

第7章 电解质溶液

§ 7.0 电化学绪论

一、电化学定义

- 电化学是关于电子导电相（金属）与离子导电相（电解质及其溶液）之间的界面上所发生的界面效应（微观），是关于电能与化学能相互转变的科学（宏观）。
- 对这一概念的涵义，在学了电化学的全部内容后可以有一个较深刻的理解。在日常生活实践中，**电化学现象经常遇到。**

例:

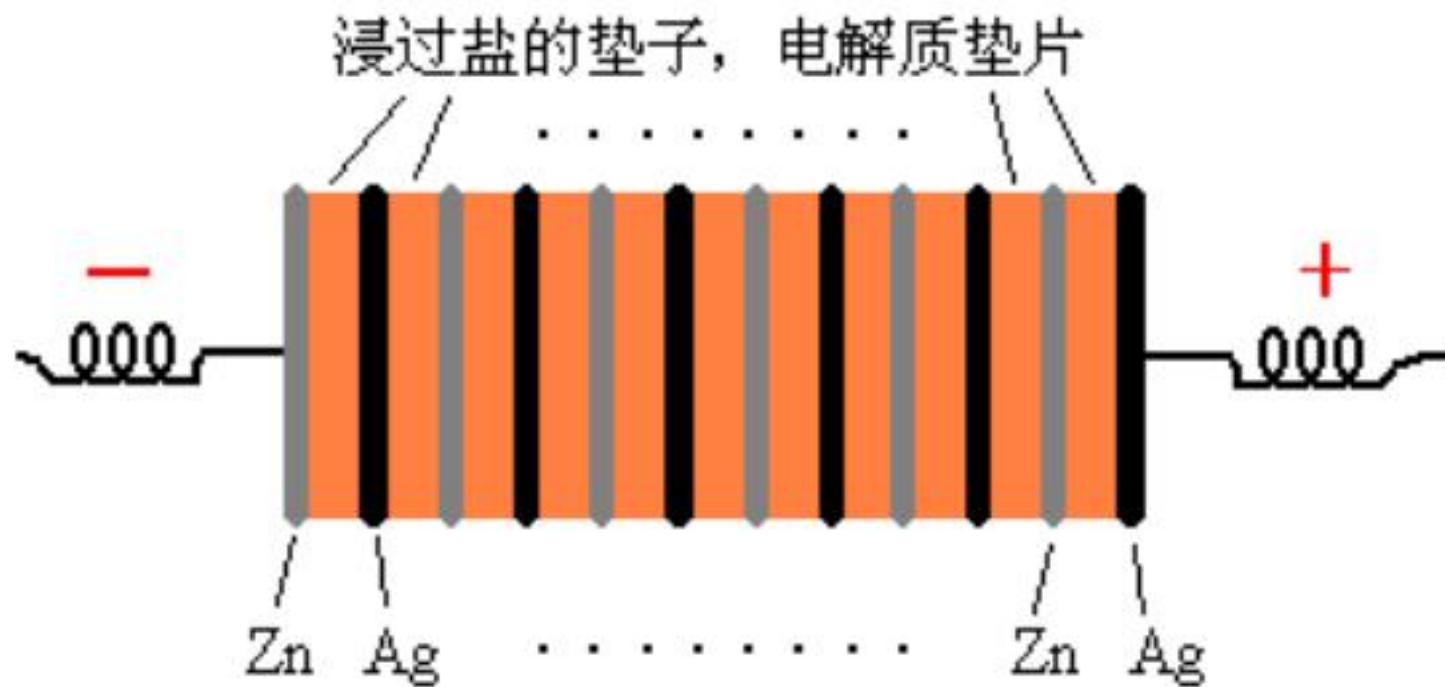
- i) 电解水，阳极 $\text{O}_2\uparrow$ ，阴极 $\text{H}_2\uparrow$ ，（钢瓶氢气的制备） **电能 \rightarrow 化学**
- ii) 金属的电化学腐蚀（最主要的金属腐蚀），金属生锈与防锈。
- iii) 常用的干电池， **化学能 \rightarrow 电能**



二、电化学发展回顾

- 电化学是一门既古老又活跃的学科，已有200多年历史；
- 回顾电化学发展史上的有贡献的人物和理论：
 - ◆ 1799年，意大利人，伏打 (Volta) 堆“**电池**”——世上最早的电池：





伏打(Volta)堆电池



- 1834年，英国人，“Faraday's Law”——
定量化地研究电化学现象，并第一次明确提出了：

“电解质” (electrolyte)

“电极” (electrode)

“阳极” (anode)

“阴极” (cathode)

“阴离子” (anion)

“阳离子” (cation) 等概念

- 1887年，Arrhenius 弱电解质溶液部分电离理论，引入电离度 α 概念。
- 1923年，Debye-Hückel 强电解质的静电作用理论，较成功地阐述了电解液的性质。
- 1889年，Nernst 方程建立，建立了电能-化学能的联系，可用电化学方法测定平衡热力学函数。

- 1905年，Tafel公式： $\eta = a + b \ln i$ ，定量给出不可逆过程的“过电位”概念。
- 1922年，捷克人，海洛夫斯基的极谱电化学分析（电化学方法，离子微量分析）——电分析方法。



- 二十世纪前叶，电化学学科发展出现滞缓，其主要原因是用“平衡体系”考虑不可逆的电化学过程，亦即过多依赖于Nernst方程（用于平衡热力学体系）。
- 直到1950年代后，电化学中的动力学问题才得到重视。新材料、新体系、新方法的利用，对电化学的发展作用越来越大。



电化学发展趋势

- i) **向交叉领域发展**: 有机电化学、生物电化学、光谱电化学、量子电化学等等。
- ii) **向微观发展**: 从原子、分子水平上研究电化学体系。并进一步向上拓宽至纳米尺度，向下拓宽至单分子(单原子)水平——纳米电化学的兴起。这可能是解决电化学学科中一些长期未决的基本科学问题的关键。

例如：

- 随着纳米结构材料的引进，相关的新概念、新理论和新技术大大充实了半导体光电化学研究内容；
- 而纳米结构半导体材料在太阳能光电转换、光电化学合成等领域有十分巨大的应用潜力。



三、电化学应用

- 电化学是物理化学学科中应用最广的分支之一。

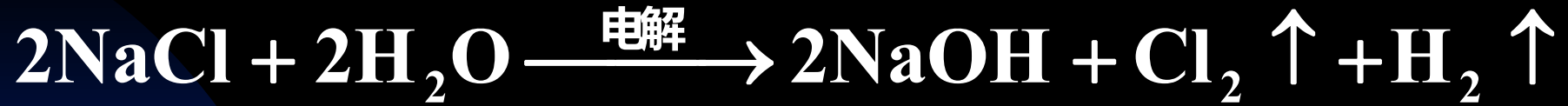
1. 电解、电镀

- 电解：

- ① 有色、稀有金属的冶炼、精炼—金属冶炼，如Al、Mg、K矿的冶炼（铝土矿，电解法冶炼金属Al），粗Cu、Pb、Zn 的精炼。



② 化工原料的制备（化工制烧碱）：



■ 电镀工艺：

可增加物件 “外观光泽” 与 “防腐”，
如镀铬、镀银、镀金等。



2. 电源

- 日常生活中：汽车蓄电池；干电池；
Ni-Cd充电电池；
Ag-Zn 钮扣电池；
锂离子电池； ...

- 航天宇宙飞船上用：燃料电池，如：



- 光化学电池

3. 有机合成

- 电化学方法生产尼龙 (织物)、合成激素类药物等。

4. 生物学过程研究

- 生物运动，如肌肉、人脑对肌体的信息传递等均可能涉及到电化学的机理（把复杂运动分解到包含电化学运动在内的简单运动形式）。

5. 金属防腐

- 据报道，全世界每年约有年产量30%的钢铁遭腐蚀（主要是电化学腐蚀），我国每年因材料腐蚀破坏造成的经济损失高达数千亿元。
- 材料腐蚀破坏还涉及环境、资源、人身安全、可持续发展等重大的国计民生问题。
- 金属的防腐通常采用电化学保护法（阴极保护法、阳极保护法等）。

6. 电化学分析

极谱分析：

- 利用电位 $\sim [M^{Z+}]$ 关系，可测定 10^{-10} $\sim 10^{-11}$ M（痕量分析）的离子浓度；
- 具有易普及（价格便宜）、快速简便的特点。
- **缺点：** 易造成汞污染！

四、参考书

1. 黄子卿，北京大学，“电解质溶液理论导论”，科学出版社（修订版）
2. 查全性，武汉大学，“电极过程动力学导论”，科学出版社
3. 高晓霞，北京大学，“电分析化学”
4. 杨文治，“电化学基础”

电化学教学从内容划分成三部分：

电解质溶液、电化热力学、电化动力学。

§ 7.1 法拉第 (Faraday) 定律

一、电化学中主要考虑的两类导体

1. 电子导体:

- ◆ 只传递电子而不发生化学反应，如金属导体。
- ◆ **特点:** $T \nearrow$, $R \nearrow$ (原子热运动加剧阻碍电子的定向运动)



2. 离子导体：

- ◆ 在溶液内部通过离子定向迁移来导电；
- ◆ 在电极与溶液界面处则依靠电极上的氧化-还原反应得失电子来导电。
- ◆ **特点：** $T \nearrow$ ， $R \searrow$ （粘度 \searrow ，离子运动 \nearrow ，离子水化作用 \searrow ）



二、关于电极的一些基本规定

1. 按电极电位的高低分：电位高者为**正极**；
电位低者为**负极**。

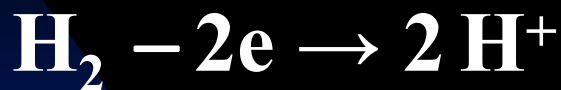
并规定**外电路中电流方向**：正极 → 负极

2. 按电极反应分：发生氧化反应者为**阳极**；
发生还原反应者为**阴极**。

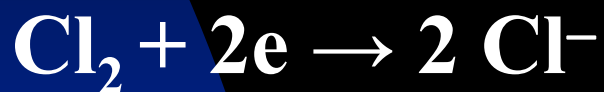
3. 一般地，对**原电池**的电极称正极或负极；
对**电解池**的电极称阳极或阴极。

例如：原电池

左电极：H₂发生氧化反应



右电极：Cl₂发生还原反应



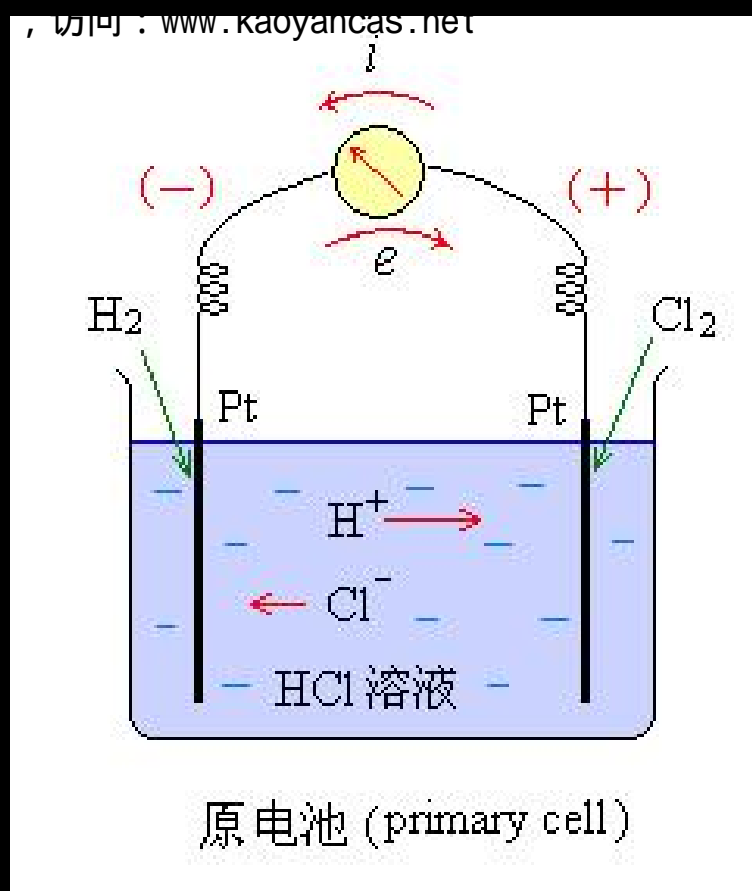
外电路中电子流动方向：

左极 → 右极

外电路电流方向：

右极 → 左极

右极为正极，左极为负极



原电池：

正极，还原反应

负极，氧化反应

电解池：

左电极， H^+ 还原反应



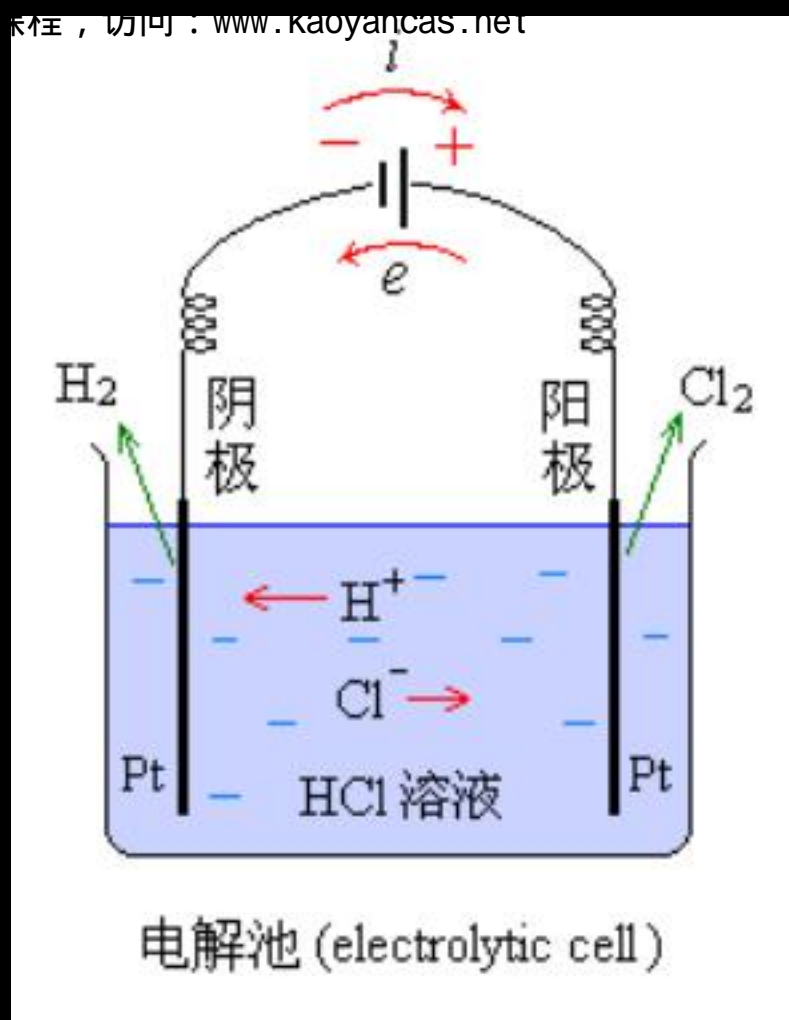
右电极： Cl^- 氧化反应



电解池：

- 阳极，氧化反应（接外电源正极）
- 阴极，还原反应（接外电源负极）

完整版，请访问www.kaoyancas.net



共性：

- 无论是原电池还是电解池，电解液中：
 - ◆ 阳离子向还原电极（发生还原反应的电极）定向迁移；
 - ◆ 阴离子向氧化电极（发生氧化反应的电极）定向迁移。
- 电流在溶液中的总传导是由阴、阳离子的定向迁移共同承担的。

三、法拉第定律

- 法拉第定律是经大量实验事实的总结，于1834年由法拉第得到。
- 有两层含义：
 - i) $m \propto Q$ （电极反应物质的量正比于通过电解液的电量）；
 - ii) 串联电解池，各电极上起等当量反应（通过的电量相等）。

■ **例：** 金属离子 M^{Z+} 在阴极还原成 M ：



阴极析出量： $n = \frac{Q}{ZF}$ ，或

$$Q = nZF$$

阴极析出质量： $m = \frac{Q}{ZF} \cdot M$

$$m = \frac{Q}{ZF} \cdot M$$

$$Q = nZF$$

其中 F 为常数：**Faraday 常数** ——

- 1mol 电子电量的绝对值：

$$F = L \cdot e_0$$

$$= (6.022 \times 10^{23} / \text{mol}) \times (1.6022 \times 10^{-19} \text{C})$$

$$= 96484.6 \text{ C} / \text{mol}$$

- 一般地： **$F = 96500 \text{ C/mol}$** 需牢记！

对于*Faraday* 定律 $Q = nZF$ 的几点说明

- i) **适用范围**：纯离子导体；不受 T、P、溶剂性质、电解池大小形状限制；
- ii) **电流效率**：由于电极上可能有副反应，实际得到的某反应产物的量往往小于由 *Faraday* 定律计算得到的值，两者之比值为 **电流效率**。

iii) 由于 $F = 96500$ 值较大, 所以:

- a. 用电解法制备、生产时, 耗电量很大, 原因在于 $Q = nZF$ 大;
- b. 反之, 用电分析法检测物质时, 信号灵敏 (n 虽微小, 但对应的 Q 较大);

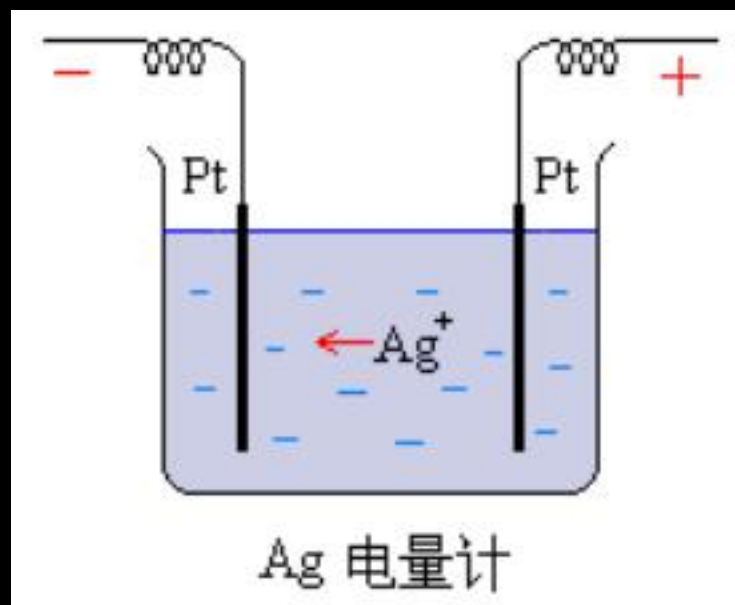
c. 库仑分析:

通过测定通电量 $Q \rightarrow$ 阴极上金属沉积量 (精确、微量分析)

- 那么，在电化学中是如何精确测量通过电解池的电量 Q 的呢？

四、电量计（库仑计）

1. 银（Ag）电量计

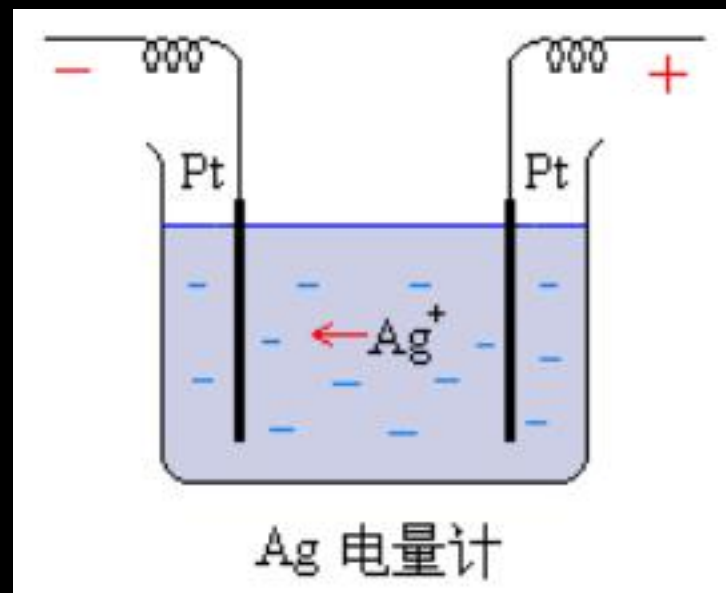


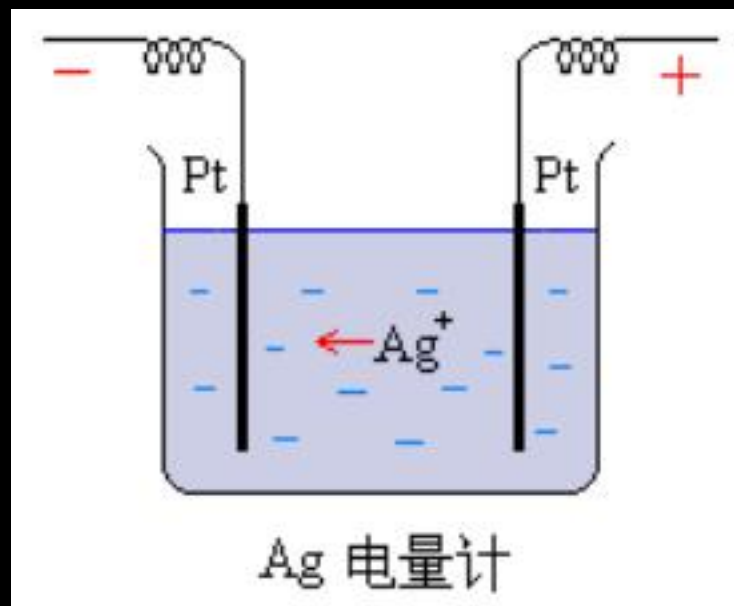
- 基于法拉第定律，串联的电解池，各电极等当量反应，通过电量相等。

∴ 将 Ag 电量计串联于电路，则阴极反应：



称重通电前后阴极 Ag 的重量变化 $\Delta W (g)$ ，
则通电量：





$$Q = nZF = \frac{\Delta W}{M} \times 1 \times F = \frac{96485}{107.87} \cdot \Delta W$$

$$= 894.46 \cdot \Delta W \quad (\text{C})$$

2. 气体电量计

- 串联于电路中，由电解得到的 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 的混合体积 \rightarrow 通电量 Q
- * 电量计所采用电解池的条件：
电流效率 η 大（即无副反应）， $\eta \rightarrow 1$

§ 7.2 电导

一、电解质溶液的电导、电导率、摩尔（当量）电导率

电导 G : (*electric conductance*)

电导率 κ : (*electrolytic conductivity*)

摩尔(当量)电导率 λ_m : (*molar conductivity*)

电解液与金属导体的共同点

1. 符合欧姆定律：

$$\mathbf{R} = \mathbf{U} / \mathbf{I}; \quad \mathbf{G} = \mathbf{1} / \mathbf{R} = \mathbf{I} / \mathbf{U}$$

$$2. \quad \mathbf{R} = \boldsymbol{\rho} \quad (\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{m}) \cdot \frac{\mathbf{l}}{\mathbf{A}};$$

$$\mathbf{G} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\rho}} \cdot \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{l}} = \boldsymbol{\kappa} \quad (\mathbf{S} / \mathbf{m}) \cdot \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{l}}$$

- 电导率 κ 即为单位长度、单位截面积的导体的电导；
- 溶液的电导是各种离子电导的总和；
- 而金属导体则不同，金属导体中只有电子参与导电。

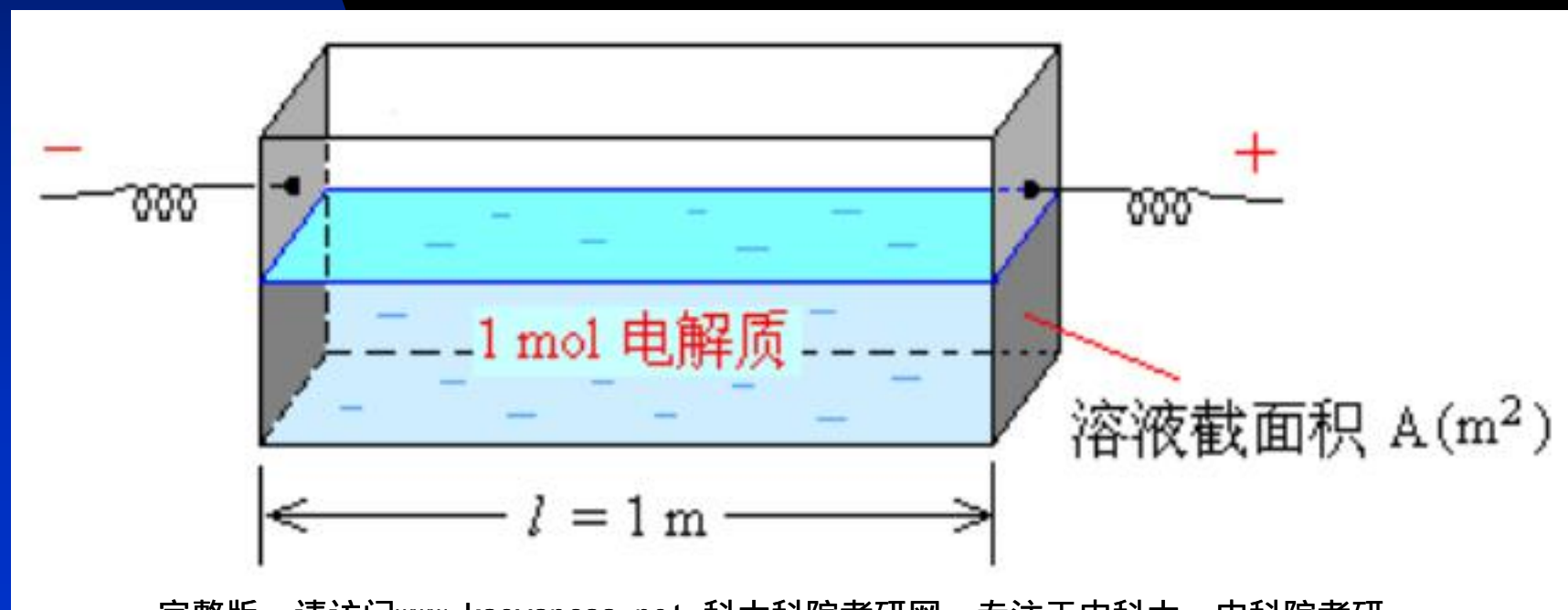
一些典型物质的电导率 (κ)

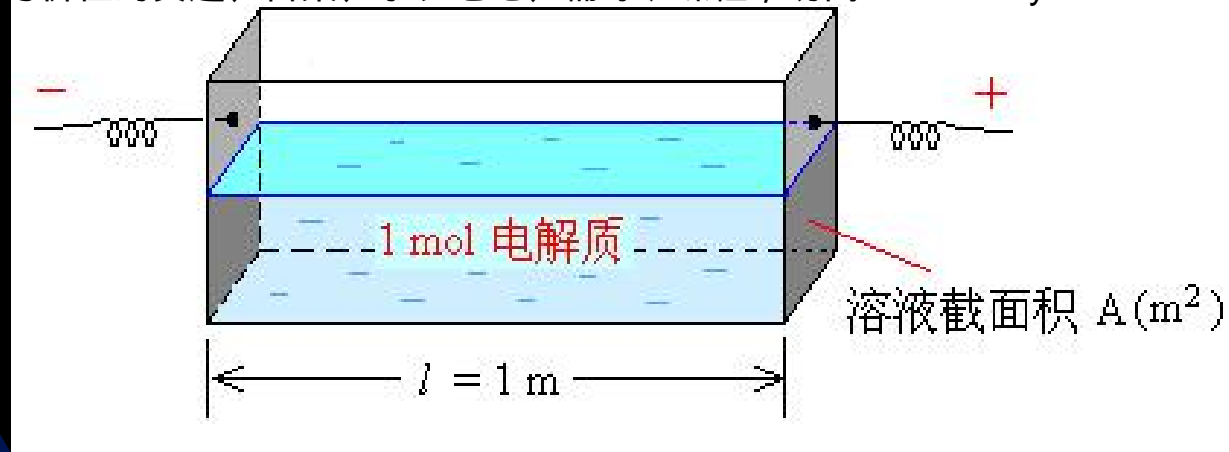
物质	$\kappa / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	T / °C
超导体	10^{22}	液氮温度 (-196)
金属Ag	6.81×10^7	0
KCl (熔融)	2.12×10^2	800 (高温)
(1.00m)	1.12×10^1	25
(0.10m)	1.29×10^0	25
(0.01m)	1.41×10^{-1}	25
半导体 (Si)	~ 1.0	25
绝缘体(玻璃)	$\sim 10^{-12}$	25

- 电解质溶液的电导率 κ 在 $10^{-2} \sim 10^1$ $S \cdot m^{-1}$ 的数量级上。
- 从上页表中可看出，对强电解质溶液，一般地浓度不太高下，电导率 κ 随浓度增加而增加。
- 为便于比较电解质本身电导能力的大小（尽量消除浓度因素的影响），我们引入一个新的物理量：

摩尔（当量）电导率 (λ_m)

- 含有 1mol （1当量）电解质的溶液置于相距为单位距离（ 1m ）的电导池的两个平行电极之间的电导。





- 根据定义，摩尔电导率在数值上为指定条件下的电解质溶液的电导值：

$$\lambda_m = \kappa \cdot \frac{A}{l} = \kappa \cdot \frac{A \cdot l}{l^2} = \kappa \cdot \frac{\tilde{V}}{l^2} = \frac{\kappa}{c}$$

(其中： $l = 1$, $c \cdot \tilde{V} = 1$)

即：摩尔电导率在数值上为

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

再来看 λ_m 的单位 $\frac{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- 从 λ_m 的表达式看，分母 c 可部分消除浓度对电解质溶液电导率的影响， λ_m 比电导率 κ 更客观表示电解质本身的导电能力（即规定 1mol 的量， 1m 的距离下的导电能力）。

- 对高价电解质溶液，使用 λ_m 时应将电解质的“基本单元”标明，如：

$$\lambda_m \left(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \right);$$

$$\lambda_m \left[\frac{1}{3} \text{La}(\text{NO}_3)_3 \right];$$

$$\lambda_m \left[\frac{1}{6} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \right] \text{ 等}$$

