

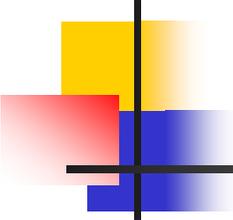
第九章 电解和库仑分析法

- 电解分析：

电重量法：根据电解后在电极上析出的被测物质质量来进行分析（高含量）

电解分离法：用于物质的分离

- 库仑分析法：根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质的含量（可用于痕量）



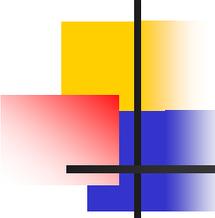
9.1 电解分析的基本原理

一、电解

电解是利用外部电源使化学反应向非自发方向进行的过程。

电解 CuSO_4

- (+) 阳极: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 氧化
- (-) 阴极: $\text{Cu} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ 还原



二、分解电压与析出电位

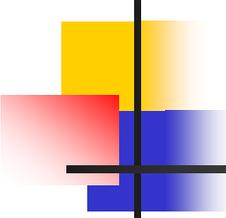
- $U_{\text{分}}$: 使物质开始在两极上析出时的最小外加电压

$$U_{\text{分}} = -E_{\text{原电池}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}}$$

$$U_{\text{分}} = U_{\text{反}}$$

$$U_{\text{外}} - U_{\text{分}} = iR$$

- $E_{\text{析}}$: 使物质开始在电解上析出的电位
- 实际上，阴极电位更负，阳极电位更正，才能析出
- 对于不同组分， $U_{\text{分}}$ 越小，越易电解
 阴极上，析出电位愈正者，愈易还原；
 阳极上，析出电位愈负者，愈易氧化。



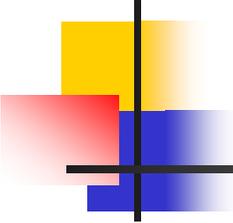
三、过电压及过电位

- $U_{\text{分}} > U_{\text{反}}$
- $\eta = U_{\text{分}} - U_{\text{反}}$
- 原因：极化引起两极产生超电位
(极化：电流流过时电极电位对理论值的偏差)
 - a. 浓差极化：由于电解过程中电极表面附近溶液的浓度与本体溶液的浓度的差异引起的。
 - b. 电化学极化：由于电极反应迟缓引起的。

