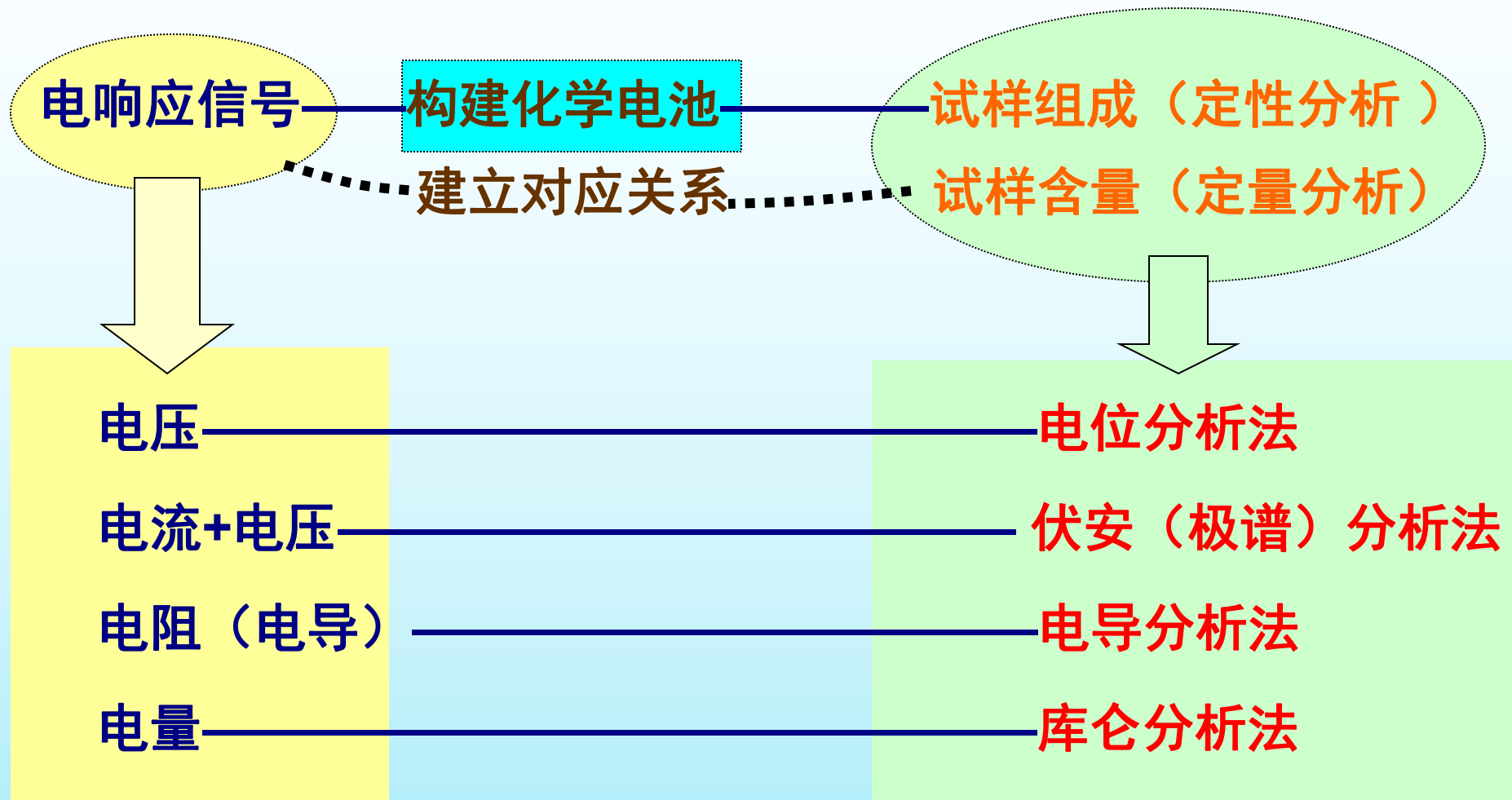


第19章 电解和库仑分析

电化学分析法：



- 电解分析：

通过称量在电解过程中，沉积于电极表面的待测物质量为基础的电分析方法。它是一种较古老的方法，又称电重量法。此法有时可作为一种离子分离的手段。

实现电解分析的方式有三种：控制外加电压电解、控制电位电解和恒电流电解。

- 库仑分析：

通过测量在电解过程中，待测物发生氧化还原反应所消耗的电量为基础的电分析方法。该法不一定要求待测物在电极上沉积，但要求电流效率为100%。

实现库仑分析的方式有恒电位库仑分析和恒电流库仑分析（库仑滴定）。

第一节 电解分析的基本原理

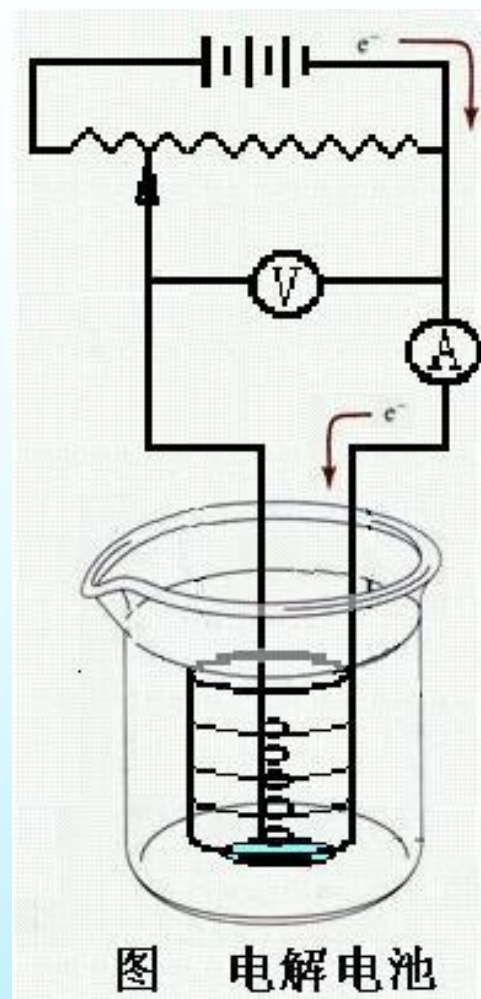
以0.1M H_2SO_4 介质中，0.1M CuSO_4 的电
解为例：

阴极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

阳极反应： $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$

电解装置：

阳极用 Pt ，阴极用网状 Pt （大的表面
积），电解液。溶液搅拌。



阴极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

阴极电位： $\varphi = \varphi^0 + 0.059/2 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337 + 0.059/2 \lg 0.1 = 0.308 \text{ V}$

阳极反应： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$

阳极电位：

$\varphi = \varphi^0 + 0.059/2 \lg (P_{\text{O}_2}^{1/2} C_{\text{H}^+}) = 1.23 + 0.059/2 \lg (1^{1/2} \times 0.2^2) = 1.189 \text{ V}$

电池电动势： $E = \varphi_{\text{c}} - \varphi_{\text{a}} = 0.308 - 1.189 = -0.881 \text{ V}$

