

物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

2019年3月

物理化学

电化学

电解质溶液
原电池 电解池

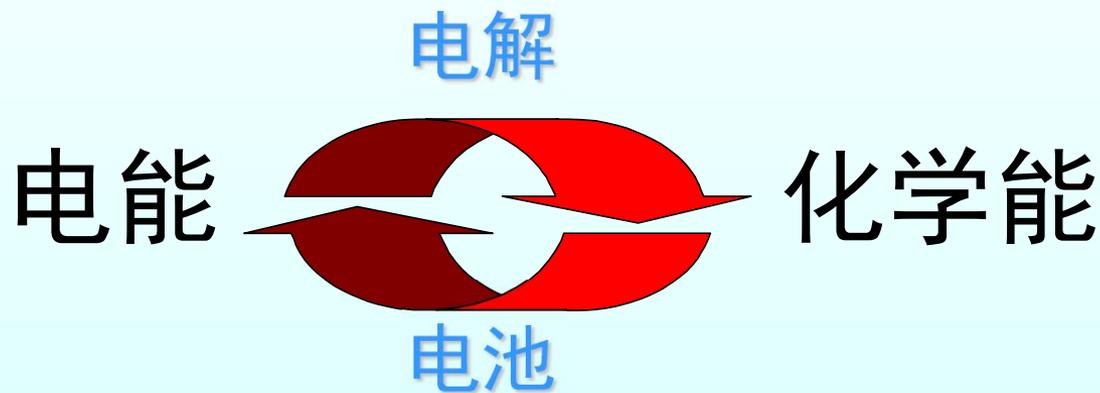
关于电化学，我们已有的知识：

摘自于2016年普通高等学校招生全国统一考试大纲（化学）（2015.12 教育部考试中心）

- 了解原电池和电解池的工作原理，能写出电极反应和电池反应方程式。了解常见化学电源的种类及其工作原理。
- 理解金属发生电化学腐蚀的原因，金属腐蚀的危害，防止金属腐蚀的措施
- 了解电解质的概念。了解强电解质和弱电解质的概念。
- 了解电解质在水溶液中的电离，以及电解质溶液的导电性。
- 了解弱电解质在水溶液中的电离平衡。
- 了解水的电离，离子积常数。
- 了解溶液pH的定义。了解测定溶液pH的方法，能进行pH的简单计算。（能斯特方程式的应用）
- 了解盐类水解的原理、影响盐类水解程度的主要因素、盐类水解的应用。
- 了解离子反应的概念、离子反应发生的条件。了解常见离子的检验方法。
- 了解难溶电解质的沉淀溶解平衡及沉淀转化的本质。
- 化学平衡、电离平衡、盐类水解平衡、沉淀溶解平衡

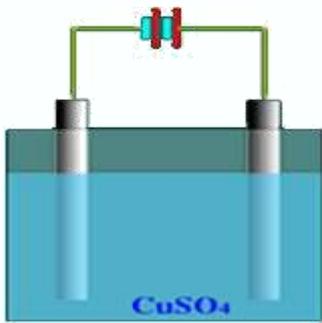
电化学研究对象

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。

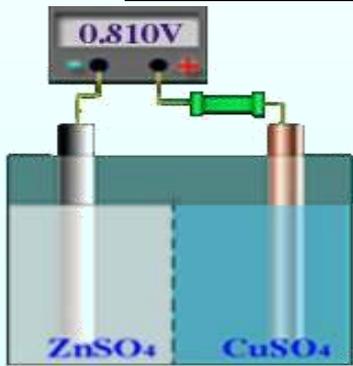


电化学是研究电解质溶液的性质以及在电极上发生的过程的一门科学

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CaCl₂, 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(20学时)

→第八章 电解质溶液 (5学时)

→第九章 可逆电池电动势及其应用 (9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

7.1 电化学的基本概念

1. 电子导体 离子导体

2. 原电池和电解池

3. 正极、负极，阴极、阳极

4. Faraday 电解定律

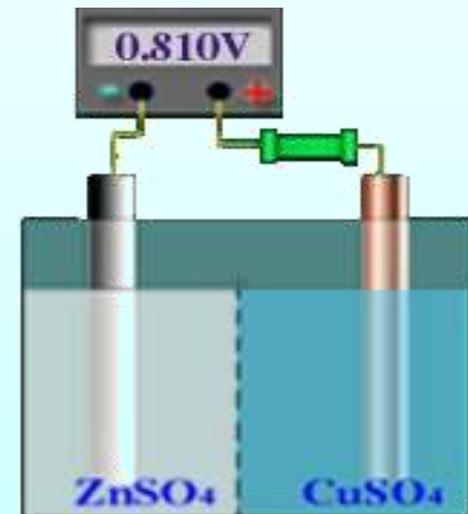
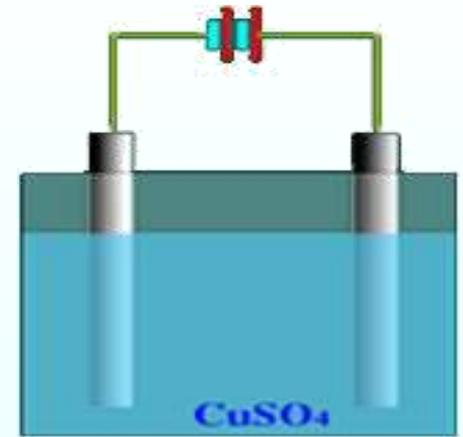
电子导体 离子导体

