

第七章 电解质溶液



7.1 电化学的基本概念和法拉第定律

(1) 基本概念

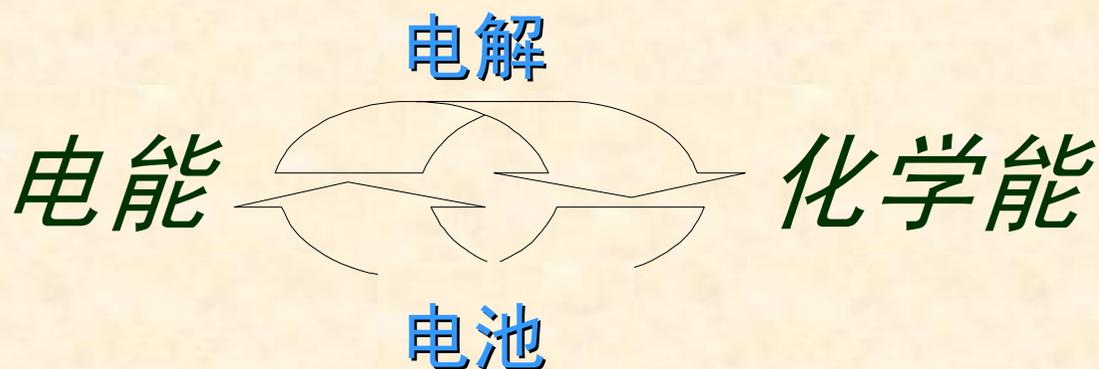
- ◆ 研究对象
- ◆ 电化学用途
- ◆ 两类导体
- ◆ 正极、负极
- ◆ 阴极、阳极
- ◆ 原电池
- ◆ 电解池
- ◆ 电流效率

(2) 法拉第定律

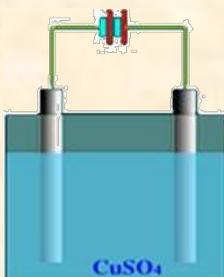
- ◆ 定律的文字表示
- ◆ 法拉第常数
- ◆ 定律的数学式
- ◆ 粒子的基本单元
- ◆ 例题

电化学研究对象

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。

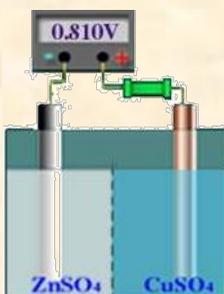


电化学的用途



1. 电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属；

电解法制备化工原料；
电镀法保护和美化金属；
还有氧化着色等。



2. 电池 汽车、宇宙飞船、照明、通讯、
生化和医学等方面都要用不同类型的化学电源。

3. 电分析

4. 生物电化学

两类导体

1. 第一类导体

又称电子导体，如金属、石墨等。

- A. 自由电子作定向移动而导电
- B. 导电过程中导体本身不发生变化
- C. 温度升高，电阻也升高
- D. 导电总量全部由电子承担

两类导体

2. 第二类导体 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

- A. 正、负离子作反向移动而导电
- B. 导电过程中有化学反应发生
- C. 温度升高，电阻下降
- D. 导电总量分别由正、负离子分担

*固体电解质，如 AgBr 、 PbI_2 等，也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

正极、负极

**正
极:**

电势**高**的极称为**正极**，电流从正极流向负极。在原电池中正极是**阴极**；在电解池中正极是**阳极**。

**负
极:**

电势**低**的极称为**负极**，电子从负极流向正极。在原电池中负极是**阳极**；在电解池中负极是**阴极**。

阴极、阳极

阴极:
(Cathode)

发生还原作用的极称为**阴极**，在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。

阳极:
(Anode)

发生氧化作用的极称为**阳极**，在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。

离子迁移方向

离子迁移方向:

阴离子迁向阳极

Anion → Anode

阳离子迁向阴极

Cation → Cathode

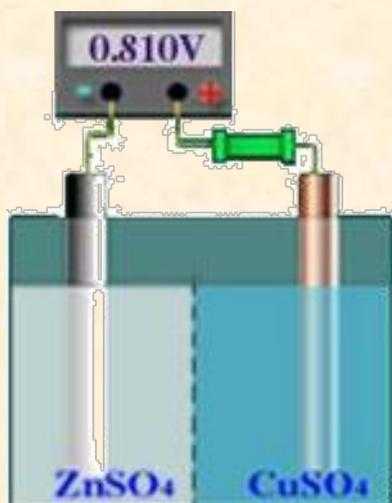
原电池(galvanic cell)

Zn电

极:

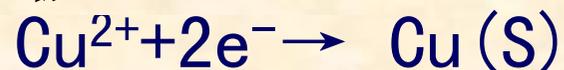


发生氧化作用，是**阳极**。电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。



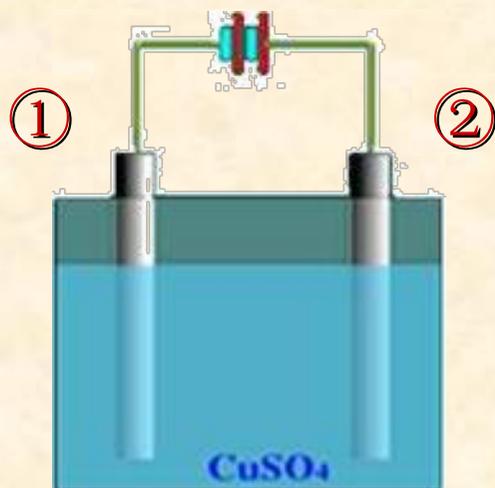
Cu电

极:



发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。

电解池(electrolytic cell)



电极①:

与外电源负极相接，是**负极**。

发生还原反应，是**阴极**。



电极②:

与外电源正极相接，是**正极**。

发生氧化反应，是**阳极**。



电流效率

表示式

(1)

$$\text{电流效率} = \frac{\text{理论计算耗电量}}{\text{实际消耗电量}} \times 100\%$$

表示式

(2)

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际量}}{\text{理论计算应得量}} \times 100\%$$

法拉第定律的文字表述

Faraday's Law

1. 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。
2. 通于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

法拉第定律的数学表达式



取电子的得失数为 z ，通入的电量为 Q ，则电极上发生反应的物质的量 n 为：

$$n = \frac{Q}{zF} \quad \text{或} \quad Q = nzF$$

电极上发生反应的物质的质量 m 为：

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

法拉第常数

法拉第常数在数值上等于1 mol元电荷的电量。已知元电荷电 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$F=L \cdot e$$

$$=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

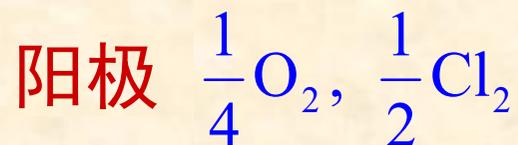
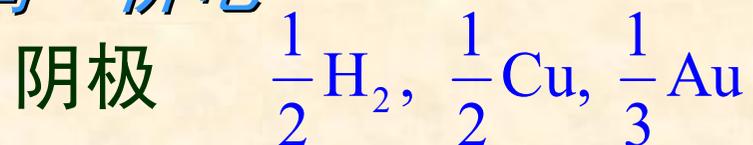
$$=96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

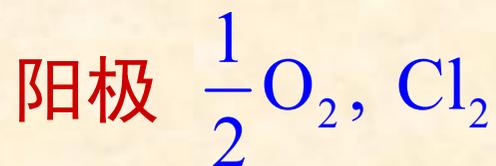
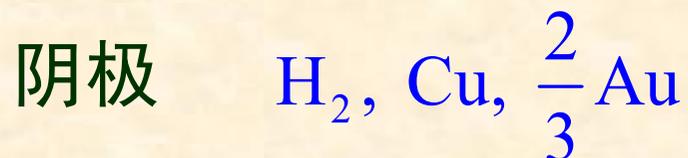
荷电粒子基本单元的选取

根据法拉第定律，通于若干串联电解池中，每个电极上析出物质的物质的量相同，这时，所选取的基本粒子的荷电绝对值必须相同。例如：

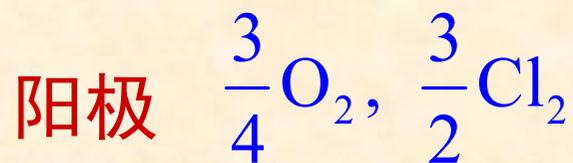
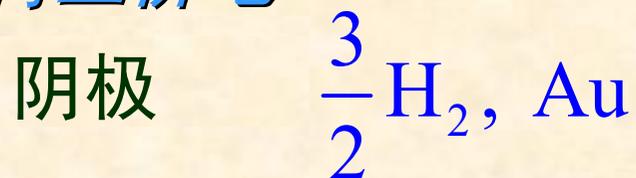
荷一价电



荷二价电



荷三价电



荷电粒子基本单元的选取

例题：

通电子 $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，电流强度 $I = 0.025 \text{ A}$ ，析出 $\text{Au}(\text{s}) = 1.20 \text{ g}$ 。已知 $M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

- (1) 通入电量 Q ；
- (2) 通电时间 t ；
- (3) 阳极上放出氧气的物质的量。

荷电粒子基本单元的选取

解法一 取基本粒子荷单位电荷：即 $\frac{1}{3}\text{Au}$, $\frac{1}{4}\text{O}_2$

$$(1) \quad Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} \times 1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

$$(2) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1763 \text{ C}}{0.025 \text{ A}} = 7.05 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \times n\left(\frac{1}{3}\text{Au}\right) \\ = \frac{1}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 3} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

荷电粒子基本单元的选取

解法二

取基本粒子荷3个基本电荷：即 Au, $\frac{3}{4}\text{O}_2$

$$(1) \quad Q = nzF = \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 3 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 1763 \text{ C}$$

(2) t 同上

$$(3) \quad n(\text{O}_2) = \frac{3}{4} \times n(\text{Au}) \\ = \frac{3}{4} \times \frac{1.20 \text{ g}}{197.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.57 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

法拉第定律的意义

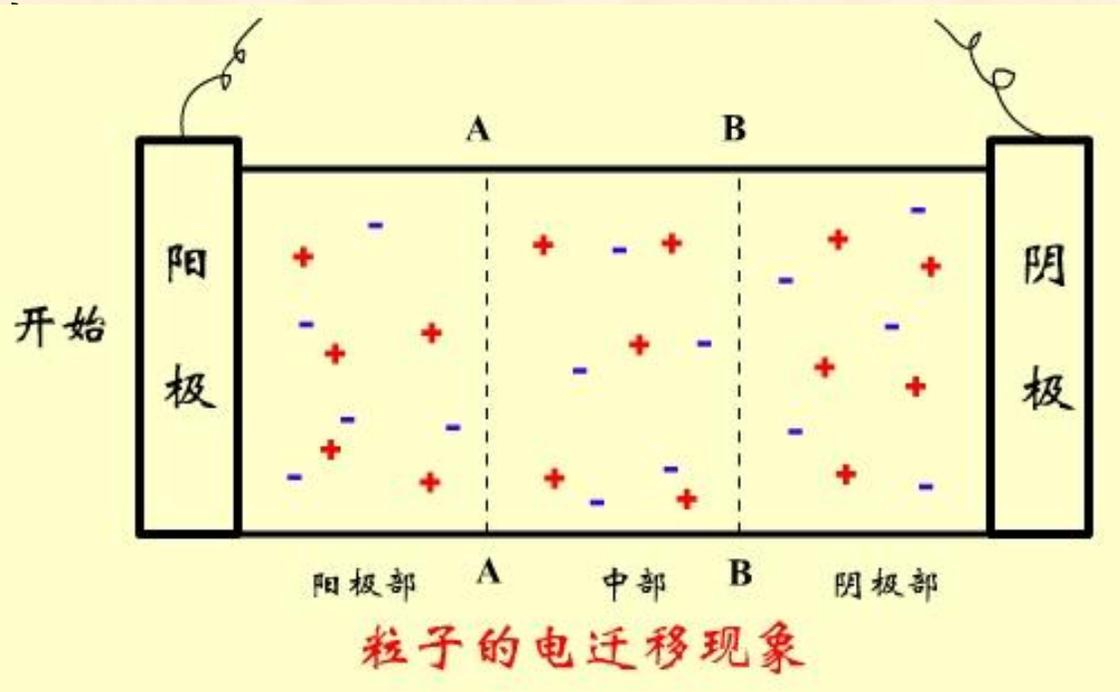
1. 是电化学上最早的定量的基本定律，揭示了通入的电量与析出物质之间的定量关系。
2. 该定律在任何温度、任何压力下均可以使用。
3. 该定律的使用没有什么限制条件。

