

# 物理化学(下)课程电子教案

华南师范大学物理化学研究所

物理化学

电化学

电解质溶液  
原电池 电解池

# 物理化学 ——一匹奔向21 世纪的飞马

60年代至今

激光化学

计算机化学

电化学  
催化化学

光化学  
表面化学

化学热力学

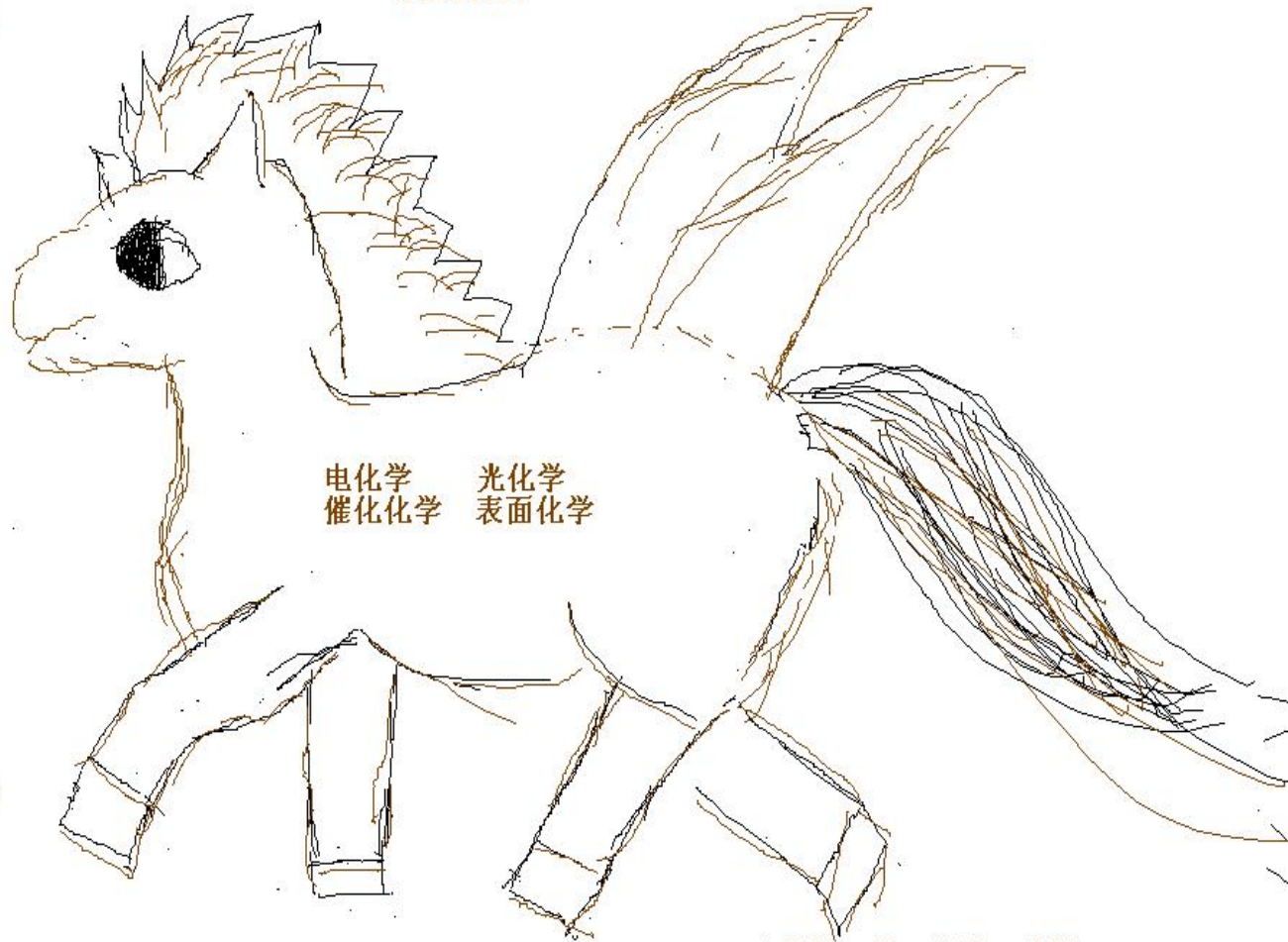
1887-1927

化学动力学  
分子反应动态学

结构化学  
分子谱学

理论化学 (量子化学、化学  
统计力学、非线性物理化学  
)

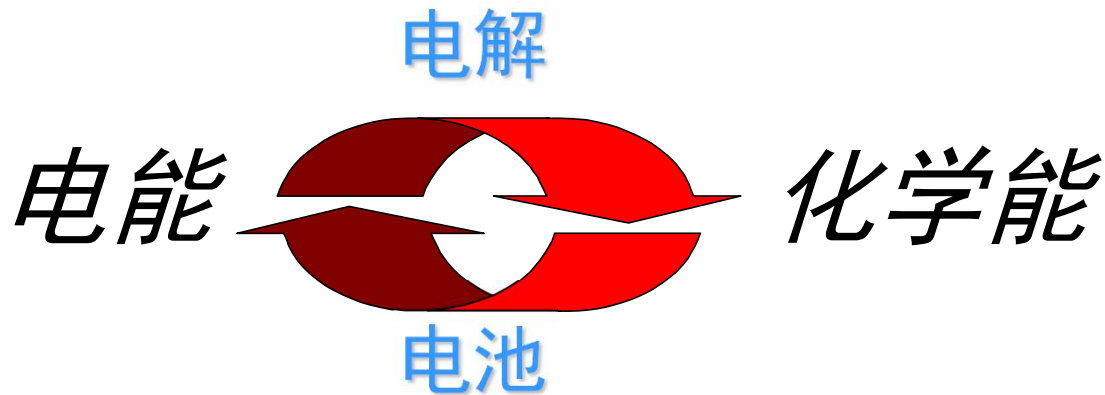
1927-60年代



# 电化学研究对象

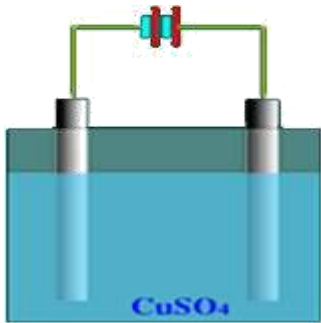
电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