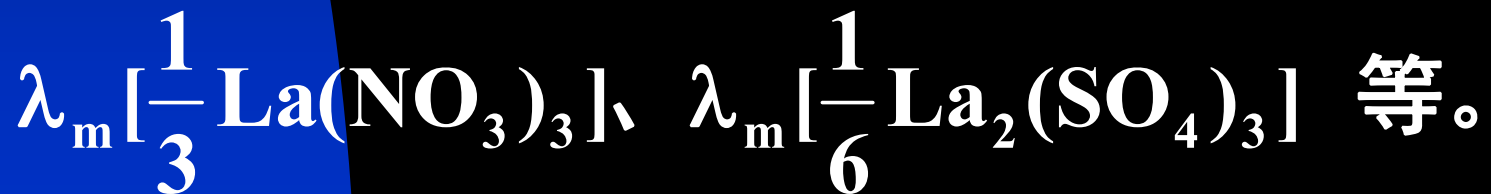
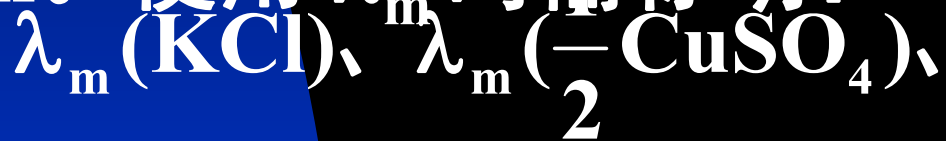
- 本书采用的 **“基本单元”** 所荷的电量为1mol 电子电量；
- 所以也有称 λ_m 为 **“当量电导”**，亦即公式中的 **c** 实质上为电解质的**当量浓度**。
- **“1mol的电解质”** 实质为 **“1mol电解质基本单元”** 或称 **“1当量的电解质”**。

例如：

- 对于0.1m的 KCl、CuSO₄、La(NO₃)₃ 及 La₂(SO₄)₃ 溶液，则其“基本单元”浓度

(当量浓度) 分别为0.1, 0.2, 0.3 及 0.6

m。使用 λ_m 时需标明：



事实上，相关手册的数据表中通常给出的是离子的当量电导率，如：

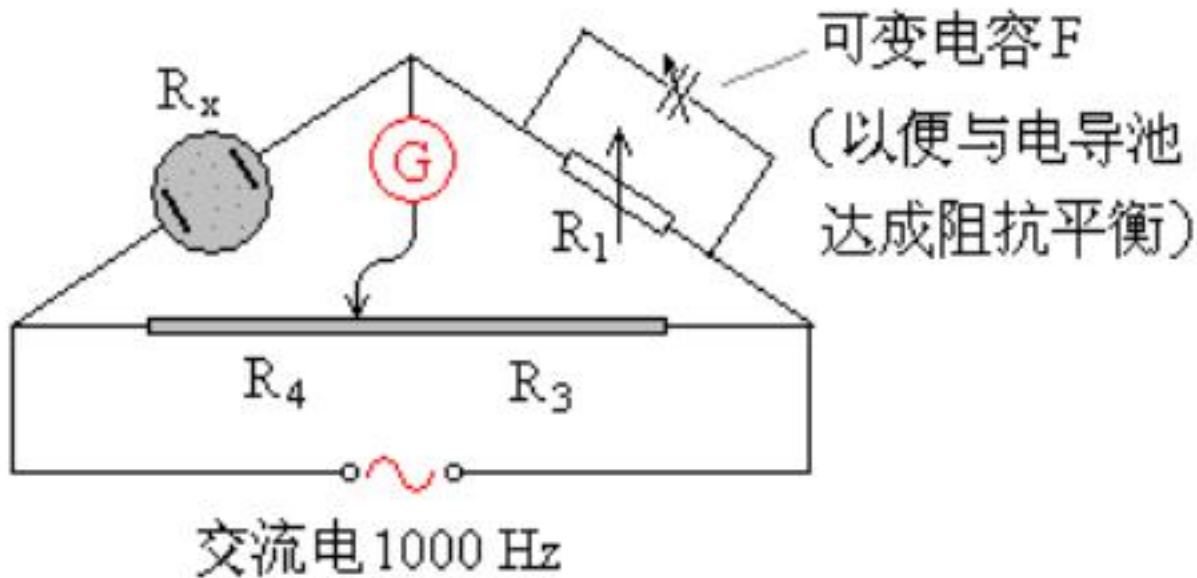
$\lambda_m(\text{H}^+)$ 、 $\lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}\right)$ 、 $\lambda_m\left(\frac{1}{3}\text{La}^{3+}\right)$ 等，

见 P534 表7.7

二、电导的测定及电导率、摩尔电导率的计算

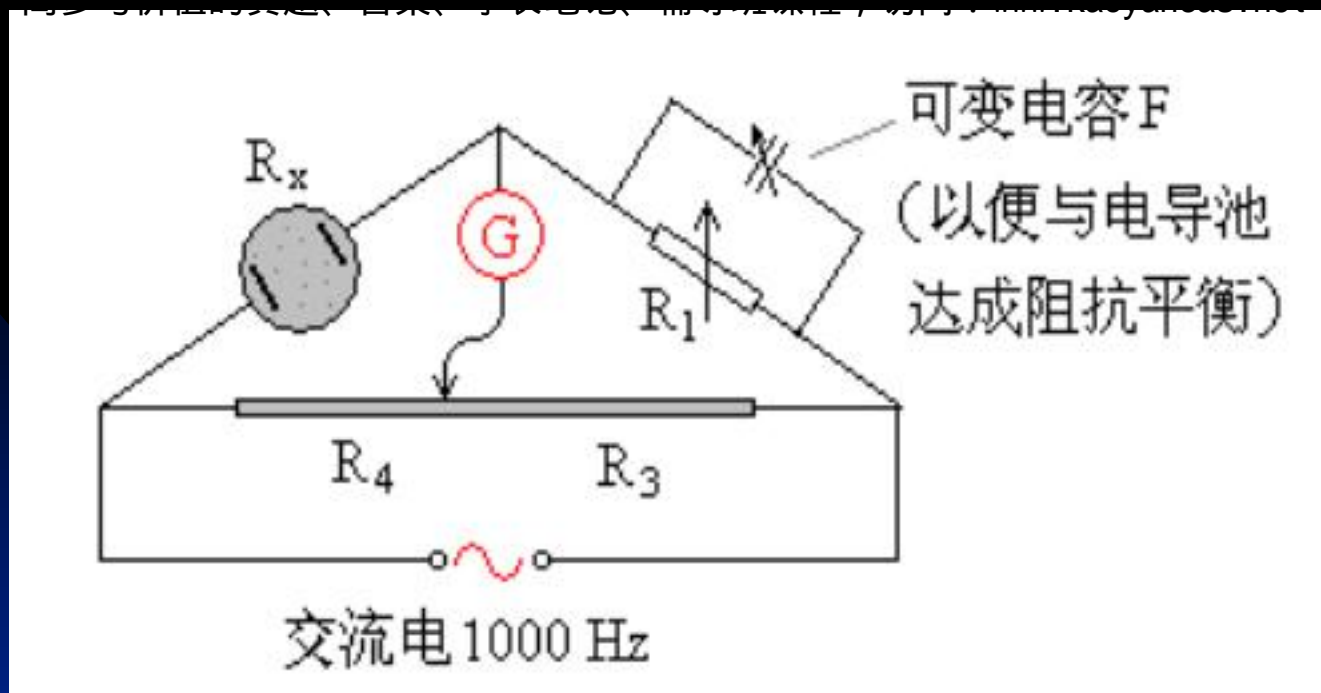
1. 电导的测定：

- 类似于韦斯顿 (*Wheatstone*) 电桥法
(详见书 P525, 也是基础物理实验之一。)

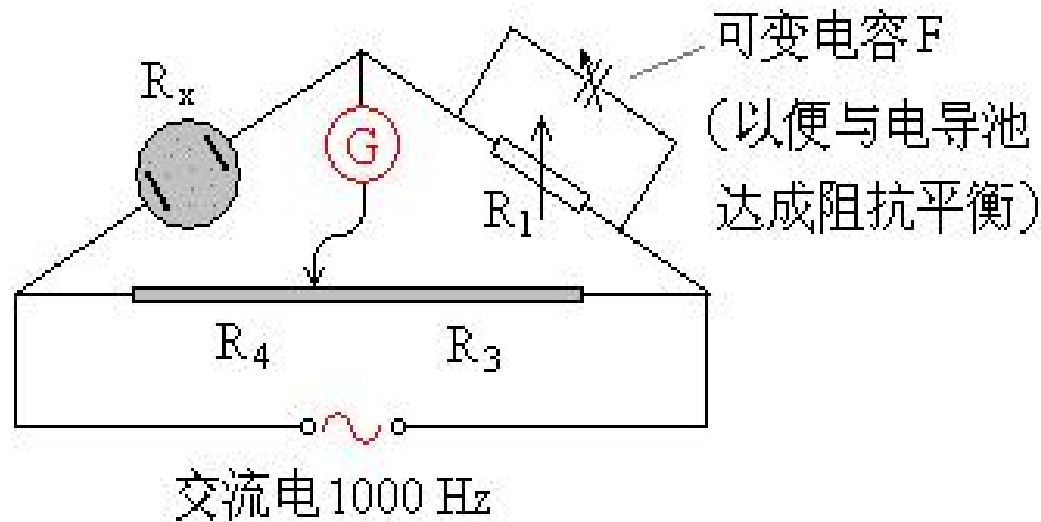


可变电容作用：使之与电导池阻抗平衡；

$$R_x = \frac{R_1 R_4}{R_3}, \quad G_x = \frac{1}{R_x}$$



i) 电解质溶液的电导测定时，采用交流电源1000 ~ 3000 Hz（保护电解池）；



ii) 室温下，温度 T 增加 1°C ， G 增加 $2.0 \sim 2.5\%$ ；若温度偏差 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ，将导致 G （热敏）的偏差达 $\pm 0.1\%$ ，所以测量时电导池需用恒温槽。

2. 电导率

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

- 由于电解池两极间的距离 l 、电极表面积 A （常涂 Pt 黑，即 Pt 的小颗粒，以增加电极的表面积）难以准确测量；
- 故直接将比值 (l/A) 定义为电导池常数 (*cell constant of a conductivity cell*)
- 即定义电导池常数 K_{cell} 为：

$$\mathbf{K}_{\text{cell}} \equiv \frac{l}{A} \quad (\text{m}^{-1})$$

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

- 则： $\mathbf{\kappa} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{K}_{\text{cell}}$
- 可用已知准确电导率的标准溶液（如 KCl 标准溶液）来标定电导池的 \mathbf{K}_{cell}

$$\mathbf{\kappa}_{\text{KCl}} = \mathbf{G}_{\text{KCl}} \cdot \mathbf{K}_{\text{cell}}$$

$$\kappa_{\text{KCl}} = G_{\text{KCl}} \cdot K_{\text{cell}}$$

$$\Rightarrow K_{\text{cell}} = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}}$$

■ 则待测液的电导率：

$$\kappa_x = G_x \cdot K_{\text{cell}} = G_x \cdot \kappa_{\text{KCl}} / G_{\text{KCl}}$$

3. 摩尔（当量）电导率

$$\lambda_m (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{\kappa (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})}{c (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})}$$

■ 注意：

- ① c 通常为电解质溶液的当量浓度（要标明基本单元）；
- ② 当浓度 c 单位取 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时：

$$\lambda_{\text{m}} (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) = \kappa (\text{S} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot \frac{10^{-3}}{c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}$$

③ 一般强电解质溶液的 λ_{m} 值:

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

三、影响溶液电导的因素

1. 电解质的本性

如：离子的电荷、结构等。例：

- 水溶液中， H^+ 、 OH^- 的电导能力远大于其它离子（见P534表中）。
- 其原因是某 H^+ 参与电导的过程并非为该 H^+ 本身从溶液一端迁向另一端。

质子传递机理：

- 电导过程中 H^+ 在电场作用沿着水分子间的氢键在其中转移，所以它的电荷传递受溶液阻力小，速度特别快。

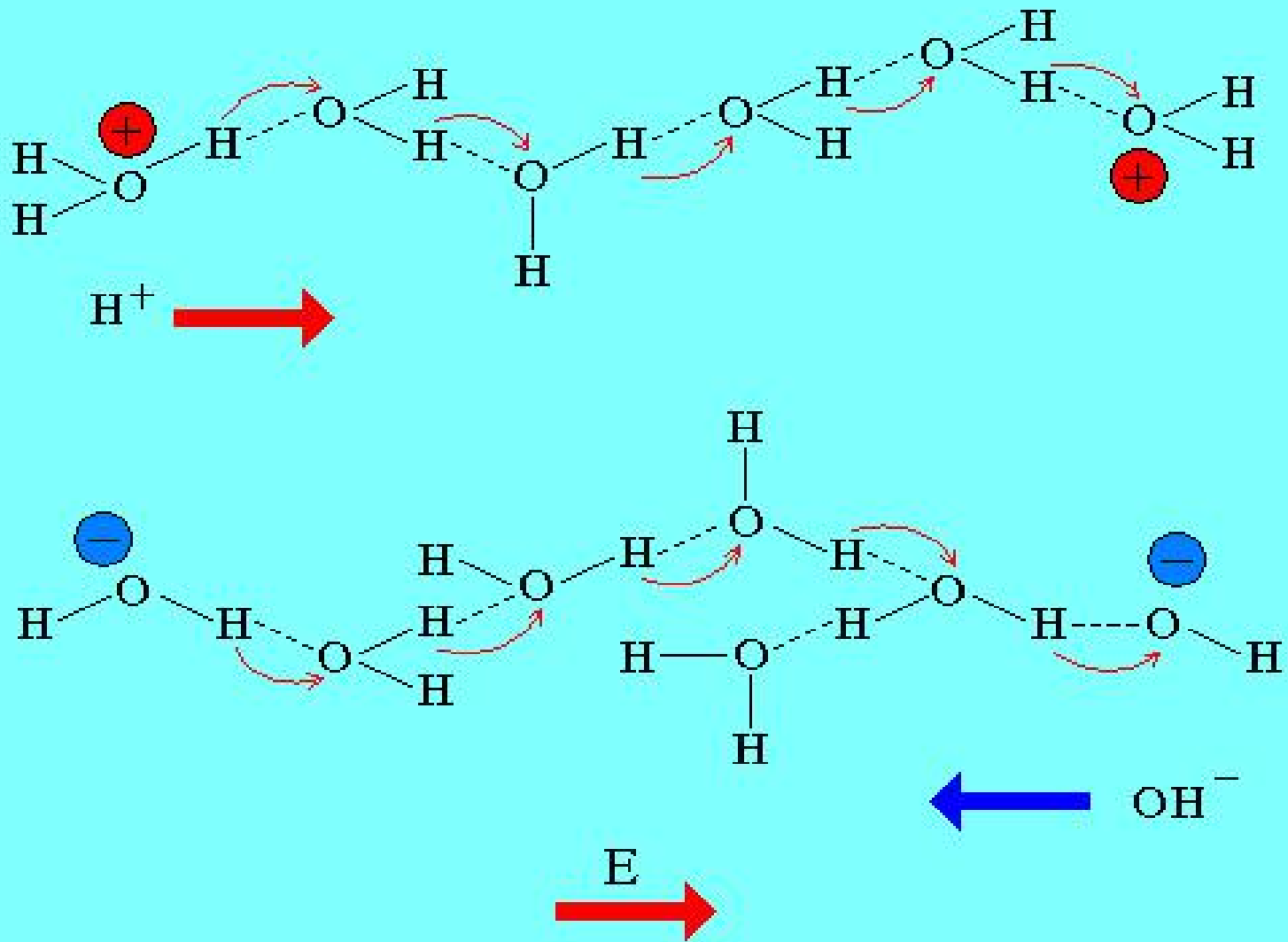


Fig. 07-07 质子传递机理示意图

2. 温度对溶液电导的影响

当温度 $T \nearrow$

⇒ 离子的水化作用 \searrow

⇒ 迁移阻力 \searrow

⇒ 电导 \nearrow (热敏导体)

3. 浓度对溶液电导的影响

1) 浓度对电导率 κ 的影响

■ 强电解质:

- i) 低浓度时, 近似地: $\kappa \propto c$
- ii) c 足够大时 ($6 \sim 10 m$), κ 随 c 下降, 正、负离子之间相互吸引作用力增大使离子定向运动速度降低。如图

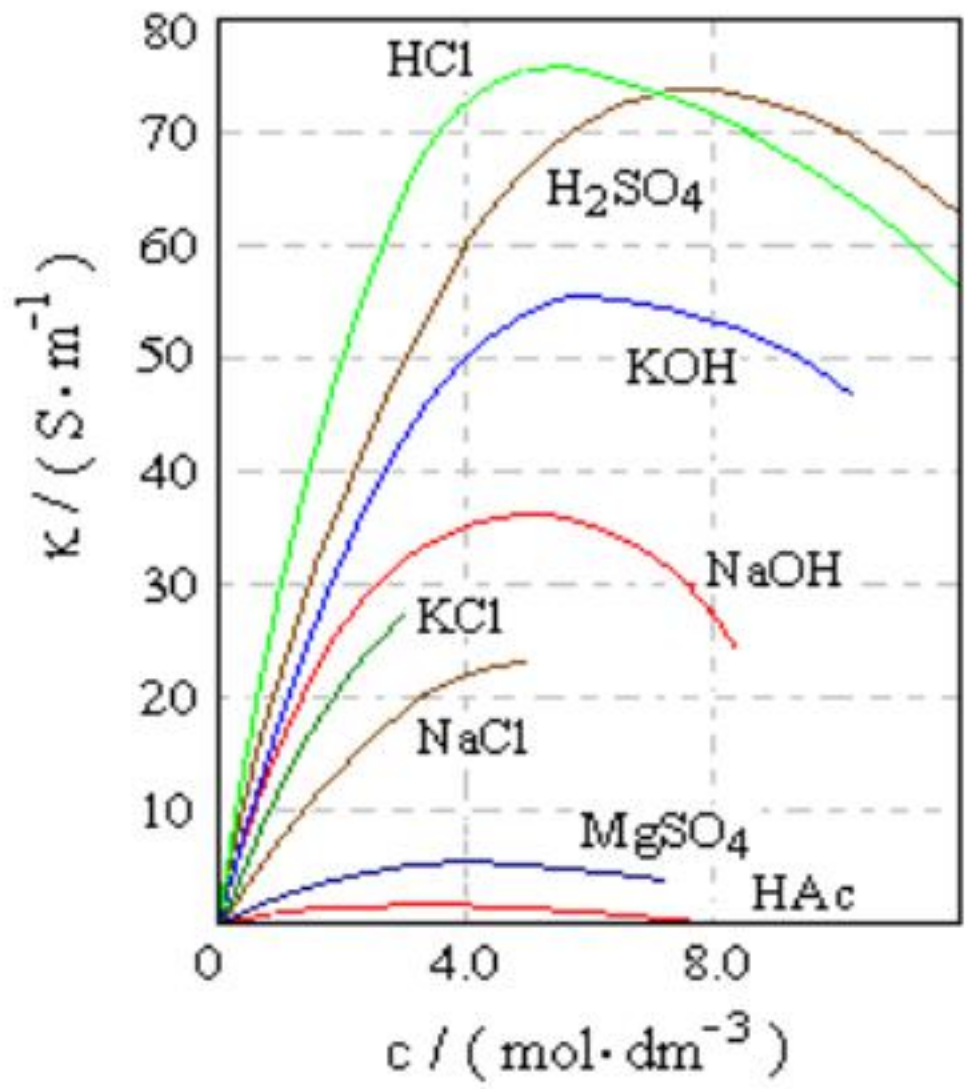


Fig. 07-08 一些电解质电导率随浓度的变化

弱电解质

- 溶液的电导 κ 随浓度变化不显著。
- 因为浓度 \nearrow 时, 电离度 $\alpha \searrow$, 离子浓度变化不大。

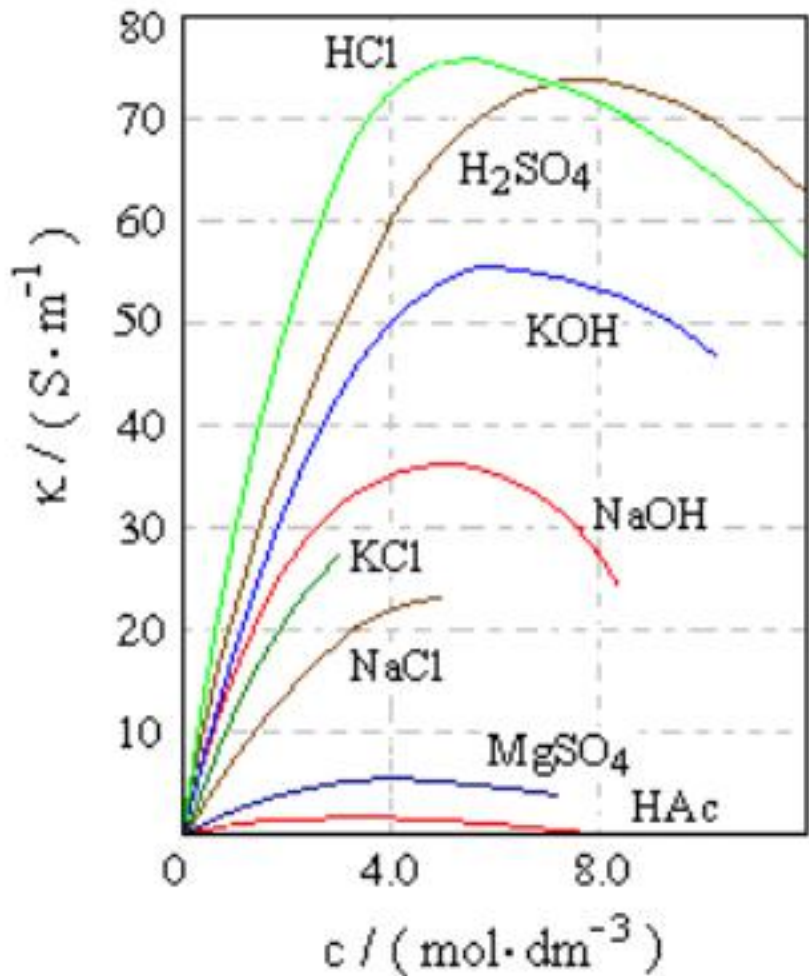


Fig. 07-08 一些电解质电导率随浓度的变化

2) 浓度对摩尔电导率 (λ_m) 的影响

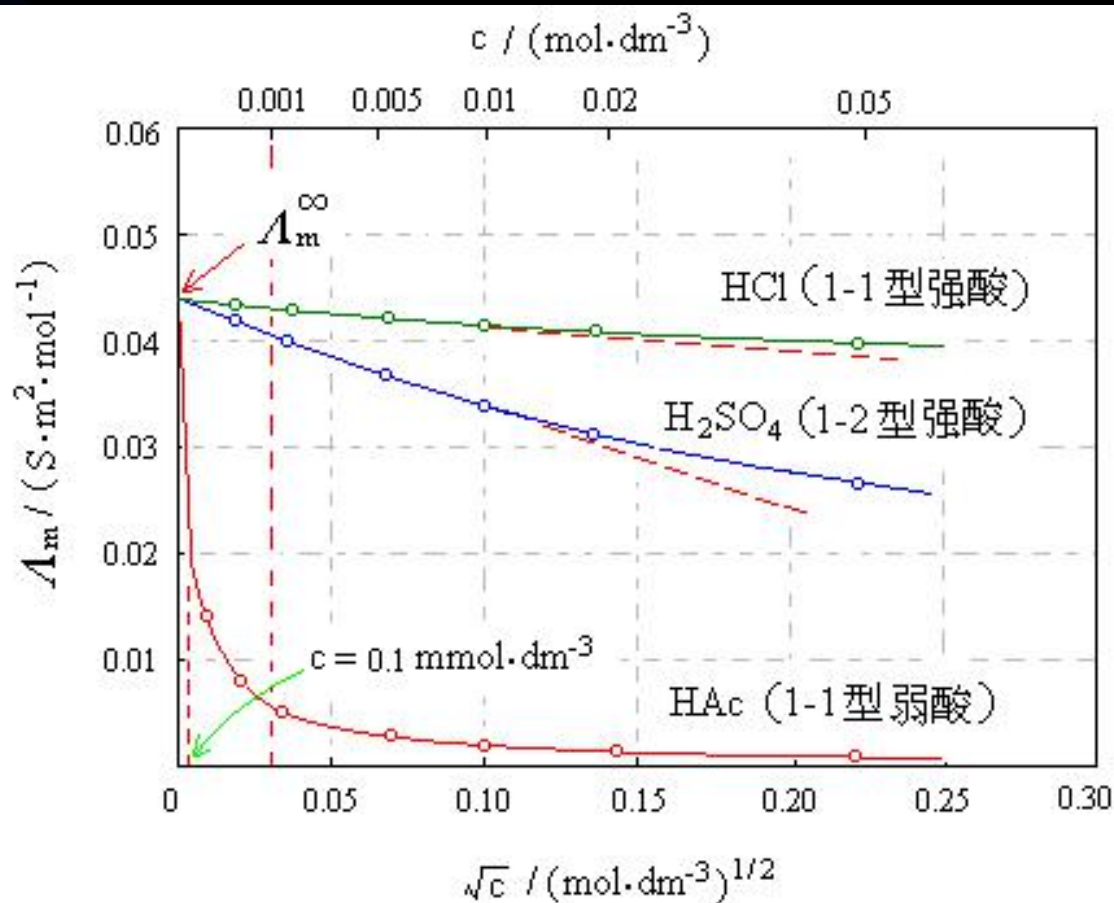


Fig. 07-09 298K下一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

由于稀溶液的测量点在图的左侧密集, 所以图中横坐标取 $c^{1/2}$ (便于作图)。

强电解质

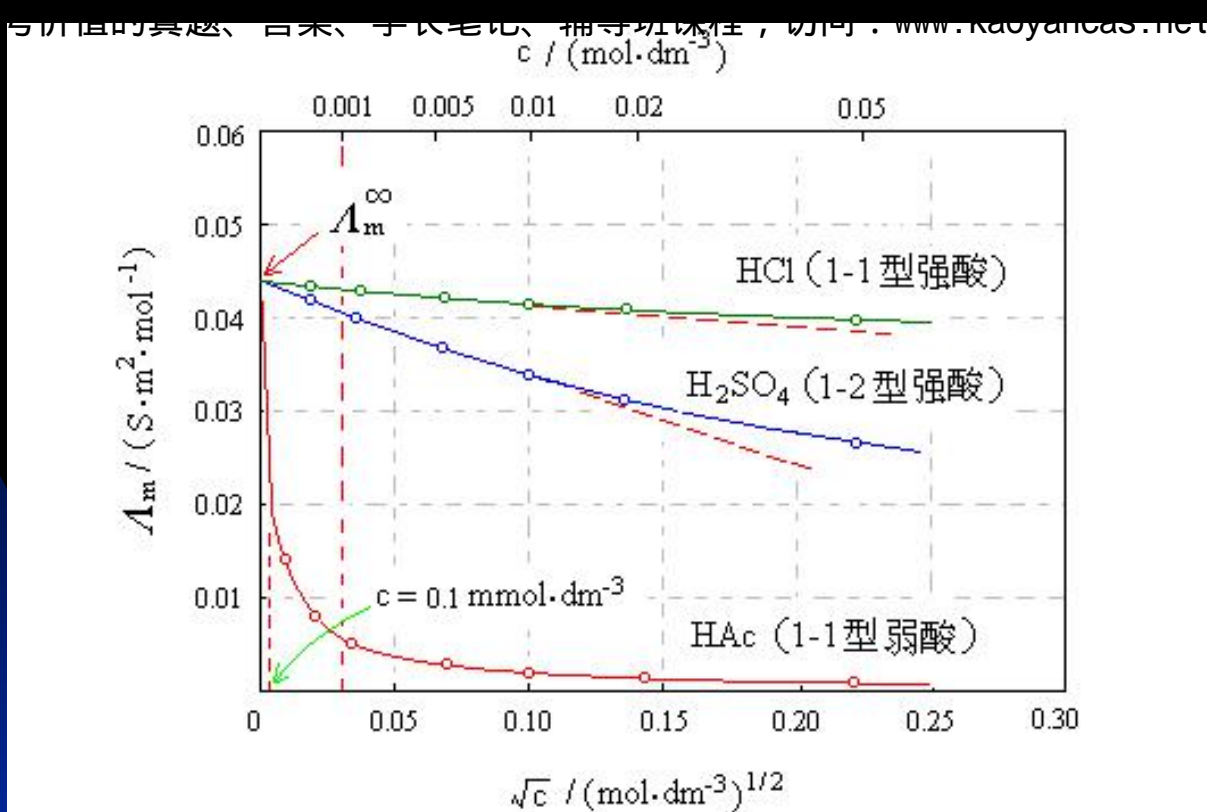


Fig. 07-09 298K下一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

i) 浓度 $c \searrow$, 粒子间作用力 \searrow , $\lambda_m \nearrow$;

浓度对 λ_m 的影响程度:

2-2型 > 1-2型 > 1-1型

ii) 当浓度降到一定程度, 其 λ_m 接近一个定值, 所以可用外推法求极限

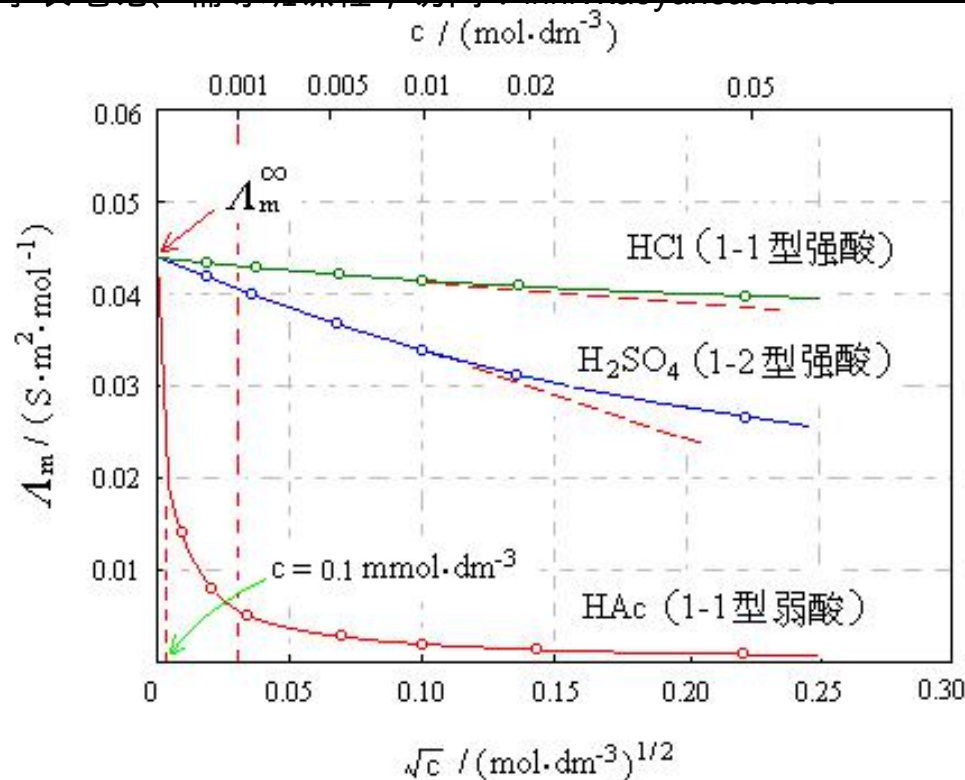


Fig. 07-09 298K下一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

摩尔电导率 λ_m^∞ (*Limiting molar conductivity*),

λ_m^∞ 即溶液无穷稀时的摩尔电导率。

弱电解质

即使在浓度
 c 降低至实
验所能达到
的极值:

