

第十一章 电解 和库伦分析法

Electrolytic & Coulometric Analysis

- 11.1 概述
- 11.2 电解分析的基本原理
- 11.3 电解分析方法及应用
- 11.4 库伦分析的基本原理
- 11.5 库伦分析法及应用

下页



帮助

返回

作业

• P251

11-7, 11-7, 11-8, 11-10, 11-11

11.1 概 述

电解分析法 (electrolytic analysis) 是利用外加电源**电解**试液, 通过**称量**沉积于电极表面的沉淀物的质量进行测定或分离的方法。

**电解
分析**

电重
量法

(electrogravimetry)

通过称量电解产生的沉积物质量测定含量的方法

电解
分离法

(electrolytic separation)

通过电解进行分离的方法

库伦分析法 (coulometry) 是通过测量电解过程中被测物质在电极上发生电化学反应所消耗的**电荷量**，根据法拉第定律计算被测物质含量的方法。

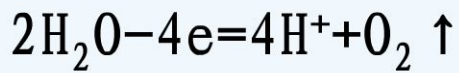
对比项	电解分析法	库伦分析法
测定量	沉积物质量	电荷量
原理	能斯特方程	法拉第定律
条件	电流或电位恒定	电流效率 100%
特点	不需要基准物和标准物质，准确率高 (RSD%0.01~0.1%)	
应用范围	常量分析	微痕量分析

11.2 电解分析的基本原理

11.2.1 电解过程

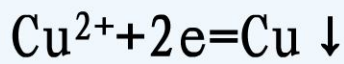
- 当外加电压**足够大**时:

- 正极, 阳极:

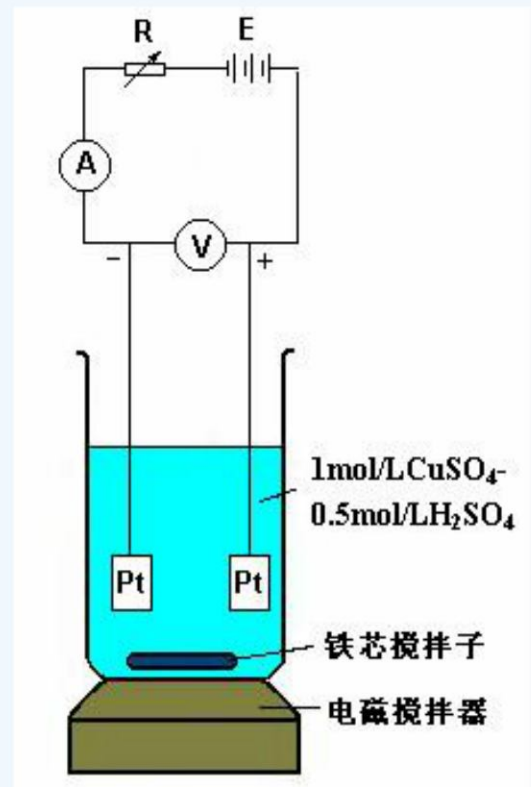


$$\Phi^\theta = 1.23\text{v}$$

- 负极, 阴极:



$$\Phi^\theta = 0.345\text{v}$$



11.2.2 分解电压(decomposition voltage)

被电解物质在两电极上产生迅速的，连续不断的电极反应时所需的最小外加电压(U_d)。

- 氧电极($\text{Pt}, \text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$), 正极, 阴极: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{O}_2} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \\ &= 1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{0.21 \times 1^4}{1^2} = 1.219\text{V}\end{aligned}$$

- 铜电极($\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$), 负极, 阳极: $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = 0.307\text{V}$$

$$U_d = E_{\text{反}} = \varphi_{\text{O}_2} - \varphi_{\text{Cu}} = 1.219 - 0.307 = 0.912\text{V}$$

实际分解电压: $U > U_d$

产生差别的原因

(1)克服电解回路的电压降 (iR)

(2)是克服阴、阳极的极化所产生的超电位 (η)

电解方程式:

$$U = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + iR \\ = U_d + \eta + iR$$

超电位 \rightarrow 电极极化 $\left\{ \begin{array}{l} \text{浓差极化} \\ \text{电化极化} \end{array} \right.$