因此，理论分解电压值 = 电池电动势值 = 0.881 V

分解电压：

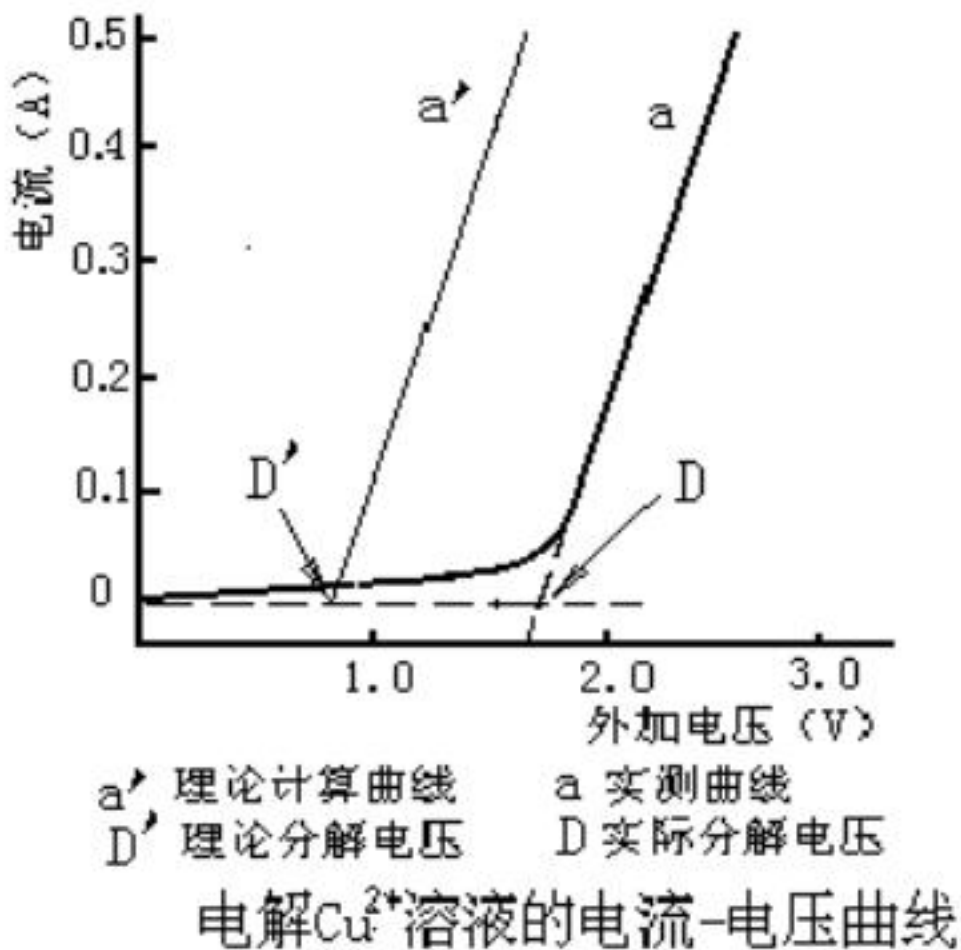
通常将两电极上产生迅速的连续不断的电极反应所需的最小电压称为分解电压

理论分解电压：

即电池的反电动势

实际分解电压：

使电解反应按一定速度进行所需的实际电压



极化和超电位

实际分解电压和理论分解电压不吻合,

原因是电极发生了极化,

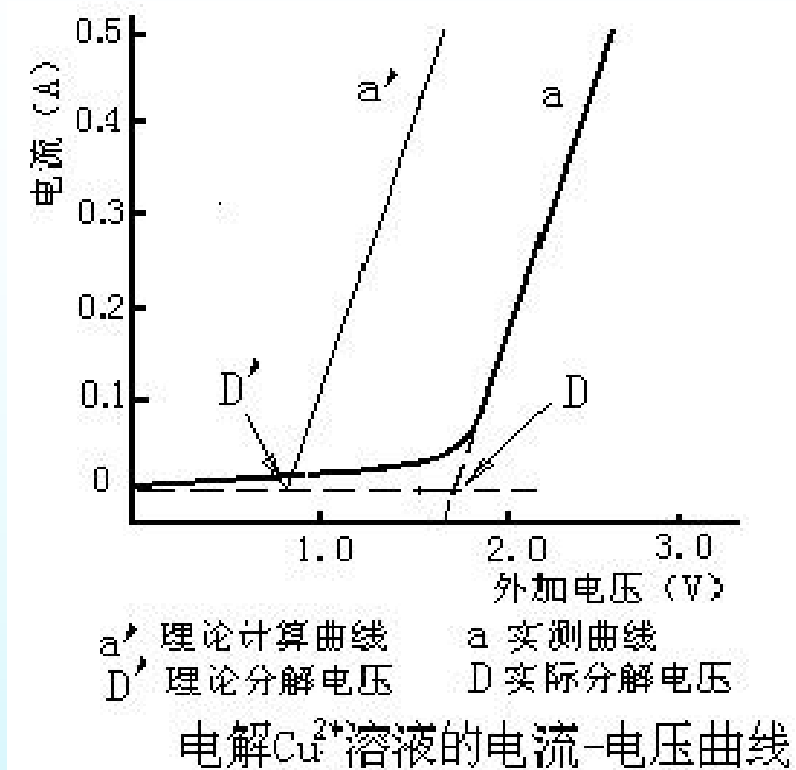
极化：电解时，电极上有净电流流过时，电极电位显著偏离其平衡电位的现象。分电化学极化和浓差极化两类

