

前情回顾

物理化学中的电化学



(一) 电解质溶液

(二) 可逆电池电动势 **热力学**

(三) 不可逆电极过程 **动力学**

电化学的元素周期律



在0.1 M硫酸溶液中加入0.1 M ZnSO_4 和0.1 M NiSO_4 ， Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 能沉积出来吗？



电位分析

电解与库仑分析法

电化学
分析方法

极谱与伏安分析法

电导分析法

第二章 电位分析

Potentiometric Analysis



电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

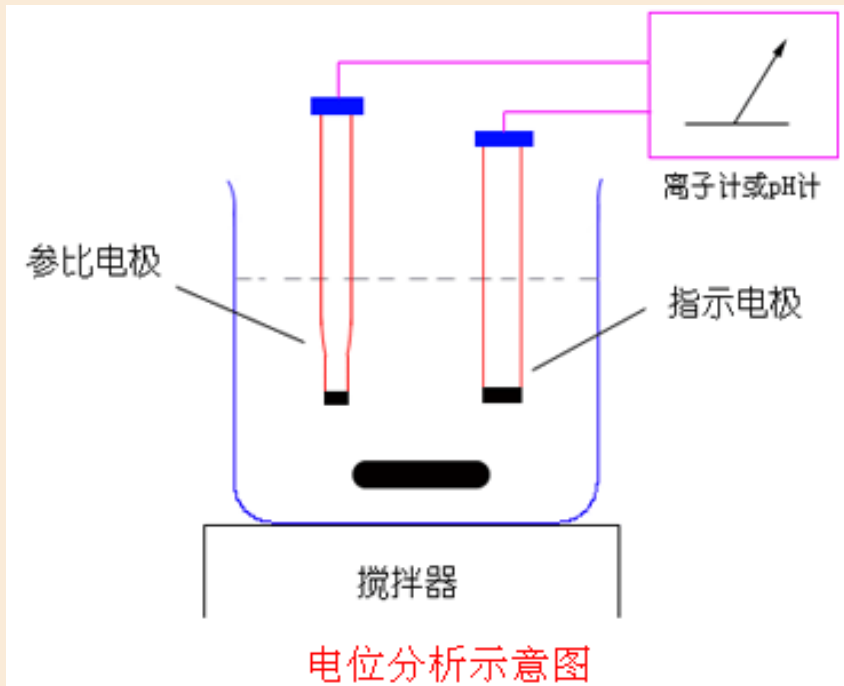
2.6

电位分析方法



2.1 概述

电位分析：通常是由指示电极、参比电极和待测溶液构成原电池，**测量电池电动势**并利用Nernst公式来确定物质含量的方法。



在溶液平衡体系不发生变化及电池回路零电流条件下，测得电池的电动势（或指示电极的电位）

$$E = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{指示}}$$

由于 $\varphi_{\text{参比}}$ 不变， $\varphi_{\text{指示}}$ 符合Nernst方程式，所以E的大小取决于待测物质离子的活度（或浓度），从而达到分析的目的。

一、电位分析法的分类



直接电位法——利用专用的指示电极（离子选择性电极），选择性地把待测离子的活度（或浓度）转化为电极电位加以测量，根据Nernst方程式，求出待测离子的活度（或浓度），也称为离子选择电极法。这是二十世纪七十年代初才发展起来的一种应用广泛的快速分析方法。

电位滴定法——利用指示电极在滴定过程中电位的变化及化学计量点附近电位的突跃来确定滴定终点的滴定分析方法。电位滴定法与一般的滴定分析法的根本差别在于确定终点的方法不同。

1. 直接电位法



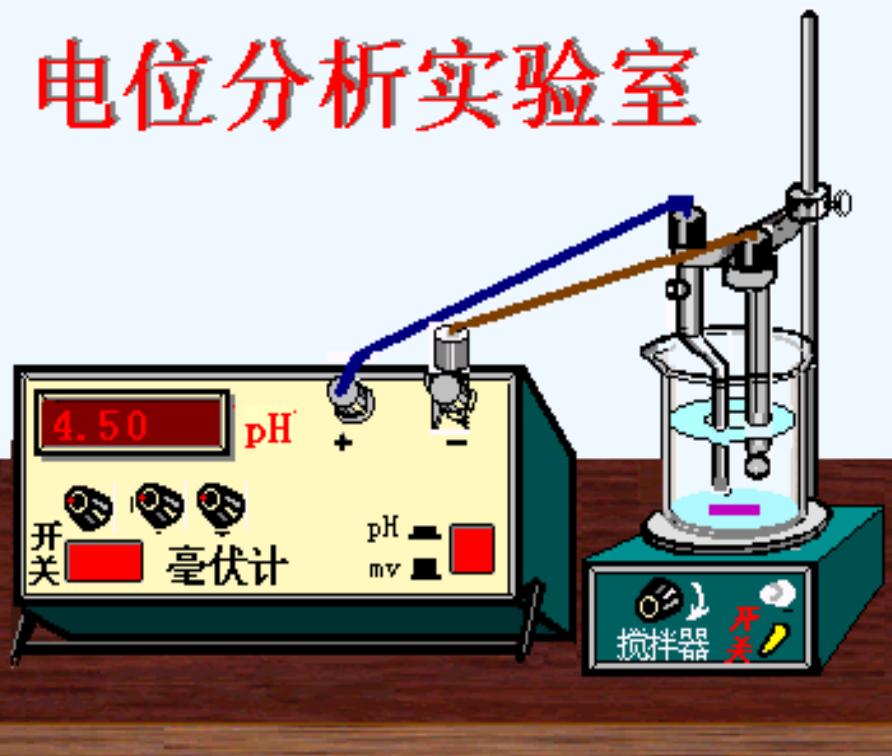
以测定电池（工作电池）电动势求得待测组分含量的方法称为电位测定法，
也称直接电位法。

- 特点：
电位测定法测定快速方便，灵敏度高。

直接电位法的装置



电位分析实验室



电位测定法的装置

- 1. 电位 (pH) 计
- 2. 工作电池
- 3. 由参比电极，指示电极，被测试液组成。
- 3. 磁力搅拌器(附磁力搅拌子)。

可直接测定溶液的pH值或离子的活度。

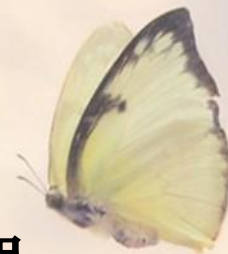
2. 电位滴定法



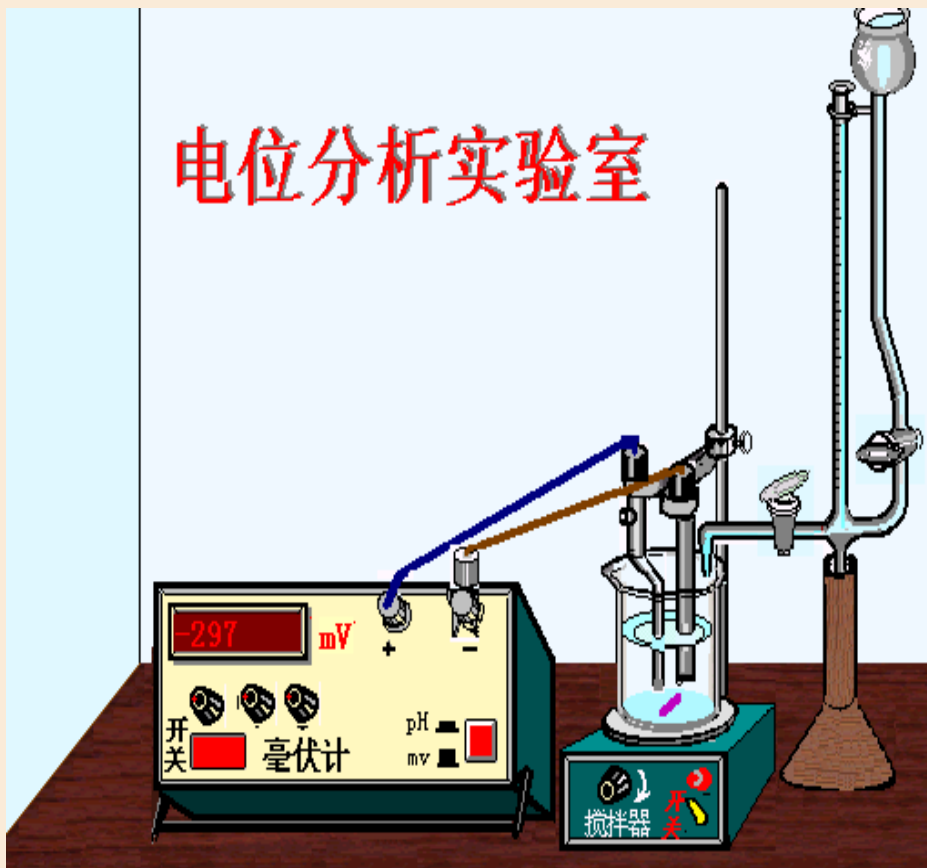
通过测量滴定过程中的**电位变化**来确定滴定终点的分析方法,称之为电位滴定法。

- 特点:
 - 1、不受试液的颜色或混浊的影响,
 - 2、无需用指示剂,
 - 3、应用广。

电位滴定法的装置



电位分析实验室



电位滴定的装置

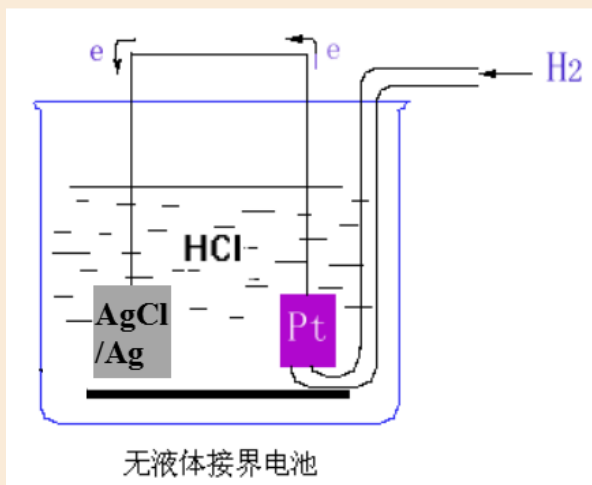
- 1. 电位计
- 2. 滴定装置
- 3. 工作电池
- 4. 磁力搅拌器(附磁力搅拌子)

电位滴定装置

二、化学电池的组成



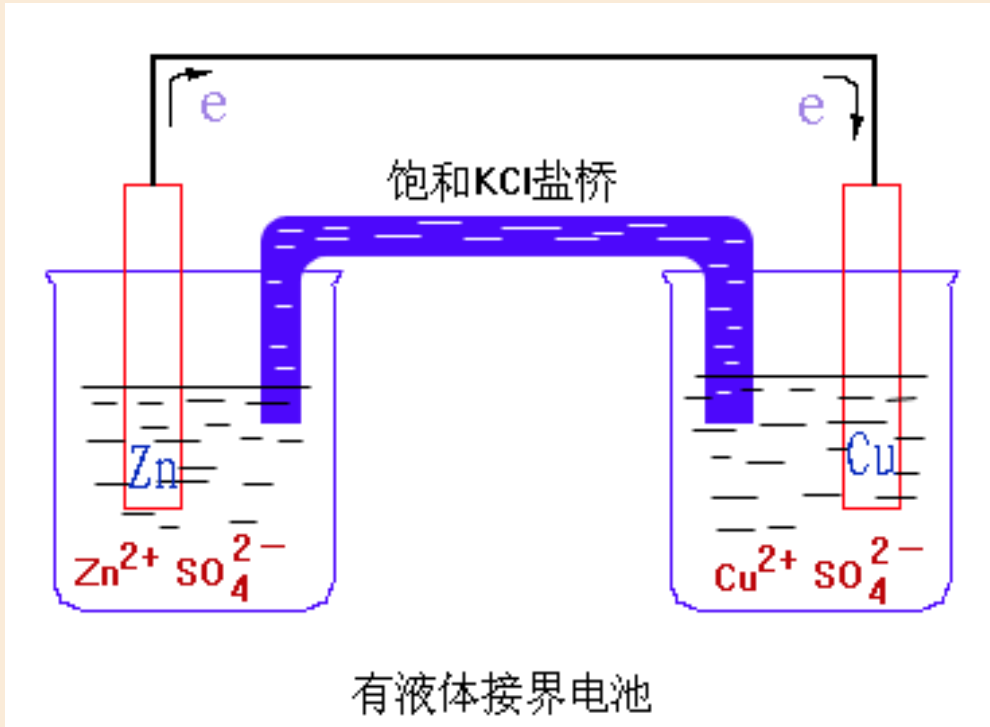
简单的化学电池由两组金属——电解质溶液体系组成。这种金属—溶液体系称为电极（有时也称半电池），两电极的金属部分通过导线与外电路联结，两电极的溶液部分必须相互沟通，以组成一个回路。如果两支组成电极的金属浸入同一个电解质溶液，构成的电池称为无液体接界电池。如图：



负极:氧化反应 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

正极:还原反应 $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

如果两金属分别浸入不同电解质, 而两溶液用烧结玻璃隔开, 或用盐桥连接, 构成的电池称为液体接界电池。



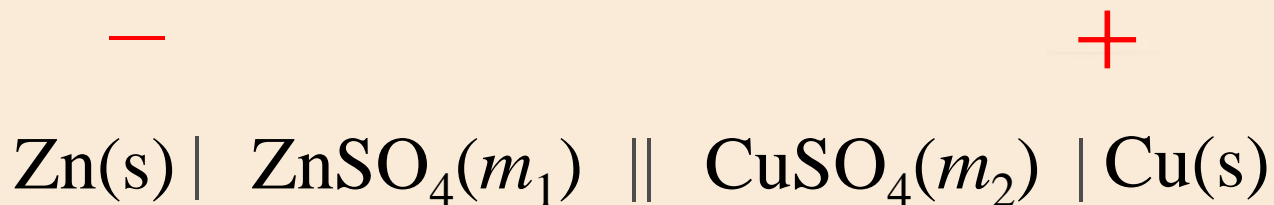
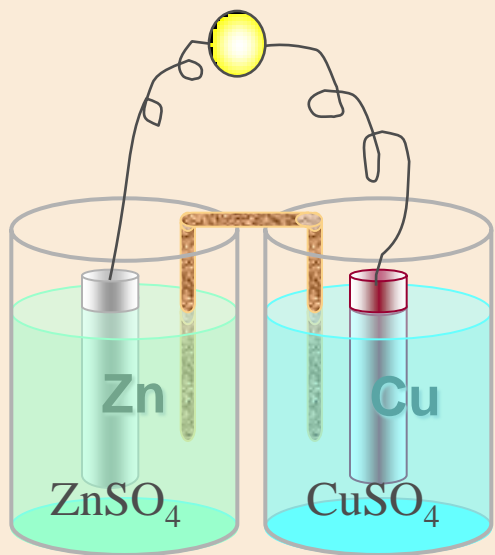
当电池工作时, 外部电路移动的是荷负电的电子; 电池内部移动的是分别荷正、负电的离子在两电极的金属/溶液界面上发生电子跃迁的氧化-还原电极反应, 即离子从电极上取得电子或将电子交于电极。



三、电池的图示法

电池可以用一定的图示式表达。

丹尼尔（Danill）电池 可用下式表示：



图示式所表达的电池反应为？

Zn | NH₄Cl + ZnCl₂ | MnO₂,C

Zn | 浓KOH | MnO₂,C

Zn | KOH | O₂,C

Zn | KOH | Ag₂O,C

Pb | H₂SO₄ | PbO₂

Cd | KOH | NiOOH



电池图示式的几点规定：

1. 式左边是起氧化反应的电极（阳极），即原电池的负极；式右边是起还原反应的电极（阴极），即原电池的正极。
2. 两相界面或两互不相溶溶液之间以“|”表示，两电极之间的盐桥，已消除液接界电位的用“||”或“|||”表示。
3. 组成电极的电解质溶液必须写清名称、标明活度（浓度）；若电极反应有气体参与须标明压力、温度（没标者视为1大气压，25°C）。
4. 对于气体或均相电极反应的电极，反应物质本身不能作为电极支撑体的，需用惰性电极，也需表出，最常用的Pt电极，如标准氢电极（NHE）为： $\text{Pt}, \text{H}_2(1\text{atm}) | \text{H}^+(1\text{mol/L})$ 。



四、电极电位的产生-“双电层”模型

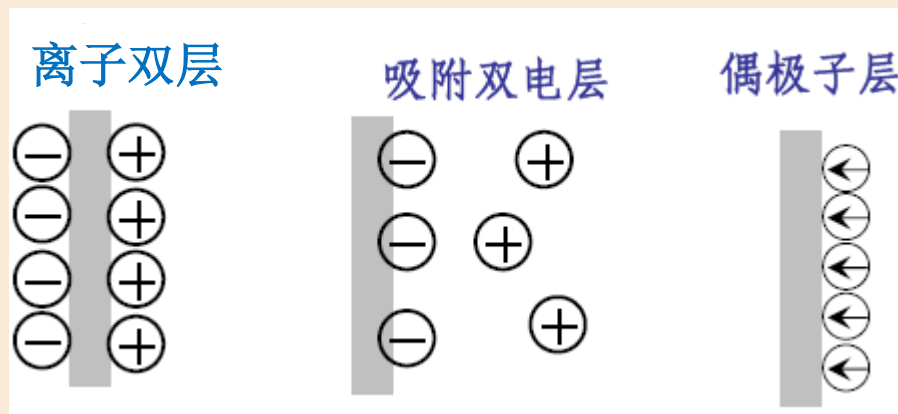


双电层自发形成的原因：

两相化学势不等 (离子双层)

任何两相界面区都会形成各种不同形式的双电层，也都存在着一定大小的电位差。

双电层绝不是金属与溶液界面间所特有的，而是两相界面的普遍现象，互不相溶的水与苯两相界面间会存在着水分子的取向层就是一例。





金属与溶液间电位差的大小，取决于金属的性质、溶液中离子的浓度和温度。金属越活泼，电位越低；越不活泼，电位越高。

在同一种金属电极中，金属离子浓度越大，电位越__，浓度越小，电位越__。

对于金属与金属难溶盐构成的电极，电极电位与难溶盐的__离子浓度有关，浓度越大，电位越__。



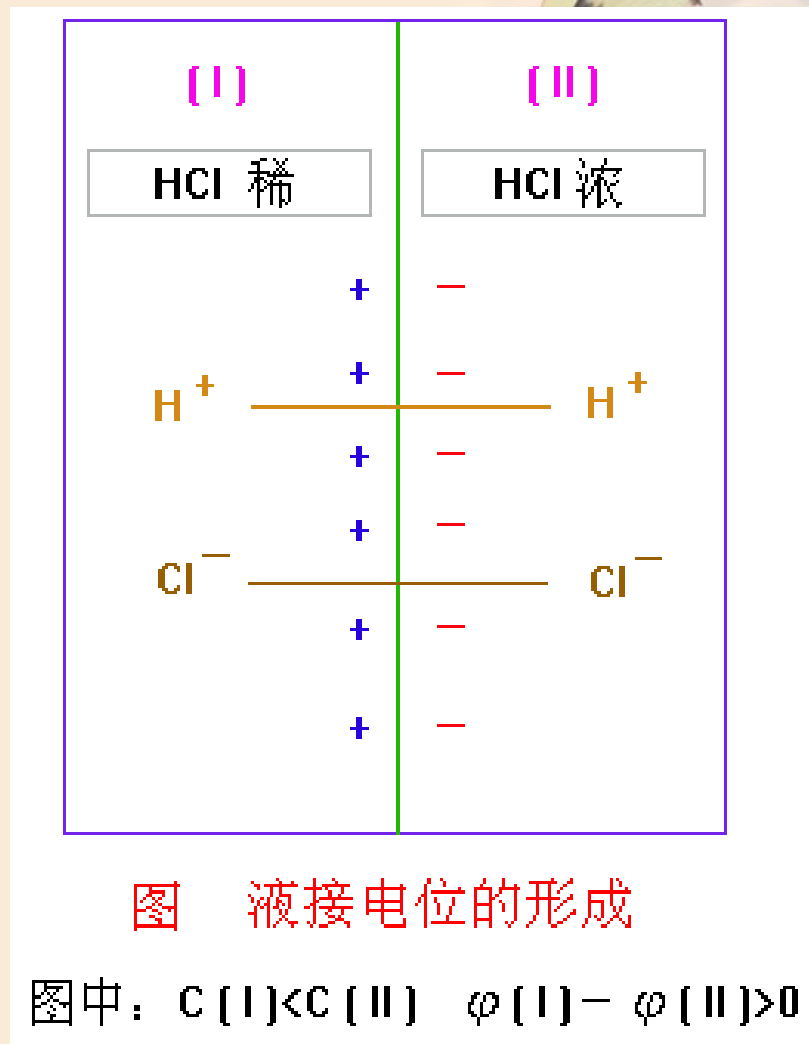
五、电池的电动势

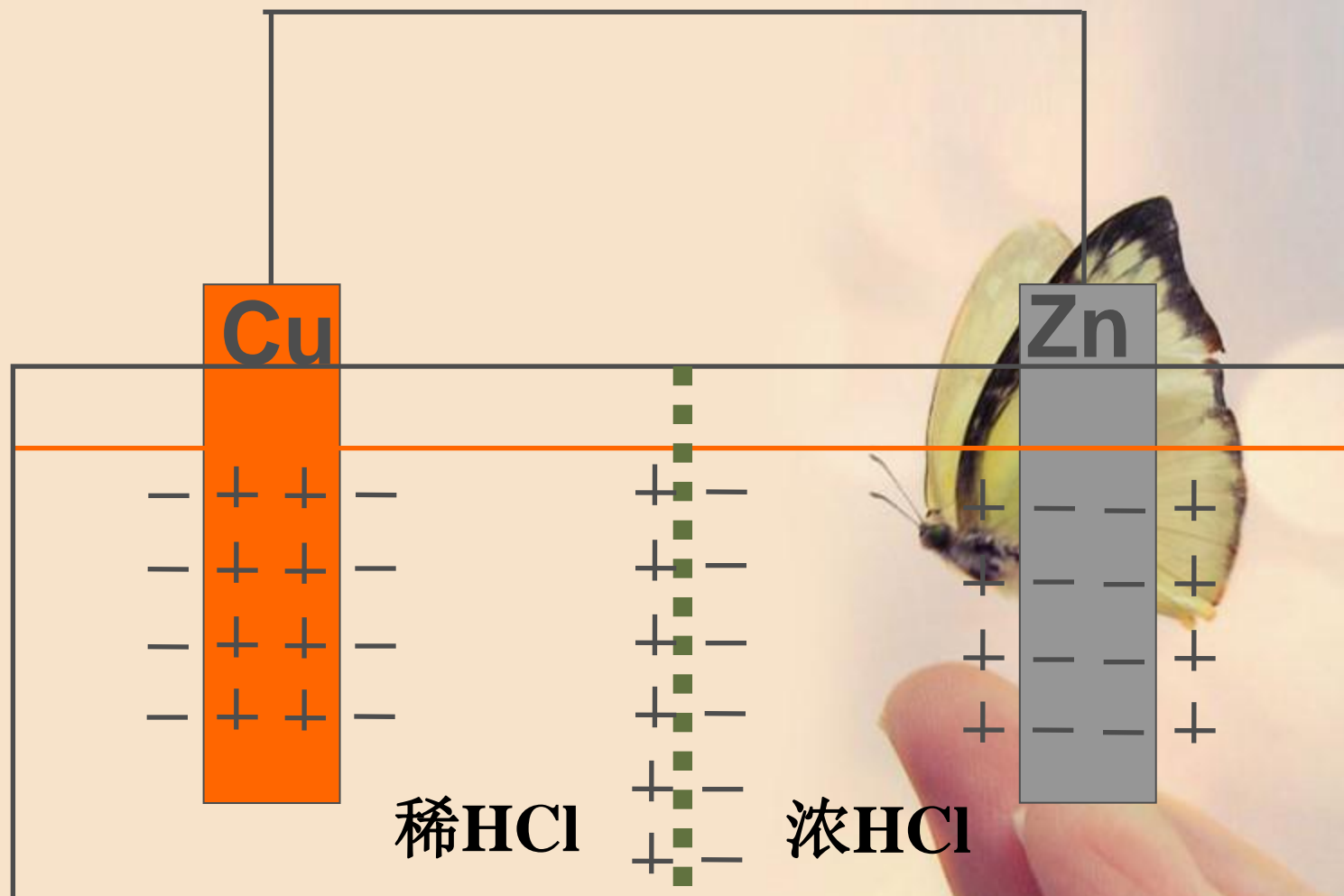
电池的电动势 E 是表明电池的两电极之间的电势差。它包含阴极及阳极的电极电位及两个半电池电解质溶液的接触电位（称液接电位）。

