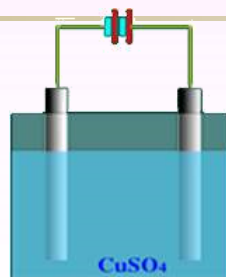




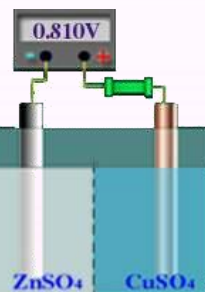
物理化学电子教案—第八章

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

1、离子电迁移率（离子淌度） 表征离子迁移特性的基本参数

$$r_+ = u_+ \left(\frac{dE}{dl} \right)$$

$$r_- = u_- \left(\frac{dE}{dl} \right)$$

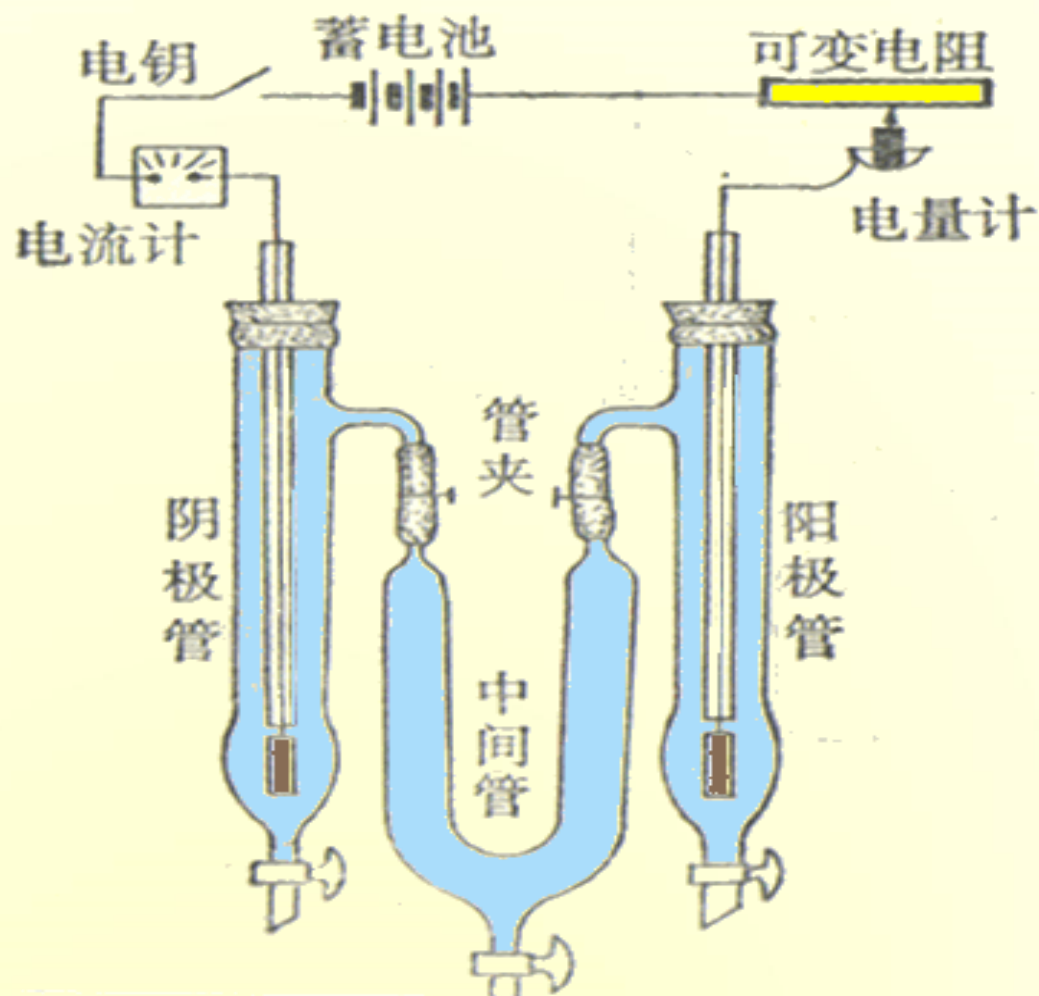
* 2、离子迁移数（相对量度）

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

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

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

离子迁移数的测定— Hittorf 法

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

若考虑正离子: 总是从阳极区迁往阴极区。

阳极区

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

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

阴极区

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

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

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)

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

电导和电导率

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

摩尔电导率 (molar conductivity)

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

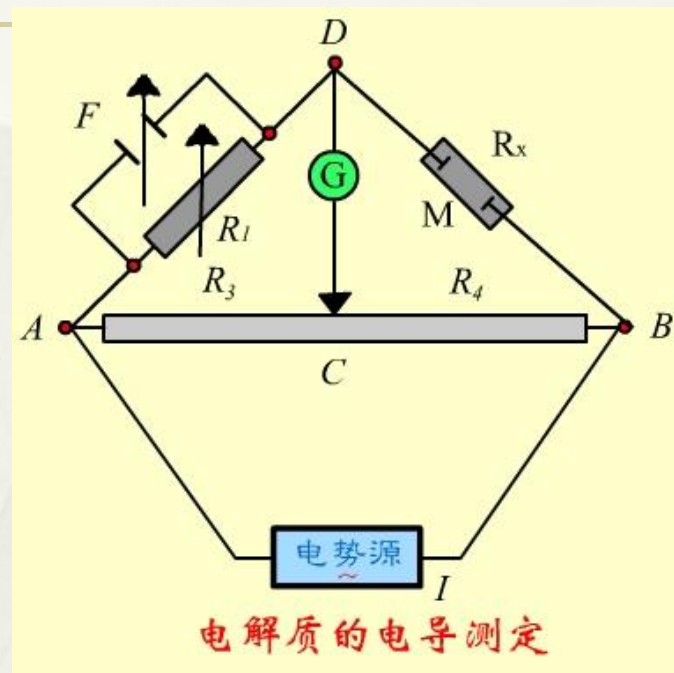
摩尔电导率单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

