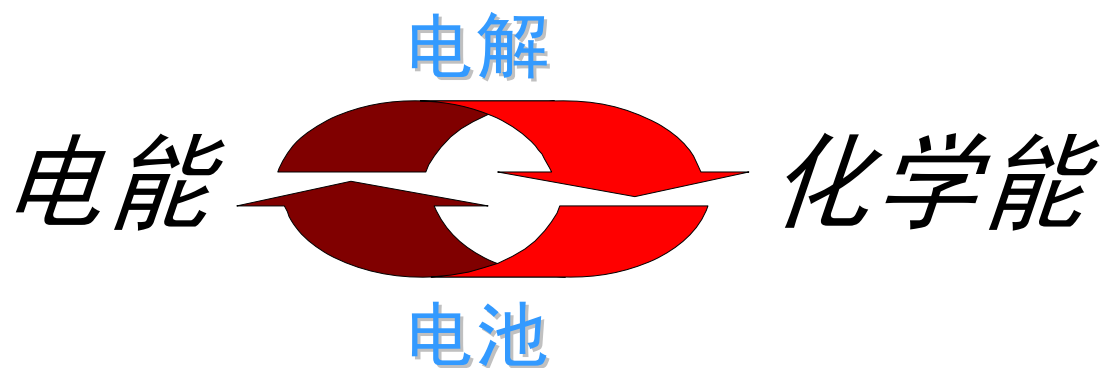


# 第八章电解质溶液



电极和相应的电解质溶液所发生的变化及其机理

# 电化学发展中的一些人和事物

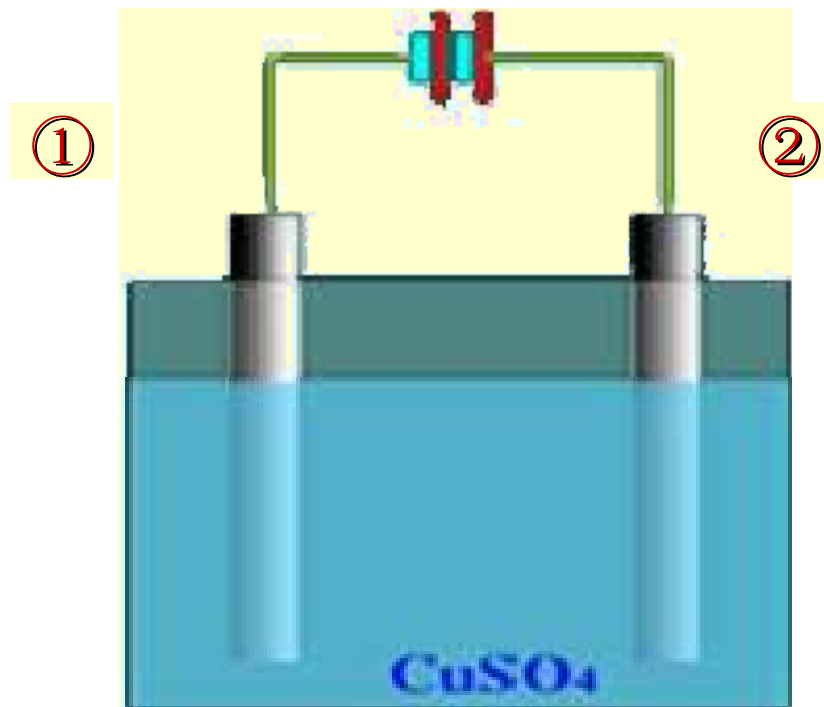
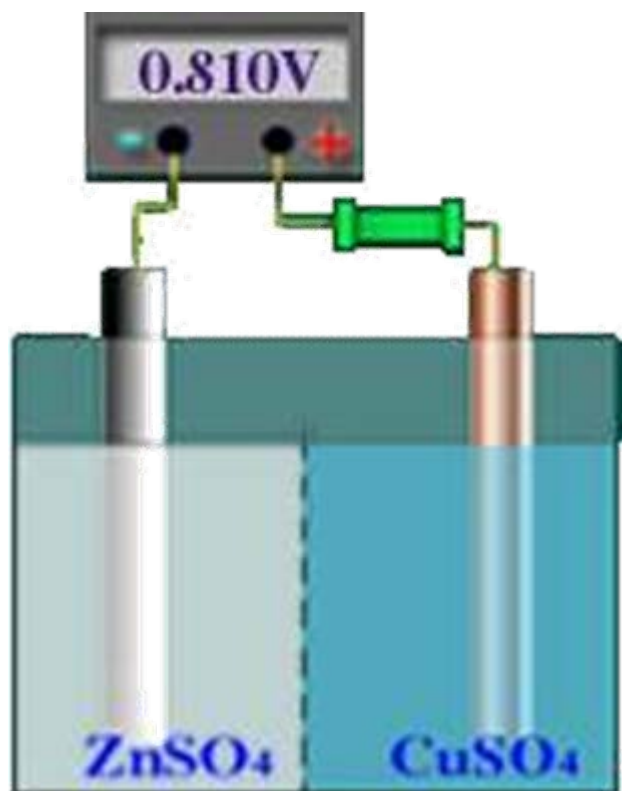
- 吉尔伯特 (**Gilbert**) 毛皮-琥珀生电, 1600年
- 伏打 (**Volta**) Ag-Zn 交替叠堆产生可见火花 —— 直流电源研究, 1799年
- 戴维 (**Davy**) 电解从NaOH、KOH中得到Na和K, 1807年
- 法拉第 (**Faraday**) Faraday定律, 1833年
- 能斯特 (**Nernst**) 能斯特方程式, 1893年
- 德拜、休格尔 (**Deby、Huckel**) 强电解质互吸理论, 1923年
- 塔菲尔 (**Tafel**) Tafel公式, 1905年
- 弗鲁姆金 电极反应动力学 20世纪40年代

# 电化学

- 量子电化学      界面电化学反应
- 电解
- 电镀
- 化学电源
- 生物学和医学
- 电化学中一些基本原理和规律

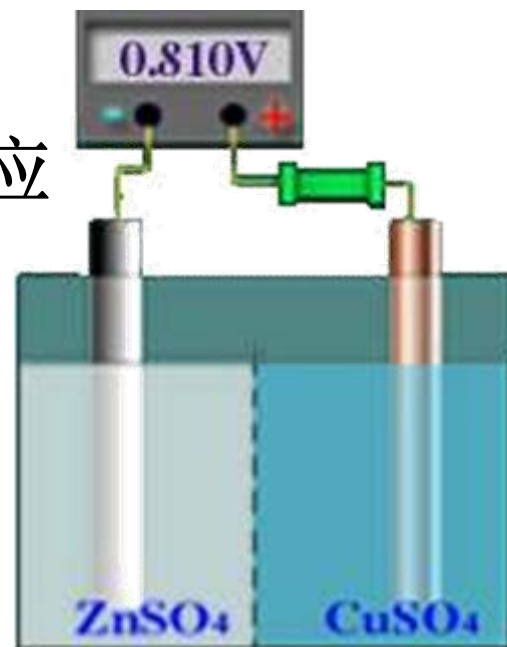
# 8.1 电化学中的基本概念和电解定律

## 一、原电池和电解池



# 1、原电池

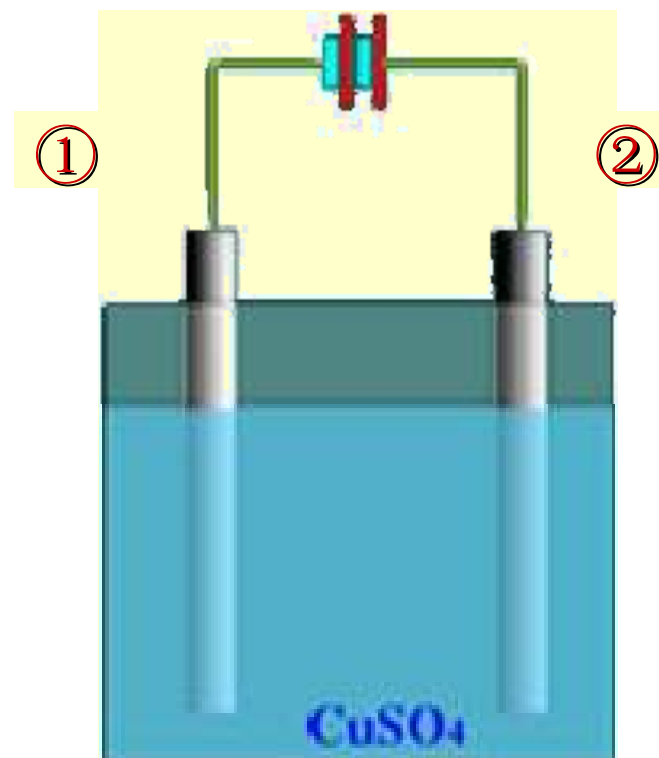
- 化学能  $\longrightarrow$  电能
- Zn电极是阳（负）极，发生氧化反应  
$$\text{Zn (S)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$
- Cu电极是阴（正）极，发生还原反应  
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu (S)}$$
- 电子由Zn极流向Cu极  
电流由Cu极流向Zn极  
Zn极电势低， Cu极电势高



Daniell电池示意图

## 2、电解池

- 电 能  $\longrightarrow$  化学能
- 电极①是**阴极**, 发生**还原**反应  
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{S})$$
- 电极②是**阳极**, 发生**氧化**反应  
$$\text{Cu}(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$
- **阴极**, 发生**还原**反应
- **阳极**, 发生**氧化**反应
- 电极上的反应与电解质种类、溶剂性质、电极材料、外加电源的电压、离子浓度和温度有关



## 二、Faraday 电解定律

- 1、在电极上物质发生化学变化的物质的量与 通入的电荷量成正比。



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

### 例题：

通电于  $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$  溶液，电流强度  $I = 0.025 \text{ A}$ ，析出  $\text{Au(s)} = 1.20 \text{ g}$ 。已知  $M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

