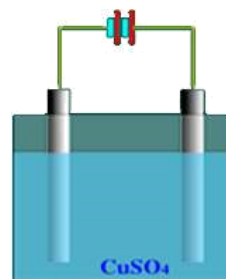
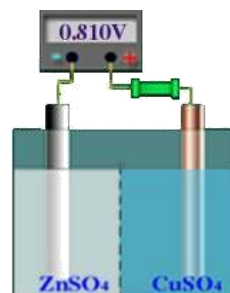


第九章 电化学

电 化 学



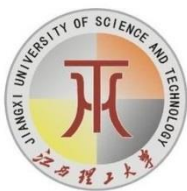
电解





本章重点难点

- (1) 掌握电解质溶液中离子的传输性质：电迁移率、迁移数、电导率、摩尔电导率等。
- (2) 掌握离子强度的概念，学会计算电解质溶液中组分的平均活度系数与活度。
- (3) 重点掌握原电池热力学，掌握电池电动势的计算和应用。
- (4) 掌握极化的概念，学会计算分解电压，理解电极电势与电解时离子析出先后顺序的关系。



目录

◆ 电解质溶液

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

◆ 可逆电池

- 9.5 原电池
- 9.6 原电池热力学
- 9.7 电极种类和电极电势
- 9.8 电池电动势测定的应用

◆ 电解和极化

- 9.9 电极的极化和超电势
- 9.10 浓差极化和极限电流
- 9.11 分解电压



◆ 电解质溶液

主要内容

9.1 电化学的基本概念和法拉第定律

9.2 离子的电迁移和迁移数

9.3 电解质溶液的电导率

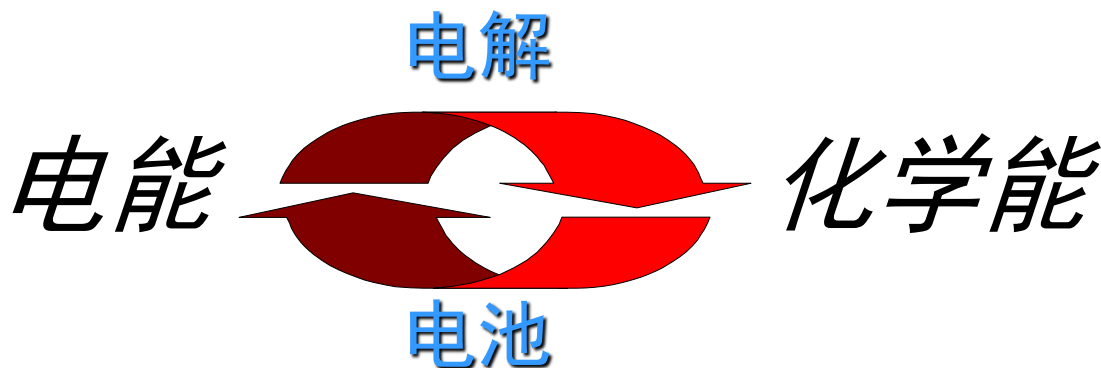
9.4 强电解质溶液理论简介



9.1 电化学的基本概念和法拉第定律

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。





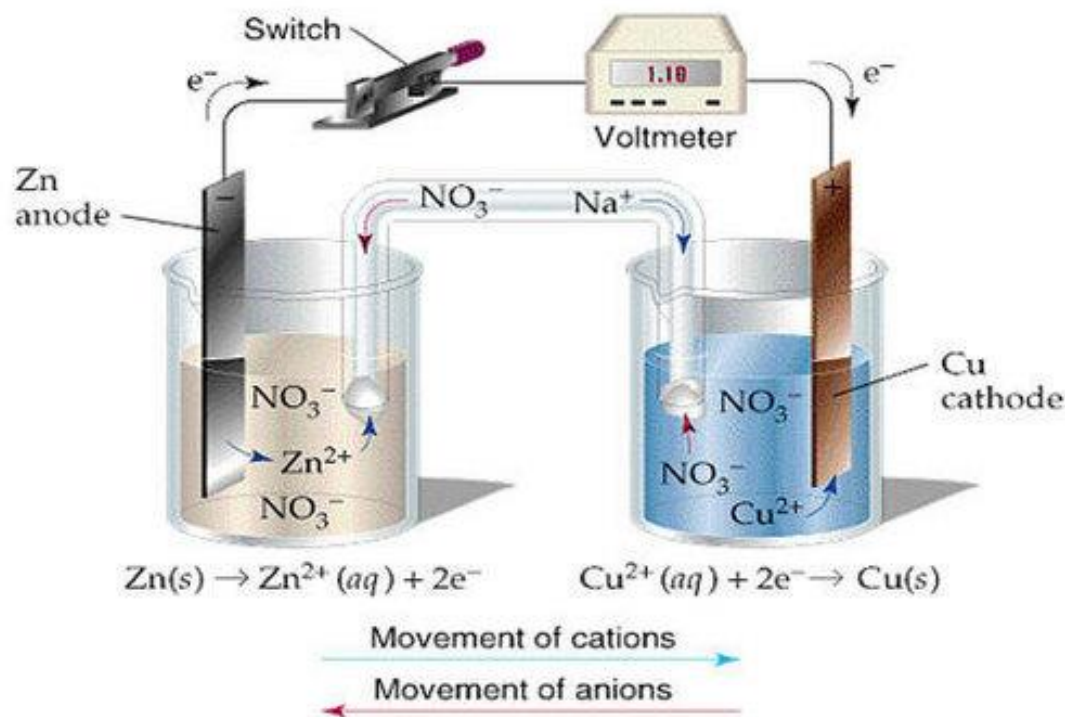
电化学研究的主要内容

1. 电解质溶液理论：如离子迁移、电导理论、电离平衡等；
2. 电化学平衡：从热力学角度可逆电池、电极电势与热力学函数之间的关系；
3. 电极极化过程：从动力学角度阐明电极上所发生的细节；
4. 实用电化学：电化学原理在各有关领域中的应用，如电池、电解等。

