

第八章 可逆电池的电动势及其应用

教学目的:

通过本章学习能熟练掌握可逆电池的热力学,能熟练、正确地写出所给电池的电极反应和电池反应并能计算电动势。

教学要求:

明确电动势与 $\Delta_r G_m$ 的关系。

熟悉标准电极电势表的应用。

对于所给的电池能熟练、正确地写出电极反应和电池反应并能计算电动势。

明确温度对电动势的影响及了解 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的计算。

了解电动势产生的机理及电动势测定法的一些应用。

教学重点和难点

电动势和能斯特方程式,用电化学法测定并计算热力学函数平衡常数。

教学内容:

§ 8.1 可逆电池和可逆电极

应用热力学原理来研究电池,必须首先区别电池反应是可逆过程还是不可逆过程。当电池的反应是可逆过程时,热力学原理才能应用于研究电池的问题。

一、可逆电池和不可逆电池

根据力学可逆过程的定义,可逆电池必须满足下面三个条件。

1. 电极上的化学反应可以向正反两个方向进行,对应的放电反应与充电反应必须互为逆反应。 $E > E_{\text{外}}$ 时作为原电池,发生的是放电反应; $E < E_{\text{外}}$ 时作为电解池,发生的是充电反应

2. 可逆电池在放电或充电时所通过的电流必须无限小,以使电池在接近平衡状态下工作。此时,若作为原电池它能做出最大有用功,若作为电解池它消耗的电能最小。换言之,如果设想能把电池放电时所放出的能量全部储存起来,则用这些能量充电,就恰好可以使体系和环境均恢复原状。

3. 电池中没有不可逆的液体接界存在。

只有同时满足上述三个条件的电池才是可逆电池,即可逆电池在充电和放电时不仅物质转变是可逆的(即总反应可逆),而且能量的转变也是可逆的(即电极上的正、反向反应是在平衡状态下进行的)。若不能同时满足上述两个条件的电池均是不可逆电池。不可逆电池两电极之间的电势差 E' 将随具体工作条件而变化,且恒小于该电池的电动势,此时 $\Delta G_{T,p} < -nFE'$ 。

研究可逆电池十分重要,因为从热力学来看,可逆电池所作的最大有用功是化学能转变为电能的最高极限,这就为我们改善电池性能提供了一个理论依据,另一方面在研究可逆电池电动势的同时,也为解决热力学问题提供了电化学的手段和方法。

例如,某一电化学装置

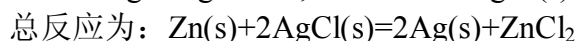
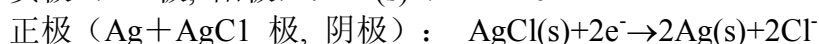
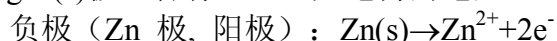
电极: Zn(s) 和 $\text{Ag(s)} + \text{AgCl(s)}$

电解液: ZnCl_2 溶液

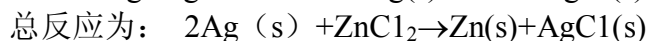
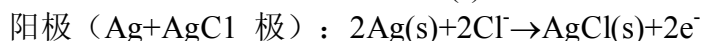
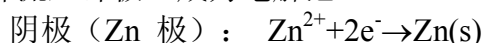
用导线连接电极,则将有电子自 Zn 极经导线流向 $\text{Ag(s)} + \text{AgCl(s)}$ 电极。今若将两电极的导线分别接至另一电池 E_x ,使电池的负极与外加电池的负极相接,

正极与正极相接。

a. 若 $E > E_x$, 且 $E - E_x = \delta E$ (I 很小), 电子从 Zn 极经 E 外流到 $\text{Ag(s)} + \text{AgCl(s)}$ 极。若有 1 mol 元电荷的电量通过,



b. 若 $E_{\text{外}} > E$, 且 $E_{\text{外}} - E = \delta E$, 电池内的反应恰好逆向进行, 有电子自外界流入锌极 (成为电解池)



由于以上两个总反应互为逆反应, 且在充放电时电流均很小, 所以为一可逆电池。

又如, 丹尼尔电池

正极: Cu 电极 (电解液: CuSO_4)

负极: Zn 电极 (电解液: ZnSO_4)

作为原电池 $E > E_{\text{外}}$ (电池放电)

负极 (Zn 极): $\text{Zn(s)} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 正极 (Cu 极): $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ 总反应: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

同时, 在两溶液接界面还会发生 Zn^{2+} 向 CuSO_4 溶液的扩散。

作为电解池 $E < E_{\text{外}}$ (电池充电)

阴极 (Zn): $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ 阳极 (Cu): $\text{Cu(s)} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 总反应: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$

同时, 在两极界面上是 Cu^{2+} 向 ZnSO_4 迁移。

因此, 整个电池的反应实际上不可逆。但若在两电解液间插入盐桥, 则可近似作为可逆电池处理。

二、可逆电极的类型和电极反应

构成可逆电池的电极也必须是可逆电极, 即在电极上进行的反应必须是接近平衡态的。根据反应的不同特点, 可逆电极分成以下三类:

1. 第一类电极

将金属浸在含有该金属离子的溶液达到平衡后所构成的电极称为第一类电极。包括金属电极、氢电极、氧电极、卤素电极和汞齐电极等。

符号: 金属电极 $\text{M} | \text{Mz}^{+}$ 或 $\text{Mz}^{+} | \text{M}$

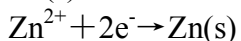
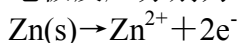
电极反应: $\text{M}^{z+} + z\text{e}^{-} \rightarrow \text{M}$ 或 $\text{M} - z\text{e}^{-} \rightarrow \text{M}^{z+}$

如 Zn (s) 插在 ZnSO_4 溶液中

$\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq})$ (负极)

$\text{ZnSO}_4(\text{aq}) | \text{Zn(s)}$ (正极)

电极反应分别为:



电极上的氧化和还原作用恰好互为逆反应。

氢电极、氧电极和氯电极, 分别是将被 H_2 、 O_2 和 Cl_2 气体冲击着的铂片浸入含有 H^{+} 、 OH^{-} 和 Cl^{-} 的溶液中而构成, 可用符号表示如下:

氢电极 $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{H}^{+}$ 或 $(\text{Pt}) \text{H}_2 | \text{OH}^{-}$

氧电极(Pt) $O_2 | OH^-$ 或(Pt) $O_2 | H_2O, H^+$

氯电极(Pt) $Cl_2 | Cl^-$

汞齐电极 (如钠汞齐电极)

电极表示式: $Na^+(a_+) | Na(Hg)(a)$

电极反应: $Na^+(a_+) + Hg(l) + e^- \rightarrow Na(Hg)(a)$

式中 $Na(Hg)$ 齐的活度 a 值随着 $Na(s)$ 在 $Hg(l)$ 中溶解的量的变化而变化。

2. 第二类电极

将一种金属及其相应的难溶性盐浸入含有该难溶性盐的负离子的溶液中, 达成平衡后, 所构成的电极称为第二类电极 (也称为难溶盐电极)。包括难溶盐电极和难溶氧化物电极。难溶盐电极的特点是不对金属离子可逆, 而是对难溶盐的负离子可逆。最常用的难溶盐电极有甘汞电极和银-氯化银电极, 分别用符号表示:

$Cl^-(a_-) | Hg_2Cl_2(s) + Hg(l)$

$Cl^-(a_-) | Ag(s) + AgCl(s)$

现以 $Ag-AgCl$ 电极为例考察这种电极的反应。

首先, 与金属电极一样, 应有反应 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$;

同时, 难溶盐存在如下平衡: $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-(a_-)$

所以总电极反应为: $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(a_-)$

难溶氧化物电极是在金属表面覆盖一薄层该金属的氧化物, 然后浸在含有 H^+ 或 OH^- 的溶液中构成。以银-氧化银电极为例:

符号 $OH^-(a_-) | Ag(s) + Ag_2O(s)$ 或 $H^+(a_+) | Ag(s) + Ag_2O(s)$

相应的电极反应分别为:

$Ag_2O(s) + H_2O + 2e^- = 2Ag(s) - 2OH^-(a_-)$

$Ag_2O(s) + 2H^+(a_+) + e^- = 2Ag(s) + H_2O$

在电化学中, 第二类电极有较重要的意义, 因为有许多负离子, 如 SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ 等, 没有对应的第一类电极存在, 但可形成对应的第二类电极, 还有一些负离子, 如 Cl^- 和 OH^- , 虽有对应的第一类电极, 也常制成第二类电极, 因第二类电极较易制备且使用方便。

3. 第三类电极

又称氧化-还原电极, 由惰性金属 (如铂片) 插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成电极。

应当指出: 任何电极上发生的反应都是氧化或还原反应, 这里的氧化还原电极是专指不同价态的离子之间的相互转化而言, 即氧化还原反应在溶液中进行, 金属只起导电作用。在电极上参加反应的可以是阳离子, 阴离子, 也可以是中性分子。

例如: $Pt | Fe^{3+}(a_1), Fe^{2+}(a_2)$

电极反应为: $Fe^{3+}(a_1) + e^- = Fe^{2+}(a_2)$

类似的还有 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 等, 醌氢醌电极也属于这一类。

上述三类电极的充、放电反应都互为逆反应。用这样的电极组成电池, 若其它条件也合适, 有可能成为可逆电池。

§ 8.2 电动势的测定

一、电动势的测定

可逆电池的电动势不能直接用伏特计来测量。这是因为：把伏特计与电池接通后，只有适量的电流通过时，伏特计才能显示，这样电池中就发生化学变化，致使溶液浓度发生变化，因而电动势也不断变化，这样就不符合可逆电池的工作条件。另外，电池本身有内阻，用伏特计所量出的只是两电极间的电势差而不是可逆电池的电动势。因此，一定要在没有电流通过的条件下来测定可逆电池的电动势。

电池电动势：可逆电池无电流通过时两极间的电势差称为该电池的电动势。电位差 U （伏特计读数）和电动势 E 不仅概念不同，数值也不相等。电位差的数值比电动势要低。只有符合下列条件时， U 值才等于 E 值。

设 R_0 为外线路上的电阻， R_i 为电池的内阻， I 为回路中的电流。

则根据欧姆定律： $E = (R_0 + R_i)I$ 。

若只考虑外电路时： $U = R_0 I$

$$\frac{U}{E} = \frac{R_0}{R_0 + R_i}$$

两式相除（ I 相同）得：

若 R_0 很大时， $R_0 \gg R_i$ ，则 R_i 值可略去不计，则 $E \approx U$ 。

为了达到这个目的，在外电路上加一个方向相反而电动势几乎相同的电池，以对抗原电池的电动势，使外电路中基本上没有电流通过，其效果便相当于在 R_0 为无限大的情形下进行测定，量出的反向电压的数值等于电池电动势。根据上述原理来测定电池电动势的方法称为对消法或补偿法。

图 8.1 是对消法测定电池电动势的简图。AB(标准电池)为均匀的电阻线制成。(E_w)工作电池经 AB 构成一个通路，它的作用是对消标准电池 $E_{s.c}$ 和待测电池电动势 E_x ，（在实际应用中应注意 E_w 一定要大于 $E_{s.c}$ ， E_x ），D 是双臂电键。C 为滑动接头，G 为检流计。实际测定时，将电路按图连好，将 D 侧向 $E_{s.c}$ 方向（即与标准电池相连）。然后，按下 K（电键），移动滑动接头至点 H，使检流计中无电流通过。此时 AH 这段电路上的电位差就等于标准电池电动势 E' ，这时工作电池从 A 到 H 点的电位差完全由 $E_{s.c}$ 电池电动势所补偿，再将 D 倒向 E_x ，重复以上手续。例如，当滑动接头移至 C 点时，无电流通过，此时：

$$E_x = E' \frac{AC}{AH}$$

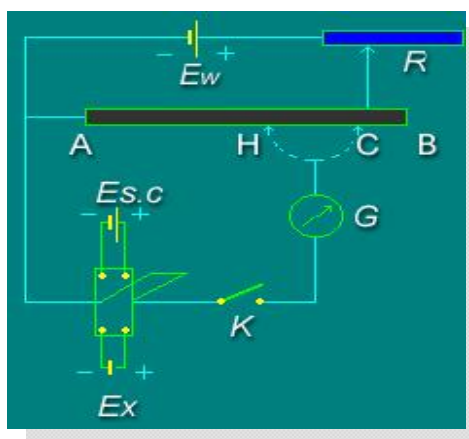


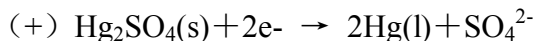
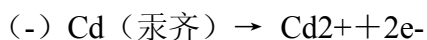
图 8.1 对消法测定电池电动势的简图

