

目 录

前言.....	iii
使用说明.....	iv
专业分类目录.....	v
词典正文.....	1
附录	66
(一) 汉语名词首字笔画检索汉语拼音表	66
(二) 汉语拼音索引	67
(三) 英文索引	72

40267



专业分类目录

一、各种电化学分析法

电化学分析法	1	交流极谱法	1
电解分析法	1	经典极谱法	11
电重量法	2	阳极溶出伏安法	11
恒电流电解法	2	安培滴定法	12
控制电位电解法	3	伏安滴定法	13
汞阴极电解法	5	电位滴定法	13
内电解法	5	极谱滴定法	13
极谱法	6	示波极谱滴定法	14
伏安法	6	电势滴定法	14
恒电位极谱法	6	库仑分析法	14
单扫描极谱法	7	库仑滴定法	14
方波极谱法	8	控制电位库仑法	16
脉冲极谱法	9	电导滴定	17
示波极谱法	10	高频滴定	17
直流极谱法	11		

二、各种电流、极谱波及电化学效应

法拉第电流	18	充电电流	19
电解电流	18	迁移电流	19
极谱电流	18	扩散电流	19
阴极电流	18	极限电流	20
还原电流	18	前极化电流	20
阳极电流	18	动力电流	20
氧化电流	18	催化电流	20
非法拉第电流	19	峰电流	20
电容电流	19	吸附电流	21
残余电流	19	尤考维奇方程式	21

极谱波	21	极化曲线	31
催化波	22	去极剂	32
可逆波	22	介电常数	32
不可逆波	23	电极反应	32
综合波	23	电双层	33
动力波	24	双电层	33
氧波	25	离子活度	33
吸附波	25	欧姆曲线	34
阳极波	25	毛细管电荷曲线	34
氧化波	26	浓度梯度	35
阴极波	26	电极电双层电容曲线	35
还原波	26	比电导	36
前波	26	式量电位	36
电流效率	26	电极电位	37
扩散电流常数	27	标准电极电位	39
屏蔽效应	27	氧化-还原电位	39
贫乏效应	28	分解电压	39
毛细管常数	28	析出电位	41
峰电位	28	沉积电位	41
半波宽度	28	平衡可逆电位	41
极谱极大	29	过电位	41
离子强度	29	液体接界电位	42
极化作用	30	自发电池	42
浓差极化	30	当量电导	43
去极化	31	迁移率	43

三、电分析仪器、电极、部件和实验方法

pH	44	阻尼	49
pH 计	45	方波电压振幅	49
酸度计	48	库仑计	49
极谱仪	48	流动电解和薄层技术	50
分压轮	48	电极	51

发生电极.....	51	铈电极.....	58
辅助电极.....	51	碳电极.....	58
极化电极.....	51	碳糊电极.....	59
去极化电极.....	52	石墨电极.....	59
指示电极.....	52	旋转电极.....	59
工作电极.....	52	电解池.....	59
甘汞电极.....	52	离子选择(性)电极.....	59
银-氯化银电极.....	53	修饰电极.....	60
硫酸亚汞电极.....	54	电导池.....	60
氢电极.....	54	电导池常数.....	61
氢醌电极.....	54	电感式滴定池.....	61
滴汞电极.....	55	电容式滴定池.....	61
悬汞电极.....	56	指示离子法.....	62
汞膜电极.....	56	工作曲线法.....	62
汞池电极.....	56	标准加入法.....	63
汞层电极.....	56	极大抑制剂.....	63
喷汞电极.....	56	死停终点法.....	63
汞泵电极.....	57	除氧.....	64
金属电极.....	57	支持电解质.....	64
铂电极.....	57	底液.....	64
铂黑电极.....	57	三电极系统.....	65
银电极.....	57	盐桥.....	65
铟电极.....	58		

电化学分析法 electrochemical methods

建立在溶液的电化学性质上的分析方法称为电化学分析法。溶液的电化学现象一般发生于化学电池中。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线路。溶液的电化学性质就是电池的电气性质(如电极的电位、电流、电导、电量等)和化学性质(如电解液的化学组成、浓度、氧化态与还原态的比率等)之间的关系。电化学分析法就是利用这些关系把被测定物质的浓度转化为一种电学参量而加以测量。

电化学分析法可分为三大类:

第一类电化学分析法既不涉及电双层也不涉及电极反应。它包括电导分析法、电导滴定法、高频滴定法等。

第二类电化学分析法涉及电双层但不涉及任何电极反应。例如那些通过测量表面张力、非法拉第阻抗而测定浓度的方法。

第三类电化学分析法涉及电极反应。属于这一类的有电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱法和伏安法等。

电解分析法 electrogravimetric analysis

加直流电压于电解池的两个电极上,使电极上发生氧化-还原反应的过程称为电解。根据电解的原理测定和分离元素的方法称为电解分析法。用适当的电极(最常用的是铂电极)将欲测元素以纯金属或难溶化合物的形式定量地沉积于电极上。在沉积之前和沉积之后称电极的重量,就可以测定该元素的含量。所以这方法也称为电重量分析法。有两种电解过程:控制电位电解过程和控制电流电解过程。电解分析法也分为控制电位电解法和控制电流电解法。

对于可逆反应,电解液中金属离子的活度与电极电位间的关系由能斯特方程式确定:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

式中 E 是电极的平衡电位, E° 是体系的标准电位, R 是气体常数, n 是一个金属离子还原需要的电子数, F 是法拉第常数, T 是绝对温度, a_M 是与电极成平衡的金属离子的活度。当外加电压使工作电极的电位比平衡电位更负时,就发生电解沉积直到金属离子的活度降低到与所加的电位成平衡为止。如果电极电位足够负,金属离子几乎完全还原成金属沉积到

电极上，留在溶液中的金属离子浓度就能降低到可忽略的程度。当溶液中同时存在几种金属离子时，可将工作电极的电位控制在某一小范围内，使只有被测定的金属在电极上沉积析出，其他离子留在溶液中。或者加入一种配位剂，把大部分有干扰的金属离子转变为配位离子以降低溶液中有干扰的自由金属离子的浓度，使其沉积电位变得更负而不干扰被测定金属的沉积。

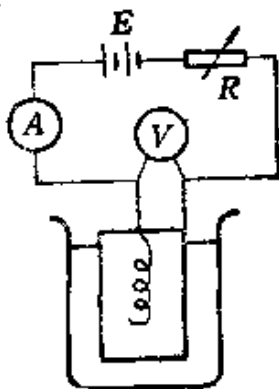
电解分析法最常用的电极材料是铂。对于大多数氧化反应可用铂作为阳极。在沉积较容易还原的金属时，可用铂作为阴极。因氢在铂上的过电位小，对于还原电位很负的金属的沉积，因氢气在铂电极上析出而受干扰。氢在汞上的过电位非常大，所以大部分金属能在汞阴极沉积而不受析出氢的干扰。电重量分析法可以测定的元素有镉、镍、铜、钴、铋、锡、银和金。铅可以成为二氧化铅沉积在阳极上。卤化物可以成为相应的卤化银沉积于银阳极上。电重量分析法虽是一种电化学分析法，但仍然是一种重量分析方法。此法要用贵重金属铂作为电极材料，如使用自动控制电子仪器成本就更高，所以生产上不能大量推广。

电重量法 *electrogravimetry*

将试液放在电解池中进行电解，使要测定的物质定量地沉积于适当的电极上。在电沉积的前后称电极的重量，即可得出沉积物质的量。这是一种重量分析方法，所以称为电重量法(参见“电解分析法”)。

恒电流电解法 *constant current electrolysis*

此法属于控制电流的电解过程。电解装置如图所示。直流电压通过可变电阻 R 加到两个铂电极上。析出金属的电极常用网状铂电极。通常加到电解池上的电压比分解电压大，使得电解加速进行。在电解一定时间后，增加电压使电流强度维持近于恒定，称为恒电流电解法。



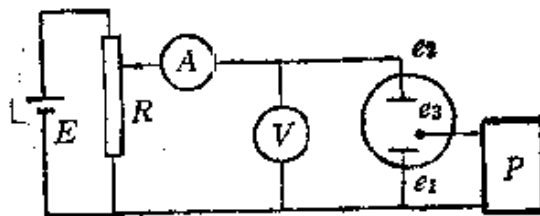
在电解过程中被测定金属离子的浓度不断下降，阴极电位愈来愈负，直到发生另外一种反应以维持电流，如析出氢气或者析出其他金属。这种电解法不用电的方法控制阴极电位。当溶液中只含有一种能在电极上沉积的金属离子时，可用此

法测定。当溶液中含有两种金属离子时,为了使两种金属分离完全,必须引入一种无害的反应以限制阴极电位,使阴极电位不超过要留在溶液中的金属离子的析出电位。于是只有被测定的金属在阴极析出而达到分离的目的。最常利用析出氢气的反应来限制阴极电位。适当地调节溶液的pH可使析氢反应在不同的电位发生。在酸性溶液中,此法可使电动序中在氢以下的金属(如铜)与在氢以上的金属(如锌)分离。当在氢以下的金属完全析出后就析出氢气,电极电位因而稳定不再变负。氢以上的金属留在溶液中不会析出。电解时还可加入一种对于测定没有干扰的试剂。这种试剂可以在干扰反应发生之前在阴极上还原或在阳极上氧化,使电极电位稳定,防止干扰反应的发生。此试剂称为去极化试剂。如电解铜时,阴极上有氢气析出会使铜的沉积性质不好。溶液中如有硝酸盐就可以防止阴极析出氢气。因 NO_3^- 比 H^+ 容易还原,所以 NO_3^- 先在阴极上还原,防止了 H^+ 的还原。硝酸盐称为阴极去极化试剂。恒电流电解法的优点是快速,缺点是选择性差,如两种金属离子的还原电位相差不大,不能用此法分离。

控制电位电解法 controlled potential electrolysis

如试液中含有两种以上金属离子,当用电重量法测定其中一种金属时,其他的金属离子也会在电极上析出而有干扰。把工作电极的电位控制在某一定数值或某一小范围内,使只有被测定的金属沉积在电极上,其他离子留在溶液中,从而达到分离和测定元素的目的,这种方法称为控制电位电解法。在电解过程中,工作电极的电位是被控制的对象。即电极电位决定电极表面起反应体系的氧化态和还原态浓度的比例。在电解过程中被测定离子的浓度不断降低,所以电流随时间而下降。到被测定离子在电极上完全还原,电流趋近于零。

控制电位电解的装置如图所示。 e_1 、 e_2 为铂电极, e_3 为参比电极,



E 为直流电源, P 为电子管伏特计, 用来测量阴极 e_1 对于参比电极的电位, R 为变阻器, 调节 R 可以控制阴极的电位。

如溶液中有两种金属离子 M_1 和 M_2 。要使 M_1 析出与 M_2 分离, 必须控制阴极的电位比 M_2 的平衡电位正一些, 而比 M_1 的平衡电位负得多。使留在溶液中 M_1 的浓度只占原始浓度的 0.01%。这样才能达到分离的目的。设 M_1 与 M_2 的原始浓度各为 C_1 与 C_2 , 在电极上析出的过电位各为 η_1 与 η_2 。 M_1 开始析出的电位(近似计算, 用浓度代替活度)为

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg C_1 + \eta_1$$

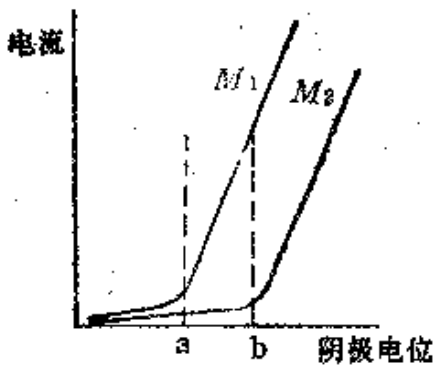
当 M_1 在溶液中的浓度降至原始浓度的 0.01% 时, M_1 的析出电位为

$$E_1' = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{0.01}{100} \times C_1 + \eta_1$$

M_2 开始析出的电位为

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \lg C_2 + \eta_2$$

将阴极电位控制在 E_1' 与 E_2 之间, 就可以使 M_1 基本上完全析出而 M_2 仍留在溶液中。例如电解含有铜与锡的 1 mol/dm^3 盐酸溶液, 保持阴极的电位在 -0.35 至 -0.40 伏(对甘汞参比电极而言)之间, 可使铜定量沉积与



锡分离。也可以从实验条件下两种金属离子的阴极极化曲线确定控制的电位。图中为 M_1 和 M_2 的极化曲线。要使 M_1 析出, 阴极电位应负于 a , 要防止 M_2 析出, 电位应正于 b 。阴极电位控制在负于 a 但略正于 b 之值, 就可使 M_1 定量析出而 M_2 留在溶液中。

此法的优点是选择性高, 可以有选择地电解析出一种金属, 避免了化

学分离。如果金属析出的过电位可以不计, 两种二价金属离子的还原电位相差 0.2 伏以上, 两种一价金属离子的还原电位相差 0.35 伏以上, 可用此法定量分离。此法可用于分离测定银(与铜分离)、铜(与铋、铟、铅、锡、镍等分离)、铋(与铅、铟、铟等分离)、铟(与铟分离)等金属。分析铜合金时, 可用此法先把铜电解分离。

汞阴极电解法 *electrolysis with mercury cathode*

以汞为阴极以铂为阳极的电解方法称为汞阴极电解法。汞阴极电解是一种很有用的分离方法。电解时可用恒电流电解，也可用控制阴极电位电解。汞作为阴极有两个优点：(1) 氢在汞阴极上有很大的过电位，因而氢在汞阴极上析出的电位比在铂阴极上析出的电位负很多。因此在氢气析出之前，有许多金属离子可以从弱酸性溶液中在汞阴极上析出。(2) 许多金属可以和汞生成汞齐。有些不能在铂电极上析出的金属，由于生成汞齐降低了它们的析出电位，也可以在汞阴极上析出。用汞阴极在弱酸性溶液中进行电解时，能在阴极上析出的金属有：铁、钴、镍、铬、钼、铜、银、金、锌、镉、汞、镓、铟、铊、锡、铋、铅及部分锰。铝、钛、钒、铌、钽、锆、铪、钍、碱金属和碱土金属等留在溶液中。此法可用来除去试样中的大量成分以利于微量成分的测定。也可用来提纯试剂除去杂质。因为汞的蒸气很毒，不宜烘干，并且汞的比重很大，电极本身太重，难以准确称量析出金属的量。所以汞阴极电解法不用作测定方法。