电化学的用途

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；电镀法腐蚀防护；电渗析去除污染物中的氟离子和铬离子。

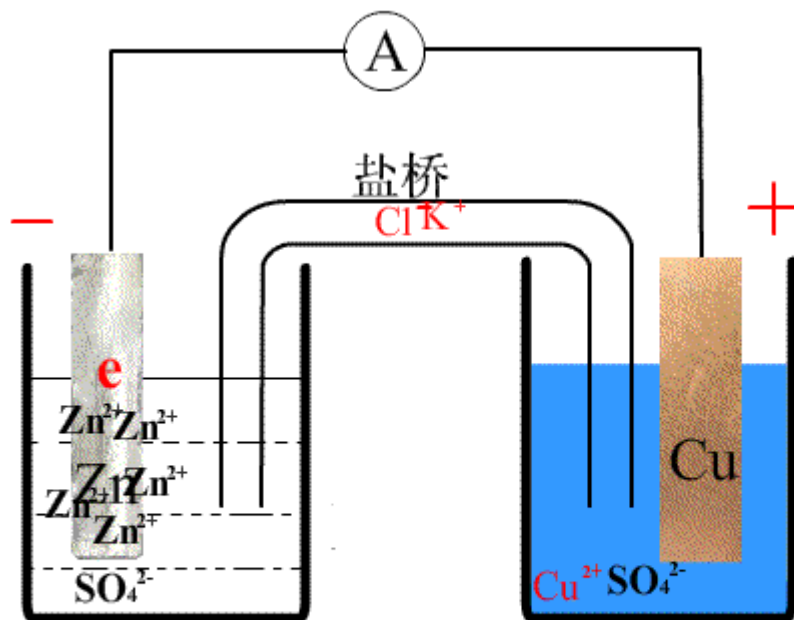




电化学的用途

电池

重要的化学电源，例如干电池、铅酸蓄电池、太阳能电池、锂离子电池、燃料电池等。





正极和负极

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。



阴极和阳极

阴极:
(*Cathode*)

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。

阳极:
(*Anode*)

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。

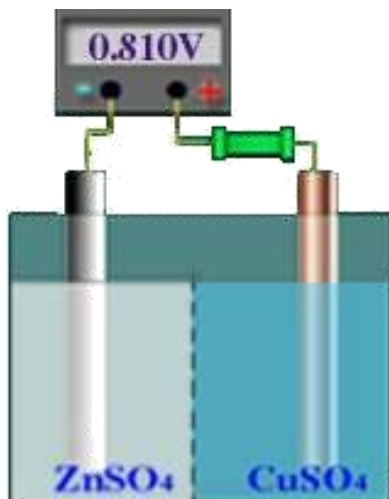


原电池

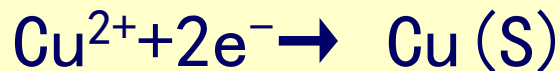
Zn电极：



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：

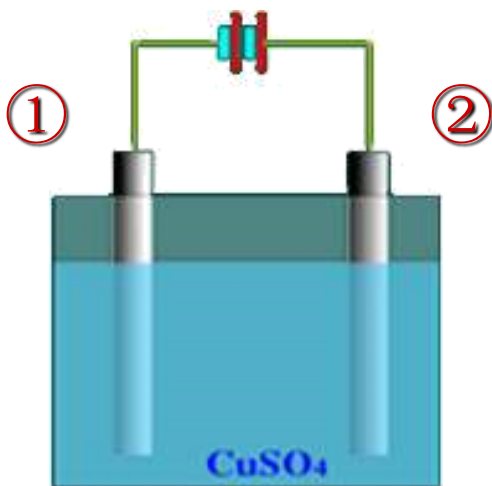


发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。

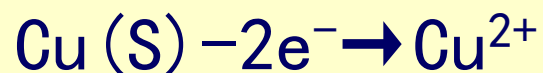


电解池

电极①:

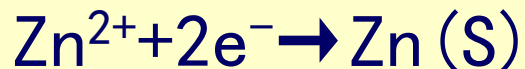


与外电源负极相接，是**负极**。
发生还原反应，是**阴极**。



电极②:

与外电源正极相接，是**正极**。
发生氧化反应，是**阳极**。





电流效率

表示式

(1)

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

表示式

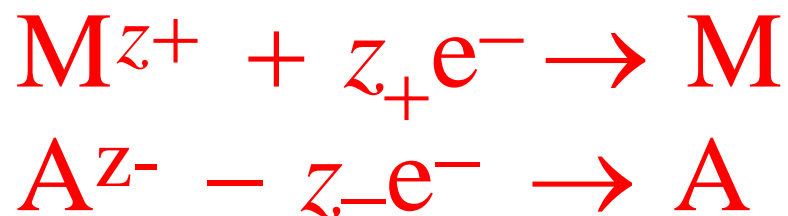
(2)

