

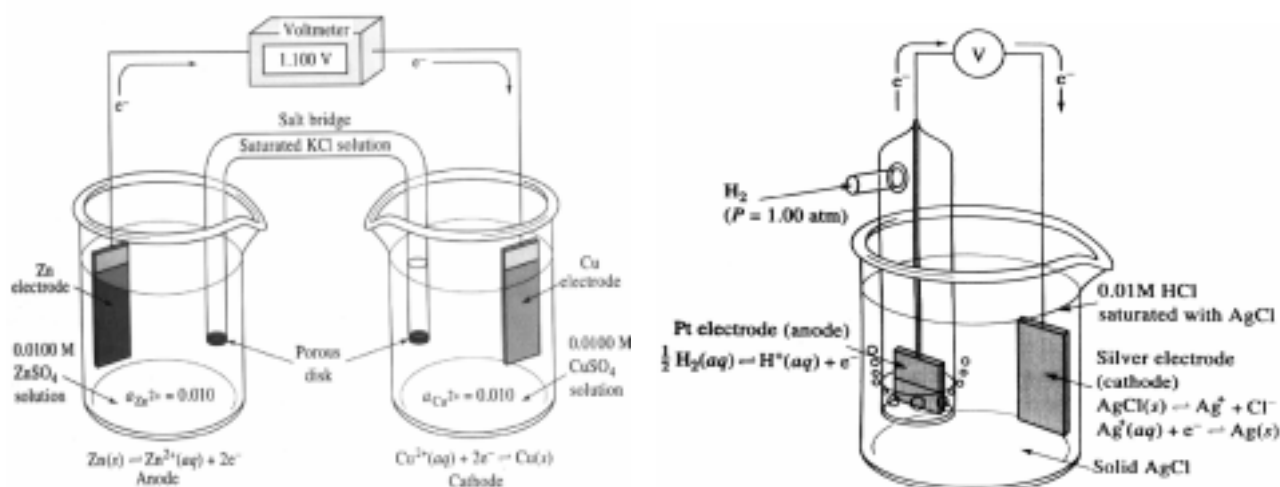
第8章 电化学分析法导论

基本要点：

1. 掌握原电池和电解池的构成；
2. 掌握用 Nernst 方程式表示电极电位与电极表面溶液活度间的关系；
3. 了解电极的类型及 Nernst 表达式；
4. 掌握标准电极电位、条件电位及其有关的计算；
5. 理解和掌握有关的概念和术语。

8-1 电化学电池

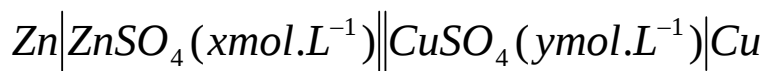
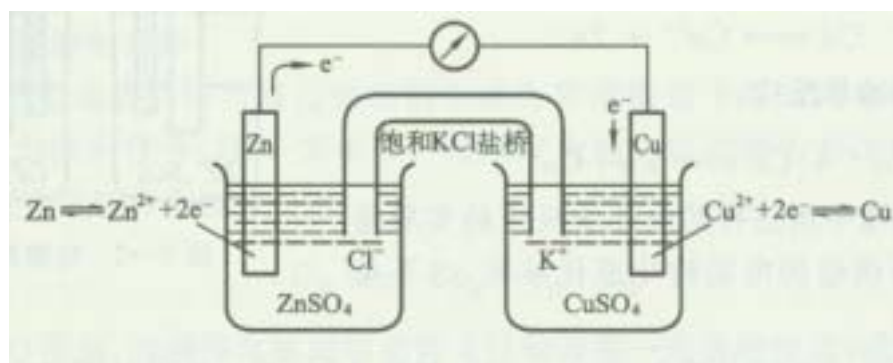
1. 原电池——能自发的将本身的化学能转变成电能的电池。



2. 电解池——将外电源所供给的电能转化成化学能的电池。

原电池和电解池之间电极的性质和名称的区别。

3. 电池的符号和书写方法



(1). 以化学式表示电池中各物质的组成，并需分别注明固、液、气等物态。对气体注明压力，

对溶液注明浓度；

(2). 以单竖线“|”表示不同物相之间的接界，包括电极与溶液接界和不同溶液间的接界；

(3). 用两条双竖线“||”表示盐桥，表示有两个接界面；

(4). 发生氧化反应的负极写在左方，发生还原作用的正极写在右方。

在书写出一个电池表示式之后，怎么能知道它是否确实代表了一个能对外作电功的电池而不是消耗电功的电解池呢？只需按左极发生氧化作用，右极发生还原作用的规定得出该电池的化学反应，并求出其 $\Delta G_{T,P}$ 即可作出判断：

若 $\Delta G_{T,P} < 0$ ，即电池内化学反应自发，反之， $\Delta G_{T,P} > 0$ ，不自发。

4. 电池的电动势——当流过电池的电流为零或接近于零时两电极间的电位差。

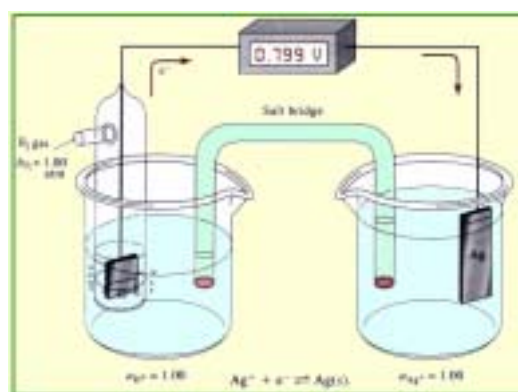
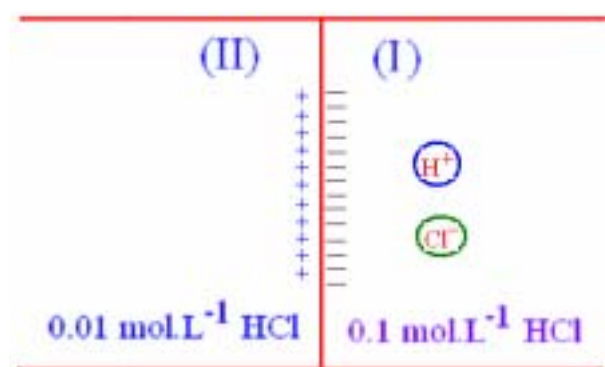
8-2 电极电位