析出金属时, 超电位可以忽略; 析出气体时, 超电位必须考虑。

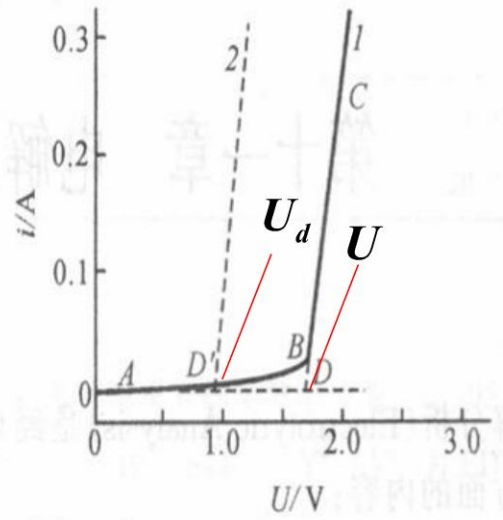


图 11-2 电解铜(II)溶液的 $i-U$ 曲线
1—实验曲线 2—理论曲线

例1 电解池有两支铂电极组成，它的内阻为 $0.5\ \Omega$ ，铂电极的面积为 $100\ \text{cm}^2$ 。将两支铂电极插入 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中， $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CuSO}_4$ 的电解。如果通入电解池的电流为 $0.1\ \text{A}$ ，计算电解 Cu^{2+} 的实际分解电压。

$$\begin{aligned}U_{\text{外}} &= (E_{\text{a}} + \eta_{\text{a}}) - (E_{\text{c}} + \eta_{\text{c}}) + iR \\ &= (1.22\text{V} + 0.72\text{V}) - (0.31\text{V} + 0\text{V}) + 0.05\text{V} \\ &= 1.68\text{V}\end{aligned}$$

11.2.3 析出电位(deposition potential)

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最正的阴极电位(阴极析出电位)或最负的阳极电位(阳极析出电位)。

$$\varphi_d = \varphi_{\text{平}}$$

- 要使某一物质在阴极上还原析出， ϕ_c 要比 ϕ_{dc} 稍负。
- 要使某一物质在阳极上氧化析出， ϕ_a 要比 ϕ_{da} 稍正。
- 在阴极上，析出电位愈正者，愈易还原。
- 在阳极上，析出电位愈负者，愈易氧化。
- 分解电压与析出电位的关系： $U_d = \phi_{da} - \phi_{dc}$

11.2.3 电解时离子的析出顺序及完全程度

例2: 1mol/L Cu^{2+} 和0.01mol/L Ag^+ 混合溶液, 以Pt为电极电解。在阴极上何者先析出? Ag 和 Cu 能否分离完全?

(已知 $\Phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799\text{V}$; $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$)

解: $\varphi_e' = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.799 + 0.0592 \lg 0.01 = 0.681\text{V}$

$$\varphi_e = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 1 = 0.337\text{V}$$

$\therefore \Phi_{\text{d,Ag}} > \Phi_{\text{d,Cu}} \therefore \text{Ag}$ 先在阴极上析出

析出完全时, $[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$\varphi_e'' = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.799 + 0.0592 \lg 10^{-6} = 0.444\text{V} > 0.337\text{V}$$

$\therefore \text{Ag}$ 和 Cu 能 分离完全

11.3 电解分析法及应用

11.3.1 恒电流电解法

装置：阳极用螺旋状Pt并旋转(使生成的气体尽量扩散出来)，阴极用网状Pt(大的表面)和电解液。

过程：控制电解电流在0.5-2A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。最终稳定在H₂的析出电位。