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



法拉第定律

法拉第定律： 在电极界面上发生反应物质的质量与通入的电量成正比，与得失电子数成反比。



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：

$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或} \quad Q = nzF$$



法拉第常数

法拉第常数在数值上等于1 mol元电荷的电量。

已知元电荷电量为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F = N_A \cdot e$$

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

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

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



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。



9.2 离子的电迁移和迁移数

9.2.1 离子的电迁移现象

9.2.2 电迁移率和迁移数

9.2.3 离子迁移数的测定



两类导体

1. 第一类导体

又称电子导体，如金属、石墨等。

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



两类导体

2. 第二类导体 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

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



常见离子导体

电解质溶液

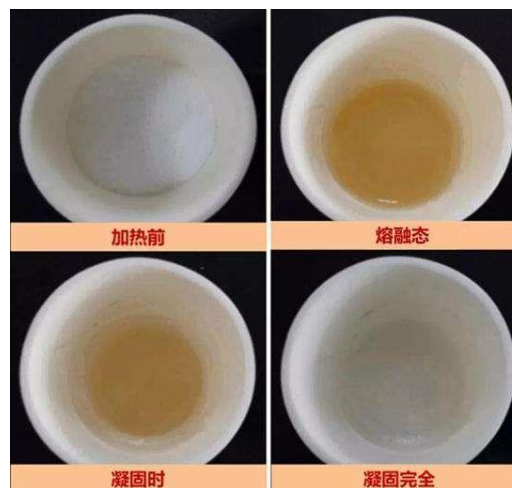


图片来源：视觉中国 www.vcg.com



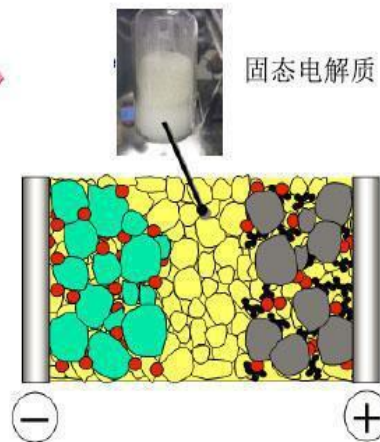
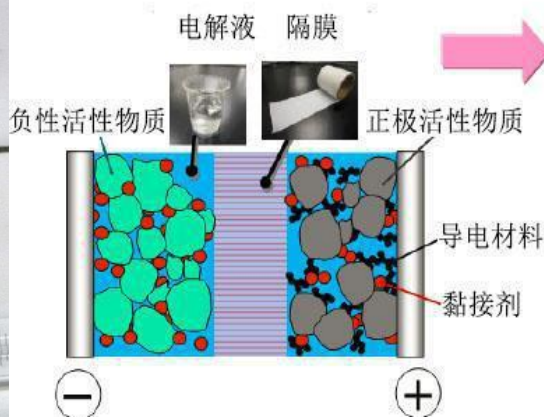
室温熔盐

高温熔盐



液态锂离子电池

全固态锂离子电池



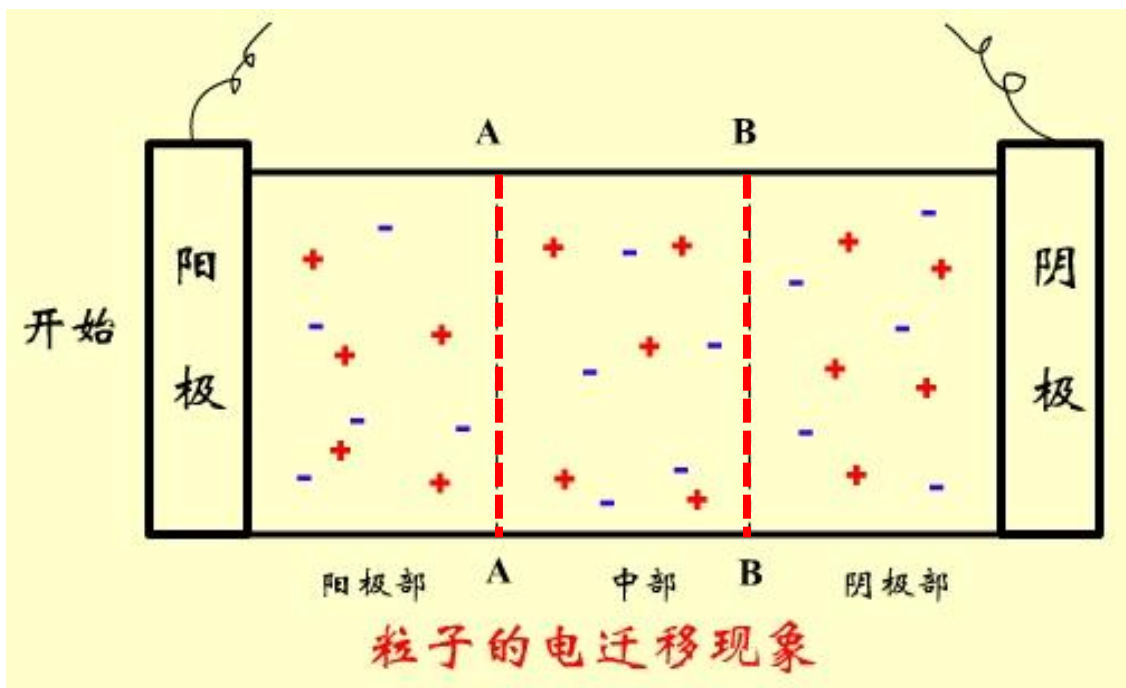
固态电解质



9.2.1 离子的电迁移现象

离子在电场作用下发生定向运动——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。





9.2.1 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。

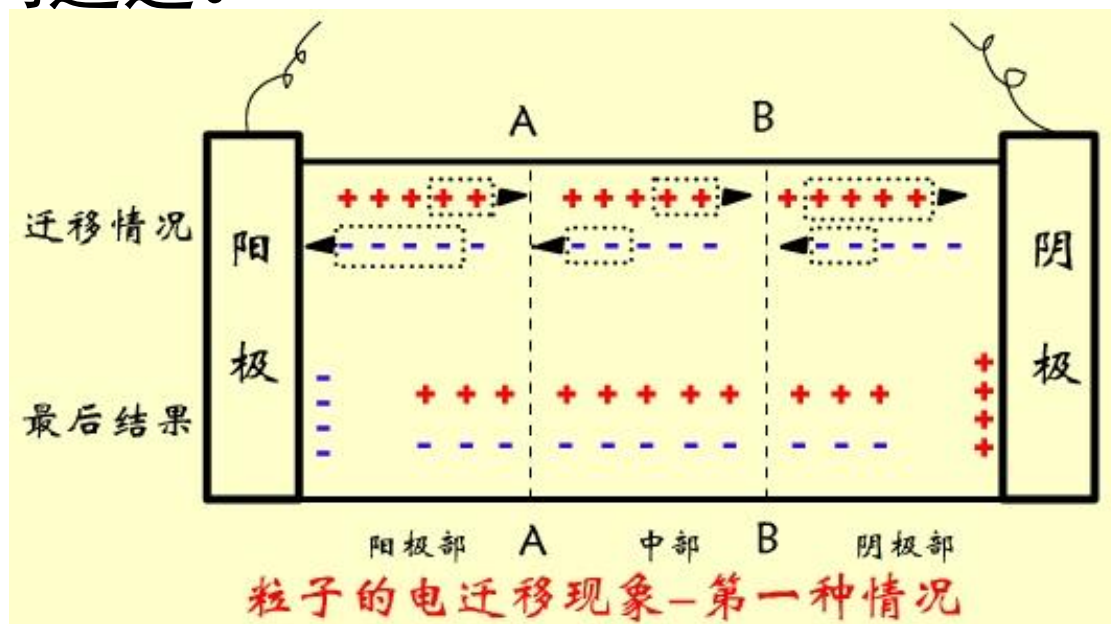
两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的运输任务。