---

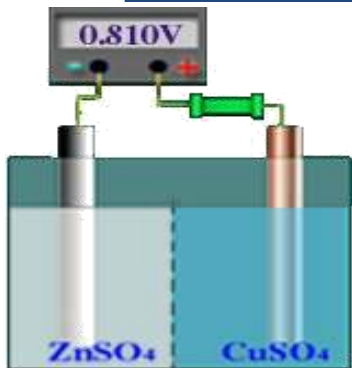


电化学是研究电解质溶液的性质以及在电极上发生的过程的一门科学

# 电化学的用途



1. **电解** 精炼和冶炼有色金属和稀有金属；  
电解法制备化工原料；  
电镀法保护和美化金属；  
还有氧化着色等。



2. **电池** 汽车、宇宙飞船、照明、通讯、  
生化和医学等方面都要用不同类  
型的化学电源。
3. **金属的腐蚀与防腐**

4. **电分析**
5. **生物电化学**

# 电化学应用实例

1. **电解工业**：电解熔融NaCl, 制备钠和氯气；电解熔CaCl<sub>2</sub>, 制备钙和氯气；电解浓度高的NaCl溶液, 同时得到烧碱、氢氧化钠和氢气……； **利用电解打捞沉船的设想**

**金属的精炼**； 制作电线的铜芯（高纯）。。。。。

**电镀**：美观用电镀：镀金、银、铜、铬

防腐用的金属电镀（阳极保护法和阴极保护法），用于船体的防腐或地下铁制管道防腐……

2. **化学电源**：普通电池、可充电电池、燃料电池；

**心脏起搏器**：将锌片和铜片植入人体，利用人体体液形成原电池发电。……

3. **生命现象中的电化学**：氧化还原反应几乎发生于所有活体细胞中。 **心电图、脑电图、电化学传感器……**

4. **其它**：饮用水的电化学与光电化学净化、电絮凝处理炼油废水、电渗析处理涂料类废水……电抛光、电着色、电铸、铝的阳极氧化与着色；电催化、电合成……

# 《电化学》课程内容

- 电化学的过程包括

- (1) 溶液中离子的定向迁移
- (2) 电极上发生的化学反应.

- 无论是原电池或电解池, 都需要知道电极、(electrode) 和相应的电解质溶液(electrolytic solution)中发生的变化和机理。

# 电化学课程学习内容(18学时)

→第八章 电解质溶液 (6学时)

→第九章 可逆电池电动势及其应用 (6学时)

→第十章 电解与极化作用 (6学时)



# 第八章 电解质溶液

## 主要内容

- ◆ 电化学的基本概念和法拉第定律
- ◆ 离子的电迁移和迁移数
- ◆ 电导
- ◆ 强电解质溶液理论简介

# 8.1 电化学的基本概念和法拉第定律

## 1. 两类导体

### 第一类导体

又称电子导体，如金属、石墨等。

---

1. 自由电子作定向移动而导电
2. 导电过程中导体本身不发生变化
3. 温度升高，电阻也升高
4. 导电总量全部由电子承担

**第二类导体** 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

---

1. 正、负离子作反向移动而导电
2. 导电过程中有化学反应发生
3. 温度升高，电阻下降
4. 导电总量分别由正、负离子分担

\*固体电解质，如  $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbI}_2$  等，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