7.2 离子的电迁移和迁移数

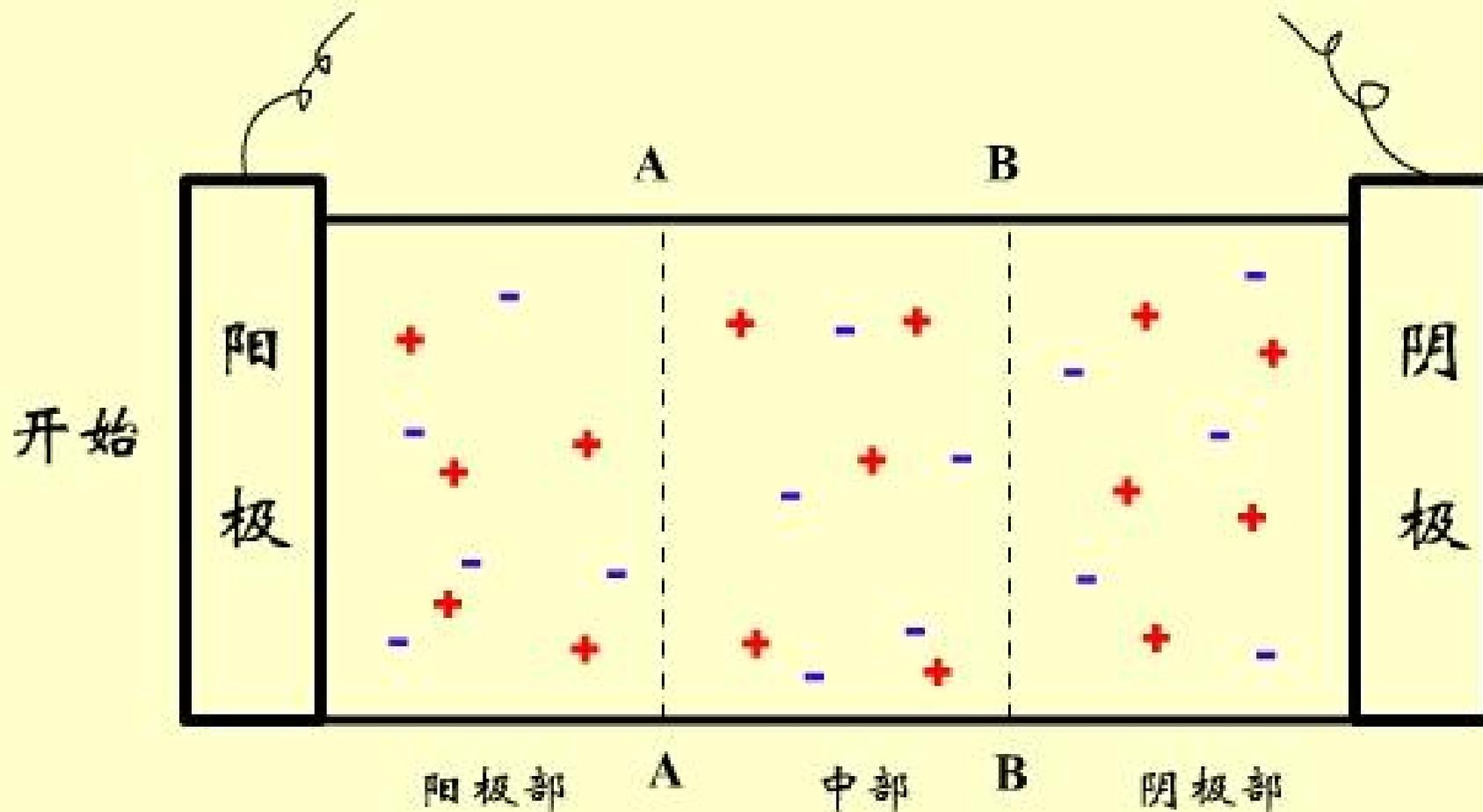
- 离子的电迁移现象
- 电迁移率和迁移数
- 离子迁移数的测定

离子的电迁移现象

设想在两个惰性电极之间有想象的平面AA和BB，将溶液分为阳极部、中部及阴极部三个部分。假定未通电前，各部均含有正、负离子各5 mol，分别用+、-号代替



离子的电迁移现象



粒子的电迁移现象

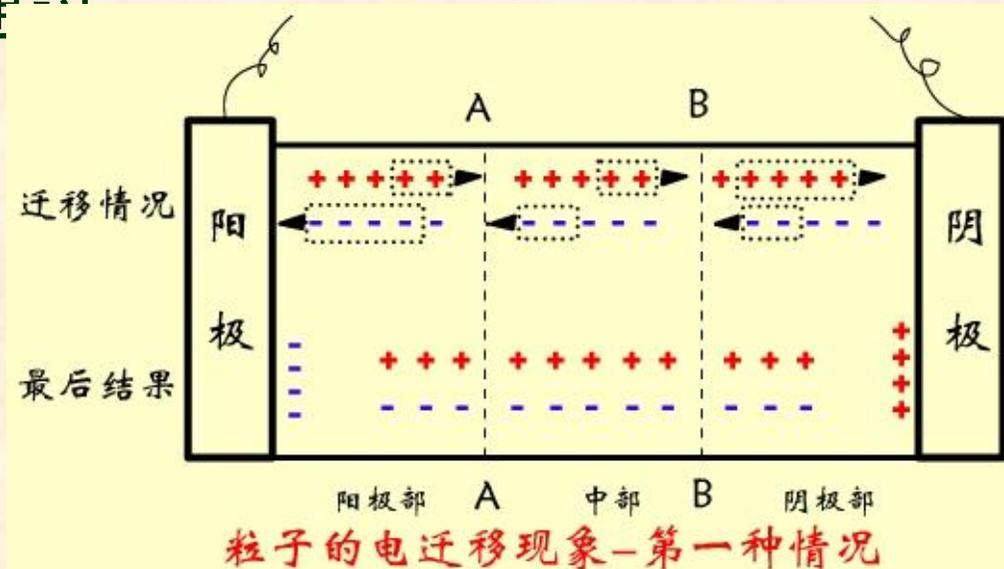
离子的电迁移现象

设离子都是一价的，当通入4 mol电子的电量时，阳极上有4 mol负离子氧化，阴极上有4 mol正离子还原。两电极间正、负离子要共同承担4 mol电子电量的运输任务。

现在离子都是一价的，则离子运输电荷的数量只取决于离子迁移的速度。

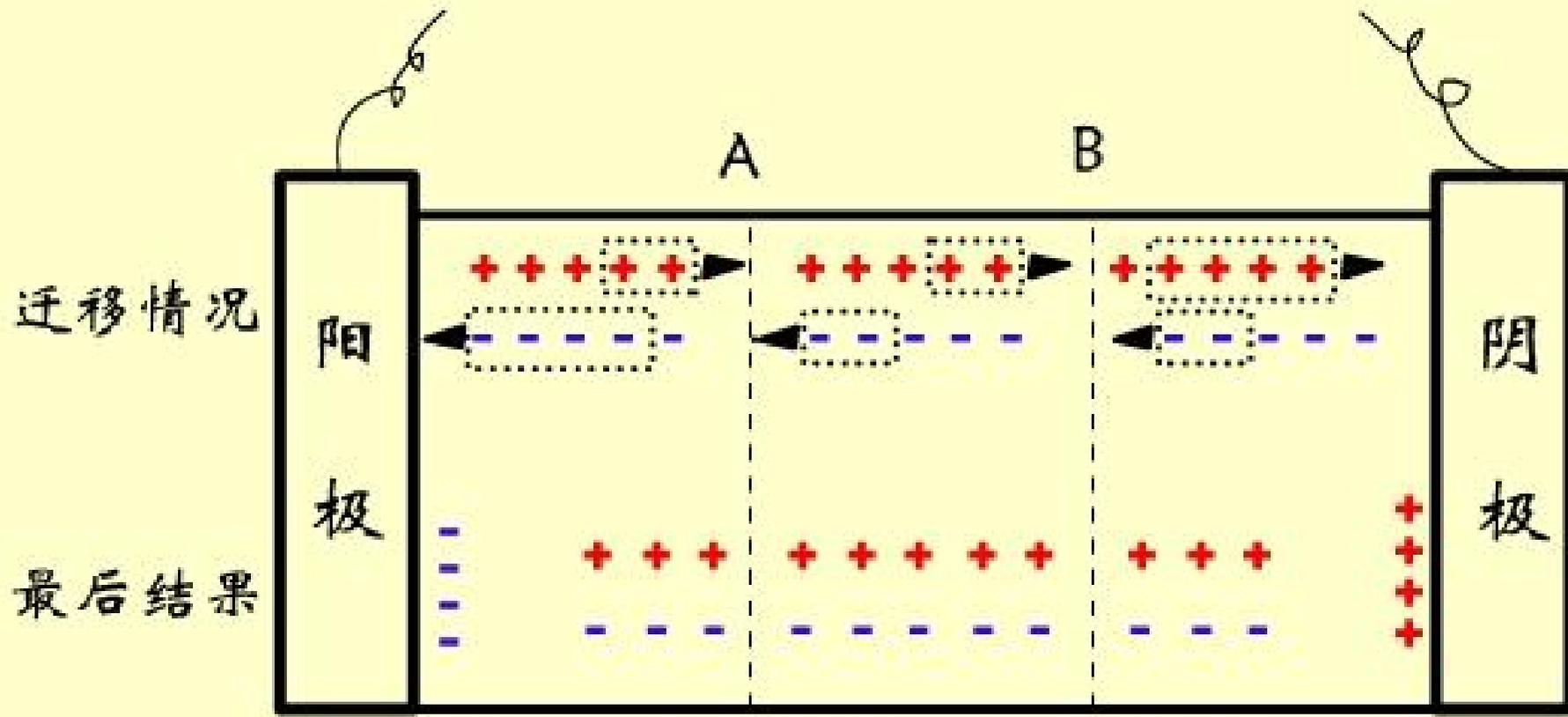
离子的电迁移现象

1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2mol, 在假想的AA、BB平面上各有2mol正、负离子逆向通过