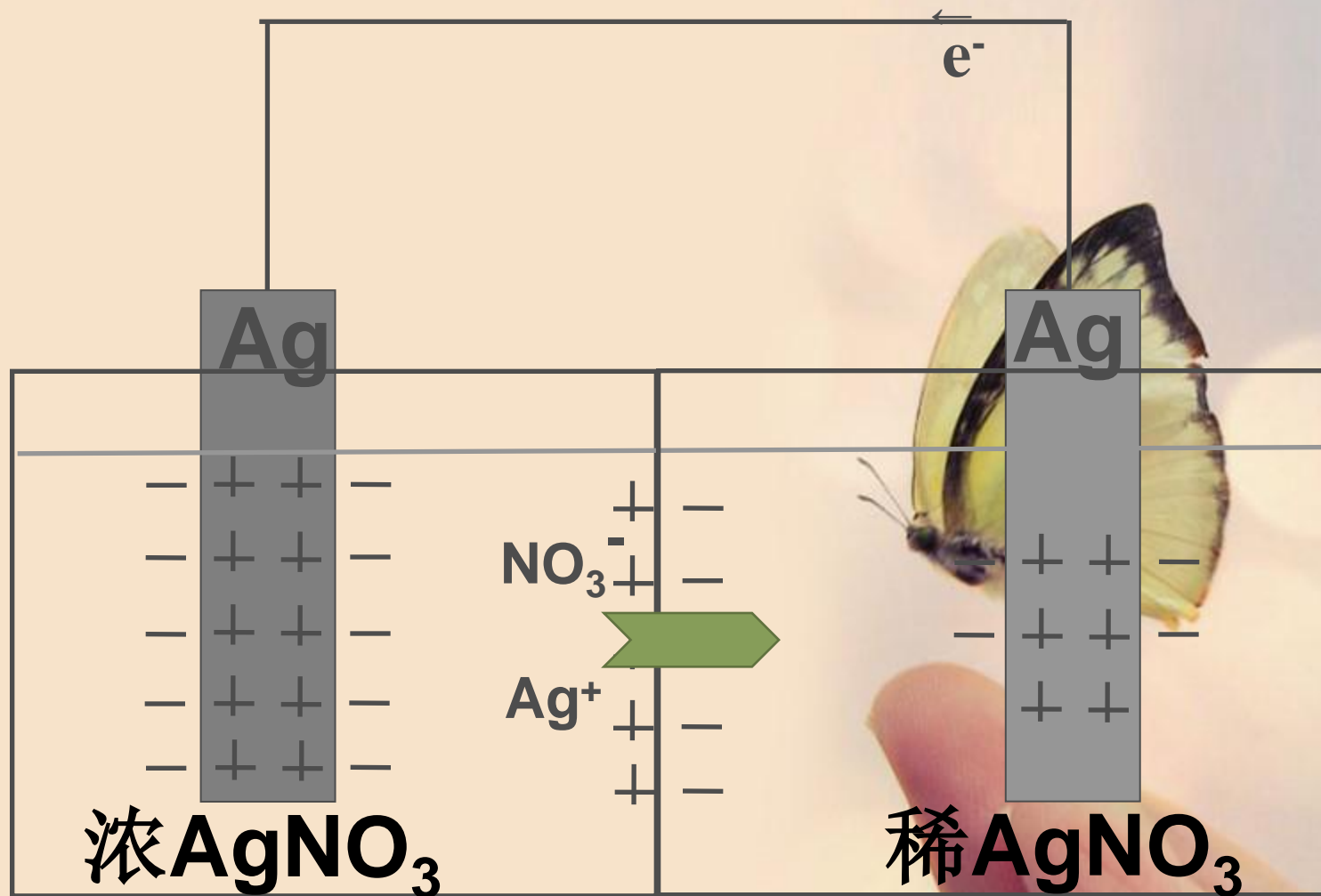
$$E = \varphi_c - \varphi_a + \varphi_j$$

液接电位的产生

当两种静态的不同溶液直接接触时，如果离子不同或离子相同而浓度不同，由于离子的迁移（扩散）速度不同，（图中 H^+ 的迁移速度比 Cl^- 大）。在其接触界面上产生正负电荷的分离，因而产生界面的电势差，称为液接界电位，通常简称液接电位。如图所示：







液接界电位的消除

由于难以确定，影响了电池电动势的测量，所以必须予消除或尽量降低到最小限度，

通常的方法是在两电解质溶液之间用“盐桥”连接，如图所示。

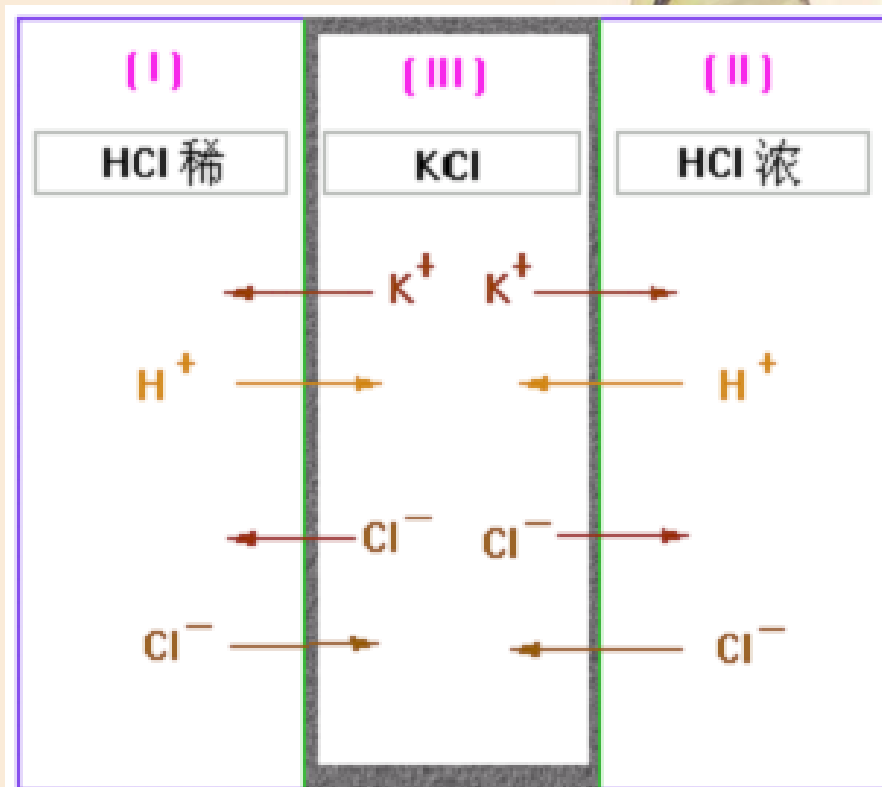


图 液接电位的消除

图中： $\varphi(I) - \varphi(III) \approx 0$

$\varphi(III) - \varphi(II) \approx 0$

“盐桥”的制作



在饱和的KCl溶液中加入约3%的琼脂，加热使之溶解，趁热倾入U形管中，冷却成凝胶。

“盐桥”的两端插入两电极的溶液中。当“盐桥”与浓度不大的电解质溶液接触时，由于“盐桥”中KCl浓度很大（饱和浓度为4.2 mol/L），且K⁺和Cl⁻的迁移速度相近，各种离子的扩散中，K⁺、Cl⁻起主导作用，致使液接电位降到很低（一般为1-2 mV）。

制作盐桥”的电解质溶液，有何要求？

1

2

3

消除液接电位后的电池电动势为：

由电池图示式中左边表示阳极，右边表示阴极。所以电池电动势： $E = \varphi_c - \varphi_a = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$



电池反应自由能变化 ΔG 与电池电动势 E 的关系为：

$$\Delta G = -nFE$$

(n 为反应的电子转移数， F 为法拉第常数)

在恒温、恒压下，如果自由能降低， $\Delta G < 0$ ，即 $E > 0$ ，则反应能自发进行，此电池为**原电池**；

如果自由能升高， $\Delta G > 0$ 即 $E < 0$ ，则反应不能自发进行，若欲使反应进行，需给予能量，此电池为**电解池**。

电极电位的测定



电极电位是一种势垒，绝对大小无法测定，通常以标准氢电极（NHE）作为参照标准，测定其相对值。



确定某电极的电极电位时，将该电极与NHE组成一个原电池：**NHE || 待测电极**

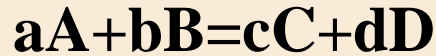
测得该电池的电动势即为该电极的电极电位。

（注意：在电位表中，一般以NHE(或SHE)为标准，而在电分析化学的实用中，经常以饱和甘汞电极SCE为标准）

六、Nernst方程式



若反应温度为 T ，电池反应为



产物与反应物的活度商为 Q_a ，则根据范特霍夫等温式，

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a$$

由 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = -nFE$ ，令 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln Q_a$$

$$E = E^\ominus - (RT/nF) \ln Q_a$$

$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{n} \lg \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

——能斯特方

程

其中： n ：电极反应中得失电子数

E^\ominus ：标准电动势



对于任一电极反应:



电极电位为:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

其中, φ° 为标准电极电位; R -摩尔气体常数(8.3145J/mol K);
 T —绝对温度; F —Faraday 常数(96487C/mol); n —电子转移数;
 a 为活度。

在常温下, Nernst方程为:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_O}{a_R}$$

上述方程式称为电极反应的Nernst方程。

必须注意:

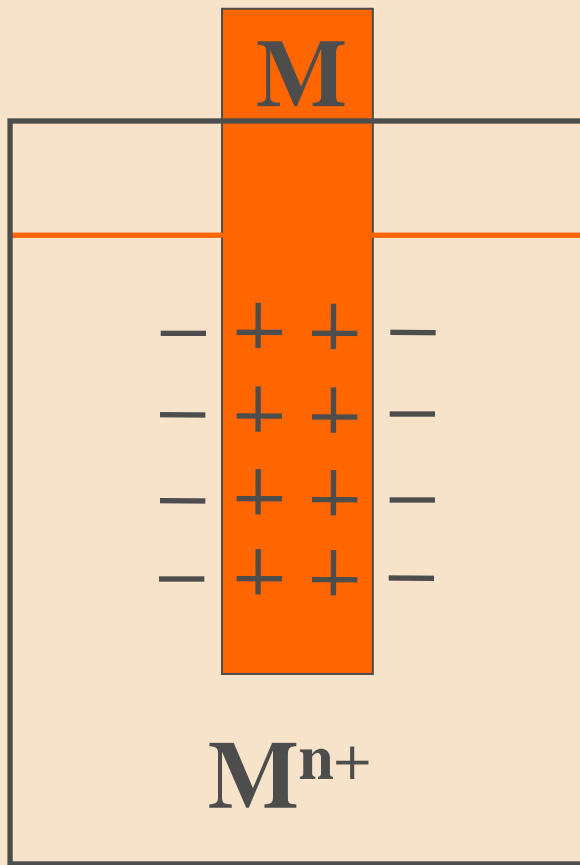


- A) 若反应物或产物是纯固体或纯液体时, 其活度=1。
- B) 在分析测量中多要测量待测物浓度 C_i , 其与活度的关系为

$$a_i = \gamma_i C_i$$

其中 γ_i 为 i 离子的活度系数, 与离子电荷 z_i 、离子大小(单位埃)和离子强度 I ($I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$)有关:

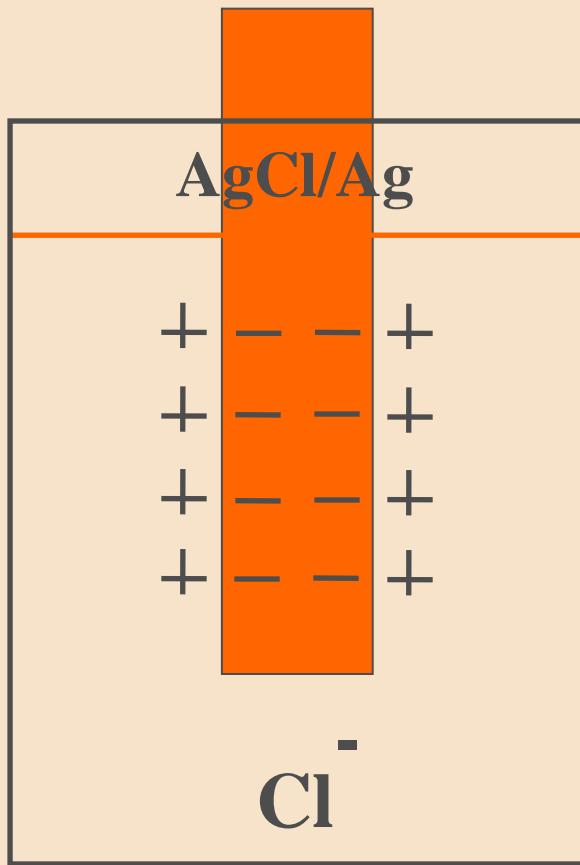
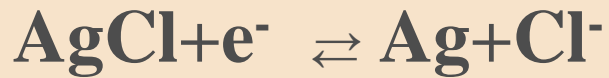
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$



如果溶液中金属离子浓度降低
 $a_O \downarrow$



$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



如果溶液中氯离子浓度降低
 $a_{\text{Cl}^-} \downarrow$





在实际应用中，注意下列几点：

1. 首先写出电极反应并配平
2. 公式中，氧化态一项中，应包括在电极反应中氧化态一边参与反应的全部物质。还原态一项中，应包括在电极反应中还原态一边参与反应的全部物质。
3. 气体的活度用压力表示，单位：atm
4. 固态、液态单质、沉淀及水的活度（浓度）可看作 1。

Nernst方程式的应用



银片插入50mL 0.1mol/L的 Ag^+ 溶液中，与插入20mL 1×10^{-2} mol/L Cu^{2+} 溶液中的铜片组成电池，试口算：电池开路电压为多大？

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.7995\text{V}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337\text{V}$$



计算 $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 电极反应的标准电极电位

已知： $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.799 \text{ V}$, $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$

解：由电极反应 $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 得：
$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \dots\dots(1)$$

上述电极反应也可看作： $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$, $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

所以：

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} \dots\dots(2)$$

比较式1和2，得：

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} + 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg K_{\text{sp}} = 0.222 \text{ V}$$



由于生成难溶盐，电极电位负移，其通式：

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n p} \lg K_{sp}$$

难溶盐： $M_p X_q$. n: 金属离子电荷数；p: 难溶盐中金属原子数

同理，如生成稳定络合物，电极电位也负移，其通式：

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{M^{n+}/M} - \frac{0.059}{n} \lg K$$

K: 络合物稳定常数

$$pH = 14 - (3 - 0)$$

tpok

同时 $c > 20ka$

$$t(pkav) = 4.66$$

还没有买计算器?

老师 我早忘了(=)

标准电极电势

8.计算 298

电位分析的方法

电池的组成、图示

液接电位

液接电位的消除

能斯特方程的应用





3. The cell $\text{NHE} \parallel \text{NaA}(0.250 \text{ M}), \text{HA}(0.150 \text{ M}) \text{H}_2(1.00 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$

was employed to determine the dissociation constant of the weak acid HA. The observed cell potential was -0.470 V (with Pt negative). Calculate K_a .



用以下的原电池来测量一元弱酸HA的解离常数。
电池电动势为0.568V，认为活度系数都为1。





7. 298K时电池

$\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0.02 \text{ mol/L})\|\text{Fe}^{2+}(0.2 \text{ mol/L}),\text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ mol/L}),\text{H}^{+}(1.0 \text{ mol/L})|\text{Pt}$

- (1) 写出该电池的电极反应和总反应。
- (2) 标出电极的极性并说明电子和电流流动的方向。
- (3) 计算电池的电动势并说明该电池是原电池还是电解池。

9. 电池(298K) $\text{Ag}|\text{AgAc}|\text{Cu}(\text{Ac})_2 (0.1 \text{ mol/L})|\text{Cu}$ 的电动势为 -0.372 V 。

- (1) 写出电池的电极反应和总反应；
- (2) 计算乙酸银的 K_{sp} 。

$$\text{解: } \varphi_+ = 0.2222 - 0.059 \lg [Cl^-] = \mathbf{0.281 \text{ V}}$$

$$\varphi_- = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0 + \frac{0.059}{2} \lg [H^+]^2 - \frac{0.059}{2} \lg 0.8$$

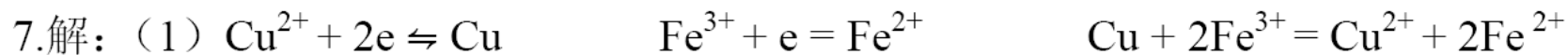
$$= \frac{0.059}{2} \lg [H^+]^2 + 2.86 \times 10^{-3}$$

$$0.568 = \mathbf{0.281} - 0.059 \lg [H^+] - 2.86 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = \mathbf{1.21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$[HA] = 0.5$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \mathbf{2.92 \times 10^{-10}}$$



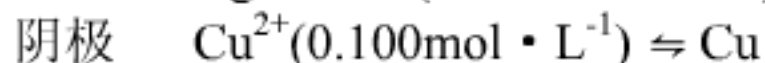
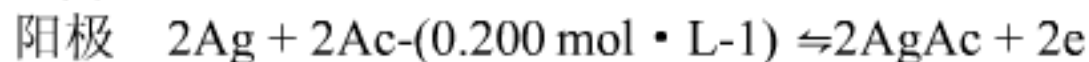
$$(3) E = (\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus}) - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$= 0.700 - 0.337 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.02 \times 0.2^2}{0.01^2}$$

$$= 0.336 \text{ (V)} > 0$$

原电池

9.解: (1)电池的电极反应和总反应



注意: 在溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 的浓度为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) 为了计算 AgAc 的 K_{sp} , 应写出电池的电动势的能斯特表示式

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Ag}} = \left(\varphi_{\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \right) - \left(\varphi_{\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ac}^-]} \right)$$

查表 2.1 几个常用标准电极电位表, 并将题中数据带入, 得:

$$-0.372 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg(0.100) - 0.799 - 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}}}{0.200}$$

$$\lg K_{\text{sp}} = \frac{-0.161}{0.0592} = -2.72 \quad K_{\text{sp}} = 1.91 \times 10^{-3} \text{ (乙酸银)}$$

注: 若 $[\text{Ac}^-]$ 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入计算, 将得错误结果。

电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

2.6

电位分析方法



2.2 参比电极和指示电极



一、参比电极：与被测物质无关、电位已知且稳定，提供测量电位参考的电极。参比电极的特点：**可逆性**，**重现性**，**稳定性**

① J_0 ---交换电流密度(exchange current density)