## 2. 正极、负极

**正极：** 电势**高**的极称为**正极**，电流从正极流向负极。在原电池中正极是**阴极**；在电解池中正极是**阳极**。

---

**负极：** 电势**低**的极称为**负极**，电子从负极流向正极。在原电池中负极是**阳极**；在电解池中负极是**阴极**。

### 3. 阴极、阳极

**阴极:** 发生**还原作用**的极称为**阴极**，在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。  
(Cathode)

---

**阳极:** 发生**氧化作用**的极称为**阳极**，在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。  
(Anode)

## 4. 离子迁移方向

离子迁移方向：

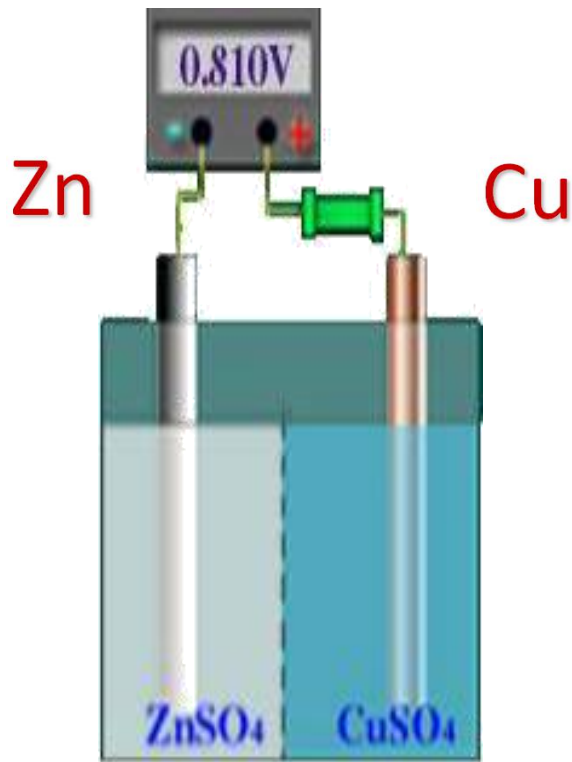
阴离子迁向阳极

**Anion → Anode**

阳离子迁向阴极

**Cation → Cathode**

## 5. 原电池 (galvanic cell)



### Zn电极:



发生氧化作用，是**阳极**。电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。

---

### Cu电极:



发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。

## 6. 电解池(electrolytic cell)

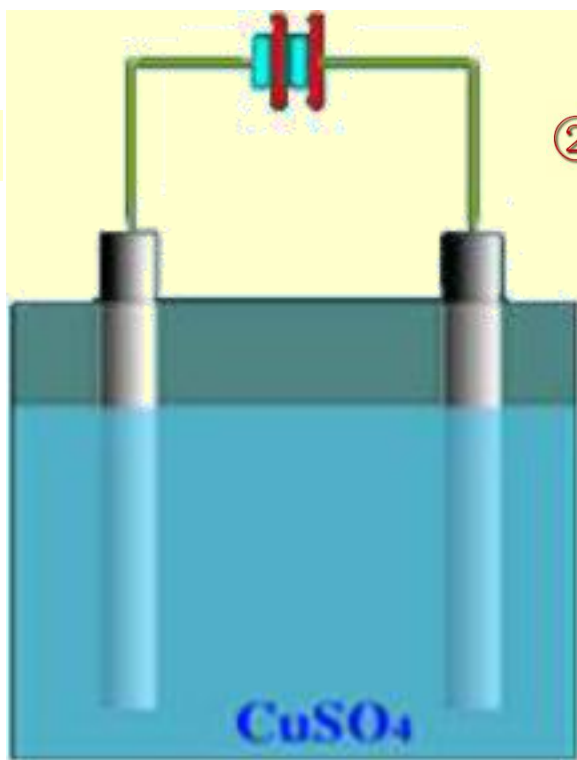
电极①:

与外电源负极相接，是**负极**。  
发生还原反应，是**阴极**。



电极②:

与外电源正极相接，是**正极**。  
发生氧化反应，是**阳极**。





# 7. 法拉第定律

法拉第定律是否有使用限制条件？

## *Faraday's Law*

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。
2. 通于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

# 法拉第定律的数学表达式



取电子的得失数为  $z$ ，通入的电量为  $Q$ ，则电极上发生反应的物质的量  $n$  为 (mol)：

$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或} \quad Q = nzF \quad \text{F: 法拉第常数}$$

法拉第常数  $F$  在数值上等于 1 mol 元电荷的电量。已知元电荷电量为  $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F=L \cdot e$$

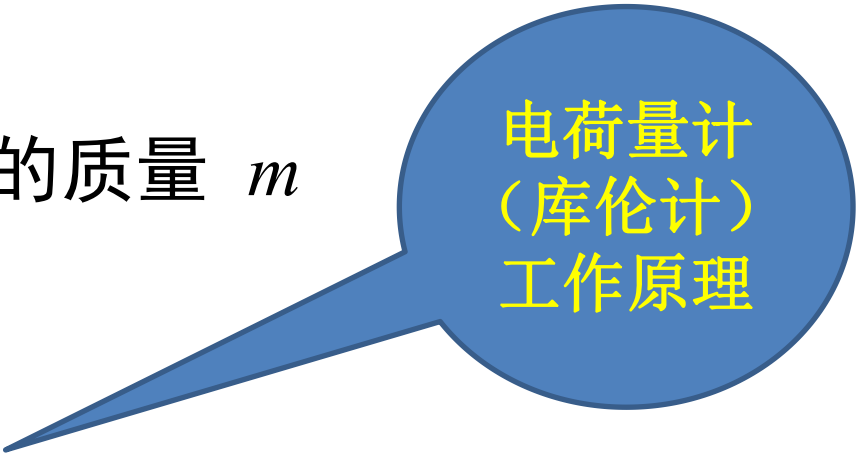
$$=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$=96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电极上发生反应的物质的质量  $m$   
为：

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

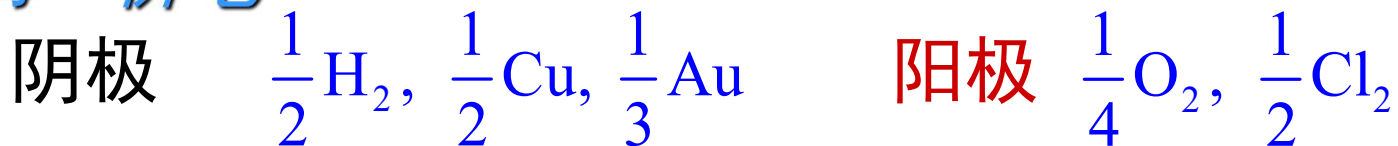


电荷量计  
(库伦计)  
工作原理

根据法拉第定律，通于若干串联电解池中，每个电极上析出物质的物质的量相同，这时，所选取的**基本粒子的荷电绝对值必须相同**。例如：

基本单元选取不同，电极上析出物质的量是否相同？

### 荷一价电



### 荷二价电



### 荷三价电



## 荷电粒子基本单元的选择

### 例题：

通电子  $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$  溶液，电流强度  $I = 0.025 \text{ A}$ ，析出  $\text{Au}(\text{s}) = 1.20 \text{ g}$ 。已知  $M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

- (1) 通入电量  $Q$ ；
- (2) 通电时间  $t$ ；
- (3) 阳极上放出氧气的物质的量。

电极反应 **阴极**:  $\frac{1}{3}\text{Au}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{3}\text{Au}$

**阳极**:  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+$

# 荷电粒子基本单元的选取

**解法一** 取基本粒子荷单位电荷：即  $\frac{1}{3}\text{Au}$ ,  $\frac{1}{4}\text{O}_2$

$$(1) \quad Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} \times 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

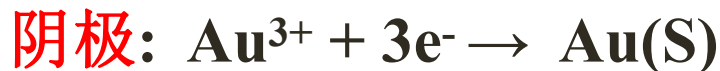
$$(2) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1763 \text{ C}}{0.025 \text{ A}} = 7.05 \times 10^4 \text{ s}$$

