

第六章 库仑分析法

一、库仑分析基础

1、库仑分析原理和过程

库仑分析法：电极反应-电量-物质质量相互关系；

库仑分析法的理论基础：法拉第电解定律；

基本要求：电极反应单纯，电流效率100%。

(1) 法拉第电解定律

法拉第第一定律:物质在电极上析出产物的质量 W 与通过电解池的电量 Q 成正比。

法拉第第二定律:通过相同量的电量时，电极上沉积的各物质的质量与其 M/n 成正比。

$$W = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{n}$$

式中： M 为物质的摩尔质量（g）， Q 为电量（1库仑=1安培×1秒）， F 为法拉第常数（1F=96487库仑）， n 为电极反应中转移的电子数。

第六章 库仑分析法

电解分析包括：

电重量分析：称量物质在电极上析出产物的
质量

库仑分析：测量电量 Q

库仑分析要求：

工作电极上只发生单纯的电极反应

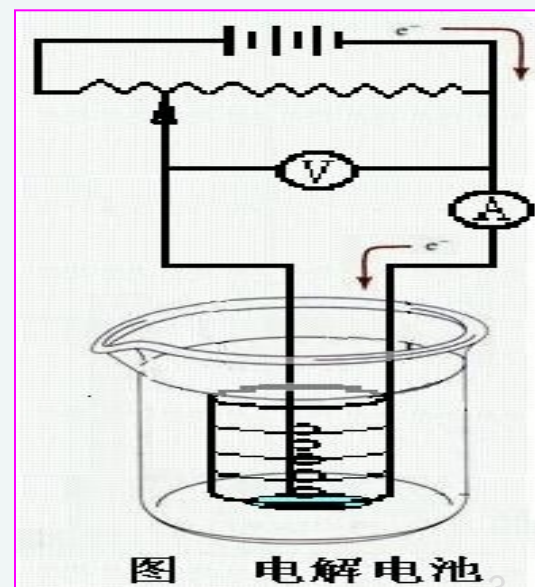
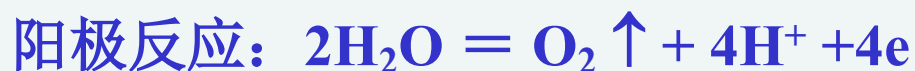
电流效率 **100%**

第六章 库仑分析法

二、控制电位电解法

不同金属离子具有不同的分解电压，在电解分析中，金属离子大部分在阴极析出，要达到分离目的，就需要控制阴极电位。阴极电位的控制可由控制外加电压而实现。

当逐渐增加电压，达到一定值后，电解池中发生了如下反应：



第六章 库仑分析法

二、控制电位电解法

$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.307 \quad (\text{V})$$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 1.22 \quad (\text{V})$$