- (1) 通入电量  $Q$ ；
- (2) 通电时间  $t$ ；
- (3) 阳极上放出氧气的物质的量。

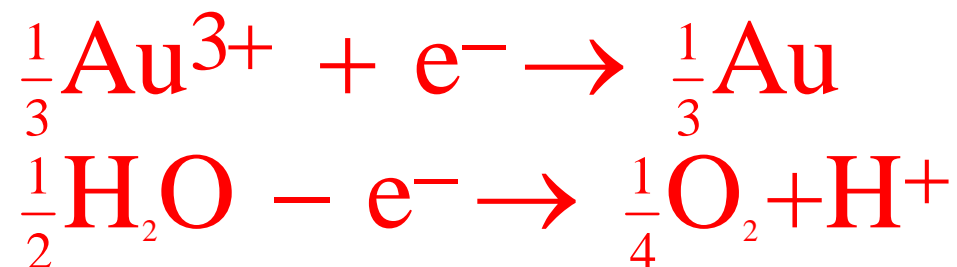




$$(1) \quad Q = n_z F = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} \times 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

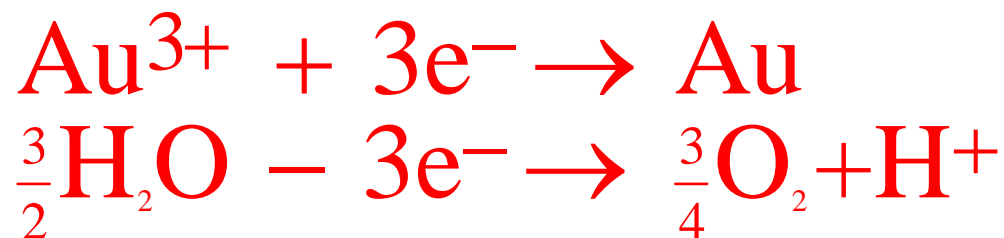
$$(2) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1763 \text{ C}}{0.025 \text{ A}} = 7.05 \times 10^4 \text{ s}$$

2、将几个电解池串联，通入一定的电荷量后，在各个电解池的电极上发生化学变化的物质的量都相等。



$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times n\left(\frac{1}{3}\text{Au}\right)$$

$$= \frac{1}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{3}{4} \times n(\text{Au})$$

$$= \frac{3}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

### 三、电流效率（了解）

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)

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

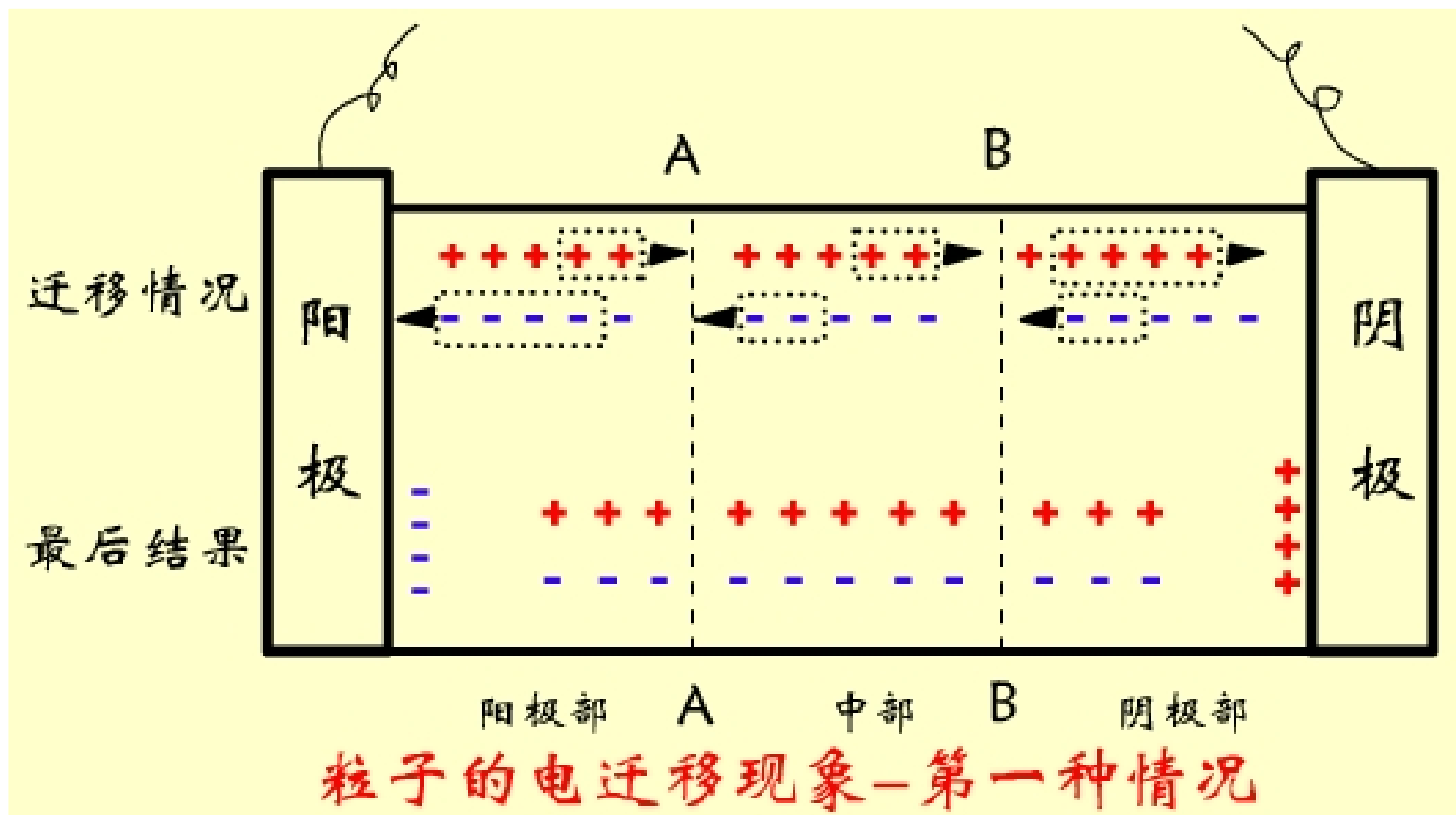
自学 P7 例题

## 8.2 离子的电迁移和迁移数

### 一、离子的电迁移现象：

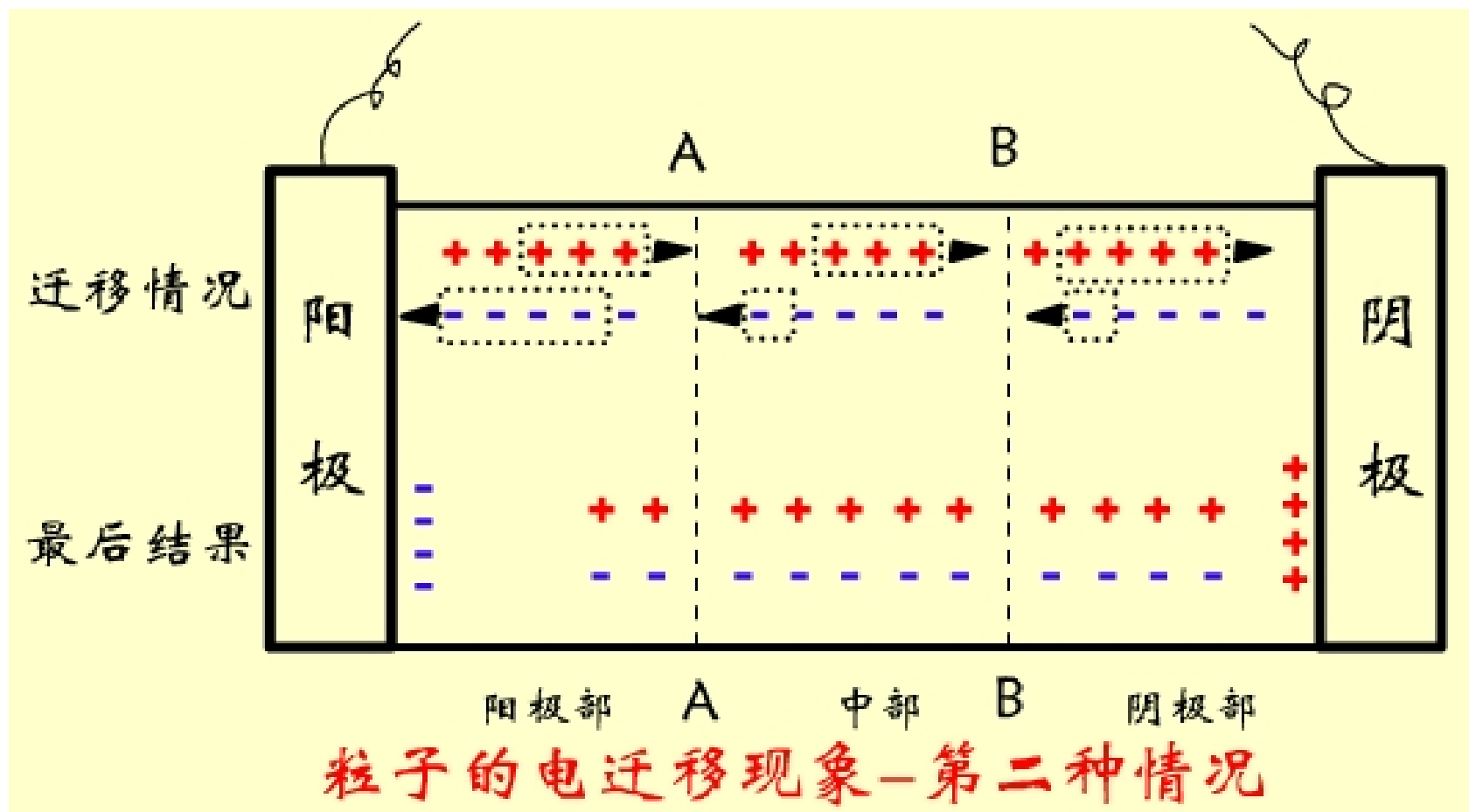
离子在外电场作用下发生定向运动，  
正离子——→ 阴极；负离子——→ 阳极，并在电极界面上发生还原和氧化反应，电极两旁溶液浓度发生变化。

$$1、\gamma_{+} = \gamma_{-}$$



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

$$2、\gamma_{+} = 3\gamma_{-}$$



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。

### 3、离子的电迁移现象结果

(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

$$(2) \frac{\text{阳极部电解质物质的量的减少}}{\text{阴极部电解质物质的量的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)} \\ = \frac{\text{正离子的迁移速率}(r_+)}{\text{负离子的迁移速率}(r_-)}$$

