极在该温度下的电极电位(氢标)。

例如用饱和甘汞电极分别与电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 Zn^{2+}/Zn (标准态) 组成原电池:



分别测得电池电动势为 $+0.527 \text{ V}$ 和 $+1.006 \text{ V}$, 求两电对的标准电极电位(即以氢标表示的标准电极电位)。

根据式(1-12)可得:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = +0.527 + 0.244 = 0.771 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.244 - 1.006 = -0.762 \text{ V}$$

由上可见, 任何电池的书写顺序如下: (1) 电池中负极材料,

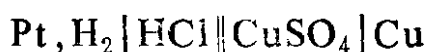
(2) 与其接触的溶液, (3) 与正极接触的溶液及(4) 正极材料。

电极与邻接的溶液用一条单竖线“|”分开, 即电极的写法是: 溶液中的物质(反应物)写在竖线左边, 电极材料(反应产物)写在右边。例如锌电极 $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$, 铁离子电极 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$ 和氯电极 $\text{Cl}^{-}|\text{Cl}_2, \text{Pt}$ 。这样, 半电池的电位就符合电极电位的定义。

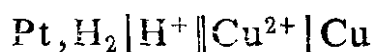
产生电极电位的反应应书写如下: 氧化形(反应物)写在方程式的左边, 还原形(反应产物)写在方程式右边。例如 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$, $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^{-} = \text{Cl}^{-}$ 。电极电位 $\varphi_{\text{O/R}}$ 称还原电位, 例如 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$ 。这是国际理论与应用化学联合会 1953 年在斯德哥尔摩同意采用的欧洲符号惯例^①, 是世界各国通用的。

两种不同的溶液, 用双竖线“||”(盐桥, 表示液接电位已经消除)或虚线“|”(表示液接电位存在)分开。

如果一种电极或一种溶液含有两种或几种不同物质, 这些物质用逗号“,”分开。例如 $\text{Ag}^{+}|\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$ 。又如氢电极和铜电极组成的电池, 可书写如下:



可以只写出决定电位的离子(称电位决定离子), 不必写出存在于溶液中的其它物质。例如上面的电池可以写成



如果左边电极的电位等于零, 电池的电动势就等于右边电极的电位。电极电位是正值时, 表示该电极与标准氢电极组成原电池时, 它是正极, 它的标准电极电位高于标准氢电极的电位。反之,

① 与此相反, 美国等国曾采用相反的电位符号, 例如, $\text{Zn} - 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{2+}$, $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}]$, $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = +0.76 \text{ V}$, 这样表示的电极电位, 称氧化电位(但氧化电位不叫电极电位, 电极电位是专用于还原作用的半反应), 它与还原电位符号相反, 绝对值相同, 资料[15]中采用的即氧化电位。

电极电位是负值时,表示该电极与标准氢电极组成原电池时,它是负极,它的标准电极电位低于标准氢电极的电位。

在上述电池中,电极电位已知而且在一定温度下为定值的电极,用作比较的标准,称为参比电极。电极电位未知而且随电极的氧化形和还原形活度比变化而改变的电极,称为指示电极。由此可见,电池电动势也是参比电极和指示电极之间电极电位之差^①。

§ 1-3 条件电极电位

条件电极电位

在无机化学中常用各电对的标准电极电位 φ° 值的大小来比较电对的氧化还原能力,判断氧化还原反应进行的方向、次序和反应完全的程度。

标准电极电位 φ° 是指在一定温度条件下(通常为 25°C)半反应中各物质都处于标准状态,即离子或分子为单位活度 ($a=1$) (若反应中有气体物质,则其分压等于 101325 Pa , 固态物质的活度 $a=1$) 时相对于标准氢电极的电极电位。

分析实验一般在稀溶液中进行,因此实际上常常用浓度代替活度进行计算,忽略离子强度的影响。

当溶液的组成改变时,电对的氧化形和还原形的存在形式也会随之改变。例如半反应:



这个在一定条件下的标准电极电位 φ° 值随酸化溶液所用的酸不

① 在实际工作中,pH计的设计,习惯原则是:电极内阻大的接“—”,电极内阻小的接“+”。而膜电极(包括pH玻璃电极和各种离子选择电极)一般都是接“—”。如果测得的 E 为“+”值(电位选择开关置“+mV”),表示电极极性与接头符号一致。如果 E 为“—”值(指针向相反方向偏转),表示电极极性与接头符号相反,此时将电极接头“+”、“—”对调,则测得的 E 为“+”值;或将电位选择开关置“—mV”处,则测得的 E 为“—”值。

