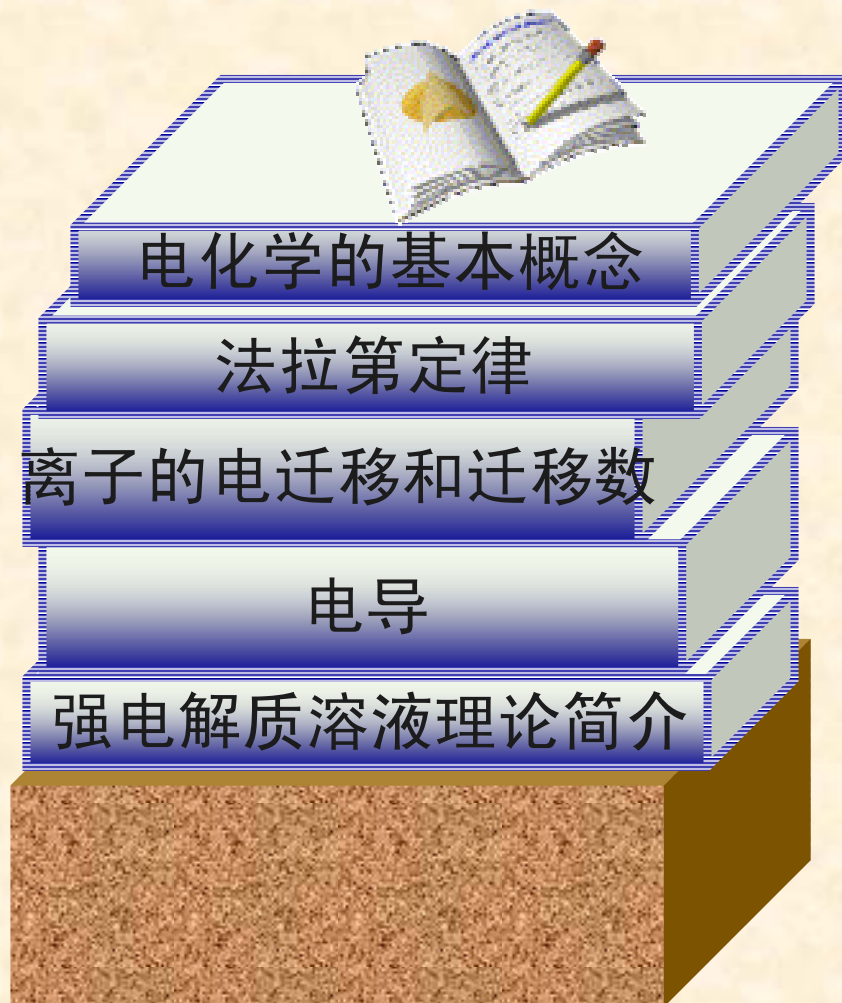


第八章 电解质溶液



本章主要内容

- 基本概念和电解定律
- 离子的电迁移和迁移数
- 电解质溶液的电导
- 电解质溶液的平均活度及活度因子

重点：基本概念、法拉第定律、摩尔电导率、离子迁移数，电解质溶液的活度

难点：离子迁移数、摩尔电导率的应用、电解质溶液的活度、Debye-Hückel 极限公式

8.1 电化学的基本概念和法拉第定律

1. 基本概念

(1) 两类导体

1. 第一类导体

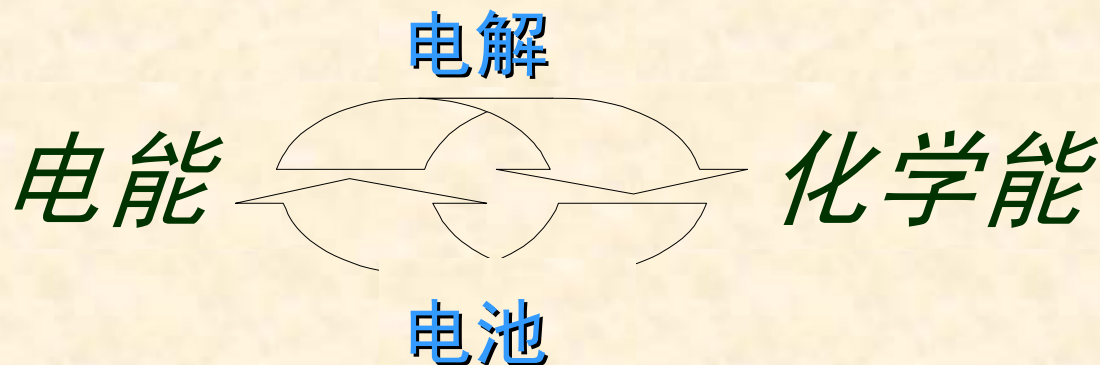
-
- A. 自由电子作定向移动而导电
 - B. 导电过程中导体本身不发生变化
 - C. 温度升高，电阻也升高
 - D. 导电总量全部由电子承担

2. 第二类导体

- 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

2. 电解池和原电池

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。



3.电极命名

正

极:

电势**高**的极称为**正极**，电流从正极流向**负极**。

负

极:

电势**低**的极称为**负极**，电子从**负极**流向**正极**。

阴极:

发生**还原作用**的极称为**阴极**。

阳极:

发生**氧化作用**的极称为**阳极**。

阴极、阳极

在原电池中，阳极是负极；阴极是正极

在电解池中，阳极是正极；阴极是负极。

离子迁移方向

离子迁移方向:

阴离子迁向阳极

Anion \rightarrow Anode

阳离子迁向阴极

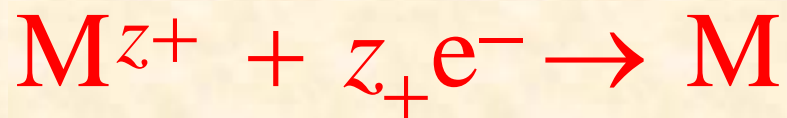
Cation \rightarrow Cathode

2. 法拉第定律

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. 若干个电解池串联时，通入一定的电量，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。

$$F=L \cdot e$$

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

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

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

几点说明

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. M 为电极上析出物质的物质的量，其值随所取的基本单元而定。

4. 电流效率

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)