$\sim 0.1 \text{ mmol/L}$ ($\sqrt{c} \sim 0.01 \text{ mol}^{1/2} / \text{L}^{1/2}$)

时其 λ_m 仍在很快增加, 所以弱电解质溶液的
极限 λ_m^∞ 不能用外推法得到。

完整版, 请访问www

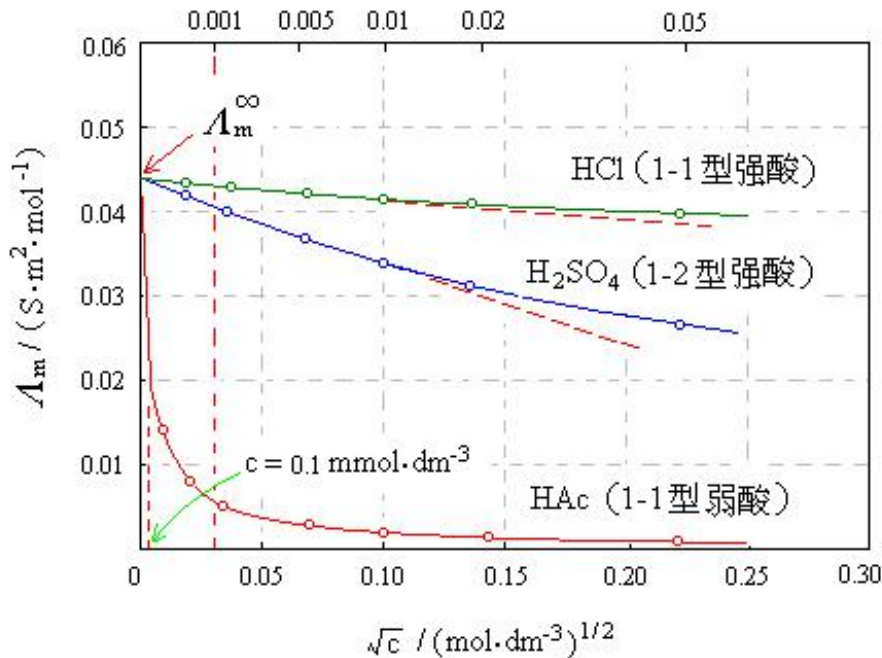


Fig. 07-09 298K下一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

3) 科尔劳施 (*Kohlrausch*) 经验式

- 对于强（中强）电解质溶液，在浓度：

$$c \leq 0.001 \text{ mol/L}$$

时 $\lambda_m = \lambda_m^\infty (1 - \beta \cdot c^{1/2})$

即 λ_m 与 $c^{1/2}$ 呈线性关系，其中：

$$\begin{cases} \lambda_m^\infty : \text{可由外推法得到} \\ \beta : \text{一定的电解质溶液在定温下为常数} \end{cases}$$

$$\lambda_m = \lambda_m^\infty (1 - \beta \cdot c^{1/2})$$

- 科尔劳施经验式可用强电解质理论推导得到；
- 如何求弱电解质溶液中极限摩尔电导率 λ_m^∞ ？
- 科尔劳施发现的离子独立移动定律解决了此问题。

四、离子独立移动定律及弱电解质溶液的 λ_m^∞

■ 请看实验数据：

电解质 λ_m^∞	λ_m^∞ (S·cm ² ·mol ⁻¹)	$\Delta\lambda_m^\infty$ (= $\lambda_{K^+}^\infty - \lambda_{Li^+}^\infty$)
KCl 150.0	LiCl 115.1	34.9
KNO ₃ 145.0	LiNO ₃ 110.1	34.9
		与负离子的本性无关
$\Delta\lambda_m^\infty$ 5.0 (= $\lambda_{Cl^-}^\infty - \lambda_{NO_3^-}^\infty$)	$\Delta\lambda_m^\infty$ 5.0 与正离子的本性无关	

电解质 λ_m^∞	λ_m^∞ (S·cm ² ·mol ⁻¹)	$\Delta\lambda_m^\infty$ ($=\lambda_{K^+}^\infty - \lambda_{Li^+}^\infty$)
KCl 150.0	LiCl 115.1	34.9
KNO ₃ 145.0	LiNO ₃ 110.1	34.9
		与负离子的本性无关
$\Delta\lambda_m^\infty$ 5.0 ($=\lambda_{Cl^-}^\infty - \lambda_{NO_3^-}^\infty$)	$\Delta\lambda_m^\infty$ 5.0 与正离子的本性无关	

- 可把正、负离子独立地分开算，电解质的 λ_m^∞ 为正、负离子的 λ_m^∞ 之和，科尔劳施根据大量的实验数据得到了：

1. 离子独立移动定律

- 在无限稀溶液中，电解质全部电离，正、负离子间的互相作用为零。正、负离子趋于独立运动，共同分担电流传递：

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

- **推论：**对于强电解质的稀溶液，也可忽略正、负离子间的相互作用：

$$\lambda_m = \lambda_{m,+} + \lambda_{m,-} \quad (\text{强电解质稀溶液})$$

例:

- 某溶液由 0.01m KCl 、 0.02m ACl (强电解质) 组成, 电导率 $\kappa = 0.382\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 已知: $\lambda_{\text{m},\text{K}^+} = 74 \times 10^{-4}$, $\lambda_{\text{m},\text{Cl}^-} = 76 \times 10^{-4}$ ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)。求: $\lambda_{\text{m},\text{A}^+} = ?$

解:

$$\lambda_{m, \text{KCl}} = \lambda_{m, \text{K}^+} + \lambda_{m, \text{Cl}^-} = 150 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\kappa_{\text{KCl}} = c_{\text{KCl}} \cdot \lambda_{m, \text{KCl}} = 0.01 \times 10^3 \times 150 \times 10^{-4} = 0.15 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\kappa_{\text{ACl}} = \kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{KCl}} = 0.382 - 0.150 = 0.232 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{m, \text{ACl}} &= \kappa_{\text{ACl}} / c_{\text{ACl}} = 0.232 / 0.02 \times 10^3 \\ &= 0.0116 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{m, \text{A}^+} &= \lambda_{m, \text{ACl}} - \lambda_{m, \text{Cl}^-} = 0.0116 - 0.0076 \\ &= 0.0040 = 40 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

另解：

稀溶液（0.01m KCl、0.02m ACl）中

$$\begin{aligned}\lambda_{m, \text{溶液}} &= (1/3) [\lambda_{m, \text{KCl}} + 2\lambda_{m, \text{ACl}}] \\ &= (1/3)\lambda_{m, \text{K}^+} + (2/3)\lambda_{m, \text{A}^+} + \lambda_{m, \text{Cl}^-} \\ &= \kappa_{\text{溶液}} / c_{\text{溶液}} = 0.382 / (0.03 \times 10^3) \\ &= 127.3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \lambda_{m, \text{A}^+} &= (3/2) [\lambda_{m, \text{溶液}} - (1/3)\lambda_{m, \text{K}^+} - \lambda_{m, \text{Cl}^-}] \\ &= (3/2) [127.3 - (1/3) \times 74 - 76] \times 10^{-4} \\ &= 40 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. 弱电解质的 λ_m^∞

- 根据离子独立移动定律，HCl、HNO₃ 及 HAc 中的 H⁺ 的 $\lambda_m^\infty(\text{H}^+)$ 都应相同，则：

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

$$\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HAc}) = \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) + \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaAc}) - \lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl})$$

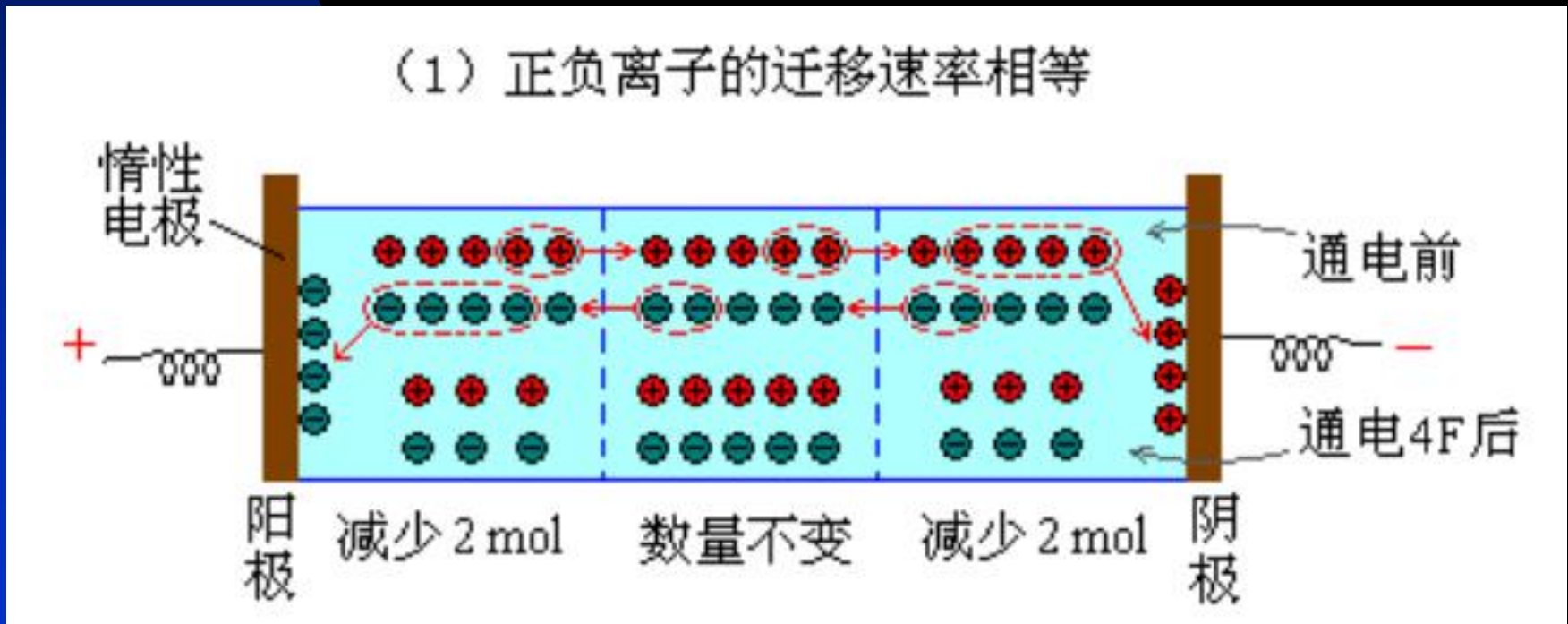
- 即弱电解质 HAc 的 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 可由强电解质 HCl、NaAc、NaCl 的 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 数据来求得。

§ 7.3 离子的电迁移

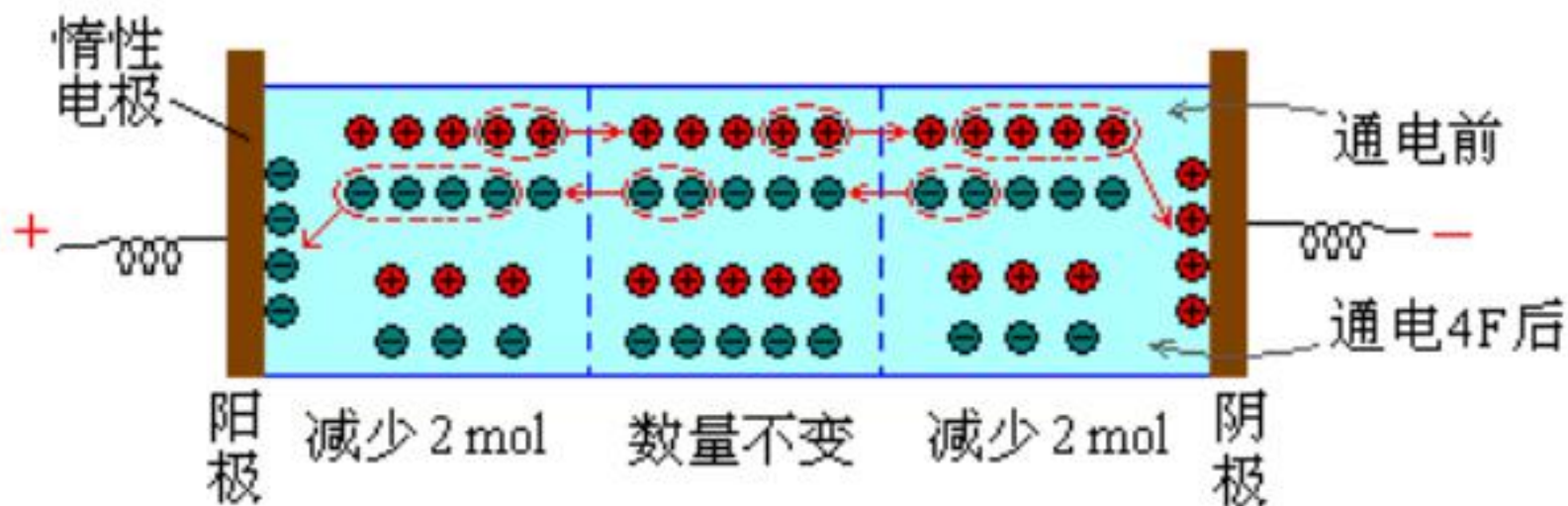
一、离子电迁移现象：

- 如前所说，电流在溶液中的传导是由阴、阳离子分别向阳极、阴极定向移动共同承担完成的。
- 同时，在相应的两极界面上发生氧化-还原反应。

- 现在考察电解过程中电极旁溶液及中间部的溶液的浓度变化。
- 设通电前阳极部、中间部、阴极部各含正、负离子 5 mol，通电的电量为 4 F。

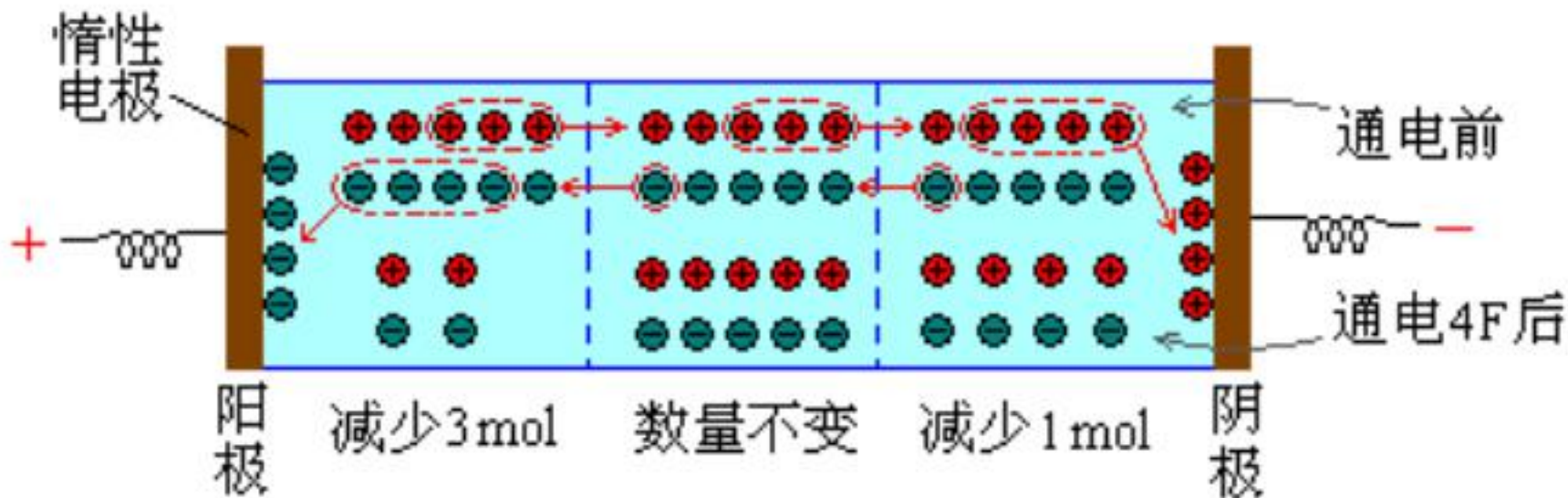


(1) 正负离子的迁移速率相等



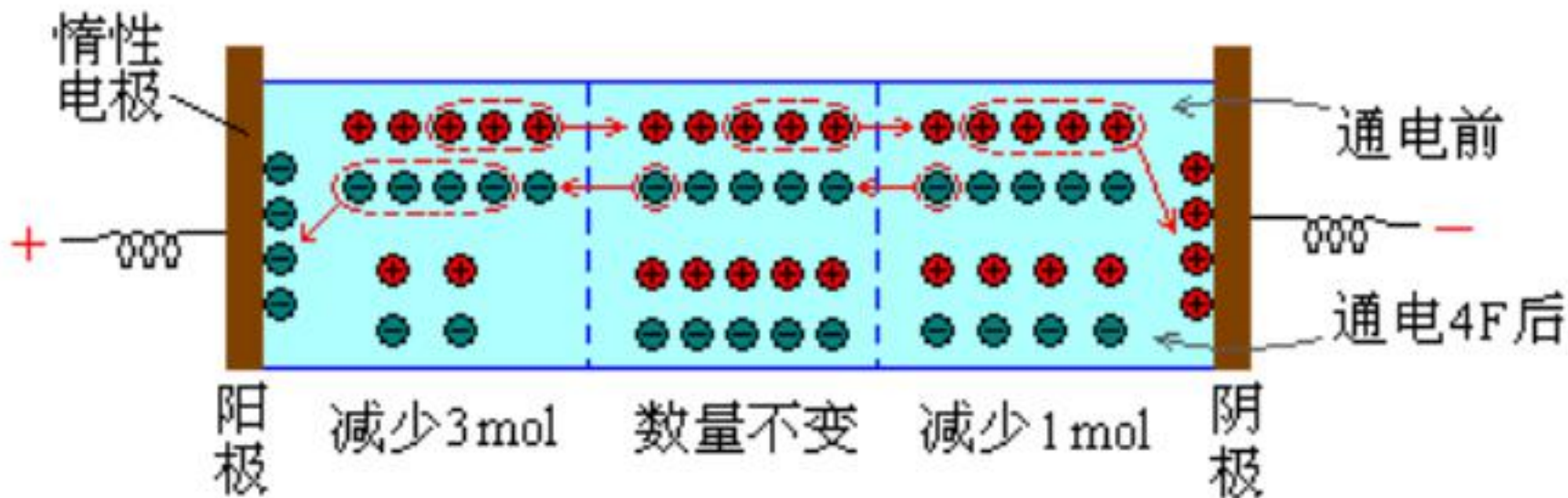
- **惰性电极：** (1) 正负离子的迁移速率相等。
- 通电 4F 后，中部溶液浓度不变，阳极部、阴极部浓度相同，但离子量各比通电前减少了 2 mol。

(2) 正负离子的迁移速率之比为 3:1



- 如图示：通电 4F 后中部溶液浓度不变；阳极部、阴极部离子浓度不同，其减少量之比等于正负离子迁移速度之比（3:1）。

(2) 正负离子的迁移速率之比为3:1



结论：通电后

$$\frac{\text{阳极区质量的减少}}{\text{阴极区质量的减少}} = \frac{\text{正离子的迁移速率}}{\text{负离子的迁移速率}}$$

$$\frac{\text{阳极区质量的减少}}{\text{阴极区质量的减少}} = \frac{\text{正离子的迁移速率}}{\text{负离子的迁移速率}}$$

注意：

- 1) 若把电极材料与极区溶液一起考虑，上式对非惰性电极也成立；
- 2) 电极上某种离子的放电量（发生反应量）不等于电解液中某截面上通过该离子的量（∵电流由正、负离子共同承担）。

二、离子的迁移数 (*transference number*)

1. 离子淌度 (*ionic mobility*)

一定浓度溶液中离子在电场中的运动速率取决于：

- 离子的本性（半径、电荷、水化作用）
- 溶剂的性质（如粘度等）
- 电解液内电场的电位梯度 dE/dl

∴ 离子的运动速率可表示为：

$$u_+ = U_+ \cdot \frac{dE}{dl} \quad u_- = U_- \cdot \frac{dE}{dl}$$

- 其中 U_+ 、 U_- 表示单位电位梯度 (1V/m) 时的离子运动速率——
- 称之为**离子淌度**（离子迁移率），以此表示该溶液中离子的流动性。

$$\mathbf{u}_+ = \mathbf{U}_+ \cdot \frac{dE}{dl} \quad \mathbf{u}_- = \mathbf{U}_- \cdot \frac{dE}{dl}$$

■ 显然：

{ 当温度 $T \nearrow$ ，淌度 $U \nearrow$
当浓度 $c \nearrow$ ，淌度 $U \searrow$

• 在无限稀时，极限离子淌度可写作：

$$U_+^\infty、U_-^\infty$$

■ 298K 时一些典型离子的极限离子淌度

$$U^{\infty}_{(\text{H}^+)} = 36.30 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{S}\cdot\text{V}$$

$$U^{\infty}_{(\text{OH}^-)} = 20.52 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{S}\cdot\text{V}$$

$$U^{\infty}_{(\text{K}^+)} = 7.62 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{S}\cdot\text{V}$$

$$U^{\infty}_{(\text{Cl}^-)} = 7.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{S}\cdot\text{V}$$

2. 离子迁移数

(ionic transference number)

- 从电迁移现象的分析中得知，离子在电场中的迁移量与离子的运动速率有关。
- 为定量地描述电解液中某一离子迁移量的相对大小，引入一个新的物理量——迁移数 (t_+ , t_-)

迁移数定义：

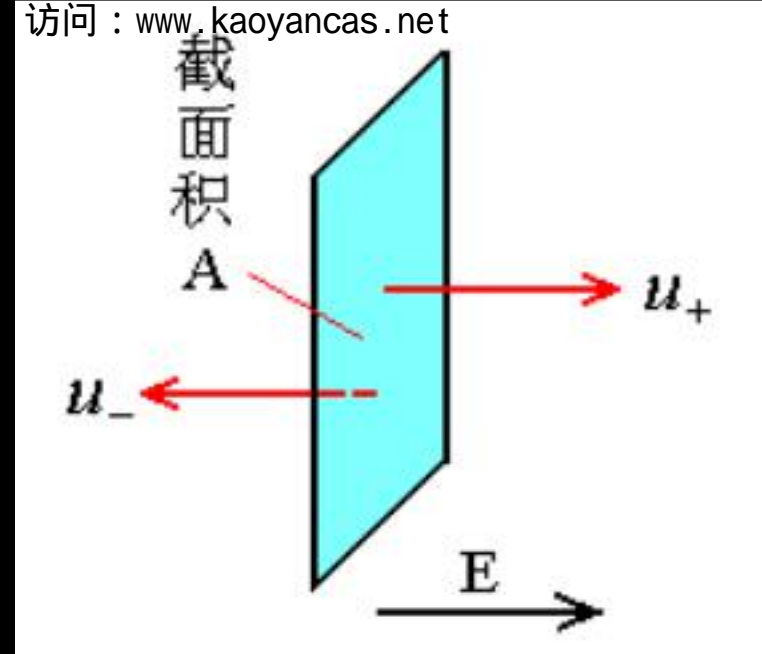
- 电解液中某种离子所传输的电量，其在通过溶液的总电量中所占的分数叫该离子的迁移数。

$$t_{\pm} \equiv \frac{I_{\pm}}{I} \quad (I = I_{+} + I_{-})$$

■ 单位时间的通电量

$$I_+ = Au_+n_+Z_+e_0$$

$$I_- = Au_-n_-Z_-e_0$$



式中 n_+ 、 n_- 为离子浓度，单位：个/ m^3

由溶液电中性： $n_+Z_+ = n_-Z_-$

$$\Rightarrow I = I_+ + I_- = A(u_+ + u_-)n_+Z_+e_0$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_+ + \mathbf{I}_- = A(\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-)n_+Z_+e_0$$

$$\Rightarrow t_+ \equiv \frac{\mathbf{I}_+}{\mathbf{I}} = \frac{A\mathbf{u}_+n_+Z_+e_0}{A(\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-)n_+Z_+e_0}$$
$$= \frac{\mathbf{u}_+}{\mathbf{u}_+ + \mathbf{u}_-}$$

- 同一电场下，对于均匀电解液

$$\frac{dE}{dl} = \frac{E}{l} = \text{常数} \Rightarrow t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

同理：
$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

$$t_+ : t_- = U_+ : U_-$$

(迁移数之比即速率比、淌度比)

$$t_+ + t_- = 1$$

- 一般地，对于任何离子 i ，迁移数 t_i

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{A u_i n_i Z_i e_0}{\sum A u_i n_i Z_i e_0} = \frac{u_i n_i Z_i}{\sum u_i n_i Z_i}$$

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

3. 摩尔电导 λ_m 与 t_{\pm} 、 U_{\pm} 的关系

① 由独立移动定律：

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

亦即无限稀时：

$$t_+ = \lambda_{m,+}^{\infty} / \lambda_m^{\infty} ; \quad t_- = \lambda_{m,-}^{\infty} / \lambda_m^{\infty}$$

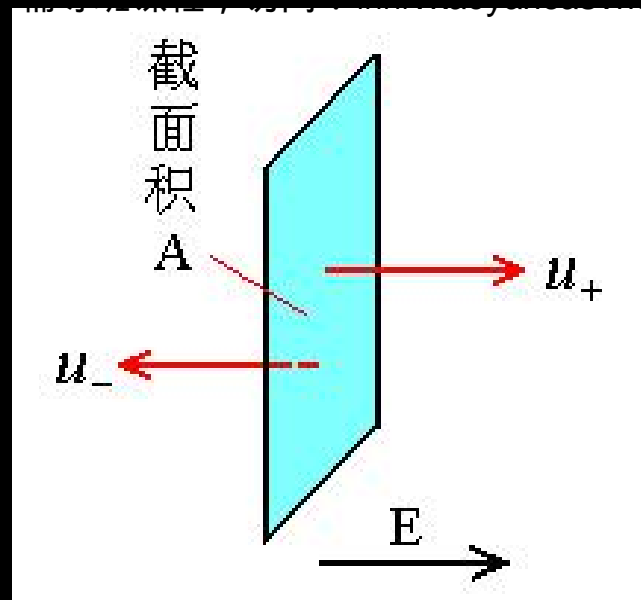
$$\text{或 } \lambda_{m,+}^{\infty} = t_+ \lambda_m^{\infty} ; \quad \lambda_{m,-}^{\infty} = t_- \lambda_m^{\infty}$$

推论： 对强电解质溶液稀溶液：

$$\lambda_{m,+} = t_+ \lambda_m$$

$$\lambda_{m,-} = t_- \lambda_m$$

设 c 为电解质的当量浓度, α 为电离度



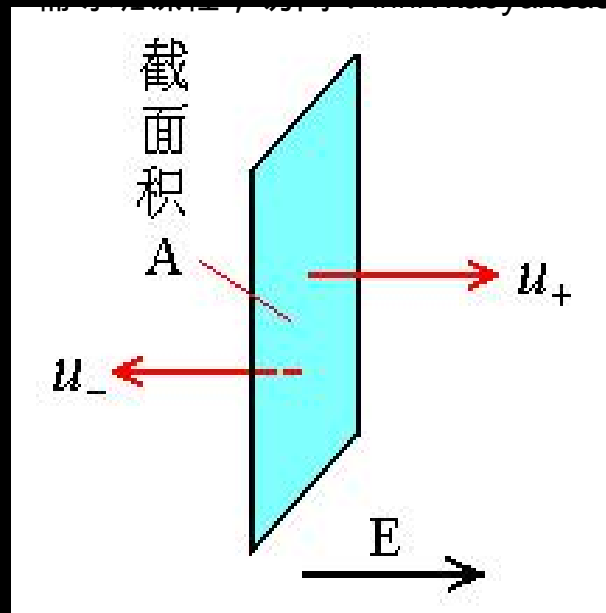
$\Rightarrow c \cdot \alpha$ 为溶液中离子的当量浓度

\Rightarrow 正离子的摩尔浓度 $= c \cdot \alpha / Z_+$ (mol/m^3)

\Rightarrow 单位体积粒子数: $n_+ = (c\alpha / Z_+) \cdot L$

$\Rightarrow n_+ Z_+ = c \cdot \alpha \cdot L$

$$n_+ Z_+ = c \cdot \alpha \cdot L$$



$$\Rightarrow I = A n_+ Z_+ e_0 (u_+ + u_-)$$

$$= A \cdot c \alpha L e_0 (U_+ + U_-) dE / dl$$

$$= A \cdot c \alpha F (U_+ + U_-) E / l$$

$$\mathbf{I} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} \alpha \mathbf{F} (\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) \mathbf{E} / l$$

$$\Rightarrow (\mathbf{I} / \mathbf{E}) \cdot (l / \mathbf{A}) = \mathbf{c} \alpha (\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) \mathbf{F}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \lambda_m &= \frac{\kappa}{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{G} \cdot l / \mathbf{A}}{\mathbf{c}} = \frac{(\mathbf{I} / \mathbf{E}) \cdot (l / \mathbf{A})}{\mathbf{c}} \\ &= \alpha \cdot (\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) \cdot \mathbf{F} \end{aligned}$$

$$\lambda_m = \alpha (\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) \cdot \mathbf{F}$$

$$\lambda_m = \alpha (\mathbf{U}_+ + \mathbf{U}_-) \cdot \mathbf{F}$$

- 对无限稀溶液： $\alpha \rightarrow 1$

$$\lambda_m^\infty = (\mathbf{U}_+^\infty + \mathbf{U}_-^\infty) \cdot \mathbf{F}$$