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。



9.2.1 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。

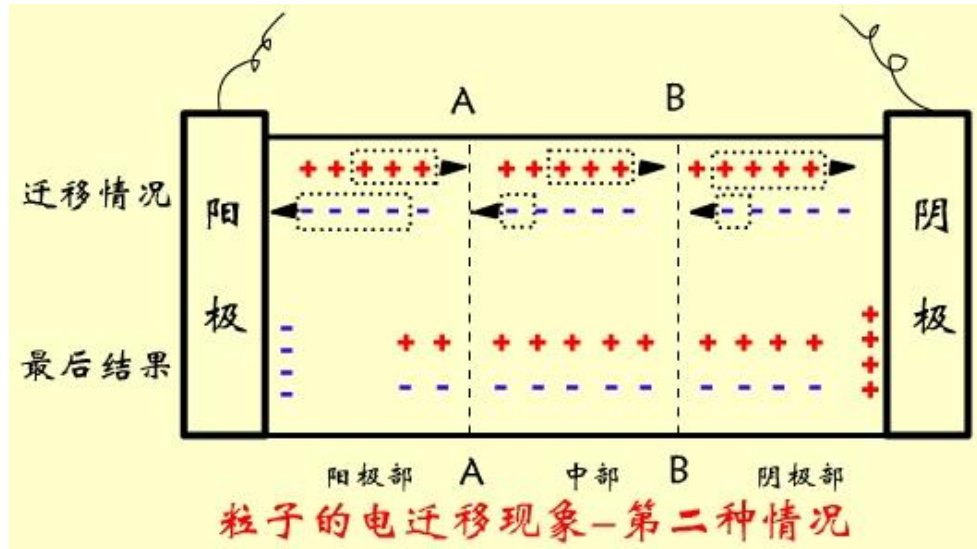


当通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了2mol, 而中部溶液浓度不变。



9.2.1 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。



9.2.1 离子的电迁移现象

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. $\frac{\text{阳极部电解质物质的量的减少}}{\text{阴极部电解质物质的量的减少}}$

$= \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)}$

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

电迁移速率 r $\left\{ \begin{array}{l} \text{电场} \\ \text{电解质} \end{array} \right.$



9.2.2 电迁移率和迁移数

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。它的单位是 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ 。

电迁移率的大小与离子本性、溶剂性质、温度、浓度等因素有关，可以用希托夫法测量。



9.2.2 电迁移率和迁移数

离子迁移数的定义：

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：

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

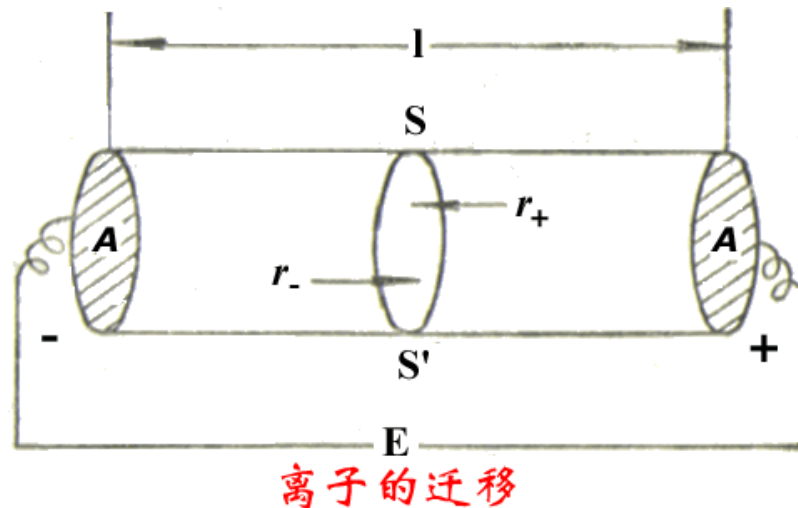
t_B 是量纲为1的量，数值上总小于1。

物理意义：代表每种参与导电的离子对电流的贡献。



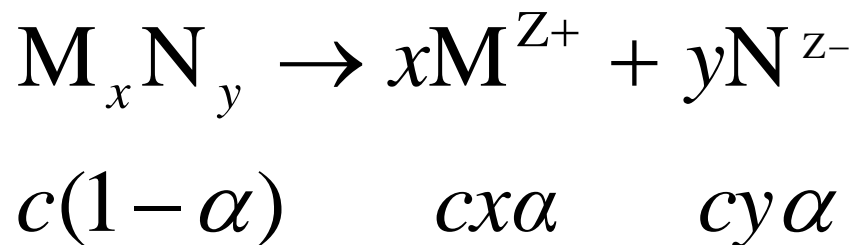
9.2.2 电迁移率和迁移数

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 。





9.2.2 电迁移率和迁移数



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 $I_- = (cy\alpha Ar_-)z_-F$



9.2.2 电迁移率和迁移数

因为溶液是电中性的，所以 $xz_+ = yz_-$

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

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

($r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}$, 电场梯度相同)



