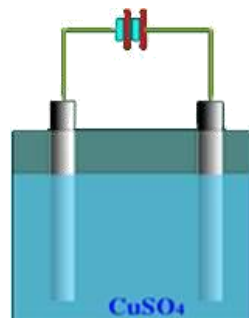
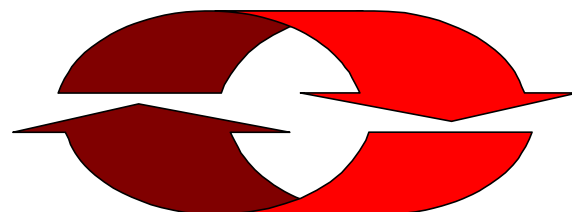


第八章 电解质溶液



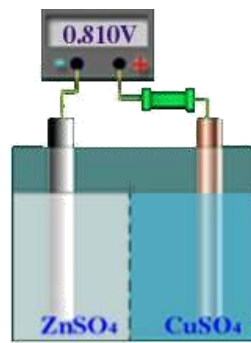
电解

电能



化学能

电池



第八章 电解质溶液

§ 8.1 电化学中的基本概念和电解定律

§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数

§ 8.3 电解质溶液的电导

§ 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

§ 8.5 强电解质溶液理论简介

§ 8.1 电化学中的基本概念和电解定律

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。



电化学的发展概况

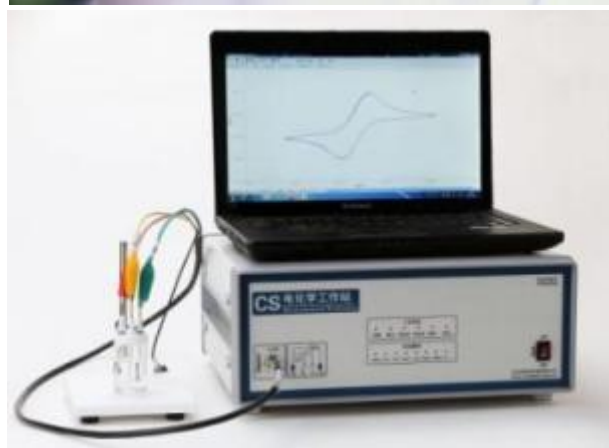
- 1600年，吉尔伯特发现用毛皮擦过的琥珀对轻微物体有吸引行为
- 1799年，伏打从银片、锌片交替的叠堆中成功地产生了可见火花，从而提供了用直流电源进行广泛研究的可能性。
- 1807年，戴维用电解成功地从钠、钾的氢氧化物中分离出了钠和钾。
- 1833年，法拉第根据多次实验结果归纳出了著名的法拉第定律。

电化学的发展概况

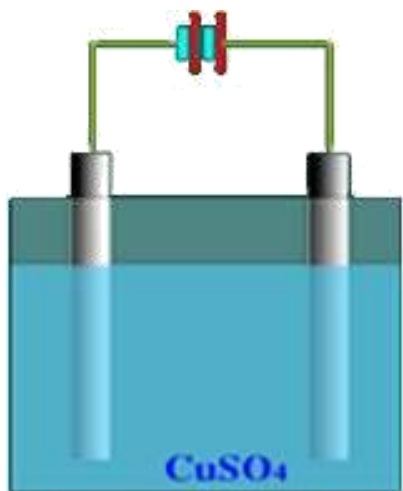
- 1893年，能斯特提出了可逆电池电动势的计算公式，即能斯特方程，为电化学的平衡理论作出了突出贡献。
- 1923年，德拜和休克尔提出了强电解质中的离子互吸理论。
- 1905年，塔菲尔提出了塔菲尔公式，用以描述电流密度和氢超电势之间的关系。
- 1940s年，弗鲁姆金以电极反应速率及其影响因素为研究对象，形成了电极反应动力学。

电化学的学科交叉

- 1、 界面电化学
- 2、 催化电化学
- 3、 生物电化学
- 4、 环境电化学
- 5、 熔盐电化学
- 6、 有机电化学
- 7、 半导体电化学
- 8、 光电化学
- 9、 腐蚀电化学
- 10、 电分析化学
- 11、 量子电化学