二、标准电池

在测定电池电动势时，需要一个电动势为已知且稳定不变的原电池作为电动势量度标准。这个电池就是常用的可逆 Weston 标准电池。

Weston 电池的组成结构为：负极为镉汞齐 (Cd(Hg), 含 Cd 5~14%)，正极是 Hg 与 Hg₂SO₄ 的糊状体，在糊状体和镉汞齐上均放有 CdSO₄·8/3H₂O 的晶体及其饱和溶液，糊状体下面放少许水银。

电极反应为：



电池反应： $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Cd}(\text{Hg})(\text{a}) + 8/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$ 电池反应可逆，且电动势稳定，

T=293.15 K 时 = 1.01845 V

T=298.15 K 时 E=1.01832 V

§ 8.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号

一、可逆电池的书写方法

要表达一个电池的组成和结构，若都画出来，未免过于费事。因此，有必要为书写电池规定一些方便而科学的表达方式。在这方面，通用的惯例有如下几点：

(1) 电池中的负极写在左边，正极写在右边

(2) 以“|”或“,”表示不同物相的界面，有接界电势存在，包括电极与溶液的界面，一种溶液与另一种溶液的界面，或同一溶液但两种不同浓度间的界面等。

(3) “||”表示盐桥，表示溶液与溶液之间的接界电势通过盐桥已降低到可以忽略不计。

(4) 以化学式表示电池中各种物质的组成，并需分别注明物态 (g, l, s 等)。对气体注明压力，对溶液注明活度。还需标明温度和压力 (如不写出，一般指 298.15 K 和 p⁰)。

书写电极和电池反应时必须遵守物量和电量平衡。

欲写出一个电池表示式所对应的化学反应，只需分别写出左侧电极发生氧化作用，右侧电极发生还原作用的电极反应，然后将两者相加即成。

例如：写出下列电池所对应的化学反应： $\text{Pt, H}_2(\text{p}^0) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$

左侧电极 $\text{H}_2(\text{p}^0) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{a}) + 2\text{e}^{-}$

右侧电极 $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$

电池反应 $\text{H}_2(\text{p}^0) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a})$

注：按惯例，各物质排列顺序为，放电时应有电流自左向右通过电池中的每一个界面，即负极（阳极）按“电极|溶液”的顺序写在左面，正极（阴极）按“溶液|电极”的顺序写在右面。

若欲将一个化学反应设计成电池，有时并不那么直观，一般来说必须抓住三个环节：

(1) 确定电解质溶液

对有离子参加的反应比较直观，对总反应中没有离子出现的反应，需根据参加反应的物质找出相应的离子。

(2) 确定电极

就目前而言，电极的选择范围就是前面所述的三类可逆电极，所以熟悉这三

类电极的组成及其对应的电极反应，对熟练设计电池是十分有利的。

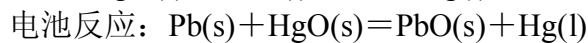
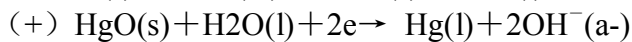
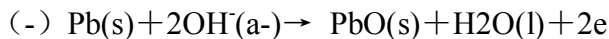
(3) 复核反应

在设计电池过程中，首先确定的是电解质溶液还是电极，要视具体情况而定，以方便为原则。一旦电解液和电极都确定，即可组成电池。然后写出该电池所对应的反应，并与给定反应相对照，两者一致则表明电池设计成功，若不一致需要重新设计。

例：如将反应 $\text{Pb(s)} + \text{HgO(s)} \rightarrow \text{Hg(l)} + \text{PbO(s)}$ 设计成电池

解：该反应中没有离子，但有金属及其氧化物，故可选择难溶氧化物电极。反应中 Pb 氧化，Hg 还原，故氧化铅电极为负极，氧化汞电极为正极。这类电极均可对 OH⁻ 离子可逆，因此设计电池为： $\text{Pb(s)} + \text{PbO(s)} | \text{OH}^-(\text{a}^-) | \text{HgO(s)} + \text{Hg(l)}$

复核反应：



与给定反应一致。

二、可逆电池电动势的取号

根据 $(\Delta_r G_m)T, p = -zFE$ ， $\Delta_r G_m$ 值是可正可负的量，那么 E 值呢？

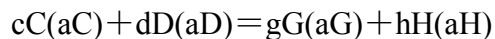
惯例：若按电池表示式所写出的电池反应在热力学上是自发的，即 $\Delta_r G_m < 0$ ， $E > 0$ ，则该电池表示式确实代表一个电池，此时电池能作有用功；若反应非自发， $\Delta_r G_m > 0$ ，则 $E < 0$ ，电池为非自发电池，当然不能对外作电功。若要正确表示成电池，需将表示式中左右两极互换位置。

§ 8.4 可逆电池的热力学

通过一定的电化学装置可以实现电能和化学能的相互转化。如果一个化学反应能在电池中进行，它究竟能提供多少电能？能斯特方程式提供了这种转化关系。通过化学热力学中的一些基本公式，还可以了解 E 和电池中化学反应的平衡常数以及 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 等热力学函数的改变值。

