

# 物理化学电子教案

(化学教育专业)



华南师范大学物理化学研究所

2019年3月

物理化学

电化学

电解质溶液  
原电池 电解池

## 8.3 电解质溶液的电导

1. 电导、电导率、摩尔电导率
2. 溶液导电性能的测定方法
3. 电导率、摩尔电导率与浓度的关系
4. 离子独立移动定律
5. 几个有用的关系式
6. 电导测定的一些应用

# 1. 电导、电导率、摩尔电导率

## 电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为  $\Omega^{-1}$  或 S

$$G = \frac{1}{R} \quad R = \frac{U}{I}, \quad G = \frac{I}{U}$$

电导  $G$  与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比：

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

$$G = \frac{1}{\rho \frac{l}{S}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}$$

可见，电导的数值与电极的大小、两极间的距离有关

# 电导率 (electrolytic conductivity)

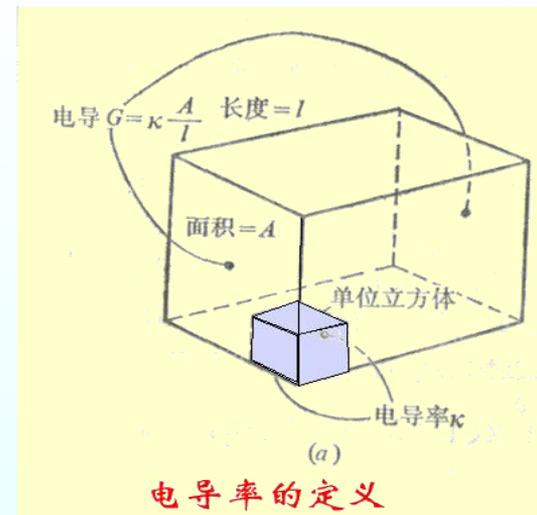
因为  $G \propto \frac{S}{l}$       $G = k \frac{S}{l}$

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，  
单位是  $S \cdot m^{-1}$  或  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 。

电导率也就是电阻率的倒数： $R = \rho \frac{l}{A}$       $G = k \frac{S}{l}$       $k = \frac{1}{\rho}$

$$G = \frac{1}{\rho \frac{l}{S}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}$$



使用电导率概念去衡量溶液的导电性能，无需考虑电极面积和距离等具体情形。由此可比较不同溶液不同浓度、同种溶液不同浓度电解质导电性能的大小。

电导率  $G = k \frac{S}{l}$  比例系数  $k$  称为电导率。

如何获得电导率数据?  $\kappa = G (l/S)$

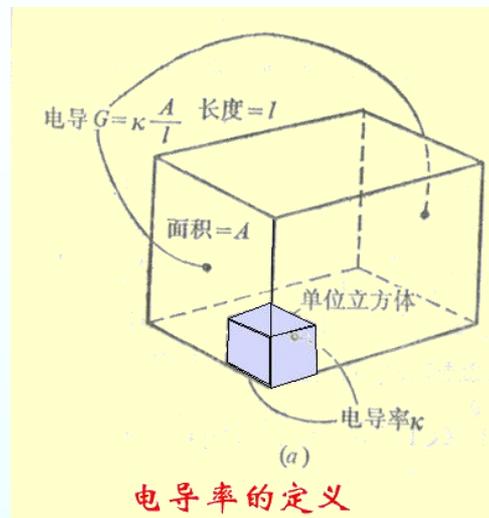
电导池常数  $K_{\text{cell}} = \frac{l}{S}$  单位是  $\text{m}^{-1}$ 。

$$K_{\text{cell}} = \frac{\kappa}{G} = R \cdot \kappa$$

通常采用已知电导率的KCl溶液,把这种溶液盛入电导池内。通过测定测其电导,可求得电导池常数。(标准物质标定方法);