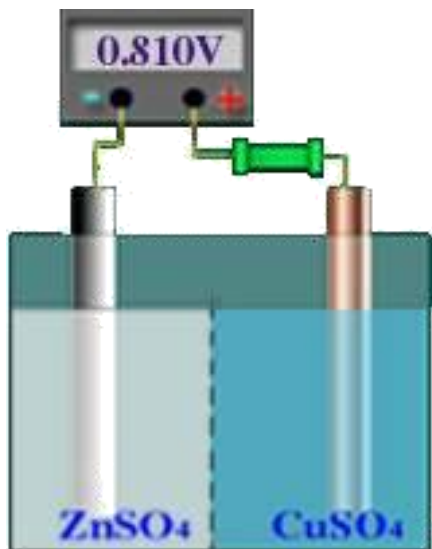


电化学的用途



1. 电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属

电解法制备各种化工原料、金属
复合材料和表面特种材料
电镀法保护和精饰金属
阳极钝化和氧化着色等



2. 电池

汽车、宇宙飞船、照明、通讯、生化和
医学等方面都要用不同类型的化学电源。

3. 电化学分析

4. 生物电化学

原电池和电解池

能导电的物质称为导电体，通常分为两类：

第一类导体又称电子导体，如金属、石墨等

第一类导体的特点是：

- A. 自由电子作定向移动而导电
- B. 导电过程中导体本身不发生变化
- C. 温度升高，电阻也升高
- D. 导电总量全部由电子承担

第二类导体又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等

第二类导体的特点是：

- A. 正、负离子作反向移动而导电
- B. 导电过程中有化学反应发生
- C. 温度升高，电阻下降
- D. 导电总量分别由正、负离子分担

*固体电解质，如 AgBr 、 PbI_2 等，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

关于正极和负极

正极： 电势高的极称为正极，电流从正极流向负极。

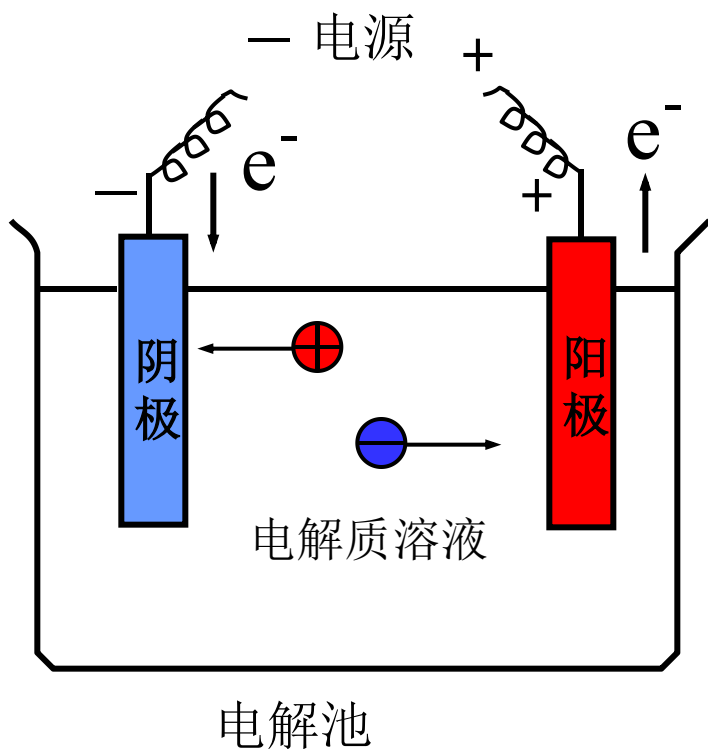
负极： 电势低的极称为负极，电子从负极流向正极。

关于阴极和阳极

阴极： 发生还原作用的极称为阴极。
(Cathode) 在原电池中，阴极是正极；在电
解池中，阴极是负极。

阳极： 发生氧化作用的极称为阳极。
(Anode) 在原电池中，阳极是负极；在
电解池中，阳极是正极。

在电解池中



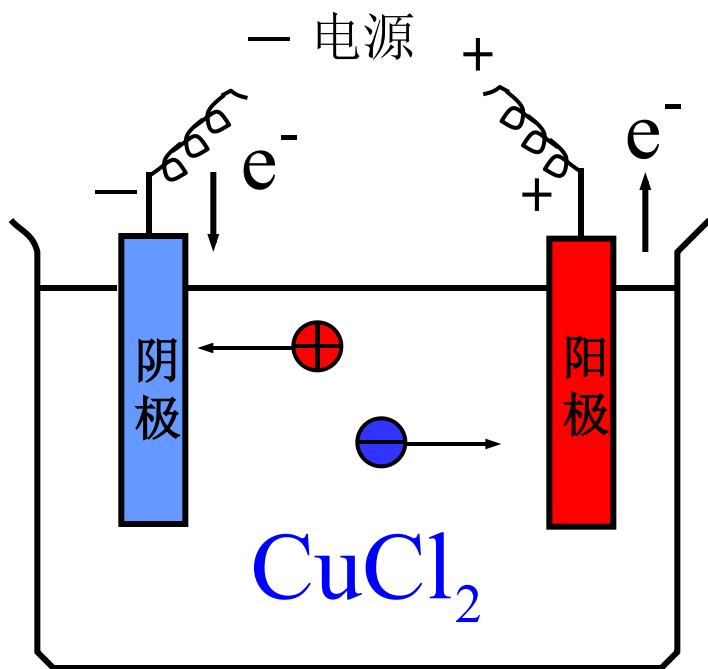
阳离子迁向阴极，在
阴极上发生还原作用

Cation \rightarrow Cathode

阴离子迁向阳极，在
阳极上发生氧化作用

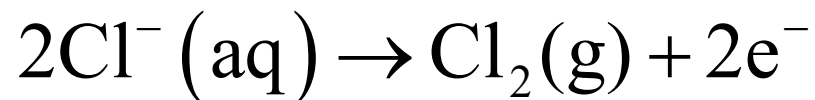
Anion \rightarrow Anode

在电解池中

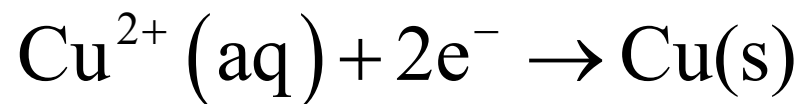


电解池

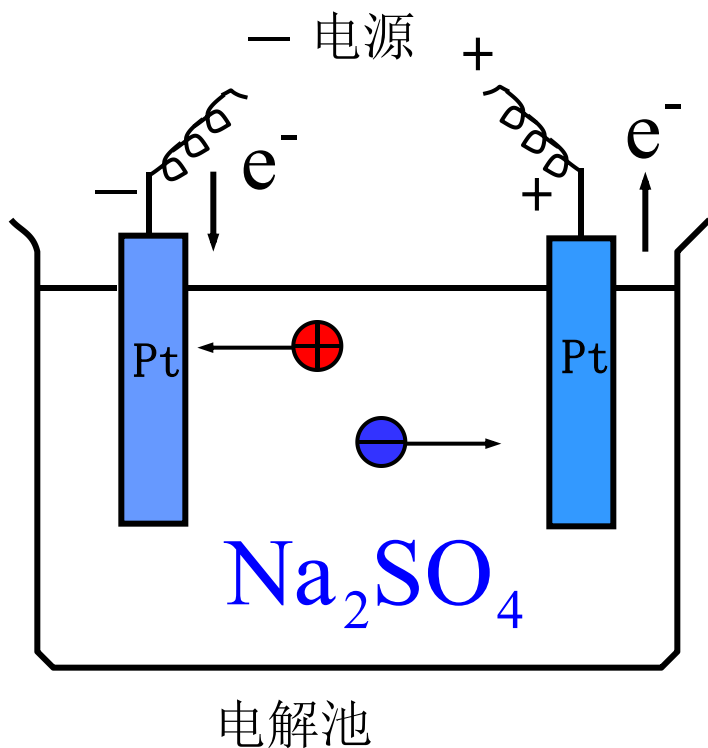
阳极上发生氧化作用



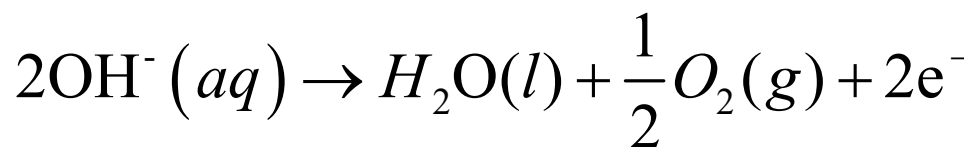
阴极上发生还原作用



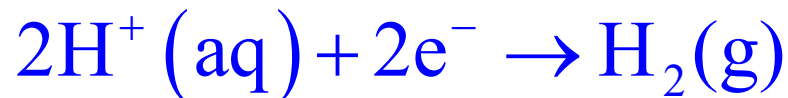
在电解池中，
用惰性电极



阳极上发生氧化作用

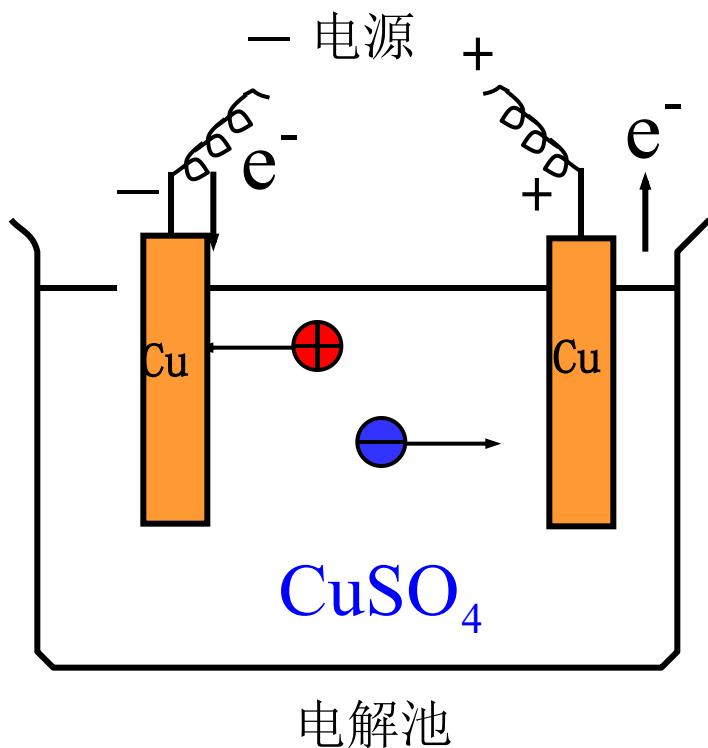


阴极上发生还原作用



电极上的反应次序由
离子的活泼性决定

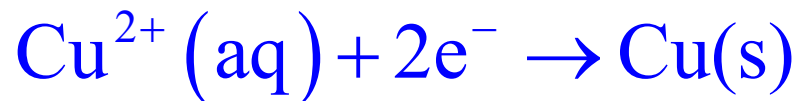
在电解池中，
都用铜作电极



阳极上发生氧化作用

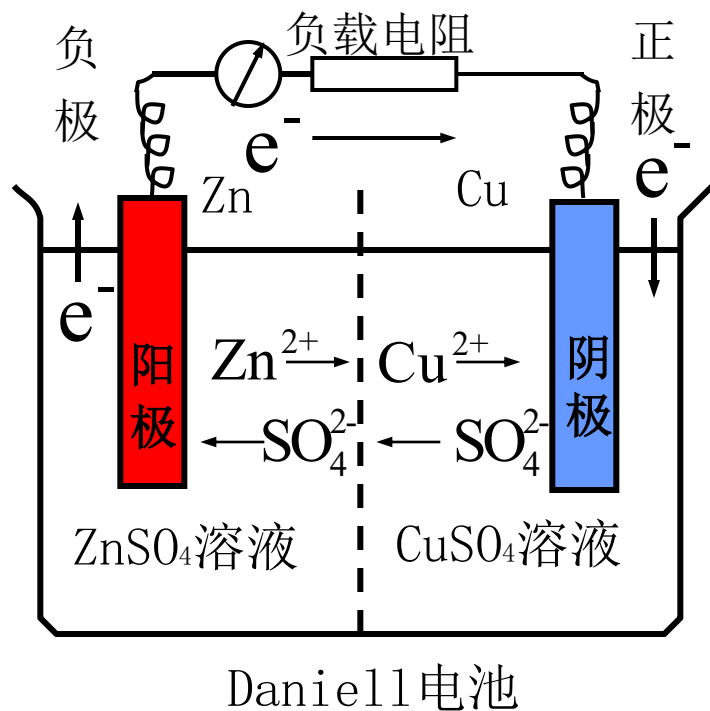


阴极上发生还原作用



电极有时也可发生反应

在原电池中



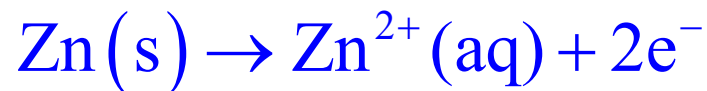
阳离子迁向**阴极**

在阴极上发生**还原**的是

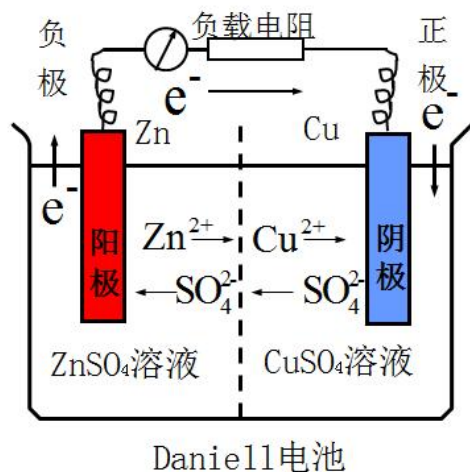


阴离子迁向**阳极**

在阳极上发生**氧化**的是



原理



在此电池中，金属**Zn**较为活泼，易失去电子，发生氧化作用而形成 Zn^{2+} ，因此为阳极，失去的电子经导线通过负载电阻后流向**Cu**棒，形成的 Zn^{2+} 则由于在**Zn**棒周围浓度较高，而向**Cu**棒扩散。此时**Cu**棒周围的 Cu^{2+} 得到来自导线上传导来的电子，发生还原作用形成**Cu**单质，附着在**Cu**棒表面，因此这里的**Cu**棒为阴极，而**Cu**棒周围因为消耗了 Cu^{2+} ，浓度降低，体相中的 Cu^{2+} 也向**Cu**棒扩散。因此，本电池中，电子流动的方向为顺时针方向，而在一个电化学回路中，电子是由电源的负极流出，经负载到电源正极，因而**Zn**棒为负极，**Cu**棒为正极。

Faraday电解定律

Faraday 归纳了多次实验结果，于1833年总结出了电解定律

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电荷量成正比。
2. 通电子若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，**在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同**，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

Faraday定律的意义

- (1) 法拉第定律是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
- (2) 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。



人们把在数值上等于1 mol元电荷的电量称为Faraday常数。

已知元电荷电量 e 为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F = L \cdot e$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 96\,484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果在电解池中发生如下反应：



电子得失的计量系数为 z_+ ，欲从阴极上沉积出1 mol M(s)，即反应进度为1 mol 时，需通入的电量为 Q

$$Q_{(\xi=1)} = z_+ eL = z_+ F$$

若反应进度为 ξ 时需通入的电量为

$$Q_{(\xi)} = z_+ F \xi$$

若通入任意电量 Q 时，阴极上沉积出金属B的物质的量 n_B 和质量 m_B 分别为：

$$n_B = \frac{Q}{z_+ F}$$

$$m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B$$

这就是Faraday电解定律的数学表达式

根据电学上的计量关系

$$I = dQ / dt \quad Q = \int_0^t I dt$$

若电流强度是稳定的，则

$$Q = I \cdot t$$

1. 在 CuSO_4 溶液中用铂电极以0.1 A的电流通电10 min，在阴极上沉积的铜的质量是：（ ）

(A) 19.9 mg

(B) 29.0 mg

(C) 39.8 mg

(D) 60.0 mg

[答] (A)

2. 在 NiI_2 的水溶液中，通过24 125 C的电量后，沉积出金属镍（ $M_r=58.7$ ）的质量最接近于：（ ）

(A) 7.3 g

(B) 14.6 g

(C) 29.2 g

(D) 58.7 g

[答] (A)

荷电粒子基本单元的选取

根据法拉第定律，通于若干串联电解池中，每个电极上析出物质的物质的量相同，这时，所选取的基本粒子的荷电绝对值必须相同。例如：

荷一价电

阴极 $\frac{1}{2}\text{H}_2, \frac{1}{2}\text{Cu}, \frac{1}{3}\text{Au}$

阳极 $\frac{1}{4}\text{O}_2, \frac{1}{2}\text{Cl}_2$

荷二价电

阴极 $\text{H}_2, \text{Cu}, \frac{2}{3}\text{Au}$

阳极 $\frac{1}{2}\text{O}_2, \text{Cl}_2$

荷三价电

阴极 $\frac{3}{2}\text{H}_2, \text{Au}$

阳极 $\frac{3}{4}\text{O}_2, \frac{3}{2}\text{Cl}_2$

例题：

通电子 $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，电流强度 $I = 0.025 \text{ A}$

阴极上析出 $\text{Au(s)} = 1.20 \text{ g}$

已知 $M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

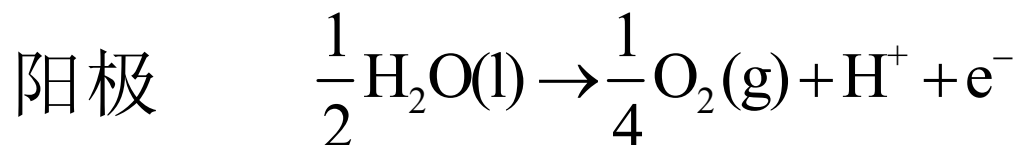
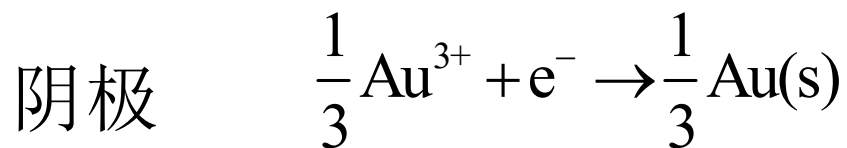
求：(1) 通入电荷量 Q

(2) 通电时间 t

(3) 阳极上放出氧气的质量

解1

若电极反应表示为



析出1.20g Au(s)时的反应进度为

$$\xi = \frac{1.20 \text{ g}}{M\left(\frac{1}{3}\text{Au}\right)} = \frac{1.20 \text{ g}}{\frac{1}{3} \times 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0183 \text{ mol}$$

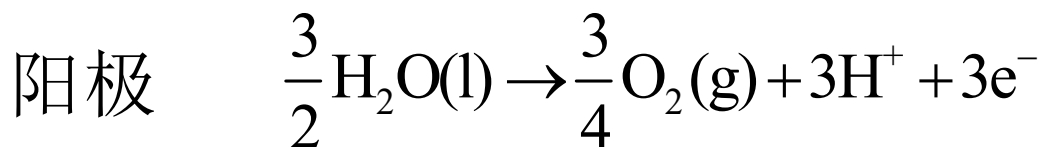
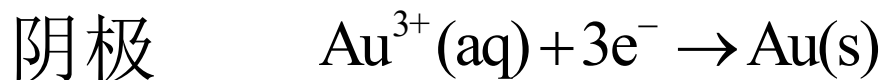
$$(1) \quad Q = zF\xi = 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0183 \text{ mol} = 1766 \text{ C}$$

$$(2) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1766 \text{ C}}{0.025 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.06 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) \quad m(\text{O}_2) = 0.0183 \text{ mol} \times \frac{1}{4} M(\text{O}_2) \\ = 0.0183 \text{ mol} \times \frac{1}{4} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.146 \text{ g}$$

解2

若电极反应表示为



析出 1.20 g $\text{Au}(\text{s})$ 时的反应进度为

$$\xi = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$(1) Q = zF\xi = 3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1766 \text{ C}$$

$$(2) t = \frac{Q}{I} = \frac{1766 \text{ C}}{0.025 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.06 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) m(\text{O}_2) = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{3}{4} M(\text{O}_2) \\ = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{3}{4} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.146 \text{ g}$$

电流效率

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按Faraday定律计算所需理论电荷量}}{\text{实际所消耗的电荷量}} \times 100\%$$

或

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按Faraday定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

例如：

电解食盐溶液时，阳极上所生成的 Cl_2 部分溶解在溶液中发生次级反应而生成次氯酸盐和氯酸盐。因此，实际所消耗的电量要比按法拉第定律计算所需的理论电量多一些。

§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数

- 离子的电迁移现象
- 离子的电迁移率和迁移数

设想在两个惰性电极之间有想象的平面 AA 和 BB ，将溶液分为阳极部、中部及阴极部三个部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各5 mol，分别用 $+$ 、 $-$ 号代替。