原理： $U = (\Phi_a - \Phi_c) + i(r+R)$

$$i = \frac{U - (\Phi_a - \Phi_c)}{(r+R)}$$

电解过程中 $\Phi_a \uparrow$, $\Phi_c \downarrow$,
要使 i 不变, 调 $R \downarrow$

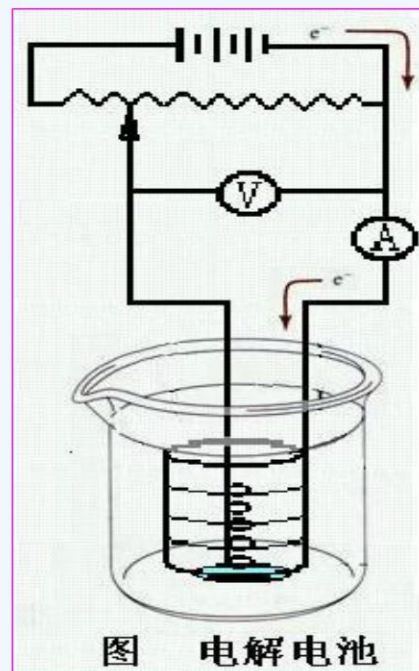


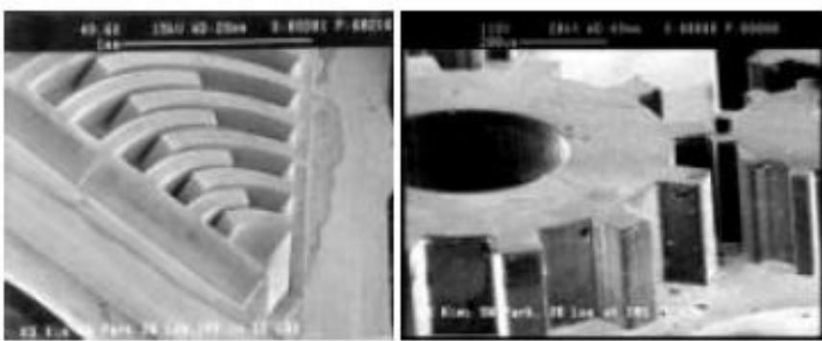
图 电解电池

特点：设备比较简单；电解速度快，但选择性差。

应用：分离金属活动顺序氢两侧的金属。

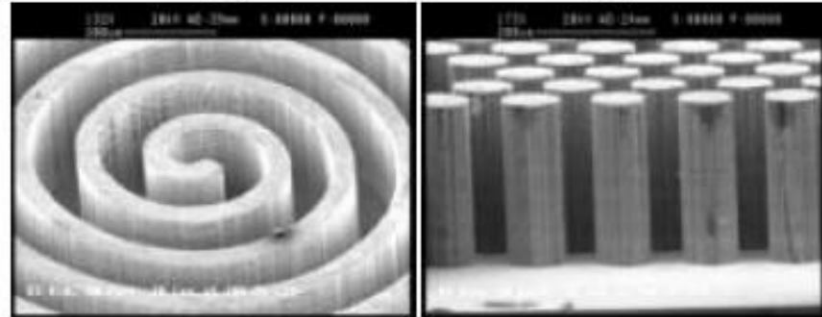
表 1 常用控制电流电解法测定的元素

测定离子	称量形式	条 件
Cd²⁺	Cd	碱性氰化物溶液
Co²⁺	Co	氨性硫酸盐溶液
Ni²⁺	Ni	氨性硫酸盐溶液
Cu²⁺	Cu	硝酸+硫酸溶液
Fe³⁺	Fe	碳酸铵溶液
Pb²⁺	PbO₂	硝酸溶液
Ag⁺	Ag	氰化物溶液
Sn²⁺	Sn	草酸铵—草酸溶液
Zn²⁺	Zn	氨性或氢氧化钠溶液



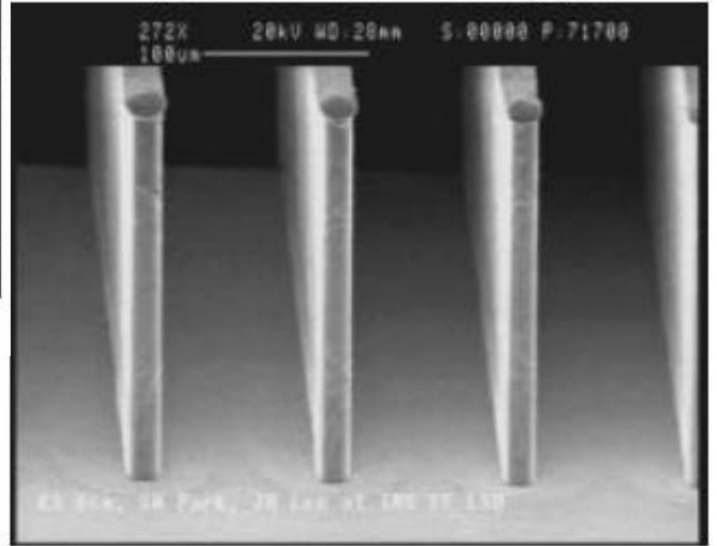
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figure 2. SEM photomicrographs of test patterns in an electroplated nickel mold insert: (a) angular comb fingers; (b) micro gears; (c) a spiral; (d) honeycombs; (e) and comb fingers.