标定了电导电极的电导池常数,在同一电导池中换上欲测溶液,再测其电阻,便可求其电导率。

$$\kappa = G K_{\text{cell}}$$



# 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  $\Lambda_m$ ，单位为  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

$$1: k = V_m : \Lambda_m$$

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

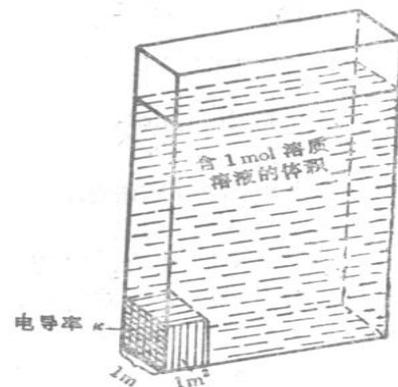


图 7-1 摩尔电导率定义示意图

$$C \text{ mol} : 1m^3 = 1 : V_m$$

$$V_m = 1 / C$$

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

指定导电物质的量，没有指定体积

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

摩尔电导率是以溶液中所含电荷携带体(离子)的数目，而不是以溶液的体积去衡量电导。(1) 摩尔电导率常用来比较不同电解质的导电能力的强弱. 表7-4数据。(2) 固定了可导电离子的数目，研究浓度的变化对强电解质和弱电解质摩尔电导率的影响。

# 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  $\text{CuSO}_4$  溶液，基本质点可选为  $\text{CuSO}_4$  或  $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ ，显然，在浓度相同时，含有1mol  $\text{CuSO}_4$  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  $\Lambda_m$  后面要注明所取的基本质点。

