

# 儀器分析講義

## 第五回

503430-5



社團法 人 考友社 出版發行

# 儀器分析講義 第五回



第七講 電化學分析之介紹.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	3
一、電化學基本原理.....	3
二、電位分析法.....	12
三、電導分析法.....	21
四、電解分析法.....	25
五、庫倫分析法.....	27
六、極譜分析法.....	32
七、伏特安培法.....	40
精選試題.....	48

# 第七講 電化學分析之介紹



## 命題大綱

- 一、電化學基本原理
  - (一)化學電池
  - (二)電極電位
  - (三)電極的分類
  - (四)電解及極化
  - (五)電分析方法之類型
- 二、電位分析法
  - (一)直接電位分析法
  - (二)電位滴定法
- 三、電導分析法
  - (一)基本原理
  - (二)電導之裝置
  - (三)電導分析的應用
- 四、電解分析法
  - (一)恒電流電解法
  - (二)控制電位電解法
  - (三)汞陰極電解法
- 五、庫倫分析法
  - (一)基本原理
  - (二)恒電位庫倫分析法
  - (三)恒電流庫倫分析法
  - (四)微庫倫法
  - (五)庫倫滴定法的特點與應用
- 六、極譜分析法
  - (一)基本裝置
  - (二)極譜圖
  - (三)極譜分析與一般電解法之主要差異
  - (四)尤考維奇方程

## 503430-5

- (五)極譜波方程式
- (六)干擾電流
- (七)極譜法用於定量分析之方法
- (八)極譜分析之應用
- (九)新的極譜方法

### 七、伏特安培法

- (一)伏安法與電位法、庫倫法之差異
- (二)伏安法之儀器裝置
- (三)伏安法之分類
- (四)剝除伏安法
- (五)伏安法之應用



## 重點整理

### 一、電化學基本原理

電化學分析是利用物質的電化學性質進行分析的方法。它是將待測溶液與相應的電極組成化學電池，並根據電池中的各種電學參數與溶液濃度之間的關係進行測定的一類方法。基於溶液的電化學性質不同，電化學分析方法可分為：電位分析法、電導分析法、電解分析法、庫倫分析法、極譜分析法、伏特安培法。

由於電化學分析具有儀器比較簡單，靈敏度和準確度較高，易實現自動和連續分析等優點，故在生產及科學研究中得到了廣泛應用。

#### (一)化學電池 (Chemical Cells)：

在上述的各種方法中，化學電池都是不可缺少的裝置，因此，先介紹化學電池的基本原理。

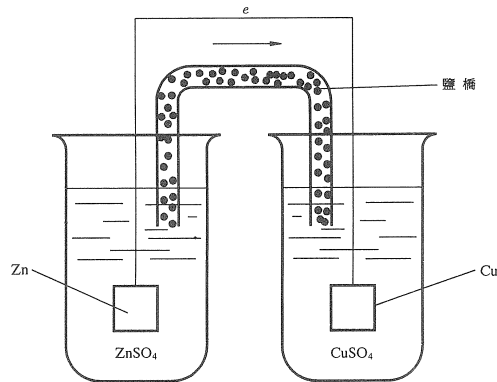
在直流電化學電池中包括有兩只電流導體，而稱之為電極 (electrode)，每一支電極都被浸入於適當的電解質溶液中。電池中兩支電極可以是相同的，或不相同的導體，它們所接觸的溶液也可以是相同或不相同的，為使兩個半電池中的溶液互不混合，一般用半透膜或鹽橋 (salt bridge) 將其隔開。

當希望電池中產生電流時，必須要利用金屬導體，將兩支電極以外線路方式連接在一起；兩個電解質溶液要彼此有接觸，才能夠使得電解質溶液中的離子可以移動至另一種電解質溶液中；電子之傳遞反應可以在每一支電極上發生。

化學電池可分為電流電池 (galvanic cell) 和電解電池 (electrolytic cell)，電流電池是將化學能自發地轉換成電能的裝置；電解電池是將電能轉換成化學能的裝置。這兩類化學電池在電化學分析中均有應用。