**因为：**  $n(\frac{1}{4} \text{O}_2) = n(\frac{1}{3} \text{Au})$

$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times n(\frac{1}{3} \text{Au}) \\ = \frac{1}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

## 解法二

### 电极反应

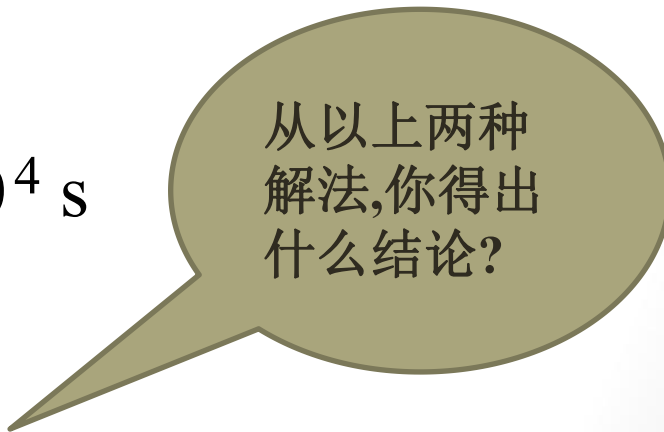


取基本粒子荷3个基本电荷: 即  $\text{Au}$ ,  $\frac{3}{4}\text{O}_2$

$$(1) \quad Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

$$(2) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1763 \text{ C}}{0.025 \text{ A}} = 7.05 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{3}{4} \times n(\text{Au}) \\ = \frac{3}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



从以上两种解法,你得出什么结论?

例：25°C、101.325kPa下电解CuSO<sub>4</sub>溶液，当通入的电量为965C时，在阴上沉积出0.2859g铜，问同时在阴极上有多少氢气放出？

解：在阴极上发生的反应为



根据法拉第定律，在阴极上析出物质的总量为（以1/2Cu或H<sup>+</sup>为基本单元）：

$$n = n(1/2\text{Cu}) + n(\text{H}^+)$$

$$n = Q / F = 965 / 96500 = 0.01000 \text{ mol}$$

$$n(1/2\text{Cu}) = 0.2859 \times 2 / 63.54 = 0.008999 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}^+) = n - n(\text{Cu})$$

$$= 0.01000 \text{ mol} - 0.008999 \text{ mol}$$

$$= 0.00100 \text{ mol}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p}$$
$$= \frac{0.00100 \times 8.314 \times 298.15}{2 \times 101.325} \text{ m}^3 = 0.0122 \text{ dm}^3$$



# 电流效率

表示式(1) 电流效率 =  $\frac{\text{理论计算耗电量}}{\text{实际消耗电量}} \times 100\%$

---

表示式(2) 电流效率 =  $\frac{\text{电极上产物的实际量}}{\text{理论计算应得量}} \times 100\%$

## 法拉第定律的意义

1. 是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
2. 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。
3. 该定律的使用没有什么限制条件。

问：1.法拉第定律能有那些实际 的应用？

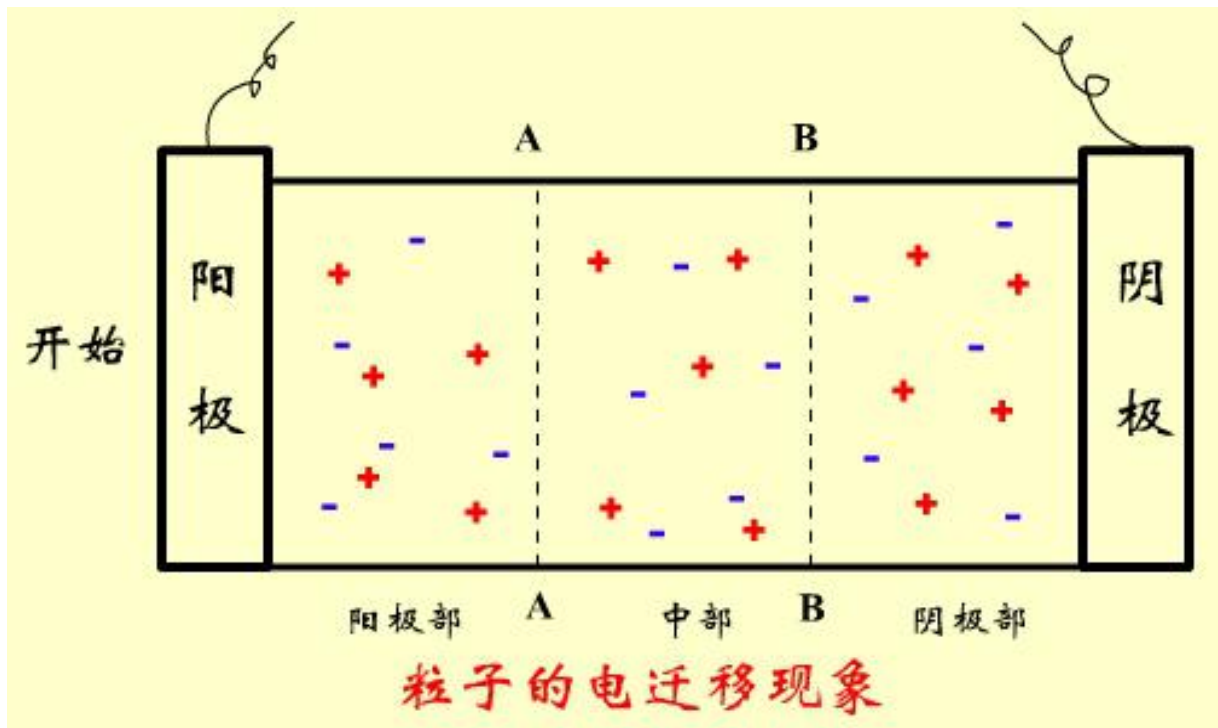
- 2.用法拉第定律计算获得的电极上析出产物的质量与电极上产物的实际质量是否一定相同？