11.3.2 控制电位电解分析法

为了使两种或两种以上离子定量分离把电位控制在一定数值内的电解分析法。即为了达到分离，以控制阴极或阳极电位的方式进行电解分析。

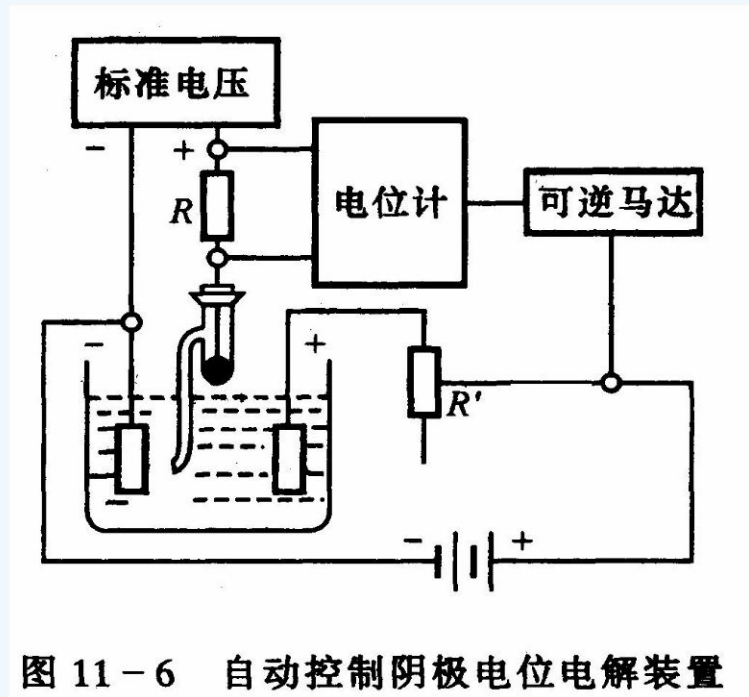


图 11-6 自动控制阴极电位电解装置

王图翻制

- 恒电位控制: $\phi_{\text{阳}} - \phi_{\text{阴}} = V - i(R+r)$
- 电解过程中, V 一定, $\phi_{\text{阳}} - \phi_{\text{阴}}$ 不变, $i \downarrow$,
- 控制 $R \uparrow$, 使 $\phi_a - \phi_c$ 维持不变,
- 实际应用控制阴极电位方法。

阴极电位的选择依据: A物质析出完全时, 阴极电位未达到B物质的析出电位(如图d点)。

当A和B两种离子共存, A离子经电解后浓度降低5~6个数量级时, 此时B还未析出, 则A和B离子可完全分离

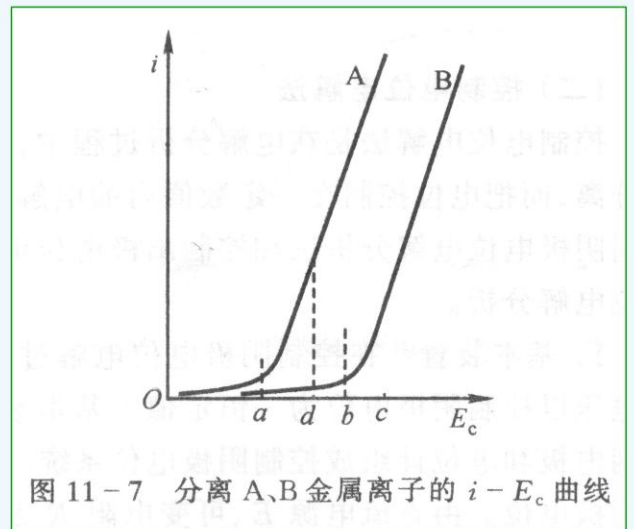


图 11-7 分离 A、B 金属离子的 $i - E_c$ 曲线

对一价离子: $\Delta\varphi_e = 0.05921\lg 10^{-6} = 0.355V$

对二价离子: $\Delta\varphi_e = \frac{0.0592}{2}\lg 10^{-6} = 0.178V$

例3: 电解含有0.10mol/L Zn^{2+} 和0.010mol/L Pb^{2+} 混合溶液, 以Pt为电极电解。在阴极上何者先析出? Zn 和 Pb 能否分离完全? 若可完全分离, 阴极电位应控制在多少? Zn 、 Pb 在Pt电极上的过电位可忽略不计。(已知 $\Phi_{Zn^{2+}, Zn} = -0.763V$; $\Phi_{Pb^{2+}, Pb} = -0.126V$)

解: $\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = \varphi_{Pb^{2+}/Pb}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2}\lg[Pb^{2+}] = -0.126 + \frac{0.0592}{2}\lg 0.01 = -0.244V$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} + 0.0592\lg[Zn^{2+}] = -0.763 + 0.0592\lg 0.1 = -0.822V$$

$\because \varphi_{Pb^{2+}/Pb} > \varphi_{Zn^{2+}/Zn}, \therefore$ 铅先析出

$$\because \varphi_{Pb^{2+}/Pb} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0.244 - (-0.822) = 0.578V > 0.178V$$

\therefore 铅和锌能完全分离

解: $\phi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126\text{V} + (0.0592\text{V} \lg 10^{-6}) / 2 = -0.303\text{V}$