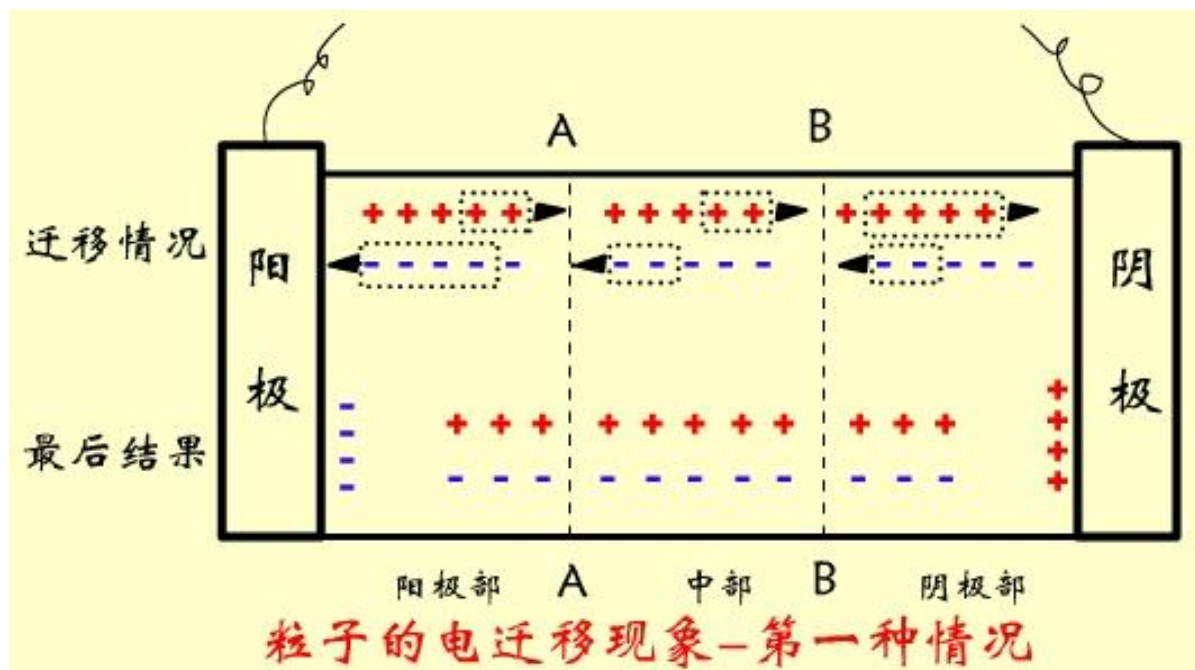
设离子都是一价的，当通入 4 mol 电子的电量时，阳极上有 4 mol 负离子氧化，阴极上有 4 mol 正离子还原。

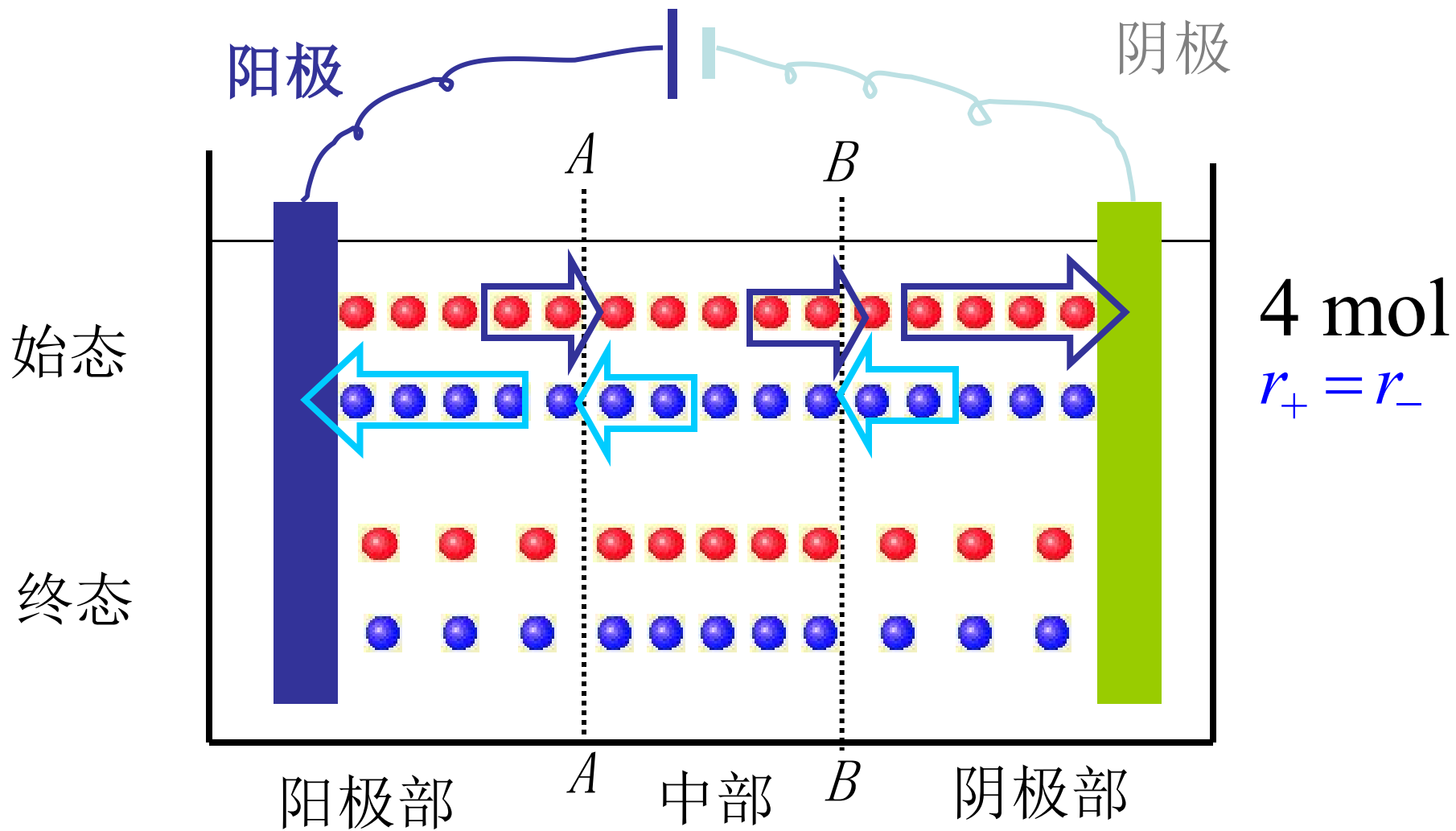
两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的运输任务。

现在离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

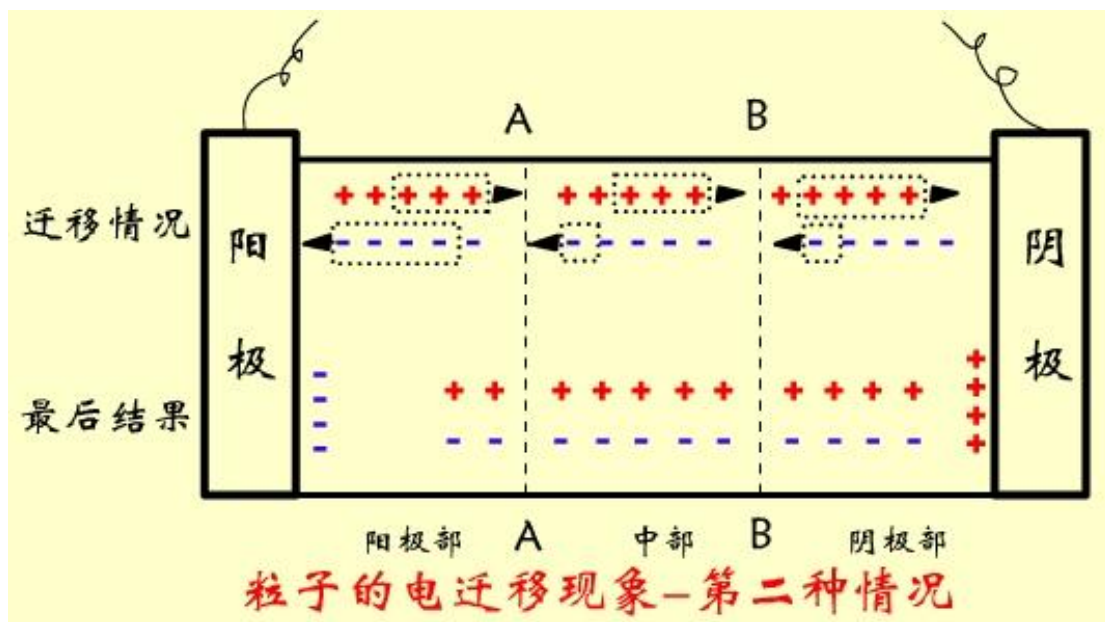
1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2 mol, 在假想的AA, BB平面上各有2 mol正、负离子逆向通过。

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 mol, 而中部溶液浓度不变。

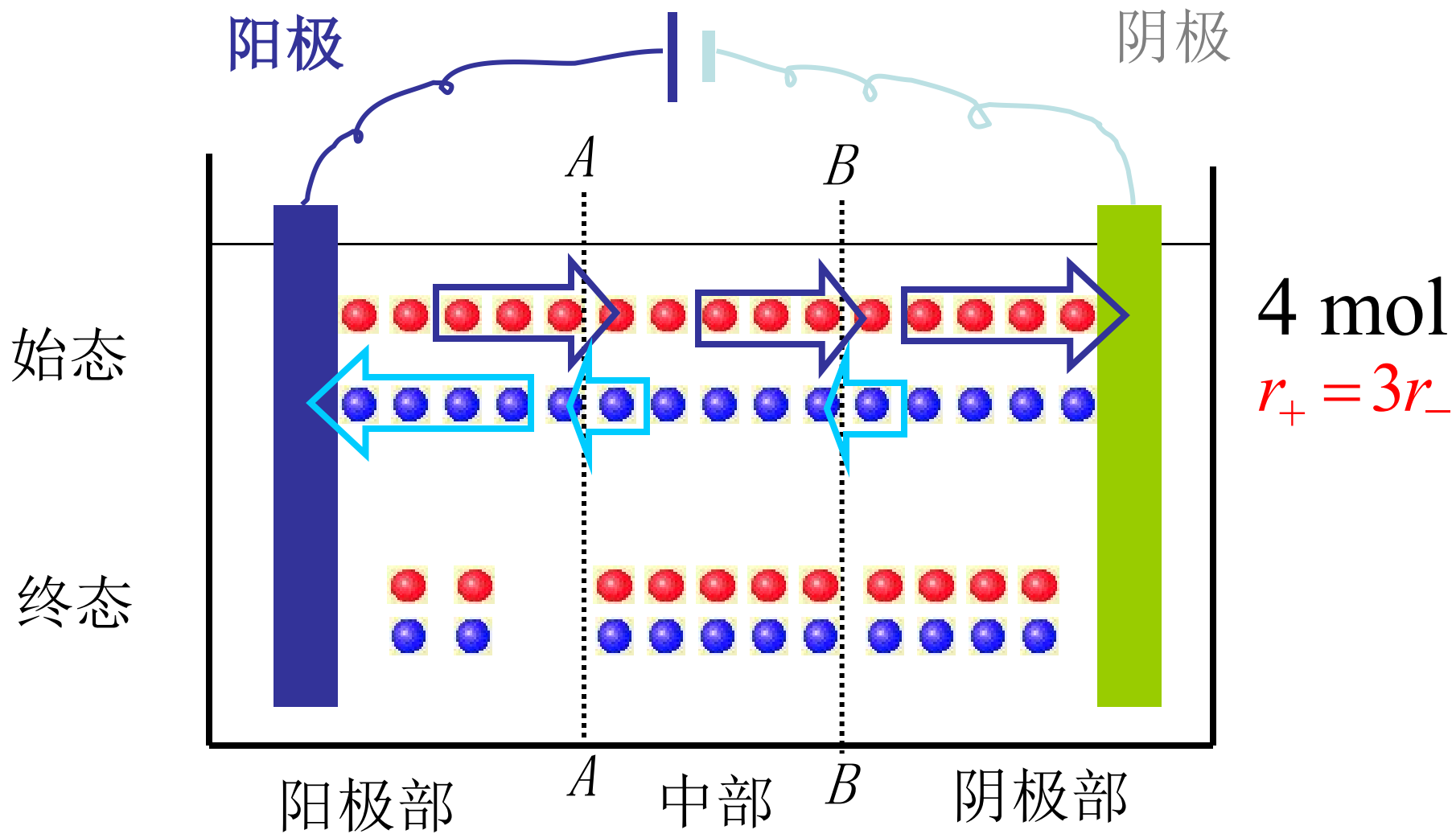




2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍, $r_+ = 3r_-$, 则正离子导3 mol电量, 负离子导1 mol电量。在假想的 AA, BB 平面上有3 mol正离子和1 mol负离子逆向通过。



通电结束, 阳极部正、负离子各少了3 mol, 阴极部只各少了1 mol, 而中部溶液浓度仍保持不变。



离子电迁移的规律：

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。

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

如果正、负离子荷电量不等，或者电极本身也发生反应，情况就要复杂一些。

离子的电迁移率和迁移数

离子在电场中运动的速率用公式表示为：

$$r_+ = u_+ \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad \left(\frac{dE}{dl} \right) \text{ 为电位梯度}$$
$$r_- = u_- \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad u_+, u_- \text{ 称为正、负离子的}$$

电迁移率, 单位 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

离子的电迁移率【比例系数】又称为离子淌度(ionic mobility)，相当于单位电位梯度时离子迁移的速率

电迁移率的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度等因素有关，可以用界面移动法测量。

表 8.1列出了在298.15K无限稀释时几种离子的电迁移率

离子迁移数的定义

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。

其定义式为：
$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I} \quad \text{【分数】}$$

t_B 是量纲一的量，单位为1，数值上总小于1。

由于正、负离子迁移的速率不同，所带的电荷不等，因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同。

迁移数在数值上还可表示为：...

