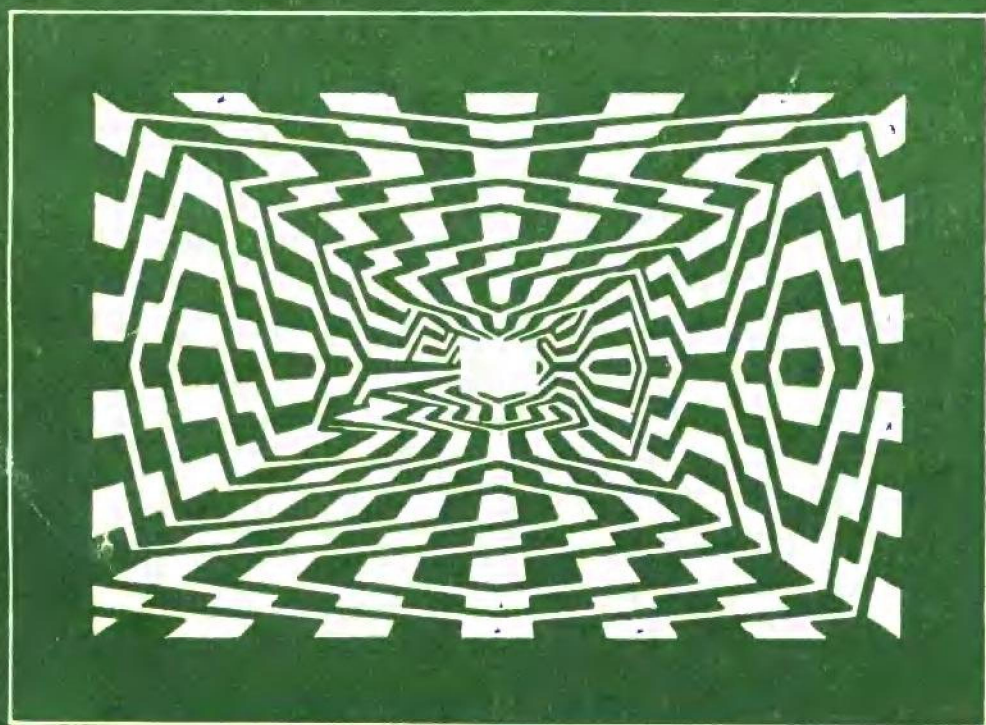


全国轻化工类高等院校
工业分析专业系列教材

电化学分析法

大连轻工业学院 齐齐哈尔轻工学院 郑州轻工业学院 成都大学 桂林冶金地质学院



重庆大学出版社

全国轻化工类高等院校工业分析专业系列教材

电 化 学 分 析 法

钟洪辉 主 编

张绍衡 副主编

张祖训 主 审

重 庆 大 学 出 版 社

内 容 提 要

本书是“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”之一，是根据该系列教材的编写原则和编写大纲的规定编写的。其内容主要有电化学基本原理、电导分析、电位分析、电解分析及库仑分析、极谱分析。每章着重介绍基本原理和分析方法，章末附有习题及主要参考文献。可供轻化工类高等学校工业分析专业及轻化工类相关专业作为试用教材。全书共约21万字，适合60~70学时专业教学使用。

本书也可作高等院校的环保、冶金、地质、生化、医药及卫生等专业参考教材和科技工作者的参考书。

电 化 学 分 析 法

主编 钟洪辉 副主编 张绍衡

责任编辑 华佩冬 陈晓阳

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆印制一厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：12.75 字数：318千

1991年1月第1版

1991年1月第1次印刷

印数：1—4500

标准书号：ISBN 7-5624-0307-4 定价：2.60元

0·47

出版说明

由齐齐哈尔轻工学院发起并组织全国11所轻化工类高等学校共同编写的“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”，是建国40年来首编的统一试用专业教材。该专业教学尚无统一教学大纲和教材，各校多以综合性大学“仪器分析教学大纲”为参考，制定该专业教学大纲及教学计划。因此，按同一培养目标培养出来的同专业学生，其专业教学标准差异很大。近年来各院校招生数逐渐增加，为保证专业教学质量和标准，轻化工院校于1987年6月联合申请制订专业统一教学大纲，编写统一试用教材，经轻工部教育司审议，于1987年12月批复同意列入轻工业部教材编审计划；并经国家教委批准，列入国家高校教材出版计划。

齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、郑州轻工学院、北京轻工学院、大连轻工学院、沈阳化工学院、成都大学、湖北工学院、四川建材学院、桂林冶金地质学院、辽阳石油化工专科学校全体参加系列教材编写的同志，于1988年1月在齐齐哈尔轻工学院召开了第一次全体会议，会议充分讨论了统编教学大纲及教材的详细内容、结构、编写计划、编写分工；同时经会议认真讨论，确定了各门教材的主编、副主编；拟请本专业全国著名学者任主审（详见各教材），会议经认真讨论选举出该系列教材的编审委员会，其组成如下：

主任委员：张绍衡

副主任委员：史景江、于世林

委员：马熙中、王儒富、钟洪辉、谢连、郭德济、张达英、刘颐荣、李寅蔚、夏心泉、赵枢密、高文秦、庄稼、孙洪飞、廖兴兰

本次会议确定了本系列教材包括五种书，名称为：色谱分析法、波谱分析法、光化学分析法、电化学分析法及分析仪器。会议通过了该系列教材编写原则，即突出新内容、新技术、新方法，破除旧教材传统观念；突出培养实践能力的内容，理论与实践并重，破除重理论轻实践的观念；突出教材应用范围的广泛性，破除理论脱离实际；突出教材内容的轻化工特色。