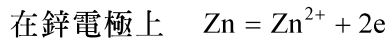
#### 1. 電流電池 (Galvanic Cell)：

我們所熟知的丹尼爾 (Daniell) 電流電池，如圖(-)所示，它是將一塊鋅片插入  $\text{ZnSO}_4$  溶液中和一塊銅片插入  $\text{CuSO}_4$  溶液中，用鹽橋隔開的兩個半電池組成。



圖(一) 丹尼爾電池

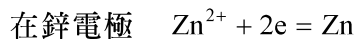
當用導線將鋅片和銅片接通時，通過電流表可知回路中有電流通過，同時還發現鋅片開始溶解，銅片上有銅析出，兩支電極上的反應為：



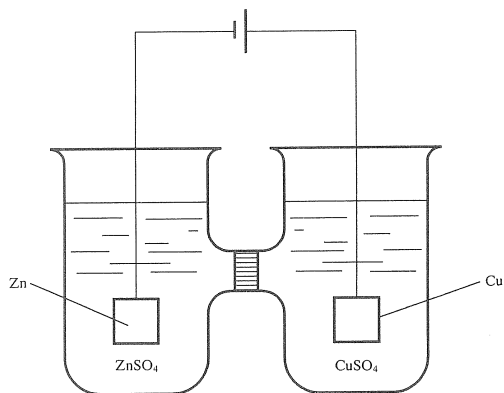
在此把發生氧化反應的電極稱為陽極（anode），發生還原反應的電極稱為陰極（cathode）。在外電路中，由於電子由鋅電極流向銅電極，鋅電極為負極，銅電極為正極。

## 2. 電解電池（Electrolytic Cell）：

若將大於電池電動勢的外電源接到上述電流電池上，電源正極接銅電極，負極接鋅電極，如圖(二)所示，電極反應則與原來的情況相反。



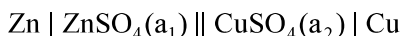
此時，銅電極為陽極，鋅電極為陰極。則化學電池由原來的電流電池轉變成電解電池。



圖(二) 電解電池

從以上討論可以看出，當電池性質改變時，電極的陰陽極性改變了，但其正負極性並未改變。因此，不能簡單地把電池的正極看成陽極，電池的負極看成陰極，這必須根據化學電池的性質來確定。

上述丹尼爾電池可用符號表示為：



說明：電池的正極及其所接觸的溶液寫在右邊，負極及其所接觸的溶液寫在左邊，每一條豎線「|」表示不同的相界面，在每一個界面之間都存在著電位差，以兩條豎線「||」表示鹽橋，電池中溶液應註明濃度，純固體應註明「固」或「S」，氣體應註明分壓。此時電池的電動勢為銅電極的電極電位減去鋅電極的電極電位。

$$E_{\text{池}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\text{通式為：} E_{\text{池}} = E_{\text{陰}} - E_{\text{陽}}$$

當計算的電池的電動勢  $E_{\text{池}}$  為正值時，說明此電池為電流電池；當  $E_{\text{池}}$  為負值時，說明電池為電解電池。

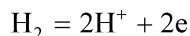
## (二)電極電位：

當一種金屬浸入含有該金屬離子的溶液時，在金屬和溶液接觸的界面就會產生電位差，稱它為相間電位。相間電位的數值可用來判斷電極上氧化還原反應進行的方向和可能性。

實際上是無法測量單一電極相間電位的絕對值。通常，會把某一電極體系同一支標準參考電極體系組成電流電池，通過測量電流電池的電動勢就可得到該電極的相對相間電位，即電極電位。這樣測得的數值與相間電位的絕對值之差為同一未知的常數值。

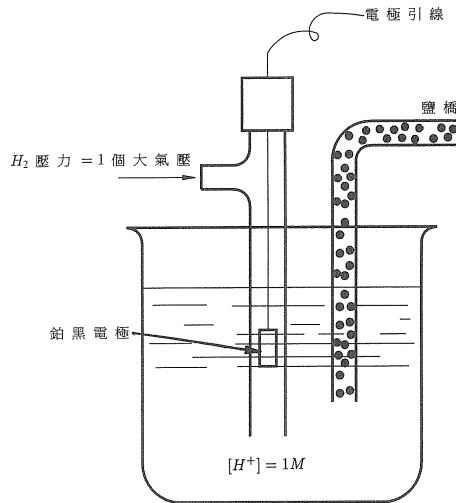
### 1. 標準氫電極（SHE）：

根據國際純粹與應用化學協會（IUPAC）的建議，採用標準氫電極（SHE）為標準參考電極，圖(三)是標準氫電極的示意圖。它是將一個鍍有鉑黑的鉑片浸入氫離子活性為 1 的溶液中，並不斷地通入分壓為 1 個大氣壓的氫氣，在電極上發生的反應為：



