

第8章 电化学分析法导论

Chapter 8 Introduction to Electroanalysis

§ 8.1 电化学分析法的分类

§ 8.2 电化学分析法的特点及应用

§ 8.3 电化学分析中某些基本术语与概念

电化学分析法:

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来对物质进行分析的方法。

具体做法:

把测定对象构成一个化学电池的组成部分，通过测量电池的某些电化学量，如以电导、电位、电流和电量等电化学参数求得被测物质或某些电化学性质。

§ 8.1 电化学分析法的分类

8.1.1 按方法原理可分为三类：

1. 以电化学参数与待测物含量之间直接关系为基础。如直接电位法。 $E=f(c)$
2. 转入第二相中进行测定。如电重量分析法。 $Ag^+ \rightarrow Ag$
3. 以电化学参量变化指示容量分析终点变化。如电位滴定法。

pH

V_{NaOH}

8.1.2 按所测量的电化学参数分为五类：

1. 电导分析法：电导法和电导滴定法
2. 电位分析法：（直接）电位法和电位滴定法
3. 电解分析法：电重量法和电解分离法
4. 库仑分析法：控制电位库仑分析和控制电流的库仑分析—库仑滴定法
- 5. 极谱和伏安分析法：在极化的条件下研究电解电流和电极电位的曲线—极谱图或伏安曲线。

8.1.3 IUPAC的分类

1. 第一类 它既不涉及双电层，也不涉及电极反应，如电导分析和高频滴定。
2. 第二类 它涉及双电层，但不涉及电极反应，如表面张力法和非法拉第阻抗的测量。
3. 第三类 它涉及电极反应，如电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱和伏安分法。

§ 8.2 电化学分析法的特点及应用

1. 分析速度快

电化学分析法一般都具有快速的特点，如极谱分析法有时一次可以同时测定数种元素，试样的预处理手续一般也比较简单，单扫描示波极谱在7s中测一个样品。

2. 灵敏度高

电化学分析法适用于痕量组分的分析，如脉冲极谱、溶出伏安法和极谱催化波法等都具有非常高的灵敏度，有的项目可测定浓度低至 $10^{-11}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，含量为 $10^{-7}\%$ 的组分。

3. 选择性好

电化学分析法的选择性一般都比较好，这也是使分析快速和易于自动化的一个有利条件。如离子选择性电极法。

4. 所需试样的量较少，适用于进行微量操作

如超微型电极，可直接刺入生物体内，测定细胞内原生质的组成，进行活体分析和监测。

5. 易于自动控制

由于电化学分析法是根据所测量的电学量（电响应）进行分析的方法，因此易于采用电子系统进行自控，适用于工业生产流程的监测和自动控制以及环境监测等方面。

6. 电化学分析法还可用于各种化学平衡常数的测定以及化学反应的研究。

§ 8.3 电化学分析中某些基本术语与概念

8.3.1 电极电位

8.3.1.1 符号的规定

国际理论（纯粹）及应用化学协会（IUPAC）统一了电极电位符号的两种不同的表示习惯，规定如下：

(1)规定半反应写成还原过程：



(2)规定电位符号相当于金属与标准氢电极组成电池时，金属所带静电荷的符号。

如Cu与Cu²⁺组成电极时，金属Cu带正电荷，则其电极电位为正值；Zn与Zn²⁺组成电极时，金属Zn带负电荷，则其电极电位为负值。

8.3.1.2 电池的图解表示式

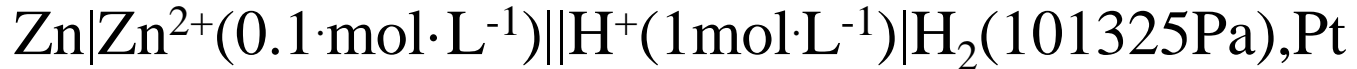
铜锌电池的图解表示式为：



规定如下：

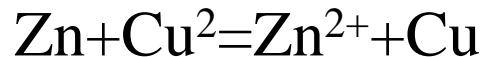
- (1)左边的电极上进行氧化反应，右边的电极上进行还原反应。
- (2)电极的两相界面和不相混的两种溶液之间的界面，都用单竖线“|”表示，当两种溶液通过盐桥连接，已消除液接电位时，则用双虚线“||”表示。
- (3)电解质位于两电极之间。
- (4)气体或均相的电极反应，反应物质本身不能直接作为电极，要用惰性材料（如铂、金）作电极，以传导电流。
- (5)电池中的溶液应注明浓（活）度，如有气体，则应注明压力、温度，若不注明，系指25°C及101325Pa（1标准大气压）。

例如：



任何电池中都有两个电极 ① 根据电极反应的性质来区分阳极和阴极，凡是起氧化反应的电极为阳极，起还原反应的电极为阴极， ② 根据电极电位的正负程度来区分正极和负极。即比较两个电极的实际电位，凡是电位较正的电极为正极，电位较负的电极为负极。 ③ 电池电动势的符号取决于电流的流向。