电池电动势为： $E = 1.22 - 0.307 = 0.91 \text{ (V)}$

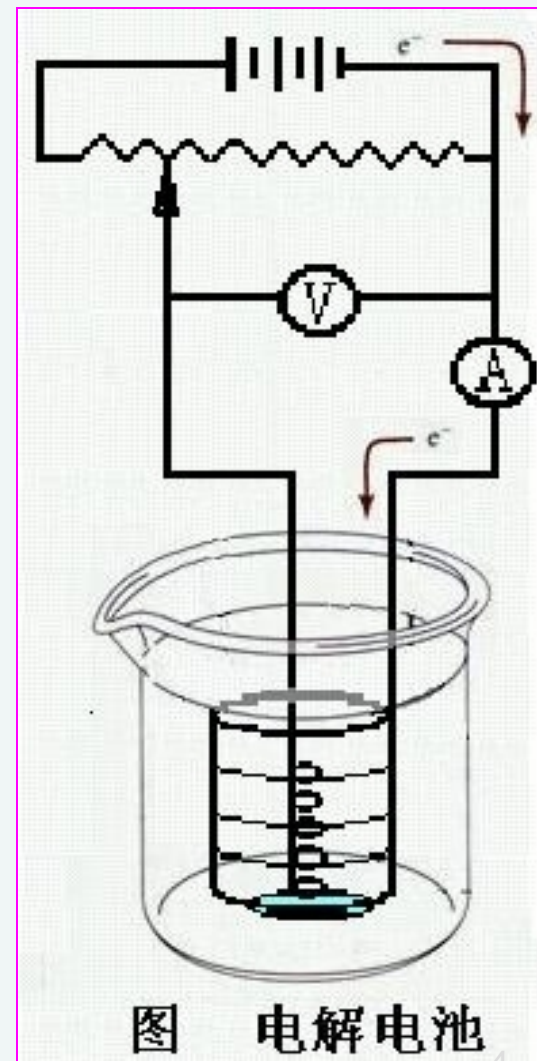


图 电解电池

第六章 库仑分析法

二、控制电位电解法

3. 分解电压

(1) 理论分解电压

根据能斯特方程计算，使反应进行，需要提供的最小外加电压（**D'**点）。

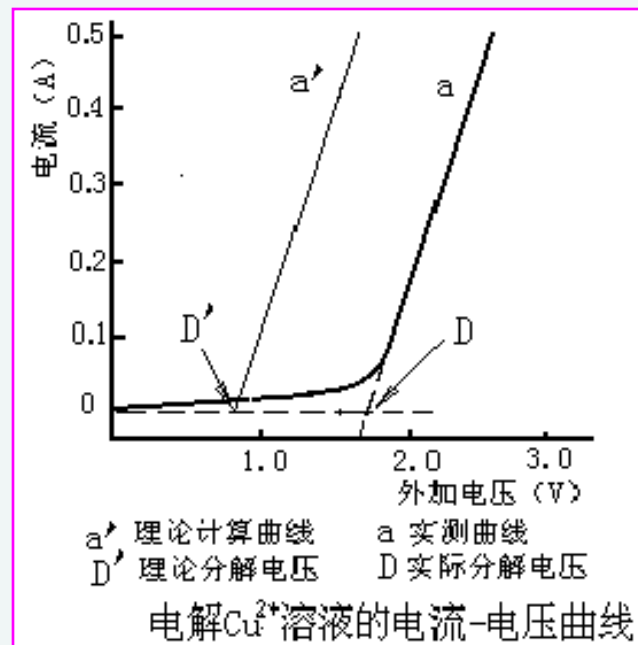
(2) 实际分解电压（析出电位）

实际开始发生电解反应时的电压，其值大于理论分解电压（**D'**点）。

(3) 产生差别的原因

超电位（ η ）、电解回路的电压降（ iR ）的存在。则外加电压应为：

$$E_{\text{外}} = (E_{\text{阳}} + \eta_{\text{阳}}) - (E_{\text{阴}} + \eta_{\text{阴}}) + iR$$



第六章 库仑分析法

二、控制电位电解法

3. 分解电压

实际分析中，工作电极（通常为阴极）的电位是随着电解过程的进行而不断变化的，而且阳极电位及电解电流也是可变的。因此，凭借控制外加电压来控制阴极电位，从而进行分离存在一定的困难。通常通过下列装置来控制阴极电位。