9.2.2 电迁移率和迁移数

电迁移数与迁移速率、电迁移率成正比：

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

负离子应有类似的表示式。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：

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



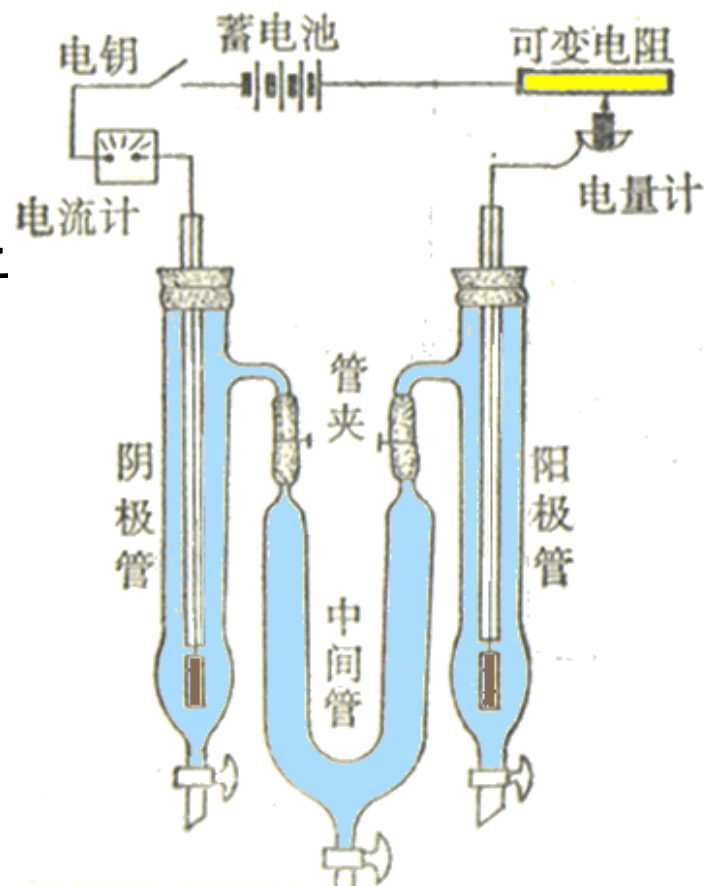
9.2.3 迁移数的测定方法

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



9.2.3 迁移数的测定方法

Hittorf 法中必须采集的数据：

1. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)。
2. 电解后含某离子的物质的量 n (终了)。
3. 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，
$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$
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。

根据物料平衡关系： $n(\text{终}) = n(\text{始}) \pm n(\text{电}) \pm n(\text{迁})$



9.2.3 迁移数的测定方法

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

$n(\text{终})$: 电解后某区（阳极区/阴极区）某离子的物质的量。

$n(\text{始})$: 电解前某区该离子的物质的量。

$n(\text{电})$: 电极反应引起的某区该离子的物质的量变化，增加（溶解）取“+”，减少（沉积）取“-”。

$n(\text{迁})$: 电解过程中某区该离子迁移的物质的量，迁入取“+”，迁出取“-”。

离子迁移数:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{Q_i}{Q} = \frac{n_{\text{迁}} z_i F}{n_{\text{电}} z_i F} = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}}$$



9.2.3 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。



9.2.3 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 $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s})$

Cu^{2+} 迁往阴极，迁移使阴极部 Cu^{2+} 增加，

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

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

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



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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



9.2.3 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。

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



上次课程回顾

- 正极、负极：电势高为正极，电势低为负极
- 阳极、阴极：氧化为阳极，还原为阴极
- 法拉第定律：在电极界面上发生反应物质的质量与通入的电量成正比，与得失电子数成反比。 $Q = nzF$
- 离子迁移率：单位电场强度的离子迁移速率
- 离子迁移数：某种离子所运载的电流与总电流之比

$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I} \quad \sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

- 希托夫法测离子迁移数

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

离子迁移数：

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{Q_i}{Q} = \frac{n_{\text{迁}} z_i F}{n_{\text{电}} z_i F} = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}}$$



9.3 电解质溶液的电导率

9.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

9.3.2 电导的测定

9.3.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

9.3.4 离子独立移动定律

9.3.5 几个有用的关系式

9.3.6 电导测定的一些应用



9.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为 Ω^{-1} 或 S，S称作西门子。

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \frac{U}{I}, \quad G = \frac{I}{U}$$

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比：

$$G \propto \frac{A}{l}$$



9.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

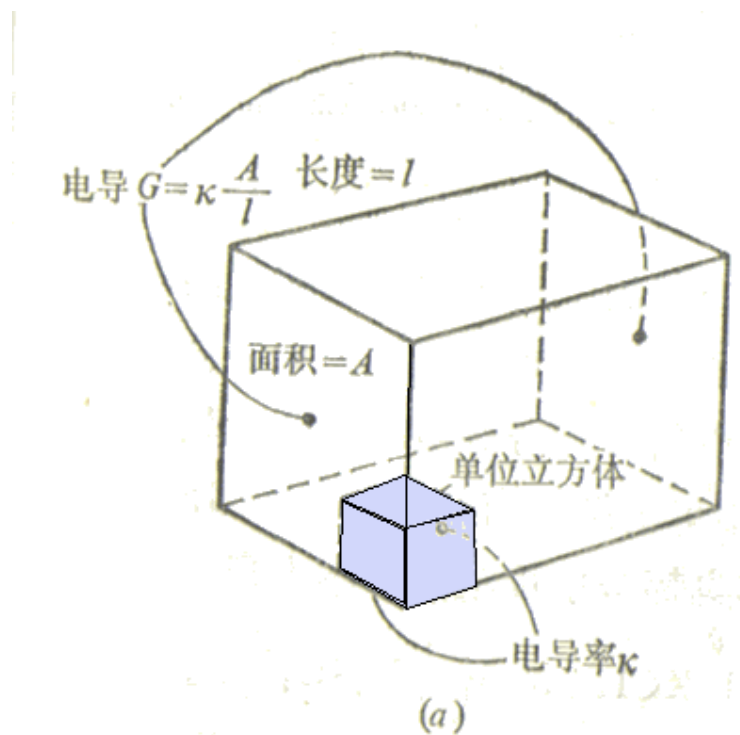
电导率 (electrolytic conductivity)
——电解质溶液导电能力的量度。