内电解法 *internal electrolysis*

内电解是不用外来电源的自发电解过程。如将金属锌和铂作成两个电极，短路后插入稀的硫酸铜溶液中，铜便在铂电极上析出，形成铜锌原电池：



这个电池自发地发生反应，锌溶解同时析出铜，直到铜完全析出为止。这种用自己的两极组成的原电池的电动势进行电解的过程，称为自发电解或内电解。所以内电解池又是一个原电池。原电池的负极(如锌极)是电解池的阳极，原电池的正极(如铜极)是电解池的阴极。内电解的电压就是原电池的电动势。在上面的例子中，电解电压 V 可用下式表示(25℃)：

$$V = E_{Cu}^{\circ} - E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = iR$$

式中 i 是内电解的电流强度， R 是电解池的内阻。在电解过程中， $[Zn^{2+}]$ 增加， $[Cu^{2+}]$ 减少，因此电解电压 V 愈来愈小， i 也愈来愈小。电解完成时电流趋近于零。内电解的电流强度决定于原电池的电动势和电解池的内阻。内阻愈大，电流愈小，电解所需要的时间愈长。要减少内阻才能加快电解的速度。原电池的电动势的大小决定于组成两个电极的金属在电动序中的位置。两者离得愈远，原电池的电动势(即电解电压)就愈大。

通常用铂网作阴极，电解开始后被测金属析出于铂网上，铂极就成为该金属电极。用什么金属作阳极，要看被测定的金属而定。内电解是一种限制外加电压的电解方法。这里电压的限制是靠选择阳极材料来实现的。因此适当地选择阳极材料可使内电解具有一定的选择性而达到分离金属的目的。如溶液中含有 Ag^+ 和 Pb^{2+} ，要测定银，可选铜作阳极。这样，只有银析出，铅不会析出。选铅作阳极更好，可得较大的电解电压。内电解法适用于测定大量活泼金属或合金中的少量贵金属。内电解近年用得比较少。

极谱法 *polarographic method, polarography*

极谱法和伏安法都是电化学分析法，通过测定电解过程中所得的电流-电压(或电位-时间)曲线来确定溶液中被测定物质的浓度。它们和同类中其它电化学分析法的区别在于电解池中使用一个极化电极和一个去极化电极。极谱法与伏安法的区别在于极化电极的不同。凡使用滴汞电极或其它表面能够周期性更新的液体电极者称极谱法；凡使用表面静止的液体或固体电极者称伏安法。

极谱法和伏安法都建立在电解过程的基础上，电解过程分为两大类，极谱法和伏安法也相应地分为两大类：控制电位极谱法(伏安法)和控制电流极谱法(伏安法)。在控制电位极谱法中，极化电极的电位是被控制的对象，是激发讯号；电流是被测量的对象，是响应讯号。在控制电流极谱法中电流是被控制的对象，是激发讯号；电位是被测定的对象，是响应讯号。

控制电位极谱法又细分为恒电位极谱法、交流极谱法、单扫描极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法等。

控制电流极谱法又细分为计时电位法和示波极谱法等。

伏安法 *voltammetry*

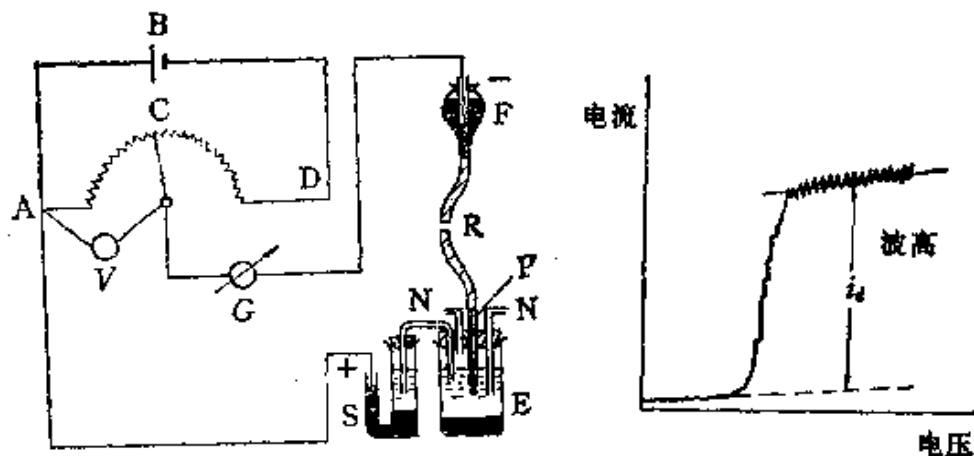
参见 极谱法。

恒电位极谱法 *polarography at constant potential*

又称经典极谱法或直流极谱法。是控制电位极谱法的一种。它和其它控制电位极谱法的区别在于滴汞电极的电位改变很慢。虽然总的说来滴汞电极的电位是不断改变的，但变化的速率很慢，对于每一个汞滴来

说,在汞滴存在期间,汞滴上的电位是恒定的,电流只随汞滴面积的变化而变化。利用这种方法来测定极谱曲线时,要通过很多汞滴才能得到一条极谱曲线。

经典极谱法的装置见图。电解池中置被测溶液和支持电解质,通氮除氧,逐步增加外加电压,甘汞电极的电位保持不变,滴汞电极的电位随着外加电压的增大愈来愈负。能在电极上还原或氧化的物质在电流-电压曲线上产生极谱波(如图),波高与浓度成正比。经典极谱法可用于测定金属离子和有机物质,一个极谱图可以同时测定两个甚至三个金属。经典极谱法的浓度范围为 10^{-2} — 10^{-5} mol/dm³。使用自动笔录式仪器,方法快速、准确。



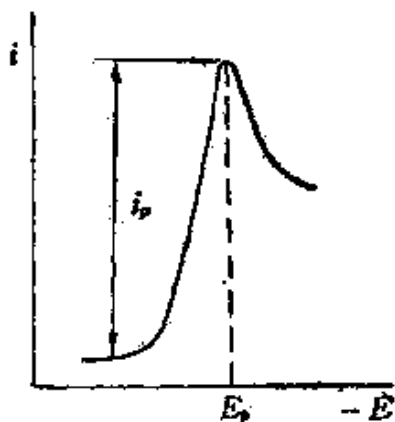
F: 汞储瓶 R: 橡皮管 P: 毛细管
S: 甘汞电极 N: 氮气出入口 G: 检流计
V: 电压表

单扫描极谱法 single-sweep polarography

控制电位极谱法(参见“极谱法”)的一种。这种方法的特点是:在一个汞滴的最后时刻,当汞滴的面积基本上保持恒定的时候,把滴汞电极的电位从一个数值连续改变到另一个数值(例如从-0.5到-1伏),同时用阴极射线示波器来观察电流随电位的变化。由于电极电位改变的方式为 $E = E_i - vt$ (E_i 为初始电位, v 为电位改变的速率, t 为时间),电极电位是时间的线性函数,又用示波器观察 $i-E$ 曲线,所以又称为线性变位示波极谱法。单扫描是指在一个汞滴上,只加一次扫描电压。

单扫描极谱法的 $i-E$ 曲线如图所示。峰电流 i_p 遵守 Randles 方程式:

$$i_p = kn^{3/2}CD^{1/2}m^{2/3}t_p^{1/3}v^{1/2}$$



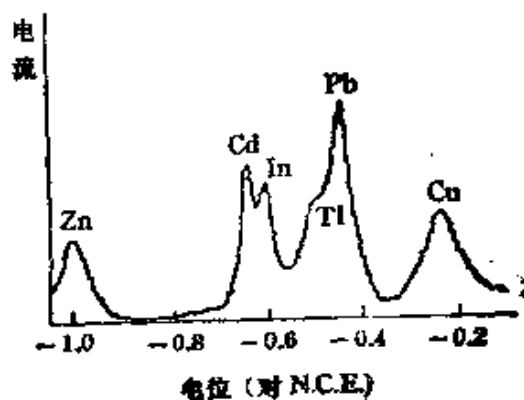
式中 n 为电极反应所包括的电子数；
 C 为被测离子的浓度； D 为被测离子在溶液中的扩散系数； v 为电极电位改变的速率； m 为滴汞电极汞的流速； t_p 为电流峰出现的时间（从汞滴开始生成算起）。对于可逆电极反应，峰电位 E_p 与直流极谱半波电位 $E_{1/2}$ 间的关系为:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.028}{n} \text{ 伏特 (25}^\circ\text{C)}$$

单扫描极谱法的特点: (1) 方法快速, 直接在示波管荧光屏上测量电流。(2) 灵敏度比一般极谱法高一到两个数量级, 但低于方波极谱。

方波极谱法 square wave polarography

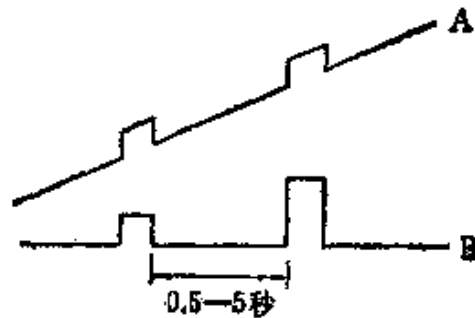
在通常的、缓慢改变的直流电压上面, 叠加一个低频率、小振幅 (≤ 50 毫伏) 的方形波电压, 并在方波电压改变方向前的一瞬间记录通过电解池的交流电流的极谱方法称为方波极谱法。它是极谱法的一种, 也是极谱法中灵敏度比较高的方法之一。在合适的情况下, 测定的最低浓度可达 10^{-7} mol/dm^3 , 个别离子的检出下限达到 10^{-8} mol/dm^3 。它所以有很高的灵敏度是由于它在充电电流消失的时刻记录电流, 极谱电流中没有充电电流, 因而可以通过放大电流来提高灵敏度。方波极谱的分辨力好, 可以分开 Cd 波和 In 波 (两者相差 45 毫伏, 如图)。方波极谱的前面电流对后面电



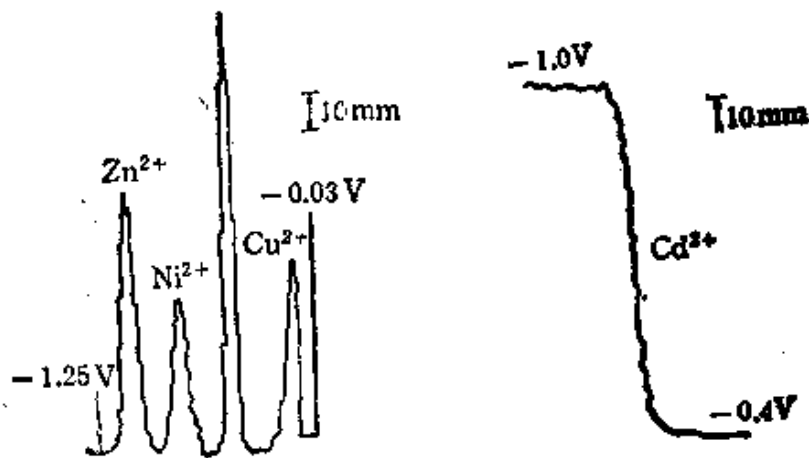
流的影响也小,测定 Sn^{2+} 时,前面 Fe^{3+} 波对 Sn^{2+} 的干扰小, $\text{Fe}^{3+}:\text{Sn}^{2+}$ 可达到 20000:1。方波极谱是痕量成分分析的得力的工具。

脉冲极谱法 pulse polarography

极谱法的一种,也是目前灵敏度最高的极谱方法。它比方波极谱还要灵敏好几倍,使用的支持电解质的浓度也比方波极谱低(小至 $0.02\text{mol}/\text{dm}^3$)。脉冲极谱有两种:常规脉冲极谱和示差脉冲极谱。两者加电压的方式有差异,极谱图形也不同。示差脉冲极增加电压的方式和方波极谱



A. 示差脉冲极谱 B. 常规脉冲极谱



A. 示差脉冲极谱波 B. 常规脉冲极谱波

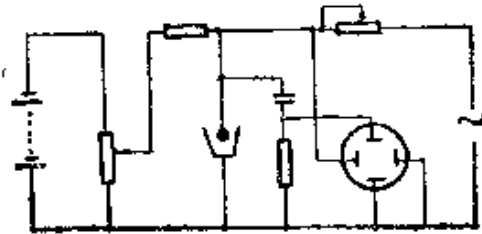
相似,得到的极谱波也相似。和方波极谱不同的是:示差脉冲极谱在一个汞滴的一定时刻,只加上一个方波电压, ΔE 为 2—100 毫伏,方波电压持续的时间也比较长,有的长达 40—80 毫秒,在一个汞滴上只测一次还原电流;而方波极谱在一个汞滴上加很多方波,每一方波持续的时间短,

在一个周期中两次测量电流，既有氧化电流又有还原电流。脉冲极谱加电压的方式使毛细管噪声电流得到充分衰减，从而提高了灵敏度。脉冲极谱可检出 10^{-8} 克/毫升 (1ppb) 的镉。分辨力好，两峰相差 25 毫伏可以分辨出来。前面极谱电流对后面电流的影响小。

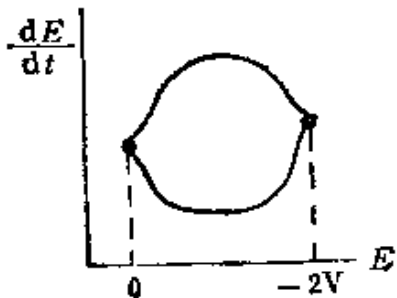
示波极谱法 oscillopolarography

总的说来，用阴极射线示波器来观察或记录极谱曲线的极谱方法都可叫示波极谱法。有两种示波极谱法。一种叫线性变位示波极谱法（单扫描极谱法），另一种叫交流示波极谱法（示波极谱法）。交流示波极谱法，是极谱方法的一种，属于控制电流极谱法。

