

## 第七章 电解质溶液

教学目的:

通过本章学习使学生掌握电导、电导率和摩尔电导率的概念。理解离子独立移动定律。了解强电解质溶液理论, 并会使用的拜-休克尔公式

教学要求:

了解迁移数的意义及测定迁移数的方法。

明确电导率、摩尔电导率的意义

熟悉离子独立移动定律及电导测定的应用。

了解电解质的离子平均活度系数的意义及计算方法。

了解强电解质溶液理论, 并会使用的拜-休克尔公式。

教学重点和难点

离子独立移动定律、电导测定的方法及有关计算

教学内容:

### § 7.1 电化学的基本概念和法拉第定律

一、基本概念

1、两类导体

能导电的物质称为导体(简称导体)。

第一类导体: 电子导体(如金属、石墨及某些金属的化合物等)。

导电机理: 靠自由电子的定向运动而导电, 在导电过程中本身可能发热, 但不发生化学变化。

特性: 随温度的升高, 由于质点的热运动加剧, 阻碍了自由电子的定向运动, 因而电阻增大, 导电能力降低。

第二类导体: 离子导体(如电解质溶液或熔融的电解质等)。

导电机理: 靠离子的定向运动而导电, 即依赖正、负两种离子各向反方向迁移以运输电量, 当插入电解质溶液中的两电极间存在电位差时, 正离子移向阴极, 负离子移向阳极, 同时在电极上有化学变化发生。

特性: 温度升高时, 由于溶液的粘度降低, 离子运动速度加快, 在水溶液中离子水化作用减弱等原因, 导电能力增强。

2、电池

电池: 由第一类导体联结两个电极并使电流在两极间通过, 构成外电路的装置叫做电池。

电解池: 在外电路中并联一个有一定电压的外加电源, 则将有电流从外加电源流入电池, 迫使电池中发生化学变化, 这种将电能转变为化学能的电池称为电解池

原电池: 电池能自发地在两极上发生化学反应, 并产生电流, 此时化学能转化为电能, 则该电池就称为原电池。

正极和负极: 电势较高的极称为正极, 电势较低的极称为负极。电流总是由正极流向负极, 电子的流向与之相反。

阳极和阴极: 发生氧化反应的电极称为阳极, 发生还原反应的电极称为阴极。两种电化学装置的正、负极和阴、阳极之间的对应关系: 在电解池中, 与外电源负极相接的电极接受电子, 电势较低, 发生还原反应, 所以该电极是负极也是阴极; 与外加电源正极相接的电极, 电势较高, 发生氧化反应, 所以该电极是正极也是阳极。

在原电池中，发生氧化反应的电极是阳极，同时它输出多余的电子，电势较低，所以该电极是阳极也是负极；发生还原反应的电极是阴极，它接受电子，电势较高，所以该电极是阴极也是正极。

### 3、电解质溶液的导电机理

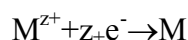
1) 在两个电极电势差的作用下，正、负离子的定向迁移使得电流通过溶液。

2) 两个电极上分别发生氧化、还原作用而导致的电子得失，使电流在电极与溶液界面处得以延续。

### 二、法拉第定律：

电解是电能转化为化学能的过程。当把两个电极插入装有电解质溶液的电解槽中并接上直流电源，此时在电极和溶液界面上可以观察到有化学反应发生。在生产实践中除了对电解所得的是什么产物感兴趣之外，还要考虑电解时所耗的电量与产物量之间的关系。

法拉第在总结大量实验的基础上，于 1833 年总结出了二条基本规则，称为法拉第定律，内容为：通于电解质溶液之后，（1）在电极上（即两相界面上）发生化学变化的物质的量与通入的电量成正比；（2）将几个电解池串联，通入一定的电量后，在各个电解池的电极上发生反应的物质其物质的量等同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。



如欲从含有  $z+$  M 离子的溶液中沉积 1 mol 金属 M，即

需要通过  $1\text{mol} \times z+$  个电子， $z+$  是出现在电极反应式中的电子计量系数。此时，若通过的电量为  $Q$  时，所沉积出该金属的物质的量(法拉第定律的数字表达式)

$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或一般写作} \quad Q = nzF$$

所沉积的金属的质量为  $m$ ,

$$m = nM = \frac{Q}{zF} M$$

式中， $F$  称为法拉第常数，为 1 mol 质子的电荷（或单位电荷）具有的电量，即

$F = L \cdot e = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  其中， $L$  为阿伏加德罗常数， $e$  是质子的电荷，为该析出物的摩尔质量，其值随所取的基本单元而定。