通常将金属和石墨等由电子传导电流的导体称为电子导体，电子导体的电阻随温度升高而升高。

在外电路中电流的传导由金属导线中电子的定向移动来完成，电子总是从电势低的负极向电势高的正极移动。

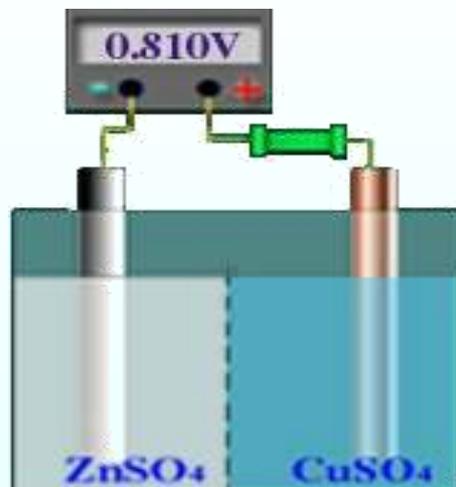
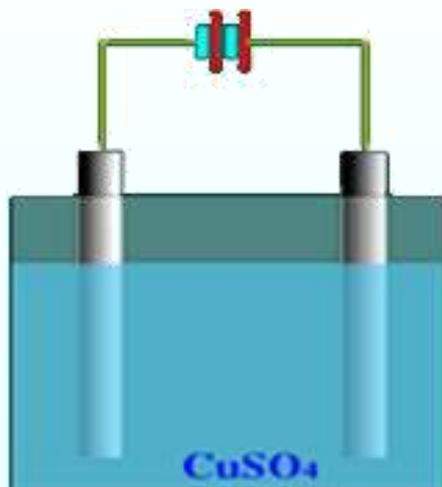
在溶液中电流的传导依靠正、负离子向相反方向迁移来实现，这类导体称为离子导体。

阳离子迁向阴极，在阴极上得到电子而被还原。阴离子迁向阳极，在阳极上失去电子而被氧化，也有的是电极材料本身被氧化。离子导体的电阻随温度的升高而降低



原电池和电解池

将化学能转化为电能的装置称为**原电池** (galvanic cell),
将电能转化为化学能的装置称为**电解池** (electrolytic cell)。



他们如何组成回路？

原电池和电解池都由两个半电池（由金属或其它导体与相应的电解质组合而成或称为电极）组成

电极露于空气的一端用金属导线和适当的设备使两个电极相互连接，插入溶液的部分由溶液中的离子作定向移动使两个电极相互联系，组成回路。

原电池

原电池 是将化学能转化为电能的装置

当Zn电极与Cu电极组成电池时



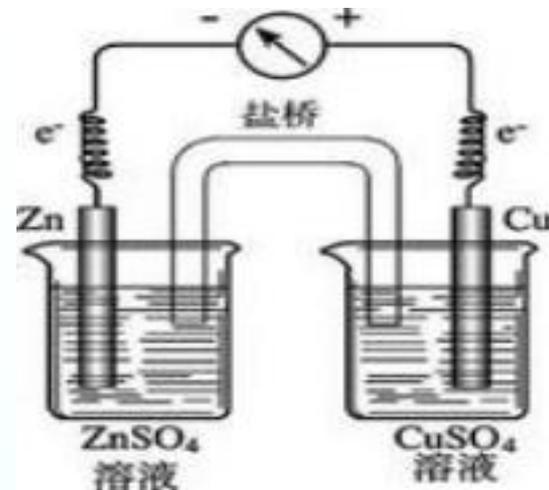
Zn电极发生氧化反应，称为**阳极**。电流是从正极流向负极，而电子流动的方向与此相反。因此，由于Zn电极输出电子，电势低，是**负极**。



在Cu电极上，由于有电子的输入，溶液中的 Cu^{2+} 在电极表面与电子结合还原为Cu，Cu电极发生还原反应，电势又比较高，所以是**阴极**，也是**正极**。电池反应：