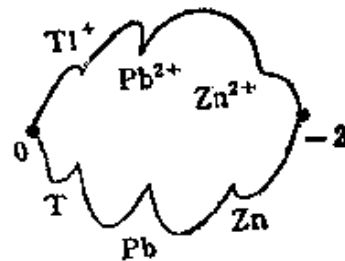
常用的示波极谱法的装置如图，从这种线路上得到的示波极谱曲线是 $dE/dt-E$ 曲线。上半部为金属离子还原得到的曲线（称阴极支），下半部



示波极谱常用线路



空白溶液的曲线



金属离子的示波极谱图



金霉素



氯霉素



邻硝基酚



间硝基酚

为金属氧化得到的曲线(称阳极支)。切口尖端所对的电位相当于一般极谱波的半波电位。上下两支的切口对称,说明该金属的电极反应是可逆反应。切口的深度反映离子的浓度。利用物质的示波图形可以鉴定物质,但灵敏度不很高,一般约为 10^{-4} mol/dm^3 。示波极谱曲线上切口的出现或消失可以指示容量分析的滴定终点,这种滴定方法称为示波极谱滴定法。

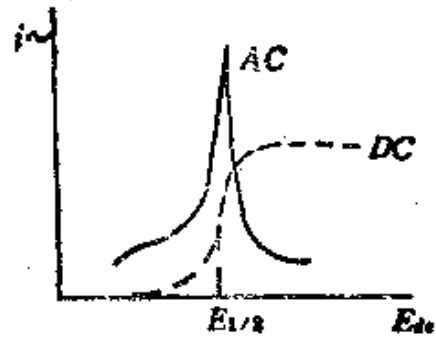
直流极谱法 D. C. polarography

即 恒电位极谱法。

交流极谱法 A. C. polarography

极谱法的一种,属于控制电位极谱法。将一个小振幅(几个到几十个毫伏)的低频正弦电压叠加到直流极谱的直流电压上面,然后通过测量电解池的交流电流或电解池的交流特性来决定电解池中被测物质浓度的方法称为交流极谱法。

交流极谱仪上得到的极谱曲线(如图),是交流电流对直流电压的变化曲线,具有电流峰,在形式上类似直流极谱波的一次微分曲线。电流峰的电位相当于直流极谱波的半波电位。峰电流与被测定离子的浓度成正比。交流极谱的另一个特点是极谱曲线的形状与被测物质的状态无关。在直流极谱中,当溶液中仅有氧化态时,得到的是还原波;当溶液中仅有还原态时,得到的是氧化波;两者都存在时,得到综合波。但是在交流极谱中,在所有产生三种不同直流极谱波的条件,人们只得到一种交流极谱波。所以,不管被测定物质存在的状态是氧化态还是还原态,人们只得到一种交流极谱波。交流极谱比经典极谱的分辨率好,灵敏度稍高,受氧的干扰较小。



AC 交流极谱波 DC 直流极谱波

经典极谱法 classical method of polarography

即 直流极谱法、恒电位极谱法。

阳极溶出伏安法 anodic stripping voltammetry

一种电化学分析法。它是一种灵敏度很高而成本比较低的痕量成分分析方法。其灵敏度可与无火焰原子吸收光谱媲美而成本远低于后者。在脉冲极谱仪上进行阳极溶出,灵敏度高达 10^{-12}mol/dm^3 。

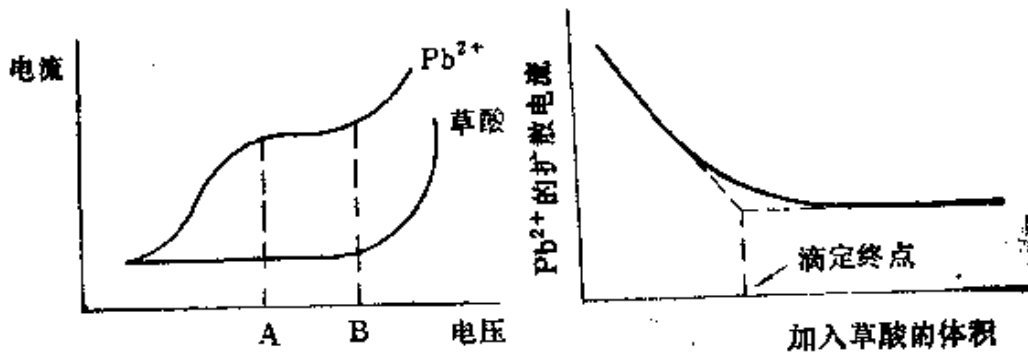
阳极溶出伏安法的操作分为两步。第一步叫预电解,即将被测定的金属离子在一定的电位(相当于该离子的阴极波上产生极限电流的电位)下,部分地还原为金属,该金属或溶入微电极,或析出于电极表面。为了加速电解过程,通常在充分搅动溶液的情况下进行预电解。第二步叫溶出,即以一定的方式使微电极的电位由负向正的方向移动,使微电极内(上)的金属重新氧化,产生氧化电流。溶出阶段所得的最大电流与预电解前溶液中被测定离子的浓度成正比,是进行定量测定的基础。

阳极溶出伏安法中最常用的参比电极是镀汞银电极和甘汞电极;最常用的微电极是汞电极包括悬汞电极、汞膜电极和玻璃碳汞电极。

能用溶出伏安法测定的元素有近 40 种。阳极溶出伏安法能把已有极谱方法的灵敏度普遍提高 2—4 个数量级。它是一个很有用的痕量元素测定方法。

安培滴定法 amperometric titration

一种容量分析方法。它是使用一个极化电极和一个去极化电极的电流滴定法。它利用极谱法的原理来确定滴定终点,因而又称极谱滴定法。滴定曲线的具体形式决定于滴定试剂与被测物质的极谱性质。例如用草酸溶液滴定 Pb^{2+} 时,两者的极谱波如图所示。如果把外加电压放在 AB



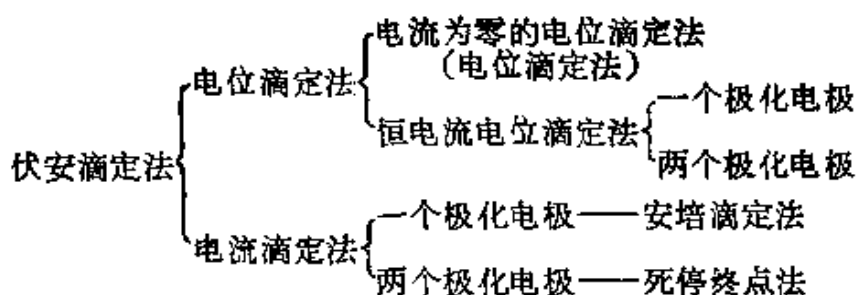
间某一数值,溶液中 Pb^{2+} 产生扩散电流,随着草酸的加入, Pb^{2+} 被沉淀,电流不断降低,在等当点时降至最低点,此后电流不再改变。用作图法求出滴定终点。极谱滴定扩大了容量分析的范围,只要试剂或被滴定物有一个能在极化电极上还原或氧化就可进行极谱滴定。缺点是要除去电解

池中的氧,滴定时要搅拌溶液,测量电流时又要保持静止,要用作图法确定终点,因而比较麻烦。

伏安滴定法 *voltammetric titration*

应用伏安法与极谱法的原理来确定滴定终点的容量分析方法称为伏安滴定法。

伏安滴定法分为两大类:电位滴定法和电流滴定法。前者用电位的变化指示滴定终点;后者用电流的变化指示滴定终点。伏安滴定法进一步分类如下:



电位滴定法 *potentiometric titration*

用指示电极上电位的变化来确定滴定终点的容量分析方法称为电位滴定法。以 Cl^- 的测定为例。用银电极为指示电极,另一个电位恒定的电极为参比电极,用 pH 计测量以参比电极为标准的指示电极的电位。用标准硝酸银溶液为滴定剂。在等当点前 Ag^+ 与溶液中的 Cl^- 生成 AgCl 沉淀,电位变化不大,等当点前后,溶液中 Ag^+ 浓度改变较大,电位发生突跃。测量终点前后电位随滴定剂加入量的变化,用作图法确定滴定终点。

电位滴定法是指示剂滴定法的一种补充方法,它可用于有色溶液,还可连续滴定两种甚至三种离子。它适用于各种类型的滴定,如中和、氧化-还原、沉淀及络合滴定。

使用自动电位滴定时,事先调好终点电位,滴定可自动进行,到达终点时滴定自动停止,方法快速、准确,适用于常量分析。

极谱滴定法 *polarographic titration*

即 安培滴定法。

示波极谱滴定法 oscillopolarographic titration

参见 示波极谱法。

电势滴定法 potentiometric titration

即 电位滴定法。

库仑分析法 coulometric analysis

一种电分析化学技术，它通过测量消耗于溶液中一种物质所需的总电量来定量地确定这一物质的含量。根据法拉第定律，在电解过程中起电极反应的物质的浓度与消耗的总电量成正比。电量以库仑数来表示，国际上规定，从硝酸银溶液中电析 1.1180 毫克的银所需的电量为 1 库仑，由此可知电析 1 摩尔质量的物质需要 $n \times 96487$ 库仑的电量，96487 库仑称 1 法拉第。因此库仑分析的基本方程为

$$Q = \int_0^{\infty} i_t dt = nFVC^0$$

Q : 总电量

i_t : t 时刻的电流

n : 每单元质点交换的电子数

F : 法拉第 = 96487 库仑

V : 溶液体积

C^0 : 待测物质的起始浓度

库仑分析法分为二类：控制电位库仑法即原级库仑分析，是直接将被测物质在一定的电位下电解的方法；控制电流库仑法即次级库仑分析法或库仑滴定法，是在一定的电流下电生出中间体，再定量地与待测物质进行反应的方法。

库仑滴定法 coulometric titration

又称次级库仑分析法。是建立在控制电流电解过程基础上的库仑分析法。用一恒定强度的电流通过电解池，在电极附近由于电极反应而产生一种试剂（相当于普通容量分析的“滴定剂”），这个试剂瞬即与被测物质起作用，当被测物质作用完毕，反应终点可由对电极反应敏感的任何一种方法找出。例如：化学指示剂法、电流法、电势法、分光光度法等，但通常采用的是电化学指示法。根据法拉第定律，可由下式算得被测物质的量：

$$W = \frac{E}{F} \cdot i \cdot t = \frac{M}{nF} \cdot i \cdot t$$

式中： W 为被测物质的量(克)

E 为摩尔质量/ n

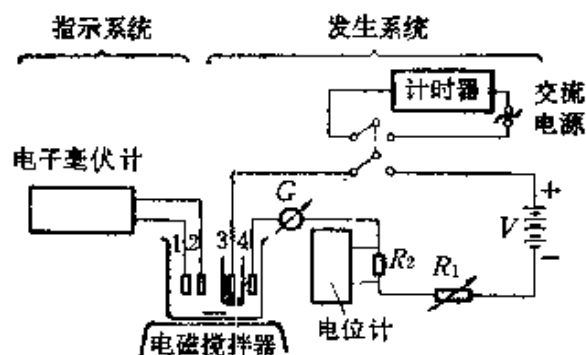
M 为被测物质的克式量

n 为电极反应中交换的电子数

t 为电解进行的时间(秒)

i 为电流(安培)

现例举一种库仑滴定的仪器装置，如图所示：通过电解池的恒电流



- 1.玻璃电极，2.饱和甘汞电极，3.铂电极(放于保护膜隔离装置中)，
4.铂阴极， R_1 .高电阻， R_2 .标准电阻， G .检流计， V .恒电流源

可由检流计指出，亦可由精密电位计测量 R_2 两端的电压降求得。这种装置适用于电生酸滴定碱。

从上述可知，库仑滴定由于 i 和 t 均可精确测量，所以是一种既能测定常量又能测定微量组分而又相当准确的分析方法。由于“滴定剂”是随时消耗的，不存在滴定液的配制、标定及稳定性问题，所以是一种方便而又快速的分析方法。能从电解产生的中间体有离子： H_3O^+ ， OH^- ， $Ag(I)$ ， $Ag(II)$ ， $Cu(I)$ ， $Hg(I)$ ， $Ti(III)$ ， $U(V)$ 等及 Cl_2 ， Br_2 ， I_2 等分子。对于酸碱、配位、氧化-还原反应均可应用，所以是一种有广泛应用的方法。由于装置易于自动化，所以又是一种可用于连续自动测定的方法。

