

第八章 电解质溶液

教学目的与要求：

使学生了解和掌握理解离子在外电场下的迁移情况，明确电导、电导率、摩尔电导率、迁移数、离子淌度与离子独立移动定律等概念及其关系式，了解强电解质溶液的德拜-尤格尔互吸理论、翁萨格电导理论的基本观点与公式推导，强电解质溶液的化学势的表示方法，了解离子活度、平均活度、和平均活度系数的概念。

重点与难点：

离子在外电场下的迁移情况，电导、电导率、摩尔电导率等概念，迁移数、离子淌度与离子独立移动定律等概念及其关系式，强电解质溶液的德拜-尤格尔互吸理论、翁萨格电导理论的基本观点与公式推导，强电解质溶液的化学势的表示方法，了解离子活度、平均活度、和平均活度系数的概念。

电化学是研究电能与化学能相互转化以及相关规律的科学。

电化学在各行业中的应用：

1. 电解金属、冶炼—电解铜以及其他金属，电镀。
 电解法合成化学物质。
2. 化学电源—化学电池。
3. 金属的腐蚀机理研究及腐蚀的防护。
4. 在基础理论研究中的应用。

电化学科学的内容：电解质溶液理论，可逆电化学过程，非平衡电化学过程。

§8.1 电化学的基本概念和法拉第定律

基本概念

导体的分类：第一类导体（电子导体），金属，石墨，导电能力随温度的升高而降低。

第二类导体（离子导体），电解质溶液，导电能力随温度的升高而增加。

电化学装置：电解池，将电能转化为化学能的装置。

原电池：将化学能转化为电能的装置。

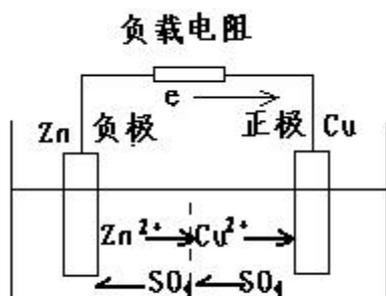
电极的分类：正极和负极——以电势高低来划分。

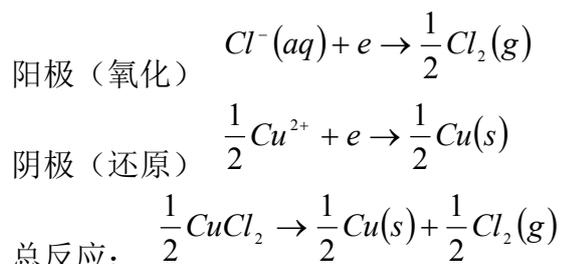
阴极和阳极——以电极反应来划分。

电化学装置的结构和特点：

电解池：（1） CuCl_2 溶液的电解

电极反应：

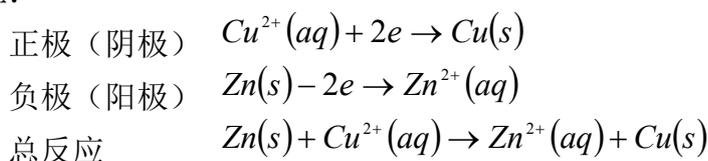




离子的迁移方向：正离子向负极移动，负离子向正极移动（离子受电场力的作用）。

电池： $\text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4$ 电池

电池反应：



离子的迁移方向：正离子向正极移动，负离子向负极移动（离子受化学力的作用）。

关于电极名称的规定：

(1) 按电势高低划分：电极电势高者为正极，电极电势低者为负极。

(2) 按电极反应的类型划分：发生氧化反应的电极为阳极，发生还原反应的电极为阴极。

Faraday 电解定律

Faraday 归纳了多次的实验结果，于 1833 年总结出了一条定律，称为 Faraday 电解定律：(1) 通电与电解质溶液，在电极上发生的反应的物质的量与通过的电量成正比；(2) 若将几个电解池串联，通入一定的电量后，在各个电极上发生反应的物质的量都相等。

$$Q \propto n$$

通电量与反应所涉及的电子的电量相同

$$Q = LZe_n = ZnF$$

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

(本书采用相当于原电荷所荷电量的电解质作为基本单位，如 H^+ , $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 等。

电流效率：由于电极上常发生副反应或次级反应，所以要电解一定数量的物质所通过的电量要比理论计算所需要的电量多一些，两者之比为电流效率。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按Faraday定律计算所需要的电荷量}}{\text{实际所需要的电荷量}} \times 100\%$$