如果正、负离子荷电量不等，如果电极本身也发生反应，情况就要复杂一些。



## 二、离子的电迁移率和迁移数

1、离子的电迁移率  $r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}$

$$r_- = U_- \frac{dE}{dl}$$

- $r_+$  离子在电场中运动的速率

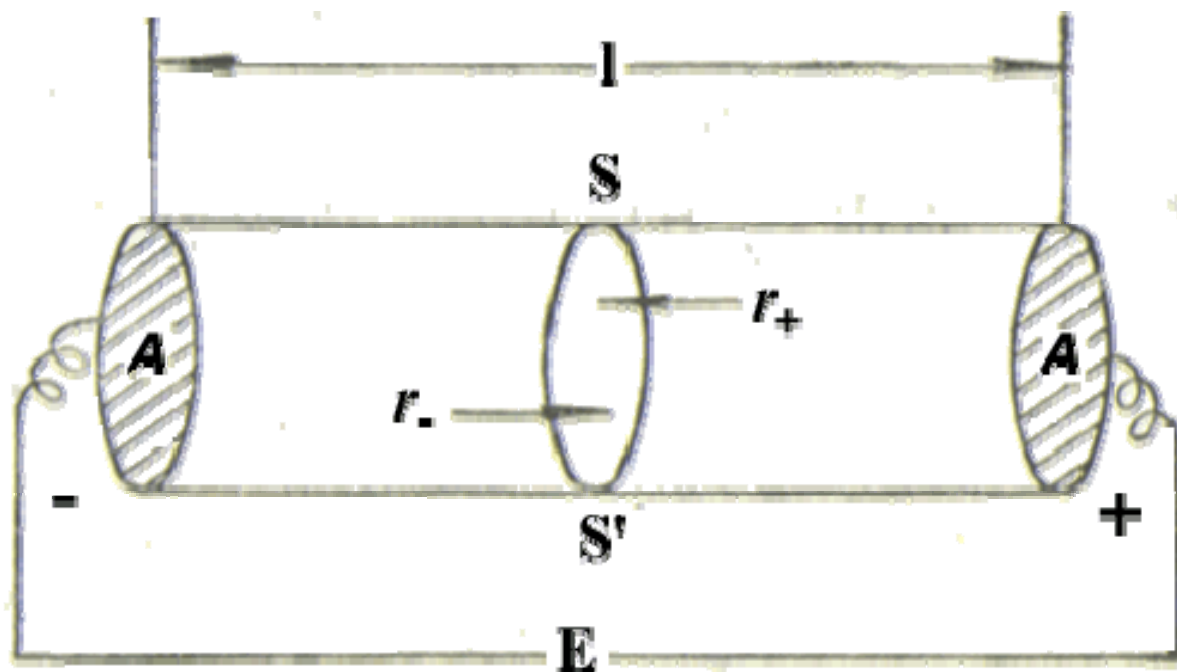
$\frac{dE}{dl}$  电位梯度

$U_+$  离子的电迁移率

## 2、迁移数

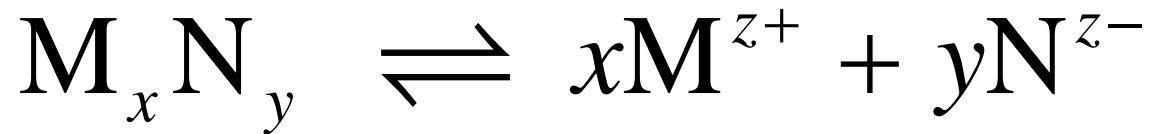
- 把离子B所运载的电流与总电流之比称为离子B的迁移数（transference number）用符号  $t_B$  表示。

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



离子的迁移

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  $\alpha$ 。



$$c(1-\alpha) \qquad cx\alpha \qquad cy\alpha$$

$$I_+ = (cx\alpha Ar_+)z_+F$$

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

$$I = I_+ + I_-$$

$$= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F$$

$$= cy\alpha z_- A(r_+ + r_-)F$$

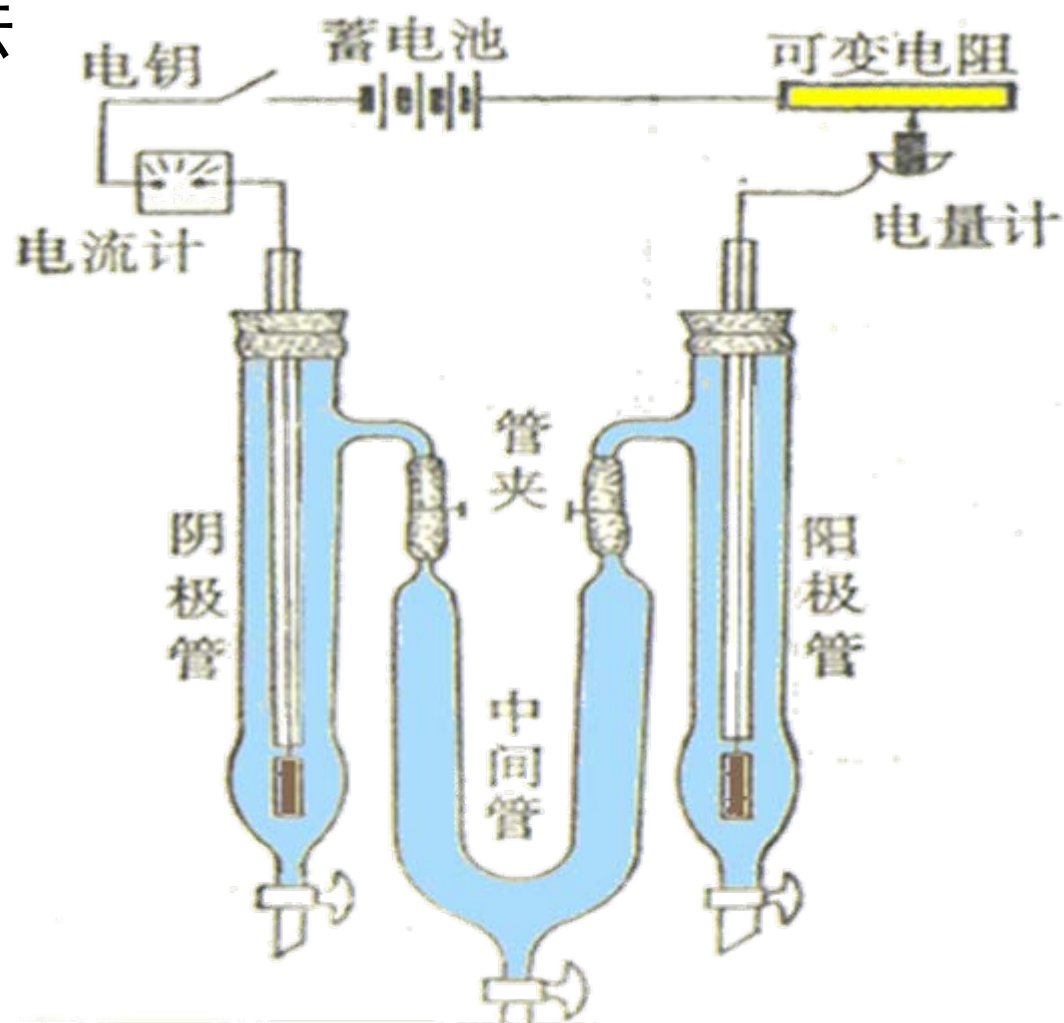
$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

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

$$t_+ + t_- = 1$$

### 3、离子迁移数的测定

#### (1) Hittorf 法



希托夫法测定迁移数的装置

**例题：**在Hittorf 迁移管中，用Cu电极电解已知浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液。通电一定时间后，串联在电路中的银库仑计阴极上有  $0.0405 \text{ g Ag(s)}$  析出。阴极部溶液质量为  $36.434 \text{ g}$ ，据分析知，在通电前其中含  $\text{CuSO}_4$   $1.1276 \text{ g}$ ，通电后含  $\text{CuSO}_4$   $1.1090 \text{ g}$ 。

试求  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的离子迁移数。



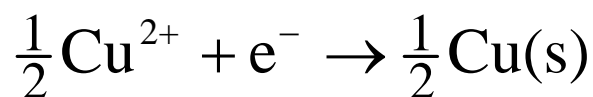
解法1：先求  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移数，以  $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$  为基本粒子，

$$M(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4139 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



$\text{Cu}^{2+}$  迁往阴极

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

$$n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38 \quad t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

解法2 先求  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移数，以  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  为基本粒子。

阴极上  $\text{SO}_4^{2-}$  不发生反应，电解时  $\text{SO}_4^{2-}$  迁向阳极

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

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

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

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

Hittorf 法中必须采集的数据:

1. 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

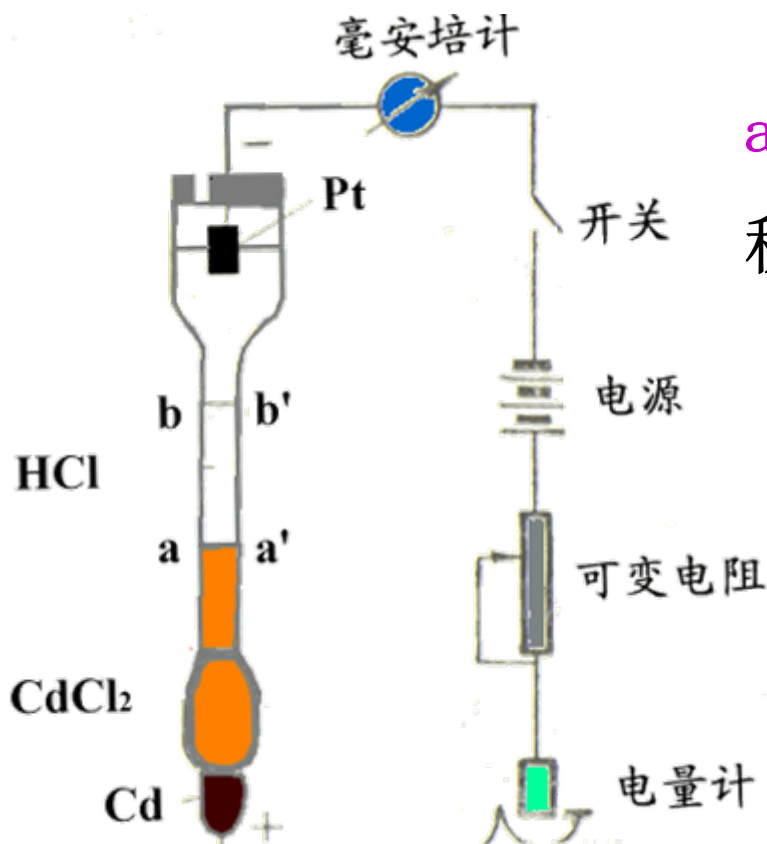
$$n(\text{电解}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. 电解前含某离子的物质的量 $n$ (起始)
3. 电解后含某离子的物质的量 $n$ (终了)
4. 判断离子在电极上是否发生反应,  $n$ (电解)
5. 判断离子迁移的方向
6. 写出它们之间的关系, 求出离子迁移的电量 $n$ (迁移)
7. 计算离子的迁移数

- (2) 界面移动法

设毛细管半径为 $r$ ，截面积 $A = \pi r^2$

$aa'$ 与 $bb'$ 之间距离为 $l$ ，溶液体积  
 $V = l \cdot A$ 。



界面移动法测定迁移数的装置

$H^+$ 迁移的电量为  $cVLz_+e = z_+cVF$

$H^+$ 的迁移数为：

$$t_{H^+} = \frac{Q_{\text{迁}}(H^+)}{Q_{\text{总}}} = \frac{z_+cVF}{Q_{\text{总}}} = \frac{z_+clAF}{It}$$

### (3) 电动势法 (ch9)

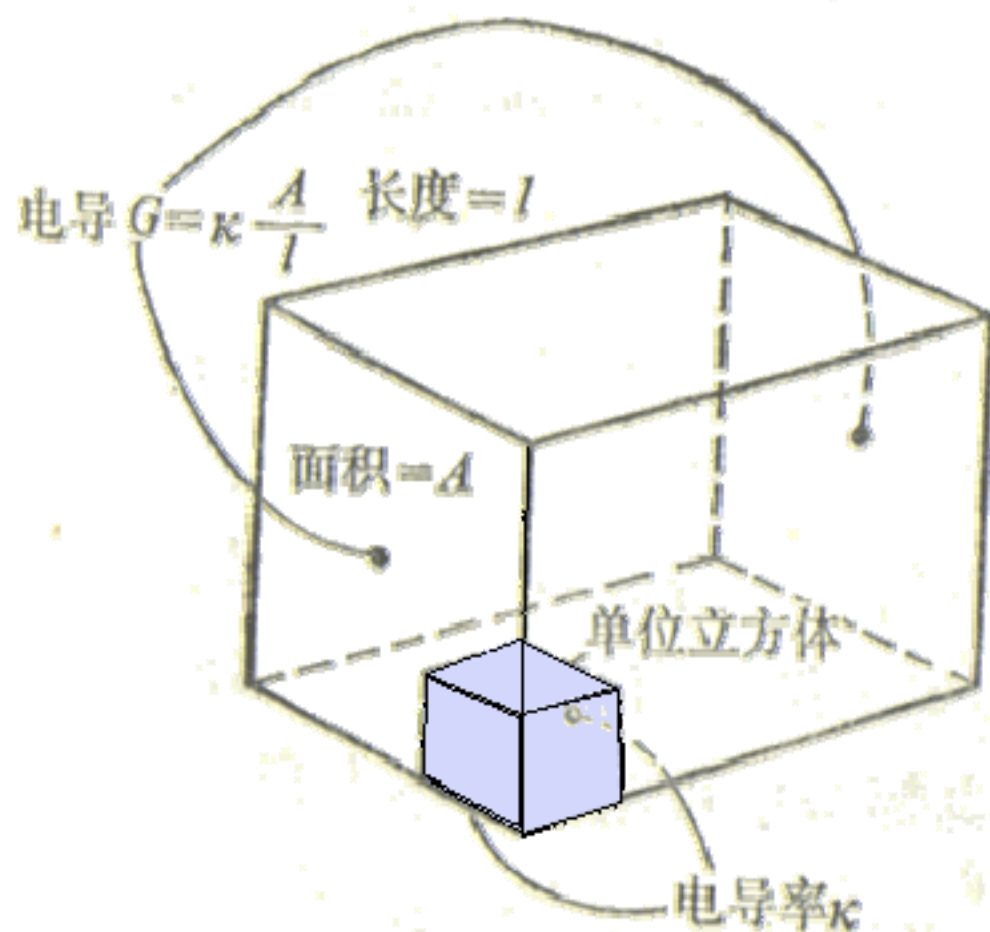
## 8.3 电解质溶液的电导

### 一、电导、电导率、摩尔电导率

1、电导  $G = \frac{I}{R} = \frac{I}{U}$  S 或  $\Omega^{-1}$

2、电导率  $\kappa = \frac{1}{\rho}$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  或  $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$

3、电导与电导率的关系  $G = \kappa \frac{A}{l}$



(a)