库仑滴定已广泛地应用于微量组分测定、钢铁快速分析、环境污染监测及工业流程中的连续自动化分析等方面。国内外已研制了多种不同性能供不同对象应用的自动化库仑滴定仪。

控制电位库仑法 controlled potential coulometry

又称原级库仑分析,是建立在控制电位电解基础上的库仑分析法,在本法中,工作电极相对于参比电极的电位维持不变。这个电位值通常可根据伏安法的资料来选择,使得只有所要求的反应发生。对于受扩散控制,不受化学副反应干扰的电极反应,电流 i_t 按下面的方程式衰减

$$i_t = i_0^{-kt}$$

式中: i_0 为起始电流; k 为常数,它取决于电解池和电极的几何学性质、电活性样品的扩散系数和溶液的搅拌速度; t 为电解时间。

完全电积(消耗)所需的时间与起始浓度无关,但都强烈地取决于电极面积对溶液体积的比率(电解池的几何学性质)和搅拌速率。当电流衰减到背景电流值时,即指示了反应终点。欲测物质的量根据法拉第定律求得。总电量可由库仑计(参见“库仑计”)测定,亦可以取对数形式求得。

$$\lg i_t = -2.303kt + \lg i_0$$

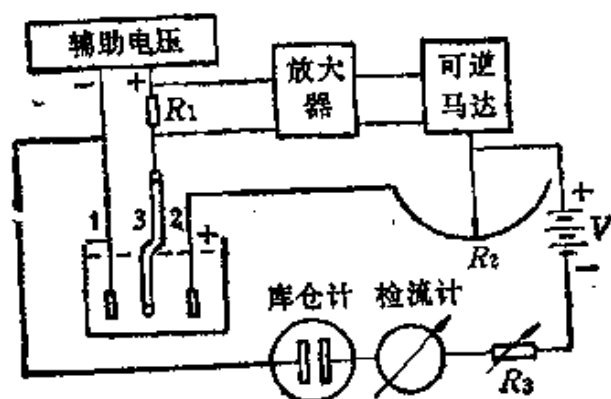
以 $\lg i_t - t$ 作图,得 i_0 及 k 值。后一种方法,不必要电解完全,只要作得部分 $\lg i_t - t$ 直线,由外推法即可求得 i_0 和 k ,按下式得总电量 Q 。

$$Q = \frac{i_0}{2.303k} (1 + 10^{-kt})$$

随 t 的增大, 10^{-kt} 减小,当 kt 值 > 3 时, 10^{-kt} 项可以忽略不计,

$$Q = \frac{i_0}{2.303k}$$

控制电位库仑分析装置如图所示。



1.阴极, 2.阳极, 3.饱和甘汞电极 R_1 .标准电阻, R_2 .可变电阻, R_3 .高电阻, V .恒电流源

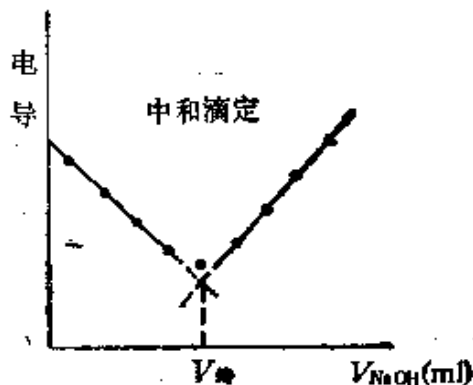
为了消除溶液中溶解氧的影响,常常需要向电解液中通入惰性气体以除去溶解氧。

控制电位库仑分析法既灵敏又有选择性,可用于测定多种金属离子及卤素离子,特别可用来测定某些比较复杂的电极反应的 n 值。然而它的灵敏度受到背景电流的限制。背景电流来源于电极电位变化而产生的电极-溶液界面的充电(双电层充电)以及电活性杂质所引起的法拉第过程。除了待分析的溶液非常稀之外,双电层充电引起的误差不大;干扰性的法拉第电流的贡献,常可通过滴定空白溶液加以扣除。

电导滴定 conductometric titration

在一些化学反应过程中,溶液的电导常发生变化。利用测定滴定过程中溶液电导的变化来确定终点的容量分析方法,称为电导滴定法。

现以 NaOH 滴定 HCl 溶液的酸碱中和反应为例来说明电导滴定的原理。假定溶液的稀释效应可以忽略。滴定前,溶液的电导由其中的 H^+ 和 Cl^- 决定。滴定开始后到滴定终点这一过程中,由于 OH^- 与 H^+ 作用生成难离解的 H_2O , 高导电能力的 H^+ 不断被低电导能力的 Na^+ 取代,溶液的电导逐渐降低,直至终点时降到最低值为止。过了终点以后,则由于加入过量的 NaOH 溶液,溶液的电导又逐步增加。将溶液的电导对加入滴定剂的体积(毫升数)作图,即构成电导滴定曲线(如图)。从滴定曲线上可求得滴定终点。



凡是滴定终点前后溶液电导有显著转折的体系,都可进行电导滴定。例如中和反应、氧化-还原反应、配位反应、沉淀反应等。对于溶液本身含有大量的不参与反应的其他离子时,电导滴定就不合适。

高频滴定 high frequency titration

又称高频电导滴定。将盛有待测溶液的电导池(与普通电导池不同)置于高频振荡的槽路中,溶液组成的改变使振荡回路的参数改变,这就引起振荡频率的变化,从而导致电路中栅压、板流(或偏流、偏压、集电极电流)

和输出电压的改变。测量滴定过程中其中任何一个物理量,并对加入的滴定剂体积作图,得一曲线,曲线在滴定终点处发生转折或突跃。这种方法的优点是电极可以放在滴定池的外部,无需与试液相接触,从而避免了电极受沉淀覆盖(为在沉淀滴定中)或其他表面现象对电导池常数的影响,也消除了溶液电解和电极极化的危险。高频滴定曲线的形状与电导滴定曲线相似,但对曲线的解释却要复杂得多。高频滴定用的滴定池有电容式和电感式两种。参见“电容式滴定池”。

法拉第电流 faradaic current

在电解过程中,通过电解池两个电极的电流,凡是来源于电极上的氧化-还原反应的,都遵守法拉第电解定律,即1摩尔质量的物质在电极上起反应就有 n 个法拉第的电量通过电解池。因此,凡是电解现象产生的电流,就叫法拉第电流。另一方面由于电极表面电双层的充电作用而产生的电容电流,不是来源于电解,不遵守法拉第电解定律不是法拉第电流,称为非法拉第电流($n =$ 氧化-还原反应的电子得失数)。

电解电流 electrolytic current

即 法拉第电流。

极谱电流 polarographic current

通过极谱电解池的电流称为极谱电流。从性质上分,极谱电流区分为扩散电流、动力电流、催化电流等等。

阴极电流 cathodic current

参见 阴极波。

还原电流 reduction current

即 阴极电流。

阳极电流 anodic current

参见 阳极波。

氧化电流 oxidation current

即 阳极电流。

非法拉第电流 non-faradaic current

参见 法拉第电流。

电容电流 capacity current

参见 残余电流。

残余电流 residual current

残余电流是极谱分析经常讨论的一种电流，是从不含被测物质只含支持电解质的空白溶液中得到的很微小的电流。残余电流包括两种成分：电容电流和杂质电流。杂质电流是试剂中痕量杂质在电极上起反应时所产生的电解电流。电容电流是滴汞电极表面电双层的充电作用所产生的充电电流，它是残余电流的主要成分。电双层就象一个电容器，每当电极电位改变时，就向它充电，就有电流流过电解池。极谱方法的灵敏度高不高就看它能不能消除电容电流的影响，因为充电电流淹没了痕量物质所产生的电解电流。方波极谱与脉冲极谱都在电容电流衰减完毕的时刻才记录电解电流，消除电容电流的影响，提高极谱方法的灵敏度。

充电电流 charging current

即 电容电流。

迁移电流 migration current

极谱法常讨论的一种电流。在极谱波的极限电流部分某一电位下，极限电流的大小决定于可还原离子到达滴汞电极表面的速度。在溶液保持安静的情况下，离子到达电极表面通常依靠两种运动：扩散运动和电迁移运动。扩散运动来源于电极表面与扩散层外浓度的差异，这一运动产生的电流称为扩散电流。电迁移运动来源于带电荷的电极对离子的电引力以及离子传送电流的运动，这一运动产生的电流称为迁移电流。因此，极限电流主要包括扩散电流和迁移电流。大量支持电解质的加入，免除了被测离子传导电流的任务，电极对于它们不再具有吸引力，消除了被测离子的电迁移运动，因而消除了迁移电流，极限电流主要是扩散电流。

扩散电流 diffusion current

极谱法经常讨论的一种电流。物质在固体、液体或气体介质中,由于不同部分物质浓度的差异而产生的定向运动称为扩散。其方向由浓度大的区域到浓度小的区域,其速度与浓度梯度成正比。在极谱分析的实验条件下,被测定离子到达电极表面的运动,没有其它运动,只有扩散运动。如果电极反应很快,极谱电解池的电流完全受被测定离子向电极表面的扩散速度所控制,这时的电流称为扩散电流。在这种情况下,极谱波上任一点的电流都是扩散电流。人们又往往把极谱波上的极限扩散电流简称扩散电流。

极限电流 limiting current

直流极谱法得到的极谱波是台阶式的,随着外加电压的增加,电流达到一个极限值,该值称为极限电流。

如果电解池中加入了大量支持电解质以消除迁移电流,极限电流只包括极限扩散电流和残余电流两部分;如果电解池中不曾加入支持电解质,极限电流还要包括迁移电流在内。

前极化电流 pre-polarization current

这是极谱分析常用的名词。例如,在某一底液中, Cu^{2+} 比 Pb^{2+} 容易在电极上还原。当电极电位由正向负的方向变化时, Cu^{2+} 的极谱波先出现, Pb^{2+} 的波后出现,对 Pb^{2+} 来说, Cu^{2+} 的还原电流称为前极化电流。所以,前极化电流是指前面离子所产生的电解电流。因为前面离子的电流经常会影响后面电流的测量,所以在极谱分析中,经常要讨论前极化电流的影响,例如,方波极谱的极谱波具有峰电流的形式与一般直流极谱的台阶式的极谱波不同,在方波极谱中,前极化电流的影响就比一般极谱小,可以直接测定钢铁样品中的铜、铅,而不必事先将铁分离。

动力电流 kinetic current

受化学反应速度控制的极谱电流称为动力电流。参见“动力波”。

催化电流 catalytic current

参见 催化波。

峰电流 peak current

示波、方波极谱等极谱方法的极谱波都具有电流峰。电流峰上最高一点的电流称为峰电流。

吸附电流 adsorption current

某些有机化合物或它们的电极还原产物在滴汞电极强烈吸附所产生的极谱电流称为吸附电流。参见“吸附波”。

尤考维奇方程式 Ilkovic equation

尤考维奇方程式是经典极谱法的扩散电流公式，是极谱定量分析的理论基础。它是用捷克学者尤考维奇的姓命名的，以纪念尤考维奇首先推导出这个公式。尤考维奇方程式为：

$$i_d = 607nD^{1/2}Cm^{2/3}t_1^{1/6}$$

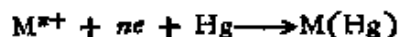
式中 i_d 为汞滴上的平均极限扩散电流，单位微安； n 为电极反应包括的电子数目； D 为在电极上起反应物质在溶液中的扩散系数，单位厘米²/秒； C 为在电极上起反应物质在溶液中的浓度，单位毫摩尔/升； m 为滴汞电极毛细管中汞的流速，单位毫克/秒； t_1 为汞滴的落下时间，单位秒。

极谱波 Polarographic wave

习惯上人们把从极谱仪上得到 $i-V$ 曲线（即电流-电压曲线）称为极谱波。严格地讲，极谱波指的是 $i-E_{dms}$ 曲线， E_{dms} 是以参比电极的电位为标准的滴汞电极的电位，而 V 为加在极谱电解池两个电极上的外加电压。 V 与 E_{dms} 的关系为：

$$-E_{dms} = V - i \cdot r$$

i 为通过电解池的电流， r 为电解池的内阻。因此，从 $i-V$ 曲线可以求得 $i-E_{dms}$ 曲线。 $i-E_{dms}$ 间的关系，有时可用一定的数学公式来表示，叫做极谱波方程式。例如在经典极谱法中，当金属离子 M^{n+} 在滴汞电极上可逆地还原为可溶于汞的金属 M 时，



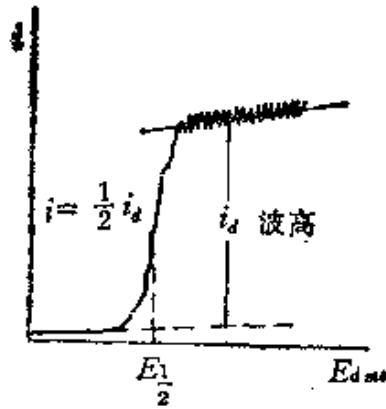
所得的极谱波具有下图所示的形式。

在极谱波上， i 与 E_{dms} 遵守下列公式（25℃）：

$$E_{dms} = E_{1/2} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{i_d - i}{i}$$

当 $i = \frac{1}{2} i_d$ 时，这时相对应的滴汞电极的电位称为半波电位，以 $E_{1/2}$ 表

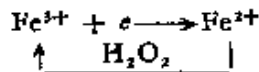
示之。 i_d 称为极限扩散电流, 习惯上简称为扩散电流, 又称波高。波高与



被测定物质在溶液中的浓度成正比, 是极谱定量分析的依据。

催化波 catalytic wave

极谱波的一种。利用催化波测定金属时, 可以大大提高测定的灵敏度, 因此受到人们的重视。有各种类型的催化波。有一种叫平行催化波。在 H_2O_2 存在下, Fe^{3+} 在滴汞电极上的还原波属于这种催化波。 H_2O_2 是比 Fe^{3+} 强的氧化剂, 它可以氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 。但在滴汞电极上, Fe^{3+} 却比 H_2O_2 容易还原。在 Fe^{3+} 还原的电位, H_2O_2 并不还原, 但 H_2O_2 却能氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 。因此, 当 H_2O_2 存在时, Fe^{3+} 在滴汞电极上还原为 Fe^{2+} , 后者又被 H_2O_2 重新氧化为 Fe^{3+} 。



所得的极谱电流比 H_2O_2 不存在时得到的电流大得多。这种电流受 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 的化学反应的速度所控制, 称为催化电流; 这样的极谱波就称为催化波。因为化学反应平行于电极反应, 所以又称平行催化波。因为 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 的速度是很快, Fe^{3+} 还原产生的 Fe^{2+} 立即被氧化为 Fe^{3+} , 所以电极表面 Fe^{3+} 的浓度实际上没有变化, 消耗的倒是 H_2O_2 , Fe^{3+} 在这里好象是个催化剂, 它的存在促进了 H_2O_2 的还原, 因而把 Fe^{3+} 的极谱波称为催化波。

可逆波 reversible wave

在极谱分析中, 对于可逆电极反应:

氧化态 + $ne \rightleftharpoons$ 还原态
(两者均溶解于溶液或电极中)极谱波的方程式为

$$E_{dms} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{i}{i_d - i} \quad (25^\circ\text{C})$$

在这个波上的一点 $i = \frac{1}{4} i_d$, $E_{dms} = E_{1/4}$

$$E_{1/4} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{1}{3}$$

在另外一点, $i = \frac{3}{4} i_d$, $E_{dms} = E_{3/4}$

$$E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \lg 3$$

$$E_{3/4} - E_{1/4} = -\frac{0.0564}{n} \text{ 伏特}$$

因此,若电极反应是可逆反应,或氧化态和还原态与电极间的平衡建立得这样快以致电极电位服从于 Nernst 方程式,电流的大小完全受扩散所控制,这样的极谱波就叫可逆波。检查的办法是在波上取两点 $E_{3/4}$ 及 $E_{1/4}$, 若两者之差为 $-\frac{0.0564}{n}$, 该极谱波就是可逆波。