思考：电导、电导率 摩尔电导率 三者概念之间的联系与应用？

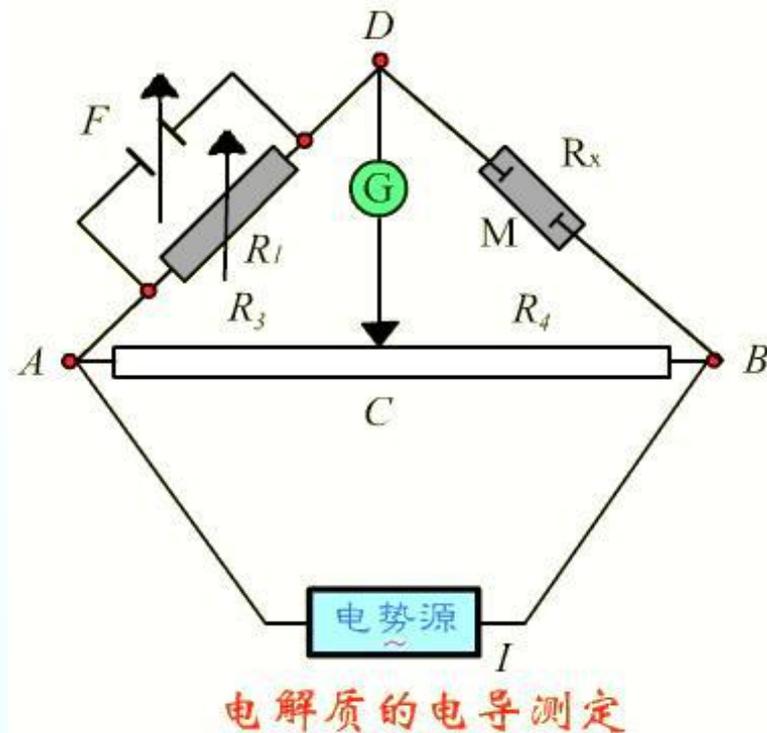
## 2. 溶液导电性能的测定方法

### 电导测定的装置

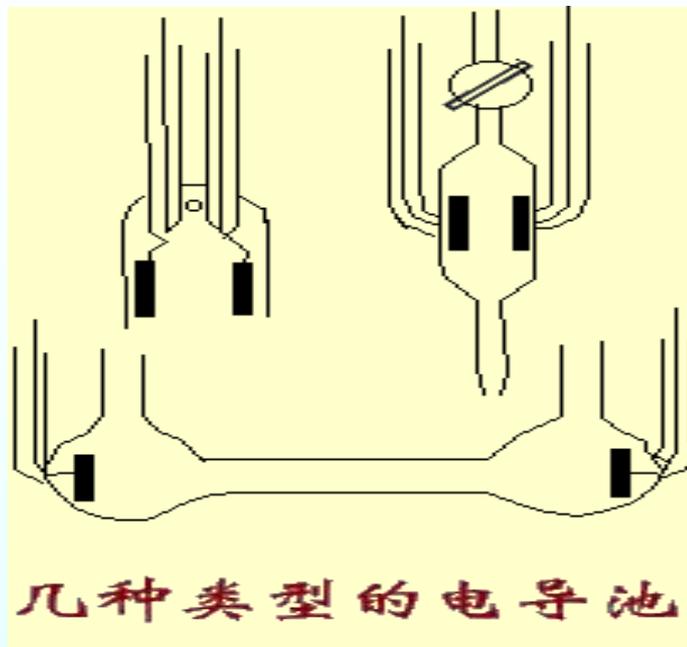
电导测定实际上测定的是电阻，常用的**韦斯顿电桥**如图所示。

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。

$I$ 是频率在1000Hz左右的高频交流电源，G为耳机或阴极示波器。



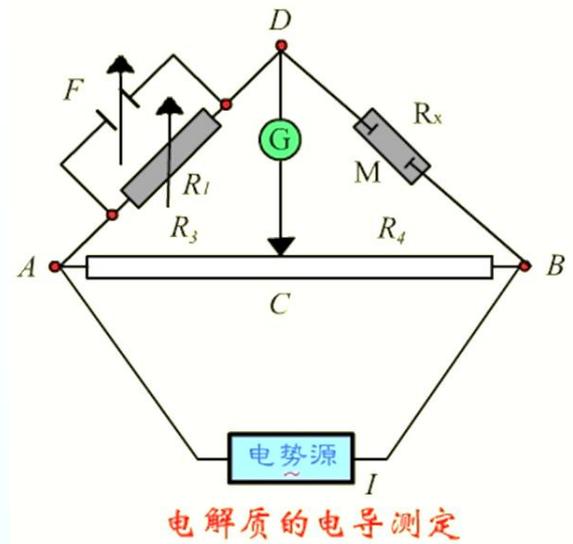
## 几种类型的电导池：



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。

# 电导的测定

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。



将对溶液电导的测量转换为对回路电阻的测量

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

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

## 电导率和摩尔电导率测定

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

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

$$G = 1/R = \kappa A/L = \kappa / K_{\text{cell}}$$

$$\Lambda_{\text{m}} \stackrel{\text{def}}{=} kV_{\text{m}} = \frac{k}{c}$$

通过电导测定及电导池常数，可得到电导率

## 电导池常数测定

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  $K_{\text{cell}}$ 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

**例题：** 已知 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 溶液的摩尔电导率为 $0.0129\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ，把它盛入某电导池后，测得电阻为 $28.44\Omega$ ，当在该电导池中改盛 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液后，测出其电阻为 $31.60\Omega$ ，试求该NaOH溶液的摩尔电导率。

解：根据

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

$$\kappa = (0.0129\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}) \times (0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \cdot (1\text{dm}^3/10^{-3}\text{m}^3) = 1.29\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$G = 1/R = \kappa A/L = \kappa / K_{\text{cell}}$$

$$K = \kappa \times R = (1.29\text{S}\cdot\text{m}^{-1}) \times (28.44\Omega) = 36.7\text{m}^{-1}$$

$$\kappa = K/R = (36.7\text{m}^{-1}) / (31.6\Omega) = 1.16\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \kappa/c = (1.16\text{S}\cdot\text{m}^{-1}) / \left[ (0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \times (1\text{dm}^3/10^{-3}\text{m}^3) \right]$$

$$= 0.0232\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

求出电导池常数

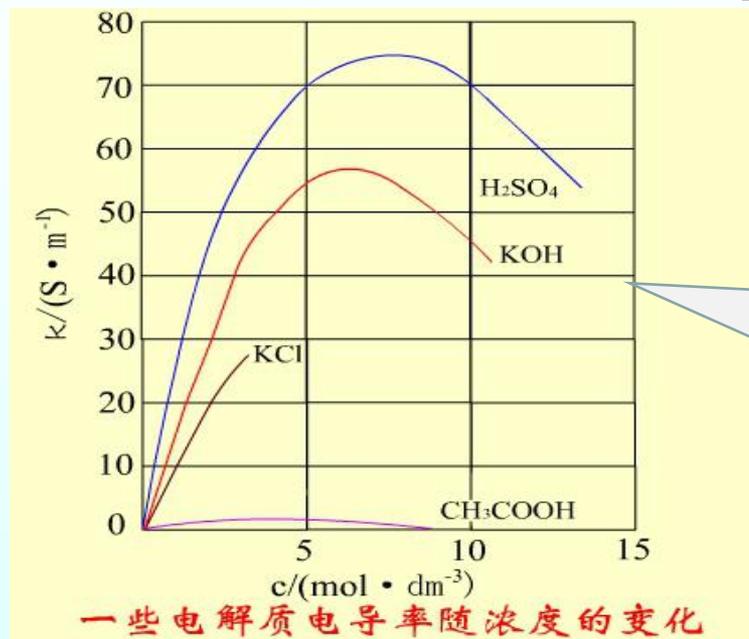
### 3. 电导率、摩尔电导率与浓度的关系

上述讨论了溶液的导电能力，通过电导、电导率、摩尔电导率表示溶液的导电性能。

电解质溶液是靠离子传导电流的，其导电能力决定于离子数目、离子电荷和移动速率。本节主要讨论电导与离子浓度之间的关系。

# 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，由于正负离子间的相互作用力增加，离子运动速率降低，电导率也降低，如KOH、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。