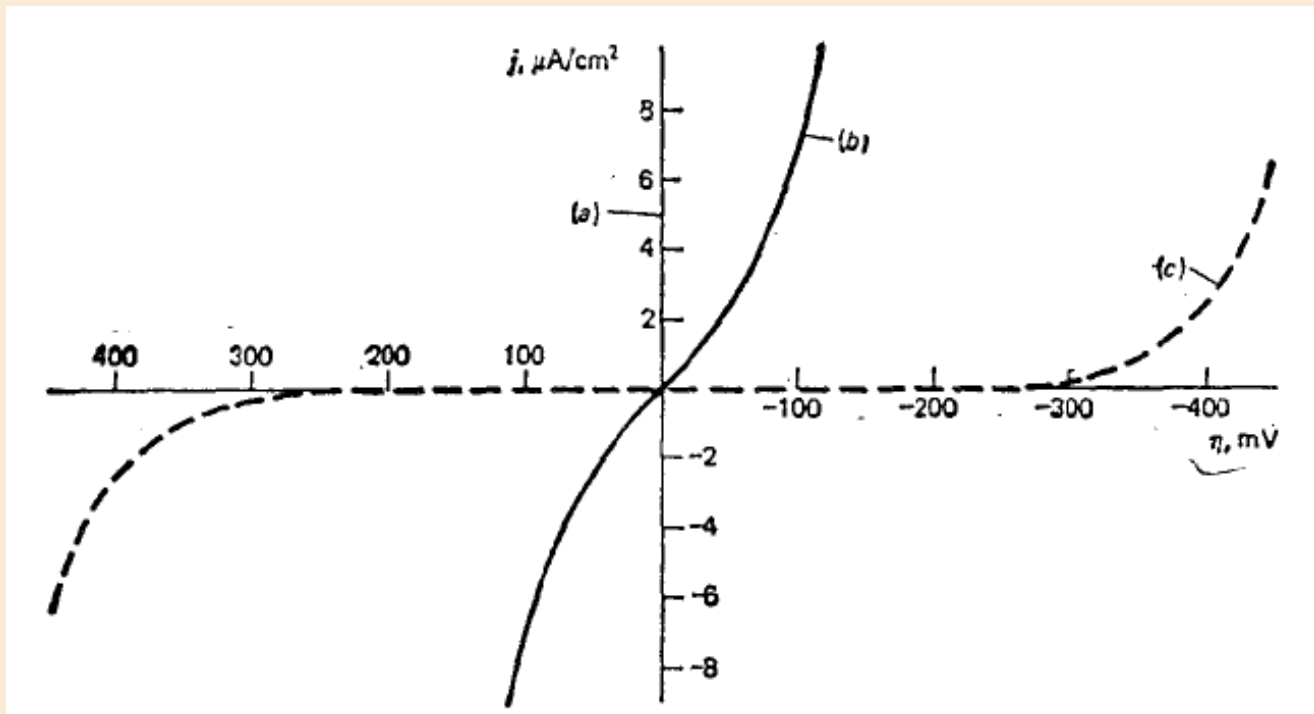
定义：当电极体系处于平衡态时，虽然没有宏观反应发生，但微观物质交换仍在发生，绝对阴极电流等于绝对阳极电流，称为交换电流密度。


物理意义：度量氧化还原电对的动力学难易程度，体现了电极反应的反应能力与反应活性，反映了电极反应的可逆性。

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\beta F \Delta \varphi}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(1-\beta) F \Delta \varphi}{RT}\right] \right\}$$



1. J_0 越大，电流越大，反应活性越大，可逆性越好
2. J_0 趋于 ∞ 时，为理想不极化电极
 J_0 趋于0时，为理想极化电极





标准氢电极可用作测量标准电极电位的参比电极。但由于该种电极制作麻烦、使用过程中要使用氢气，因此在实际测量中，常用其它参比电极来代替。

1.甘汞电极(Calomel electrode)

定义：甘汞电极由汞、 Hg_2Cl_2 和已知浓度的KCl溶液组成。

电极组成： $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(x\text{M}) ||$

电极反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$

电极电位：

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg K_{sp, \text{Hg}_2\text{Cl}_2} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

可见电极电位与 Cl^- 的活度或浓度有关。当 Cl^- 浓度不同时，可得到具有不同电极电位的参比电极。



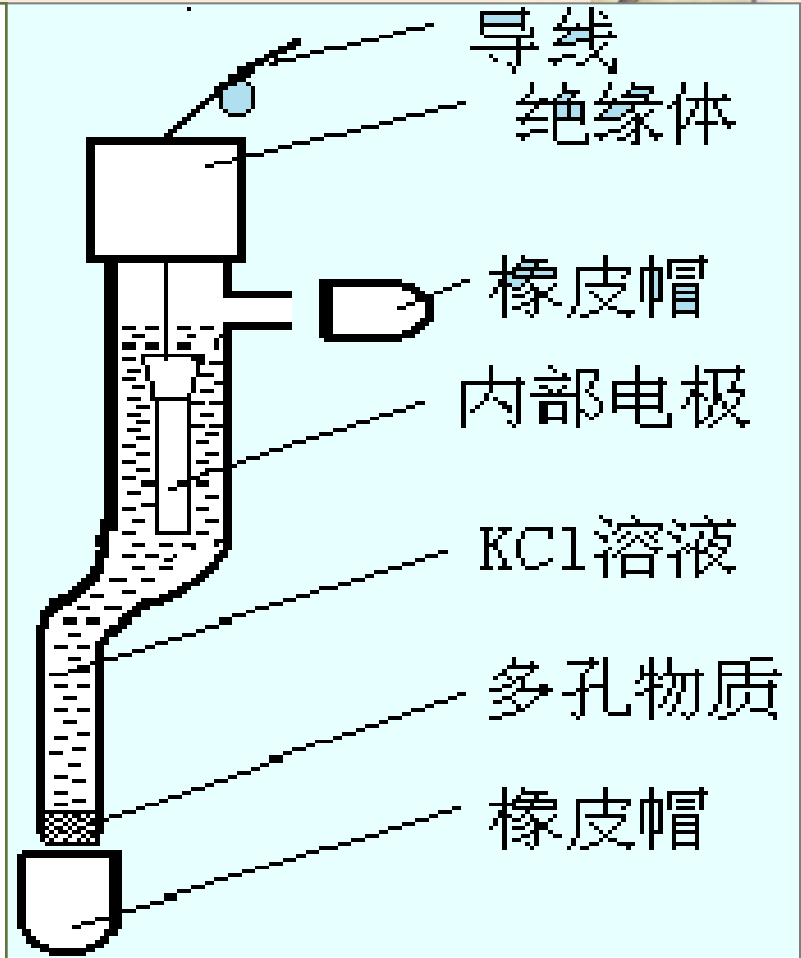
这个电极放入待测液中时，
还需要再加一个盐桥吗？

盐桥是如何工作的？

盐桥工作的时候需要注意什么？

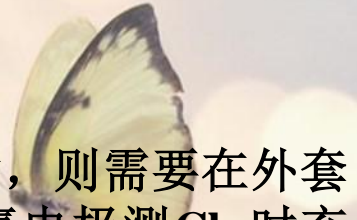
想让盐桥正常工作需要怎么处理？

还需要怎么处理才能让此参
比电极正常工作？



甘汞电极结构图

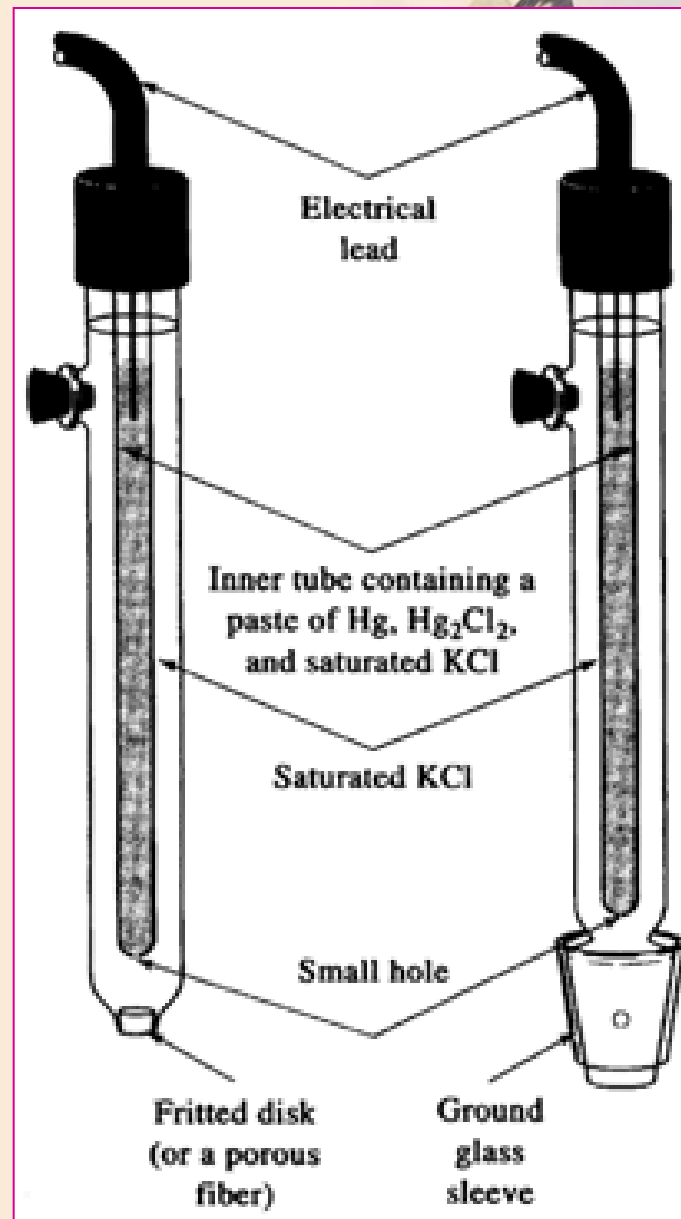
注意事项



1. 带有外套的为双盐桥饱和甘汞电极。当测定易受 K^+ 或 Cl^- 干扰的样品时，则需要在外套管内充别的适当溶液。例如：配钾电极测 K^+ 时充 0.1mol/L LiAc ；配氯电极测 Cl^- 时充 0.1mol/L KNO_3 ；配硫电极测 S^{2-} 时充 1mol/L KNO_3 等等。
2. 当甘汞电极外表附有 KCl 溶液或晶体，应随时除去。如发现被测溶液对甘汞电极液有玷污，应随时刮去污垢。
3. 测量时电极应竖式放置，甘汞芯应在饱和 KCl 液面下，电极内盐桥溶液面应略高于被测溶液面，防止被测溶液向甘汞电极回扩散。
4. 电极内 KCl 溶液中不能有气泡，溶液中应保留少许 KCl 晶体。
5. 甘汞电极在使用时，应先拔去侧部和端部的电极帽，以使盐桥溶液借重力维持一定流速与被测溶液形成通路。
6. 电极使用时，应每天添加内管内充液，双盐桥饱和甘汞电极应每日更换外盐桥内充液。
7. 因甘汞电极的电极电位有较大的负温度系数和热滞后性，因此，测量时应防止温度波动，精确测量应该恒温。
8. 甘汞电极一般不宜在 70°C 以上温度的环境中使用。
9. 因甘汞易光解而引起电位变化，使用和存放时应注意避光。
10. 电极不用时，取下盐桥套管，将电极保存在 KCl 溶液中，千万不能使电极干涸。
11. 电极长期(半年)不用时，应把端部的橡胶帽套上，放在电极盒中保存。
12. 液态电极质保期为三个月。但是，如果电极膜片没有损坏，添加内充液后仍可使用。

特点:

- a) 制作简单、应用广泛;
- b) 使用温度较低($<40^{\circ}\text{C}$)且受温度影响较大 25°C 时, 饱和甘汞电极电位= 0.243V
- c) 当温度改变时, 电极电位平衡时间较长;
- d) Hg_2^{2+} 可与一些离子发生反应。



2、Ag/AgCl电极

定义：

插入用AgCl饱和的一定浓度的KCl溶液中构成。

电池组成： $\text{Ag} | \text{AgCl}, (\text{x mol/L}) \text{KCl} ||$

电极反应： $\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

电极电位：

$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$


$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.222 \text{V}$$

构成：同甘汞电极，只是将甘汞电极内管中的(Hg, Hg₂Cl₂+饱和KCl)换成涂有AgCl的银丝即可。


特点：a) 可在高于60°C的温度下使用；

b) 较少与其它离子反应(如可与蛋白质作用)并导致与待测物界面的堵塞。





1、电池： $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (\text{饱和}) \parallel \text{M}^{n+} \mid \text{M}$ 。在 25°C 时的电动势为 0.100V ；当 M^{n+} 的浓度稀释为原来的 $1/50$ 时，电池的电动势为 0.050V 。试求电池右边半电池反应的电子转移数（ n 值）。认为活度系数都为1。



2、准确量取30.00 mL弱酸HA，加水稀释至100.00 mL，在电池：(-)SHE|HA||SCE(+)中，以0.1000 mol/L NaOH标准溶液进行滴定。25 °C时，当弱酸HA被中和一半时，电池的电动势为0.524 V，化学计量点时，电池的电动势为0.749 V

求(1)弱酸HA的电离常数 K_a 。(2)原弱酸HA溶液的浓度。



3、若以下列电池测定溶液中Br⁻活度：



试导出电池电动势与pBr(-lga_{Br⁻})的关系式。

(液接电位为零，

$$\varphi^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}=0.521 \text{ (vs.NHE)}, K_{\text{sp}(\text{CuBr})}=5.9 \times 10^{-9})$$

二、指示电极



指示电极：电极电位随被测电活性物质活度变化的电极。

(一) 金属电极：

1、第一类电极

亦称金属基电极 ($M | M^{n+}$)

电极反应： $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$

电极电位：
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

较常用的金属基电极有： Ag/Ag^{+} 、 Hg/Hg_2^{2+} (中性溶液)； Cu/Cu^{2+} 、 Zn/Zn^{2+} 、 Cd/Cd^{2+} 、 Pb/Pb^{2+} 。



2、第二类电极

亦称金属-难溶盐电极 ($M | MX_n$)

电极反应: $MX_n + ne \rightleftharpoons M + nX$

电极电位:
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{n+}} = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{K_{sp, MX_n}}{(a_X)^n}$$

此类电极可作为一些与电极离子产生难溶盐或稳定配合物的
阴离子的指示电极;

如: 对Cl⁻响应的Ag/AgCl和Hg/Hg₂Cl₂电极,



3、第三类电极

$M | (MX + NX + N^+)$ 其中MX, NX是难溶化合物或难离解配合物。

举例如下: $Hg/HgY, CaY, Ca^{2+}$ 电极

电极反应: $HgY^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$

电极电位:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{f,CaY}}{K_{f,HgY}} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{HgY}}{a_{CaY}} + \frac{0.059}{2} \lg a_{Ca^{2+}}$$

式中比值 a_{HgY}/a_{CaY} 可视为常数,

因此得到:

$$\varphi = \varphi^{0'} + \frac{0.059}{2} \lg a_{Ca^{2+}}$$

该电极可用于指示 Ca^{2+} 活度的变化(测定时, 可在试液中加入少量HgY)



4、零类电极(亦称惰性电极)

电极本身不发生氧化还原反应，只提供电子交换场所。

如Pt/Fe³⁺,Fe²⁺电极,Pt/Ce⁴⁺,Ce³⁺电极等。

电极反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

电极电位：
$$\varphi = \varphi^0 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

可见Pt未参加电极反应，只提供Fe³⁺及Fe²⁺之间电子交换场所。



(二)、离子选择性电极(Ion selective electrode, ISE) (膜电极)

具有敏感膜并能产生膜电位的电极(基于离子交换或扩散的电极)

敏感膜指的是对某一种离子具有敏感响应的膜，其产生的膜电位与响应离子活度之间的关系服从Nernst方程式，整个膜电极的电极电位也服从Nernst方程式。

电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

2.6

电位分析方法

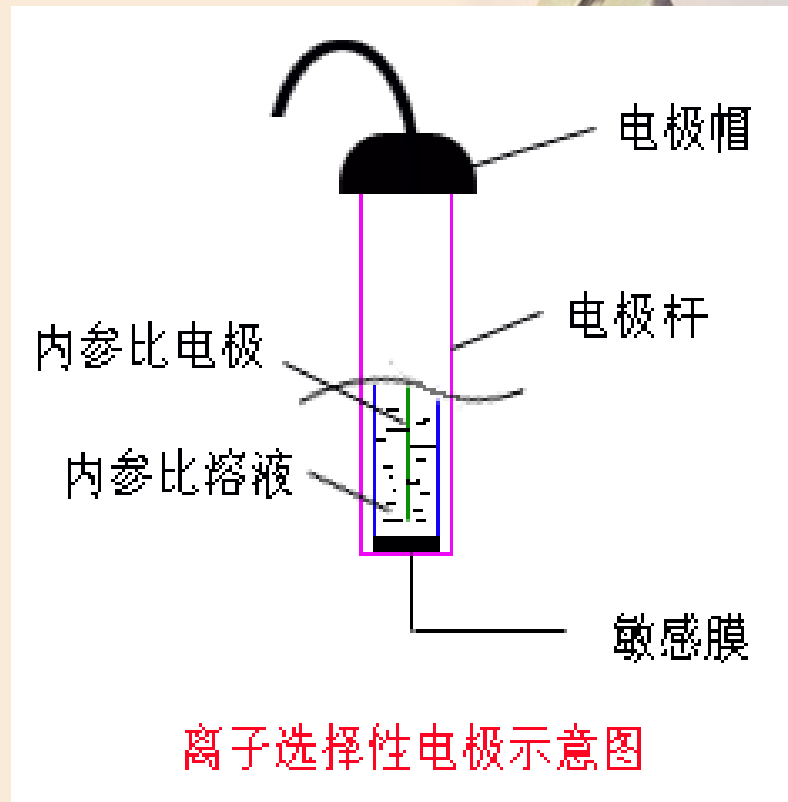


2.3 离子选择性电极的电位

一、离子选择性电极一般结构

ISE的组成部分：

- 电极腔体——玻璃或高分子聚合物材料做成
- 内参比电极——通常为Ag/AgCl电极
- 内参比溶液——由氯化物及响应离子的强电解质溶液组成。即由膜敏感离子(或被测离子组成)和使内参比电极稳定的离子组成。
- 敏感膜——对离子具有高选择性的响应膜。



二、膜电位及其产生

产生原因：离子在界面上交换与扩散的结果



膜电位(φ_M)=扩散电位(膜内) + **Donnan**电位(膜与溶液之间)

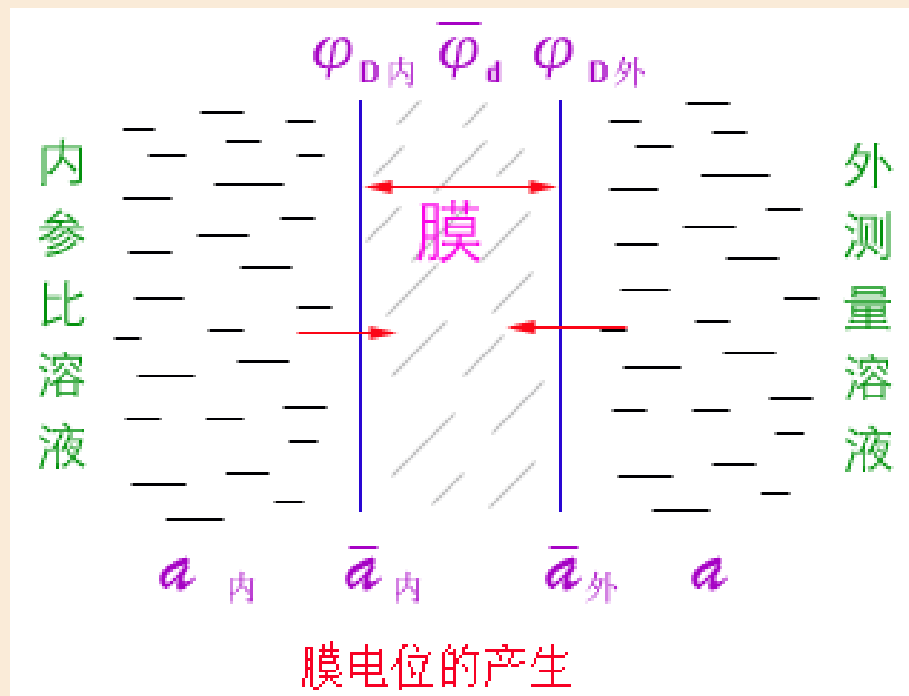
1、扩散电位：液液界面或固体膜内，因不同离子之间或离子相同但浓度不同而发生扩散即扩散电位。其中，液液界面之间产生的扩散电位也叫液接电位。这类扩散是自由扩散，阴阳离子可自由通过界面，没有强制性和选择性。

2、**Donnan**电位：选择性渗透膜或离子交换膜，它至少阻止一种离子从一个液相扩散至另一液相或可与溶液中的离子发生交换。这样将使两相界面之间电荷分布不均匀——形成双电层——产生电位差——**Donnan** 电位。

这类扩散具强制性和选择性。

膜电位 φ_M ：

φ_M 包括液、膜两相界面离子扩散或交换所产生的唐南电位 φ_D 及膜中内、外两表面间离子扩散产生的扩散电位 φ_d ，如图示：



因为膜的响应具有选择性，可认为只有一种阳离子或阴离子能进行交换或扩散。

膜电位 φ_M ：

$$\varphi_M = \pm \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \pm \frac{0.059}{Z} \lg \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}}$$



其中：

$a_i^{\text{外}}$ ：被测离子在试液中的活度

$a_i^{\text{内}}$ ：被测离子在内充液中的活度

Z ：被测离子荷电荷数

$+$ ：被测离子为阳离子

$-$ ：被测离子为阴离子

因为 $a_i^{\text{内}}$ 为定值， $\varphi_M = \varphi_M^o \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$

若存在相似离子 $a_j^{m\pm}$ 的干扰, 则:

$$\varphi_M = \pm \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_i^{\text{外}} + K_{i,j} a_j^{Z/m}}{a_i^{\text{内}}}$$

$K_{i,j}$: 电位选择性系数



三、离子选择性电极的电位 φ_{ISE}

离子选择性电极的电位包括膜电位和内参比电极电位:

$$\varphi_{ISE} = \varphi_M + \varphi_{\text{内参}} = \varphi_{ISE}^o \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$$

可见 φ_{ISE} 取决于待测离子的活度—ISE的Nernst方程—ISE方法的依据。
 φ_{ISE}^o 包括 $\varphi_{\text{内参}}$ 、内膜界面电位、膜内扩散电位、膜不对称电位等。

$$\varphi_M = \pm \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \pm \frac{0.059}{Z} \lg \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}}$$

$$\varphi_M = \varphi_M^\circ \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$$