不可逆波 irreversible wave

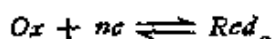
电流受电极反应速度控制的极谱波称为不可逆波。在 KNO_3 底液中, Ni^{2+} 在滴汞电极上的还原波是不可逆波。这时的电极反应是不可逆的; Ni^{2+} 在电极上的还原速度是最慢的一个环节,极谱电流是受它控制的。完全不可逆波的方程式为:

$$E_{dms} = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

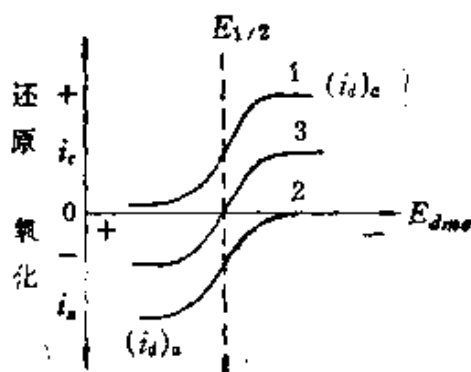
$\alpha < 1$, 极谱波要比可逆波拖得长一些,极谱波上 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 大于 $\frac{0.0564}{n}$ 。不可逆波的极限电流部分仍然是受扩散控制的,因此仍然可以用来作定量分析。

综合波 composite wave

在极谱分析中,如果在滴汞电极上发生的反应是可逆反应:



如果溶液中仅含有氧化态 Ox ，得到的是还原波 1；如果溶液中只有还原态 Red ，得到的是氧化波 2；如果溶液中既有氧化态又有还原态，得到的



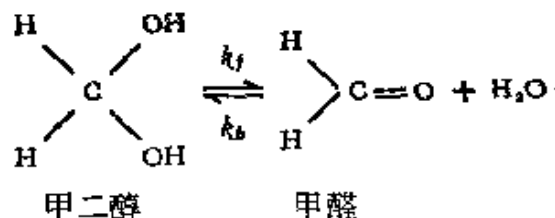
1. 还原波 2. 氧化波 3. 综合波

是综合波 3。综合波的方程式是

$$E_{dms} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d)_c - i}{i - (i_d)_a}$$

动力波 kinetic wave

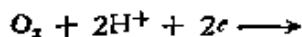
电流受化学反应速度控制的极谱波称为动力波。甲醛在水中主要以甲二醇的形式存在：



甲醛分子能在滴汞电极上还原，甲二醇却不能。因此当甲二醇的水溶液在滴汞电极上还原时，甲二醇首先要变成甲醛，然后才能起电极反应。但甲二醇脱水反应的速度 k_f 要比甲二醇的扩散速度以及甲醛的电极还原速度都慢，所以甲二醇在滴汞电极上的极谱电流是受甲二醇转变为甲醛的化学反应速度控制的。在这里控制电流的化学反应前行于电极反应，因此这种动力波又称前行动力波。还有其它类型的动力波如平行动力波和随后动力波。

氧波 oxygen wave

氧在滴汞电极上还原时产生的极谱波称为氧波。氧有两个波，第一个波常伴有极大，是氧分子还原为 H_2O_2 ：

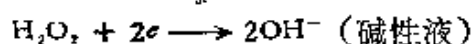
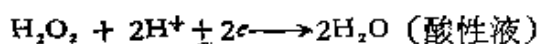


H_2O_2 (酸性液)

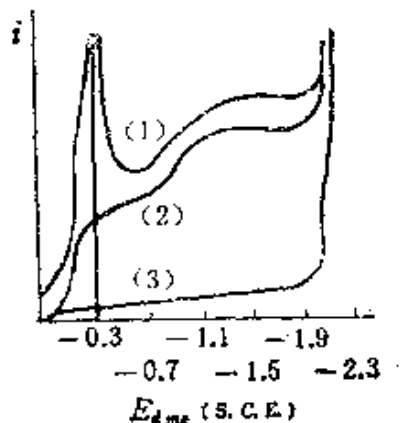


$H_2O_2 + 2OH^-$ (中性或碱性液)

第二个波是 H_2O_2 还原为 H_2O ：



在酸性底液中通过氮气或氢气，在碱性底液中加入亚硫酸钠均可除去底液中溶解的氧，以消除氧波对其它物质的干扰。

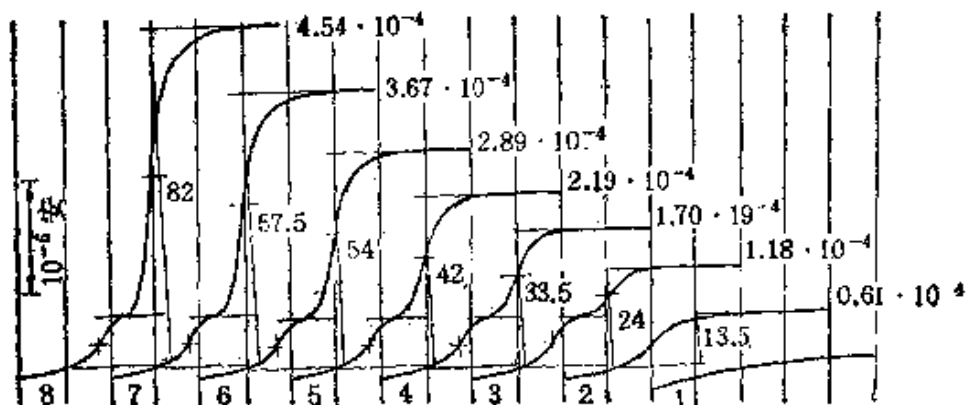


1. 在用空气饱和的 0.05MKCl 溶液中的氧波
2. 上述底液加入甲基红后
3. 上述底液除去氧后

吸附波 adsorption wave

溶液中某些组份或者它们的电极还

原产物能在滴汞电极表面强烈吸附产生吸附波。例如亚甲蓝在滴汞电极

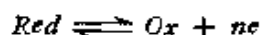


亚甲蓝在 $pH = 7.96$ 时的极谱曲线，表明出吸附波与浓度无关。毛细管常数： $m = 3.38$ 毫克·秒⁻¹， $t_1 = 2.64$ 秒

上还原时，产生两个波，后面一个波是正常波波高与亚甲蓝的浓度成正比。前波是亚甲蓝还原产物的吸附波，波高与亚甲蓝的浓度无关。

阳极波 anodic wave

在极谱分析中,如果滴汞电极上的反应是氧化反应,例如金属离子由低价被氧化为高价,这时的电流为氧化电流,所得的极谱波为氧化波;由于滴汞电极是阳极,这时的极谱波又称阳极波,极谱电流又称阳极电流。在极谱分析中,人们给还原电流一个正号,给氧化电流一个负号以示区别。对于可逆电极反应,



假定电解前溶液中只有还原态, Red , 没有氧化态,则阳极波的方程式为

$$E_{dms} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d)_d - i_d}{i_d}$$

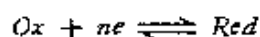
i_d 为氧化电流。

氧化波 oxidation wave

即 阳极波。

阴极波 cathodic wave

在极谱分析中,如果滴汞电极上的反应是还原反应,例如金属离子从高价还原为低价,这时的电流是还原电流;这时的极谱波为还原波,由于滴汞电极是阴极,这时的极谱波又叫阴极波。对于可逆电极反应:



电解前溶液中只有氧化态 Ox , 则阴极波的方程式为

$$E_{dms} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(i_d)_c - i_c}{i_c}$$

i_c 为还原电流。

还原波 reduction wave

即 阴极波。

前波 pre-wave

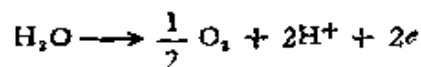
参见 吸附波。

电流效率 current efficiency

在电解过程中,为了获得一定的产物,要消耗一定的电量。理论计算所需的电量与实际消耗的电量的比值,称为电流效率。通常用百分数(%)来表示。

库仑分析是通过消耗的电量来计算被测物质含量的,所以要求通过的电量完全用于(直接或间接)被测物质的电极反应,即没有其他副反应或次级反应消耗电量,以满足 100% 电流效率的要求。

在库仑分析中常可通过选择合适的电解液体系及选择合适的电极来满足 100% 电流效率的要求,例如:控制电流库仑滴定 Fe^{2+} 离子溶液,开始时 Fe^{2+} 离子在阳极上进行氧化反应的电流效率可能达到 100%,但是,随着电解的继续,阳极表面 Fe^{2+} 离子浓度愈来愈大,而 Fe^{2+} 离子浓度则相应减少。这样,就使阳极电势逐渐向正的方向移动。当达到氧的析出电势时,在阳极上就同时发生下列反应:



从而导致 Fe^{2+} 离子氧化反应的电流效率低于 100%,得出错误的测定结果。如果在溶液中加入浓度相当大的 Ce^{3+} 离子,即可使测定顺利进行。因为阳极电势尚未达到氧的析出电势时, Ce^{3+} 离子就在阳极上被氧化成 Ce^{4+} 离子,生成的 Ce^{4+} 离子则立即把溶液中的 Fe^{2+} 离子氧化。这样,最终消耗的电量与单纯 Fe^{2+} 离子完全直接在阳极上氧化成 Fe^{3+} 离子所消耗的电量相当,从而达到 100% 电流效率的要求。

扩散电流常数 diffusion current constant

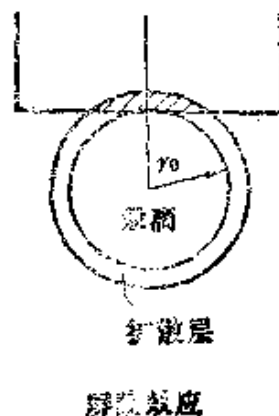
根据 Ilkovic 方程式,扩散电流常数 I 的定义为

$$I = 607nD^{1/2} = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$$

这说明扩散电流常数与毛细管的特性 m 和 t 无关。对同一底液中同一种金属离子,不同实验用不同的毛细管,得到的 i_d 不同,但不同实验所得的 I 应该相同。这是检查不同极谱实验结果的方法。因此,在报告极谱实验结果时,应报告扩散电流常数的数据。

屏蔽效应 shielding effect

屏蔽效应是研究滴汞电极上的电流理论时碰到的一个名词。它指的是毛细管的屏蔽作用所产生的影响。在推导尤考维奇方程式时,人们假定汞滴悬浮于溶液中,被测定的物质从四



面八方对称地向汞滴表面扩散。实际上并非如此，在汞滴顶端的是毛细管，它遮盖的区域就没有扩散，因此汞滴上的实际电流值要稍小于理论值，这种影响叫屏蔽效应。

贫乏效应 depletion effect

贫乏效应是研究滴汞电极上的电流理论时碰到的一个名词。它指的是前一滴汞对后一滴汞的影响。在推导尤考维奇方程式时，人们假定每一滴汞都象第一滴汞一样，在一个完全未被消耗的溶液中成长。实际上当汞滴下落时，汞滴附近的被消耗了的扩散层并未随着汞滴完全下落，它留下一点在毛细管端的汞线周围，而后一滴汞就在多少有了消耗的溶液中成长了。因此第二滴以及以后的汞滴上的电流总比第一滴汞上的小， $i/t^{1/6}$ 的实验值比理论值小，这种效应称为贫乏效应。

毛细管常数 capillary constants

极谱分析用的电极是滴汞电极，汞从汞储瓶通过橡皮管，流过毛细管，在毛细管的末端形成汞滴。毛细管常数指汞在毛细管的流速 m 和滴下时间 t 。当汞柱高度增加时，流速 m 增大，滴下时间 t 减小，二者的乘积（即汞滴的重量）几乎不变。

极谱分析中测得的扩散电流 i_d 与 m 、 t 有关：

$$i_d = 607nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6}$$

$$t = 607nD^{1/2} = \frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$$

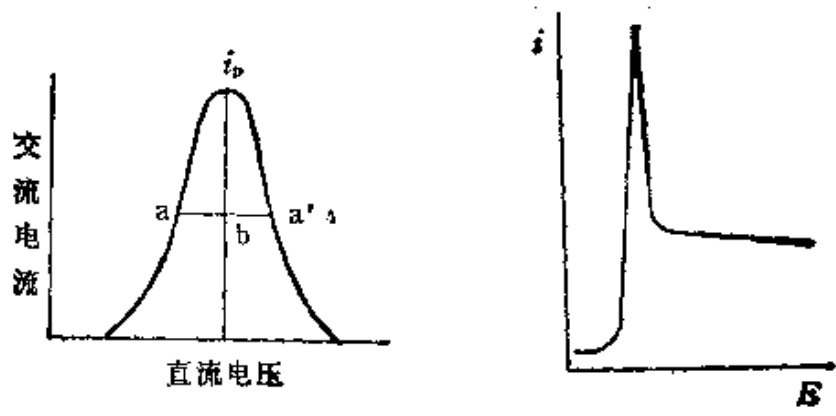
当 C 为一定时， i_d 的大小决定于 $m^{2/3}t^{1/6}$ 。因此对于同一个溶液，使用不同的毛细管，测得的 i_d 不同，但 $i_d/m^{2/3}t^{1/6}$ 之值应为恒定。因此为了便于检查极谱实验的数据是否正确，极谱分析的实验报告应附有 $m^{2/3}t^{1/6}$ 的数据。

峰电位 peak potential

示波、方波极谱等极谱方法的极谱波都具有电流峰。与电流峰上最高一点相对应的电位称为峰电位。

半波宽度 half wave width

方波极谱或交流极谱等具对称峰状的极谱波上, $i = \frac{1}{2} i_p$ 时极谱波的宽度称为半波宽度 (图上的 a' 值)



极谱极大 polarographic maxima

滴汞电极上经常出现的异常的极谱电流。图为 Pb^{2+} 在 0.1 mol/dm^3 KCl 溶液中的极大。除个别离子以外, 大多数离子的极谱波一般都会出现极大。但当半波电位接近于毛细管电荷零点时, 极谱波一般没有极大。使用表面固定的电极代替滴汞电极时, 也没有极大。

极大来源于滴汞电极表面上所发生的溶液切向对流运动。在溶液中加入表面活性的有机物质经常可以消除极大。这种用于抑制极谱极大的化学试剂称为极大抑制剂。最常用的是动物胶和 Triton X-100。极大抑制剂的用量必须很小而且要一致。