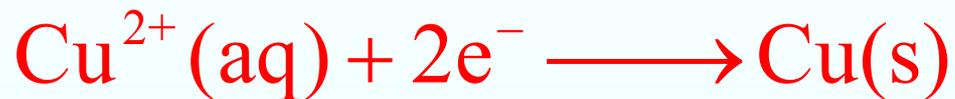
原电池电极的极性（正极或负极）由两电极本身的化学性质决定



电解池

电解池 是将**电能**转化为**化学能**的装置
当由两个Cu电极组成电解池时

纯铜电极：与**外电源负极**相接，是**阴极**



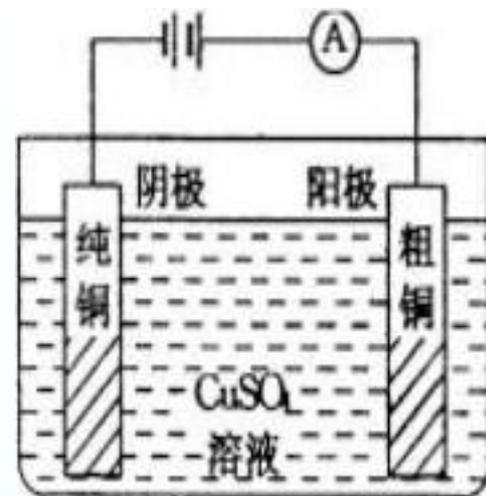
电极从外电源得到电子，铜离子发生还原反应

粗铜电极：与**外电源正极**相接，是**阳极**

电极本身发生氧化反应



电解池电极的极性（阳极或阴极）由**外接电源的极性**所决定



阳极、阴极，正极、负极

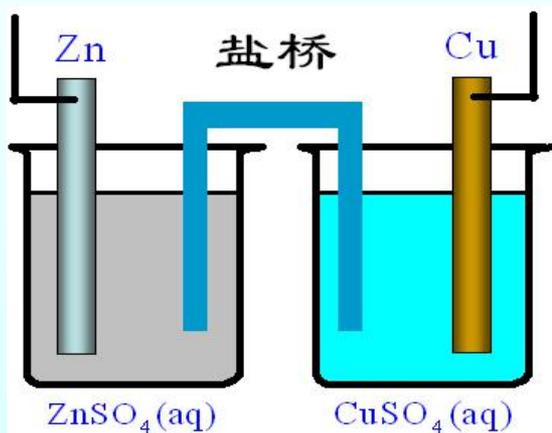
阳极、阴极 根据两个半电池的反应

发生**氧化反应**的极称为**阳极** (anode)

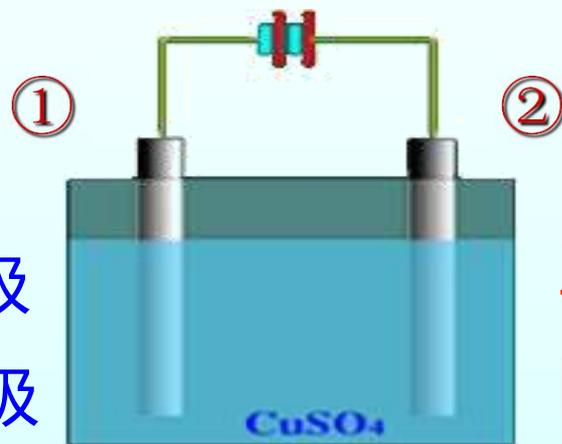
发生**还原反应**的极称为**阴极** (cathode)