或可表示为

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

例题

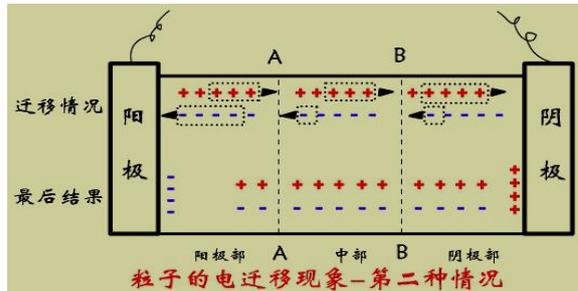
§8.2 离子的电迁移率和迁移数

离子的电迁移现象

离子的电迁移现象：在电场的作用下，离子移动，并在电极上发生氧化还原反应，从而引起电极附近溶液浓度改变的现象，称为离子的电迁移现象。

以惰性电极来说明离子的电迁移现象：

1. 正负离子的迁移速率相同 ($v_+ = v_-$)，电解池通过 $4F$ 的电量通电后，阴阳两极的溶液的浓度的改变量相同。
2. 正离子的迁移速率是负离子的迁移速率的 3 倍 ($v_+ = 3v_-$)，电解池通过 $4F$ 的电量通电后，阳极部溶液浓度的改变量是阴极部溶液浓度的改变量的 3 倍。



从以上的例子可以归纳出两条规律：

1. 通过的电量 = 阴极或阳极发生的反应引起的电荷迁移 = 溶液内任一截面通过的正负离子所带的电量之和。

2

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

离子的迁移率和迁移数

离子的迁移率：离子在电场中的运动速率除了与离子的本性（包括离子半径，离子水化程度，所带电荷等）有关外，还与电势梯度有关。离子的迁移速率可以表示为：

$$r_+ = u_+ \frac{dE}{dt} \qquad r_- = u_- \frac{dE}{dt}$$

式中 u_+, u_- 分别为在单位电势梯度时离子的迁移率（或称离子淌度：在单位电势梯度时离子的移动速度）：

离子的迁移数：一种离子所传导的电量与总电量之比为该离子的迁移数 (t)

t, r, u 之间的关系

设：有长为 l ，截面积为 A 的电解质内有浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ 的电离度为 α 电解质 $M_x N_y$ ，正负离子的移动速度为 r_+, r_- ，通过电解池的电流为 I

由电离平衡

$$M_x N_y = xM^{Z_+} + yN^{Z_-}$$

$$c(1-\alpha) \quad cx\alpha \quad yc\alpha$$

即溶液中正负离子的浓度为 $cx\alpha$, $yc\alpha$ 。

单位时间（秒）正离子传导的电量（流）

$$Q_+ = I_+ = (Ar_+ x\alpha c Z_+) F$$

单位时间（秒）负离子传导的电量（流）

$$Q_- = I_- = (Ar_- y\alpha c Z_-) F$$

单位时间传导的总电量（流）

$$Q = Q_+ + Q_- = A\alpha c(r_+ x Z_+ + r_- y Z_-) F$$

应用中电性条件 ($xZ_+ = yZ_-$) 离子的迁移速率与迁移率的关系

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

很显然

$$t_+ + t_- = 1$$

当正负离子不止一种时，有 $\sum t_+ + \sum t_- = 1$

离子迁移数的测定

1. Hittorf 法
2. 界面移动法

§8.3 电解质溶液的电导

电导、电导率、摩尔电导

物体的导电能力常用电阻 (R) 表示，而对于电解质溶液，其导电能力则用电导 (G) 表示。电导的单位：西门子 (S)，或 Ω^{-1} (姆欧)。用电导表示时，欧姆定律可以写成

$$G = R^{-1} = I/U$$

导体的电阻与其长度，成正比，与其截面积成反比，用公式表示为

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

上式中 ρ 为固体的电阻率，其含义中边长为 $1m$ 的固体所具有的电阻，单位为 $\Omega \cdot m$ 。而溶液的电导率为电阻率的倒数，其含义为边长为 $1m$ 的固体所具有的电导