如上述铜锌电池短路时，在电池内部的电流流向是从左到右外部电流从右边阳极通过外电路流向左边阴极，电池反应为：



反应能自发进行，也就是自发电池，电动势定正值。

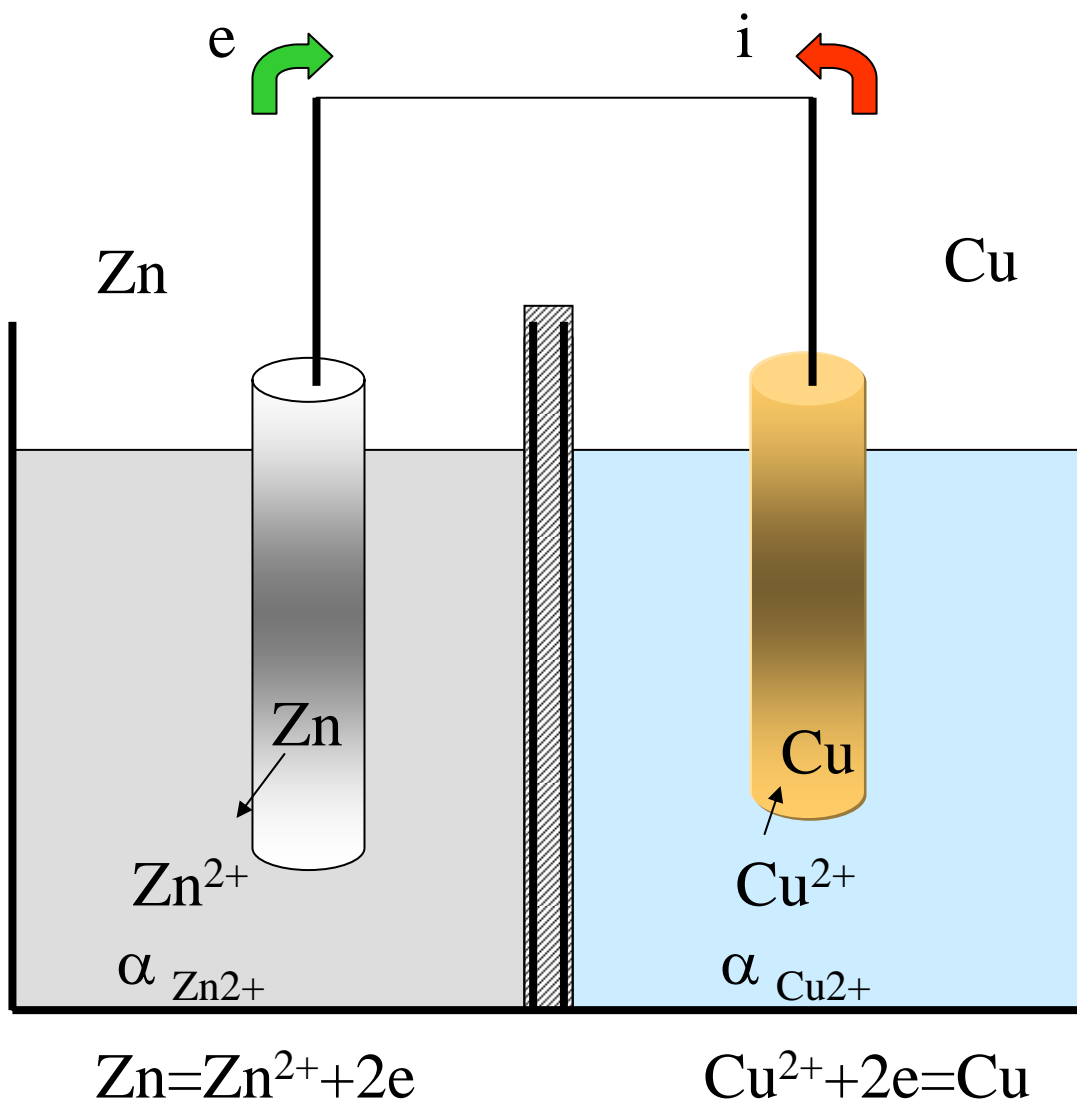
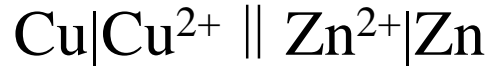
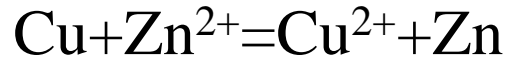


图8-1 铜锌电池

反之，如电池写为：



电池反应则为



该反应不能自发进行，必须外加能量，也就是电解池，电动势定为负值，即锌（右边电极）的电位比铜（左边电极）负。

因此，电动势的符号遵从下述规则，如果右边的电极是电池的正极，则电动势为正值。

电池电动势为右边电极的电位减去左边电极的电位，即

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} \quad (8-1)$$

8.3.1.3 电极电位的测定

任何电池都是由两个电极组成的，根据它们的电极电位，可以算出电池的电动势，但是目前还无法测量单个电极的绝对电位值，而只能测量电池的电动势。

统一以标准氢电极（SHE，NHE）作为标准，并人为地规定它的电极电位为零，然后把它与待测电极组成电池，测得在零电流下的电动势即为该电极的电极电位。因此目前通过的标准电极电位值都是相对值，是相对标准氢电极的电位而言的，并不是绝对值。