或： $\lambda_{m,+}^\infty = \mathbf{U}_+^\infty \cdot \mathbf{F}$

$$\lambda_{m,-}^\infty = \mathbf{U}_-^\infty \cdot \mathbf{F}$$

$$\lambda_{\text{m}} = \alpha (\mathbf{U}_{+} + \mathbf{U}_{-}) \cdot \mathbf{F}$$

- 对强电解质稀溶液 ($\alpha = 1$) :

$$\lambda_{\text{m},+} = \mathbf{U}_{+} \cdot \mathbf{F}$$

$$\lambda_{\text{m},-} = \mathbf{U}_{-} \cdot \mathbf{F}$$

- 对弱电解质溶液 (后面讨论) 。

- 实验可测量为电导 G ，迁移数 t_i ，其它量可计算：

① 电导率： $\kappa = G \cdot (l/A) = G \cdot K_{cell}$

② 摩尔电导率： $\lambda_m = \kappa / c$

(c 为电解质当量浓度)

③ 极限摩尔电导率：作图 $\lambda_m \sim c^{1/2}$ ，外

推法 $\rightarrow \lambda_m^\infty$

④ 离子的极限摩尔电导率：

$$\lambda_{m,i}^{\infty} = t_i \lambda_m^{\infty}$$

强电解质稀溶液离子摩尔电导率：

$$\lambda_{m,i} = t_i \lambda_m$$

⑤ 离子淌度：

$$U_i = \lambda_{m,i} / \alpha F$$

(α 为电解质电离度)

极限离子淌度： $U_i^\infty = \lambda_{m,i}^\infty / F$

强电解质稀溶液离子淌度：

$$U_i = \lambda_{m,i} / F$$

⑥ 极限离子迁移速率：

$$u_i^\infty = U_i^\infty \cdot (dE/dl)$$

离子迁移速率： $u_i = U_i \cdot (dE/dl)$

三、迁移数 t_i 的测量方法

1. 希托夫 (Hittorf) 法

测量原理:

通电 Q 后, 由于电极反应及溶液中的离子迁移, 导致电极附近区域(阴极管、阳极管)溶液的浓度(或溶液重量)发生变化。由此推算出离子的迁移数 t_i 。

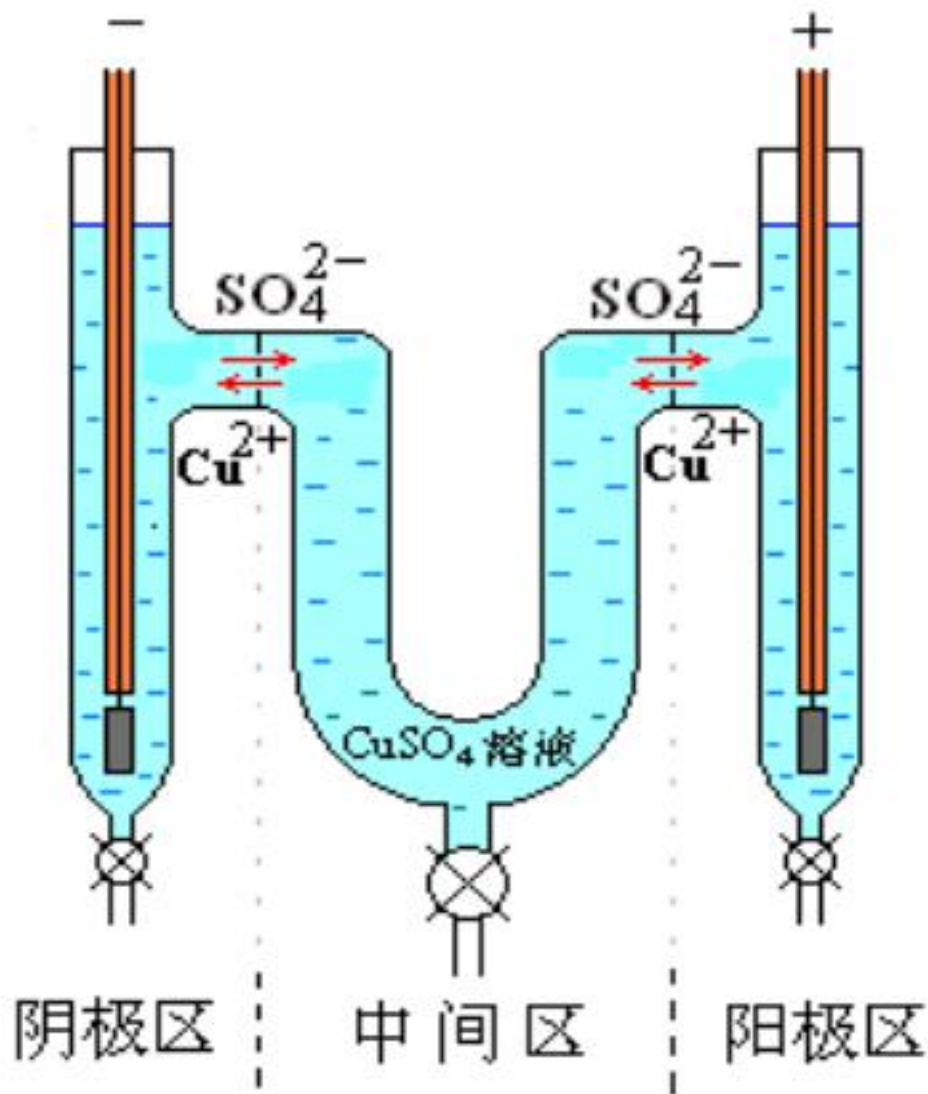
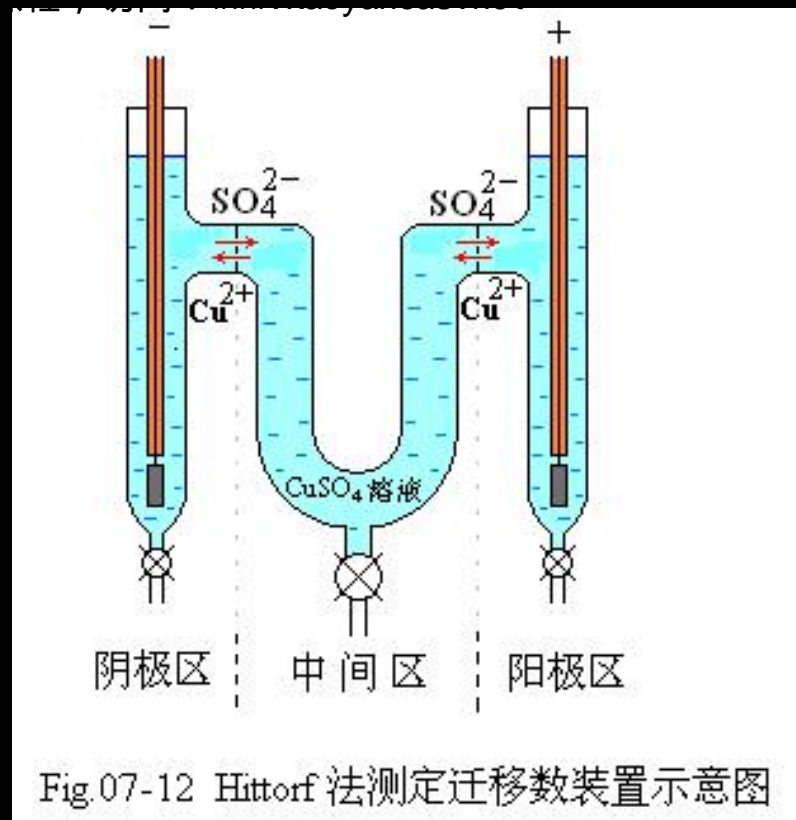


Fig.07-12 Hittorf 法测定迁移数装置示意图

例：

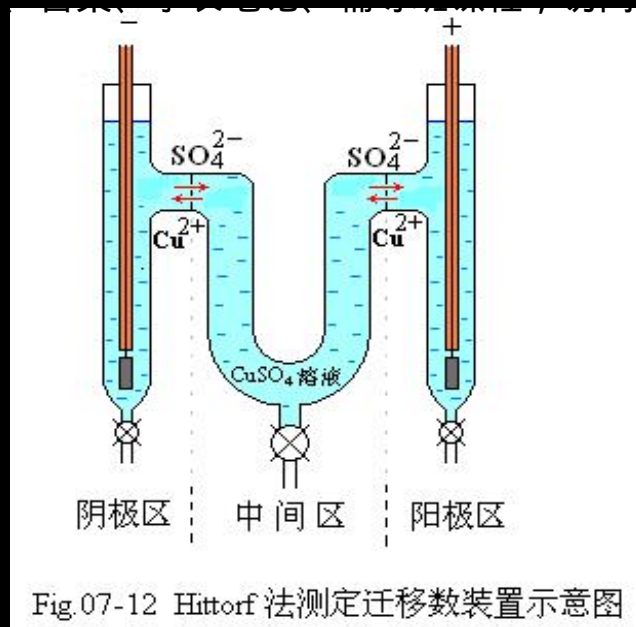
- 电极为Cu，电解液为CuSO₄
- 测量 Cu²⁺ 的迁移数

$$t_{\text{Cu}^{2+}}$$



- 对阴极管（区）进行分析：



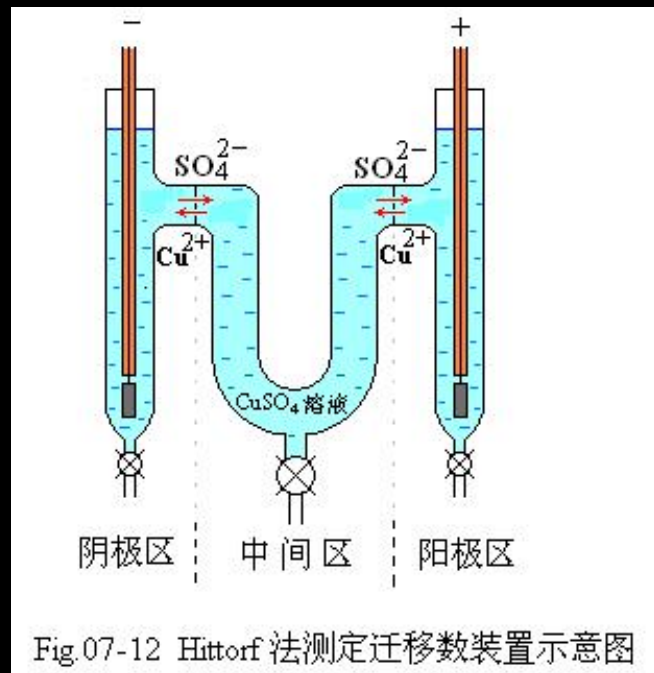


- $n_{终}$ ：阴极管电解終了 Cu^{2+} 当量数；
- $n_{始}$ ：阴极管电解前 Cu^{2+} 当量数；
- $n_{电}$ ：参加电极反应的 Cu^{2+} 当量数；
- $n_{迁}$ ：从中间移入阴极管 Cu^{2+} 当量数。

则： $n_{终} = n_{始} + n_{迁} - n_{电}$

$$n_{迁} = n_{电} - (n_{始} - n_{终})$$

$$\therefore t_{Cu^{2+}} = n_{迁} / n_{电}$$



- $n_{终}$ 、 $n_{始}$ 可测（通过测定溶液的浓度、重量）； $n_{电}$ 即通电量（法拉第数），串联电量计测定。

- 对于阳极区可作类似的分析，须注意电极反应 $n_{\text{电}}$ 、迁移 $n_{\text{迁}}$ 等各量前的正、负符号，还须注意离子的价数（注意 n 为当量数）。

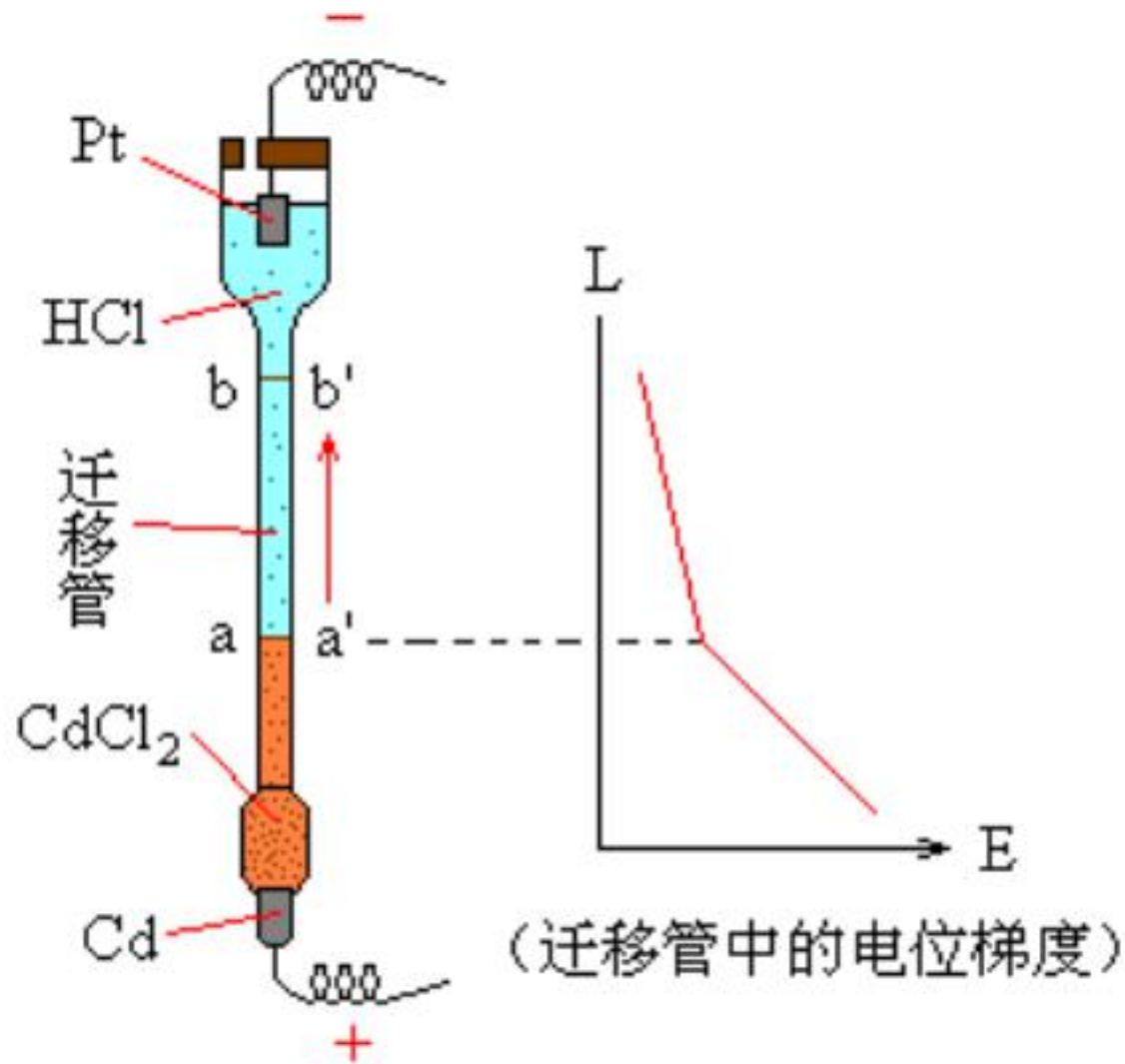
- **Hittorf 法特点：**

- ◆ 把两极区分分离开来，便于分析阴、阳极区离子量的变化，原理简单。

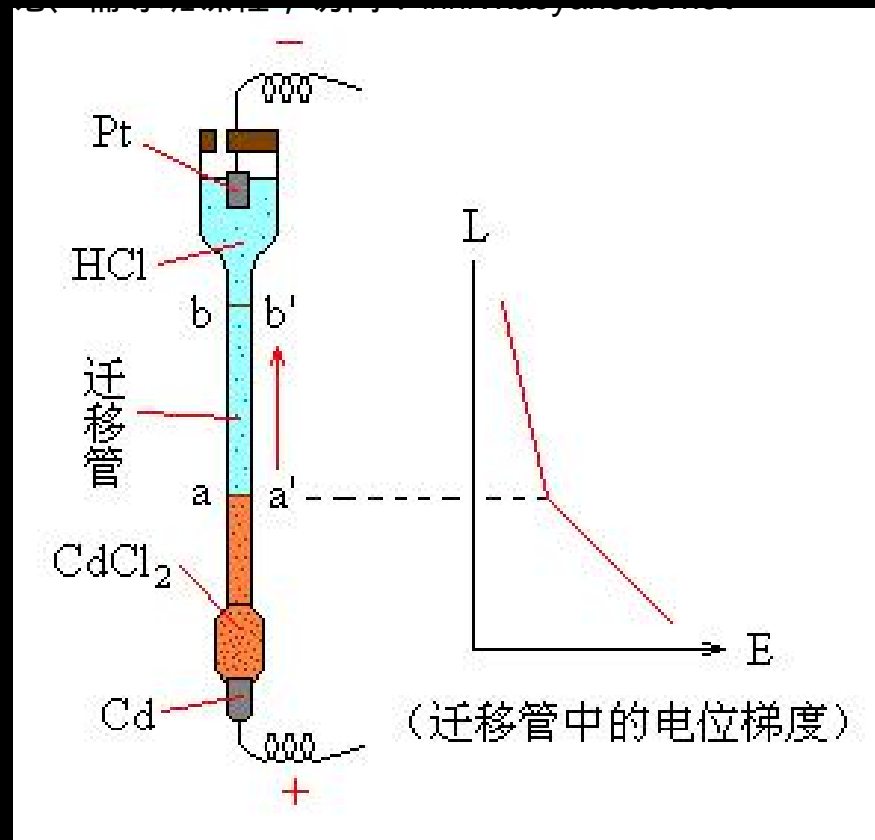
■ *Hittorf* 法缺点：

- ◆ 溶液的对流（温差）、扩散（浓差）、振动 → （极区之间）溶液相混的影响；
- ◆ 离子水化使水分子随离子迁移，而极区称重测试时没有考虑溶剂迁移引起的重量变化 → 偏差。

- 所以用 *Hittorf* 法虽然简单，但不易获得准确结果，得到的迁移数常称“**表观迁移数**”或“**希托夫迁移数**”。
- 为求得较精确的结果，可用“**界面移动法**”测迁移数。



2. 界面移动法

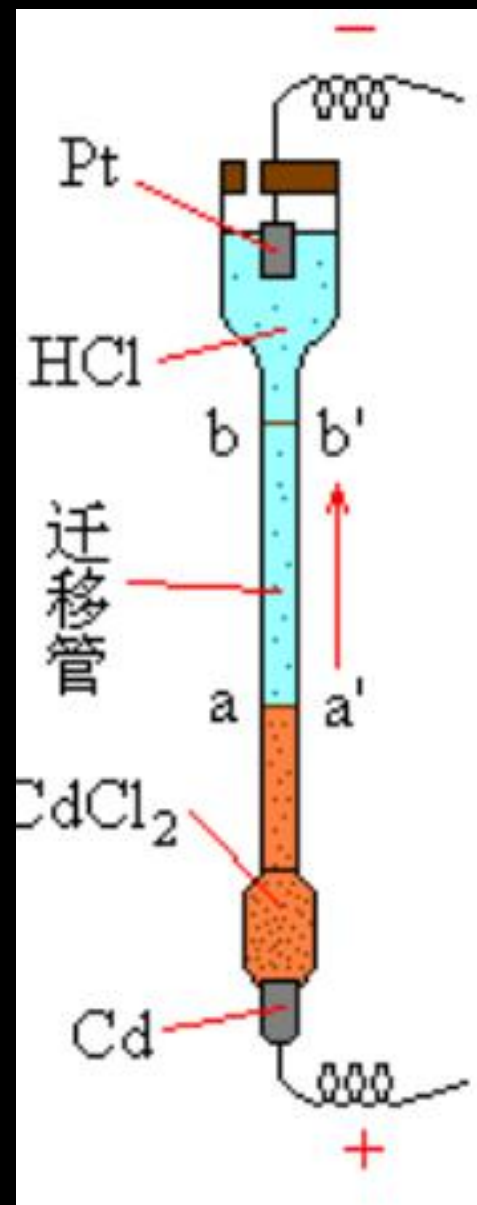


测量原理：

- 使用两种电解质溶液：它们具有一种共同的离子，但密度不同，有明显界面。

例如：

- 测量HCl溶液中H⁺的迁移数 t_{H^+}
- 迁移管中使用两种电解液：
CdCl₂ 在下、HCl 在上。
- 界面为 aa'。通电 Q 后：
- 阳极溶解： $Cd - 2e \rightarrow Cd^{2+}$
- 阴极析H₂： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$

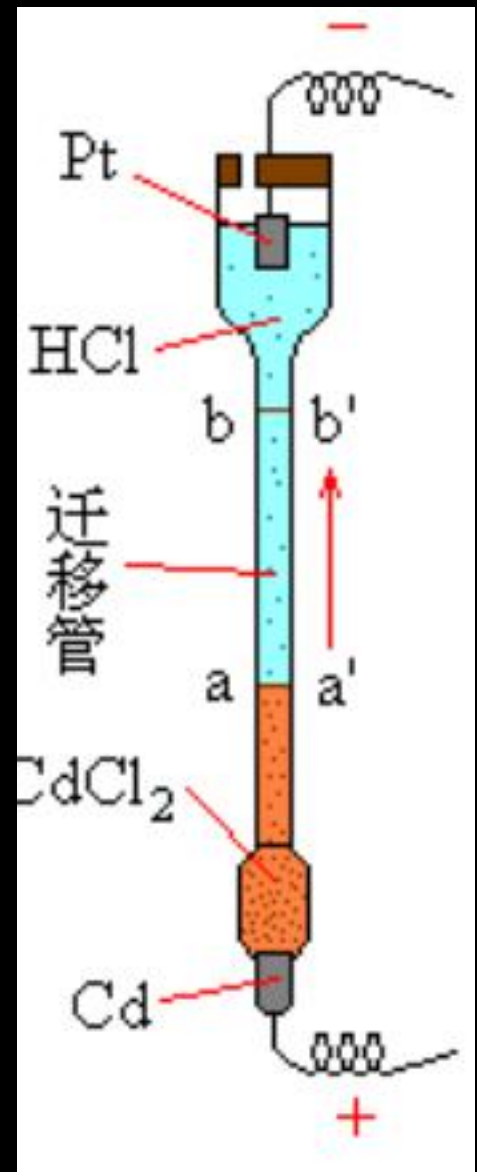


- 阳离子 H^+ 、 Cd^{2+} 在迁移管中同时向上（阴极）移动，其结果使界面 aa' 上移至 bb' ；

- 若 HCl 浓度为 c ，界面 $aa' \sim bb'$ 间迁移管体积为 V ，则 H^+ 迁移

当量数：
$$n_{\text{迁}(\text{H}^+)} = c \cdot V;$$

- 若通电电量为 Q (单位： C)，则：



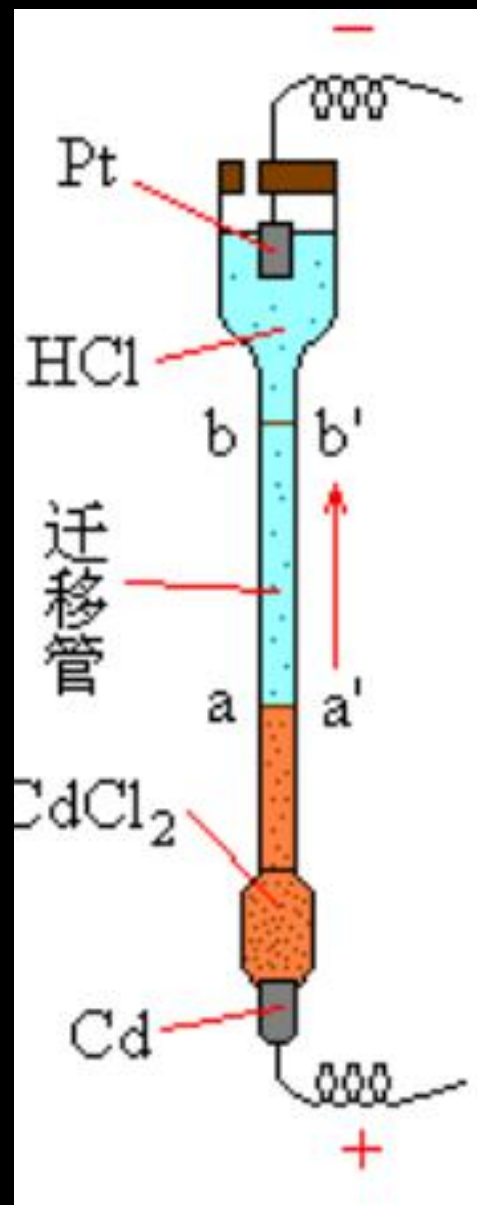
$$t_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{迁}(\text{H}^+)}}{Q/F} = \frac{c \cdot V \cdot F}{I \cdot t}$$

单位:

c : 当量浓度 (mol/m^3)

V : m^3

Q : 库仑 C (电量计测得)



讨论： HCl 无色液， CdCl_2 为指示液；

- i) $u_{\text{Cd}^{2+}}$ 不能大于 u_{H^+} ， 否则界面区将产生 Cd^{2+} 的浓度梯度， 界面将变得不清晰；
- ii) $u_{\text{Cd}^{2+}}$ 不能低于 u_{H^+} ， 否则显示界面 $aa' \rightarrow bb'$ 的上移量低于实际 H^+ 的上移量， 得到的 H^+ 迁移体积 V 出现负偏差， 即 t_{H^+} 偏小；

iii) 要使界面清晰，上下层中两种阳离子的迁移速率应相等。在同一电解池中，两种离子的迁移数之比即其传输的电量之比：

$$\frac{t_{\text{H}^+}}{t_{\text{Cd}^{2+}}} = \frac{n_{\text{迁}(\text{H}^+)}}{n_{\text{迁}(\text{Cd}^{2+})}} = \frac{u_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+}}{u_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{Cd}^{2+}}} \quad (c \text{ 为当量浓度})$$

■ 将 $u_{\text{H}^+} = u_{\text{Cd}^{2+}}$ ，代入上式，得到此时溶液必须满足的科尔劳施调整比：

$$\frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{Cd}^{2+}}} = \frac{t_{\text{H}^+} (\text{HCl 溶液中})}{t_{\text{Cd}^{2+}} (\text{CdCl}_2 \text{ 溶液中})}$$

- 因此可先用 Hittorf 法粗略测量待测 HCl 溶液中的 t_{H^+} ；
- 设 CdCl_2 溶液中的 $t_{\text{Cd}^{2+}}$ 已知，并在一定浓度范围内不变；
- 通过调整 CdCl_2 溶液的浓度 $c_{\text{Cd}^{2+}}$ ：

$$c_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{t_{\text{Cd}^{2+}}}{t_{\text{H}^+}} \cdot c_{\text{H}^+}$$

- 则此时溶液满足科尔劳施调整比：

$$\frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{Cd}^{2+}}} = \frac{t_{\text{H}^+} (\text{HCl 溶液中})}{t_{\text{Cd}^{2+}} (\text{CdCl}_2 \text{ 溶液中})}$$

- 可用界面移动法精确测量 t_{H^+} 。

298K时界面移动法测得的正离子迁移数 t_+

电解质	0.01(mol/L)	0.1(mol/L)	Δt_+
KCl	0.4902	0.4898	-0.0004
NaCl	0.3918	0.3854	-0.0063
BaCl ₂	0.4400	0.4253	-0.0147
LaCl ₃	0.4625	0.4375	-0.0250

3. 电动势法测离子迁移数（后面介绍）

电解质	0.01(mol/L)	0.1(mol/L)	Δt_+
KCl	t_+ 0.4902	t_+ 0.4898	- 0.0004
NaCl	t_+ 0.3918	t_+ 0.3854	- 0.0063
BaCl ₂	t_+ 0.4400	t_+ 0.4253	- 0.0147
LaCl ₃	t_+ 0.4625	t_+ 0.4375	- 0.0250

四、影响离子迁移数的因素

1. 浓度影响: $c \nearrow$, 正、负离子引力 \nearrow , $U_i \searrow$

◆同价离子: 正、负离子 $U_i \searrow$ 量大致相同, 所以对迁移数 t_i 的影响不大。如上表中 KCl、NaCl 溶液中的 t_+ 。

电解质	0.01(mol/L)	0.1(mol/L)	Δt_+
KCl	$t_+ 0.4902$	$t_+ 0.4898$	-0.0004
NaCl	$t_+ 0.3918$	$t_+ 0.3854$	-0.0063
BaCl ₂	$t_+ 0.4400$	$t_+ 0.4253$	-0.0147
LaCl ₃	$t_+ 0.4625$	$t_+ 0.4375$	-0.0250

- **不同价离子**：高价离子 $U_i \searrow$ 量较大，
 $\therefore t_i$ 下降明显，如上表中 BaCl₂、
 LaCl₃ 溶液中的 $t_{Ba^{2+}}$ 、 $t_{La^{3+}}$ 。

2. 温度影响:

- $T \nearrow$, $U_{\pm} \nearrow$, t_+ 、 t_- 趋于相近, 如

不同温度下的 t_+ (0.01N)

电解质溶液	0°C	50°C	
HCl	0.846	0.801	→ 趋于 0.5
BaCl ₂	0.437	0.475	→ 趋于 0.5

电解质	0.01(mol/L)	0.1(mol/L)
KCl	$t_+ 0.4902$	$t_+ 0.4898$
NaCl	$t_+ 0.3918$	$t_+ 0.3854$

3. 离子水合程度

■ 对于同价的碱金属盐溶液 KCl、NaCl（见上表）

◆ 虽然离子半径： $r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+}$

◆ 但水合程度： $\text{Na}^+ > \text{K}^+$

◆ 水合后携带的水分子量： $\text{Na}^+ > \text{K}^+$

◆ 即水合离子半径： $r_{\text{Na}^+ (\text{水合})} > r_{\text{K}^+ (\text{水合})}$

◆ $\therefore U_{\text{Na}^+ (\text{水合})} < U_{\text{K}^+ (\text{水合})}$ ，即： $t_{\text{Na}^+} < t_{\text{K}^+}$

