



## 第七章 电分析化学导论

---

电分析化学是根据物质在溶液中的电  
化学性质及其变化来进行分析的方法，以  
电导、电位、电流和电量等电化学参数与  
被测物质含量之间的关系作为计量的基  
础。



## 7.1 基本术语和概念

---

1. 原电池、电解池、电池反应、电池

图解表达式

2. 能斯特方程  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$

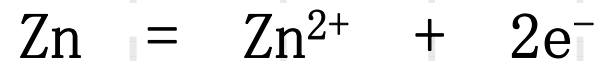
3. 标准电极电位和条件电位

4. 电池电动势



例如，将铜棒和锌棒插入 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{ZnSO}_4$ 的混和溶液中，用导线将铜棒和锌棒相连便构成了一个电化学池，简称电池。

电极表面发生氧化还原反应：



电池图解表达式为



氧化  
阳极

还原  
阴极

-

+

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$





## 7.2 电极

### 7.2.1 金属电极、膜电极、微电极和化学修饰电极

#### (一) 金属电极

##### 1. 第一类电极

金属与金属离子溶液组成， $M | M^{n+}$

有Ag, Cu, Zn, Cd, Hg, Pd等

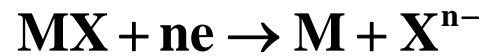


$$E = E_{M^{n+},M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

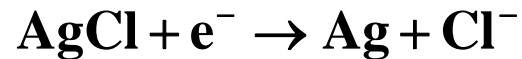


## 2. 第二类电极

金属及其难溶盐和络离子所组成,  $M | MX, X^{n-}$

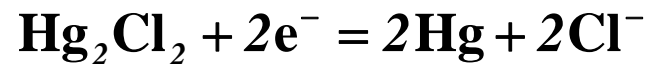


a)  $Ag|AgCl(s), Cl^-$



$$E = E_{AgCl, Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-}} = E_{AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

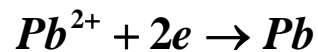
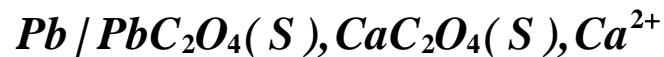
b)  $Hg | Hg_2Cl_2(s), Cl^-$



$$E = E_{Hg_2Cl_2, Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2} = E_{Hg_2Cl_2, Hg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

### 3. 第三类电极

金属与两种具有共同阴离子或络合剂的难溶盐或难离解的络离子组成,  $M|MX, NX, N^{n+}$



$$E = E_{Pb^{2+}, Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln Pb^{2+}$$

$$= E_{Pb^{2+}, Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp}(PbC_2O_4)}{K_{sp}(CaC_2O_4)} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

$$= E'^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}}$$

$$K_{sp}(PbC_2O_4) = a_{Pb^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \quad K_{sp}(CaC_2O_4) = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}}$$

$$a_{Pb^{2+}} = a_{Ca^{2+}} \cdot \frac{K_{sp}(PbC_2O_4)}{K_{sp}(CaC_2O_4)}$$



## 4. 零类电极（惰性金属电极）

---

- 本身不参与电极反应，只是作为氧化还原反应的场所
- 金、铂、碳等

例 a) 氢电极  $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$

b)  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

- 以上四类共同特点：**有电子交换反应，即氧化还原反应发生。**



## (二) 膜电极

- 具有敏感膜并能产生膜电位

## (三) 微电极

- 用铂丝或碳纤维制成，其直径只有几纳米或几微米。

## (四) 化学修饰电极

- 若在由铂、玻璃碳等制成的电极表面通过共价键键合、强吸附或高聚物涂层等方法，把具有某种功能的化学基团修饰在电极表面，使电极具有某种特定的性质，这类电极称为化学修饰电极。







## 7.2.2 指示电极和参比电极

1. 指示电极：测定过程中溶液本体浓度不发生变化  
工作电极：测定过程中溶液本体浓度会发生变化（电解）  
测量时电位要变化，借以反映待测离子浓度或活度
2. 参比电极：测量时电位基本不变，作其它电极测量时的比较标准，Ag-AgCl、甘汞、氢电极等  
辅助电极和对电极：提供电子传导的场所，与工作电极组成电池，形成通路



## 7.3 电分析化学的分类及特点

### (一) 分类

#### 1. 电导分析法 (1) 电导法 (2) 电导滴定法

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \rho \frac{l}{A} \rightarrow G = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \kappa \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{\theta} \quad (\theta = \frac{l}{A})$$

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \frac{\kappa}{C}$$

$\Lambda_m$ : 摩尔电导 含有**1mol**电解质的溶液在距离为 **1m** 的两电极间所具有的电导, 单位为  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m^\infty$ : 无限稀释摩尔电导 (一定温度、溶剂中是一 定值)

$$\Lambda_m^\infty = \sum \Lambda_{m_i}^\infty$$

$$G = \frac{1}{\theta} \sum C_i \Lambda_{m_i}$$



例  $A=1.11\text{cm}^2$   $l=1.00\text{cm}$  两平行铂电极来测定水的电阻，理论值为多少？

( $\Lambda_{\text{m,H}^+}^{\infty}=3.4982\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_{\text{m,OH}^-}^{\infty}=1.976\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )

解：

$$G = \frac{A}{l} \sum C_i \Lambda_{m_i}^{\infty}$$
$$= \frac{1.11 \times 10^{-4}}{1.00 \times 10^{-2}} \times (1.976 + 3.4982) \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-7} \times 10^3$$
$$= 6.08 \times 10^{-8} \text{ S}$$

$$R = \frac{1}{G} = 1.65 \times 10^7 \Omega = 16.5 \text{ M}\Omega$$

电导法主要应用于水质纯度的鉴定。

2. 电位分析法：根据电池电动势或指示电极电位的变化来进行分析的方法。

电位法      电位滴定法

3. 伏安法和极谱分析法

用电极电解被测物质的溶液，根据所得到的电流—电压曲线来进行分析的方法称为伏安法。

液态电极作工作电极——极谱法

固态电极作工作电极——伏安法

4. 电解和库仑分析法：

电解时电极上析出物质的质量——电重量法

电解过程所消耗的电量——库仑分析法





## (二) 特点

---

1. 分析速度快;
2. 选择性好
3. 灵敏度高;
4. 用量少, 适用于进行微量操作;
5. 仪器简单, 经济并易于自动控制。