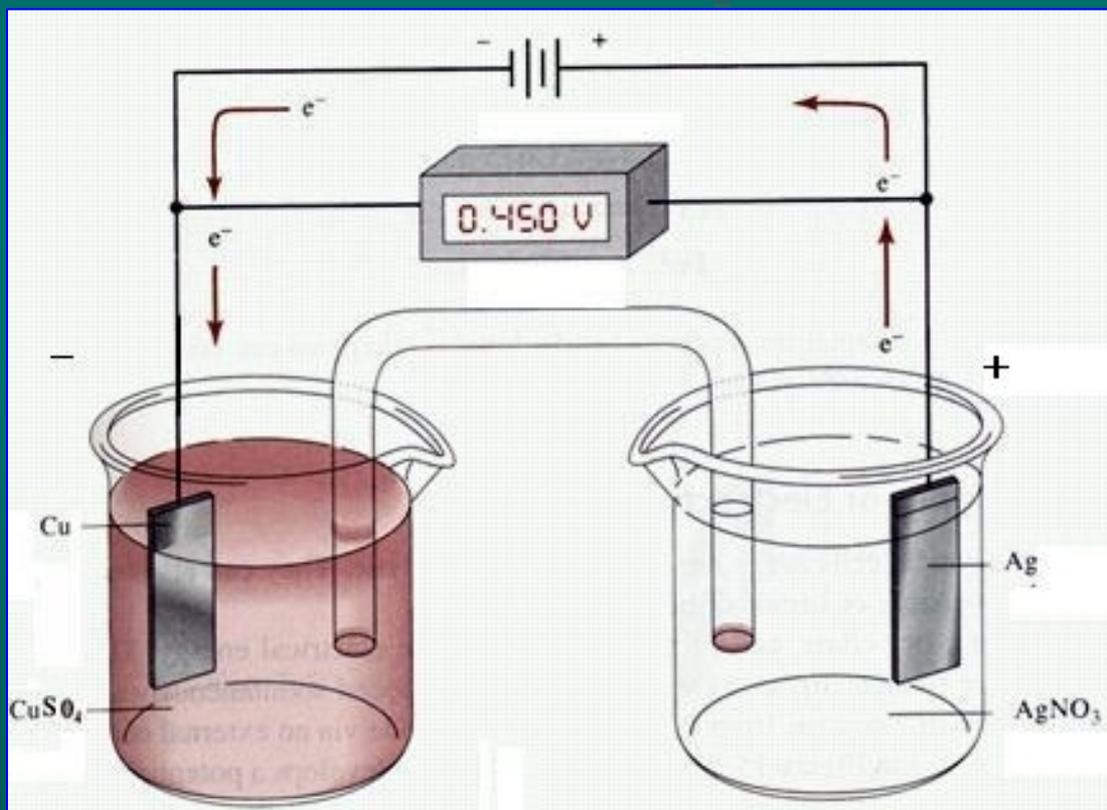


Chapter 16 Electrolysis and Coulometry

第十六章 电解及库仑分析

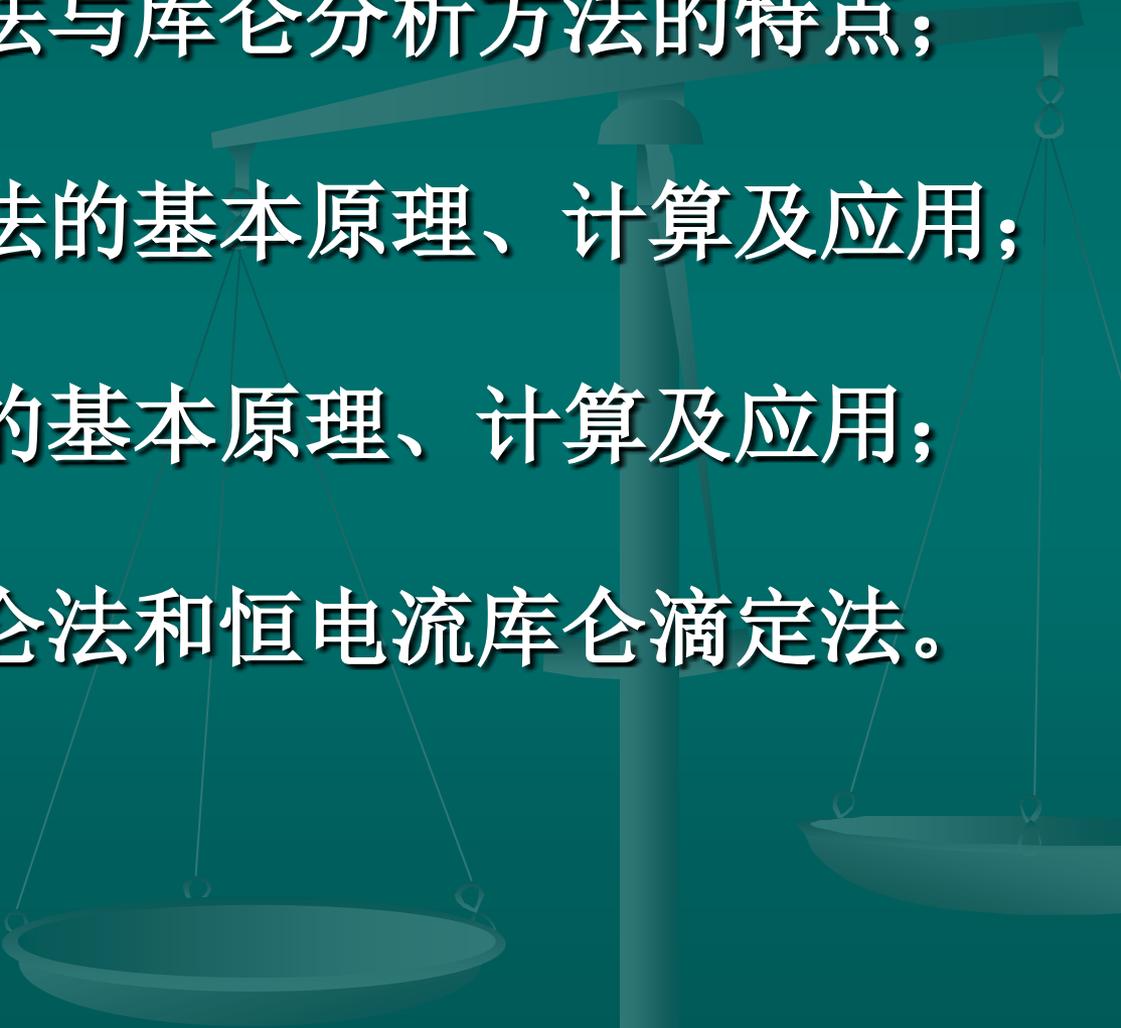


本章学习内容

- 16.1 概论
- 16.2 电解分析的基本原理
- 16.3 电解分析方法及应用
- 16.4 库仑法



本章学习基本要求

- 了解电解分析方法与库仑分析方法的特点；
 - 掌握电解分析方法的基本原理、计算及应用；
 - 掌握库仑分析法的基本原理、计算及应用；
 - 掌握控制电位库仑法和恒电流库仑滴定法。
- 

§16-1 概 述



一、电解分析法

1. 定义

电解分析法是应用外加电源电解试液，通过电极反应将试液中的待测组分转化为金属或其它形式在电极上析出，然后直接称量析出物的质量来求被测组分的含量的方法。又称为**电重量分析法**，也是一种很好的分离手段。

以电作“沉淀剂”，由于在计算中，不涉及电解过程所消耗的电量，所以，分析中不要求100%的电流效率。

2. 应用

(1) 利用沉积物的重量计算被测组分在原溶液中的含量，称为“电重量分析法”。

电解法是以测量沉积于电极表面的沉积物的重量为基础的。沉积物可以是金属离子在**阴极**上被还原产生的金属，也可以是阴离子在**阳极**上氧化产生的氧化物和盐。若知道了沉积物的化学组成，就可以计算被测组分在原溶液中的含量。

2. 应用

(2) 可用于物质的分离，称为“电解分离法”。

利用电解法将溶液中较易还原的金属离子电解沉积在电极表面，从而与其它金属离子分离。电解分离时，常用螺旋丝状铂极作阳极，汞电极为阴极，利用汞易于许多金属形成汞齐，从而降低了金属的析出电位，使那些不能在铂电极析出的金属，能在汞阴极上析出，达到分离的目的，又称为“汞阴极电解法”。



