

$n_{\text{前}}$ — 电解前某电极区存在的某一离子的物质的量

$n_{\text{后}}$ — 电解后该电极区存在的该离子的物质的量

$n_{\text{电}}$ — 电极反应所引起的该离子物质的量的变化

$n_{\text{迁}}$ — 由于离子迁移所引起的该离子数量的变化

根据物料衡算可得

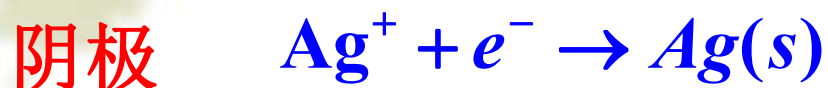
$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} \pm n_{\text{电}} \mp n_{\text{迁}}$$

注意：若电极反应产生出该离子，则 $n_{\text{电}}$ 前面取“+”号；若电极反应是从溶液中除去该离子，则前面取“-”号；若电极反应与该离子反应无关，则为“0”。若该离子迁进此电极区，则 $n_{\text{迁}}$ 前面取“+”号，迁出取“-”号。

计算举例

(例 7.2.1 见教材第6页)

解 1: 用银电极电解 AgNO_3 溶液时的电极反应为:



对阳极区 Ag^+ 离子进行物料衡算,并设电极区的水量不随电解而改变,根据式(7.2.5),则有:

$$n_{\text{前}} = \frac{0.04350 \text{ mol}}{1000 \text{ g}} \times 23.14 \text{ g} = 1.007 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{后}} = 1.390 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{电}} = 0.723 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{前}} + n_{\text{电}} - n_{\text{后}} = 0.340 \text{ mmol}$$

根据式(7.2.4)得:

$$t(\text{Ag}^+) = 0.340 / 0.723 = 0.470$$

$$t(\text{NO}_3^-) = 1 - t(\text{Ag}^+) = 0.530$$

解 2:

对阳极区 NO_3^- 离子进行物料衡算： 这时电极反应与 NO_3^- 无关, 故 $n_{\text{电}} = 0$ 。因为溶液是电中性的, 故 NO_3^- 离子的 $n_{\text{前}}$ 和 $n_{\text{后}}$ 分别与 Ag^+ 离子的 $n_{\text{前}}$ 和 $n_{\text{后}}$ 相同。所以 NO_3^- 离子迁入阳极区的物质的量

$$n_{\text{迁}} = 1.390 - 1.007 = 0.383 \text{ mmol}$$

所以

$$t(\text{NO}_3^-) = 0.383 / 0.723 = 0.530$$

$$t(\text{Ag}^+) = 1 - t(\text{NO}_3^-) = 0.470$$

界面移动法(*the moving boundary method*)

§ 7-3 电导率和摩尔电导率

Electrolytic Conductivity and Molar Conductivity

1. 定义 (*Definitions*)

(1) 电导 G (*Electric Conductance*): 导体的导电能力
电阻的倒数

$$G = \frac{1}{R}$$

单位为S (1S=1 Ω^{-1})

(2) 电导率 κ (*Electrolytic Conductivity*):

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

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

相距为1m, 面积为1m²的两个平行板电极之 间
充满电解质溶液时的电导.

