

基于电导率实验的 KCl 稀溶液中离子-水分子碰撞截面研究

范宝路 刘阳 周雷 林毅 南峰 沈宇

(淮阴工学院数理学院, 江苏 淮安 223003)

摘要 水在自然界中广泛以水溶液形式存在,是生命活动不可或缺的重要物质。强电解质在水中完全离解为自由离子,形成导电性溶液,其电导率与离子浓度密切相关。基于 L. Onsager 提出的极限定律,离子在无限稀释条件下的迁移率趋于恒定值,主要受水分子热运动的影响。本文以氯化钾(KCl)稀溶液为研究对象,在室温条件下通过低电压高精度电导率测量,获得不同浓度下的电导数据,并对其拟合分析,进而求得迁移率极限值及溶剂黏度。结合分子运动理论,本文进一步计算了平均碰撞时间,并采用等效硬球模型估算了离子与水分子热运动的有效碰撞截面。结果表明,离子迁移率随浓度降低而趋于饱和,有效碰撞截面远大于几何截面,表明碰撞过程中存在显著的库仑相互作用。本文所采用的实验方法和分析模型建立在大学物理与统计物理的基础之上,具有良好的教学价值,适用于相关课程中热运动、电解质输运等内容的实例拓展,帮助学生理解抽象物理模型与实际过程之间的联系。

关键词 迁移率;平均碰撞时间;碰撞截面;电导率;电解质

INVESTIGATION OF ION-WATER MOLECULE COLLISION CROSS-SECTION IN DILUTE KCL SOLUTION BASED ON CONDUCTIVITY EXPERIMENT

FAN Baolu LIU Yang ZHOU Lei LIN Yi NAN Feng SHEN Yu

(Department of Mathematics and Physics, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an, Jiangsu 223003)

Abstract Water, an essential substance for life, commonly exists in the form of aqueous solutions in nature. When strong electrolytes dissolve in water, they fully dissociate into free ions, resulting in conductive solutions whose conductivity is closely related to ion concentration. Based on L. Onsager's limiting law, ionic mobility in infinitely diluted solutions stabilizes, affected mainly by water molecular thermal motion. This study focuses on KCl dilute solutions. At room temperature, it uses low-voltage, high-precision conductivity measurements to get conductivity data at different concentrations. The data is analyzed and fitted to find limiting ionic mobility and solvent viscosity. With the kinetic theory of molecules, average collision time is calculated. An equivalent hard-sphere model estimates the effective collision cross-section between ions and water molecules in thermal motion. Results show ionic mobility saturates at lower concentrations, and the effective collision cross-section exceeds the geometric one, indicating significant Coulombic interactions during collisions. The experimental methods and

收稿日期: 2024-09-11

基金项目: 淮安市自然科学研究计划项目(HAB201906)资助,江苏省“双创博士”人才项目;教育部人文社科青年基金项目(25YJC760067)。

通信作者: 范宝路, 11180017@hyit.edu.cn。

引文格式: 范宝路, 刘阳, 周雷, 等. 基于电导率实验的 KCl 稀溶液中离子-水分子碰撞截面研究[J]. 物理与工程, 2025, 35(5): 228-234.

Cite this article: FAN B L, LIU Y, ZHOU L, et al. Investigation of ion-water molecule collision cross-section in dilute KCl solution based on conductivity experiment[J]. Physics and Engineering, 2025, 35(5): 228-234. (in Chinese)

analytical models here, based on college level physics and statistical physics, are highly valuable for teaching. They can be used in relevant courses to expand on topics like thermal motion and electrolyte transport, helping students link abstract physical models to real-world processes.

Key words mobility; average collision time; collision cross-section; conductivity; electrolyte

水是人类生命的重要来源,同时也是维持生命的关键物质,它参与了多个领域的物理、地质、化学和生命等过程^[1-6]。随着研究的不断深入,人们对水的微观性质及其在不同体系中的行为有了更加丰富的理解^[7,8]。其中布朗运动的实验观测^[9]间接证实了水分子的存在及其永不停息的无规则运动。基于分子动力学理论,爱因斯坦于1905年提出了利用扩散现象测量分子尺寸的方法,为研究溶液中分子行为提供了理论基础^[10]。在自然界中,水通常以水溶液的形式存在。溶液中水分子与其他微粒发生无规则碰撞运动,其中相继两次碰撞间的时间 t 是随机可变的^[11]。在水溶液处于平衡态时,碰撞时间 t 服从分布函数 $f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$,其中 τ 为平均碰撞时间。同时,两个中性分子是否发生碰撞的概率取决于碰撞截面的大小^[12]。当溶液处于接近平衡而非完全平衡状态时,其内部分子运动可引发趋向平衡、线性响应以及涨落等基本过程,这些过程与粒子间的微观碰撞行为密切相关^[13,14],其中线性响应理论已成为凝聚态物理和非平衡态物理实验的重要理论基础^[15]。强电解质在水中溶解时完全离解成离子,形成具有导电性的水溶液,其电导率与离子浓度密切相关^[16]。在平衡态条件下,强电解质稀溶液中离子之间的平均距离远大于分子尺度,因此离子的迁移行为主要取决于其与水分子的相互作用^[17]。强电解质溶液的电导理论表明,离子的迁移率随离子浓度的增加而减小,减小量正比于离子浓度的平方根^[18-22],当离子浓度趋于零时,溶液中离子的迁移率趋于恒定值。因此,在低浓度下,离子的迁移率主要反映水的物理性质^[23,24]。然而,电导率的测量实验可能导致电解质溶液偏离平衡态。在远离平衡态的情况下,粒子运动变得复杂,但在非常接近平衡态时,粒子的运动行为可以约化为平衡态的情况^[25]。因此,在处于平衡态的电解质稀溶液中,通过施加微弱电场,电场扰动