证明???

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

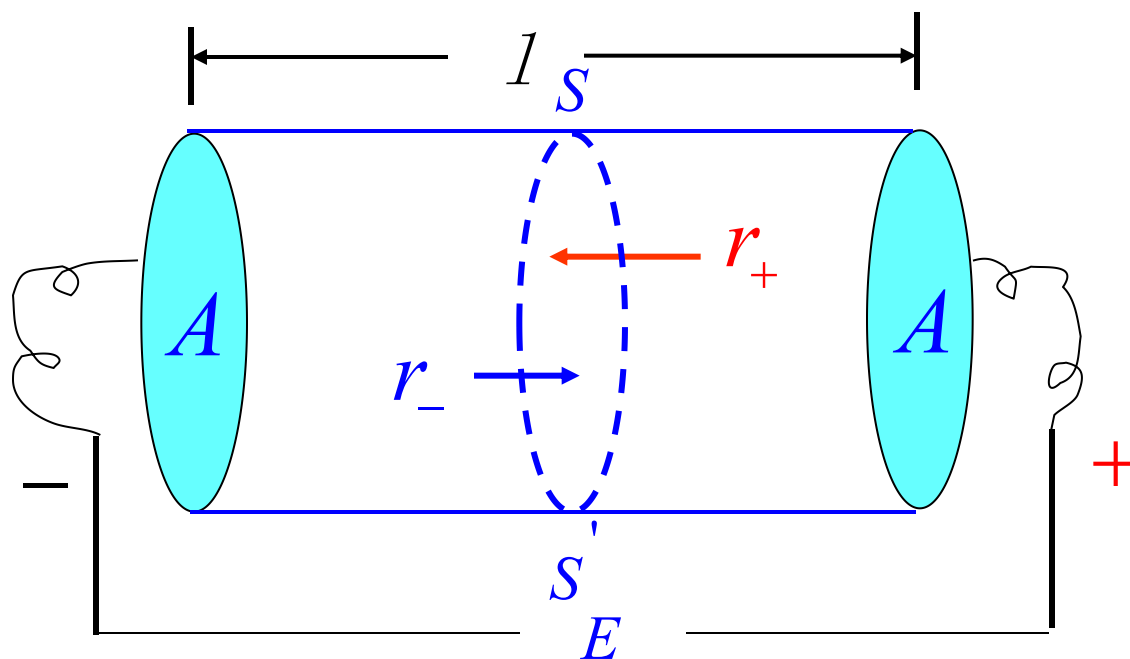
负离子也有类似的表示式。如果溶液中只有一种电解质，则：

$$t_+ + t_- = 1$$

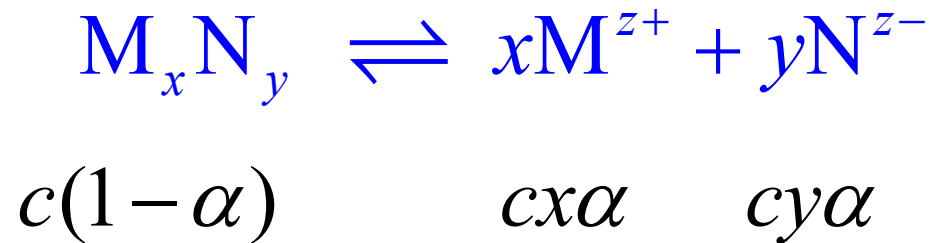
如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

设相距为 l 、面积为 A 的两个平行惰性电极，左方接外电源负极，右方接正极，外加电压为 E 。在电极间充以电解质 M_xN_y 的溶液，它的浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)，解离度为 α 。



离子的电迁移



设正离子迁移速率为 r_+ ，单位时间向阴极方向通过任意截面 ss' 的物质的量为 $(cx\alpha Ar_+)\text{mol}$ ，所迁移的电量为 $(cx\alpha Ar_+)z_+F$ ，因为是单位时间，所以：

$$\frac{Q_+}{t} = I_+ = (cx\alpha Ar_+)z_+F$$

同理 $\frac{Q_-}{t} = I_- = (cy\alpha Ar_-)z_-F$

因为溶液是电中性的，所以 $xz_+ = yz_-$

$$I = I_+ + I_-$$

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

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

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

($r_+ = u_+ \frac{dE}{dl}$ ，电场梯度相同)

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

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

§ 8.3 电解质溶液的电导

电导、电导率、摩尔电导率

电导的测定

电导率、摩尔电导率与浓度的关系

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

电导测定的一些应用

电导、电导率、摩尔电导率

电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数

$$G = \frac{1}{R}$$

$$R = \frac{U}{I},$$

$$G = \frac{I}{U}$$

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$G \propto \frac{A}{l}$$

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比

电导的单位为 Ω^{-1} 或 S

电导率 (electrolytic conductivity)

因为 $G \propto \frac{A}{l}$ $G = k \frac{A}{l}$

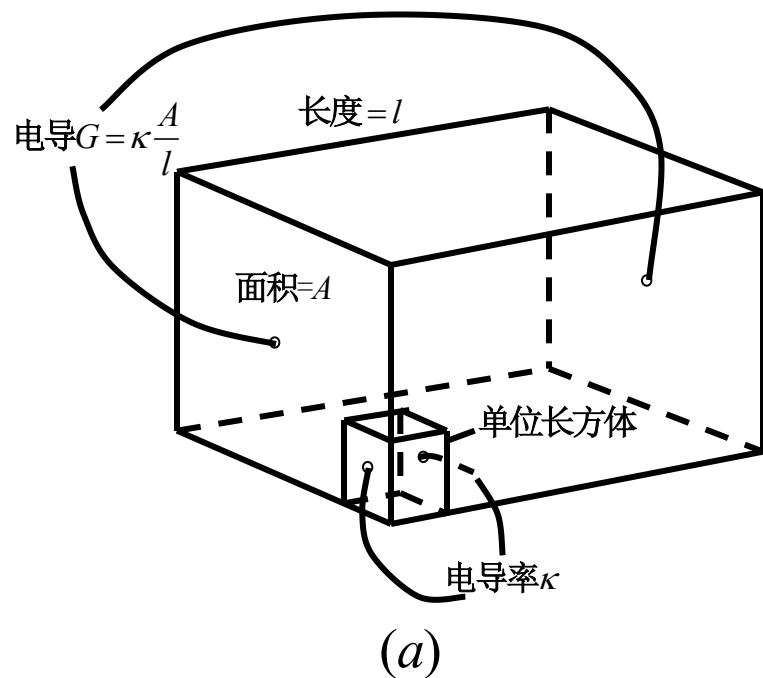
比例系数 k 称为电导率。

电导率相当于单位长度、
单位截面积导体的电导

电导率的单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或
 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

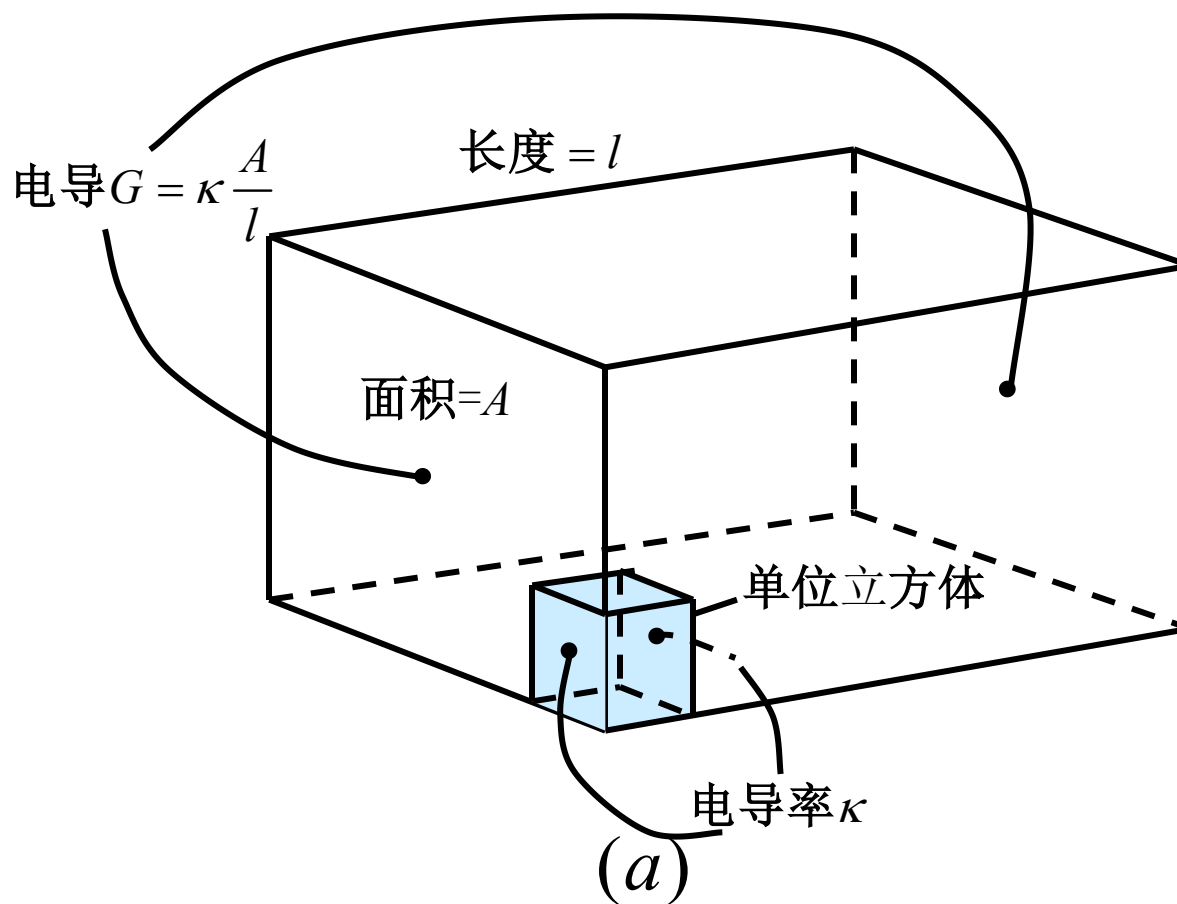
电导率也就是电阻率的倒数：

$$R = \rho \frac{l}{A} \qquad k = \frac{1}{\rho}$$



电导率的定义

电导率的定义示意图



电导率的定义

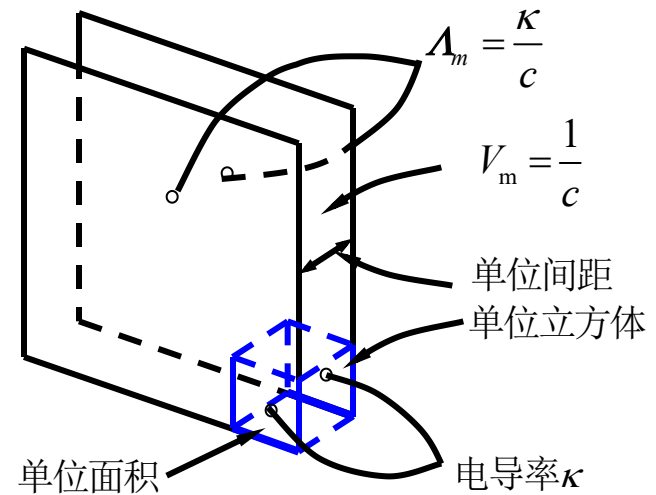
摩尔电导率 (molar conductivity)