电导测定的装置（了解）

为了防止极化，一般用铂黑电极，增加电极面积，以降低电流密度。

电导测定实际上测定的是电阻，常用Wheatstone电桥。

测量所用电源为高频交流电源。



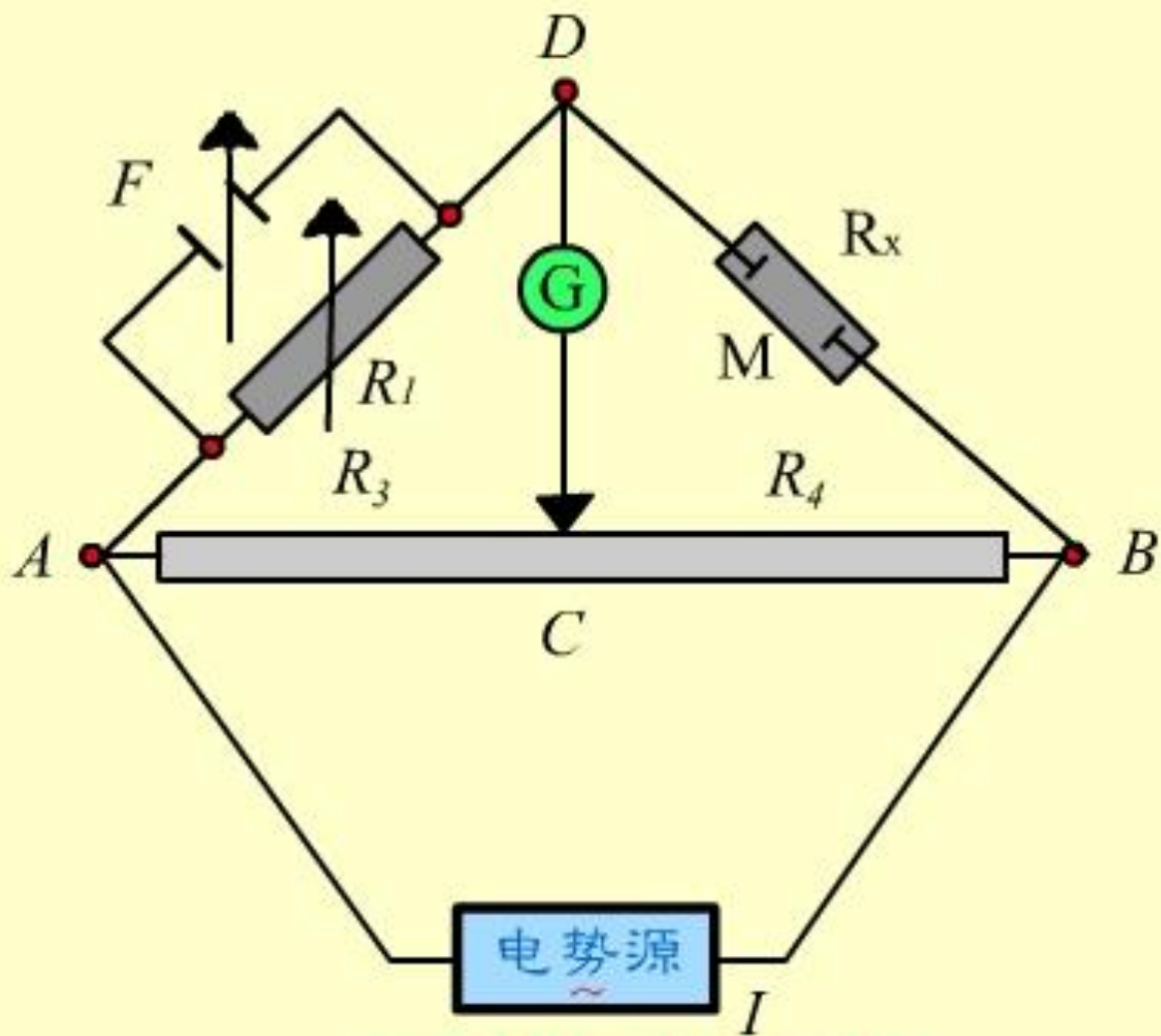
电导测定

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。

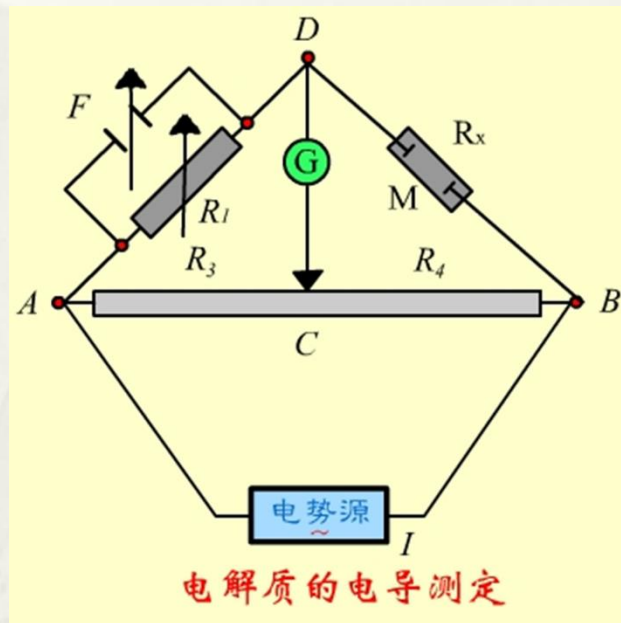


电解质的电导测定

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？