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

8.2 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

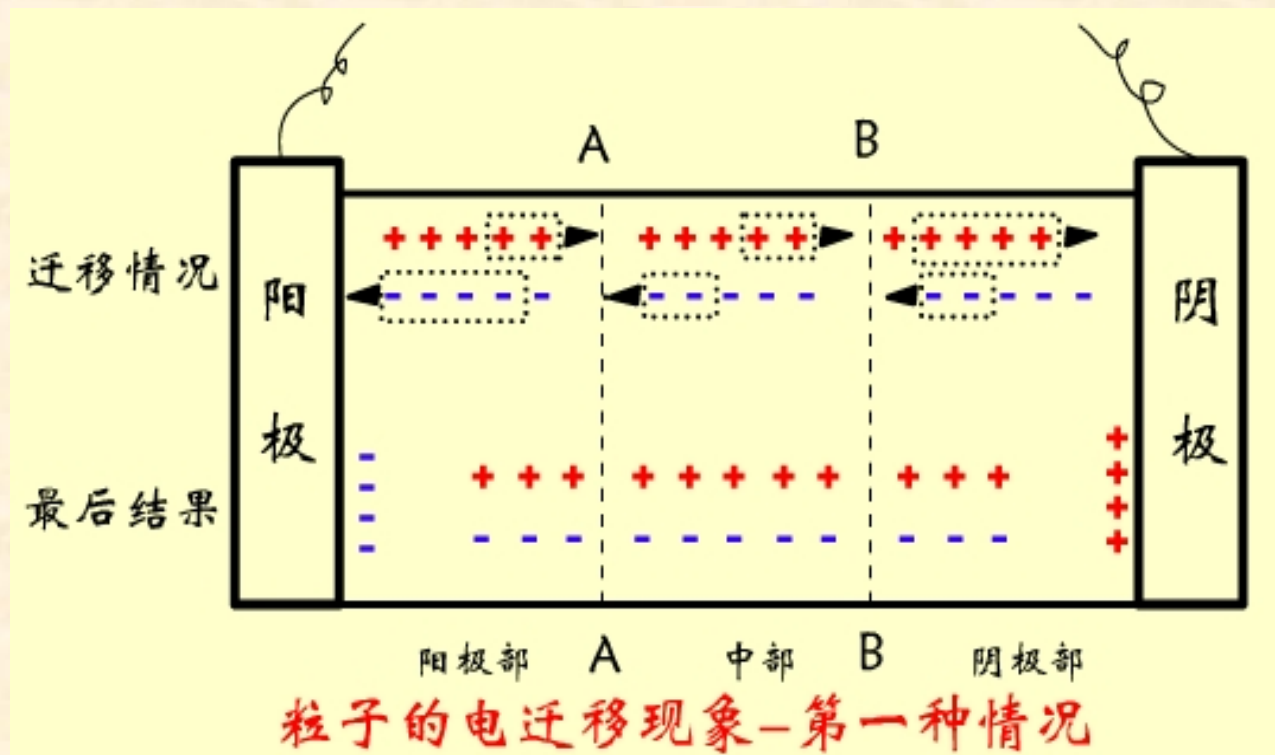
离子的电迁移现象

设：惰性电极、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。

离子运输电荷的数量取决于离子迁移的速度。

离子的电迁移现象

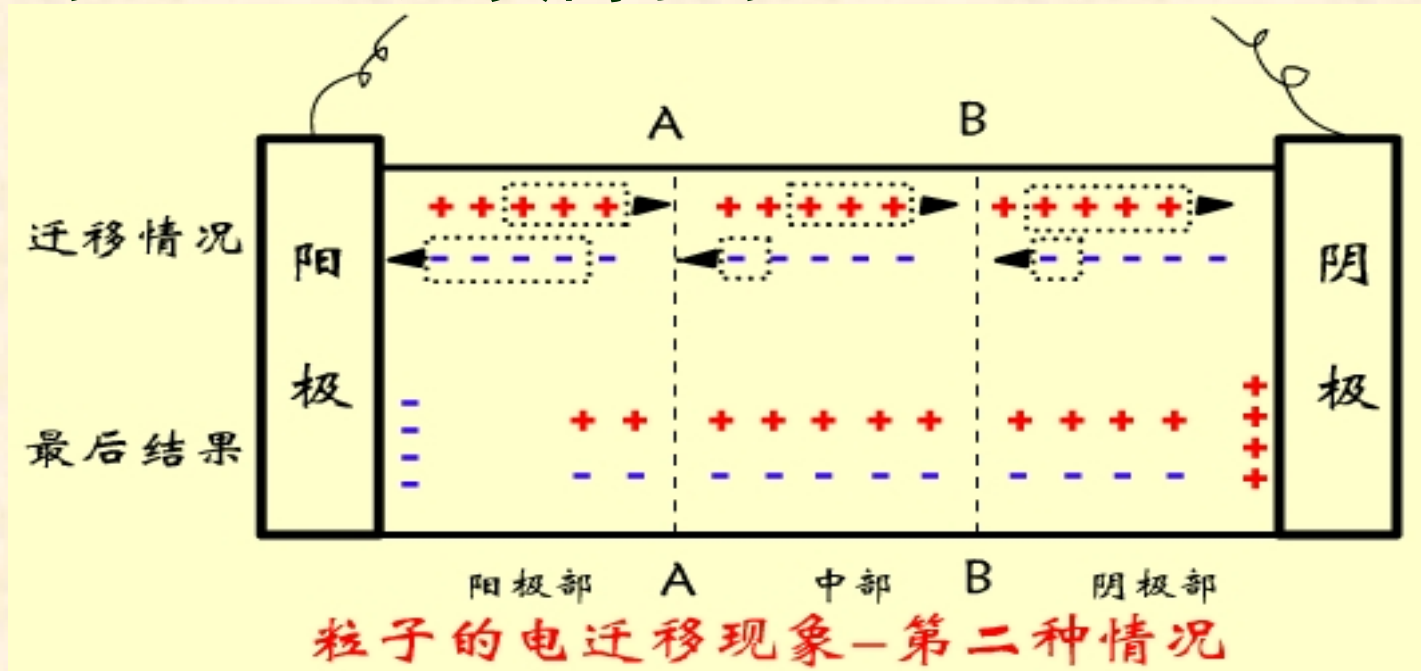
1. 设正、负离子迁移的速率相等, $r_+ = r_-$, 则导电任务各分担2mol。



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

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。



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。
 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ 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：

