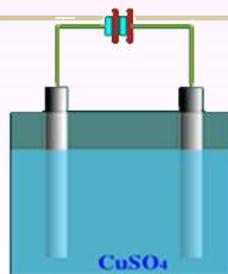


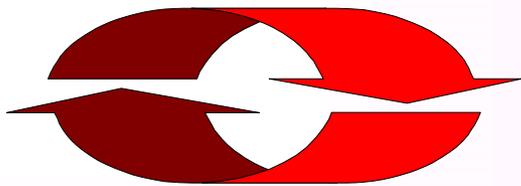


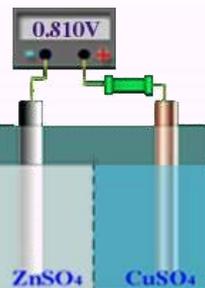
物理化学电子教案—第八章

电
解
质
溶
液



电解

电能  化学能



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

回顾

电化学的每个基本概念

法拉第电解定律

§ 8.2 离子的电迁移率和迁移数

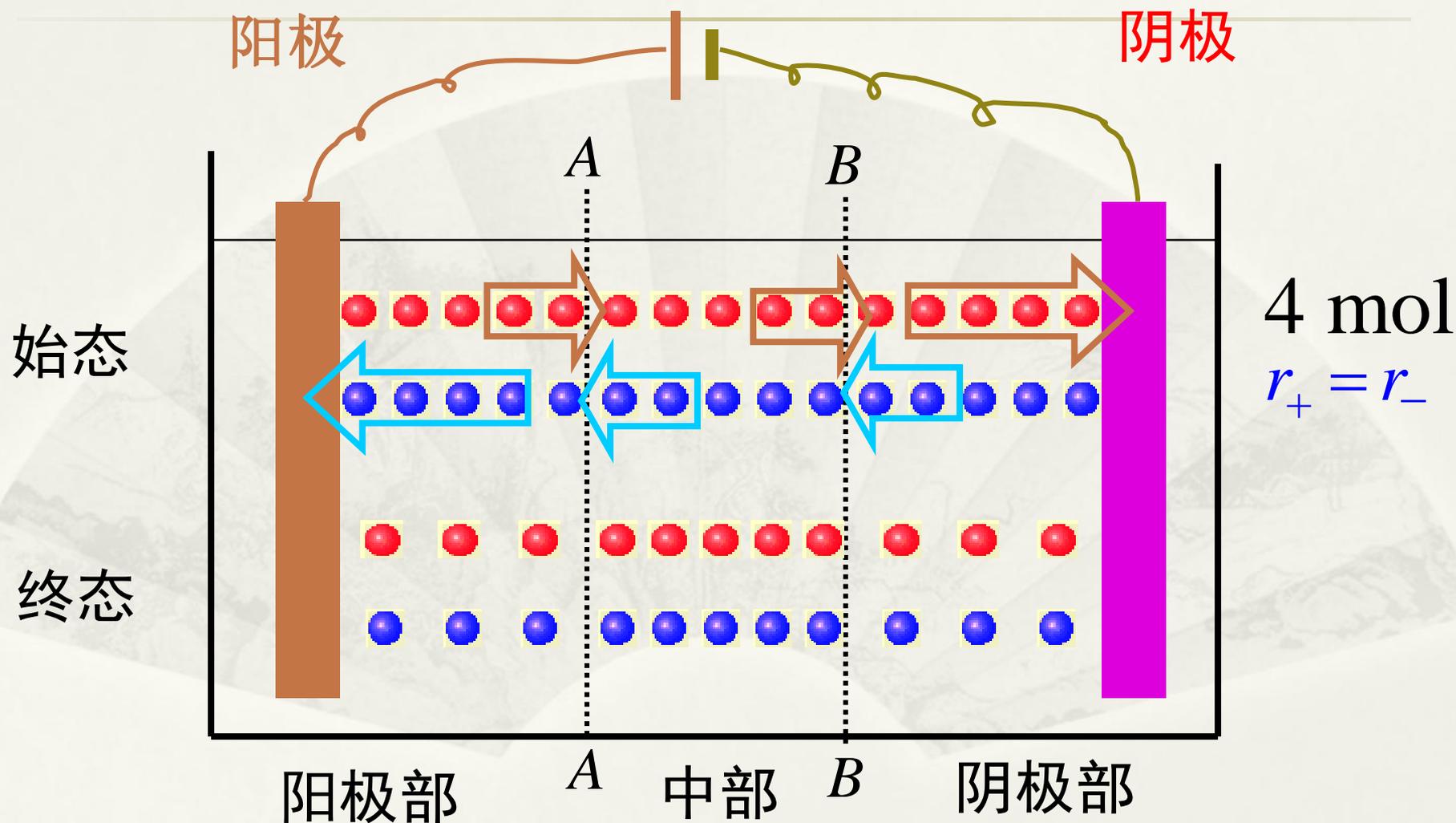
- 离子的电迁移现象
- 离子的电迁移率和迁移数
- 离子迁移数的测定

离子的电迁移现象

当电流通过电解质溶液时，离子在外电场作用下发生定向运动称为离子电迁移。

由于阴、阳离子的运动速度的差别，使得阴阳离子迁移的电量并不相等。

假设离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

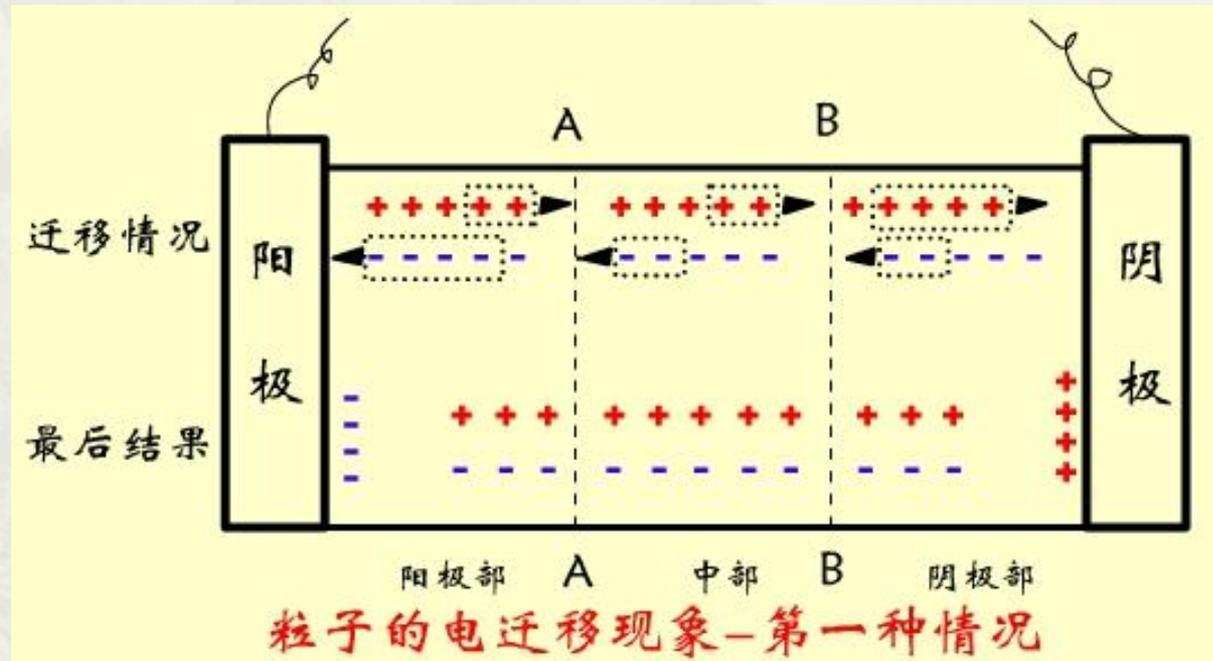


离子电迁移

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。

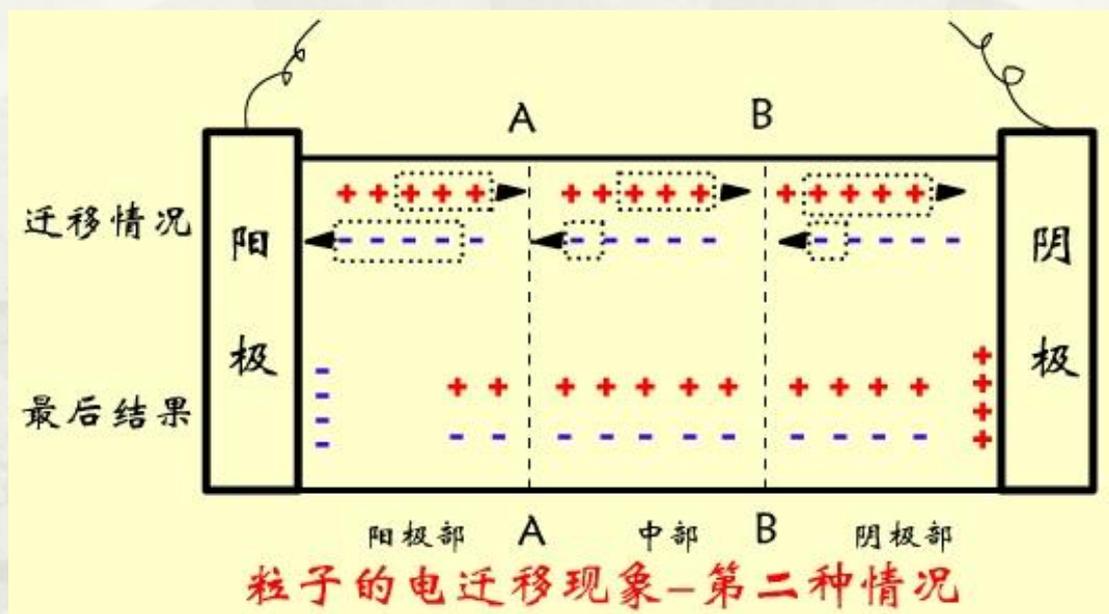
当通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了

2 mol



而中部溶液浓度不变。??