因为 $G \propto \frac{A}{l}$ $G = \kappa \frac{A}{l}$
比例系数 κ 称为电导率。

电导率相当于单位长度、
单位截面积导体的电导，
单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

电导率也就是电阻率的倒数：

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \kappa = \frac{1}{\rho}$$



电导率的定义



9.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1} 。

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} R = \kappa R$$

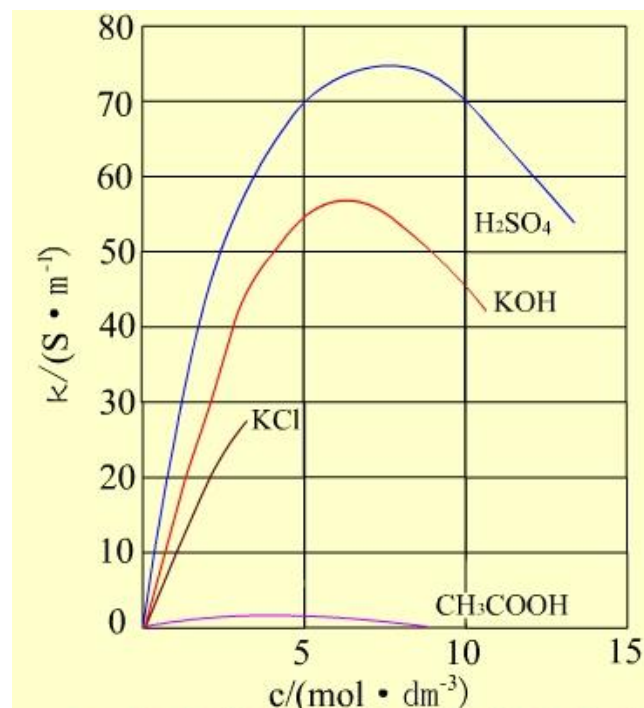
因为两电极间距离 l 和镀有铂黑的电极面积 A 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 K_{cell} 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。



电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随着浓度的增加先升高后降低。增加浓度，导电离子数目增加，电导率增加；同时离子之间的库仑力增加，离子迁移率下降，电导率下降。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。



一些电解质电导率随浓度的变化



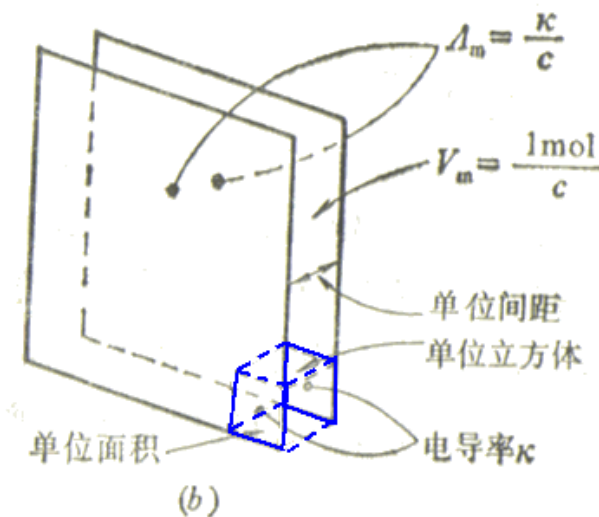
9.3.1 电导、电导率、摩尔电导率

摩尔电导率 (molar conductivity)

在相距为**单位距离**的两个平行电导电极之间，放置含有**1 mol**电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 Λ_m ，单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c}$$

V_m 是含有 1 mol 电解质的溶液的体积，单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， c 是电解质溶液的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。



摩尔电导率的定义



基本质点的选取

摩尔电导率必须对应于溶液中含有1mol电解质，但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

例如，对 CuSO_4 溶液，基本质点可选为 CuSO_4 或 $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ ，显然，在浓度相同时，含有1mol CuSO_4 溶液的摩尔电导率是含有1mol $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ 溶液的2倍。即：

$$\Lambda_m(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$$

为了防止混淆，必要时在 Λ_m 后面要注明所取的基本质点。



摩尔电导率的作用

选用摩尔电导率，便于对不同类型的电解质进行导电能力的比较，因为这时不但电解质有相同的量（都含有 1mol 的电解质），而且两极间的距离都是单位距离。



摩尔电导率与浓度的关系

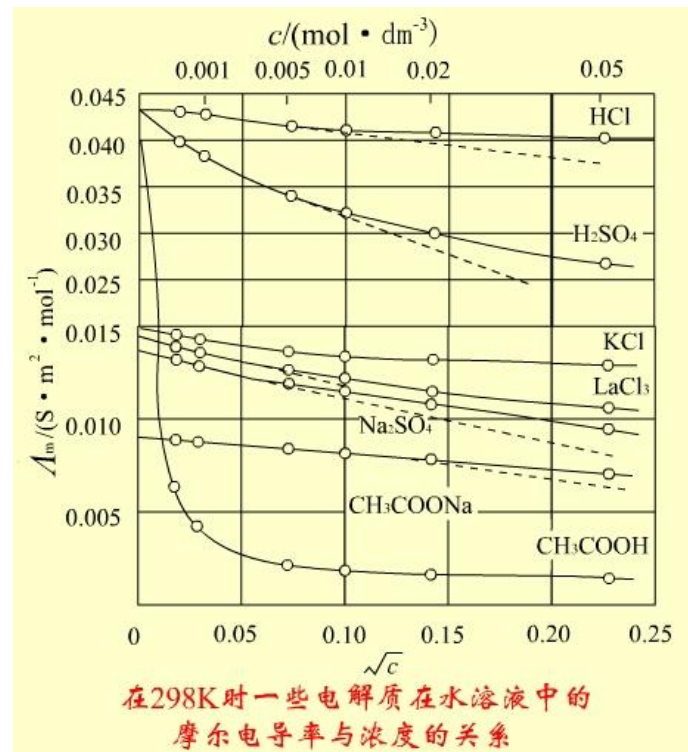
由于溶液中导电物质的量已给定，都为1mol，所以，当**浓度降低**时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的**摩尔电导率必定升高**。但不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。