测定时规定将标准氢电极作为负极与待测电极组成电池：

标准氢电极 || 待测电极

测得此电池的电动势就是待测电极的电位

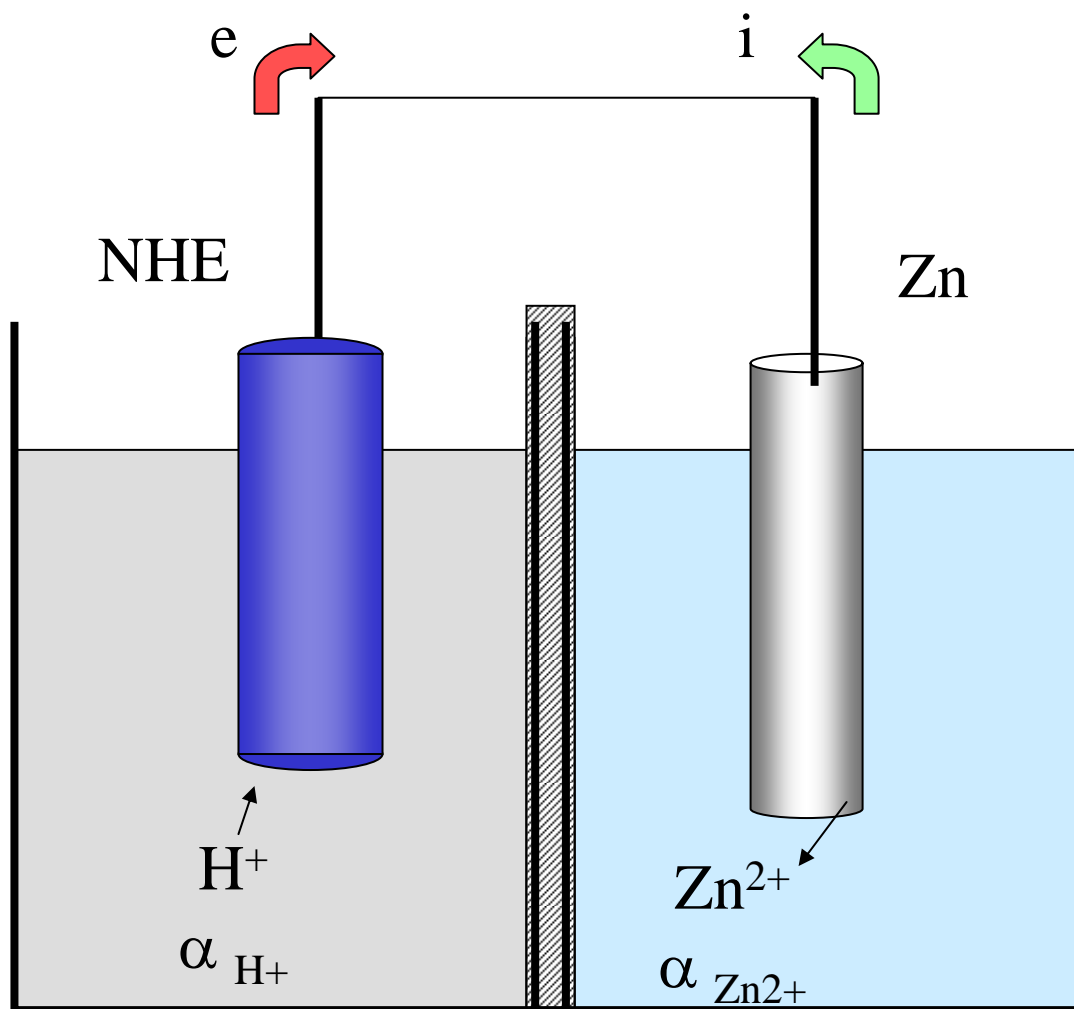


图8-2 锌电极与氢电极组成的化学电池

若待测电极上实际进行的反应是还原反应，待测电极作为正极，氢电极为负极，则电动势为正值，即待测电极的电位比标准氢电极的电位为正，电极电位为正值。

若待测电极上实际进行的反应是氧化反应，则待测电极为负极，氢电极应为正极，于是电动势为负值，即待测电极的电位比标准氢电极的电位为负，电极电位为负值。

*各种电极的标准电极电位，原则上都可以采用上述方法测定，但还有许多电极的标准电极电位不使用此法测定，此时则可根据化学热力学的原理，从有关反应中自由能的变化进行计算。

8.3.1.4 标准电极电位与条件电位

能斯特公式表示电极电位与反应物质活度之间的关系：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (8-2)$$

若氧化态活度与还原态活度均等于1，此时的电极电位即为标准电极电位 φ^0 。

活度是活度系数与浓度的乘积，代入上式则得：

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_o [O]}{\gamma_R [R]} \\ &= \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_o}{\gamma_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \end{aligned}$$

合并前两项，以 $\varphi^{0'}$ 表示

$$\varphi^{0'} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \quad (8-3)$$

所以

$$\varphi = \varphi^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (8-4)$$

$\varphi^{0'}$ 为氧化态与还原态的浓度均等于1时的电极电位，称为条件电位。

条件电位随反应物质的活度系数不同而不同，它包含

{ 离子强度
络合效应
水解效应
pH因数

因此使用条件电位常比标准电极电位具有更大的实际价值

8.3.2 电极的分类

8.3.2.1 按用途分类：指示电极、工作电极、参比电极、辅助电极与对电极

1) 指示电极和工作电极

在电化学池（自发电池或电解池）中藉以反映离子浓度，发生所需电化学反应或响应激发讯号的电极，一般对于平衡体系，或在测量期间主体浓度不发生任何可觉察变化的体系，相应的电极称为指示电极；如果有较大的电流通过，主体浓度发生显著改变的体系，则相应的电极称为工作电极。

2) 参比电极 在测量过程中，其电位基本不发生变化的电极

3) 辅助电极或对电极 它们是提供电子传导的场所，与工作电极组成电池，形成通路，但电极上进行的电化学反应并非实验中所需研究或测试的。

8.3.2.2 按原理分类

电极按其组成体系及作用原理的不同，可以分成五类：

(1) 第一类电极 第一类电极是指金属与该金属离子溶液组成的电极体系，其电极电位决定于金属离子的活度。



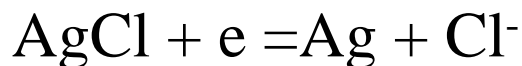
$$\varphi = \varphi_{M^{n+}, M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{M^{n+}} \quad (8-5)$$

这些金属有银、铜、锌、镉、汞和铅等。

(2) 第二类电极

第二类电极是指金属及其难溶盐（或络离子）所组成的电极体系，它能间接反映与该金属离子生成难溶盐（或络离子）的阴离子的活度

例如氯离子能与银离子生成氯化银难溶盐，在以氯化银饱和过的、含有氯离子的溶液中，用银电极可以指示氯离子的活度。



$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (8-6)$$

分写为： $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$



$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = \alpha_{\text{Ag}^+} \alpha_{\text{Cl}^-}$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{sp(\text{AgCl})}}{\alpha_{\text{Cl}^-}}$$

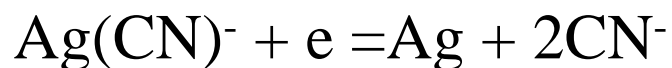
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{sp(\text{AgCl})}}{\alpha_{\text{Cl}^-}}$$

$$= \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln K_{sp(\text{AgCl})} - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$

$$\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+, \text{AgCl}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln K_{sp(\text{AgCl})}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+, \text{AgCl}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+, \text{AgCl}} - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Cl}^-}$$