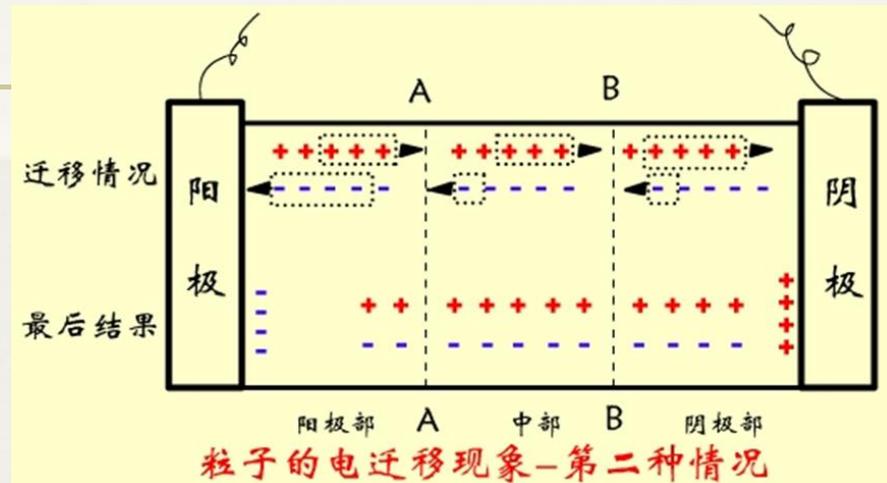
2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍, $r_+ = 3r_-$,
 则正离子导3 mol电量, 负离子导1 mol电量。在假想的
 AA,BB平面上有3 mol正离子和1 mol负离子逆向通过。



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。

得出离子电迁移的规律 (重要)

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，如果电极本身也发生反应，情况就要更复杂些。

离子的电迁移率 = 单位电位梯度下的离子运动速率 = 离子淌度

电迁移速率的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度、浓度等因素有关

在其他条件固定时, 离子在电场中运动的速率主要受电位梯度影响, 用公式表示为:

$$r_+ = u_+ \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad \left(\frac{dE}{dl} \right) \text{ 为电位梯度}$$

$$r_- = u_- \left(\frac{dE}{dl} \right) \quad u_+, u_- \text{ 称为正、负离子的电迁移率, 单位 } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \text{。}$$

离子的电迁移率又称为离子淌度 (ionic mobility), 相当于单位电位梯度时离子运动速率

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

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承担的分数也不同。

迁移数在数值上还可表示为：

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

负离子应有类似的表示式。如果溶液中只有一种电解质，则：

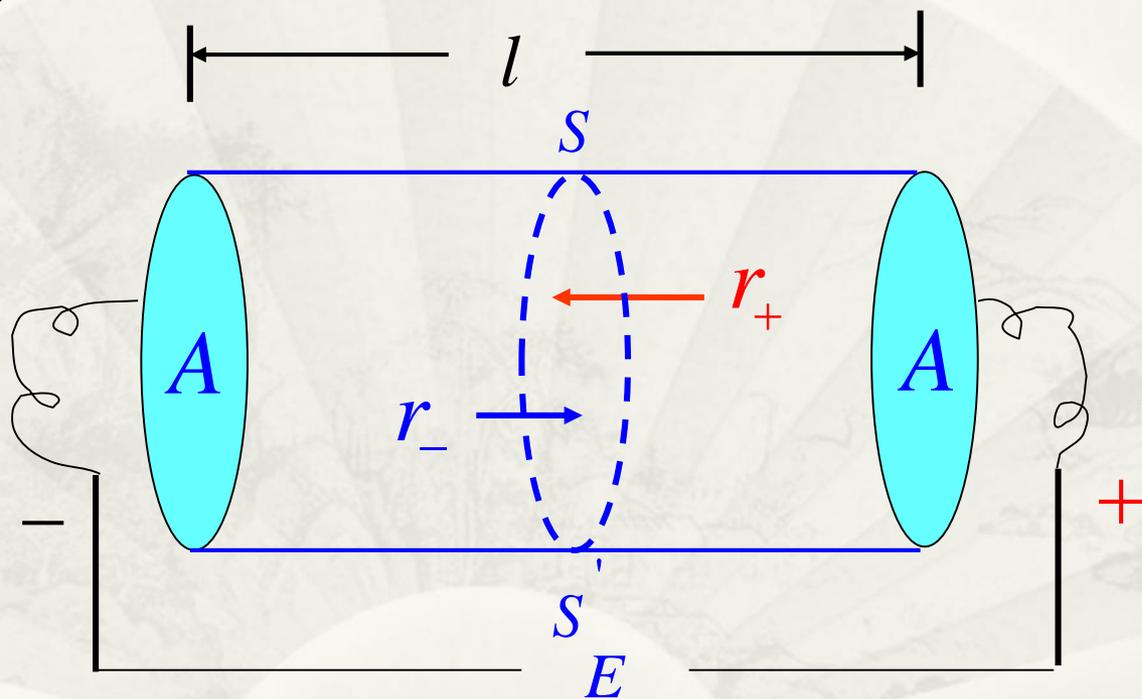
$$t_+ + t_- = 1$$

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 。

迁移数的
推导
(了解)



离子的电迁移



电离平衡
的浓度



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 $xz_+ = yz_-$

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

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

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

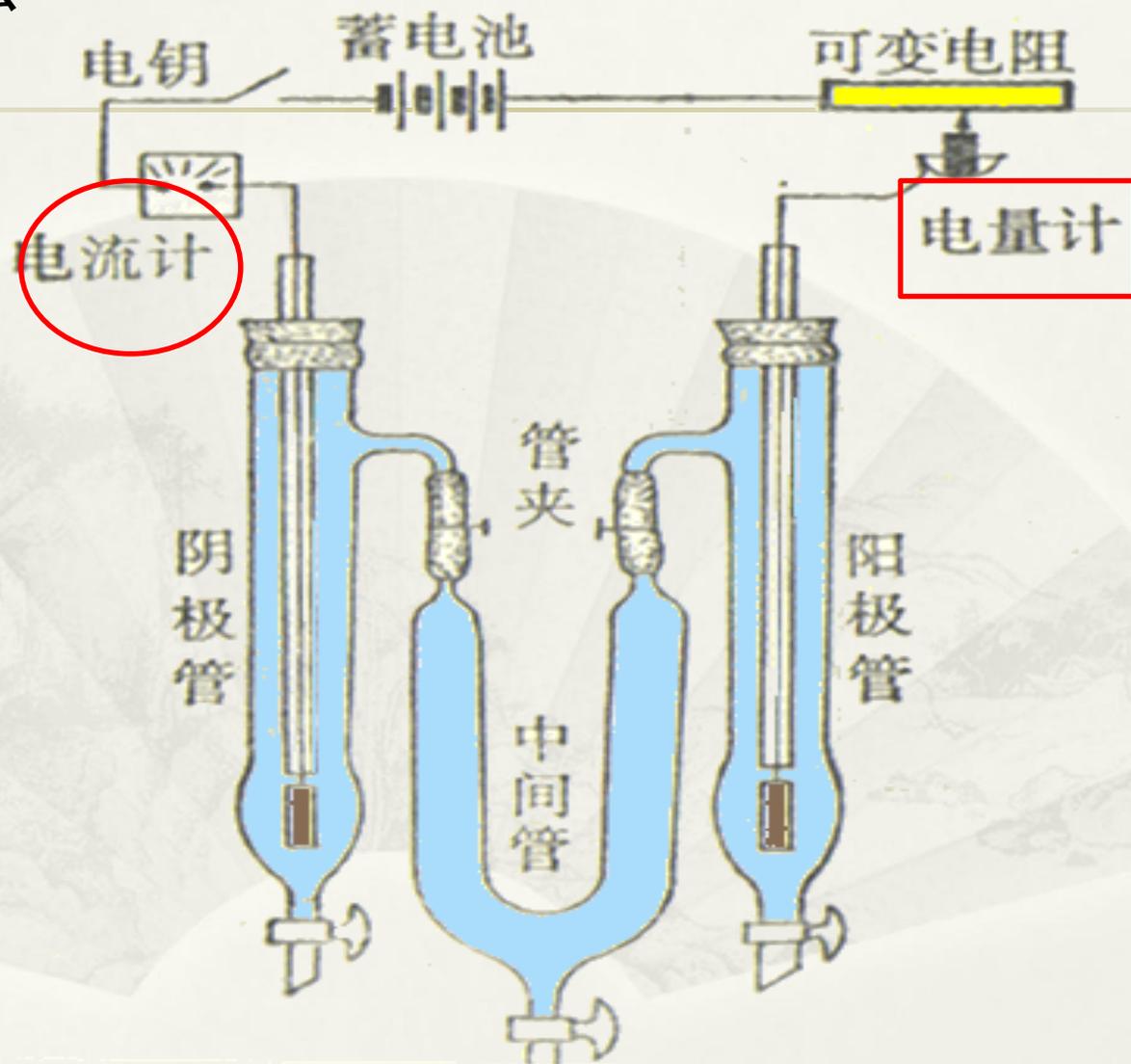
($r_+ = u_+ \frac{dE}{dl}$, 电场梯度相同)

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

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

离子迁移数的测定（了解）

1. Hittorf 法



希托夫法测定迁移数的装置

认识电量计

根据法拉第定律，用电极上发生反应的物质的量可以**精确计算**出通过电路的电量。利用这个原理设计出的用于测量电路中所通过电量的装置，称为“电量计”或“库仑计”。常用电量计有“银（铜）电量计”、“气体电量计”等，也称库仑计。

重量库仑计（银库仑计）是以银棒为阳极、铂坩埚为阴极、**1mol/L**硝酸银溶液为电解液的电解池。

称量电解后铂坩埚的增重（银量），换算成通过电解池的电量。

依据法拉第定律，通过测定电极反应的反应物或产物物质的量的变化（通常测量阴极上析出的物质的量）来计算电路中通过的电量，相应的测量装置称为电量计或库仑计。

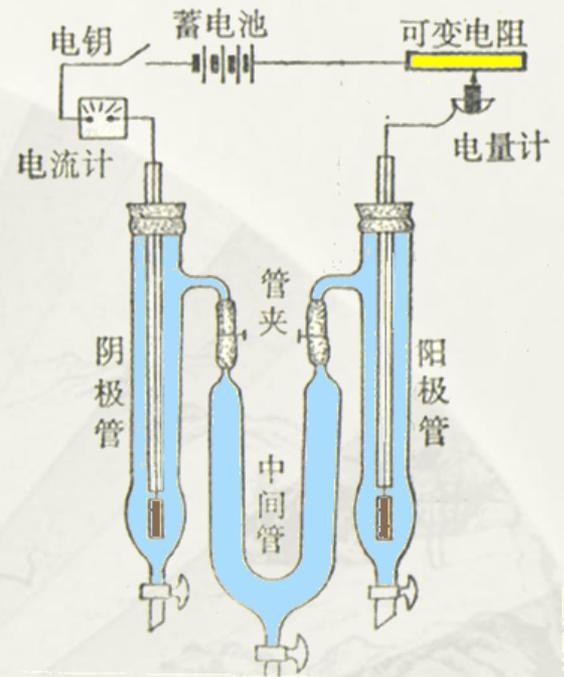
离子迁移数的测定（了解）

1. Hittorf 法

在Hittorf迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移

通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变

小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。



希托夫法测定迁移数的装置

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,

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

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. 写出电极上发生的反应, 判断某离子浓度是增加了、减少了还是没有发生变化