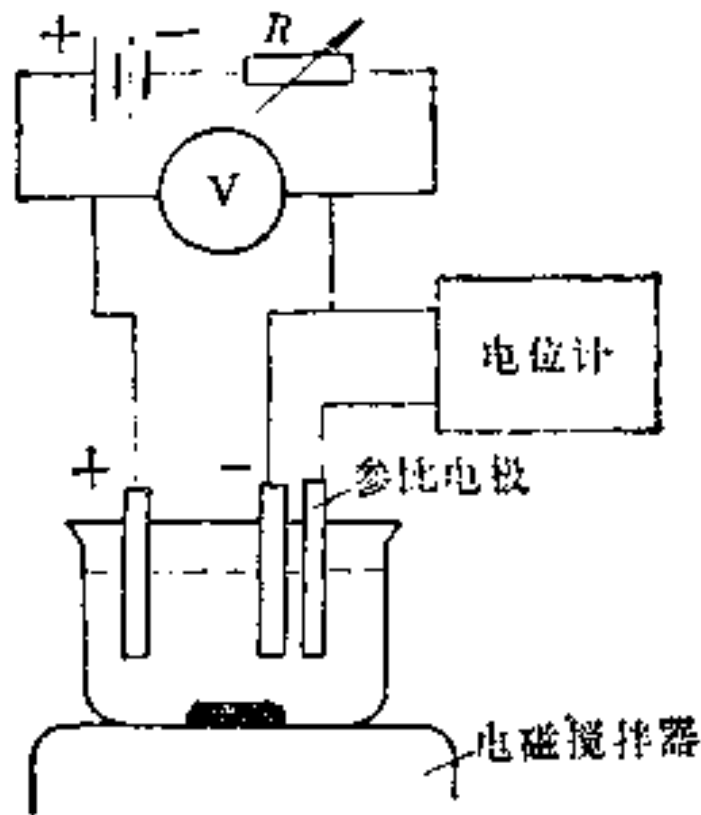
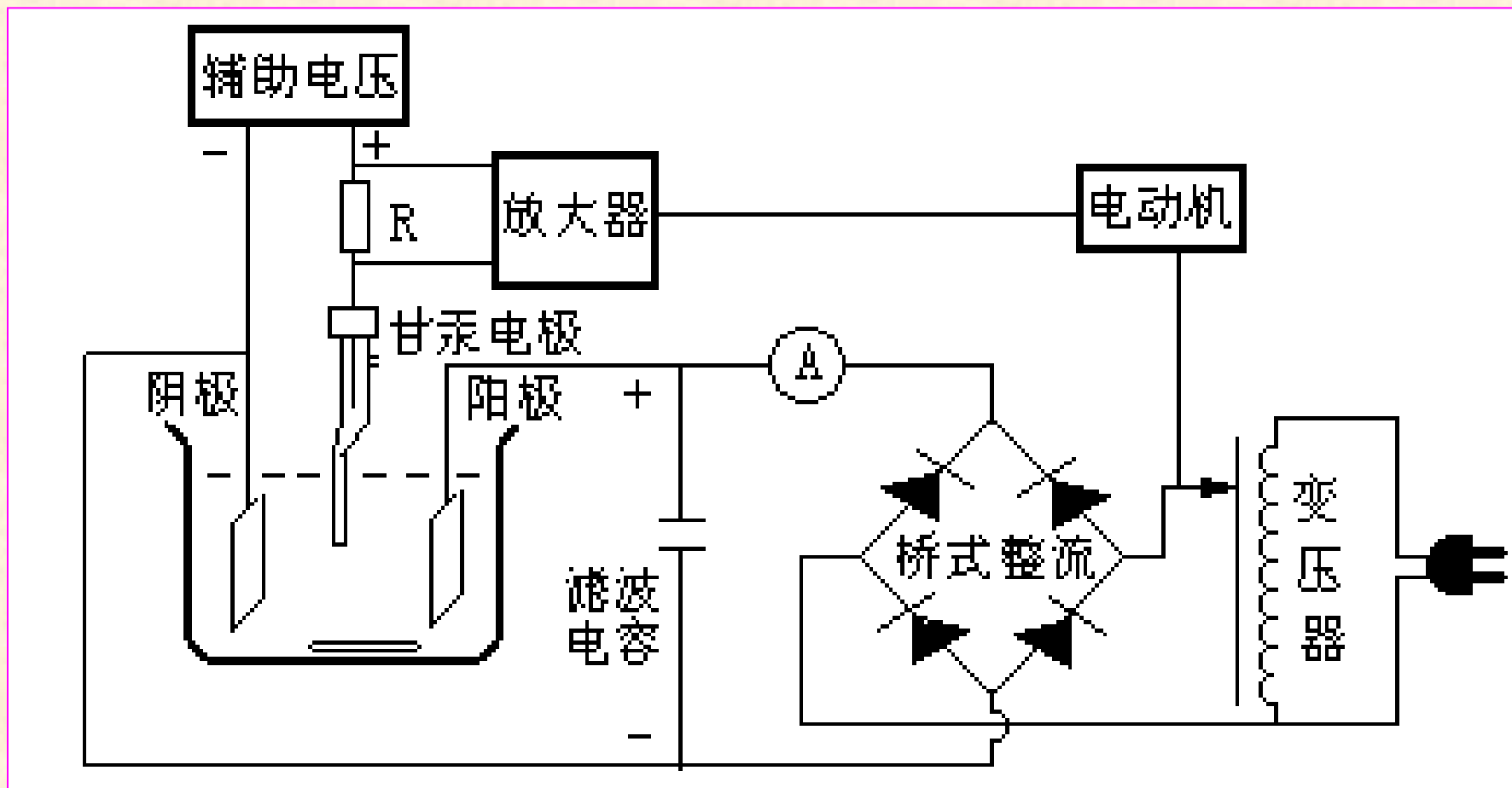