摩尔电导率与浓度的关系

随着浓度下降， Λ_m 升高，通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时， Λ_m 与 \sqrt{c} 之间呈线性关系。德国科学家 [Kohlrausch](#) 总结的经验式为：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - k\sqrt{c}$$

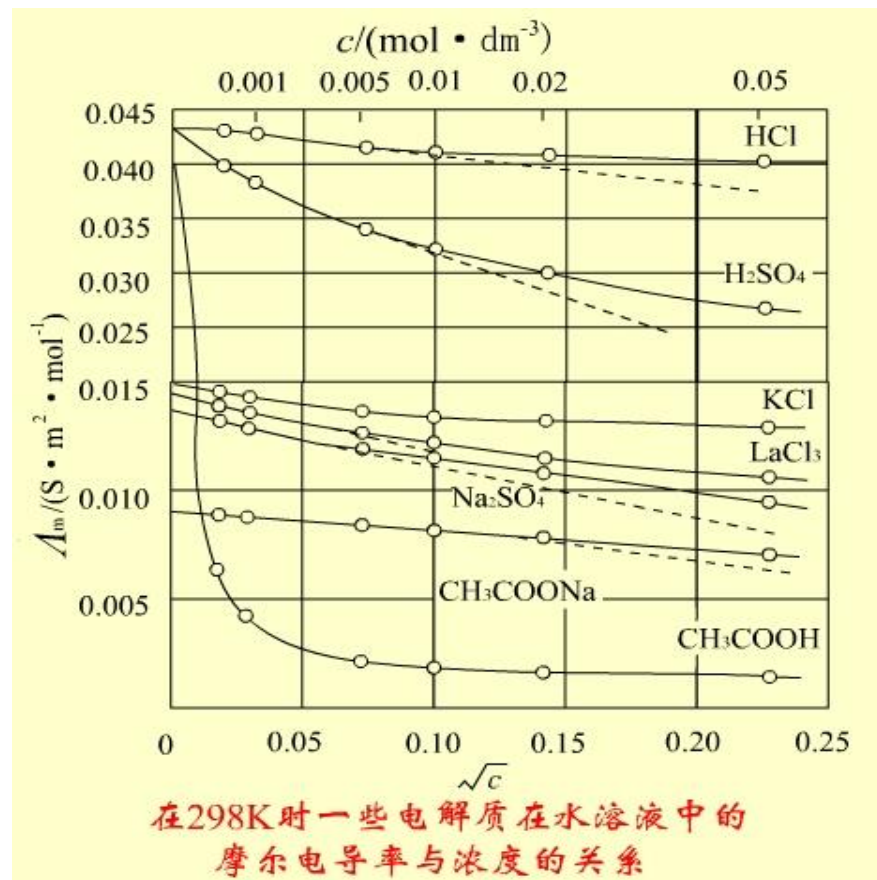


k 是与电解质性质有关的常数。将直线外推至 $c \rightarrow 0$ ，得到**无限稀释摩尔电导率** Λ_m^∞ 。



弱电解质的摩尔电导率与 c 的关系

随着浓度下降， Λ_m 也缓慢升高，但变化不大。当溶液很稀时， Λ_m 与 c 不呈线性关系，等稀到一定程度， Λ_m 迅速升高，见 CH_3COOH 的 Λ_m 与 \sqrt{c} 的关系曲线。



弱电解质的 Λ_m^∞ 不能用外推法得到。



离子独立移动定律

德国科学家Kohlrausch根据大量的实验数据，发现了一个规律：**在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和：**

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$

这就称为**Kohlrausch 离子独立移动定律**。这样，弱电解质的 Λ_m^∞ 可以通过强电解质的 Λ_m^∞ 或从表值上查离子的 $\Lambda_{m,+}^\infty$ $\Lambda_{m,-}^\infty$ 求得。



例1： CaCl_2 的无限稀薄摩尔电导率与其离子的无限稀薄摩尔电导率的关系为 (**C**)

(A) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$

(B) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} \Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$

(C) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + 2\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$

例2： 电导池两极面积都为 $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ ，两极距离为 $4 \times 10^{-2} \text{m}$ ，测得电阻为 20Ω 。池中溶液的电导率 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) 为 (**C**)

(A) 12

(B) 10

(C) 8

(D) 6



例3：25°C时，测得饱和AgCl水溶液的电导率 $3.41 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，同温度下所用水的电导率等于 $1.60 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，计算AgCl的溶度积。

解：AgCl在水中的溶解反应 $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

由于AgCl的溶解度很小，溶解的AgCl全部电离，其 $\Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl})$ 摩尔电导率接近无限稀释时的摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl})$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-)$$

查表9-4可知，无限稀释离子的摩尔电导率

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) = 62.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-) = 76.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



根据科尔劳许离子独立运动定律，无限稀释时电解质AgCl的摩尔电导率为

$$\Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) = (62.2 + 76.4) \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 138.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

AgCl 的溶解度

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_m^\infty} = \frac{(3.41 - 1.60) \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}{138.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.31 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

AgCl 的溶度积

$$K_{\text{sp}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = (1.31 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2 = 1.72 \times 10^{-4} \text{mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}$$

用同样的方法也可以求出水的离子积。



9.4 强电解质溶液理论简介

9.4.1 平均活度和平均活度系数

9.4.2 离子强度

9.4.3 强电解质溶液的离子互吸理论

9.4.4 德拜-尤格尔极限公式



9.4.1 平均活度和平均活度系数

非电解质化学势表示式

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}} &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}} \\ &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{B},m}\end{aligned}$$

$$a_{\text{B},m} = \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

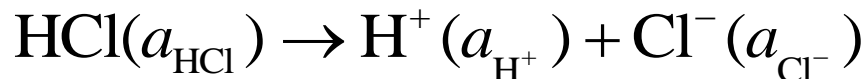
当溶液很稀，可看作是理想溶液， $\gamma_{\text{B},m} \rightarrow 1$ ，则：