超电位 (η)：由于极化现象产生的实际电位与平衡电位的差值。

阳极实际电位, $\varphi'_a = (\varphi_a + \eta_a)$,

阴极实际电位, $\varphi'_c = (\varphi_c + \eta_c)$

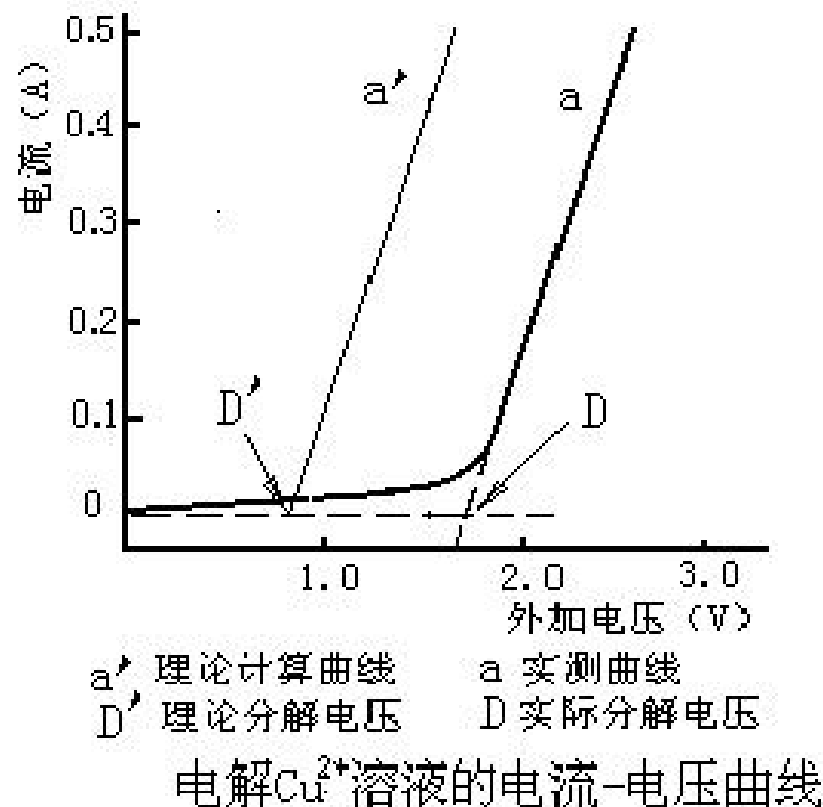
阳极超电位 η_a 使阳极电位偏正，阴极超电位 η_c 使阴极电位偏负（ η_c 为负数）
随电流密度和温度变化；不同成分，超电位不同，查表。



实际分解电压：

由于电池回路的电压降和阴、阳极的极化所产生的超电位，使得实际上的分解电压要比理论分解电压大，即，使电解反应按一定速度进行所需的实际电压称为**实际分解电压**：

$$U = (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a - \eta_c) + iR$$



实际分解电压 U_d ：

$$U_d = \varphi'_a - \varphi'_c + iR = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_c + \eta_c) + iR = (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a - \eta_c) + iR$$

阴极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

阴极电位： $\varphi = \varphi^0 + 0.059/2\lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337 + 0.059/2\lg 0.1 = 0.308 \text{ V}$

阳极反应： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$

阳极电位：

$$\varphi = \varphi^0 + 0.059/2\lg(P_{\text{O}_2}^{1/2}C_{\text{H}^+}) = 1.23 + 0.059/2\lg(1^{1/2} \times 0.2^2) = 1.189 \text{ V}$$

电池电动势： $E = \varphi_c - \varphi_a = 0.308 - 1.189 = -0.881 \text{ V}$

因此，理论分解电压值 = 电池电动势值 = 0.881 V

(*设Pt阴极面积为100 cm²，电流为0.1 A，O₂在Pt阴极上的超电位为0.72 V，电解池内阻为0.5 Ω)

实际分解电压

$$= (\varphi_c + \eta_c) - (\varphi_a + \eta_a) + iR = [(1.189 + 0.72) - (0.308 + 0) + 0.1 \times 0.5] = 1.65 \text{ V}$$

实际分解电压要远高于理论分解电压！

第二节 电解分析方法

一、控制电位电解分析

如何实现不同离子的分别顺序分析或分离？

例如：0.1 M H_2SO_4 介质中，含 1.0 M Cu^{2+} 和 0.01 M Ag^+ ，
能否通过控制外加电压方法使二者分别电解而不相互干扰？

1) 各离子在阴极的析出电位

Cu的析出电位： $\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + 0.059/2 \lg c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337 \text{ V}$