一、电池反应的能斯特方程

可逆电池电动势的大小与参加电池反应的各物质活度之间的关系可通过热力学的方法获得。设在恒温恒压下，在可逆电池中发生的化学反应是：



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

根据化学反应等温式：

将 $\Delta_r G_m = -zEF$ ， $\Delta_r G_m^\theta = -zE^\theta$ 代入

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

其中 z 为电极反应中电子的计量系数，E 为所有组分都处于标准状态时的电动势。则可逆电池的电动势为：

E 在给定温度下有定值，所以上式表明了 E 与参加电池反应的各物质活度间的关系，简称为电动势表达式，也称为电池反应的能斯特方程。

注意：活度商中物态不同，活度的含义也不同，纯液体或固态纯物质，其活度为 1；实际气体 $a = f_B / p^\theta$ (f 为气体的逸度)；理想气体 $a = p_B / p^\theta$

由能斯特方程可以看出, E 既与参加反应各物质的活度等于 1 时的 E^0 有关, 又与参加反应各物质的活度有关, 两者都影响 E 的大小。 E 值与温度有关, T 不同, E 值也不同。

二、从 E 求反应的平衡常数 K_a

若电池反应中各参加反应的物质均处于标准状态

$$\Delta_r G_m^0 = -zE^0 F$$

$$\text{又知 } \Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_a^0$$

$$\text{合并以上两式, 得 } E^0 = RT \ln K_a^0 / zF$$

E 可通过电极电势求得, 由此据 E 可计算反应的平衡常数 K_a 。

三、从电动势 E 及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

依据吉布斯-亥姆霍兹公式

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

将 $\Delta_r G_m = -zEF$ 代入上式, 得

由上式可以看出, 从实验测量得 E 和 $(\partial E / \partial T)_p$, 就可求出反应的 $\Delta_r H_m$ 值。 $(\partial E / \partial T)_p$ 称作电动势的温度系数。又已知: $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$, 代入 $\Delta_r H_m$ 的表达式, 可求得 $\Delta_r S_m$ 。还可以求得在等温条件下可逆反应的热效应, 并且根据可逆电池电动势的温度系数的正、负, 可判断电池在工作时是吸热还是放热。必须指出, 可逆电池中的反应热效应 Q_R 与一般化学反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 不同。

§ 8.5 电动势产生的机理

前已述及, 电池电动势的产生是由于电池内发生了自发的化学反应。这是将电池作为一个整体, 研究其化学能与电能的相互转换关系。电池总是由电解质溶液和电极组成。那么在电极和溶液界面上, 或在两种不同的电解质溶液, 或者是同种电解质但浓度不同的溶液界面上究竟是如何产生电势差的呢? 下面我们分别予以讨论。

一、电极与电解质溶液界面间电势差的形成 (以金属电极为例)

1. 金属片浸入水中。

金属晶格中有金属离子和能够自由移动的电子存在。例如铁片插入水中之后, 极性水分子与构成晶格的铁离子相吸引而发生水合作用, 结果一部分铁离子与金属中其他铁离子间的键力减弱, 甚至离开金属而进入与铁片表面接近的水层之中。导致金属因失去铁离子而带负电荷, 溶液因有铁离子进入而带正电荷。这两种电性相反的电荷彼此又互相吸引, 以致大多数铁离子聚集在铁片附近的水层中而使溶液带正电, 对金属离子有排斥作用, 阻碍了金属的继续溶解。已溶入水中的铁离子仍可再沉积到金属的表面上。当溶解与沉积的速度相等时, 达到一种动态平衡。这样在金属与溶液间由于电荷不均等便产生电势差。

2. 将金属浸入含有铁金属的盐溶液中。

离子从溶液中析出, 即沉积到金属上的过程加快 (由溶液中已存在该金属离子)。若金属离子很容易进入溶液, 则金属在溶液中仍带负电荷, 只是比在纯水中所带负电荷小。若金属离子不易进入溶液, 溶液中已经存在的正离子起初向金

属沉积的速度可能超过了正离子由金属进入溶液的速度，使金属带正电荷，最终可在另一电势差下建立平衡。金属与溶液间电势差的大小和符号，取决于金属的种类和原来存在于溶液中的金属离子的浓度。也可以这样来理解：当把金属插在含有该金属离子的溶液中时，如 Ag 插在 AgNO₃ 溶液中，由于金属离子在两相中的化学势不同，它们将在相间发生转移。若在金属相中的化学势大于溶液相，则金属离子将从金属相转移到溶液相，使金属表面带负电荷，而靠近金属的溶液相带正电荷；若金属离子在金属相中的化学势小于溶液相，则溶液相中的金属离子将转移到电极表面而使其带正电荷，靠近电极的溶液相则带负电荷。这两种情况都使金属与溶液相间出现电势差。转移过程达到稳定状态后，电势差就具有确定的数值。

$$\mu(M^{2+}) (\text{金属相}) > \mu(M^{2+}) (\text{溶液相})$$

金属离子由金属相（表面荷负电）进入溶液相（荷正电）。

$$\text{反过来, } \mu(M^{2+}) (\text{金属相}) < \mu(M^{2+}) (\text{溶液相})$$

金属离子由溶液相（荷负电）进入金属相（荷正电）。

若金属带负电，则靠近金属表面的溶液相中的异号离子，一方面受静电引力靠近金属表面，另一方面由于离子的热运动又趋向于离开表面，当静电吸引和热运动达平衡时，在电极表面上的电荷层与溶液中多余的反号离子层就形成了双电层。

若规定溶液本体中的电位为零，从金属表面与溶液接触处开始到溶液本体间的电势差设为 ϵ ， ϵ 是紧密层电势与扩散层电势之和。

综上所述，电极—溶液界面电势差是由于化学势之差所造成的。化学势的高低与物质本性、浓度和温度有关，因此影响电极—溶液界面电势差的因素有电极种类、溶液中相应离子的浓度以及温度等。