二、库仑分析法

定义：以测量电解过程中所消耗的电量为基础来求出待测组分含量的方法。

可用于测量留在溶液中或排到周围大气中而不在电极上沉积的物质。由于现代测量技术可以精确测量微小的电流，因此，库仑分析法是一种高精密度和灵敏度的分析方法误差较小。

库仑分析法是根据法拉第定律从电解过程中消耗的电量来测定物质的含量，所以要求100%的电流效率。

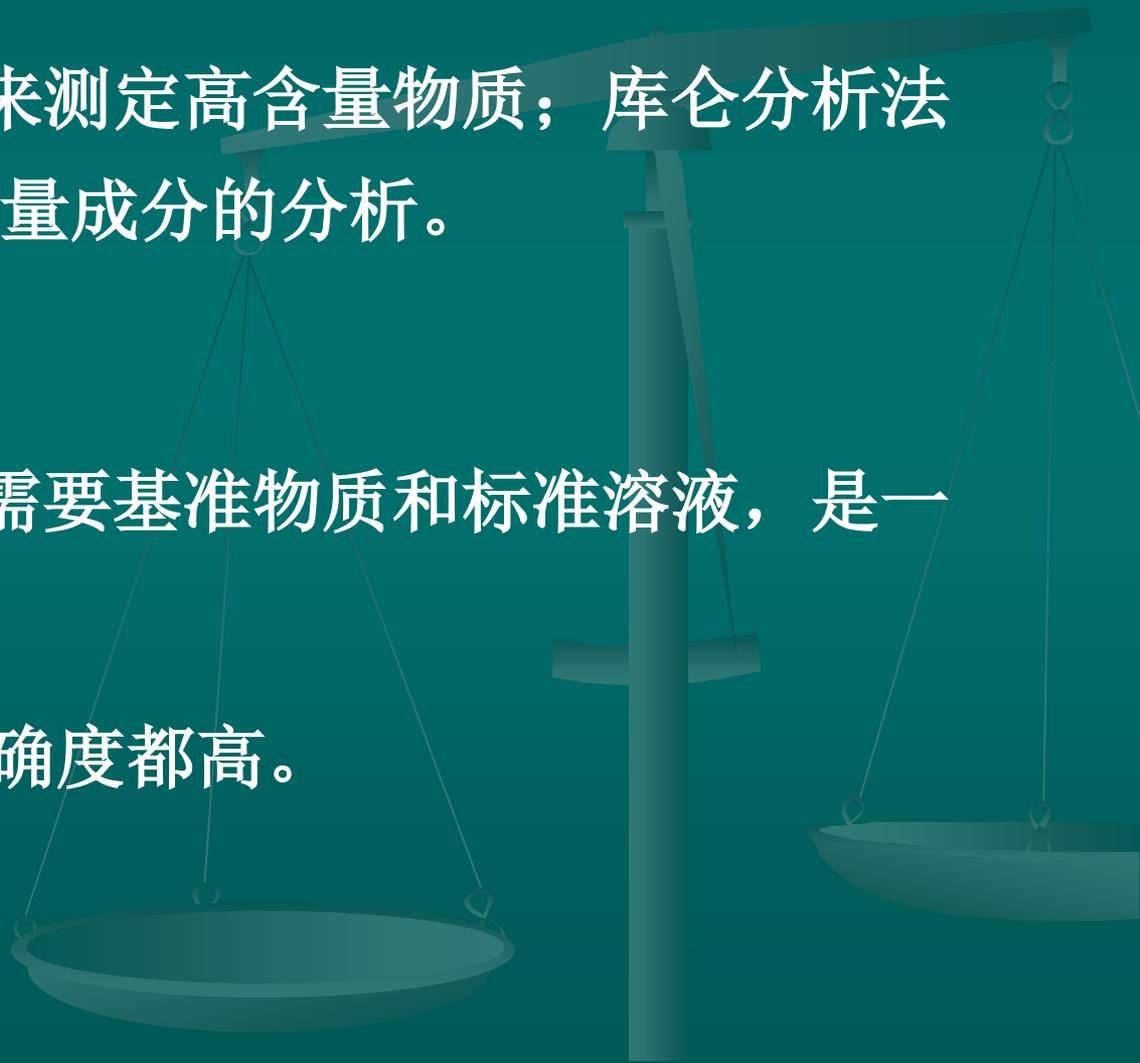
三、二者的异同点：

1. 不同点

电重量法只能用来测定高含量物质；库仑分析法特别适用于微量、痕量成分的分析。

2. 共同点：

- a. 测定过程中不需要基准物质和标准溶液，是一种绝对分析法；
- b. 两种方法的准确度都高。



§16-2 电解分析法

