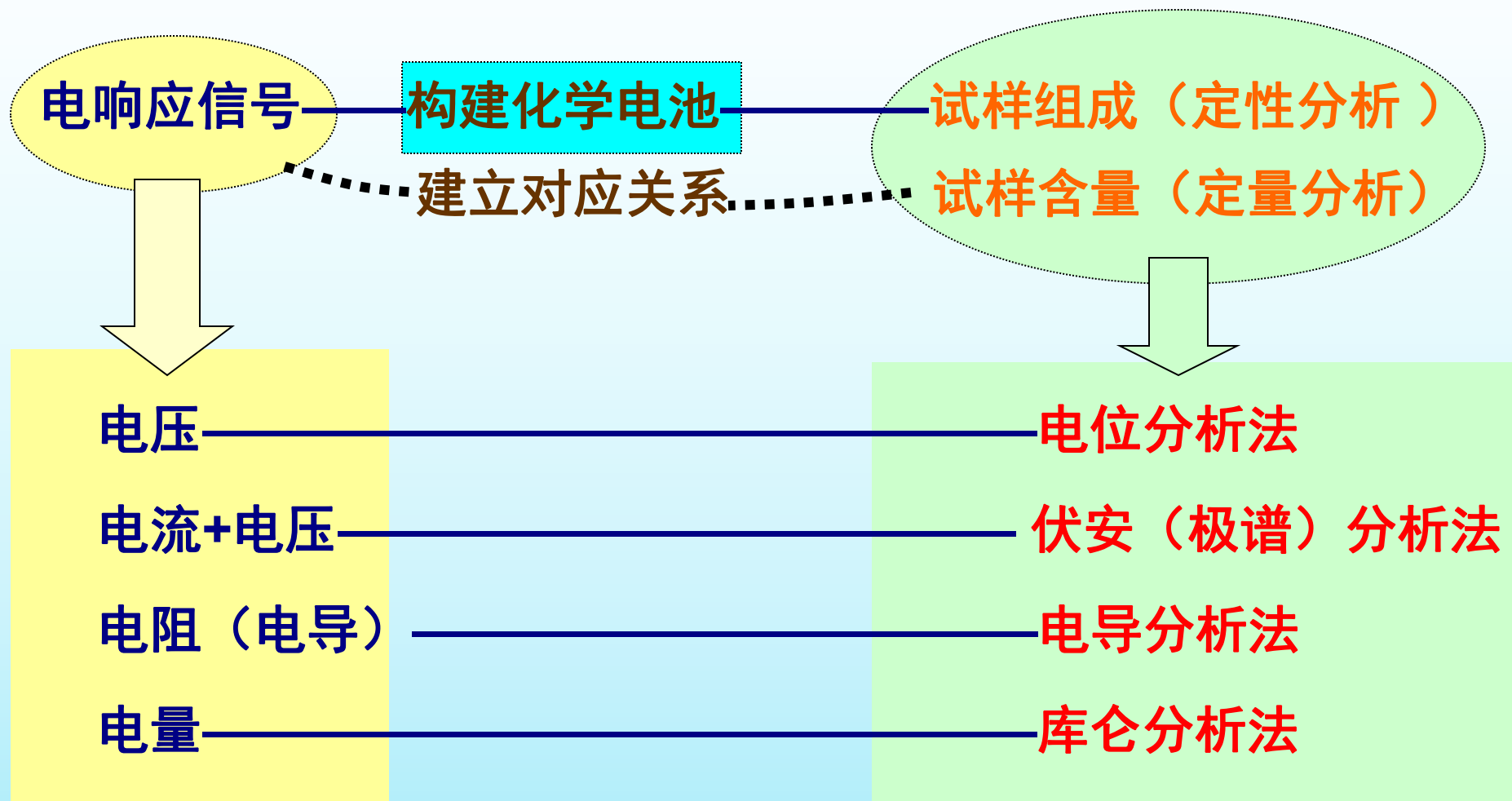


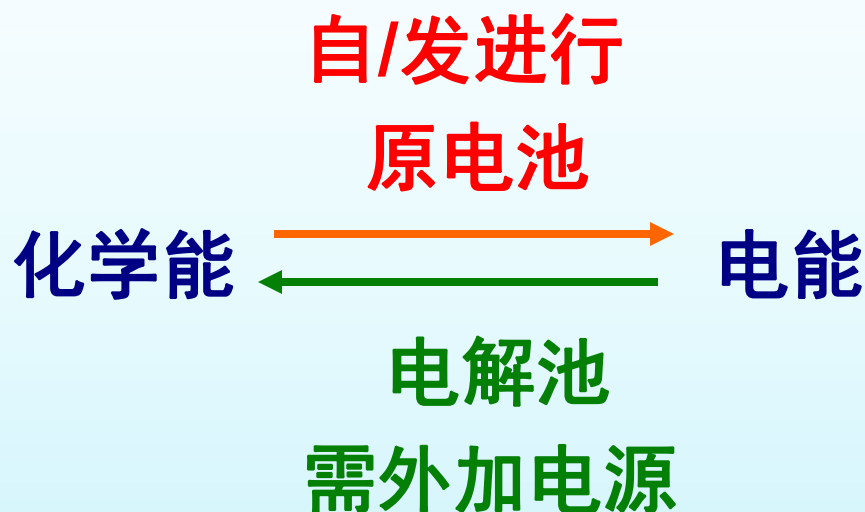
第17章 电化学分析法导论

电化学分析法：



一. 化学电池

化学电池 = 装置

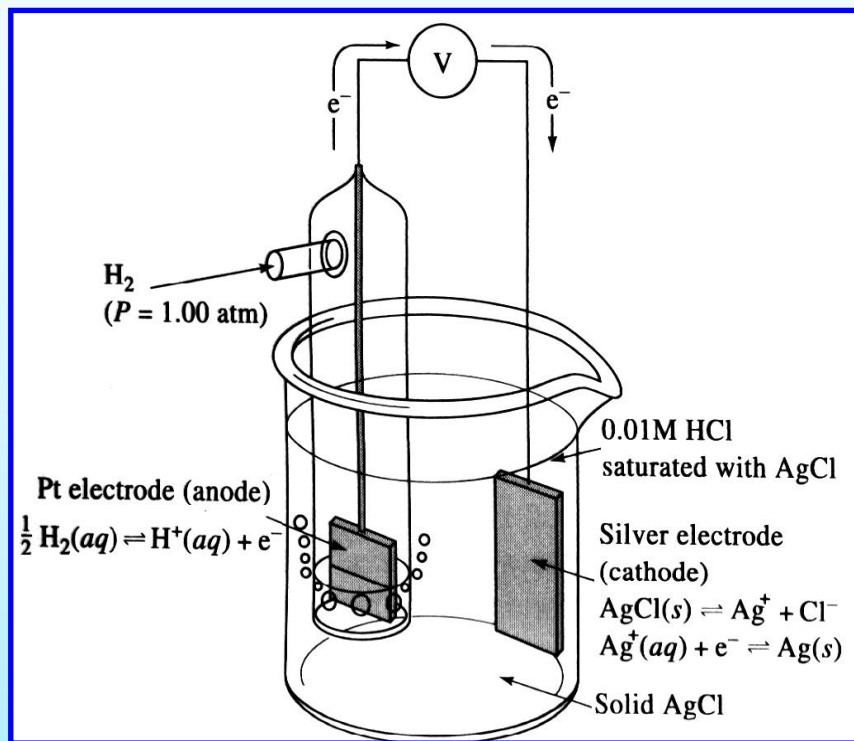


简单化学电池 = 两个电极 + 电解质溶液组成

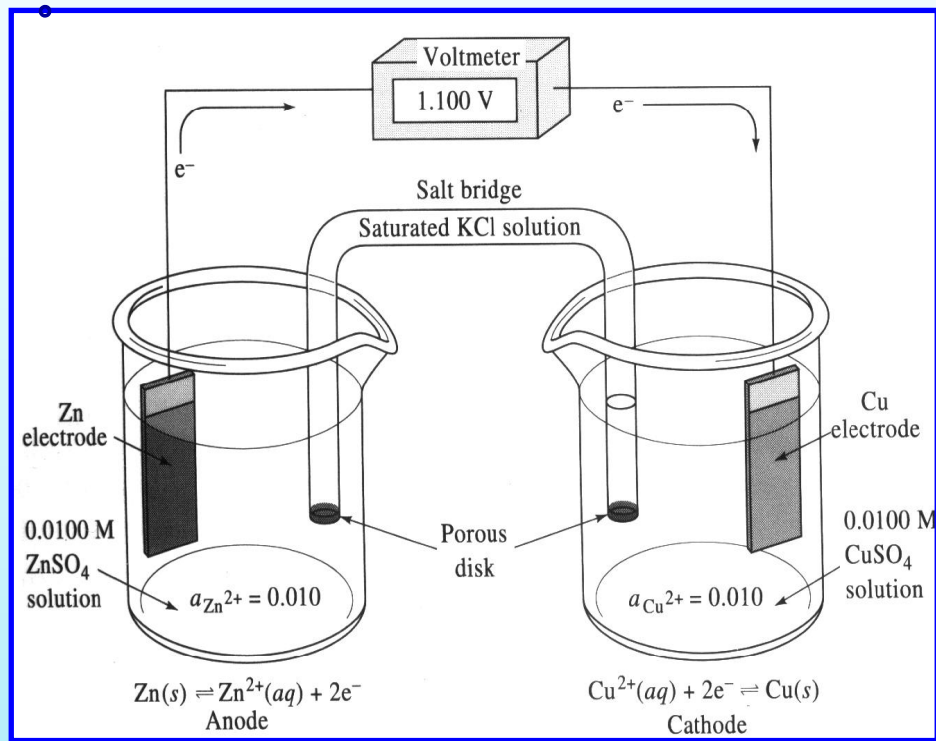
1、电池分类：

根据电解质的接触方式不同，可分为**无液体接界电池**和**有液体接界电池**。

无液接电池：两电极浸入同一种溶液。



含液接电池：两电极分别与不同溶液接触



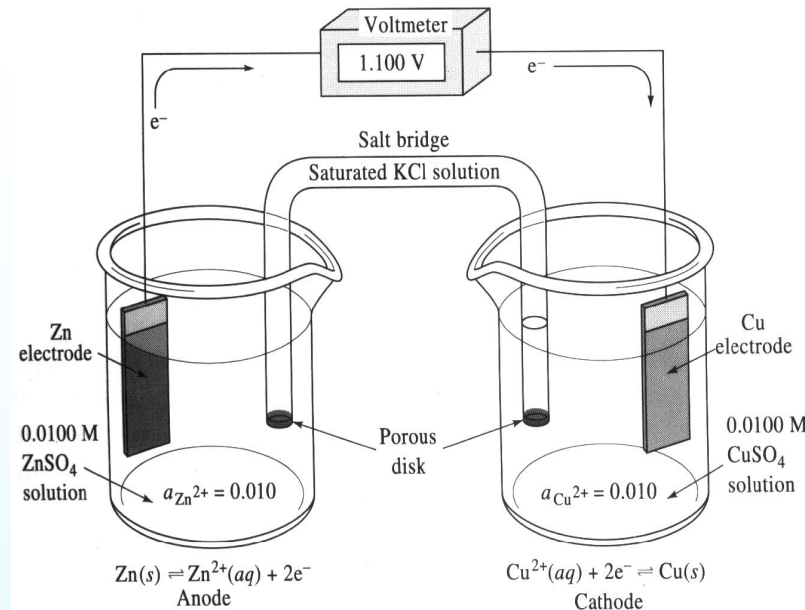
电流在电池内外的传导：

——外电路：电子导电

Zn电极→Cu电极

——内电路：离子的定向移动

电极/溶液界面：氧化-还原反应



$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 失去电子——氧化反应 = 阳极 Anode