法拉第定律是由实验总结得出，适用于在任何温度和压力下所有液态或固态电解质，电解池或原电池，且实验愈精确，所得结果吻合愈好，此类定律在科学上并不多见。

在实际电解时，电极上常发生副反应或次级反应。例如镀锌时，在阴极上除了进行锌离子的还原反应以外，同时还可能发生氢离子还原的副反应。又如电解食盐溶液中，在阳极上所生成的氯气，有一部分溶解在溶液中发生次级反应而生成次氯酸盐和氯酸盐。因此要析出一定数量的某一物质时，实际上所消耗的电量要比理论电量多一些，此两者之比称为电流效率。当析出一定数量的某物质时

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按法拉第定律计算所需理论用量}}{\text{实际所消耗的电量}} \times 100\%$$

或者当通过一定电量时

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按法拉第定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

## § 7.2 离子的电迁移和迁移数

### 一、离子的电迁移现象

通电于电解质溶液之后，溶液中承担导电任务的阴、阳离子分别向阳、阴两极移动；在相应的两极界面上发生氧化或还原作用，从而两极旁溶液的浓度也发生变化。

设在两个惰性电极（本身不起化学变化）之间有假想的两个平面 AA 和 BB，将电解质溶液分成三个区域，即阳极区，中间区及阴极区。没有通电流前，各区有 5 mol 的正离子及负离子（分别用“+”、“-”表示，数量多少表示物质的量）。

当有 4 mol 电子电量通入电解池后，则有 4 mol 的负离子移向阳极，并在其上失去电子而析出。同样有 4 mol 的正离子移向阴极并在其上获得电子而沉积。

如果正、负离子迁移速率相等，同时在电解质溶液中与电流方向垂直的任一截面上通过的电量必然相等。所以 AA（或 BB）面所能过的电量也应是 4 mol × F，那有 2 mol 的正离子和 2 mol 的负离子通过 AA（或 BB）截面，就是说在正、负离子迁移速率相等的情况下，电解质溶液中的导电任务由正、负离子均匀分担。离子迁移的结果，使得阴极区和阳极区的溶液中各含 3 mol 的电解质，即正、负离子各为 3 mol，只是中间区所含电解质的物质的量仍不变。

如果正离子的迁移速率为负离子的三倍，则 AA 平面（或 BB 平面）上分别有 3 mol 正离子和 1 mol 的负离子通过，通电后离子迁移的总结果是，中间区所含的电解质的物质的量仍然不变，而阳极区减少了 3 mol 电解度，阴极区减少了 1 mol 电解质。

从上述两种假设可归纳出如下规律，即

(1) 通过溶液的电量等于正负离子迁移电荷量之和，即 4 个电子的电荷量。

$$\frac{\text{阳极部电解质物质的量的减小}}{\text{阴极部电解质物质的量的减小}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q^+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q^-)}$$
$$(2) \quad \frac{\text{正离子的迁移速率}(r^+)}{\text{负离子的迁移速率}(r^-)}$$

为了表示正、负离子在溶液中所迁移的电量占通过溶液的总电量的分数，必须引进离子迁移数的概念。

上面讨论的是惰性电极的情况，若电极本身也参加反应，则阴、阳两极溶液浓度变化情况要复杂一些，可根据电极上的反应具体分析，但它仍满足上述两条规律。

### 二、离子迁移率和迁移数

$$r_+ = U_+ (dE / dl)$$

$$r_- = U_- (dE / dl)$$

实验结果表明，在一定温度和浓度时，离子在外界电场作用下的运动速率  $r$  与两极间的电压降  $E$  成正比，而与两极间的距离  $l$  成反比，即与电位梯度成正比，可表示为

式中  $dE/dl$  为电位梯度，比例系数  $U_+$  和  $U_-$  分别称为正、负离子的电迁移率，又称为离子淌度，即相当于单位电位梯度时离子迁移的速率。它的单位是  $m^2 s^{-1} V^{-1}$ 。

离子在电场中运动的速率除了与离子本性（包括离子半径，离子水化程度，所带电荷等）以及溶剂的性质（如粘度等）有关以外，还与电场的电位梯度  $dE/dl$  有关，显然电位梯度越大，推动离子运动的电场力也越大。引进离子淌度概念后就可以不必考虑两极间的电压降  $E$  和极间距  $l$  对离子运动速度的影响，因已指定电位梯度等于 1。这样，讨论就会方便得多。离子淌度的大小与温度、浓度等因素有关，它的数值可用界面移动法实验来测定。