除金属电极能够形成双电层，产生电极电势外，在气体电极、氧化还原电极上也能形成双电层，产生电极电势。

二、接触电势

定义：两种金属相接触时，在界面上产生的电势差称为接触电势。

接触电势产生的原因：不同金属的电子逸出功不同，当相互接触时，由于相互逸入的电子数目不相等，在接触界面上就形成双电层，产生了电势差。

在测定电池的 E 时要用导线（常用 Cu 丝）与两电极相连，因而必然出现不同金属间的接触电势，它是构成整个电池电动势的一部分。

三、液体接界电势

定义：在两种含有不同溶质的溶液界面上，或两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上，存在着微小的电位差，称为接界电势，也称扩散电势。（这是因为这种电势差是由于离子双电层扩散速度或迁移速率不同而产生，故又称扩散电势。）

双电层：电极表面电荷层、溶液中反号离子层，分别称作扩散层（10-10m~10-6m）与紧密层（厚度的 10-10m）。

例如，两种不同浓度的 HCl 溶液接界，HCl 将会由浓的一侧向稀的一侧扩散。由于 H⁺ 比 Cl⁻ 扩散得快，所以在浓溶液一边因 Cl⁻ 过剩而带负电，因此在溶液接界处产生了电势差。

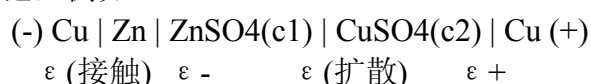
又如，浓度相同的 AgNO₃ 溶液与 HNO₃ 溶液接界时，可以认为界面上没有 NO₃⁻ 的扩散，但 H⁺ 向 AgNO₃ 一侧扩散比 Ag⁺ 向 HNO₃ 一侧扩散得快，必然使界面处 AgNO₃ 一侧荷正电，而 HNO₃ 一侧荷负电，因此在溶液界面处产生电势差。

当界面两侧带电后，由于静电作用，会使扩散快的离子减慢而扩散慢的离子

加快，并很快达成稳定状态，使两种离子以等速通过界面，并在界面处形成稳定的液体接界电势。由于扩散的不可逆性，因此液体接界电势的存在能使电池的可逆性遭到破坏。同时，液体接触电势目前既难于单独测量，又不便准确计算。人们总是设法尽可能消除电池中的液接电势，通常采用的方法是“盐桥法”，即在两个溶液之间，放置一 KCl 溶液，以两个液体接界代替一个液体接界。由于 $t(\text{K}^+)$ 接近 $t(\text{Cl}^-)$ ，因此界面上产生的液接电势很小，且这两个数值很小的接界电势又常常反号，因此这两个液体接界电势之和比原来的一个液体接界电势要降低很多。当 KCl 为饱和溶液时，电势值可降至 $1\sim 2\text{ mV}$ 。若电解质溶液遇 KCl 会产生沉淀，可用 NH_4NO_3 或 KNO_3 代替 KCl 作盐桥，因 NH_4^+ 和 NO_3^- 的迁移数也十分接近。

四、电动势的产生

明确了界面电势差的产生原因，就不难理解电池电动势的产生机理。若将两个电极组成一个电池，例如：



注意：左方的 Cu 实际上是连接 Zn 电极的导线，这是为了正确地表示有接触电势的存在。

其中， $\varepsilon(\text{扩散})$ 表示两种不同的电解质或不同浓度的溶液界面上的电势差，即液体接界电势； ε^+ 和 ε^- 分别为正、负极与溶液间的电势差， $\varepsilon(\text{接触})$ 表示接触电势差。依据原电池的电动势等于组成电池的各相间的各个界面上所产生的电势差的代数和。整个电池的电动势为： $E = \varepsilon^+ + \varepsilon^- + \varepsilon(\text{接触}) + \varepsilon(\text{扩散})$

采用盐桥消除液接电势后， $\varepsilon(\text{扩散}) = 0$

$\varepsilon(\text{接触})$ 表示金属和导线的界面电势差，当正、负极材料确定时， $\varepsilon(\text{接触}) = \text{常数}$ ，并可作为金属电极的属性并入 ε^- 一项内。

若能测出各种电极的界面电势差，即可计算 E ，然而，界面电势差的绝对值尚无法测定。

$$\varepsilon^+ = \phi(\text{Cu}) - \phi_{12} \quad \varepsilon^- = \phi_{11} - \phi(\text{Zn})$$

其中 ϕ_{12} 为 CuSO_4 溶液本体电势， ϕ_{11} 为 ZnSO_4 溶液本体电势。采用盐桥消除液接电势后，

$$\begin{aligned} \varepsilon(\text{扩散}) &= 0 \\ \therefore \phi_{11} &= \phi_{12} \end{aligned}$$

$$\text{即：} E = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Zn}) = \phi^+ - \phi^-$$

由此可以看出，虽不能测定电极的界面电势差，但若测知电极电势也可计算 E 。可惜的是，各种电极的绝对电势值目前也无法直接测定。然而 $E = \phi^+ - \phi^-$ ，却给予人们重要启示，即若没有液接电势存在，或采用盐桥消除液接电势之后，可逆电池电动势 E 总是组成电池的两电极电势之差。这样的关系，完全可采用人为规定的标准，测定电极电势的相对值，那么，由电极电势求算电池电动势的值就能很方便地解决。

§ 8.6 电极电势和电池的电动势

一、标准氢电极和标准电极电势

1. 标准氢电极

原电池可看作是由两个相对独立的“半电池”组成，即每个半电池相当于一个电极。这样由不同的半电池可组成各式各样的原电池。只要知道与任意一个选定

的作为标准的电极相比较时的相对电动势，就可求出由它们所组成的电池电动势。

按照 1953 年国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的建议，采用标准氢电极作为标准电极，这个建议已被接受和承认，并作为正式的规定。根据此规定，电极的氢标电势就是所给电极与同温下的氢标准电极所组成的电池的电动势。

氢电极的结构是：将镀铂黑的铂片插入含 H^+ 的溶液中，并不断用 H_2 冲打铂片。当氢电极在一定的温度下作用时，若 H_2 在气相中的分压为 p ， $a^{H^+}=1$ ($m_{H^+}=1.0 \text{ mol.kg}^{-1}$ ， $\gamma_m=1$)，则这样的氢电极就作为标准氢电极，显然由此得出的标准氢电极的电极电势为零。 $\phi(H_2)=0$ ，其它电极的电势均是相对于标准氢电极而得到的数值。