## 8.2 离子的电迁移和迁移数

- 离子的电迁移现象
- 电迁移率和迁移数
- 离子迁移数的测定

## 离子的电迁移现象

设想在两个惰性电极之间有想象的平面AA和BB，将溶液分为阳极部、中部及阴极部三个部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各5 mol，分别用+、-号代替。



## 离子的电迁移现象

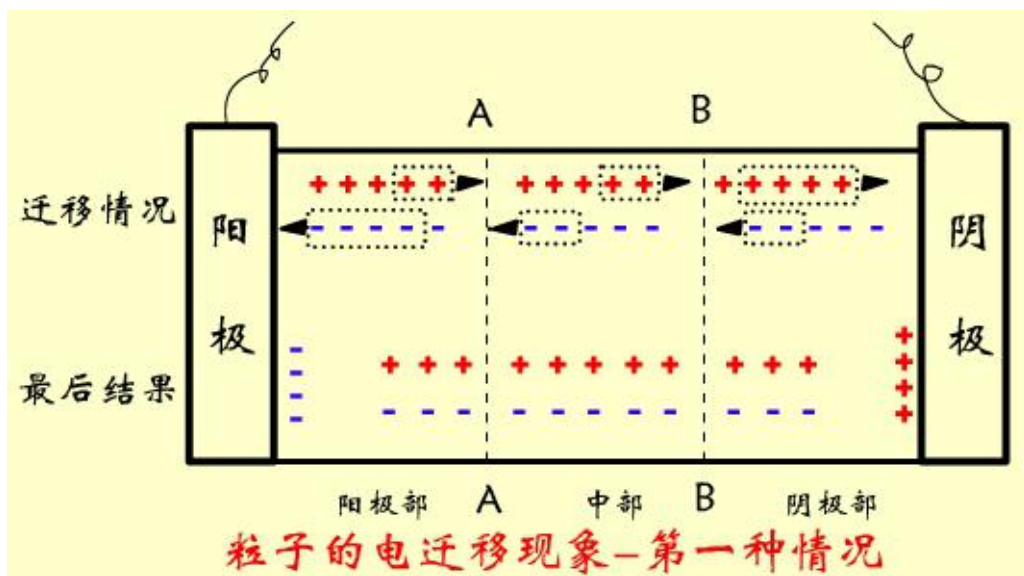
设离子都是一价的，当通入4 mol电子的电量时，阳极上有4 mol负离子氧化，阴极上有4 mol正离子还原。

两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的运输任务。

现在离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

# 离子的电迁移现象

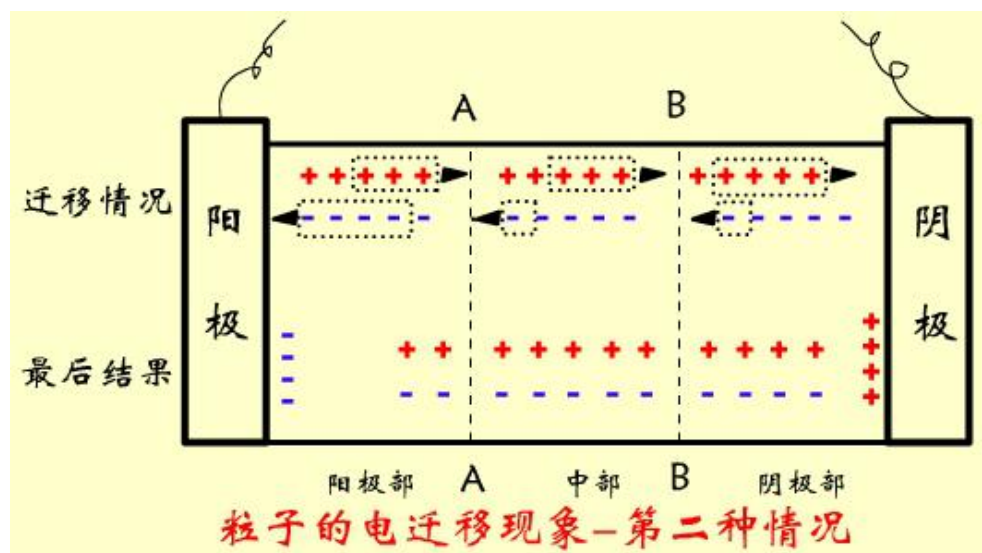
1. 设正、负离子迁移的速率相等,  $r_+ = r_-$  , 则导电任务各分担2mol, 在假想的AA、BB平面上各有2mol正、负离子逆向通过。



当通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了2mol, 而中部溶液浓度不变。

## 离子的电迁移现象

2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍,  $r_+ = 3r_-$ , 则正离子导3mol电量, 负离子导1mol电量。在假想的AA、BB平面上有3mol正离子和1mol负离子逆向通过。



通电结束, 阳极部正、负离子各少了3mol, 阴极部只各少了1mol, 而中部溶液浓度仍保持不变。

# 离子电迁移的规律:

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。

2. 
$$\frac{\text{阳极部电解质物质的量的减少}}{\text{阴极部电解质物质的量的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)}$$

离子的迁移速率与什么因素有关?

$$= \frac{\text{正离子的迁移速率}(r_+)}{\text{负离子的迁移速率}(r_-)}$$

如果正、负离子荷电量不等，如果电极本身也发生反应，情况就要复杂一些。



# 离子的电迁移率

离子在电场中运动的速率用公式表示为：

$$r_+ = U_+ (dE / dl)$$

$$r_- = U_- (dE / dl)$$

式中  $dE/dl$  为电位梯度，比例系数  $U_+$  和  $U_-$  分别称为正、负离子的电迁移率，又称为离子淌度（ionic mobility），即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率

$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  （单位）。

电迁移率的数值与离子本性、溶剂性质、浓度、温度等因素有关，可以用界面移动法测量。

# 298.15K无限稀释的水溶液中离子的电迁移率

正离子  $U_{+}^{\infty} / \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{v}^{-1}$

负离子  $U_{-}^{\infty} / \times 10^8 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{v}^{-1}$

**H<sup>+</sup> 36.30**

**OH<sup>-</sup> 20.52**

**K<sup>+</sup> 7.62**

**硫酸根离子 8.27**

**钡离子 6.59**

**氯离子 7.91**

**钠离子 5.19**

**硝酸根离子 7.40**

**锂离子 4.01**

**碳酸氢根离子 4.61**

问：从无限稀释的水溶液中离子的电迁移率,你能够判断那些离子的导电能力最强?那些离子的导电能力很接近?