电导率的定义

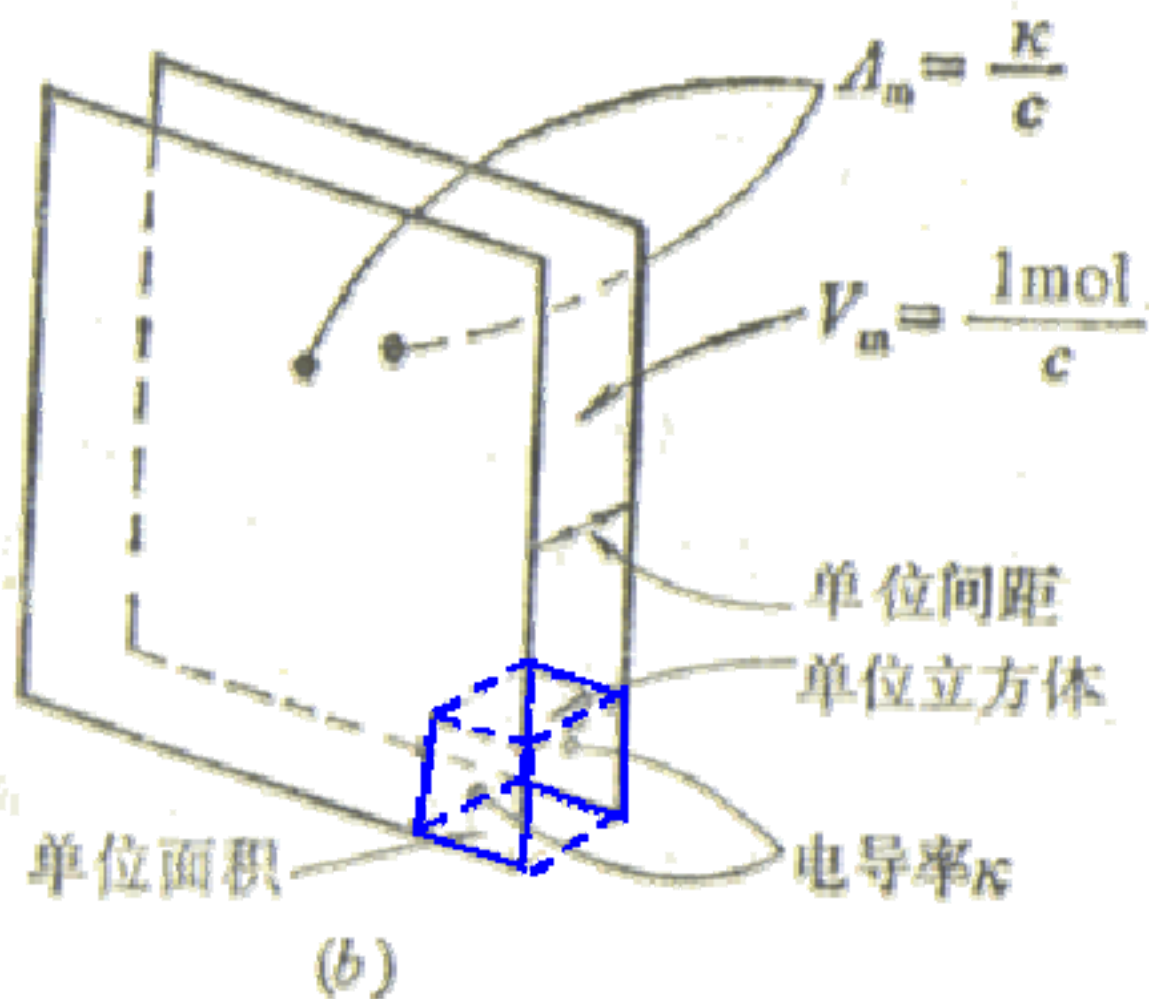
## 4、摩尔电导率

把含有1mol电解质的溶液置与相距为单位距离的电导池两个平行电极之间，这时所具有的电导

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

单位：  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

$V_m$ :  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$



摩尔电导率的定义



- 注意

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

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

为了防止混淆，必要时在 $\Lambda_m$ 后面要注明所取的基本质点。

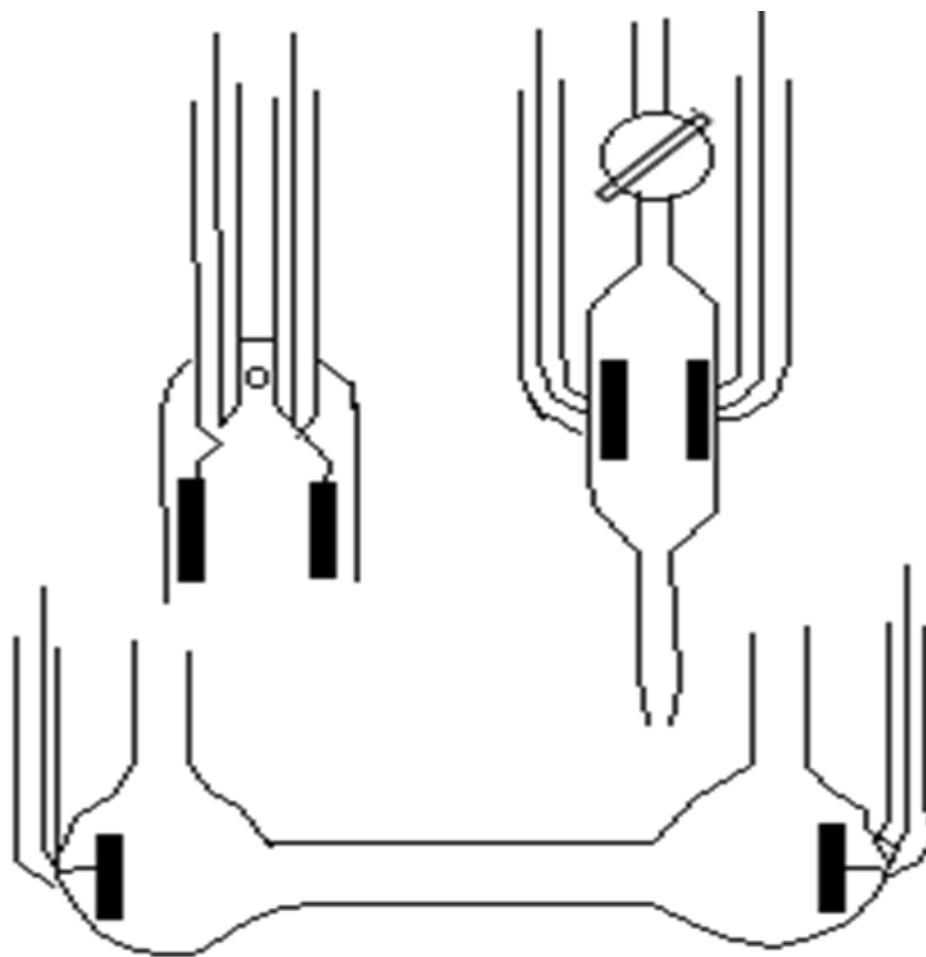
在291K时, 浓度为 $10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 $\text{CuSO}_4$ 溶液的电导率为 $0.1434 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试求 $\text{CuSO}_4$ 的摩尔电导率 $\Lambda_m(\text{CuSO}_4)$ 和 $1/2 \text{ CuSO}_4$ 的摩尔电导率 $\Lambda_m(1/2\text{CuSO}_4)$ 。

解:

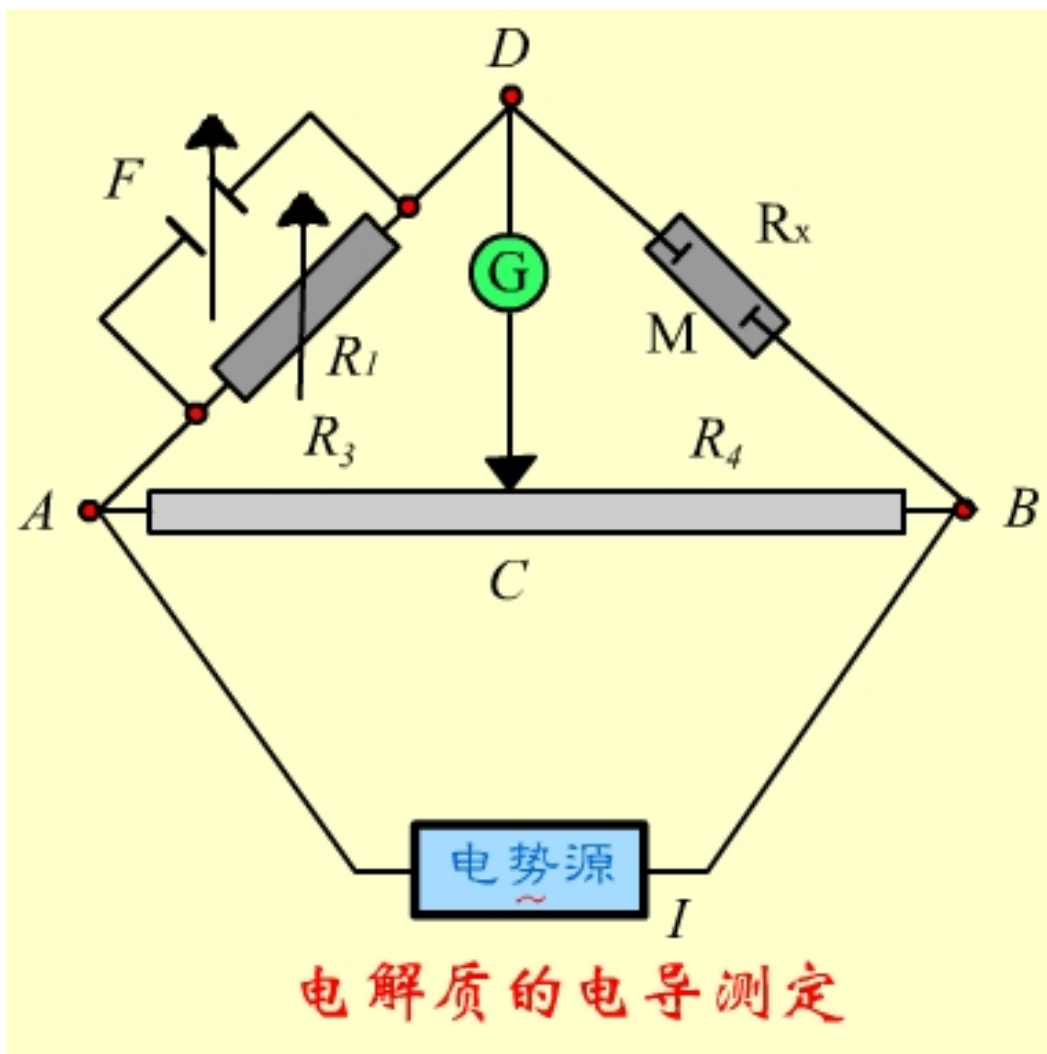
$$\lambda_m(\text{CuSO}_4) = \frac{\kappa}{c_{(\text{CuSO}_4)}} = \frac{0.1434 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$
$$= 14.34 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = \frac{\kappa}{c_{\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right)}} = \frac{0.1434 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{2 \times 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$
$$= 7.17 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 二、电导的测定



几种类型的电导池



$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_x}{R_4}$$

若已知  $l$ 、 $A$ 、 $c$ ，  
则可求得  $\kappa$ 、 $\Lambda_m$

电导池常数 
$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{1}{\rho} \cdot R = \kappa R$$

25℃时在一电导池盛以 $c=0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的KCl溶液，测得其电阻为 $82.4\Omega$ ，若在同一电导池中盛以 $c=0.0025\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液，测得其电阻为 $326.0\Omega$ 。已知25℃  $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的KCl溶液的电导率为 $0.2768\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$ ，试求：