此后，于1988年7月在北京化工学院又召开了有各门课主编、副主编及部分主审先生参加的主编会议，对编写的初稿进行了认真细致地审查，批复了修改意见，退返编写者再行修改。

1988年9月在齐齐哈尔轻工学院又召集了有全体编写者和各门教材主审先生参加的综合审稿会议，会议认真研究了书稿编写质量，听取了主审先生的审查意见；讨论了有关出版事宜，提出了精益求精的修稿要求。再经2个月时间精修，于1988年11月底完成本系列教材清稿。

本套工业分析专业系列教材尽力推举各院校从事专业教学多年、有丰富经验的教师编写，其中绝大多数编写者具有副教授以上职称，少数年轻讲师也为专业教学中的佼佼者，具有5年以上教学经验并有显著教学成绩。为编出高质量教材大家精诚团结、竭力而为之。但是由于任务繁重，难度大，参编单位较多，组织领导缺乏经验，并受限于编写者的思想水平与业务水平，本系列专业教材存在的失误及不足在所难免，恳请读者提出批评指正，不胜感谢。

* * * * *

本书——《电化学分析法》是系列教材之一，遵循本系列教材的编写原则，力求体现当今教材改革的方向与使用价值。本书第一章由大连轻工业学院钟洪辉编写；第二章由成都大学高文秦编写；第三章由桂林冶金地质学院陈献梅编写；第四章主要由大连轻工业学院朱艳云编写（齐齐哈尔轻工学院杨铁金编写第八节）；第五章由齐齐哈尔轻工学院李国童、杨铁金编写；第六、七章由郑州轻工业学院张绍衡、张厚德编写。大连轻工业学院朱艳云协助整理本书图稿。

工业分析专业系列教材编委会

1989年7月于大连

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 电化学分析法及其分类	(1)
第二节 电化学分析的特点	(2)
第三节 电化学分析的应用和作用	(3)
第四节 电化学分析的发展趋势	(5)
第二章 基本理论	(6)
第一节 电化学电池	(6)
第二节 电动势	(8)
第三节 电极电位	(13)
第四节 极化和过电位	(20)
第五节 法拉第定律	(24)
思考题与习题	(25)
参考书	(27)
第三章 电导分析法	(28)
第一节 基本原理	(28)
第二节 电导的测量	(32)
第三节 电导分析及其应用	(34)
第四节 高频电导滴定	(36)
思考题与习题	(38)
参考书	(39)
第四章 电位分析法	(40)
第一节 概述	(40)
第二节 基本原理	(40)
第三节 金属基指示电极	(41)
第四节 pH玻璃电极和溶液pH的测定	(45)
第五节 离子选择性电极	(50)
第六节 离子选择性电极的类型和结构	(58)
第七节 定量分析方法	(74)
第八节 电位滴定法	(81)
思考题与习题	(88)
参考书	(90)

第五章 电解分析法及库仑分析法 (91)

第一节 电解分析法 (91)

第二节 库仑分析法 (106)

思考题与习题 (117)

参考书 (118)

第六章 极谱分析法 (119)

第一节 极谱分析法概述 (119)

第二节 扩散电流理论和尤考维奇方程式 (125)

第三节 干扰电流及其消除方法 (130)

第四节 极谱定量分析方法 (137)

第五节 极谱波方程式和半波电位 (140)

思考题与习题 (146)

参考书 (148)

第七章 常用的几种新极谱方法 (149)

第一节 极谱催化波 (149)

第二节 单扫描极谱法 (153)

第三节 交流极谱法 (157)

第四节 方波极谱法 (159)

第五节 脉冲极谱 (162)

第六节 交流示波极谱法 (167)

第七节 溶出伏安法 (173)

第八节 微型计算机在极谱分析中的应用 (184)

思考题与习题 (186)

参考书 (186)

附表: (187)

附表1 国际原子量表 (187)

附表2 国际制基本单位 (SI) (188)

附表3 国际单位制导出单位 (188)

附表4 国际单位制用的十进词冠 (189)

附表5 水溶液中某些离子的标准生成热、标准生成自由能和标准熵 (189)

附表6 某些半电池反应的标准电极电位和克式量电位表298K (192)

附表7 极谱半波电位表 298K (196)

第一章 绪 论

第一节 电化学分析法及其分类

将化学变化与电的现象紧密联系起来的学科便是电化学。应用电化学的基本原理和实验技术进行分析,就形成了各种电化学分析方法。这种电化学分析法,是指将被测组分以适当形式置于电化学反应器——化学电池中进行检出和测定的各种类型的方法。电化学分析法所要检测的电参量通常是电阻(或电导)、电位(电极电位或电动势)、电流、电量等,或者检测某种电参量在变化过程中的变化情况;或检测某一组分在电极上析出的固相重量,这样就可以根据检测的电参量与化学量之间的内在联系,对样品进行定量、定性测定。

电化学分析法开始于19世纪初,近100年才得到迅速发展,目前在不同的领域中应用的分析方法,已有数十种。由于各种电化学分析法的基本原理和检测电参量手段不同,电化学分析的分类方法就可以有多种多样。无论采用哪种分类方法,都很难取得一致意见,现按1976年 IUPAC (国际纯粹与应用化学协会)杂志上发表的电化学分析的分类方法,把一般常用的电化学分析方法,作如下归类:

1. 没有电双层和电极反应。包括电导滴定,高频电导滴定等。
2. 有双层现象而不须考虑电极反应。例如表面张力,非法拉第导纳。
3. 有电极反应,并施加恒定激发信号。属于这一类的有:
 - ① $i=0$, 直接电位法;
 - ② $i=0$, 电位滴定;
 - ③ 控制电流的电位法和滴定法;
 - ④ 计时电位法;
 - ⑤ 恒电流库仑法和库仑滴定;
 - ⑥ 电流法, 电流滴定;
 - ⑦ 计时电流法;
 - ⑧ 电重量法;
 - ⑨ 电分离, 控制电位电解, 电泳;
4. 有电极反应并施加可变的大振幅激发信号。
 - ① 计时电流、电位、线性或循环扫描法;
 - ② 交流示波极谱;
 - ③ 伏安法;
 - ④ 极谱、导数极谱、微分极谱;
 - ⑤ 快速极谱;
 - ⑥ 单扫示波极谱。
5. 有电极反应和施加可变的小振幅激发信号。
 - ① 级阶极谱;
 - ② 脉冲和示差脉冲极谱;

③ 交流极谱;

④ 方波极谱。

本书大致参考这种分类方法安排章节, 在基本理论一章之后, 是电导分析、电位分析、电解分析及库仑分析, 最后一章是极谱分析。限于篇幅, 一些新发展的电化学分析法未能一一列举。各章所用名词、术语、符号、本书尽可能统一, 所用单位, 尽量采用SI制, 但也不能完全避免沿用习惯上使用的单位。

下面列举一些重要的电化学分析方法:

1. 电导分析: 直接电导法、电导滴定法、高频电导滴定法。
2. 电位分析: 直接电位法、电位滴定法、离子选择性电极分析法。
3. 电解分析: 恒电流电重量分析法、恒电压电重量分析法、控制阴极电位电重量分析法、汞阴极电解分离法。
4. 库仑分析: 控制电位库仑分析法、控制电流库仑分析法(库仑滴定)、精密库仑分析法。
5. 极谱分析: 经典极谱法、示波极谱法、极谱催化波法、方波极谱法、脉冲极谱法、溶出伏安法。

第二节 电化学分析的特点

在工业分析和科研中, 电化学分析法具有如下特点。

1. 准确度高。在测定准确度要求很高的工作中, 精密库仑滴定分析是一种很好的方法, 此法不需要标准参考物质, 唯一的参考标准是法拉第常数, 其理论的相对误差仅为0.0001% (即测定法拉第常数的误差)。目前精密库仑滴定分析除用于原子量的测定外, 还用于标准试剂的测定、标准溶液的标定以及其它准确度要求较高的样品分析。

2. 灵敏度高。在提高测定灵敏度方面, 伏安分析法有其独到之处。例如脉冲伏安法在测量水中痕量砷时, 已达到0.01ppb的灵敏度; 测定矿石中微量铀, 可达到 $0.002\mu\text{g/ml}$, 测大西洋海水中铀的浓度达到 $1.2\pm 0.06\text{ng/l}$ 的灵敏度; 用极谱催化波检测矿石、金属中的稀有元素可低至 $10^{-9}\sim 10^{-11}\text{mol/l}$ 甚至 10^{-12}mol/l , 这些记录足可以和发射光谱、无火焰原子吸收光谱, 甚至中子活化分析法的灵敏度相媲美。

3. 选择性好。除电导分析法和恒电流电重量分析法以外, 其他电化学分析法的选择性都比较好, 且可通过控制电解时的电位、电流等条件提高选择性。应用现代电子技术可以提高测定的分辨率。例如控制阴极电位电解法有较高的选择性, 可以在多种金属共存时, 分离并测定某一金属, 溶出伏安法是把控制电位电解和伏安法结合在同一电极上进行电解富集和反向溶出的方法, 它有更高的选择性和更低的检测限, 能同时测定几种含量很低的金属, 交流极谱、方波极谱, 示差脉冲极谱都有较高的分辨率; 某些离子选择性电极, 例如 F^- 离子选择性电极、 K^+ 离子中性载体电极、酶电极等都有较好的专属性和抗干扰能力。

4. 可适应于各级含量组分的测定。例如电重量分析法, 库仑滴定、电位滴定, 电导滴定可用于常量组分的测定; 极谱分析, 离子选择性电极分析、微库仑分析, 可用于微量组分的测定; 极谱催化波、脉冲极谱和溶出伏安法可用于微量、超微量组份的测定。

5. 仪器设备简单, 易于实现自动化。与许多现代化仪器分析方法比较, 电化学分析法

一般无需大型、昂贵的仪器设备，它所用的仪器都比较简单，容易制得。仪器的装置，调试和操作比较简便。由于各类电化学分析法都是通过化学电池直接给出电信号，因此便于自动化和计算机控制。

第三节 电化学分析的应用和作用

一、电导分析

1. 电导法仪器简单，操作容易，信号输送方便，易于实现自动监测。例如锅炉用水、工业废水，去离子水的水质监测；大气中 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 、 CO_2 、 CH_4 等有害气体的监测、钢铁中碳、硫含量的检测。

2. 电导滴定和高频滴定都可用于酸碱、沉淀、络合和氧化还原四类反应的滴定。电导滴定特别适用于滴定离解常数很低的弱酸如硼酸 ($K_a \approx 10^{-10}$)。高频电导滴定的灵敏度并不高于一般的电导滴定，但高频电导能反映介电常数的变化，所以高频滴定可用于非水介质的酸碱滴定和介电常数相差较大的二元混合物组成的测定。

