

# 电化学 Electrochemistry



Faraday



Nernst



Onsager



Stern

SudaS.R.

Edited by SunRu

2023.2.20 21:51

苏州大学

**Q:** 日常生活和生产中有哪些电化学现象?

学过的分析方法是否有用到电化学?

## 一、电化学的定义 P2

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。

## 二、电化学发展的概况

1600年，吉尔白特发现用毛皮擦过的琥珀对轻微物体有吸引行为；

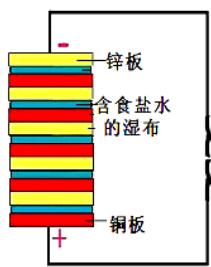
SudaS.R.

3

1799年，伏打从银片/锌片交替的叠堆中成功产生可见火花，提供用直流电进行广泛研究的可能性；



伏打在演示电堆实验(1801)



Cu-Zn原电池也叫伏打电池！

SudaS.R.

5

SudaS.R.

2

1780年伽伐尼(意大利解剖学和医学教授)的“动物电”

用刀尖触碰蛙腿上外露的神经时，蛙腿剧烈地痉挛，同时出现电火花。

SudaS.R.

4

1807年，戴维用电解成功从钠、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 [\(电化学的理论基础\)](#)。

1870年以后，发明了发电机，电解应用于工业中；

1893年，能斯特 (Nernst) 提出Nernst方程；

SudaS.R.

6

**1923年，德拜（Debye）与休克尔**提出强电解质溶液的离子互吸理论，推动了电化学理论的发展；  
**1905年，塔菲尔（Tafel）**提出Tafel公式，描述电流密度与超电势之间关系；  
**20世纪40年代，弗鲁姆金**以电极反应速率及其影响因素为主要研究对象，形成了电极反应动力学；  
**量子电化学：**利用固体物理的理论和量子力学的方法研究电极和溶液界面上所进行反应的机理。

SudaS.R.

7

### 三、电化学的用途

- 1.电解：**精炼和冶炼有色金属和稀有金属；电解法制备化工原料；电镀法保护和美化金属；还有氧化着色等。
- 2.化学电源：**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.电分析：**分为电导、电位、电解、库仑分析法及伏安法和极谱分析法
- 4.生物电化学：**心电图、脑电图、微电极

SudaS.R.

8

### 人体内有电化学反应吗？

西施与电化学反应？

百度文库

生命过程总是伴随着电化学过程的。如营养物质的吸收和加工，神经系统中信息的传递、视觉的产生，物质氧化过程的能量贮存等等。

**人体的电化学反应有极其重要的生物学意义和临床意义。**当人们处在紧急危险状态时，神经系统在瞬间即可向身体各器官发出各种指令，使其功能出现相应的变化，以保持机体与环境的统一与平衡。由于人体器官在电化学反应过程中都有生物电流出现，而且有其各自的参数。因此根据这些指标可以辅助判定人体的健康状态。如我们熟知的心电图、脑电图检查就是为了这一目的。

SudaS.R.

9

### 四、电化学研究的主要内容

- **电解质溶液理论**（如离子互吸、离子水合、离子缔合、电导理论、电离平衡等） chap08
- **电化学平衡**（如可逆电池、电极电势、电动势以及可逆电动势与热力学函数之间的关系等） chap09
- **电极过程动力学**（从动力学角度阐明电极上所发生反应细节） 研究生课程
- **实用电化学**（电化学原理在各有关领域中的应用，如半导体电化学，燃料电池等） chap10

SudaS.R.

10

## 第八章 电解质溶液

- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律 P3
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数 P8
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子 P31
- 8.5 强电解质溶液理论简介 P37

SudaS.R.

11

### 8.1 电化学中的基本概念和电解定律 P2

#### 一、基本概念

##### 1、两类导体

**第一类导体**（电子导体，如金属、石墨等）

**第二类导体**（离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等）

分类	材质	导电粒子	通电后 的变化	电阻随温度 的变化
电子导体	金属 石墨			
离子导体	电解质溶液 熔融电解质			

SudaS.R.

12

## 2、电池——原电池和电解池

电解池

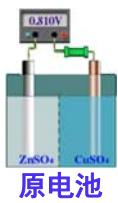


### 3、电极

按电势高低	正极：电势高的极，_____从正极流向负极
	负极：电势低的极，_____从负极流向正极
按反应类型	阴极(Cathode)：发生还原作用的极
	阳极(Anode)：发生氧化作用的极

SudaS.R.

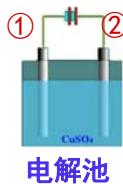
13



发生氧化作用是阳极；电势低是负极。

发生还原作用是阴极；电势高是正极。

我是华丽丽的分割线.....



电极①：

与外电源负极相接是负极；发生还原反应是阴极

电极②：

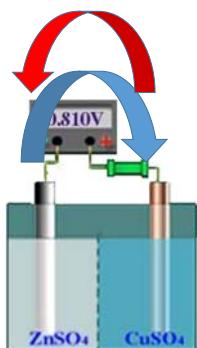
与外电源正极相接是正极；发生氧化反应是阳极

SudaS.R.

14

### 电极的对应关系：

	原电池	电解池
正极		
负极		



#### 说明：

- 通常所说的电池指的是原电池！
- 原电池中电子的流向和电流的流向相同吗？

SudaS.R.

15

## 2、数学表达式

$$Q = zF\xi \quad \text{式中 } \xi \text{ 为化学反应进度}$$

(1)

$Q$  --- 电量(C)    $n$  为电极上析出物质的量

法拉第常数

$$F = Le \\ = 6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96500 C \cdot mol^{-1}$$

$z$  --- 电子的计量系数

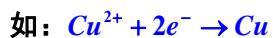


SudaS.R.

17

$$(2) m = nM = \frac{Q}{zF} M$$

注意:  $z$  与  $M$  的取值对应关系！



SudaS.R.

18

### 荷电粒子基本单元的选取:

#### P6例8.1

根据法拉第定律，通电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：

	阴极	阳极
荷一价电	$\frac{1}{2}\text{H}_2$ , $\frac{1}{2}\text{Cu}$ , $\frac{1}{3}\text{Au}$	$\frac{1}{4}\text{O}_2$ , $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$
荷二价电	$\text{H}_2$ , $\text{Cu}$ , $\frac{2}{3}\text{Au}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2$ , $\text{Cl}_2$
荷三价电	$\frac{3}{2}\text{H}_2$ , $\text{Au}$	$\frac{3}{4}\text{O}_2$ , $\frac{3}{2}\text{Cl}_2$

SudaS.R.