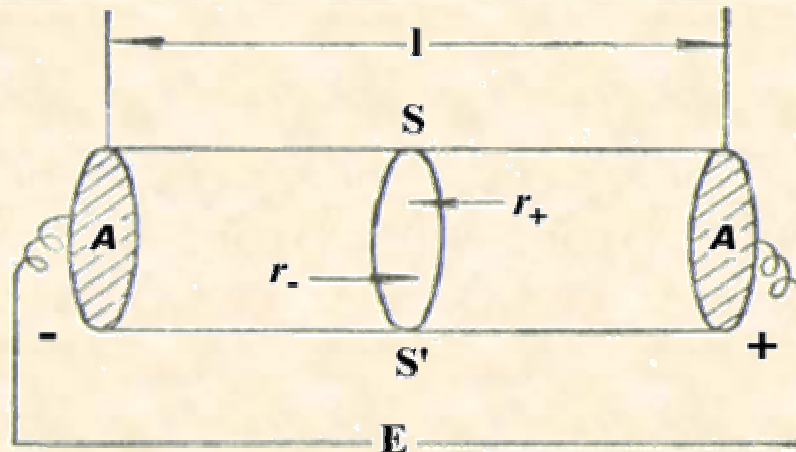
$$t_+ + t_- = 1$$

如果溶液中有**多种**电解质，共有 i 种离子，则：

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

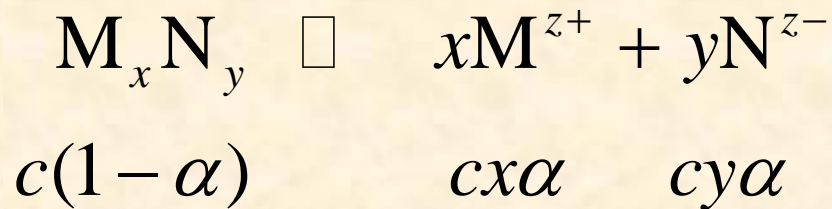
离子迁移数的定义

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 。



离子的迁移

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 $xz_+ = yz_-$

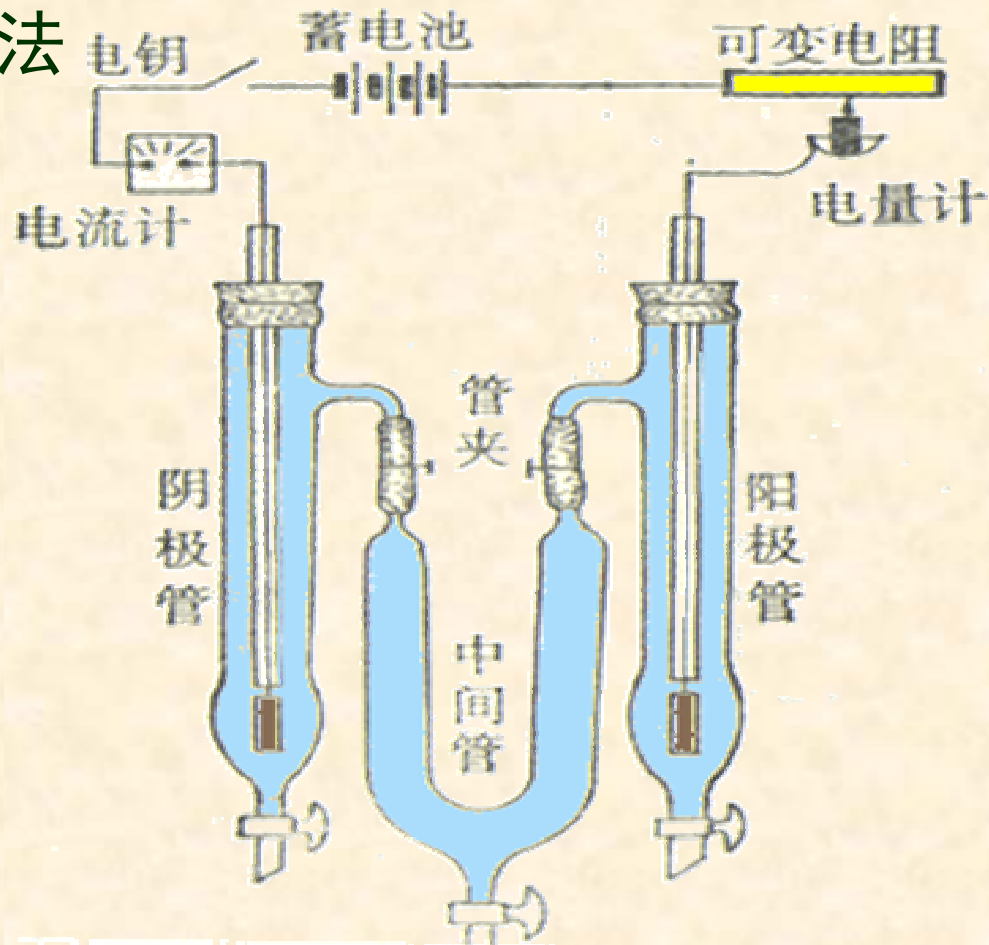
$$\begin{aligned} I &= I_+ + I_- \\ &= cx\alpha z_+ A(r_+ + r_-)F \\ &= cy\alpha z_- A(r_+ + r_-)F \end{aligned}$$

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

($r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}$ ，电场梯度相同)

迁移数的测定方法

1. Hittorf 法



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，

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

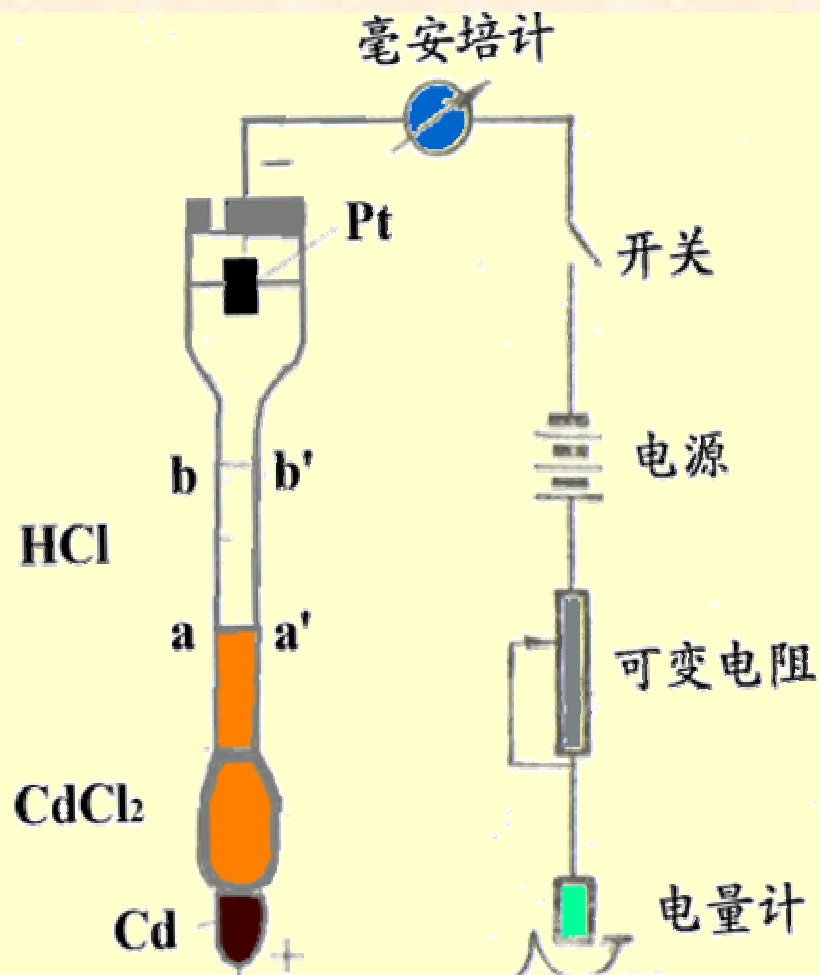
2. 电解前含某离子的物质的量 n (起始)。

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。

2. 界面移动法



界面移动法测定迁移数的装置

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 ，

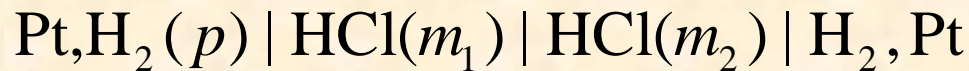
H^+ 迁移的电量为 $cVLz_+e = z_+cVF$ ，

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. 浓差电池法

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）

8.3 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

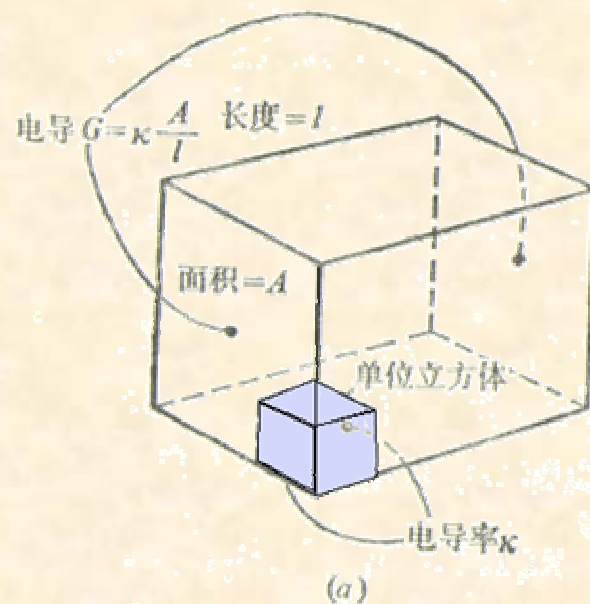
电导 (electric conductance)