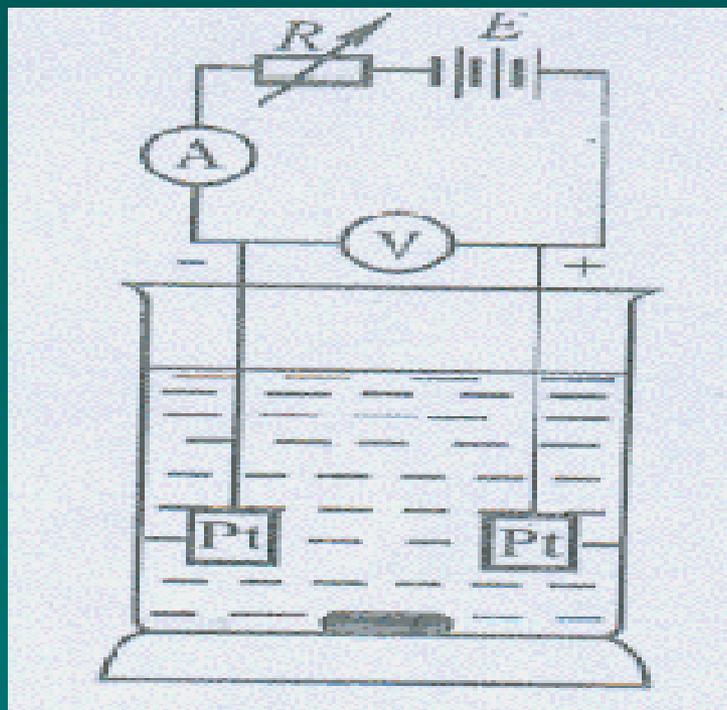
一、电解过程

1. 电解

以电解池为基础，以双铂电极作电极，在电解池的两个电极上加一直流电压，使电解池中有电流通过，物质在两个电极上发生氧化还原反应而引起物质分解的过程，称为电解；该化学电池为电解池。

例如：电解 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$

装置:

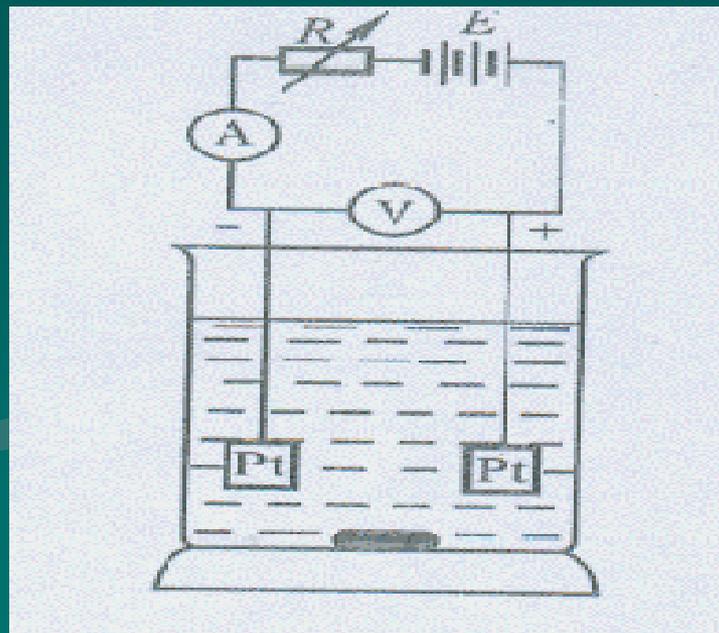
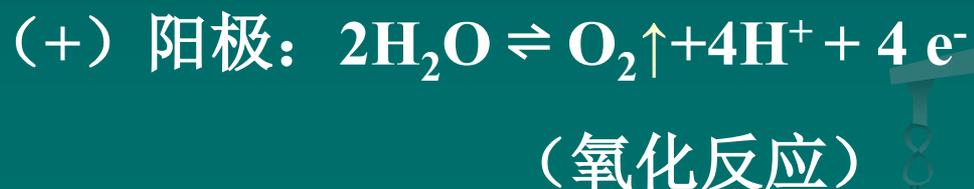
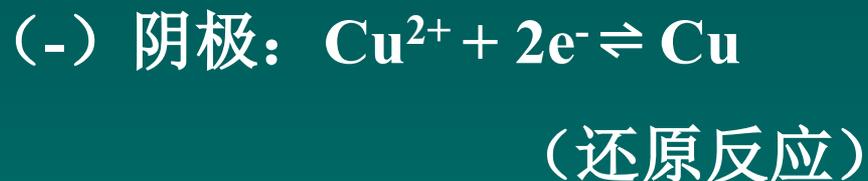