19

### 4、电流效率(副反应或次级反应) P7

$$\text{电流效率} = \frac{Q_{\text{理论}}}{Q_{\text{实际}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{产, 实际}}}{m_{\text{产, 理论}}} \times 100\%$$

例如：氯碱工业



SudaS.R.

21

### 复习题：

- 下列物理量除哪个外，均与粒子的阿伏加德罗常数有关：( )  
 (A) 法拉第常数 (B) 标准状态下  $22.4 \text{ dm}^3$  气体  
 (C) 摩尔 (D) 库仑
- 已知 Cu 的相对原子量为 64，用 0.5F 电量可从  $\text{CuSO}_4$  溶液中沉淀出多少 Cu？( )  
 (A) 16 g (B) 32 g (C) 64 g (D) 127 g
- 将铅酸蓄电池在 10.0 A 电流下充电 1.5 h，则  $\text{PbSO}_4$  分解的质量为（已知  $M_r(\text{PbSO}_4) = 303$ ）( )  
 (A) 84.8 g (B) 169.6 g (C) 339.2 g (D) 无法确定
- 法拉第电解定律限用于：( )  
 (A) 液态电解质 (B) 无机液态或固态电解质  
 (C) 所有液态或固态电解质 (D) 液态、固态导电物质

SudaS.R.

### 3、法拉第定律的意义 P7

- 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。
- 该定律在任何温度、任何压力下均可使用。
- 该定律奠定了电化学的理论基础。

SudaS.R.

20



### 8.1 思考与讨论：

- 导体是如何分类的？两类导体的区别之处有哪些？
- 电极是如何定义的？原电池和电解池中正负极和阴阳极是如何对应的？
- 原电池中电子的流向和电流的流向相同吗？
- 法拉第定律的内容是什么？其在电化学中有何用处？
- 什么叫做荷电粒子基本单元？

SudaS.R.

22

## 第八章 电解质溶液

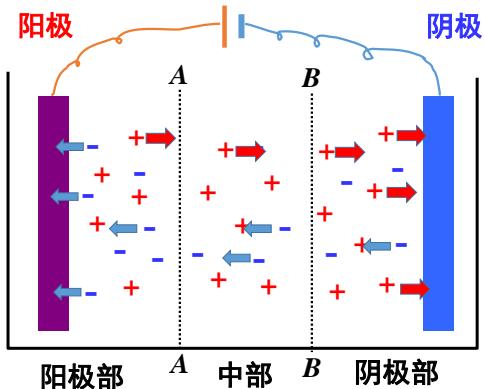
- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律 P3
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数 P8
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子 P31
- 8.5 强电解质溶液理论简介 P37

SudaS.R.

24

## 8.2 离子的电迁移率和迁移数 P8

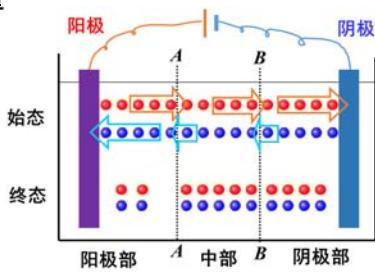
### 一、离子的电迁移现象



SudaS.R.

25

2. 设  $r_+ = 3r_-$ , 则正离子导3mol电量, 负离子导1mol电量



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

SudaS.R.

27

### 二、离子的电迁移率和迁移数P10

#### 1. 电迁移率

式中  $u_+$  和  $u_-$  分别称为正、负离子的电迁移率, 又称为 (ionic mobility), 单位是 \_\_\_\_\_。

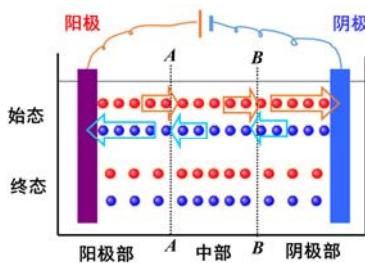
$u$  的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度、浓度等因素有关, 可以用界面移动法测量。

SudaS.R.

29

### 一、离子的电迁移现象 共承担4mol电子的导电任务

1. 设  $r_+ = r_-$ , 则导电任务各分担 2mol



通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了\_\_\_\_\_, 而中部溶液浓度不变。

SudaS.R.

26

### 离子电迁移的规律P10:

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子电量的总和恰好等于通入溶液的总电量。

$$\text{即: } Q = Q_+ + Q_-$$

2. 阳极部电解质物质的量的减少  $= \frac{Q_+}{Q_-} = \frac{r_+}{r_-}$

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。

SudaS.R.

28

表 8.1(P10) 298.15K无限稀释时几种离子的电迁移率

正离子	$\frac{u_+^{\infty} \times 10^8}{m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}}$	负离子	$\frac{u_-^{\infty} \times 10^8}{m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}}$
H <sup>+</sup>	36.30	OH <sup>-</sup>	20.52
K <sup>+</sup>	7.62	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.27
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>2+</sup>	6.59	Cl <sup>-</sup>	7.91
Na <sup>+</sup>	5.19	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.40
Li <sup>+</sup>	4.01	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.61



为什么H<sup>+</sup> 和OH<sup>-</sup> 的电迁移率比较大?

SudaS.R.

30

## 2. 迁移数 (transference number) P11

$$t_B = \frac{I_B}{I_{\text{总}}} \quad \text{def}$$

**Caution:**  $t$  的计算结果一般用小数表示!

证明? ? ?

SudaS.R.

31

$t$  秒钟内正负离子所迁移的电流(量)为:

$$I_+ = \frac{Q_+}{t} = \frac{n_+ F}{t} = \frac{c_+ V F}{t} = \frac{c_+ A l_+ F}{t} = (c \alpha x z_+) (A r_+) F$$

$$I_- = \frac{Q_-}{t} = \frac{n_- F}{t} = \frac{c_- V F}{t} = \frac{c_- A l_- F}{t} = (c \alpha y z_-) (A r_-) F$$

电中性条件:

∴ 单位时间内通过任一截面的总电流(量)为:

$$I_{\text{sum}} = I_+ + I_- = (c \alpha x z_+ A r_+ + c \alpha y z_- A r_-) F$$

SudaS.R.

