

# 6A 电解质溶液

电解质溶液,例如食盐水,具有普通溶液所不具有的导电性,这是因为溶液中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 在电场的作用下能发生定向移动,起到传递电荷的作用.除此之外,带异种电荷的离子之间还存在吸引力,带同种电荷的离子之间还存在排斥力.以上种种原因,都使得电解质溶液与一般的溶液性质并不完全相似.因此,我们将在本节简单的讨论其性质.

## 6A.1 电解质溶液的电导

### 电导,电导率和摩尔电导率

物质的导电能力,通常用电阻 $R$ 来表示.而对于电解质溶液,我们更希望直观地判断其导电能力,这一物理量越大,电解质溶液的导电能力就越强.因此,可以定义**电导**来衡量其导电能力.

**Definition 6A.1.1 电导**  
电导 $G$ 定义为电阻 $R$ 的倒数,即 $G = \frac{1}{R}$ .

导体的电阻与其长度 $l$ 成正比,与其横截面积 $S$ 成反比,比例系数为电阻率 $\rho$ ,它与导体的材料有关.于是

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

因此,物体的电导

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$$

同样地,可以定义**电导率**以衡量材料的导电能力.

**Definition 6A.1.2 电导率**  
电导率 $\kappa$ 定义为电阻率 $\rho$ 的倒数,即 $\kappa = \frac{1}{\rho}$ .

对于不同浓度的溶液,其中离子的数目不同,因而导电性也是不同的.因此,可以定义**摩尔电导率**.

**Definition 6A.1.3 摩尔电导率**  
摩尔电导率 $\Lambda_m$ 定义为溶液电阻率与摩尔浓度的之比,即 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ .  
摩尔电导率的操作定义<sup>1</sup>为在两个相距1 m的平行电极板之间充入含有1 mol电解质的一定浓度的溶液时具有的电导.

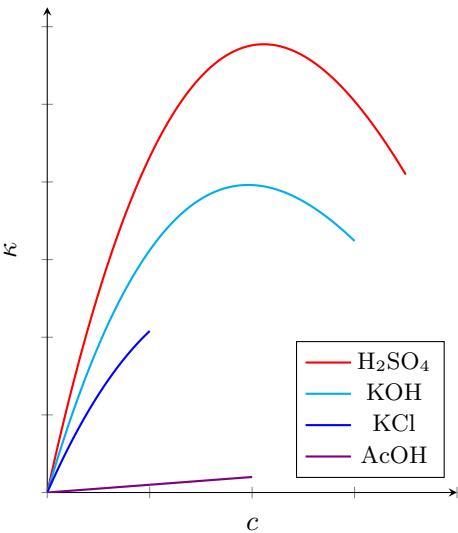
<sup>1</sup>操作定义,是根据可观察,可测量,可操作的特征来界定变量含义的方法.

在讨论摩尔电导率时,需要指定电解质的基本单元.例如 $\Lambda_m(\text{NaCl})$ 和 $\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$ 在操作定义中分别指NaCl为1 mol和 $\text{Na}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 的总量为1 mol.对于同一浓度的NaCl溶液,有

$$\Lambda_m(\text{NaCl}) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{NaCl}\right)$$

### 电导率,摩尔电导率与浓度的关系

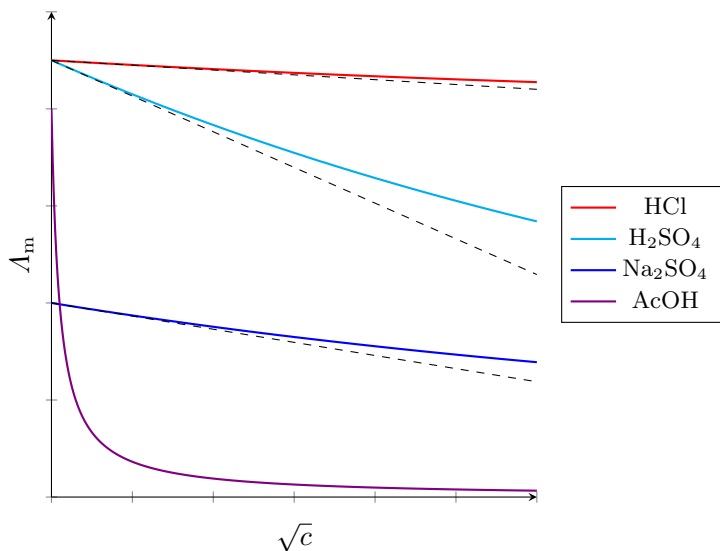
我们先讨论浓度与电导率的关系.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示.