逐步增加电压，观察电流随电压变化情况：

当外加电压很小时，电极上没有什么明显变化，电解池中只有很微小的电流通过——**残余电流**。

当外加电压大到某一数值时，电流迅速增大，电极才出现变化，阴极上析出红色的金属Cu，阳极上呈现氧的气泡，则

电极反应为：



产生的电流说明电解液中的物质在电解池中开始电解
所产生的电流——**电解电流**。

说明：① 电流进入电解池是通过电极反应进行的；

② 电解开始后，Cu在阴极上析出，O₂在阳极上吸附，构成原电池，产生电池电动势，与外电压方向相反——反电动势。

2. 反电动势—— E_r

也称反电解电压。随电解的进行，电解池两个完全相同的铂电极分别因：

阴极沉积电解产物Cu—变成了Cu电极

阳极吸附电解产物 O_2 —变成了氧电极

电解液

原电池

产生的电池电动势正好与外电压方向相反，称为反电动势，阻止电解的进行。要想电解反应得以进行，只要不断增大电解电压，即外电压 U ，才能克服反电动势，使电解反应继续。通常将两电极上产生迅速的连续不断地电极反应所需要的最小外加电压称为分解电压。

二、分解电压 (Deposition Voltage) —— U_d

定义：使被电解物质在两个电极上产生迅速的连续不断的电极反应时所需要的最小外加电压。对于电化学可逆过程，理论上的分解电压在数值上等于电解池的最小反电动势。即：

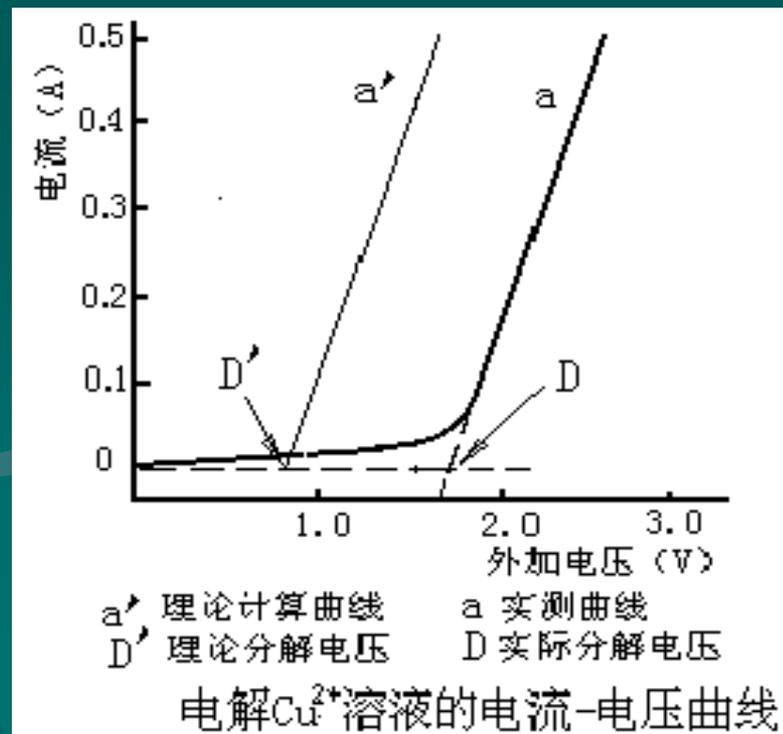
$$\begin{aligned} U_d &= E_r \\ &= \varphi_{\text{阳析}} - \varphi_{\text{阴析}} \end{aligned}$$

待测物质不同时， U_d 不同， U_d 越小，说明待测物质越易电解。

1. 理论分解电压

$$U_{\text{理}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}}$$

根据Nernst方程计算，使反应进行，需要提供的最小外加电压（ D' 点）。



例如：电解 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$



例如：电解 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.34(\text{V})$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 1.23(\text{V})$$