33

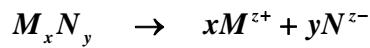
$$t_+ = \frac{I_+}{I_{\text{sum}}} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

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

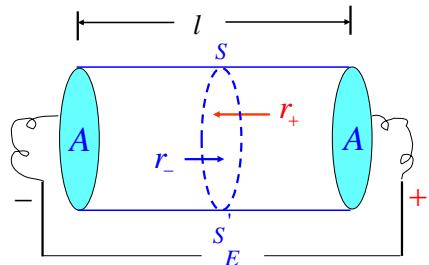
$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{r_+}{r_-} = \frac{u_+}{u_-}$$

SudaS.R.

35



$$c(1-\alpha) \quad c \alpha x \quad c \alpha y$$



SudaS.R.

32

则正负离子的迁移数分别为:

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

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

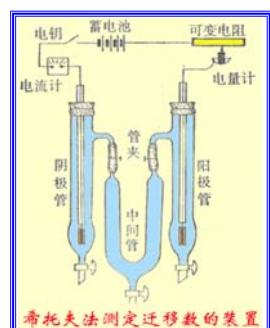
SudaS.R.

34

## 三、离子迁移数的测定\* P12

### 1. Hittorf (希托夫) 法

为何同时串联电流计和电量计???



若分析阳极液计算  $t_+$ :

阳极溶解

阳极不溶解

若分析阴极液计算  $t_-$ :

SudaS.R.

36



在希托夫法测定迁移数的实验中，用Ag电极电解 $\text{AgNO}_3$ 溶液，测出在阳极部 $\text{AgNO}_3$ 的浓度增加了 $x \text{ mol}$ ，而串联在电路中的Ag库仑计上有 $y \text{ mol}$ 的Ag析出，则 $\text{Ag}^+$ 离子的迁移数为（ ）  
 (A)  $x/y$       (B)  $y/x$   
 (C)  $(x-y)/x$       (D)  $(y-x)/y$

SudaS.R.

37

【例P58习题8.8】在298K时，用铜电极电解铜氨溶液。已知溶液中每1000g水中含 $\text{CuSO}_4$  15.96g,  $\text{NH}_3$  17.0g。当有0.01mol电子的电荷量通过以后，在103.66g的阳极部溶液中含有 $\text{CuSO}_4$  2.091g,  $\text{NH}_3$  1.571g。（ $\text{CuSO}_4$ 的摩尔质量为 $159.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）试求：  
 (1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 离子中 $x$ 的值；  
 (2) 该络合物离子的迁移数。

SudaS.R.

38

**Notes:**

Hittorf法的原理简单，但在实验过程中很难避免由于对流、扩散、振动等引起溶液相混，所以不易获得准确结果。另外，在计算时没有考虑水分子随离子的迁移，这样得到的迁移数常称为**表观迁移数**  $t_{\text{表现}}$  (apparent transference number 或称 Hittorf 迁移数)。

SudaS.R.

39

**Notes:**

$\text{CdCl}_2$ 溶液的作用是作为指示溶液。要使界面清晰，两种离子的迁移速率应尽可能地相近。  
 此法是直接测定溶液中离子的移动速率（或淌度），能获得较为精确的结果。教材上的常见离子的迁移数就是通过界移法测定的。

**思考：**

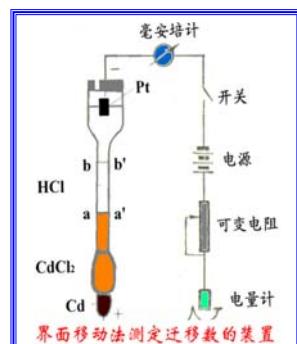
界移法测定迁移数的实验结果是否准确，关键取决于（ ）  
 (A) 界面移动的清晰程度    (B) 外加电压的大小  
 (C) 正负离子价数是否相同    (D) 正负离子运动速度是否相同

SudaS.R.

41

**2. 界面移动法P14**

设毛细管半径为 $r$ ，截面积  $A = \pi r^2$



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

则 $\text{H}^+$ 迁移的数量为 $cVL$ ，

$\text{H}^+$ 迁移的电量为

$$cVLz_+e = z_+cVF$$

$\text{H}^+$ 的迁移数为：

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

SudaS.R.

40

**3. 电动势法 (chap09可逆电池电动势及其应用中介绍)**

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m}{m'} \quad (1\text{-}1\text{价电解质})$$

SudaS.R.

42

**表8.2(P15)列出了在 298.15K 时一些正离子的  $t_+$**

浓度/mol·dm <sup>-3</sup>	HCl	NaCl	KCl	KNO <sub>3</sub>
0.01	0.8251	0.3918	0.4902	0.5084
0.05	0.8292	0.3876	0.4890	0.5093
0.1	0.8314	0.3854	0.4898	0.5103
0.2	0.8337	0.3821	0.4894	0.5120
0.5	—	—	0.4888	—

浓度相同时：

影响迁移数的因素：

同一电解质溶液中，  $t_+ + t_- = 1$ ， 如何考虑？

SudaS.R.

43

影响迁移数的因素：

浓度：溶液c 增加， 离子间相互引力\_\_\_\_， 致使离子的\_\_\_\_减小， 从而  $t_B$  减小

同一电解质溶液中， \_\_\_\_\_的离子  $t_B$  减小明显！

温度：T 增加， 介质的\_\_\_\_减小， 致使离子的r 加快， 从而  $t_B$  增大

同一电解质溶液中， \_\_\_\_\_的离子  $t_B$  增大明显！

SudaS.R.

44

影响迁移数的因素（例题）：

离子迁移数( $t_B$ )与温度、浓度都有关，对BaCl<sub>2</sub>水溶液来说，随着溶液浓度的增大，

$t(\text{Ba}^{2+})$ \_\_\_\_\_，  $t(\text{Cl}^-)$ \_\_\_\_\_；

当温度升高时

$t(\text{Ba}^{2+})$ \_\_\_\_\_，  $t(\text{Cl}^-)$ \_\_\_\_\_（填增大或减小）

SudaS.R.

45



思考与讨论：

1. 离子迁移的电量与哪些因素有关？
2. 什么叫离子淌度？无限稀释水溶液中离子淌度的数量级一般多少？
3. 为啥氢离子和氢氧根离子的离子淌度比较大？
4. 如何辩证地讨论影响迁移数的因素？

SudaS.R.

46

## 第八章 电解质溶液

- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律 P3
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数 P8
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子 P31
- 8.5 强电解质溶液理论简介 P37

SudaS.R.