由于正、负离子移动的速率不同，所带电荷不等，因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同，我们把离子 B 所运载的电流与总电流之比称为离子 B 的迁移数，用符号  $t_B$  表示， $t_B = I_B/I = Q_B/Q$ 。显然  $t_B$  是无量纲量。

下面来讨论离子迁移数  $t_B$  与离子的运动速率  $r_B$  和离子淌度  $U_B$  间的关系。

设有距离为  $l$  面积为  $A$  的两个平等铂电极，左方为阴极，右方为阳极，外加电压为  $E$ ，在电极间充以浓度为  $c$ （单位为  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ）的电解质  $M^{x+}N^{y-}$  溶液，设其电离度为  $\alpha$ ，则正、负离子的浓度分别为  $cx^\alpha z^+$  和  $cy^\alpha z^-$ （单元为  $\text{mol}\cdot\text{m}^3$ ，基本单元为元电荷）。

$$Q_B = (r_B \tau A) c_B |z_B| F$$

如果正离子的移动速率为  $r_+$ ，则每秒钟向阴极方向移动通过任意截面的正离子的物质的量为  $(cx^\alpha z^+ Ar_+)$  mol，所以 1s 内正负离子所迁移的电量为

$$t_B = \frac{Q_B}{Q} = \frac{r_B c_B |z_B|}{\sum r_B c_B |z_B|} \quad \sum t_B = 1$$

依据迁移数的定义，

$$t_+ = \frac{r_+ c_+ z_+}{r_+ c_+ z_+ + r_- c_- |z_-|} = \frac{r_+}{r_+ + r_-}$$

由于正、负离子处于同样的电位梯度中，

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

比较以上两式可得  $\frac{t_+}{t_-} = \frac{r_+}{r_-} = \frac{U_+}{U_-}$   $t_+ + t_- = 1$

如果溶液中的正、负离子不止一种，则任一离子  $i$  迁移数亦可求出。

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = \frac{n_i z_i r_i}{\sum_i n_i z_i r_i} \quad \sum t_i = \sum t_+ + \sum t_-$$

### 三、离子迁移数的测定

迁移数的测定最常用的方法主要有以下三种：（1）希托夫法；（2）界面移动法；（3）电动势法等。

#### 1、希托夫（Hittorf）法（也称为电解法）

希托夫法的实验为：在 Hittorf 迁移管中装入已知浓度的电解质溶液，接通稳压直流电源，这时电极上有反应发生，正、负离子分别向阴、阳两极迁移。通电一段时间后，电极附近溶液浓度发生变化，中部基本不变。小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移数。

对于离子只发生迁移不在电极界面上反应，则其迁移数的计算更为简单。

希托夫法的原理简单，缺点是不易获得准确结果，这是因为在实验过程中很

难避免由于对流、扩散、振动等而引起溶液相混，另外由于离子的水化作用，离子在电场作用下带着水化壳层迁移，在计算中没有考虑这个因素，故得到的迁移数常称为表观迁移数，也称为希托夫迁移数。

## 2、界面移动法（简称为界移法）

界面移动法直接测定溶液中离子的移动速率（或淌度），根据所用管子的截面积和通电时间内界面移动的距离以及通过的电量来计算离子的迁移数，该法具有较高的准确度。

界面移动法测定迁移数所使用的两种电解质溶液具有一种共同的离子（如  $\text{Cl}^-$ ），它们被小心地放在一个垂直的细管内，由于溶液密度的不同，在两种溶液之间可形成一个明显的界面（通常可借助于溶液的颜色或折射率的不同使界面清晰可见）。

离子迁移数的数值对研究电解很有意义，因为从迁移数的大小可以判断正、负离子所运输的电量以及电极附近浓度发生变化的情况，从而为电解条件的选择提供依据。

### § 7.3 电导

电解质溶液的导电是由于离子迁移和电极反应的结果，有关电极反应的问题以后讨论，先说明电解质溶液的导电能力如何表示和测定以及哪些因素影响电解质溶液的导电能力。

#### 一、电导、电导率和摩尔电导率

不同的导体具有不同的导电能力。在金属导体中银的导电能力最好，铜次之。物体的导电能力可用电阻  $R$  或电导  $G$  来表示。实验结果表明，

(1)  $R$ 、 $U$ 、 $I$  之间服从欧姆定律， $U = IR$

(2) 导体的电阻与其长度成正比，而与其横截面积成反比，可写成  $R = \rho l/A$  式中  $\rho$  是比例系数，称为电阻率，它是指长为  $1\text{ m}$ ，截面积为  $1\text{ m}^2$  时导体所具有的电阻，或是  $1\text{ m}^3$  导体的电阻，单位为  $\Omega \cdot \text{m}$ 。