並指定標準氫電極在任何溫度下的電極電位為零。因此某電極體系的電極電位為，在某一溫度下該電極體系與標準氫電極組成電流電池時所測得的電池電動勢。當電極體系各成分均為單位活性（壓力）時的電極電位稱為標準電極電位（standard electrode potential）。當外電路接通時，電子從外電路由標準氫電極流向該電極的電極電位為正號

，相反則為負號。正號的意思表示還原反應能自發進行；負號則表示不能自發進行。



圖(三) 標準氫電極

## 2. 飽和甘汞電極 (Saturated Calomel Electrode; SCE) :

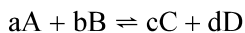
由於標準氫電極使用不方便，實際測定時，常採用電位穩定，重現性好，可逆性好，易製備的飽和甘汞電極，Ag—AgCl 電極作參考電極。以飽和甘汞電極為參考電極和以標準氫電極為參考電極的電極電位關係為：

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{SCE}} + E'_{\text{SHE}}$$

說明： $E_{\text{SCE}}$  為飽和甘汞電極的電極電位，25°C時  $E_{\text{SCE}} = +0.242$  伏， $E'_{\text{SCE}}$  為以飽和甘汞電極為參考電極測得的電極電位。例如，25°C時，以 SCE 為參考電極測得  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的標準電位為 +0.529 伏，若以 SHE 為參考電極時的電極電位則為：

$$E_{\text{SHE}} = 0.529\text{伏} + 0.242\text{伏} + 0.771\text{伏}$$

當電極體系各成分不為單位活性（壓力）時，電池電動勢可由能斯特方程（Nernst equation）計算，若電池反應為：



則方程式為：

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a}$$

式中

E：可逆電池的電動勢。



$E^\circ$ ：電池的標準電動勢。

$R$ ：氣體常數，其值為  $8.314$  焦耳/ $^\circ\text{K}$ 、莫耳 ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \text{mol}^{-1}$ )。

$F$ ：法拉第常數，其值為  $96487$  庫倫/莫耳 ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

$T$ ：熱力學溫度。

$n$ ：電池反應中參加反應的電子數。

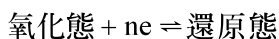
$a$ ：表示作用物的活性。作用物是氣體時以大氣壓表示，作用物是純固體或純液體時： $a = 1$ 。

當電池反應達到平衡時，電池電動勢等於零，上式可轉化為：

$$E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} = \frac{0.0592}{2} \log k$$

式中  $k$  為電池反應的平衡常數，若電極電位  $E^\circ$  已知，則可根據上式求得該反應的平衡常數。

對於一可逆電極反應：



$25^\circ\text{C}$  時，電極電位與氧化態，還原態的活性關係可表示為：

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{c_{\text{氧}}}{c_{\text{還}}}$$

### 3. 克式量電位：

為了消除實際體系中離子強度的影響及離子構型可能發生變化帶來的誤差，常採用克式量電位代替標準電位。所謂克式量電位，是指電極反應中氧化態和還原態的濃度均為  $1\text{mol/L}$  時，在一定電解質中測得的電極電位，又稱條件電位。因為離子的活性與濃度之間關係為：

$$a = rc$$

$r$  為活性係數，它與溶液的離子強度有關，在離子強度很低的溶液中  $r \approx 1$ ，在一定電解質中， $25^\circ\text{C}$  時電極電位為：

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{c_{\text{氧}}}{c_{\text{還}}}$$

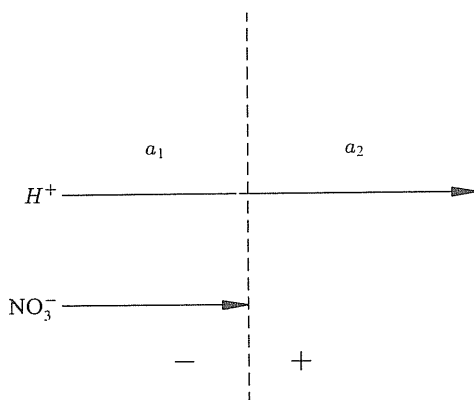
當  $c_{\text{氧}} = c_{\text{還}} = 1\text{mol/L}$  時， $E = E^\circ$ 。