$$G = k \frac{A}{l} \quad \mathbf{A} \text{ 和 } \mathbf{l} \text{ 难测量准确，引入 } \mathbf{电导池常数}。$$

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)

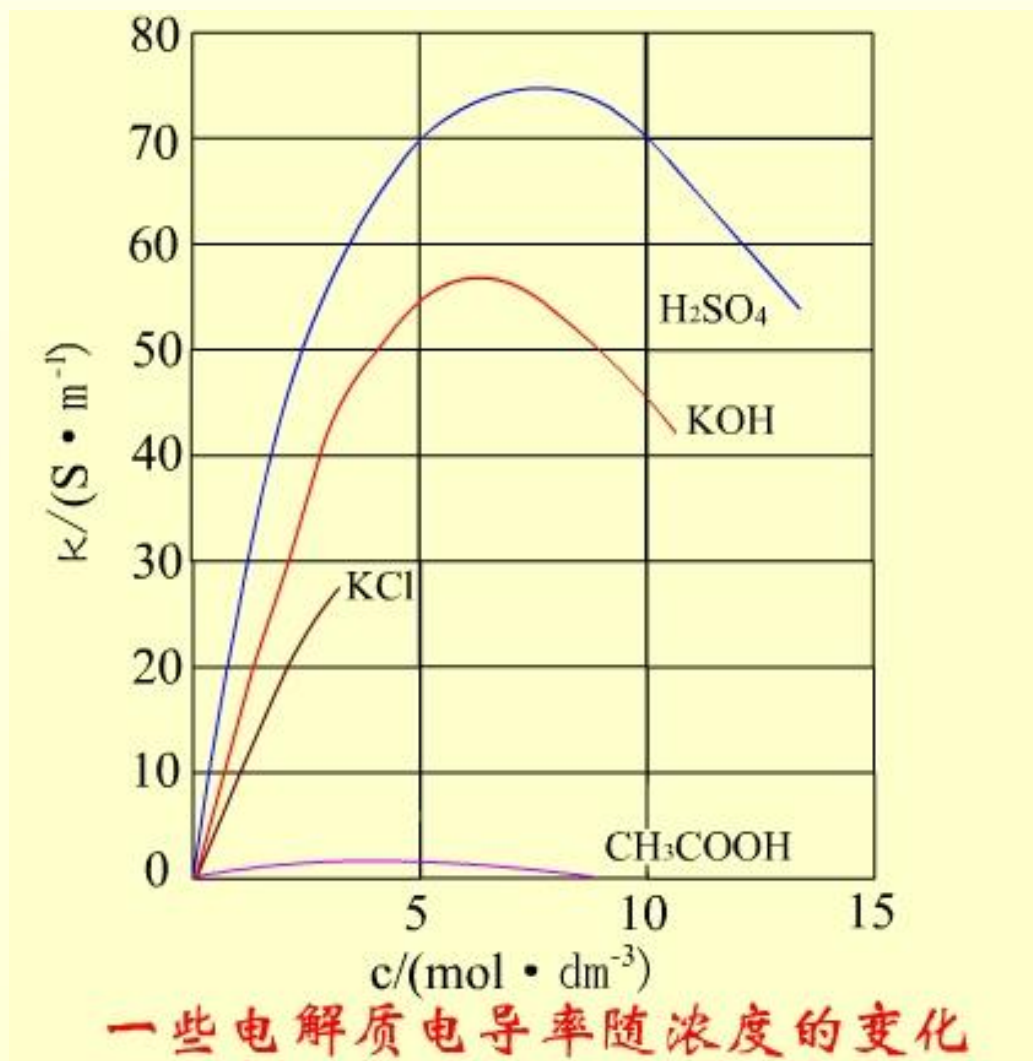
电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1}