5. 判断离子迁移的方向

离子迁移数的测定— Hittorf 法

计算公式: $t_B = n_B(\text{迁移}) / n_B(\text{电解})$

正离子总是从阳极区迁往阴极区。

阳极区

$$n_{\text{电解后阳区电解质}} = n_{\text{电解前阳区电解质}} - \underline{n_{\text{迁移, 正离子}}} + n_{\text{电解反应}}$$

$$n_{\text{迁移, 正离子}} = n_{\text{电解前阳区电解质}} - n_{\text{电解后阳区电解质}} + n_{\text{电解反应}}$$

$$n_{\text{电解后阴区电解质}} = n_{\text{电解前阴区电解质}} + \underline{n_{\text{迁移, 正离子}}} - n_{\text{电解反应}}$$

$$n_{\text{迁移, 正离子}} = n_{\text{电解后阴区电解质}} - n_{\text{电解前阴区电解质}} + n_{\text{电解反应}}$$

$$t_B = n_B(\text{迁移}) / n_B(\text{电解})$$

阴极区

离子迁移数的测定— Hittorf 法

计算公式: $t_B = n_B(\text{迁移}) / n_B(\text{电解})$

负离子总是从阴极区迁往阳极区。对不参与反应的离子，取消 $n_{\text{电解反应}}$ 一项即可，如果负离子不参与反应，则

$n_{\text{迁移, 负离子}}$

$n_{\text{电解后阳区电解质}}$

$n_{\text{电解前阳区电解质}}$

$n_{\text{电解前阴区电解质}}$

$n_{\text{电解后阴区电解质}}$

阳极区

阴极区

例题：

在Hittorf 迁移管中，用Cu电极电解已知浓度的 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 g Ag(s) 析出。

称重阴极部溶液质量为 36.434 g

据分析知，在通电前含 CuSO_4 1.1276 g

在通电后含 CuSO_4 1.1090 g

试求 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的离子迁移数。

解法1:

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

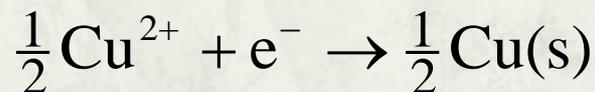
$$M\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{Ag}) = 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$n(\text{终}) = 1.1090 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

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

阴极上 Cu^{2+} 还原, 使 Cu^{2+} 浓度下降



Cu^{2+} 迁往阴极, 迁移使阴极部 Cu^{2+} 增加,

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电}) \quad \text{求得} \quad n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

解法2:

先求 SO_4^{2-} 的迁移数, 以 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 为基本粒子

阴极上 SO_4^{2-} 不发生反应, 电解不会使阴极部 SO_4^{2-} 离子的浓度改变。电解时 SO_4^{2-} 迁向阳极, 迁移使阴极部 SO_4^{2-} 减少。

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

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

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

解法3:

先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 Cu^{2+} 为基本粒子

已知 $M(\text{CuSO}_4) = 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / (2 \times 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.8771 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.9476 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

$$n(\text{迁}) = 7.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

解法4:

如果分析的是阳极部的溶液，基本计算都相同，只是离子浓度变化的计算式不同。

(1) 阳极部先计算 Cu^{2+} 的迁移数，阳极部Cu氧化成 Cu^{2+} ，另外 Cu^{2+} 是迁出的，

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

(2) 阳极部先计算 SO_4^{2-} 迁移数，阳极部 SO_4^{2-} 不发生反应， SO_4^{2-} 迁入。

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

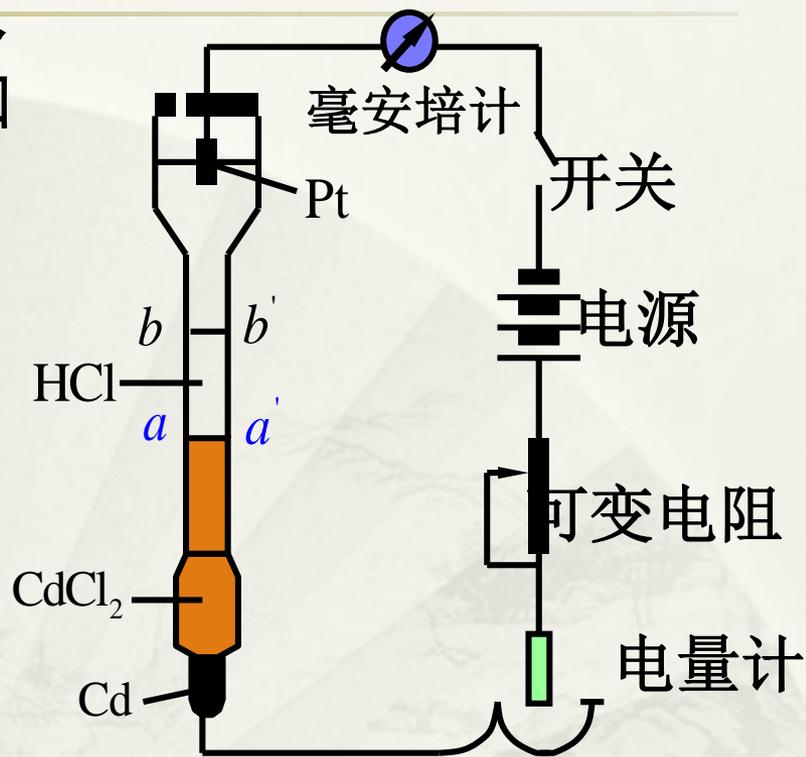
2. 界面移动法（自学，了解）

在界移法的左侧管中先放入 CdCl_2 溶液至 aa' 面，然后小心加入 HCl 溶液，使 aa' 面清晰可见。

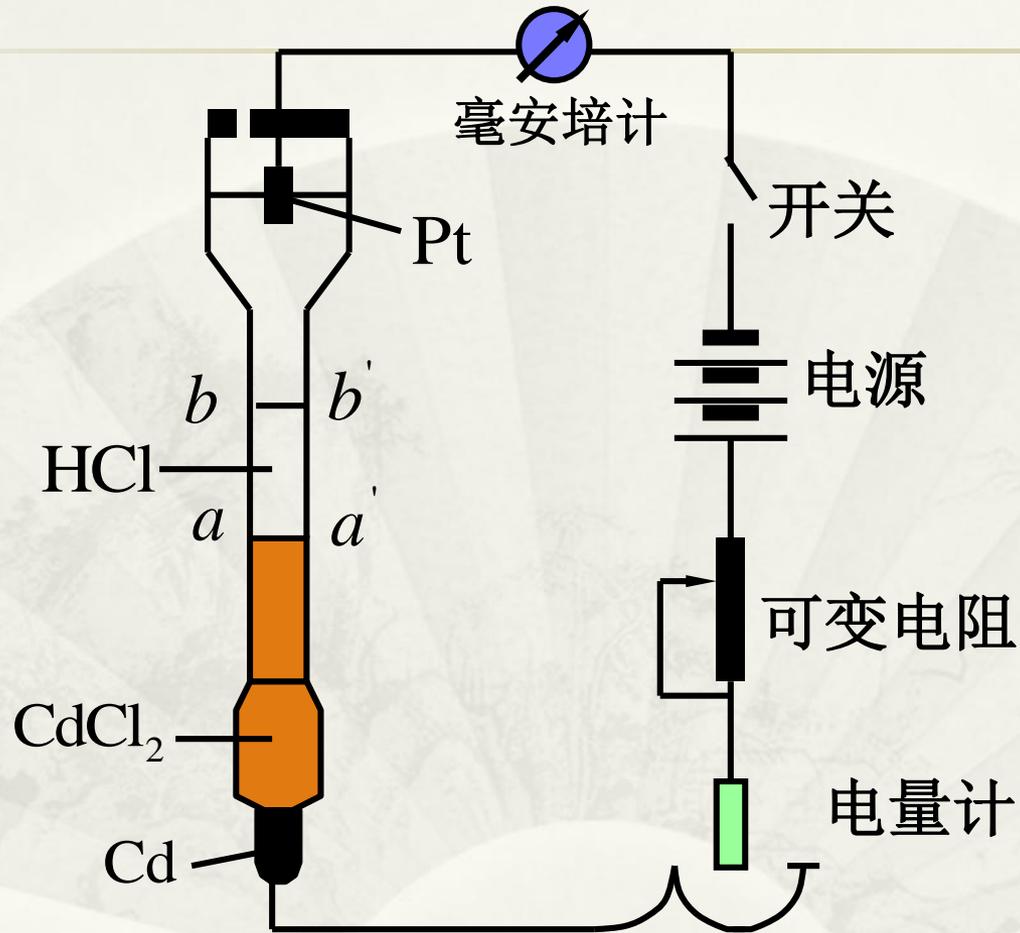
通电后 H^+ 向上面负极移动， Cd^{2+} 淌度比 H^+ 小，随其后，使 aa' 界面向上移动，通电一段时间移动到 bb' 位置。

根据毛细管内径、液面移动的距离、溶液浓度及通入的电量，可以计算离子迁移数。

界移法比较精确，也可用来测离子的淌度。



2. 界面移动法



界面移动法测定迁移数的装置

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 $V = l \cdot A$ 。

在这个体积范围内， H^+ 迁移的数量为 cVL ，

H^+ 迁移的电量为 $cVLz_+e = z_+cVF$ ，

H^+ 的迁移数为：

$$t_{H^+} = \frac{H^+ \text{所迁移的电量}}{\text{通过的总电量}} = \frac{z_+cVF}{It}$$

3. 测浓差电池电动势法（了解，见下章）

在电动势测定应用中，如果测得液接电势值，就可计算离子的迁移数。以溶液界面两边都是相同的1-1价电解质为例，



由于HCl浓度不同所产生液接电势 E_j 的计算式为

$$\begin{aligned} E_j &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \end{aligned}$$

已知 m_1 和 m_2 ，测定 E_j ，就可得 t_+ 和 t_- 的值（见下章）

影响迁移数的外在因素

- * 1、**浓度**对离子迁移数的影响与正负离子价数有关；**浓度增加，迁移数减小。**
- * 若价数相同，则迁移数基本不变；
- * 若价数不同，则对**价数大的影响显著**；
- * 2、**温度**对迁移数的影响：温度升高，两者趋于相等 $t_+ = t_-$ ；
- * 3、**外加电压**一般不影响迁移数。

判断正误

1. 若在通电的一电解质溶液中，正负离子的移动速率不同（所带电荷相同），则其所承担的导电任务的百分数也不相同.