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 得到电子——还原反应 = 阴极 Cathode

电池的表达式

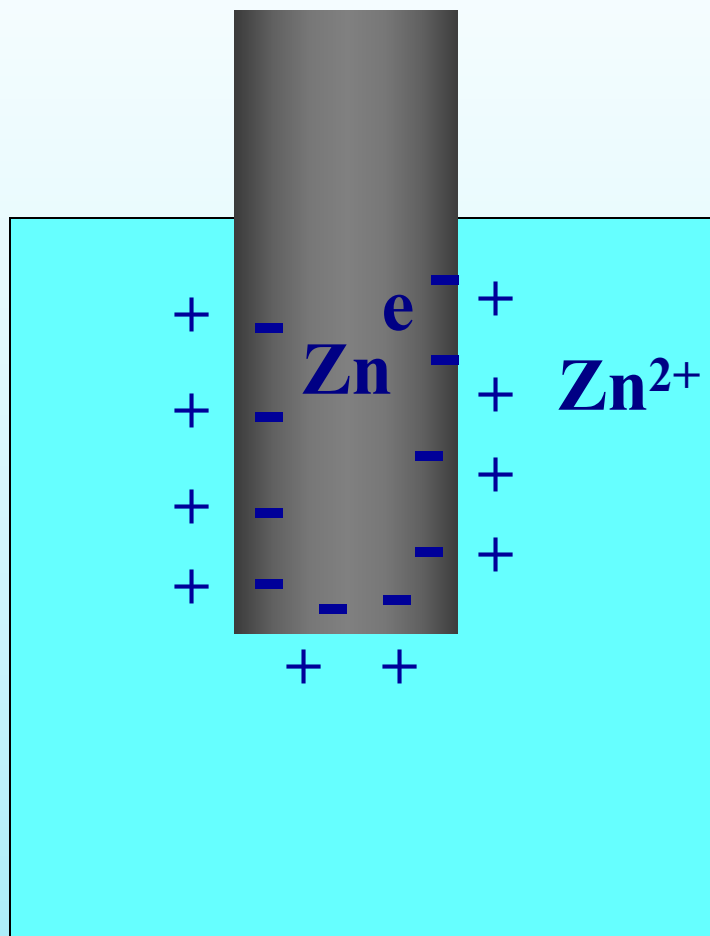


习惯 左边——阳极，氧化反应 右边——阴极，还原反应

| ——两相界面 || ——盐桥

2. 电极电位

(1) 产生：简单的电极体系——金属-溶液体系
Zn-Zn²⁺体系



界面产生带电粒子
带电粒子不对称迁移
电荷不均匀分布
两相界面上形成双电层
形成动态平衡

相间平衡电位差

= 平衡电极电位

2. 电极电位

(2) 大小: Nernst (能斯特) 方程式

对于氧化还原电极

电极反应: $\text{Ox} + ne = \text{Red}$ 固定写法
 氧化态 反应转移的电子数 还原态

电极电位:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