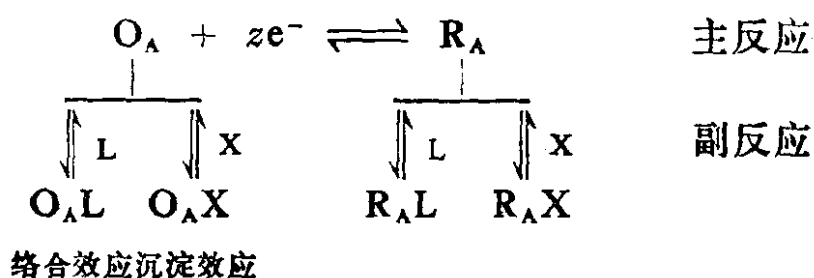
同而异。因为在相同的 pH 条件下，酸的阴离子不同，与 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的络合能力不同。在 1 mol/l HCl 介质中， $\varphi^\circ = 1.28\text{V}$ ；在 1 mol/l H_2SO_4 中为 1.44 V；在 1 mol/l HNO_3 中为 1.60 V；在 1 mol/l HClO_4 中为 1.70 V。上例说明电对的电极电位要受溶液性质的影响。为了补偿离子强度和副反应等对氧化形和还原形存在形式的影响，E. H. Swift 提议在氧化还原计算中用条件电极电位 (conditional potential) 或形式电极电位 (formal potential) $\varphi^{\circ'}$ 来代替标准电极电位 (φ° 也称浓度标准电位)。

电对的条件电极电位是当半反应中反应物和生成物的浓度都为 1 mol/l 或浓度比为 1，并且溶液中其它组分的浓度都已确知时，该电对相对于标准氢电极的电位。例如半反应(1-2)，若考虑离子强度的影响，则

$$\varphi_{\text{O}_A/\text{R}_A} = \varphi_{\text{O}_A/\text{R}_A}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{O}_A}[\text{O}_A]^{[9]}}{\gamma_{\text{R}_A}[\text{R}_A]} \quad (1-15)$$

式中 $[\text{O}_A]$ 、 $[\text{R}_A]$ 分别表示物质 A 的氧化形和还原形的平衡浓度； γ_{O_A} 、 γ_{R_A} 分别表示物质 A 的氧化形和还原形离子的活度系数。

如果溶液中还有其它络合剂或沉淀剂等物质存在，它们都可能和电对的氧化形或还原形发生反应：



副反应对主反应产生的影响用副反应系数来衡量：

$$\alpha_{\text{O}_A} = \frac{c_{\text{O}_A}}{[\text{O}_A]}, \quad \alpha_{\text{R}_A} = \frac{c_{\text{R}_A}}{[\text{R}_A]}$$

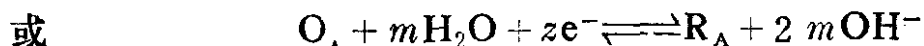
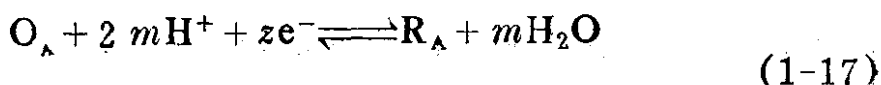
式中 α_{O_A} 、 α_{R_A} 分别为电对的氧化形和还原形的副反应系数； c_{O_A} 、 c_{R_A} 分别为氧化形和还原形的总浓度。于是式(1-15)变为

$$\begin{aligned}\varphi_{O_A/R_A} &= \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{O_A} \alpha_{R_A}}{\gamma_{R_A} \alpha_{O_A}} \frac{c_{O_A}}{c_{R_A}} \\ &= \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{O_A} \alpha_{R_A}}{\gamma_{R_A} \alpha_{O_A}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{O_A}}{c_{R_A}}\end{aligned}$$

按照定义, 当 $c_{O_A} = c_{R_A} = 1 \text{ mol/l}$ 时,

$$\varphi_{O_A/R_A} = \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{O_A} \alpha_{R_A}}{\gamma_{R_A} \alpha_{O_A}} = \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus'} \quad (1-16)$$

如果有 H^+ 或 OH^- 参加反应, 例如



$$\text{则 } \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus'} = \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{O_A} \alpha_{R_A}}{\gamma_{R_A} \alpha_{O_A}} + 2 m \frac{RT}{zF} \ln a_H \quad (1-18)$$

从上面的例可以看出, 条件电极电位 $\varphi^{\ominus'}$ 随外界条件改变而变化, 与电对的氧化形和还原形同时存在的其它物质, 例如 H^+ 、 OH^- 、络合剂 L 、沉淀剂 X^- 及其它惰性电解质等有关, 尽管它们实际上并没有发生电子转移, 但它们的存能影响氧化还原过程, 从而影响电对的实际氧化还原能力。条件电极电位将所有由于离子强度改变而引起的活度系数的变化、络合作用、沉淀反应、酸碱离解以及液接电位等的影响都包括在内了。

当外界条件一定时, 式(1-18)中除 $\varphi_{O_A/R_A}^{\ominus}$ 外, 其余各项都为定值, 此时式(1-18)可以写成

$$\varphi_{O_A/R_A}^{\ominus'} = \varphi_{O_A/R_A}^{\ominus} + K$$

式中 $\varphi_{O_A/R_A}^{\ominus}$ 值的大小取决于电对的性质, 是决定条件电极电位的本质因素; 常数项 K 随外界条件而定, 其变化幅度有大有小。比较下面两个能斯特方程式, 对条件电极电位的意义就会更加清楚了。