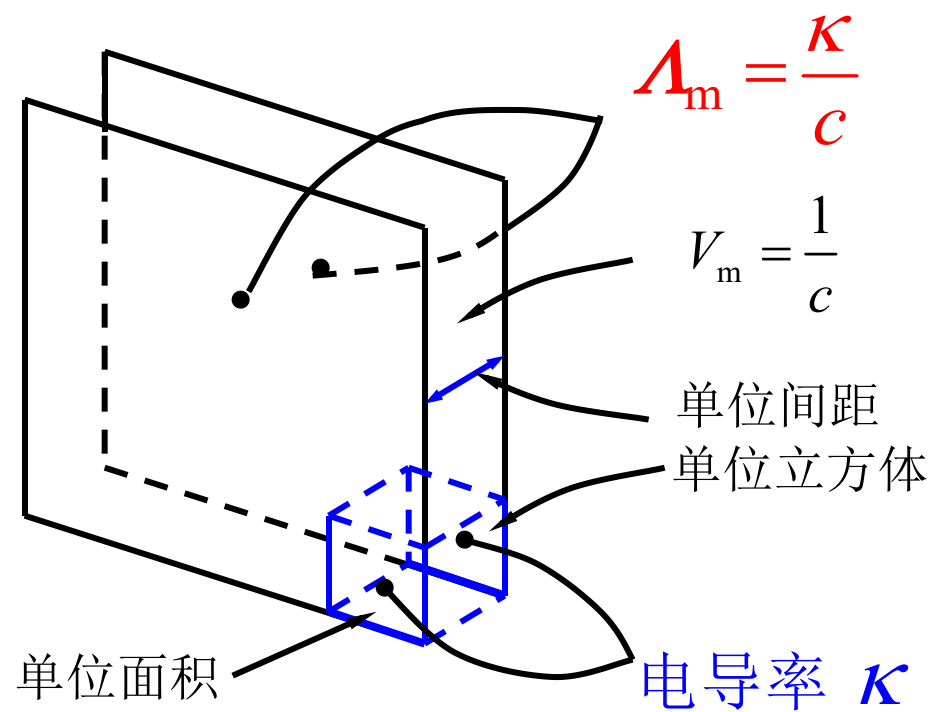
在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有1 mol电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 Λ_m

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

V_m 是含有1 mol电解质的溶液的体积，单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， c 是电解质溶液的浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 为

摩尔电导率的单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$





摩尔电导率示意图

基本质点的选取

摩尔电导率必须对应于溶液中含有1mol电解质，但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

例如，对 CuSO_4 溶液，基本质点可选为 CuSO_4 或 $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ ，显然，在浓度相同时，含有1mol CuSO_4 溶液的摩尔电导率是含有1mol $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ 溶液的2倍。

即：

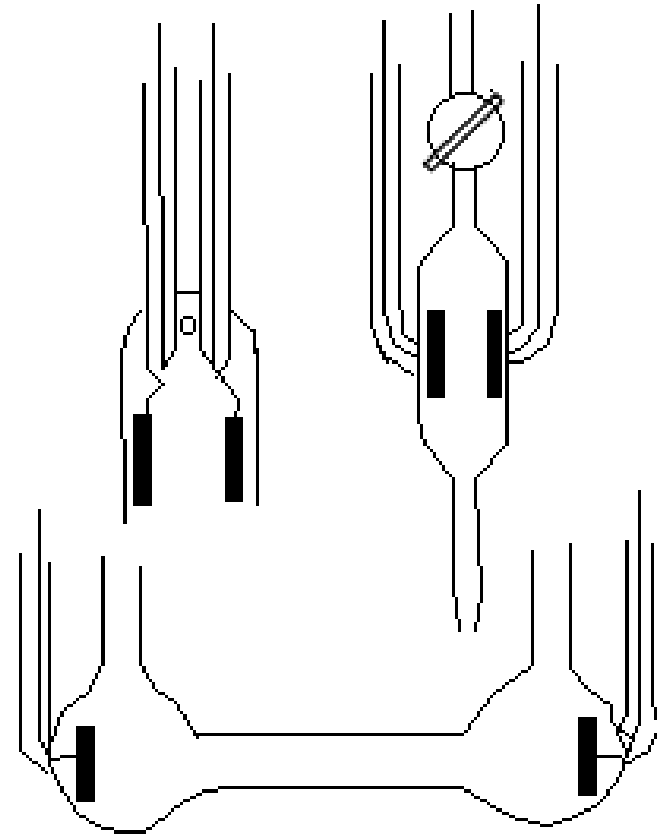
$$\Lambda_{\text{m}}(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_{\text{m}}(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$$

为了防止混淆，必要时在 Λ_{m} 后面要注明所取的基本质点。

*电导的测定

几种类型的电导池：

电导池电极通常用两个平行的铂片制成，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。



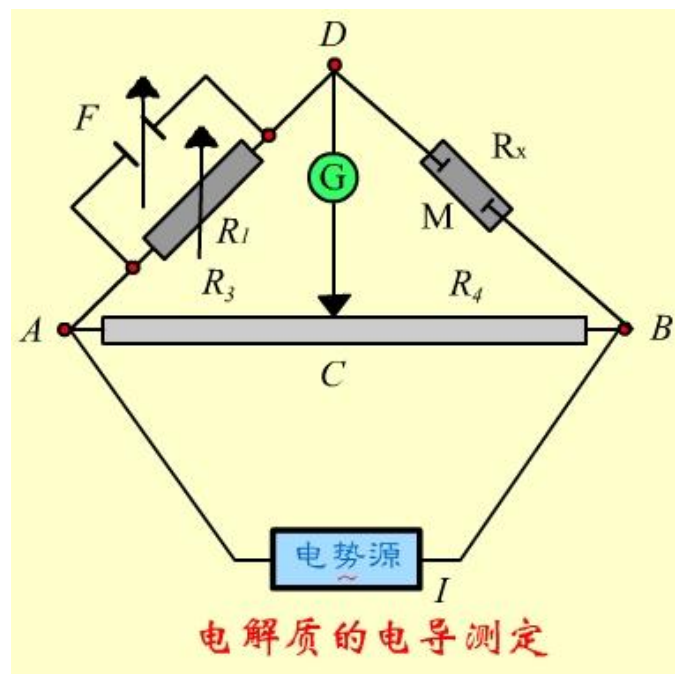
几种类型的电导池

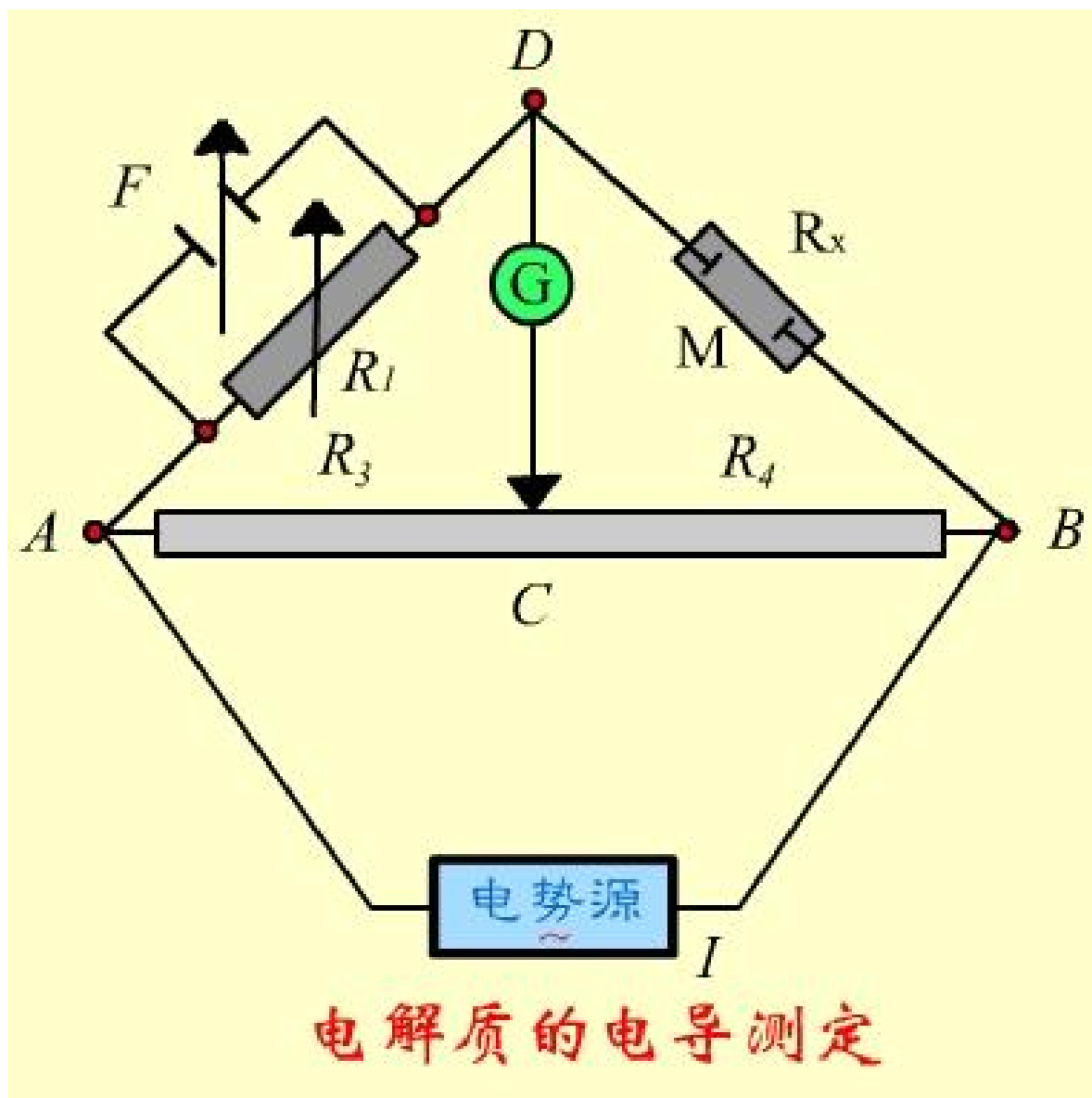
电导测定的装置

电导测定实际上测定的是电阻，常用的Wheatstone电桥如图所示

AB为均匀的滑线电阻， R_1 为可变电阻，并联一个可变电容 F 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M 为放有待测溶液的电导池， R_x 电阻待测

I 是频率1000Hz左右的高频交流电源，G为耳机或阴极示波器。





接通电源后，移动*C*点，使*DGC*线路中无电流通过，如用耳机则听到声音最小，这时*D*，*C*两点电位降相等，电桥达平衡。根据几个电阻之间关系就可求得待测溶液的电导。

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4}$$
$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_1 R_4} = \frac{AC}{BC} \cdot \frac{1}{R_1}$$

电导池常数 (cell constant)

电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1}

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho K_{\text{cell}} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{\rho} \cdot R = kR$$

因为两电极间距离 l 和镀有铂黑的电极面积 A 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 K_{cell} 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

1. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的两个电解质溶液，其电阻分别为 1000Ω 和 500Ω ，则它们依次的摩尔电导率之比为 ()

(A) 1 : 5

(B) 5 : 1

(C) 10 : 5

(D) 5 : 10

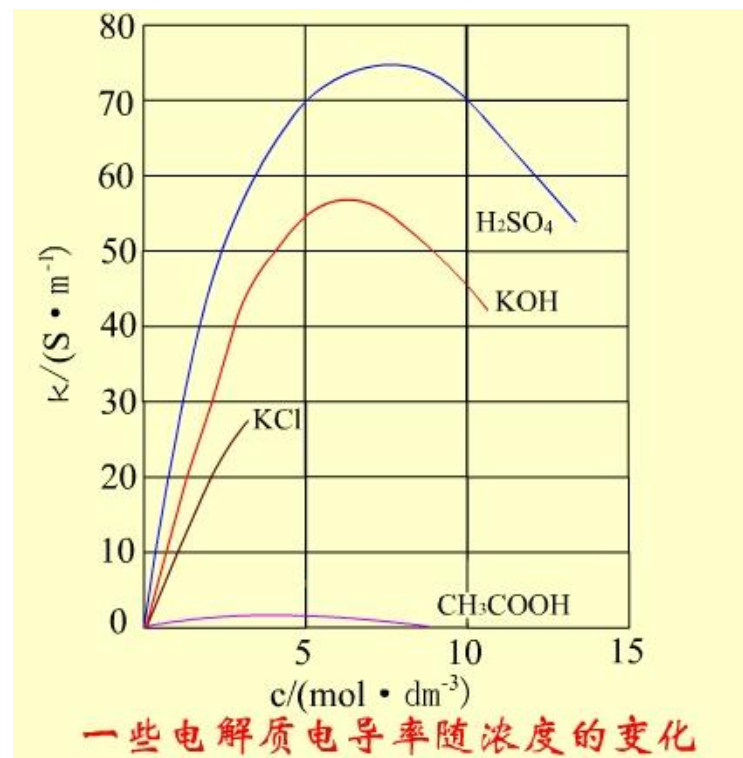
[答](B)