电池电动势为： $E_r = 1.23 - 0.34 = 0.89 \text{ (V)}$ ，即理论分解电压为 0.89V 。

外加电压 U 应克服电池反电动势及电路中的 iR 降，即：

$$U = U_d + iR = E_r + iR$$

如果电解池内阻 $R=0.5 \Omega$ ，电解电流 $i=0.1\text{A}$ ，则

$$iR = 0.5 \times 0.1 = 0.05 \text{ V}$$

理论计算外加电压为：

$$U_{\text{外}} = U_d + iR = 0.89 + 0.05 = 0.94\text{V}$$

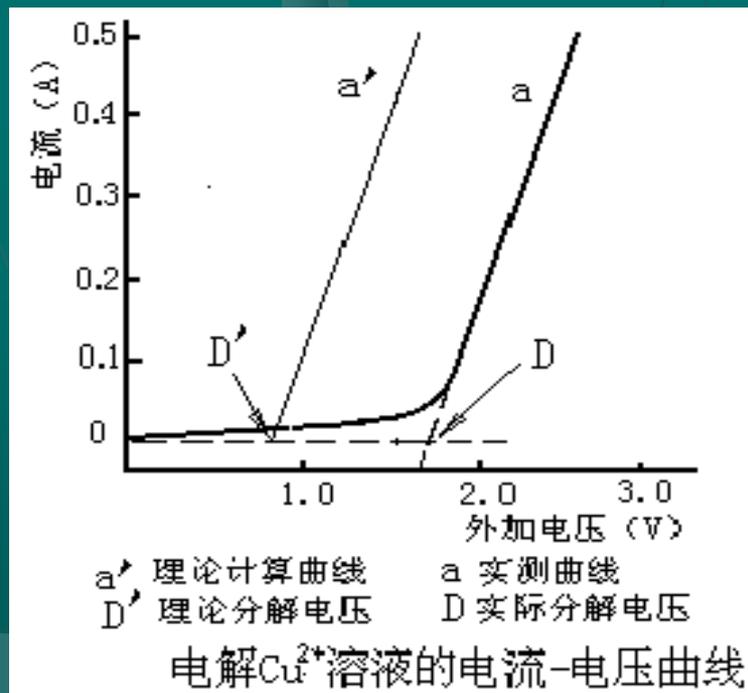


事实不是这样！

外加电压为0.94V时，阴极是一定有铜析出吗？

2. 实际分解电压 (U_d' , D点)

实际上，当外加电压达到理论上的分解电压时，电解并未发生，即实际分解电压的值大于理论分解电压。



3. 产生差别的原因

由于有电流流过电解池，使得实际电极电位偏离平衡电位，产生超电位。超电位 (η) 的存在，分解电压的理论值作如下修正：

$$\begin{aligned}U'_d &= (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_c + \eta_c) \\ &= (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a - \eta_c) \\ &= U_d + \eta\end{aligned}$$

实际的外加电压为：

$$U_{\text{外}} = U'_d + iR = U_d + \eta + iR$$

原来如此



实际的外加电压 U 是理论分解电压 U_d 、电池的超电压 η 与电解池中 iR 降之和。即：

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

——称为电解方程式，表示电解时，外加电压等于阳、阴两极实际电位的差值与电解电路中的 iR 降。

上述电解 CuSO_4 溶液中， $\eta_a = 0.72\text{V}$ (O_2)， η_c 可忽略。则实际的外加电压为：

$$\begin{aligned} U &= U_d + \eta + iR \\ &= 0.89 + 0.72 + 0.05 \\ &= 1.66 \text{ (V)} \end{aligned}$$

实际需要的外加电压
高达 1.66V ，大于理论计
算值 0.94V 。

三、析出电位 (Deposition Potential)

就某电极而言，被测物质在阴极上产生迅速的、连续不断的电极反应而被还原析出时所需最正的阴极电位或阳极氧化析出时所需最负的阳极电位。

对于可逆电极电位，某物质的析出电位等于其平衡电极电位，即：

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{c,平}} / \varphi_{\text{a,平}}$$