当通电结束, 阴、阳两极部溶液浓度相同, 但比原溶液各少了2mol, 而中部溶液浓度不变。

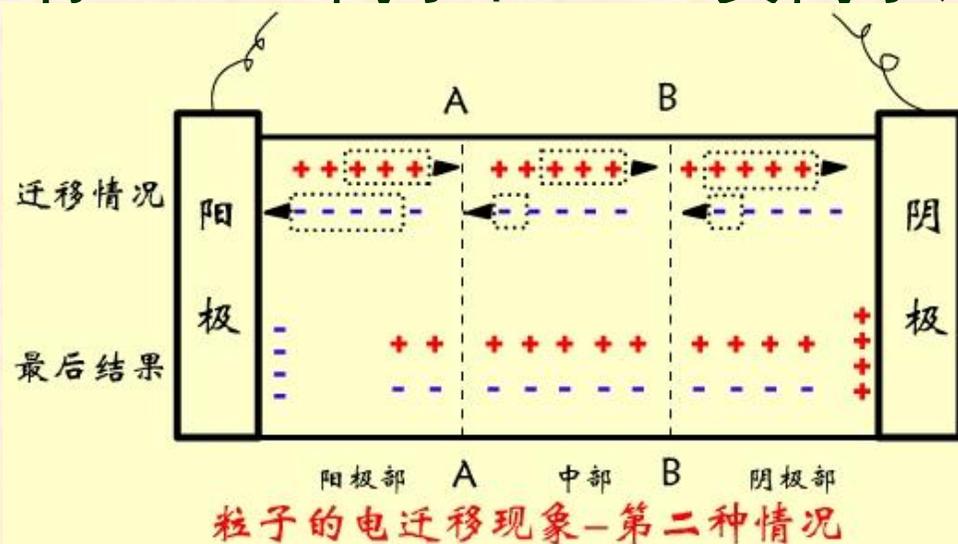
离子的电迁移现象



阳极部 A 中部 B 阴极部
粒子的电迁移现象-第一种情况

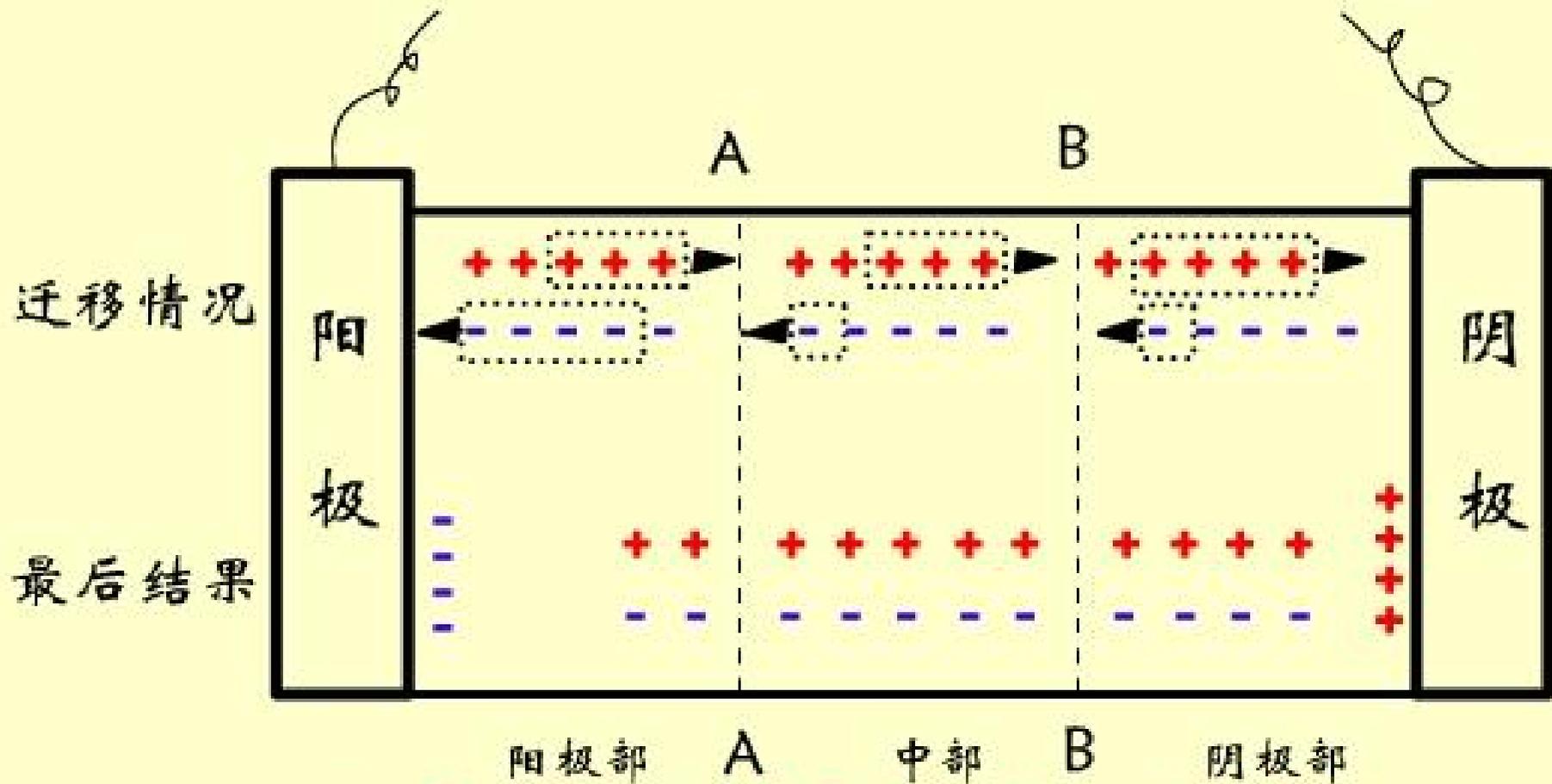
离子的电迁移现象

2. 设正离子迁移速率是负离子的三倍, $r_+ = 3r_-$ 。则正离子导3mol电量, 负离子导1mol电量。在假想的AA、BB平面上有3mol正离子和1mol负离子逆向通过。



通电结束, 阳极部正、负离子各少了3mol, 阴极部只各少了1mol, 而中部溶液浓度仍保持不变。

离子的电迁移现象



粒子的电迁移现象-第二种情况

离子电迁移的规律：

1. 向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。

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

如果正、负离子荷电量不等，如果电极本身也发生反应，情况就要复杂一些。

离子的电迁移率

离子在电场中运动的速率用公式表示为：

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

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

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（ionic mobility），即相当于单位电位梯度时离子迁移的速度。
 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 位是。

电迁移率的数值与离子本性、电位梯度、溶剂性质、温度等因素有关，可以用界面移动法测量。

离子迁移数的定义

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（transference number）用符号 t_B 表示。

其定义式为：
$$t_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_B}{I}$$

t_B 是量纲为1的量，数值上总小于1。

由于正、负离子移动的速率不同，所带的电荷不等，因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同。

离子迁移数的定义

迁移数在数值上还可表示为：

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

负离子应有类似的表示式。如果溶液中只有一种电解质，则：

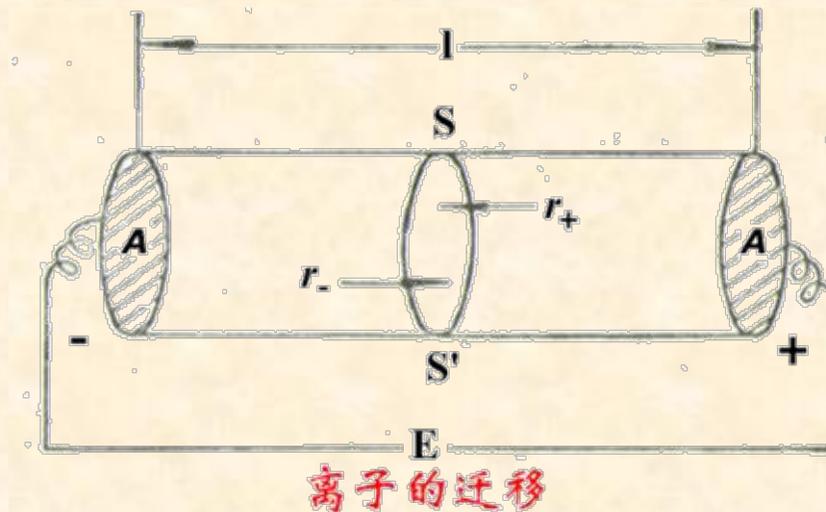
$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有多种电解质，共有 i 种离子，则：

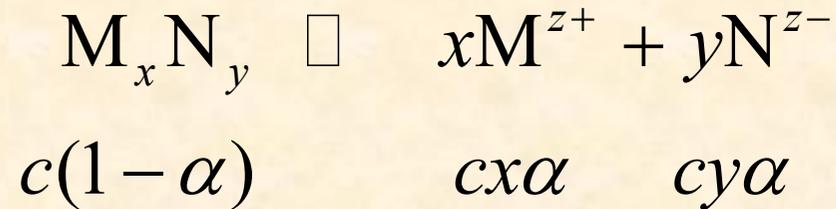
$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

离子迁移数的定义

设相距为 l 、面积为 A 的两个平行惰性电极，左方接外电源负极，右方接正极，外加电压为 E 。在电极间充以电解质 M_xN_y 的溶液，它的浓度为 c （单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ），解离度为 α 。



离子迁移数的定义



设正离子迁移速率为 r_+ ，单位时间向阴极方向通过任意截面 ss' 的物质的量为 $(cx\alpha Ar_+) \text{mol}$ ，所迁移的电量为 $(cx\alpha Ar_+)z_+F$ ，因为是单位时间，所以：

$$I_+ = (cx\alpha Ar_+)z_+F$$

同理 $I_- = (cy\alpha Ar_-)z_-F$

离子迁移数的定义

因为溶液是电中性的，所以 $xz_+ = yz_-$

$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- \\ &= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F \\ &= cy\alpha z_- A(r_+ + r_-)F \end{aligned}$$

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

($r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}$, 电场梯度相同)

迁移数的测定方法

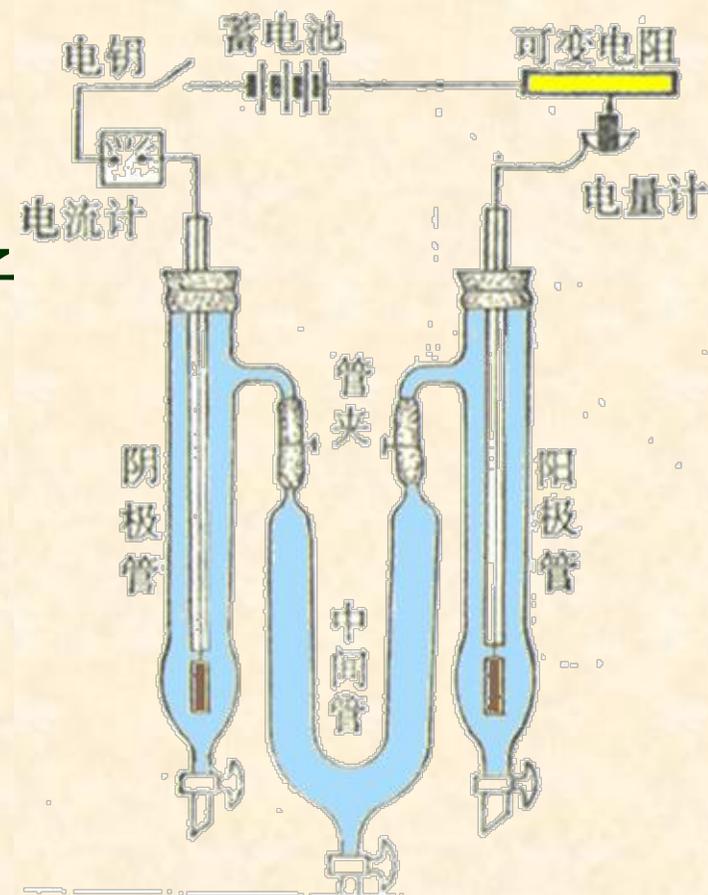
1. Hittorf 法

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。

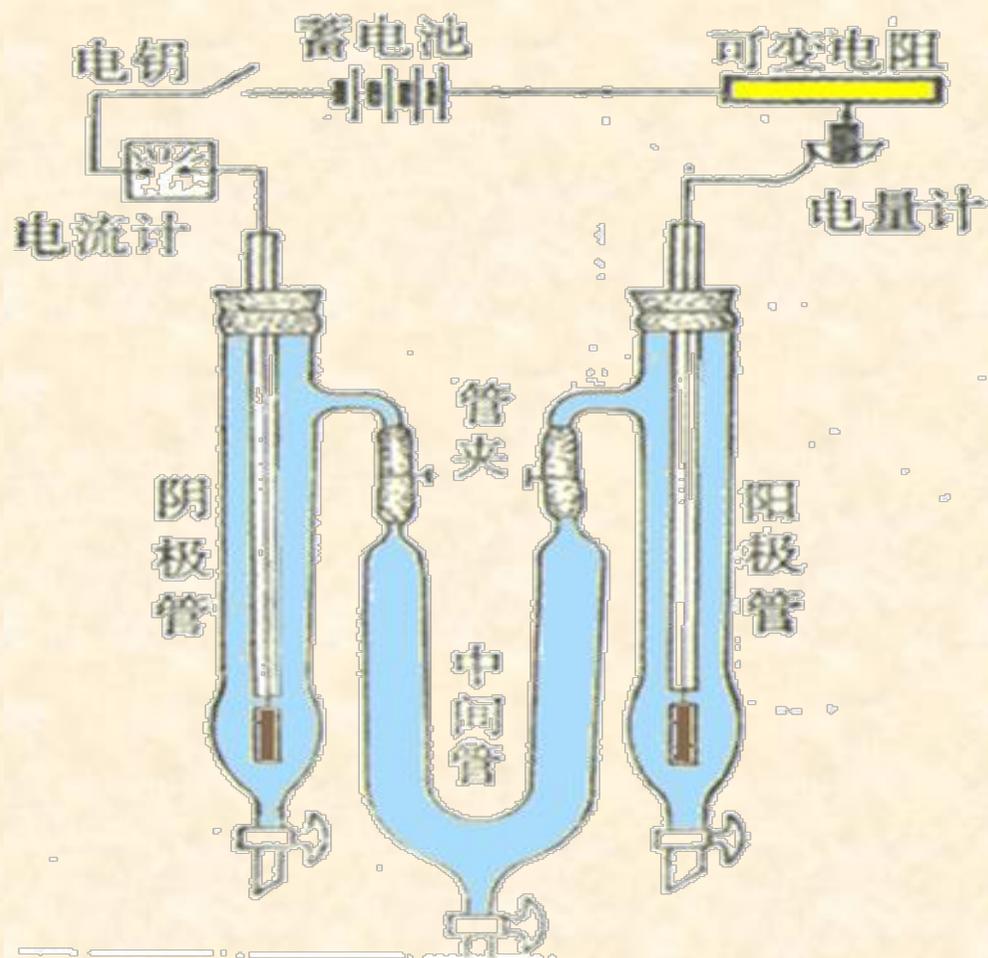
小心放出阴极部（或阳极部）溶液，称重并进行化学分析，根据输入的电量和极区浓度的变化，就可计算离子的迁移

数



希托夫法测定迁移数的装置

迁移数的测定方法



希托夫法测定迁移数的装置

迁移数的测定方法

Hittorf 法中必须采集的数据:

1. 通入的电量，由库仑计中称重阴极质量的增加而得，例如，银库仑计中阴极上有0.0405 g Ag析出，

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)。

3. 电解后含某离子的物质的量 n (终了)。

4. 写出电极上发生的反应，判断某离子浓度是增加了、减少了还是没有发生变化。

5. 判断离子迁移的方向。

迁移数的测定方法

例题：在Hittorf 迁移管中，用Cu电极电解已知浓度的CuSO₄溶液。通电一定时间后，串联在电路中的银库仑计阴极上有 0.0405 g Ag(s) 析出。阴极部溶液质量为 36.434 g，据分析知，在通电前其中含 CuSO₄ 1.1276 g

CuSO₄ 1.109 g。

试求 Cu²⁺ 和 SO₄²⁻ 的离子迁移数。

迁移数的测定方法

解法1: 先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ 为基本粒子, 已知:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.754 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4139 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 79.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.3906 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