2. 离子的迁移数与离子迁移的速率成正比, 当温度\浓度及离子的运动速率都固定时, 在任何电解质中其迁移数都相同.

3. 在温度、电位梯度相同的情况下，无限稀释的氯化钾、氯化氢、氯化钠三种溶液中，氯离子的运动速率相同，但氯离子的迁移数不同.

§8.3 电解质溶液的电导（重点）

**商品化的电池对电解质的基本要求：

电导率足够高

热稳定性好，在较宽的温度范围内不分解

电化学窗口宽，即在较宽的电压范围内稳定

较好的溶剂化性能、无毒、低蒸汽压。。。

§8.3 电解质溶液的电导 (重点)

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：表征电解质溶液的导电能力

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。

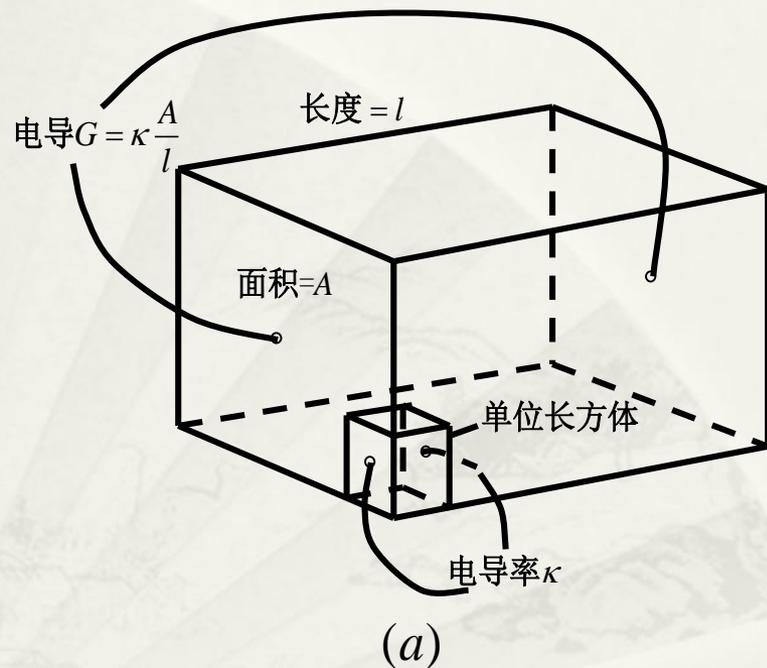
电导率相当于单位长度、
单位截面积导体的电导

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

$$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

电导率是电阻率的倒数：

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



电导率的定义

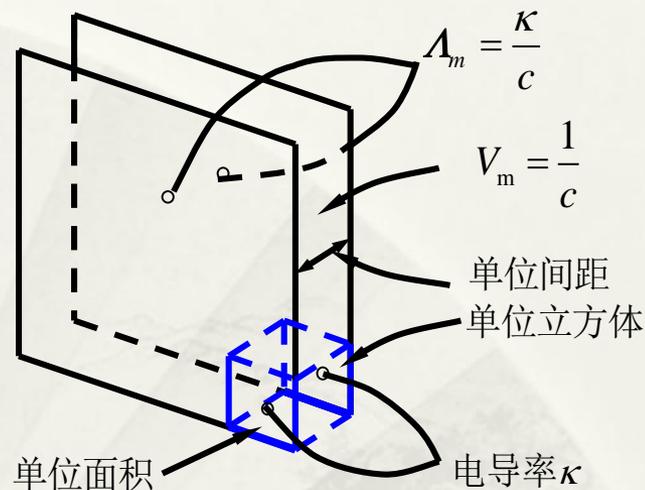
摩尔电导率 (molar conductivity)

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 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

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



- 便于比较不同电解质的导电能力。比较时选取的电解质**基本粒子的荷电量**应相同。

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 c 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：

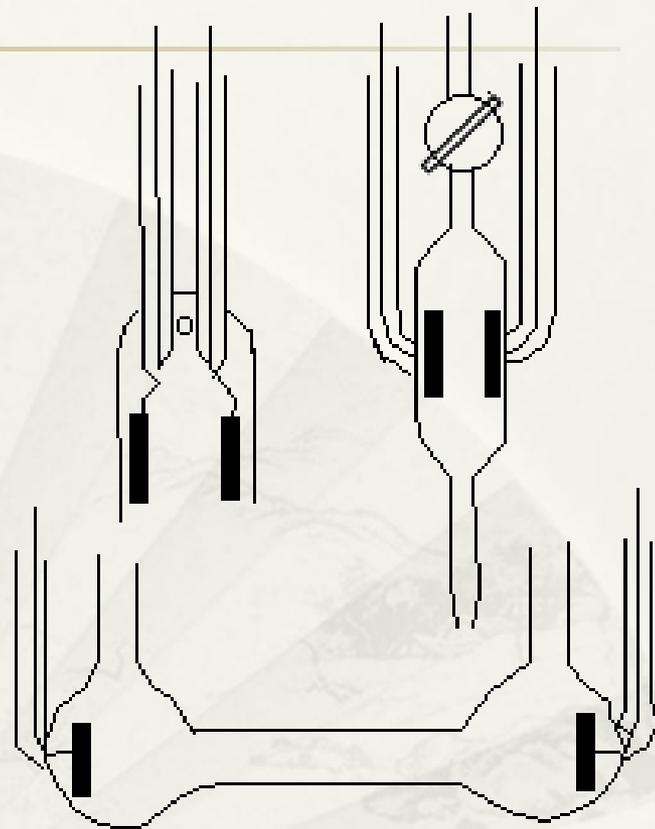
$$\Lambda_m(\text{CuSO}_4) = 2\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$$

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（了解，实验课）

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，为了防止极化，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。

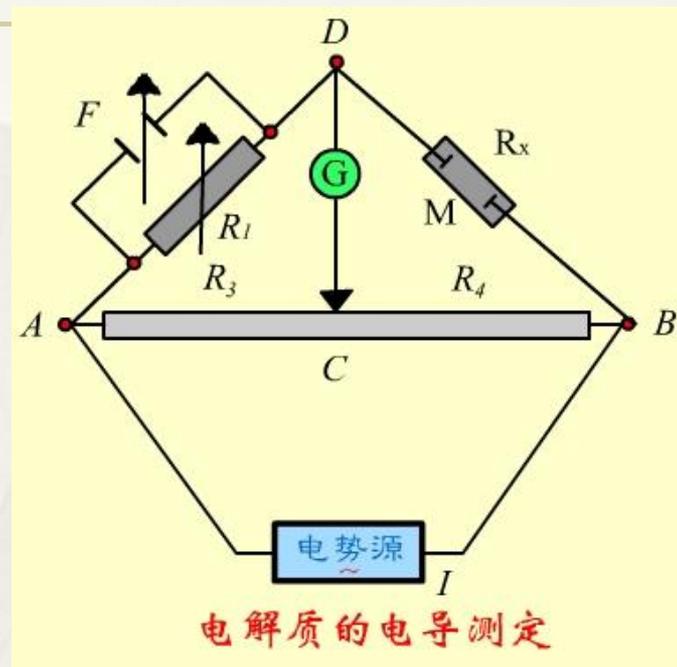


几种类型的电导池

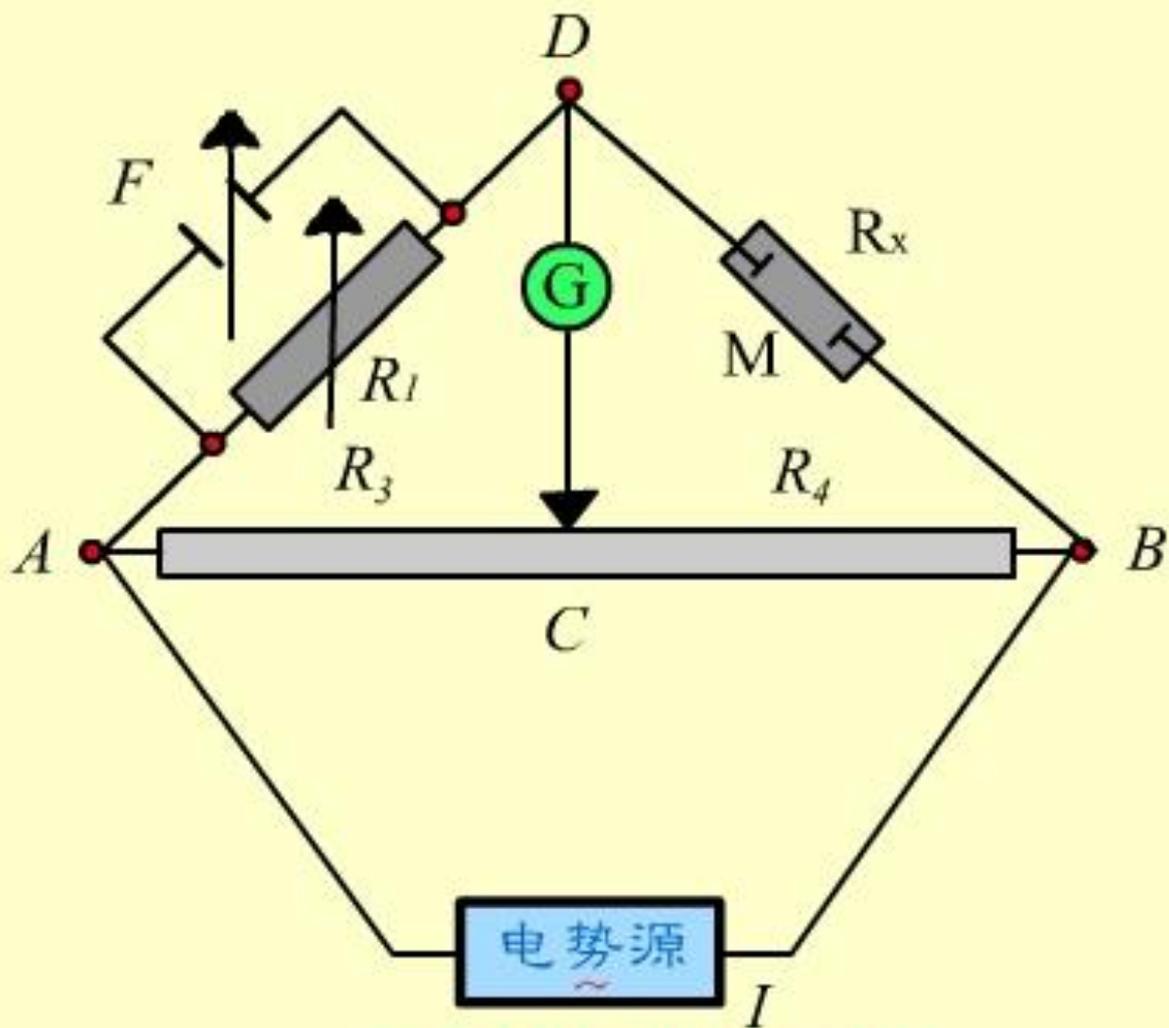
电导测定的装置（了解）

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1000 Hz左右的高频交流电源， G 为耳机或阴极示波器。