氰离子能与银离子生成二氰合银络离子，同样银电极能指示氰离子的活度。



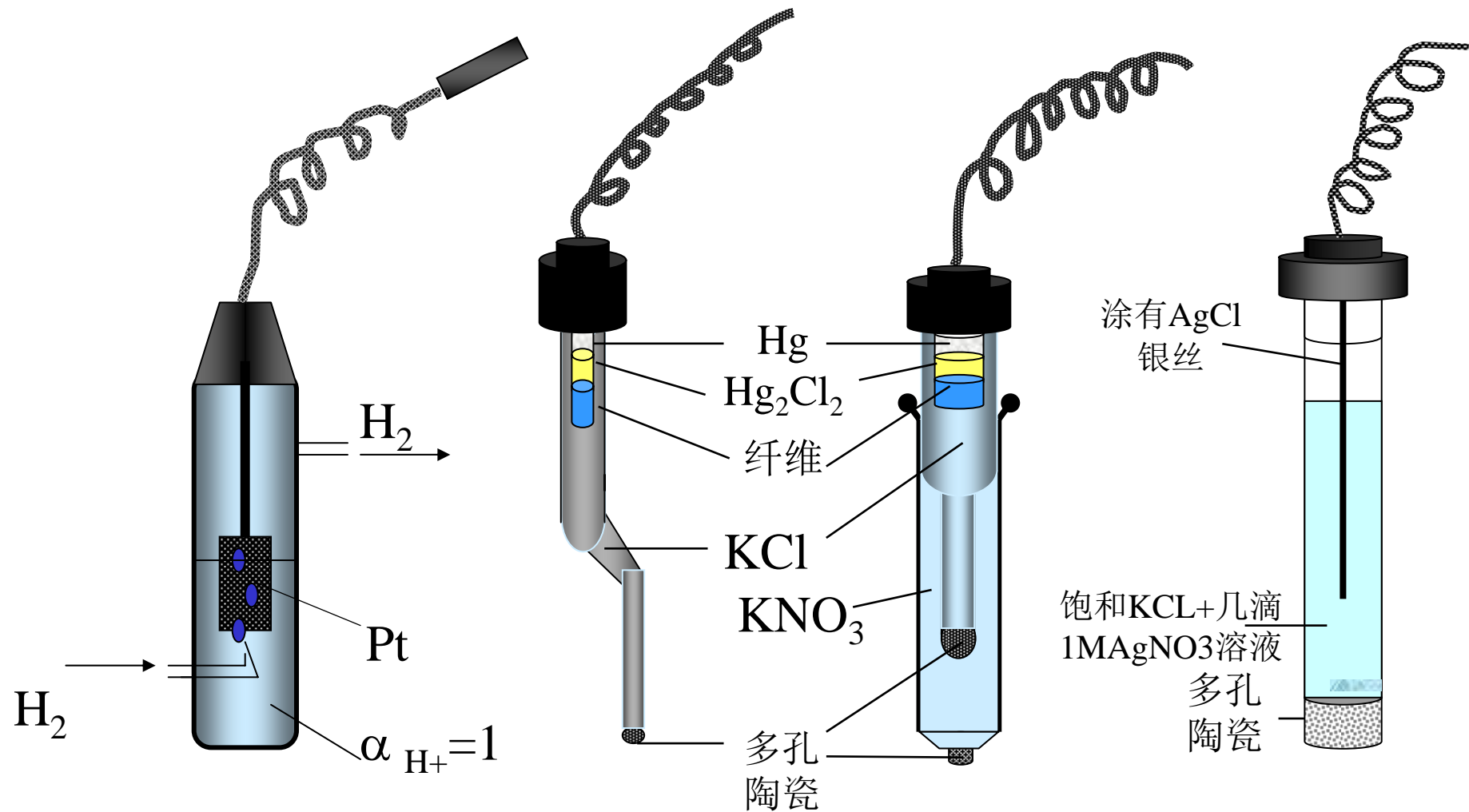
$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{\alpha_{\text{CN}^-}^2}$$

若原银离子浓度为一定值并较氰离子浓度为小， $\alpha_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}$ 可视为常数，于是

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-, \text{Ag}}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{CN}^-}^2 \quad (8-7)$$

所以银电极的电位与氰离子活度的关系，符合能斯特公式。

这类电极中常用的有银—氯化银和甘汞（Hg/Hg₂Cl₂）电极。



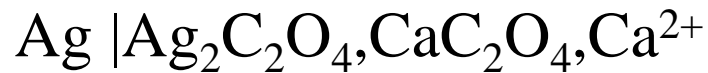
1 标准氢电极 2 饱和甘汞电极 3 双液接饱和甘汞电极 4 Ag-AgCl电极

图8-3 参比电极

(3) 第三类电极:

第三类电极是指金属与两种具有共同阴离子的难溶盐或难离解的络离子组成的电极体系。

例如草酸钙饱和过的、含有钙离子的溶液中，用银电极可以指示钙离子的活度。



银电极电位由下式确定:

$$\varphi = \varphi^0_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (8-8)$$

从难溶盐的溶度积得:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \left(\frac{K_{sp(1)}}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} \right)^{1/2} \quad (8-9)$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{sp(2)}}{\alpha_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (8-10)$$

将式 (8-9) 及 (8-10) 代入式 (8-8) 得:

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_{Ag^+, Ag} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{Ksp_{(1)}}{Ksp_{(2)}} + \frac{0.059}{2} \lg \alpha_{Ca^{2+}} \\ &= \varphi^{0'} + \frac{0.059}{2} \lg \alpha_{Ca^{2+}}\end{aligned}\quad (8-11)$$

(8-11) 中

$$\varphi^{0'} = \varphi_{Ag^+, Ag} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{Ksp_{(1)}}{Ksp_{(2)}}$$

这类电极由于涉及到三个相间的平衡, 达到平衡的速度较慢, 所以实际应用较少。

(4) 零类电极

零类电极采用惰性金属材料（如铂、金等）作为电极，它能指示同时存在于溶液中的氧化态和还原态活度的比值，以及用于一些有气体参与的电极反应。这类电极本身不参与电极反应，仅作为氧化态和还原态物质传递电子的场所，同时起传导电流的作用。

例如：



$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (8-12)$$



$$\varphi = \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \quad (8-13)$$

(5) 膜电极

具有敏感膜且能产生膜电位的电极称为膜电极，它能指示溶液中某种离子的活度，膜电位起源于被膜分隔的两边不同成分(物种/浓度)的溶液，

其测量体系为：



测量时需用两个参比电极，体系的电位差取决于膜的性质和溶液1和溶液2中的离子活度。膜电位的产生不同于上述各类电极体系，不存在电子的传递和转移过程，而是由于离子在膜与溶液两相界面上扩散的结果，膜可以是固态也可以是液态物质，属于离子导体。

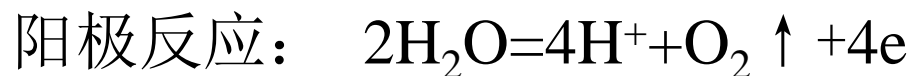
这类电极有各种离子选择电极，其膜电位与响应离子的活度符合能斯特公式的关系。（将在下章详细介绍）