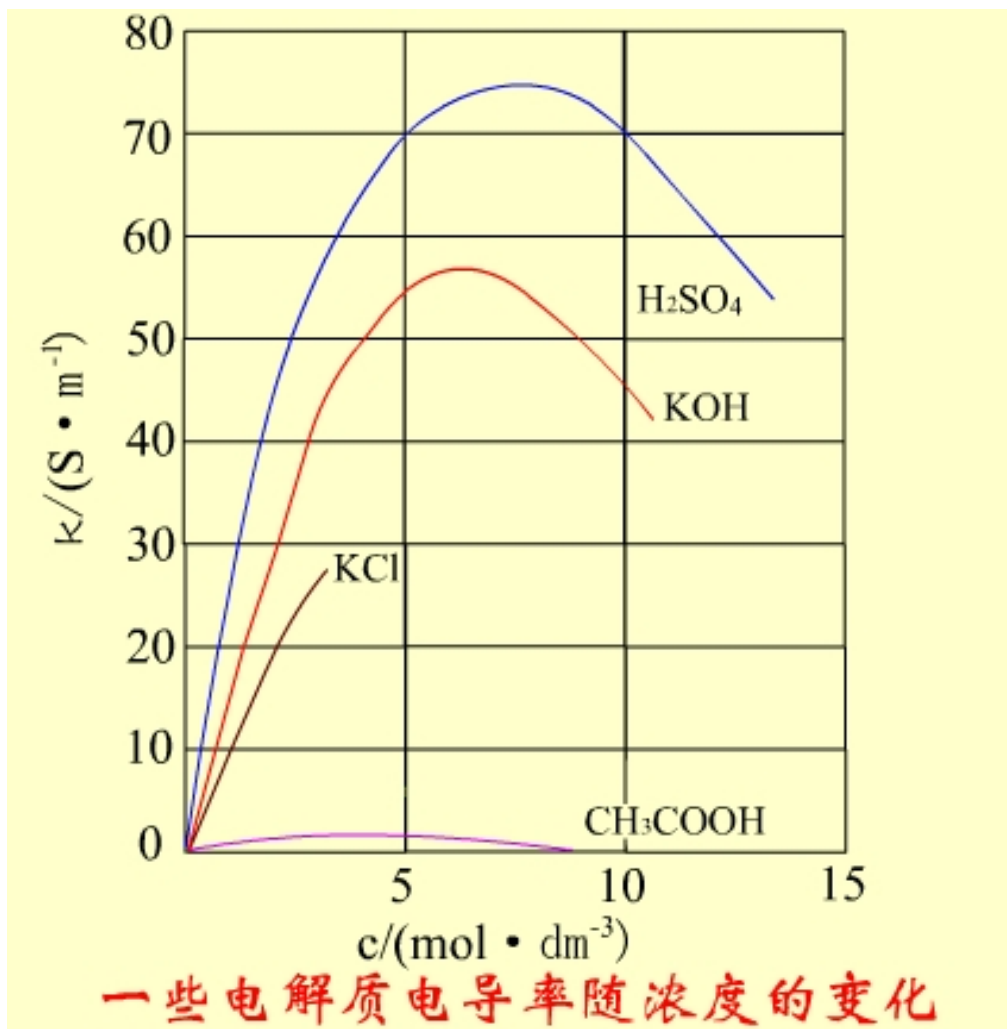
(1)电导池常数      (2)  $0.0025\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液的电导率和摩尔电导率

$$(1) K_{cell} = \frac{l}{A} = k(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = 22.81\text{m}^{-1}$$

$$(2) k(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{K_{cell}}{R(\text{K}_2\text{SO}_4)} = 6.997 \times 10^{-2} \text{s}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{k(\text{K}_2\text{SO}_4)}{c(\text{K}_2\text{SO}_4)} = 2.799 \times 10^{-2} \text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 三、电导率和摩尔电导率与浓度的关系



强电解质:

浓度增加, 电导率 $\kappa$ 升高;  
但达一最高点下降

弱电解质:

溶液电导率随浓度变化  
不显著

## 强电解质

- 1 浓度降低,  $\Lambda_m$  增大,
- 2 浓度降低到一定程度,  $\Lambda_m$  几乎保持不变
- 3 不同电解质在同一浓度区间变化的程度不同

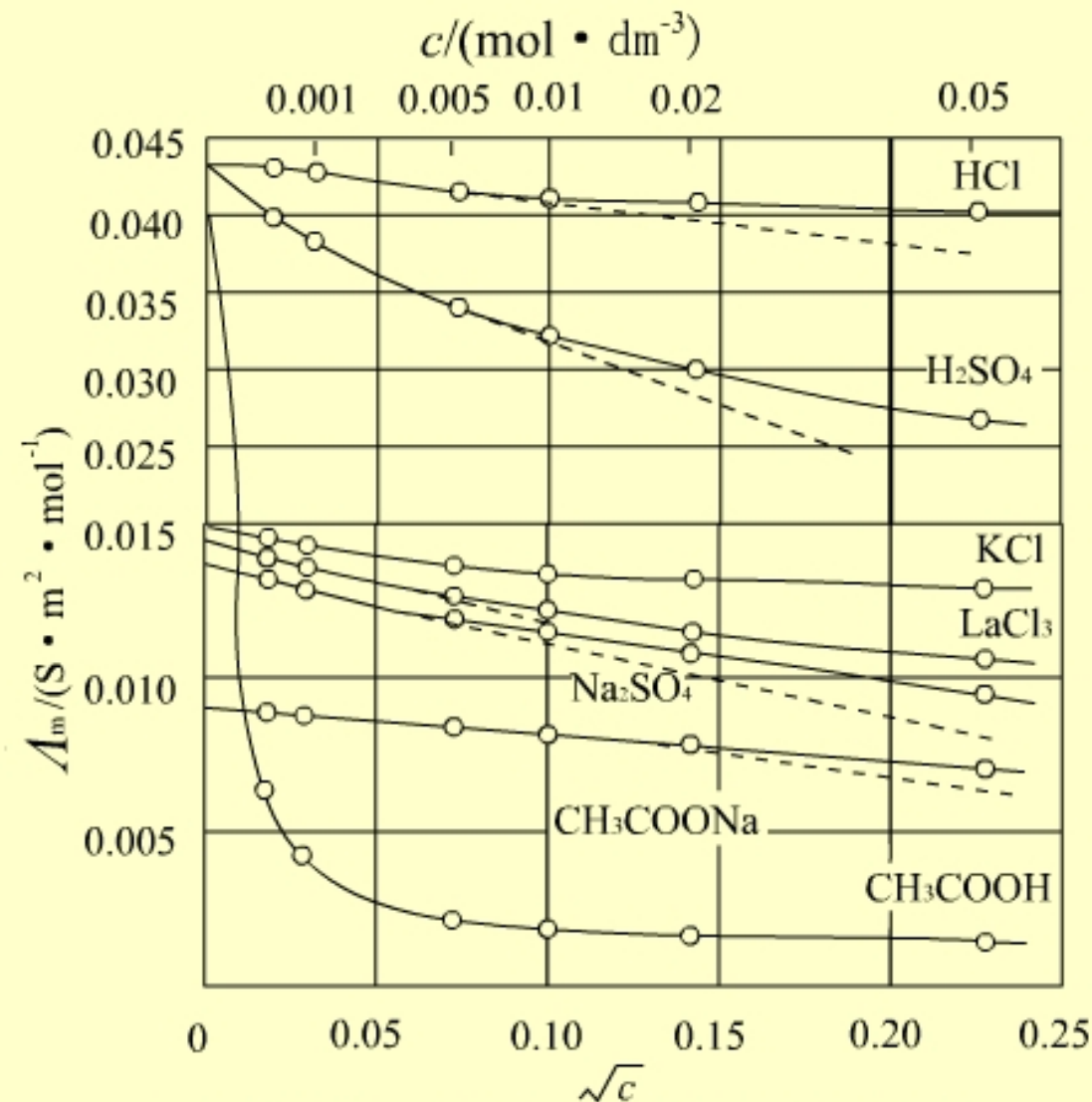
4  $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$   
( $c < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$\Lambda_m^\infty$  极限摩尔电导率

## 弱电解质

浓度很低时,

$\Lambda_m$  与  $\sqrt{c}$  不成线性关系



### 三、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

#### 1、离子独立移动定律

无限稀释电解质的摩尔电导率是正、负离子的摩尔电导率之和

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

$$\Lambda_m^\infty(KCl) = \Lambda_m^\infty(K^+) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)$$

$$\Lambda_m^\infty(HAc) = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(Ac^-)$$

$$\Lambda_m^\infty(M_x N_y) = x\Lambda_{m,+}^\infty(M^{Z_+}) + y\Lambda_{m,-}^\infty(N^{Z_-})$$

$$\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \Lambda_{m,+}^\infty(Ca^{2+}) + 2\Lambda_{m,-}^\infty(Cl^-)$$

$$\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}CaCl_2\right) = \Lambda_{m,+}^\infty\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right) + \Lambda_{m,-}^\infty(Cl^-)$$



## 2、弱电解质无限稀释摩尔电导率

(1) 离子无限稀释摩尔电导率

(2) 强电解质的无限稀释摩尔电导率

如 **HAc**

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&[\lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)] + [\lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)] \\ &- [\lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \lambda_m^\infty(\text{Na}^+)]\end{aligned}$$

### 3、几个重要的公式

$$(1) \quad \Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$

对于强电解质，浓度不太大时近似有  $\Lambda_m = \Lambda_{m,+} + \Lambda_{m,-}$

$$(2) \quad t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}, \quad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{\Lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

$$(3) \quad \Lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \Lambda_{m,+} = U_+ F$$

$$\Lambda_{m,-}^\infty = U_-^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \Lambda_{m,-} = U_- F$$

有一电导池，电极的有效面积 $A$ 为 $2 \times 10^{-4} \text{m}^2$ ，两极片间的距离为 $0.1 \text{m}$ ，电极间充以1-1价型的电解质 $MN$ 的水溶液，浓度为 $30 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，两电极间的电势差 $E$ 为 $3 \text{V}$ ，电流强度 $I$ 为 $0.003 \text{A}$ ，已知正离子 $M^+$ 的迁移数 $t_+ = 0.4$

试求：(1)  $MN$ 的摩尔电导率

(2)  $M^+$ 离子的摩尔电导率

(3)  $M^+$ 离子在上述电场中的迁移速率

解：(1)

$$\begin{aligned}\Lambda_m &= \frac{\kappa}{c} = G \frac{l}{A} \frac{1}{c} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \frac{1}{c} = \frac{I}{E} \frac{l}{A} \frac{1}{c} \\ &= \frac{0.003}{3} \times \frac{0.10}{2 \times 10^{-4}} \times \frac{1}{30} = 1.67 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \Lambda_{m,+} &= t_+ \Lambda_m = 0.4 \times 1.67 \times 10^{-2} \\
 &= 6.67 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad r_+ &= u_+ \frac{dE}{dl} = \frac{\Lambda_{m,+}}{F} \frac{E}{l} = \frac{6.67 \times 10^{-3}}{96500} \times \frac{3}{0.10} \\
 &= 2.07 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