单位为 S·m⁻¹

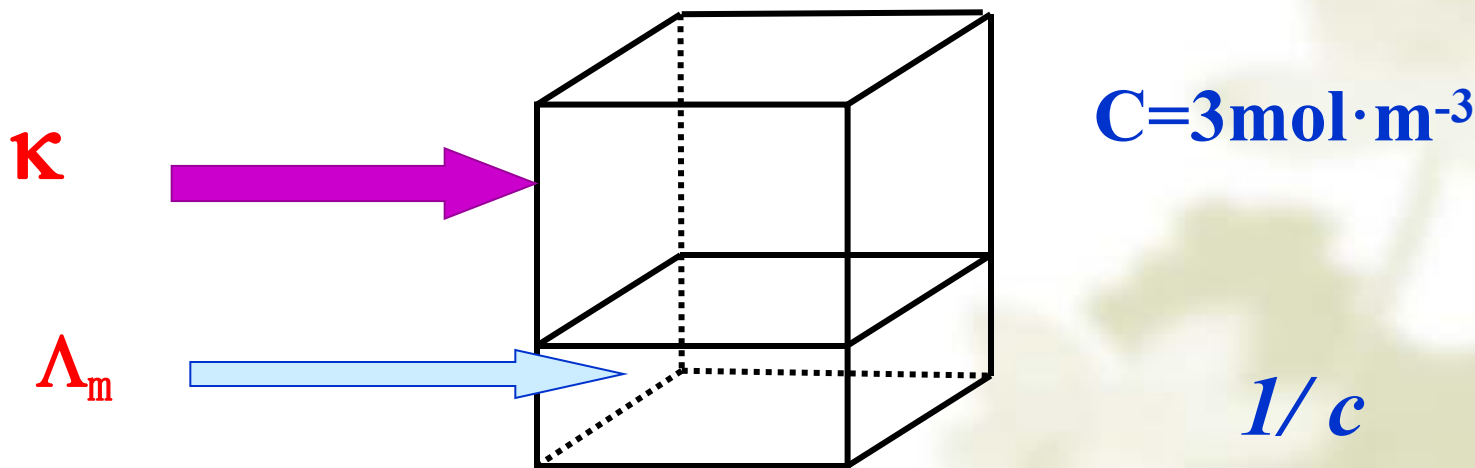
(3) 摩尔电导率 Λ_m (*Molar Conductivity*) :

在相距 $1M$ 的平行电极之间, 放 $1mol$ 电解质溶液, 此时的电导, 用 Λ_m 表示

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

单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

反映了 $1mol$ 电解质在电极间距 $1m$ 的溶液中的导电能力。



$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa}{3}$$

2. 电导的测定(*Measurement of Conductance*)

惠茨通 (Wheatstone) 电桥

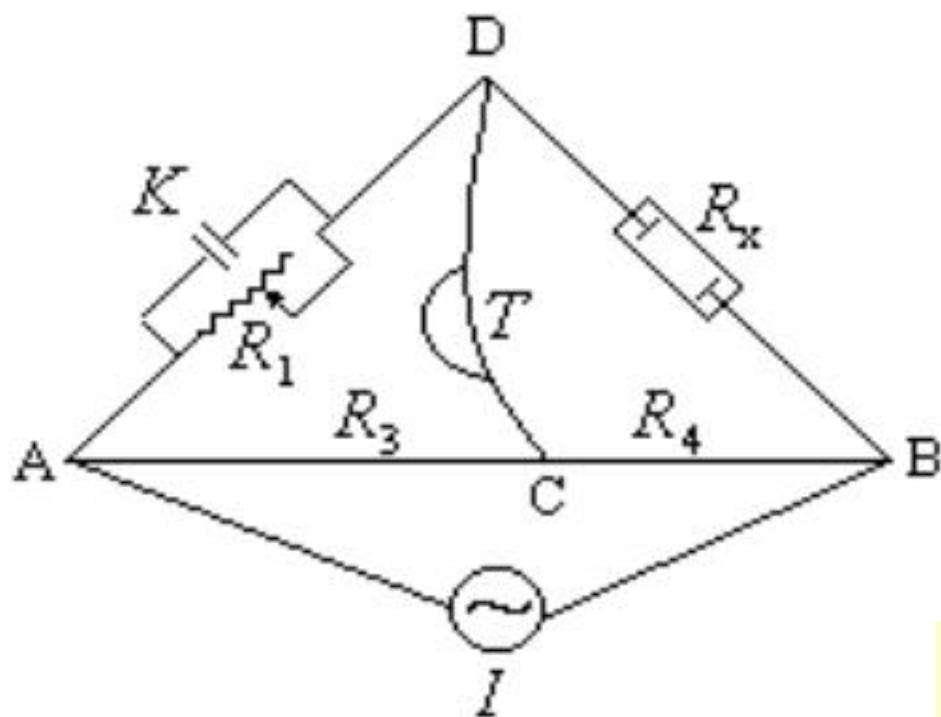


图 7.3.1 测定溶液电阻的惠茨通电桥

检零器 T 指零时，电桥平衡：

$$G_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_3}{R_4} \cdot \frac{1}{R_1} = \frac{\overline{AC}}{\overline{CB}} \cdot \frac{1}{R_1}$$