呈现什么规律？强电解质、弱弱电解质、中性盐有什么不同？

**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。

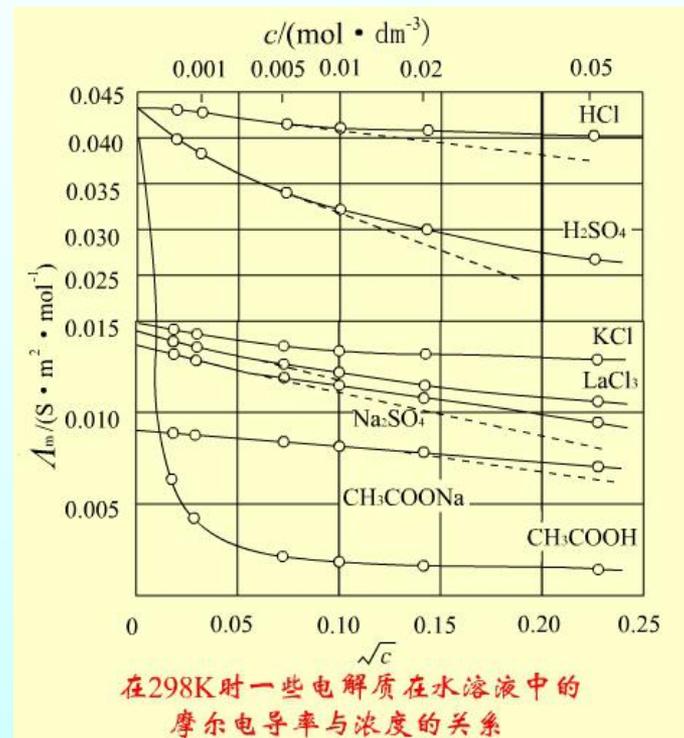
**中性盐**由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如KCl。

## 2. 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。但不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。

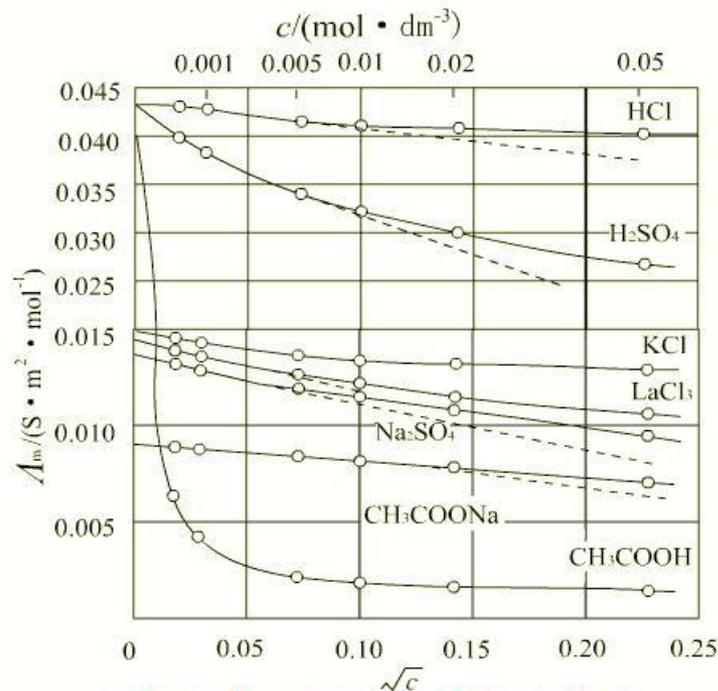
对强电解质来说，浓度减少，离子间的相互作用力减弱，离子运动的速率增加，摩尔电导率增大。

对于弱电解质，浓度减小，弱电解质的离解度增加，参与导电的离子数目增多，故摩尔电导率增加；



# 弱电解质的 $\Lambda_m$ 与 $c$ 的关系

随着浓度下降， $\Lambda_m$  也缓慢升高，但变化不大。当溶液很稀时， $\Lambda_m$  与  $c$  不呈线性关系，等稀到一定程度， $\Lambda_m$  迅速升高，见  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的  $\Lambda_m$  与  $\sqrt{c}$  的关系曲线。