## 五、电导测定的一些应用

### 1、检验水的纯度

普通蒸馏水的电导率约为  $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

重蒸馏水和去离子水电导率小于  $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

(电导水)

### 2、计算弱电解质的解离度和解离常数

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{\frac{c}{c^\theta} \Lambda_m}{K_c^\theta (\Lambda_m^\infty)^2}$$

以  $\frac{1}{\Lambda_m} \sim c\Lambda_m$  作图，从截距和斜率求得  $\Lambda_m^\infty$  和  $K_c^\theta$  值，称为

Ostwald稀释定律 (Ostwald's dilution law)。



起始             $c$                      $0$                      $0$

平衡             $c(1-\alpha)$                      $c\alpha$                      $c\alpha$

$$K_c^{\theta} = \frac{\left(\frac{c\alpha}{c^{\theta}}\right)^2}{\frac{c}{c^{\theta}}(1-\alpha)} = \frac{\frac{c}{c^{\theta}}\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\frac{c}{c^{\theta}}\left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}\right)^2}{1-\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}} = \frac{\frac{c}{c^{\theta}}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\infty}(\Lambda_m^{\infty}-\Lambda_m)}$$

- 把浓度为  $15.81 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的醋酸溶液注入电导池, 已知电导池常数是  $13.7 \cdot \text{m}^{-1}$ , 此时测得电阻为  $655 \, \Omega$ , 已知

$$\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.82 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = 40.9 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 求出在给定条件下醋酸的解离度  $\alpha$  和解离平衡常数  $K_c^\theta$

$$\text{解: } \kappa = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{13.7}{655} = 2.09 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{2.09 \times 10^{-2}}{15.81} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(Ac^-)$$

$$= (349.82 + 40.9) \times 10^{-4}$$

$$= 3.907 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{3.907 \times 10^{-2}} = 3.38 \times 10^{-2}$$

$$K_c^\theta = \frac{\frac{c}{c^\theta} \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\frac{15.81}{1} \times (3.38 \times 10^{-2})^2}{1 - 3.38 \times 10^{-2}} = 1.87 \times 10^{-5}$$



- 3、测定难溶盐的溶解度

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Lambda_m(\text{难溶盐}) \approx \Lambda_m^\infty = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c(\text{难溶盐})}$$

- 在298K时，测量BaSO<sub>4</sub>饱和溶液在电导池中的电阻，得到这个溶液的电导率为4.20 × 10<sup>-4</sup> S·m<sup>-1</sup>。已知在该温度下，水的电导率为4.20 × 10<sup>-4</sup> S·m<sup>-1</sup>，。试求BaSO<sub>4</sub>在该温度下饱和溶液的浓度。

查表知

$$\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}\right) = 63.64 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = 79.80 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\kappa(BaSO_4) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)$$

$$= (4.20 - 1.05) \times 10^{-4}$$

$$= 3.15 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right) \approx \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right)$$

$$= \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Ba^{2+}\right) + \Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)$$

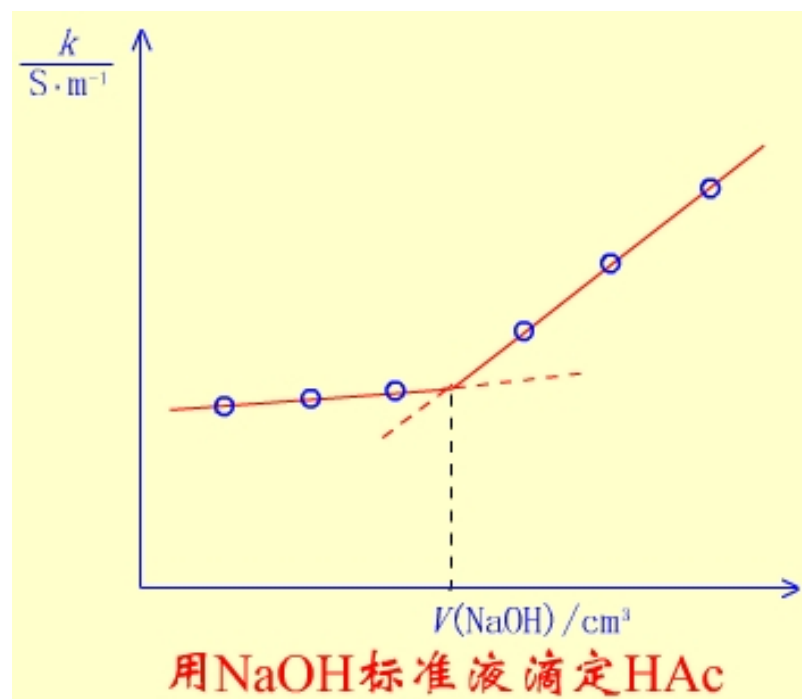
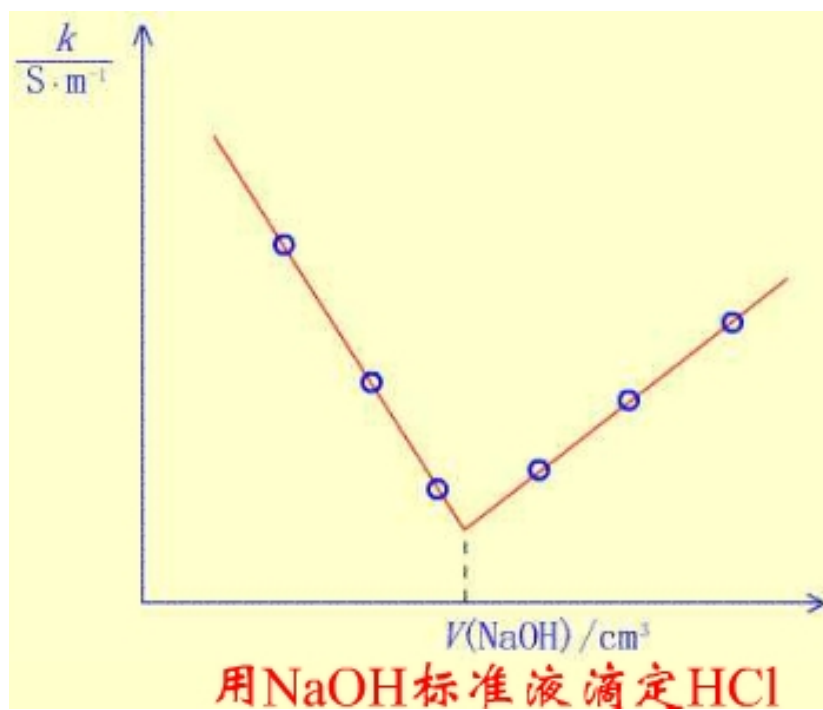
$$= (63.64 + 79.80) \times 10^{-2}$$

$$= 1.434 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$C\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right) = \frac{\kappa(BaSO_4)}{\Lambda_m\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right)} = \frac{3.15 \times 10^{-4}}{1.434 \times 10^{-2}} = 2.179 \times 10^{-2} mol \cdot m^{-3}$$

$$C(BaSO_4) = \frac{1}{2}C\left(\frac{1}{2}BaSO_4\right) = 1.099 \times 10^{-2} mol \cdot m^{-3} = 1.099 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$$

## 4、电导滴定

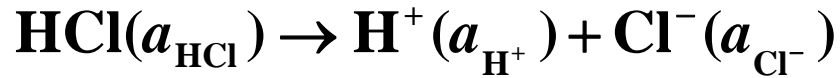


## 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

### 一、电解质的平均活度和平均活度因子

非理想溶液  $\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln a_B$   $a_B = \gamma_B \frac{m_B}{m^\theta}$

$$a_+ = \gamma_+ \frac{m_+}{m^\theta} \quad a_- = \gamma_- \frac{m_-}{m^\theta}$$



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

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

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

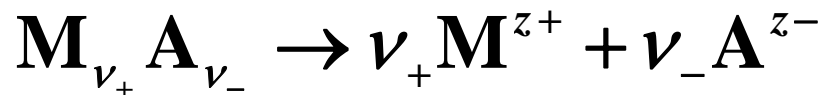
$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}$$

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

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

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

对任意价型电解质



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

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

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

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

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

- 平均活度、平均质量摩尔浓度和平均活度因子

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

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

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

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

- 1-1型的电解质 如质量摩尔浓度为 $0.010\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的NaCl

$$m_{\pm} = (m_{+} \cdot m_{-})^{\frac{1}{2}} = m = 0.010\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- 2-1型的电解质 如质量摩尔浓度为 $0.010\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$m_{\pm} = (m_{+}^2 \cdot m_{-})^{\frac{1}{3}} = [(2m)^2(m)]^{\frac{1}{3}} = (4)^{\frac{1}{3}} m = 0.01587\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^2 \cdot \gamma_{-})^{\frac{1}{3}} \quad a_{\pm} = (a_{+}^2 \cdot a_{-})^{\frac{1}{3}}$$

$$a_B = (a_{+}^2 \cdot a_{-}) = a_{\pm}^3 \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\theta}} = \gamma_{\pm} \frac{\sqrt[3]{4m}}{m^{\theta}}$$



## 二、离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad m_i \text{ 为 } i \text{ 种离子的真实质量摩尔浓度}$$

$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

- 若溶液中含**KCl**的浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , **BaCl<sub>2</sub>**的浓度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 求该溶液的离子强度.