电导是电阻的倒数，单位为 Ω^{-1} 或 S

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

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

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

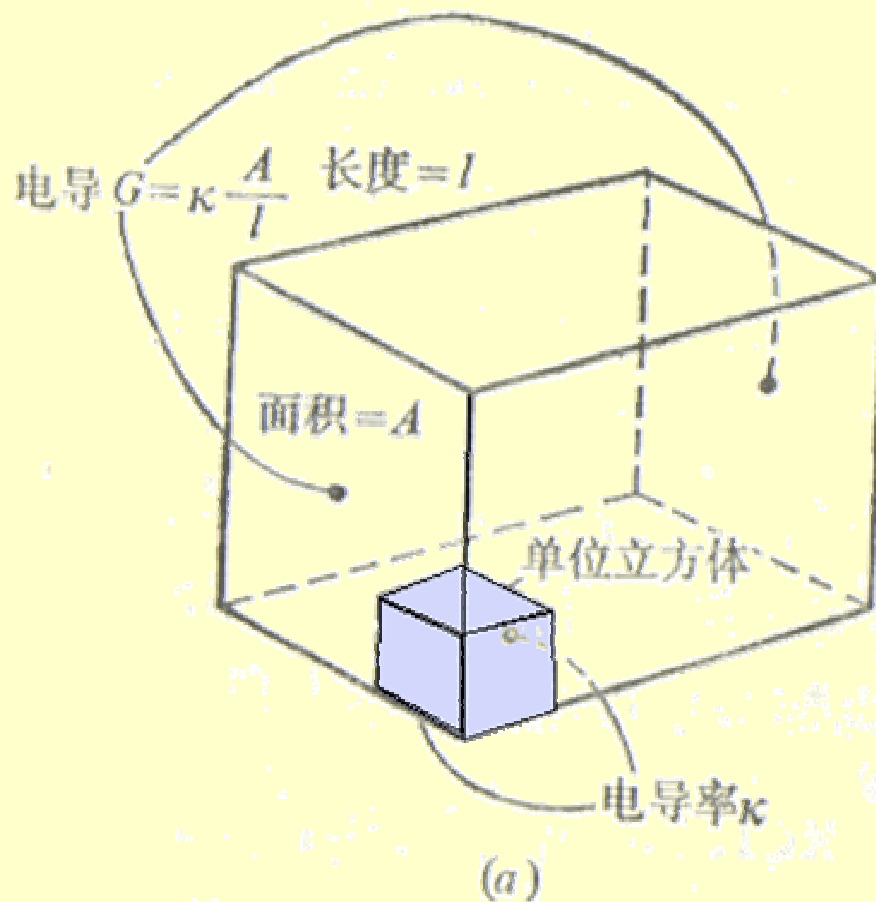


电导率的定义

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



电导率的定义

电导、电导率、摩尔电导率

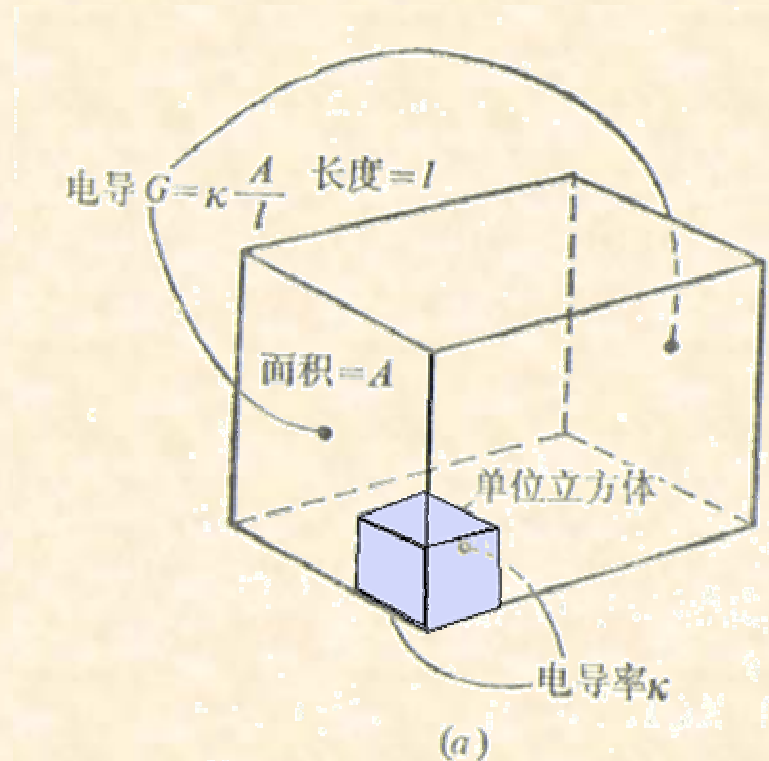
电导率 (electrolytic conductivity)

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

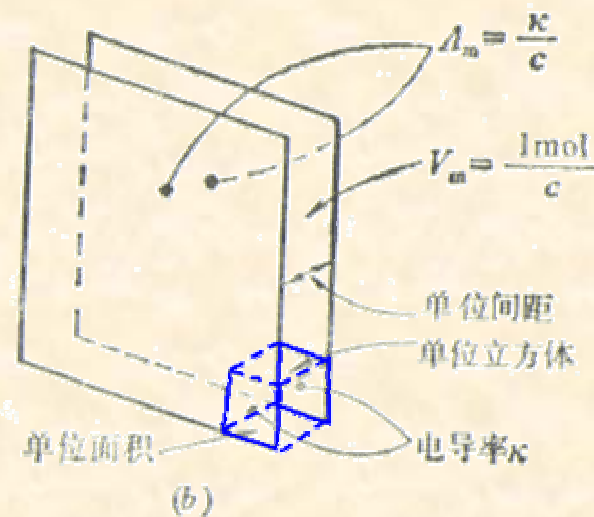
电导、电导率、摩尔电导率

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 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

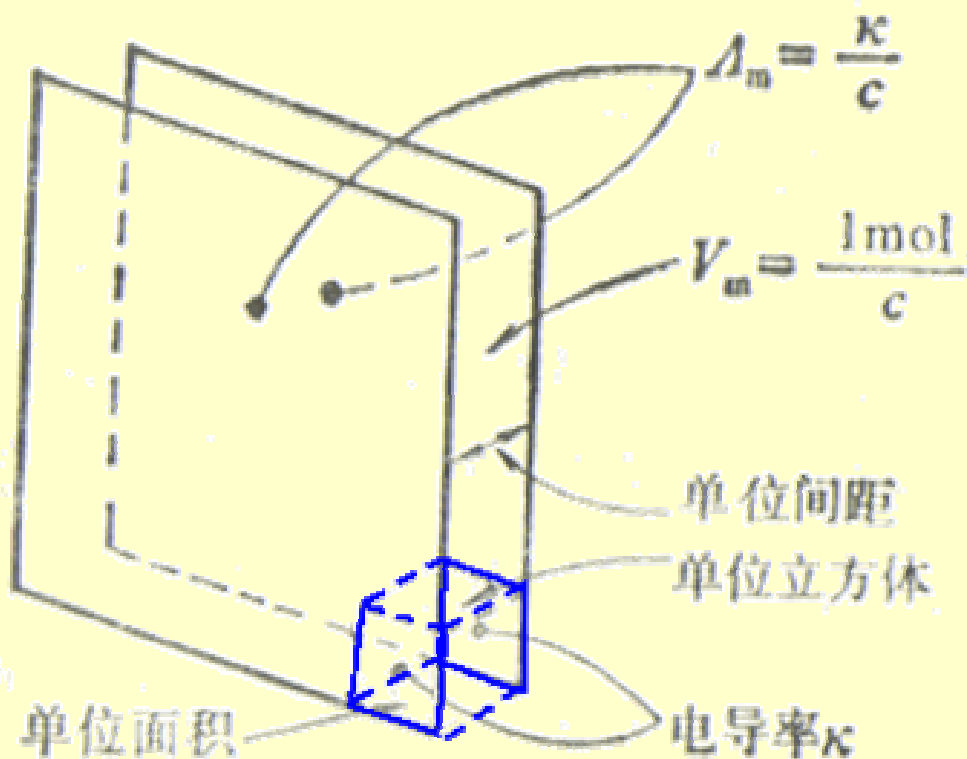
$$L_m \stackrel{\text{def}}{=} k V_m = \frac{k}{c}$$