离子强度 ionic strength

实际溶液的一切非理想因素, 可以用活度系数来表示。为了表示活度系数与离子浓度的关系, 人们用离子强度来量度溶液中离子所产生的电场强度也就是离子间互吸的影响。离子强度也称为电价浓度, 用符号 I 表示。

I 的定义是: 溶液中各离子的浓度与其价数平方 (Z^2) 之积总和的一半。用数学式表示为:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots)$$

式中, C_1, C_2, C_3, \dots 代表溶液中各离子的浓度。在计算 I 时, 必须用离

子的真实浓度,对于弱电解质其值可由浓度与电离度的乘积而得。 Z_1, Z_2, Z_3, \dots 是相应离子的价数。

在稀溶液中,离子平均活度系数 γ_{\pm} ,正负离子的价数以及离子强度间的关系为:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I}$$

这个公式称为德拜-尤格尔极限公式。用以计算稀溶液的平均活度系数。

实用上以下列修正的极限公式计算平均活度系数 γ_{\pm} ,可收到更好的效果。修正的极限公式是:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{0.511|Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

极化作用 polarization

当电极上无电流通过,电极处于平衡状态时,与之相对应的电位是平衡电位 E_{\mp} 。随着电极上电流密度的增加,电极不可逆性的程度越来越大,其电位值对平衡电位值的偏离也越来越远。在电流通过电极时,电极电位偏离平衡值的现象称为电极的极化或极化作用。为了明确表示电极极化的状况,常把某电流密度下的电位 E 与平衡电位 E_{\mp} (即可逆电位)间的差值称为过电位(参见“过电位”)。由于电极极化作用的存在,实际电解时要使离子在阴极上还原,外加于阴极的电位必须比可逆电极的电位更负一些;要使离子在阳极氧化,外加于阳极的电位必须比可逆电极的电位更正一些。

根据极化作用产生的原因不同,可把极化作用分为电化学极化和浓差极化两大类。因此,相应地就有电化过电位和浓差过电位。浓差极化是由于电解过程中电极附近溶液与本体溶液浓度发生了差异所致。电化极化则是由于电极反应受到动力学上的障碍所致。

浓差极化 concentration polarization

又称作浓度极化。电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液(指离开电极较远,浓度均匀的溶液)浓度间的差异引起的极化现象,称为浓差极化。当没有电流通过时,电极平衡可逆电位由溶液的浓度 C 根据Nernst方程式决定: $E_{i=0} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$ 。这时电极表面溶液的浓度与本体溶液的浓度是一致的。当有电流通过时,电极表面溶液的浓度就会

有变化,它的浓度不再是 C 而改变为 C_s , 因而电极电位就由 C_s 决定,即:

$$E_{i_{\text{act}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s$$
 因 $C_s \approx C$, 所以按 C_s (电极表面溶液的浓度) 计算的
 实际电极电位值不同于按本体浓度 C 所计算的理论电极电位值 (即
 平衡可逆电位), 这种偏离平衡可逆电位的现象称为浓差极化。由浓差极
 化引起的实际电极电位值与平衡可逆电位之间的差值, 叫做浓差过电位
 (或浓差超电位)。浓差过电位的大小与通过电极的电流密度有关。

去极化 depolarization

又称去极化作用,它是相对于极化而言的。从原则上说,当电极上有
 电流通过时,凡能使电极电位维持在平衡时的可逆电位(符合 Nernst 方
 程式),或使电极电位不随外加电压的改变而迅速地改变,这种作用称为
 去极化作用。

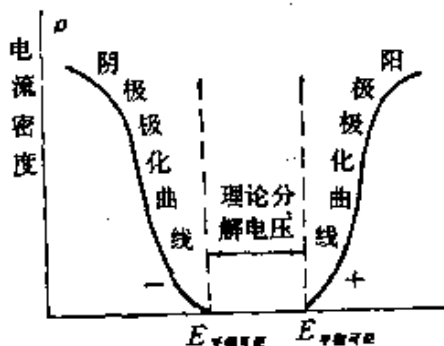
在电解过程中,如电极上无物质析出,电极电位完全受外加电压控
 制,并且改变十分迅速;当电极上有物质析出,电极电位的改变就较慢。
 物质在电极上放电有使这个电极电位不随外加电压改变或改变迟缓的倾
 向。因此,可以在电解池中加一种物质,在电解过程中它可以在阴极上优
 先被还原,也可以在阳极上优先被氧化,这种还原反应和氧化反应并不干
 扰预期电解产物的性质,而恰恰可以保持阴极或阳极的电位,使电极电位
 不致改变到有干扰性的还原或氧化作用的产生。这种作用,就称为去极
 化作用。能产生去极化作用的试剂,称为去极化剂,简称去极剂。例如,
 在酸性溶液中控制电流电解铜时,为了防止阴极的电位不致负到产生 H^+
 放电的干扰性还原反应,可在溶液中加入 NO_3^- 。 NO_3^- 的还原能维持阴极
 的电位,又不影响沉积铜的性质。 NO_3^- 在这里是去极化试剂,此时的电极
 是去极化电极。

极化曲线 polarization curve

电极上没有电流通过时,电极处于平衡状态,与其相对应的电位是平
 衡可逆电位。随着电极上有电流通过和电流密度的增加,电极的不可逆
 程度应运而生并越来越大,其电极电位值与平衡可逆电位值之间的偏离
 也越来越大。通常将这类描述电流密度与极化电极电位之间关系的曲线
 (即电流密度-电位曲线)称为极化曲线。在实用上,由于所研究的电极面
 积已经固定,所以也常常把从极化电极上所获得的电流-电位曲线,叫做

极化曲线。经典极谱波就是在滴汞电极上获得的极化曲线。

图示电解时从阳极和阴极上得到的极化曲线。



电解时，阳极和阴极的电位随电流密度不同偏离平衡可逆电位的情况

去极剂 depolarizer

在电解过程中，当电极的电位改变很小而产生的电解电流很大时，则此电极称为去极化电极。当电极上有物质起反应产生了电流，则此电极的电位就会比较稳定。因此，在极谱分析中把在极化电极上起反应的物质称为去极化试剂，简称

称为去极剂。在电解过程中常利用去极剂的作用来稳定电极的电位。若试剂在阴极上能被还原，则能稳定阴极电位不致负到有干扰性的还原反应产生，这种试剂称为阴极去极剂。若试剂能在阳极上被氧化，则能稳定阳极电位，仅仅不致正到有干扰性的氧化反应产生，这种试剂称为阳极去极剂。

介电常数 dielectric constant

电荷之间的相互作用力与电荷所处的介质有关。浸在电介质中两种电荷的库仑定律表示为

$$F = q_1 q_2 / \epsilon r^2$$

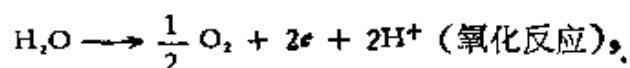
式中 ϵ 就是这种介质的绝对介电常数或电容率。真空中的 $\epsilon = 1$ 。

介电常数 ϵ 的物理意义是表示电的作用力在这种介质中比在真空中小到原来的 ϵ 分之一。按照法拉第的概念，介电常数也是电容器充以这个电介质时的电容值与同一电容器放在真空时电容值的比值。

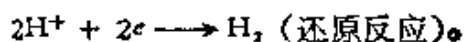
电极反应 electrode reaction

发生在电解池和原电池的两个电极上的化学反应（氧化反应或还原反应），总称为电极反应。例如用二个 Pt 电极电解 H_2SO_4 水溶液，发生在：

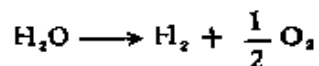
Pt 阳极上的电极反应为



Pt 阴极上的电极反应为

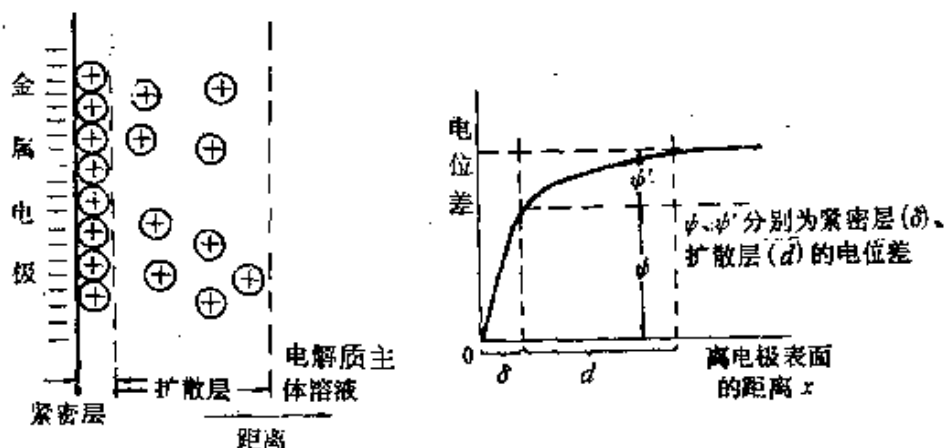


总的电解池反应为



电双层 electrical double layer

又称双电层。将锌片插在含 Zn^{2+} 的溶液中构成了锌电极。在金属锌与溶液的界面上就发生了带电现象, 锌片带负电, 溶液带正电, 锌片上的负电荷自成一个电层, 溶液中的正电荷也自成一个电层, 这样就形成了所谓双电层。金属-溶液界面附近电双层的建立, 必然引起界面附近电位差的产生。其电位分布如图所示。在双电层中, 溶液这部分电层又由二部分



组成: 在金属表面附近较为紧密的一层叫做紧密层, 也称赫姆霍兹层; 其余比较分散的一层叫做扩散层。整个双电层的厚度与溶液的浓度、金属的电荷以及温度等因素有关。

双电层 double layer

即 电双层。

离子活度 ionic activity

当用浓度代入一些从理想体系出发所得到的热力学公式时, 计算结果往往与实际情况不符。这是因为没有考虑到溶液中溶质之间以及溶质与溶剂之间的相互影响。离子活度就是考虑这种相互影响的一种概念。

活度是一种数值,将该数值代入从理想体系出发所得到的热力学公式时,其结果能与实验数值相符合。因此离子活度具有“校正浓度”或“有效浓度”的意义。可以说,离子的活度就是离子的有效浓度。在真实的溶液中,活度与浓度的关系是

$$a = \gamma m_0$$

a = 离子活度,

γ = 离子活度系数,

m = 离子重量摩尔浓度。

但是,单个离子的活度和活度系数还没有任何严格的方法可以测定,实际应用的是平均离子活度和平均活度系数,表示为

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

m_{\pm} = 平均重量摩尔浓度,系正负两种离子重量摩尔浓度的几何平均值。

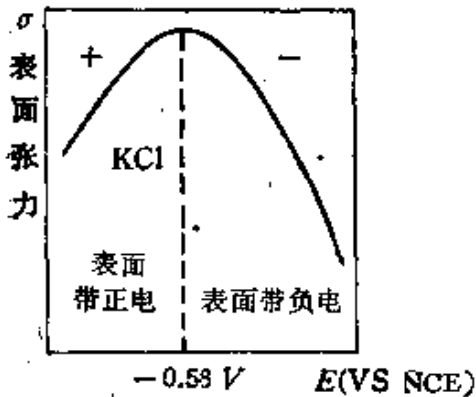
欧姆曲线 ohmic curve

施加于导体两端的电压与通过导体电流的关系曲线称为欧姆曲线。

欧姆曲线的斜率 $R = \frac{\Delta V}{\Delta i}$ 就是该导体的电阻。人们常常利用欧姆曲线线性度的好坏来检验经典极谱仪电位鼓轮电阻的均匀性和转动机构的均匀性,或扫描电压的直线性。

毛细管电荷曲线 electrocapillary curve

以毛细管滴汞电极为极化电极,底部的汞层或甘汞电极为去极化电



极,研究电解质溶液中汞的表面张力与电极电位的关系,所得的表面张力与极化电极电位的抛物型曲线,称为毛细管电荷曲线(如图)。对于不同的电解质溶液,毛细管电荷曲线的形状和峰值所对应的电位,均各不相同。

毛细管端汞的表面张力受二种因素的影响:(1)表面原子的范德瓦尔(Van der Waals)吸力使表面张力增加;(2)表面固定的电荷之间的库仑斥力使表面张力减小。无毛细管活性物质存在时,汞滴的表面张力完全随外加电压的大小及符

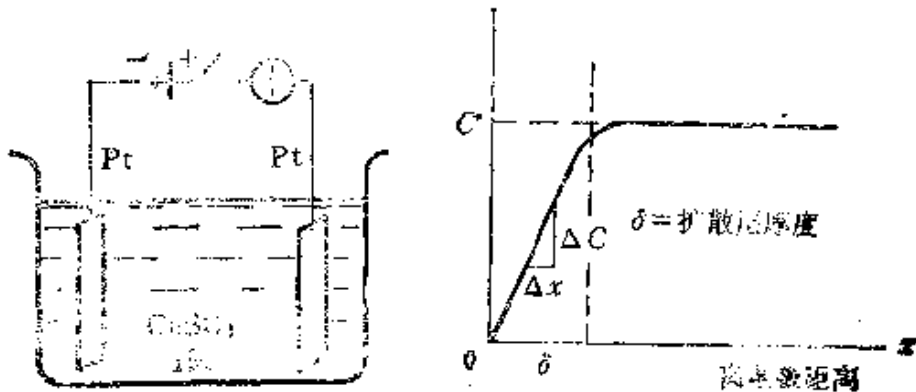
号而定。在曲线开始出现时，外加的电压使汞具有使表面张力减小的正电荷，随着外加电压的增加，管端的正电荷减少，于是表面张力逐步增加，直至汞不带电荷而表面张力达到最大值为止。随着电压的继续增加，汞表面出现负电荷并逐渐增加，于是表面张力又逐步减小。在非毛细管活性的电解质溶液（如 KCl）中，极化电极的电位在 -0.56 伏（vs. SCE）时，汞滴的表面张力最大，这一点就称为汞的毛细管电荷曲线极大，或汞的毛细管电荷零点，或汞的等电点。