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

其单位为 $S \cdot m^{-1}$ ，这样，一个溶液所具有的电导可以计算为

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

摩尔电导率 (Λ_m)：为了评价各种离子的导电能力，引入摩尔电导率 (Λ_m) 的概念。

定义：在距离单位长度（1 m）的两个平行电极之间，放置含 1 mol 电解质的溶液，该溶液的电导称为这种溶液的摩尔电导率 Λ_m 。摩尔电导率与溶液的电导率可通过下式计算

$$\Lambda_m = G(\text{根据定义}) = \kappa \frac{A\left(\frac{1}{c}\right)}{l(=1)} = \frac{\kappa}{c}$$

在上式中 c 的单位： $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ， Λ_m 的单位： $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在由多价离子构成的电解质溶液中，摩尔电导的含义要特别指定，如对于 CuSO_4 溶液， $\Lambda_m(\text{CuSO}_4)$ 与会 $\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right)$ 的含义是不同的。

电导的测定：

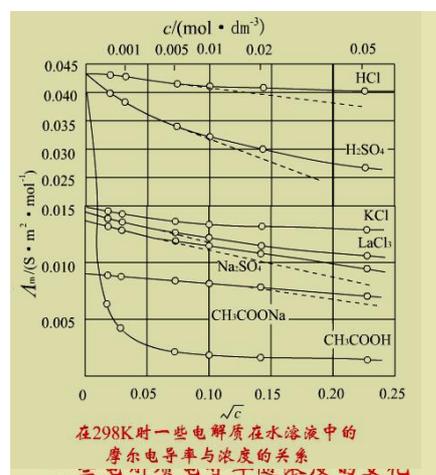
1. 电导池的结构
2. 韦斯顿电桥的结构及测定原理
3. 电导池常数。由于电导池的 A 和 l 不易测定，可将已知电导率的 KCl 溶液注入电导池（其电导率已用其它准确的方法测定）中进行测定，求出

$$\left(\frac{l}{A}\right) = K_{\text{cell}} = \kappa\left(\frac{1}{G}\right)$$

后，再用测定的电导池常数测定未知溶液的电导率。

电导率，摩尔电导率与浓度的关系

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，解离度下降，离子运动速率降低，电导率也降低，如 H_2SO_4 和 KOH 溶液；对于中性盐来说，由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl ；弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。电导率与溶液浓度的变化关系如下图所示：



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 1 mol，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。

随着浓度下降， Λ_m 升高，通常当浓度降至 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时， Λ_m 与 \sqrt{c} 成直线关系，德国科学家 Kohlrausch 总结的经验式为：

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

Λ_m^∞ 为无限稀释的摩尔电导或极限摩尔电导，对强电解质可以用外推法求得，但对弱电解质不能用外推法求得。

离子的独立运动定律和离子的摩尔电导律

Kohlrausch 根据大量的实验数据发现了一个规律：在无限稀释的溶液中，离子的运动是独立的，不受其它共存离子的影响。

如 $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{KCl}, \text{KNO}_3, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3$ 三对电解质的 Λ_m^∞ 的差值相等。由此，他认为通于电解质溶液，电流分别是由正离子和负离子共同传导的。离子的摩尔电导率可以由电解质的摩尔电导率及离子的迁移数来求。即

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

两式相比较，得

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

由离子的独立运动定律，可以求得弱电解质的 Λ_m^∞ 。

离子的摩尔电导率与离子的迁移率的关系

由公式： $I = Q = Q_+ + Q_- = A\alpha c(r_+ x Z_+ + r_- y Z_-)F$

$$\text{其中} \quad r_+ = u_+ \frac{dE}{dt} \quad r_- = u_- \frac{dE}{dt}$$

在电导池中，电位的下降是均匀的

$$\frac{dE}{dl} = \frac{E}{l}$$

代入公式

$$I = A\alpha c(u_+ x Z_+ + u_- y Z_-) \frac{E}{l} F$$

由

$$x Z_+ = y Z_-$$

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

由

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c'} = \frac{G(\frac{l}{A})}{c'} = \frac{I(\frac{l}{A})}{c' x Z_+}$$

(注：在这里， c' 是将各种电解质都换算成 1 价电解质后的浓度，如 HSO_4)

的浓度是 c ，则 $c = 2c'$)

将 I 的表示式代入

$$\Lambda_m = \alpha(u_+ + u_-)F +$$

当 $c \rightarrow 0$ ， $\alpha \rightarrow 1$

$$\Lambda_m^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F$$

和

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

相比较

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

在浓度不太高时，也可近似有

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

这样，可由可测定的量计算不可以直接测定的量。

H⁺和 OH⁻的极限摩尔电导大的原因：

电导测定的一些应用

1. 检验水的纯度 普通蒸馏水的电导率为 $1 \times 10^{-3} S \cdot m^{-1}$ ，二次蒸馏水的电导率可小于 $1 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$