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  $\Lambda_m^\infty$  不能用外推法得到。

如何求取弱电解质的极限摩尔电导率？

## 4. 电导与离子运动

### 1. 离子独立运动定律与弱电解质极限摩尔电导率

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：

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

### 这就是Kohlrausch 离子独立运动定律

在无限稀释时，所有电解质都全部电离，且离子间一切相互作用均可忽略，离子在电场作用下的移动速度只取决于该离子的本性，而与共存的其它离子的性质无关。因此，电解质溶液无限稀释时的摩尔电导率应为阴、阳离子的无限稀释摩尔电导率之和。

# 离子独立移动定律与弱电解质极限摩尔电导率

在无限稀释时，电解质的摩尔电导率为正、负离子的摩尔电导率之和，即

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

$$\lambda_{m,+}^\infty, \lambda_{m,-}^\infty$$

分别为正、负离子的无限稀释摩尔电导(P302)

(1) 利用离子的无限稀释摩尔电导率数据，可按上式计算强电解质和弱电解质的无限稀释摩尔电导率。

(2) 可以直接用强电解质的无限稀释摩尔电导率来计算弱电解质的无限稀释摩尔电导率。

求取弱电解质的极限摩尔电导率的方法

# 离子独立运动定律

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

实验数据: 25°C时一些强电解质的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty$

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

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。

# 通过离子独立移动定律求弱电解质极限摩尔电导率

例如：醋酸的极限摩尔电导率可通过强电解质HCl、NaAc、NaCl的极限摩尔电导率求得。

$$\begin{aligned}\Lambda_{m,HAc}^{\infty} &= \lambda_{H^+}^{\infty} + \lambda_{Ac^-}^{\infty} \\ &= (\lambda_{H^+}^{\infty} + \lambda_{Cl^-}^{\infty}) + (\lambda_{Na^+}^{\infty} + \lambda_{Ac^-}^{\infty}) - (\lambda_{Na^+}^{\infty} + \lambda_{Cl^-}^{\infty})\end{aligned}$$

$$= \Lambda_{m,HAc}^{\infty} + \Lambda_{m,NaAc}^{\infty} - \Lambda_{m,NaCl}^{\infty}$$

强电解质  
的极限摩  
尔电导率

$$= (426.16 + 91.07 - 126.51) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 390.72 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

从上述方法可见：从几种强电解质的极限摩尔电导率可求弱电解质的极限摩尔电导率

## 5. 几个有用的关系式 (p22-23)

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

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

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

$$3. \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

$$4. \Lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \quad \text{对强电解质近似有} \quad \Lambda_{m,+} = U_+ F$$

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

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

每个符号的含义？那个是实验可测量？那些是不可测量？

利用这些关系式，从实验可测量求不可测量。

## 6. 电导测定的一些应用

### 检验水的纯度

纯水本身有微弱的解离， $\text{H}^+$ 和  $\text{OH}^-$ 的浓度近似为， $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，查表得  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这样，纯水的电导率应为  $5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

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  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{KOH}$  ，去除  $\text{CO}_2$  及有机杂质，二次蒸馏，得“电导水”。

普通的蒸馏水中含有  $\text{CO}_2$  和玻璃器皿溶下的硅酸钠等，不一定符合电导测定的要求。

## 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：

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



起始  $c$      $0$      $0$

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

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

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

以  $\frac{1}{\Lambda_m} \sim c\Lambda_m$  作图，从截距和斜率求得  $\Lambda_m^\infty$  和  $K_c$  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**（Ostwald's dilution law）。

# 电导测定的一些应用

## 测定难溶盐的溶解度

1. 难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为  $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$ ， $\Lambda_m^\infty$  的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到。
2. 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  $c$ 。