对原电池、
电解池适用

负极
阳极



正极
阴极



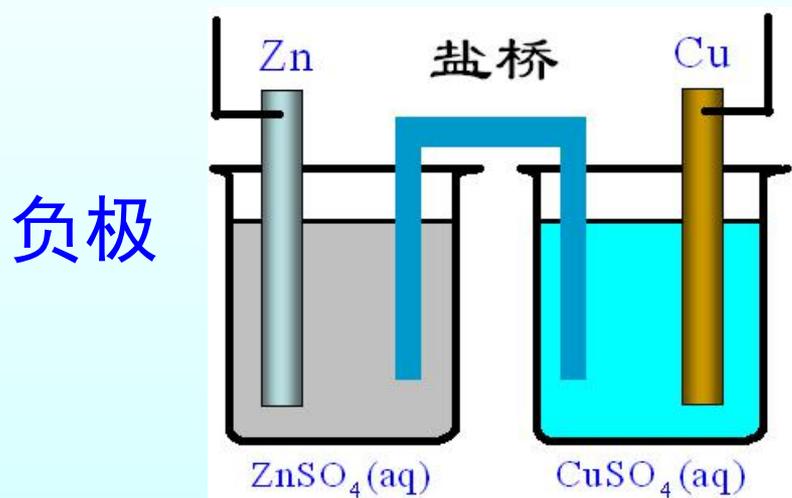
原电池、
电解池不
同之处

阳极、阴极，正极、负极

正极、负极 比较两个半电池的电势

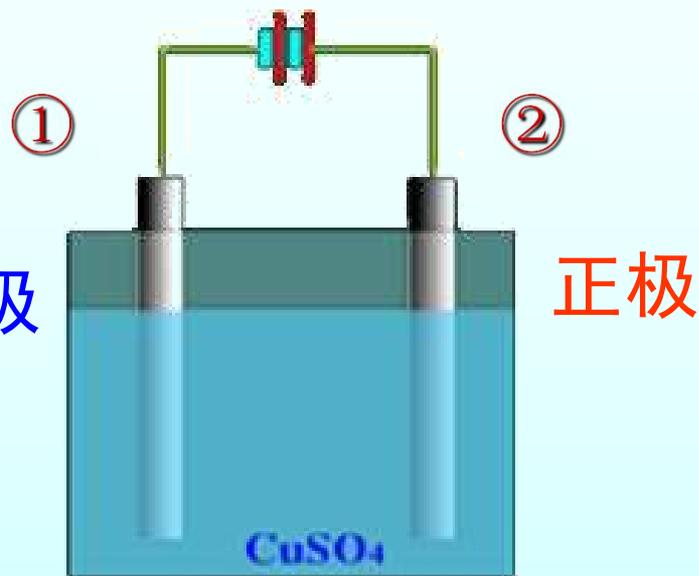
电势**高**的极称为**正极**，电流从正极流向负极

电势**低**的极称为**负极**，电子从负极流向正极



负极

正极 负极



正极

法拉第定律

Faraday's Law

法拉第定律
是否有使用
限制条件？

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 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

法拉第常数：

$$F = L \cdot e$$

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

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

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

电极上发生反应的物质的质量 m 为：

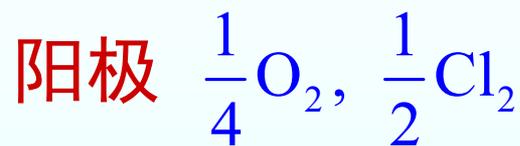
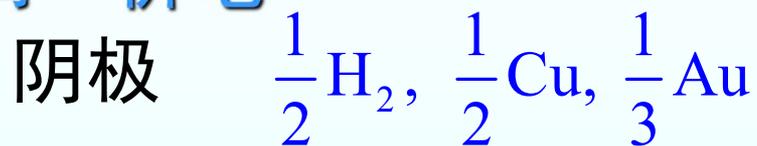
$$m = nM = \frac{Q}{zF}M$$

电荷量计
(库伦计)
工作原理

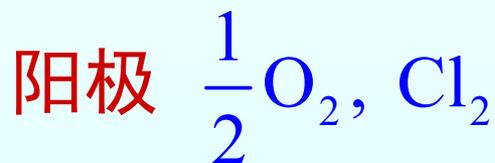
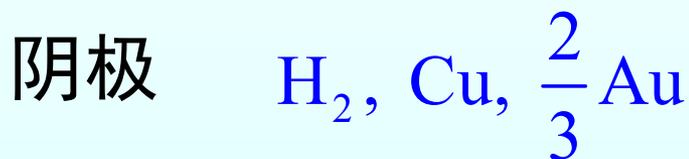
根据法拉第定律，通于若干串联电解池中，每个电极上析出物质的物质的量相同，这时，所选取的**基本粒子的荷电绝对值必须相同**。例如：

通入同样电量，基本单元选取不同，电极上析出物质的量是否相同？

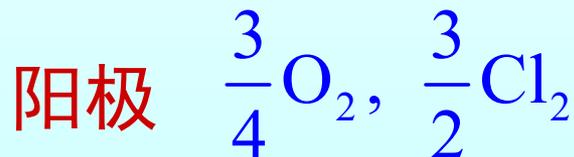
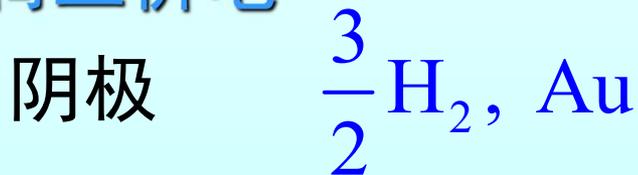
荷一价电



荷二价电



荷三价电



荷电粒子基本单元的选取

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。

基本单元选取不同，电极上析出物质的量是否相同？

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 $\frac{1}{3}\text{Au}$, $\frac{1}{4}\text{O}_2$

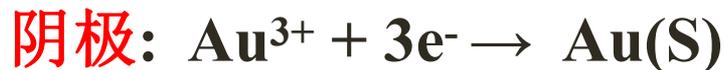
$$(1) \quad Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} \times 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