待测溶液的电导率为：

$$\kappa = G_x \cdot \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R_x} \cdot K_{cell}$$

$K_{cell} = l/A_s$ 为电导池常数，单位为 m^{-1}

例7.3.1 (p10) 25℃时在一电导池中盛以浓度为0.02 mol/dm³的KCl溶液，测得其电阻为82.4 Ω。若在同一电导池中盛以浓度为0.0025 mol/dm³的K₂SO₄溶液，测得其电阻为326.0 Ω。已知25℃时0.02 mol/dm³的KCl溶液的电导率为0.2768 S/m。试求：(1) 电导池常数；(2) 0.0025 mol/dm³ 的K₂SO₄溶液的电导率和摩尔电导率。

解：(1) 电导池常数

$$K_{\text{cell}} = l/A_s = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = (0.2768 \times 82.4) \text{ m}^{-1} = 22.81 \text{ m}^{-1}$$

(2) 0.0025 mol/dm³ 的K₂SO₄溶液的电导率

$$\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) = K_{\text{cell}} / R(\text{K}_2\text{SO}_4) = (22.81 / 326.0) \text{ S m}^{-1} = 0.06997 \text{ S m}^{-1}$$

0.0025 mol/dm³ 的K₂SO₄的溶液的摩尔电导率

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{m}}(\text{K}_2\text{SO}_4) &= \kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) / c = (0.06997 / 2.5) \\ &= 0.02799 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

内容小结

1. 电池正负、阴阳极的规定：

电势高的电极是**正极**，电势低的电极是**负极**；
发生氧化反应的是**阳极**，发生还原反应的是**阴极**。

2. 法拉第定律

$$Q = z\xi F$$

3. 离子迁移数：

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{n_+}{n_+ + n_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$t_- = 1 - t_+$$

4. 电导率和摩尔电导率

$$G = \frac{1}{R}$$

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R} \cdot K_{cell}$$

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

内容小结

1. 电池正负、阴阳极的规定：

电势高的电极是**正极**，电势低的电极是**负极**；
发生氧化反应的是**阳极**，发生还原反应的是**阴极**。

2. 法拉第定律

$$Q = z\xi F$$

3. 离子迁移数：

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{n_+}{n_+ + n_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$t_- = 1 - t_+$$

4. 电导率和摩尔电导率

$$G = \frac{1}{R}$$

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A_s} = \frac{1}{R} \cdot K_{cell}$$