可以看出,在一定浓度范围内,强电解质的电导率 $\kappa$ 随浓度的上升而上升,这是由于溶液中离子的浓度上升使得导电的粒子数增多;超过一定浓度范围后, $\kappa$ 随浓度增大而减小,这是由于离子变得密集,正负离子间的吸引力增大,限制了离子的导电能力所致.

对于弱电解质而言, $\kappa$ 随浓度变化不显著.浓度增大,虽然单位体积溶液的电解质分子数增多,但电离度却随之减小,因此离子的浓度变化不大.

与电导率所不同,电解质的摩尔电导率 $\Lambda_m$ 却总是随着浓度的增加而减小.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示(注意这里的横坐标为 $\sqrt{c}$ ).



对于强电解质,浓度上升时两电极间的电解质数量仍保持1 mol,参加导电的离子数目没有变化,而浓度上升,离子间引力变大,离子迁移速度略有减小,于是 $\Lambda_m$ 随着 $\sqrt{c}$ 的增加而缓慢减小.

对弱电解质,浓度上升时虽然电极间的电解质数量不变,但电离度大大减小,导致参加导电的离子数目大大减少,于是 $\Lambda_m$ 随着 $\sqrt{c}$ 的增加而迅速减小.

另外,可以发现当浓度 $c$ 趋近于0时,各种物质的摩尔电导率都趋近于一定值,这一值记为极限摩尔电导率.

#### Definition 6A.1.4 极限摩尔电导率

电解质溶液在浓度趋于0时的摩尔电导率也趋于某一定值(即溶液无限稀释时的摩尔电导率),这一定值记为该电解质溶液的极限摩尔电导率,记为 $\Lambda_m^\infty$ .

Kohlrausch发现对于强电解质而言,在浓度较低时 $\Lambda_m$ 与 $\sqrt{c}$ 呈现线性关系,即

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 + \beta\sqrt{c})$$

我们在上图中也标出了相应的虚线以直观地表现这一关系.因此,取浓度较低时的几组 $\Lambda_m$ - $\sqrt{c}$ 数据,线性回归得到直线后外推至 $c = 0$ 即可得到对应的 $\Lambda_m^\infty$ .

然而,对于弱电解质,稀释时伴随着电解质的电离.即使在很稀的时候, $\Lambda_m$ 仍然与 $\sqrt{c}$ 没有明显的线性关系,上述外推法求 $\Lambda_m^\infty$ 有很大的误差.Kohlrausch提出的离子独立移动定律解决了这一点.他发现以下关系

$$\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{HNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{KNO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{LiCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{LiNO}_3) = \dots$$

即无限稀释后 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 对 $\Lambda_m^\infty$ 的贡献之差相同,不会因为正离子的改变而改变.对于负离子,这一关系仍然成立.因此,Kohlrausch假定各种离子在无限稀释具有恒定的 $\Lambda_m^\infty$ ,电解质的 $\Lambda_m^\infty$ 就是组成它的各种离子的 $\Lambda_m^\infty$ 之和.

### Theorem 6A.1.5 离子独立移动定律

电解质的 $\Lambda_m^\infty$ 就是组成它的各种离子的 $\Lambda_m^\infty$ 之和.对于组成为 $M_{\nu+}X_{\nu-}$ 的电解质,其极限摩尔电导率

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

其中 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别为两种离子各自的极限摩尔电导率.