二、电位分析法和离子选择性电极

现在已能用各种离子选择性电极测定pH值和几十种金属、非金属离子以及一些有机物阴、阳离子；用气敏电极检测 NH_3 、 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、 H_2S 、 HCN 、 HF 、 Cl_2 等十多种气体；用酶电极测定葡萄糖，醇类、尿素等许多种有机物。在电位滴定方面，由于确定滴定终点方法的改进，缩短了滴定时间，提高了滴定的准确度，使电位滴定法在水和非水介质的酸碱、沉淀、络合和氧化还原等反应的滴定中发挥了很大的作用，可以滴定生物碱、氨基酸、药物、炸药和许多无机、有机阴离子以及 K^+ 、 Na^+ 离子等。微型离子选择性电极可直接刺入生物体内测定血液甚至细胞原生质的组成。

离子选择性电极体积小，仪器简单，便于携带，样品用量很少，实验操作快速方便，易于实现分析和监测自动化。现已广泛地用于环境保护、医药和生化、食品工业、农业、地质、矿物以及石油、海洋、宇航等许多部门中。它的出现，打开了电位分析法的新局面，被认为是70年代分析化学领域中具有独特性能的新技术——化学传感器。

三、电重量分析和库仑分析

1. 恒电流电重量分析。此法实验装置较简单，分析准确度可达0.2%，对铜及铜合金中大量铜的测定，至今仍是常用的精密测定方法。除铜外，用此法还可以测定Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Fe、Co、Ni、Sn、Zn等金属元素。在生产实际中，恒电流电重量分析法仍不失为一种有用的分析方法。

2. 控制阴极（或阳极）电位电重量分析法。此法选择性好，电解时间短，通过控制阴极电位，可分离并测定一些金属元素，例如银和铜共存时，分离并测定银；铜和铋、铅、镍、镉、锌、锑共存时，分离铋等金属测定铜。同样也可以变控制阴极电位为控制阳极电位来测定某些物质（例如氯化物）的含量。这种控制阴极或阳极电位的分析方法，也可应用到有机合成方面。利用有机物在电极上发生的氧化或还原电位的不同，通过控制电极电位来得到需要的化合物。因此，控制阴极（或阳极）电位电解的方法，是电重量分析方法中应用范围最广，选择性好、准确度高，最实用的一种分析方法。

3. 汞阴极电解分离法。此法主要用作金属分离方法，不作定量测定。其用途主要是：

分离试剂中微量重金属杂质，得到纯化试剂；分离试样中的基体元素，以便使用其它方法测定微量成份。例如分离除去钢铁中大量的铁之后，用吸光光度法测定钢中的铝；分离和富集试样中微量元素，然后用适当方法溶解富集的元素进行测定。

4. 控制电位库仑分析法。此法是在控制工作电极电位的条件下进行测定的。具有准确、灵敏、选择性高的优点，特别适用于混合物分析或一种物质的几种氧化态的混合物的测定。所以应用广泛。在无机物分析方面，已用于测定50多种金属和非金属元素，包括贵金属元素、稀土元素，铀、钚等放射性元素；在有机和生化方面，用此法进行合成和分析，涉及的有机物已有50多种，例如三氯乙酸、苦味酸、血清中尿酸的测定以及在多肽合成中的应用等。此外也可用此法进行电极过程及反应机理方面的理论研究。

5. 控制电流库仑分析（库仑滴定）。库仑滴定可用于酸碱、沉淀、络合和氧化还原四类反应，这些反应都可借电生滴定剂进行库仑滴定。常用的电生滴定剂是 Br_2 、 Ag^+ 、 I_2 、 Ti(III) 、 Fe^{2+} 以及一些有机电生滴定剂。滴定中的电流测量可小到 $1\mu\text{A}$ ，甚至更小。因此可以准确测量极微量的物质。滴定终点的指示，除普通容量分析指示终点的方法外，还可用电位法、电导法、分光光度法、计时电位法和其它方法。

60年代发展起来的微库仑法，已广泛用于碳、氢、氯、溴、碘、硫、氧、磷、硒等有机元素分析；在石油化工生产过程中也广泛应用于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 SO_2 、 CN^- 、 NH_3 、 As(III) 、溴价、酸度、水分等的测定，卡尔·费休法测定微量水，已广泛应用于石油产品中微量水的测定，可检出小于 1ppm 的水含量；精密库仑滴定法目前已应用于标准试剂纯度的测定、标准溶液的标定、试样纯度的分析和原子量的测定。

四、极谱分析

1. 在无机物分析方面，极谱分析应用极为广泛，主要用于金属中微量金属元素、合金中各种金属成份、矿石中金属元素、工业制品、药物、食品中金属成份分析以及动植物体内和海水中微量及痕量金属元素分析等。

2. 在有机物分析方面，硝基、亚硝基、偶氮、偶氮羟基、醛、酮、醌、含共轭双键的不饱和化合物、卤化物等类有机物以及在电极上能被还原的物质，如氢醌、维生素等类有机物，都可用极谱分析检测。

3. 从极谱分析的发展来看，新的极谱技术所起的作用也是很大的。长期以来，极谱分析一直是分析有色金属，矿石和合金试样中微量成份的重要手段。随着本世纪中叶原子能、半导体等工业的发展，要求测定杂质元素的含量低于 10^{-6}mol/l 以下，而且要求分析快速、准确，操作简单，而普通极谱法已不能完全满足实际需要了。近20年来，新发展的极谱分析法，有很高的灵敏度，很好的选择性，可用作微量、痕量甚至超痕量的测定。例如极谱催化波，到目前为止已研究过 50 种元素，70 多个催化波体系，一般测定灵敏度可达 $10^{-7} \sim 10^{-9}\text{mol/l}$ ，少数极灵敏的催化波可达 $10^{-9} \sim 10^{-11}\text{mol/l}$ ；示差脉冲溶出法能把灵敏度提高几个数量级，可测出 ppb 甚至 ppt 级超痕量杂质的含量。现在这些新的极谱法，已广为环境保护监测、有机物分析、医药和生化分析、食品分析、矿石、合金分析等部门所采用。