电导是电阻的倒数，单位为西门子，用  $S$  或  $\Omega^{-1}$  表示，则  $G = 1/R$   
电阻率的倒数是电导率， $\kappa = 1/\rho$

则  $G = \kappa A/l$

式中  $\kappa$  也是比例系数，定义为：长为  $1\text{ m}$ ，截面积为  $1\text{ m}^2$  的导体的电导，或是  $1\text{ m}^3$  导体的电导，单位是  $S \cdot \text{m}^{-1}$ 。（对电解质溶液来说， $\kappa$  是电极面积各为  $1\text{ m}^2$ ，两极间相距  $1\text{ m}$  时溶液的电导）

对于电解质溶液，由于浓度不同所含离子的数目不同，因而电导率也不同，因此不能用电导率来比较电解质的导电能力，需要引入摩尔电导率  $\Lambda_m$  的概念。

摩尔电导率是指把含有  $1\text{ mol}$  电解质的溶液置于相距为单位距离（SI 单位用  $1\text{ m}$ ）的电导池的两个平行电极之间所具有的电导，以  $\Lambda_m$  表示。由于电导率  $\kappa$  是  $1\text{ m}^3$  导体的电导，所以摩尔电导率显然是电导率乘上含  $1\text{ mol}$  电解质时溶液的体积  $V_m$ ，即

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

式中  $V_m$  为含有  $1\text{ mol}$  电解质的溶液的体积（单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ）， $c$  为电解质溶液的物质的量浓度（单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ），所以  $\Lambda_m$  单位为  $S \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

使用  $\Lambda_m$  应注意以下二点：

- (1) 当浓度  $c$  的单位是以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示时，要换算成  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  然后进行计算；
- (2) 应将浓度为  $c$  的物质的基本单元置于  $\Lambda_m$  后的括号中。如  $\Lambda_m(\text{KCl})$ 、

$$\Lambda_{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

## 二、电导的测定

电导的测定在实验中实际上是测定电阻。随着实验技术的不断发展，目前已有不少测定电导、电导率的仪器，并可把测出的电阻值换算成电导值在仪器上反映出来。其测量原理和物理学上测电阻用的韦斯顿电桥类似。

## 三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系

### 1、电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随浓度的增加（即导电粒子数的增多）而升高，但当浓度增加到一定程度以后，由于正、负离子之间的相互作用力增大，因而降低了离子的运动速度，致使电导率反而下降。所以在电导率与浓度的关系曲线上可能会出现最高点。

弱电解质溶液的电导率随浓度的变化不显著，因为浓度增加使其电离度减小，所以溶液中离子数目变化不大。

### 2. 摩尔电导率与浓度的关系

摩尔电导率随浓度的变化与电导率的变化不同，因溶液中能导电的物质都为—摩尔，当浓度降低时，由于粒子之间相互作用力减弱，因而正、负离子的运动速度增加，故摩尔电导率增加。当浓度降低到一定程度之后，强电解质的摩尔电导率值几乎保持不变。

(1) 总体来说，摩尔电导率随浓度的降低而增加，当浓度降低到一定程度以后，强电解质的摩尔电导率接近为一定值，而弱电解质的值仍在继续变化。

(2) 在同一浓度区间内比较各种  $\Lambda_m$  值的变化，例如就 NaCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CuSO<sub>4</sub> 互相比较，当浓度降低时，各个  $\Lambda_m$  值的变化程度不同。CuSO<sub>4</sub> 变化最大，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 次之，而 NaCl 变化最小。这是因为 2-2 价型盐类离子之间的吸引力较大，当浓度改变时，对静电引力的影响较大，所以  $\Lambda_m$  值的变化也较大。

科尔劳乌施根据实验结果发现，在浓度极稀时强电解质的  $\Lambda_m$  与  $c$  几乎成线性关系，

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

且浓度在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下时， $\Lambda_m$  与  $c$  之间有如下关系：

式中  $\beta$  在一定温度下，对于一定的电解质和溶剂来说是一个常数，将直线外推至与纵坐标相交处即得到溶液在无限稀释时的摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$ （又称为极限摩尔电导率）。

