

# 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.

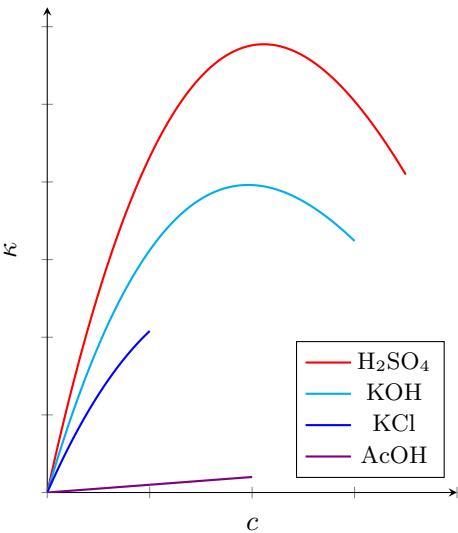
<sup>1</sup>操作定义,是根据可观察,可测量,可操作的特征来界定变量含义的方法.

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

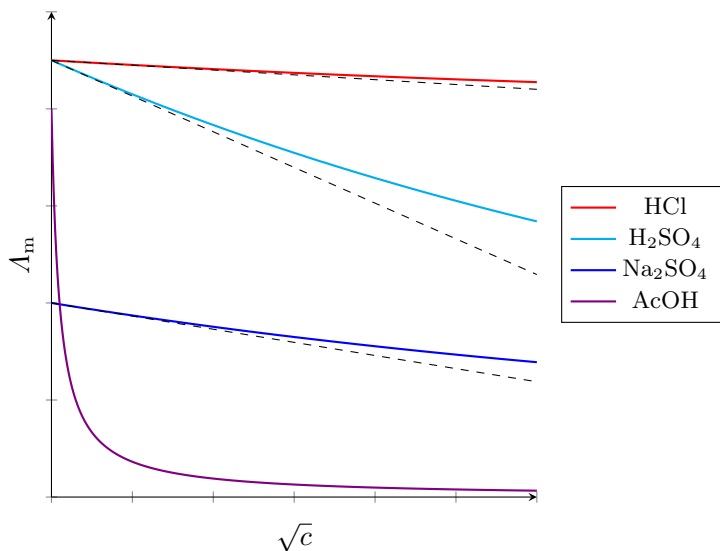
我们先讨论浓度与电导率的关系.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示.



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.

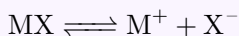
#### Derivation.

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

$$N_{\text{ion}} = c_{\text{ion}}V N_{\text{A}} = c_{\text{ion}}A v_{\text{ion}}t N_{\text{A}}$$

ion运载的电流

$$\begin{aligned} I_{\text{ion}} &= \frac{Q_{\text{ion}}}{t} = \frac{\nu_{\text{ion}} e N_{\text{ion}}}{t} \\ &= \frac{c_{\text{ion}} \nu_{\text{ion}} A v_{\text{ion}} t e N_{\text{A}}}{t} \\ &= \nu_{\text{ion}} c_{\text{ion}} v_{\text{ion}} F \end{aligned}$$