47

## 8.3 电解质溶液的电导 P16

欧姆定律

### 一、电导、电导率、摩尔电导率

#### 1. 电导 (electric conductance)

#### 2. 电导率 (kappa)

单位：

$\kappa$ 与电解质种类、溶液浓度及温度等有关

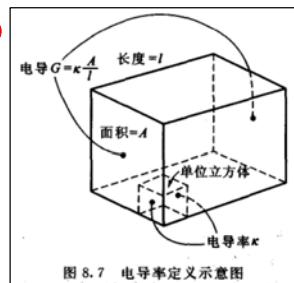


图 8.7 电导率定义示意图

SudaS.R.

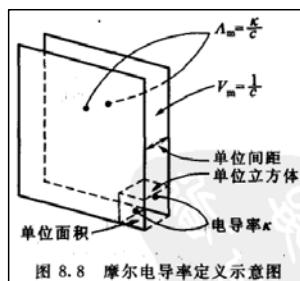
48

### 3. 摩尔电导率 (P17图8.8)

单位:

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

浓度 $c$ :  $1mol \cdot L^{-1} = \underline{\hspace{2cm}} mol \cdot m^{-3}$



SudaS.R.

49

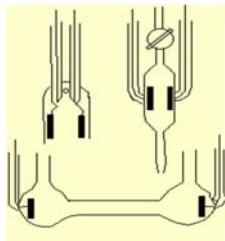
### Caution!

摩尔电导率  $\Lambda_m$  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。

为了防止混淆，必要时在  $\Lambda_m$  后面要注明所取的基本质点。

## 二、电导的测定 P18

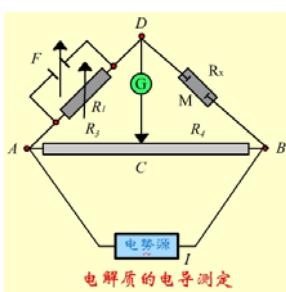
### 1. 几种类型的电导池



几种类型的电导池  
黑色的部分为  
镀铂黑的铂电极

### 2. 电导测定的装置

#### — 惠斯通电桥



SudaS.R.

51

电桥平衡时，有

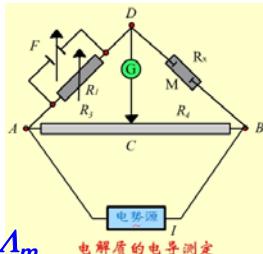
$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_x}{R_4}$$

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

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

电导池常数:

已知  $\kappa$  的 KCl 溶液 (P19表8.3)



SudaS.R.

53

## 2. 电导测定的装置

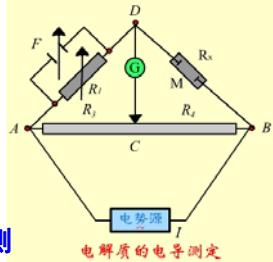
特点:

(1) 直流电源  $\Rightarrow$

目的: 避免电化学反应发生，使测量结果失真

(2) 直流检流计  $\Rightarrow$

(3) 可变电阻  $R$  上并联——  
目的: 补偿电导池的电容



SudaS.R.

52

[例题] 25°C时, 同一电导池:

$c = 0.02 mol \cdot dm^{-3}$  的 KCl 溶液, 测得  $R(KCl) = 82.4 \Omega$ ,

若放入  $c = 0.0025 mol \cdot dm^{-3}$  的  $K_2SO_4$  溶液,  $R(K_2SO_4) = 326.0 \Omega$ .

已知  $\kappa(KCl) = 0.2768 S \cdot m^{-1}$ , 试求:

(1)  $K_{cell}$  (2) 0.0025 mol  $\cdot dm^{-3}$  的  $K_2SO_4$  溶液的  $\kappa$  和  $\Lambda_m$ .

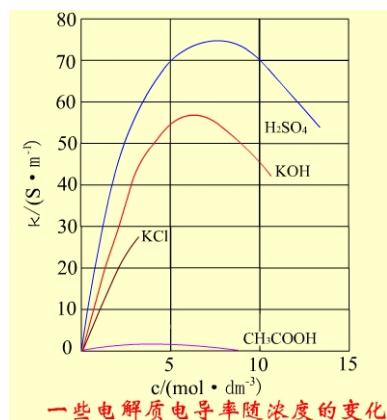
SudaS.R.

54

### 三、浓度对 $\kappa$ 、 $\Lambda_m$ 的影响 P20

#### 1、 $\kappa - c$ 曲线

**强电解质:**  $c \uparrow$ , 导电粒子数\_\_\_\_\_,  $\kappa$ \_\_\_\_;  
但达一最高点下降  
(浓度增加到一定程度后,\_\_\_\_\_, 离子间相互作用也\_\_\_\_\_, 限制离子定向迁移) 如  
 $H_2SO_4$ 、 $KOH$



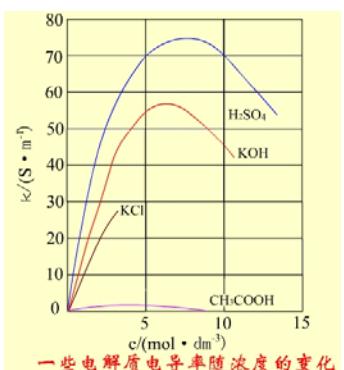
SudaS.R.

55

### 三、浓度对 $\kappa$ 、 $\Lambda_m$ 的影响

#### 1、 $\kappa - c$ 曲线

**中性盐:** 受饱和溶解度的限制, 浓度不能太高, 如 $KCl$   
。  
**弱电解质:**  $\kappa$ 随 $c$ 变化不显著 (因 $c \uparrow$ 使其 $\alpha$ \_\_\_\_, 粒子数目变化不大) 如醋酸。



SudaS.R.

56

#### 浓度对 $\Lambda_m$ 有何影响呢?

- 随着 $c \uparrow$ , 不管是强电解质还是弱电解质的 $\Lambda_m$ 都是单调的 (弱电解质) ;
- 浓度对价型的离子盐类的影响较大! (静电引力大)

表 8.4 在 298 K 时一些电解质溶液的摩尔电导率 [ $\Lambda_m/(S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$ ] 的值

电解质	0.0000	0.0005	0.001	0.010	0.100	1.000
NaCl	0.012 645	0.012 450	0.012 374	0.011 851	0.010 674	0.010 000
KCl	0.014 986	0.014 781	0.014 695	0.014 127	0.012 896	0.011 19
HCl	0.042 616	0.042 274	0.042 136	0.041 200	0.039 132	0.033 28
NaAc	0.009 10	0.008 92	0.008 85	0.008 376	0.007 280	0.004 91
CuSO <sub>4</sub>	0.0133		0.01152	0.008 33	0.005 05	0.002 93
$H_2SO_4$	0.042 96	0.041 31	0.039 95	0.033 64	0.025 08	0.015 00
HAc	0.039 07	0.006 77	0.004 92	0.001 63	0.000 36	0.000 00
$NH_3 \cdot H_2O$	0.027 14	0.004 47	0.003 44	0.001 13	0.000 36	0.000 00

SudaS.R.