4. 极谱分析法在其它方面也有很大的作用。例如用脉冲极谱判别电极过程的可逆性和判别电流的性质；用溶出伏安法研究金属间化合物，测定金属在汞内扩散系数和原子半径；用交流示波极谱法鉴别电极反应的可逆性和电极上的吸附现象等。

第四节 电化学分析的发展趋势

建国以来,随着电子技术的进步,我国电化学分析有很大发展。1981年全国第一次电分析化学学术会议标志着我国电化学分析工作者已有自己的创造和特色,某些方面接近国际水平。在示差脉冲极谱方面,国内已有多种自制仪器应用于环境保护分析、有机物、药物和生化分析等方面,可检测微量、痕量元素。在国产JP-MI脉冲极谱仪上得到的微分脉冲波谱比美国同类型仪器上得到的波谱峰宽度窄;国内自制F-78型脉冲极谱仪,可同时测定小牛胸腺DNA、鸟嘌呤和腺嘌呤,在利用脉冲极谱来判别电流特征理论研究方面,国内已有研究成果。

在极谱催化波方面,已可在国产的直流、示波、脉冲等极谱仪上作微量、痕量,甚至超痕量的测定。对铂族元素的极谱催化波的研究,已有系列报导并有专著发表,稀土离子的络合吸附波,已提出近10种,是我国在稀土极谱分析中的一个突破;在极谱催化电流方程式的理论研究和实际应用上,近10年来不断有所报导。

在溶出伏安分析方面,国内已有玻璃电极、汞膜电极商品生产,可作许多元素的阳极溶出和阴极溶出分析,对硒、碲的阴极溶出做了比较深入的研究,这对硒的环境科学和某些地方病的研究有重要意义。

在离子选择性电极方面,1979年召开了全国离子选择性电极技术交流会,掀起了我国离子选择性电极研制的高潮。新发展的气敏电极、酶电极正在研制并已可测定一些生化体系中的成份。用离子选择性电极实现溶液化学分析的自动化已得到应用。近几年离子选择性电极新品种的研制续有报导,国产的离子选择性电极已有近30种。

此外在改进库仑滴定方法,提高滴定的灵敏度和选择性,扩大滴定方法的应用范围等方面也有一些成果,我国石油化工科学院等单位试制的油中水库仑分析仪,可定量检出小于1ppm的水含量,适用于生产过程中的控制分析;石油部第二炼油设计研究院试制的数字库仑滴定仪,可检测原油中总硫、总氮、溴价、硫醇、酸度和水分;在卡尔·费休法测定水的项目中,对卡尔·费休试剂的改进,对试剂作用机理和反应速度的研究,终点指示方法的比较等,已有研究成果,在微库仑滴定,精密库仑滴定,库仑分析与色谱分析联用,计算机用于库仑分析以实现自动连续分析和采用微处理机实行自动测定和数据处理等方面,我国科学工作者也取得一些进展。

从科学的发展看,电化学与生命科学、物理化学、能源、药理和环境保护诸方面关系密切。在探索生命现象问题上,已讨论到生物细胞有类似于燃料电池的概念和模型。1980年国际极谱学术会议上也讨论到DNA、嘌呤、金属卟啉、蛋白质、环境生态与电化学、电分析的有关问题,还联系到遗传、能源、修饰电极、光电化学及叶绿素的光合作用。在海洋资源综合利用,环境科学、医学、药学、临床、免疫各方面都有电化学分析用武之地。我国针对某些地方病,研究微量元素分析、研究胆石、针刺麻醉与 Ca^{2+} 离子的相关作用,研究癌症早期诊断的多胺分析均已取得一定的成绩。

各种电化学分析新方法不断涌现,向着连续、自动、灵敏、快速、联用和计算机化方向发展。电化学分析仪器的型号也在相应地发展更新,许多有机物、药物的测定都可用电化学方法:一些原来要在非水溶液中进行测定的也可在水溶液中进行。电化学新仪器逐渐普及到地方厂矿,基层科研单位和医院,电化学分析方法在分析化学中占极重要的地位,已成为经济工作中常用的技术。

第二章 基本理论

电化学研究的是化学能与电能之间的相互转变以及和该过程有关的定律和规则。而电化学分析则是利用物质的电化学性质来测定物质组成和含量的分析方法。本章就电化学分析法所涉及到的基本概念及理论作一概括的介绍。其中有关电解质溶液性质部分（如溶液的导电性等）将在以后所涉及到的章节中介绍。

第一节 电 化 学 电 池

各种电化学分析方法都是以作为电化学电池一个组成部分的试样溶液的特性为基础。即将待测试样溶液作为电化学电池的一部分，然后通过测量电池的某些参数，如电位（或电动势）、电流、电阻（或电导）、电容或电量，或者测量这些参数在某个过程中的变化情况来进行定量分析的。因此，首先应对电化学电池工作的基本原理有一概括了解。

通常我们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。^{*}电化学电池可分为两类：一类是原电池，它能自发地将本身的化学能转变成电能；另一类是电解池，它需从外部电源（直流电源）获得所需能量用以实现电池内部发生的化学反应。这两类电池在改变实验条件时，能相互转化。它们在电化学分析法中都各自被应用着。