阳极更正— η_a 为正

阴极更负— η_c 为负

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

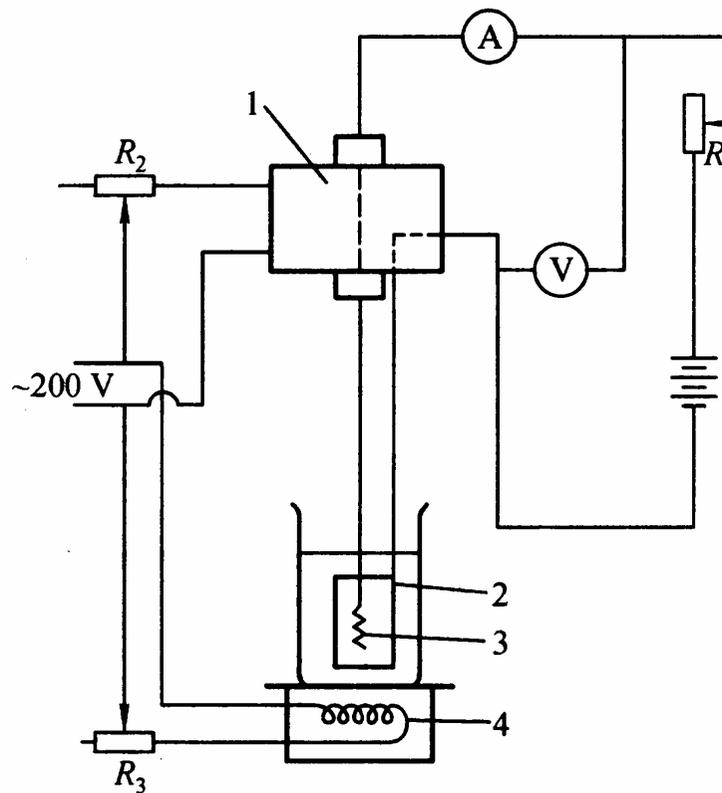


四、电解时离子的析出次序及完全程度

- 金属在阴极上析出，电位越正越先析出
- 电解完全：剩下为原浓度的 $10^{-5} \sim 10^{-6}$

9.2 电解分析方法及其应用

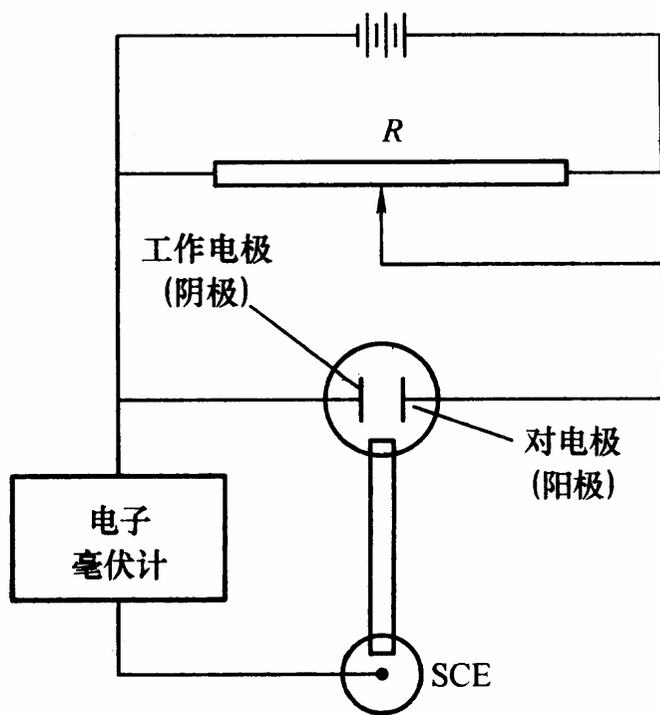
一、控制电流电解法 (恒电流电解法)



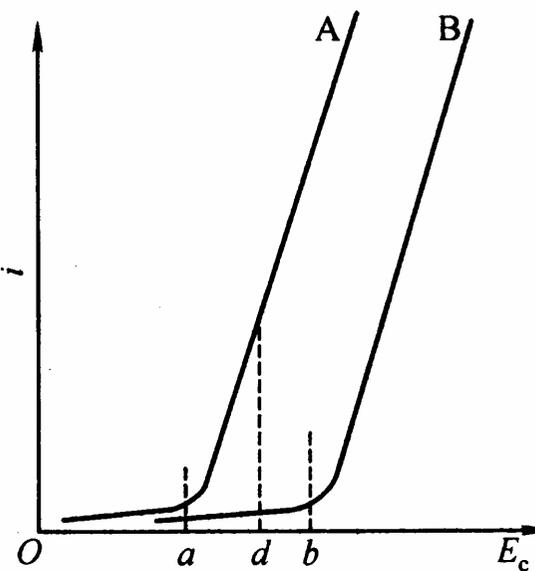
恒电流电解装置

1. 搅拌马达; 2. 铂网(阴极);
3. 铂螺旋丝(阳极); 4. 加热器; A. 电流表;
- V. 电压表; R_1 . 电解电流控制;
- R_2 . 搅拌速度控制; R_3 . 温度控制