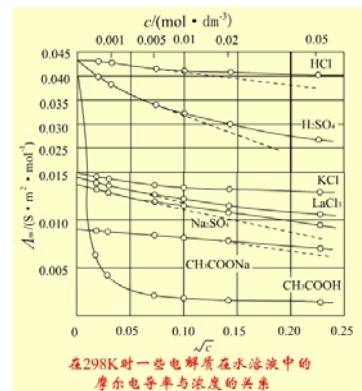
57

#### 2、 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 曲线

##### (2) 弱电解质

随 $c \downarrow$ , 弱电解质的 $\alpha \uparrow$ , 离子数目 $\uparrow$ ,  $\Lambda_m \uparrow$ ;  
当 $c \rightarrow 0$ 时,  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $\Lambda_m$ 急剧增加。

**不可用外推法求 $\Lambda_m^\infty$ !**



SudaS.R.

59

表 8.5 在 298 K 时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率

电解质	$\frac{\Lambda_m}{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$	差数	电解质	$\frac{\Lambda_m}{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$	差数
KCl	0.014 986	$34.83 \times 10^{-4}$	HCl	0.042 616	$4.86 \times 10^{-4}$
LiCl	0.011 503		HNO <sub>3</sub>	0.042 13	
KClO <sub>4</sub>	0.015 004	$35.06 \times 10^{-4}$	KCl	0.014 986	$4.90 \times 10^{-4}$
LiClO <sub>4</sub>	0.010 598		KNO <sub>3</sub>	0.014 496	
KNO <sub>3</sub>	0.014 50	$34.90 \times 10^{-4}$	LiCl	0.011 503	$1.93 \times 10^{-4}$
LiNO <sub>3</sub>	0.011 01		LiNO <sub>3</sub>	0.011 01	

离子的无限稀释摩尔电导率与\_\_\_\_\_无关



SudaS.R.

60

#### 四、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率P22

1. 内容：在无限稀释溶液中，离子之间无相互作用，正负离子独立移动，与共存的其它离子无关，**电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是正负离子贡献之和**（p23表8.5）：

课本：

希腊字母  $\nu$  读：*niu*

离子的个数

SudaS.R.

61



表中可见  $H^+$  和  $OH^-$  的  $\Lambda_m^\infty$  特别大，表8.1中的离子淌度也较大

阳离子	$\frac{\Lambda_{m,+}^\infty \times 10^4}{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$	阴离子	$\frac{\Lambda_{m,-}^\infty \times 10^4}{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$
$H^+$	349.82	$OH^-$	198.0
$Li^+$	38.69	$Cl^-$	76.34
$Na^+$	50.11	$Br^-$	78.4
$K^+$	73.52	$I^-$	76.8
$NH_4^+$	73.4	$NO_3^-$	71.44
$Ag^+$	61.92	$CH_3COO^-$	40.9
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.50	$ClO_4^-$	68.0
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63.64	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8

SudaS.R.

63

#### 2. 几个有用的关系式P24

$$(1) \Lambda_m^\infty = x\Lambda_{m,+}^\infty + y\Lambda_{m,-}^\infty \xrightarrow{\text{强电解质}} \Lambda_m = x\Lambda_{m,+} + y\Lambda_{m,-}$$

$$(3) \Lambda_{m,+}^\infty = z_+ u_+^\infty F \quad \text{强电解质: } \Lambda_{m,+} = z_+ u_+ F$$

$$\Lambda_{m,-}^\infty = z_- u_-^\infty F \quad \text{强电解质: } \Lambda_{m,-} = z_- u_- F$$

推导??

SudaS.R.

65

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

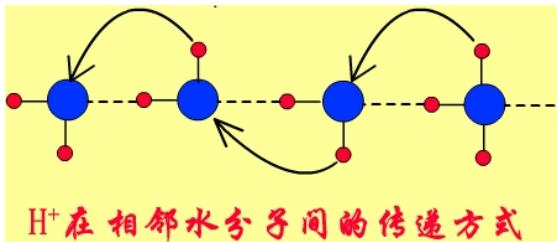
表8.6 (P24) 298K时无限稀释水溶液中一些离子的  $\Lambda_m^\infty$

SudaS.R.

62

传递机理（接力赛形式）P26:

通过氢键形成链状结构——传递机理P26图8.13  
依靠氢键和水分子的翻转来传导电荷的！



水溶液中速度最快的反应：

$$k = 10^{11} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$$

SudaS.R.

64

$$3. \Lambda_{m,+}^\infty = z_+ u_+^\infty F \quad \text{强电解质: } \Lambda_{m,+} = z_+ u_+ F$$

$$\Lambda_{m,-}^\infty = z_- u_-^\infty F \quad \text{强电解质: } \Lambda_{m,-} = z_- u_- F$$

推导:

$$\left. \begin{aligned} I_{sum} &= c \alpha x z_+ A (r_+ + r_-) F \\ r_+ &= u_+ \frac{dE}{dl} \approx u_+ \frac{E}{l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow I_{sum} = c \alpha x z_+ A (u_+ + u_-) \frac{E}{l} F$$

$$\Rightarrow \frac{I}{E} \cdot \frac{l}{A} = c \alpha x z_+ (u_+ + u_-) F$$

课桌上P24有误!

$$= \alpha x z_+ (u_+ + u_-) F \quad (8.21)$$

SudaS.R.

66

课桌上P24有误！

(8.21)



无限稀释时： $\Rightarrow \Lambda_m^\infty = xz_+(u_+^\infty + u_-^\infty)F$  (8.22)

$$= \underline{xz_+} \underline{u_+^\infty} F + \underline{yz_-} \underline{u_-^\infty} F$$

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

(8.23)

SudaS.R.

67

**【例】**已知 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液的电导率为 $7.38 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(K^+) = 7.352 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (假设 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$ ), 求阴离子的淌度。

SudaS.R.