不同温度下的 t_+ (0.01N)

电解质溶液	0°C	50°C	
HCl	0.846	0.801	→ 趋于 0.5
BaCl ₂	0.437	0.475	→ 趋于 0.5

推论:

- 用离子水合观点也可解释温度对迁移数 t_{\pm} 的影响

① 对于 BaCl₂ 溶液中的 Ba²⁺、Cl⁻，由于温度 $T \nearrow$ ，使 Ba²⁺ 的水合半径下降量更甚于 Cl⁻， $\therefore t_{\text{Ba}^{2+}} \nearrow$

不同温度下的 t_+ (0.01N)

电解质溶液	0°C	50°C	
HCl	0.846	0.801	→ 趋于 0.5
BaCl ₂	0.437	0.475	→ 趋于 0.5

② 对于 HCl 溶液中的 H^+ ，由于温度 $T \nearrow$ ，溶液中 H_2O 分子间氢键量 \searrow ，影响质子传递速度；而温度 $T \nearrow$ 使 Cl^- 的水合半径 \searrow ， $U_{Cl^-} \nearrow$ ；总效果使 $t_{H^+} \searrow$ 。

§ 7.4 电导测定的应用

一、电离度 α 和离解常数

- 弱电解质溶液稀溶液中，只有电离部分才承担传递电量；
- 无限稀时弱电解质溶液完全电离：

$$\lambda_m = \alpha (U_+ + U_-) F \quad (\text{弱电解质稀溶液})$$

$$\lambda_m^\infty = (U_+^\infty + U_-^\infty) F \quad (\text{无限稀溶液})$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_m}{\lambda_m^\infty} = \alpha \frac{U_+ + U_-}{U_+^\infty + U_-^\infty} \quad (1)$$

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^\infty} = \alpha \frac{U_+ + U_-}{U_+^\infty + U_-^\infty}$$

■ 引起弱电解质稀溶液的 λ_m 不同于无限稀溶液的 λ_m^∞ ，其原因有两：

- i) 电解质的不完全电离（即 α 因素）
- ii) 离子间的相互作用

$$\Rightarrow U_+ < U_+^\infty, \quad U_- < U_-^\infty$$

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^\infty} = \alpha \frac{U_+ + U_-}{U_+^\infty + U_-^\infty}$$

- 对于 α 很小的弱电解质稀溶液，离子间的相互作用很弱，浓度对离子淌度的影响可以忽略，即：

$$U_+ \approx U_+^\infty, \quad U_- \approx U_-^\infty$$

- 代入上式得，在 α 很小的弱电解质稀溶液中：

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^\infty} \approx \alpha$$

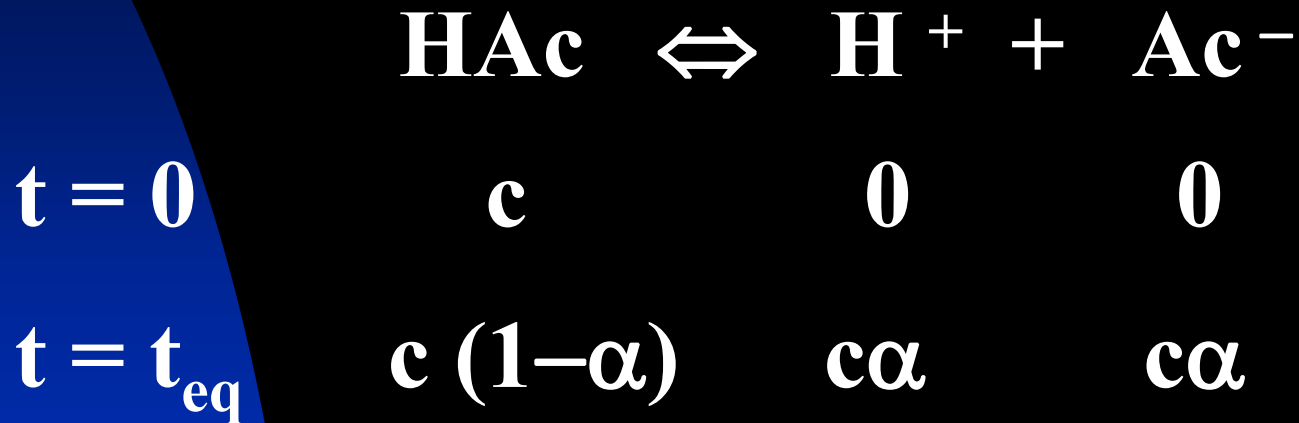
$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^\infty} = \alpha \frac{U_+ + U_-}{U_+^\infty + U_-^\infty}$$

λ_m —— 电导法求算；

λ_m^∞ —— 强电解质的 λ_m^∞ 推算。

例：由离解度 $\alpha \Rightarrow$ 离解常数 K_c
 \Rightarrow *Ostwald* 稀释定律

- 1-1 型的弱电解质 HAc 的电离：



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

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

对于溶液（液相）反应，也常用 K_c 表示热力学平衡常数 K_c^\ominus ：

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

K_c 无量纲量，用分母 c^\ominus 消除其浓度量纲。

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

$$\Rightarrow \frac{\lambda_m^\infty - \lambda_m}{\lambda_m \cdot \lambda_m^\infty} = \frac{1}{K_c \cdot (\lambda_m^\infty)^2} \left[\left(\frac{c}{c^\ominus}\right) \cdot \lambda_m \right]$$

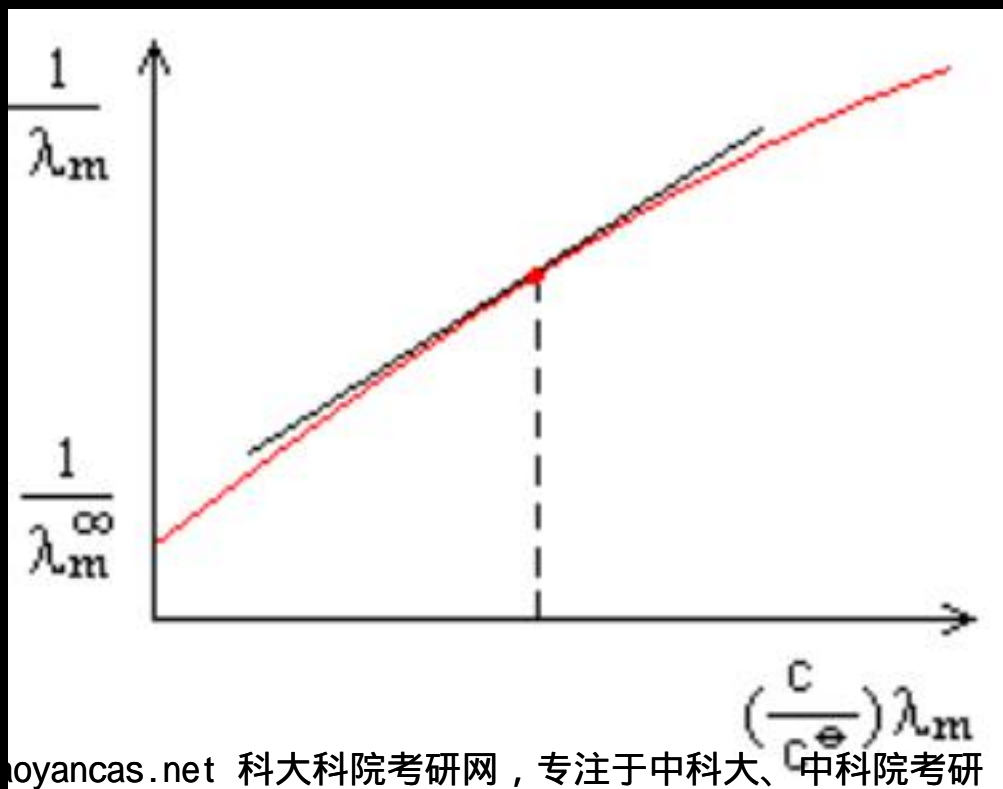
$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_m^\infty} + \frac{1}{K_c (\lambda_m^\infty)^2} \left[\frac{c}{c^\ominus} \cdot \lambda_m \right]$$

— *Ostwald* 稀释定律

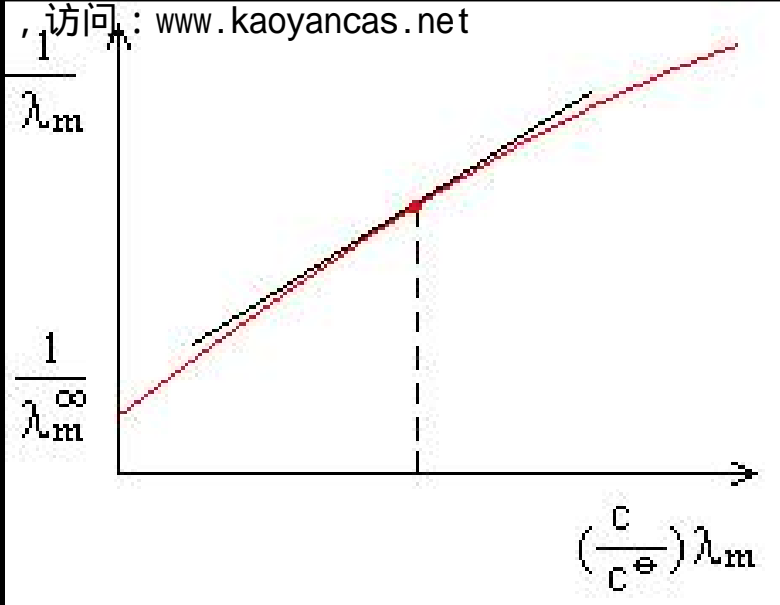
$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_m^\infty} + \frac{1}{K_c (\lambda_m^\infty)^2} \left[\frac{c}{c^\ominus} \cdot \lambda_m \right]$$

— Ostwald 稀释定律

作图： $\frac{1}{\lambda_m} \sim \frac{c}{c^\ominus} \lambda_m$



$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_m^\infty} + \frac{1}{K_c (\lambda_m^\infty)^2} \left[\frac{c}{c^\ominus} \cdot \lambda_m \right]$$

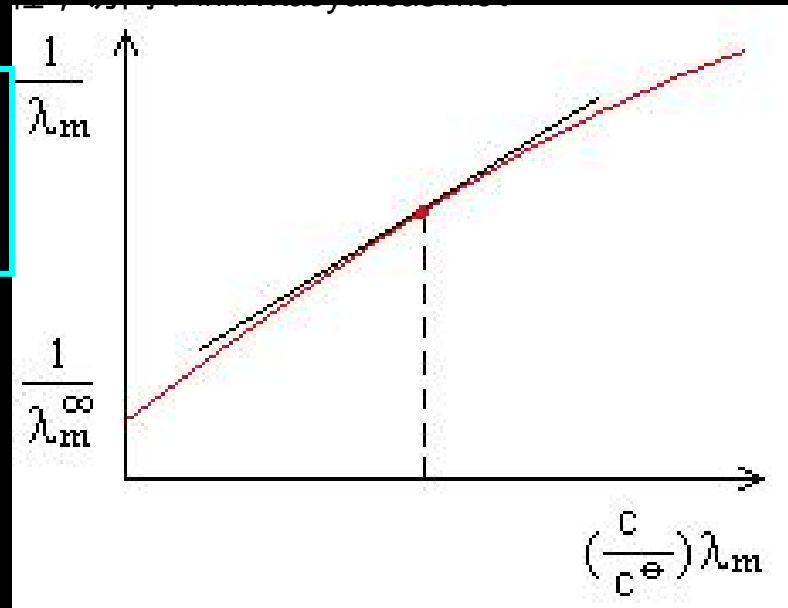


■ λ_m 值可下式由求得:

$$\lambda_m = \kappa / c = G \cdot K_{\text{cell}} / c$$

- 浓度为 c 时, 切线的斜率为 $1 / K_c (\lambda_m^\infty)^2 \Rightarrow K_c$ 值。
- 对不同的浓度 c , 可求每一个浓度的 K_c 值。

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_m^\infty} + \frac{1}{K_c (\lambda_m^\infty)^2} \left[\frac{c}{c^\ominus} \cdot \lambda_m \right]$$



- 由图中曲线看出，低浓度时，斜率为常数，即 HAc 稀溶液的 K_c 近于一常数（解离常数）。
- 可用电导法测定 K_c 。

注意:

- Ostwald 稀释定律不适合于强电解质溶液，因强电解质在溶液中几乎全部电离，离子间的相互作用不能忽略，则公式：

$$\lambda_m / \lambda_m^\infty = \alpha$$

不再适用。而且强电解质溶液中一般也不适用电离度 α 的概念。

二、难溶盐的饱和浓度及溶解度的测定

- 由于难溶盐的溶解度很小，难以用普通的滴定方法测定，可用电导法测其饱和溶液的电导率 $\kappa_{\text{液}}$ ：

$$\kappa_{\text{液}} = \kappa_{\text{盐}} + \kappa_{\text{水}}$$

或

$$\kappa_{\text{盐}} = \kappa_{\text{液}} - \kappa_{\text{水}}$$

由

$$\lambda_{\text{盐}} = (\kappa_{\text{盐}} / c_{\text{盐}}) \times 10^{-3}$$

$$\lambda_{\text{盐}} = (\kappa_{\text{盐}} / c_{\text{盐}}) \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow c_{\text{盐}} = (\kappa_{\text{盐}} / \lambda_{\text{盐}}) \times 10^{-3}$$

(c 为当量浓度, 单位: mol/L)

- 对于难溶盐的极稀溶液:

$$\lambda_{\text{盐}} \approx \lambda_{\text{盐}}^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}$$

- 代入 $c_{\text{盐}} = (\kappa_{\text{盐}} / \lambda_{\text{盐}}) \times 10^{-3}$ 得:

$$c_{\text{盐}} = \frac{\kappa_{\text{盐}} \times 10^{-3}}{\lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}}$$

式中： $c_{\text{盐}}$ 为当量浓度，单位：mol/L；

λ_{+}^{∞} 、 λ_{-}^{∞} 为极限当量电导率，如：

$$\lambda^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}\right)、\lambda^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right)$$

• **溶解度定义：** 单位质量 (1kg) 溶剂所溶解固体的单位质量 (1kg) 数——无量纲量，相当于溶质、溶剂的质量比。

■ 对于极稀的水溶液：

1 kg 溶剂 ~ 1 升溶液 $\sim 1\text{ kg}$ 溶液

■ 即：难溶物的溶解度为每 kg 溶液溶解的固体 kg 数（无量纲量）

■ **难溶盐溶解度 = $c_{\text{盐}}(\text{mol/kg}) \cdot M_{\text{盐}}(\text{kg/mol})$**

— 无量纲量

■ **其中: $c_{\text{盐}}(\text{mol/kg}) \sim c_{\text{盐}}(\text{mol/L})$**

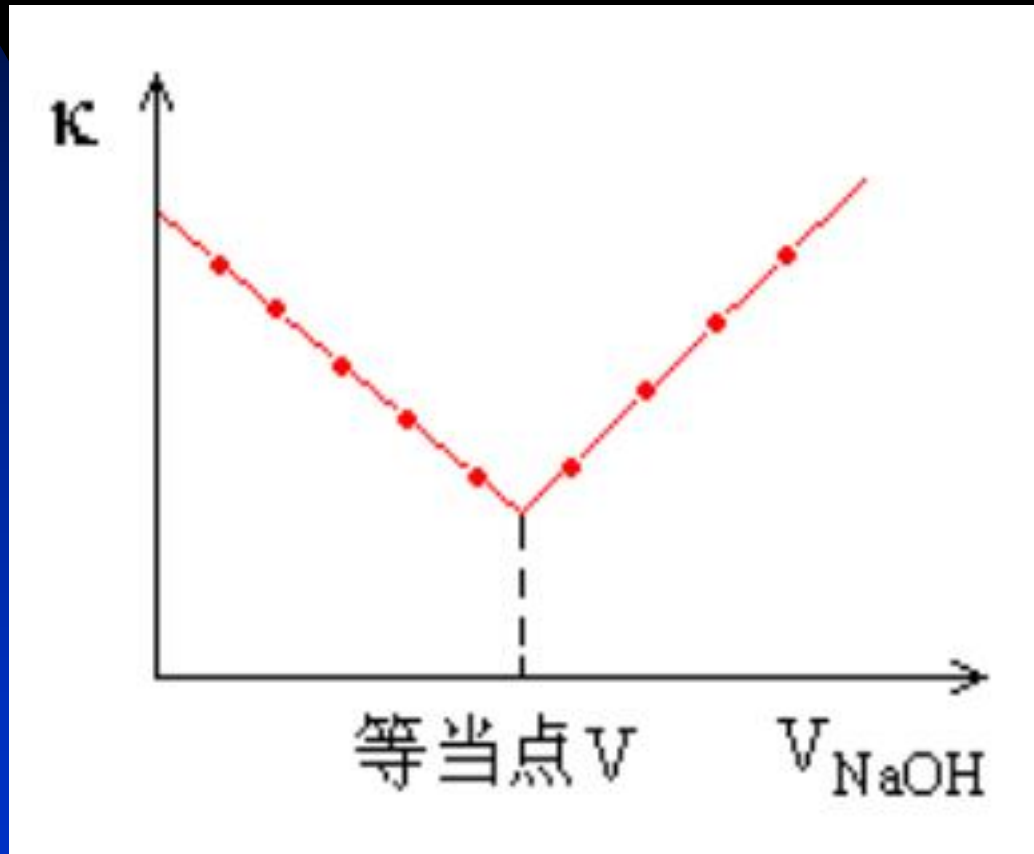
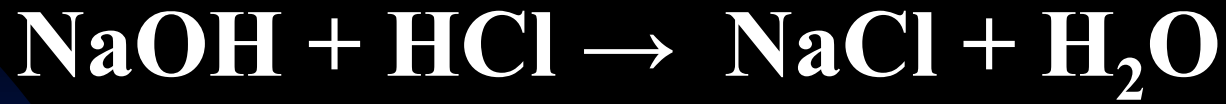
— 饱和当量浓度

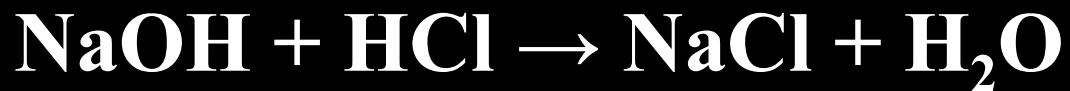
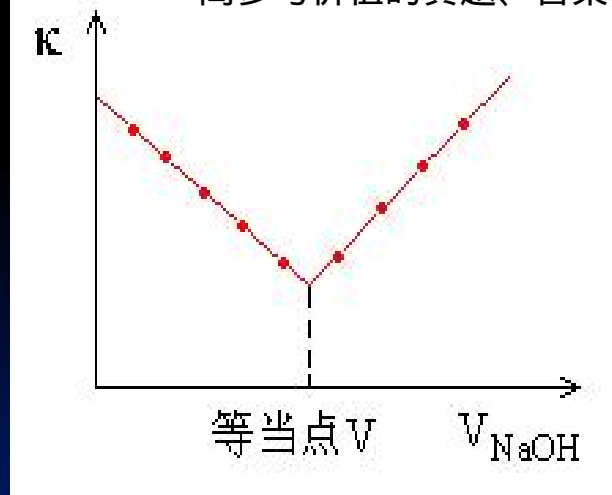
$M_{\text{盐}}(\text{kg/mol})$ — 当量质量

三、电导滴定

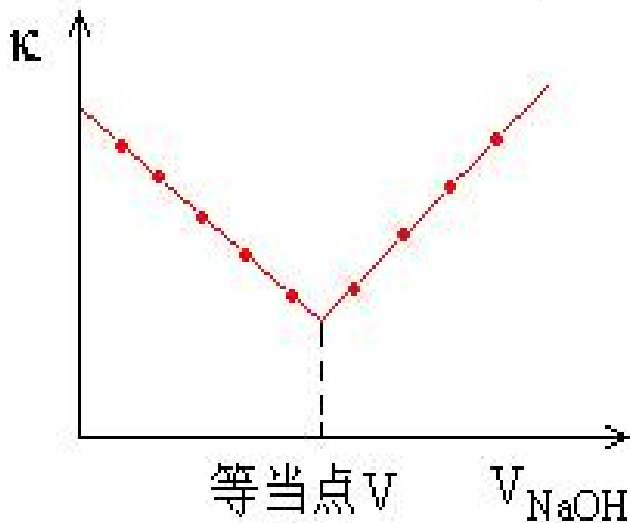
- 普通的滴定分析技术要求高（尤其在等当点附近）；
- 利用滴定终点前后溶液电导变化来确定滴定终点（等当点）——电导滴定。

1. 用 NaOH 滴定 HCl:



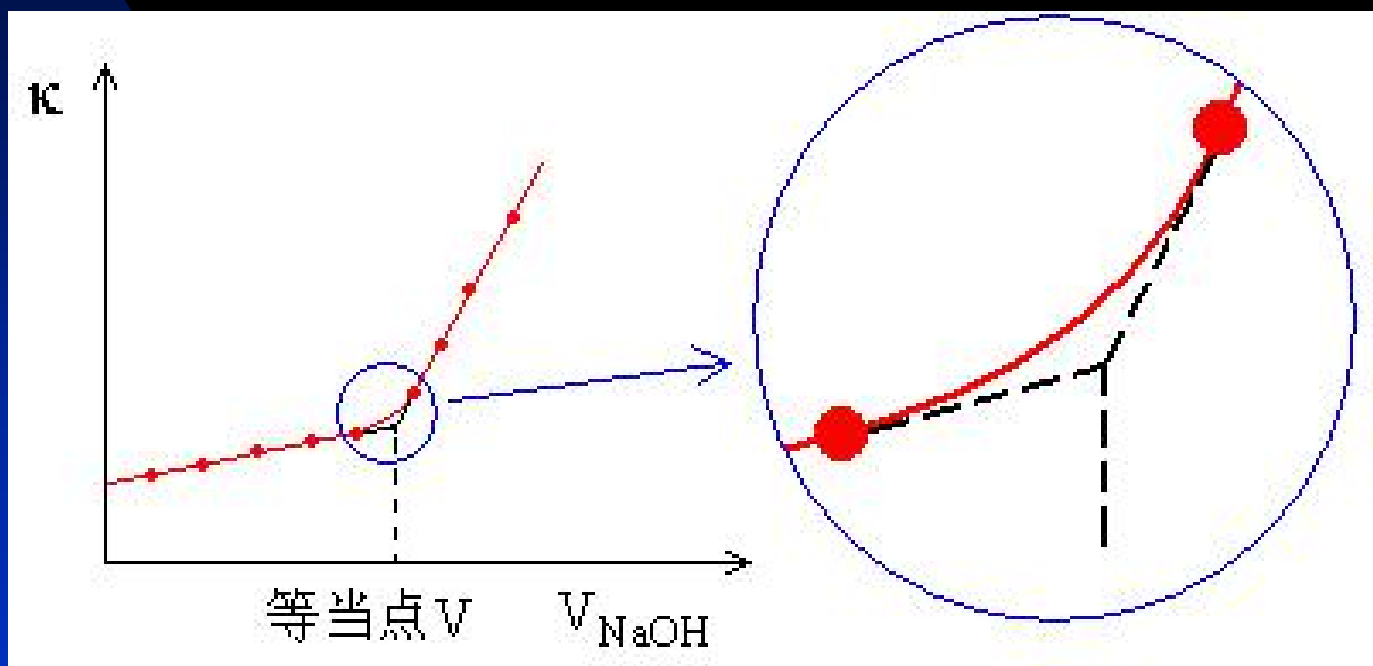
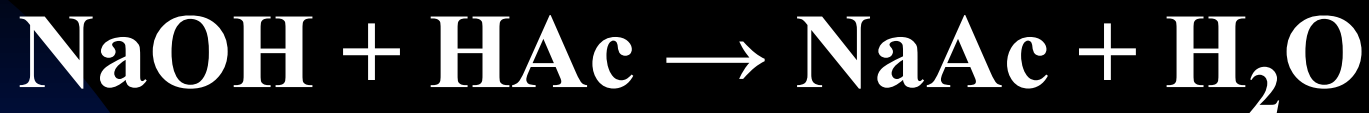


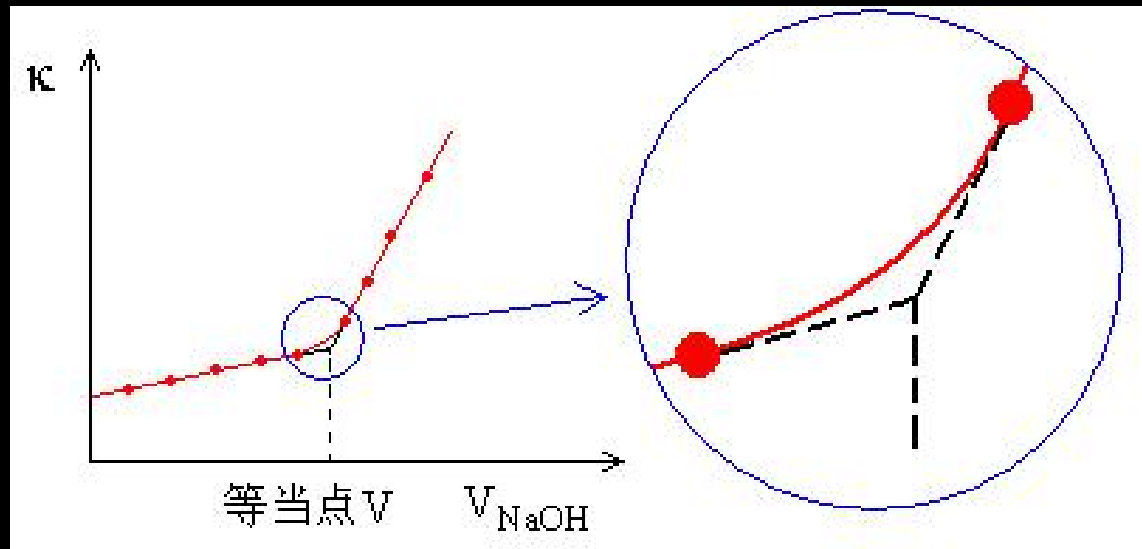
- 初始： H^+ 、 Cl^- 参与电导， H^+ 电导率很大，电导 κ 较大；
- 滴入NaOH：部分 H^+ 与 OH^- 生成 H_2O ，相当于用电导能力较小的 Na^+ 代替了部分 H^+ ，所以溶液的电导下降；



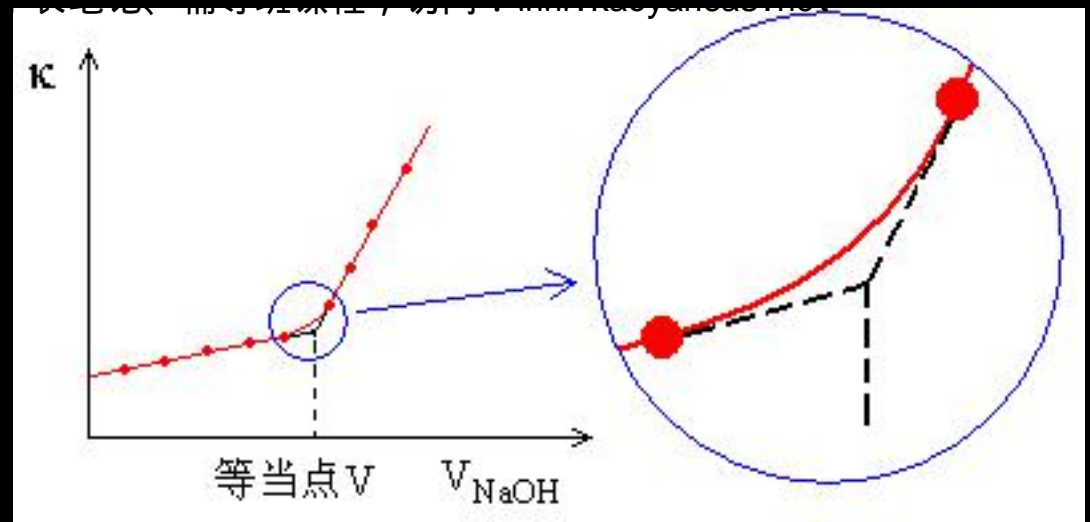
- 在等当点：反应完全，所有 H^+ 全被 Na^+ 取代，溶液电导降至最低；
- 过量NaOH： OH^- 的电导率很大，过量的 Na^+ 、 OH^- 使溶液电导率明显增大。