# 离子迁移数的定义

由于正、负离子移动的速率不同，所带的电荷不等，因此在有一定电流通过电解质时，两种离子在迁移电量时所分担的分数也不同。

把离子B所运载的电流与总电流之比称为离子B的迁移数（transference number）用符号  $t_B$  表示。

其定义式为：

$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

$t_B$  是量纲为1的量，数值上总小于1。

# 离子迁移数的定义

$$t_+ = I_+ / I \quad t_- = I_- / I$$

如果溶液中只有一种电解质，则：

$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有多种电解质，共有  $i$  种离子，则：

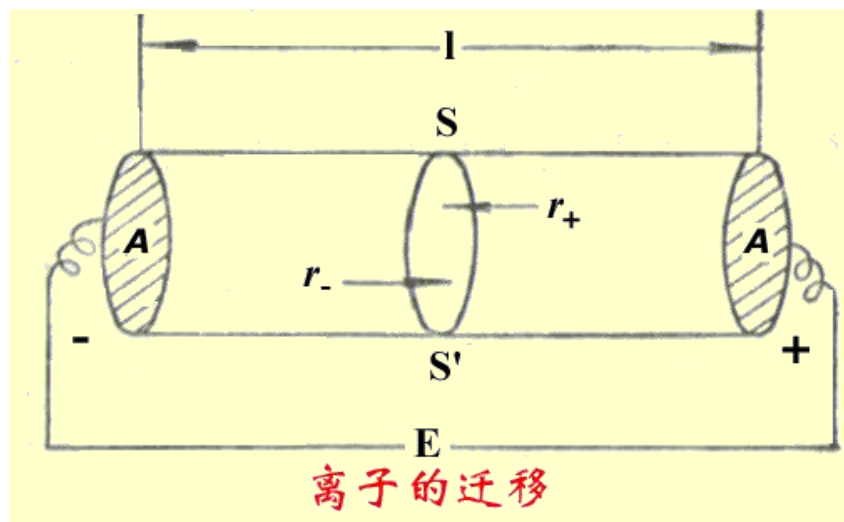
$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

迁移数的大小反映了实验条件下电解质溶液中某种离子导电能力的大小。

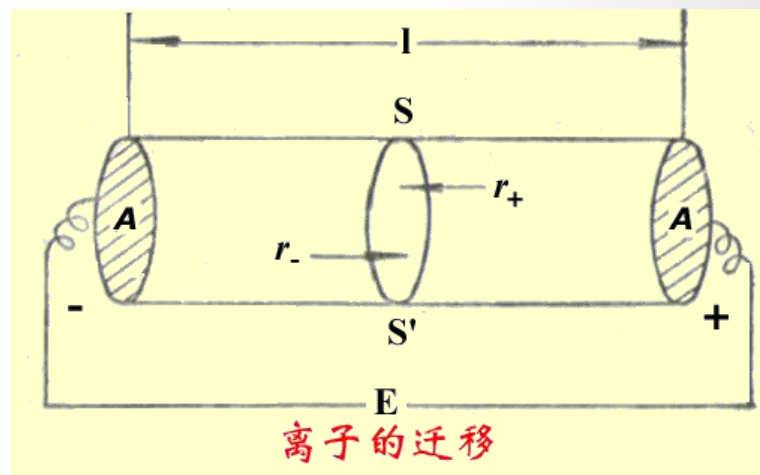
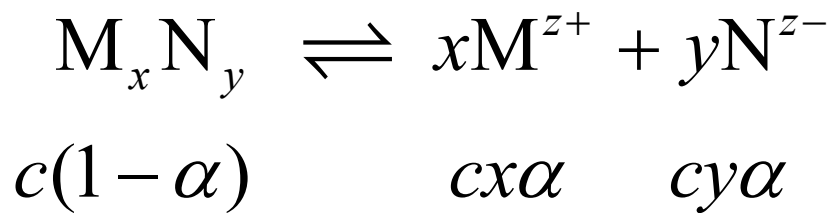
同种离子在不同电解质中承担的导电任务是否相同？

## 离子迁移数与离子迁移数速率的关系

设相距为 $l$ 、面积为 $A$ 的两个平行惰性电极，左方接外电源负极，右方接正极，外加电压为 $E$ 。在电极间充以电解质 $M_xN_y$ 的溶液，它的浓度为 $c$ （单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ），解离度为 $\alpha$ 。



## 离子迁移数与离子迁移速率的关系



设正离子迁移速率为  $r_+$ ，单位时间向阴极方向通过任意截面  $ss'$  的物质的量为  $(cx\alpha Ar_+)$  mol，所迁移的电量为  $(cx\alpha Ar_+)z_+F$ ，因为是单位时间，所以：

$$I_+ = (cx\alpha Ar_+)z_+F$$

同理  $I_- = (cy\alpha Ar_-)z_-F$

## 离子迁移数与离子迁移数速率的关系

因为溶液是电中性的，所以  $xz_+ = yz_-$

$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- \\ &= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F \\ &= cy\alpha z_- A(r_+ + r_-)F \end{aligned}$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \mathbf{Q_+ / Q}$$

(  $r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}$ , 电场梯度相同)