68

## 五、电导测定的一些应用 P26

### 1. 检验水的纯度

- 普通蒸馏水:  $\kappa > 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  纯水:  $\kappa = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$   
 电导水:  $\kappa < 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  (高纯水, 半导体工业或电导研究)  
**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 $CO_2$ 及有机杂质, 二次蒸馏, 得“电导水”。

SudaS.R.

69



SZ-93A自动双重纯水蒸馏器

SudaS.R.

70

超纯水机的工作原理:

纯水机是依据反渗透原理研制而成, 麻雀虽小、五脏俱全。家用纯水机、商用纯水机就是一个工厂纯净水生产线的微缩版, 与工厂大型纯净水系统的原理是一样的。

超纯水机有三级预处理、RO反渗透膜、储水罐等组成。应用RO反渗透膜分离技术, 通过对水施加一定的压力, 使水分子和离子态的矿物质元素通过反渗透膜, 而溶解在水中的绝大部分无机盐(包括重金属), 有机物以及细菌、病毒等无法透过反渗透膜, 从而使渗透过的纯净水和无法渗透过的浓缩水严格的分开。

超纯水机不仅可以将水碱和重金属、杂质、病毒、胶体、细菌去除掉, 还可将对人体有害的有机物、荧光物、农药去除。



价格: 12-18W

SudaS.R.

71

### 2. 计算弱电解质的解离度和解离常数 P27

$\Lambda_m$  (表观摩尔电导率) 与  $\Lambda_m^\infty$  有差别的原因:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{电解质的不完全电解} \\ \text{离子间存在相互作用力} \end{array} \right.$

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \alpha \frac{xz_+ u_+^\infty F + yz_- u_-^\infty F}{xz_+ u_+^\infty F + yz_- u_-^\infty F}$$

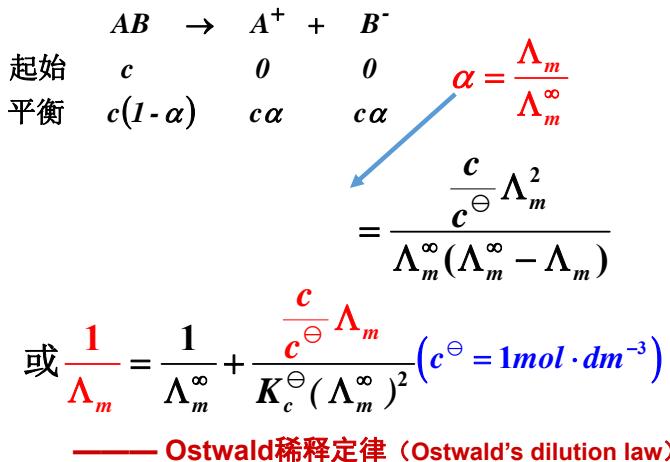


起始  $c$   $0$   $0$

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

SudaS.R.

72



SudaS.R.

73

### 3. 测定难溶盐的溶解度或溶度积 $K_{sp}$ P29

即:  $\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{c}$

$$c = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})}$$

SudaS.R.

75

【例】已测得高纯化的蒸馏水在 25°C 时的  $\kappa = 5.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  
 $\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = 3.907 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $\Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) = 2.481 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $\Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) = 0.91 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求水的离子积.

SudaS.R.

77

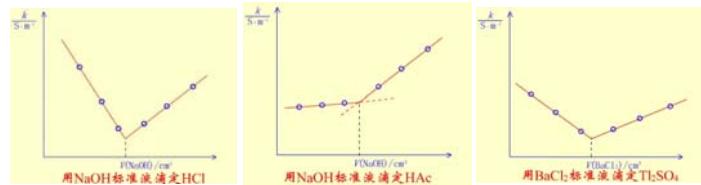
表 8.7 在 298 K 时根据式(8.27)计算所得的 $K_c^\ominus$ 值		
HCl 的水溶液		CH <sub>3</sub> COOH 的水溶液
$\Lambda_m^\infty = 426.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Lambda_m^\infty = 390.72 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	
$c$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Lambda_m \times 10^4$ $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_c^\ominus \times 10^3$
0.028 408	425.13	0.016
0.081 181	424.87	0.026 66
0.177 43	423.94	0.033 55
0.318 36	423.55	0.051 39
0.591 46	422.54	0.059 95
0.754 04	421.78	0.071 69
1.5768	420.00	0.1059
1.8766	419.76	0.1212

Ostwald 稀释定律不适用于\_\_\_\_电解质，因为\_\_\_\_电解质在溶液中几乎是全部解离的，不存在解离度的问题！

SudaS.R.

74

### 4. 电导滴定 (酸碱反应, 沉淀反应) P30



优点：与溶液是否有色或指示剂的灵敏度无关，并能自动纪录。

SudaS.R.

76

### 请思考：

- 在一定温度下，1-1价型强电解质稀溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m$  的数值可反映哪些因素？ ( )  
 (A) 浓度的大小 (B) 所含离子的电荷数  
 (C) 离子电迁移率的大小 (D) A 和 C
- 已知  $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}, 291\text{K}) = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 此时纯水中  $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则该温度下纯水的  $k$  为： ( )  
 (A)  $3.81 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (B)  $3.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$   
 (C)  $7.63 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (D)  $7.63 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
- 在浓度为  $c_1$  的 HCl 与浓度  $c_2$  的 BaCl<sub>2</sub> 混合溶液中, H<sup>+</sup> 离子迁移数可表示成： ( )  
 (A)  $\Lambda_m(\text{H}^+)/[\Lambda_m(\text{H}^+) + \Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2\Lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
 (B)  $c_1\Lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + (c_1 + 2c_2)\Lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
 (C)  $c_1\Lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + c_2\Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)]$   
 (D)  $c_1\Lambda_m(\text{H}^+)/[c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\Lambda_m(\text{Cl}^-)]$

78

## 第八章 电解质溶液

- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律P3
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数P8
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子P31
- 8.5 强电解质溶液理论简介P37

SudaS.R.

79

### 定义P33:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = v_+ + v_- \\ a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \\ m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \\ \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \\ a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \end{array} \right.$$

◆ 能够测定的物理量:

◆ 不能直接测定的物理量:

SudaS.R.

81

如  $CaCl_2$ :

$\gamma_{\pm}$  的值可测或用德拜-休克尔公式计算 P35  
表8.8

SudaS.R.

83

## 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子P31

### 一、电解质的平均活度和平均活度因子

非理想溶液:

推导:  $M_{v_+} A_{v_-} \rightarrow v_+ M^{z+} + v_- A^{z-}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_+ = \mu_+^{\ominus}(T) + RT \ln a_+ \\ \mu_- = \mu_-^{\ominus}(T) + RT \ln a_- \end{array} \right.$$

SudaS.R.