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



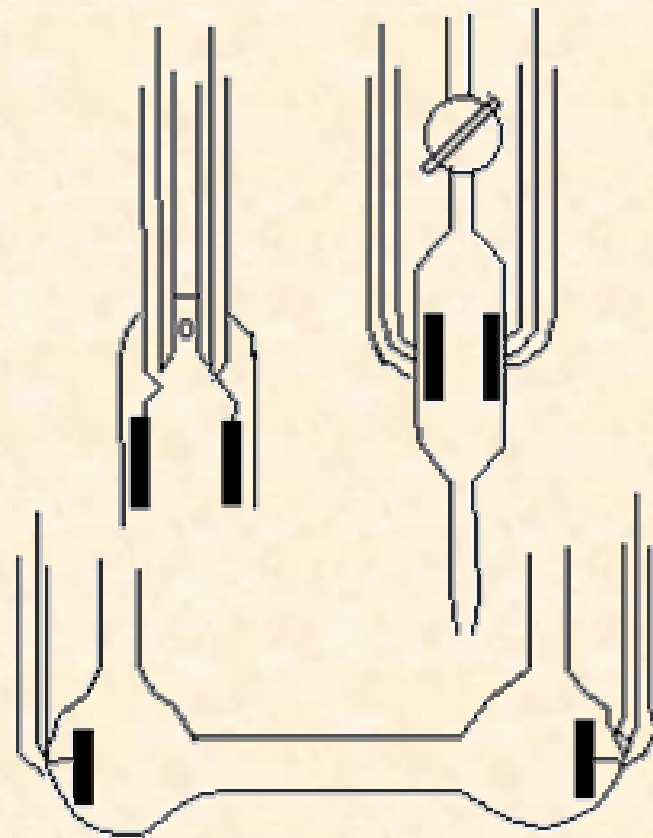
(b)

摩尔电导率的定义

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

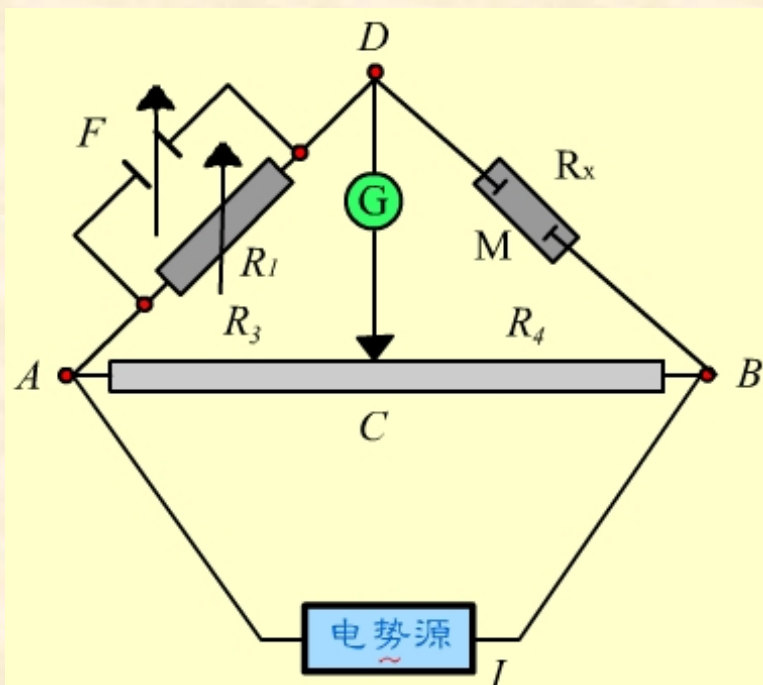
电导的测定

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

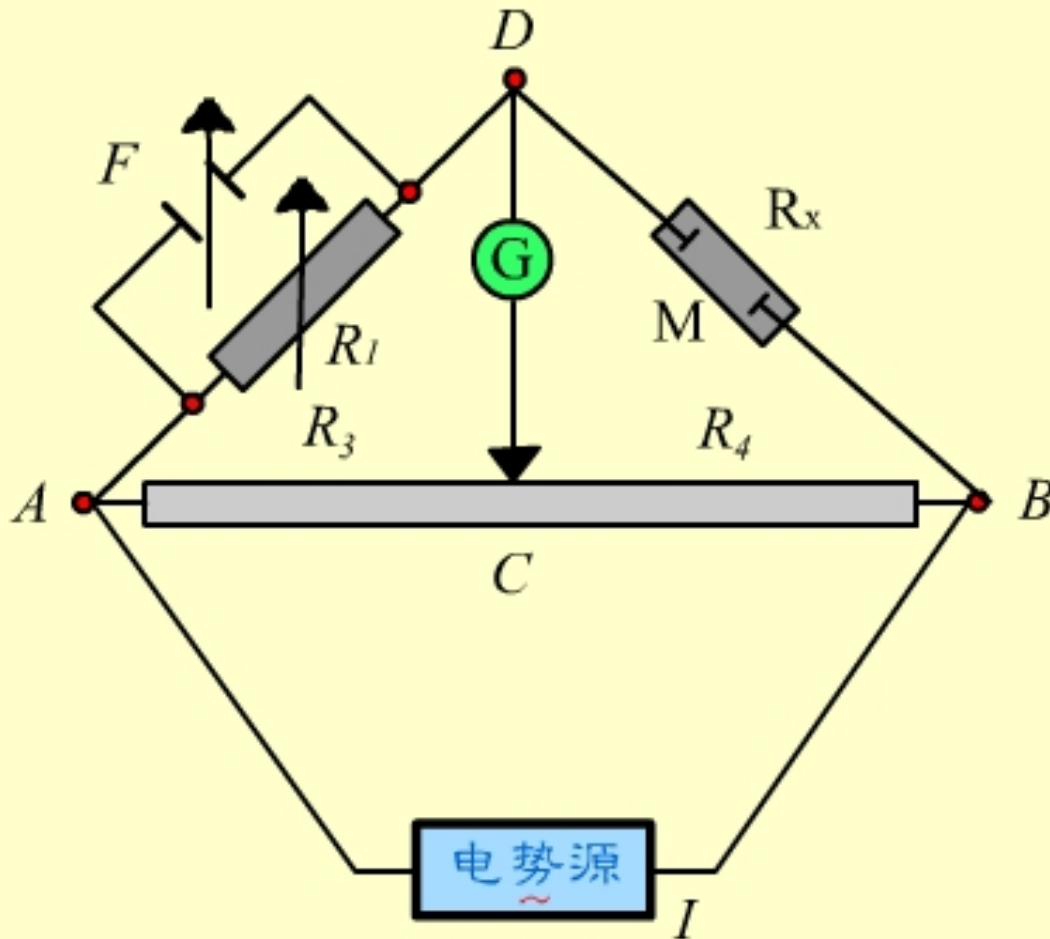
示。AB为均匀的滑线电阻， R_1 为可变电阻，并联一个可变电容 F 以便调节与电导池实现阻抗平衡，M为放有待测溶液的电导池， R_x 电阻待

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。



电解质的电导测定

电导的测定



电解质的电导测定

电导的测定

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)

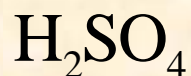
电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$ 单位是 m^{-1} 。