图 6-1 控制电位电解法的装置示意

第六章 库仑分析法



自动控制阴极电位电解装置

第六章 库仑分析法

三、控制电位库仑分析法

控制电位库仑分析的仪器装置与前述控制电位电解法相同。

由于库仑分析是根据进行电解反应时通过电解池的电量来分析的,因此需要在电解电路中串联一个能精确测量电量的库仑计

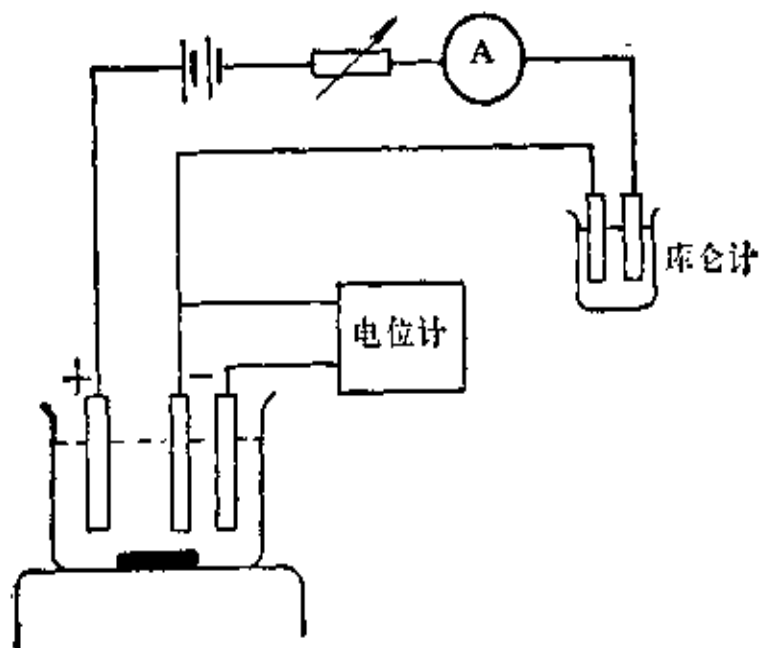
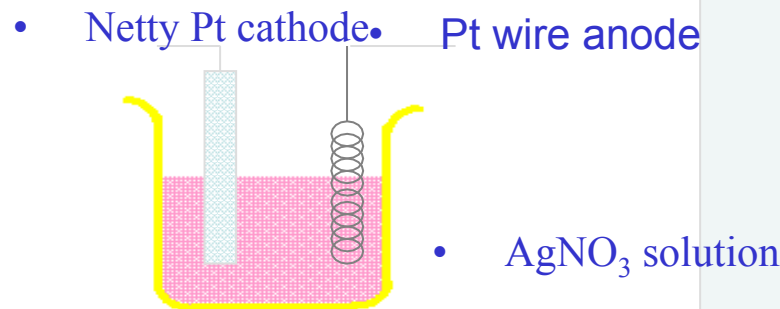


图 6-3 控制电位库仑分 装置示意

第六章 库仑分析法

三、控制电位库仑分析法

库仑计本身也是一种电解电池，可以应用不同的电解反应来构成。



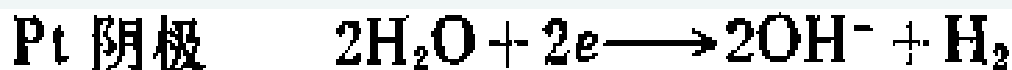
1、重量库仑计

依据电解时在库仑计的阴极上沉积出金属的重量，从而计算出通过电解池的电量

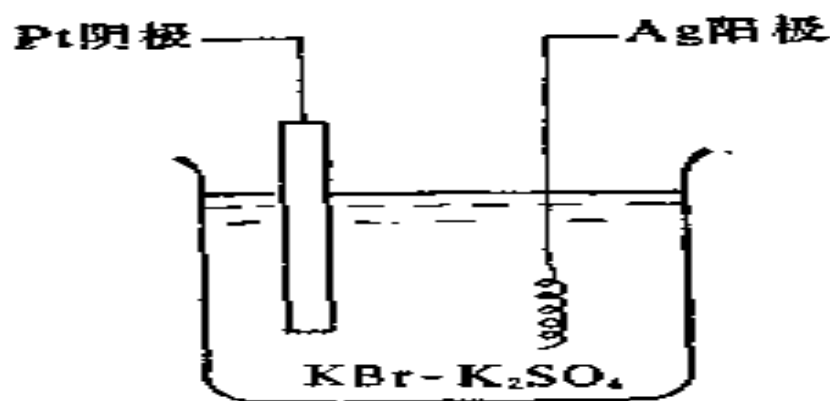
第六章 库仑分析法

三、控制电位库仑分析法

2、滴定库仑计



通电后溶液的 pH 值升高，用标准酸溶液滴定生成的 OH^- 离子（用 pH 计指示终点），根据消耗的标准酸量就可计算电量。



滴定库仑计

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/365104124311012011>