这样,对于弱电解质就可以间接地求出其 $\Lambda_m^\infty$ .以AcOH为例,有

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{AcOH}) &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-) \\ &= (\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) + (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{AcO}^-)) - (\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{AcONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})\end{aligned}$$

而HCl,AcONa和NaCl都是强电解质,因此后面的三个数据都是容易得到的.

### 电导率测定的应用

电导率测定可以求算弱电解质的解离度和解离常数.

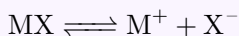
#### Derivation.

在弱电解质溶液中,只有已经解离成离子的部分才能承担导电的任务.电导率与离子浓度成正比,即 $\kappa = k c_{\text{ion}}$ (我们在6A.2中将会知道这可以由电迁移率推出).设弱电解质在某条件下的解离度为 $\alpha$ ,无限稀释时的解离度 $\alpha^\infty = 1$ ,则有

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\frac{\kappa}{c^\infty}}{\frac{\kappa^\infty}{c^\infty}} = \frac{k \frac{c_{\text{ion}}}{c^\infty}}{k \frac{c_{\text{ion}}^\infty}{c^\infty}} = \frac{\alpha}{\alpha^\infty} = \alpha$$

即摩尔电导率 $\Lambda_m$ 与极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty$ 的比值为 $\alpha$ .

我们考虑1:1型电解质MX,其电离平衡



设MX的分析浓度为 $c$ ,则有

$$K^\ominus = \frac{c(\text{M}^+)c(\text{X}^-)}{c(\text{MX})c^\ominus} = \frac{c\alpha^2}{c^\ominus(1-\alpha)} = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

上式亦可以改写为便于线性回归的形式,即

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{1}{c^\ominus K^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2} \cdot c \Lambda_m$$

以 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 对 $c\Lambda_m$ 线性回归即可得 $K^\ominus$ .在求算 $K^\ominus$ 时,尽量代入查阅手册的 $\Lambda_m^\infty$ (这是由前面的离子独立移动定律得到的),因为线性回归得到的 $\Lambda_m^\infty$ 并不那么准确.

上述结论就是Ostwald稀释定律.

### Theorem 6A.1.6 Ostwald稀释定律

(1 : 1型的)弱电解质的解离平衡常数 $K^\ominus$ 与解离度 $\alpha$ 满足

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

用摩尔电导率代替解离度即可得

$$K^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$$

电导率测定还可以用于判断水的纯度,测量难溶盐的溶度积等.由于其原理类似且比较简单,因此这里就不再详细讲述了.你可以自行查阅相关资料.

## 6A.2 离子的电迁移率与迁移数

### 离子的电迁移率与迁移数

在研究电解质溶液的导电能力后,我们现在着重关注离子是如何完成导电任务的.在外加电场的影响下(通常是在溶液两端接电源<sup>2</sup>),正离子将向电势低的地方(即与电源负极连接的地方)移动,负离子将向电势高的地方移动.

不同的离子有不同的移动速度,这与离子本身的性质(包括电荷数,离子半径,水合程度等)和溶液的黏度都有关系.除此之外,所有离子的移动速率都随着电场强度的增加而增加,这是因为它们受到的电场力在增大,因此速度也相应增大.

#### Hint.

有的书上用电位梯度 $\text{grad } U$ 代替此处的电场强度 $\mathbf{E}$ 描述离子运动速率的影响因素.事实上,电位梯度即(空间中)电压 $U$ 下降最快方向上的 $U$ 对位置 $\mathbf{x}$ 的导数,用 $\frac{dU}{d\mathbf{x}}$ 表示.在物理学上,这一矢量的负值就等于此处的电场强度矢量 $\mathbf{E}$ ,即

$$\mathbf{E} = -\frac{dU}{d\mathbf{x}}$$

对于一维的情形,即电场线相互平行,在截面上任意一点的电压都相同的情形有 $E = \frac{dU}{dl}$ .这里取的是电场强度矢量的模,因此没有负号.

实验发现,离子的迁移速率与此处的电场强度成正比.因此可以定义离子的**电迁移率**以描述离子的迁移速率,从而将前面的两种影响(离子和溶液的性质,电场强度)分别考虑.