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

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。

标准物质标定法

电导率与浓度的关系

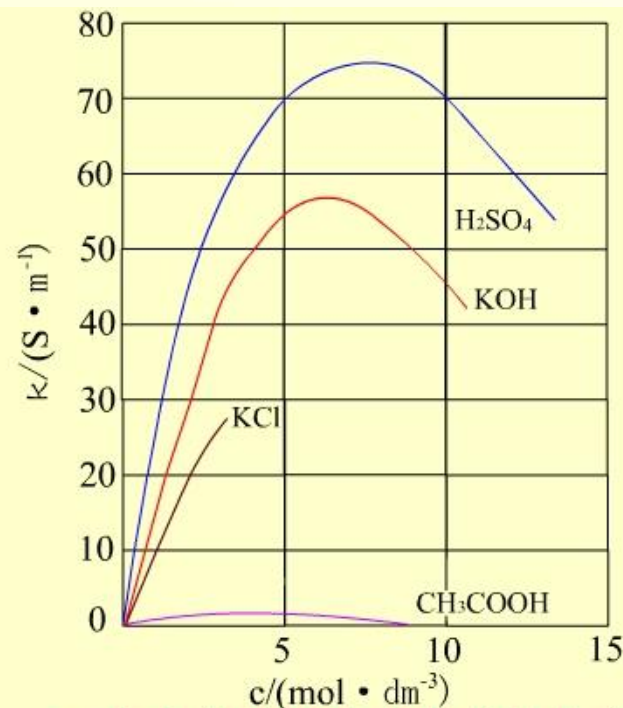


电导率、摩尔电导率与浓度的关系（重要） P19

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。

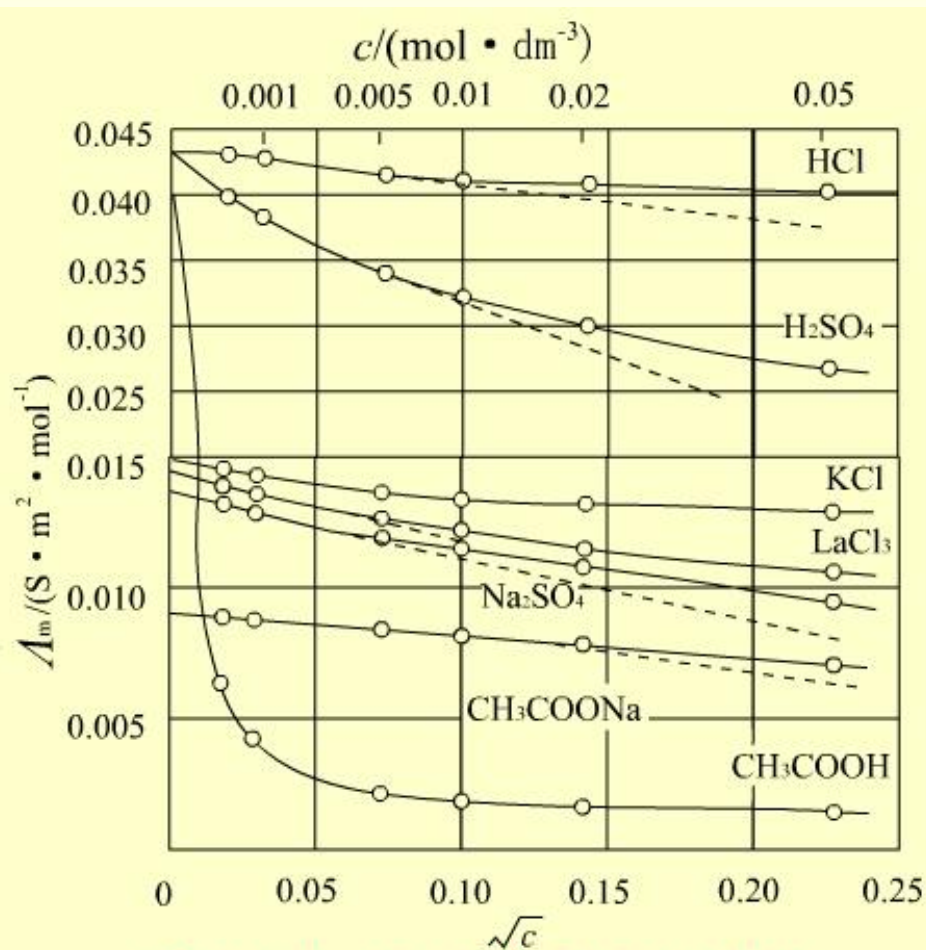
中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl 。

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)

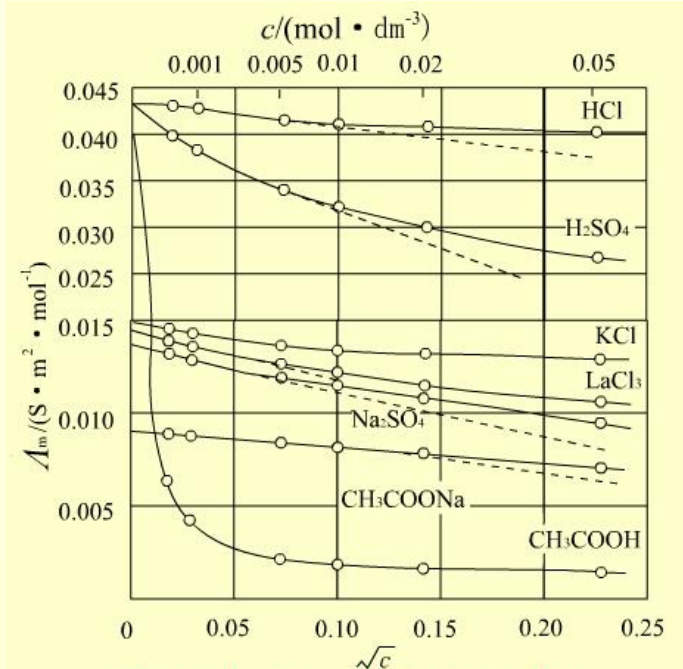
随着浓度下降, Λ_m 升高, 通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, Λ_m 与 \sqrt{c} 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