2. 用 NaOH 滴定 HAc



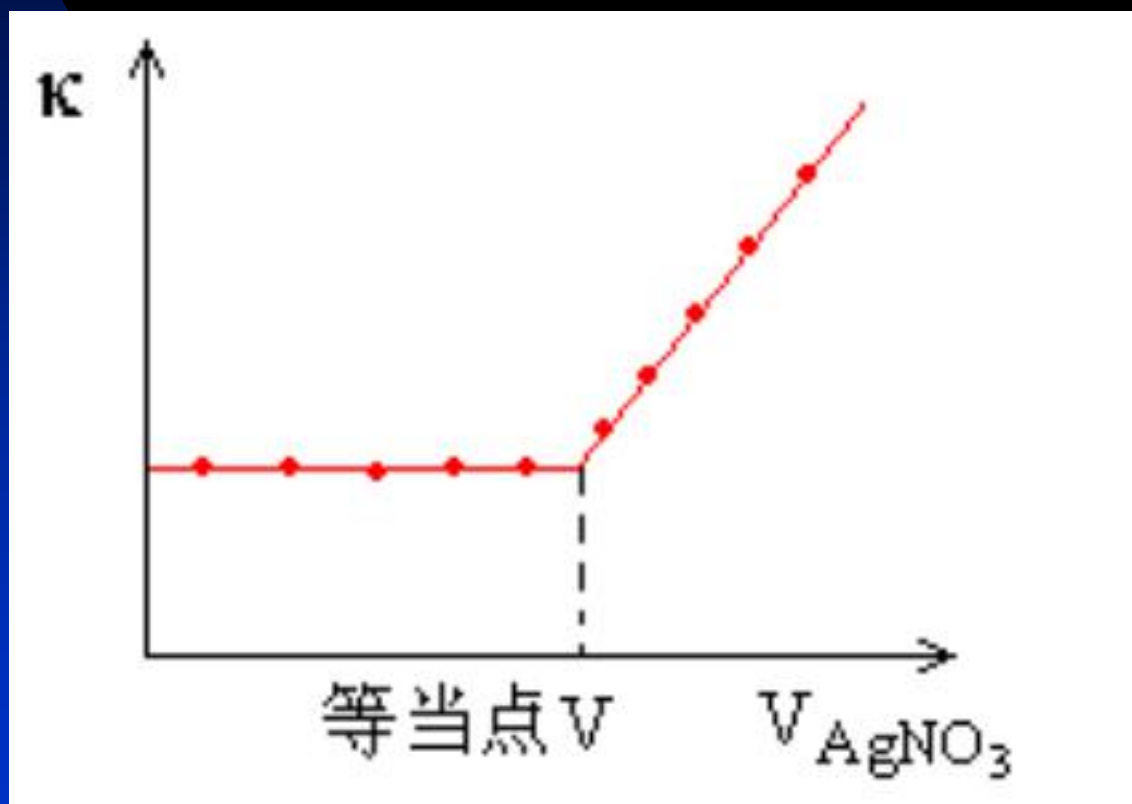
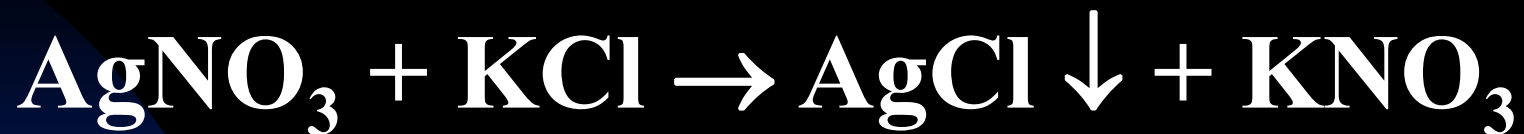


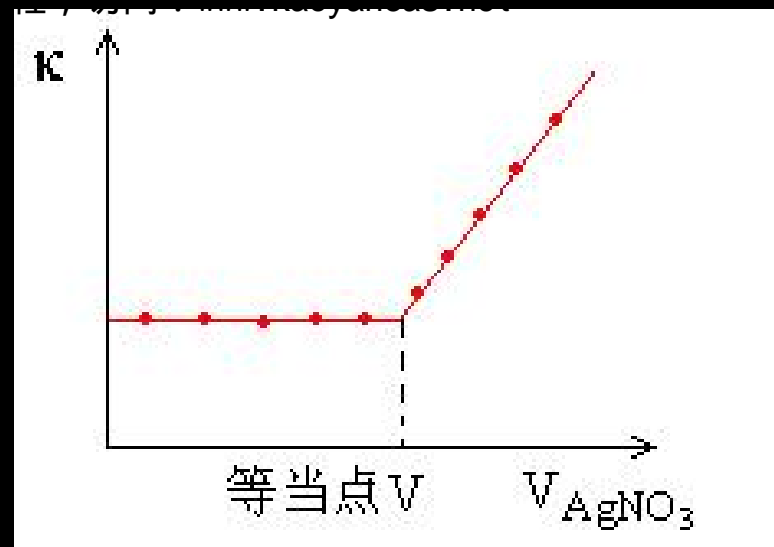
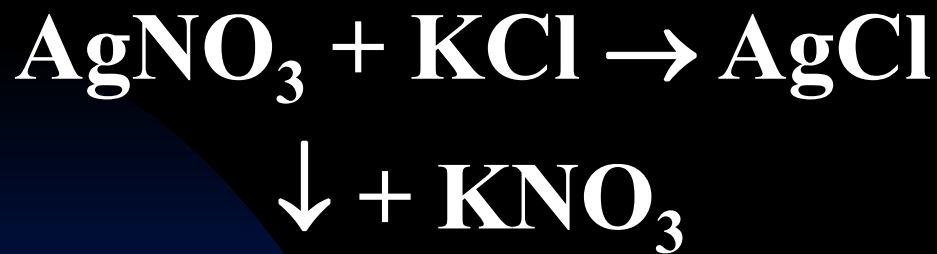
- 初始：弱酸的电导率较低 (α 低)；
- 滴入NaOH，部分HAc生成强电解质NaAc，电导率增加；



- 过量NaOH，过量的OH⁻、Na⁺参加电导，电导率增加更快；其转折点的 V_{NaOH} 为等当点，但由于生成物NaAc的水解使（弧型）曲线的转折点不明确；
- 可用沿长线相交确定等当点。

3. 利用沉淀反应电导滴定





- 滴定过程：部分的 KCl 被 KNO_3 取代，电导 κ 几乎不变（但若反应产生两种沉淀，则电导 κ 下降）；
- 等电点后：过量的盐 AgNO_3 使电导率 κ 迅速增加。

要求：

了解各种不同类型电导滴定曲线的大致形状。

4. 电导滴定的优点

- i) 对有色溶液的滴定，观察指示剂的变色困难，电导滴定终点易测；
- ii) 可用于无合适指示剂下的滴定；
- iii) 等电点的确定用沿长线相交法，滴定操作方便。

四、电导法检验水的纯度

	$\kappa \text{ (}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$
i) 普通蒸馏水（一次蒸溜水）；	$\sim 10^{-3}$
ii) 二次蒸馏水（经 KMnO_4 ， KOH 溶液处理除去 CO_2 、有机杂质，再用石英器皿蒸馏	$< 10^{-4}$
iii) 三次蒸溜水	更低
iv) 纯水（计算值）	$\sim 10^{-6}$

纯水电导率 ($\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) 的估算:

$$\text{pH} = 7, [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

■ 无限稀弱电解质 (水) :

$$\text{■ } c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{■ } \kappa &= \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{OH}^-} = \lambda_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \\ &= (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \cdot c_{\text{H}^+} \approx (\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} + \lambda_{\text{OH}^-}^{\infty}) \cdot c_{\text{H}^+} \\ &= (349.82 + 198.0) \times 10^{-4} \\ &= 5.5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \end{aligned}$$

高纯度的水（电导水）应用于：

- ① 半导体工业；
- ② 涉及电量测量的研究（如测难溶盐溶解度）。

通过测定水的电导率 κ

⇒ 检验水的纯度

电导法检验纯度水的优点：

- 仪器便宜（电桥法），操作方便易推广。

缺点：

- 测得的电导为水中所有离子的总电导，选择性较差，不能确定杂质的种类。

§ 7.5 电解质溶液的活度和活度系数

一、活度 a 、活度系数 γ 的引出

1. 服从 *Henry* 定律的稀溶液

- 组分 i 气相压力:

$$P_i^g = k_m (m_i / m^\ominus)$$

(k_m 为 Henry 常数, 单位 P_a)

- 气-液平衡时: $\mu_i = \mu_i^l = \mu_i^g$

$$\mu_i = \mu_i^g = \mu_i^g(T, P^\ominus) + RT \ln(P_i^g/P^\ominus)$$

(理想气体假设)

$$= \mu_i^g(T, P^\ominus) + RT \ln[k_m(m_i/m^\ominus)/P^\ominus]$$

$$= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(k_m/P^\ominus)$$

$$+ RT \ln(m_i/m^\ominus)$$

即:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(k_m/P^\ominus) + RT \ln(m_i/m^\ominus)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(k_m/P^\ominus) + RT \ln(m_i/m^\ominus)$$

或：
$$\mu_i = \mu_i(T, k_m) + RT \ln(m_i/m^\ominus)$$

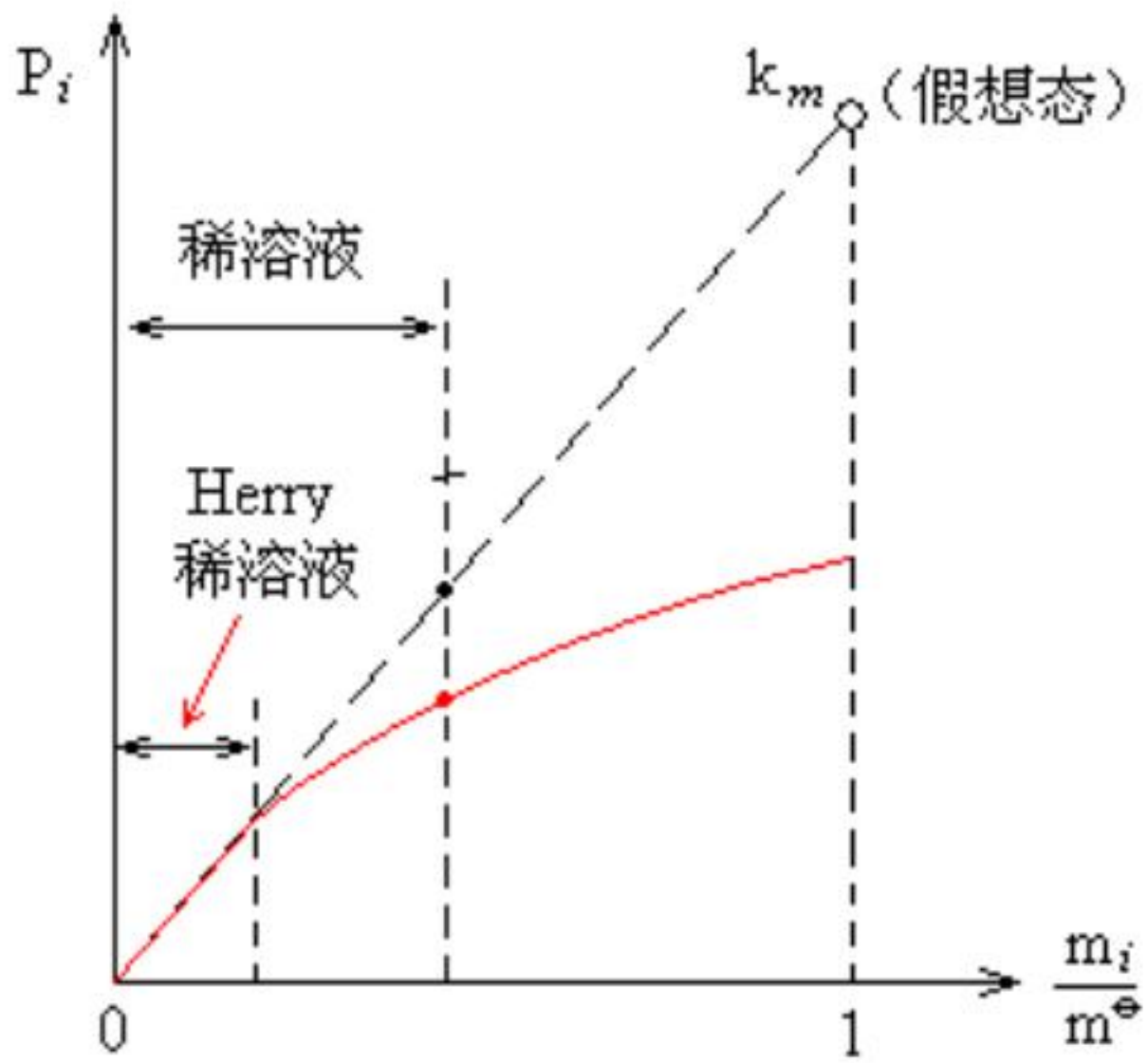
■ 式中：

◆ $P^\ominus = 1 \text{ atm}$ ； $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ ；

◆ $\mu_i(T, k_m)$ ：标准态化学势，为浓度

$m_i = m^\ominus$ ，且满足 Henry 定律：

$P_i^g = k_m(m_i/m^\ominus) = k_m$ 的假想态化学势。



2. 一般稀溶液中，组分 i 对 *Henry* 定律有偏差

- 引入校正因子 γ_i 修正 P_i^g 对 *Henry* 定律的偏差：

$$P_i^g = k_m \cdot \gamma_i \cdot (m_i / m^\ominus)$$

(γ_i 为 $\gamma_{m,i}$ 的简写)

$$\Rightarrow \mu_i = \mu_i(T, k_m) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i / m^\ominus)]$$

$$\mu_i = \mu_i(T, k_m) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i / m^\ominus)]$$

- 式中： $\mu_i(T, k_m)$ 为浓度 $m_i = m^\ominus$ ， $\gamma_i = 1$ 且满足Herry定律的（假想）标准状态的化学势。
- 可简写成：

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i / m^\ominus)]$$

— $\mu_i(T)$ ：与温度、压力有关的常数

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i/m^\ominus)]$$

- 对于液相组分，外压对 μ_i 的影响不大，故上式可表示为：

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i/m^\ominus)]$$

- $\mu_i^\ominus(T)$ 为假想标准态下组分 i 的化学势（只与温度有关的常数）。

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln [\gamma_i \cdot (m_i/m^\ominus)]$$

- 为使化学势的表达式在数学形式上保持简单并与理想溶液的一致，Lewis 提出了“活度”的概念：

$$a_i \equiv \frac{m_i}{m^\ominus} \cdot \gamma_i$$

(其中 γ_i 为活度系数)

$$a_i \equiv \frac{m_i}{m^\ominus} \cdot \gamma_i$$

则组分 i 在溶液中的化学势：

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i$$

显然，当 $m_i \rightarrow 0$ ，服从亨利定律：

即：

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln a_i$$

■ 注意点：

- 1) 式中 $\mu_i^\ominus(T)$ 表示假想的标准状态： $m_i = m^\ominus$ ，且满足 *Henry* 定律 ($\gamma_i = 1$) 的状态的化学势；
- 2) 活度 a_i 及活度系数 γ_i 均为无量纲量；
- 3) 上述 μ_i 为**非电解质**组分 i 在水溶液中的化学势。

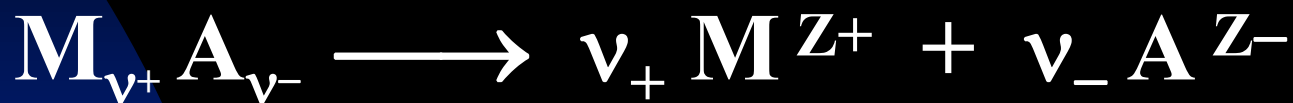
二、电解质溶液的活度、活度系数

1. 电解液中组分 i 的活度 a_i

- 电解液中组分的构成较非电解质溶液要复杂。
- 通常强电解质溶于水后，完全电离成正、负离子，且正、负离子间存在着静电引力，存在一部分离子对（**IP**）。

■ 如：电解质 $M_{\nu+}^{Z+}A_{\nu-}^{Z-}$ 溶于水。

■ 完全电离后：



■ 体系自由能变化（完全电离）：

$$dG = -SdT + VdP + \mu_l dn_l + \mu_i dn_i$$

（溶剂） （溶质）

■ 其中电解质溶质引起的化学势变化：

$$dG = -SdT + VdP + \mu_l dn_l + \mu_i dn_i$$

$$\mu_i dn_i = \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_{IP} dn_{IP}$$

$$= \mu_+ (v_+ dn_i - dn_{IP}) + \mu_- (v_- dn_i - dn_{IP})$$

$$+ (\mu_+ + \mu_-) dn_{IP}$$

$$= (v_+ \mu_+ + v_- \mu_-) dn_i$$

代入化学势定义式，得电解质 i 的化学势：

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_l} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_l} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

- 即：电解质溶液组分 i 的化学势可用其电离后各离子的化学势之（计量系数）和来表示。
- 对于离子的化学势，类似于非电解质溶质分子，其化学势可表达成如下形式：

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

其中：

- ◆ $a_+ = (m_+/m^\ominus) \gamma_+$ ， a_+ 为离子活度；
 - ◆ γ_+ 为离子活度系数；
 - ◆ $\mu_+^\ominus(T)$ 为假想标准态 ($m_+ = m^\ominus$ ，且 $\gamma_+ = 1$) 的化学势。
- 则电解质 $i (M_{v+} A_{v-})$ 的化学势可化成：

$$\begin{aligned}\blacksquare \mu_i &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \\ &= \nu_+ [\mu_+^\ominus (T) + RT \ln a_+] \\ &\quad + \nu_- [\mu_-^\ominus (T) + RT \ln a_-] \\ &= (\nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus) + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})\end{aligned}$$

■ 或表达成：

$$\mu_i = \mu_i^\ominus (T) + RT \ln a_i$$

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

$$\mu_i = \mu_i^\ominus (T) + RT \ln a_i$$

■ 比较上两式：

$$\Rightarrow \mu_i^\ominus (T) = v_+ \mu_+^\ominus (T) + v_- \mu_-^\ominus (T)$$

—— 假想标准态化学势

$$a_i = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$$

—— 离子活度之幂乘积

结论：

- 电解质 i 在溶液的活度 a_i 为其相应离子活度的幂乘积。

$$a_i = a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}$$

2. 平均活度 a_{\pm} 、平均活度系数 γ_{\pm}

- 电解质溶液中正、负离子总是同时存在；
- 热力学方法只能得到电解质的化学势和活度；得不到单种离子的化学势和活度。
- 所以我们采用正、负离子的平均活度 a_{\pm} 来表示电解质溶液中离子的活度。

定义离子平均活度：

$$a_{\pm} \equiv (a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = a_i^{1/\nu}$$

(其中 $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$)

- 离子平均活度 a_{\pm} 为正负离子活度 a_{+} , a_{-} 的几何平均。

- 则：
$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^{\ominus}(\text{T}) + \text{RT} \ln a_i \\ &= \mu_i^{\ominus}(\text{T}) + \nu \text{RT} \ln a_{\pm}\end{aligned}$$

(a_{\pm} 为可测量)

■ 相应地我们定义：

◆ 平均离子浓度：

$$\mathbf{m}_{\pm} \equiv (\mathbf{m}_{+}^{\nu_{+}} \mathbf{m}_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

◆ 平均活度系数：

$$\gamma_{\pm} \equiv (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

则： $a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu^{+}} \cdot a_{-}^{\nu^{-}}$

$$= [(m_{+}/m^{\ominus}) \cdot \gamma_{+}]^{\nu^{+}} \cdot [(m_{-}/m^{\ominus}) \gamma_{-}]^{\nu^{-}}$$

$$= [m_{+}^{\nu^{+}} m_{-}^{\nu^{-}} / (m^{\ominus})^{\nu}] \cdot (\gamma_{+}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})$$

$$= [(m_{\pm}/m^{\ominus}) \gamma_{\pm}]^{\nu}$$

即：

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

对于强电解质： $m_{+} = \nu_{+} m$, $m_{-} = \nu_{-} m$

例：

(1) HCl 溶液，浓度 m ，则：

- $m_{\pm} = (m \cdot m)^{1/2} = m$
- $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{1/2}$
- $a_{\pm} = (m / m^{\ominus}) \cdot \gamma_{\pm}$
- $a = a_{\pm}^2 = (m / m^{\ominus})^2 \gamma_{\pm}^2$

(2) Na_2SO_4 溶液, 浓度 m , 则:

- $\nu_+ = 2, \nu_- = 1, m_+ = 2m, m_- = m$
- $m_{\pm} = [(2m)^2 \cdot (m)^1]^{1/3} = 4^{1/3} m$
- $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-)^{1/3}$
- $a_{\pm} = (m_{\pm}/m^{\ominus}) \cdot \gamma_{\pm} = 4^{1/3} (m/m^{\ominus}) \cdot \gamma_{\pm}$
- $a = a_{\pm}^3 = 4 (m/m^{\ominus})^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$

3. 活度系数的测定

(1) 蒸气压法:

$$P = k_m \cdot (m / m^\ominus) \cdot \gamma \quad (\text{Henry 定律})$$

- 作图: $P \sim (m / m^\ominus)$, 外推法求常数 k_m :

$$k_m = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{P}{(m / m^\ominus)} \Rightarrow \gamma = \frac{P}{k_m (m / m^\ominus)}$$

- 适用于挥发性非电解质稀溶液。

(2) 冰点降低法

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_A}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T$$

式中： $\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}_A$ 为溶剂 A 的摩尔熔化热

- 适用于非挥发性非电解质稀溶液。

(3) 电动势测定法（后介绍）：

通过测定电池电动势 \Rightarrow

相应电解质溶液的活度 a_i

对于电解质：
$$a_i = a_{\pm}^{\nu} = \left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \cdot \gamma_{\pm} \right)^{\nu}$$

$$\Rightarrow \gamma_{\pm} = \frac{a_i^{1/\nu}}{(m_{\pm} / m^{\ominus})}$$

4. 影响 γ_{\pm} 的因素

(1) 浓度影响: $m \rightarrow 0, \gamma_{\pm} \rightarrow 1$

a) $m \searrow, \gamma_{\pm} \nearrow$, 一般情况下 $\gamma_{\pm} < 1$;

b) m 增大到一定程度 (3.0 m) 时,

$\gamma_{\pm} \nearrow$, 甚至 $\gamma_{\pm} > 1$ 。

解释：

- m 增大到一定值，离子的水化作用造成大量溶剂分子被束缚在离子水化层周围而不能自由运动；
- 这使自由的溶剂分子数量明显下降，等效于溶质的活度剧增。
- 活度的增加速度超过浓度的增加速度，所以 γ_{\pm} 也随之增大。

不同类型电解质的 γ_{\pm} (298K) 实验值

m	0.01	0.1	1.00	3.00 (mol/L)
1-1型 HCl	0.904	0.795	0.810	1.320 (离子水化)
1-1型 NaCl	0.904	0.789	0.659	0.709 (离子水化)
2-1型 BaCl₂	0.725	0.469	0.399	----
2-2型 CuSO₄	0.444	0.164	0.044	----

m	0.01	0.1	1.00	3.00 (mol/L)
1-1型 HCl	0.904	0.795	0.810	1.320 (离子水化)
1-1型 NaCl	0.904	0.789	0.659	0.709 (离子水化)
2-1型 BaCl ₂	0.725	0.469	0.399	----
2-2型 CuSO ₄	0.444	0.164	0.044	----

(2) 离子价态影响

- a) 同价型电解质稀溶液（如 HCl、NaCl），浓度 m 相同时， γ_{\pm} 相差很小；
- b) 不同价型电解质稀溶液，浓度 m 相同时，正、负离子价数之积越高， γ_{\pm} 越小。

结论：

- 稀溶液中，离子浓度和价数对 γ_{\pm} 有影响，而且离子价数的影响更大。
- 据此，*Lewis* 在 1921 年将离子浓度和价数对 γ_{\pm} 的影响的综合起来考虑，提出了离子强度 (I) 的概念。

三、离子强度

定义：溶液的离子强度即溶液中每种离子*i*的质量摩尔浓度 m_i 与离子价数 Z_i 平方之积的和的一半。

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

说明:

- 1) 对弱电解质溶液, 式中 m_i 实为电离后离子的浓度 ($m_i = m \cdot \alpha \cdot \nu_i$, ν_i 为电解质分子式中离子 i 的计量系数)
- 2) I 即 I_m , I 的单位 (量纲) 同质量摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 。

3) 对于稀溶液

$$m_i = \frac{n_i}{W_A} \approx \frac{n_i}{W_{\text{sln}}} = \frac{n_i}{\rho_{\text{sln}} \cdot V} = \frac{c_i}{\rho_{\text{sln}}} \approx \frac{c_i}{\rho_A}$$

$$I = \frac{1}{2\rho_{\text{sln}}} \sum_i c_i Z_i^2 \approx \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2$$

其中：A表示溶剂； $\rho_A=1 \text{ kg/L}$ ；sln表示溶液；

对于稀的水溶液： $m_i \approx c_i$

$$I = \frac{1}{2\rho_{\text{sln}}} \sum_i c_i Z_i^2 \approx \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

注意：

- 用此公式时 I 单位还是 mol / kg
- c_i : mol / L, ρ_{sln} : kg / L;
 $\Rightarrow I$: mol / kg

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

4) 物理意义:

- 离子强度是溶液中由于离子电荷所形成的静电场强度的一种度量。

例: 对于 $m = 0.1 \text{ mol/kg}$ 的 BaCl_2 溶液

$$\begin{aligned} I &= (1/2) (m \times 2^2 + 2m \times 1^2) \\ &= 3m = 0.3 \text{ (mol/kg)} \end{aligned}$$

m	0.01	0.1	1.00	3.00 (mol/L)
1-1型 HCl	0.904	0.795	0.810	1.320 (离子水化)
1-1型 NaCl	0.904	0.789	0.659	0.709 (离子水化)
2-1型 BaCl ₂	0.725	0.469	0.399	----
2-2型 CuSO ₄	0.444	0.164	0.044	----

- 由上表中的实验数据可知，随着离子强度 I 的增加，稀溶液的活度系数 γ_{\pm} \searrow 。对于溶液活度系数 γ_{\pm} 与 I 之间的关系，*Lewis* 得到一个经验式：

$$\log \gamma_{\pm} = -C \cdot I^{1/2} \quad (C \text{ 为常数})$$

- 此式也可由 *Debye-Hückel* 离子互吸理论推得。

§ 7.6 *Debye-Hückel* 强电解质溶液

离子互吸理论

引言

- ***Arrhenius* 电离说** 电解质在溶液中部分电离，离子和未电离的分子之间呈动态平衡：



- **电离说的基本假设** 忽略溶液中离子间的相互作用，较好地适用于弱电解质溶液（离子浓度很低的溶液）。

例如

- 在用电离说推导稀释定律：

$$\alpha = \lambda_m / \lambda_m^\infty$$

时，忽略了离子间的相互作用，所以它只适合于弱电解质溶液，而对强电解质溶液不适合。

- 对于强电解质溶液，可用 *D-H* 离子互吸理论来阐述。

一、*D-H*理论的基本假设

- 1) 强电解质溶液完全电离（适合于稀溶液）；
- 2) 设离子为具有球对称性电场的带电圆球（忽略离子结构，刚球模型）；
- 3) 离子在静电力场中的分布服从 *Boltzmann* 分布；

4) 离子间只存在库仑力作用，其作用能小于热运动能 $k_B T$ （适合于稀溶液）；

5) 溶液的介电常数与溶剂相差不大（可忽略差异，适合于稀溶液），

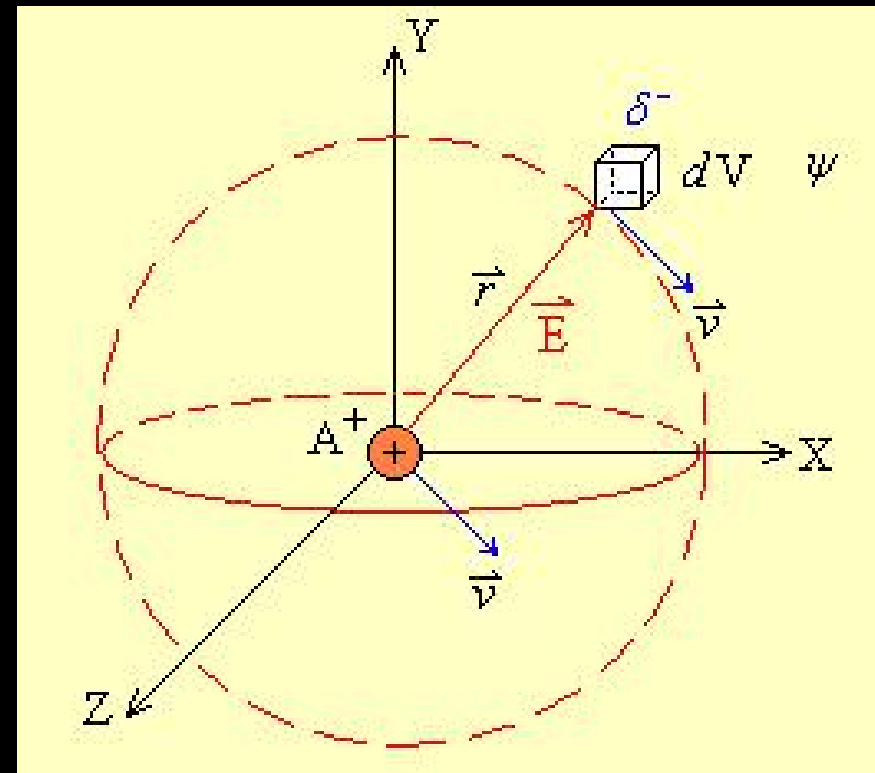
$$D_{\text{sln}} \approx D_A。$$

二、*D-H*理论的物理模型——离子氛

1. 微体积元 dV 的选取

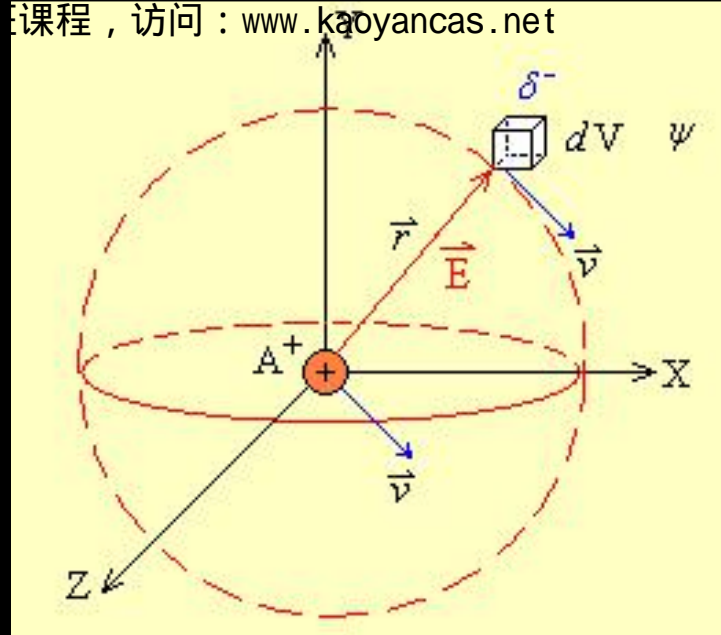
- 1) 若将 dV 固定在溶液内部某一位置，由于溶液的电中性，在观察时间 dt 内，微体积元 dV 的时间平均电荷值为零。

2) 若将微体积元 dV 定位于距某一个中心离子 (A^+) 固定矢量的位置上, 如图:



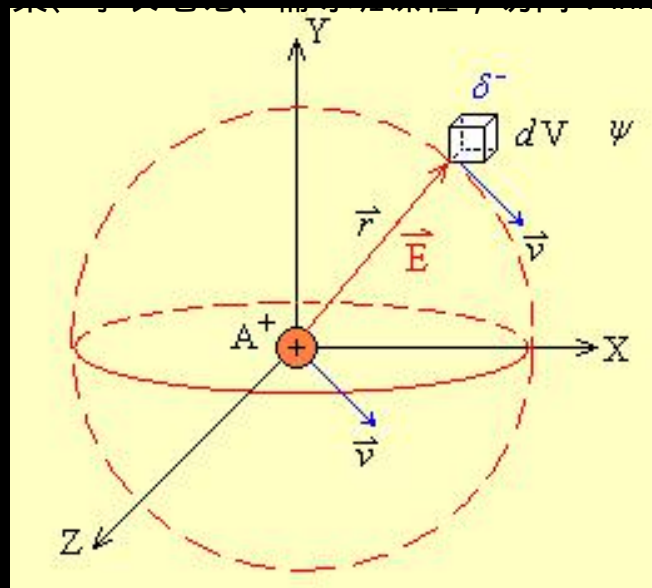
$$\vec{r} \quad (|\vec{r}| = 1 \sim 100\text{nm})$$

- 由于中心离子的运动，微体积元 dV 也随之以运动；



- 因为正离子 A^+ 趋于吸引负离子，排斥正离子，所以如此选取的微体积元 dV 的时间平均电荷值为负值；
- 这就是 D-H 理论所选取的微体积元 dV 。

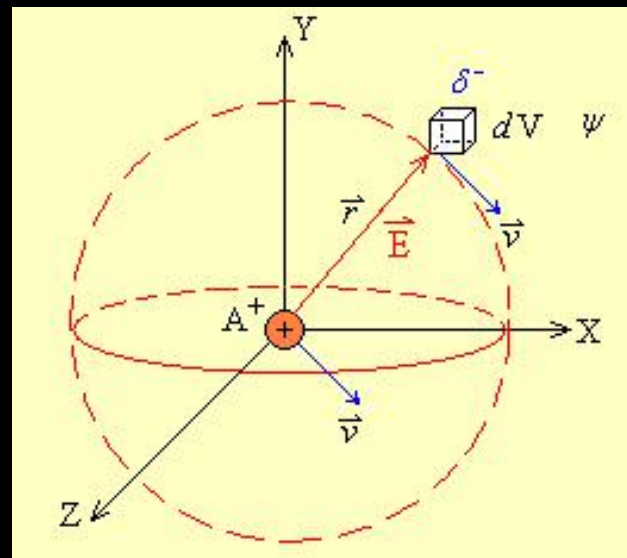
2. 球形电场



中心离子 A^+ 与带负电的 dV 之间建立了一个电场 \vec{E} , dV 在电场中的电位为 ψ 。根据假设 (2), 离子为带电圆球, 离子电场是球对称的, 即中心离子 A^+ 与周围带负电的球形区域构成一个球形电场。

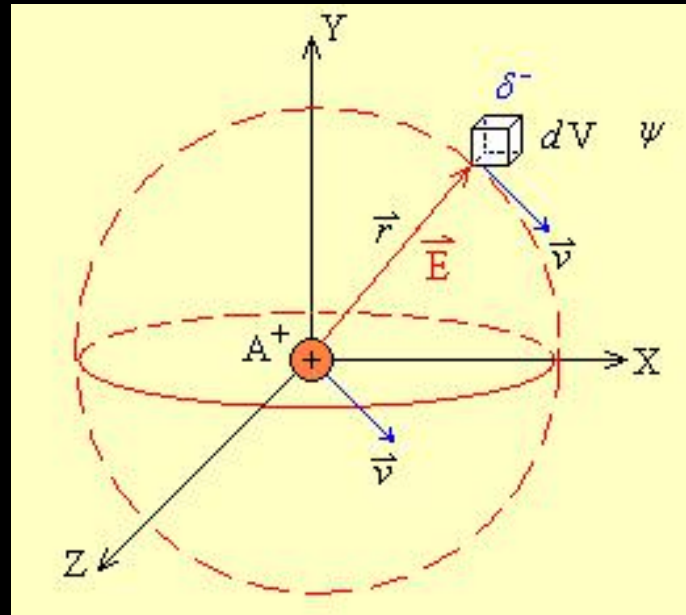
2. 球形电场

中心离子 A^+ 与带负电的 dV 之间建立了一个电场 \vec{E} ,

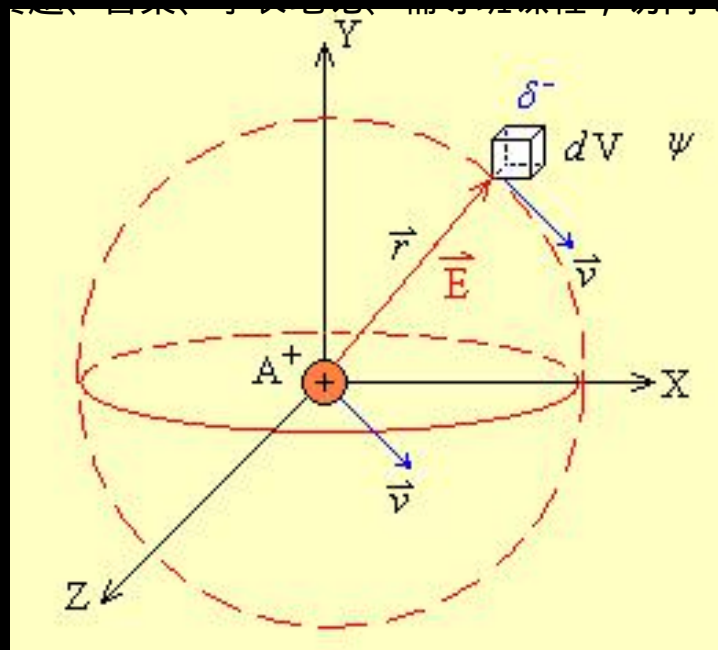


dV 在电场中的电位为 ψ 。根据假设 (2)，离子为带电圆球，离子电场是球对称的，即中心离子 A^+ 与周围带负电的球形区域构成一个球形电场。

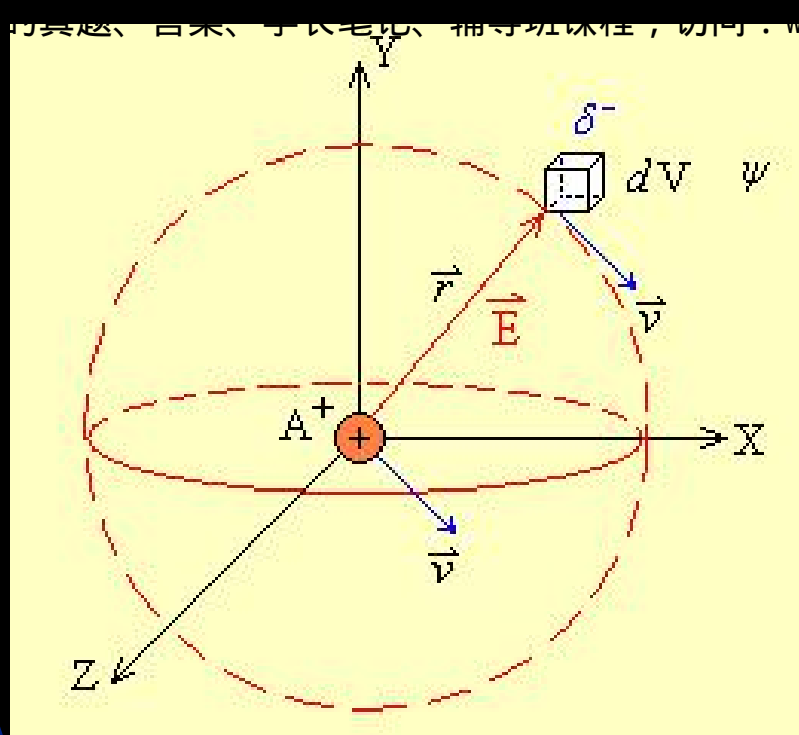
3. 离子氛



- 在中心离子 A^+ 周围 ($r = 1 \sim 100 \text{nm}$) , 显然 r 越小, 正电荷密度越小, 负电荷密度越大。

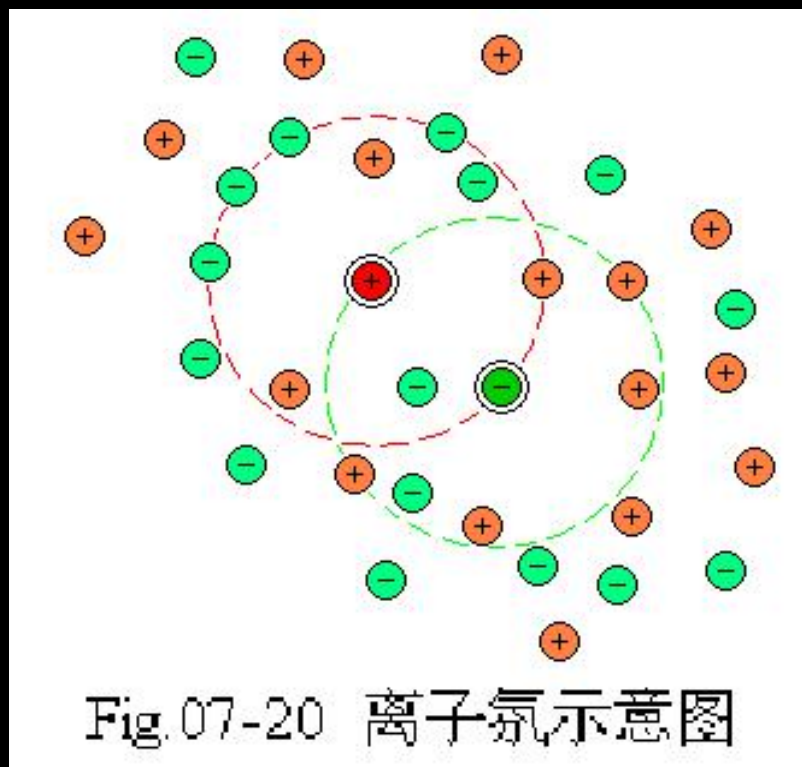


- 中心离子 A^+ 周围大量的正、负离子的电荷量互相抵消后，其净剩值恰好与中心离子 A^+ 的电荷反号等量。



- 等效于在 A^+ 周围均匀分散地分布了一个与中心离子 A^+ 大小相等、符号相反的球形的离子氛——此即“离子氛”。

4. “离子氛” 特点



- 每个离子周围都有一个球对称的带等量异性电荷量的“离子氛”，而该离子同时又为别的中心离子的“离子氛”的一员。

完整版，请访问www

建立“离子氛”模型的意义：

- 溶液中大量离子之间的相互库仑作用能十分复杂；
- 建立“离子氛”模型后，可以把其等效地归结为中心离子与“离子氛”之间的作用——大大简化了所研究体系。

三、“离子氛”的电位及中心离子的电能变化

1. dV 内的电荷密度 ρ

- 根据假设 (3), 离子在静电场中服从 Boltzmann 分布, 则 dV 内离子 i 的时间平均浓度 n_i' 为:

$$n_i' = n_i \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)$$

$$n'_i = n_i \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)$$

式中： n_i ：溶液中离子*i*的浓度；

$Z_i e_0 \psi$ ：微体积元 dV 内离子 *i*（电荷量 $Z_i e_0$ ）与电场 E （ dV 的电位为 ψ ）的相互作用能。

- 则dV 内离子 i 的电荷密度：

$$\rho_i = Z_i e_0 \cdot n'_i = n_i Z_i e_0 \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)$$

- dV 内所有离子构成的电荷密度：

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e_0 \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)$$

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e_0 \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)$$

■ 由函数的级数展开式：

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (x^2 < \infty)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \rho &= \sum_i n_i Z_i e_0 - \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right) \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)^2 - \frac{1}{3!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T}\right)^3 + \dots \end{aligned}$$

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e_0 - \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right) + \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{3!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^3 + \dots$$

- 溶液的电中性 \Rightarrow 展开式第一项：

$$\sum_i n_i Z_i e_0 = 0$$

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e_0 - \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right) + \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{3!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^3 + \dots$$

- 对稀溶液，由假设（4）：

$$|Z_i e_0 \psi| < k_B T,$$

即：

$$\left| \frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right| < 1$$

$$\rho = \sum_i n_i Z_i e_0 - \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right) + \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{3!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^3 + \dots$$

- 上式取二级近似，级数展开式二次方以后各项可忽略：

$$\rho \approx - \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right) + \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^2 \quad (1)$$

(稀溶液)

$$\rho \approx -\sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right) + \frac{1}{2!} \sum_i n_i Z_i e_0 \left(\frac{Z_i e_0 \psi}{k_B T} \right)^2 \quad (1)$$

讨论:

1) 对于对称型电解质 (如HCl, CuSO₄)

溶液, $Z_1 = -Z_2$, $n_1 = n_2$

则 (1) 式中第二项为零, 即:

$$\rho(\psi) = -\sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

$$\rho(\psi) = - \sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

- 尽管从形式上看 (1a) 式为一级近似，但实际上其相对于B-分布的误差是从 ψ 的三次方项开始的。
- 即 (1a) 式实为二级近似，已能得到较好的 $\rho(\psi)$ 近似值。

$$\rho(\psi) = - \sum_i \frac{n_i z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

2) 若对称型电解质的 $|z_i|$ 达最小的, 即对1-1型电解质稀溶液, 则

$|z_i e_0 \psi| / k_B T$ 值更小

由(1a)式所得的二级近似值 $\rho(\psi)$ 更精确。

结论

$$\rho(\psi) = - \sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

- 从微体积元 dV 电荷密度 $\rho(\psi)$ 的近似求算过程看, D-H 理论对 1-1 对称型电价质相对最精确, 也最为成功。
- 见书 P545, 平均离子活度系数 γ_{\pm} 的 D-H 理论计算值与实验值之比较, 1-1 型电价质最符合。

2. 离子氛的电位

$$\rho(\psi) = - \sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

- 根据泊松（Poisson）方程，微体积元 dV 内的电荷密度 ρ 与其电位 ψ 的关系：

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{d r^2} = - \frac{4\pi}{D} \cdot \rho \quad \text{Poisson 方程}$$

- 式中： r 为 dV 与中心离子的距离；
 D 为溶液介质的介电常数。

$$\rho(\psi) = -\sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a)$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = -\frac{4\pi}{D} \cdot \rho \quad \text{Poisson方程}$$

- 将 (1a) 式的 $\rho(\psi)$ 函数代入Poisson方程:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \frac{4\pi e_0^2}{Dk_B T} \sum_i n_i Z_i^2 \psi$$

- 对于稀溶液: $n_i = c_i \cdot L \approx \rho_{sln} \cdot m_i \cdot L \approx \rho_A \cdot m_i \cdot L$
- 代入上式得:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} &= \frac{4\pi e_0^2 \rho_A L}{Dk_B T} \left(\sum_i m_i Z_i^2 \right) \cdot \psi \\ &= \frac{8\pi e_0^2 \rho_A L}{Dk_B T} \left(\frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \right) \cdot \psi \\ &= \left(\frac{8\pi e_0^2 \rho_A L}{Dk_B T} I \right) \cdot \psi \end{aligned}$$

令：
$$K = \left(\frac{8\pi e_0^2 \rho_A L}{Dk_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{I} \quad \text{代入上式：}$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = K^2 \cdot \psi$$

$$\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = K^2 r\psi \quad \text{二阶微分方程 (2)}$$

其中：
$$K = \left(\frac{8\pi e_0^2 \rho_A L}{Dk_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{I}$$

- 以上方程的通解式为；

$$\frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = K^2 r\psi \quad (2)$$

$$\psi = C \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} + C' \cdot \frac{e^{Kr}}{r} \quad (C, C' \text{为常数})$$

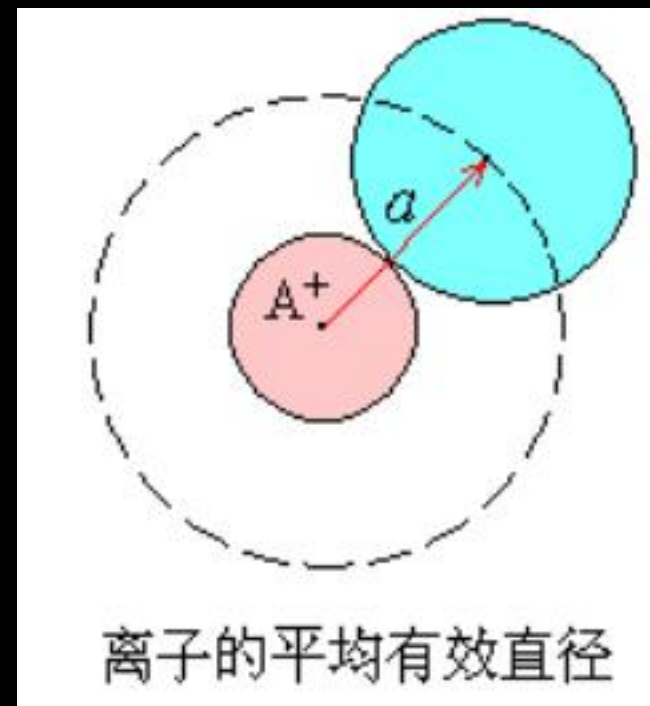
- 由边界条件

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi = 0 \quad \Rightarrow \quad C' = 0$$

- 故通解为 $\psi = C \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} \quad (C \text{为常数}) \quad (3)$

$$\psi = C \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} \quad (C \text{为常数}) \quad (3)$$

- 现在来确定常数 C 的值：
- 设中心离子 A^+ 的电荷为 $Z_j e_0$ ，其它离子能够接近 A^+ 的极限距离（即离子的平均有效直径）为 a ：



则： $\int_a^{\infty} 4\pi \cdot r^2 \rho \cdot dr = -Z_j e_0 \quad (4)$

$$\rho(\psi) = -\sum_i \frac{n_i Z_i^2 e_0^2}{k_B T} \cdot \psi \quad (1a) \quad \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} = \frac{4\pi e_0^2}{Dk_B T} \sum_i n_i Z_i^2 \psi = K^2 \psi \quad (2)$$

$$\psi = C \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} \quad (3) \quad \int_a^\infty 4\pi \cdot r^2 \rho \cdot dr = -Z_j e_0 \quad (4)$$

$$4\pi\rho \stackrel{\text{由(1)式}}{=} -\frac{4\pi e_0^2}{k_B T} \sum_i n_i Z_i^2 \cdot \psi$$

$$\stackrel{\text{由(2)式}}{=} -DK^2\psi \stackrel{\text{由(3)式}}{=} -DK^2 \cdot \frac{Ce^{-Kr}}{r}$$

$$\text{代入 (4):} \quad -\int_a^\infty C \cdot D \cdot K^2 \cdot r e^{-Kr} dr = -Z_j e_0$$

$$\Rightarrow C \cdot D \cdot K \cdot \int_a^\infty r \cdot d(e^{-Kr}) = -Z_j e_0$$

部分积分法：
$$C \cdot D \cdot K \cdot \int_a^\infty r \cdot d(e^{-Kr}) = -Z_j e_0$$

$$\Rightarrow C \cdot D \cdot K \cdot [re^{-Kr} - \int e^{-Kr} dr]_a^\infty = -Z_j e_0$$

$$\Rightarrow C \cdot D \cdot e^{-Ka} (K \cdot a + 1) = Z_j e_0$$

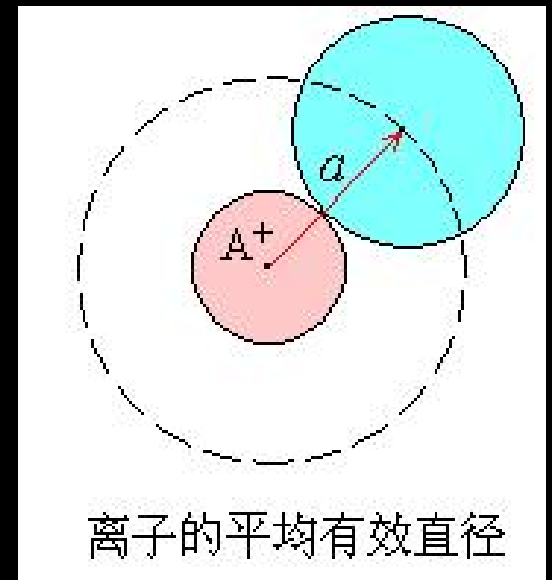
$$\Rightarrow C = \frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{e^{Ka}}{1 + Ka}$$

$$\psi = C \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} \quad (3)$$

将 C 值代入(3)式：

$$\psi(r) = \frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{e^{Ka}}{1 + Ka} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r}$$

$$\psi(r) = \frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{e^{Ka}}{1 + Ka} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r}$$



式中 $Z_j e_0$: 中心离子电荷;

a : 其他离子可接近中心离子 A^+ 的极限距离, 即离子平均有效直径。

$$K = \left(\frac{8\pi e_0^2 \rho_A L}{D k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{I} \quad (\text{常数})$$

• 根据电位可叠加性，微体积元 dV 处的电位 $\psi(\mathbf{r})$ 等于 “中心离子单独存在时在 dV

处的电位 $Z_j e_0 / D r$ ” 与 “离子氛单独存

在时在 dV 处的电位 $\phi(\mathbf{r})$ ” 的叠加。

即：
$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{Z_j e_0}{D r} + \phi(\mathbf{r})$$

$$= \frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{e^{Ka}}{1 + Ka} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r}$$

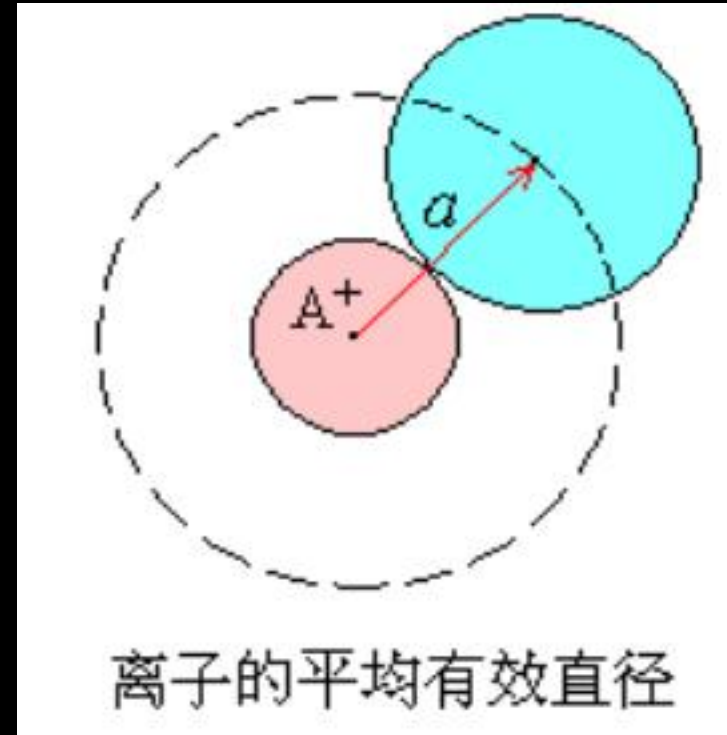
$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{Z_j e_0}{D r} + \phi(\mathbf{r}) = \frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{e^{Ka}}{1+Ka} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \phi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) - \frac{Z_j e_0}{D r} \\ &= \frac{Z_j e_0}{D r} \left(\frac{e^{Ka}}{1+Ka} e^{-Kr} - 1 \right) \quad (5) \end{aligned}$$

$\phi(\mathbf{r})$: 离子氛单独存在时在 dV 处形成的电位。

3. 中心离子 j 的电位变化： $\Delta G_j(\text{电})$

- 由于离子氛离子不可能进入 $r < a$ 的区域，且离子氛也有球对称性；
- 所以离子氛在 $r < a$ 区域内形成的电位 $\phi(r)$ 是一定值，即为 $r = a$ 时的电位：

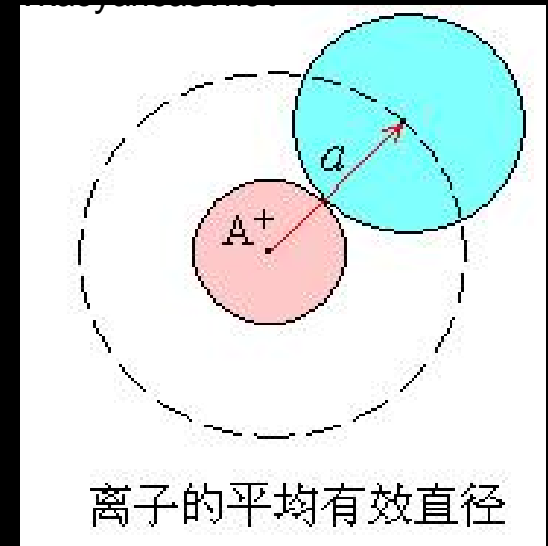


$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z_j e_0}{D r} \left(\frac{e^{Ka}}{1 + Ka} e^{-Kr} - 1 \right) \quad (5)$$

- 将 $r = a$ 代入 (5) 式

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{a}) = -\frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{K}{1 + Ka} \quad (r \leq a)$$

- 这就是离子氛单独存在时在中心离子处 ($r \leq a$) 产生的电位。



$$\phi(r) = \phi(a) = -\frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{K}{1 + Ka} \quad (r \leq a)$$

- 则中心离子 $Z_j e_0$ 与其离子氛的静电相互作用能为： $\phi(a) \cdot Z_j e_0$
- 等价地可以看作两个等量异性电荷的作用能，而其中的任一个（如中心离子 j ）上引起的 Gibbs 能变化各占一半：

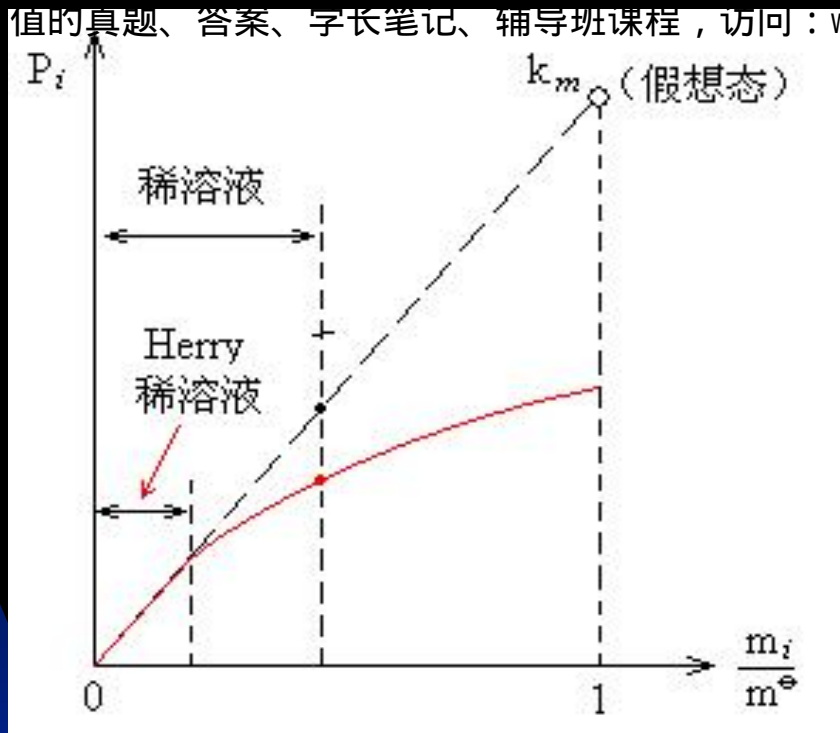
$$\Delta G_j(\text{电}) = \frac{1}{2} \phi(a) Z_j e_0 = -\frac{Z_j^2 e_0^2}{2D} \cdot \frac{K}{1 + Ka}$$

四、电解质溶液的活度系数

1. 离子 j 的活度系数 γ_j

- 由前所述，在强电解质稀溶液中，由于离子相互静电作用，1mol 的 j 离子上所引起的电能变化（即 j 离子的化学势变化）为：

$$\Delta\mu_j(\text{电}) = \Delta\tilde{G}_j(\text{电}) = -\frac{Z_j^2 e_0^2 L}{2D} \cdot \frac{K}{1 + Ka}$$



- 若电解质稀溶液与 *Henry* 稀溶液（可忽略溶质间相互作用的稀溶液）的偏离完全取决于离子间的静电相互作用，则：

$$\mu_j = \mu_j (\text{Henry}) + \Delta\mu_j (\text{电}) \quad (6-1)$$

而 *Henry* 稀溶液:

$$\mu_j (\text{Henry}) = \mu_j^\ominus(\text{T}) + \text{RT} \ln (m_j / m^\ominus) \quad (6-2)$$

$\mu_j^\ominus(\text{T})$ 为假想标准态化学势。

偏离*Henry* 稀溶液的电解质溶液:

$$\mu_j = \mu_j^\ominus(\text{T}) + \text{RT} \ln (\gamma_j \cdot m_j / m^\ominus) \quad (7)$$

$$\mu_j = \mu_j(\text{Henry}) + \Delta\mu_j(\text{电}) \quad (6-1)$$

$$\mu_j(\text{Henry}) = \mu_j^\ominus(T) + RT \ln(m_j/m^\ominus) \quad (6-2)$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus(T) + RT \ln(\gamma_j \cdot m_j/m^\ominus) \quad (7)$$

■ 比较 (6-1)、(6-1)、(7) 得：

$$\Delta\mu_j(\text{电}) = RT \ln \gamma_j$$

$$\Delta \mu_j (\text{电}) = RT \ln \gamma_j$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln \gamma_j &= \frac{\Delta \mu_j (\text{电})}{RT} = - \frac{Z_j^2 e_0^2 L}{2DRT} \cdot \frac{K}{1 + Ka} \\ &= - \frac{Z_j^2 e_0^2}{2k_B T D} \cdot \frac{K}{1 + Ka} \end{aligned} \quad (8)$$

— 离子活度系数公式

$$\text{式中: } K = \left(\frac{8\pi e_0^2 L \rho_A}{D k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{I} = B \sqrt{I}$$

$$\ln \gamma_j = -\frac{Z_j^2 e_0^2}{2k_B T D} \cdot \frac{K}{1 + Ka} = -\frac{Z_j^2 e_0^2}{2k_B T D} \cdot \frac{B\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (8)$$

$$\text{式中: } K = \left(\frac{8\pi e_0^2 L \rho_A}{D k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{I} = B\sqrt{I}$$

$$\text{常数: } B = \left(\frac{8\pi e_0^2 L \rho_A}{D k_B T} \right)^{1/2}$$

对于 298K 下的稀水溶液, 常数 B 值为:

$$B = 0.329 \times 10^{10} \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\ln \gamma_j = -\frac{Z_j^2 e_0^2}{2k_B TD} \cdot \frac{K}{1 + Ka} = -\frac{Z_j^2 e_0^2}{2k_B TD} \cdot \frac{B\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (8)$$