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

根据难溶盐饱和溶液浓度  $C$ ，可求：（1）难溶盐溶解度（单位质量的溶剂中溶解溶质的质量）（2）难溶盐的溶度积。

# 电导测定的一些应用

## (4) 电导滴定

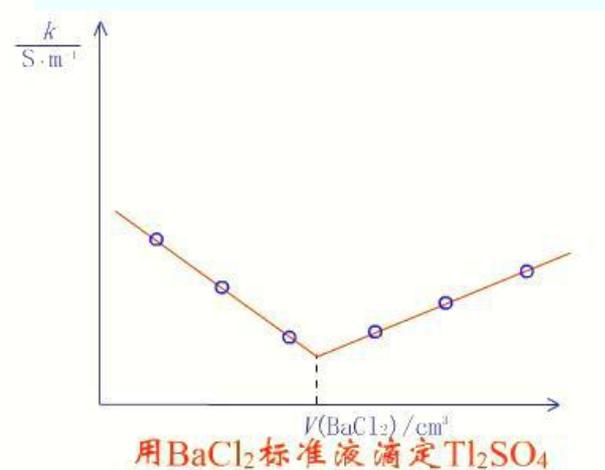
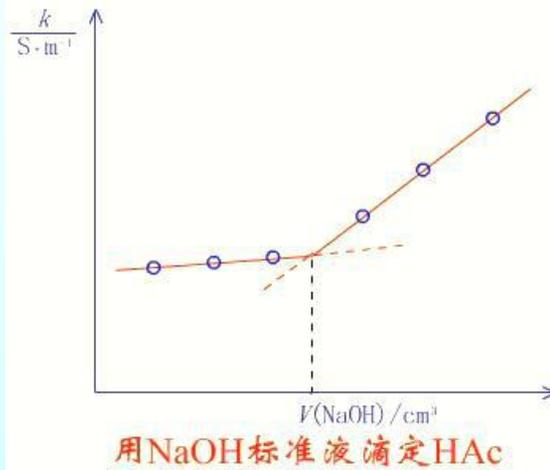
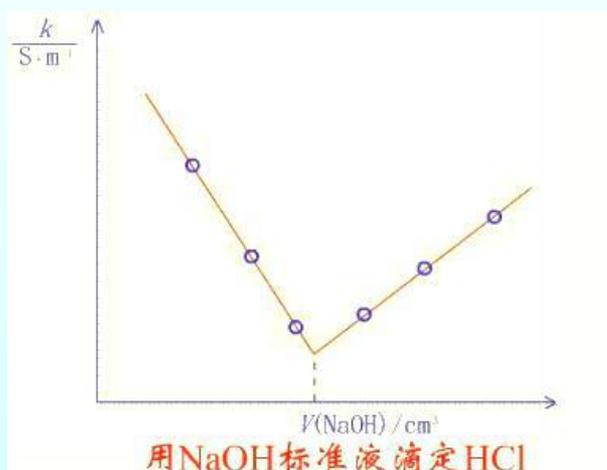
在滴定过程中，离子浓度不断变化，电导率也不断变化，利用电导率变化的转折点，确定滴定终点。

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。例如：

1. 用NaOH标准溶液滴定HCl

2. 用NaOH滴定HAc

3. 用  $\text{BaCl}_2$  滴定  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  ， 产物  $\text{BaSO}_4, \text{TlCl}$  均为沉淀



# 8.4 强电解质溶液理论简介

(强电解质的稀水溶液)

电解质的平均活度和平均活度系数

离子强度

强电解质溶液的离子互吸理论

德拜-休克尔-昂萨克电导理论

# 平均活度和平均活度系数

## 非电解质化学势表示式

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

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

活度系数的大小反映了实际溶液与理想行为偏差的程度

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

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

# 平均活度和平均活度系数

电解质化学势的表达式  $\text{HCl}(a_{\text{HCl}}) \rightarrow \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

强电解质溶解后全部变成离子。为简单起见，先考虑

1-1价电解质，如HCl，

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

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

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

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

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

# 平均活度和平均活度系数



$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B$$

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

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

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

$$a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

# 关于强电解溶液：

- 当电解质溶于溶剂后，会完全或部分解离成离子而形成电解质溶液。根据解离度的不同，分为强电解质和弱电解质。
- 在强电解质溶液中，溶质几乎全部解离成离子，分子已不复存在，在电解质溶液中，正负离子共存并且相互吸引，离子已不能自由的单独存在。
- 目前没有严格的实验方法测定单个离子的活度和活度系数，而离子的平均活度系数可以通过实验方法求得。人们希望能够通过离子的平均活度系数和电解质的浓度，得到电解质的活度。
- 因此，人们定义了电解质的平均活度和活度系数，用于研究电解质溶液的化学位与离子导电情况

# 平均活度和平均活度系数

定义：离子平均活度 (mean activity of ions)

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

平均活度系数的大小反映了电解质溶液与理想行为偏差的程度；可以从实验求得

离子平均活度系数 (mean activity coefficient)

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

离子平均质量摩尔浓度 (mean molality of ions)