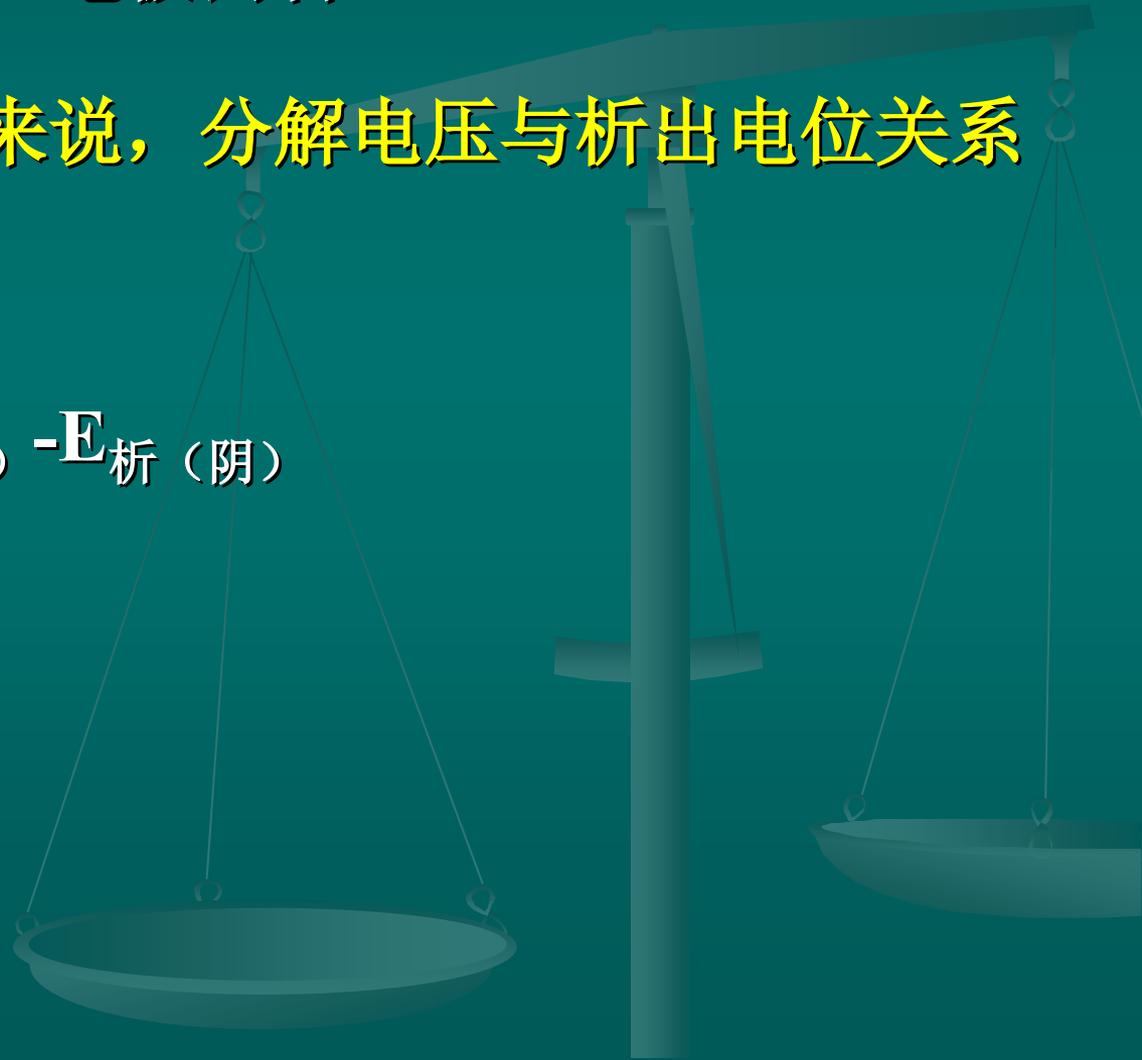
当有超电位存在时，析出电位等于平衡电位与超电位之和，即：

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{c,平}} + \eta_{\text{c}} / \varphi_{\text{a,平}} + \eta_{\text{a}}$$

- **析出电位**是指物质在阴极上产生迅速的、连续不断的电极反应而被还原析出所需的**最正的阴极电位**，或在阳极上被氧化时所需的**最负的阳极电位**。
- 要使某一物质在阴极上析出，产生迅速的、连续不断的电极反应，**阴极电位必须比析出电位为负**；如在阳极上氧化析出，则**阳极电位必须比析出电位更正**。

- 分解电压对整个电解池而言；
- 析出电位是对某一电极而言。
- 对可逆电极过程来说，分解电压与析出电位关系为：

$$U_{\text{分}} = E_{\text{析(阳)}} - E_{\text{析(阴)}}$$



对于任意可逆的阴极反应：



阴极电位为： $\varphi_{\text{阴, 析}} = \varphi_{\text{阴, 平}} = \varphi^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$

因为物质的分解电压越小，越易电解，而：

$$U_d' = \varphi_{a, \text{析}} - \varphi_{c, \text{析}}$$

因此，若阳极电位越负，或阴极电位越正，其分解电压越小，反应易于进行。故：

对阴极而言，析出电位越正，越易得到电子被还原；

对阳极而言，析出电位越负，越易失去电子被氧化。

■ 电极材料和电极表面状态

过电位的大小与**电极材料**有极大关系。例如，在不同材料的电极上，氢析出的超电位差别很大。它25℃，电流密度为10mA / cm²时，**铅**电极上氢的过电位为**1.09V**，**汞**电极上为**1.04V**，**锌和镍**电极上为**0.78V**，而**铜**电极上为**0.58V**。

- 过电位的大小也与**电极表面状态**有关。例如，在上述条件，氢的超电位在光亮铂片上为**0.07V**，而镀铂黑电极上，则接近于理论上的**0.00**电位值。可利用氢在汞电极上有较大的过电位，使一些比氢还原性更强的金属先于氢在电极上析出，因而消除氢离子的干扰。**我们正是利用这一点,用汞电极做极谱工作电极。**

■ 析出物质的形态

一般说来，电极表面析出金属的过电位很小的，大约几十毫伏。在电流密度不太大时，大部分金属析出的过电位基本上与理论电位一致，例如，银、镉、锌等。但铁、钴、镍较特殊，当其以显著的速度析出时，过电位往往达到几百毫伏。

如析出物是气体，特别是氢气和氧气，过电位是相当大的。例如，在酸性介质中，在光亮铂阳极上，电流密度为 $20\text{mA} / \text{cm}^2$ 时，氧的过电位为 0.4V ，而在碱性介质中则为 1.4V 。

■ 电流密度

一般说，电流密度越大，过电位也越大。例如，铜电极上，电流密度分别为1、10和100mA / cm²时，析出氢气的过电位相应为**0.19、0.58**和**0.85V**。

■ 温度

通常过电位随温度升高而降低。例如，每升高温度**10℃**，氢的过电位降低**20~30mV**。

四、电解时离子的析出顺序及完全情况

1. 析出顺序

就电极电位而言：

阴极，物质析出电位较**正**的优先析出；

阳极，物质析出电位较**负**的优先析出。

因此，可对溶液中的离子的析出电位进行计算以判断优先析出的离子。

例如：以铂为电极电解 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ag}^+$ 和 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$ 。已知 Ag^+ 和 Cu^{2+} 在铂电极上的超电位都很小，可忽略，则：

电极反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag} \downarrow$

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu} \downarrow$

Ag的析出电位:
$$\varphi_{d, \text{Ag}} = \varphi'_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0.059 \lg[\text{Ag}^+]$$
$$= 0.80 + 0.059 \lg(0.01) = 0.682 \text{ (V)}$$

Cu的析出电位:
$$\varphi_{d, \text{Cu}} = \varphi'_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$
$$= 0.345 + \frac{0.059}{2} \lg(1) = 0.345 \text{ (V)}$$

在阴极上, 电极电位更正的优先析出, 所以 Ag^+ 应优先析出。但是否能将两种离子完全分离开来呢?