浓度梯度 concentration gradient

物质从高浓度区域向低浓度区域扩散，在扩散过程中形成了浓度梯度。

下面以电解的例子说明电极表面形成浓度梯度的情况。

例如将两片 Pt 电极插入 $1M$ $CuSO_4$ 溶液中，加外部电源进行电解，于是 Cu^{2+} 就在 Pt 阴极上还原。当 Pt 阴极的电位远远负于 Cu^{2+} 的析出电位时，电极表面 $x = 0$ 处， Cu^{2+} 浓度为零； x 愈大， Cu^{2+} 浓度愈大。因而，在电解后的某一时刻，电极表面附近的溶液就形成了浓度梯度（如图）。



若这个区域的浓度梯度是一致的，则 Cu^{2+} 的浓度梯度表示为：

$$g = \Delta C / \Delta x = C^* / \delta。$$

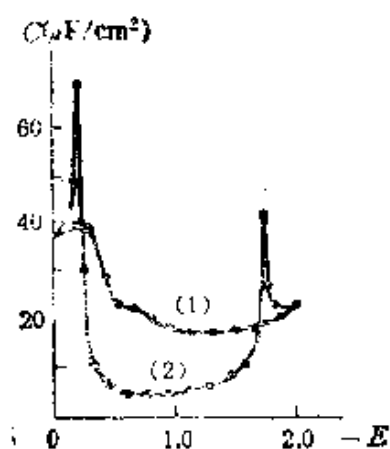
式中 C^* 为主体溶液的浓度

δ 为扩散层厚度。

电极电双层电容曲线 capacitance curve of electrical double layer

电极-溶液的界面存在着电双层。电双层相当于一个平板电容。测

电双层的电容可以揭露电双层的某些性质。由于电双层的电容是电极电位 E 的函数，在不同的电位下有不同的数值，所以从实验中求得的是微分电容。电双层微分电容与电极电位的函数关系曲线，称为电极电双层电容曲线。



(1) $0.1N Na_2SO_4$ 溶液 (2) $0.1N Na_2SO_4 + 10^{-3}N N(C_2H_5)_4^+$ 溶液

电双层电容不仅取决于电极电位，也取决于电解质的性质和浓度。

图为汞电极分别在 $0.1N Na_2SO_4$ 和 $0.1N Na_2SO_4 + 10^{-3}N N(C_2H_5)_4^+$ 溶液中的双电层电容曲线。

比电导 specific conductance

又称电导率。因为电导是电阻的倒数，所以电导率亦为电阻率的倒数。与电阻恰好相反，导体的电导与其截面积成正比，而与其长度成反比，写作：

$$G \propto \frac{A}{l}$$

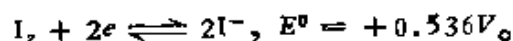
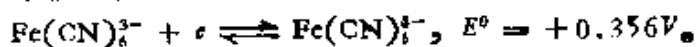
或

$$G = K \cdot \frac{A}{l}$$

比例系数 K 就称为比电导。比电导的物理意义就是长 1 厘米、截面为 1 厘米² 导体所具有的电导。它的量纲为欧姆⁻¹·厘米⁻¹。（比电阻的量纲为欧姆·厘米）。

式量电位 formal potential

从标准电极电位表上查到下列数据：



如果单从 E^0 来考虑， I_2 应是一个比 $Fe(CN)_6^{3-}$ 更强的氧化剂， I_2 应能氧化 $Fe(CN)_6^{4-}$ 。但是，实际上在 $1 mol/dm^3 HCl$ 或 H_2SO_4 中， I_2 不仅不能氧化 $Fe(CN)_6^{4-}$ ；相反， $Fe(CN)_6^{3-}$ 却能定量地氧化 I^- 生成 I_2 。会有 $1 mol/dm^3 HCl$ 、 $1 mol/dm^3 Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $1 mol/dm^3 Fe(CN)_6^{4-}$ 溶液的实际电位并不是 +0.356 伏，而是 +0.71 伏。

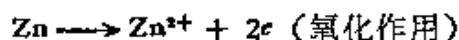
在酸性溶液中， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对实际电位高于标准电位的原因，是由于在酸性溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 都要与 H^+ 结合生成酸性物质，而 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 与 H^+ 结合的生成物要比 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 H^+ 的生成物稳定得多，致使溶液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ 比率显著提高，所以实际的电位提高了很多。配位、沉淀和酸碱等效应的存在都影响电极电位。因此，如果用标准电极电位 E^\ominus 来计算比较复杂体系的电位，就必须考虑配位、沉淀、水解等因素的影响。同时，实际使用的大都是浓溶液，如果不能用活度代替浓度来计算电极电位，也必然会得到不符合实际的情况的结果。所以引进式量电位。

式量电位是指氧化态和还原态都为 1 摩尔浓度或 $[\text{Ox}]/[\text{Red}] = 1$ 时，测得实际体系的电极电位。式量电位可以如同标准电极电位那样来使用，是体系的“实际的标准电极电位”。用式量电位去计算电极电位就不必再考虑活度系数、配位、沉淀、水解等因素的影响，因为它已经在实际测定的过程中给以校正了。

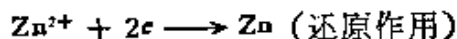
电极电位 electrode potential

许多实验反复证明：把金属插到含有该金属离子的溶液中，金属就变成了电极，具有一定的电位；把惰性金属（如 Pt）插到含有氧化态和还原态电对（例如 $1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{Fe}^{3+}$ 、 $1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{Fe}^{2+}$ ）的溶液中，金属也变成了电极，具有一定的电位。

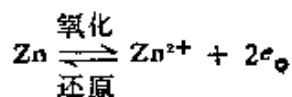
电极电位是怎样产生的呢？今以金属 Zn 为例来说明。金属锌是一种强还原剂，它有比较强烈的失去电子的倾向：



当 Zn 片插到 Zn^{2+} 盐溶液中对，这种倾向就表现为 Zn 变成 Zn^{2+} 离开金属晶体，并在溶液中负离子的吸引下进入溶液，从而使锌片有了多余的电子，带上了负电。另一方面， Zn^{2+} 是 Zn 的氧化态，也存在取得电子重新变为金属 Zn 的倾向：

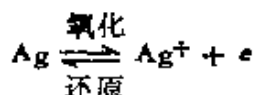


当 Zn 片表面附近 Zn^{2+} 愈来愈多，以及 Zn 片上积聚的负电荷越来越多时，这种倾向也愈来愈大。上述两种相反的倾向，开始时并非势均力敌，Zn 的氧化倾向要大于 Zn^{2+} 的还原倾向，



两种倾向在作用过程中均向着削弱自己的方向转化,作用的最后结果,达到动态平衡。由于在平衡到达以前从锌片下到溶液中 Zn^{2+} 的数目大于从溶液中回到锌片上的 Zn^{2+} 的数目,因此,锌片带负电,锌片附近的溶液带正电。于是就在电极与溶液的相界面处构成了所谓“双电层”(参见“双电层”),电极与溶液间就有了电位差。

Ag 电极的情况恰和 Zn 电极相反,在电极反应:



达到平衡以前, Ag^+ 的还原倾向大于氧化倾向,所以在建立平衡以后, Ag 片有多余的 Ag^+ 而使它带正电,溶液则带上负电。同样,在电极和溶液的界面上也产生了电位差。

任何金属电极都包含着同一物质的两种状态:氧化态和还原态。故都有类似上述的情况,只不过由于两种倾向大小程度不同,电极-溶液界面电位差的大小和符号也就不同而已。

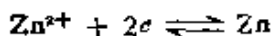
因为目前还尚无测量一个孤立的电极的电位的方法,只能选一个标准电极,把标准电极与另一个电极结合起来,测量两电极的电位差,这样就可以得到另一个电极的电位。

国际上规定的标准电极是标准氢电极(参见“标准氢电极”)。在实际测量中常用的标准电极是饱和甘汞电极。

因此,当我们谈到电极电位时,我们所讲的电极电位总是指以某一标准电极的电位为标准的电极电位;当我们讲测量一个电极的电位时,就是指测量那个电极与标准电极之间的电位差,这就是电极电位的涵义。

实际应用上用作标准电极的饱和甘汞电极,习惯称参比电极。

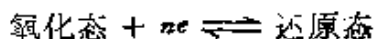
电极电位与离子浓度的关系可用 Nernst 方程式表示。例如 Zn 电极,电极反应为



25°C 时的电极电位方程式为

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \lg a_{Zn^{2+}}$$

对于任意的电极反应



电极电位方程式表示为

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

标准电极电位 standard electrode potential

电极电位方程式 $E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}}$ 中的 E° , 称为标准电极电位。

标准电极电位就是当参与电极反应的所有物质都处于标准状态 (即氧化态和还原态的活度均等于 1) 时的电极电位。

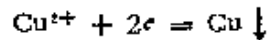
标准电极电位可以从有关专业书籍和手册上查到。根据 E° 的大小可以比较各种物质氧化、还原的能力。 E° 越正, 表示这个体系氧化态的氧化能力越强; E° 越负, 表示该体系还原态的还原能力越强。

氧化-还原电位 redox potential

泛指氧化-还原电偶的电极电位。因为任何一个电极反应总是存在氧化和还原两种状态的平衡。氧化-还原电位就是电极电位。参见“电极电位”。

分解电压 decomposition voltage

加直流电压于电解池的两个电极上, 使电极上发生氧化-还原反应的过程称为电解。例如电解硫酸铜的酸性溶液, 插入两个铂电极, 充分搅拌溶液, 接上直流电源。逐渐增加外加电压, 同时记录相应的电流, 绘制电流-电压曲线。起先电流很小, 在电解池的两个电极上看不到电解现象发生。当电压增加到某一数值后, 电流急剧增加, 电解开始连续进行。这时电解池的阴极发生还原反应, 析出金属铜:

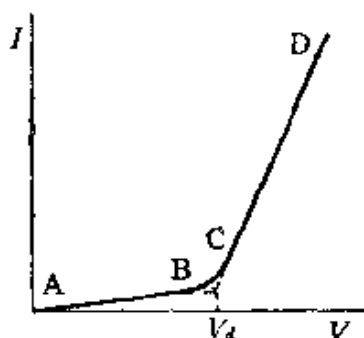


同时电解池的阳极发生氧化反应, 产生氧气:



这样, 一个铂电极成为铜电极, 一个铂电极成为氧电极, 它们组成了一个原电池。原电池电动势的方向与外加电压的方向相反。这个电动势称为电解过程中的反电压。所以要进行电解, 在电解池两极上所加的外加电压不得小于电解过程中产生的反电压。使某一电解质溶液连续不断地发生电解所必须的最小外加电压, 称为该电解质的分解电压 $V_{\text{分}}$ 。分解电压

在数值上等于反电压 $V_{\text{反}}$ 。



在电流-电压曲线上,当外加电压小于分解电压时,只有微量电流通过电解池,这个电流称为残余电流(AB线)。外加电压大于分解电压后,电流随电压几乎直线上升(CD线)。将CD线向下延伸与残余电流AB线的延长线相交,交点的电压就是分解电压。当外加电压大于分解电压时,电解才能继续进行。这时,外加电压大部分用于克服电解池的反电压,一部分用于

克服电解池的内阻。电解电流和外加电压的关系如下:

$$V_{\text{外}} = V_{\text{分}} + IR$$

式中 I 为电解电流, R 为电解池内阻。

在可逆情况下,分解电压等于电解过程中形成的原电池的 reversible 电动势(数值相等方向相反),所以可以计算出分解电压的理论值。例如电解 $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CuSO}_4 - 0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,形成的原电池正极为氧电极。近似计算,用浓度代替活度。

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^{\circ} + \frac{0.059}{4} \lg p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4$$

$$E_{\text{O}_2} = 1.23 \text{ 伏 (假定 } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ 大气压)}$$

负极为铜电极。

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0.34 \text{ 伏}$$

$$E_{\text{可逆}} = E_{\text{O}_2} - E_{\text{Cu}} = 1.23 - 0.34 = 0.89 \text{ 伏}$$

从理论上计算,外加电压只要大于 0.89 伏就可使电解过程进行,但实际上分解电压为 1.5 伏,多需的电压称为过电压。过电压包括阳极上的过电位和阴极上的过电位。在电解过程中,外加电压和电极电位的关系如下:

$$\begin{aligned} V_{\text{外}} &= (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + IR \\ &= (E_a - E_c) + IR \end{aligned}$$

式中 E_a° 和 E_c° 各表示阳极和阴极的 reversible 电位, η_a 和 η_c 各表示阳极和阴极的过电位, E_a 和 E_c 各表示阳极和阴极的实际电位。所以

$$V_{\text{分}} = E_a - E_c$$

析出电位 deposition potential

又称放电电位。电解时离子或分子在阳极失去电子发生氧化反应或在阴极得到电子发生还原反应的过程称为放电。例如电解硫酸铜溶液， Cu^{2+} 在阴极放电成为金属铜在电极上析出， OH^- 在阳极放电成为氧气在电极上析出。为了使某种离子放电，需要在阳极或阴极加上一定的电位。能使离子放电的最小电位称为析出电位。由于离子在电极上放电需要或多或少的过电位，所以实际上离子的析出电位为该电极的平衡电位(按能斯特方程式计算的电位)与过电位之和。析出电位可由极化曲线确定。所谓极化曲线是描述电流强度与电极电位之间的关系的曲线。极化曲线与电流-电压曲线(参见“分解电压”)相似。纵坐标为电流，横坐标为电极电位，对应于电流强度开始急剧增加的电极电位称为析出电位。

沉积电位 deposition potential

电解时电极反应的产物以纯金属或难溶化合物的形式沉积于电极上，其析出电位也称为沉积电位。如电解时金属阳离子一般还原为金属沉积于阴极上。铅离子也可以氧化为二氧化铅沉积于阳极上。