Ag的析出电位： $\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg c_{\text{Ag}^+} = 0.681 \text{ V}$

因为 $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Cu}}$ ，故 Ag^+ 先于 Cu^{2+} 析出。

2) Ag完全析出时的外加电压

设Ag⁺“完全”析出时溶液中Ag⁺的浓度为10⁻⁶M，则此时

$$\text{Ag的阴极电位: } \varphi_{\text{Ag}} = 0.779 + 0.059 \lg 10^{-6} = 0.445 \text{ V}$$

$$\text{O}_2\text{的阳极电位: } \varphi_{\text{O}_2} = \varphi + \eta = 1.189 + 0.72 = 1.909 \text{ V}$$

$$\text{因此, Ag完全析出时的外加电压} = 1.909 - 0.445 = 1.464 \text{ V}$$

$$\text{c) Cu开始析出时的外加电压} = 1.909 - 0.337 = 1.572 \text{ V}$$

在Ag完全析出时的电压并未达到Cu析出时的分析电压。

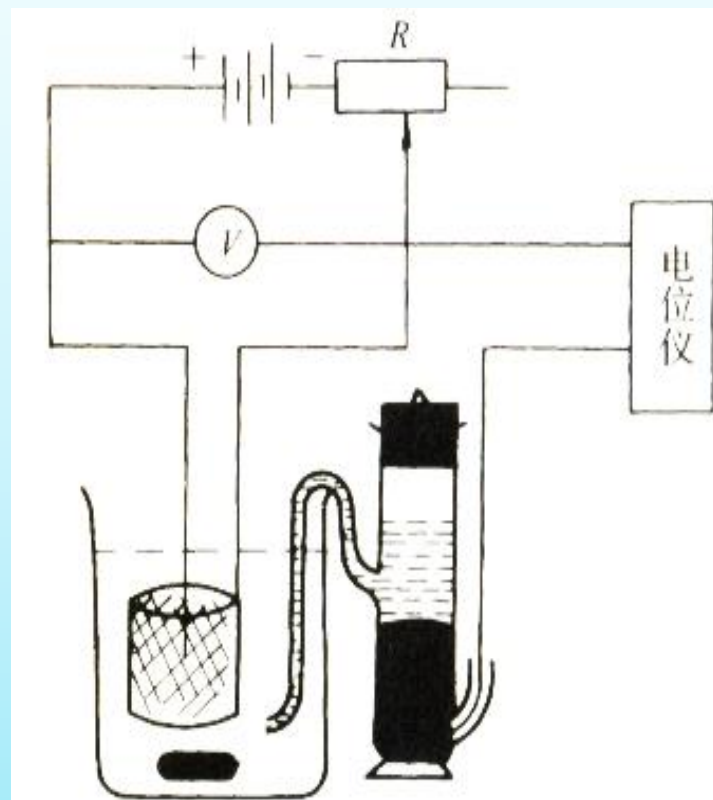
此时Cu不析出或者说Cu不干扰测定，即可以通过控制外加电压来进行顺序电解分析。

- 在实际工作中，**阴极和阳极的电位都会发生变化**。通过外加电压方式达不到分别电解的效果。即第二种离子亦可能被还原，从而干扰测定。
- 因此，常以**控制阴极电位**的方式进行电解分析。
- 具体方法——**三电极法**