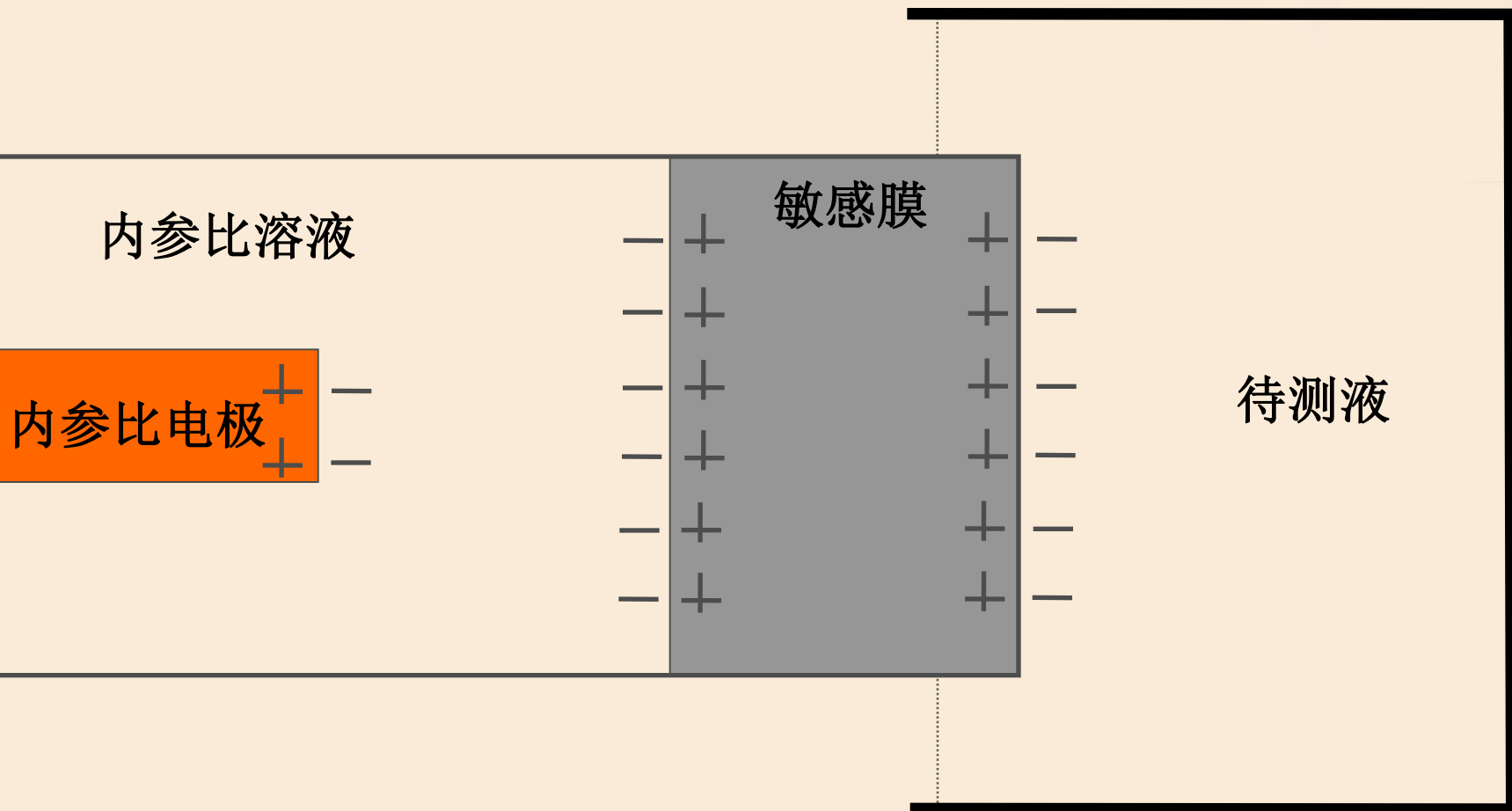
$$\varphi_M = \pm \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_i^{\text{外}} + K_{i,j} a_j^{Z/m}}{a_i^{\text{内}}}$$

$$\varphi_{ISE} = \varphi_M + \varphi_{\text{内参}} = \varphi_{ISE}^\circ \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$$

待测离子为阳离子 $\varphi_M = \varphi_M^o + \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$



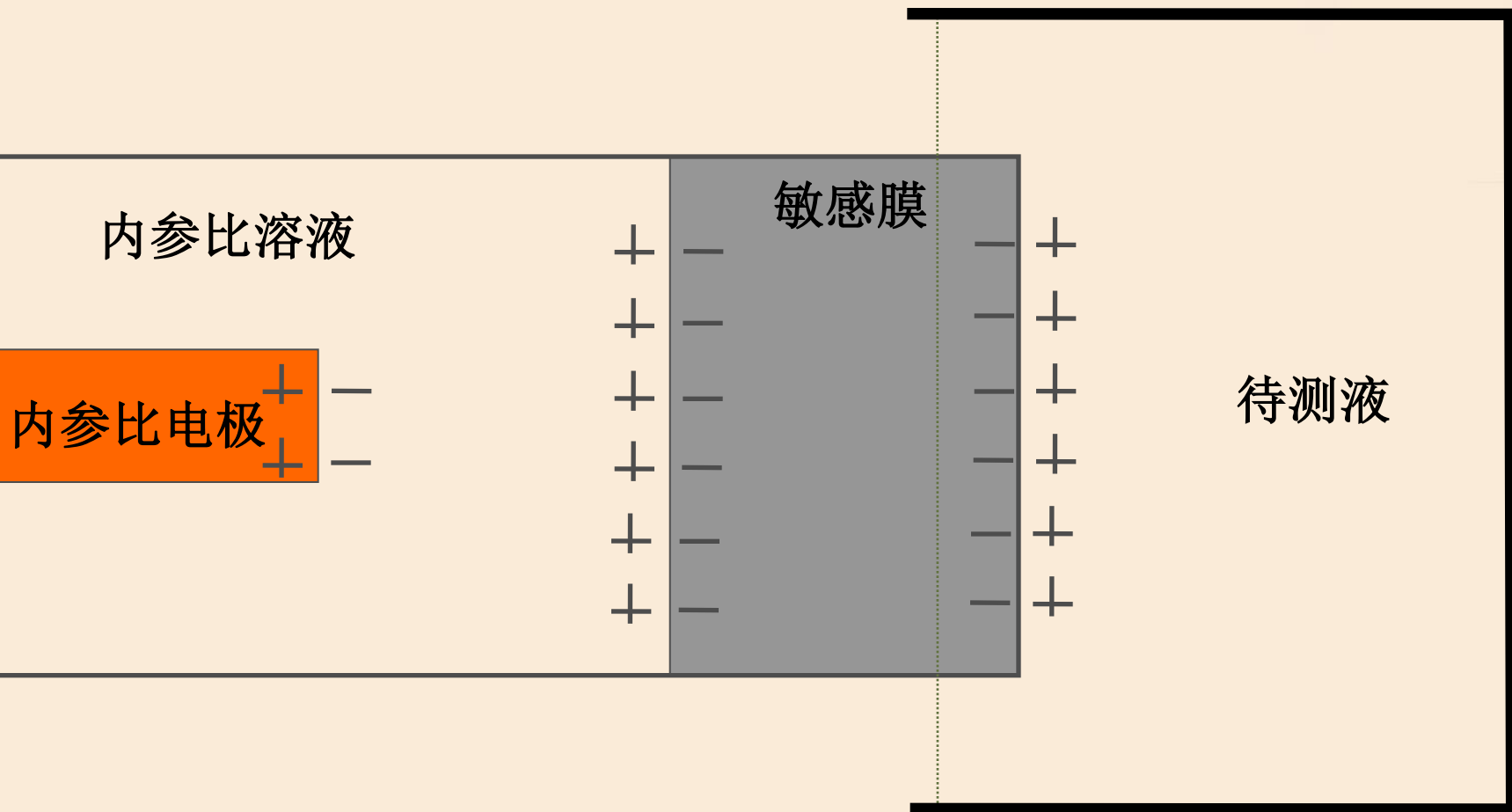
如果溶液中阳离子浓度降低， $a_i^{\text{外}} \downarrow$ ， $\varphi_M \downarrow$



待测离子为阴离子 $\varphi_M = \varphi_M^o - \frac{RT}{ZF} \ln a_i^{\text{外}}$



如果溶液中阴离子浓度降低, $a_i^{\text{外}} \downarrow$, $\varphi_M \uparrow$





9. 用钠离子选择电极测得 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ 溶液的电位值为 -0.203 V 。若 $K_{\text{Na}^+, \text{K}^+} = 0.24$ ，**计算钠离子选择电极在 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ 和 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ 溶液中的电位值。**



计算由 K^+ 离子选择性电极组成的电池电动势:

$Ag, AgCl \mid 0.1 \text{ mol/L } KCl \mid \text{钾玻璃膜} \mid 0.001 \text{ mol/L } KNO_3,$
 $0.01 \text{ mol/L } NaCl \parallel SCE$

已知 $K_{K^+, Na^+} = 1 \times 10^{-3}$, 不考虑离子强度等影响。

电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

2.6

电位分析方法



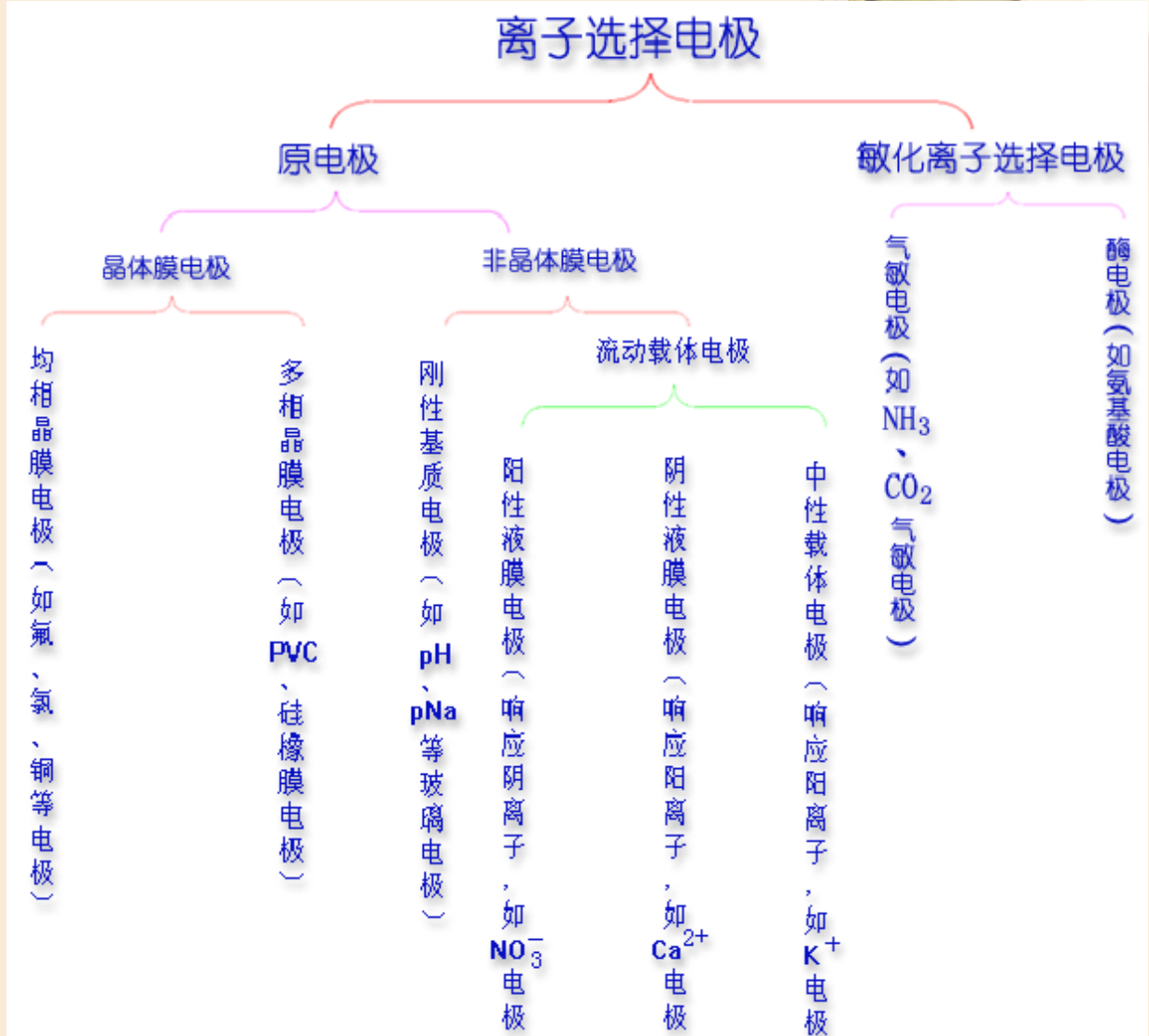


2.4 离子选择性电极的分类及常用电极

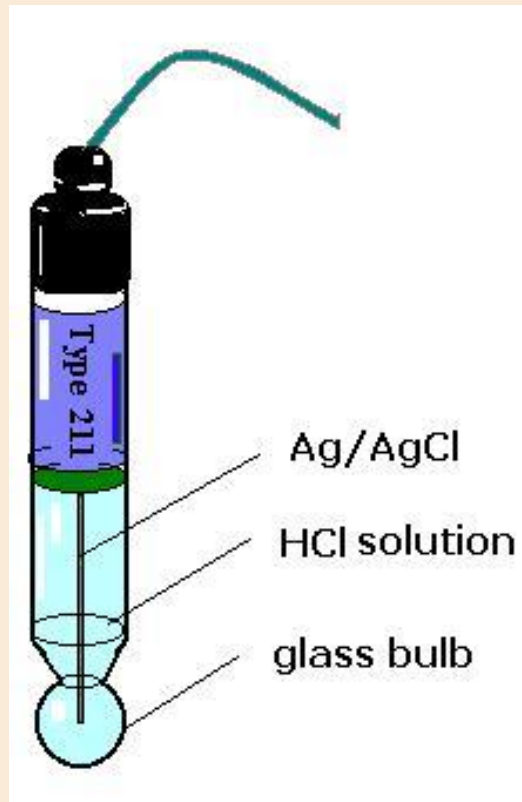
一、ISE 的 IUPAC 分类法

原电极是指敏感膜直接与测定试液接触的ISE，

敏化ISE是以原电极为基础装配成的选择电极。



二 溶液pH的测定



将玻璃电极和甘汞电极一起接到酸度计上测定pH。



玻璃电极

甘汞电极

AgCl

0.1mol kg^{-1}
HCl

玻璃膜

待测液



(一)、pH玻璃电极

- ① 非晶体膜电极，玻璃膜的组成不同可制成对不同阳离子响应的玻璃电极。
- ② H^+ 响应的玻璃膜电极----- pH玻璃电极
- ③ 1906年 丹麦科学家 塞雷森 (M. Cremer)
- ④ 1909年 德国科学家 哈伯 (F. Haber)
- ⑤ 1930年，玻璃电极测定pH的方法成为最为方便的方法

1. pH玻璃电极的结构

玻璃电极的结构:

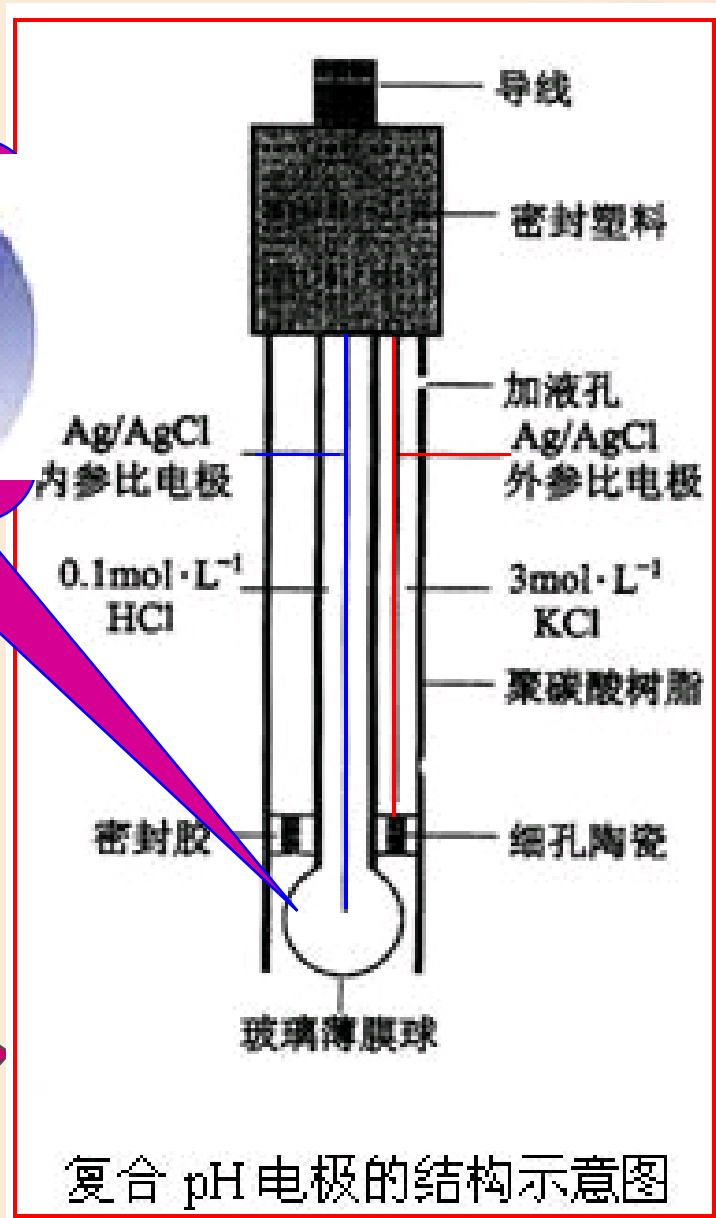
电极腔体(玻璃管)
内参比溶液($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
内参比电极 (Ag/AgCl电极)
敏感玻璃膜 (0.1-0.2mm)

关键部分为敏感玻璃膜

($72\%\text{SiO}_2 + 22\%\text{Na}_2\text{O} + 6\%\text{CaO}$

)

复合电极, 使用方便





- 1) 在玻璃膜中为何加入金属氧化物？
- 2) 加入金属氧化物后制成的电极是否就可以对 H^+ 产生响应了呢？pH玻璃电极怎样才能对 H^+ 产生灵敏响应？
- 3) 电极电位与pH有着怎样的关系？

2. pH玻璃电极的响应机理

1) 纯 SiO_2 原子晶体

结构: Si-O 正四面体结构

SiO_2 中加入 Na_2O 等金属氧化物后相当于离子晶体

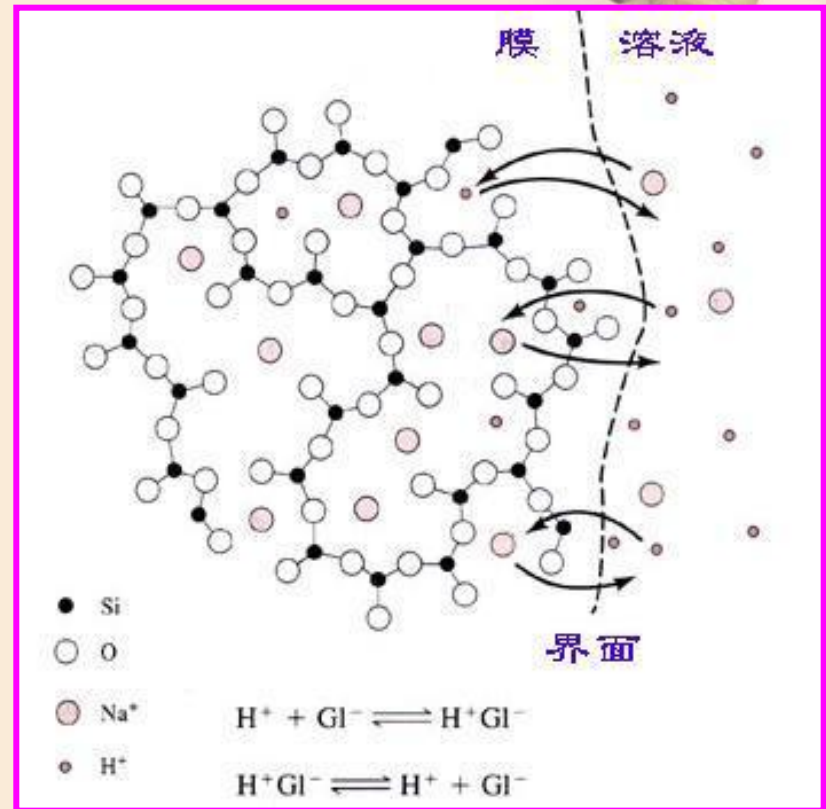
玻璃中有金属离子、氧、硅三种元素， Si-O 键在空间中构成固定的带负电荷的三维网络骨架，金属离子与氧原子以离子键的形式结合，存在并活动于网络之中承担着电荷的传导。