平衡可逆电位 equilibrium reversible potential

电极上无电流通过，电极处于平衡状态符合 Nernst 方程式的电位。参见“极化作用”。

过电位 overpotential

又称超电位。在电解时，实际所需的外加电压总要比理论计算值高。例如，电解 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 的水溶液，在阳极在阴极分别得到 O_2 和 H_2 。理论计算的分解电压为 1.23 伏，而实际需要大约是 1.7 伏。这是因为：要使 H^+ 在阴极放电析出 H_2 ，外加于阴极的电位必须比阴极平衡可逆电位更负一些，要使 OH^- 在阳极放电析出 O_2 ，外加于阳极的电位必须比阳极平衡可逆电位更正一些。阳极(或阴极)的实际析出电位与阳极(或阴极)平衡可逆电位的差值，称为阳极(或阴极)的过电位。过电位的大小与放电离子的性质、电极材料、温度及电流密度等因素有关。当前几种因素一定时，电流密度愈大，过电位愈大。电解时实际分解电压与理论分解电压的差值，称为过电压(即超电压)。过电压等于阳极过电位与阴极过电位绝对值之和。即过电压 $\Delta E = |\eta_+| + |\eta_-|$ 。 η_+ , η_- 分别为某一电流

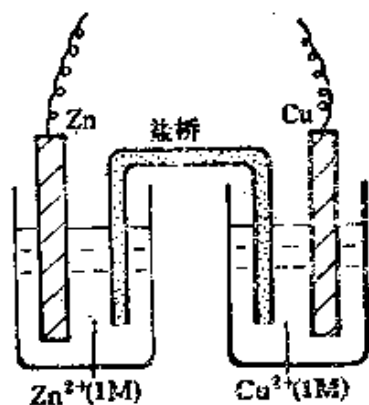
密度下阳极与阴极的过电位。

液体接界电位 liquid-junction potential

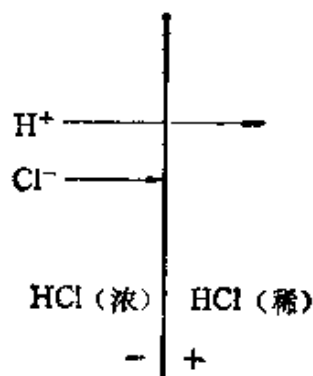
当含有不同溶质的两种溶液相接触时，或者当所含溶质相同而浓度不同的两种溶液相接触时，在两种溶液的交界面上，都存在着微小的电位差，这个电位差称为液体接界电位。它的大小一般不超过几十毫伏。液体接界电位的产生是由于离子迁移的速率不同，从而在界面上发生不相等的电荷交换所致。例如，在两种浓度不同的 HCl 溶液的界面上，HCl 将从浓的一边向稀的一边扩散。但是 H^+ 的运动速度比 Cl^- 快，在稀的一方将由于出现过剩的 H^+ 而带正电；在浓的一方则由于有过剩的 Cl^- 而带负电，所以两溶液之间就产生了电位差。这种电位差使 H^+ 的扩散速度减慢，使 Cl^- 的扩散速度加快，最后达到平衡状态，两种离子以相同的速度扩散，电位差维持恒定。

由于离子扩散的情况时常变化，即使在相同条件下，液体接界电位也常不能复验。因此，在要求准确的电位测量中，总是避免使用有液体接界的电池，或者应用盐桥（在倒置的 U 型管中盛 KCl 或 NH_4NO_3 溶液，放在两个溶液之间，以代替原来两溶液的直接接触），使液体接界电位减小到最低的限度。（如图）

液体接界电位也称扩散电位。



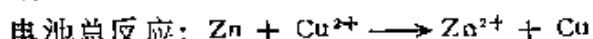
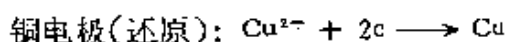
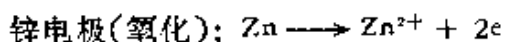
消除液体接界电位的盐桥
(参见“盐桥”)



两种浓度不同的 HCl 溶液产生液
接电位的示意图

自发电池 galvanic cell

能够自发地将化学能转变成电能的装置，称为自发电池。自发电池也就是原电池。例如丹尼尔电池(铜锌电池)，由于铜锌两个电极上自动发生化学变化(电极反应)，从而在外电路产生电流。



这就自发地使化学能变成了电能，将在外电路作功

当量电导* equivalent conductance

为了比较各种电解质溶液的导电能力，引进了当量电导的概念。

当量电导(λ)是指把含有一克当量的电解质溶液全部放在相距为1厘米的两个平行电极之间的电导。此时溶液的电导=电导率 \times 溶液体积。即 $\lambda = K \cdot V$ 。由于一克当量电解质溶液的体积随溶液的浓度而变，故当量电导(λ)、溶液的电导率(K)及溶液的当量浓度(C)间存在下列关系：

$$\lambda = K \cdot \frac{1000}{C}$$

当量电导 λ 的量纲为：姆欧·厘米²·克当量⁻¹。



当量电导的定义

迁移率 mobility

离子的迁移率表示离子在外加电场的作用下，在溶液中运动速度的快慢。在一定的介质中，离子在溶液中的迁移率与离子所带的电荷以及所施加的电位差成正比而与距离成反比，即与电位梯度 $\frac{dE}{dl}$ 成正比。介质不同，速率也不同。此外，温度、溶液的浓度、异电荷离子的吸引力等均能影响某种离子的速率。离子的迁移速率可以表示为

$$u_+ = U_+ \frac{dE}{dl}, \quad u_- = U_- \frac{dE}{dl}$$

* 按照国际规定，当量电导应改成摩尔电导，这里仍沿用过去习惯。

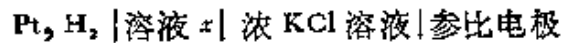
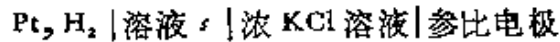
其中 U_+ , U_- 是比例系数, 称为离子淌度。淌度代表电位梯度 $\frac{dE}{dl}$ 等于 1 时的离子迁移速率。毫无疑问, 离子的淌度与温度、浓度等因素有关。

pH pH

1909 年丹麦化学家 Sørensen 提出用 pH 表示溶液中氢离子的浓度, 定义为: $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ 。测量由氢电极和参比电极组成的电池的电动势以测定溶液的 pH。以后随着电化学的发展, 知道电池的电动势决定于离子的活度而不是浓度。于是重新定义为: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ 。但是用电动势法也不能正确测出氢离子的活度, 因为用于测量的电池必定含有数值未知的液体接界电位。并且这个定义仅包含一种离子活度, 而溶液中正、负离子总是共同存在的。单种离子的活度和活度系数还没有严格的方法可以测定。所以实际上溶液的 pH 是用已知 pH 的缓冲溶液作为标准用电位法测定的。

实用的 pH 标度, 定义如下:

标准溶液 s (pH 为 pH_s) 和未知溶液 x (pH 为 pH_x) 在相同的温度下, 用相同的参比电极和相同的盐桥分别组成电池:



以上两个电池的电动势分别为 E_s 和 E_x 。两种溶液的 pH 之差与电动势之差有以下的关系:

$$\text{pH}_x - \text{pH}_s = \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$$

则未知溶液的 pH 为

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。 $2.303RT/F$ 是温度的函数, 在 25°C 时其数值为 59.1 毫伏。所以测定 pH 的仪器中应有补偿温度的元件。两个电池中的氢电极可用其他氢离子响应电极 (如玻璃电极, 氢醌电极) 代替。盐桥溶液的浓度应大于 3.5 重量摩尔浓度。由于液体接界电位可能因溶液的 pH 不同而改变, 为了减少误差, 选用的标准溶液其 pH 应该与待测溶液的 pH 相近。

国际纯粹化学与应用化学联合会确定了五种标准溶液的 pH 值, 可以作为测定 pH 的标准。标准溶液的组成及 pH 值见下表。

标准缓冲溶液的 pH

溶液 \ pH 值	t/°C					
	10	15	20	25	30	35
酒石酸氢钾 (25°C 饱和)				3.557	3.552	3.549
苯二甲酸氢钾 (0.05m)	3.998	3.999	4.002	4.008	4.015	4.024
磷酸二氢钾 (0.025m) 磷酸氢二钠 (0.025m)	6.923	6.900	6.881	6.865	6.853	6.844
磷酸二氢钾 (0.008695m) 磷酸氢二钠 (0.03043m)	7.472	7.448	7.429	7.413	7.400	7.389
硼砂(0.01m)	9.332	9.276	9.225	9.180	9.139	9.102

(m 为重摩尔浓度)

pH 计 pH meter

pH 计是一种测量溶液 pH 值的电子仪器，包括电极和电位计两部分。测定的原理是电位法。根据能斯特方程式，氢电极的电位与溶液的 pH 有线性关系：

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0.0591 \lg a_{\text{H}^+} (25^\circ\text{C})$$

$$\approx E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.0591 \text{pH}$$

单个电极的电位无法测定，要把氢离子指示电极与一个参比电极组成工作电池，再测定电池的电动势。常用的参比电极有甘汞电极，银-氯化银电极。常用的指示电极有氢电极，玻璃电极和氢醌电极。以玻璃电极应用最广。

玻璃电极的玻璃膜对氢离子敏感，能响应溶液 pH 的变化。玻璃球内装 pH 值一定的缓冲溶液。球内有一内参比电极(银-氯化银电极)。玻璃电极的电位包括四个部分：

1. 内参比电极的电位 $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ ，为常数。

2. 玻璃膜内界面电位， $E_1 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a'_{\text{H}^+}$ 。

3. 玻璃膜外界面电位, $E_{II} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$ 。

4. 不对称电位 $E_{\text{不对称}}$ 在一定条件下为常数。

玻璃膜内外界面电位之差称为膜电位 E_M 。

$$E_M = E_{II} - E_I = 0.0591 \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}} \quad (25^\circ\text{C})$$

因内缓冲溶液的 pH 一定, a_{H^+} 为一常数, 所以

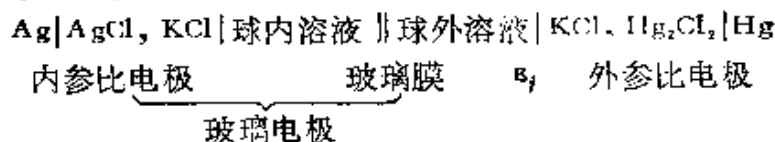
$$E_M = k + 0.0591 \lg a_{H^+} = k - 0.0591 \text{pH}_x$$

玻璃电极的电位为:

$$\begin{aligned} E_{\text{玻璃}} &= E_{\text{AgCl/Ag}} + (k - 0.0591 \text{pH}_x) + E_{\text{不对称}} \\ &= K' - 0.0591 \text{pH}_x \end{aligned}$$

所以在一定温度时, 玻璃电极的电位与试液的 pH 有线性关系。

测定 pH 时将玻璃电极与外参比电极 (一般用甘汞电极) 一同浸入待测溶液中, 这时玻璃电极与外参比电极组成一个电池:



电池两电极间的电位差为

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻璃}} + E_j \quad (\text{液体接界电位}) \\ &= E_{\text{甘汞}} - (K' - 0.0591 \text{pH}_x) + E_j \\ &= K + 0.0591 \text{pH}_x \quad (25^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

式中 K 包括内外参比电极间的电位差以及不对称电位 (内外参比电极相同, 玻璃膜内外溶液的 pH 也相同时, 玻璃电极和外参比电极之间的电位差), 和液体接界电位 (两种不同的溶液接触时, 界面上产生的电位差)。在一定的条件下 K 为常数。所以电池两电极间的电位差决定于试液的 pH。25°C 时, pH 每改变一个单位, 相当于电压改变 59.1 毫伏。对于已知 pH 值的标准溶液

$$E_s = K + 0.0591 \text{pH}_s$$

对于未知溶液

$$E_x = K + 0.0591 \text{pH}_x$$

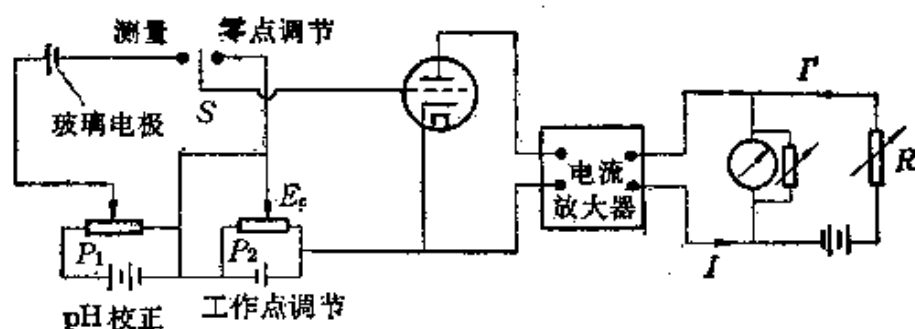
它们之间的关系为

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.0591}$$

测定溶液的 pH 就是用 pH 计测定玻璃电极和参比电极之间的电位差。测定时先用已知 pH 值的标准缓冲溶液校准仪器，然后测定未知液的 pH。标准溶液的 pH 和待测溶液的 pH 应尽量接近。

因为玻璃电极的内阻很大（约几百兆欧），要使电位的测量准确到 0.5 毫伏（相当于 0.01 pH 的误差），电流就要小到 10^{-12} 安培。测量这样小的电流要用电子线路。常用的 pH 计有两种类型：直读式 pH 计和电位计式 pH 计。

直读式 pH 计就是电子管毫伏计。利用放大线路将玻璃电极与参比电极之间的电位差转变为电流。电流计上有毫伏和 pH 两种刻度。电流计指针的偏转直接指示溶液的 pH 值。直读式 pH 计的原理如图所示。电



子管的栅极电压 E_g 由 P_2 （工作点调节）控制，以选择合适的工作点。与 E_g 相对应的电流为 I 。调节 R 用方向相反的电流 I' 与 I 对消，使电流计指针不偏转。当电池的电压加到栅极上时，电流计指针偏转，指示出 pH 值。使用仪器时先将开关 S 放在“零点调节”，调节电阻 R 使电流计指零（ $\text{pH} = 7$ ）。再将 S 放在“测量”，把标准 pH 溶液放入电池，调节 P_1 （pH 校正）使电流计指针指示标准 pH 溶液的 pH 值。然后把试液放入电池，电流计直接指示试液的 pH 值。直读式 pH 计要求放大器有好的线性和稳定性。其准确度较差。优点是读数迅速，可用于自动控制。雷磁 25 型酸度计和 pH

