

# 电解分析

控制外加电压电解、控制电位电解和恒电流电解。

分解电压：最小电压

理论电压：算出来的电池反电动势

实际分解电压：按一定速度分解所用的实际电压

## 极化和超电位

见之前

超电位使阳极更正，阴极更负

一般氧气超电位是0.72

所以实际电压还要考虑超电位和电阻（溶液电压降）

## 电解分析方法

控制电位电解分析以实现不同离子的顺序分析

### 控制阴极电位分析

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

#### 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，电极反应速率下降。

#### 恒电流电解法

控制电流不变，随着电解进行不断提高外加电压

特点：快、但选择性差。

## 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。

分析要求：电流效率100%

分析依据：

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

# 恒电位库仑分析

特点：电解不会析出的物质也能测

阴极电位可控，干扰小

无需指示终点，但电解时间长

## 恒电流（库伦滴定）

### 如何保证电流效率100%

恒电流，电位总会越来越大，最后释放氧气

解决方案：

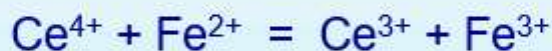
解决方法：

——于电解液中加入浓度较大的 $\text{Ce}^{3+}$ 作为辅助体系：



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

——此时 $\text{Ce}^{4+}$ 比 $\text{O}_2$ 先析出，而析出的 $\text{Ce}^{4+}$ 马上与 $\text{Fe}^{2+}$ 作用：



$\text{Ce}^{4+}$ 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 $\text{Ce}^{4+}$ 滴定 $\text{Fe}^{2+}$ ，因此恒电流电解又称库仑滴定。

## 终点指示

化学指示剂，如加KI，用产生的 $\text{I}_2$ 做滴定剂，过量时与淀粉反应变蓝

电位法指示终点、双铂极电流指示法

## 库仑滴定特点

### 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 $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ );
- 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)。