8.3.3 电解现象及相关概念

8.3.3.1 电解现象

在电解池的两个电极上，加上一直流电压，使溶液中有电流通过，在两极上便发生电极反应而引起物质的分解，这个过程称为电解。

例如，在硫酸铜溶液中，浸入两个铂电极，电极通过导线分别与直流电源的正极和负极相连接，如果在两电极间加有足够大的电压，则可观察到有明显的电极反应产生：



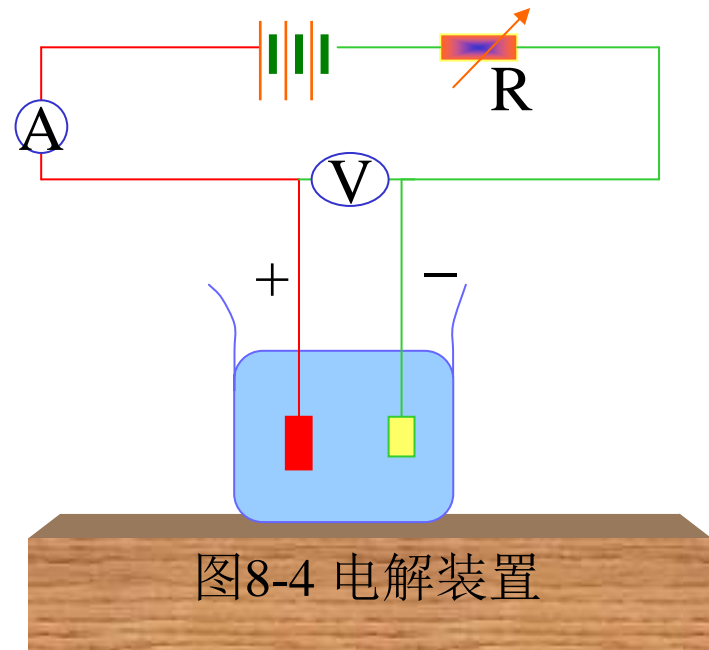
阳极上有氧气放出，阴极上有金属铜析出，形成金属镀层。

电解池的负极为阴极，它与外电源的负极相联，电解时阴极上发生还原反应；电解池的正极为阳极，它与外电源的正极相联，电解时阳极上发生氧化反应。

8.3.3.2 析出电位与分解电压

电解时，外加电压要多大，才能使电解作用进行并有物质分解？两电极的电极电位各应具有什么数值，才能使电极上有电极反应发生并有物质析出？

按图1—4的装置，
改变 $V_{\text{外}}$ 测定电解电流。



当以很小的电压加于电解池，起初几乎没有电流通过，调节电阻R使外加电压增加，则电流略有增加，当达到某一定电压值时，如图8-5中的D点，通过电解池的电流就有明显地增加，同时在两电极上产生连续不断的电极反应。以后电流随电压的增加而直线上升，如图8-5所示。

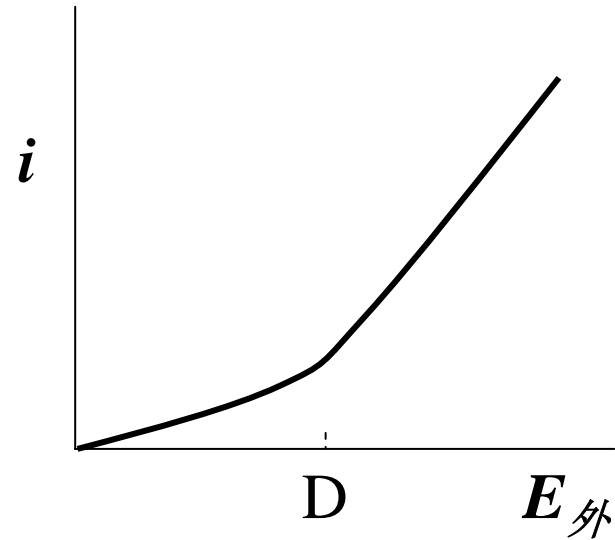


图8-5 分解电压

分解电压:

分解电压是指使被电解物质在两电极上产生迅速的、连续不断的电极反应时所需的最小的外加电压，图8—5中D点的电压就是分解电压。

一种电解质的分解电压，对于可逆过程来说，在数值上等于它本身所构成的自发电池的电动势，在电解池中，此电动势称为反电动势，反电动势的方向与外加电压的方向相反，它阻止电解作用的进行。

例如，电解硫酸铜溶液时，将两个铂电极浸入溶液中，开始时并不构成自发电池，当接上外电源后，如外加电压很小，在最初瞬间会有极小量的Cu和O₂分别在阴极和阳极上析出，当一旦有少量的Cu和O₂被吸附在电极上时，就立刻形成由氧电极和铜电极组成的自发电池，产生反动势，阻止电解作用的进行，只有当外加电压达到能克服此反电动势时，电解才能继续进行，电流才能显著上升。所以，要使某一电解过程能够进行，只有当外加电压超过（即使是很微小的数值）它自身所构成的自发电池的电动势，也就是它的分解电压时，电解在理论上才成为可能，外加电压与分解电压之间具有下列的关系：

$$\begin{aligned} E_{\text{分}} &= E_{\text{反}} \\ V_{\text{外}} - E_{\text{分}} &= iR \end{aligned} \quad (8-14)$$