<sup>2</sup>这就构成了电解池,我们将在**6B**中详细描述这种装置的组成.现在,你只需要简单理解即可.

### Definition 6A.2.1 离子电迁移率

离子在溶液中的运动速率 $v_{\text{ion}}$ 满足

$$v_{\text{ion}} = u_{\text{ion}}E$$

其中 $E$ 为此处的电场强度, $u_{\text{ion}}$ 相当于单位电场强度下离子的运动速率,称为**离子电迁移率**或**离子淌度**.

由于离子的迁移速率不同,因此在溶液导电时承担的迁移电荷的任务量也不同.我们知道在电路中的任意一个截面上都有 $I = \frac{Q}{t}$ ,其中 $Q$ 为通过截面的电荷量.对于电解质溶液中的截面,由于阴阳离子分别向相反的方向迁移,因此形成的电流方向是相同的,总的电流贡献就是两者各自形成电流的加和.因此,某种离子对总电流的贡献,可以由它形成的电流与总电流之比得到,这就是**迁移数**.

### Definition 6A.2.2 迁移数

把电解质溶液导电时,离子ion运载的电流 $I_{\text{ion}}$ 与总电流 $I$ 之比记作ion的**迁移数**,记作 $t_{\text{ion}}$ ,即

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I}$$

我们现在来推导迁移数与离子电迁移率之间的关系.

### Derivation.

继续我们对电流的考虑,在电解质溶液的垂直于电场线的截面 $S$ (例如在圆柱形的容器两侧用圆金属板封装,在其中加满电解质溶液,取平行于圆柱底面的截面)上有

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{1}{t} \sum_{\text{ion}} Q_{\text{ion}}$$

其中 $Q_{\text{ion}}$ 为各种离子在时间 $t$ 内运载的总电荷量.

对于某种离子ion,设其迁移速率为 $v_{\text{ion}}$ .在一定时间内通过 $S$ 的离子可以由一个底面为 $S$ ,高为 $v_{\text{ion}}t$ 的圆柱所包括(这和我们在1B.4.4中讨论气体的碰撞频率时的方法有些类似).设 $S$ 的面积为 $A$ ,通过 $S$ 的ion的总数

$$N_{\text{ion}} = c_{\text{ion}}V N_{\text{A}} = c_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}tN_{\text{A}}$$

ion运载的电流<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} I_{\text{ion}} &= \frac{Q_{\text{ion}}}{t} = \frac{\nu_{\text{ion}}eN_{\text{ion}}}{t} = \frac{c_{\text{ion}}\nu_{\text{ion}}Av_{\text{ion}}teN_{\text{A}}}{t} \\ &= \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}v_{\text{ion}}AF = \nu_{\text{ion}}c_{\text{ion}}u_{\text{ion}}EAF \end{aligned}$$

<sup>3</sup>下面式子中的 $F$ 为Faraday常数,即1 mol元电荷所带的电量.我们将在后面的Faraday电解定律中正式地提到它.

由此可得总电流

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}$$

于是ion的迁移数

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{I} = \frac{\nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}{\sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}}}$$

特别地,如果溶液中只有一种电解质 $M_{\nu_-} Z_{\nu_+}$ ,由 $M^{\nu_+}$ 和 $Z^{\nu_-}$ 构成,浓度为 $c$ ,那么

$$c_+ = \alpha \nu_- c \quad c_- = \alpha \nu_+ c$$

其中 $\alpha$ 为电解质的解离度.从而

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

从上面的过程进一步推导,还可以得出摩尔电导率与电迁移率的关系.