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

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

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

解法二 电极反应



取基本粒子荷3个基本电荷: 即 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CuSO₄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⁺为基本单元）：

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

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

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

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

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

$$= 0.00100 \text{ mol}$$

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

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。

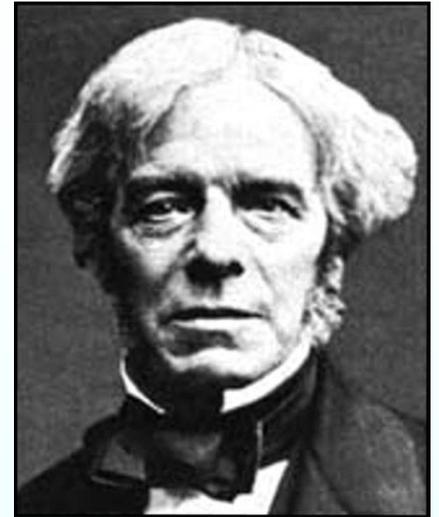
问：

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？

Faraday 定律

Faraday 出生在铁匠家庭，小时候当学徒，后来成为戴维的助手。

Faraday 研究课题多样，有铁合金研究、电磁转动、气体液化、苯的发现、电磁感应现象、电化学分解、电介质、抗磁性等



Faraday (1791-1867)
英国化学家

1831年，发明了最原始的发电机，还发现了物质的抗磁性，提出了光的电磁理论等

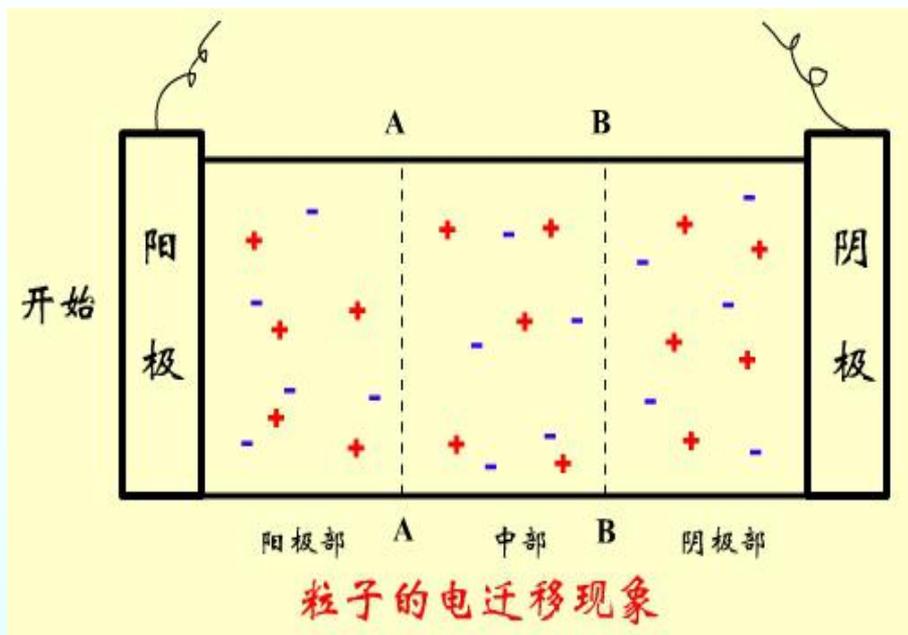
Faraday 创办了定期的“星期五晚讲座”，一直延续至今

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

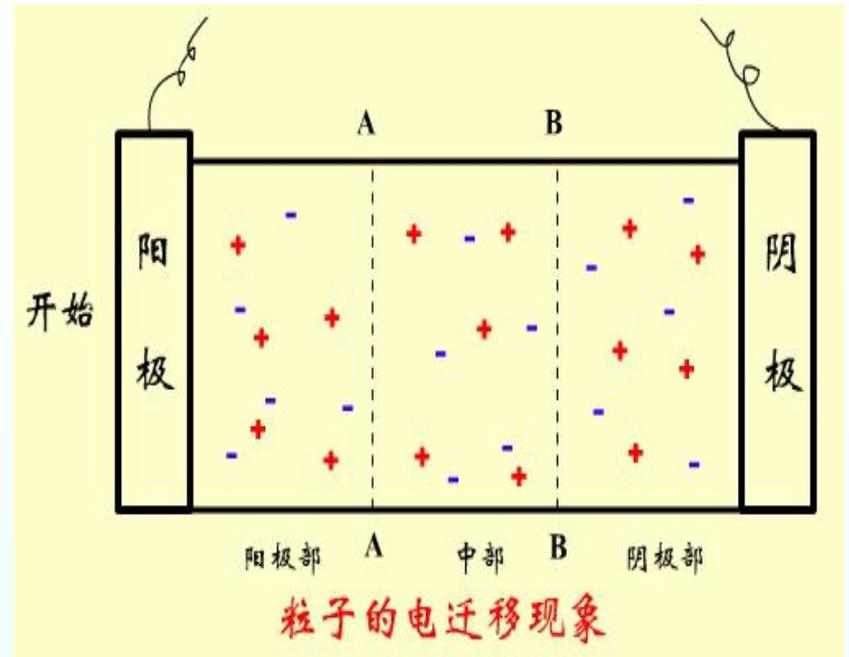
离子在外电场作用下发生定向运动，称为离子的电迁移。



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。



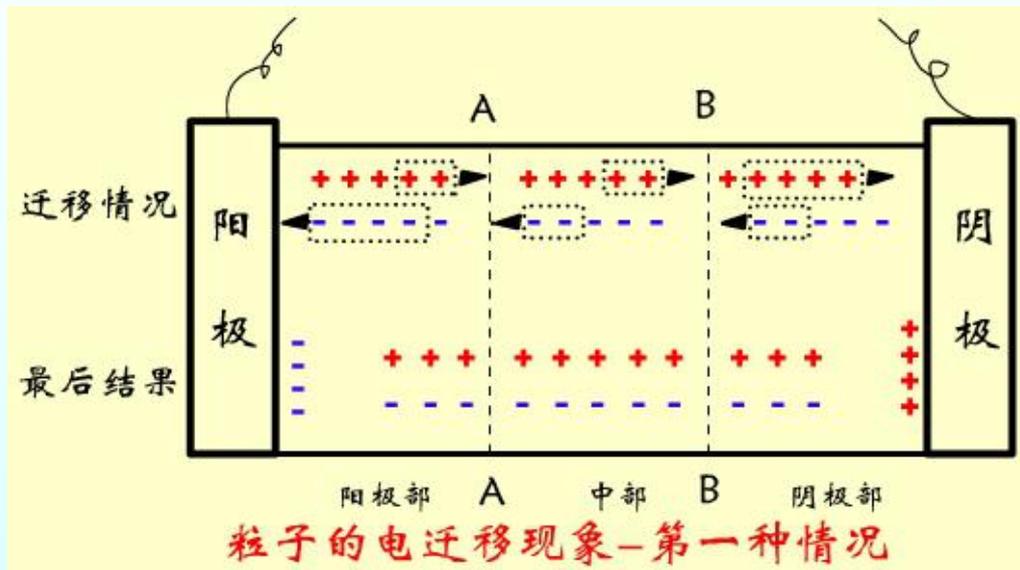
两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的
运输任务。

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

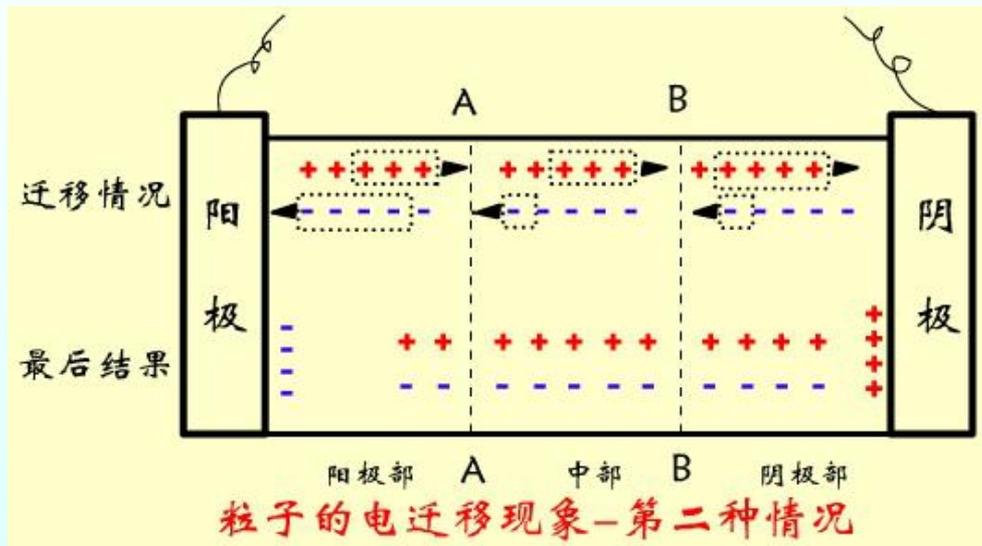
1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2mol, 在假想的AA、BB平面上各有2mol正、负离子逆向通过。



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

离子的迁移速率与什么因素有关?