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

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。

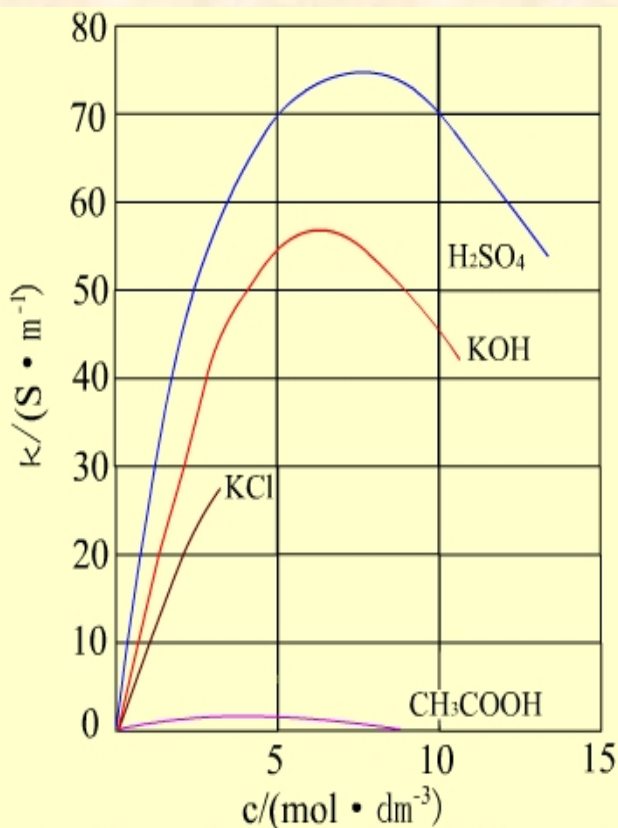
电导率与浓度的关系

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，电导率也降低。



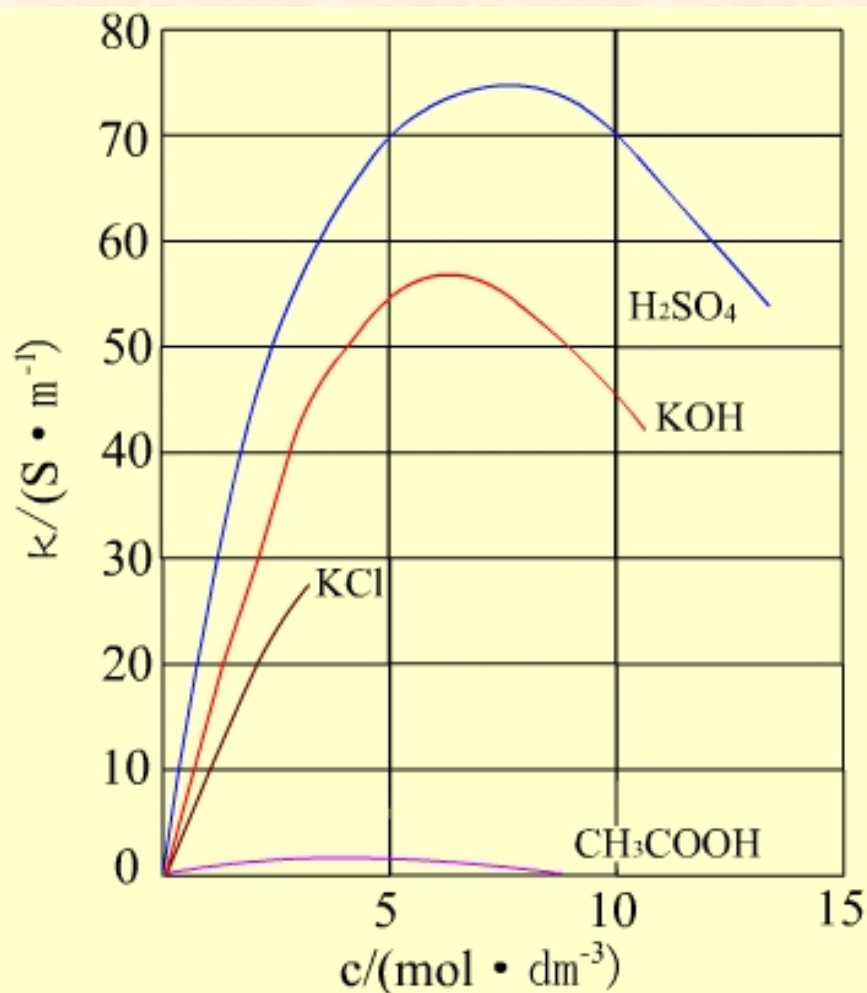
中性盐由于受饱和溶解度的限制，浓度不能太高，如KCl。

弱电解质溶液电导率随浓度变化不显著。



一些电解质电导率随浓度的变化

电导率与浓度的关系



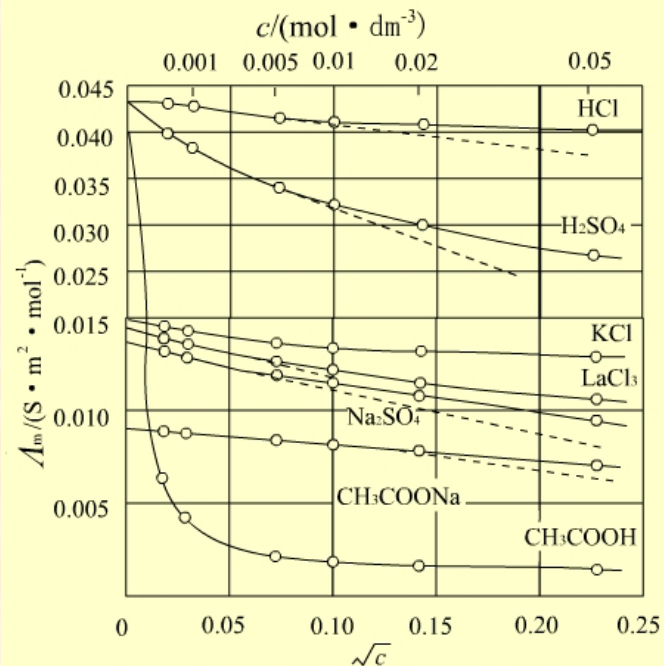
一些电解质电导率随浓度的变化

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.

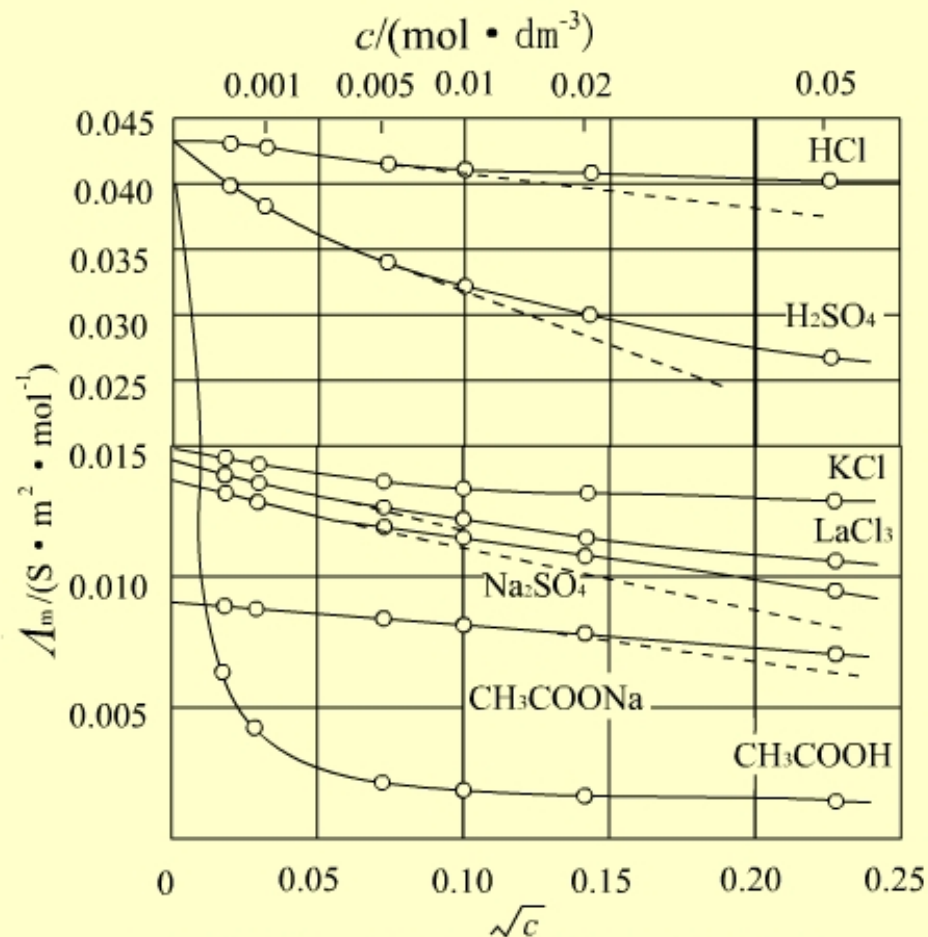
$$L_m = L_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