### Derivation.

我们已经知道

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \sum_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} u_{\text{ion}} \quad (1)$$

对于一种电解质,设其解离度为 $\alpha$ ,则(1)可以写成

$$I = \sum_{\text{ion}} I_{\text{ion}} = EAF \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (2)$$

仍然考虑前面的圆柱形的容器,其中的电场应当是匀强的.设其长度为 $l$ ,则有

$$E = \frac{U}{l} \quad (3)$$

根据欧姆定律和电导率的定义可得此时溶液的电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{I}{U} \frac{l}{A} \quad (4)$$

将(2)和(3)代入(4)可得

$$\kappa = F \nu_+ \nu_- c \alpha (u_+ + u_-) \quad (5)$$

于是摩尔电导率 $\Lambda_m$ 为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \alpha \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (6)$$

无限稀释时电解质完全解离, $\alpha = 1$ ,则有

$$\Lambda_m^\infty = \frac{\kappa}{c} = \nu_+ \nu_- (u_+ + u_-) F \quad (7)$$

因此有

$$\frac{A_m}{A_m^\infty} = \alpha \quad (8)$$

即我们在推导6A.1.6时所做的假设.

## 离子迁移数的测定

从上面的理论推导可以看出,测定迁移数可以得出许多不易测定的物理量.而迁移数本身的测定也需要一些巧妙的方法.我们在这里介绍两种方法.

**Hittorf法:**该方法的装置是一个电解装置的改进版本.在阳极溶液和阴极溶液之间额外增加一个中间管,在中间管内装已知浓度的电解质溶液,接通电源,使很小的电流通过电解质溶液,这时正、负离子分别向阴、阳两极迁移,同时在电极上有反应发生,致使电极附近的溶液浓度不断改变,而中部溶液的浓度基本不变.通电一段时间后,对阳极(或阴极)的电极和溶液称重和分析,从而根据阴极部(或阳极部)溶液中电解质含量的变化及串联在电路中的电量计上测出的通过的总电量算出离子的迁移数.

我们以一个简单的例子来理解Hittorf法的原理.

### Exercise E.6A.1

在Hittorf法的装置中用Cu电极电解CuSO<sub>4</sub>溶液.控制电路的电流恒定为10.0 mA,电解时间为 $4.73 \times 10^{-3}$  s,阴极(即Cu<sup>2+</sup>被还原的一侧)溶液中的CuSO<sub>4</sub>的质量由电解前1.1694 g变为1.1451 g.求Cu<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的迁移数.

在解决这个问题之前,我们需要知道电解溶液的一条基本定律.这是由Michael Faraday研究电解实验的结果得出的.

### Theorem 6A.2.3 Faraday电解定律

当电流通过电解质溶液时,在电极(即导体与电解质溶液的界面)上发生化学反应的物质X的物质的量与通入的电量成正比.若几个电解池串联通入一定的电量后,各个电极上发生化学反应的物质X的物质的量相同.

我们用Faraday常数 $F$ 换算电子的电量 $Q$ 与物质的量 $n$ ,它定义为 $F = eN_A$ ,即1 mol元电荷(一个电子具有的电量的绝对值)的电量.这样就有 $Q = nF$ .

我们可以简单地理解Faraday电解定律:一个回路中各处的电流相同,因而一段时间内通过的电子数目是相等的.特别地,在发生化学反应的界面上,电子由化学反应传递,因此反应的产物的物质的量与通过电子的物质的量成正比,即与通入的电量成正比.

对于上面的例子,在阴极上发生反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ ,通过2 mol电子就生成1 mol Cu.



### Solution.

在了解Faraday电解定律之后,我们来考虑上述装置中的变化.阴极中 $\text{Cu}^{2+}$ 的数量的改变主要是由 $\text{Cu}^{2+}$ 的迁入和在电极上的还原.于是可以写出

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} - n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}}$$

这里下标mi代表migration,意为迁移;下标re代表reaction,意为反应.

根据反应前后 $\text{CuSO}_4$ 质量变化可得

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\Delta m_{\text{CuSO}_4}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1.1451 - 1.1694}{159.62} \text{mol} = -1.52 \times 10^{-4} \text{mol}$$

根据Faraday电解定律可得

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \frac{Q}{F} = \frac{It}{2F} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 4.73 \times 10^3}{2 \times 96485} \text{mol} = 2.45 \times 10^{-4} \text{mol}$$

于是

$$n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}} = \Delta n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{2+},\text{re}} = 9.3 \times 10^{-5} \text{mol}$$