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(p9)

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⁺	36.30	OH⁻	20.52
K⁺	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：

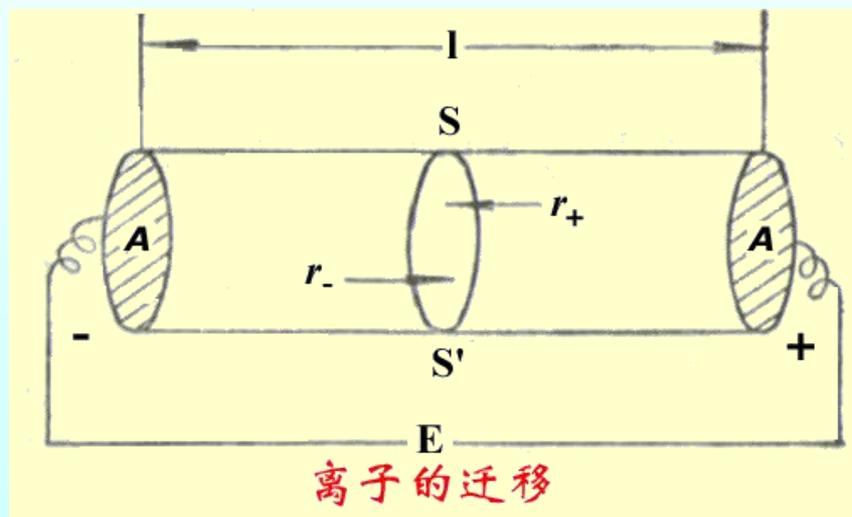
$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

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。

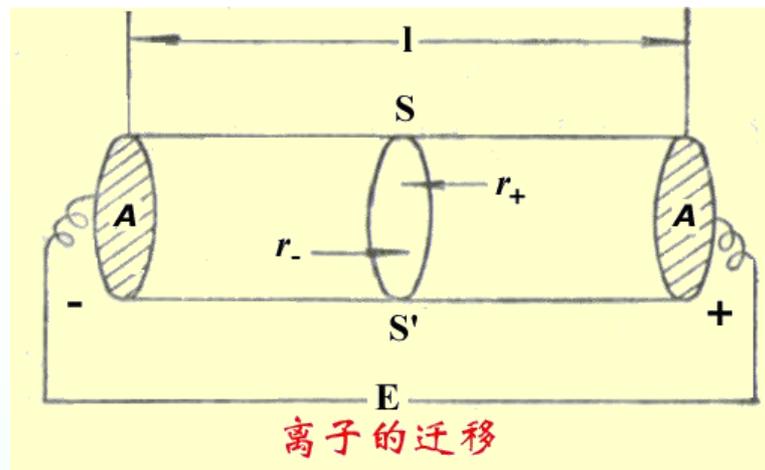
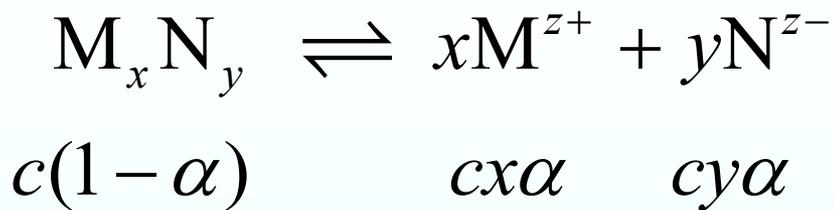
同种离子在不同电解质中承担的导电任务是否相同？

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 α 。



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 $(cx\alpha Ar_+) \text{mol}$ ，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