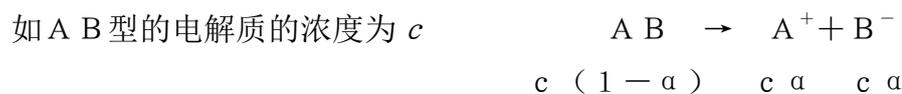
2. 计算弱电解质的电离度和电离常数

一个弱电解质的 Λ_m^∞ 可以计算和查出，在一定的浓度下的弱电解质的摩尔电导率

Λ_m 可以测定，如果不计离子间相互作用的影响，(弱电解质的浓度很小)，则可认为弱电解质 Λ_m 和 Λ_m^∞ 的差别完全是由电解质的浓度不同造成的，则有。

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

由此可以求出弱电解质的电离度和电离常数 K_a



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

上式可以改写成

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

以 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 对 $\frac{\Lambda_m \left(\frac{c}{c^\ominus}\right)}{\Lambda_m^\infty}$ 作图，截距为 $\frac{1}{\Lambda_m^\infty}$ ，根据直线的斜率可以求出 K_c 。

3. 难溶盐的溶度积的测定

难溶盐的溶度积很小，其水溶液的电导率应是盐的电导率和水中原有的电导

率（由于水的电离）之和。

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

由公式 $\Lambda_m(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{难溶盐})/c$

可以求出饱和难溶盐溶液的浓度，从而计算出溶度积。

4. 电导滴定

§8.4 电解质的平均活度和平均活度因子

强电解质溶液中粒子的相互作用：1. 离子之间的相互作用；2. 离子与溶剂分子之间的相互作用。

在稀溶液中，仅考虑离子的相互作用对溶液性质的影响。

电解质的平均活度与平均活度因子

在非电解质溶液中，溶质 B 的化学势可以表示成为：

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_{m,B}$$

$$a_{m,B} = \gamma_{m,B} \frac{m_B}{m^\ominus} \quad \lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_{m,B} = 1$$

在电解质溶液中，溶质 B 的化学势可以采取和非电解质溶液中溶质 B 的化学势相同的形式，但由于电解质发生了电离，就存在离子的化学势，活度与活度系数，它们的关系可导出如下。

设：有电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ M^{Z_+} + \nu_- A^{Z_-}$

电解质的化学势 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_{m,B}$

电解质中各离子的化学势也可以采取同样的形式

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

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

电解质的化学势应为各离子的化学势之和

$$\mu_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_B^\ominus + RT \ln a_{m,B} = \nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus$$

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

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

上边两式相比较，则有

$$\mu_B^\ominus = \nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus$$

$$RT \ln a_{m,B} = RT \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

所以有

$$a_{m,B} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

由于单独离子的活度无法测定，定义离子的平均活度如下

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{\alpha_+^{\nu_+} \alpha_-^{\nu_-}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

根据活度，浓度及活度系数之间的关系

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} = \left(\frac{1}{m^\ominus}\right)^\nu \sqrt{(m_+ \gamma_+)^{\nu_+} (m_- \gamma_-)^{\nu_-}}$$

则有

$$m_{\pm} = \sqrt[m_+^{v_+} m_-^{v_-}] = \sqrt[v_+^{v_+} v_-^{v_-} m]$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}]$$

上边， m_{\pm}, γ_{\pm} 分别为离子的平均浓度和平均活度系数。

在强电解质溶液中， m_{\pm} 可以由电解质的浓度进行计算， γ_{\pm} 可以进行测定，所以 a_{\pm} 可以确定，但 γ_+, γ_- 是无法测定的， a_+, a_- 也是无法确定的。

离子的平均浓度是一个容易混淆的数值，可通过以下的例子说明：

设电解质的浓度为 m

对 1：1 型的电解质 (NaCl)

$$m_{\pm} = \sqrt{m_+ m_-}$$

对 2：1 型或 1：2 型的电解质 (NaSO₄, CaCl₂)

$$m_{\pm} = \sqrt[m_+^{v_+} m_-^{v_-}] = \sqrt[3]{v_+^{v_+} v_-^{v_-} m} = \sqrt[3]{4m}$$