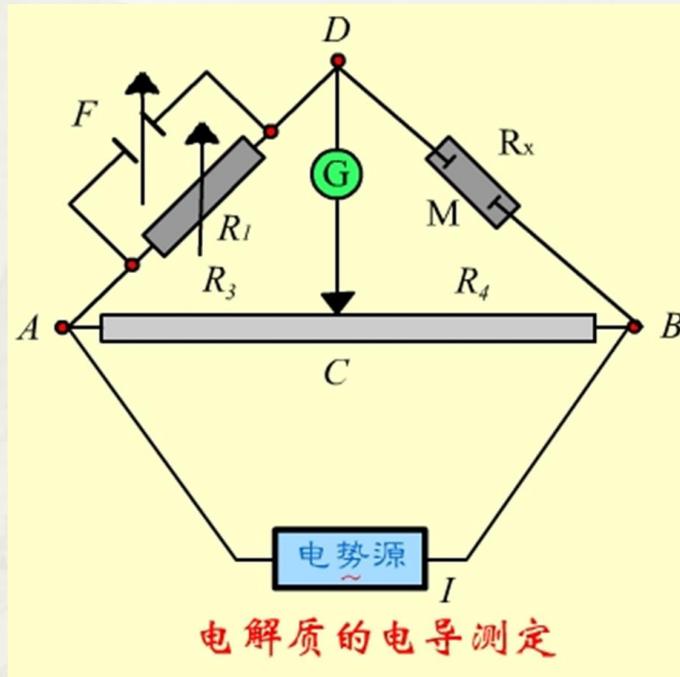


电解质的电导测定

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。

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

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



测得电导后，如何求得电导率 k 和摩尔电导率？

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

A和 l 难测量，引入电导池常数。

电导测定

测得电导后，如何求得电导率 k 和 摩尔电导率 Λ_m

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

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

A 和 l 难测量，引入电导池常数。

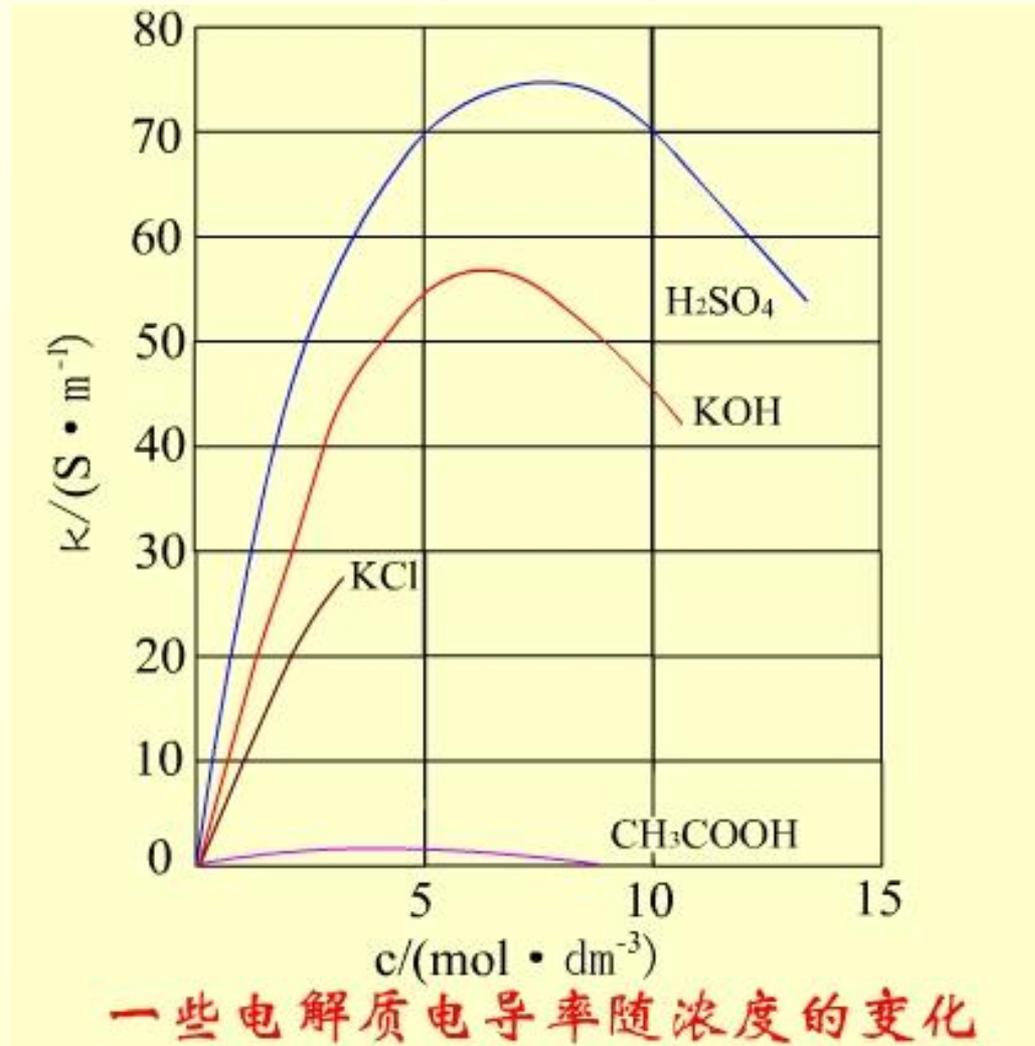
电导池常数 (cell constant)

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。

电导率与浓度的关系

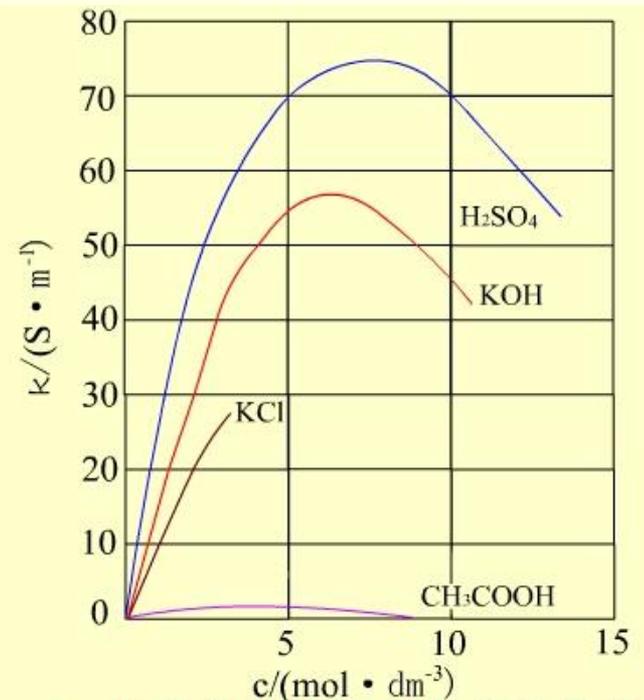


电导率、摩尔电导率与浓度的关系（重要） P19

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，解离度下降，正负离子间相互作用增强，离子运动速率降低，电导率也降低，如 H_2SO_4 和 KOH 溶液。

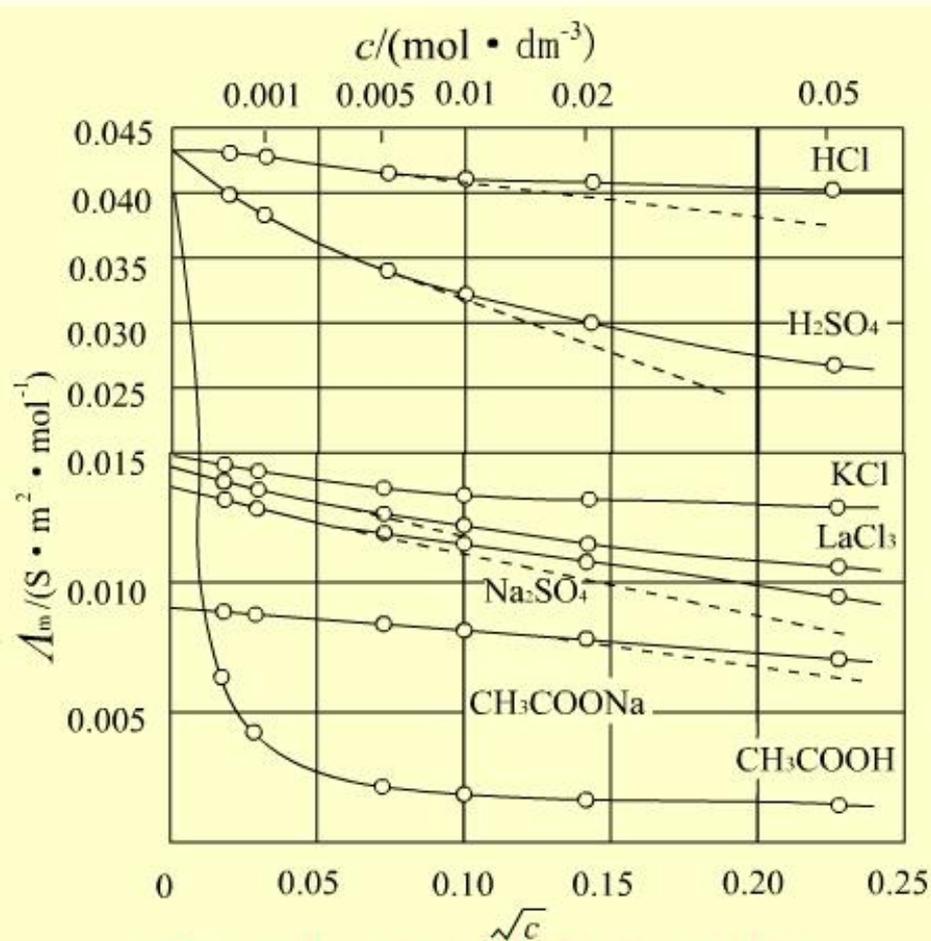
中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl 。