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

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

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

$$= \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$$

# 平均活度和平均活度系数

从电解质的  $m_B$  求  $m_{\pm}$

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

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ &= [(\nu_+ m_B)^{\nu_+} (\nu_- m_B)^{\nu_-}]^{1/\nu} \\ &= (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m_B \end{aligned}$$

对1-1价电解质  $m_{\pm} = m_B$

例：P32

# 电解质离子的平均活度系数与浓度的关系

表8.8: 298K时水溶液中一些电解质离子的平均活度系数

① 在稀溶液范围内， $\gamma_{\pm}$ 随浓度的增加而降低，但是当浓度达到一定值后，随浓度的增加反而增加。这是由于离子水化使较多的溶剂在离子周围的水化层中，相当于溶剂水的相对量降低造成的。

② 在稀溶液范围内，对于价型相同的电解质浓度相同时， $\gamma_{\pm}$ 的值几乎相等。但对于不同价型的电解质，浓度相等 $\gamma_{\pm}$ 也不等，且正负离子价数的乘积越大，所产生的偏差也越大。

可见，影响 $\gamma_{\pm}$ 的不仅是浓度，离子的价型影响也很大。

# 离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度系数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**（ionic strength）的概念。当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度  $I$  等于：

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

反应离子  
间相互作  
用的强弱

式中  $m_{\text{B}}$  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。

路易斯根据实验结果，提出了离子强度的概念与离子强度与电解质溶液中离子浓度与价数之间的定量关系。并给出了  $\gamma_{\pm}$  与离子强度  $I$  的关系式：

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

式中： $A$ 为常数，离子强度 $I$ 是溶液中所有离子的贡献。

试分别计算下列个溶液的离子强度。

(1)  $0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$  KCl溶液；

(2) KCl和BaCl<sub>2</sub>混合溶液, KCl的浓度为 $0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ ， BaCl<sub>2</sub>的浓度为 $0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ 。

解：

$$I_1 = 1/2 \sum_B b_B Z_B^2$$
$$= 1/2 (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) \text{ mol.kg}^{-1} = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$$
$$I_2 = 1/2 (0.1 \times 1^2 + 0.5 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2) \text{ mol.kg}^{-1}$$
$$= 0.7 \text{ mol.kg}^{-1}$$

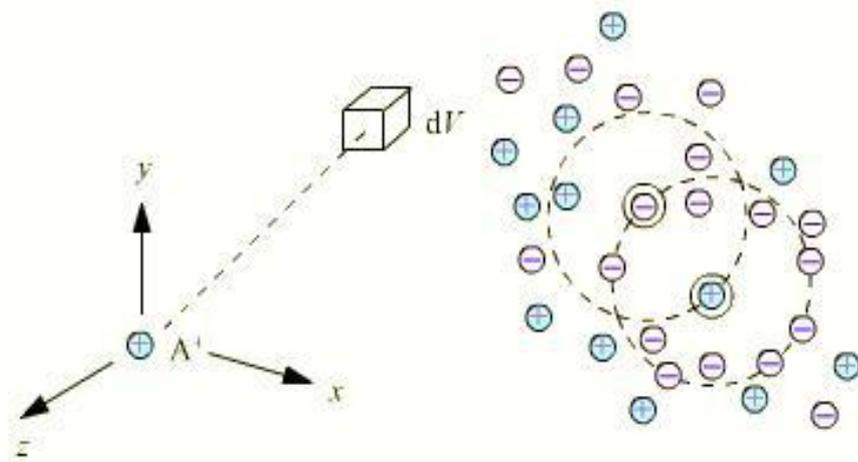
离子之间如何相互作用？

离子强度的概念可用于衡量溶液中离子之间相互作用的强弱。离子浓度越大，离子所带电荷数目越多，离子与其离子氛之间的作用越强。

# 强电解质溶液的离子互吸理论

## 离子氛 (ionic atmosphere)

这是德拜-休克尔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。



离子氛示意图

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。

## 德拜-休克尔(Debye – Hückel's limiting law)

德拜-休克尔根据离子氛的概念，并引入若干假定，推导出**强**电解质**稀**溶液中离子活度系数 $\gamma_i$ 的计算公式，称为德拜-休克尔极限定律。

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

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系数无法用实验测定来加以验证，这个公式用处不大。

# 德拜-休克尔极限定律 (Debye-Hückel's limiting law)

德拜-休克尔极限定律的常用表示式：

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

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体系。式中  $\gamma_{\pm}$  为离子平均活度系数，从这个公式得到的  $\gamma_{\pm}$  为理论计算值。用电动势法可以测定  $\gamma_{\pm}$  的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。