于是 $\text{Cu}^{2+}$ 承载的电流

$$I_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{Q_{\text{Cu}^{2+}}}{t} = \frac{2n_{\text{Cu}^{2+},\text{mi}}F}{t} = \frac{2 \times 9.3 \times 10^{-5} \times 96485}{4.73 \times 10^3} \text{A} = 3.8 \times 10^{-3} \text{A}$$

于是 $\text{Cu}^{2+}$ 的迁移数

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{I_{\text{Cu}^{2+}}}{I} = 0.38$$

根据前面提到的溶液中只有一种电解质时两种离子的迁移数的关系,可得

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 - t_{\text{Cu}^{2+}} = 0.62$$

总结来看,只要通过物质的量守恒求出一段时间内迁移到阴极(或阳极)的离子的数目,就可以求出其承担的电流,进而求出迁移率.

虽然Hittorf法的装置和原理比较简单,但由于实际操作中很难避免溶液的对流,扩散,振动等引起的离子的额外迁移,因此不易获得很准确的结果.下面这种方法相对Hittorf法则更加准确.

**界面移动法:**将两种含有共同阴离子(或阳离子)的溶液按顺序小心地装入竖直放置的细管中,由于两种溶液的折射率不同而在中间形成明显的界面.对细管通电,使得离子发生迁移,根据界面迁移的距离就可以求出离子的迁移数.

同样地,我们以一个简单的例子来理解界面移动法的原理.

### Exercise E.6A.2

向下端为Cd电极,上端为Pt电极的细管中加入一定量的CdCl<sub>2</sub>溶液,再小心加入HCl溶液充满细管.记两种溶液界面为S,细管的横截面积 $A = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ,HCl的浓度为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .以Cd作为阳极,对细管通 $11.4 \text{ mA}$ 的电流,持续 $258 \text{ s}$ ,界面向上移动了 $0.25 \text{ m}$ .求 $\text{H}^+$ 的迁移数.

### Solution.

需要说明的是,尽管 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{H}^+$ 都会向上迁移,但由于 $\text{Cd}^{2+}$ 的迁移速率比 $\text{H}^+$ 略慢,因此仍会保持清晰的界面.实际测量中,也要选取比待测离子移动得更慢的离子作为指示溶液.

我们现在考虑新的界面 $S'$ .在电解时, $S$ 与 $S'$ 之间的所有 $\text{H}^+$ 都会通过 $S'$ 界面,于是 $\text{H}^+$ 迁移的电荷量为

$$Q_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} V F \quad V = Al$$

于是 $\text{H}^+$ 的迁移数

$$t_{\text{H}^+} = \frac{Q_{\text{H}^+}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot Al \cdot F}{It} = \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-5} \times 0.25 \times 96485}{11.4 \times 10^{-3} \times 258} = 0.82$$

## 6A.3 离子活度的计算公式<sup>4</sup>

在4C.1中我们提到电解质溶液与理想稀溶液有较大的偏离.这一偏离主要来源于电解质溶解后的解离,以及解离后的离子之间存在静电作用.对于离子而言就有

$$\mu_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{\text{ion}} \frac{c_{\text{ion}}}{c^{\ominus}}$$

$\gamma_{\text{ion}}$ 的值可由Debye-Hückel<sup>5</sup>公式计算.

### Theorem 6A.3.2 Debye-Hückel公式

稀溶液中的离子 $i$ 的活度系数 $\gamma_i$ 可由

$$-\lg \gamma_i = \frac{A \nu_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

求算,其中 $A$ 和 $B$ 为常数, $\nu_i$ 为 $i$ 的电荷数, $a_i$ 为 $i$ 的离子半径(需考虑溶剂合), $I$ 为溶液的离子强度,可由

$$I = \sum_{\text{ion}} c_i \nu_i^2$$

求算,其中 $c_i$ 和 $\nu_i$ 分别为溶液中各离子的浓度与电荷数.

<sup>4</sup>这一节的内容比较简略,你可以自行查阅相关资料以加深对离子活度的了解.

<sup>5</sup>Debye-Hückel理论用复杂而严谨的推导证明了这一公式.如果你对证明过程感兴趣,可以自行查阅.