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

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

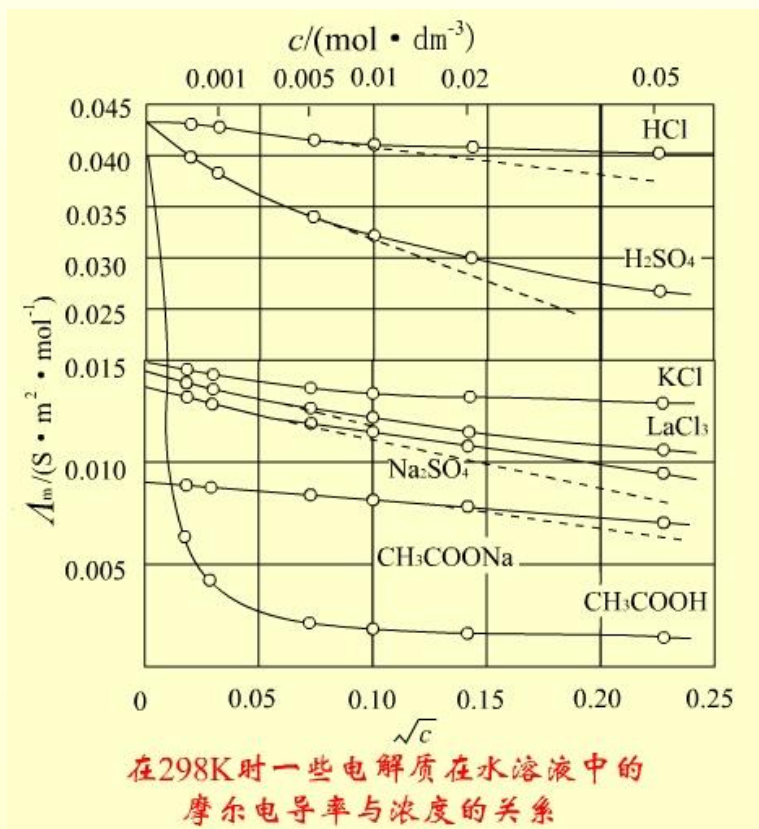
弱电解质的 Λ_m 与 c 的关系

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。

离子独立移动定律

电解质溶液中，单个离子能独立移动而不受其他共存离子的影响吗？

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

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

请思考：离子独立移动定律的适用条件是什么？

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

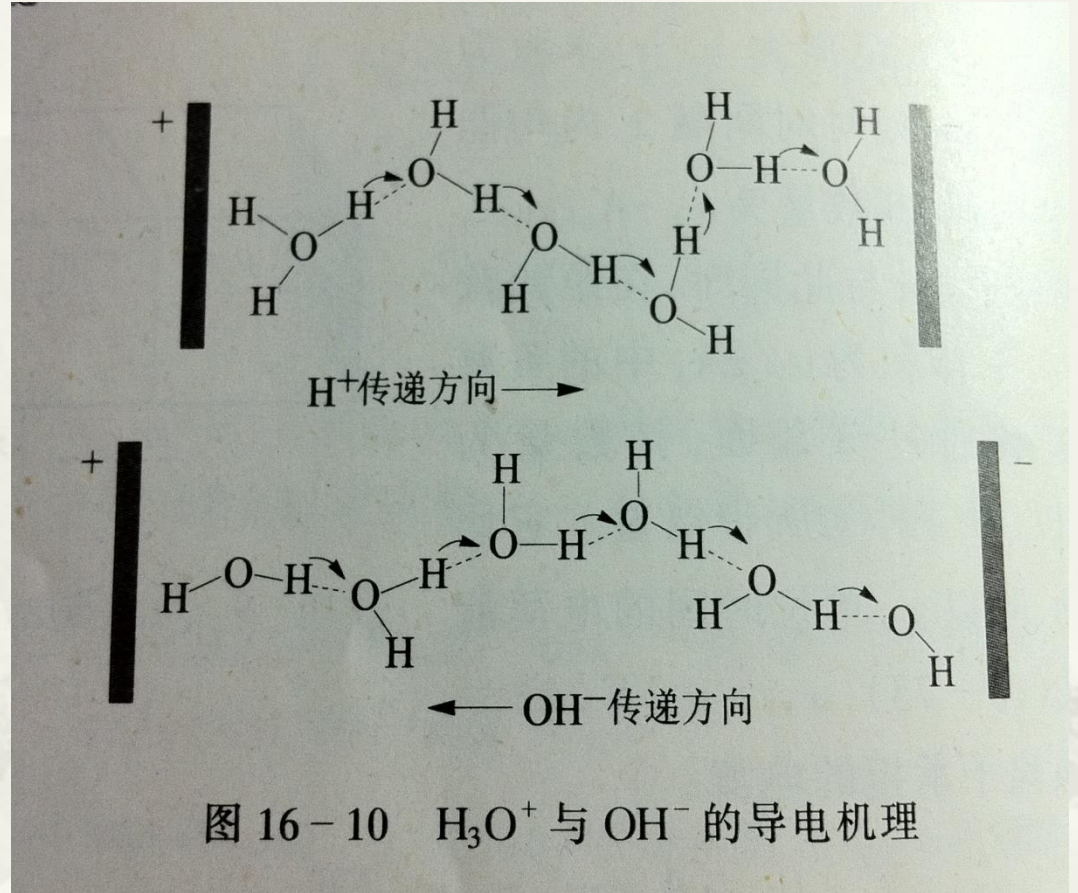
5. $t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m} = \frac{u_+ F}{\Lambda_m}$