对 1：3 型的电解质

$$m_{\pm} = \sqrt[m_+^{v_+} m_-^{v_-}] = \sqrt[4]{27m}$$

对 2：3 型的电解质 (Al₂(SO₄)₃)

$$m_{\pm} = \sqrt[m_+^{v_+} m_-^{v_-}] = \sqrt[5]{2^2 3^3 m} = \sqrt[5]{108m}$$

书中表 8.8 列出了几种类型的电解质的平均活度系数，从中可见：1. 电解质的活度系数随浓度而变化，2. 在浓度较小的范围办，相同类型的电解质的平均活度系数在浓度相同时相近，在 $m \rightarrow 0$ 时相同。3. 在相同浓度时，对不同的电解质来说，价数溶液与理想溶液偏差越大。

由此说明，在稀溶液中，影响电解质的平均活度系数的主要因素为 c 和 Z_i ，而离子价数的影响比浓度更大。

离子强度

离子强度 I 定义为每种离子 B 的质量摩尔浓度 m_B 乘以该离子的价数 Z_B 的平方所得的诸项和的一半。用公式表示为

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

路易斯根据试验进一步指出，活度因子与离子强度的关系在稀溶液中符合下列的经验式

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

离子强度的概念最初是从实验数据提到的一些感性认识中提出来的，它是溶液中由于离子电荷所形成的静电场的强度的一种度量。以后在根据 Debye—Huckel 理论所导出的关系式中，很自然出现了与离子强度有关的一项，并且 Debye—Huckel 的结果与 Lewis 所得到的经验式的关系是一致的。

§ 8.5 强电解质溶液理论简介

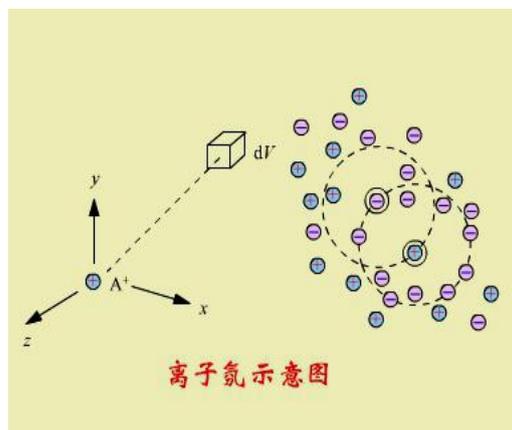
Debye—Huckel 离子互吸理论

在研究电解质溶液时，发现电解质溶液的依数性要比同浓度时的非电解质溶液的依数性大得多。1887年阿仑尼乌斯提出了电离学说后，曾用电离度的概念对电解质溶液与非电解质溶液的性质差别进行解释，这种解释对弱电解质溶液来说是比较好的，但对于强电解质来说，就得到了互相矛盾和与实验事实不相符的结果。如（1）强电解质不服从稀释定律；（2）用不同的方法—电导和凝固点下降法，测定强电解质的电离度时，所提的数值即使在相当稀的溶液中也不相符，其不符的程度不能用实验误差来说明；（3）经典的电离学说不能解释强电解质溶液的摩尔电导与浓度的关系。

在经典的电离学说中，没有考虑离子之间的相互作用。这对于弱电解质溶液来说，其解离度很小，溶液中离子的浓度不大，所以离子之间的相互作用所引起的偏差不会很大，一般可以忽略。对于强电解质来说，由于其完全电离（X—射线结构分析已证明了这一点），离子的浓度可能比较大，离子之间的相互作用不能忽略。另外，离子在溶液中是溶剂化的，在经典的电离学说中也设有考虑这个因素。

Debye—Huckel 于 1923 年提出了强电解质溶液理论，他们认为强电解质是溶液中完全电离，强电解质溶液与理想溶液的差别主要是由于离子之间的静电引力造成的。为了能从定量的角度分析离子的静电相互作用，他们又提出的离子氛模型。

离子氛是德拜-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。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。



由于整个溶液是电中性的，所以在一个离子氛中，中心离子与离子氛离子所带的电量的和为零。对一个中心离子来说，其离子氛离子所带的净电荷是按一定的规律分布在中心离子为中心的空间中。

离子氛看作是球对称的，根据这种图象，就可以把离子之间的相互作用看成是中心离子与离子氛离子之间的相互作用。这样就把溶液中大量离子的相互作用的问题大大地简化了。在这个模型的基础上，再加上几个假定，从而导出了稀溶液中离子的平均活度的公式，这些假定是：

