

§ 7.4 电解质的活度、活度因子及德拜—休克尔极限公式

1、平均离子活度和平均离子活度因子

对于非理想溶液，溶质B的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \right)$$

强电解质全部电离成正、负离子 $\text{C}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-} = \nu_+ \text{C}^{z_+} + \nu_- \text{A}^{z_-}$

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_+ b_+}{b^\ominus}$$
$$\mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_- = \mu_-^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_- b_-}{b^\ominus}$$

a_+, a_- : 正、负离子的活度
 γ_+, γ_- : 正、负离子活度因子
 b_+, b_- : 正、负离子质量摩尔浓度

整体电解质的化学势 :

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_B^\ominus + RT \ln a_+^{\nu_+} + RT \ln a_-^{\nu_-} \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu_B^\ominus + RT \ln \left[\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \left(\frac{b_+}{b^\ominus} \right)^{\nu_+} \left(\frac{b_-}{b^\ominus} \right)^{\nu_-} \right] \end{aligned}$$



1、平均离子活度和平均离子活度因子

整体电解质的化学势：

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}} &= \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{B}} = \nu_{+} \mu_{+} + \nu_{-} \mu_{-} = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln a_{+}^{\nu_{+}} + RT \ln a_{-}^{\nu_{-}} \\ &= \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln \left[\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} \left(\frac{b_{+}}{b^{\ominus}} \right)^{\nu_{+}} \left(\frac{b_{-}}{b^{\ominus}} \right)^{\nu_{-}} \right]\end{aligned}$$

定义：平均离子活度

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

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

平均离子活度因子

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

平均离子质量摩尔浓度

$$b_{\pm} = (b_{+}^{\nu_{+}} b_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

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

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} b_{\pm}}{b^{\ominus}}$$



1、平均离子活度和平均离子活度因子

例 7.4.1 试利用表 7.4.1 数据计算 25 °C 时 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液中平均离子活度。

解：先求出 H_2SO_4 的平均离子质量摩尔浓度 b_{\pm} 。

$$\text{对于 } \text{H}_2\text{SO}_4, \quad \nu_+ = 2, \nu_- = 1, \nu = 1 + 2 = 3$$

$$b_+ = \nu_+ b = 2b, b_- = \nu_- b = b$$

$$\therefore b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} = [(2b)^2 (b)^1]^{1/3} = 4^{1/3} b = 0.1587 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由表查得 25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 $\gamma_{\pm} = 0.265$,

所以得：

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} b_{\pm}}{b^{\ominus}} = 0.265 \times 0.1587 = 0.0421$$



2、离子强度

几个电解质实测的离子平均活度系数 γ_{\pm} (298.15K)

配制浓度 b /mol · kg ⁻¹	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
HCl	0.928	0.904	0.874	0.830	0.795	0.766	0.757	0.810
NaCl	0.928	0.904	0.876	0.829	0.789	0.742	0.683	0.659
KCl	0.926	0.899	0.866	0.815	0.764	0.712	0.644	0.597
BaCl ₂	0.781	0.725	0.659	0.556	0.496	0.440	0.396	0.399
MgSO ₄	0.572	0.471	0.378	0.262	0.195	0.142	0.091	0.067

由表可看出：

(1) $\gamma_{\pm} < 1$ ，稀溶液范围， γ_{\pm} 随浓度增大而减小。

(2) 稀溶液， b 相同时，相同价型的电解质， γ_{\pm} 近乎相等。

不同价型的电解质，高价型电解质的 γ_{\pm} 较小。

离子强度：

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2$$

稀溶液，电解质的 γ_{\pm} 与 I 的关系为

$$\lg \gamma_{\pm} \propto \sqrt{I}$$

25
水溶液

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_+ |z_-| \sqrt{I}$$



2、离子强度

例 7.4.2 分别求出 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的离子强度 I 和质量摩尔浓度 b 间的关系。

解： $b_+ = 2b$, $b_- = 3b$, $z_+ = 3$, $z_- = -2$

$$\therefore I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [2b \cdot 3^2 + 3b \cdot (-2)^2] = 15b$$

例 7.4.3 同时含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ BaCl_2 的水溶液，其离子强度为多少？

解：首先求出三种离子的浓度：

钾离子： $b(\text{K}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $z(\text{K}^+) = 1$ ；

钡离子： $b(\text{Ba}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $z(\text{Ba}^{2+}) = 2$ ；

氯离子： $b(\text{Cl}^-) = (0.1 + 0.01 \times 2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $z(\text{Cl}^-) = -1$

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.1 \cdot 1^2 + 0.01 \times 2^2 + 0.12 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$