1. 标准电极电位——以水为溶剂，当氧化态和还原态的活度等于 1 时的电极电位。

2. 条件电位

8-3 液体接界电位

1. 液体电位的概念



2. 液接电位的消除——盐桥的作用

8-4 电极的极化和超电位

1. 浓差极化

2. 电化极化

3. 影响超电位的因素

(1) 电流密度 $\eta = a + b \lg i$

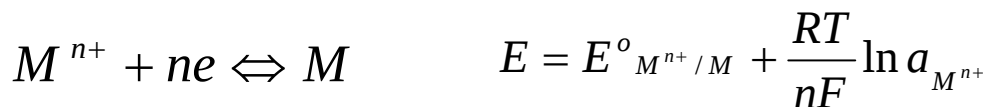
(2) 温度

(3) 电极材料

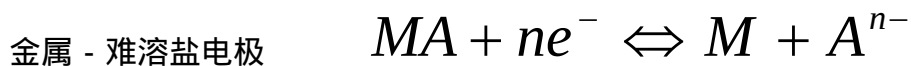
() 析出物形态

8-5 经典电极——电极的分类

1. 第一类电极 (Electrode of the first kind) : 亦称金属基电极

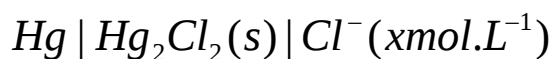


2. 第二类电极

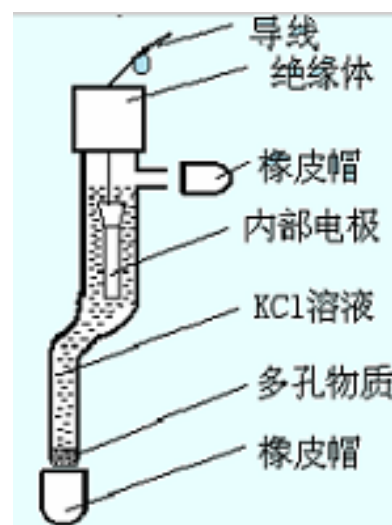


$$\varphi_{MA/M} = \varphi^{\circ}_{MA/M} - \frac{0.059}{n} \lg a_{A^{n-}}$$

如甘汞电极



$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi^{\circ}_{Hg_2Cl_2/Hg} - 0.0592 \lg a_{Cl^{-}} (25^{\circ}C)$$



3. 第三类电极

举例如： $Ag/Ag_2C_2O_4, CaC_2O_4, Ca^{2+}$ 电极反应： $Ag_2C_2O_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag^{+} + C_2O_4^{2-}$. 零类电极

零类电极 (Metallic redox indicators) : 亦称惰性电极。

电极本身不发生氧化还原反应，只提供电子交换场所。

如 $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$ 电极, $Pt/Ce^{4+}, Ce^{3+}$ 电极等。

电极反应： $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 电分析化学特点

电分析法的灵敏度和准确度都很高，手段多样，分析浓度范围宽，能进行组成、状态、价态和相态分析，适用于各种不同体系，应用面广。由于在测定过程中得到的是电信号，因而易于实现自动化和连续分析。

本章小结

本章讲述了原电池、电解池、电极电位、液接电位、电极的极化和超电位等基本概念，为后面电分析各章做准备。

1. 电化学分析法是根据电化学原理和物质在溶液中的电化学性质而建立起来的分析方法。大多数电分析方法都是通过化学电池来实现的。化学电池分为原电池和电解池两类。电池电动势 $E_{\text{池}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$ 。若 $E_{\text{池}} > 0$ ，表示该电池为原电池，电池反应从左到右自发进行；若 $E_{\text{池}} < 0$ ，表示电池反应不能自发进行，若要使其进行必须从外电路输入电能构成一个电解池。
2. 化学电池的阴极和阳极是根据电极反应性质划分的。凡是发生氧化反应的电极称阳极，发生还原反应的电极称阴极。而正极和负极是根据电极电位正负程度区分的。凡是电位较正的电极（即电子贫乏的电极）称正极，电位较负（电子丰富的电极）称负极。
3. 因单个电极的电位无法直接测量，所以某电极的电位等于该电极与标准氢电极（SHE）构成电池的电动势。一般用饱和甘汞电极（SCE）作为测量电位的次级标准，这时在电位值后面加（vs.SCE）符号表示。
4. Nernst 方程是电化学分析中重要的方程之一。必须熟练掌握其各种形式的应用。用该公式只使用于可逆热力学平衡体系。
5. 液接电位是两个组成不同、或浓度不同的电解质溶液互相接触的液/液界面的电位差。它是由于离子扩散速率不同所引起，故又称扩散电位。用盐桥将两半电池沟通，可以使其最大限度的减小。
6. 当电极上有净电流通过时，电极电位偏离其平衡电位值的现象称为电极的极化。极化使阴极电位变得更负，阳极电位变得更正。极化可分为浓差极化和电化学极化两类。超电位是极化程度的量度，极化是超电位产生的原因。
7. 从不同的角度出发，电极有不同的分类。其中第一、二、四类应用较多。