阴极上 Cu^{2+} 还原, 使 Cu^{2+} 浓度下降 $\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s})$

Cu^{2+} 迁往阴极, 迁移使阴极部 Cu^{2+} 增加,

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电}) \quad \text{求得} \quad n(\text{迁}) = 1.424 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - t_+ = 0.62$$

迁移数的测定方法

解法2 先求 SO_4^{2-} 的迁移数，以 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 为基本粒子。

阴极上 SO_4^{2-} 不发生反应，电解不会使阴极部 SO_4^{2-} 离子的浓度改变。电解时 SO_4^{2-} 迁向阳极，迁移使阴极部 SO_4^{2-} 减少。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) - n(\text{迁})$$

求得 $n(\text{迁}) = 2.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$t(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.62$$

$$t_+ = 1 - t_- = 0.38$$

迁移数的测定方法

解法3: 先求 Cu^{2+} 的迁移数, 以 Cu^{2+} 为基本粒子。

已知 $M(\text{CuSO}_4) = 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{电}) = 0.0405 \text{ g} / (2 \times 107.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.8771 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{始}) = 1.1276 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.0643 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = 1.109 \text{ g} / 159.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.9476 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁}) - n(\text{电})$$

$$n(\text{迁}) = 7.10 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$t(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = 0.38$$

$$t_+ = 1 - t_- = 0.38$$

迁移数的测定方法

解法4: 如果分析的是阳极部的溶液，基本计算都相同，只是离子浓度变化的计算式不同。

(1) 阳极部先计算 Cu^{2+} 的迁移数，阳极部Cu氧化成 Cu^{2+} ，另外 Cu^{2+} 是迁出的，

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{电}) - n(\text{迁})$$

(2) 阳极部先计算 SO_4^{2-} 迁移数，阳极部 SO_4^{2-} 不发生反应， SO_4^{2-} 迁入。

$$n(\text{终}) = n(\text{始}) + n(\text{迁})$$

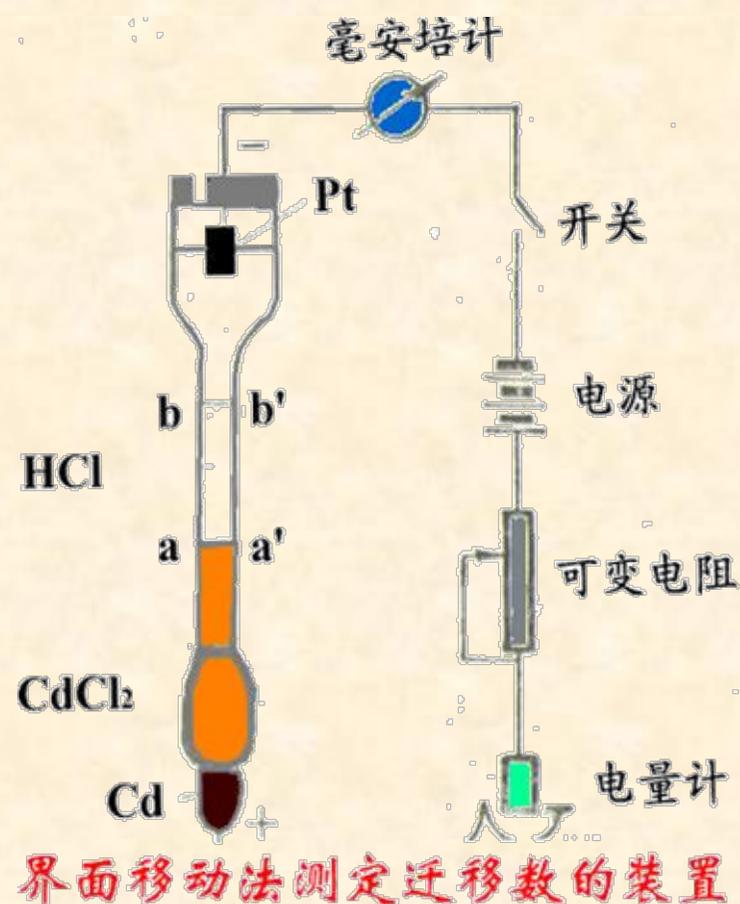
2. 界面移动法

在界移法的左侧管中先放入 CdCl_2 溶液至 aa' 面，然后小心加入 HCl 溶液，使 aa' 面清晰可见。

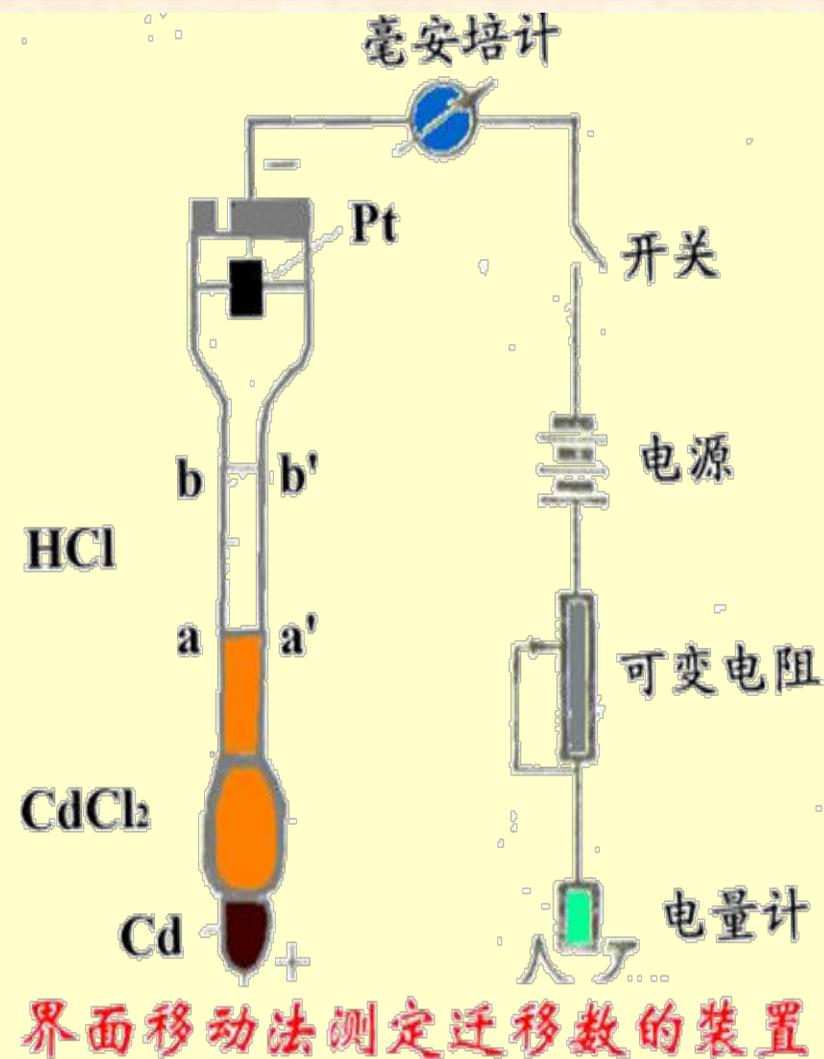
通电后， H^+ 向上面负极移动， Cd^{2+} 淌度比 H^+ 小，随其后，使 aa' 界面向上移动。通电一段时间后，移动到 bb' 位置，停止通电。

根据毛细管的内径、液面移动的距离、溶液的浓度及通入的电量，可以计算离子迁移数。

界移法比较精确，也可用来测离子的淌度。



2. 界面移动法



2. 界面移动法

设毛细管半径为 r ，截面积 $A = \pi r^2$

aa' 与 bb' 之间距离为 l ，溶液体积 $V = l \cdot A$ 。

在这个体积范围内， H^+ 迁移的数量为 cVL ，

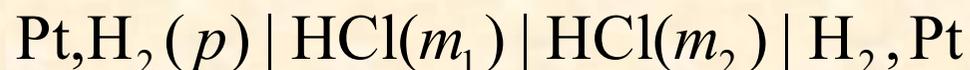
H^+ 迁移的电量为 $cVLz_+e = z_+cVF$ ，

H^+ 的迁移数为：

$$t_{H^+} = \frac{H^+ \text{所迁移的电量}}{\text{通过的总电量}} = \frac{z_+cVF}{Q_{\text{总}}}$$

3. 电动势法

在电动势测定应用中，如果测得液接电势值，就可计算离子的迁移数。以溶液界面两边都是相同的1-1价电解质为例，



由于HCl浓度不同所产生液接电势 E_j 的计算式为

$$\begin{aligned} E_j &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1}{m_2} \end{aligned}$$

已知 m_1 和 m_2 ，测定 E_j ，就可得 t_+ 和 t_- 的值。（见下章）

7.3 电导

- ◆ 电导、电导率、摩尔电导率
- ◆ 电导的测定
- ◆ 电导率、摩尔电导率与浓度的关系
- ◆ 离子独立移动定律
- ◆ 几个有用的关系式
- ◆ 电导测定的一些应用

电导、电导率、摩尔电导率

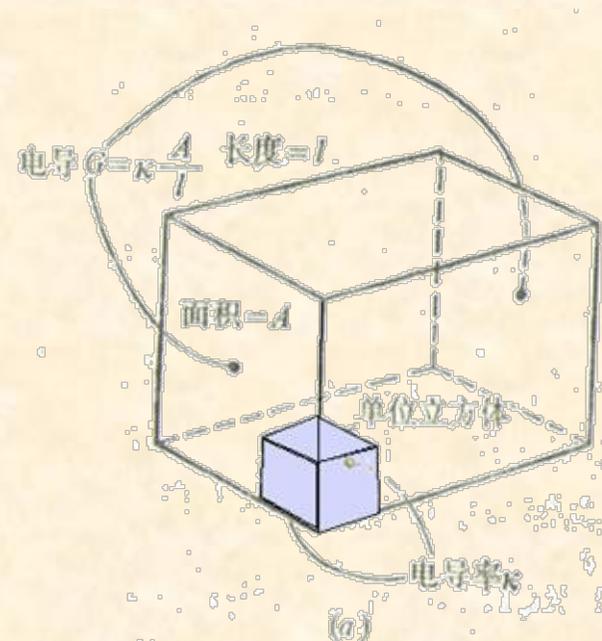
电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为 Ω^{-1} 或 S