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

3. 摩尔电导率与浓度的关系

(1) 对于强电解质

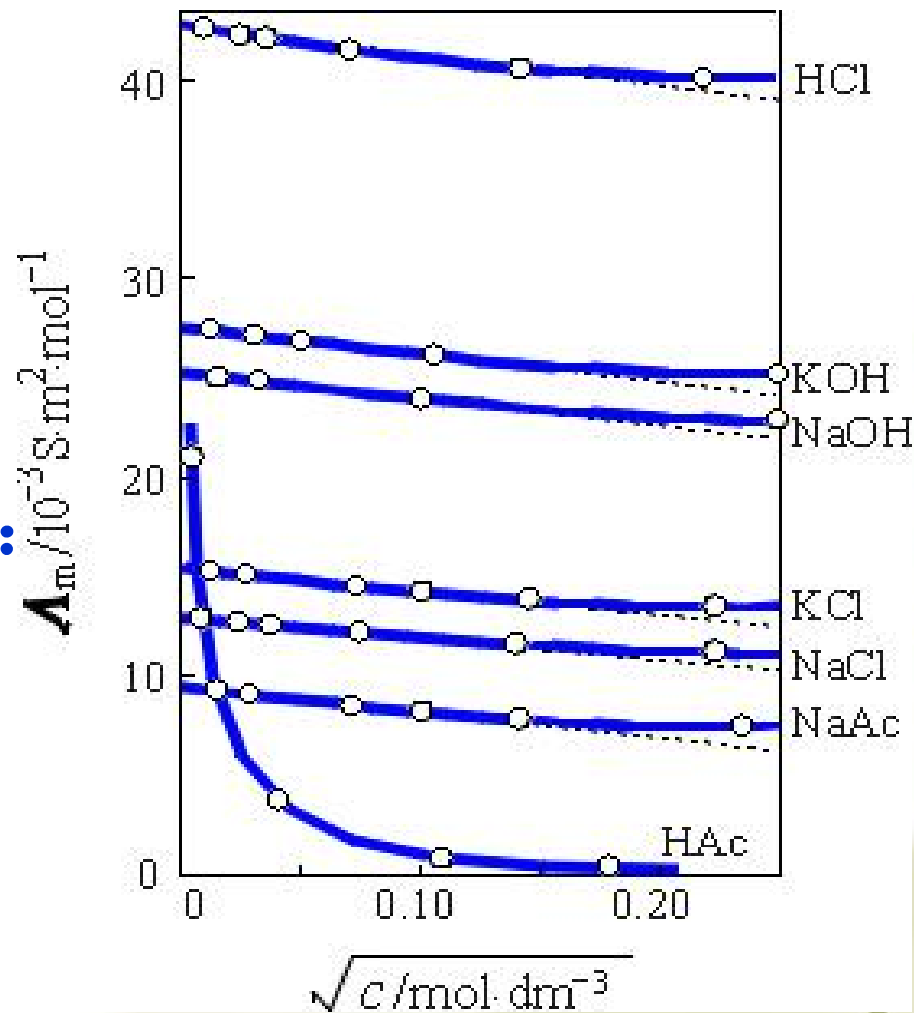
溶液浓度降低，摩尔电导率增大（离子间距离加大，引力减小，运动速度加快）。

科尔劳施根据实验结果得出结论为：

在很稀的溶液中，强电解质的摩尔电导率与其浓度的平方根成直线关系，即

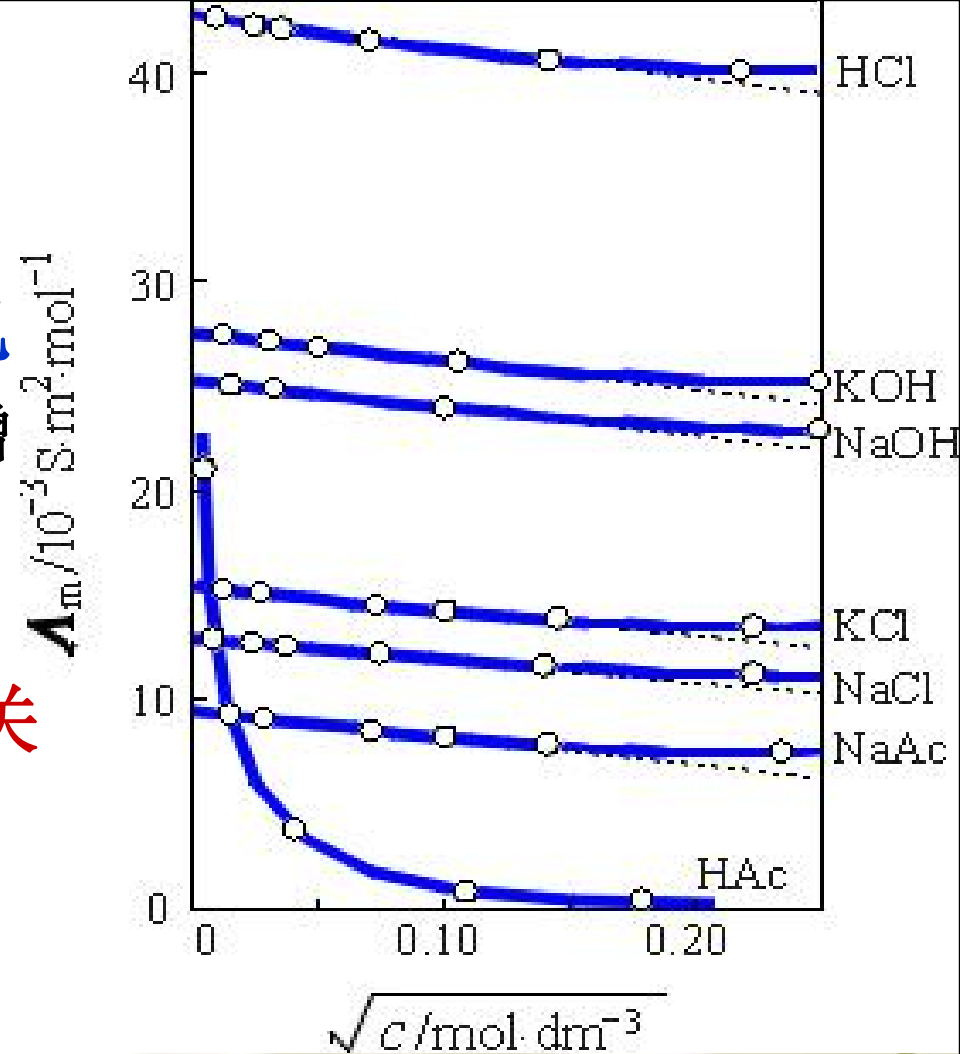
$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$$

Λ_m^∞ — 电解质溶液无限稀释时的电导率，又称极限摩尔电导率



(2) 对于弱电解质
溶液浓度降低时，摩尔电导率增加（电离度增大，离子数目增多，离子间作用力减弱）。

无限稀释时 Λ_m^∞ 与 $\sqrt{c}$ 不成线性关系无法用外推法求得。



如何求弱电解质无限稀释时的
摩尔电导率？

4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率

表 16-4 25°C时若干强电解质的无限稀释摩尔电导率

电解质	$\frac{\Lambda_m^\infty}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	差 值	电解质	$\frac{\Lambda_m^\infty}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	差 值
KCl	0.014986	} 3.483×10^{-3}	LiCl	0.011503	} 0.49×10^{-3}
LiCl	0.011503		LiNO ₃	0.01101	