$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$



9.4.1 平均活度和平均活度系数

电解质化学势的表达式



强电解质溶解后

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{HCl}}$$

全部变成离子。为简

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{H}^+}$$

单起见，先考虑1-1价

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

电解质，如HCl

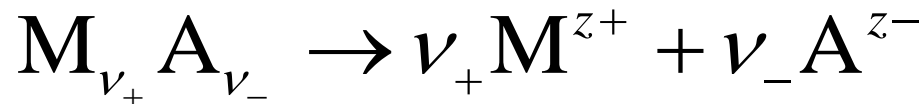
$$\begin{aligned} \mu_{\text{HCl}} &= \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \\ &= \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus} + RT(\ln a_{\text{H}^+} + \ln a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned}$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$



9.4.1 平均活度和平均活度系数

对任意价型电解质



$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{\text{B}}$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus}(T) + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\ominus}(T) + RT \ln a_-$$

$$\mu_{\text{B}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ \mu_+^{\ominus} + \nu_- \mu_-^{\ominus} + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$= \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

$$a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

电解质的活度是阴阳离子共同的贡献



9.4.1 平均活度和平均活度系数

定义： 离子平均活度 (mean activity of ions)

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度系数 (mean activity coefficient of ions)

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

$$m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$$



9.4.1 平均活度和平均活度系数

从电解质的 m_B 求 m_{\pm}

$$m_+ = \nu_+ m_B \quad m_- = \nu_- m_B$$

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ &= [(\nu_+ m_B)^{\nu_+} (\nu_- m_B)^{\nu_-}]^{1/\nu} \\ &= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m_B \end{aligned}$$

对1-1价电解质 $m_{\pm} = m_B$



9.4.2 离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和价数，而且价数的影响更显著。1921年，Lewis提出了离子强度（ionic strength）的概念。当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度 I 等于：

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

式中 m_{B} 是B离子的真实浓度，若是弱电解质，应乘上电离度。 I 的单位与 m 的单位相同。

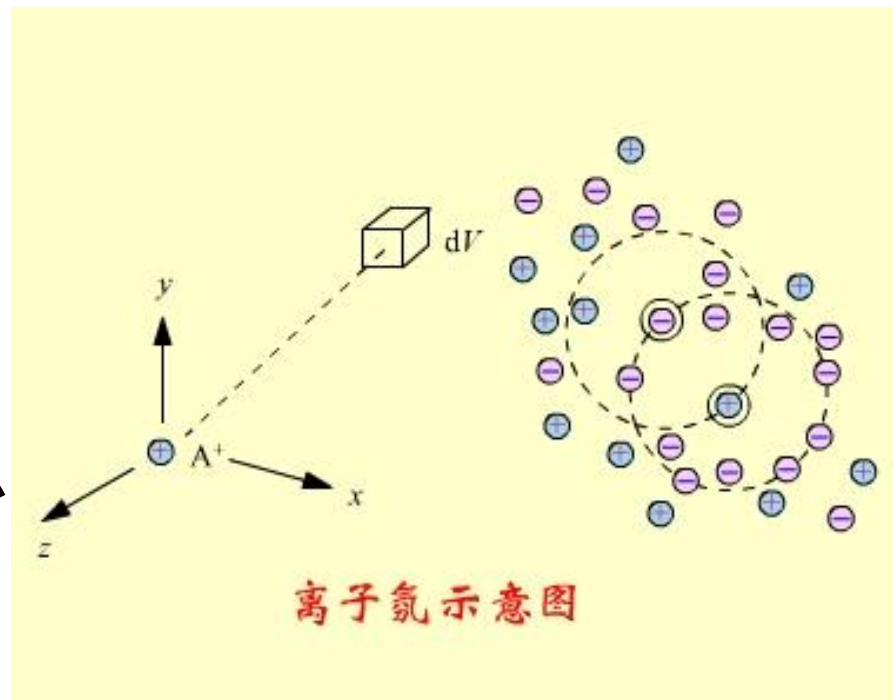


9.4.3 强电解质溶液的离子互吸理论

离子氛 (ionic atmosphere)

这是德拜-尤格尔理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。

若中心离子取正离子，周围有较多的负离子，部分电荷相互抵消，但余下的电荷在距中心离子 r 处形成一个球形的负离子氛；反之亦然。一个离子既可为中心离子，又是另一离子氛中的一员。





9.3.4 德拜-尤格尔极限定律

德拜-休克尔根据离子氛的概念，并引入若干假定，推导出**强**电解质**稀**溶液中离子活度系数 γ_i 的计算公式，称为德拜-尤格尔极限定律。

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

式中 z_i 是 i 离子的电荷， I 是离子强度， A 是与温度、溶剂有关的常数，水溶液的 A 值有表可查。

由于单个离子的活度系数无法用实验测定来加以验证，这个公式用处不大。



9.3.4 德拜-尤格尔极限定律

德拜-尤格尔极限定律的常用表示式：

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

这个公式只适用于**强**电解质的**稀**溶液、离子可以作为点电荷处理的体系。式中 γ_{\pm} 为**离子平均活度系数**，从这个公式得到的 γ_{\pm} 为**理论计算值**。用电动势法可以测定 γ_{\pm} 的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。



例1：电解质的离子强度定义为 $I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$ ，1 mol/kg 的 CaCl_2 水溶液的 $I = \underline{3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$ 。

例2：等量的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 LaCl_3 水溶液及 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液混合后，溶液的离子强度 $I = \underline{0.175 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$ 。

例3：在 25°C 时， $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液的离子平均活度因子(系数)为 $(\gamma_{\pm})_1$ 与 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaSO_4 溶液的离子平均活度因子为 $(\gamma_{\pm})_2$ 的关系是：（ **A** ）

(A) $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$

(B) $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$

(C) $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$

(D) 无法比较



例4：相同温度、相同浓度的NaCl, MgCl₂, MgSO₄的稀水溶液，其离子平均活度系数的大小是：

γ_{\pm} (NaCl) > γ_{\pm} (MgCl₂) > γ_{\pm} (MgSO₄)
(选填<, =, >)。

强电解质稀溶液的离子平均活度系数与电荷数密切相关，电荷数越大越负。