一、电池组成

每组电化学电池都有两个被称为电极的导体，同时插入电解质溶液（也有“半湿”的糊状电解液及固体电解质）中。这便基本上构成了电化学电池。但若要使该电池工作（即要使电流流通），则必须满足以下条件：

1. 外电路用导体导通。
2. 电解质溶液中离子之间可以相互迁移。
3. 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。

电化学电池还可按另一种特性分为两类：无液接界电池和有液接界电池。图 2-1 所示电池是将两个电极插入同一电解质溶液中，即两个电极共用一种电解质溶液的电池，称为无液接界电池。液接界所指的是两溶液间的界面。图 2-2(a)和(b)所示的电池则是另一类，两个电极各自插入不同组成或相同组成不同浓度的分隔开的电解质溶液中。两电解质溶液以隔膜分开或以盐桥相连以满足离子可以相互迁移的条件。此类电池称为有液接界电池。通常采用较多的是有液接界电池，它避免了两个半电池的各组份直接参与反应而降低电池的效率。例如对于图 2-2 所示电池，电池反应为



如果将两种电解质溶液混合，由于铜将在锌电极上直接沉淀，电池的效率将降低



^{*} 这仅指化学电池这一类型。除此之外，电化学体系（电池）还包括重力电池、浓差电池等。

对于图(2-1)所示电池, 由于电池中氢被银离子氧化的速率非常慢, 所以可采用无液接方式。

无论原电池还是电解池, 凡是发生还原反应的电极都称为阴极; 凡发生氧化反应的电极都称为阳极。对于单个电极上所发生的氧化或还原反应, 通常称为半电池反应。单个半电池反应不能独立进行, 只有在另一个半电池反应同时进行时, 整个电池才能工作, 从而进行电测量。

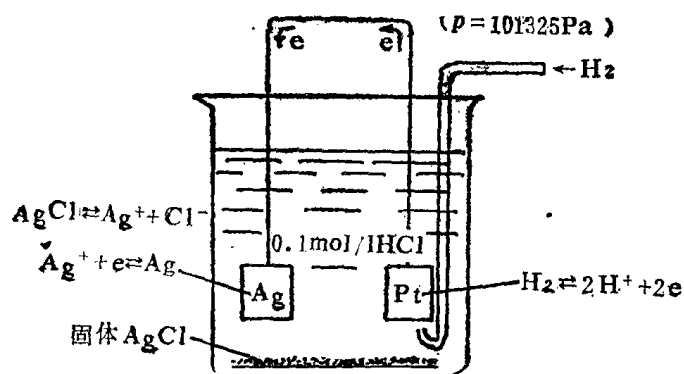


图2-1 无液接界电池

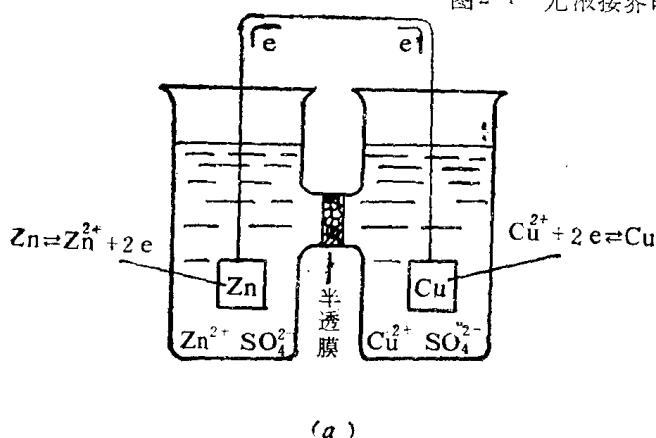


图2-2(a) 有液接界的丹聂尔电池

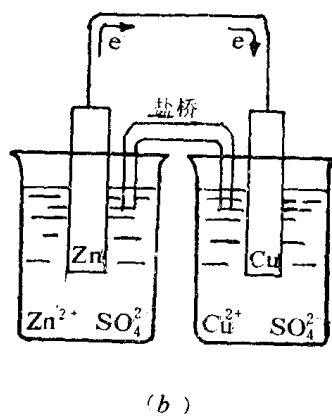


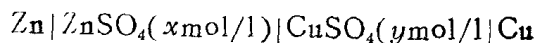
图2-2(b) 带盐桥的有液接界电池

二、电池的表示符号

图2-2(a)所示电池, 即为著名的丹聂尔(Daniell)电池。



通常采用下述符号来表示上述电池:



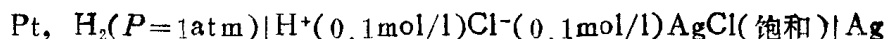
将发生氧化反应的电极及其溶液列在左边, 发生还原反应的电极和溶液列在右边。所有两相之间的界面用竖线(固/液界面或液/液界面)或逗号(固/固界面或固/气界面)表示。有时, 为了消除液/液接界电位, 两溶液之间采用盐桥相连, 此时用双竖线表示。对于图2-1所示电池:



总反应式



表示为



第二节 电 动 势

电化学电池是将化学能转变成电能(原电池)或将电能转变为化学能(电解池)的一种装置,因此化学能与电能相互转化的定量关系是我们必须搞清楚的问题。而从理论上处理能量转化问题,就涉及到热力学的范畴。