KClO ₄	0.014004	} 3.406×10^{-3}	KCl	0.014986	} 0.490×10^{-3}
LiClO ₄	0.010598		KNO ₃	0.014496	
			HCl	0.042616	} 0.49×10^{-3}
			HNO ₃	0.04213	

(1) 科尔劳施离子独立运动定律

在无限稀释溶液中，离子彼此独立运动，互不影响，无限稀释电解质的摩尔电导率等于无限稀释时阴、阳离子的摩尔电导率之和。

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \quad (7.3.6)$$

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

如果能够知道各种离子无限稀释时的摩尔电导率，我们可以直接由公式(7.3.6)求得弱电解质的

$$\Lambda_m^\infty$$

见表7.3.2(p12)

由表可知： H^+ 和 OH^- 在无限稀释时摩尔电导率比其它离子大得多，说明它们在水溶液中的运动速度比其它离子快得多

(2) 无限稀释时离子摩尔电导率

$$t_+^{\infty} = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}$$

$$t_-^{\infty} = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}$$

离子迁移数可看作某种离子的摩尔电导率占电解质摩尔电导率的分数。

应用实验求得某强电解质质的 Λ_m^{∞} 及该电解质的 t_+^{∞} , t_-^{∞} , 即可求出 $\Lambda_{m,+}^{\infty}$ 和 $\Lambda_{m,-}^{\infty}$ 。