# 德拜-休克尔极限定律 (Debye-Hückel's limiting law)

对于离子半径较大，不能作为点电荷处理的体系，德拜-休克尔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，

$$B = 0.33 \times 10^{10} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{1/2} \text{ m}^{-1} \quad aB \approx 1 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$$

则

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

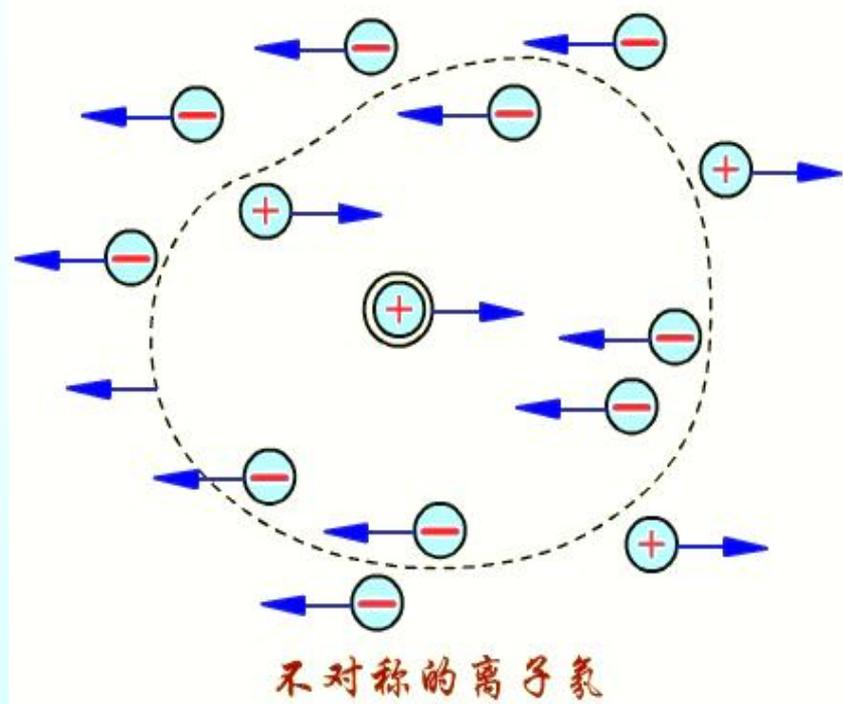
德拜-休克尔极限定律验证了路易士提出的  $\gamma_{\pm}$  与离子强度  $I$  的关系式

# 德拜-休克尔-昂萨格电导理论

## 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。



# 德拜-休克尔-昂萨格电导理论

## 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。

# 德拜-休克尔-昂萨格电导理论

## Debye – Hückel's 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's 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  $\Lambda_m$  的降低值。这个理论很好地解释了克尔劳乌施的经验式：

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

强电解质溶液的离子互吸理论解释了路易斯离子平均活度系数与离子强度的关系式

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

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

代表了一  
中科学研究  
的方法

德拜-休克尔-昂萨克理论解释了科尔劳乌斯摩尔电导率与电解质浓度的关系

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

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

# 电解质溶液

- 导体的类别、原电池、电解池、阴极、阳极、电解质基本单元
- 法拉第定律与应用
- 离子电迁移率（离子淌度）、迁移数、离子迁移数与离子运动速率以及离子迁移率的关系、迁移数的测定方法
- 溶液电导、电导率、摩尔电导率、电导池常数、极限摩尔电导率
- 电导、电导率、摩尔电导率以及电导池常数的测定方法
- 电导率、摩尔电导率与电解质浓度的关系、离子独立运动定律与应用
- 离子电迁移率、迁移数与电导率、极限摩尔电导率之间的关系与应用
- 电导测定的应用
- 电解质的平均活度与活度系数、离子强度、强电解质理论

## 练习与思考(判断题):

1. 一定温度下的稀溶液中，电解质摩尔电导率随溶液浓度减少而减少。
2. 对于强电解质水溶液，其摩尔电导率随浓度变化而变化
3. 在水溶液中，带有相同电荷数的离子半径越大，则其迁移速率和离子的摩尔电导率越小
4. 离子的摩尔电导率与其价数有关，价数越高，离子的摩尔电导率越小，反之亦然。
5. 离子独立运动定律是指溶液中每一种离子是独立移动的，不受其他离子的影响。



作业