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

$$R = \frac{U}{I},$$

$$G = \frac{I}{U}$$

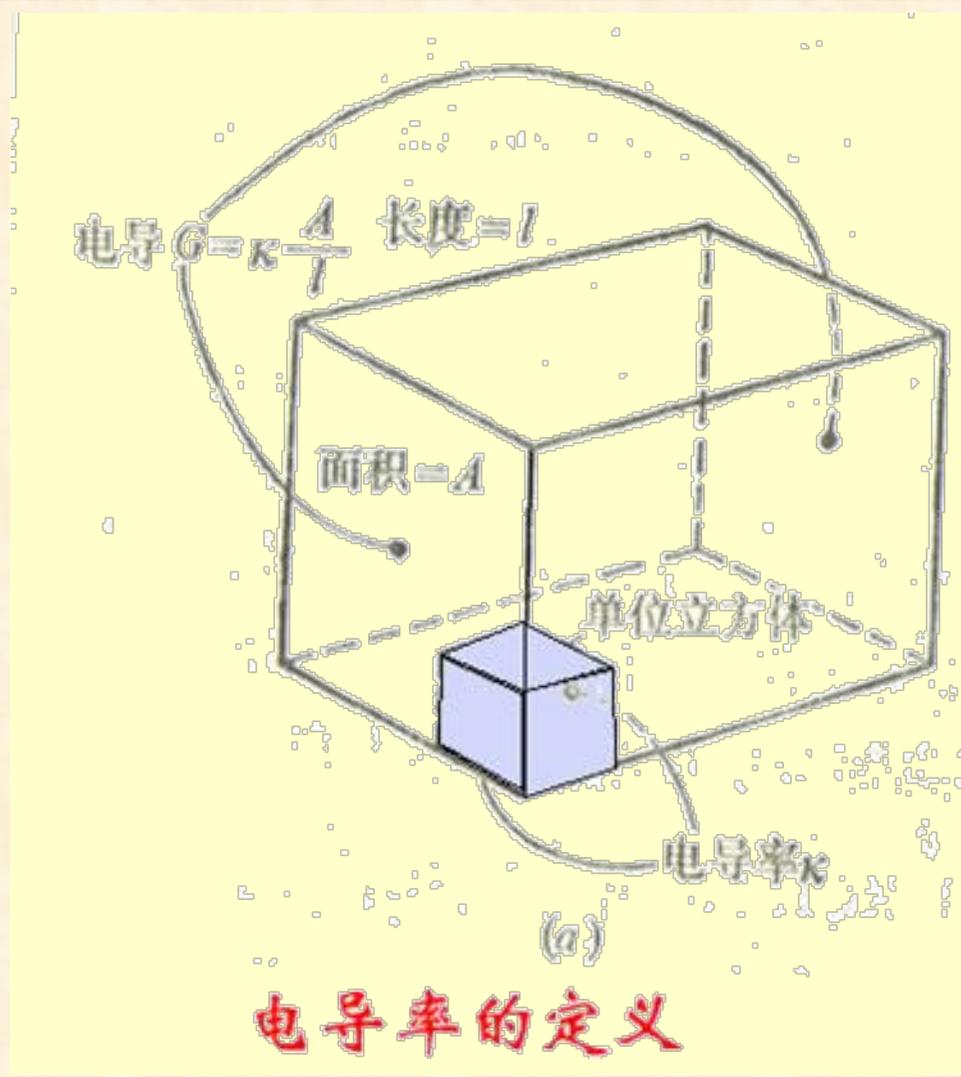


电导率的定义

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比：

$$G \propto \frac{A}{l}$$

电导、电导率、摩尔电导率



电导、电导率、摩尔电导率

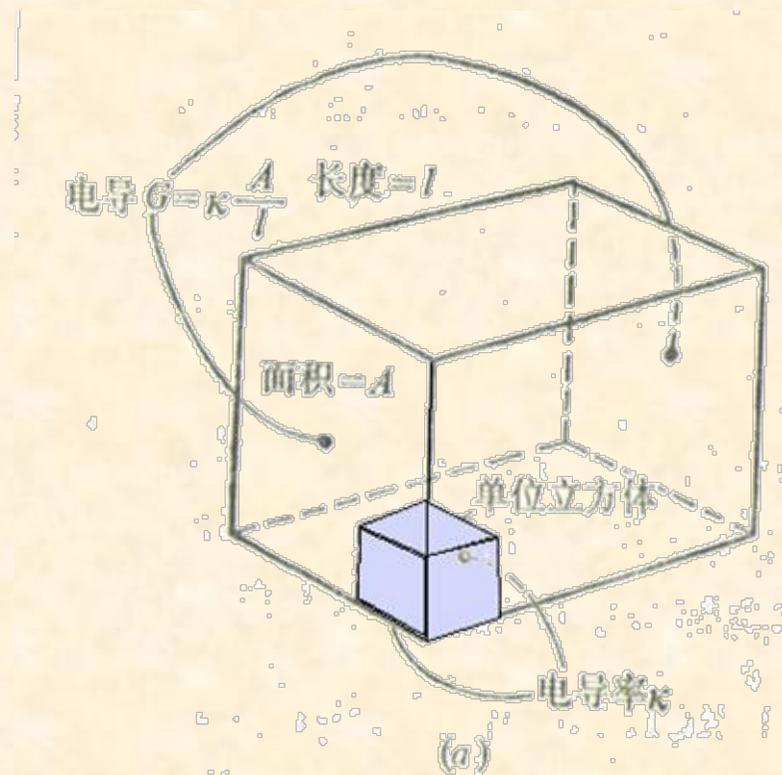
电导率 (electrolytic conductivity)

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

比例系数 k 称为电导率。

电导率相当于单位长度、
单位截面积 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 体的 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
电导率也就是电阻率的倒数：

$$R = \rho \frac{l}{A} \qquad k = \frac{1}{\rho}$$



电导率的定义

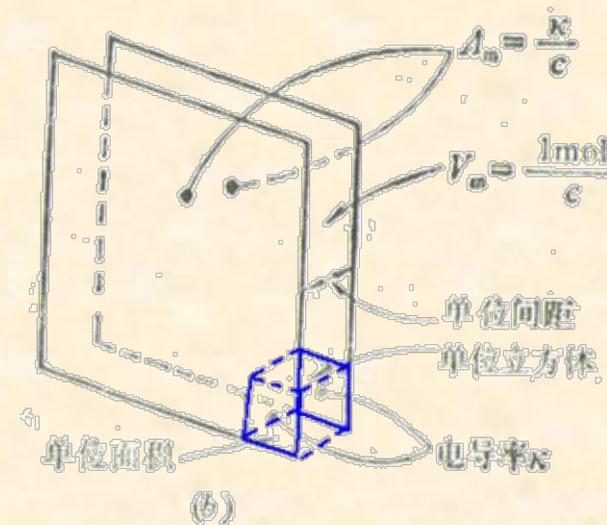
电导、电导率、摩尔电导率

摩尔电导率 (molar conductivity)

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有1 mol电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 L_m ，单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

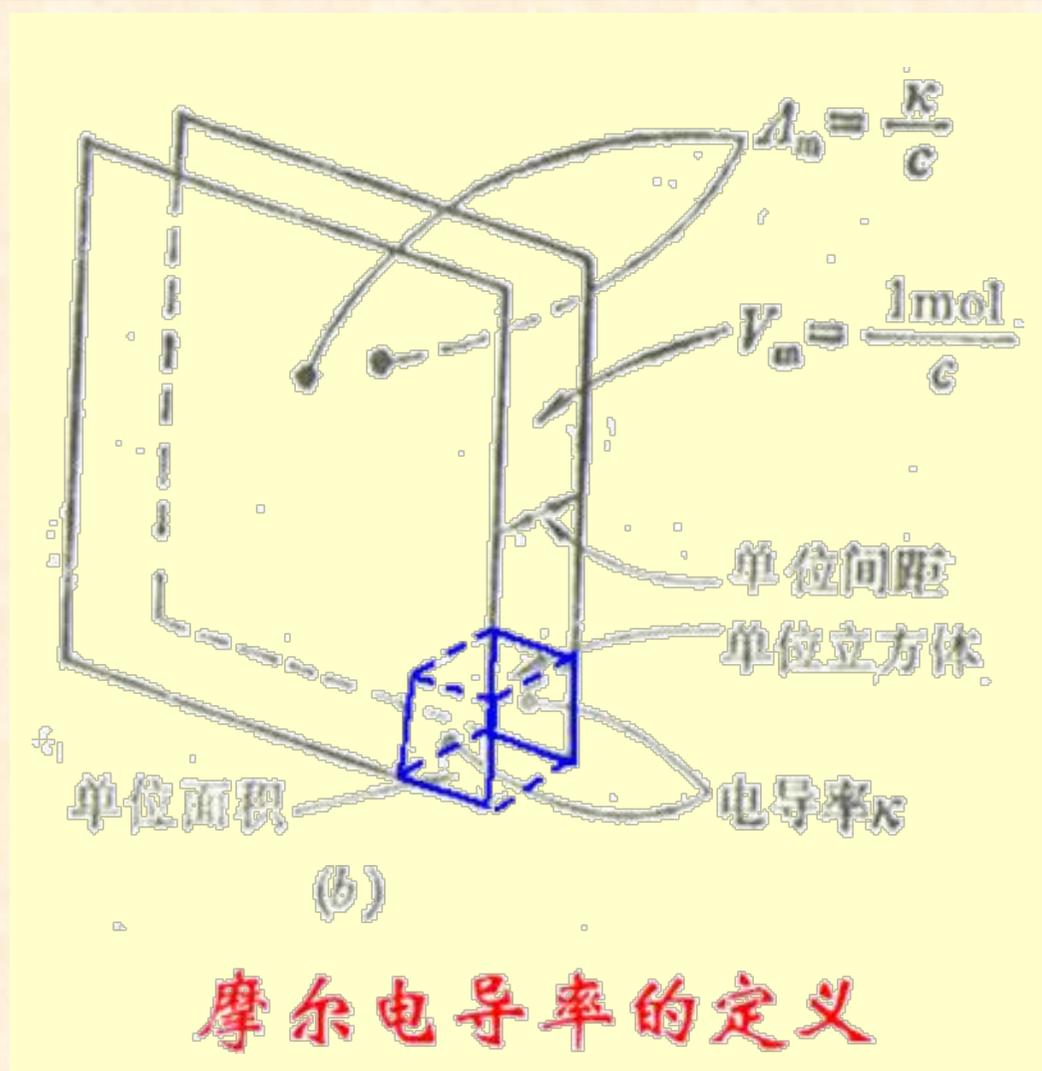
$$L_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

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



摩尔电导率的定义

电导、电导率、摩尔电导率



基本质点的选取

摩尔电导率必须对应于溶液中含有1mol电解质，但对电解质基本质点的选取决定于研究需要。

例如，对 CuSO_4 溶液，基本质点可选为 CuSO_4 或 $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ ，显然，在浓度相同时，含有1mol CuSO_4 溶液的摩尔电导率是含有1mol $(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$ 溶液的2倍。即：

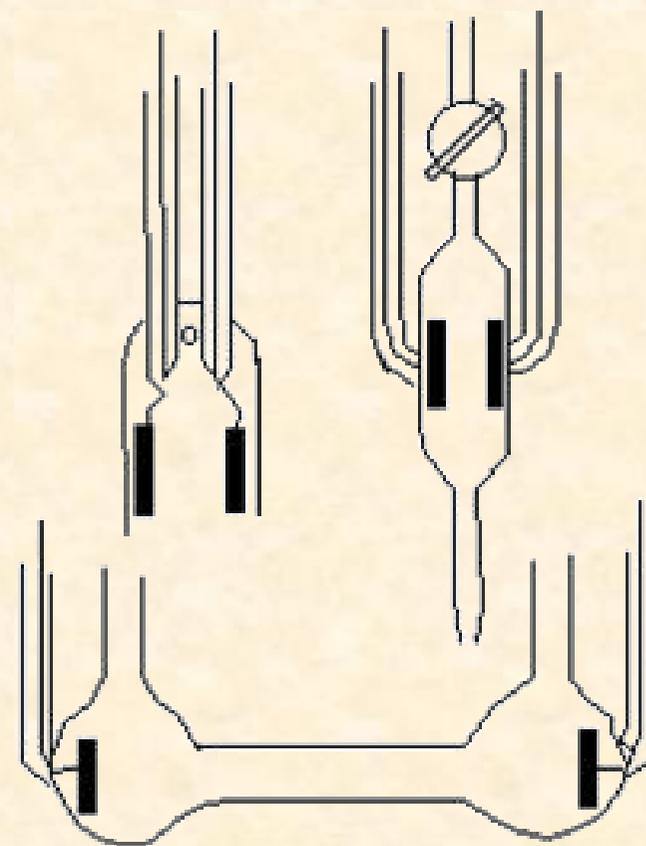
$$L_m(\text{CuSO}_4) = 2L_m(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4)$$