E° - 电极标准电极电位, R - 摩尔气体常数, T - 热力学温度, n - 转移电子数, F - 法拉第常数, 氧化态活度, 还原态活度

25°C时简化此方程式：

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

能斯特方程建立了电极电位—浓度之间的关系

在浓度很小时，浓度 = 活度

(3) 电极电位测量：

- E E° 现在不能由理论计算而得，只能实测。
- 单独电极的 E 和 E° 无法测量，要有回路。
- 待测电极必须与另一电极电位恒定的电极构成原电池，通过测定电池电动势，测定电极电位。
- 标准氢电极规定为基准电极，电极电位为0.
- 各种常用电极的 E° 可查表获得，P221 表10.1。

Standard Electrode Potentials

Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+ 0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+ 0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	- 0.151
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0.763

电池的表达式



阳极

阴极

电池的电动势：

正极：两电极系统中电位较正的电极

负极：两电极系统中电位较负的电极

$$E_{\text{cell}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}} = \varphi_{\text{c}} - \varphi_{\text{a}}$$

$$E_{\text{cell}} > 0 \quad \text{原电池} \qquad E_{\text{cell}} < 0 \quad \text{电解池}$$

$$0.337 - (-0.763) = 1.1 \qquad \text{原电池}$$



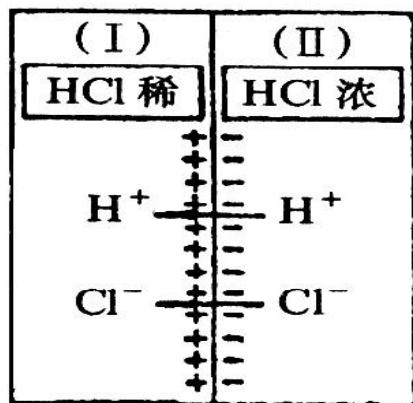
$$-0.763 - 0.337 = -1.1 \qquad \text{电解池}$$