对于弱电解质 HAc、NH<sub>4</sub>OH 等直到溶液稀释至  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$  时， $\Lambda_m$  与  $c$  仍不成直线关系。并且在极稀的溶液中，浓度稍微改变一点， $\Lambda_m$  的值可能变动很大，即实验上少许误差对外推求得的  $\Lambda_m^\infty$  值影响很大。从实验值直接求弱电解质的  $\Lambda_m^\infty$  遇到了困难，科尔劳乌施的离子独立移动定律解决了这个问题。

强调：摩尔电导率虽然规定了电解质的量和两平行电极间的距离，但电解质溶液的电导还与正、负离子所带的电荷（或离子的价态）和离子的速度有关。因此，为了更好地比较各种电解质溶液的导电能力，还必须将离子所带的电荷和离子的速度两个因素放在同一标准下来比较。

(1) 摩尔电导率  $\Lambda_m$  反映了离子能够负载的电流强度，当我们比较不同电解质的导电能力时都把带有  $1 \text{ mol}$  单位电荷的物质作为基本单元，

这样负载的电流才相同。因此，指定物质的基本单元十分重要。

- (2) 由于电解质溶液在不同浓度时，离子的相互作用不同，因而离子的速度也不同，这就导致了对电导的贡献也不同。只有当浓度极稀时，即溶液在无限稀释时，离子间的距离增大到这样的程度，以致于离子间的相互作用可以忽略。在这种情况下，各个离子速度才是个定值，它的  $\Lambda_m$  也是个定值。所以用  $\Lambda_m^\infty$  来比较电解质溶液的导电能力是最合理的了。

#### 四、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率。

##### 1、离子独立移动定律

科尔劳乌施根据大量的实验数据发现了一个规律，即在无限稀释的溶液中，每一种离子是独立移动的，不受其他离子的影响。

科尔劳乌施在研究极稀溶液的  $\Lambda_m$  时得出了离子独立运动定律：在无限稀释时，所有电解质都全部电离，而且离子间一切相互作用均可忽略，因此离子在一定电场作用下的迁移速度只取决于该种离子的本性而与共存的其它离子的性质无关。

(1) 无限稀释时，每一种离子是独立移动的，不受其它离子的影响，即在一定溶剂和一定温度下，任何一种离子的对  $\Lambda_m^\infty$  都有恒定的贡献，即离子的  $\Lambda_m^\infty$  均为一定值。

(2) 由于通电子溶液后，正、负离子共同分担电流，因而电解质的  $\Lambda_m^\infty$  应是正、负离子单独对电导的贡献，即离子摩尔电导率的简单加和。

##### 2、离子的摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty(M_{\nu_+} A_{\nu_-}) = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

任意电解质  $M^{x+} N^{y-}$ ，根据离子独立移动定律，在极稀的 HCl 和极稀的 HAc 溶液中， $\lambda_m^\infty(H^+)$  是相同的。

即在一定温度和一定溶剂中，只要是极稀溶液，同一种离子的  $\lambda_m^\infty$  都是同一数值，而不论另一种离子是何种离子。

利用有关强电解质的  $\Lambda_m^\infty$  或离子的  $\lambda_m^\infty$  可求出一弱电解质的  $\Lambda_m^\infty$ 。而离子的  $\lambda_m^\infty$  值可从离子的迁移率（离子淌度）求得。例如

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

电解质的摩尔电导率是正、负离子的离子电导率贡献的总和。某种离子的迁移数是

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

该种离子所传输的电量占总电量的分数，也可以看作是某种离子的导电能力占电解质总导电能力的分数，所以离子的迁移数可以看作是某种离子的离子摩尔电导率占电解质的摩尔电导率的分数。

$$t_+ = \frac{v_+ \lambda_{m,+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{v_- \lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

对浓度不太高的强电解质和弱电解质的无限稀释溶液，离子摩尔电导率还可由离子迁移率（即离子淌度）求算。假定界面移动法测定离子迁移数时电场是均匀的，对强电解质溶液，若浓度不太高时可近似有  $\alpha=1$ 。

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{I}{E} \cdot \frac{l}{A}$$

$$\Lambda_m = \kappa / c = I \cdot l / cAE$$

$$I_B = c_B |z_B| r_B AF$$

$$\Lambda_m = (v_+ U_+ z_+ + v_- U_- |z_-|) \cdot F \quad \Lambda_m = (v_+ r_+ z_+ + v_- r_- |z_-|) \cdot F \cdot \frac{l}{E}$$

$$\lambda_{m,+} = U_+ \cdot z_+ \cdot F \quad \lambda_{m,-} = U_- \cdot z_- \cdot F$$