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？

质子传递机理，和形成氢键有关



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（弱电解质适用）

【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：

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

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

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

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

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

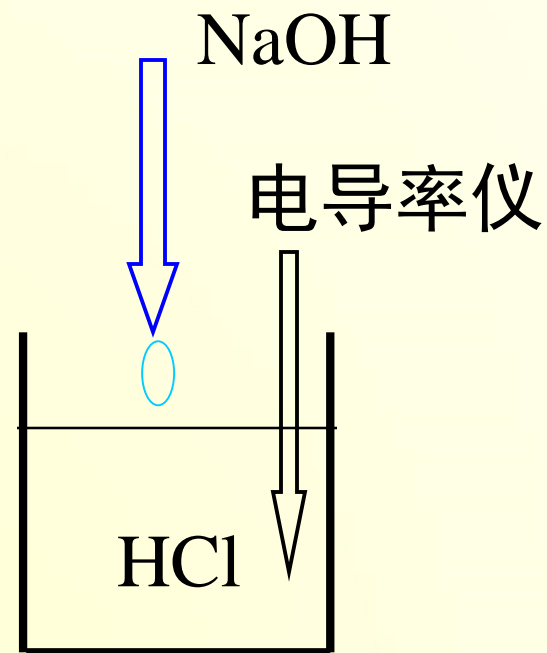
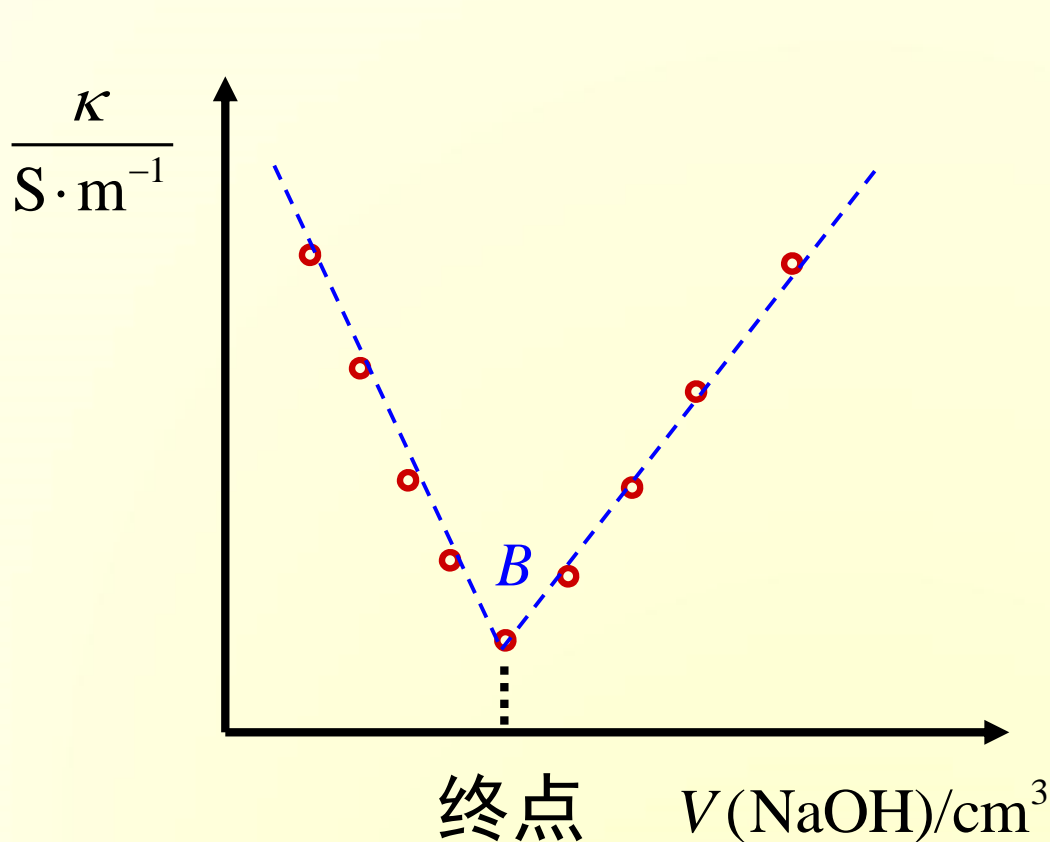
(4) 电导滴定 (会分析图形形状的意义)