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^∞ 。



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

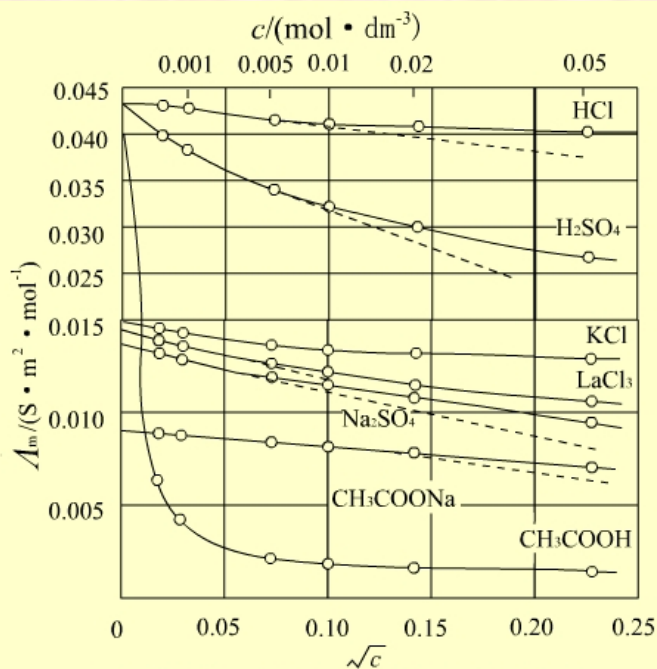
强电解质的 L_m 与 c 的关系



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

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 $L_m = L_{m,+} + L_{m,-}$

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

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

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

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

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

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：

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



起始 c 0 0

平衡时 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

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

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

以 $\frac{1}{L_m} \sim cL_m$ 作图，从截距和斜率求得 L_m^∞ 和 K_c 值。称为 **Ostwald稀释定律**（Ostwald's dilution law）。

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 $L_m \approx L_m^\infty \circ L_m^\infty$

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：

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

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

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。

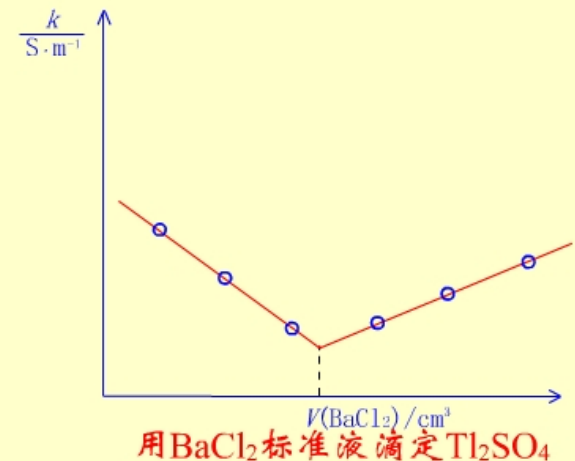
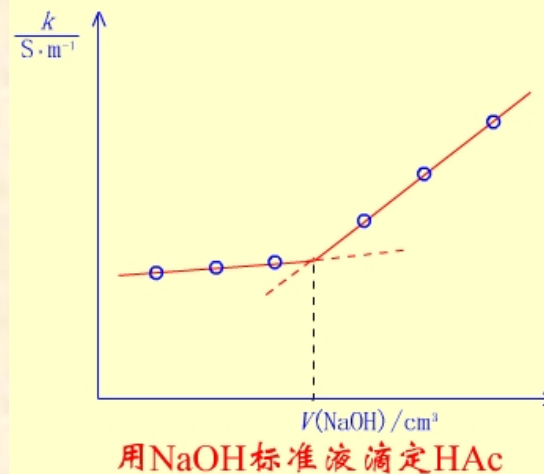
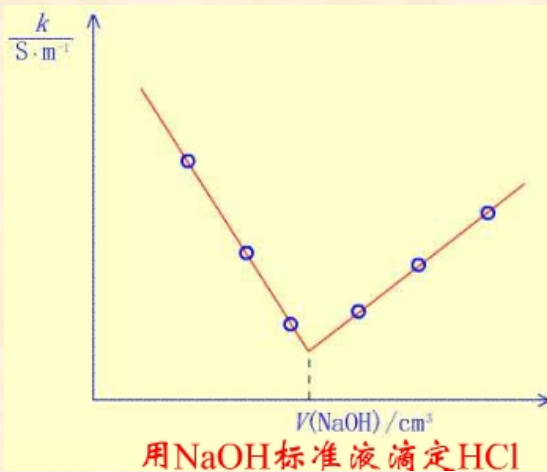
电导滴定的优点是**不用指示剂**，对有色溶液和沉淀反应都能得到较好的效果，并能自动纪录。例如：

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 Ti_2SO_4 ， 产物 $\text{BaSO}_4, \text{TiCl}$ 均为沉淀



8. 4 电解质的平均活度和平均活度因子

平均活度和平均活度系数

离子强度

平均活度和平均活度系数

非电解质化学势表示式

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

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

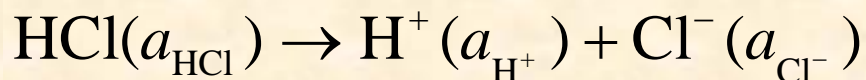
$$a_{B,m} = \gamma_{B,m} \frac{m_B}{m^\$}$$

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



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

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

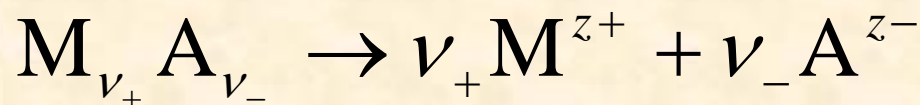
$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\$}(T) + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

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

平均活度和平均活度系数

对任意价型电解质



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

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

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

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

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

$$a_{\text{B}} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

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。

I

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

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。

8.5 强电解质溶液理论简介

强电解质溶液的离子互吸理

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

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

$$\Delta T_b = i k_b m_B$$

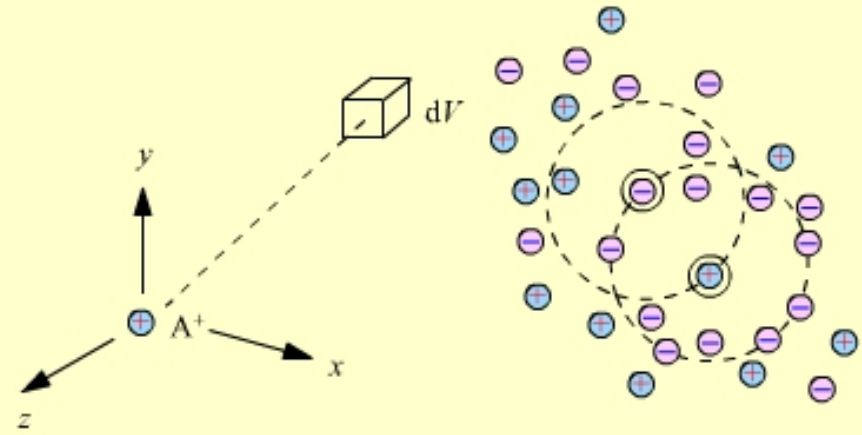
$$\Delta T_f = i k_f m_B$$

$$P_B = i c_B RT$$

强电解质溶液的离子互吸理论

离子氛 (ionic atmosphere)