式中*i*为电解电流，*R*为回路中的总电阻。

具体到每个电极的电位有是多少呢？

如果按图8-6的装置，在改变外加电压的同时，测量通过电解池的电流与阴极电位的关系。

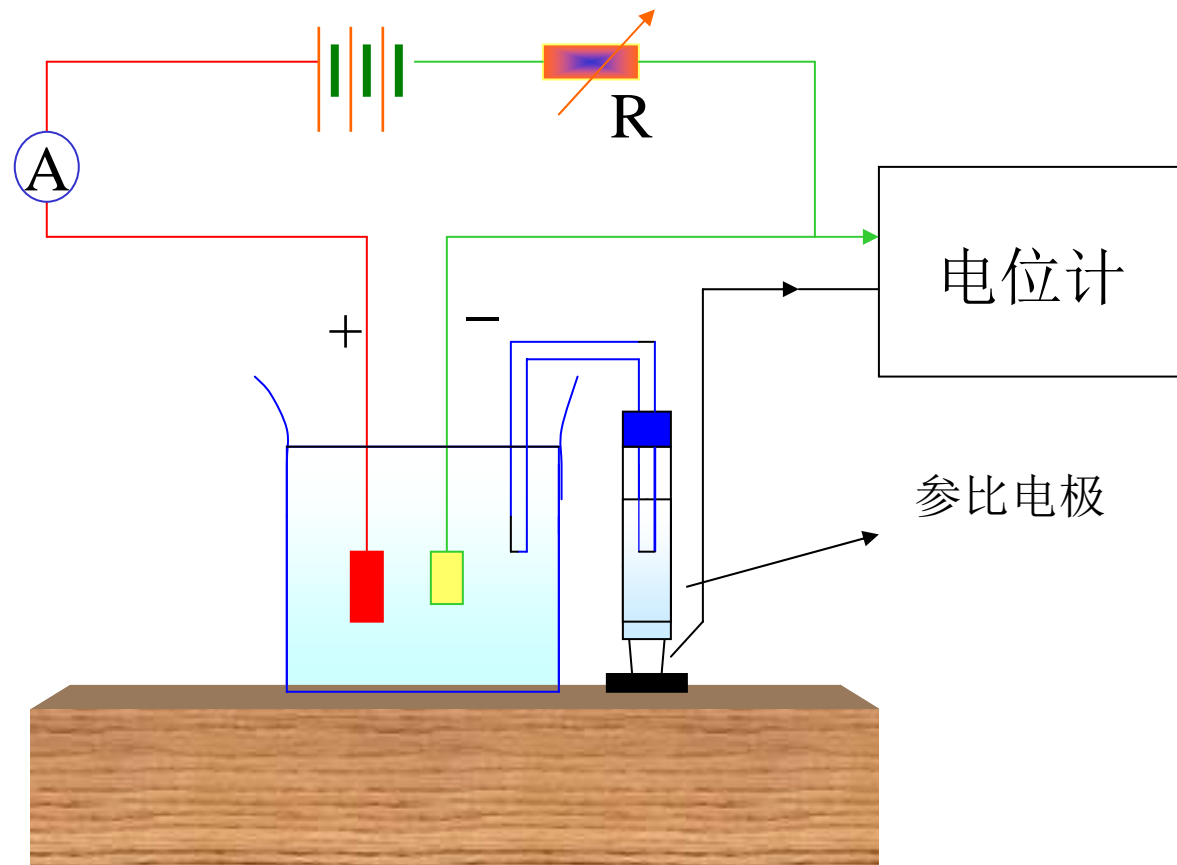


图8-6 具有测量阴极电位的电解池

结果见图8-7。

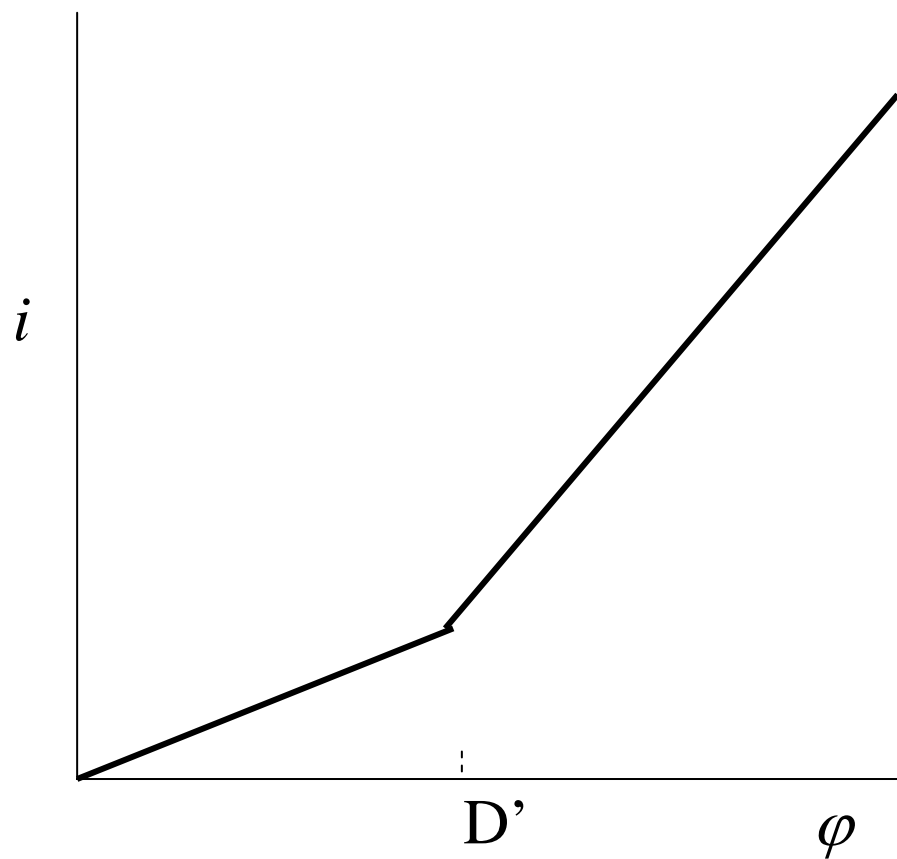
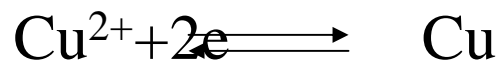


图8-7 析出电位

当电解池接上外电源后，立即形成由氧电极和铜电极组成的自发电池，在铜电极上，铜离子还原为金属铜而析出，故为阴极，它与溶液中的铜离子之间建立下列电极反应的平衡：



其平衡电位为：

$$\varphi = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cu}^{2+}]$$

若外加电压恰好使阴极电位 $\varphi_{\text{阴}}$ 等于平衡电位 φ^0 ，则电极反应处于平衡状态，若 $\varphi_{\text{阴}}$ 比 φ^0 稍负一点，则上述电极反应平衡就被破坏，为了保持新的阴极电位下新的反应平衡，必须减小溶液中铜离子的浓度，使之符合能斯特公式关系的要求，即在电极上产生铜离子还原为金属铜的电极反应。因此，析出电位就是平衡时的电极电位，很明显，要使某一物质在阴极上还原析出，产生迅速、连续不断的电极反应，阴极电位必须比析出电位为负（即使是很微小的数值），同样，如在阳极上氧化析出，则阳极电位必须比析出电位为正。

在阴极上，析出电位愈正者，愈易还原；在阳极上，析出电位负者愈易氧化。

*分解电压是指整个电解池而言，而析出电位则是对一个电极来说，通常在电解分析中只需考虑某一工作电极的情况。

综上所述，对可逆电极过程来说，分解电压等于电解池的反电动势，而反电动势则等于阳极平衡电位与阴极平衡电位之差，所以对可逆电极过程来说，分解电压与析出电位具有下列关系：

$$\begin{aligned} E_{\text{分}} &= \varphi_{\text{析(阳)}} - \varphi_{\text{析(阴)}} \\ E_{\text{分}} &= \varphi_{\text{平衡(阳)}} - \varphi_{\text{平衡(阴)}} \end{aligned} \quad (8-15)$$