## 五、电导测定的一些应用

溶液电导数据的应用很广泛，我们将从以下几个方面进行讨论：

### 1、检验水的纯度

$$\kappa \text{ (普通蒸馏水)} = 1 \times 10.3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1},$$

$$\kappa \text{ (重蒸馏水)} = \kappa \text{ (去离子水)} < 1 \times 10.4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

由于水本身有微弱的离解，故虽经反复蒸馏，仍有一定的电导。理论计算纯水  $\kappa = 5.5 \times 10.6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在半导体工业或涉及使用电导测量的研究中，常需高纯度的水（即“电导水”）。这样只要测定水的电导率  $\kappa$  就可知道其纯度是否符合要求。

### 2、计算弱电解质的电离度和离解常数

在弱电解质溶液中，只有已电离的部分才能承担传递电量的任务。无限稀释时的摩尔电导率反映了该电解质全部电离且离子间没有相互作用时间导电能力，而一定浓度下的摩尔电导率反映的是部分电离且离子间存在一定相互作用时的导电能力。摩尔电导率和极限摩尔电导率的差别是由两个因素造成的：一是电解质的不完全离解，二是离子间存在着相互作用力，所以摩尔电导率常称为表观摩尔电导率。

若某一弱电解质的电离度较小，电离产生出的离子浓度较低，使离子间作用力可以忽略不计，那么摩尔电导率和极限摩尔电导率的差别就可近似看成是由部分电离与全部电离产生的离子数目不同所致，所以弱电解质的电离度可表示为若电解质为 AB 型（即 1-1 型），电解质的起始浓度为  $c$ ，则电离平衡常数

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

此式称为奥斯特瓦尔德稀释定律。奥氏定律的正确性可以通过实验来验证。实验证明，弱电解质的  $\alpha$  越小，稀释定律越精确。

### 3、测定难溶盐的溶解度

一些难溶盐如  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgIO}_3$  等在水中的溶解度很小，其浓度很难用普通的滴定方法测定，但利用电导测定方法却能方便地求得。步骤大致为：用一已预先测知了电导率  $\kappa(\text{H}_2\text{O})$  的高纯水，配制待测难溶性盐的饱和溶液，然后测定此饱和溶液的电导率  $K(\text{溶液})$ ，显然测出值是盐和水的电导率之和（这是由于



溶液很稀，水的电导率已占一定比例，故不能忽略）， $\kappa(\text{盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$ 。由于难溶盐的溶解度很小，溶液又极稀，盐又是强电解质所以

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

所以可据此求出难溶盐的饱和溶液浓度，从而可求出难溶盐的溶解度。

#### 4、电导滴定

在分析化学中常用电导测定来确定滴定的终点，称为电导滴定。当溶液混浊或有颜色，不能应用指示剂变色来指示终点时，这个方法更显得实用、方便。电导滴定可用于酸碱中和、生成沉淀、氧化还原等各类滴定反应。其原理通常被滴定溶液中的一种离子与滴入试剂中的一种离子相结合生成离解度极小的电解质或固体沉淀，使得溶液中原有的某种离子被另一种离子所替代，因而使电导发生改变。

#### § 7.4 强电解质溶液理论简介

当强电解质溶于溶剂后，它会离解成自由离子，离子和溶剂分子之间会发生相互作用，离子的溶剂化作用是溶液中的重要特性之一。水是最常用的溶剂，离子的水化作用是 20 世纪 30 年代以来人们研究电解质溶液性质的重要课题。

在强电解质的水溶液中，既有溶剂分子对离子的作用，又有离子与离子之间的相互作用，所以情况比较复杂。在强电解质的稀水溶液中，由于水分子数量远大于离子数，离子间的距离很大，故离子的水化作用的影响就较小，一般可忽略。而在浓溶液中，虽然水分子数仍较大，但由于离子水化减少了“自由”水分子的数量，增加了离子的体积，破坏了水层本身的正四面体结构，因而会使电解质溶液的活度系数（ $\gamma_{\pm}$ ）增加，导电性能下降和离子邻近水分子层的介电常数降低等。本节主要讨论强电解质的稀水溶液，着重讨论离子与离子之间的相互作用，由此而提出了离子互吸理论、离子缔合理论等，但都忽略了离子的水化作用，因而这些理论的应用有一定的局限性。