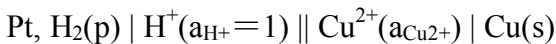
2. 标准电极电势

1953 年，IUPAC 统一规定：将标准氢电极作为发生氧化作用的负极，而将待定电极作为发生还原作用的正极，组成如下电池： $Pt, H_2(p) | H^+(a=1) ||$ 待定电极

该电池电动势的数值和符号，就是待定电极电势的数值和符号。

这里 ϕ 实际是指还原电位，当 ϕ 为正值时，表示该电极的还原倾向大于标准氢电极。若给定电极实际上进行的反应是还原反应，则 ϕ 为正值；若该电极实际上进行的是氧化反应，则 ϕ 为负值。

例如：要确定铜电极的电势，可组成如下电池：



依据规定 $\phi(Cu^{2+}, Cu) = E$ ， E 为铜电极在 $a^{Cu^{2+}}=1$ 时的电极电势，称为铜的标准电极电势，记为 $\phi(Cu^{2+}, Cu)$ 。该反应为自发反应，所以 E 为正值。当 $a_{Cu^{2+}}=1$ 时， $E = E^0 = 0.337V$ ， $\phi(Cu^{2+}, Cu) = 0.337V$ 。

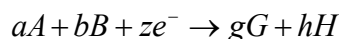
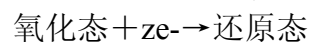
对于锌电极： $Pt, H_2(p) | H^+(a_{H^+}=1) || Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) | Zn(s)$ ，由于电池反应非自发，按照电动势取号惯例， E 为负值。 $\therefore \phi(Zn^{2+}, Zn) = -0.7628 V$

3. 电极电势的能斯特公式

对于任意给定的一个作为正极的电极，其电极反应可写成如下的通式：

$$\phi = \phi^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{还原态})}}{a_{(\text{氧化态})}} \quad (1)$$

$$\phi = \phi^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{氧化态})}}{a_{(\text{还原态})}} \quad (2)$$



若将电极反应写成更一般的形式

$$\phi = \phi^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (3)$$

$$\phi = \phi^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{v_B} \quad (4)$$

以上几式均称为电极反应的能斯特公式。其实质与电池电动势的能斯特方程一致。其中 ϕ 就是特定电池的标准电动势 E ，即电极反应中各物质的活度均为 1 时的电极电势，称为“标准电极电势”。因此，各种电极的 ϕ 的求算和测定，与标准电动势相同。

以氢电极作为标准电极测定 E 时, 在正常情形下, E 可达很高的精确度 ($\pm 0.000001V$)。但它对使用的条件要求十分严格, 例如 H_2 需经多次纯化以除去微量 O_2 , 溶液中不能有氧化性物质存在, 铂黑表面易被沾污等原因, 因此使用氢电极并不很方便。所以实际测量电极电势时, 经常使用一种易于制备、使用方便、电势稳定的二级标准电极作为“参比电极”。其电极电势已与氢电极相比而求出了比较精确的数值, 只要将参比电极与待测电极组成电池, 测量其电动势, 就可求出待测电极的电势值。常用的参比电极有甘汞电极、银-氯化银电极等。其中以甘汞电极的使用最为经常, 它的电极电势稳定且易重视。依据 KCl 溶液浓度的不同, 又将甘汞电极分为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和饱和三种类型, 显然甘汞电极的电极电势值与 KCl 浓度有关。

常用的参比电极是甘汞电极, 三种 KCl 的物质的量浓度的甘汞电极。

电极符号 298 K 时 E/V

$KCl(\text{饱和})|Hg_2Cl_2|Hg$ 0.2415

$KCl(1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|Hg_2Cl_2|Hg$ 0.2807

$KCl(0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|Hg_2Cl_2|Hg$ 0.3337

二、电池电动势的计算

1. 从电极电势计算电池的电动势

我们将从一个实例出发进行讨论, 设有以下三个电池:

(1) $Pt, H_2(p) | H^+(a_{H^+} = 1) || Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) | Cu(s)$

(2) $Pt, H_2(p) | H^+(a_{H^+} = 1) || Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) | Zn(s)$

(3) $Zn(s) | Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) || Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) | Cu(s)$

对应的电池反应分别为:

(1) $H_2(p) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) = Cu(s) + 2H^+(a_{H^+} = 1)$

(2) $H_2(p) + Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) = Zn(s) + 2H^+(a_{H^+} = 1)$

(3) $Zn(s) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) = Cu(s) + Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$

显然: 反应(1) - (2) = (3)

则: $\Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) - \Delta_r G_m(2)$

$\Delta_r G_m(1) = -zE_1F, E_1 = \phi(Cu^{2+}, Cu)$

$\Delta_r G_m(2) = -zE_2F, E_2 = \phi(Zn^{2+}, Zn)$

$\Delta_r G_m(3) = -zE_3F = -zE_1F - (-zE_2F) = -2E_3F$

$E_3 = E_1 - E_2 = \phi(Cu^{2+}, Cu) - \phi(Zn^{2+}, Zn)$

推而广之, 对于任一电池, 其电动势等于两个电极电势之差值。 $E = \phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}} = \phi_{\text{正}} - \phi_{\text{负}}$ (均采用还原电势)

小结: 由 ϕ 计算 E 应注意以下几点:

(1) 写电极反应时同样要遵守物量和电量相平衡。

(2) 电极电势必须都用还原电势。 $E = \phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}}$