令： $A = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{e_0^2 B}{2k_B TD}$ 代入(8)式：

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (9)$$

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (9)$$

对于 298K 下的稀水溶液，常数 值为：

$$A = 0.5115 \quad (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$$

$$B = 0.329 \times 10^{10} \quad (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}\cdot\text{m}^{-1}$$

水溶液中不同温度下的A, B值 (见书 P₅₅₂ 表中)

T/K	A / (mol·kg ⁻¹) ^{-1/2}	B × 10 ⁻¹⁰ / (mol·kg ⁻¹) ^{-1/2} ·m ⁻¹
0	0.4918	0.3248
288	0.5020	0.3237
298	0.5115	0.3291
313	0.5262	0.3323
328	0.5432	0.3358
343	0.5625	0.3397

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (9)$$

■ 离子的平均有效直径： $a \approx 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

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

$$\therefore a \cdot B \approx 3.5 \times 10^{-10} \times 0.3291 \times 10^{10}$$

$$\approx 1 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2} = 1 \text{ (m}^\ominus)^{-1/2}$$

■ 代入 (9) 式：

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (9)$$

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}/m^\ominus} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (10)$$

- 298K 时, $A = 0.5115 \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$;
- (10) 式适用于 $I \leq 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的稀溶液。

$$\log \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/m^\ominus}} \quad (\text{D-H极限公式}) \quad (10)$$

■ 若溶液高度稀释： $(I/m^\ominus)^{1/2} \ll 1$

◆ 例：0.001 m 时， $(I/m^\ominus)^{1/2} \approx 0.03 \ll 1$ ，
(10)式分母部分 $(I/m^\ominus)^{1/2}$ 项可忽略，得：

$$\log \gamma_j = -A'Z_j^2 \sqrt{I} \quad (11)$$

(简化的D-H极限公式)

$$\log \gamma_j = -A' Z_j^2 \sqrt{I} \quad (11)$$

- 298K 时，取 $A' = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ ；
- (11) 式适用于 $I \leq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $(I / \text{m}^\ominus)^{1/2} \leq 0.1$ 的稀溶液；
- $A' < A$ ，以修正忽略分母部分的 $(I / \text{m}^\ominus)^{1/2}$ 项后的正偏差。

2. 电解质离子平均活度系数

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \Rightarrow$$

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{1}{v} (v_+ \log \gamma_+ + v_- \log \gamma_-)$$

$$= \frac{A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v}$$

对电解质 $A_{\nu_+}^{Z_+} B_{\nu_-}^{Z_-}$, 由

$$\nu_+ Z_+ = \nu_- |Z_-| \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
 v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2 &= Z_+ \left(v_+ Z_+ + v_- |Z_-| \frac{|Z_-|}{Z_+} \right) \\
 &= Z_+ |Z_-| \cdot (v_- + v_+) = v |Z_+ Z_-|
 \end{aligned}$$

代入式：

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \frac{v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2}{v}$$

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

$$\text{D-H极限公式: } \log \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}/m^{\ominus}} \quad (12)$$

- 298K时, $A = 0.5115 \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$;
- (12) 式适用于 $I \leq 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的稀溶液。

简化的 D-H 极限公式:

$$\log \gamma_{\pm} = -A' |Z_+ Z_-| I^{1/2} \quad (13)$$

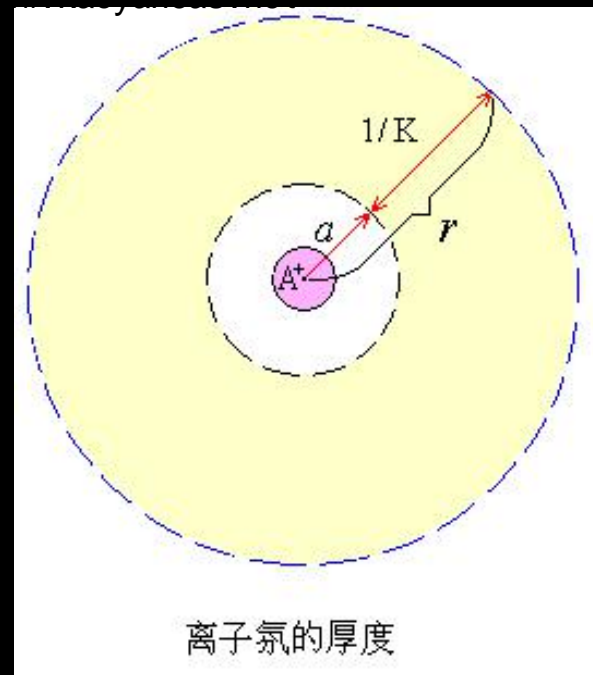
- 298K 时, $A' = 0.509 (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$;
- (13) 式适用于 $I \leq 0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的稀溶液。

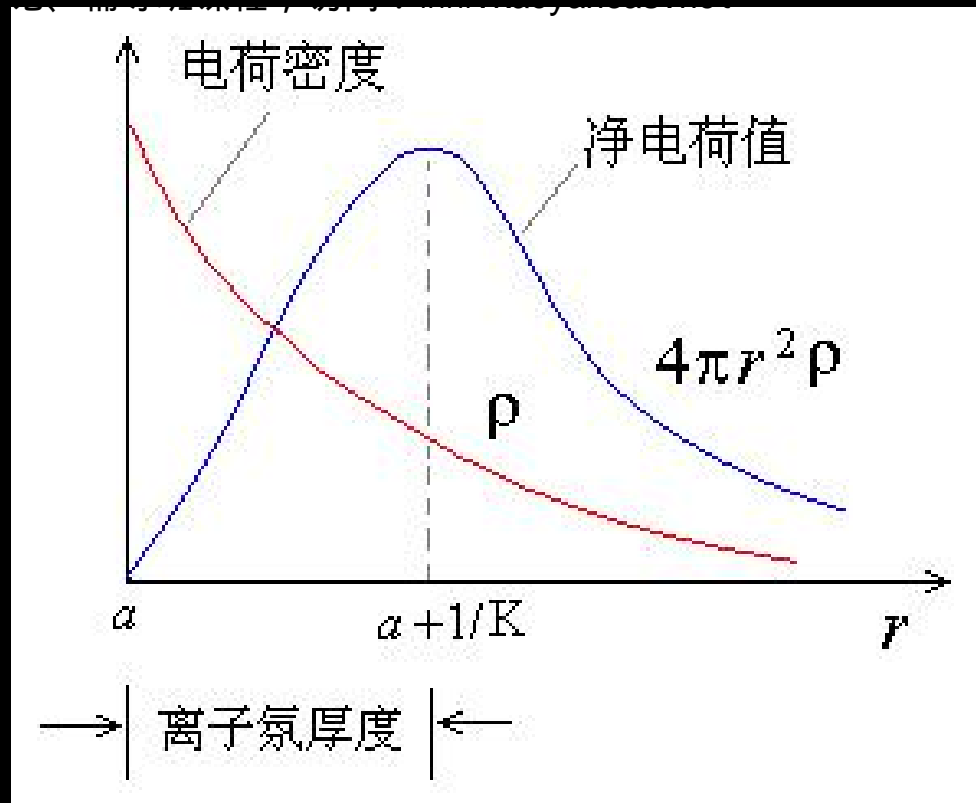
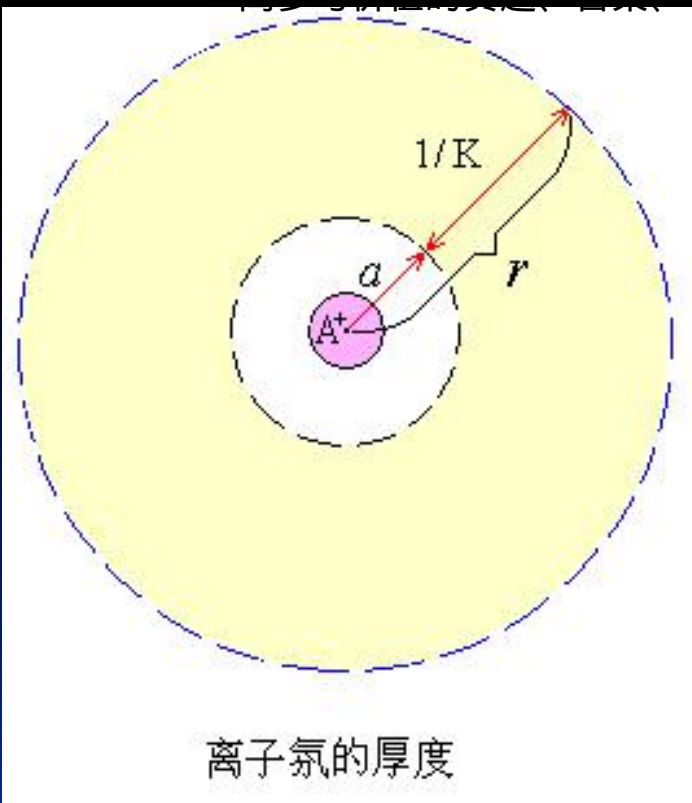
五、离子氛的厚度

- 离子氛在中心离子 A^+ 处形成的电位为：

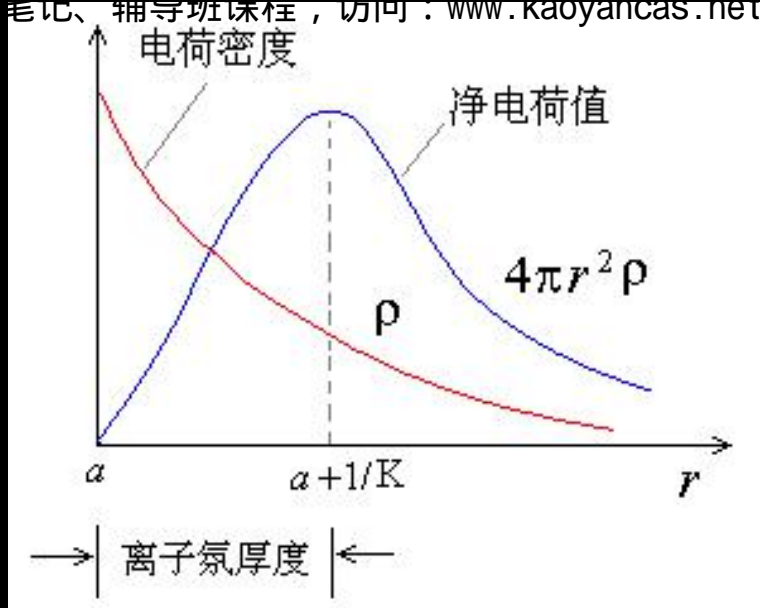
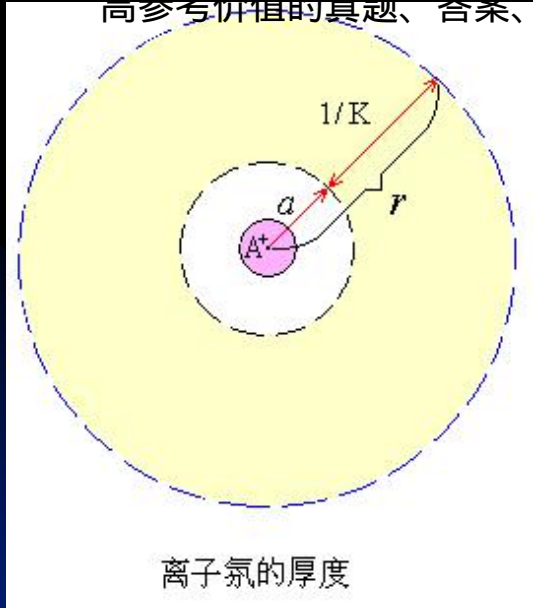
$$\phi(a) = -\frac{Z_j e_0}{D} \cdot \frac{K}{1 + Ka} = \frac{-Z_j e_0}{D(a + \frac{1}{K})}$$

- 相当于一个半径为 $(a + 1/K)$ 、介质的介电常数为 D 、表面电量为 $(-Z_j e_0)$ 的空心圆球在球心形成的电位。

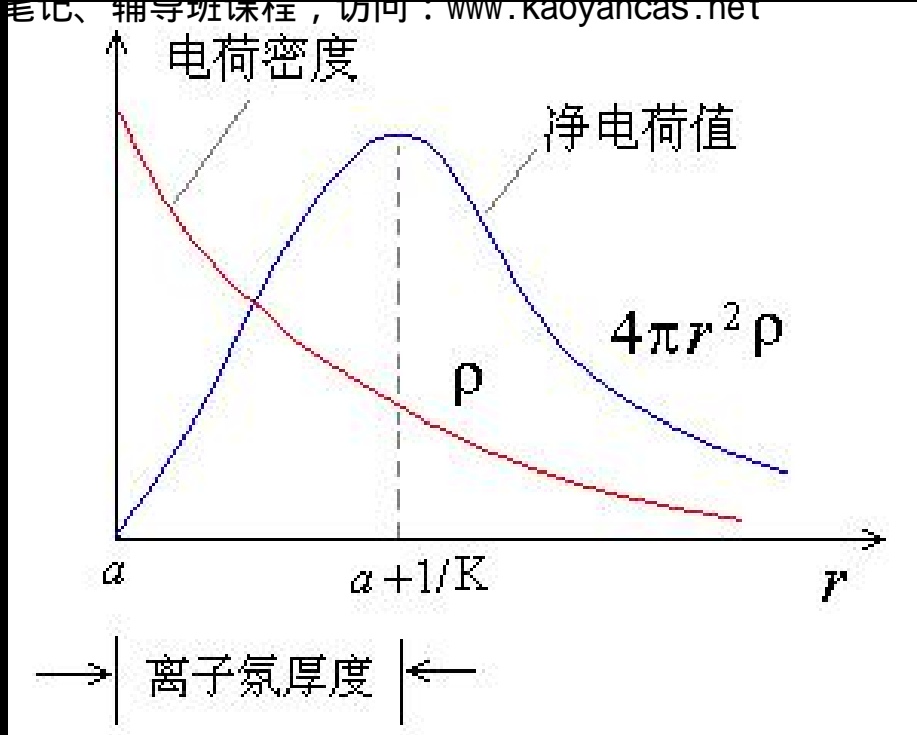
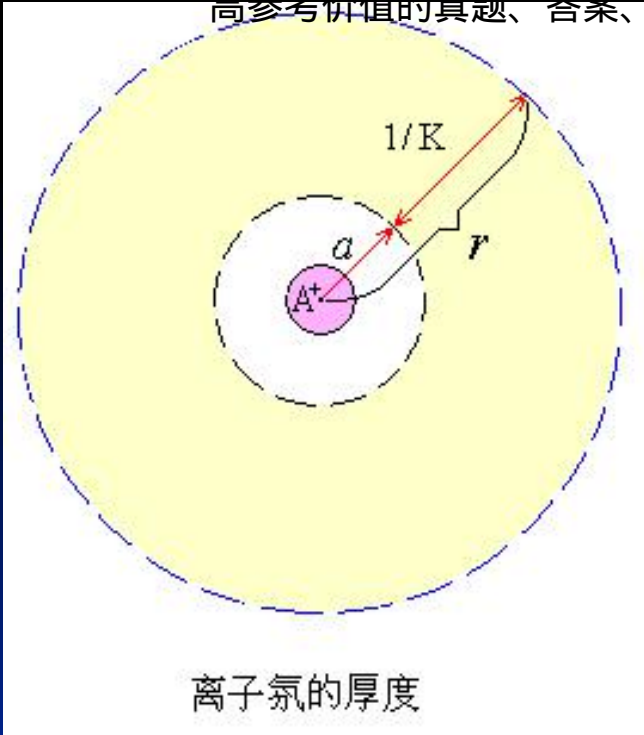




- 事实上，对于中心离子 A^+ 周围的离子氛，在 $r = a + 1/K$ 的球面上，净电荷值最大。



- $r < a + 1/K$ 时, $\rho \nearrow$, 但球面积 \searrow ,
 \therefore 净电荷 \searrow ;
- $r > a + 1/K$ 时, 球面积 \nearrow , 但 $\rho \searrow$,
 \therefore 净电荷 \searrow 。



离子氛厚度：

- 从距中心离子最近点 ($r = a$) 到离子氛净电荷量最大值的球面的距离，即： $1/K$

■ 298K, 稀水溶液,

$$D = 87.8 \times 10^{-10} \text{ (C}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^2 \text{)}$$

离子氛厚度:

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{Dk_B T}{8\pi e_0^2 L \rho_A I} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{3.05 \times 10^{-10} \text{ (m)}}{\sqrt{I / \text{m}^\ominus}}$$

例如：

- 298K, $I = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水溶液, 离子氛厚度:

$$\begin{aligned} 1/K &= 3.05 \times 10^{-10} / 0.001^{1/2} \\ &= 96.4 \text{ \AA}^\circ = 9.64 \text{ nm} \end{aligned}$$

- $1/K$ 值相当于离子间静电作用有效距离;
- P₅₇₀表给出不同浓度电解质溶液的离子氛厚度 ($1/K$)。

■ 不同浓度电解质溶液的离子氛厚度 ($1/K$) / nm

电解质的价型	浓度 $m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$		
	0.10	0.01	0.001
1-1 型	0.964	3.05	9.64
1-2 或 2-1 型	0.558	1.93	5.58
2-2 型	0.482	1.53	4.82
1-3 或 3-1 型	0.394	1.36	3.94

- $m \searrow$, 离子相互作用 \searrow , 离子氛厚度 $1/K \nearrow$;
- m 相同, 离子强度 $I \nearrow$, 离子相互作用 \nearrow , $1/K \searrow$;
- 离子氛的厚度范围: $10^{-1} \sim 10^{+1}$ nm。

六、D-H理论的不足之处及改进

1. 不足之处

1) 忽略离子的溶剂化及其对离子相互作用的影响；离子溶剂化证据—离子淌度：



2) 忽略离子的结构，刚性圆球模型；

3) 用溶剂介电常数 D 代替溶液介电常数，仅适合稀溶液。

2. 古根海姆 (*Guggenheim*) 修正

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

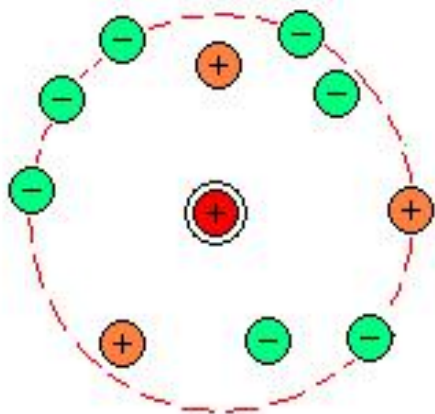
- 半经验方程；
- b 为调节参数；
- 对于 NaCl 水溶液，适用范围扩大到 $m \leq 2.0$ mol/kg

3. 离子缔合修正

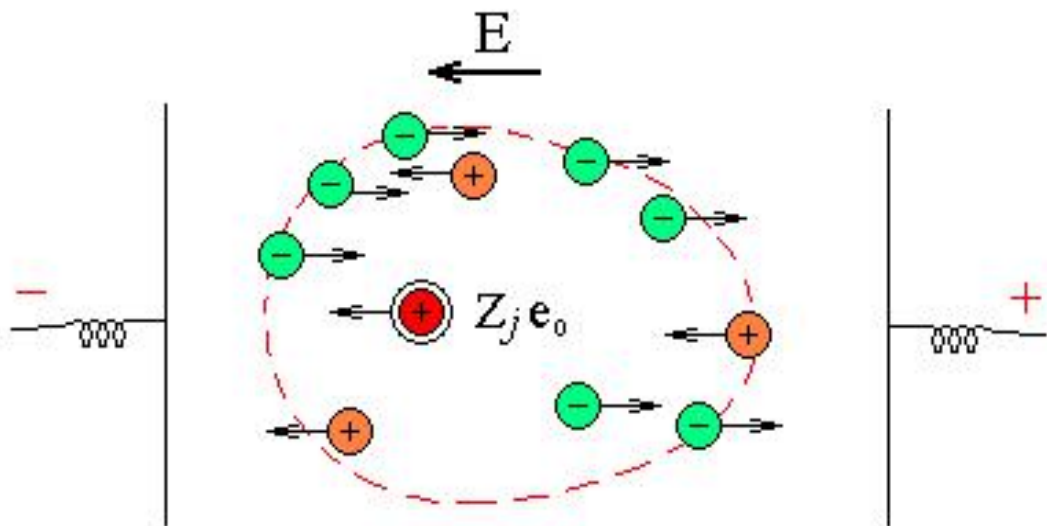
- 静电引力也可能超过热运动的能量 $k_B T$;
- 在溶液中形成离子对，并且溶液中总是存在一定数量的离子对；
- 离子缔合修正后，理论上的适用范围可达 5 m。

§ 7.7 德拜-休克尔-昂萨格电导理论

- 1927年，昂萨格 (Onsager) 将 D-H 理论应用于外电场作用下的电解质溶液，得到 D-H-O 电导极限公式。
- 平衡（无外电场）时，中心离子周围的离子氛是球对称的；
- 外加电场以后：发生如下变化：

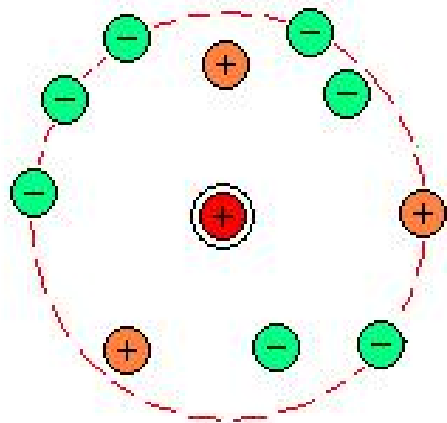


无外电场下的对称离子氛

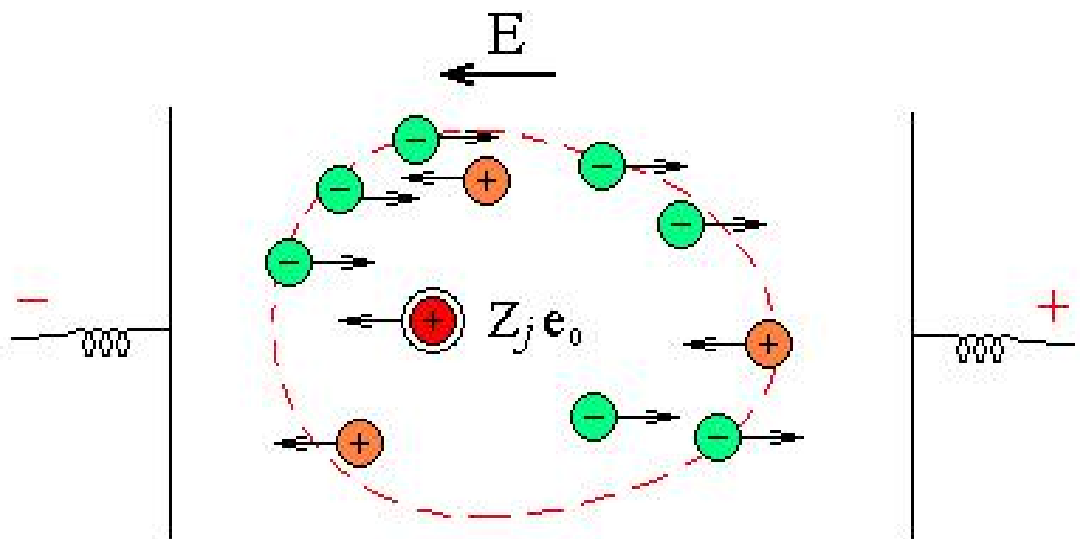


外电场下的不对称离子氛

- 1) 对于无限稀溶液，可以忽略离子氛对中心离子运动的影响，即离子的迁移不受其它离子的影响，这时的摩尔电导为 λ_m^∞ ；



无外电场下的对称离子氛



外电场下的不对称离子氛

2) 对于非无限稀溶液，外加电场使中心离子和其离子氛向相反方向移动；

一、分析中心离子所受的作用力

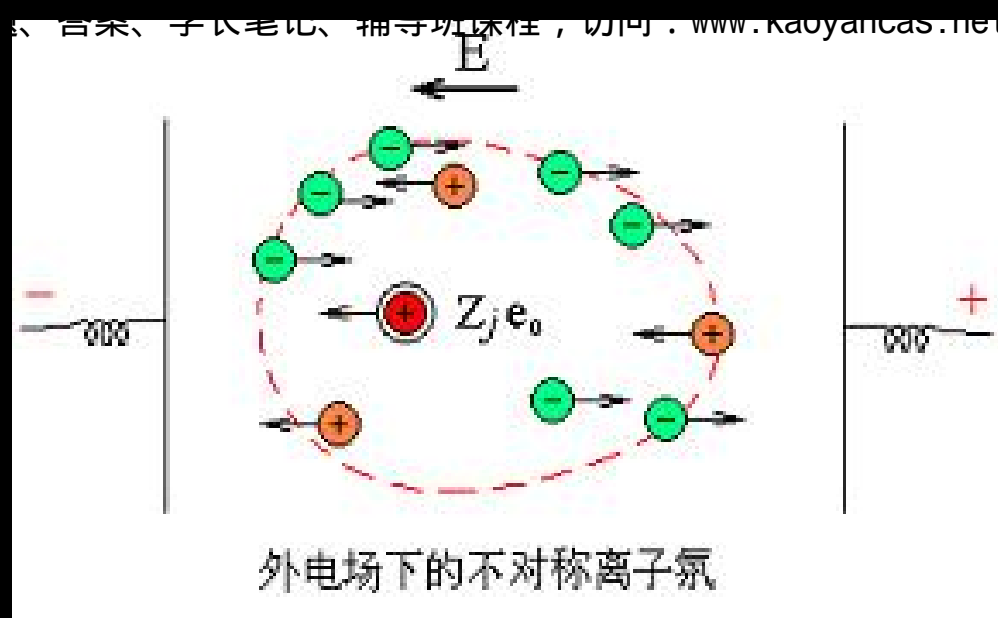
1) 电场力：推动中心离子沿电场方向移动。其大小为： $\mathbf{E} \cdot Z_j e_0$

2) 摩擦阻力： $\mathbf{F} = -\mathbf{f} \cdot \mathbf{v}$ （流体力学）

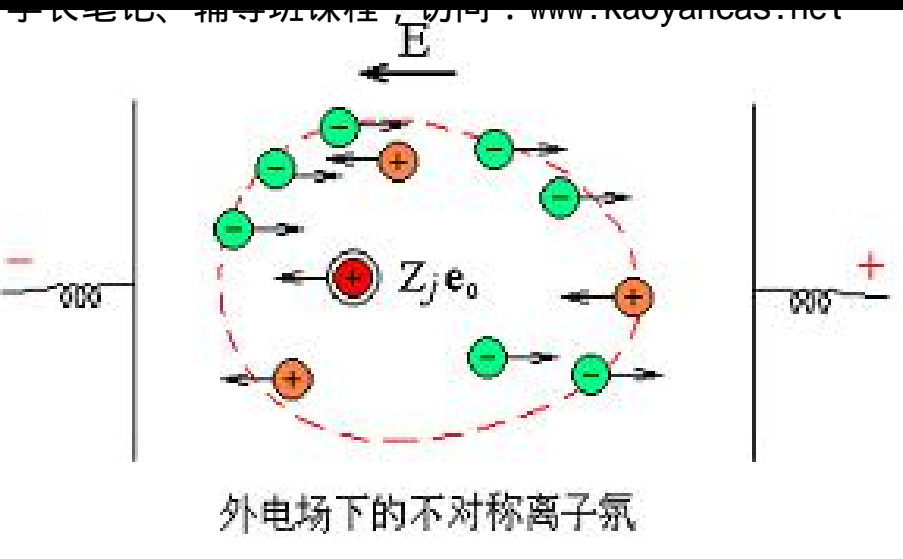
$$\text{其中 } \mathbf{f} = 6\pi r \eta_0$$

（斯托克斯定律， η_0 介质粘度）

3) 弛豫力:



- 外电场下离子氛的对称性遭到破坏，这种不对称性对中心离子产生一种相反方向的阻力——松弛力。
- 已知：**弛豫力** $\propto c^{1/2}$ （可理论推算）



4) 电泳力:

- 外电场作用下溶剂化的中心离子及溶剂化的离子氛分别反方向移动;
- 即中心离子不是在静止的介质中移动, 而是在逆流的介质中移动, 从而增加了粘滞(摩擦)力, 此增加量叫电泳力。

■ 已知：电泳力 $\propto c^{1/2}$ （可计算）

并且有：电泳力 \gg 摩擦阻力

（因此摩擦力项可忽略）

电导的下降值约 $1/3$ 源于弛豫力，
 $2/3$ 源于电泳力。

二、*Onsager* 极限公式（推导略）

$$\lambda_m = \lambda_m^\infty - \left[\frac{2.801 \times 10^6 |Z_+ Z_-| q \lambda_m^\infty}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25 (Z_+ + |Z_-|)}{\eta_0 (DT)^{1/2}} \right] \sqrt{I}$$

弛豫力

电泳力

(其中: $q = \frac{|Z_+ Z_-|}{|Z_+| + |Z_-|} \cdot \frac{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}{|Z_+| \cdot \lambda_+^\infty + |Z_-| \lambda_-^\infty}$)

$$\lambda_m = \lambda_m^\infty - \left[\frac{2.801 \times 10^6 |Z_+ Z_-| q \lambda_m^\infty}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25 (Z_+ + |Z_-|)}{\eta_0 (DT)^{1/2}} \right] \sqrt{I}$$

- 方括号中各因素在一定的溶剂、溶质、温度下是常数；
- 因此溶液的摩尔电导以线性方式随浓度的平方根 ($I^{1/2}$) 而下降。

■ 对于1-1型电解质： $Z_+ = |Z_-| = 1$ ， $q = 1/2$ ，

$$I = 1/2 \cdot (c + c) = c$$

$$\lambda_m = \lambda_m^\infty - \left[\frac{82.5}{(DT)^{1/2} \eta_0} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \lambda_m^\infty \right] \sqrt{c}$$

$$= \lambda_m^\infty - (B_2 + B_1 \lambda_m^\infty) \sqrt{c}$$

或：

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

(科尔劳施经验公式)