解: 
$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$
$$= \frac{1}{2} [(0.1 \times 1^2) + (0.1 \times 1^2) + (0.2 \times 2^2) + (2 \times 0.2 \times 1^2)]$$
$$= 0.7 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 8.5 强电解质溶液理论简介

### 一、van't Hoff因子

非电解质

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$\pi = c_B RT$$

电解质

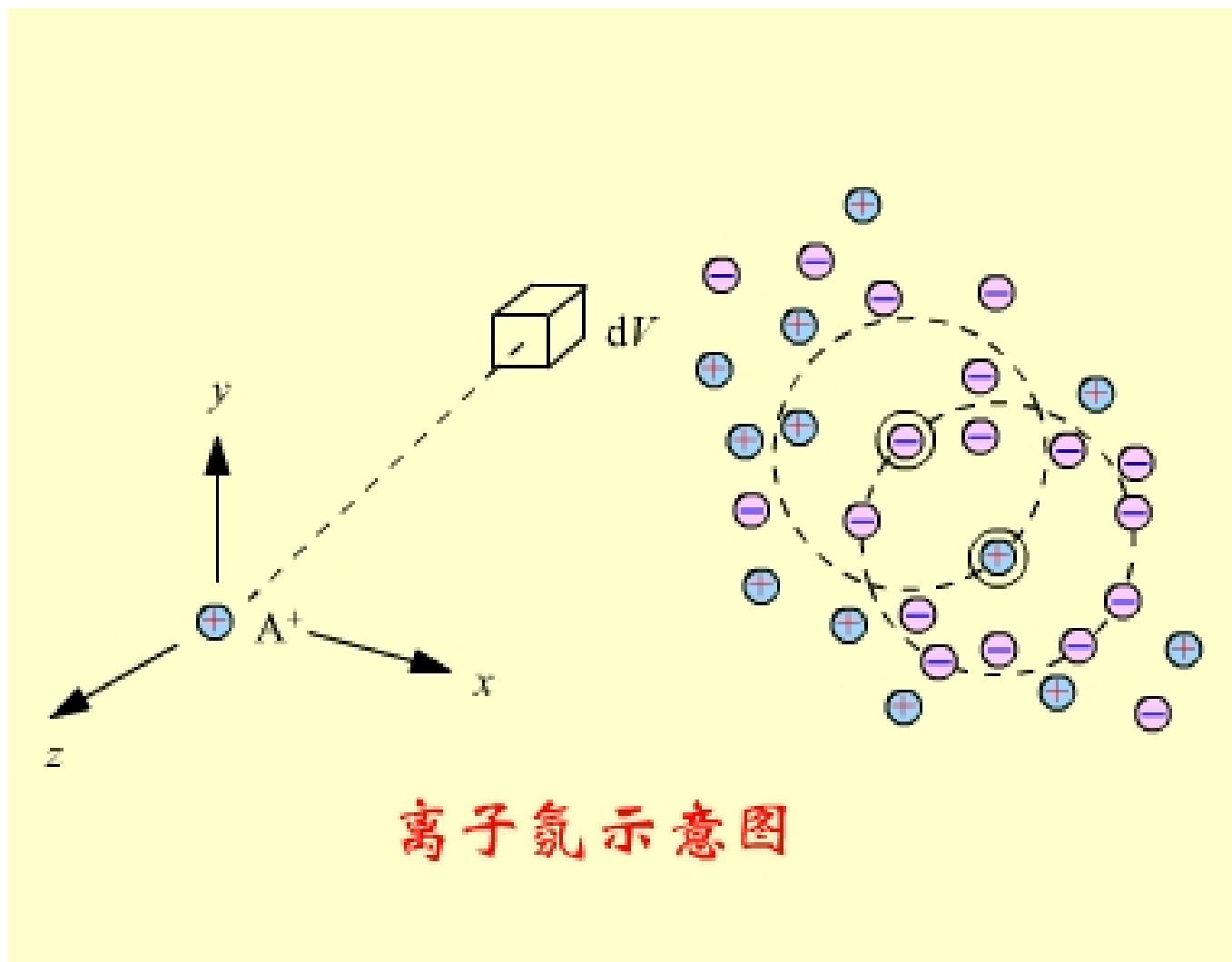
$$\Delta p_A = i p_A^* x_B$$

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$\pi = i c_B RT$$

## 二、离子氛



- 德拜-休克尔极限定律-稀溶液中离子活度因子

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

- 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

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

- 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

用Debye-Hückel极限公式，计算298K时 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{NaNO}_3$ 和 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液中， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的平均活度因子  $\gamma_{\pm}$

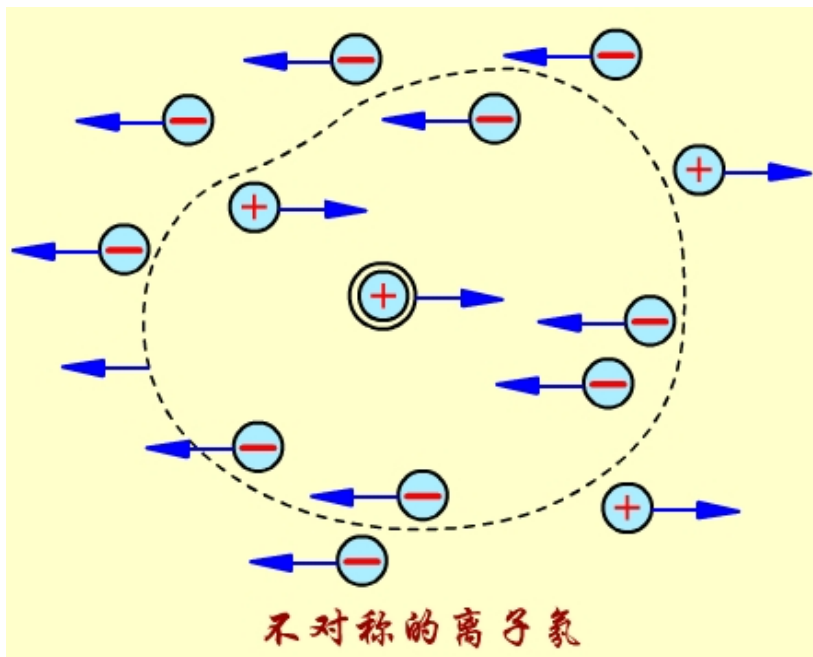
$$\begin{aligned}\text{解: } I &= \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2 + 0.001 \times 2^2 + 2 \times 0.001 \times 1^2) \\ &= 0.013 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\pm} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \\ &= -0.509 \times |2 \times (-1)| \sqrt{0.013} \\ &= -0.1161\end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.765$$

## 四、Debye-Hückel-Onsager电导理论

### 1、弛豫效应



弛豫时间  
弛豫力

### 2、电泳效应

离子溶剂化增加了黏滞力

$$\Lambda_{\mathbf{m}} = \Lambda_{\mathbf{m}}^{\infty} - (p + q\Lambda_{\mathbf{m}}^{\infty})\sqrt{c}$$

式中  $p$  和  $q$  分别是电泳效应和弛豫效应引起的使  $\Lambda_{\mathbf{m}}$  的降低值。  
这个理论很好地解释了克尔劳乌施的经验式。

$$\Lambda_{\mathbf{m}} = \Lambda_{\mathbf{m}}^{\infty} - A\sqrt{c}$$

- 本章常用的英语单词

电解质	electrolyte
电解池	electrolytic cell
原电池	cell, galvanic cell
电导	conductance
电阻	resistance
电极	electrode, pole, half cell
正(负)极	positive(negative) pole
阴(阳)离子	anion(cation)
阴极	cathode
阳极	anode



• 离子的电迁移	<b>ionic migration</b>
• 迁移数	<b>transfer number</b>
• 电迁移率(淌度)	<b>ionic mobility</b>
• 迁移管	<b>migration tube</b>
• 电导	<b>electric conductance</b>
• 电导率	<b>electrolytic conductivity</b>
• 电导池	<b>conductance cell</b>
• 摩尔电导率	<b>molar conductivity</b>
• 离子平均活度	<b>mean activity of ions</b>
• 平均活度系数	<b>mean activity coefficient</b>
• 平均质量摩尔浓度	<b>mean molality</b>
• 离子强度	<b>ionic strength</b>
• 离子氛	<b>ionic atmosphere</b>
• 极限定律	<b>limiting law</b>

已知298K时AgCl的活度积为 $1.7 \times 10^{-10}$ ，试计算AgCl在下述

溶液中的溶解度

(1) 在纯水中

(2) 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的NaCl溶液中

(3) 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{NaNO}_3$ 溶液中

$$\text{解: } K_{ap} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m}{m_{\theta}} \right)^2 = \gamma_{\pm}^2 K_{sp}$$

$$(1) \gamma_{\pm} = 1, K_{sp} = K_{ap}$$

$$\frac{m}{m_{\theta}} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.304 \times 10^{-5}$$

$$S = 1.304 \times 10^{-5} \times 143.4 \times 10^{-3} = 1.87 \times 10^{-6}$$

$$(2) \quad I \approx 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times \sqrt{0.01} \quad \gamma_{\pm} = 0.8894$$

$$K_{sp} = \frac{K_{ap}}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{0.8894^2} = 2.149 \times 10^{-10}$$

$$\frac{m(\text{Ag}^+)}{m^{\theta}} = \frac{K_{sp}}{\frac{m(\text{Cl}^-)}{m^{\theta}}} = \frac{2.149 \times 10^{-10}}{0.01} = 2.149 \times 10^{-8}$$

$$S = 2.149 \times 10^{-8} \times 143.4 \times 10^{-3} = 3.08 \times 10^{-9}$$

$$(3) \ I \approx 0.01 \text{mol.kg}^{-1} \quad \gamma_{\pm} = 0.8894$$

$$\frac{m}{m^{\theta}} = \sqrt{K_{sp}} = \frac{\sqrt{K_{ap}}}{\gamma_{\pm}} = \frac{\sqrt{1.7 \times 10^{-10}}}{0.8894} = 1.446 \times 10^{-5}$$

$$S = 1.446 \times 10^{-5} \times 143.4 \times 10^{-3} = 2.10 \times 10^{-6}$$