若 $E > 0$, 表明该电池是自发电池。 $E < 0$, 表明该电池非自发电池。

(3) 需注明反应温度, 各电极的物态和溶液中各离子的活度等。

2. 从电池总反应式直接用能斯特方程计算 E

左侧电极发生氧化作用, 右侧电极发生还原作用, 两者相加即得电池反应。

§ 8.7 浓差电池和液体接界电势的计算公式

运用不同的可逆电极可以组成多种类型的可逆电池。按照电池中物质所发生的变化, 可将电池分为两类, 即化学电池和浓差电池。

化学电池：凡电池中物质的变化（即电池总反应）为化学反应者称为化学电池。

浓差电池：凡电池中物质的变化（或总的变化）仅是一种物质由高浓度（或高压）状态向低浓度（或低压）状态转移者称为浓差电池。这种电池的标准电动势 E 为零。

若按照电池结构可将电池分为单液电池，双液电池和复合电池。

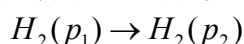
一、浓差电池

1. 电极浓差电池

由化学性质相同而活度不同的两个电极浸在同一溶液中组成的浓差电池。

如 $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$,

这个电池中，电极材料和电解液都相同，但电极上氢的压力不同。



电池总反应：

$$E_2 = E^\theta - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

依据能斯特方程：

由此可以看出，在指定温度下，电池电动势仅取决于两电极上 H_2 的压力比，而与溶液中氢离子活度无关。这类电池的电能是靠组成电极的物质从一个电极转移到另一个电极时，吉布斯自由能的变化转化而来。

2. 电解质浓差电池

由两个相同电极浸到两个电解质溶液相同而活度不同的溶液中组成的浓差电池。如： $\text{Pt}, \text{H}_2(p) | \text{HCl}(a_1) || \text{HCl}(a_2) | \text{H}_2(p), \text{Pt}$

在这个电池中，电极材料和电解质都相同，但电解液的浓度不同。

电池总反应： $\text{H}^+(a^{\text{H}^+})_2 \rightarrow \text{H}^+(a^{\text{H}^+})_1$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

根据能斯特方程：

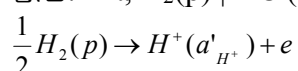
由上式看出，电池电动势仅取决于两电解质溶液的离子平均活度比。由此看出，这类浓差电池产生电动势的过程就是电解质从浓溶液向稀溶液转移的过程。

若在例(2)的电池中不用盐桥，让两种不同浓度的溶液直接接触，这样就有液体接界电势存在。整个电池的电动势则由浓差电势 E_c 和液接电势 E_j 两部分组成，即 $E = E_c + E_j$ 。

二、液接电势的计算公式

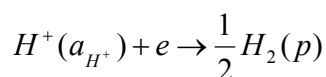
在两种含有不同溶质的溶液界面上，或者两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上，存在着微小的电位差（一般不超过 0.03 V），称之为液体接界电势（或扩散电势）。

例如：有电池： $\text{Pt}, \text{H}_2(p) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p), \text{Pt}$

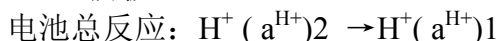


当电池可逆输出 1 mol 元电荷电量时，将有 t^+ mol 的 H^+ 从活度为 $(a^{\text{H}^+})_1$ 的溶液通过界面迁向活度为 $(a^{\text{H}^+})_2$ 的溶液，同时有 t^- mol 的 Cl^- 从活度为 $(a^{\text{Cl}^-})_2$ 的溶液通过界面移到活度为 $(a^{\text{Cl}^-})_1$ 的溶液。

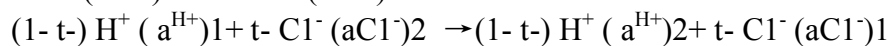
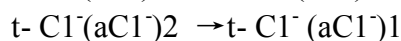
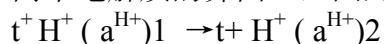
(-) 阳极



(+) 阴极



由于这个反应使负极的 H^+ 浓度增高, 而正极的 H^+ 浓度降低。与此同时, 在两个电解质的界面上, 因此, 离子的界面迁移可表示为:



$$\Delta G_j = t^+ RT \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}} + t^- RT \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{Cl^-}}$$

总变化 = 电池反应 + 离子界面迁移

则迁移过程的 ΔG_j 为

对 1-1 价电解质, 若设 $a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}$

则 1-1 价型电解质的液接电势 E_j 的表示式为:

$$E_j = (2t^+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m}$$

采用 KCl 溶液作盐桥是因为 $tK^+ \approx tCl^-$, 故可把液接电势减至可忽略的程度。常用的是浓 KCl 溶液盐桥, 这样在盐桥和两溶液的接界处, 因 KCl 的浓度远大于两旁溶液中电解质的浓度, 界面上主要是 K^+ 和 Cl^- 离子同时向溶液扩散, 加上 $t(K^+) \approx t(Cl^-)$, 所以 E_j 接近为零。若电解液中含有 Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 等时, 需用浓 NH_4NO_3 或 KNO_3 溶液作盐桥。当然, 盐桥只能降低液接电势, 而不能完全消除, 若用两个电池反串联, 可达到安全消除 E_j 的目的。

例如: $Pt, H_2(p) | HCl(a_1) | AgCl(s) + Ag(s) - Ag(s) + AgCl(s) | HCl(a_2) | H_2(p), Pt$

这类电池实际上是由两个单液电池组合而成, 也叫双联浓差电池。

左电池的反应为: $1/2 H_2(p) + AgCl(s) \rightarrow Ag(s) + HCl(a_1)$

右电池的反应为: $Ag(s) + HCl(a_2) \rightarrow 1/2 H_2(p) + AgCl(s)$

双联电池的总变化应为两个电池反应之和, 即: $HCl(a_2) \rightarrow HCl(a_1)$

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

这与浓差电池相当。

由此式可以看出, 采用双联电池取代盐桥, 不仅可消除液接电势, 还可精确计算电池电动势。

§ 8.8 电动势测定的应用

在电化学中, 标准电极电势是重要物理量, 有关手册中已收集许多数据。电池电动势的实验测定是一种行之有效的方法。运用这些数据和测定电池电动势的方法, 可以解决许多化学中的实际问题, 例如测定 E 、 E^0 和 $(\partial E / \partial T)_p$ 等可求算电池反应的各种热力学参数, 如 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和平衡常数 K_a 等, 借助 Nernst 方程所计算的电极电势和电池电动势还可以判别氧化还原反应可能进行的方向; 通过监测在滴定过程中电动势 E 的变化从而可知滴定的终点等等。总之, 电动势测定的应用是极其广泛的。