为了防止混淆，必要时在 L_m 后面要注明所取的基本质点。

电导的测定

几种类型的电导池：

电导池电极通常用两个平行的铂片制成，为了防止极化，一般在铂片上镀上铂黑，增加电极面积，以降低电流密度。



几种类型的电导池

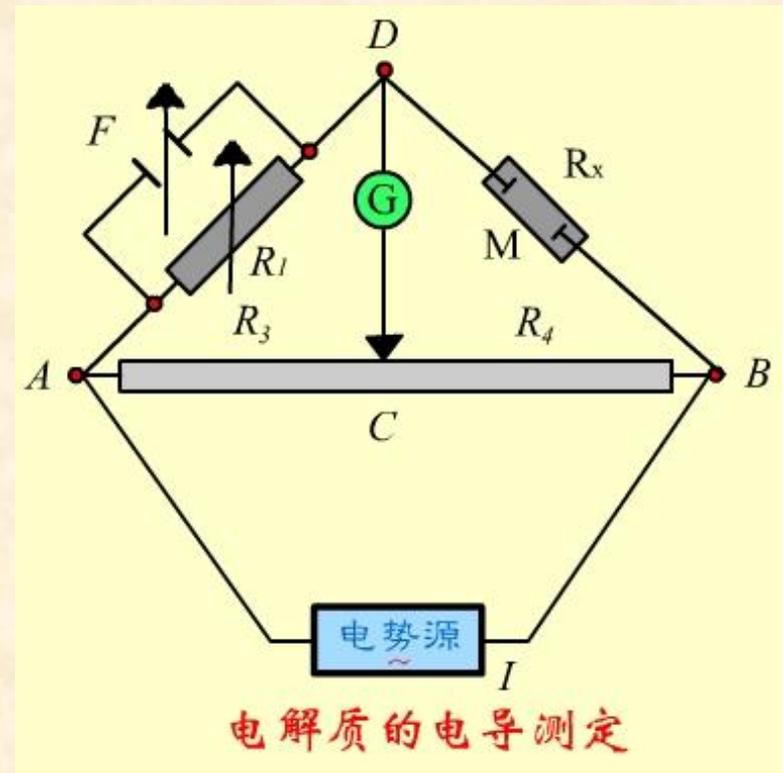
电导的测定

电导测定的装置

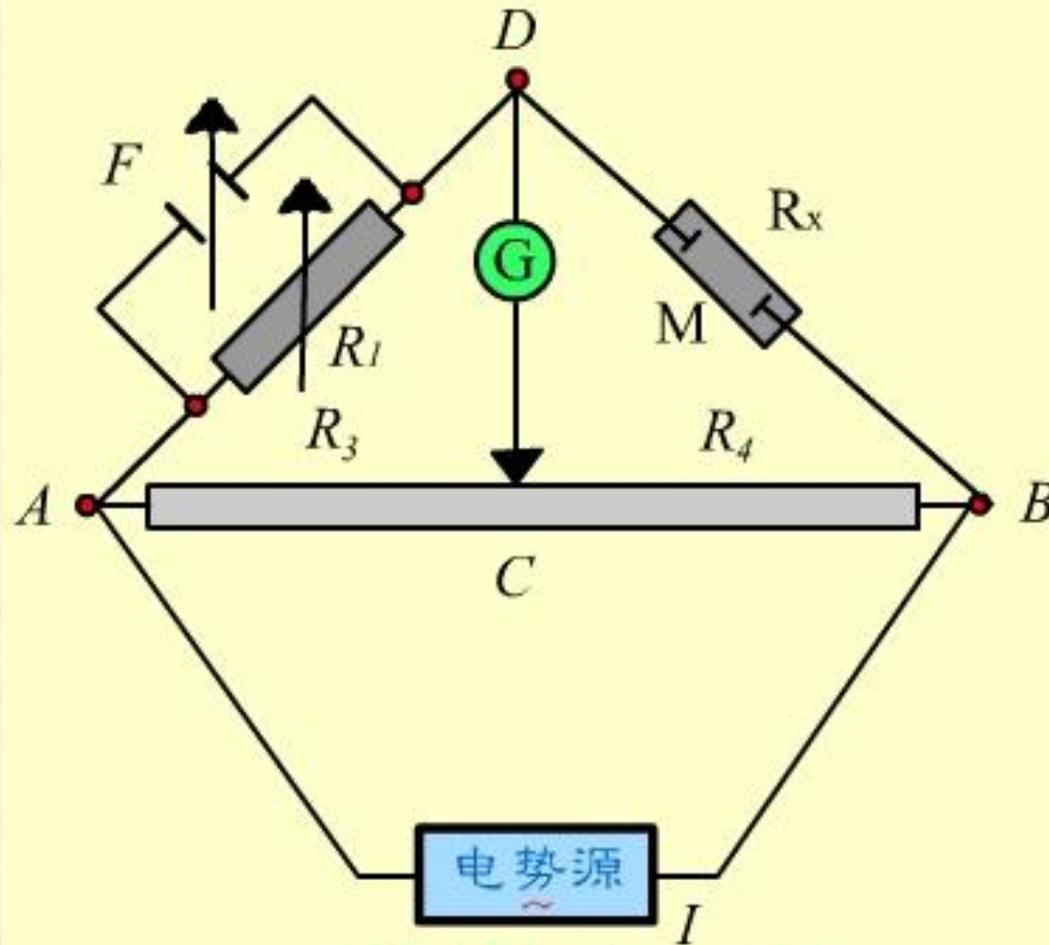
电导测定实际上测定的是电阻，常用的韦斯顿电桥如图所示

AB为均匀的滑线电阻， R_1 为可变电阻，并联一个可变电容 F 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M为放有待测溶液的电导池， R_x 电阻待测

I 是频率在1000Hz左右的高频交流电源，G为耳机或阴极示波器。



电导的测定



电解质的电导测定

电导的测定

接通电源后，移动C点，使DGC线路中无电流通过，如用耳机则听到声音最小，这时D，C两点电位降相等，电桥达平衡。根据几个电阻之间关系就可求得待测溶液的电导。

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

电导池常数 (cell constant)

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

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

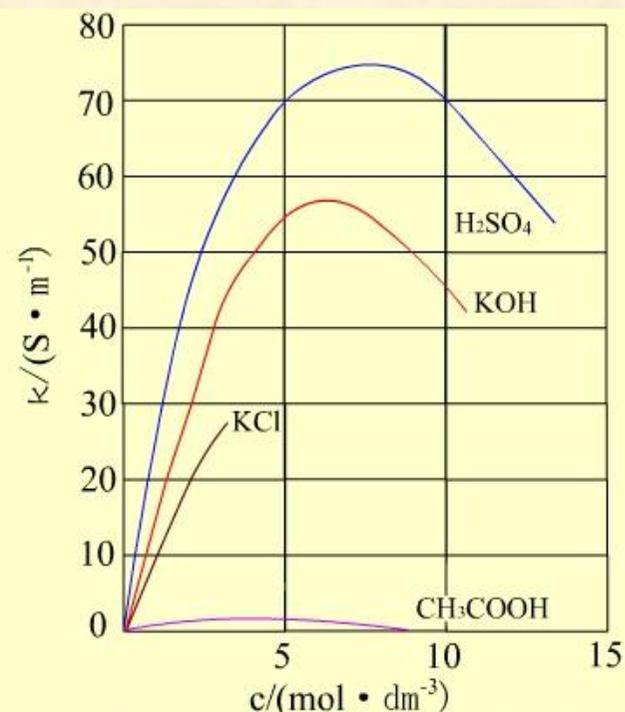
因为两电极间距离 l 和镀有铂黑的电极面积 A 无法用实验测量，通常用已知电导率的KCl溶液注入电导池，测定电阻后得到 K_{cell} 。然后用这个电导池测未知溶液的电导率。

电导率与浓度的关系

强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，解离度下降，离子运动速率降低，电导率也降低，如 H_2SO_4 和 KOH 溶液。

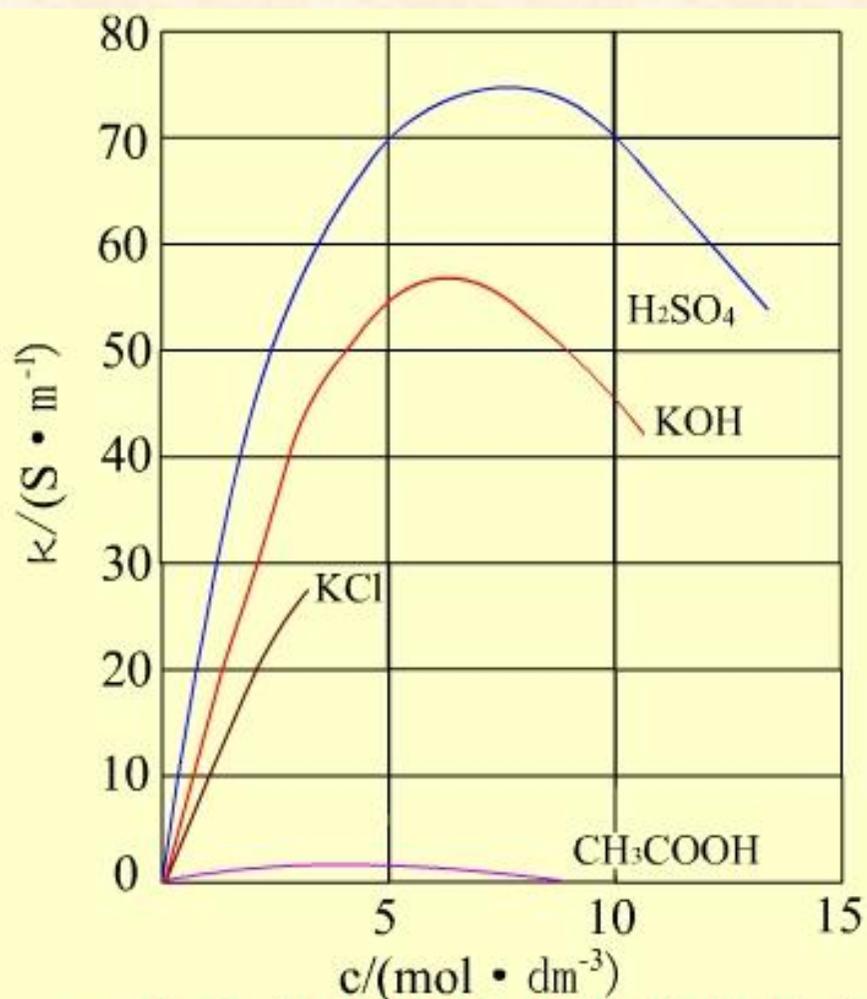
中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如 KCl 。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著，因浓度增加使其电离度下降，粒子数目变化不大，如醋酸。



一些电解质电导率随浓度的变化

电导率与浓度的关系



一些电解质电导率随浓度的变化

摩尔电导率与浓度的关系

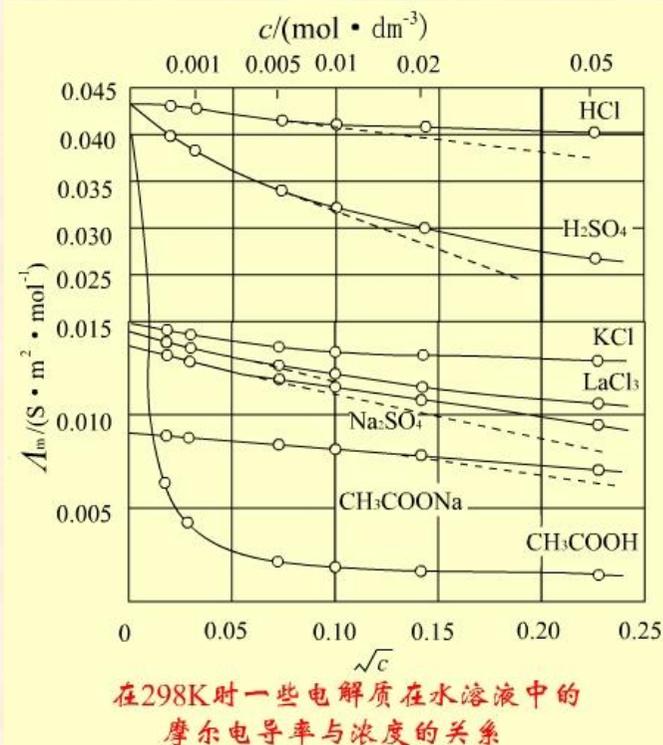
由于溶液中导电物质的量已给定，都为1mol，所以，当**浓度降低**时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的**摩尔电导率必定升高**。但不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。

强电解质的 L_m 与 c 的关系

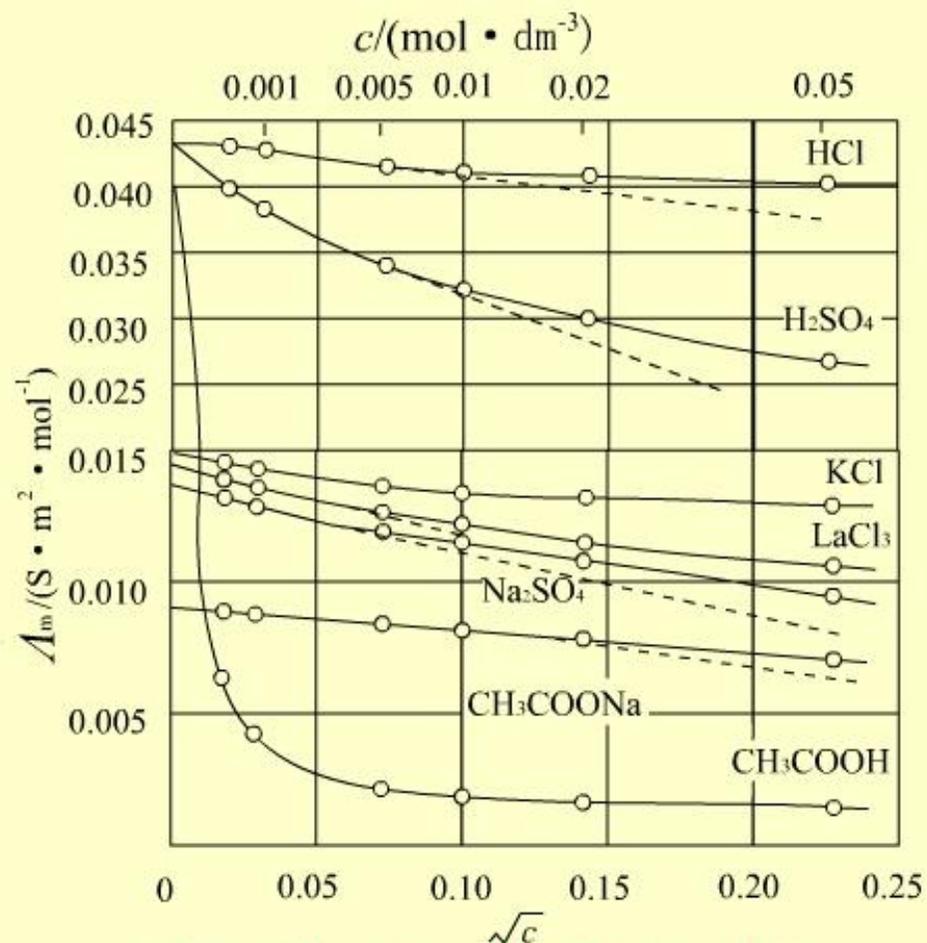
随着浓度下降, L_m 升高, 通常当浓度降至 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下时, L_m 与 \sqrt{c} 之间呈线性关系。德国科学家Kohlrausch总结的经验式为:

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

β 是与电解质性质有关的常数。将直线外推至 $c \rightarrow 0$, 得到无限稀释摩尔电导率 L_m^∞ 。



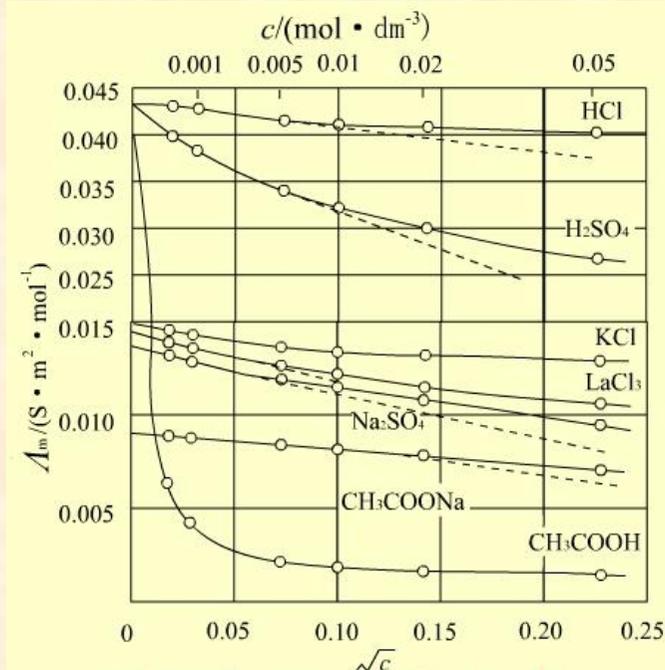
强电解质的 L_m 与 c 的关系



在298K时一些电解质在水溶液中的
摩尔电导率与浓度的关系

弱电解质的 L_m 与 c 的关系

随着浓度下降， L_m 也缓慢升高，但变化不大。当溶液很稀时， L_m 与 c 不呈线性关系，等稀到一定程度， L_m 迅速升高，见 CH_3COOH 的 L_m 与 \sqrt{c} 的关系曲线。



在298K时一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

弱电解质的 L_m^∞ 不能用外推法得到。

离子独立移动定律

德国科学家Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和：

$$L_m^\infty = L_{m,+}^\infty + L_{m,-}^\infty$$

这就称为Kohlrausch 离子独立移动定律。这样，弱电解质的 L_m^∞ 可以通过强电解质的 L_m^∞ 或从表值上查离子的 $L_{m,+}^\infty, L_{m,-}^\infty$ 求得。

几个有用的关系式

$$1. L_m^\infty = L_{m,+}^\infty + L_{m,-}^\infty$$

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

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

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

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

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

$$5. t_+ = \frac{L_{m,+}}{L_m} = \frac{U_+ F}{L_m}$$

利用这些关系式，从实验可测量求不可测量。

电导测定的一些应用

(1) 检验水的纯度

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

事实上，水的电导率小于 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 就认为是很纯的了，有时称为“电导水”，若大于这个数值，那肯定含有某种杂质。

电导测定的一些应用

去除杂质的方法较多，根据需要，常用的方法有：

(1) 用不同的离子交换树脂，分别去除阴离子和阳离子，得去离子水。

(2) 用石英器皿，加入 KMnO_4 和 KOH ，去除 CO_2 及有机杂质，二次蒸馏，得“电导水”。

普通的蒸馏水中含有 CO_2 和玻璃器皿溶下的硅酸钠等，不一定符合电导测定的要求。

电导测定的一些应用

(2) 计算弱电解质的解离度和解离常数

设弱电解质AB解离如下：

	AB	□	A ⁺	+ B ⁻
起始	c		0	0
平衡时	c(1-α)		cα	cα

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

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

$$\text{或 } \frac{1}{L_m} = \frac{1}{L_m^\infty} + \frac{cL_m}{K_c(L_m^\infty)^2}$$

以 $\frac{1}{L_m} \sim cL_m$ 作图，从截距和斜率求得 L_m^∞ 和 K_c 值。这就是德籍俄国物理化学家Ostwald提出的定律，称为**Ostwald稀释定律**（Ostwald's dilution

电导测定的一些应用

(3) 测定难溶盐的溶解度

1. 难溶盐饱和溶液的浓度极稀，可认为 $L_m \approx L_m^\infty$ ， L_m^∞ 的值可从离子的无限稀释摩尔电导率的表值得到。
2. 难溶盐本身的电导率很低，这时水的电导率就不能忽略，所以：

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

运用摩尔电导率的公式就可以求得难溶盐饱和溶液的浓度 C 。

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

电导测定的一些应用

(4) 电导滴定

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

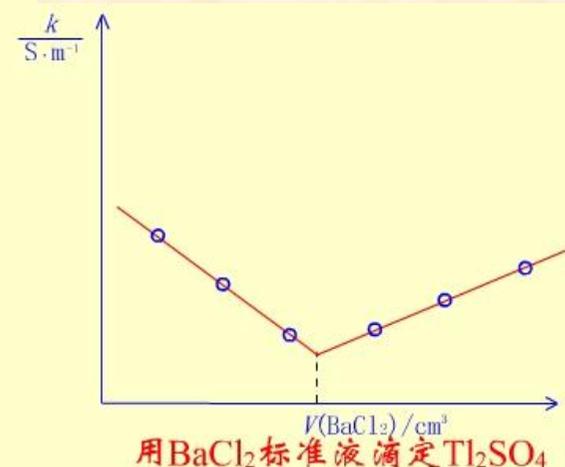
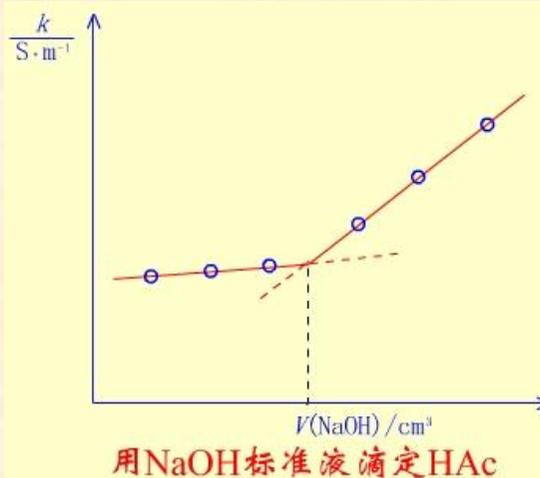
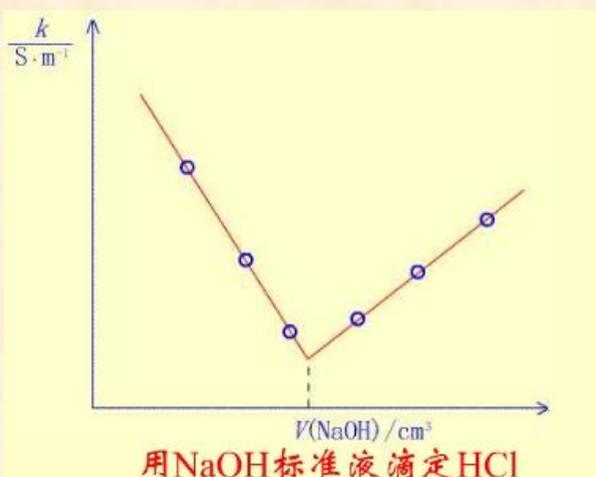
电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。例如：

电导测定的一些应用

1. 用NaOH标准溶液滴定HCl

2. 用NaOH滴定HAc

3. 用 BaCl_2 滴定 Tl_2SO_4 ， 产物 $\text{BaSO}_4, \text{TlCl}$ 均为沉淀



7. 4 强电解质溶液理论简介

平均活度和平均活度系数

离子强度

强电解质溶液的离子互吸理论

Debye – Hückel – Onsager 电导理论

平均活度和平均活度系数

非电解质化学势表示式

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

$$= \mu_B^{\$}(T) + RT \ln a_{B,m}$$

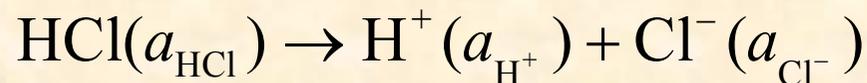
$$a_{B,m} = \gamma_{B,m} \frac{m_B}{m^{\$}}$$

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

$$a_{B,m} \approx \frac{m_B}{m^{\$}}$$

平均活度和平均活度系数

电解质化学势的表达式



强电解质溶解后

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

全部变成离子。为简

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

单起见，先考虑1-1价

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

电解质，如HCl，

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

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

平均活度和平均活度系数

对任意价型电解质 $M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-}$

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

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

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

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

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

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

平均活度和平均活度系数

定义： 离子平均活度（mean activity of ions）

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

离子平均活度系数（mean activity coefficient of ions）

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

离子平均质量摩尔浓度（mean molality of ions）

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

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

平均活度和平均活度系数

从电解质的 m_B 求 m_{\pm}

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

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

对1-1价电解质 $m_{\pm} = m_B$

离子强度

从大量实验事实看出，影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度和价数，而且价数的影响更显著。1921年，Lewis提出了离子强度（ionic strength）的概念。当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度 I 等于：

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

式中 m_{B} 是离子的真实浓度，若是弱电解质，应乘上电离度。 I 的单位与 m 的单位相同。

强电解质溶液的离子互吸理论

van't Hoff因子

实验中发现电解质溶液的依数性比同浓度非电解质的数值大得多，van't Hoff用一个因子表示两者的偏差，这因子称为van't Hoff因子或van't Hoff系数，用 i 表示。

非电解质

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$P_B = c_B RT$$

电解质

$$\Delta p_A = i p_A^* x_B$$

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

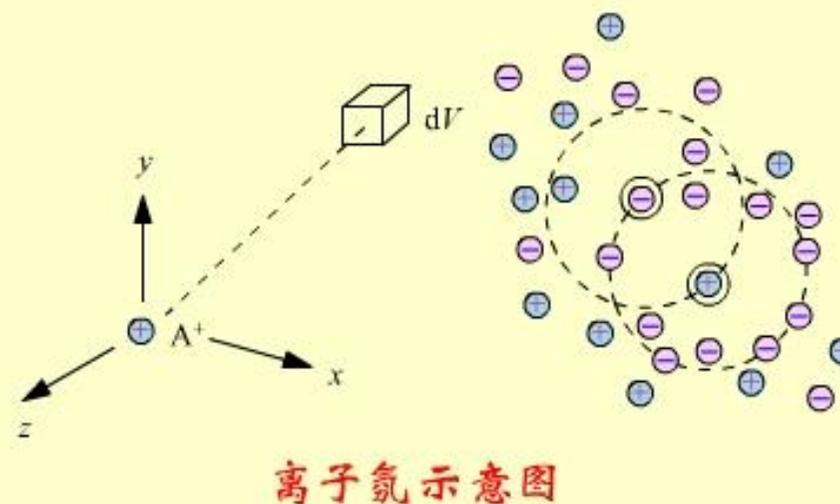
$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$P_B = i c_B RT$$

强电解质溶液的离子互吸理论

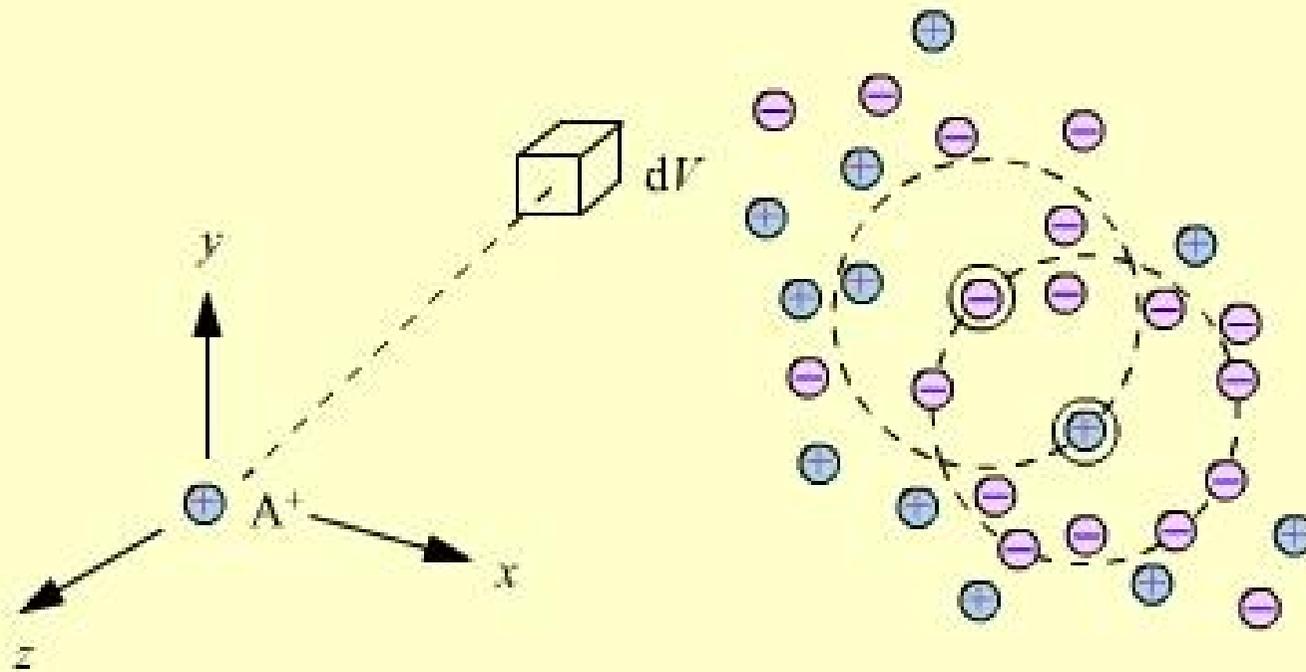
离子氛 (ionic atmosphere)