2) 敏感玻璃膜水化胶层的形成

新做成的电极，干玻璃膜的网
络中由 Na^+ 所占据。

水浸泡膜时，表面的 Na^+ 与水
中的 H^+ 交换，表面形成水化
胶层。





当玻璃膜与纯水或稀酸接触时，发生如下的交换反应：



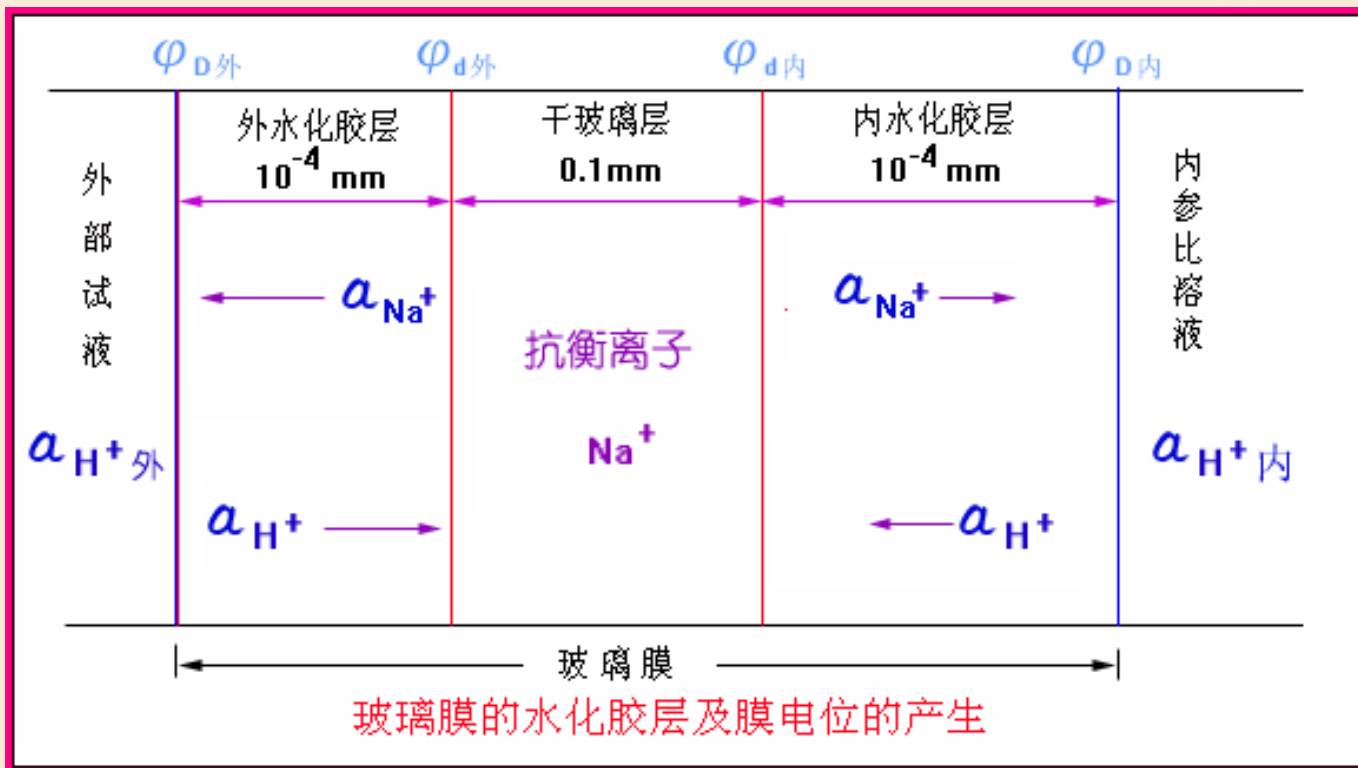
向右反应的趋势大，玻璃膜表面形成了水化胶层。

水化胶层的形成使得电极可对 H^+ 产生灵敏响应

玻璃电极使用前，必须在水溶液中浸泡

3) pH玻璃电极的膜电位及电极电位

玻璃电极使用前，必须在水溶液中浸泡24h，使之生成稳定的三层结构，即中间的干玻璃层和两边的水化胶层。



膜电位及其产生



膜电位=扩散电位(膜内) + Donnan电位(膜与溶液之间)

① 扩散电位 φ_d ：在两个水化层内产生，是由于 H^+ ， Na^+ 淌度不同。

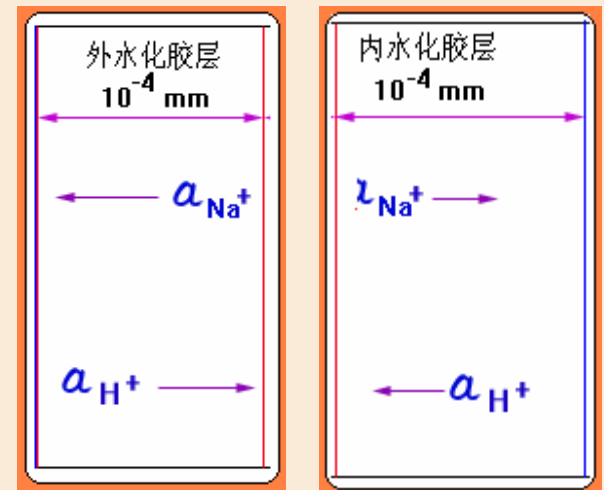
由于内、外水化层离子分布情况方向相反

所以 $\varphi_{d内}$ 、 $\varphi_{d外}$ 方向也是相反的。

假设玻璃膜两侧的水化层完全对称

则： $\varphi_{d内}$ 、 $\varphi_{d外}$ 大小相等。

因此 $\varphi_d = \varphi_{d内} + \varphi_{d外} = 0$



② Donnan电位：



当膜与不同H⁺离子溶液接触时，由于膜相与液相离子浓度不同，必然引起离子在界面上的扩散。扩散平衡时，H⁺在膜相与液相的电势相等。

电势表示带电物质在电场作用下迁移过程的趋势。它是化学势和静电势之和

$$\mu^* = \mu^0 + RT \ln a + ZFE$$

两相平衡时：电化学势相等



液相电化学势

膜相电化学势

$$\mu^0 + RT \ln a + ZFE$$

==

$$\bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a} + ZF\bar{E}$$

$$\varphi_D^{\text{外}} = \bar{E} - E$$

==

$$\frac{\mu^0 - \bar{\mu}^0}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{H^+}^{\text{外}}}{\bar{a}_{H^+}^{\text{外}}}$$

$$\varphi_D^{\text{内}} = E - \bar{E}$$

==

$$\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{a}_{H^+}^{\text{内}}}{a_{H^+}^{\text{内}}}$$

因为:

$$\bar{a}_{\text{H}^+_{\text{内}}} = \bar{a}_{\text{H}^+_{\text{外}}} \quad [a \text{ 为膜界面上 } \text{H}^+ \text{ 浓度}]$$

$$\varphi_{\text{a内}} \approx -\varphi_{\text{a外}} \quad \varphi_{\text{a}} = 0$$



所以, pH玻璃电极的膜电位 :

$$\varphi_{\text{M}} = \varphi_{\text{D}}^{\text{外}} + \varphi_{\text{D}}^{\text{内}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{外}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{内}}}$$

$$\frac{a_{\text{H}^+}^{\text{内}} \text{一定}}{25^{\circ}\text{C}} \rightarrow$$

$$K - 0.059 \text{ pH}_{\text{外}}$$

则 pH玻璃电极的电极电位 :

$$\varphi_{\text{G}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{M}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+_{\text{外}}} \xrightarrow{25^{\circ}\text{C}} K - 0.059 \text{ pH}_{\text{外}}$$

3. 讨论

1) 玻璃膜中

pH电极在使用前为什么要在水中浸泡24小时以上?

2)

1. 形成水化胶层,以利 H^+ 灵敏响应.

2. 使不对称电位降低至最小且恒定.

很小的电位差
产生的原因: 玻璃膜内、外表面含钠量、应力以及机械和化学损伤的细微差异所引起的。长时间浸泡后 (24h) 恒定 (1~30mV) ;

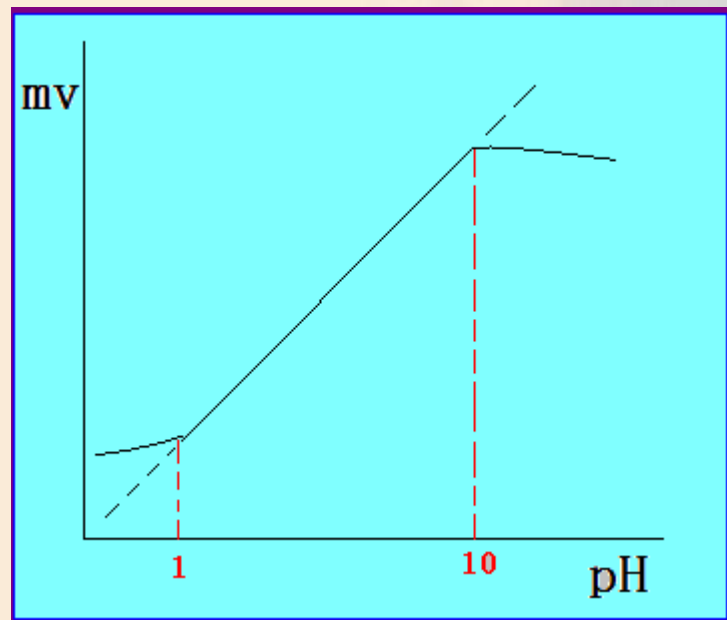
3) 酸差：

当用 pH 玻璃电极测定 $pH < 1$ 的强酸性溶液时，电极电位与 pH 之间不呈线性关系，所测定的值比实际的偏高。

4) 碱差或钠差：

当测定较强碱性溶液 pH 值时，玻璃膜除对 H^+ 响应，也同时对其它离子如 Na^+ 响应。因此 pH 测定结果偏低。

当用 Li 玻璃代替 Na 玻璃吹制玻璃膜时， pH 测定范围可在 $1 \sim 14$ 之间。





5) **高选择性**：**膜电位的产生不是电子的得失。其它离子很难进入晶格产生交换。当溶液中 Na^+ 浓度比 H^+ 浓度高 10^{15} 倍时，两者才产生相同的电位；**

6) **优点**：不受溶液中氧化剂、还原剂、颜色及沉淀的影响，不易中毒；

7) **缺点**：电极内阻很高，电阻随温度变化。



一般认为，构成电极的敏感玻璃需有如下性能：电位梯度要接近理论值；碱误差或酸误差要小；电阻低；不对称电位要小；化学稳定性好；加工性能好。

这些性能均与玻璃的化学组成密切相关。

(二) pH的实用(操作性)定义及pH的测量



pH的热力学定义为:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \gamma [\text{H}^+]$$

活度系数 γ 难以准确测定, 此定义难以与实验测定值严格相关。

因此提出了一个与实验测定值严格相关的实用(操作性)定义。如下的**测量电池**:



pH 玻璃电极

饱和甘汞电极

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{G}} \stackrel{25^\circ\text{C}}{=} \varphi_{\text{SCE}} - K + 0.0591\text{pH} = K' + 0.0591\text{pH}$$

因此 K' 是一个不确定的常数，所以不能通过测定 E 直接求算 pH ，而是通过与标准 pH 缓冲溶液进行比测，分别测定标准缓冲溶液 (pH_s) 及试液 (pH_x) 的电动势 (E_s 及 E_x)，得到：

$$E_s = K'_1 + 0.0591pH_s$$

$$K'_1 = K'_2$$

$$E_x = K'_2 + 0.0591pH_x$$

$$\text{解得 } pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.0591}$$

即 pH 值是试液和 pH 标准缓冲溶液之间电动势差的函数
----- pH 的实用（操作性）定义。



7. pH玻璃电极与饱和甘汞电极组成如下的测量电池

pH玻璃电极 | H^+ (标准缓冲溶液或未知溶液) || SCE

298K时若测得pH5.00标准缓冲溶液的电动势为0.218V。若用未知pH溶液代替标准缓冲溶液，测得三个未知pH溶液的电动势分别为：(1) 0.060V;(2) 0.328V;(3) -0.019V。

试计算每个未知溶液的pH值。

常用的三种标准溶为：邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾—
—磷酸一氢钾、硼砂



25°C时的pH分别为4.01、6.86、9.18。

实际工作中，用pH计测量pH值时，先用pH标准溶液对仪器进行定位，然后测量试液，从仪表上直接读出试液的pH值。

为什么用与被测溶液pH值相近的标准溶液定位？

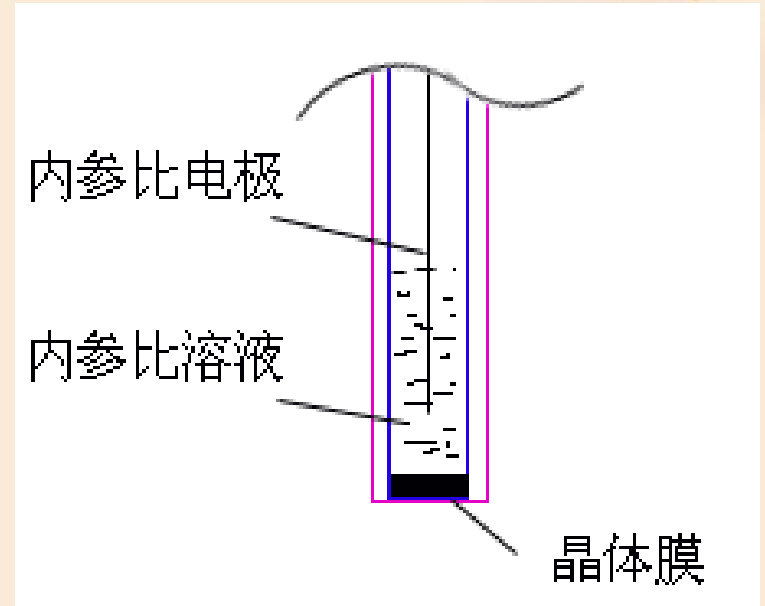
减小测定误差

三、晶体膜电极



均相晶膜由一种化合物的单晶或几种化合物混合均匀的多晶压片而成。

非均相膜由多晶中掺惰性物质经热压制成。晶体膜结构如图所示为全固态型电极)





1. 晶体膜电极的响应机理

★ 晶膜表面与溶液两相界面上响应离子的扩散形成界面电位（道南电位）——响应离子进入晶体中可能存在的晶格离子空穴，而晶膜中的晶格离子也会扩散进入溶液而在膜中留下空穴，平衡时在界面上形成双电层而产生电位。

★ 晶膜内部离子的导电机制形成了扩散电位——由于膜、液界面上响应离子的扩散，使膜内晶格离子分布不均匀，即空穴不均匀，引起晶格离子的扩散，空穴的移动，如 LaF_3 晶体中 F^- 的扩散



必须指出的是：

能传递电荷只是少数晶格能小的晶体，而且只能是半径最小，电荷最少的晶格离子才能扩散移动。如 LaF_3 中 F^- 。扩散的结果产生了扩散电位。

此类电极的干扰是共存离子与晶格离子生成难溶盐或稳定的络合物，改变晶膜表面的性质，而不是共存离子进入膜参与响应。

如 OH^- 对 F^- 电极的干扰是产生 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀所致。

因此，晶膜电极的选择性取决于膜化合物和共存离子与晶格离子生成化合物溶解度的相对大小。

检测限取决于膜化合物的 K_{sp} 。



根据能斯特方程求解电极电位，理应先写出其电极反应。
但对于我们常见的电极，其能斯特方程怎么写呢？



金属电极

1
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

2
$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg a_{X^{n-}}$$

$$\varphi^{\circ}_{AgCl/Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0.059 \lg K_{sp}$$

$$\varphi^{\circ}_{Hg_2Cl_2/2Hg} = \varphi^{\circ}_{Hg_2^{2+}/2Hg} + \frac{0.059}{2} \lg K_{sp,Hg_2Cl_2}$$

3
$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg a_{Ca^{2+}}$$

根据能斯特方程求解电极电位，理应先写出其电极反应。
但对于我们常见的电极，其能斯特方程怎么写呢？

ISE

待测离子为阳离子

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{ISE}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{x}}^{\text{外}} = \varphi_{\text{ISE}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{x}}^{\text{外}}$$

待测离子为阴离子

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{ISE}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{x}}^{\text{外}} = \varphi_{\text{ISE}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{x}}^{\text{外}}$$

$\varphi_{\text{ISE}}^{\circ}$ 包括 $\varphi_{\text{内参}}$ 、内膜界面电位、膜内扩散电位、膜不对称电位等

待测离子为阳离子

$$\varphi_M = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_x^{\text{外}}}{a_x^{\text{内}}} = \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_x^{\text{外}}}{a_x^{\text{内}}} = \frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{外}} - \frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{内}}$$

待测离子为阴离子

$$\varphi_M = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_x^{\text{外}}}{a_x^{\text{内}}} = -\frac{0.059}{n} \lg \frac{a_x^{\text{外}}}{a_x^{\text{内}}} = -\frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{外}} + \frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{内}}$$

$$\varphi_{\text{ISE}}^o = \varphi_{\text{内参}} - \frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{内}}$$

待测离子是阳离子为-，待测离子是阴离子为+。



$$\varphi_{ISE} = \varphi_M + \varphi_{\text{内参}} = \varphi_{ISE}^o \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i^{\text{外}}$$

$$\varphi_M = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}} = \pm \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_i^{\text{外}}}{a_i^{\text{内}}}$$

$$\varphi_M = \pm \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_i^{\text{外}} + K_{i,j} a_j^{Z/m}}{a_i^{\text{内}}}$$

9. 用钠离子选择电极测得 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ 溶液的电位值为 -0.203 V 。若 $K_{\text{Na}^+, \text{K}^+} = 0.24$ ，计算钠离子选择电极在 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ 和 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ 溶液中的电位值。



计算由 K^+ 离子选择性电极组成的电池电动势：

**Ag,AgCl/0.1mol/L KCl/钾玻璃膜/0.001mol/L KNO_3 ,
0.01mol/L NaCl // SCE**

已知 $K_{K^+,Na^+} = 1 \times 10^{-3}$, 不考虑离子强度等影响。

待测离子为阳离子（第一、三类金属电极、离子选择性电极）

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_x = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg a_x \\ &= \varphi^{\circ} - \frac{0.059}{n} \text{pX}\end{aligned}$$

待测离子为阴离子（第二类金属电极、离子选择性电极）

$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_x = \varphi^{\circ} - \frac{0.059}{n} \lg a_x \\ &= \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \text{pX}\end{aligned}$$

n为离子电荷数

相应的，电池电动势与 $\lg a_x$ 或 pX 之间也符合线性关系。

$$E = \varphi_{\text{外参}} - \varphi_{ISE} = K \mp \frac{RT}{nF} \ln a_i^{\text{外}} = K \pm \frac{0.059}{n} \text{pX}$$

$$\varphi_G = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_M = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{\text{外}} \stackrel{25^\circ\text{C}}{=} K - 0.059 \text{pH}_{\text{外}}$$

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_G \stackrel{25^\circ\text{C}}{=} \varphi_{\text{SCE}} - K + 0.0591 \text{pH} = K' + 0.0591 \text{pH}$$

$$\begin{cases} E_s = K'_1 + 0.0591pH_s \\ E_x = K'_2 + 0.0591pH_x \end{cases} \quad K'_1 = K'_2$$

$$\text{解得} \quad pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.0591}$$



7. pH玻璃电极与饱和甘汞电极组成如下的测量电池

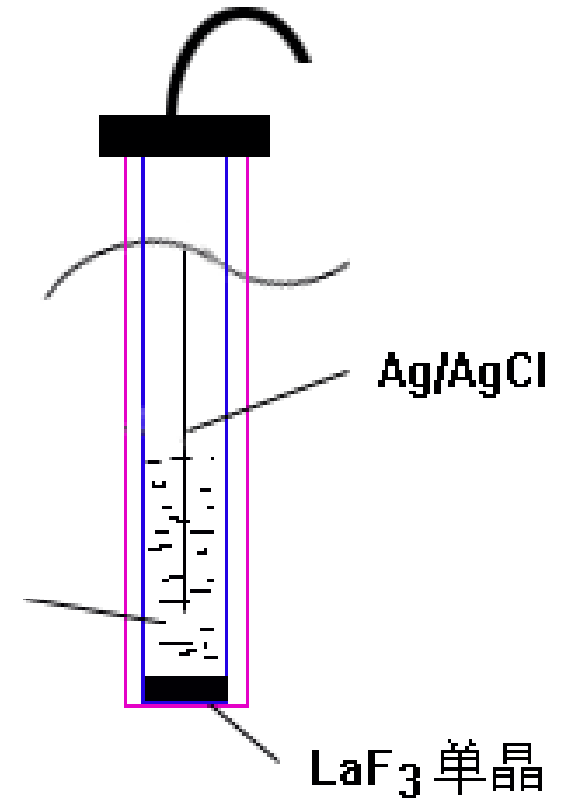
pH玻璃电极 | H⁺(标准缓冲溶液或未知溶液) | | SCE

298K时若测得pH5.00标准缓冲溶液的电动势为0.218V。若用未知pH溶液代替标准缓冲溶液，测得三个未知pH溶液的电动势分别为：(1) 0.060V;(2) 0.328V;(3) -0.019V。

试计算每个未知溶液的pH值。

2. 常用晶体膜电极

1) 氟离子选择性电极



氟离子选择电极

原理：

LaF₃的晶格中有空穴，在晶格上的F⁻可以移入晶格邻近的空穴而导电。对于一定的晶体膜，离子的大小、形状和电荷决定其是否能够进入晶体膜内，故膜电极一般都具有较高的离子选择性。

电极电位：

$$\varphi_{F^-} = K - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-}$$

测量电池：

Ag|AgCl, Cl⁻(0.1mol L⁻¹), F⁻(0.1mol L⁻¹)|LaF₃膜|试液(a_{F⁻})||Cl⁻(饱和), Hg₂Cl₂|Hg

氟电极干扰及消除：



酸度影响： OH^- 与 LaF_3 反应释放 F^- ，使测定结果偏高； H^+ 与 F^- 反应生成 HF 或 HF^2- 降低 F^- 活度，使测定偏低。

消除： 控制 **pH 5-7** 可减小这种干扰。

阳离子干扰： Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} 等可与 F^- 络合——使测定结果偏低

消除： 可通过加络合掩蔽剂(如柠檬酸钠、EDTA、钛铁试剂、磺基水杨酸等)。

基体干扰(以浓度代替活度)

消除： 标准和待测样品

通常加入的是 **总离子**

buffer, TISAB), 可同时控

使用的 TISAB 为: $\text{KNO}_3 +$

pH 5~5.5

1. pH缓冲液, 控制溶液pH

2. 络合掩蔽剂, 消除阳离子干扰

3. 惰性电解质, 控制溶液离子强度, 使活度系数一致.

TISAB组成及作用?

