

## 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.

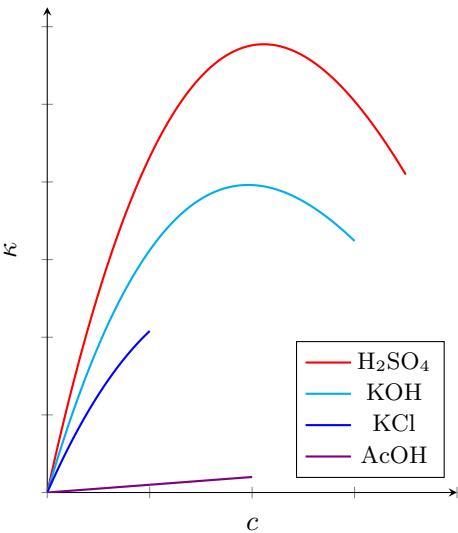
<sup>1</sup>操作定义,是根据可观察,可测量,可操作的特征来界定变量含义的方法.

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

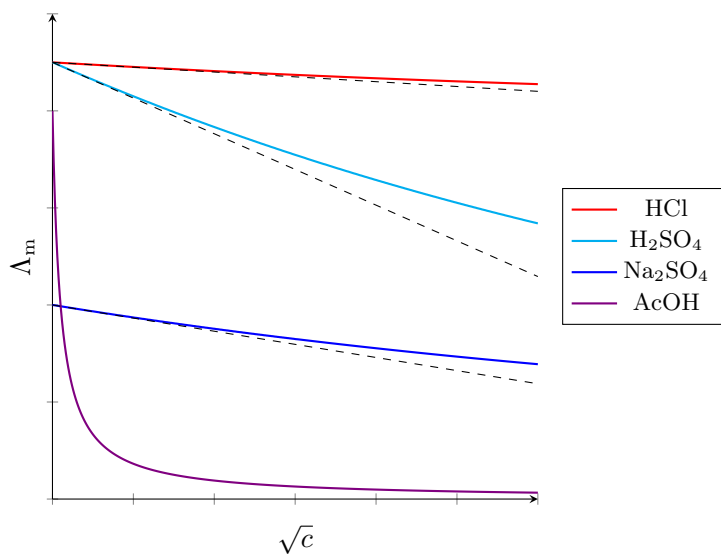
我们先讨论浓度与电导率的关系.几种典型的电解质溶液的电导率与浓度的关系如下图所示.



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.



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.