##### 一、电解质的平均活度和平均活度系数

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta}$$

对于理想溶液中某一组分的化学势当浓度用质量摩尔浓度表示时可写为：

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

非理想溶液化学势的表示式中，以活度代替浓度，其化学势的表示式为

原则上讲，这一原理同样适用于电解质溶液。但是电解质溶液的情况要比非电解质溶液复杂一些。这是因为，强电解质溶于水后，完全电离成正、负离子，独立运动的粒子不再是电解质分子，而是正、负离子，且离子间存在着静电引力。这一复杂性使浓度与活度间的简单关系已不能适用于强电一整体，但对于各种阴、阳离子仍然有效，设任意价型的强电解质 B（化学式为  $M^{v_+}A^{v_-}$ ），在溶液中完全电离。

$$\mu_B = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

依据电解质的化学势可用各个离子的化学之和来表示，则

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

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

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})$$

此式为电解质的活度  $a_B$  与正、负离子的活度  $a_+$ 、 $a_-$  的关系。

但是，由于溶液是电中性的，不可能制成只有正离子或只有负离子单独存在的溶液，

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

因此单独离子的活度及活度系数均无法直接由实验测量。实验直接测量得到的只能是离子的平均活度  $a_{\pm}$ ， $\gamma_{\pm}$  及与之相关的离子平均质量摩尔浓度  $m_{\pm}$ ，其定义分别如下：

对强电解质  $M^{\nu_+}N^{\nu_-}$ ，

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

将活度与浓度的关系代入  $a_{\pm}$  的定义式，得

$$a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) \cdot \left(\frac{m_B}{m^g}\right)^{\nu} = \left(\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^g}\right)^{\nu}$$

## 二、离子强度

采用各种不同方法测定强电解质的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ ，一般所得结果均能吻合得较好。1921年，Lewis 提出了“离子强度”的概念，并总结出了强电解质溶液  $\gamma_{\pm}$  与  $I$  之间的经验关系。离子强度的定义为

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

即可表述为离子强度  $I$  等于溶液中每种离子  $i$  的质量摩尔浓度 ( $m_i$ ) 乘以该离子的价数 ( $z_i$ ) 的平方所得诸项之和的一半。

Lewis 还指出，在稀溶液范围内， $\lg \gamma_{\pm}$  与  $I$  的平方根大体上成线性关系，即

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

在指定温度和溶剂时， $A'$  为常数。由此可以看出，在稀溶液中，影响电解质离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  的，不是该电解质离子的本性，而是与溶液中所有离子的浓度及价数有关的离子强度。某电解质若处于离子强度不同的不同溶液中，尽管该电解质在各溶液中浓度可能不一样，但其  $\gamma_{\pm}$  却相同。强电解质离子平均活度系数的这一重要特性，得到了人们的普遍重视和应用。

离子强度的概念本是根据实验数据得到的一些感性认识而提出的，它是溶液中由于离子电荷所形成静电场强度的量度，自从强电解质理论发展以后，它在理论上就更具有明确的意义了，且德-休的结果与路易斯所得到的经验关系一致。

## 三、强电解质溶液理论

1887年，阿累尼乌斯就电解质溶液偏离理想溶液的性质提出了部分电离学说。他认为，电解质在溶液中是部分电离的，且电离出来的离子与未电离的分子

达成电离平衡。但实验结果表明，这种理论只适用于弱电解质，而不适用于强电解质。这可以从以下两方面的事实证明：一是按电导法和依数性法分别测定强电解质的所谓电离度，结果很不一致；二是强电解质溶液即使在浓度相当稀时，也不服从奥斯特瓦尔德稀释定律，在不定浓度下的所谓电离常数  $K_c$  不能保持定值，部分电离理论不能解释。

为什么强电解质溶液的  $\Lambda_m$  会随  $c$  而变化，也无法说明许多盐类晶体（经 x 射线结构分析证明其固体状态即已呈离子晶格存在）溶于水后能建立起来离解分子与离子之间的动态平衡。因此不难想象，当强电解质溶于水，应该是完全离子化的，所谓部分电离确与事实不符。另外，溶液中的离子在很大程度上是靠水化作用而趋于稳定，而且水的介电效应显著，使离子间的静电作用大大削弱，阻碍着离子重新结合，为水化离子的稳定存在提供了保证。

1923 年，德拜和休克尔鉴于上述事实提出了强电解质溶液中离子互吸理论。假定强电解质在水溶液中完全电离，由于离子浓度大，因而离子间的互吸作用影响溶液的性质，并且认为强电解质溶液与理想溶液的偏离就是由于离子间的静电作用所引起的。1927 年，昂萨格发展了德拜-休克尔理论，把它推广到不可逆过程，并将科尔劳乌施对于摩尔电导率和浓度平方根成线性关系的感性知识提高到理性阶段。这就是昂萨格电导理论。