表7.3.2中数据即由此方法得出。

摩尔电导率与基本单元的选取有关

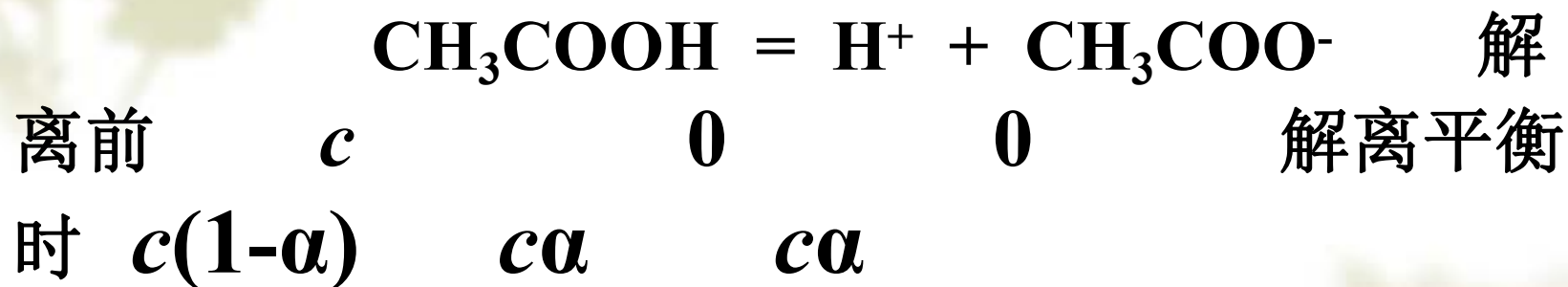
$$\Lambda_m(\text{CuSO}_4) = 2 \times \Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right)$$

$$\Lambda_m[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 3 \times \Lambda_m\left[\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3\right]$$

5. 电导测定的应用 *Measurement of conductance*

(1) 计算弱电解质的解离度及解离常数

弱电解质部分电离。例如，醋酸



$$K^\ominus = \frac{(\alpha c / c^\ominus)^2}{(1-\alpha)c / c^\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c / c^\ominus \quad \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (7.3.9)$$

对式(7.3.9)可理解为：弱电解质之
 $c \rightarrow 0$ 时， $\alpha = 1$ ，其摩尔电导率为
 $\alpha < 1$ ，摩尔电导率为

Λ_m 取决于离子数目，在
 。当溶液为某浓度时

$$\Lambda_m$$

$$\frac{\alpha}{1} = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

(2) 计算难溶盐的溶解度

$$\Lambda_m(\text{难溶盐}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{难溶盐})$$

$$c = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{\Lambda_m^\infty} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty}$$

$$c = \frac{K_{\text{实验}} - K_{\text{水}}}{\nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty}$$