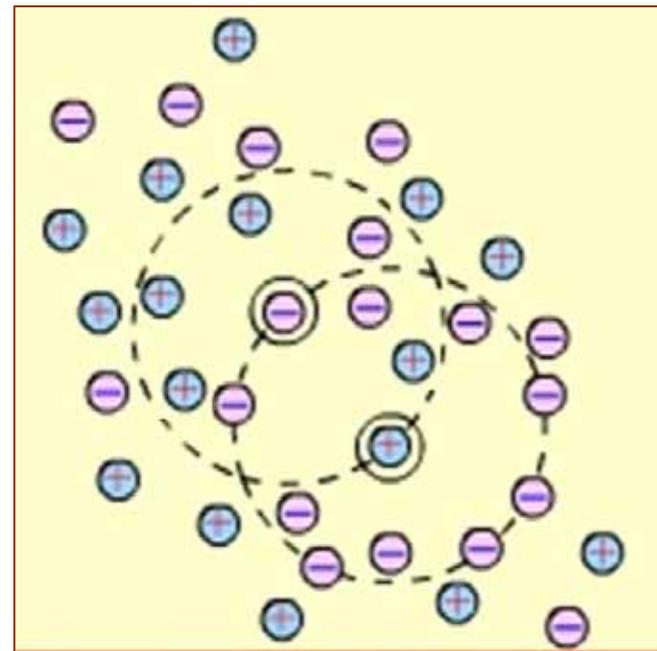
3. 德拜-休克尔极限公式

(1) 强电解质离子互吸理论基本要点

强电解质在溶液中全部解离；
离子间的相互作用主要是库仑力；
每个离子都被异性离子所形成的
离子氛包围。

(2) 离子氛

每个离子的周围相对集中的是异性
离子，形成了异性离子的氛围，称之。



特点： 离子氛中异性离子的总电荷与中心离子的电荷相等。
每个离子都可作为中心离子，也可成为异性中心离子的
离子氛一员。
离子氛是瞬息万变的。

溶液中离子间的静电作用近似为中心离子与离子
氛间的作用。



3. 德拜-休克尔极限公式

(2) 德拜-休克尔极限公式 (适用于强电解质溶液、稀溶液)

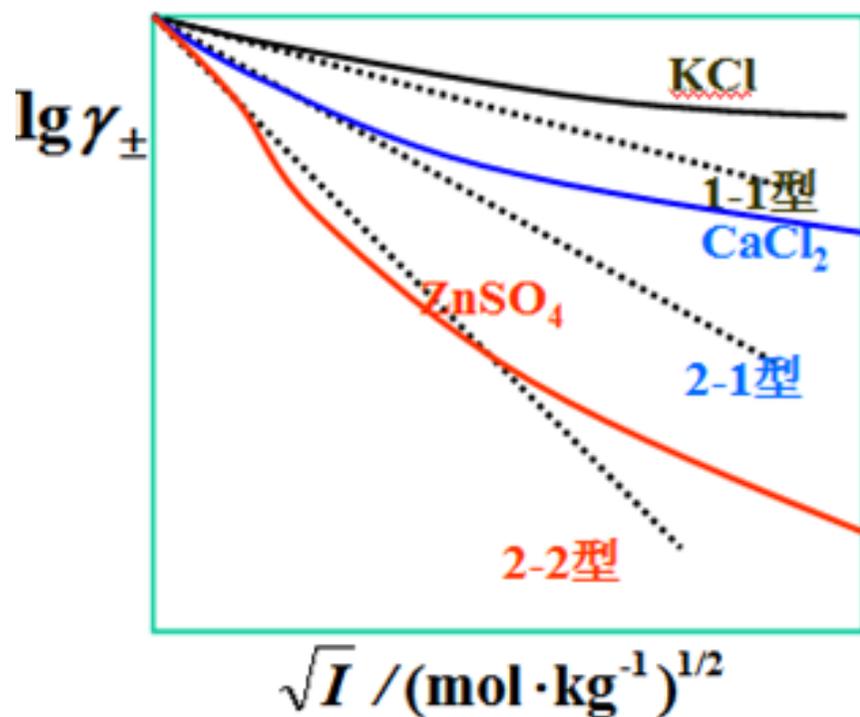
单个离子活度因子公式

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

平均离子活度因子公式

25 水溶液

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_+ |z_-| \sqrt{I}$$



虚线：德拜-休克尔极限公式的计算值，

实线：实验结果。

在稀溶液范围内，两者符合较好。

离子强度相同时，电荷越高的离子， r_{\pm} 越小

图7.4.1 德拜-休克尔公式的验证



3. 德拜-休克尔极限公式

例7.4.4 试用德拜-休克尔极限公式计算 25 °C 时 $b = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 ZnCl_2 水溶液中, ZnCl_2 的平均离子活度因子。

解: 溶液中 $b(\text{Zn}^{2+}) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $z(\text{Zn}^{2+}) = 2$
 $b(\text{Cl}^{-}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $z(\text{Cl}^{-}) = -1$

$$\therefore I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.005 \times 2^2 + 0.010 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由 $\lg \gamma_{\pm} = -A z_{+} |z_{-}| \sqrt{I}$ 取 $A = 0.509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$

得: $\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.015} = -0.1247$

$$\therefore \gamma_{\pm} = 0.750$$