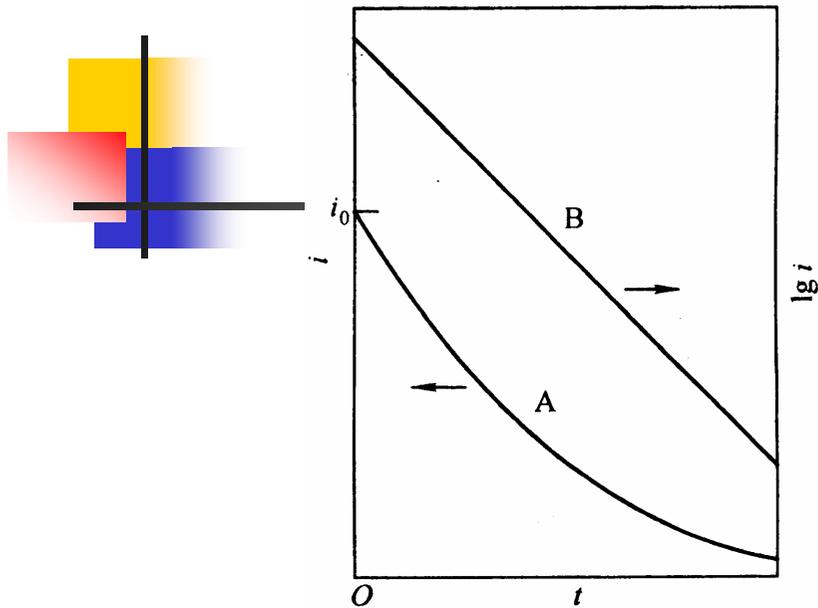
二、控制电位电解法



控制阴极电位电解装置示意图



控制阴极电位与析出电位的关系



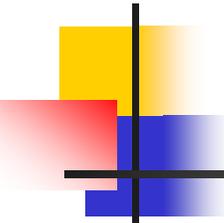
电流与时间关系

A: $i - t$; B: $\lg i - t$

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

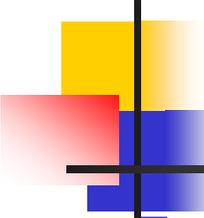
$$K = \frac{0.434 AD}{V\delta} (s^{-1})$$

- 电解开始时，被电解物质的浓度较高，电解电流较大，电解速率较快。随着电解的进行，该物质浓度越来越小，因此电解电流越来越小。当该物质被全部电解析出后，电流就趋于零，电解完成。



三、汞阴极电解分离法

- 1. 氢在汞上的过电位特别大，很多金属都能在汞阴极上还原析出。
- 2. 许多金属能与汞形成汞齐，使汞电极上金属离子的析出电位更正，易于还原，并能防止其被再次氧化。



9.3 库仑分析法

■ 根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质含量的方法

一、法拉第电解定律 $m = \frac{M}{nF} Q$

$$Q = it \quad (\text{当 } i \text{ 恒定时})$$

库仑分析三要素:

$$m = \frac{M}{nF} it$$

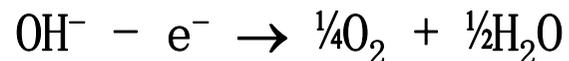
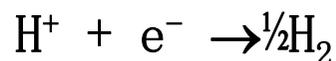
- 电量的准确测量
- 电解终点的指示
- 100%的电流效率



1. 电量的测量

(1) 库仑计：氢氧气体库仑计

通过测量水被电解后产生的氢氧混合气体的体积，可求得电解过程所消耗的电量。



$$96500\text{C} = 1F \Leftrightarrow \left(\frac{1}{4} \times 22.4 + \frac{1}{2} \times 22.4\right) \times 10^3 = 16800\text{ml}$$

$$1\text{C} \Leftrightarrow 0.1741\text{ml混合气体}$$

(2) 电子积分仪

$$Q = \int_0^t i_t dt$$

$$i_t = i_0 10^{-Kt}$$

$$Q = \int_0^t i_0 10^{-Kt} dt = \frac{i_0}{2.303K} (1 - 10^{-Kt}) \approx \frac{i_0}{2.303K}$$