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。

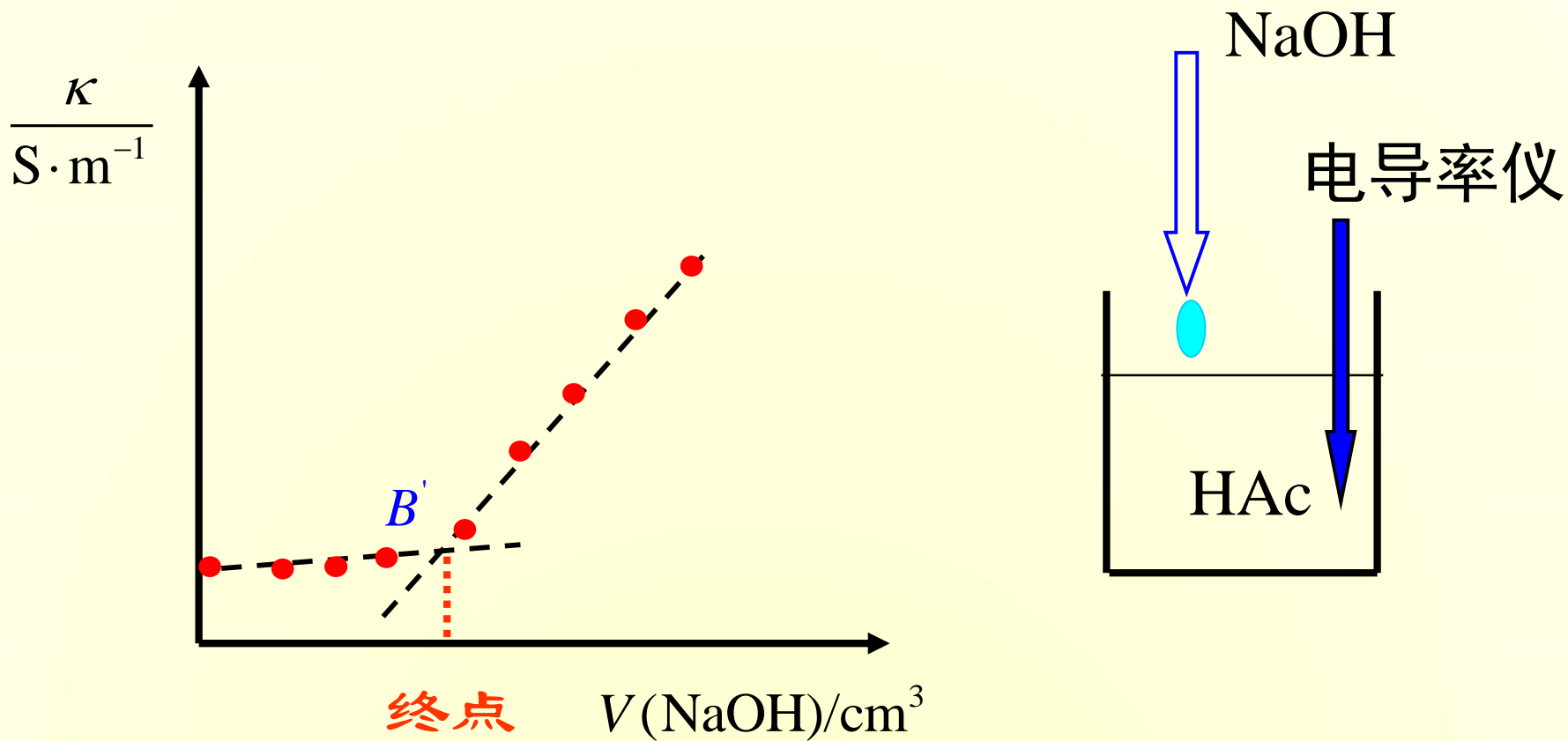
电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。

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。



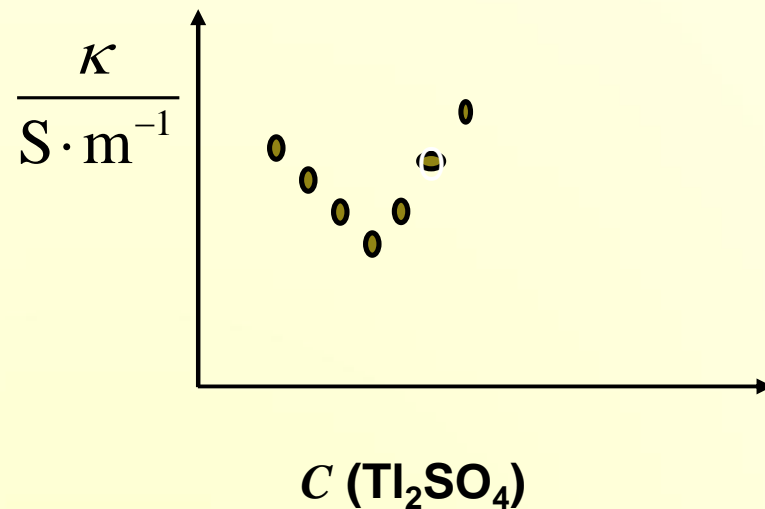
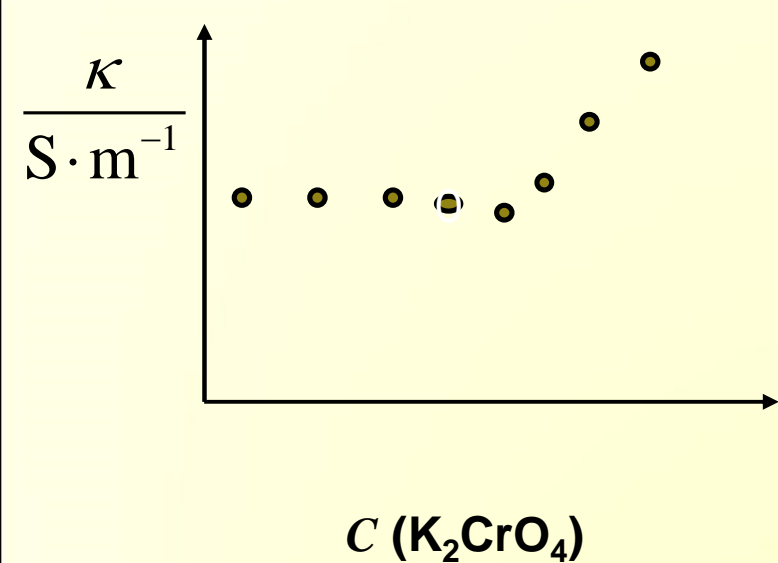
(2) 用NaOH标准溶液滴定HAc