电导率、摩尔电导率与浓度的关系

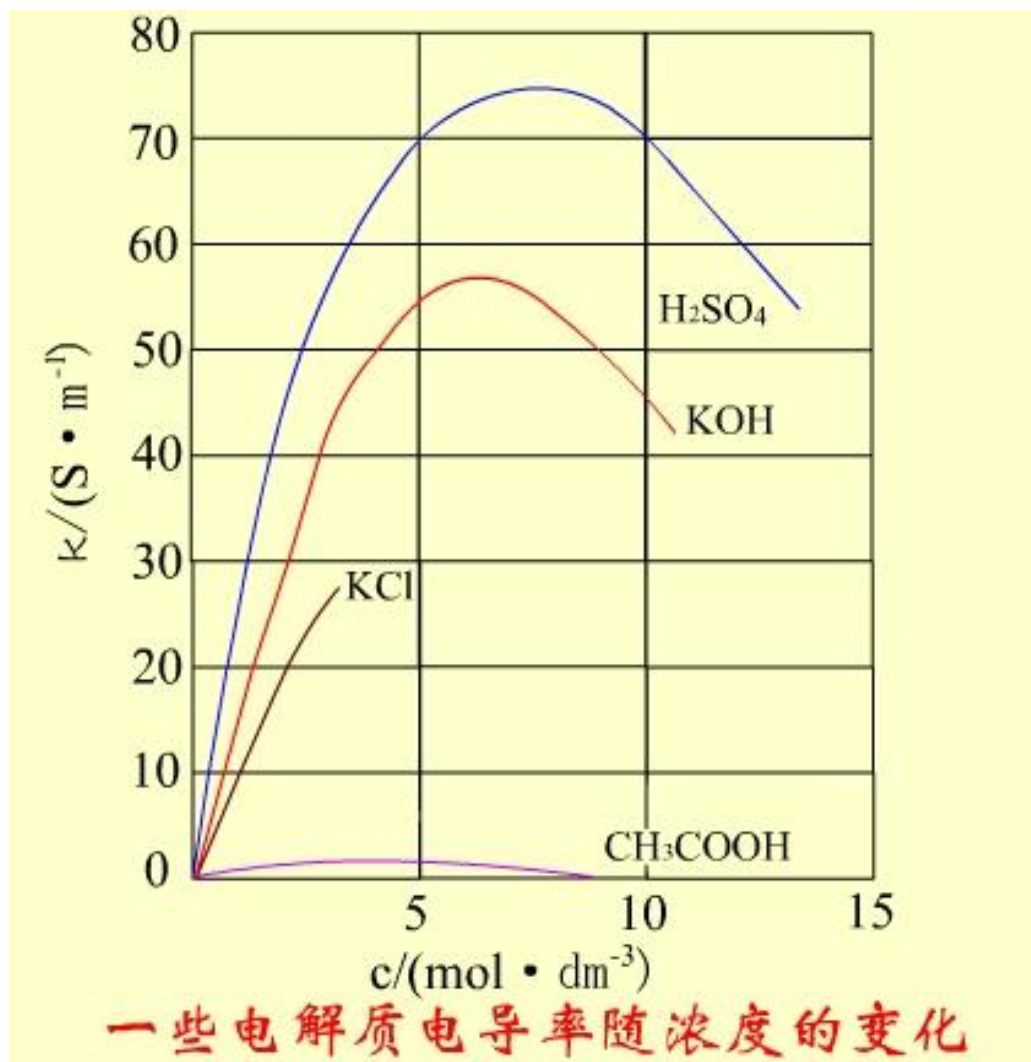
强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，离子运动速率降低，电导率也降低。

中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如KCl。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。



电导率与浓度的关系



摩尔电导率与浓度的关系

由于溶液中导电物质的量已给定，都为 1mol ，所以，当浓度降低时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的摩尔电导率必定升高。

不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。

强电解质的 Λ_m 与 c 的关系

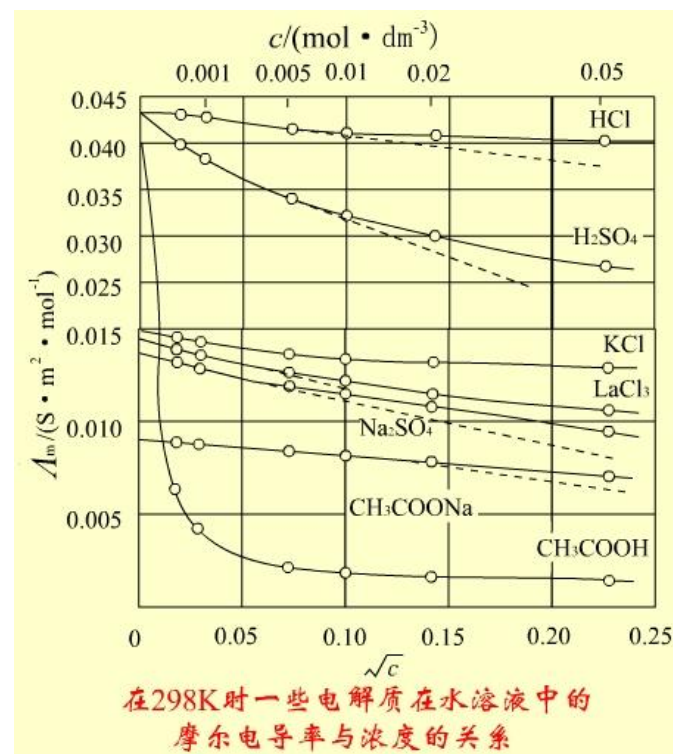
随着浓度下降, Λ_m 升高, 通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, Λ_m 与 \sqrt{c} 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

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

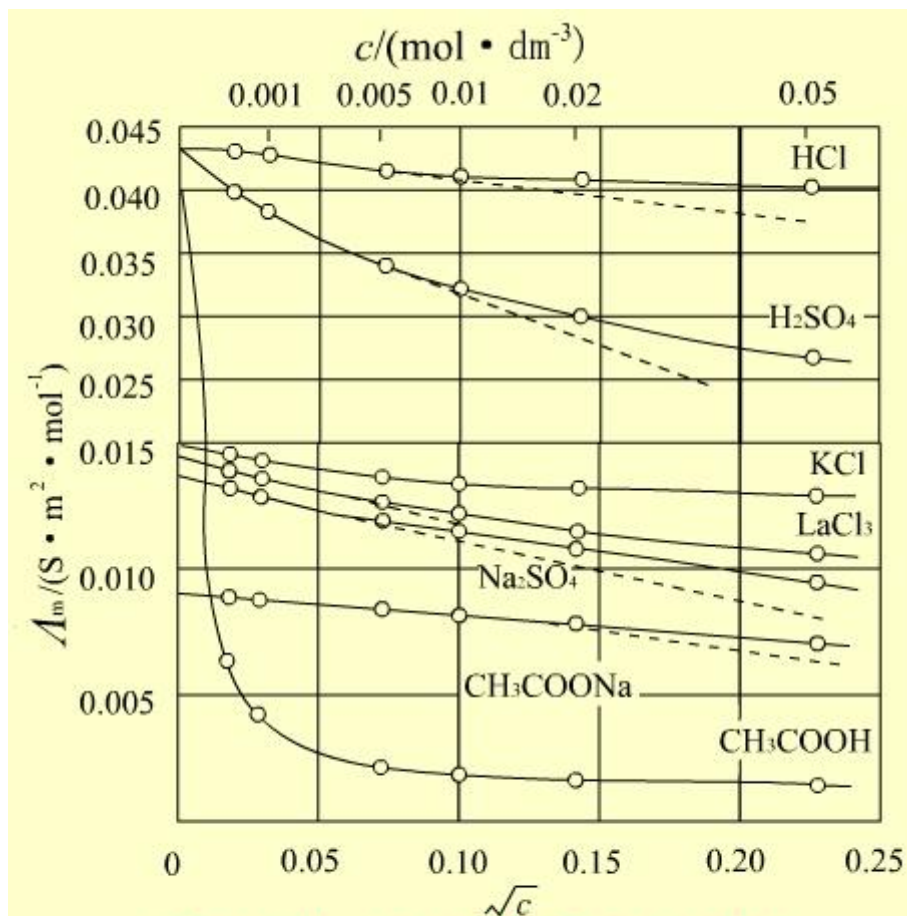
β 是与电解质性质有关的常数

将直线外推至 $c \rightarrow 0$

得到无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞



强电解质的 Λ_m 与 c 的关系



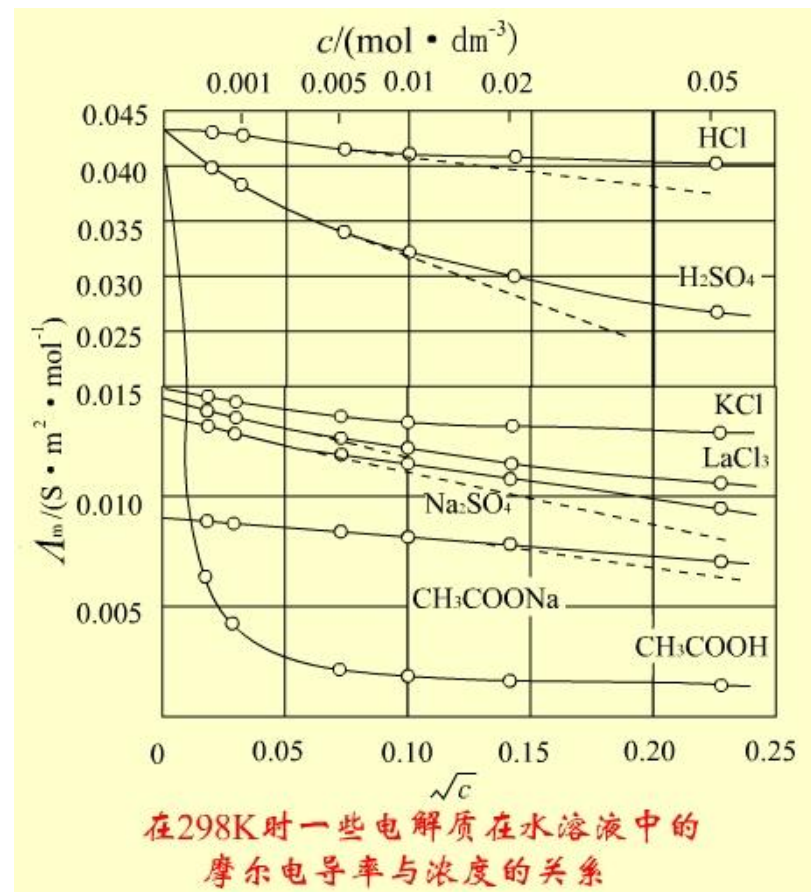
在298K时一些电解质在水溶液中的
摩尔电导率与浓度的关系

弱电解质的 Λ_m 与 c 的关系

随着浓度下降, Λ_m 也缓慢升高, 但变化不大。

当溶液很稀时, Λ_m 与 c 不呈线性关系

等稀到一定程度, Λ_m 迅速升高



弱电解质的 Λ_m^∞ 不能用外推法得到。

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

德国科学家Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和

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

这就称为Kohlrausch 离子独立移动定律。这样，弱电解质的 Λ_m^∞ 可以通过强电解质的 Λ_m^∞ 或从表值上查离子的 $\Lambda_{m,+}^\infty$ ， $\Lambda_{m,-}^\infty$ 求得。

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc}) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ac}^{-}) \\&= \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-})\} + \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ac}^{-})\} \\&\quad - \{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-})\} \\&= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaAc}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl})\end{aligned}$$

分析以下强电解质的极限摩尔电导率

$\times 10^4 (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$

差值

KCl	149.9	}	34.9
LiCl	115.0		

HCl	426.2	}	4.9
HNO ₃	421.3		

KNO ₃	145.0	}	34.9
LiNO ₃	110.1		

KCl	149.9	}	4.9
KNO ₃	145.0		

**a) 相同负离子的 K 和 Li 盐的 Λ 差值
都为 34.9**

即在无限稀溶液中，正离子导电能力与
负离子无关

**b) 相同正离子的氯化物和硝酸盐的差值
都为 4.9，与正离子性质无关**

2.几个有用的关系式

1. $\Lambda_m^\infty = x\lambda_{m,+}^\infty + y\lambda_{m,-}^\infty$ 对于强电解质有 $\Lambda_m = x\lambda_{m,+} + y\lambda_{m,-}$ 稀溶液