负离子也有与正离子迁移数相同的表示方法

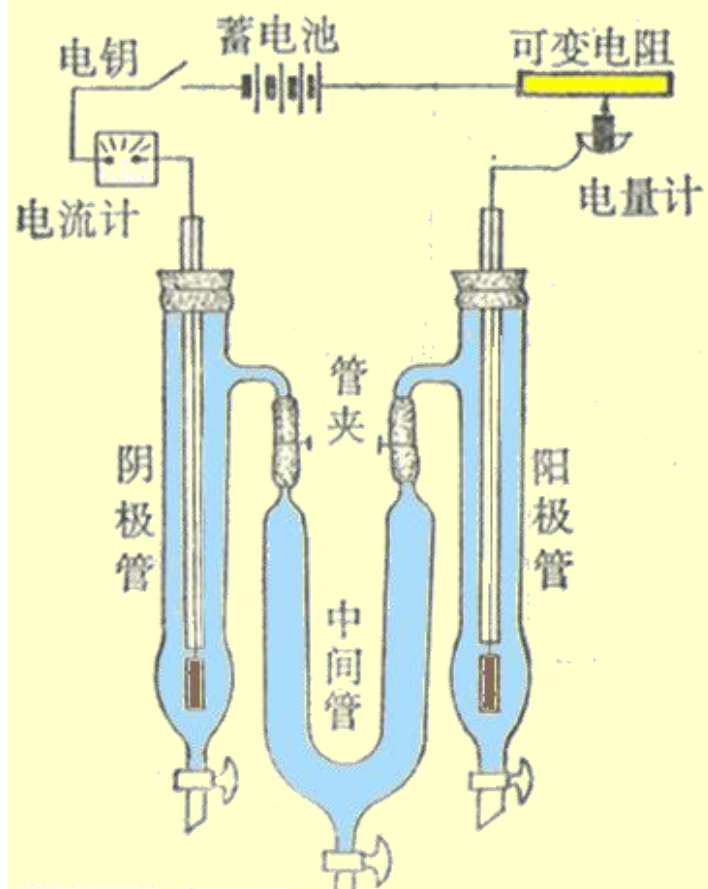
# 迁移数的测定方法

## 1. Hittorf 法

在Hittorf迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移。

通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变。

小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。



希托夫法测定迁移数的装置



# 迁移数的测定方法

## Hittorf 法中必须采集的数据:

1. **通入的电量**，由库仑计中称重阴极质量的增加而得，例如，银库仑计中阴极上有0.0405 g Ag析出，

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. 电解前含某离子的物质的量  $n$  (起始) 。

3. 电解后含某离子的物质的量  $n$  (終了) 。

4. **写出电极上发生的反应**，判断某离子浓度是增加了、减少了、还是没有发生变化。

5. 判断离子**迁移的方向**。

# 迁移数的测定方法

**例题：** 在Hittorf 迁移管中，用**Cu电极**电解已知浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液。通电一定时间后，串联在电路中的银库仑计阴极上有  $0.0405 \text{ g Ag(s)}$  析出。**阴极部**溶液质量为  $36.434 \text{ g}$ ，据分析知，在通电前其中含  $\text{CuSO}_4$   $1.1276 \text{ g}$  通电后含  $\text{CuSO}_4$   $1.109 \text{ g}$ 。

试求  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的离子迁移数。

# 迁移数的测定方法

解法1：先求  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移数，以  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$  为基本粒子，已知：

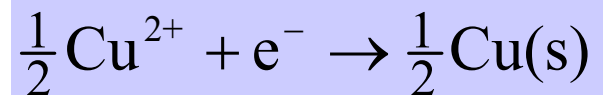
$$M(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4139 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

阴极上  $\text{Cu}^{2+}$  还原，使  $\text{Cu}^{2+}$  浓度下降



$\text{Cu}^{2+}$  迁往阴极，迁移使阴极部  $\text{Cu}^{2+}$  增加，

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电}) \quad \text{求得} \quad n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

## 迁移数的测定方法

解法2 先求  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移数，以  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  为基本粒子。

阴极上  $\text{SO}_4^{2-}$  不发生反应，电解不会使阴极部  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度改变。电解时  $\text{SO}_4^{2-}$  迁向阳极，迁移使阴极部  $\text{SO}_4^{2-}$  减少。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) - n(\text{迁})$$

求得  $n(\text{迁}) = 2.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.62$$

$$t_+ = 1 - t_- = 0.38$$

# 迁移数的测定方法

解法3：先求  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移数，以  $\text{Cu}^{2+}$  为基本粒子。

已知  $M(\text{CuSO}_4) = 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / (2 \times 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.8771 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.9476 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电})$$

$$n(\text{迁}) = 7.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t_+ = 1 - t_- = 0.38$$

# 迁移数的测定方法

解法4：如果分析的是阳极部的溶液，基本计算都相同，只是离子浓度变化的计算式不同。

(1) 阳极部先计算  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移数，阳极部Cu氧化成  $\text{Cu}^{2+}$  另外  $\text{Cu}^{2+}$  是迁出的，

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{电}) - n(\text{迁})$$

(2) 阳极部先计算  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移数，阳极部  $\text{SO}_4^{2-}$  不发生反应， $\text{SO}_4^{2-}$  迁入。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁})$$