2) 硫离子选择电极



膜为 Ag_2S 粉末压片制成，膜内 Ag^+ 是电荷的传递者

$$\varphi_{\text{Ag}_2\text{S}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

测定含 S^{2-} 溶液时:

$$\varphi_{\text{Ag}_2\text{S}} = K - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^{2-}}$$



硫化银膜-硫离子选择电极中，以银丝为内参比电极 0.01 mol/L 硝酸银为内充液，当与饱和甘汞电极(作为阳极)组成原电池时：

- (1) 请完整地写出其电池的图解表达式；
- (2) 计算它在 1×10^{-4} mol/L的 S^{2-} -强碱性溶液中的电极电位(忽略膜的不对电位)

$$\varphi_{Ag^+/Ag}^{\circ} = 0.799V; K_{sp(Ag_2S)} = 2 \times 10^{-49}$$

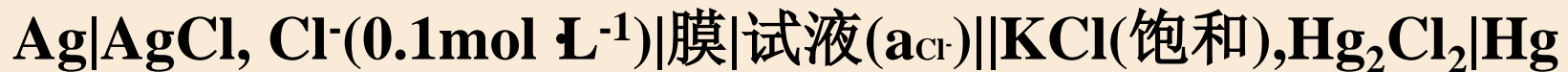
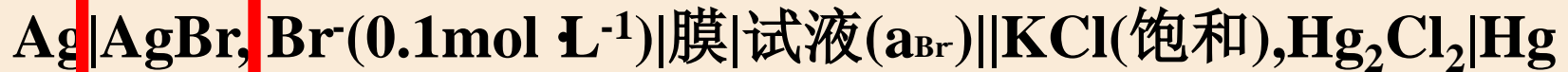
3) 氯、溴、碘离子选择电极



膜分别由AgCl、AgBr、AgI与Ag₂S粉末混匀压片制成。膜内的电荷也是由Ag⁺传递。

$$\varphi_X = K - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

测量电池:

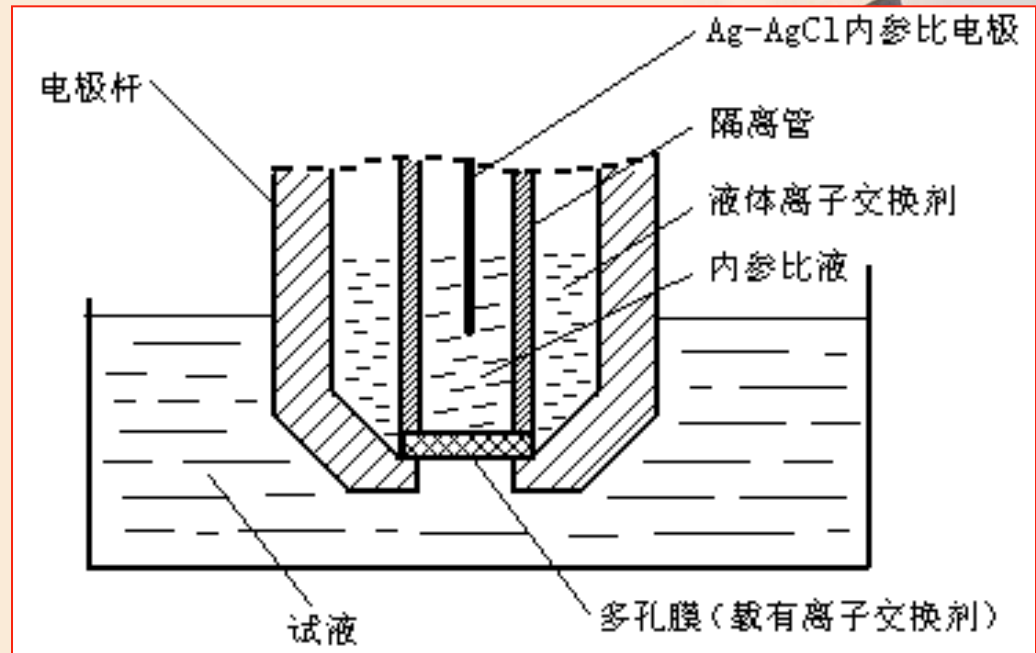


四、流动载体电极

流动载体电极：

也称**液膜电极**，其结构如图所示。

液体敏感膜由三部份组成：**电活性载体**、**有机溶剂**（可溶解载体，也是增塑剂）、**支撑膜**（常有PVC塑料、垂镉玻璃、聚四氟乙烯微孔膜）。其中最重要的是电活性载体（液体离子交换剂）。



钙离子电极是流动载体电极的代表。
其内充液最起码包括包括？
其电极电位为？

根据电活性载体性质有三种类型：



阳性——带正电荷载体，如有机大阳离子、翁类（季铵、季磷、季砷类）离子、络阳离子、碱性杂料等，这种载体能响应无机、有机阴离子或络阴离子，如 NO_3^- 选择电极等。

阴性——带负电荷载体，如有机大阴离子、羧基等，可响应阳离子，如 Ca^{2+} 选择电极，一些药物电极等。

中性——载体为一些具有未成键电子（n电子）的中性大分子螯合剂，如某些抗生素、冠醚化合物及开链酰胺等，可响应阳离子，如 K^+ 选择电极。

五、敏化电极



敏化电极：指气敏电极、酶电极、细菌电极及生物电极等。

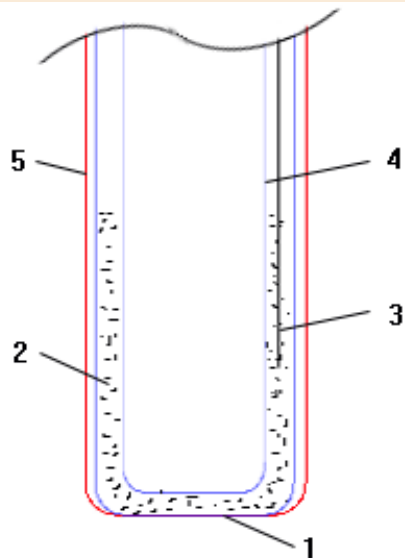
结构特点：在原电极上覆盖一层膜或物质，使得电极的选择性提高。

1. 气敏电极

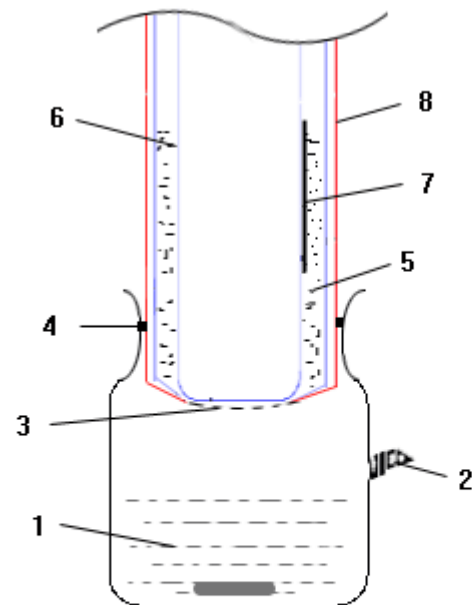
一种**气体传感器**，由离子选择电极（如pH电极等）作为指示电极，与外参比电极一起插入电极管中组成复合电极，电极管中充有特定的电解质溶液——称为**中介液**，电极管端部紧靠离子选择电极敏感膜处用特殊的**透气膜**或空隙间隔把中介液与外测定液隔开，构成了气敏电极。

结构如图所示：

测量时，试样中的气体通过透气膜或空隙进入中介液并发生作用，引起中介液中某化学平衡的移动，使得能引起选择电极响应的离子的活度发生变化，电极电位也发生变化，从而可以指示试样中气体的分压。



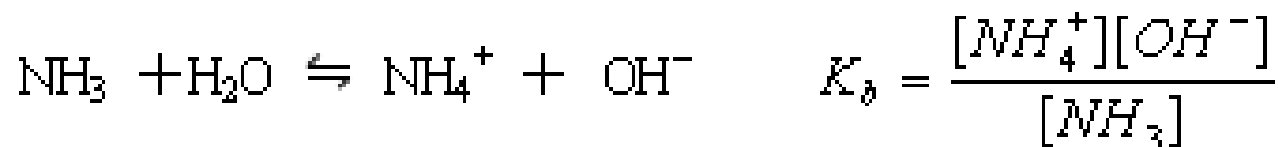
1-透气膜；2-中介液；3-参比电极；4-指示电极（如pH玻璃电极）
5-电极管
隔膜式气敏电极



1-试液；2-试剂入口处；3-在指示电极敏感膜上附着一薄层中介液；4-O型密封圈；5-中介液；6-指示电极；7-参比电极；8-电极管

氨气敏电极:

以pH玻璃电极为指示电极，透气膜为聚偏四氟乙烯，
中介质为NH₄Cl溶液，NH₃穿过透气膜进入NH₄Cl溶液，
引起下列平衡的移动：



(NH₄⁺) 可视为不变 所以 (OH⁻) = K'_b [NH₃]

则 pH 玻璃的电极电位就表示为

$$\varphi = K - 0.0591 \lg [\text{OH}^-] = K' - 0.0591 \lg [\text{NH}_3] = K'' - 0.0591 \lg P_{\text{NH}_3}$$

同理可以做成 CO₂、NO₂、H₂S、SO₂ 等气敏电极

2. 生物电极



有酶电极或生物组织电极等。将生物化学与电化学结合而研制的电极。

酶电极——在指示电极（离子选择性电极或电流型传感电极）上覆盖一层活性酶物质，通过酶的酶促作用，使待测物质（底物）反应生成指示电极能响应的物质，从而达到间接测定的目的。如脲素的测定：



可用气敏氨电极或 CO_2 电极检测

组织电极：



利用动、植物组织内存在的某种酶，将这些物质覆盖在指示电极上。

如将猪肝切片夹在尼龙网中紧贴在氨气敏电极上，猪肝组织中的谷氨酰胺酶能催化谷氨酰胺反就释放出氨，从而可以测定试样中的谷氨酰胺。又如将香蕉与碳糊混合贴在氧电极上，可以测定多巴胺的含量。

组织电极

组织	测定对象	使用指示电极
猪肾	谷氨酰胺	NH_3
兔肝	乌嘌呤	NH_3
黄瓜	谷氨酸	CO_2
大豆	尿素	NH_3 、 CO_2
香蕉肉	多巴胺	O_2

六、离子选择微电极



将通常的ISE的敏感膜微型化即成为离子选择微电极。目前已制成有 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 等微电极。

把玻璃管末端拉制成直径为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 的毛细管，经疏水处理以后，将毛细管在溶有电活性物质的溶液中蘸取一下，等溶剂挥发，玻璃管中再配上内参比电极和内参比溶液即成。可见它的结构与液膜电极类似。这种电极对开展生化、生理及医学临床研究是很有用的。

如：**钙离子选择性微电极直接测试人牙菌斑 Ca^{2+}**

钠离子选择性微电极测定细胞内 Na^+ 活度



8. 电池 Mg^{2+} 离子选择电极 $|\text{Mg}^{2+}(6.87 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1})| | \text{SCE}$ 其电动势为 0.367V 。

(1) 用一未知镁溶液代替上述已知 Mg^{2+} 溶液，测得电动势为 0.466V ，该电极的实际斜率为 $0.0296\text{V}/\text{PMg}^{2+}$ ，试计算未知溶液的 PMg 值。

(2) 若测定中的 $\phi_{\text{液接}}$ 不稳定性为 $\pm 0.002\text{V}$ ，那么 Mg^{2+} 浓度在什么范围内变化。

电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

2.6

电位分析方法



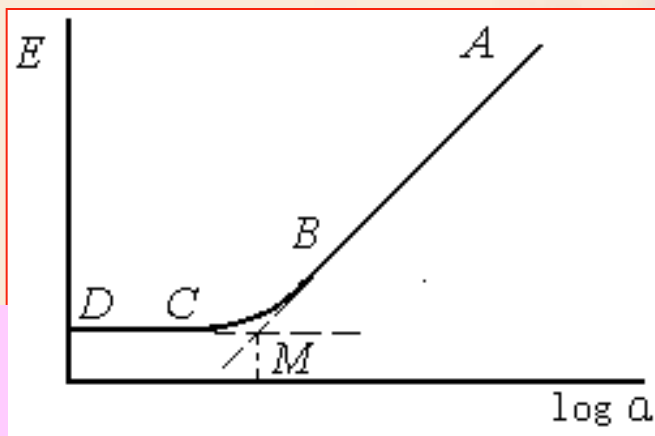
2.5 离子选择性电极的特性参数



1. Nernst响应、线性范围和检测下限

φ_{ISE} 随离子活度变化的特性称为响应，若这种响应符合Nernst方程式，这称为**Nernst响应**：

$$\varphi_{ISE} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln a_x^{\text{外}} = K \pm \frac{0.059}{n} \lg a_x^{\text{外}}$$



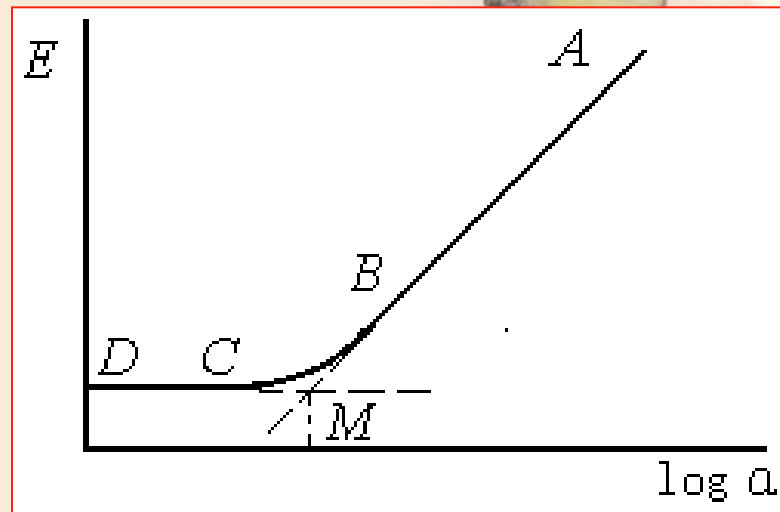
① **线性范围**：AB段对应的检测离子的活度（或浓度）范围。

② **级差**：AB段的斜率：即活度相差一数量级时，电位改变的数值，用S表示。理论上 $S=2.303 RT/nF$ ，25°C时，一价离子 $S=0.0592 \text{ V}$ ，二价离子 $S=0.0296 \text{ V}$ 。离子电荷数越大，级差越小，测定灵敏度也越低，**电位法多用于低价离子测定**。

③ 检测下限：

图中 AB 与 CD 延长线的交点 M 所对应的测定离子的活度（或浓度）。

离子选择性电极一般不用于测定高浓度试液，高浓度溶液对敏感膜腐蚀溶解严重，也不易获得稳定的液接电位。



2. 电位选择系数

任何一个ISE对一特定离子的响应都不会是绝对专一的，溶液中的某些共存离子可能会有响应，即共存离子对ISE的电极电位也有贡献，此时的电位方程式应表达为：

$$\varphi = K \pm \frac{0.059}{z_i} \lg(a_i + \sum_j K_{i,j} a_j^{z_i/z_j})$$

i为待测离子，j为共存离子。

$K_{i,j}$ 为离子选择性系数，其值越小，表示ISE测定离子对离子的抗干扰能力越强。

物理意义：共存离子相对于被测离子对电极的响应能力。



当待测离子*i*与干扰离子*j*所贡献的电位相同时，*i*离子的活度与*j*离子的活度的比值（离子电荷相同时）即为 $K_{i,j}$

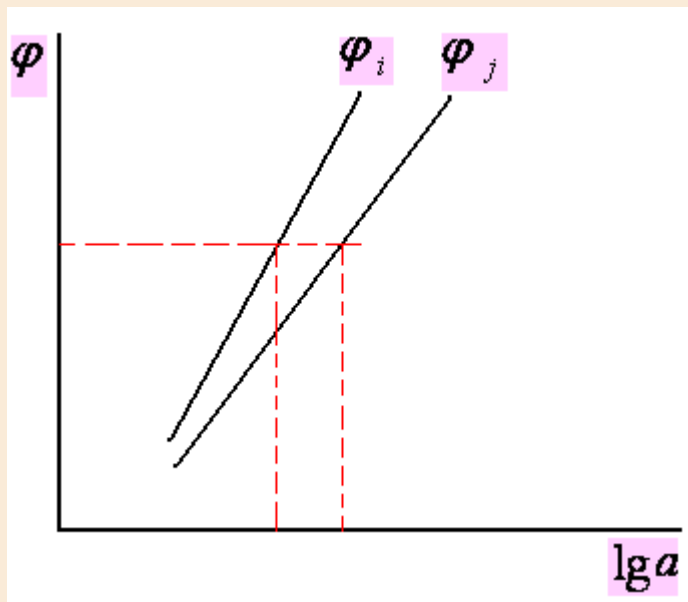
借助选择系数，可以估计干扰离子对待测离子的测量结果所产生的误差：

$$\text{误差}\% = \frac{K_{ij} a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \times 100$$

$K_{i,j}$ 可从有关手册中查及，但严格地说，它并非完全是一个常数，与测量的条件有关。测定方法有：



分别溶液法—分别配制活度相同的主响应离子*i*和干扰离子*j*的标准溶液，分别测其电位：



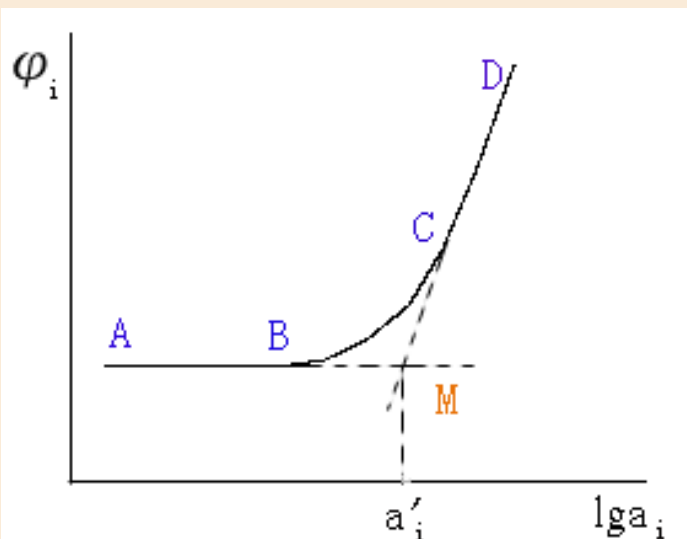
$$K_{ij} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}}$$

混合溶液法:

$$\varphi = K \pm \frac{0.059}{z_i} \lg(a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$

它是在主响应离子*i*和干扰离子*j*共存时求测选择系数，有**固定干扰法**和**固定主响应离子法**。

固定干扰法为：配制一系列固定 a_j 而改变 a_i 的混合溶液，分别测定电位 φ_i ，作 $\varphi_i \sim \lg a_i$ 曲线，如图ABCD线。



固定干扰法测定选择系数

CD表明*j*离子的影响可忽略

$$\varphi_i = K + S \lg a_i$$

AB表明 $a_i \ll a_j$ ，电位几乎由 a_j 决定，

$$\varphi_j = K + S \lg(K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j})$$

AB、CD延长线交于M，所对应的*i*活度为 a_i' ， $\varphi_i' = \varphi_j$ ，所以

$$a_i' = K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}, K_{ij}^{pot} = \frac{a_i'}{a_j^{z_i/z_j}}$$

3.响应时间



ISE的实际响应时间：指从ISE和参比电极一起接触测量溶液到电极电位数值稳定（波动在1mv以内）所经历的时间。

影响响应时间的因素：ISE膜电位平衡的时间（膜性能）、参比电极的稳定性、搅拌速度以及响应离子的性质、介质条件、温度等。

测量时，常用搅拌测量溶液来缩短ISE的响应时间。

4. 温度系数和等电位点



温度系数是电位对于温度的变化率，即 $d\phi/dT$ 。

对于每个ISE来说，有一个电位不随温度变化而变化的点，即 $d\phi/dT = 0$ ，叫等电位点。

等电位点可以通过改变内参比体系来实现，通过设计，使之在待测离子活度值的附近，这使温度对电位的影响降低。

5. 其它特性



内阻——包括膜内阻及内参比体系内阻，膜内阻是主要的，晶体内阻较低，为兆欧级；流动载体膜高，为十兆欧级；玻璃膜最高，达百兆欧级。由于电极内阻高，所以配用的仪器（离子计）需要高输入阻抗，一般 10^{11} 欧以上。

稳定性——电位漂移情况，与膜稳定性、电极结构、绝缘性能有关。

此外还有**重现性**及**寿命**等特性。

电位 分析

2.1

概述

2.2

参比电极和指示电极

2.3

离子选择性电极的电位

2.4

离子选择性电极的分类及常用电极

2.5

离子选择性电极的特性参数

2.6

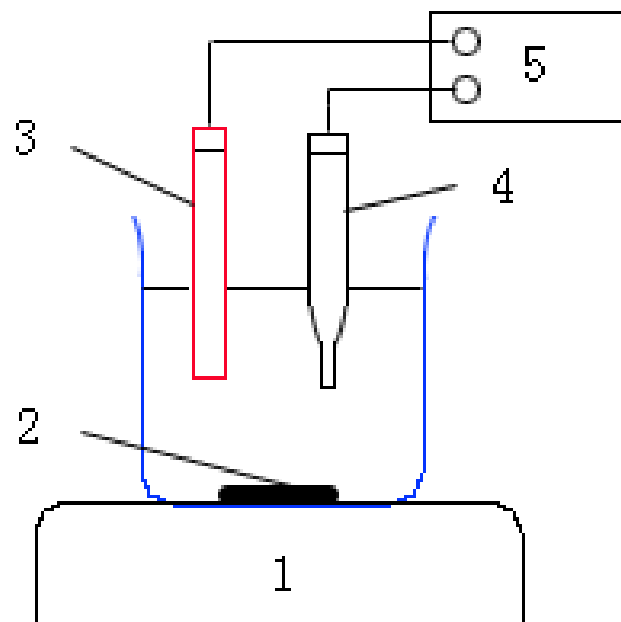
电位分析方法



2.6 ISE分析方法

1.测量仪器与参比电极

电位分析法的测量电池由离子选择电极、参比电极及待测溶液组成，用磁力搅拌器搅拌测量溶液，用高输入阻抗的测量仪器测量电动势。



1—磁力搅拌器；2—转子；3—离子电极
4—参比电极；5—测量仪表

测 量 电 池

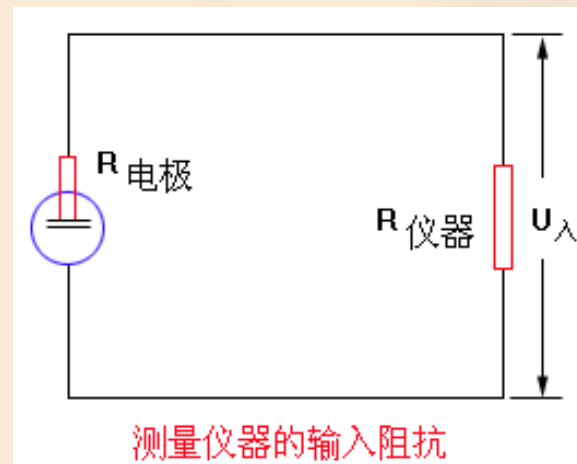
特别指出的是：测量电动势的仪器必须是高输入阻抗的电子伏特计。

因此要求： $R_{外} \geq 1000r_{内}$

因为ISE的内阻极高，尤以玻璃电极最高，达 10^8 欧。若不是采用高输入阻抗的测量仪器，当有极微小的电流（如 $10^{-9}A$ ）通过回路时，在内阻 10^8 欧的电极上电位降达0.1V，造成pH测量误差近2pH单位。