1. 离子在静电场下的分布可以用玻兹曼公式表示，并且电荷密度与电位之

间的关系遵守泊松公式。

2. 离子呈球对称形，在极稀溶液中可以看作点电荷。
3. 离子之间只存在库仑引力，其相互作用的吸引能小于热运动的能量。
4. 溶液的介电常数与溶剂相差不大。

根据这些假定，导出了稀溶液中离子 i 活度因子 γ_i 的公式

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

式中 A 为与温度有关的常数， z_i 为第 i 种离子的电荷。由上式可以导出电解质中离子的平均活度系数

由

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}$$

取对数

$$\begin{aligned} \nu \log \gamma_{\pm} &= \nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_- \\ \log \gamma_{\pm} &= \frac{\nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-}{\nu} \\ &= -A \left[\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu} \right] \sqrt{I} \\ &= -A \left[\frac{\nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_-}{\nu} \right] \sqrt{I} \\ &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \end{aligned}$$

按照德拜—休克的推导过程，式中的 γ_{\pm} 应为 $\gamma_{\pm,x}$ （即浓度以摩尔分数表示的活度因子），而我们通常使用的是 $\gamma_{\pm,m}$ （以质量摩尔浓度表示），它们之间的关系为：

$$\log \gamma_{\pm,m} = \log \gamma_{\pm,x} - \log(1 + 0.012 \nu m_B)$$

在稀溶液中

$$\gamma_{\pm,m} \approx \gamma_{\pm,x}$$

如把粒子看作平均直径为 a 的带电小球，可以把上述极限公式修正为

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

式中 A ， B 为常数。

德拜—休克极限公式和实验结果的比较

对德拜—休克极限公式的进一步修正

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

b 为实验拟合常数，这是一个半经验的公式。

Debye—Huckel—Onsager 电导理论

盍萨格 (Onsager) 将德拜—休克的离子氛理论应用到有外加电场作用的电解质溶液，将科尔劳施的关于摩尔电导与浓度的经验关系提高到理论的高度，形成了德拜—休克—盍萨格电导理论。

他认为，在没有电场时，离子氛是球对称的，离子氛中的电荷以球对称的形

式分布于离子氛中。在 $c \rightarrow 0$ 时，离子之间相距很远，可以认为离子的运动不受与其共存的其它离子的影响，这时的摩尔电导率为 Λ_m^∞ 。但在一般情况下，离子氛的存在影响着中心离子的运动，此时的摩尔电导为 Λ_m ， Λ_m^∞ 与 Λ_m 的差别是由两种原因引起的：

1. **弛豫效应** 在电场的作用下，如中心离子向负极移动，而离子氛离子向正极移动，在中心离子向正极移动时，原来的离子氛就变成了不对称的离子氛。但由于离子之间的作用不大，原来处于中心后边的部分还没有完全拆散，而在中心离子前边的新的离子氛又没有完全建立起来，这样，后边的没有拆散的离子氛就要对中心离子的运动产生一种使其运动速率变小的作用，这种作用就称为弛豫作用。这种作用使离子的运动速度减小，使摩尔电导降低。

2. **电泳效应** 在外加电场的作用下，中心离子要作定向运动，而周围的离子氛离子又要向相反的方向运动，又由于离子都是水化的，当离子运动时，就要带着结合的溶剂水分子一块运动，这就相当于一个人在逆水行舟，使运动速率减小，这种作用称为电泳效应。

考虑到上述两种作用，可以推算出在某一定浓度的摩尔电导率 Λ_m 和无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^∞ 之间的定量关系为

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

括号中第一项 $p = [z^2 e F^2 / (3\pi\eta)] [2 / (\varepsilon RT)]^{1/2}$ 是由于电泳效应使摩尔电导率的降低值，它与介质的介电常数 (ε) 和粘度 (η) 有关。括号中的第二项 $q = [z^2 e F^2 / (24\pi\varepsilon RT)] [2 / (\pi\varepsilon RT)]^{1/2}$ ，是由于弛豫电泳效应而使摩尔电导率的降低值，式中 b 是与电解质的类型有关的常数，对 1-1 价型的电解质，其值为 0.5。可见这两种效应都与溶剂的性质和温度有关。当溶剂的介电常数较大且溶液比较稀时，用上式计算的结果与实验值颇为接近。

在稀溶液中，当温度和溶剂一定时，和有定值，上式可以改写成

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

式中 A 为常数，和实验得到的结果相同。

Debye—Huckel 极限公式的推导