控制阴极电位在 -0.303V , **Pb** 已完全析出, **Zn** 仍未开始析出。

11.3.2 汞阴极电解法

前述电解分析的阴极都是以Pt作阴极，如果以Hg作阴极即构成所谓的Hg阴极电解法。但因有毒，易挥发，不易干燥、洗涤和称量，因此只用于电解分离，而不用于电解分析。

特点：

- 1、可以与沉积在Hg上的金属形成汞齐；
- 2、 H_2 在Hg上的超电位较大——扩大电解分析电压范围。

11.4 库伦分析法的基本原理

根据被测物质在电解过程中所消耗的电量来进行测定的方法为电量分析法，又称库仑分析法。

法拉第电解定律

M 为物质的摩尔质量
 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 Q 为电解消耗的电量(C)
(1库仑=1安培×1秒),

i 为通过溶液的电流
(A);
 t 为电解时间(s)


$$m = \frac{MQ}{nF} = \frac{M}{n} \cdot \frac{it}{96487}$$

m 为析出物质的质量g

n 为电极反应的电子转移数;
法拉第常数, $F=96487\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

因此，通过电解池的电流必须全部用于电解被测的物质，不应当发生副反应和漏电现象，即保证**电流效率100%**，这是库仑分析的关键。

电流效率：被测物质所消耗的电量 Q_s 与通过电解池的总电量 Q_t 之比。

$$\eta_e = \frac{Q_s}{Q_t} \times 100\%$$


=100%，无副反应

<100%，有副反应

$$\text{电流效率} = \frac{i}{i_{\text{总}}} \times 100\% = \frac{i}{i + i_{\text{副}}} \times 100\%$$

影响电流效率的主要因素

原因：(1)溶剂的电极反应；
(2)溶解氧的作用；(3)杂质在电极上的反应。

(4)电极自身参加反应

用惰性电极或其它材料电极。

(5)电解产物的再反应

选择合适的电解液或电极；将阳极或阴极隔开。

(6)共存元素的电解

预先分离。

提高电流效率的方法：

(1)控制电位库仑分析；(2)恒电流库仑滴定。

11.5 库伦分析法及应用

11.3.2 控制电位库伦分析法

恒电位库伦分析法是控制电极的电位进行电解的方法，测量电极反应消耗的电量。要求工作电极电位恒定，电流效率100%，当 $i \rightarrow 0$ (或背景电流)时，电解完成。

恒电位电解法与恒电位库伦分析法的区别：

恒电位电解法是依据电解后称量析出的物质质量来计算含量；

恒电位库伦分析是依据电解过程中所消耗的电量来计算物质的含量。

恒电位库伦分析法已用于50多种元素的测定。

库伦分析法装置

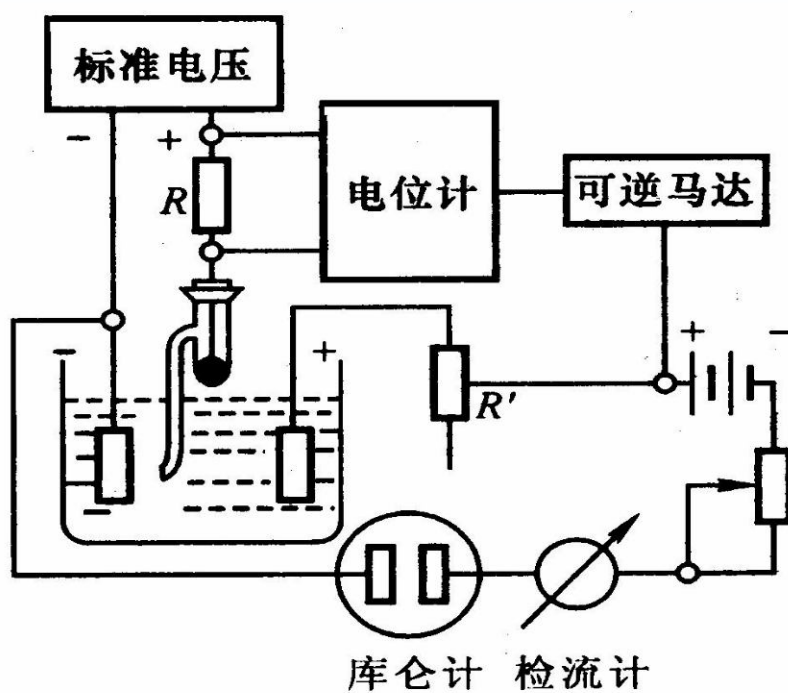


图 11-9 控制电位库仑分析装置

电量测量方法

(1)、气体库仑计

在电路中串联一个用于测量电解中所消耗电量的库仑计。常用氢氧库仑计，其构造如右图所示。

- 阳极: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
- 阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- 0°C 时每库仑电量析出 V_{H_2} 数:

$$\frac{22.4 \times 10^3}{2 \times 96487} = 0.11608 \text{ ml/库仑}$$

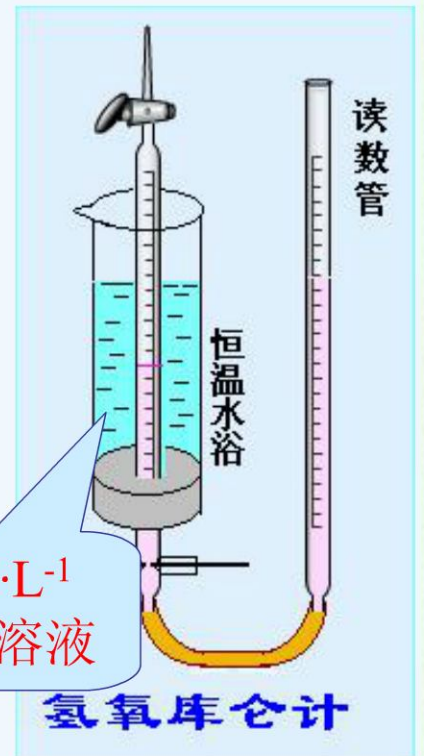
- 0°C 时每库仑电量析出 V_{O_2} 数:

$$\frac{22.4 \times 10^3}{4 \times 96487} = 0.05804 \text{ ml/库仑}$$

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 Na_2SO_4 溶液

氢氧库仑计

$$\text{V}_{\text{H}_2 + \text{O}_2} = 0.1741 \text{ ml/库仑}$$



$$m = \frac{MQ}{nF} = \frac{M}{n} \cdot \frac{it}{96487}$$

$$m = \frac{MV}{0.1741\text{mL} \cdot \text{C}^{-1} \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times n} = \frac{MV}{16789\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \times n}$$

例4: 用控制电位库伦分析法测定溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的含量, 使 Fe^{3+} 定量地在铂电极上还原成 Fe^{2+} , 当电解完毕, 库仑计中氢氧混合气的体积为**39.3 mL** (23°C , 101992 Pa), 计算 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量

解: 先将混合气体的体积转换成标准状态下的体积:

$$V = 39.3\text{mL} \times \frac{101992\text{Pa}}{101325\text{Pa}} \times \frac{273.15\text{K}}{296.15\text{K}} = 36.5\text{mL}$$

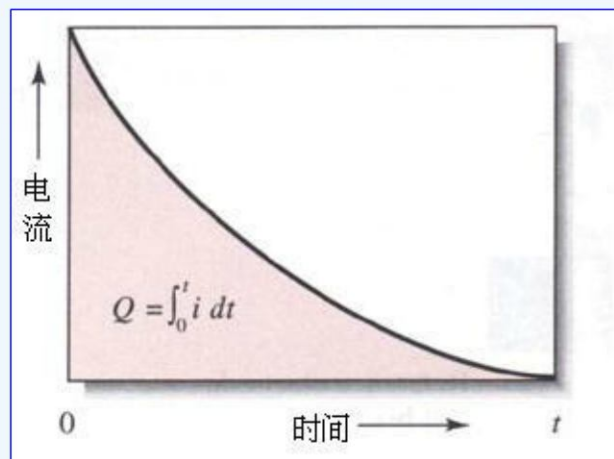
硫酸铁的质量为:

$$m = \frac{36.5\text{mL} \times 400\text{g/mol}}{16798\text{mL/mol} \times 2} = 0.435\text{g}$$

(2)、电子积分仪

采用电子线路积分总电量 Q ，并直接由表头指示。

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



(二)特点及应用

特点：选择性好，灵敏度高；准确度高，不需要基准物。

不足：由于电解时，电流随时间减小，电解时间较长，电量测定不易。

应用：可用于**50**多种元素的分析测定，还可用于一些有机物的测定，还常用于电极过程反应机理研究。

测定过程

- a. 先向电解池内通入惰性气体除去氧气；
 - b. 然后进行预电解。阴极电位比测定时低 $0.3\text{V}\sim 0.4\text{V}$ ；

预电解作用：以除去溶液中比待测物质更容易还原的杂质。
 - c. 调至背景(本底)电流(溶液空白时的电流)，加入一定体积试样溶液；
 - d. 接入库仑计，再电解至背景(本底)电流；
 - e. 根据库仑计上得到的气体体积计算所消耗的电量，计算检测物质的含量。