将工作电极（阴极）和参比电极放入电解池中，控制阴极电位不变。

开始时，电解速度快，随着电解的进行，浓度变小，电极反应速率↓，

当 $i=0$ 时，电解完成。



● 三电极电解池

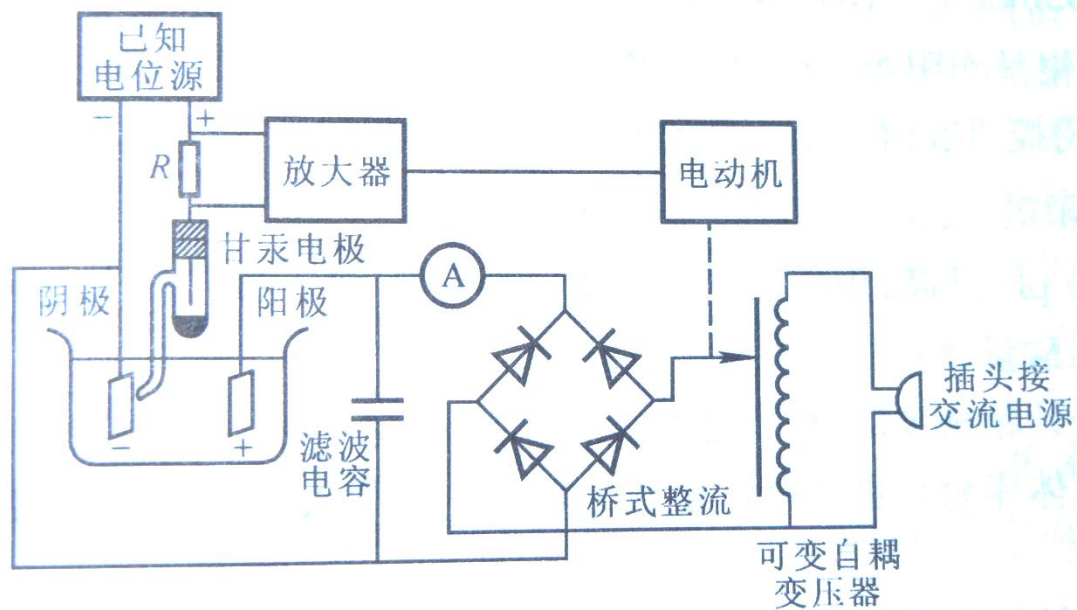
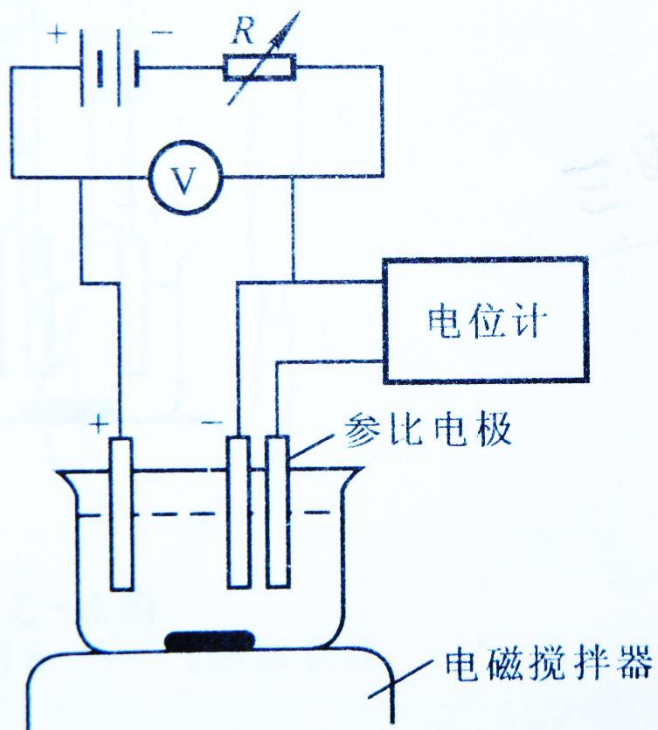


图 6-2 自动控制阴极电位电解的装置

二、恒电流电解法

1. 方法：控制电解电流保持不变，随着电解的进行，外加电压不断增加，因此电解速度很快。
2. 特点：电解速度快，但选择性差
3. 去极剂：加入阴极或阳极去极剂可以克服选择性差的问题。
如在电解 Cu^{2+} 时，为防止 Pb^{2+} 同时析出，可加入 NO_3^- 作阴极去极剂。 NO_3^- 可先于 Pb^{2+} 析出。



第三节 库仑分析法

一、基本原理及Faraday定律

——以电解过程中消耗的电量对物质进行定量的方法，称为库仑分析。

——分析要求：电极反应单纯，**电流效率100%**(电量全部消耗在待测物上)。

——分析依据：**Faraday电解定律**

变化的物质的量 m 与通过电解池的电量 Q 成正比，

$$m = \frac{M}{zF} Q$$

其中 F 为Faraday常数 ($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)； M 为物质的摩尔质量； z 为电极反应中的电子得失数。