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。



一些电解质电导率随浓度的变化

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

摩尔电导率与浓度的关系(重要)

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 (记住)

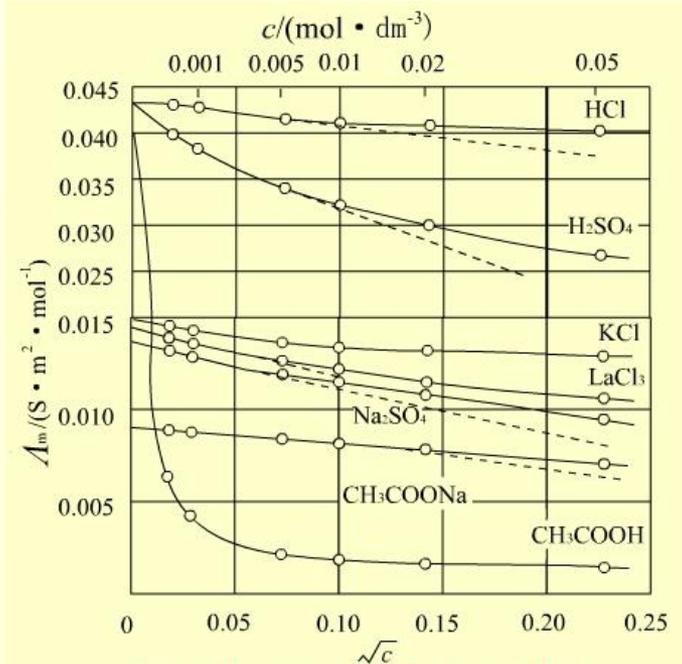
随着浓度下降, Λ_m 升高, 通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, Λ_m 与 \sqrt{c} 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

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

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^∞



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

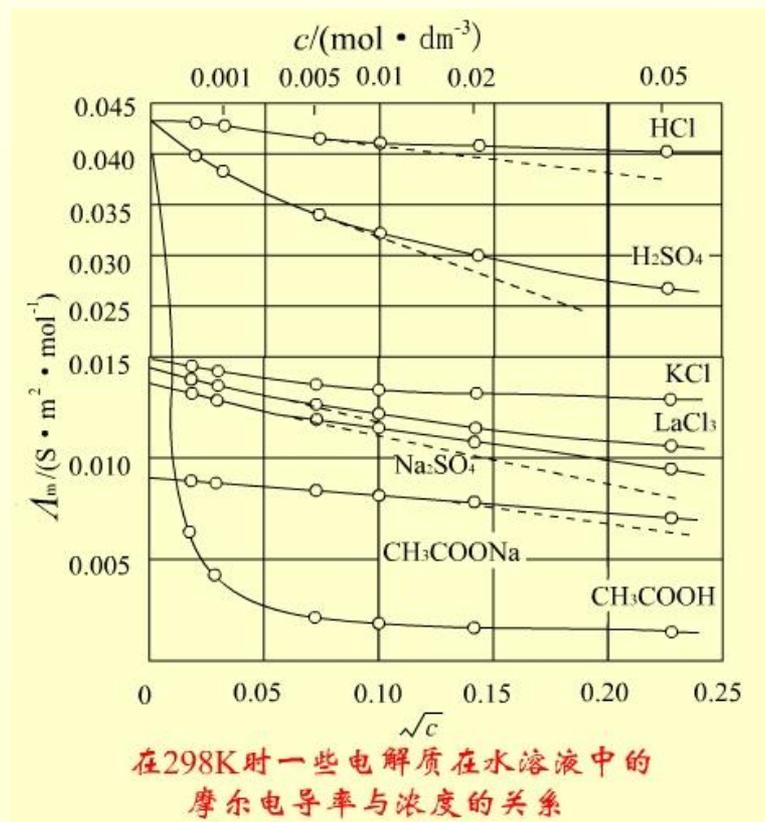
弱电解质的 Λ_m 与 c 的关系

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

见 CH_3COOH 的 Λ_m 与 \sqrt{c} 的关系曲线



弱电解质的 Λ_m^∞ 不能用外推法得到。

离子独立运动定律

实验数据：25°C时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞

电解质	$\Lambda_m^\infty/\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	差/ 10^{-4}	电解质	$\Lambda_m^\infty/\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	差/ 10^{-4}
KCl	0.014896		HCl	0.042616	
LiCl	0.011503	34.83	HNO ₃	0.04213	4.9
KClO ₄	0.014004		KCl	0.014896	
LiClO ₄	0.010598	35.06	KNO ₃	0.014496	4.9
KNO ₃	0.01450		LiCl	0.014896	
LiNO ₃	0.01101	34.9	LiNO ₃	0.01101	4.9

从上表中数据可以看出，有相同负离子的锂盐和钾盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的负离子无关；

同样，有相同正离子的盐酸盐和硝酸盐，其无限稀释摩尔电导率之差相同，而与共存的正离子无关。

离子独立移动定律和离子的摩尔电导率（重要）

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的应用

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

离子独立移动定律的近似应用

$$1. \Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$

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

2. 离子电迁移数可以看作某种离子的摩尔电导率占电解质的摩尔电导率的分数。

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

3. 离子的摩尔电导率和电迁移速率间的关系

$$\Lambda_{m,+}^\infty = u_+^\infty F \quad \Lambda_{m,-}^\infty = u_-^\infty F$$

对强电解质近似有

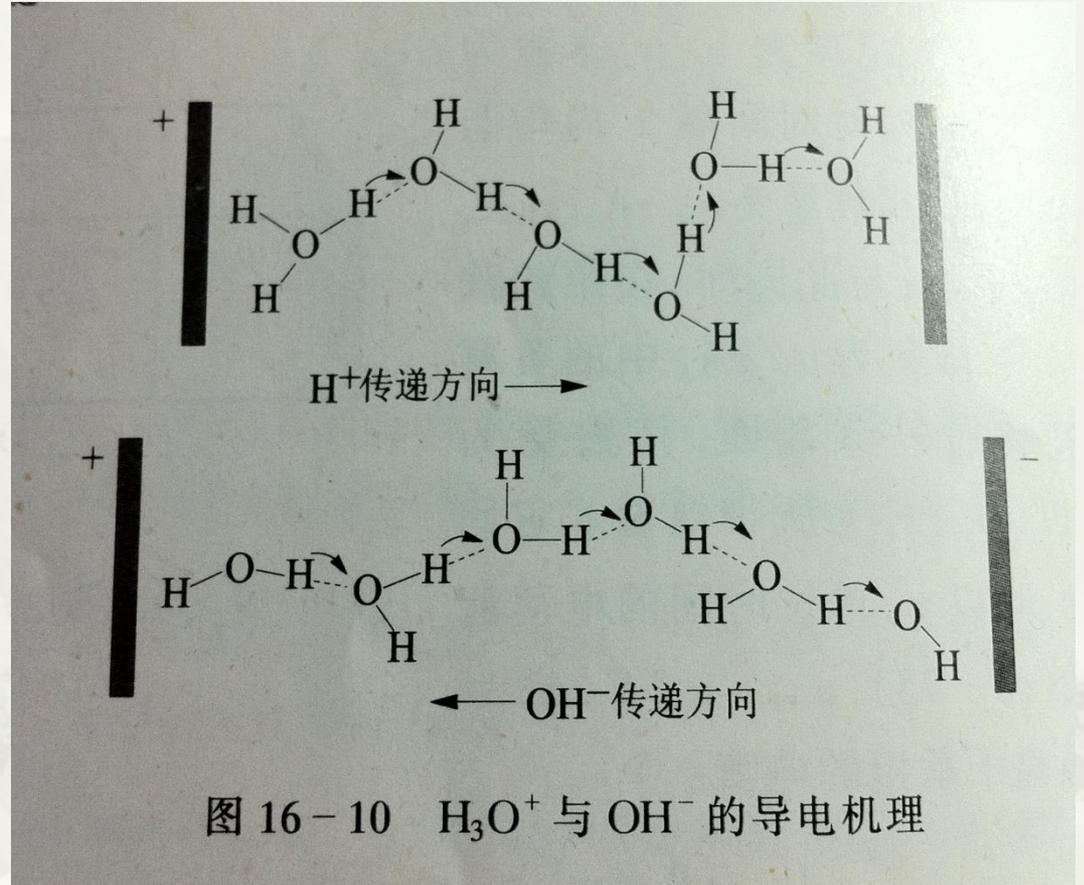
$$\Lambda_{m,+} = u_+ F \quad \Lambda_{m,-} = u_- F$$

$$5. t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{u_+ F}{\Lambda_m}$$

利用这些关系式，从实验可测量 t_+ , t_- , u_+ , u_- 求不可测量 Λ_+ , Λ_- 。

思考

* 相对于其他离子，为何无限稀释溶液中， H^+ 和 OH^- 的电迁移率都很大？



作业

P55-56 习题 2, 3, 10



电导测定的一些应用(掌握)

(1) 检验水的纯度

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

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

这样, 纯水的电导率 k 应为: $c\Lambda_{\text{m}}^{\infty} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

而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。

去除水中杂质的方法很多，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，得到去离子水。

(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”。

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。

(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数 (掌握思路)

弱电解质中, 只有解离的部分才能传递电荷。

无限稀释的弱电解质: 完全解离, 此时弱电解质溶液的摩尔电导率为 Λ_m^∞

某一定浓度的弱电解质: 摩尔电导率 Λ_m

解离度 α $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数 (掌握思路)