2. $t_+ = \frac{x\lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{x\lambda_{m,+}}{\Lambda_m}, \quad t_- = \frac{y\lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \approx \frac{y\lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$

3. $\lambda_{m,+}^\infty = z_+ U_+^\infty F$ 对强电解质近似有 $\lambda_{m,+} = z_+ U_+ F$

$\lambda_{m,-}^\infty = z_- U_-^\infty F$ 对强电解质近似有 $\lambda_{m,-} = z_- U_- F$

推导??

$$3. \lambda_{m,+}^{\infty} = z_+ U_+^{\infty} F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \lambda_{m,+} = z_+ U_+ F$$

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

推导:
$$\left. \begin{aligned} I &= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F \\ r_+ &= U_+ \frac{dE}{dl} \approx U_+ \frac{E}{l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow I = cx\alpha z_+ A(U_+ + U_-) \frac{E}{l} F$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{G \frac{l}{A}}{c} = \frac{\frac{I}{E} \cdot \frac{l}{A}}{c} = \alpha x z_+ (U_+ + U_-) F$$

无限稀释时 $\alpha \approx 1 \therefore \Lambda_m^{\infty} = x z_+ (U_+^{\infty} + U_-^{\infty}) F$

$$\text{又} \because \Lambda_m^{\infty} = x \lambda_{m,+}^{\infty} + y \lambda_{m,-}^{\infty}$$

$$\therefore \lambda_{m,+}^{\infty} = z_+ U_+^{\infty} F \quad \lambda_{m,-}^{\infty} = z_- U_-^{\infty} F$$

概念练习

1. 欲要比较各种电解质的导电能力的大小，更为合理应为 (**B**)

(A) 电解质的电导率值

(B) 电解质的摩尔电导率值

(C) 电解质的电导值

(D) 电解质的极限摩尔电导率值

2. 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的强电解质溶液，它的摩尔电导率数值近似于 (**C**)

(A) 与电导率相等

(B) 是电导率的 10^3 倍

(C) 是电导率的 10^{-3} 倍

(D) 是电导率的 10^2 倍

1. NaCl 稀溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 Na^+ 、 Cl^- 离子的淌度(U_i)之间的关系为： ()

(A) $\Lambda_m = U_+ + U_-$

(B) $\Lambda_m = U_+/F + U_-/F$

(C) $\Lambda_m = U_+F + U_-F$

(D) $\Lambda_m = 2(U_+ + U_-)$

[答] (C)

2. LiCl 的无限稀释摩尔电导率为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 298 K 时，测得 LiCl 稀溶液中 Li^+ 的迁移数为 0.3364，则 Cl^- 离子的摩尔电导率 $\lambda_m(\text{Cl}^-)$ 为： ()

(A) $76.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

(B) $113.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

(C) $38.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

(D) $76.33 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

[答] (A)

电导测定的一些应用

(1) 检验水的纯度

纯水本身有微弱的解离 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

纯水的电导率应为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

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

事实上，水的电导率小于 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

就认为是很纯的了，有时称为“电导水”，若大于这个数值，那肯定含有某种杂质。

去除杂质的方法较多，根据需要，常用的方法有：

(1)用不同的离子交换树脂，分别去除阴离子和阳离子，得去离子水。

(2)用石英器皿，加入 KMnO_4 和 KOH ，去除有机杂质，二次蒸馏，得“电导水”。

普通的蒸馏水中含有 CO_2 和玻璃器皿溶下的硅酸钠等，不一定符合电导测定的要求。

禁止烟火
NO BURNING

当心火灾
CAUTION FIRE



(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数

设弱电解质AB解离如下：



起始 c 0 0

平衡时 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}$$

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

$$K_c^{\ominus} = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}} \left(\frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}} = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}} \Lambda_{\text{m}}^2}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty} (\Lambda_{\text{m}}^{\infty} - \Lambda_{\text{m}})}$$

将上式改写成

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

以 $\frac{1}{\Lambda_m} \sim c\Lambda_m$ 作图，从截距和斜率求得 Λ_m^∞ 和 K_c^\ominus 值。

这就是德籍俄国物理化学家Ostwald提出的定律，称为Ostwald稀释定律[仅对弱电解质]

(3) 测定难溶盐的溶解度

难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$

Λ_m^∞ 的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到

难溶盐本身的电导率很低，这时水的电导率就不能忽略，所以：

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

运用摩尔电导率的公式就可以求得难溶盐饱和溶液的浓度 c

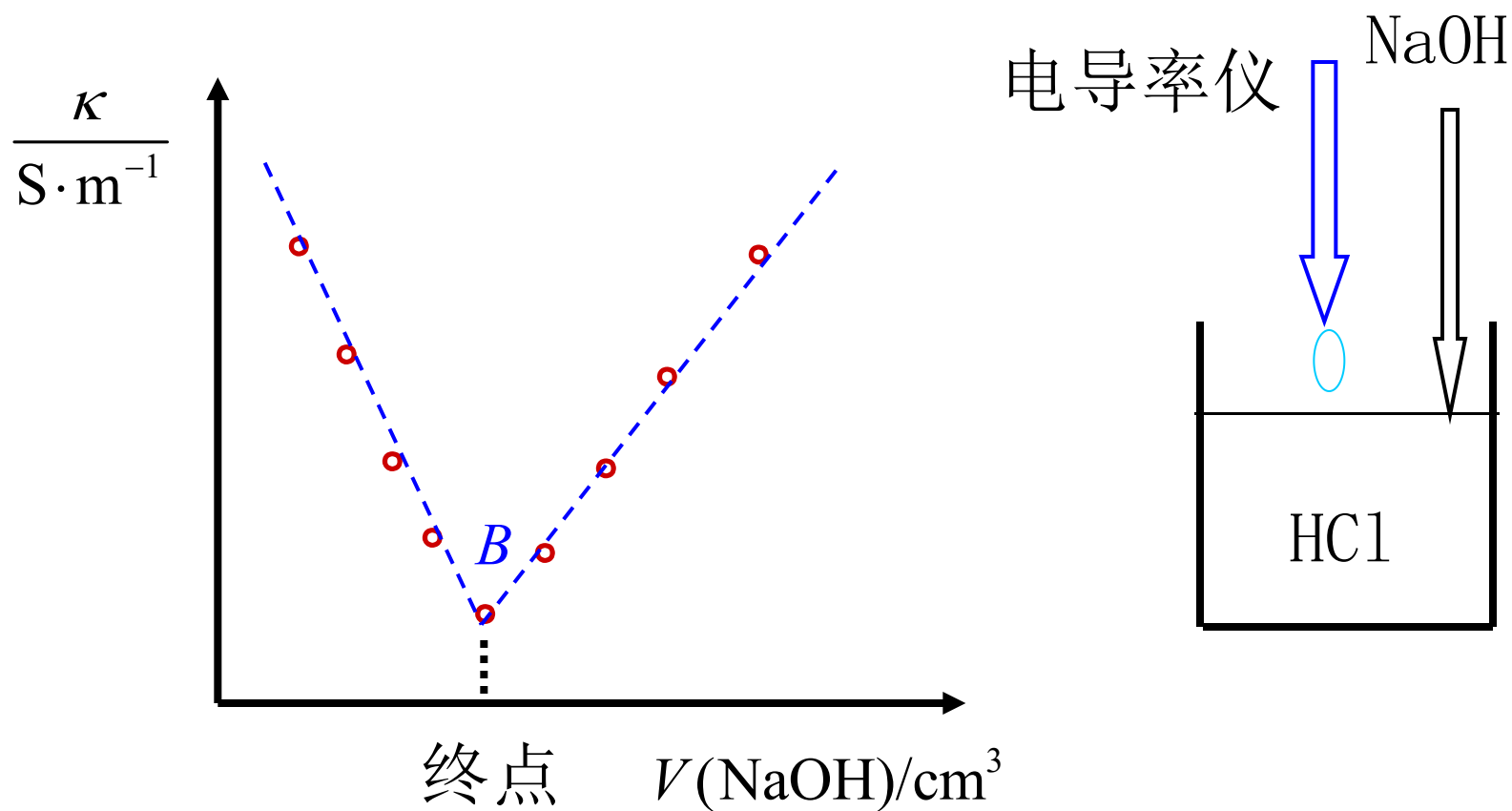
$$\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

(4) 电导滴定

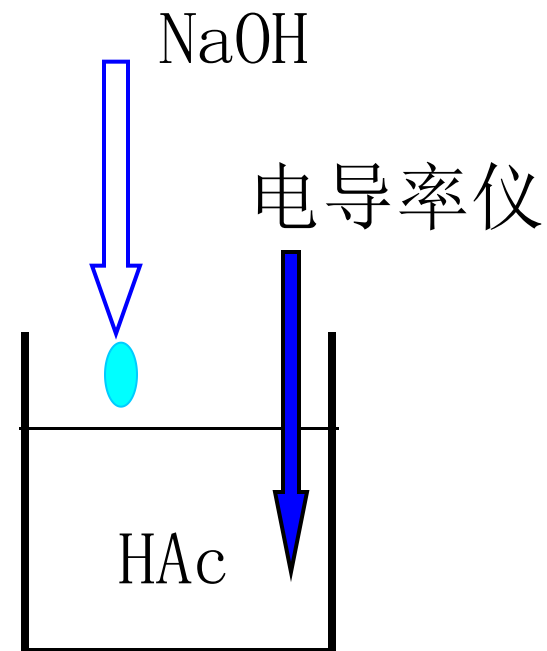
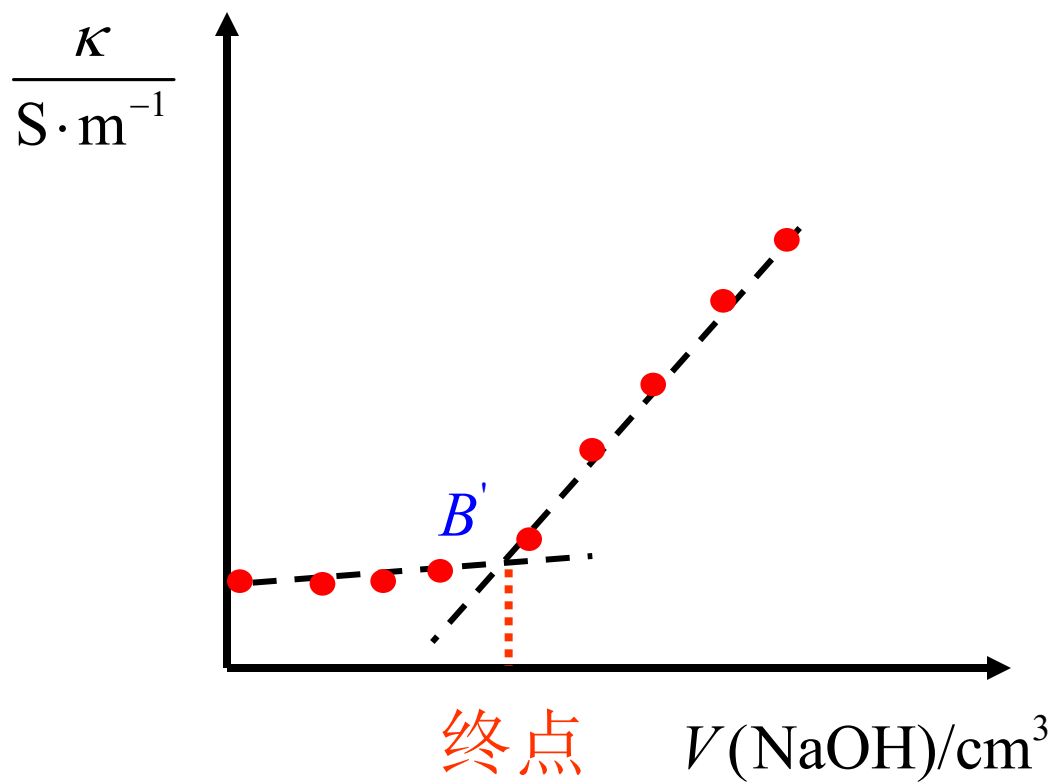
在滴定过程中，离子浓度不断变化，电导率也不断变化，利用电导率变化的转折点，确定滴定终点。

电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。

1. 用NaOH标准溶液滴定HCl



(2) 用NaOH标准溶液滴定HAc



Ostwald 稀释定律表示为: $K_c^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \left(\frac{c}{c^\ominus}\right)$, 它适用于: ()

- (A) 非电解质溶液
- (B) 强电解质溶液
- (C) 解离度很小的弱电解质
- (D) 无限稀释的电解质溶液

[答] (C)

2. 电导测定应用广泛, 但下列问题中哪个是不能用电导测定来解决的?
()