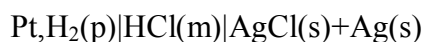
一、判断反应趋势

电极电势的高低，反映了电极中反应物质得到或失去电子能力的大小。电势越低，越易失去电子，其还原态越容易氧化，电势越高，越易得到电子，其氧化态越容易还原。因此，可依据有关电极电势数据判断反应进行的趋势。例如，电极电势较低金属能从溶液中置换出电极电势较高的金属。

二、电解质溶液平均活度系数的测定

实验测定一电池的电动势 E ，可依据能斯特方程求算该电池电解质溶液中的离子平均活度 a^\pm 及离子平均活度系数 γ^\pm 。

例如：求不同浓度时 HCl 溶液的 γ^\pm ，组成如下电池：



电池反应为： $1/2 \text{H}_2(\text{p})+\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}(\text{s})+\text{HCl}(\text{a})$

由能斯特方程：

$$E = \varphi_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag})}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{(\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag})}^\theta - \frac{RT}{F} \ln [\gamma_\pm^2 \cdot (\frac{m}{m^g})^2]$$

只要查得 φ^θ 和测得不同浓度 HCl 溶液的电动势 E 就可求出不同浓度时的 γ_\pm ；反之，如果 γ_\pm 可以根据德拜-休克尔公式计算，则可求得 φ^θ 值。

对 1-1 价型电解质，以 E' 对 m 作图，在稀溶液范围内可近似得一直线，外推至 $m \rightarrow 0$ 时， $E' = \varphi^\theta(\text{Ag} + \text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 。即用外推法求得以坐标的截距即为 φ^θ 。

三、求难溶盐的活度积（或称溶度积）

难溶盐的活度积 K_{sp} 实质就是难溶盐溶解过程的平衡常数，它也是一种平衡常数，是无量纲量。如果将难溶盐溶解形成离子的变化设计成电池，则可利用两电极的 φ^θ 值求出 E ，从而可求算难溶盐的活度积。

四、pH 值的测定

按定义，一溶液的 pH 值是其氢离子活度的负对数，即 $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ 。要用电动势法测量溶液的 pH 值，组成电池时必须有一个电极是已知电极电势的参比电极，通常用甘汞电极；另一个电极是对 H^+ 可逆的电极，常用的有氢电极和玻璃电极。

1. 氢电极测 pH



在一定温度下，测定电池的 E ，就能求出溶液的 pH 值，氢电极对 pH 由 0~14 的溶液都可适用，但实际应用起来却有许多不便。所以常用醌氢醌电极来测溶液的 pH 值。测量范围 $\text{pH} < 8.5$ 。

$$\begin{aligned} E_{(\text{Ox}|\text{Red})} &= E_{(\text{Ox}|\text{Red})}^s - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(\text{氢醌})}}{a_{(\text{醌})} a_{\text{H}^+}^2} \\ &= 0.6995\text{V} - 0.05916\text{V} \times \text{pH} \end{aligned}$$

2. 醌·氢醌电极

使用醌氢醌电极注意事项：

- 1) $\text{pH} < 7.1$, 当 $\text{pH} > 7.1$ 时， E 为负值。
- 2) $\text{pH} > 8.5$ 时，氢醌酸式解离，并易发生氧化。
- 3) 醌·氢醌为等分子复合物，溶解度很小，用量不必太多。

3. 玻璃电极测 PH

用一玻璃薄膜将两个 pH 不同的溶液隔开时，在膜两侧会产生电势差，其值与两侧溶液的 pH 值有关。若将一侧溶液的 pH 值固定，则此电势差仅随另一侧溶液的 pH 而改变，这就是用玻璃电极测 pH 的根据。测量范围可达 $1 < \text{pH} < 14$ 。

五、电势—pH图电极电势的数值不仅与溶液中离子的活度有关，而且有的还与溶液的pH值有关。在保持温度和离子浓度为定值的情况下，将电极电势与pH值的函数关系在图上用一系列曲线表示出来，这种图就称为电势-pH图。通常用电极电势作纵坐标，pH值作横坐标，在同一温度下，指定一个浓度，就可以画出一条电势-pH曲线。

根据有无氢离子参加和是否发生电子转移，可把水溶液中发生的电极反应概括为三种类型，所以电势-pH曲线也有三种不同类型。1.有氢离子参加并有电子转移的反应：倾斜的直线；2.无氢离子参加但有电子转移的反应：平行于pH轴的直线；3.有氢离子参加也无电子转移的反应：垂直于pH轴的直线；①位于直线上方的的是有关物质的氧化态稳定；位于直线下方的的是有关物质的还原态稳定。

② 高电位直线之上的氧化态能氧化低电位直线之下的还原态。

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = \varphi^{\ominus} - \frac{0.05916}{z} \lg \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

φ -lga图上式说明在其它条件一定的情况下，任一电极的 φ -lga为一条直线。将两电极的 φ -lga直线置于一张图中， φ 高者为正极， φ 低者为负极，二者构成自发电池。可以计算不同活度时的电动势。

七、电势滴定

滴定分析时，也可在含有待分析离子的溶液中，放入一个对该种离子可逆的电极和另一参比电极（如甘汞电极）组成电池，然后在不断滴加滴定液的过程中，记录与所加滴定液体积相对应的电池电动势之值。随着滴定液的不断加入，电池电动势也随之不断变化。接近滴定终点时，少量滴定液的加入便可引起被分析离子浓度改变很多倍，因此电池电动势也会随之突变。根据电池电动势的突变指示滴定终点，即根据电动势突变时对应的加入滴定液的体积便可确定被分析离子的浓度。此法称为“电势滴定”。电势滴定可用于酸碱中和、沉淀生成及氧化还原等各类滴定反应。

除以上应用外，电动势测定还可用于离子选择性电极、化学传感器、电势-pH图及应用等多方面。