$E^\circ$  即為克式量電位，這個數值比其標準電極電位更接近實際，所以選用與電池溶液組成相近的克式量電位代替標準電極電位進行計算，可獲得比較準確的結果。

### 4. 液體接面電位：

在兩種組成不同或濃度不同的電解質溶液相接觸的界面間也存在著電位差，通常稱其液體接面電位或擴散電位。液體接面電位是溶液中離

子擴散速度不同而引起的，例如，有兩種不同濃度的  $\text{HNO}_3$  溶液 ( $a_1 > a_2$ ) 相接觸，由於界面間存在著濃度梯度， $\text{H}^+$  離子和  $\text{NO}_3^-$  離子將由濃度大的一方向濃度小的一方擴散，因  $\text{H}^+$  離子的擴散速度比  $\text{NO}_3^-$  離子大得多，在一定時間間隔內通過界面的  $\text{H}^+$  離子要比  $\text{NO}_3^-$  離子多，因而破壞了兩溶液的電中性，形成了雙電層，如圖(四)。由於雙電層的靜電作用，使  $\text{H}^+$  離子通過界面的速度降低， $\text{NO}_3^-$  離子速度增加，直至兩種離子擴散速度相等，在界面產生了穩定的電位差，稱這種電位差為液體界面電位。



圖(四) 液體界面電位

影響液體界面電位的因素很多，其數值很難準確計算和測量。而實際研究中往往需要兩種不同的溶液相接觸，因此，液體界面電位的變化影響電池電動勢的精確測定，這是引起直接電位法誤差來源的主要因素之一，為了減小液體界面電位的影響，可在兩種溶液間連接一個「鹽橋」(salt bridge)。所謂「鹽橋」就是由陰、陽離子擴散速度相近的電解質組成的溶液，為使用方便，往往用瓊脂將其固定在 U 型管中。

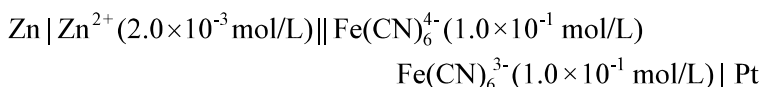
### (三)電極的分類：

#### 1. 按電極在電池中的作用分類：

- (1) 主要電極：在測量過程中起主要作用的電極，用於指示電極表面溶液離子活性的主要電極又稱為指示電極，在測量時，溶液主體濃度不發生變化。在測量過程中主體溶液濃度發生變化的主要電極稱為工作電極。
- (2) 輔助電極：與主要電極組成電池的另一電極稱為輔助電極，在一定

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥  
♥  
♥ **精選試題** ♥  
♥  
♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

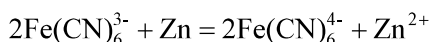
一、計算下列電池的電動勢，並說明該電池是電流電池還是電解電池。



答：電極反應為：



電池反應為：



由公式：

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a}$$

可得電池的電動勢為：

$$E = 1.119 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(2.0 \times 10^{-3}) \times (1.0 \times 10^{-1})^2}{(4.0 \times 10^{-1})^2}$$

$$= 1.235 \text{ 伏}$$

因 E 值為正值，故該電池為電流電池。

二、將一只鎘電極浸入於 0.0150M Cd<sup>2+</sup> 溶液後而構成一個半電池，請計算出它的電極電位值。E<sup>0</sup> = -0.403V。

答：Cd<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup> ⇌ Cd(s)

如果假設 a<sub>Cd<sup>2+</sup></sub> ≈ [Cd<sup>2+</sup>]，而寫成：

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

將 Cd<sup>2+</sup> 離子濃度值代入此方程式得到：

$$E_{\text{Cd}} = -0.403 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.0150} = -0.457\text{V}$$

三、以下的電池具有 4.00 Ω 的電阻。請計算當該電池產生 0.100A 的電流時，其電位值為多少？

