

# 摩尔电导率的来龙去脉.

1. 宏观定义:  $\Lambda_m = \sigma \cdot V_m$  将反映溶液导电性的  $\sigma$  中由粒子浓度带来的影响排除, 纯粹表示粒子导电性.

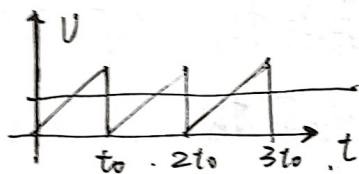
$$V_m = \frac{1}{c}, \text{单位 } L/mol.$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, R = \rho \frac{L}{S} \Rightarrow \Lambda_m = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \cdot \frac{SL}{n}$$

$$\Lambda_m = \frac{1}{R} \cdot \frac{L^2}{n} \quad \text{实验测定.}$$

令  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $L = 1 \text{ m}$ . 测电导数值与  $\Lambda_m$  相同

2. 微观印证:



$$\bar{v} \triangleq v = \frac{1}{2} a t_0$$

$$a = \frac{qE}{m}, E = \frac{U}{L} \} \rightarrow U = \frac{2mLv}{qt_0}$$

$$I = nq\sigma v, R = \frac{U}{I}, R = \rho \frac{L}{S} \text{ 联立.}$$

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 t_0}{2m}, n_0 \text{ 为单位体积粒子数.}$$

$$n_0 = \frac{n \cdot N_A}{V} = c \cdot N_A = \frac{N_A}{V_m} \text{ 与浓度相关.}$$

$$\Lambda_m = \sigma \cdot V_m = \frac{N_A q^2 t_0}{2m} \text{ 仅与微粒相关}$$

4. 应用.

1.  $\lambda$  为当量电导.  $\lambda = \frac{1000 \sigma}{N} \leftarrow \text{当量浓度 (1L 溶液 } N \text{ g 溶质)}$

$\lambda$  粗略地等价于  $\Lambda_m$  (相差一个  $M$  摩尔质量.  $\lambda \times M = \Lambda_m$ )

$$\text{由此可以表示电离度 } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{100}} = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m\infty}} \quad 4.1.$$

$\lambda_{100}$   $\Lambda_{m\infty}$  为无限稀释. 接近完全电离. (平衡正向移动到最大)

2. 另一方面. 溶液依数性  $\Delta p, \Delta T_f, \Delta T_b \propto \chi$  (摩尔分数)  
在稀溶液中.  $\Delta T_f \propto n$  (摩尔数), (若  $n$  近似不变)  
电离使  $n \uparrow$ .

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$n(1+\alpha) \quad n\alpha \quad n\alpha \rightarrow n_2 = n(1+\alpha)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta T_{f1}}{\Delta T_{f2}} = \frac{n_1}{n_1(1+\alpha)} = \frac{1}{1+\alpha} \text{ 可以求得 } \alpha$$

两种方法求得  $\alpha$  相近 (电导法与依数性法)

印证了 Arrhenius 电离学说 . 4.2

### 3. 配合物的异构现象.

异构 = 结构异构 + 空间异构

- 几何异构 (cis/trans)
- 旋光异构

内界与外界间

- 电离异构.  $\chi_1/\chi_2 \rightarrow \text{可能}$
- 水合异构.  $H_2O/\chi^- \rightarrow \text{一定}$

$\Lambda_m$  差异!

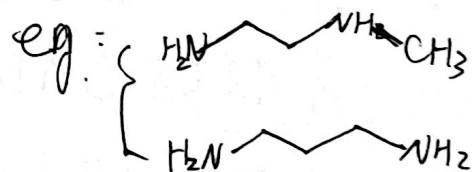
内界  $H_2O$  减少  $\Rightarrow$  外界  $H_2O$  多,  $\chi^-$  少

$$\Rightarrow \Lambda_m = \frac{N_A q^2 z_0}{2m} \quad \text{中 } q \downarrow \Rightarrow \Lambda_m \downarrow$$

内界与外界间  $\sim$  配位异构.

内界之内

- 配体与中心原子间  $\sim$  键合异构
  - $-NO_2$
  - $-ONO$
  - $-SCN$
  - $-NCS$
- 配体自身  $\sim$  配体异构



可以用  $\Lambda_m$  区分水合异构体 . 4.3

### 4. 选用导电性好的电解液制电池. (离子导体选取依据) . 4.4