电量 Q 可由下式求得： $Q = it$

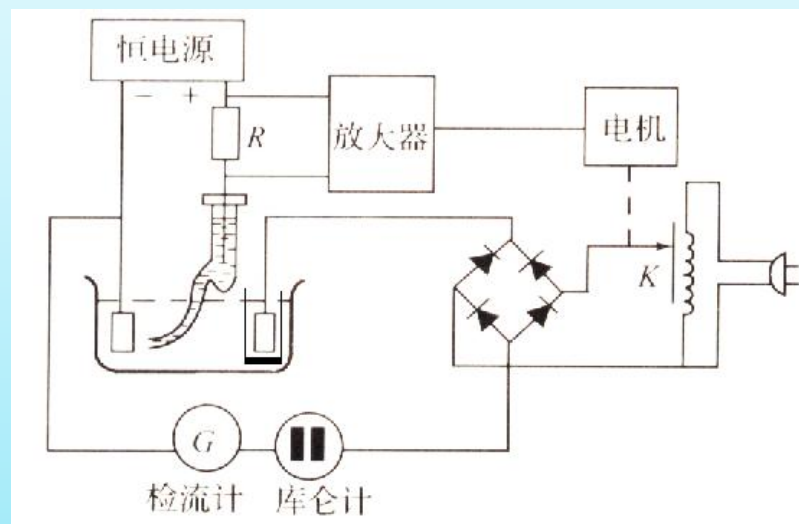
——库仑分析方式包括控制电位和控制电流库仑分析两种。

二、恒电位库仑分析

——在电解过程中，控制工作电极电位保持不变，同时要求电流效率100%。

——恒电位库仑分析的电池组成与恒电位电解分析一样，只是需要测量电极反应消耗的电量。

——电量大小用库仑计、**积分仪**和作图等方法测量。



—— 控制电位库仑分析法的特点

- 电解后不会析出的物质也可测



- 阴极电位受控，干扰小
- 无须指示终点，但电解时间长

三、恒电流库仑分析（库仑滴定）

使用恒电流电解分析，电解时间短、电量易测定， $Q = it$ 。

但需解决电流效率100%和终点指示问题。

1. 保证电流效率100%

如在电解 Fe^{2+} 至 Fe^{3+} 时，电极反应为

阳极： $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$ $\varphi^0 = -0.77 \text{ V}$

阴极： $\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$ $\varphi^0 = 0 \text{ V}$

随时间的推移， $[\text{Fe}^{2+}] \downarrow$ ，为维持恒电流，外加电压将 \uparrow 。当外加电压增加到一定值时，阳极电位正移。此时，溶液中将有 O_2 析出：

$\text{H}_2\text{O} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$ $\varphi^0 = -1.9 \text{ V}$ (包括 η)。