11.5.2 恒电流库伦分析法

原理和装置

在特定的电解液中，以电子作为滴定剂（电生滴定剂，相当于化学滴定中的标准溶液）与待测物质定量作用；借助于电位法或指示剂来指示滴定终点。又称库伦滴定法。

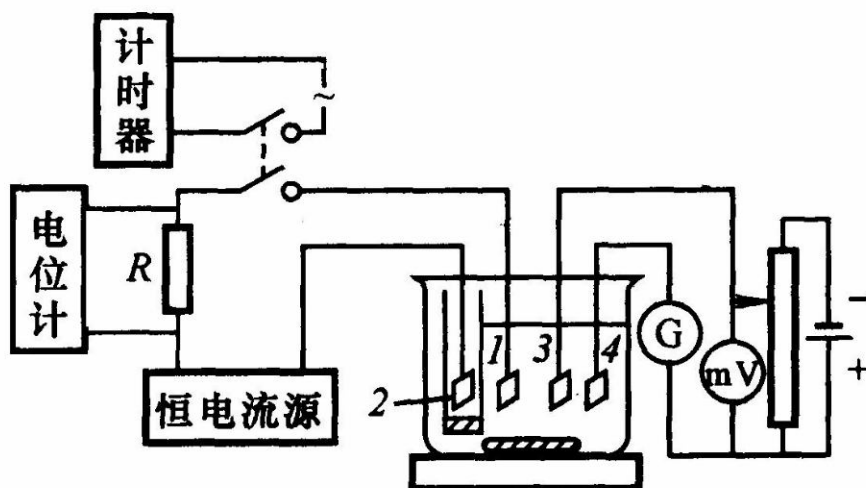


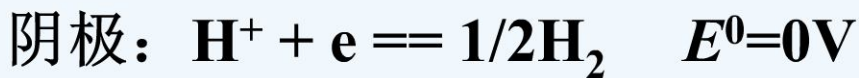
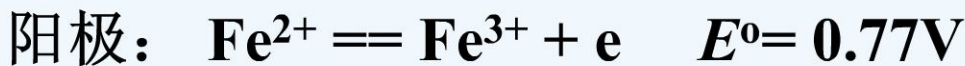
图 11-11 库伦滴定装置

1—工作电极 2—辅助电极 3,4—指示电极

不需要化学滴定和其它仪器滴定分析中的**标准溶液**和**体积计量**，但需解决**电流效率100%**和**终点指示**问题。

例：电解 Fe^{2+} 至 Fe^{3+}

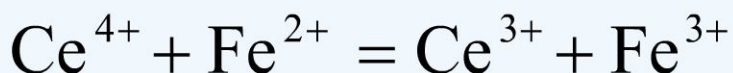
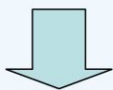
电极反应为：



随着时间的推移， $[\text{Fe}^{3+}] \uparrow$ ， $[\text{Fe}^{2+}] \downarrow$ ，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， Fe^{2+} 离子还没有被全部氧化成 Fe^{3+} 时，阳极电极电位就已经达到了水的分解电位，溶液中将有 O_2 析出：



即电流效率将达不到100%！难以测定。



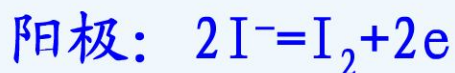
测定 Fe^{2+} 时利用惰性的Pt电极
电流恒定，开始时以100%的电
流效率进行

加入过量的 Ce^{3+} 离子阳极
电位上升到一定值时
 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ， Ce^{4+} 迅速
使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