(3) 检验水的纯度

一般蒸馏水

$$\kappa = 1.00 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

理论计算纯水

$$\kappa = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

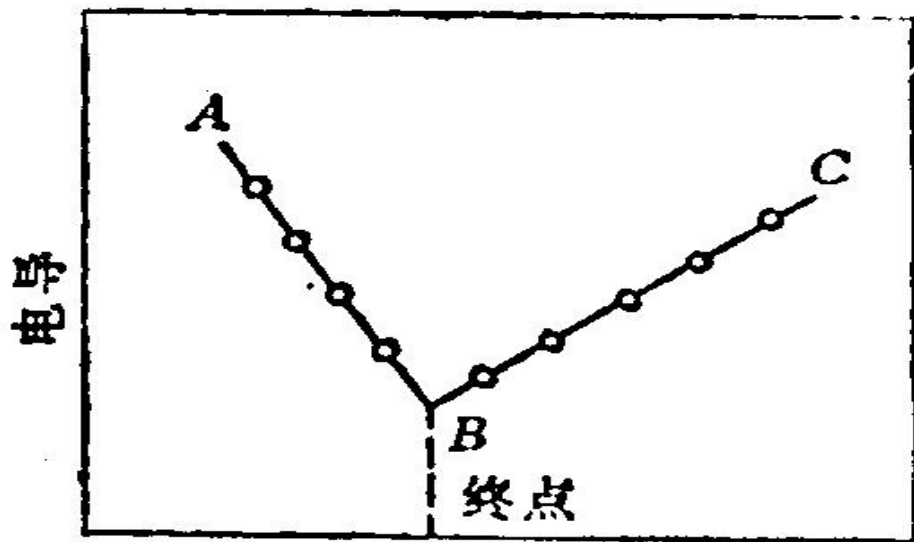
(4) 电导滴定

以NaOH 滴定 HCl



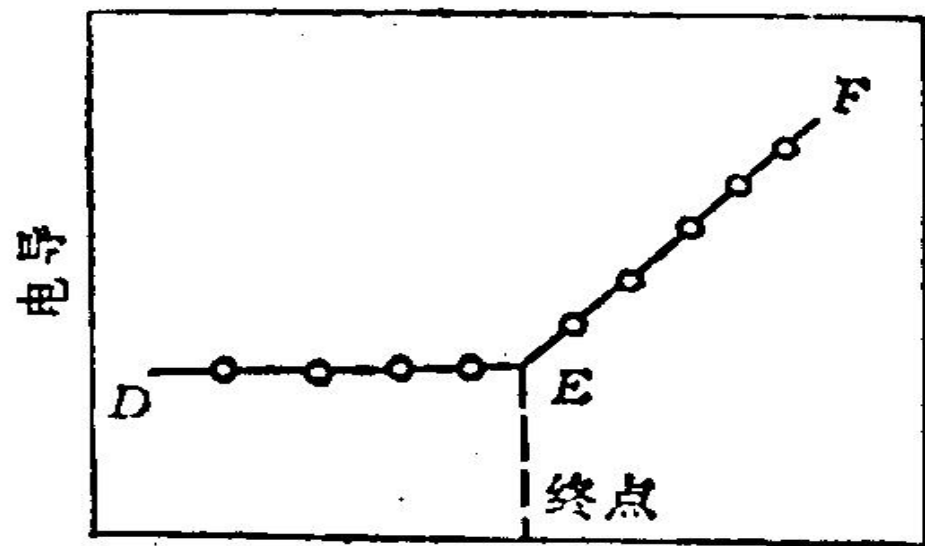
以NaOH滴定HCl

以KCl滴定AgNO₃



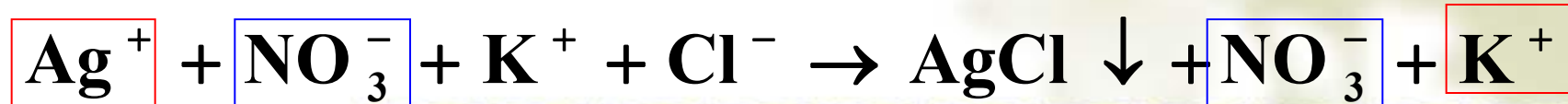
加入 NaOH 溶液的体积

图 7.5.1 强酸强碱的电导滴定



加入 KCl 溶液的体积

图 7.5.2 沉淀反应的电导滴定

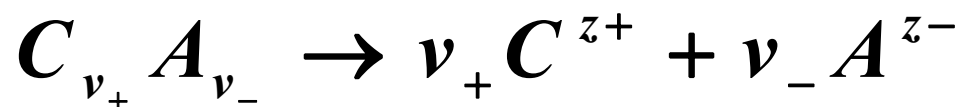


§ 7-4 电解质的平均离子活度因子和德拜-休克尔极限公式

*Mean activity coefficient of electrolytes
and the Debye-HuCkel limiting law*

1. 电解质离子的平均活度和平均活度因子

强电解质 $C_{v_+} A_{v_-}$ 的水溶液全部解离



$$\mu_B = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (7.4.1)$$

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln a$$

$$\mu_+ = \mu_+^\theta + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\theta + RT \ln a_-$$

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