此时电流效率将达不到100%！

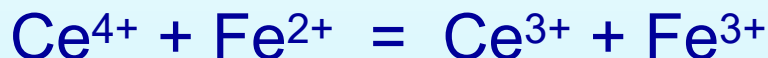
解决方法：

——于电解液中加入浓度较大的 Ce^{3+} 作为辅助体系：



$$\varphi^0 = -1.61 \text{ V}$$

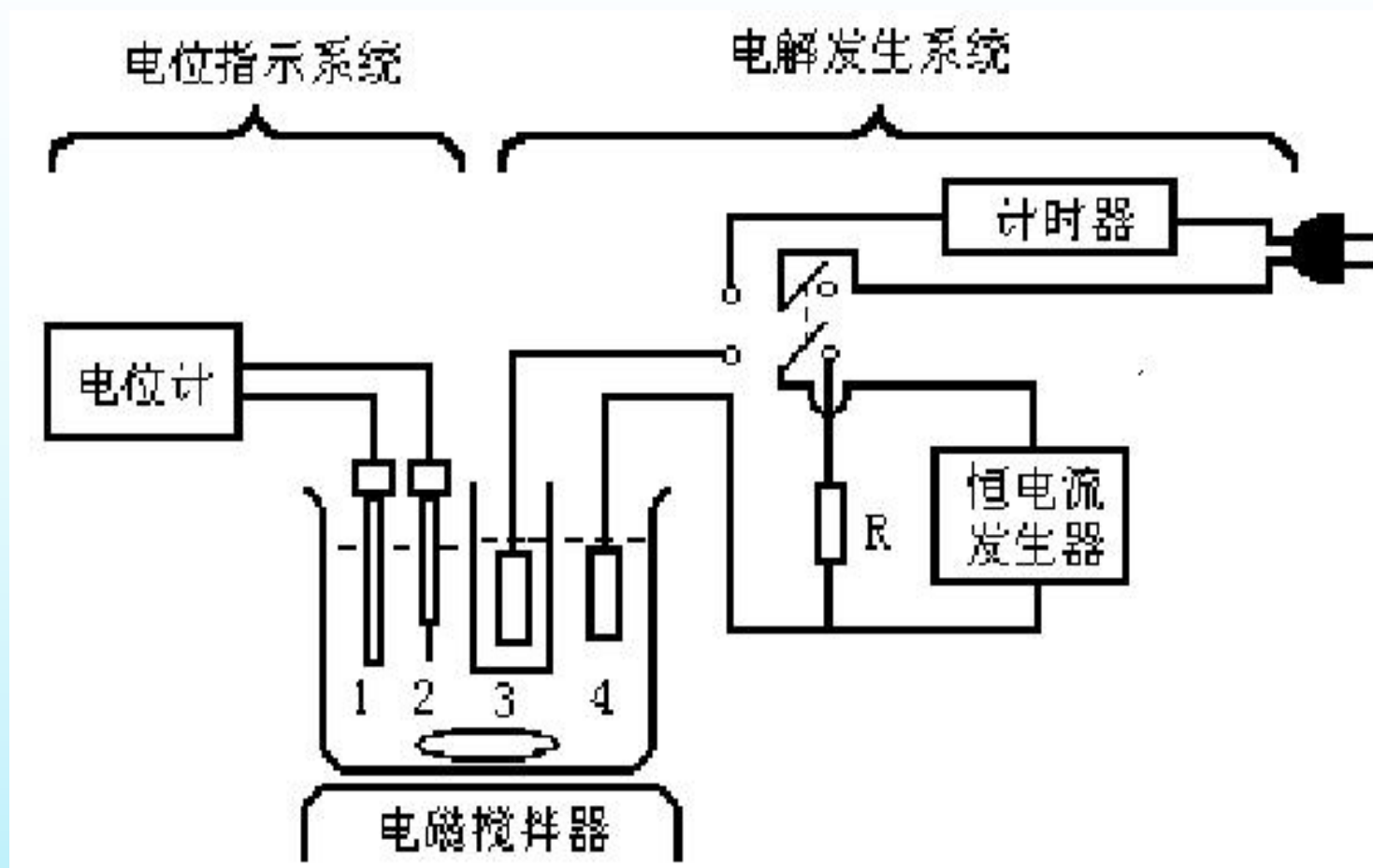
——此时 Ce^{4+} 比 O_2 先析出，而析出的 Ce^{4+} 马上与 Fe^{2+} 作用：



Ce^{4+} 充当了所谓的“滴定剂”，即电生滴定剂，从而保持电流效率为100%。

——该法类似于 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} ，因此恒电流电解又称库仑滴定。

2. 库仑滴定装置



3. 终点指示

共有三种方法：化学指示剂法、电位法、永停法(或双铂极电流指示法)

——**化学指示剂**：电解As(III)时，加入较大量KI，以产生的 I_2 滴定As(III)，当到达终点时，过量的 I_2 可以淀粉为指示剂指示时间的到达。

——**电位法指示终点**：同前述电位滴定法，**以电位的突跃**指示时间的到达。

——**双铂极电流指示终点**：它是在电解体系中插入一对加有微小电压的铂电极（50 - 200 mV），通过观察此对电极上电流的突变指示终点的方法。

库仑滴定特点（与常规滴定分析相比）：

共同点：

需终点指示、使用的反应都必须快速、完全且无副反应发生。

不同点：

- 1) 库仑滴定更灵敏(比经典法低1~2数量级);
- 2) 不需标准液(省去配制、标定和贮存等过程);
- 3) 可以用不稳定滴定剂(如 Cl_2 , Br_2 , Ti^{3+});
- 4) 电流及时间可准确获得;
- 5) 可进行微量库仑滴定(电流可变, 通过电路积分求电量)。