3、液接电位及其消除

(1) 形成

不同（种类或浓度）的溶液直接接触时，
离子在相界面上迁移速率差异产生电位差

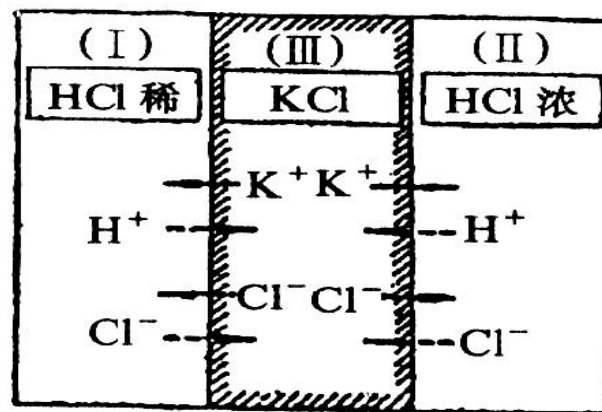
(2) 特点：不是电极反应所产生，影响电池电动势的测定，
实际工作中应消除或尽量降低。



液接电位的形成

图中： $c(\text{I}) < c(\text{II})$

$\varphi(\text{I}) - \varphi(\text{II}) > 0$



液接电位的消除

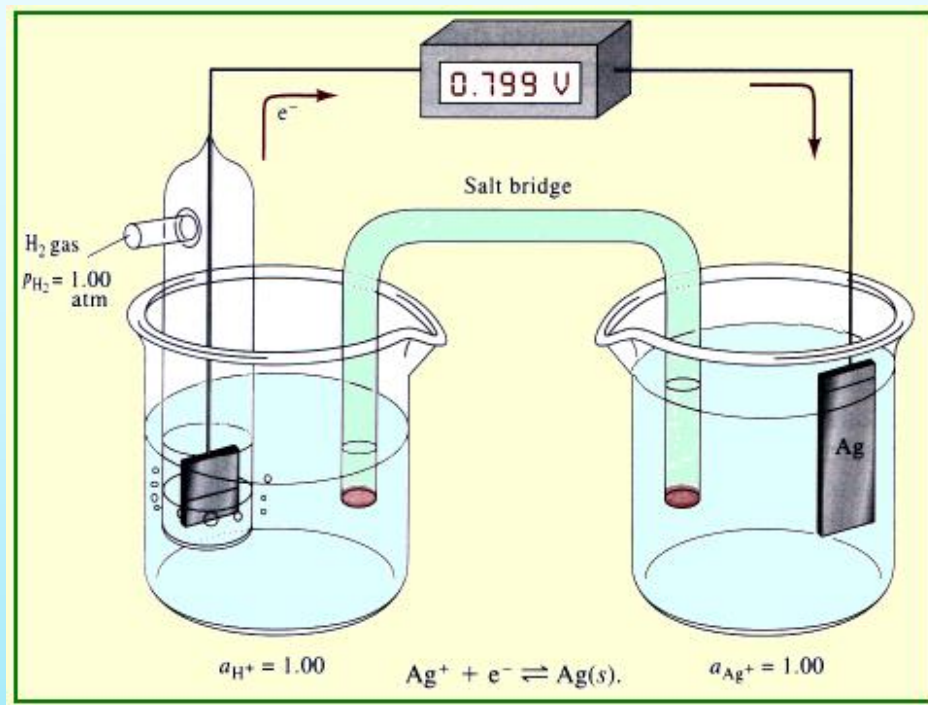
图中： $\varphi(\text{I}) - \varphi(\text{III}) \approx 0$

$\varphi(\text{III}) - \varphi(\text{II}) \approx 0$

3、液接电位及其消除

(3) 解决方法——盐桥

盐桥的制作：加入3%琼脂于饱和KCl溶液(4.2 M)
加热、混合、注入到U形管中，冷却成凝胶，
两端以多孔沙芯密封防止溶液间的虹吸，
可形成电池回路，液接电位很小，通常为 1~2 mV。