一、电池的电动势与热力学

1. 自由能与电动势

当一个化学反应的化学能转变为电能时,它们之间的定量关系可以通过化学热力学来讨论。已知,在恒温恒压下体系自由能的减少等于体系在可逆过程中所做的最大有用功(即非体积功) W' :

$$-\Delta G = W' \quad (2.1)$$

而对一个可逆电池来讲,最大有用功就是最大电功 $W_{\text{电}}$ 。已知

$$W_{\text{电}} = Q \cdot E \quad (2.2)$$

式中, Q :是电量(C), E :是电动势(V)。如果在电池中,一个化学反应的自由能变化全部转化为电功,则式(2.1)可写为:

$$-\Delta G = W_{\text{电}} = Q \cdot E = nFE \quad (2.3)$$

式中 n :是电极反应中电子的得失数, F :是法拉第常数,即一摩尔电子的电量($1F=96487\text{C}$)。此式不仅将化学反应的自由能变化和相应电池的电动势或所做的最大电功定量地联系起来,而且它是沟通热力学和电化学的主要桥梁。应该指出,上式是在热力学可逆条件下得来的,即电池反应是在平衡(可逆)的电极反应过程中进行的。本节所讨论的内容均具有这样的前提。对于非平衡(不可逆)的电极过程:

$$-\Delta G > nFE \quad (2.4)$$

将在第四节中讨论。

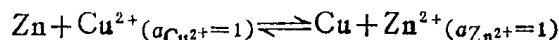
当所有参与反应的物质的活度(逸度)都等于1时,式(2.4)为:

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (2.5)$$

式中 ΔG^0 :表示反应各物质处于标准状态时(气体分压为101325Pa;固体和液体为纯物质;溶液中的溶质为单位活度)反应的自由能变化。

E^0 :是电池的标准电动势(V)。可通过查表计算。

例:在25℃和101325Pa气压下,铜和锌在其相应溶液中有如下反应:



查附录I表可得 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的标准生成自由能分别为15.53kcal/mol和-35.184kcal/mol,Cu和Zn两单质的标准生成自由能均为零。上述反应的标准自由能变化

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G^0_{\text{Zn}^{2+}} - \Delta G^0_{\text{Cu}^{2+}} \\ &= -35.184 - 15.53 = -50.714(\text{kcal/mol}) \end{aligned}$$

如果将上述反应设计为电池,那么自由能的变化可转化为电功而产生一个电动势 E 。若在恒

温恒压的标准状态下，其参与反应的各物质活度均为1，根据式(2.5)可算出电池的标准电动势：

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

$$= -\frac{-50.714 \times 1000 \times 4.184}{2 \times 96487} = 1.100(\text{V})$$

由以上讨论可知：电动势是一个表征电池反应推动力的重要物理量。电池中反应发生的倾向性可以通过电动势表现出来。

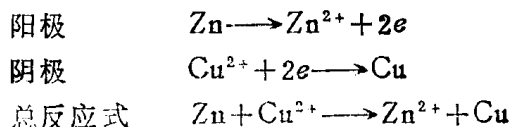
2. 电池的可逆性

“可逆过程”是用热力学对化学过程进行理论探讨的首要前提。

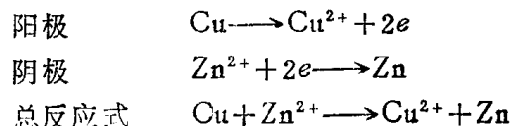
电化学上的“可逆性”常包含有两层含意：其一是电池反应的“化学可逆性”；其二是“热力学上的可逆性”。

“化学可逆性”是指当有相反方向的电流通过电池时，两极上发生的电极反应必须是原来的逆反应。如图(2-2)所示丹聂尔电池

放电过程（原电池）

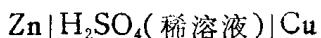


充电过程（电解池）

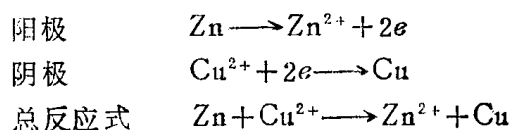


改变电流方向(放电与充电)，电流方向倒转使得两个电极上的电极反应也随之倒转。

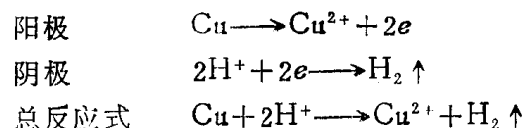
应当指出，并不是所有电池都具有化学可逆性。例如电池



放电过程（原电池）



充电过程（电解池）

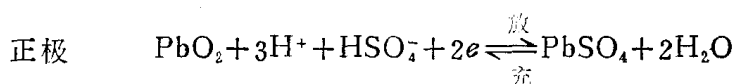
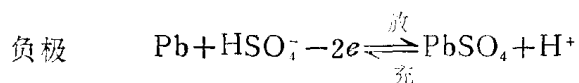


显然该电池就不具备化学可逆性。对于化学不可逆的电池在任何条件下进行的过程，都是热力学不可逆的。

可逆电池还应具备“热力学的可逆性”。式(2.3)是从热力学平衡（可逆）过程下推导出来的。热力学的可逆是一种理想状态，只有在无限缓慢、接近平衡状态下进行的过程，才能接近热力学可逆。所以在实测某可逆电池的电动势时，应使电极上通过的电流无限小，也即是电极反应进行得无限缓慢。无论正向还是反向电流通过电极时，电极反应必须都在平衡电

位下进行。此时电池才能做最大的有用功——电功($W_{\text{电}}$)。若通过电极的电流不满足上述情况,电极附近出现浓差等现象而产生极化(极化概念在第四节中讨论),破坏电池内部的平衡状态;并且由于充放电时电流过大,电池本身有一定内阻,电流的通过导致一部份有用功(电功)转化为热效应,从而使实测的电动势值偏离平衡值。