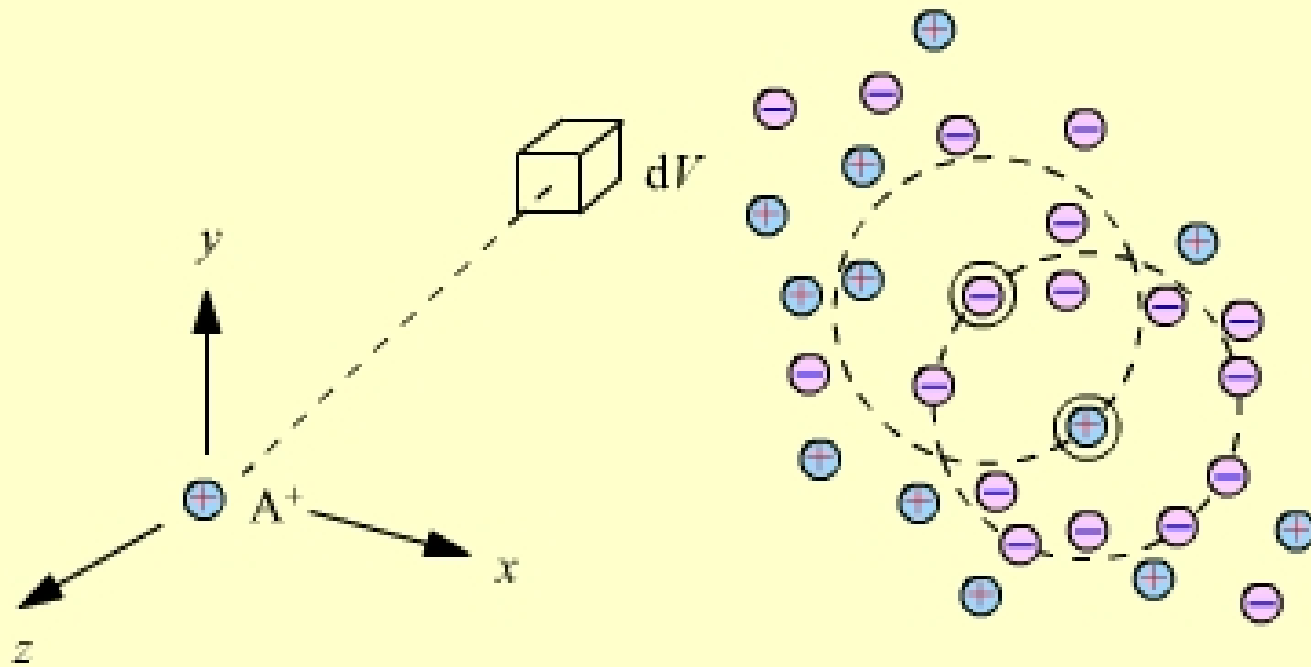
这是德拜-休克尔理论中的一个重要概念。他们认为在溶液中，每一个离子都被反号离子所包围，由于正、负离子相互作用，使离子的分布不均匀。



离子氛示意图

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。

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。

γ_{\pm}

γ_{\pm}

γ_{\pm}

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

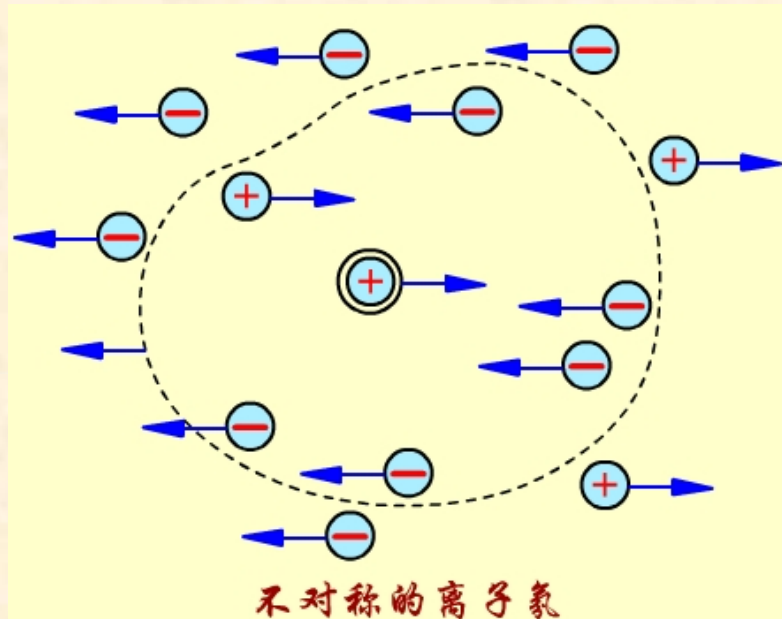
$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I} / m^{\$}}$$

德拜-休克尔-昂萨格电导理论

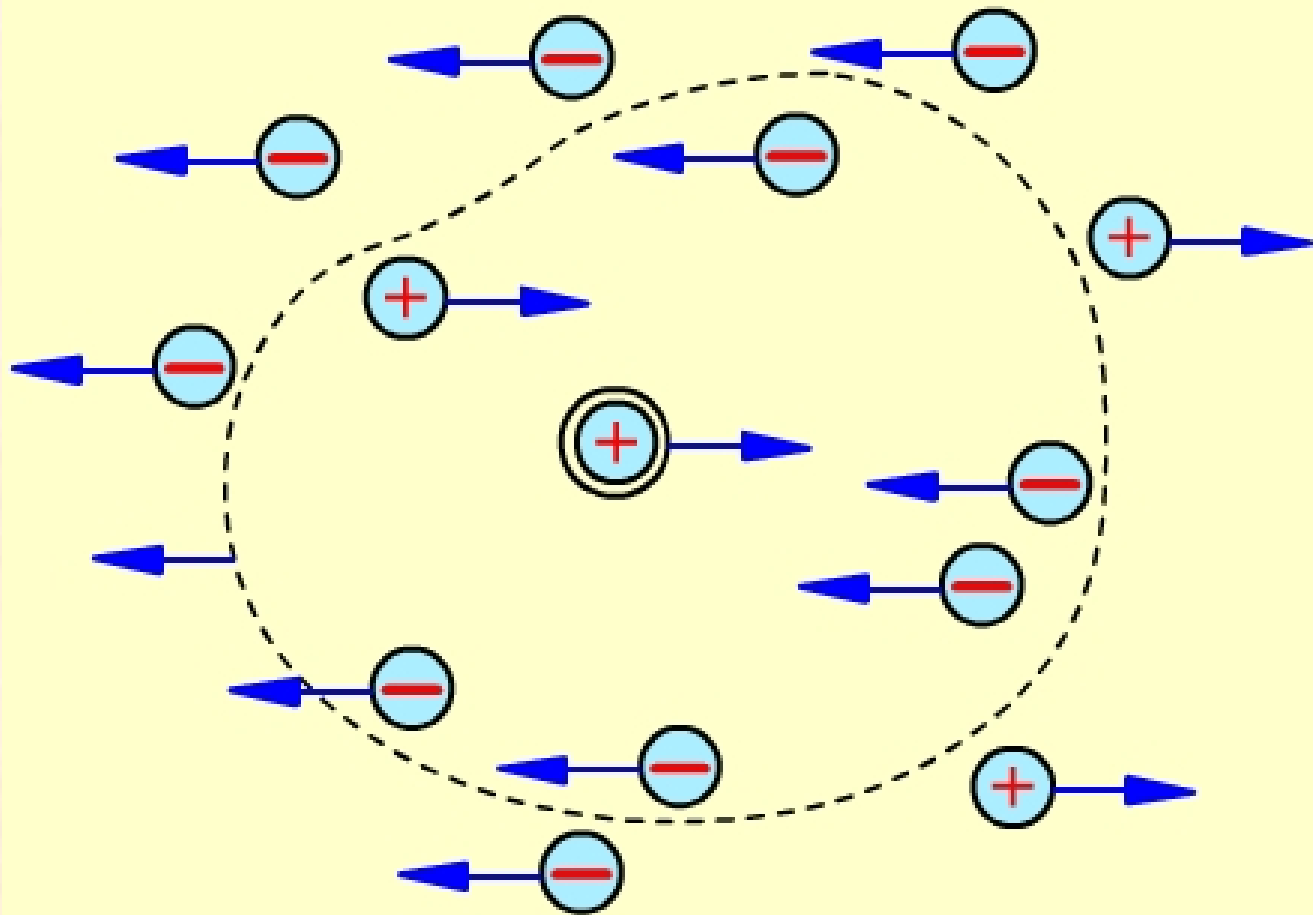
弛豫效应 (relaxation effect)

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：

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