设弱电解质AB解离如下，解离度为 α ：



起始 c 0 0

平衡时 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

解离平衡常数
(K_c^\ominus)

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

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

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

将上式改写

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

乘开后等式两边除以 $K_c^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2 (\Lambda_m)$

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

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

【例】298.15 K时，将某电导池中充以 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液，测得其电阻为 23.78Ω ；已知 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液在 298.15 K 时的电导率为 $1.289 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。若换以 $0.002414 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液，则电阻为 3942Ω 。查表得： $\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = 0.03907 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 试计算该HAc 溶液的解离度 α 及其离解平衡常数。

解：

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{HAc})}{\Lambda_m^\infty(\text{HAc})} \quad \Lambda_m(\text{HAc}) = \frac{\kappa(\text{HAc})}{c(\text{HAc})}$$

$$\kappa(\text{HAc}) = \frac{K_{\text{cell}}}{R(\text{HAc})} \quad K_{\text{cell}} = \kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})$$

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

(3) 测定难溶盐的溶解度 (掌握)

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

因为难溶盐溶解度一般都很小, 其本身的电导率很低。所以测得的难溶盐溶液的电导率中, 水的电导率是不能忽略的:

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

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

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

【例】 298.15 K 时测得 AgCl 饱和溶液及配制此溶液使用的水的电导率分别为 3.41×10^{-4} 和 $1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试求 AgCl 在该温度下的溶度积 ($K_{\text{sp}} = \frac{c_{+}}{c^{\ominus}} \frac{c_{-}}{c^{\ominus}}$)。

解：

$$\begin{aligned}\kappa(\text{AgCl}) &= \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \{(3.41 - 1.60) \times 10^{-4}\} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl}) &\approx \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl}) \\ &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^{+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^{-}) \\ &= \{(61.92 + 76.34) \times 10^{-4}\} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 138.26 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c(\text{AgCl}) &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl})} \\&= \left\{ \frac{1.81 \times 10^{-4}}{138.26 \times 10^{-4}} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \\&= 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1.309 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} \times \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^{\ominus}} = \left\{ \frac{(1.309 \times 10^{-5})^2}{1^2} \right\} = 1.713 \times 10^{-10}$$

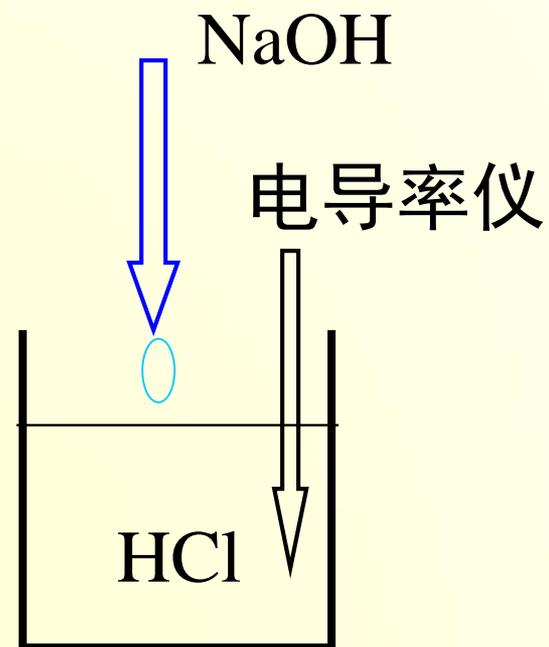
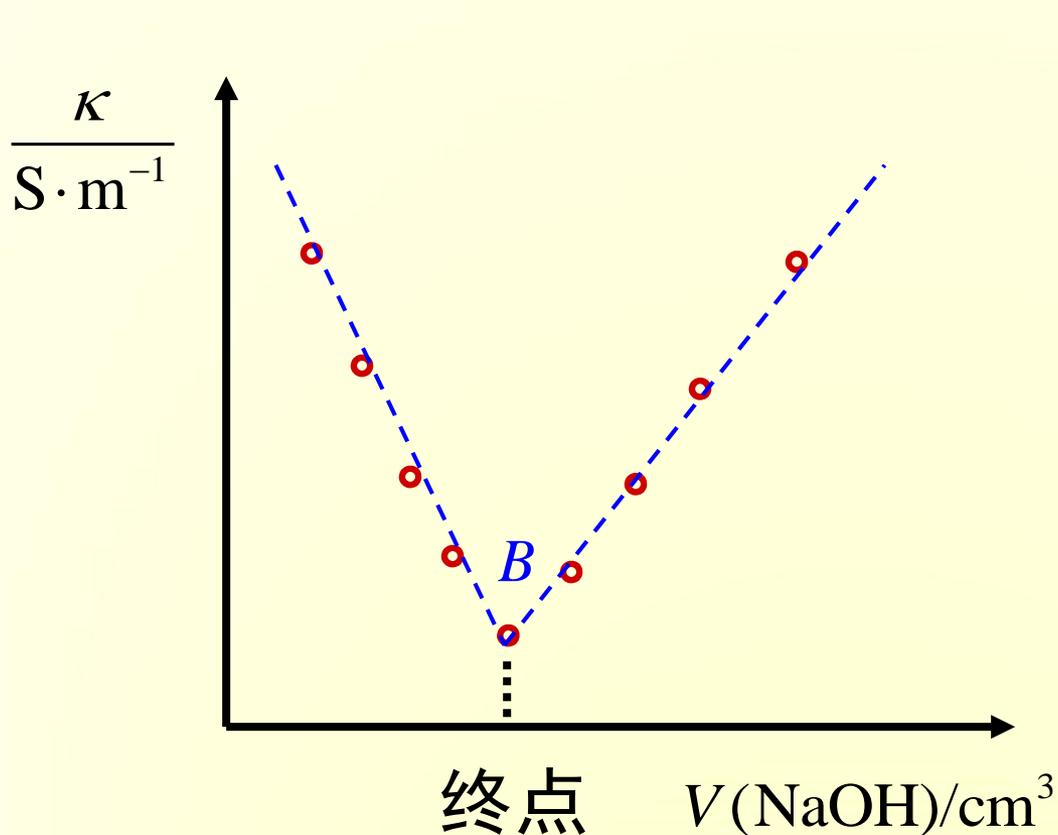
(4) 电导滴定 (会分析图形形状的意义)

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。

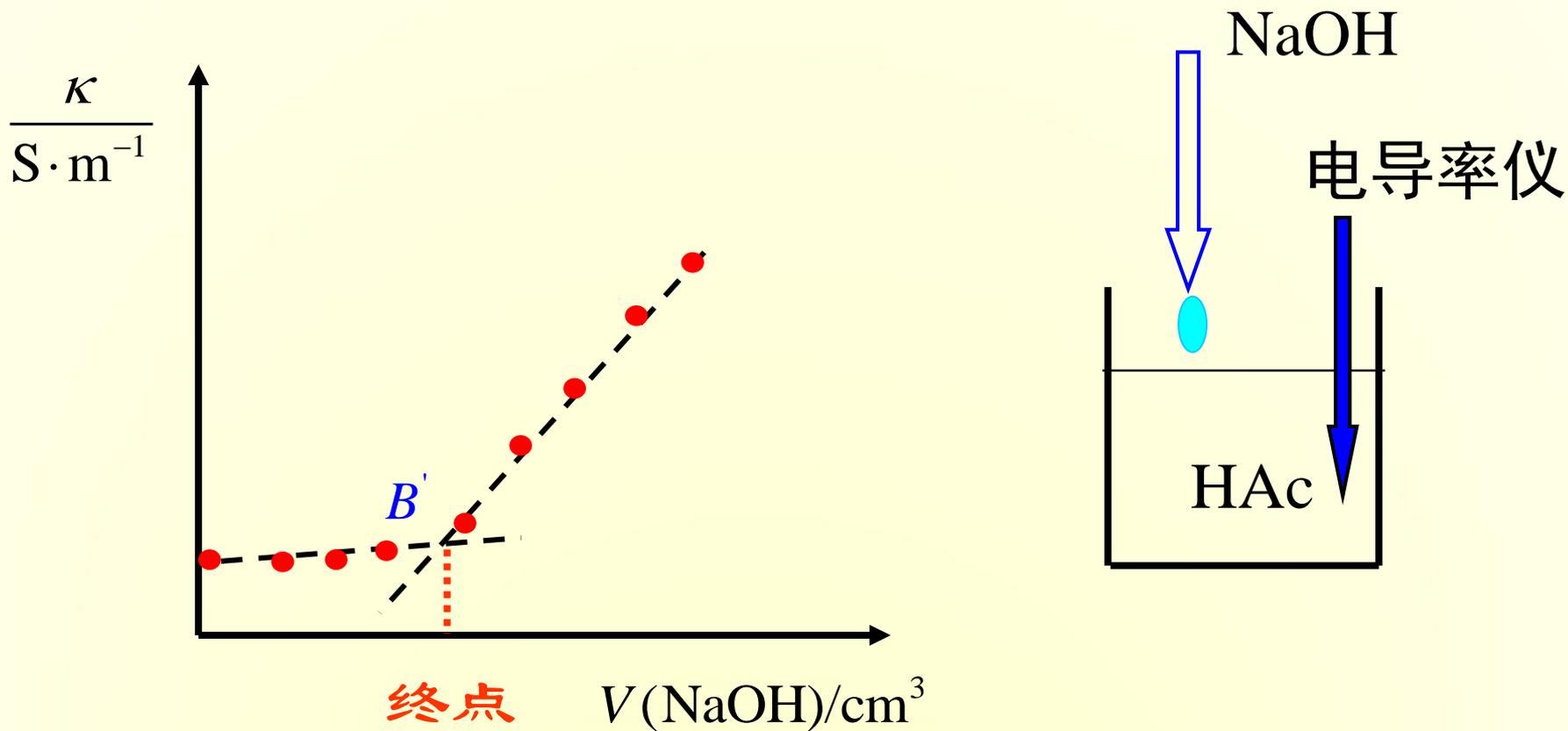
电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。