对于可逆电池来讲,必须同时满足上述两个条件才行。例如铅酸蓄电池



虽然在充、放电过程中,两极上发生的电极反应互为逆反应,具备“化学可逆性”的条件。但是在实际使用中,由于有一定强度的电流通过显然不具备“热力学可逆性”的条件。因此,铅酸蓄电池不是可逆电池。严格来讲,只有由两个可逆电极放在同一种电解液中所形成的电池,而且通过电池的电流又是无限小的情况下,才能构成可逆电池。

二、电动势的测量

测量可逆电池的电动势不能用伏特计来直接测量。因为通常的伏特计的内阻数 $\text{k}\Omega \sim$ 数十 $\text{k}\Omega$ 的内阻,在测量时势必要从电池中汲取一定的电流以驱动指针的偏转。而电池的电动势(平衡电势)是当电池中没有电流流过时的电势值。为了使待测电池在测量电动势的过程中几乎没有电流流过,通常采用“对消法”测量。

“对消法”测量的基本线路如图2-3所示。测量过程如下:先用标准电池 E_s 。(通常采用韦斯登(Weston)电池, 298K , $E_s = 1.0184\text{V}$)校正 AB 滑线电阻(均匀的电阻丝),使滑动点指在一合适点 C 处,调节电阻 R ,使检流计 G 指零。然后将开关 K 由接 E_s 转接在待测电池 E_x 上,此时 G 将偏离零点,仔细移动滑动点使 G 重新指零,设此时滑动点移到 C' 点。分别量出 AC , AC' 的长度。则

$$\begin{aligned} E_s : AC &= E_x : AC' \\ E_x &= E_s \cdot AC' / AC \end{aligned}$$

即可计算出待测可逆电池的电动势 E_x 。

目前也常用数字电压表来直接测量电动势,该仪表具有相当高的内阻(输入阻抗可高达数十 $\text{M}\Omega$),又有很高的精度(有效数字3位半~6位半),且快速、直读,但价格较贵。

测量中采用的标准电池必须是电动势准确已知的可逆电池,其数据能保持长期稳定不变。

三、电动势与溶液活度的关系

以上讨论了可逆电池化学能与电能相互转化的关系,并推导出式(2.3);介绍了电动势的测量方法以及电池满足可逆条件的要求。可能人们要问:既然可逆电池的要求很高,又不能在实际中利用它的电能让它工作起来,因为一工作就必然会有电流流过,从而破坏可逆条件。那么电动势这个概念还有什么实际意义呢?

在以后的章节中将遇到的电位分析法,就是利用电动势(或电极电位)与电解质溶液的

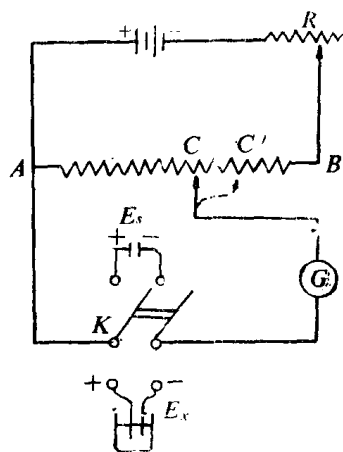
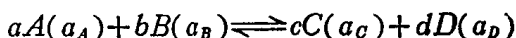


图2-3 对消法测电动势示意图

活度的关系来实现的。除了分析化学以外，电动势在其它领域方面也有广泛的应用。所以对电动势这个概念进行深入的讨论，探讨电动势和参与电池反应的各种物质的性质、浓度以及外界的温度、压力等因素的关系。

设在恒温恒压下可逆电池中发生的化学反应为：



根据热力学的化学反应等温式

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (2.6)$$

式中：R：气体常数

T：绝对温度(K)

a_A, a_B ：反应物A、B的活度。

a_C, a_D ：生成物C、D的活度。

将式(2.3)、(2.5)代入(2.6)式得：

$$\begin{aligned} -nFE &= -nFE^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \\ E &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \end{aligned} \quad (2.7)$$

若取以10为底的对数，温度为298K

$$E = E^0 - \frac{0.05915}{n} \lg \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (2.8)$$

式(2.7)、(2.8)表明可逆电池电动势与参加电池反应的各种物质间的关系，简称电动势表达式。

由(2.8)式知，电动势E既与参加反应各物质的活度等于1时的标准电动势 E^0 有关，又与参加反应的各种物质的活度有关。因 E^0 与温度亦有关，对数项中的T应与 E^0 所在的T一致。

当参加反应的各种物质的浓度极低时，可用浓度代替活度：

$$E = E^0 - \frac{0.05915}{n} \lg \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} \quad (2.9)$$

当电池反应达到平衡时， $\Delta G = 0$ ，或 $E = 0$ ，则式(2.7)变为

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right]_{\text{平衡}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (2.10)$$

式中 K_a 为平衡常数。由式(2.10)知，由测得的可逆电池的标准电动势可计算化学反应的平衡常数 K_a 。

总之，对于可逆电池，E可直接测量而得，E表达了该电池反应发生的倾向性，可根据E的数值来计算许多其它热力学数据。若电池不是可逆电池，便可以反过来从热力学数据计算该电池在平衡情况下的电动势E，从而判断自发电池的最高端电压，或电解电池的理论分解电压。可见不论对于电池，还是化学反应，电动势表达式都是非常有用的。

四、电动势与温度的关系

根据热力学中吉布斯-赫姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程式：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (2.11)$$

若将该化学反应安排成可逆电池，则可将式(2.3)代入：