2. 两种离子完全分离的条件:

一般试液浓度为 0.01 或 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 离子浓度降低为原始浓度的 10^{-5} 倍, 即 10^{-7} 或 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可认为达到分离分析要求, 若此时优先析出离子的析出电位仍未到达另外一种离子的析出电位, 则两种离子可完全分开。

设溶液中有A、B两种离子, 且初始浓度为 c 的 A^{n+} 离子优先析出, 当其完全析出时, 浓度为 $c\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可得

A离子的析出电位:

$$\varphi_1 = \varphi' + \frac{0.059}{n} \lg c$$

A离子完全析出时电位为：

$$\varphi_2 = \varphi' + \frac{0.059}{n} \lg(c \times 10^{-5})$$

$$\therefore \Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{0.059 \times 5}{n} = \frac{0.295}{n} (V)$$

即A、B两种离子的析出电位差 $\Delta\varphi \geq \frac{0.3V}{n}$ (**n**为优先析出物质的电子转移数) 时，可达到完全分离。

起始浓度相同的一价离子，只要其标准电位相差0.3V以上可控制阴极电位将其分离；二价或三价离子，其标准电位相差0.15V和0.1V以上，可控制阴极电位将其分离。

可判断0.01mol/LAg⁺完全析出时，1.0mol/LCu²⁺是否干扰：

① 计算Ag⁺完全析出时电位：

$$\varphi_{\text{完全,Ag}^+} = \varphi^{\circ} + 0.059 \lg(0.01 \times 10^{-5}) = 0.387 \text{ (V)}$$

此时，Cu²⁺的析出电位： $\varphi_{d,\text{Cu}} = 0.345 \text{ (V)}$

$$\text{Q } \varphi_{\text{完全,Ag}^+} > \varphi_{d,\text{Cu}}$$

\therefore Ag⁺完全析出而Cu²⁺不干扰。

② 计算Ag⁺、Cu²⁺的析出电位差值：

$$\varphi_{d,\text{Ag}} = 0.682 \text{ (V)} \quad \varphi_{d,\text{Cu}} = 0.345 \text{ (V)}$$

$$\therefore \Delta\varphi = \varphi_{d,\text{Ag}} - \varphi_{d,\text{Cu}} = 0.337 \text{ V} > 0.3 \text{ V}$$

要想Ag完全析出而Cu不干扰，可控制阴极电位为

0.387~0.345V之间。

“电位缓冲”：在溶液中加入各种去极化剂，限制阴极（或阳极）的电位变化，使电极电位稳定于某值不变。去极化剂在电极上的氧化或还原反应并不影响沉积物的性质，但可以防止电极上发生其它的反应。用来分离各种金属离子。

阅读 课本P434 第三段内容

§16-3 电解分析法及其应用

电解分析中有两种电解过程：

恒电流电解——电解过程中，电流强度不变，外加电压改变；

控制电位电解——调节外加电压，使工作电极的电位控制在某一定数值或某一小范围，使被测离子析出，而其他离子留在溶液中。

与此电解过程相对应的电解分析法也分两种：**恒电流电解分析法、控制电位电解分析法。**

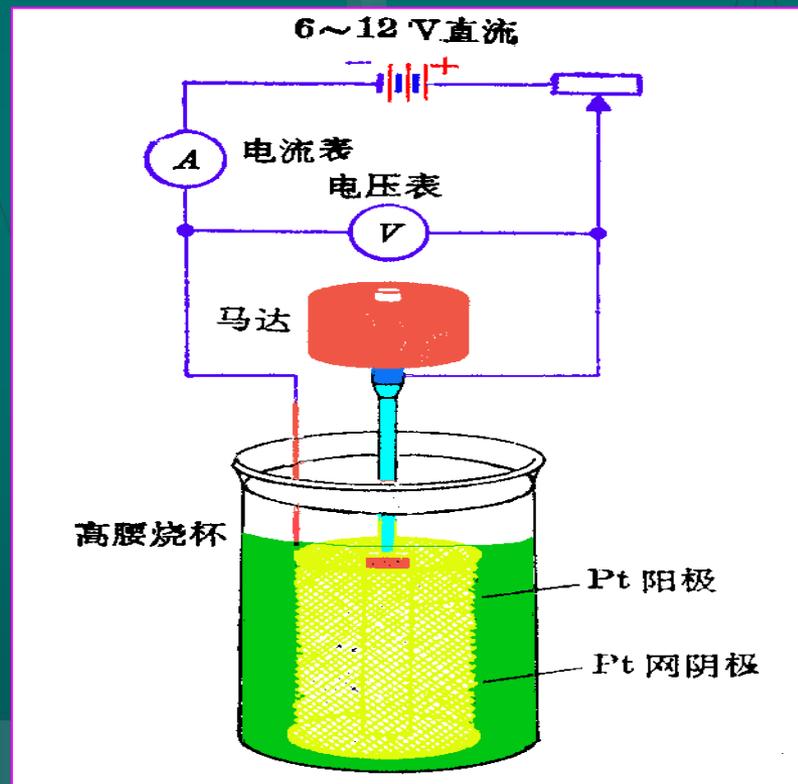
一、恒电流电解法

1. 定义：在电解过程中，不断地调节外加电压 U ，使通过电解池的电流保持恒定的条件下进行电解，然后直接称量电极上析出物质的质量来进行分析测定的方法。

2. 电极

阴极：铂丝网，目的是增大表面积大，可使用较大的分解电流以加快电解速度，使沉积物的吸附量大且较牢固。

阳极：螺旋铂丝，有利于溶液的搅动，以减小浓差极化。



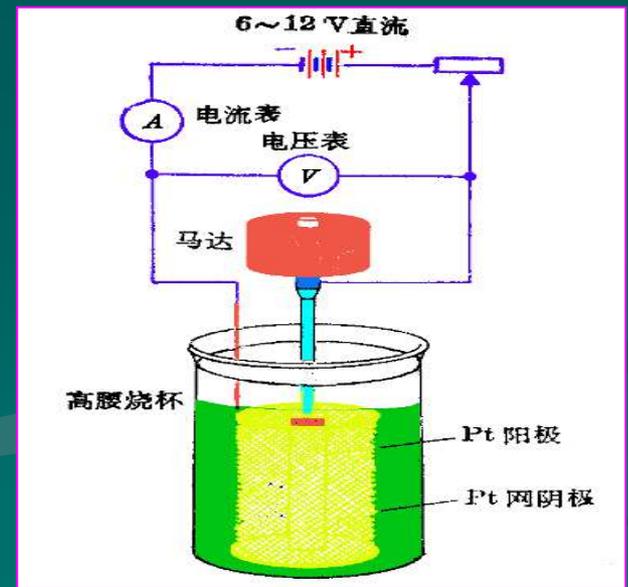
3. 搅拌

使金属离子迅速到达电极表面发生电极反应。

4. 过程特点

电解时，电流恒定，一般电流控制在0.5-2A之间恒定。

当 M^{n+} 浓度减小时，阴极电位 φ 的平衡电位变负，反之，则阳极电位正移，而反电动势增大。为了使电流保持不变，外加电压 U 也应不断增大。



5. 方法特点:

仪器装备简单, 测定速度快 (i 恒定), 准确度高, 相对误差 $<0.1\%$; 但选择性差。

选择性差是由于恒电流电解法只能分离金属活泼顺序中, 氢以前和氢以后的金属。活泼性在氢以后的金属先在阴极析出, 而后 H_2 析出, 因此, 析出氢气是判断恒电流电解法终点的依据。

6. 应用

可测金属活泼顺序表中氢以后的金属, 如Cu、Hg、Ag等, 或在中性或碱性溶液中, Pb、Sn、Cd、Ni等析出电位也在氢以后的金属。

二、控制电位电解分析法

对于多种金属离子共存，第一种离子电解析出时，随着外加电压的增大，第二种离子可能被还原，为了分别测定或分离就需要采用控制阴极电位的电解法。

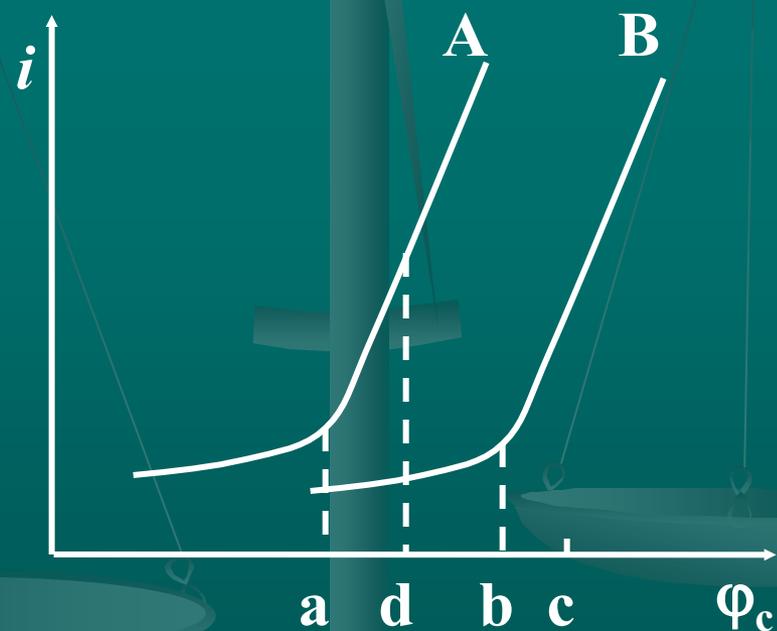
1. 定义

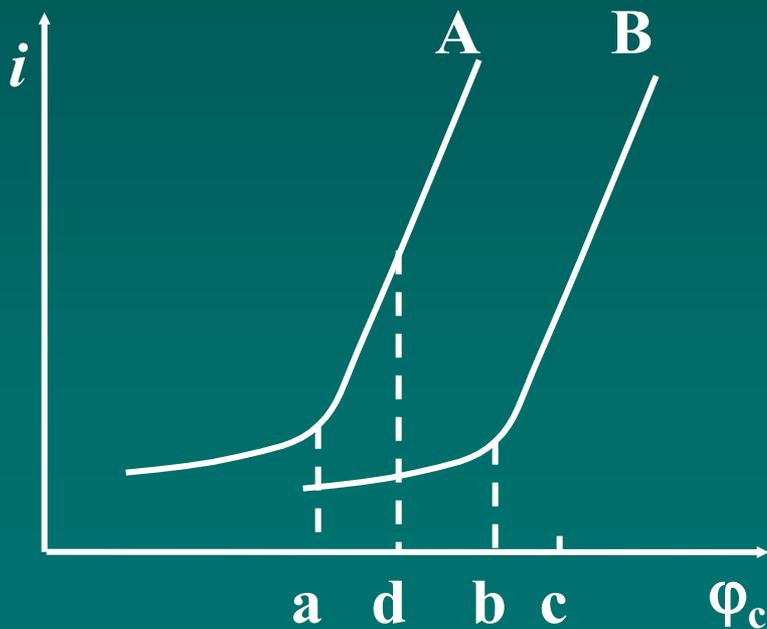
在电解过程中，控制工作电极（阴极或阳极）电位为一恒定值的条件下进行电解的分析方法，包括控制阴极电位电解法和控制阳极电位电解法。其中主要应用的是控制阴极电位电解法。

2. 阴极电位的选择

当溶液中存在两种以上可沉积的金属离子时，要考虑干扰与分离的问题。如果各离子的阴极还原电位相差较大（ $\Delta\varphi \geq \frac{0.30V}{n}$ ），可用控制阴极电位电解法使它们分离。

例如，溶液中有A、B两种金属离子。在实际工作中，以相同实验条件下，获得其电解电流与阴极电位 $i \sim \varphi_c$ 曲线用于确定阴极电位，如图。





如图，a、b分别为A、B两离子的析出电位，只要将阴极电位控制在a、b之间进行电解，使A离子定量析出B仍留在溶液。测完A后，将电位控制在c点进行电解，可测B离子。

3. 过程特点

- a. 电解过程中，工作电极电位恒定；
- b. 因电流减小，外加电压逐渐减小。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/116003002044010122>