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

例：测 AsO_3^{3-} ，加入 KI

- 恒电流电解，100% 电流效率，产生滴定剂。
为使 I 不变。 $V \gg (\phi_a - \phi_c)$ ， R 大，可调。



- 滴定剂与被测物质起定量化学反应。滴定剂实际为电子



- 达到计量点时，停止电解，记录时间 t 。

- 恒电流 I 由毫安表测得 $Q = I t$

- $m = \frac{M I t}{n F}$ 计算被测物的量

指示滴定终点的方法

(1) 指示剂法

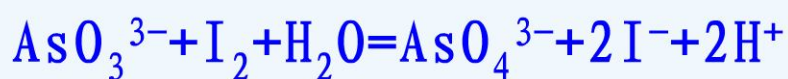
• 例：测 AsO_3^{3-} ，加入 KI

• 电极反应：

阳极： $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}$ —— 工作电极 Pt

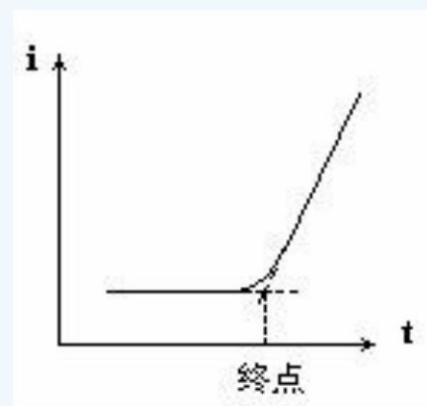
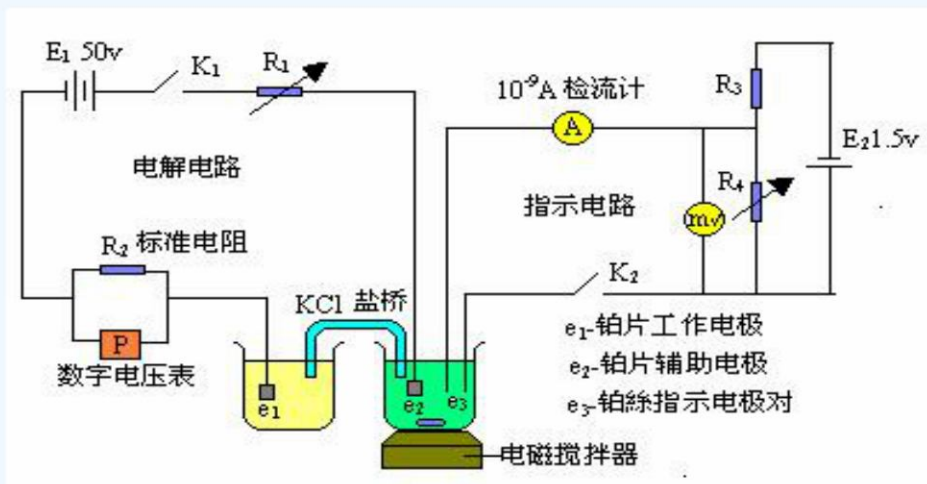
阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2 \uparrow$ —— 辅助电极 Pt

• 滴定反应 (阳极)：

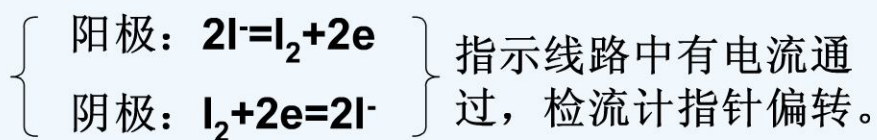


• 指示剂：淀粉，终点，过量 I_2 + 淀粉 → 蓝色

(2) 死停终点法



- 指示电极： e_3 电极对间加**50mv**小电压，串联高灵敏度检流计**A**。
- 终点前：溶液中有 I^- ，无 I_2 ，无电流通过**A**。
- 终点时：溶液中有 I^- ，有 I_2



(3) 其它终点指示方法

- 电位法
- 伏安法
- 电导法
- 光度法等

与普通滴定比较 **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**：库仑滴定更灵敏(比经典法低1~2数量级)、不需标准液(省去配制、贮存等)、可以用不稳定滴定剂(如 Cl_2 , Br_2 , Ti^{3+})、电流及时间可准确获得、最主要的是可以进行微量库仑滴定(电流可变, 通过电路积分求电量)。

特点

- 1、既能测定常量物质，又能测定微量物质，且准确度和灵敏度均很高。
- 2、应用范围广。
- 3、不需要基准物质。
- 4、分析速度快，仪器设备简单，易实现自动化。

(1) 酸碱滴定



库仑滴定的应用

(2) 沉淀滴定



(3) 配位滴定



(4) 氧化还原滴定



电极产生的试剂	工作电极反应	被测定物质	
阳极反应	H^+	$H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	碱类
	Cl_2	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	As(III), I^- , SO_3^{2-} , 不饱和脂肪酸, Fe^{2+}
	Br_2	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl^+ , Cu^+ , I^- , H_2S , CNS^- , NH_3 , 苯胺, 酚, 水杨酸等
	I_2	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , 水分等
	Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$	Fe^{2+} , Ti(III), U(IV), As(III), I^- 等
	Mn^{3+}	$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$	Fe^{2+} , As(III), $C_2O_4^{2-}$ 等
	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	Tl^+ 等
	Ag^+	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , 硫醇等
	Hg_2^{2+}	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} 等
阴极反应	OH^-	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	酸类
	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	MnO_4^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} , Br_2 , Cl_2 , Ce^{4+} 等
	Ti^{3+}	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	Fe^{3+} , V(V), Ce(IV), U(IV), 偶氮染料
	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	Zn^{2+} 等
	H_2	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	不饱和有机化合物等
	$CuCl_3^{2-}$	$Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$	V(V), CrO_4^{2-} , IO_3^- 等

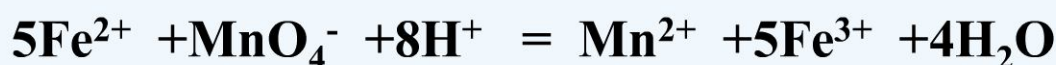
表 4-1 极谱

污水COD的测定

化学耗氧量（**COD**）是评价水质污染程度的重要指标。它是指1 L水中可被氧化的物质（主要是有机化合物）氧化所需的氧量。

基于库仑滴定法设计的**COD**测定仪原理：

用一定量的高锰酸钾标准溶液与水样加热反应后，剩余的高锰酸钾的量，用电解产生的亚铁离子进行库仑滴定：



根据产生亚铁离子所消耗的电量，可确定溶液中剩余高锰酸钾量，计算出水样的**COD**。