- A. 求难溶盐的溶解度
- B. 求弱电解质的解离度
- C. 求平均活度系数
- D. 测电解质溶液的浓度

[答] (C)

§ 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

电解质的平均活度和平均活度因子

离子强度

电解质的平均活度和平均活度因子

非电解质化学势表示式

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

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

$$a_{\text{B},m} = \gamma_{\text{B},m} \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

当溶液很稀，可看作是理想溶液， $\gamma_{\text{B},m} \rightarrow 1$ ，则：

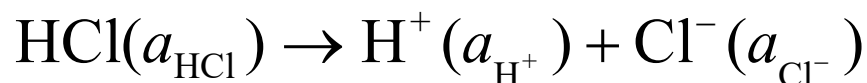
$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

电解质化学势的表达式

强电解质溶解后全部变成离子

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

为简单起见，先考虑1-1价电解质，如HCl



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

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

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

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

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

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

定义:

离子平均活度 (mean activity of ions)

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_- = 2$$

离子平均活度因子 (mean activity factor of ions)

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}}$$

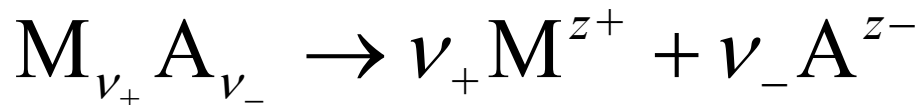
离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

$$m_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$$

对任意价型电解质



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

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

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

$$\mu_{\text{B}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

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

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

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

定义： 离子平均活度 (mean activity of ions)

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

离子平均活度因子 (mean activity factor of ions)

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

离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

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

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$$

$$a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$$

从电解质的 m_B 求 m_{\pm}

$$m_+ = \nu_+ m_B \quad m_- = \nu_- m_B$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$= [(\nu_+ m_B)^{\nu_+} (\nu_- m_B)^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu}} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m_B$$

对1-1价电解质 $m_{\pm} = m_B$

对1-2价电解质 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{B})$

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{4} m_B \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-)^{\frac{1}{3}}$$

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \cdot \gamma_{\pm} \frac{m_B}{m^{\ominus}} \quad a_B = a_{\pm}^3 = 4 \gamma_{\pm}^3 \left(\frac{m_B}{m^{\ominus}} \right)^3$$

离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度因子的主要因素是离子的**浓度**和**价数**，而且价数的影响更显著。

1921年，Lewis提出了离子强度的概念。

当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度 I 等于：

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

式中 m_{B} 是离子的真实浓度，若是弱电解质，应乘上电离度。 I 的单位与 m 的单位相同。

Lewis根据实验进一步指出，活度因子与离子强度的关系在稀溶液的范围内，符合如下经验式

$$\lg \gamma_{\pm} = -\text{常数}\sqrt{I}$$

这个结果后来被Debye – Hückel 理论所证实

1. $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液的离子强度为 : ()

(A) $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(B) $7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(C) $4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(D) $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

[答] (A)

§ 8.5 强电解质溶液理论简介

Debye – Hückel 离子互吸理论

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

van't Hoff 因子

实验中发现电解质溶液的依数性比同浓度非电解质的数值大得多，van't Hoff 用一个因子表示两者的偏差，这因子称为van't Hoff 因子或van't Hoff 系数，用 i 表示。

非电解质

电解质

如渗透压

$$i = \frac{\Pi_{\text{实验}}}{\Pi_{\text{计算}}}$$

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

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$P_B = c_B RT$$

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

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

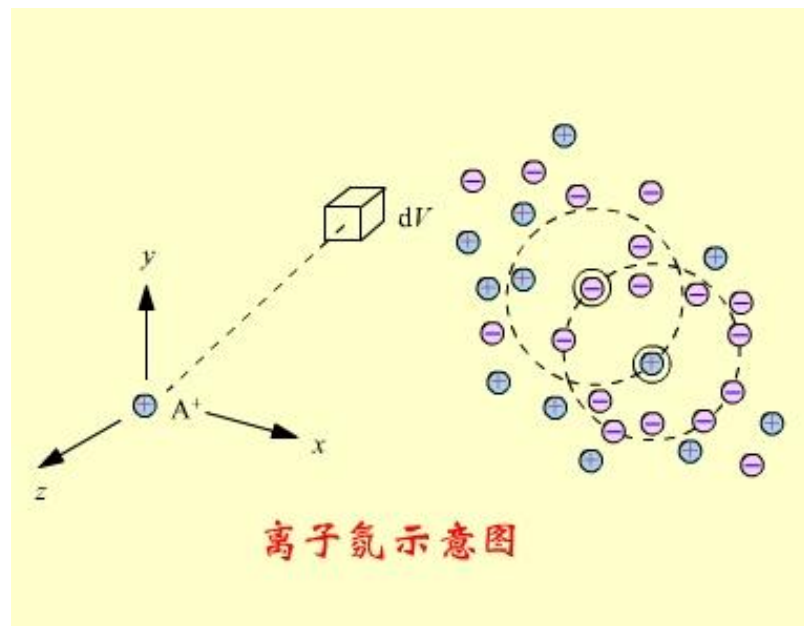
$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$P_B = i c_B RT$$

离子氛的概念

这是 Debye – Hückel

理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。



若中心离子取正离子，周围有较多的负离子，部分电荷相互抵消，但余下的电荷在距中心离子 r 处形成一个球形的负离子氛；反之亦然。一个离子既可为中心离子，又是另一离子氛中的一员。

Debye – Hückel 的极限定律

Debye – Hückel 根据离子氛的概念，并引入若干假定，推导出**强**电解质**稀**溶液中离子活度因子的计算公式，称为 Debye – Hückel 极限定律。

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

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。

由于单个离子的活度因子无法用实验测定来加以验证，这个公式用处不大。

Debye – Hückel 极限定律的常用表达式

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

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系统。

式中 γ_{\pm} 为离子平均活度因子，从这个公式得到的 γ_{\pm} 为理论计算值。

用电动势法可以测定 γ_{\pm} 的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。

对于离子半径较大，不能作为点电荷处理的系统，
极限定律公式修正为：

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

式中 a 为离子的平均有效直径，约为 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

B 是与温度、溶剂有关的常数，在298 K的水溶液中，
 $B = 0.3291 \times 10^{10} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-1}$

$$aB \approx 1 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$$

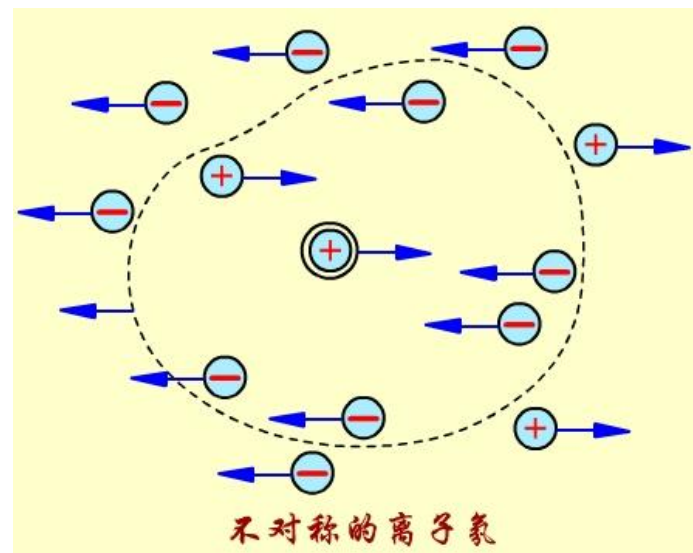
则

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I} / m^{\ominus}}$$

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

弛豫效应 (relaxation effect)

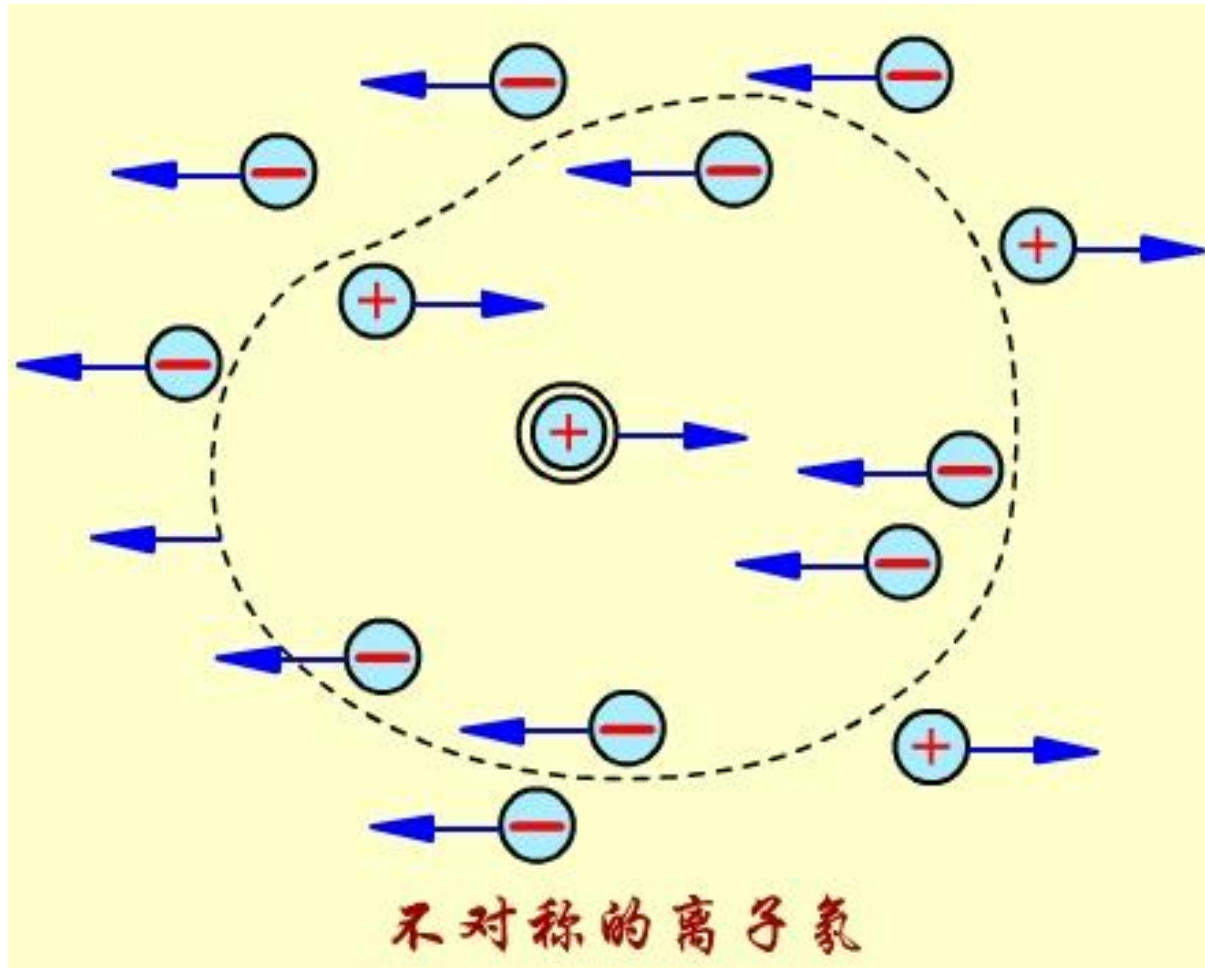
由于每个离子周围都有一个离子氛，在外电场作用下，正负离子作逆向迁移，原来的离子氛要拆散，新离子氛需建立，这里有一个时间差，称为弛豫时间。



在弛豫时间里，离子氛会变得不对称，对中心离子的移动产生阻力，称为弛豫力。这力使离子迁移速率下降，从而使摩尔电导率降低。

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

弛豫效应 (relaxation effect)



Debye – Hückel – Onsager 电导理论

电泳效应 (electrophoretic effect)

在溶液中，离子总是溶剂化的。

在外加电场作用下，溶剂化的中心离子与溶剂化的离子氛中的离子向相反方向移动，增加了粘滞力，阻碍了离子的运动，从而使离子的迁移速率和摩尔电导率下降，这种称为电泳效应。

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

Debye – Hückel – Onsager 电导公式

考虑弛豫和电泳两种效应，推算出某一浓度时电解质的摩尔电导率与无限稀释时的摩尔电导率之间差值的定量计算公式，称为 Debye – Hückel – Onsager 电导公式：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - (p + q\Lambda_m^\infty)\sqrt{c}$$

式中 p 和 q 分别是电泳效应和弛豫效应引起的 Λ_m 降低值。

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

Debye – Hückel – Onsager 电导公式

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

这个理论很好地解释了Kohlrausch的经验式：

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