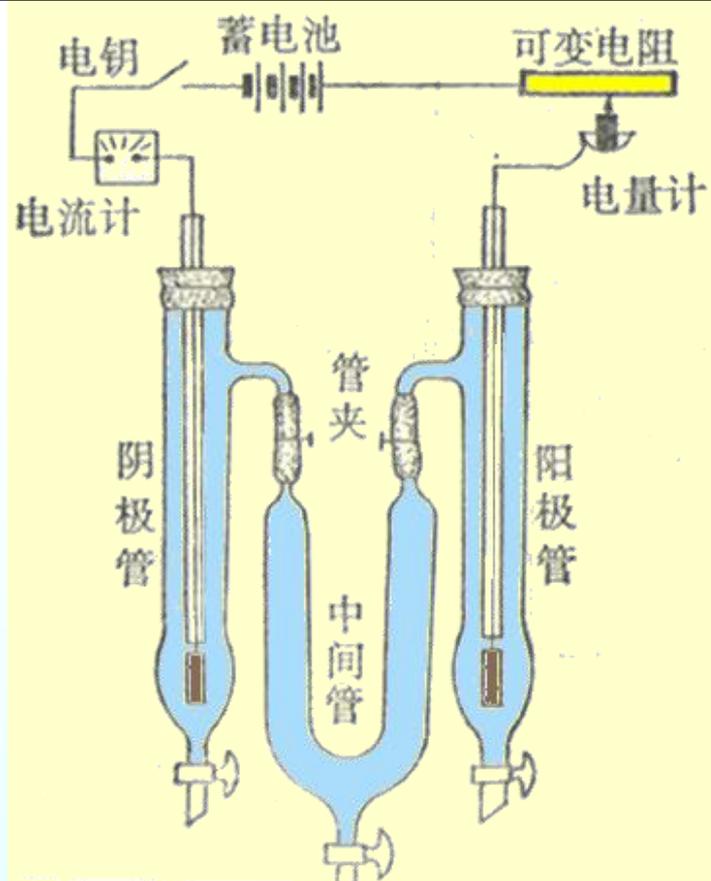
迁移数的测定方法

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 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 g Ag(s) 析出。**阴极部**溶液质量为 36.434 g ，据分析知，在通电前其中含 CuSO_4 1.1276 g 通电后含 CuSO_4 1.109 g 。

试求 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子迁移数。

迁移数的测定方法

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

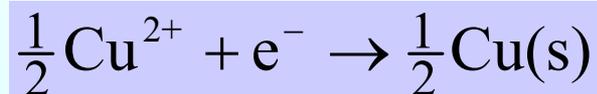
$$M(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

阴极上 Cu^{2+} 还原，使 Cu^{2+} 浓度下降



Cu^{2+} 迁往阴极，迁移使阴极部 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 SO_4^{2-} 的迁移数，以 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 为基本粒子。

阴极上 SO_4^{2-} 不发生反应，电解不会使阴极部 SO_4^{2-} 离子的浓度改变。电解时 SO_4^{2-} 迁向阳极，迁移使阴极部 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 Cu^{2+} 的迁移数，以 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 Cu^{2+} 的迁移数，阳极部Cu氧化成 Cu^{2+} 另外 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 SO_4^{2-} 迁移数，阳极部 SO_4^{2-} 不发生反应， SO_4^{2-} 迁入。

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

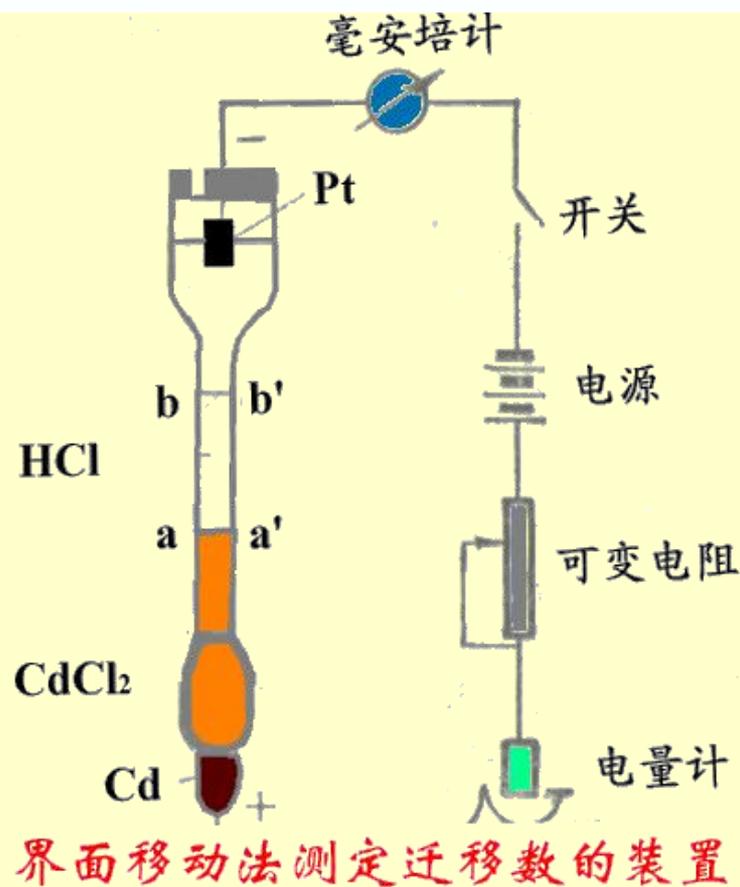
2. 界面移动法

在界移法的左侧管中先放入 CdCl_2 溶液至 aa' 面，然后小心加入 HCl 溶液，使 aa' 面清晰可见。

通电后， H^+ 向上面负极移动， Cd^{2+} 淌度比 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：

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

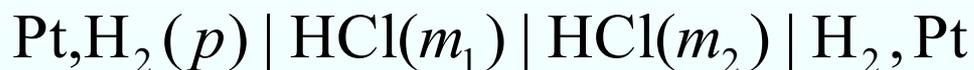
2. 界面移动法

- 界面移动法中的 CdCl_2 是作为指示溶液， 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 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.