式中 $\varphi_{\text{析(阳)}}$ 与 $\varphi_{\text{析(阴)}}$ 分别为阳极析出电位与阴极析出电位，也就是可逆过程中电极的平衡电位，它们可以根据能斯特公式进行计算。

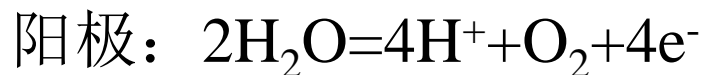
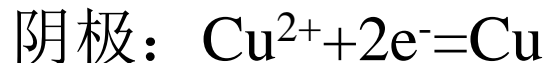
$$\varphi_{\text{析(阳)}} = \varphi_{\text{平衡(阳)}}$$

$$\varphi_{\text{析(阴)}} = \varphi_{\text{平衡(阴)}}$$

例：在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 介质中电解 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液，计算其分解电压解。

解：

两个电极上的电极反应分别为：



根据能斯特公式计算两电极上的析出电位：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{析(阴)}} &= \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.34 + \frac{0.059}{2} \log 1.0 = +0.34\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{析(阳)}} &= \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{H}^+] \cdot p_{\text{O}_2} \\ &= +1.23 + 0.059 \log 1 = +1.23\text{V}\end{aligned}$$

$$\text{所以 } E_{\text{分}} = \varphi_{\text{析(阳)}} - \varphi_{\text{析(阴)}} = +1.23 - 0.34 = 0.89\text{V}$$

但是，实际分解电压为1.36V，其间存在差别。



这是由于电极过程不可逆而有极化现象和过电位存在所致。

在电解分析中，由于电极反应往往不可逆，所以不能简单地根据能斯特公式来计算析出电位，而必须考虑过电位的问题，析出电位一般是用实验测定的。

8.3.3.3 极化现象及过电位

过电位是指使电解以十分显著的速度进行时，实际析出电位超过平衡电极电位的值。

过电压是指实际分解电压超过可逆电池电动势的值。用 η 表示。即： $\eta = \text{分解电压} - \text{可逆电池电动势}$

过电压 η 包括阳极过电位 η_a 与阴极过电位 η_c ，

$$\eta = \eta_a - \eta_c$$

极化现象

当电流通过电极与溶液界面时，如果电极电位偏离了它的平衡值，使阳极析出电位更正，阴极电位析出更负，这种现象称为极化现象。

主要有两种极化现象：

(1) 浓差极化

当阴极电极电位负到一定程度时，在电极表面，金属离子开始电解，而溶液中的金属离子又来不及扩散至电极表面附近，因此电极表面附近金属离子的浓度（ c^s ）与本体浓度（ c^0 ）不再相同，但电极电位却决定于其表面浓度，所以电解时的电极电位就不等于其平衡时的电极电位，两者之间存在偏差，这种现象叫做浓差极化。

$$\varphi_{\text{析(阴)}} = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \log c^s$$

$$\varphi_{\text{平(阴)}} = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \log c^0$$

由于 $c^s < c^0$ ，对阴极反应来说，将使阴极电位较平衡时的电位为负；

若为阳极反应，则将使阳极电位较平衡时的电位为正。

由于浓差极化现象的存在，在电解过程中，将使阴极电位不断地变负，经常遇到这样的情况，当被测离子还没有完全电解之前，阴极电位已达到足以使其它离子在电极上析出，因而使被测离子的沉积不完全。

如果要减小浓差极化，可采用降低电流密度，增高溶液温度或进行机械搅拌等方法。

但在极谱分析中要利用浓差极化现象。

(2) 电化学极化

整个电极过程是由许多分步过程组成的：

- 从溶液本体扩散到电极表面
- 在电极表面脱去溶剂
- 在电极表面得到电子还原（电极反应）
- 在电极表面结晶沉积

其中速度最慢的一步对整个电极过程的速度起决定性的作用，在许多情况下，电极反应这一步的速度是很慢的，它的进行需要较大的活化能。因此，在通常情况下，只有少数能量较大的离子才能参加电极反应。在电解时，为了使电解作用能显著地进行，有一定的电解电流通过电解池，对于阴极反应来说，必须使阴极电位较其平衡电位更负一些，以增加活化能而使电极反应以一定的速度进行，这种电极电位与平衡电位之间产生偏差的现象，称为电化学极化。

由于电化极化，使析出电位偏离了理论值，它们之间的差值叫做过电位，用符号 η 表示。

*如不加指明，过电位一般是指由电化极化所引起
**过电位与多种因素有关系。

如果在电极上的析出物为金属，过电位一般很小，但当析出物为气体时，特别是阴极上析出氢，阳极上析出氧，过电位都很大。

在各种电极上氢、氧的过电位列于表8-1。

表 8-1 氢和氧的过电位*

电极	氢过电位	氧过电位
Pt((镀层))	~0	+0.2
Pd	~0	+0.43
Au	-0.02	+0.53
Fe	-0.08	+0.25
Pt(光亮)	-0.09	+0.45
Ag	-0.15	+0.41
Ni	-0.21	+0.06
Cu	-0.23	—
Cd	-0.48	+0.43
Sn	-0.53	—
Pb	-0.64	+0.31
Zn	-0.70	—
Hg	-0.78	—

*开始出现气泡时的过电位值

电解质的分解电压不能单从能斯特公式进行计算，还必须考虑过电位，于是，对不可逆的电极过程来说，式（8-14）应作如下修正：

$$E_{\text{分}} = (\varphi_{\text{平(阳)}} + \eta_a) - (\varphi_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

式中

η_a 代表阳极过电位，为正值；

η_c 代表阴极过电位，为负值。

在前述的电解硫酸铜溶液的例子中，在阳极上产生氧气，其 η_a 为 +0.40V，在阴极上析出金属铜，其 η_c 为 -0.07V，所以分解电压应为：

$$\begin{aligned} E_{\text{分}} &= (+1.23 + 0.40) - (0.34 - 0.07) \\ &= 1.63 - 0.27 = 1.36\text{V} \end{aligned}$$

与理论值0.89V的差值0.47V，即为过电压。

8.3.3.4 电解方程:

$$E_{\text{外}} - E_{\text{分}} = i.R$$

$$E_{\text{分}} = (\varphi_{\text{阳析}} - \varphi_{\text{阴析}})$$

$$\varphi_{\text{阳析}} = (\varphi_{\text{平(阳)}} + \eta_a)$$

$$\varphi_{\text{阴析}} = (\varphi_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

$$E_{\text{分}} = (\varphi_{\text{平(阳)}} + \eta_a) - (\varphi_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