80

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

$$m_+ = v_+ m_B$$

$$m_- = v_- m_B$$



SudaS.R.

82

影响 $\gamma_{\pm}$ 的因素:

(1)  $\gamma_{\pm}$  随 $c \downarrow$ 而 $\uparrow$  (无限稀释时 $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ), 一般 $\downarrow$ , 但 $c$ 增加到一定程度后,  $\gamma_{\pm}$ 反而 $\uparrow$ , 甚至大于1, 如 HCl, 这是由于离子的水化作用造成束缚了离子的运动, 相当于降低浓度)

$m$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	3.00
(1) $A^+ B^-$ 型盐类的离子强度									
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.926	0.900	0.866	0.809	0.756	0.698	0.618	0.559	0.478
实验值:HCl	0.928	0.904	0.874	0.830	0.795	0.766	0.757	0.810	1.320
NaCl	0.928	0.904	0.876	0.829	0.789	0.742	0.683	0.659	0.709
KCl	0.926	0.899	0.866	0.815	0.764	0.712	0.644	0.597	0.571
KOH	0.927	0.901	0.868	0.810	0.759	0.710	0.671	0.679	0.903
KNO <sub>3</sub>	0.927	0.899	0.863	0.794	0.724	0.653	0.543	0.449	—
AgNO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	0.925	0.896	0.858	0.787	0.717	0.633	0.501	0.390	—
(2) $A^+ B^-$ 型盐类的离子强度									
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.562	0.460	0.359	0.238	0.165	0.101	0.066	0.045	—
实验值:MgSO <sub>4</sub>	0.572	0.471	0.378	0.262	0.195	0.142	0.091	0.067	—
CuSO <sub>4</sub>	0.560	0.444	0.343	0.230	0.164	0.108	0.066	0.044	—
(3) $A_2^+ B^-$ 或 $A^{2+} B^-$ 型盐类的离子强度									
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.776	0.710	0.634	0.523	0.439	0.362	0.274	0.229	—
实验值:BaCl <sub>2</sub>	0.781	0.725	0.659	0.556	0.496	0.440	0.396	0.399	—
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0.763	0.687	0.596	0.464	0.373	0.275	0.168	0.112	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.781	0.715	0.642	0.529	0.441	0.361	0.262	0.210	—

84

表 8.8 298 K 时几种类型强电解质的平均活度因子										
	$m$ mol·kg <sup>-1</sup>	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	3.00
(1) A <sup>+</sup> B <sup>-</sup> 型盐类的离子强度	0.005	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	3.00
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.925	0.900	0.866	0.809	0.756	0.698	0.618	0.559	0.478	—
实验值:HCl	0.928	0.904	0.874	0.830	0.795	0.766	0.757	0.810	1.320	—
NaCl	0.928	0.904	0.876	0.829	0.789	0.742	0.683	0.659	0.709	—
KCl	0.928	0.899	0.866	0.815	0.764	0.712	0.644	0.597	0.571	—
KOH	0.927	0.901	0.868	0.810	0.759	0.710	0.671	0.679	0.903	—
KNO <sub>3</sub>	0.927	0.899	0.863	0.794	0.724	0.653	0.543	0.449	—	—
AgNO <sub>3</sub>	0.925	0.896	0.858	0.787	0.717	0.633	0.501	0.390	—	—
(2) A <sup>+</sup> B <sup>-</sup> 型盐类的离子强度	0.02	0.04	0.08	0.20	0.40	0.80	2.00	4.00	12.00	—
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.562	0.460	0.359	0.238	0.185	0.101	0.066	0.045	—	—
实验值:MgSO <sub>4</sub>	0.872	0.471	0.378	0.262	0.195	0.142	0.091	0.067	—	—
CuSO <sub>4</sub>	0.560	0.444	0.343	0.230	0.164	0.108	0.066	0.044	—	—
(3) A <sub>2</sub> <sup>+</sup> B <sup>-</sup> 或A <sup>+</sup> B <sub>2</sub> <sup>-</sup> 型盐类的离子强度	0.015	0.03	0.06	0.15	0.30	0.60	1.50	3.00	9.00	—
计算值( $\gamma_{\pm}$ ) <sup>*</sup>	0.776	0.710	0.634	0.523	0.439	0.362	0.274	0.229	—	—
实验值:BaCl <sub>2</sub>	0.781	0.725	0.659	0.556	0.496	0.440	0.396	0.399	—	—
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.763	0.687	0.596	0.464	0.373	0.275	0.168	0.112	—	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.781	0.715	0.642	0.529	0.441	0.361	0.262	0.210	—	—

(2) 电解质类型相同，浓度相同时， $\gamma_{\pm}$ 近似相等：

(3) 浓度相同时，不同类型电解质 $\gamma_{\pm}$ 相差大，\_\_\_\_\_越大，偏离理想行为越大。

85

## 二、离子强度P35

(溶液中由于离子电荷所形成的静电场的强度的一种度量)

单位：\_\_\_\_\_

$m_B$  为  $B$  种 \_\_\_\_\_ 的质量摩尔浓度！

某种电解质： $I = k m_B$  (见P36表8.9)

表 8.9 从  $m_B$  计算离子强度的  $k$  的数值

$k$	X <sup>+</sup>	X <sup>2+</sup>	X <sup>3+</sup>	X <sup>4+</sup>
M <sup>+</sup>	1	3	6	10
M <sup>2+</sup>	3	4	15	12
M <sup>3+</sup>	6	15	9	42
M <sup>4+</sup>	10	12	42	16

86

## 第八章 电解质溶液

- 8.1 电化学中的基本概念和电解定律P3
- 8.2 离子的电迁移率和迁移数P8
- 8.3 电解质溶液的电导 P16
- 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子P31
- 8.5 强电解质溶液理论简介P37

SudaS.R.

87

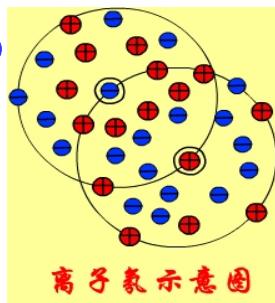
1887年, Arrhenius 提出了部分电离学说;

1923年, Debye-Hückel 提出强电解质溶液理论:

强电解质在\_\_\_\_\_浓度溶液中完全电离, 强电解质与理想溶液偏差主要是由离子之间的\_\_\_\_\_所引起。

离子氛 (ionic atmosphere)

◆ 离子氛是球形对称的; 离子氛的性质决定于离子的价数、溶液的浓度、温度和溶剂的介电常数等。



离子氛示意图

SudaS.R.