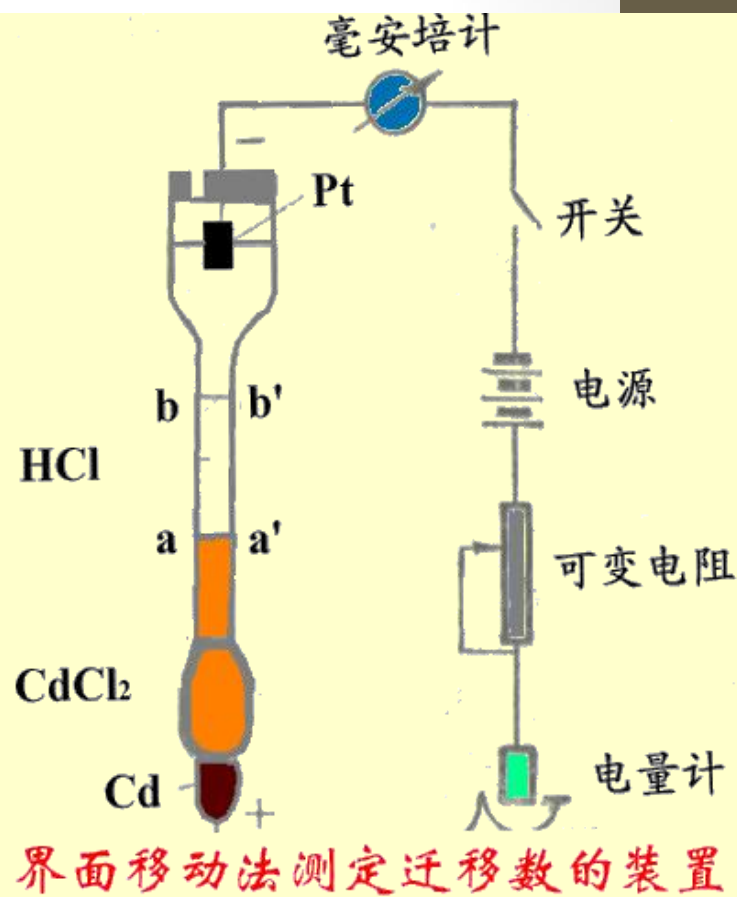
## 2. 界面移动法

在界移法的左侧管中先放入  $\text{CdCl}_2$  溶液至  $aa'$  面，然后小心加入  $\text{HCl}$  溶液，使  $aa'$  面清晰可见。

通电后， $\text{H}^+$  向上面负极移动， $\text{Cd}^{2+}$  淌度比  $\text{H}^+$  小，随其后，使  $aa'$  界面向上移动。通电一段时间后，移动到  $bb'$  位置，停止通电。

根据毛细管的内径、液面移动的距离、溶液的浓度及通入的电量，可以计算离子迁移数。

界移法比较精确，也可用来测离子的淌度。



## 2. 界面移动法

设毛细管半径为  $r$ ，截面积  $A = \pi r^2$

aa' 与 bb' 之间距离为  $l$ ，溶液体积  $V = l \cdot A$ 。

在这个体积范围内， $H^+$  迁移的数量为  $cVL$ ，

$H^+$  迁移的电量为  $cVLz_+e = z_+cVF$ ，

$H^+$  的迁移数为：

$$t_{H^+} = \frac{H^+ \text{所迁移的电量}}{\text{通过的总电量}} = \frac{z_+cVF}{Q_{\text{总}}}$$



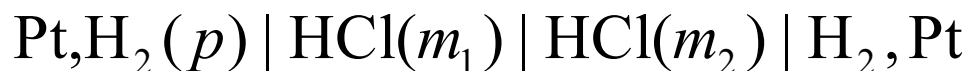
## 2. 界面移动法

- 界面移动法中的 $\text{CdCl}_2$ 是作为指示溶液， $\text{Cd}^{2+}$ 的移动速率不能大于被测离子的移动速率，否则界面模糊，不利与观察界面移动的位置
- 要使界面清晰，被测离子的移动速率与 $\text{Cd}^{2+}$ 的移动速率尽可能接近
- 浓度影响迁移速率，上下层溶液的浓度比调整为

$$C_{\text{H}^+} / C_{\text{Cd}^{2+}} = t_{\text{H}^+} / t_{\text{Cd}^{2+}}$$

### 3. 电动势法

在电动势测定应用中，如果测得液接电势值，就可计算离子的迁移数。以溶液界面两边都是相同的1-1价电解质为例，



由于HCl浓度不同所产生液接电势  $E_j$  的计算式为

$$\begin{aligned} E_j &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \end{aligned}$$

已知  $m_1$  和  $m_2$ ，测定  $E_j$ ，就可得  $t_+$  和  $t_-$  的值。  
(见下章)

- 电化学基本概念

- 导体类型（第一类导体、第二类导体）

- 正极、负极；阴极、阳极

- Faraday定律

- 电流效率

- 电解质溶液中不同离子的导电能力

- 离子运动速率

- 离子电迁移率（离子淌度）与离子导电能力强弱的关系

- 离子迁移数的意义与作用

- 离子迁移数与离子电迁移率的关系

- 离子迁移数与电解质溶液的关系

- 迁移数的测定方法

## 练习与思考(判断题):

- 1.通常把溶解在水或其它溶剂中具有电离性质的物质称为电解质
2. 离子导体的电阻随温度的升高而增大
3. 凡是离子都带有电荷, 因此它在溶液中的移动现象都称为离子的电迁移现象.
4. 在电迁移过程, 溶液中正、负离子传递的电量恰等于流过电极的电量.
5. 离子淌度或离子电迁移率即为离子的运动速率
6. 使用法拉第定律需注意温度和压力的条件
7. 若在通电的电解质溶液中正、负离子的移动速率不同, 电荷不同, 则他们对分担导电任务的百分数也不相同

8. 因为溶液是电中性的, 溶液中正负离子所带的电量相等, 所以正负离子的迁移数也相等
9. 离子的迁移数与离子迁移的速率成正比, 当温度、浓度及某正离子的运动速率为一定时, 其迁移数也一定.
10. 离子的迁移数是指该离子分担导电任务的分数, 同一种离子在不同电解质中的迁移数总是相同
11. 溶液中所有正负离子的迁移数之和必定是1.
12. 在温度、电位梯度相同的情况下, 无限稀释的氯化钾、氯化氢、氯化钠三种溶液中, 氯离子的运动速率相同, 但氯离子的迁移数不同
13. 对只含有单一电解质所电离的正负离子溶液, 离子的淌度越大, 其迁移数也越大; 但在混合电解质溶液中, 离子淌度大的其迁移数不一定也大.



作业： P55-56页  
2、3、7、8