对于可逆电极过程:

$$\eta_a = 0$$

$$\eta_c = 0$$

$$\varphi_{\text{阳析}} = \varphi_{\text{平(阳)}}$$

$$\varphi_{\text{阴析}} = \varphi_{\text{平(阴)}}$$

8.3.3.5 影响过电位的主要因素

超电位的大小与很多因素有关，主要有以下几个方面：

(1) 电极材料和电极表面的状态

如当电流密度为 10 mA/cm^2 时， H_2 在不同电极上的析出的超电位为：

材 料	Pb	Hg	Zn,Ni	Cu	Pt片 (光亮)	Pt片 (镀铂黑)
超电位 (V)	-1.09	-1.04	-0.78	-0.58	0.05	0

可以看出，电极材料不同，其超电位差别很大。而且，同种电极材料，表面状态不同，超电位相差亦很大。

(2) 析出物的形态

一般来讲，电极表面析出金属的超电位是很小的。但如果析出的是气体，特别是 H_2 和 O_2 ，超电位相当大。不同的金属其在表面的析出电位也有差异。

如Cd, Ag, Zn的阴极超电位要小一些。而Fe, Co和Ni则大一些。当电流密度为 10 mA/cm^2 时，氧的超电位为 -0.40V 。

(3) 电流密度

单位面积上通过电流强度的大小（电流密度）与析出物质的超电位也有很大，一般说来，电流密度越大，超电位也越大。

H_2 析出时的电流密度 (mA/cm^2)	1	10	100
超电位 (V)	0.19	0.58	0.85

(4) 温度

一般情况下，增加溶液的温度往往会降低超电位。

例如，对于氢气，温度没增加 10°C ，超电压将降低 $20\sim 30\text{mV}$ 。

(5) 电解质成分的影响

电解质成分对于超电位也有很大的影响。

Zn^{2+} 在硫酸介质中，超电位较小，而在氨水中超电位却变大。 Cu^{2+} 则和 Zn^{2+} 刚好相反。

超电位的产生是与电极过程的不可逆过程相联系的，它受到的影响因素很多，难以从理论上进行计算。因此一个电极反应的超电位通常用实验测定。

8.3.3.6 电解时离子的析出次序及完全程度

(1) 电解时离子的析出次序

用电解法测定某一离子时，必须考虑其它共存离子的共沉积问题，当溶液中同时存在多种物质时，电解时何种物质先析出呢？

这决定于各种物质析出电位的差别，即析出电位的大小。

$$E_{\text{分}} = (\varphi_{\text{平(阳)}} + \eta_a) - (\varphi_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

$$\varphi_{\text{阳析}} = (\varphi_{\text{平(阳)}} + \eta_a)$$

$$\varphi_{\text{阴析}} = (\varphi_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

如电解银和铜-析出电位相差大-可用电解法分离

电解铅和锡-析出电位相近-在电极上同时析出-不能分离。

(2) 电解时离子的析出次序及完全程度

在电解过程中，假如有A及B两种金属离子存在，如果A的析出电位较正，则先在电极上析出

但随着电解的进行，A离子的浓度将不断地减小，因此阴极电位（这时决定于A离子的浓度）亦将不断地变负，如果认为A离子被电解到溶液中只剩下为原来浓度的 10^{-5} — 10^{-6} 倍时算作电解完全。那么这时的阴极电位将较开始时的析出电位负一定值，如果此时还未达到B离子的析出电位B离子仍然没有析出，则可认为将这两种离子完全分离了。

电解时要使两种共存的二价离子达到分离的目的，它们的析出电位相差必须在0.18V以上，同理，对于分离两种共存的一价离子，它们的析出电位相差必须在0.36V以上。

例2

有 Cu^{2+} 及 Ag^+ 的混合溶液，它们的浓度分别为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，以铂为电极进行电解，在阴极上首先析出的是银还是铜？电解时两种金属离子能否分开？

解：由于银及铜的过电位很小，可以忽略不计，则

Ag的析出电位为：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] \\ &= 0.80 + 0.059 \log 0.01 \\ &= +0.68\text{V}\end{aligned}$$

Cu的析出电位为：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 1 \\ &= +0.35\text{V}\end{aligned}$$

因银的析出电位较铜为正，故银离子先在阴极上析出。

假如银离子的浓度降低至 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ （原来的 10^{-5} 倍），可认为银离子已电解完全，其阴极电位为：

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + 0.059 \log 10^{-7} \\ &= +0.39\text{V}\end{aligned}$$

因此，当控制外加电压使阴极电位为 $+0.39\text{V}$ 时，银离子可完全析出而铜离子则不能析出，这样使可使银与铜完全分离。

在电解分析中，能否使两种金属离子有效的分离，关键是要控制电极电位。

1. 用仪器来控制
2. 利用所谓“电势缓冲”的方法

这种方法就是在溶液中加入各种去极化剂，由于它们的存在，限制了阴极（或阳极）电位的变化。去极化剂在电解过程中它们或者在阴极上优先地被还原，或者在阳极上优先地被氧化，使电极电位稳定不变，这种氧化或还原反应并不影响淀积物的性质，但可以防止电极上发生其它干扰性的副反应。

例如，在电解铜时，阴极上若有氢气析出，会使铜的淀积性质不良，若有 NO_2^- 存在时，就可以防止 H^+ 的还原，由于阴极电位变负时， NO_2^- 比 H^+ 先在电极上还原产生 NH_4^+ ，而 NH_4^+ 不会在阴极上淀积，也不会影响铜镀层的性质，因此，铜的电解应在硝酸介质中进行。另外，如溶液中还存有镍离子及镉离子，亦不会在阴极上还原析出。 NO_2^- 在阴极上还原反应为：
$$\text{NO}_2^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$$

8.3.3.7 电流的性质和符号

IUPAC将阳极和阴极电流分别定义为在指示电极或工作电极上起纯氧化和纯还原反应所产生的电流。

规定阳极电流为正值

阴极电流为负值

本书仍按过去习惯，即阴极电流为正值，阳极电流为负值。

在绘制电流—电压极化曲线时，应将阴极电流作为正的纵坐标（即在横坐标的上方）， $-E$ （电压）作为正的横坐标（即在纵坐标的右边）。