89

## 8.5 强电解质溶液理论简介P37

### 一、Debye-Hückel 离子互吸理论

van't Hoff 因子 (系数)

依数性: 非电解质 电解质

### 基本假设P39, P45:

- ① 在稀溶液中, 强电解质是完全电离的;
- ② 离子间的相互作用主要是静电引力;
- ③ 离子在静电场中的分布遵守 Boltzmann 分布定律 (P46 8.56式), 而电荷密度与电势间的关系遵守 Poisson 方程(P46最下面);
- ④ 离子所形成的静电场是球形对称的 (离子氛), 每个离子可看成是点电荷;
- ⑤ 离子的静电能远小于离子的热运动能;
- ⑥ 溶液的介电常数约等于纯溶剂的介电常数。

SudaS.R.

90

## Debye-Hückel极限定律P39

(8.45)

$$\begin{aligned}\gamma_{\pm}^V &= \gamma_{+}^{\nu+} \gamma_{-}^{\nu-} \\ \Rightarrow \nu \lg \gamma_{\pm} &= \nu_{+} \lg \gamma_{+} + \nu_{-} \lg \gamma_{-} \\ &= \nu_{+} (-A z_{+}^2 \sqrt{I}) + \nu_{-} (-A z_{-}^2 \sqrt{I}) \\ \lg \gamma_{\pm} &= \frac{-A \sqrt{I} (\nu_{+} z_{+}^2 + \nu_{-} z_{-}^2)}{\nu_{+} + \nu_{-}}\end{aligned}$$

SudaS.R.

91

Lewis经验式:

Debye-Hückel极限公式:

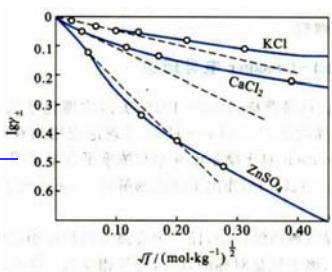


图 8.16 298K时一些电解质的  $\lg\gamma_{\pm}$  与  $\sqrt{I}$  的关系

式中 A 与 T 及溶剂有关；

298K水溶液中  $A = \underline{\quad}$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ) $^{1/2}$

适用范围:  $I < \underline{\quad}$   $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的水溶液。

- 从理论上验证了 Lewis 经验式是正确的！

科学发展观

SudaS.R.

92

点电荷修正:

(1) 离子半径的修正(如络合离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )

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

298K水溶液中,  $A = \underline{\quad}$  ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ) $^{1/2}$

表 8.10 在水溶液中 Debye-Hückel 公式中常数 A, B 的数值

温度 T/K	$A$ ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) $^{-\frac{1}{2}}$	$B$ $10^{10} / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2} \cdot \text{m}^{-1}}$
0	0.4918	0.3248
288	0.5020	0.3273
298	0.5115	0.3291
313	0.5262	0.3323
328	0.5432	0.3358
343	0.5625	0.3397

SudaS.R.

93

$$(2) \text{拟合常数修正} \quad \lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + bI$$

不足之处:

完全忽略离子的水化作用以及溶剂化程度对离子之间相互作用的影响，忽略离子的个性及离子本身的结构等离子间的静电作用。

拟合常数

SudaS.R.

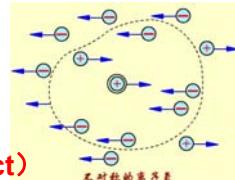
94

## 二、Debye-Hückel-Onsager电导理论(1927年) P42

1. 弛豫效应 (relaxation effect)

弛豫时间

弛豫力 (使  $r \downarrow$ , 从而使  $\Lambda_m \downarrow$ )



2. 电泳效应 (electrophoretic effect)

溶剂化作用, 粘滞力 (使  $r \downarrow$ , 从而使  $\Lambda_m \downarrow$ )

Debye-Hückel-Onsager电导公式:

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

Kohlrausch的经验式:(1-1型电解质)

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty} (1 - \beta \sqrt{c}) \quad (\text{令 } p + q \Lambda_m^{\infty} = \beta \Lambda_m^{\infty})$$

SudaS.R.

95

【例题】已知298K时  $\text{AgCl}$  的活度积为  $1.7 \times 10^{-10}$ , 试计算  $\text{AgCl}$  在下述溶液中的溶解度:

(1) 纯水 (2)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  (3)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$

SudaS.R.

96



### 8.5 思考与讨论：

1. Debye-Hückel 强电解质溶液理论的内容是什么？
2. 什么叫做离子氛？离子氛一定是球形对称的吗？影响离子氛的因素有哪些？
3. 请写出Debye-Hückel极限公式，其适用条件有哪些？
4. 对于 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液，Debye-Hückel极限公式要作何修正？

SudaS.R.

97

### 第八章 电解质溶液(作业)

章节	习题 P57
8.1	8.1; 8.3
8.2	8.6; 8.7; 8.8; 8.10
8.3	8.11; 8.13; 8.17; 8.20; 8.24
8.4-5	8.28 (298K) ; 8.30; 8.32; 8.34; 8.35

SudaS.R.

98

### MICHAEL FARADAY (1791–1867)

English chemist and physicist, was a completely selftaught man. In 1812, while still a bookbinder's apprentice, Faraday was drawn to chemistry by attending Davy's lectures at the Royal Institute. His life was changed by an accident when Davy was temporarily blinded by an explosion and took on Faraday as his secretary.

Faraday presented Davy with the careful notes he had taken at his lectures, and Faraday became a laboratory assistant when his predecessor was fired for brawling. Faraday's first experiment consisted in constructing a voltaic pile using copper halfpenny pieces and zinc discs separated by paper soaked in salt solution. He decomposed magnesium sulfate with the pile.

He produced the first known chlorides of carbon,  $C_2Cl_6$  and  $C_2Cl_4$ , in 1820, and discovered benzene in 1825. He investigated alloy steels and optical glass. During this latter work, he discovered the rotation of the plane of polarization of light in a magnetic field. He discovered diamagnetism and coined the words *paramagnetic* and *diamagnetic*.

班级qq群



群名称:Sun 20级物化一学习交流  
群号:748269700

微信公众号



友情提示：请用真名加入，以免被踢哦！

SudaS.R.