用图表示电极内阻 $R_{电极}$ 及测量仪器输入阻抗 $R_{仪器}$ 的关系，用下式估计测量仪器所需的输入阻抗。

$$\text{测量误差}\% = \frac{R_{电阻}}{R_{电阻} + R_{仪器}} \times 100\%$$



参比电极



要求：可逆性、重现性、稳定性；

类型：氢电极、Ag/AgCl、Hg/Hg₂Cl₂（甘汞电极）；

最常使用的是饱和甘汞电极（SCE）。

该电极25°C时电位为**0.243V**，稳定性很好，但使用温度不能超过80°C。否则Hg₂Cl₂发生歧化反应。甘汞电极测量时温度滞后现象较为严重。



2. 活度与浓度

Nernst方程式表示的是电极电位与离子活度之间的关系式，而对于分析化学来说，测定的是离子浓度而不是活度，活度与浓度的关系为： $a = \gamma c$

γ 为活度系数，受溶液的离子强度所决定。

所以方程式变换为：

$$\varphi = K \pm \frac{RT}{nF} \ln a = K \pm \frac{RT}{nF} \ln \gamma c = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln c$$



为此，在系列的测量中必须使 γ 基本不变，才不会影响测定系列的结果，在电位分析法中通过加入总离子强度调节缓冲剂（**TISAB**）来实现的。

在实际工作中，**TISAB**所含的成分有三个作用：控制一定的离子强度，控制一定的测量酸度，含有络合剂可掩蔽干扰离子。

3. 直接电位法



1) 直接比较法--也称直读法

如测量离子A, 组成电池为: $ISE_A | A^Z(a_A) | SCE$

$$\text{则 } E = \varphi_{SCE} - \varphi_{ISE} = K \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_A \stackrel{25^\circ C}{=} K \pm \frac{0.059}{Z} \lg a \quad \left(\begin{array}{l} \text{阳离子为-} \\ \text{阴离子为+} \end{array} \right)$$

$$\text{或 } E = K \mp \frac{0.059}{Z} pA \quad \left(\begin{array}{l} \text{阳离子为+} \\ \text{阴离子为-} \end{array} \right)$$

先测定标准溶液 pA_s 的电动势 E_s , 再测未知溶液 pA_x 的电动势 E_x

得到

$$p^{A_x} = \pm \frac{(E_x - E_s)ZF}{2.303RT} + p^{A_s} \stackrel{25^\circ C}{=} \pm \frac{(E_x - E_s)Z}{0.059} + p^{A_s} \quad (\text{阳离子为+}, \text{阴离子为-})$$

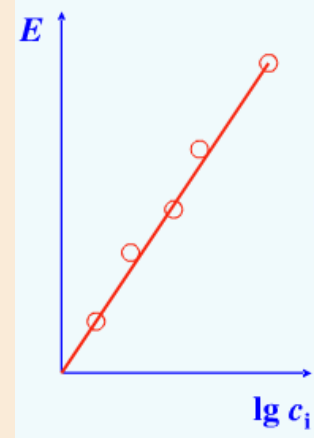
在实际测量中, 需用两个不同浓度的标准溶液, pA_{s1}, pA_{s2} , 且 $pA_{s1} < pA_x < pA_{s2}$ 分别用两个标准溶液对离子计进行斜率校正及定位, 然后测定未知溶液, 从离子计上直接读出 pA_x 值。

2) 标准曲线法

配制一系列（一般为5个）与试样溶液组成相似的标准溶液 C_i ，与试样溶液同样加入TISAB，分别测量 E （或 φ ）。绘制 $E \sim \lg C_i$ （或 $E \sim pC_i$ ）标准曲线，由未知试样溶液所测的 E_x 从曲线中求及 C_x 。

步骤：

1. 待测物标准浓度 c_s 系列的配制；
2. 使用TISAB分别调节标准液和待测液的离子强度和酸度，以及掩蔽干扰离子；
3. 用同一电极体系测定各标准和待测液的电动势 E ；
4. 以测得各标准液电动势 E 对相应的浓度对数 $\lg c_s$ 作图，得校正曲线；
5. 通过测得的待测物的电动势，从标准曲线上查找待测物浓度





3) 标准加入法

将**小体积— V_s** （一般为试液的 $1/50 \sim 1/100$ ）而**大浓度— C_s** （一般为试液的 $100 \sim 50$ 倍）的待测组份标准溶液，加入一定体积的试样溶液中，分别测量标准加入前后的电动势，从而求出 C_x 。

可分为**单次标准加入法**和**连续标准加入法**两种。

I. 单次标准加入法



先测体积为 V_x 待测液的电动势： $E_x = K \pm S \lg \gamma_x c_x$

于试液中加入体积为 V_s ($\sim 1\% c_x$)、浓度为 c_s ($\sim 100 c_x$)。再测

其电动势： $E_{x+s} = K' \pm S \lg c_x'$ $c_x' = \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$

因加入少量待测物溶液，离子强度基本不变 ($\gamma_x = \gamma_x'$)，常数 K 亦保持不变，故两式相减并作整理求得 c_x

$$|\Delta E| = |E_x - E_{x+s}| = S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{(V_x + V_s) c_x} \quad c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} \left(10^{|\Delta E|/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} \left(10^{|\Delta E|/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$



当 $V_s \ll V_x$ 时: $c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} (10^{|\Delta E|/S} - 1)^{-1}$ 这是简略式

S与理论值 $2.303RT/nF$ 不一定符合,在精密测量中,还需用加入稀释法实验测定S值。方法如下:

在前面加入标准液测定 E_{x+s} 后,将溶液用空白试剂稀释一倍,再测定 E' 。

稀释前: $E_{x+s} = k \pm S \lg(C_x V_x + C_s V_s) / (V_x + V_s)$

稀释后: $E' = k \pm S \lg(C_x V_x + C_s V_s) / 2(V_x + V_s)$

$$S = |E_{x+s} - E'| / \lg 2$$



10. 用氟离子选择电极测定牙膏中F⁻的含量。称取0.200g牙膏并加入50ml TISAB试剂，搅拌微沸腾冷却后移入100ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。移取其中25.0ml于烧杯中测得其电位值为0.155V，加入0.10ml 0.50mg ml⁻¹ F⁻标准溶液，测得电位值为0.134V。该离子选择性电极的斜率59.0mV/pF。试计算牙膏中氟的质量分数。



测定某海产品中碘的含量，取1.00 g试样处理后，配制成100 mL试样溶液，用碘离子选择电极和参比电极测得电动势为 -37.5 mV，加入 1.0×10^{-2} mol/L的KI标准溶液1.00 mL，测得电动势为-64.9 mV。计算碘与海产品的质量比（以mg/g表示， $M_I = 126.9$ g/mol）



II. 连续标准加入法--格氏(Gran)作图法

在测定过程中，连续多次（3~5次）加入标准溶液，多次测定E值。每次E值为：

$$E = K \pm S \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$$

注：Vs为加入第i次标准溶液后,溶液中总的标准溶液的体积

变换整理后得: $(V_x + V_s)10^{\pm E/S} = 10^{\mu K/S} (c_x V_x + c_s V_s)$



$$(V_x + V_s)10^{\pm E/S} \propto V_s$$

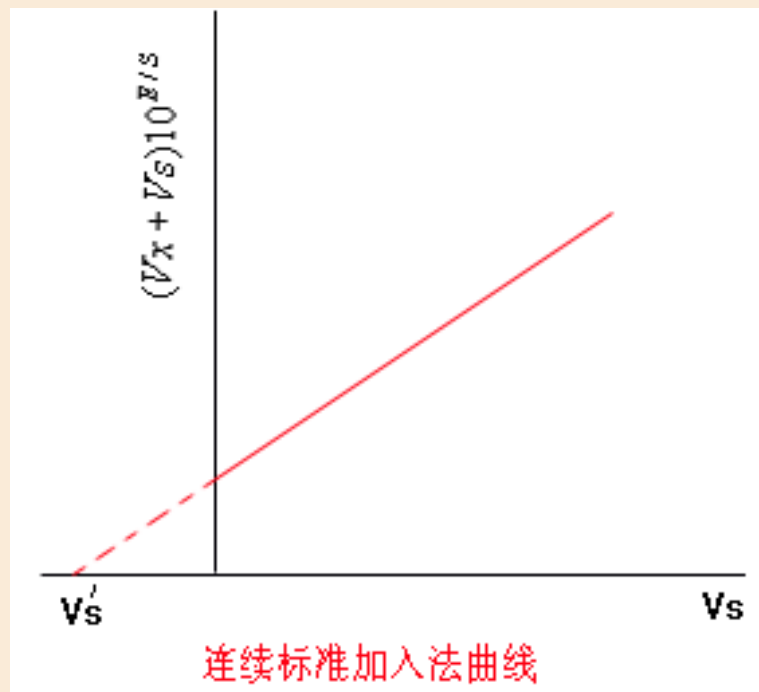
每加入 V_s (累加值), 测出一个 E 值, 并计算出 $(V_x + V_s)10^{\pm E/S}$ 的值, 绘制 $(V_x + V_s)10^{\pm E/S} \sim V_s$ 曲线, 如图:

延长直线交于 V_s 轴的 V_s' (呈负值)

$$\text{即: } (V_x + V_s)10^{\pm E/S} = 0$$

$$\text{也就是: } 10^{\mu K/S} (c_x V_x + c_s V_s') = 0$$

$$\text{所以: } c_x = -\frac{c_s V_s'}{V_x}$$



格氏作图法



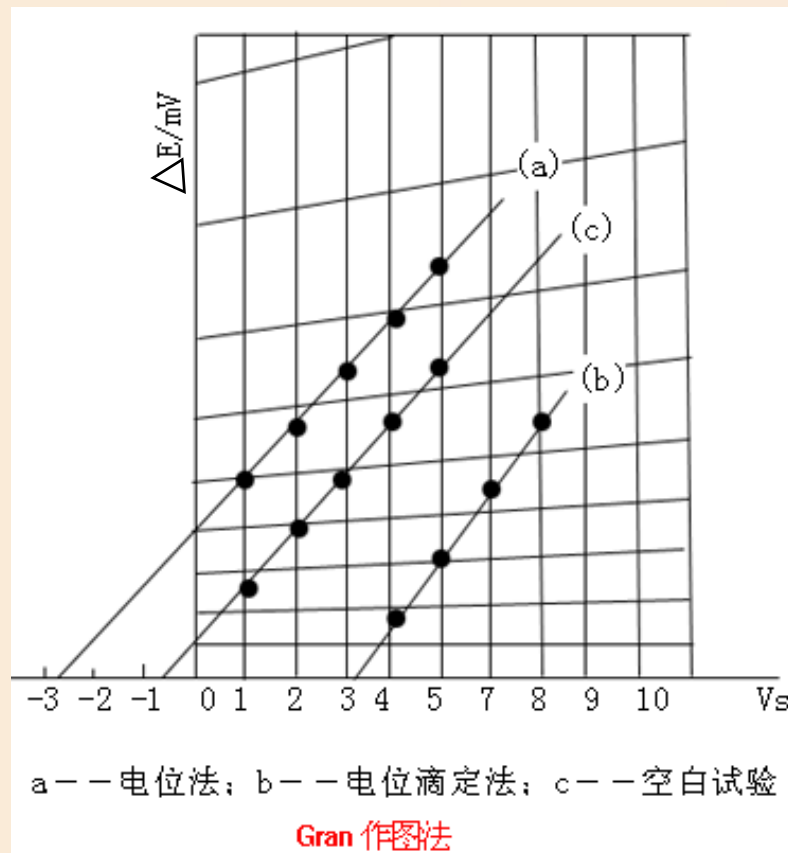
上述的计算是很复杂的，1969年格兰作图法用于直接电位法。

格氏作图法是采用一种半反对数的格氏坐标纸，直接作 $\Delta E \sim V_s$ 曲线，结果的计算公式同上。

使用格氏坐标纸时要注意到：

1. 坐标纸的纵坐标是以10%体积变化率校正的半反对数，规定一价离子的响应斜率为58mV，而纵坐标每大格为5mV。 (ΔE)
2. 横坐标以 V_x 取100mL设计，每大格为1mL（若 V_x 取50mL，每格 V_s 为0.5mL。
3. 若ISE的S不是58mV，应进行校正或做空白试验。

4. 采用
$$c_x = -\frac{c_s V_s'}{V_x}$$
计算 c_x



格氏坐标纸的使用



实验举例:

测定一体积为100mL的某一价离子试液的电池电动势为-260mV.以多次加入标准法测定未知液含量,依次加入标准液体积为:0.5,1.0,1.5,2.0mL,测得电动势分别为-244mV,-231mV,-219mV,-209.5mV.若S=58mV,试计算该离子的含量.

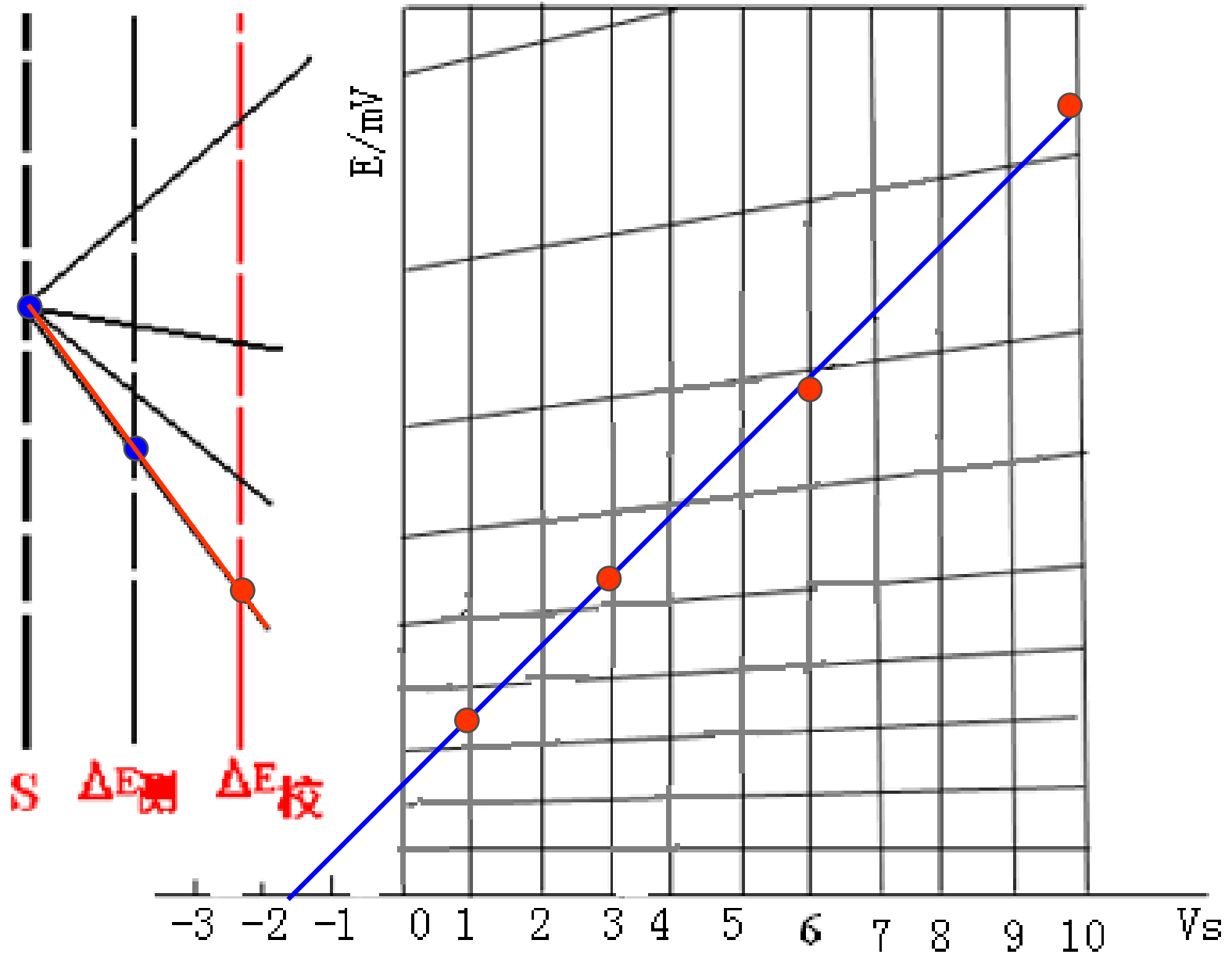
已知: $V_x=100\text{mL}, E_x=-260\text{mV}$

$$V_s=0.5\text{mL}, \Delta E_1=|-244-(-260)|=16\text{mV}$$

$$V_s=1.5\text{mL}, \Delta E_2=|-231-(-260)|=29\text{mV}$$

$$V_s=3.0\text{mL}, \Delta E_3=|-219-(-260)|=41\text{mV}$$

$$V_s=5.0\text{mL}, \Delta E_4=|-209.5-(-260)|=50.5\text{mV}$$



4) 直接电位法的误差

直接电位法测定浓度结果的误差主要由电动势E的测量误差引起的。

对式 $E = K + \frac{RT}{nF} \ln c$ 求导得: $dE = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{dc}{c}$ 或 $\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta c}{c}$

相对误差为:

$$\Delta c / c = \frac{n}{RT / F} \cdot \Delta E = 3900 \cdot n \cdot \Delta E (25^\circ C)$$

若E测量误差为±0.1mV时，测定一价离子的浓度相对误差为±0.39%，二价离子为±0.78%。



影响电位测定准确性的因素：

1. 测量温度：温度对测量的影响主要表现在对电极的**标准电极电位**、**直线的斜率**和**离子活度**的影响上。

在测量过程中应尽量**保持温度恒定**。

2. 线性范围和电位平衡时间：一般**线性范围**在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{mol / L}$ ，平衡时间越短越好。

测量时可通过**搅拌**使待测离子快速扩散到电极敏感膜，以缩短平衡时间。

测量不同浓度试液时，应由**低到高测量**。



3. 溶液特性：在这里溶液特性主要是指溶液离子强度、pH及共存组分等。溶液的总离子强度保持恒定。

溶液的pH应满足电极的要求，避免对电极敏感膜造成腐蚀。干扰离子的影响表现在两个方面：**一是能使电极产生一定响应，二是干扰离子与待测离子发生络合或沉淀反应。**

4. 电位测量误差：当电位读数误差为0.1mV时，对于一价离子，由此引起结果的相对误差为0.39%，对于二价离子，则相对误差为0.78%。

故电位分析多用于测定低价离子。

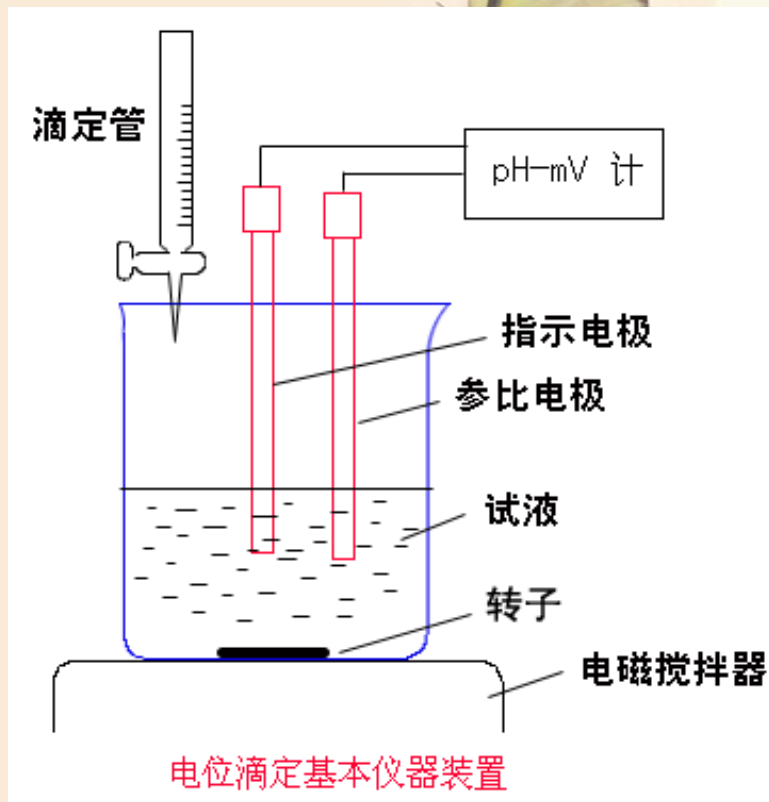
4. 电位滴定法

1) 原理和装置

电位滴定法与直接电位法的不同在于，它是测量滴定过程中指示电极的电极电位（或电池电动势）的变化为基础的一类滴定分析方法

滴定过程中，随着滴定剂的加入，发生化学反应，待测离子或与之有关的离子活度（浓度）发生变化，指示电极的电极电位（或电池电动势）也随着发生变化，在化学计量点附近，电位（或电动势）发生突跃，由此确定滴定的终点。因此电位滴定法与一般滴定分析法的根本不同是确定终点的方法不同。

电位滴定法的装置由四部分组成，即电池、搅拌器、测量仪表、滴定装置。



2) 滴定终点的确定

滴定终点的确定:有作图法和二级微商
计算法两种

$E-V$ 曲线法:

如图 (a) 所示。 $E-V$ 曲线法简单, 但准确性稍差。

$\Delta E/\Delta V - V$ 曲线法:

如图 (b) 所示。

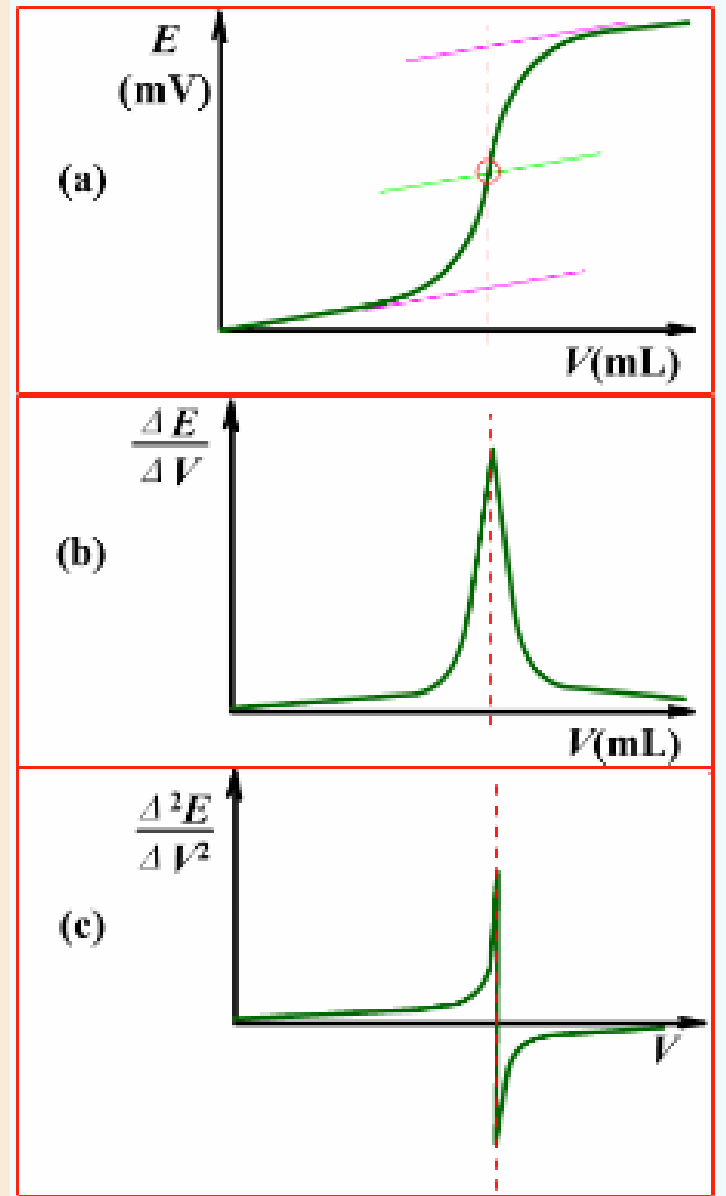
$\Delta E/\Delta V - V$ 曲线上存在着极值点, 该点对应着 $E-V$ 曲线中的拐点。

$\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$ 曲线法:

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ 表示 $E-V$ 曲线的二阶微商, 一阶微商的极值点对应于二阶微商等于零处

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ 值由下式计算:

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{\Delta V}$$



二级微商计算法：

例题：以银电极为指示电极，双液接饱和甘汞电极为参比电极，用0.1000 mol/L AgNO₃标准溶液滴定含Cl⁻试液，得到的原始数据如下(电位突越时的部分数据)。用二级微商法求出滴定终点时消耗的AgNO₃标准溶液体积？

解：将原始数据按二级微商法处理

表中的一级微商和二级微商由后项减前项比体积差得到，例：

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{0.316 - 0.233}{24.40 - 24.30} = 0.83$$
$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{0.24 - 0.88}{24.45 - 24.35} = -5.9$$

二级微商等于零时所对应的体积值应在24.30~24.40mL之间，准确值可以由内插法计算出：

$$V_{\text{终点}} = 24.30 + (24.40 - 24.30) \times \frac{4.4}{4.4 + 5.9}$$
$$= 24.34 \text{ mL}$$

滴入的 AgNO ₃ 体积(mL)	测量电位 E (V)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
24.00	0.174		
		0.09	
24.10	0.183		0.2
		0.11	
24.20	0.194		2.8
		0.39	
24.30	0.233		4.4
		0.83	
24.40	0.316		-5.9
		0.24	
24.50	0.340		-1.3
		0.11	
24.60	0.351		-0.4
		0.07	
24.70	0.358		

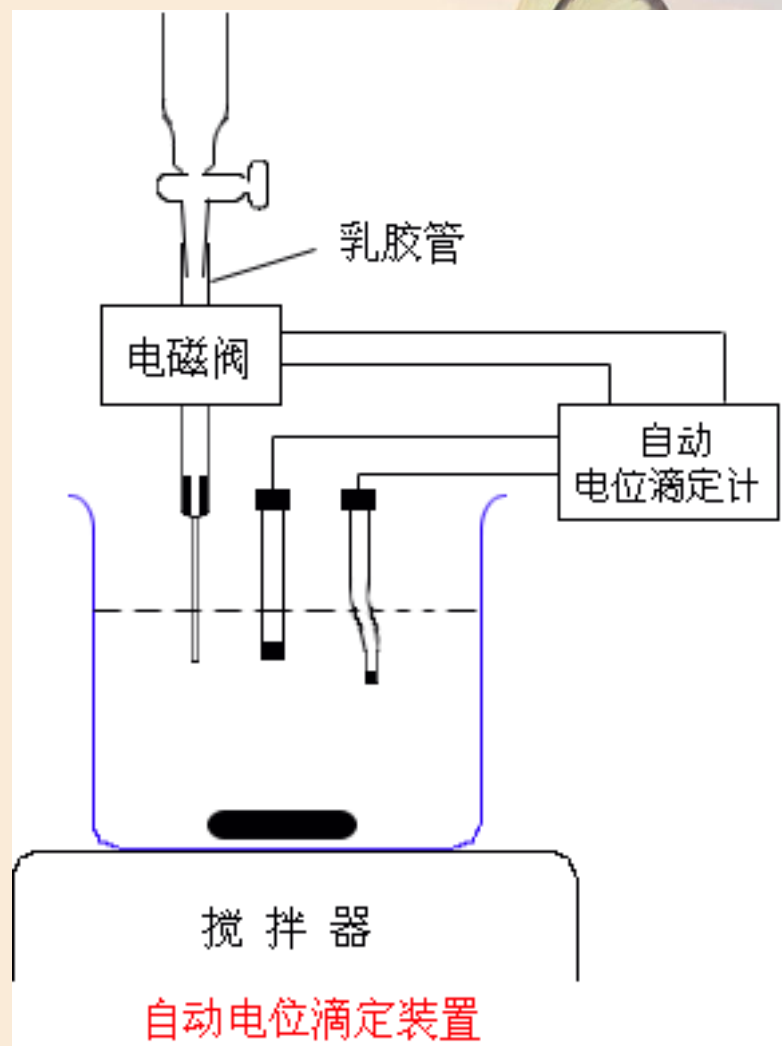
3) 滴定类型及指示电极的选择



- **酸碱滴定：** 可以进行某些极弱酸（碱）的滴定。指示剂法滴定弱酸碱时，准确滴定的要求必需 $c K_a \geq 10^{-8}$ ，而电位法只需 $c K_a \geq 10^{-10}$ ；电位法所用的指示电极为pH玻璃电极。
- **氧化还原滴定：** 指示剂法准确滴定的要求是滴定反应中，氧化剂和还原剂的标准电位之差必需 $\Delta \varphi^\circ \geq 0.36V$ ($n=1$)，而电位法只需 $\geq 0.2V$ ，应用范围广；
● 电位法采用的指示电极一般采用零类电极（常用Pt电极）。
- **络合滴定：** 指示剂法准确滴定的要求是，滴定反应生成络合物的稳定常数必需是 $c \lg K'_{ML} \geq 6$ ，而电位法可用于稳定常数更小的络合物；电位法所用的指示电极一般有两种，一种是Pt电极或某种离子选择电极，另一种却是Hg电极（实际上就是第三类电极）。
- **沉淀滴定：** 电位法应用比指示剂法广泛，尤其是某些在指示剂滴定法中难找到指示剂或难以选择滴定的体系，电位法往往可以进行；电位法所用的指示电极主要是离子选择电极，也可用银电极或汞电极。

4) 自动电位的滴定

以前及目前还有不少使用自动电位滴定的装置如图所示。在滴定管末端连接可通过电磁阀的细乳胶管，此管下端接上毛细管。滴管根据具体的滴定对象为仪器设置电位（或pH）的终点控制值（理论计算值或滴定实验值）。滴定开始时，电位测量信号使电磁阀断续开关，滴定自动进行。电位测量值到达仪器设定值时，电磁阀自动关闭，滴定停止。



滴定终点电位的计算



沉淀滴定：一般根据 K_{sp} 计算

如 AgNO_3 滴定 NaCl :终点前 $\varphi = 0.222 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$

终点后: $\varphi = 0.799 + 0.059 \lg[\text{Ag}^+]$

终点时, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = K_{sp}^{1/2}$

$$\varphi_{ep} = 0.222 - 0.059 \lg K_{sp}^{1/2} = 0.799 + 0.059 \lg K_{sp}^{1/2}$$

1. 用碘离子选择电极作指示电极，来量度用 AgNO_3 滴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合液的终点，其浓度均为 0.01mol/L ，计算终点电位之差。

已知： $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$ ； $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=5.0 \times 10^{-13}$ ； $K_{\text{sp}}(\text{AgI})=9.3 \times 10^{-17}$

2. 以 0.0318mol/L 的硝酸镧溶液电位滴定 100.00mL 氟化物，反应： $\text{La}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{LaF}_3\downarrow$ 。用氟离子选择电极作指示电极；用SCE作参比电极。记录数据如下表：

$V_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}/\text{mL}$	0.00	29.00	30.00	30.30	30.6	30.90
E/mV	104.5	24.9	4.7	-4.1	-17.9	-41.0
$V_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}/\text{mL}$	31.20	31.50	32.50	36.00	41.00	50.00
E/mV	-65.6	-76.9	-88.8	-100.7	-106.9	-111.8

① 滴定终点硝酸镧溶液所耗体积及终点电位？并计算氟化物溶液浓度

② 已知 F^- -ISE（作负极）和SCE（作正极）组成电池的电动势与氟化物浓度间的关系可用 $E=k+0.059\lg[\text{F}^-]$ 表示，用表中所给的第一个数据计算 k

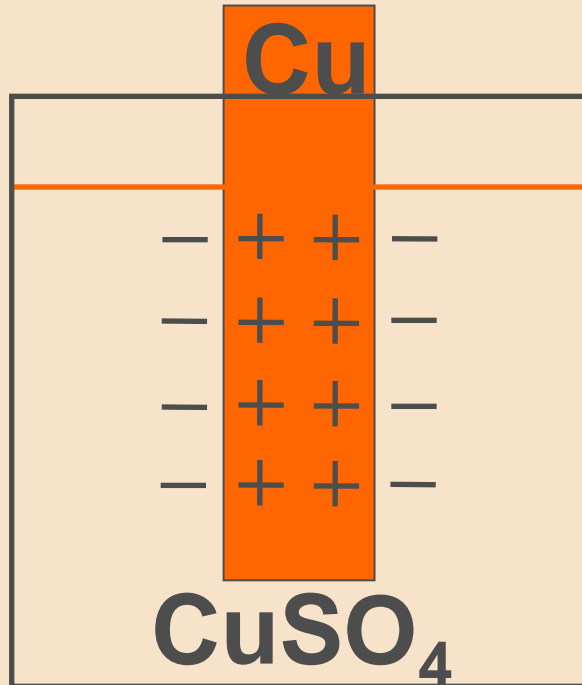
③ 用最后一组数据计算 LaF_3 的溶度积常数

1. 膜电极膜电位的产生是由于_____的结果。
2. ISE中的内充液应含有_____离子和_____离子。
3. LaF_3 单晶膜电极唯一的电极干扰离子是_____, 产生干扰的原因是_____。
4. 用pH玻璃电极测定碱性较强的溶液的pH值时, 测得值往往比实际值偏低, 这种现象称为_____; 主要是由于_____参加了响应所致, 故又称为_____。
5. pH玻璃电极在使用前需要在水中浸泡24小时, 为什么?
6. 电位选择性系数的意义是什么? 通常用何种方法测定之, 如何测定?
7. 电位分析中总离子强度调节缓冲液通常含有哪些组分? 各起什么作用?

1. 用电位计测量电池电动势时, 仪器阻抗 R 与电池内阻 r 应满足()。
- A. $R \geq r$ B. $R \leq r$ C. $R \geq 10r$ D. $R \leq 10r$ E. $R \geq 1000r$
2. 用 $\text{AgI-Ag}_2\text{S}$ 膜电极测定溶液中 I^- 时,主要干扰离子是__。
- A. S^{2-} ; B. Cl^- ; C. OH^- ; D. Na^+ ; E. NO_3^- 。
3. Hg/HgY^{2-} , CaY^{2-} , Ca^{2+} 电极属于()。
- A. 第一类电极 B. 第二类电极 C. 第三类电极 D. 零类电极
4. 某 K^+ 选择性电极, 对 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L K}^+$ 和 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L Na}^+$ 具有相同的响应, 其电极选择性系数 $K_{\text{K}^+, \text{Na}^+}$ 为()。
- A. 1×10^{-4} B. 2×10^{-4} C. 5×10^{-4} D. 2×10^3 E. 5×10^2
5. 下列电极中属于均相晶体膜电极的是()。
- A. 玻璃电极 B. $\text{AgI-Ag}_2\text{S}$ 膜电极 C. Ag 电极 D. PVC 膜电极
6. 某电极电位为 -0.141V (vs.SCE),其相对于NHE的电极电位为()。
- A. $+0.282\text{V}$ B. -0.282V C. $+0.1000\text{V}$ D. -0.100V E. $+0.141$
7. 实际测量溶液 pH 时,都用标准 pH 溶液来校正电极,其目的是为了消除()的影响
- A. 不对称电位 B. 液接电位 C. 不对称电位和液接电位 D. 温度 E. 液接电位和温度.



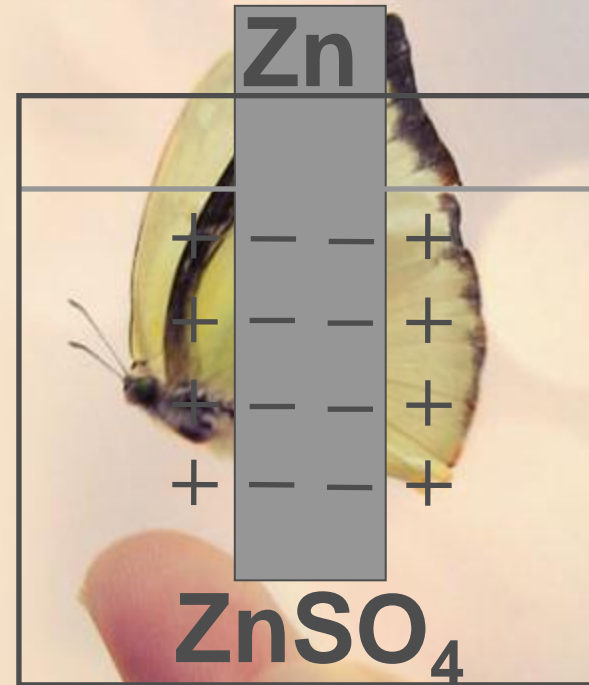
怎么去理解
能斯特方程



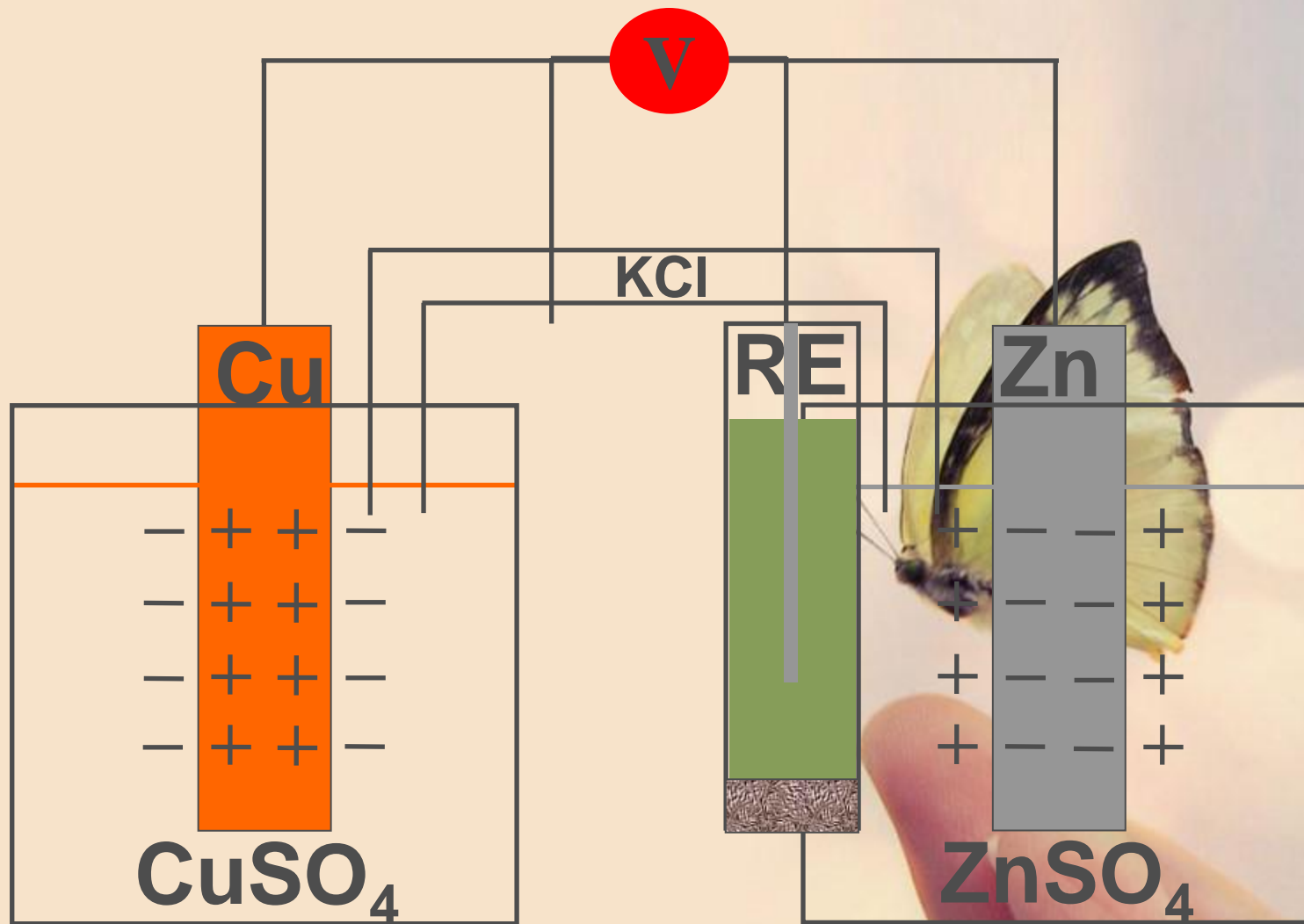
银-氯化银电极也相似

这几个电极的
电位怎么写?

$\phi?$



离子选择性电极也相似





ISE

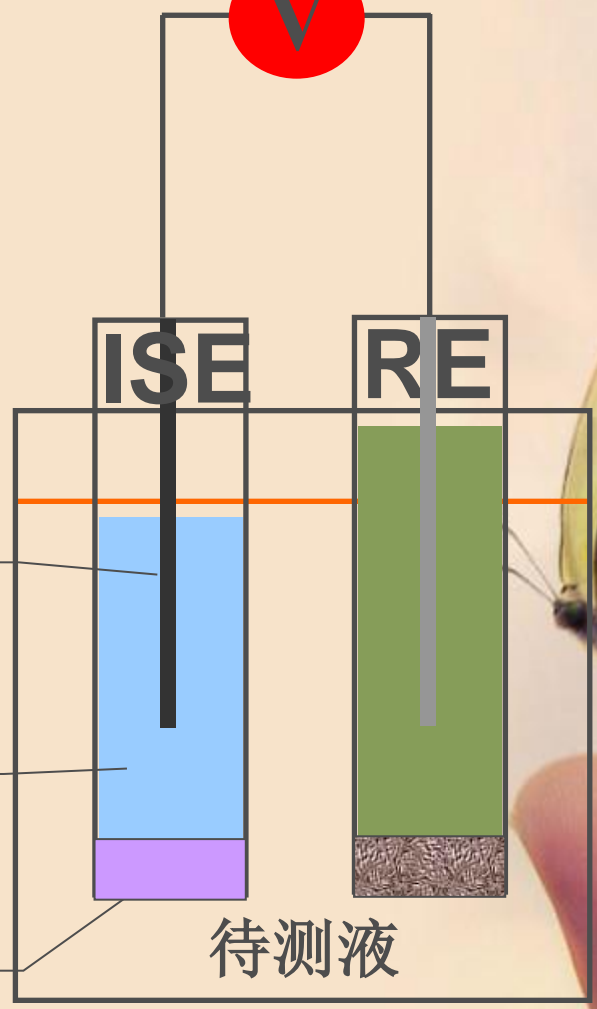
RE

内参比电极

内参比溶液

敏感膜

待测液



电分析:

找到电学量与f(浓度)之间的线性关系



求解浓度 ← 确定直线
(如何确定)

电位分析:

φ 或E与 $\log a$ 或 $\log c$ 符合线性关系 $\varphi_{\text{指示}} = \varphi^{\circ} \pm \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{+(-)}}$

——通过标准溶液确定线性关系的斜率和截距
(斜率为±级差, 截距为 φ°)

——测量未知溶液的 φ 或E, 计算浓度

甘汞电极: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{x mol/L})$

银-氯化银电极: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^- (\text{x mol/L})$