$$\lg i_t = \lg i_0 - Kt$$

2. 指示终点的方法

(1) 化学指示剂法

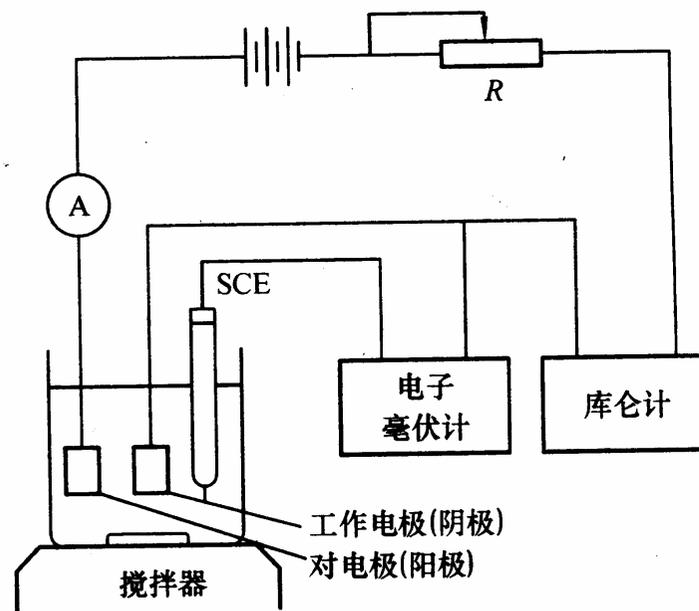
(2) 电位法

(3) 永停终点法

3. 100%的电流效率：必须避免在工作电极上有负反应发生

二、控制电位库仑分析法

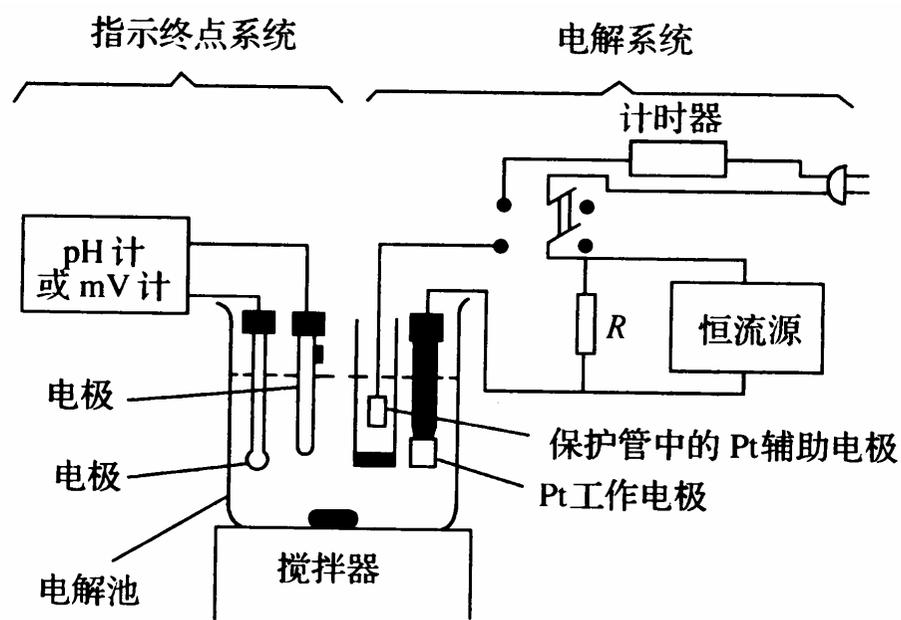
- 以控制电极电位的方式电解，当电流趋近于零时表示电解完成。由测得电解时消耗的电量求出被测物质的含量。



控制电位库仑法的基本装置

三、控制电流库仑分析法

- 控制电流库仑分析法是在恒定电流的条件下电解，由电极反应产生的滴定剂与被测物质发生反应，用化学指示剂或电化学的方法来确定滴定的终点。由恒电流的大小和到达终点需要的时间算出消耗的电量，由此求得被测物质的含量，因此恒电流库仑分析法也称为库仑滴定法。



库仑滴定装置示意图



例 3.000g含砷试样经融解还原为三价砷后，加入缓冲溶液后进行电解。在0.120A的恒定电流下，用电解产生的I₂来库仑滴定AsO₃³⁻，经560s达滴定终点。试计算试样中As₂O₃的百分含量。

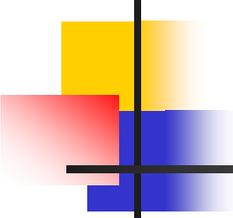
解 电极反应：2I⁻ = I₂ + 2e⁻

库仑滴定：I₂ + AsO₃³⁻ + H₂O = 2I⁻ + AsO₄³⁻ + 2H⁺



$$\therefore n = 4$$

$$\begin{aligned} m_{\text{As}_2\text{O}_3} &= \frac{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{nF} it \\ &= \frac{197.8}{4 \times 96487} \times 0.120 \times 560 \\ &= 0.03445 \text{ g} \\ W_{\text{As}_2\text{O}_3} &= \frac{0.03445}{3.000} \times 100\% = 1.48\% \end{aligned}$$



四、应用

- 库仑分析法与容量法相比，它不需要制备标准溶液，不稳定试剂可以就地产生，样品量小，电流和时间能准确测定，它具有准确、灵敏、简便和易于实现自动化等优点，应用广泛。
- 库仑分析法可以测定微量水、硫、碳、氮、氧和卤素等等。
 1. 微量水分的测定
 2. 有机化合物中硫等成分的测定
 3. 化学需氧量的测定