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：

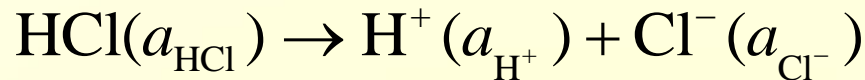
$$a_{\text{B},m} \approx \frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}}$$

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



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

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

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

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)

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

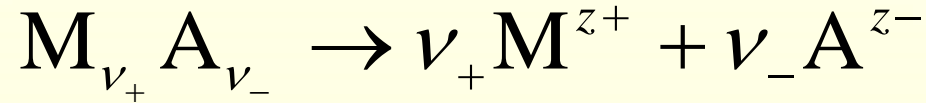
离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

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

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



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

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

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

电解质溶液的化学势等于各离子的化学势之和。

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

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

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

$$m_+ = 2m_B \quad m_- = m_B$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \{(2m_B)^2 m_B\}^{1/3} = \sqrt[3]{4} m_B$$

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

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

$$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{B}) \quad a_{\text{B}} = a_{\pm}^3 = 4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{m_{\text{B}}}{m^{\ominus}} \right)^3$$

其中，离子平均活度因子的值 r_{\pm} **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

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

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$\underline{\Pi_B = c_B RT}$$

电解质

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

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$\underline{\Pi_B = i c_B RT}$$

如何解释电解质的依数性数值偏大？

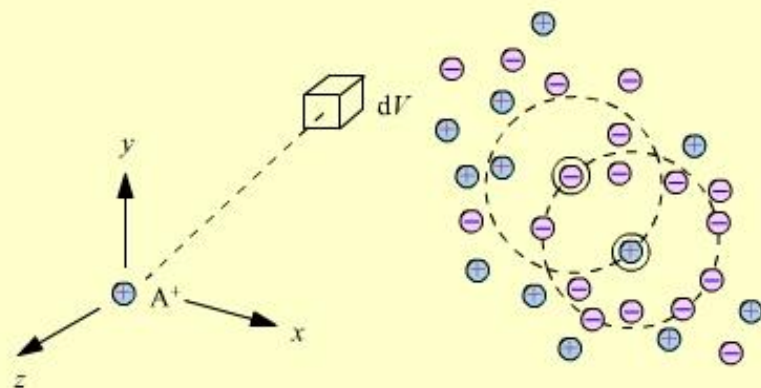
- * 1、1887年Arrhenius提出**部分解离学说**：解离度，但仅适于弱电解质，不适于强电解质。
- * 其根本原因：未考虑离子之间的相互作用；
- * 未考虑离子的溶剂化作用
- * 2、1923年Debye-Huckel提出了强电解质溶液理论：强电解质在低浓度溶液中完全解离，强电解质与理想溶液的偏差主要是由于离子之间的静电引力所引起的。因此又称为**离子互吸理论**。
- * 为解释该理论，提出了离子氛的概念。

离子氛的概念

这是 Debye-Hückel 理论中的一个重要概念。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。



离子氛示意图

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

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

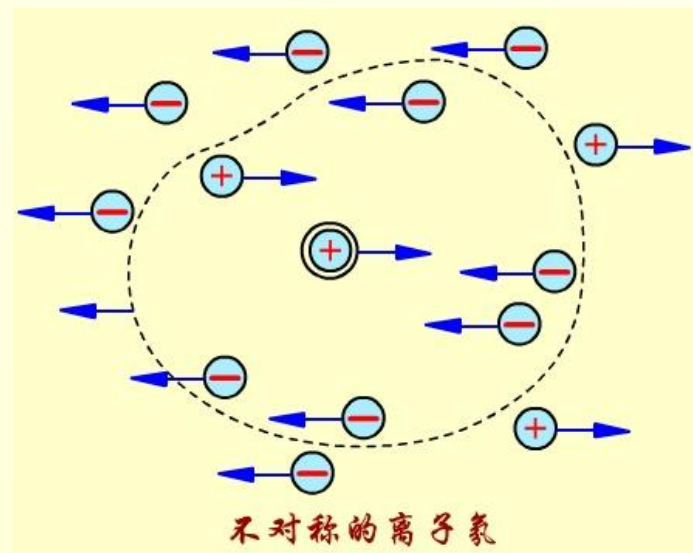
则

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

Debye – Hückel – Onsager 电导理论（电场下的电解质溶液）

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**，要充分掌握电化实用性的一面。

本周作业

* P56-58

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