这是德拜-休克尔理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。



若中心离子取正离子，周围有较多的负离子，部分电荷相互抵消，但余下的电荷在距中心离子 r 处形成一个球形的负离子氛；反之亦然。一个离子既可为中心离子，又是另一离子氛中的一员。

强电解质溶液的离子互吸理论



离子氛示意图

德拜-休克尔极限定律 (Debye-Hückel's Limiting Law)

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

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

式中 z_i 是 i 离子的电荷， I 是离子强度， A 是与温度、溶剂有关的常数，水溶液 A_i 的值有表可查。

由于单个离子的活度系数无法用实验测定来加以验证，这个公式用处不大。

德拜-休克尔极限定律(Debye-Hückel's Limiting Law)

德拜-休克尔极限定律的常用表示式:

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

这个公式只适用于强电解质的稀溶液、离子可以作为点电荷处理的体系。式中 γ_{\pm} 为离子平均活度系数，从这个公式得 γ_{\pm} 的为理论计算值。用电动势法可以定 γ_{\pm} 的实验值，用来检验理论计算值的适用范围。

德拜-休克尔极限定律 (Debye-Hückel's Limiting Law)

对于离子半径较大，不能作为点电荷处理的体系，德拜-休克尔极限定律公式修正为：

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

式中 a 为离子的平均有效直径，约为 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ， B 是与温度、溶剂有关的常数，在298 K的水溶液

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

则

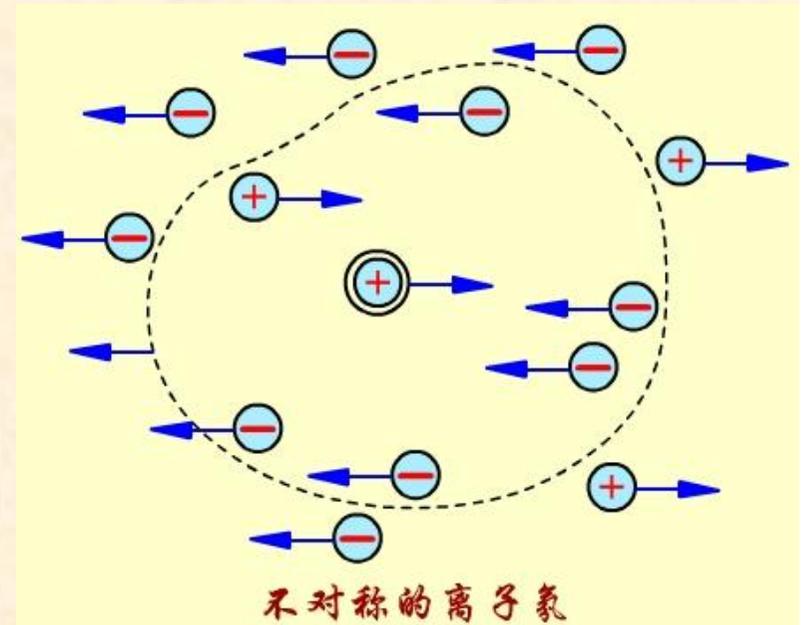
$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I} / m^{\$}}$$

德拜-休克尔-昂萨格电导理论

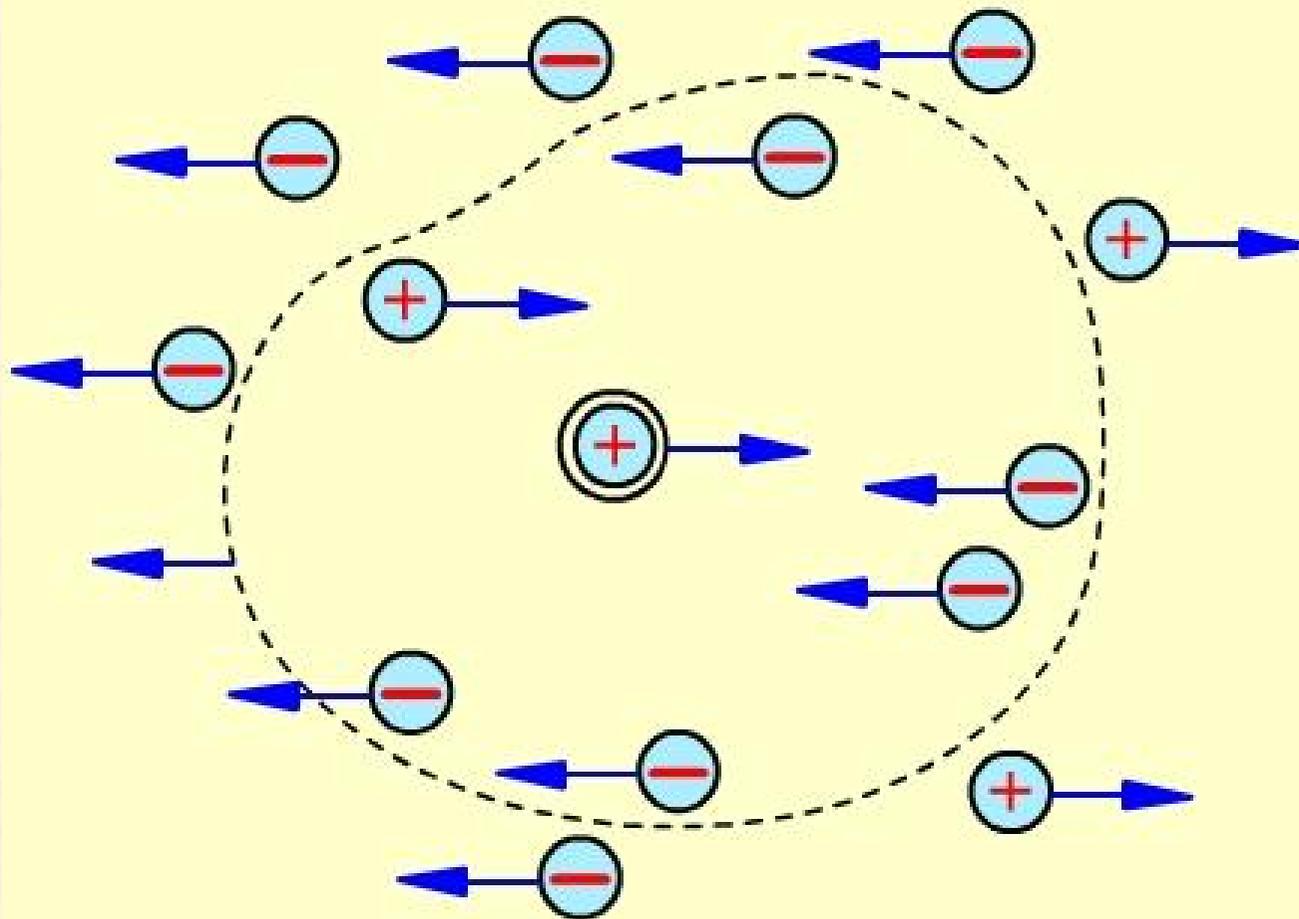
弛豫效应 (relaxation effect)

由于每个离子周围都有一个离子氛，在外电场作用下，正负离子作逆向迁移，原来的离子氛要拆散，新离子氛需建立，这里有一个时间差，称为弛豫时间。

在弛豫时间里，离子氛会变得不对称，对中心离子的移动产生阻力，称为弛豫力。这力使离子迁移速率下降，从而使摩尔电导率降低。



德拜-休克尔-昂萨格电导理论



不对称的离子氛

德拜-休克尔-昂萨格电导理论

电泳效应 (electrophoretic effect)

在溶液中，离子总是溶剂化的。在外加电场作用下，溶剂化的中心离子与溶剂化的离子氛中的离子向相反方向移动，增加了粘滞力，阻碍了离子的运动，从而使离子的迁移速率和摩尔电导率下降，这种称为电泳效应。

德拜-休克尔-昂萨格电导理论

Debye – Hückel's Onsager 电导公式

考虑弛豫和电泳两种效应，推算出某一浓度时电解质的摩尔电导率与无限稀释时的摩尔电导率之间差值的定量计算公式，称为 Debye – Hückel's Onsager 电导公式：

$$L_m = L_m^\infty - (p + qL_m^\infty)\sqrt{c}$$

式中 p 和 q 分别是电泳效应和弛豫效应引起的使 L_m 的降低值。这个理论很好地解释了克尔劳乌施的经验式：

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

MICHAEL FARADAY

MICHAEL FARADAY (1791-1867)

English chemist and physicist, was a completely selftaught man. In 1812, while still a bookbinder's apprentice, Faraday was drawn to chemistry by attending Davy's lectures at the Royal Institute. His life was changed by an accident when Davy was temporarily blinded by an explosion and took on Faraday as his secretary.

MICHAEL FARADAY

Faraday presented Davy with the careful notes he had taken at his lectures, and Faraday became a laboratory assistant when his predecessor was fired for brawling.

Faraday's first experiment consisted in constructing a voltaic pile using copper halfpenny pieces and zinc discs separated by paper soaked in salt solution.

MICHAEL FARADAY

He decomposed magnesium sulfate with the pile. He produced the first known chlorides of carbon, C_2Cl_6 and C_2Cl_4 , in 1820, and discovered benzene in 1825. He investigated alloy steels and optical glass. During this latter work, he discovered the rotation of the plane of polarization of light in a magnetic field. He discovered diamagnetism and coined the words *paramagnetic* and *diamagnetic*.

FRIEDRICH WILHELM GEORG KOHLARUSCH

FRIEDRICH WILHELM GEORG KOHLARUSCH

(1840-1910), German chemist and physicist, is best known for his work on the electrical conductivity of solutions. His work is characterized by a high degree of precision, as exemplified in his determination of the electrochemical equivalent of silver. His main work on electrolyte conduction was made possible by the realization that polarization at the electrodes could be eliminated by using ac instead of dc currents for conductivity measurements.

FRIEDRICH WILHELM GEORG KOHLARUSCH

In 1876, following the work of Hittorf on ion migrations, he stated, “in a dilute solution every electrochemical element has a perfectly definite resistance pertaining to it, independent of the compound to publish an instructional manual on laboratory physics. The manual, *Leitfaden der Praktischen Physik* (1870), was widely used and translated into several languages, including English.

GILBERT NEWTON LEWIS

GILBERT NEWTON LEWIS (1875-1946), American chemist, began his career as a superintendent of weights and measures in the Philippines in 1904, after receiving the PhD degree from Harvard. His book *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, first published in 1923 in collaboration with M.Randall, is still in use in a new edition revised by K.S.Pitzer and L.Brewer.

GILBERT NEWTON LEWIS

In 1916, Lewis observed that of the hundreds of thousands of known chemical compounds, less than ten contained an odd number of electrons, and he proposed the “electron pair” chemical bond.

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852-1911)

Dutch physical chemist, received the first Nobel Prize in chemistry in 1901 for “the discovery of the laws of chemical dynamics and of osmotic pressure.” Van't Hoff was one of the early developers of the laws of chemical kinetics, developing methods for determining the order of a reaction; he deduced the relation between temperature and the equilibrium constant of a chemical reaction.

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF

In 1874, van't Hoff (and also J.A. Le Bel, independently) proposed what must be considered one of the most important ideas in the history of chemistry, namely the tetrahedral carbon bond. Van't Hoff carried Pasteur's ideas on asymmetry to the molecular level, and asymmetry required bonds tetrahedrally distributed about a central carbon atom. Structural organic chemistry was born.

PETER JOSEPH WILLIAM DEBYE

PETER JOSEPH WILLIAM DEBYE (1884-1966)

Dutch-born physical chemist, made extraordinary contributions to physical chemistry in various subject areas. He took his first degree in electrical engineering and received the Ph.D. degree in physics under Arnold Sommerfeld in Munich. At the age of 27, he succeeded Einstein as professor of theoretical physics at the University of Zurich.

PETER JOSEPH WILLIAM DEBYE

In a five-year period starting in 1911, Debye produced three important results — his theory of specific heats, his theory of permanent molecular dipole moments, and his theory of anomalous dielectric dispersion. In collaboration with Paul Scherrer, he developed the powder method of X-ray crystallography, an important tool for determining the structure of crystals.

PETER JOSEPH WILLIAM DEBYE

Four of these five contributions are discussed in various sections of this book. After the outbreak of World War II, refusing to become a German citizen, he came to the United States. Debye received the Nobel Prize in chemistry in 1936 “for his contributions to the study of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X rays and electrons in gases.”