盐桥内充电解质的选择

一些离子在25°C时无限稀释溶液中的淌度

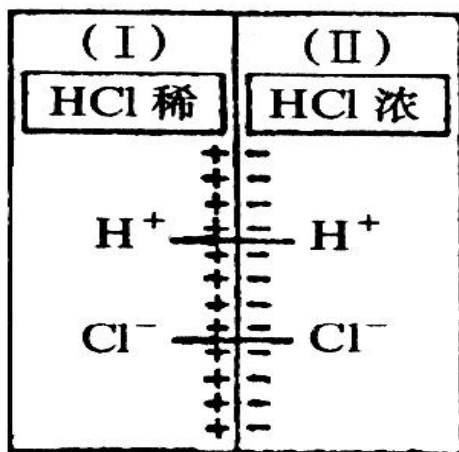
淌度——离子在
给定缓冲液中
单位电场强度下
的迁移速度

Cations	Mobility $\times 10^8$ (m^2/sV)	Anions	Mobility $\times 10^8$ (m^2/sV)
H⁺	36.30	OH⁻	20.52
K⁺	7.62	Cl⁻	7.91
Na⁺	5.19	NO₃⁻	7.40

常用 **KCl** 盐桥

或用 **KNO₃** 盐桥

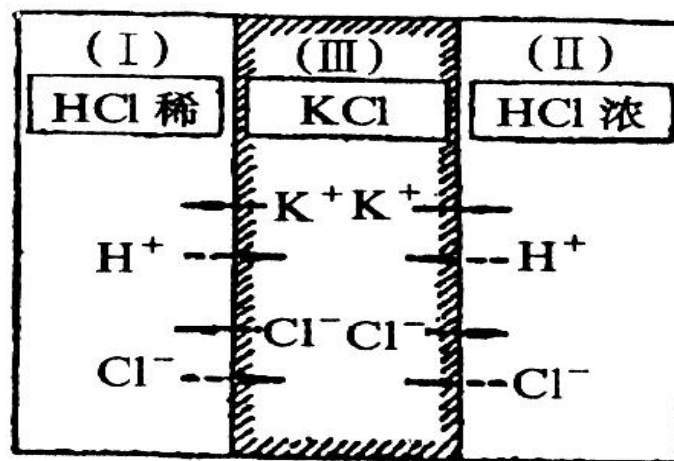
KCl盐桥的作用



液接电位的形成

图中: $c(\text{I}) < c(\text{II})$

$$\varphi(\text{I}) - \varphi(\text{II}) > 0$$



液接电位的消除

图中: $\varphi(\text{I}) - \varphi(\text{III}) \approx 0$

$$\varphi(\text{III}) - \varphi(\text{II}) \approx 0$$

KCl 盐桥中KCl浓度对液接电位的影响

C_{KCl} (mol/L)	0.1	0.2	0.5	1.0	2.5	3.2	4.2 (饱和)
液接电位 (mV)	26.8	20.0	12.6	8.4	3.4	1.1	1.0

4. 电极的极化与超电位

- 1) 定义：当有较大电流通过电池时，电极电位将偏离可逆平衡电位，或者当电极电位改变较大而电流改变较小的现象称为极化。
- 2) 影响因素：电极大小和形状、电解质溶液组成、搅拌情况、温度、电流密度、电池中反应物与生成物的物理状态、电极成份。
- 3) 分类 ——浓差极化
——电化学极化
- 4) 超电位：由于极化现象，实际电位与可逆平衡电位差值
- 5) 当电流 i 很小时，电极可视为可逆，没有极化现象产生。

5. 电化学分析法的分类和特点

(1) 电化学分析法的分类

测量的电学参数	方法名称
溶液的电导	电导分析法 (Conductometry)
电极电位	电位分析法 (Potentialmetry)
电量	库仑分析法 (Coulometry)
电流-电压特性	伏安和极谱分析法 (Voltammetry and Polarography)
电子作为沉淀剂，在电极上析出待测物，称量	电解重量分析法 (Electrogravimetry)

(2) 电化学分析法的特点

- 设备简单，价廉
- 电极传感，直接得到电信号，化学和生物传感器
- 易微（小）型化、集成化
- 方法种类多样，应用范围广泛
- 无机、有机物的定量分析
- 局限性：界面影响显著，工作稳定性，抗干扰能力