1.用NaOH标准溶液滴定HCl

电导率大的 H^+ 被 Na^+ 取代。终点后， OH^- 增加。



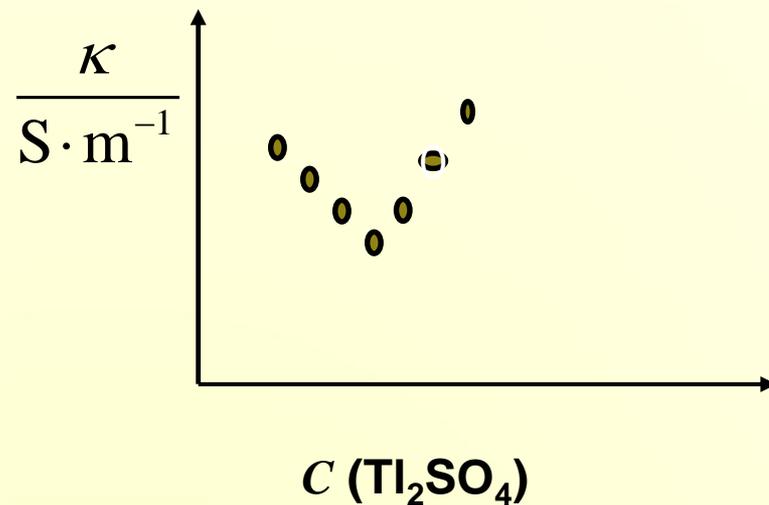
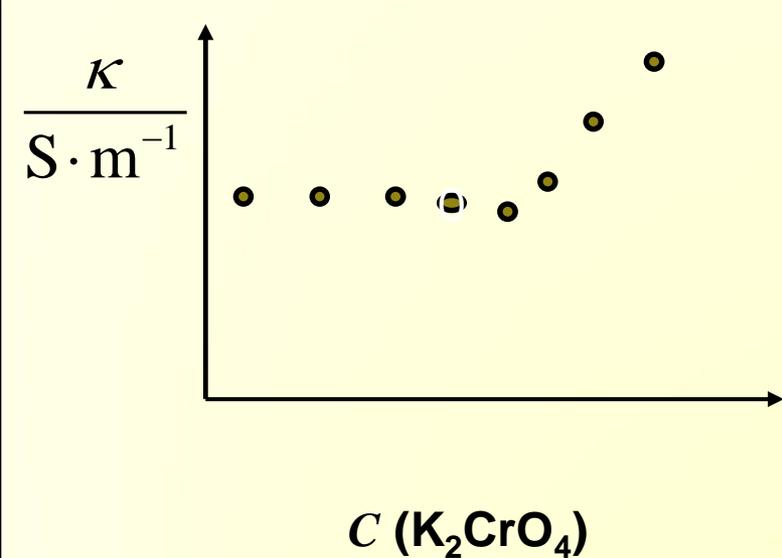
(2) 用NaOH标准溶液滴定HAc



思考：

1、用 AgNO_3 滴定 K_2CrO_4

2、用 BaCl_2 滴定 Ti_2SO_4



§ 8.4 电解质的平均活度和平均活度因子 (重要)

电解质的平均活度和平均活度因子

离子强度

思考: 为何提出平均活度的概念?

在电解质溶液中, 正、负离子共存并且相互吸引, 不能单独的自由地存在, 目前实验手段也不能检测单独的某个离子的活度。因而需要考虑正、负离子相互作用和相互影响的平均值。

电解质的平均活度和平均活度因子

根据电解前、后电解质的化学势相等，推导和定义电解质的平均活度 a_{\pm} 、平均活度因子 r_{\pm} 与电解质的质量摩尔浓度 m_B 之间的关系。

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（非理想溶液）

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

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

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

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

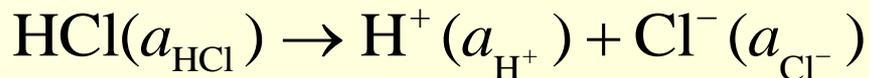
$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

电解质化学势的表达式（非理想溶液）

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



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

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

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

推导出：

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

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

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

定义:

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

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)

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

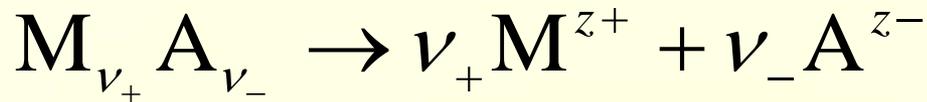
离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

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

则有:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \quad a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$$

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：(掌握) 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)

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

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

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

如何从电解质的 m_B 求 m_{\pm} ，进而求得 a_{\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 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{B})$

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

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

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



$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^3 = 4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}} \right)^3$$

其中，离子平均活度因子的值可用实验测定或按照**Debye-Huckel**公式计算。

在稀溶液中，该值随浓度降低而增加，直到无限稀溶液中为1，通常总是小于1。

在浓溶液中，该值随浓度增加而增大，甚至大于1。

离子强度 (掌握)

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， z_{B} 为离子价数。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內，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

§ 8.5 强电解质溶液理论简介（了解）

阿累尼乌斯的电离学说

Debye – Hückel 离子互吸理论

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

Debye – Hückel 离子互吸理论

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。

如渗透压

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

非电解质

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

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$P_B = c_B RT$$

电解质

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

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$P_B = i c_B RT$$

如何解释电解质的依数性数值偏大？

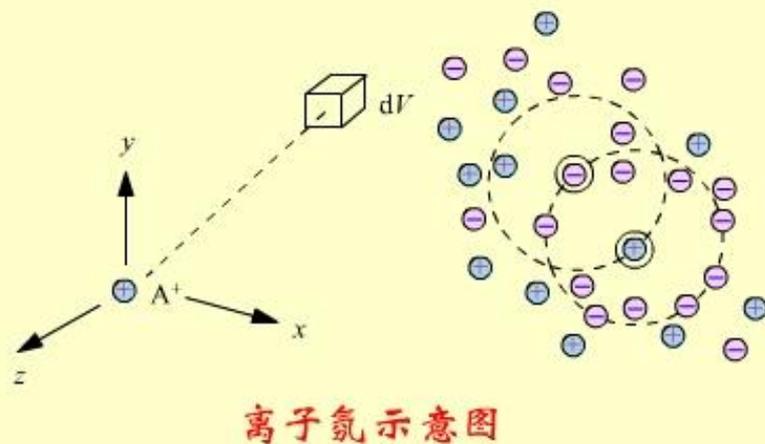
- * 1、1887年Arrhenius的**部分解离学说**：解离度，但仅适于弱电解质，不适于强电解质。
- * 其根本原因：未考虑离子之间的相互作用；
- * 未考虑离子的溶剂化作用
- * 2、1923年Debye-Huckel提出了强电解质溶液理论：强电解质在低浓度溶液中完全解离，强电解质与理想溶液的偏差主要是由于离子之间的静电引力所引起的。因此又称为**离子互吸理论**。
- * 为解释该理论，提出了离子氛的概念。

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。

离子氛不是完全静止的，是时间统计的平均结果。



离子氛

- * 离子氛可看作球形；
- * 离子间的相互引力可认为是中心离子与离子氛间的吸引，而不是单个离子之间的作用；
- * 离子氛的性质决定于离子的价数、溶液的浓度、温度和介电常数。

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。要转化成平均活度因子的形式。

Debye – Hückel 极限定律的常用表达式

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

更常用，
更有价值

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：

Debye – Hückel

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{了解})$$

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，
 $B = 0.3291 \times 10^{10} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-1}$

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

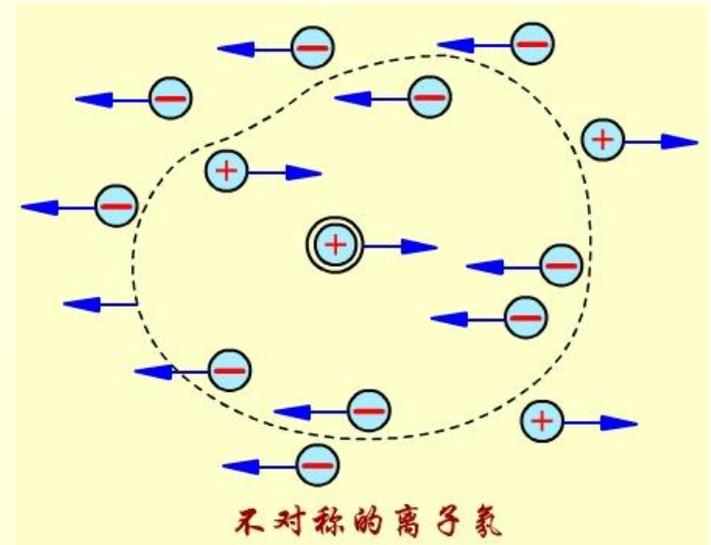
则

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

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

电泳效应 (electrophoretic effect)

在溶液中，离子总是溶剂化的。

在外电场作用下，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使 Λ_m 的降低值。

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

Debye – Hückel – Onsager 电导公式

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

这个理论很好地解释了 Kohlrausch 的经验式：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$$

* **【例】** 在298.15 K时，某水溶液含CaCl₂的浓度为0.002 mol·kg⁻¹，含LaCl₃的浓度为0.001 mol·kg⁻¹，含ZnSO₄的浓度为0.002 mol·kg⁻¹。试用德拜-休克尔公式求算CaCl₂的离子平均活度因子。

* **解**
$$I = \{1/2 \times (2 \times 0.002 \times 1^2 + 0.002 \times 2^2 + 3 \times 0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2^2)\} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

*
$$= 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$$

* **则**
$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+ |z_-| \sqrt{I}$$

*
$$= -0.509 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.02} = -0.1440$$

* **解得**
$$\gamma_{\pm} = 0.718$$

小结

- * 电导 G
 - * 电导率 k
 - * 摩尔电导率 Λ_m
- 不同电解质 k , Λ_m 与浓度的关系

- * 离子独立移动定律
- * 电导测定的应用
- * 电解质活度的表达
- * 电解质溶液理论

《电解质溶液》学习思路

- * 电解质溶液与非电解质溶液不同，电解质溶液中有离子存在，而正、负离子总是同时存在，使溶液保持电中性，所以要引入**离子的平均活度、平均活度因子和平均质量摩尔浓度**等概念。
- * 影响离子平均活度因子的因素有浓度和离子电荷等因素，而且离子电荷的影响更大，所以要引进**离子强度的概念和Debye-Hückel极限定律**。
- * 电解质离子在传递性质中最基本的是**离子的电迁移率**，它决定了离子的**迁移数**和离子的**摩尔电导率**等。
- * 在理解电解质离子的迁移速率、电迁移率、迁移数、电导率、摩尔电导率等概念的基础上，需要了解**电导测定的应用**，要充分掌握电化学实用性的一面。

本周作业

* P56-58

* 11; 15; 19; 24(5); 25(2)