此后，在强电解质溶液领域里，虽有不少设想和假说，以及改进和发展，但多以德拜、休克尔、昂萨格的成就为基础。下面，我们简单地讨论德拜-休克尔离子互吸理论和昂萨格电导理论。

### 1、德拜-休克尔离子互吸理论

德拜-休克尔首先从强电解质在水中完全电离以及离子互吸的概念出发，建立了一个能表达溶液中离子行为的离子氛模型。

所谓离子氛是指：正负离子之间的静电引力会使离子像晶格中那样有规则的排列，而离子在溶液中的热运动又要影响这种规则排列，但这种热运动还不能完全抵消静电引力影响。这样，由于静电引力，在正离子周围负离子存在的机会多，在负离子周围正离子存在的机会多。从而使得溶液中的任何一个离子都会作为“中心离子被符号相反的离子氛包围，但同时，每一个离子又是构成电性相反的中心离子的离子氛中的离子之一。简单而言，在强电解质溶液中，每一个离子的周围，以统计力学的观点来分析，带相反电荷的离子有相对的集中，因此反电荷过剩形成了一个反电荷的氛围，称为“离子氛”。

应当指出，由于离子的热运动，离子氛不是完全静止的，而是不断地运动和变换，因此离子氛只是一种形象的描述和时间统计的平均结果。离子氛的性质与溶液的浓度、温度、介电常数以及离子的价数有关。

在没有外加电场作用时，离子氛球形对称地分布在中心离子周围，离子氛的总电量与中心离子电量相等。

德-休理论借助离子氛模型，成功地把电解质溶液中众多离子之间错综复杂的相互作用主要地归结为各中心离子与其周围离子氛的静电引力作用，从而使电解质溶液的理论分析得以大大简化。然后，根据静电理论和玻兹曼分布定律，他们导出了强电解质稀溶液中的离子活度系数公式：

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

式中  $z$  是离子价数， $A$  是与温度  $T$  及溶剂介电常数  $D$  有关的常数。在指定温度和溶剂后， $A$  为定值。

上式称为德拜-休克极限定律。“极限”二字是指因推导过程中的一些假设，

只有在溶液非常稀释时才能成立。

由于单独离子的活度系数无法直接测定，因此要验证德-休定律的正确性，需将它转换成离子平均活度系数的表达式。依据  $\gamma_{\pm}$  与  $\gamma_{+}$ 、 $\gamma_{-}$  的关系，并

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

考虑到电中性条件，

式中  $a$  是离子的平均有效半径； $A$ 、 $B$  为常数。

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

298K 水溶液中

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

所以，依据上式， $\lg \gamma_{\pm}$  对  $I$  作图应呈直线，斜率是  $A|z_{+}z_{-}|$ ，这已得到了实验结果的证实。

极限公式适用的范围是离子强度大约为  $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  以下的稀溶液。当溶液的离子强度加大时，预期线与实验线偏离渐趋明显，需对德-休极限公式加以修正，或提出新理论。

## 2、德拜-休克尔-昂萨格电导理论

1927 年，昂萨格将德拜-休克尔理论应用到有外加电场作用的电解质溶液，把科尔劳乌施对于  $\Lambda_m$  与  $c$  成线性函数的经验公式提高到理性阶段，形成了德-休-昂电导理论从而对由实验数据总结得出的一式作出了理论的解释。

在德-休离子互吸理论中，强电解质溶液中任一中心离子都被带相反电荷的离子氛所包围。（在无限稀释的溶液中）在平衡情况下，离子氛是对称的，此时符号相反的电荷平均分配于中心离子的周围。在无限稀释的溶液中，离子与离子间的距离大，不发生库仑作用，故可以忽略离子氛的影响，即认为离子的行动不受其他离子的影响，这时摩尔电导率为  $\Lambda_m^{\infty}$ 。但在一般情况下，离子氛的存在影响着中心离子的行动，使其在电场中运动的速率降低，摩尔电导率降为  $\Lambda_m$ 。离子氛对中心离子运动的影响是由弛豫效应和电泳效应两个因素导致的。考虑以上两种因素，可推算出在某一浓度的  $m$  中  $\Lambda_m$  和  $\Lambda_m^{\infty}$  差值的定量关系，即为德拜-休克尔-昂萨格电导公式。

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