了溶液中离子的平衡分布,并在其中形成电流效应。离子与水分子的碰撞运动在离子运输的过程中扮演了电阻的角色。从实验上测量离子在弱电场下的电流效应可以分析获得溶液中分子碰撞运动的信息,进而获得溶液中溶剂的相关物理性质^[26]。本文以氯化钾(KCl)稀溶液为模型体系,实验测量不同浓度下的电导率,并结合迁移率和分子运动理论分析离子与水分子的碰撞机制,进而计算其热运动的有效碰撞截面。该工作不仅可加深对水微观输运行为的理解,而且可以作为教学案例,用于加强学生对电解质输运及分子热运动的理解,激发其对物理实验结果与理论计算之间联系思考。同时,实验分析结果具有以下潜在的应用价值:(1)为分子动力学模拟中参数化碰撞模型提供实验参考,有助于提升溶液体系模拟的准确性^[27]; (2)为理解生物离子通道中离子迁移行为提供支持,特别是在细胞内外离子平衡及其传导机制研究中^[28]; (3)在环境监测与工程过程中,涉及水中污染物迁移、电解水处理等过程中,离子迁移与碰撞过程的研究可为工程优化提供理论依据^[29]。

1 实验原理及过程

1.1 实验原理

在KCl稀溶液中, K^+ 和 Cl^- 的质量近似相等且离子之间的间距远大于其尺度,同时离子数量远小于水分子数量。因此,与离子和水分子之间的碰撞相比,离子之间的碰撞可以忽略不计。在平衡态下,离子由于和水分子的无规则碰撞而受到无规则力的作用。若在溶液中施加一个微小的均匀电场,则离子将在无规则力的基础上加上一个外力,一段时间后其在外力的方向上有一些净移动,即在无规则运动上叠加了一个漂移运动。电解质溶液中离子的漂移运动引起宏观的电流效应。从微观角度分析,每个离子除了它的无规则运动外,在任何时刻,还具有自上一次碰撞起由外

力引起的附加速度,附加速度的平均值正是其漂移速度。假设外电场是弱场,则离子的漂移速度可表述为 $v = \mu_i E q$,其中 E 表示电场强度, q 为离子的电荷量, μ_i 为离子的迁移率。电解质溶液中粒子间的平均碰撞时间是系统平均能量的函数,仅仅通过平均能量间接地依赖于外电场。若外电场特别弱时,平均碰撞时间 τ 与外场无关,这时离子的漂移速度和外电场力成正比。同时,离子的迁移率可以表述为 $\mu_i = \tau/m_i$,其中 m_i 是离子的质量, τ 是平均碰撞时间。

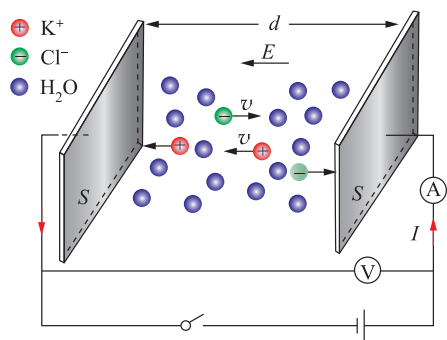


图1 KCl稀溶液电导率测试原理图

如图1所示,在KCl稀溶液中引入正对的金属极板,把它们和电池连接,在电场的作用下, K^+ 和 Cl^- 向极板发生漂移运动,形成电流,溶液中的水分子起到电阻的行为。根据电流的定义: $I = n_i q v S$, n_i 是单位体积内离子的数目, S 是极板的表面积。假设极板间的距离 d 很小,极板间的电场是匀强电场 $E = U/d$ 。因此我们可以得知:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{Id}{US} = \frac{n_i q^2 \tau}{m_i} = \mu_i n_i q^2 \quad (1)$$

其中, σ 是电导率, ρ 是电阻率。式(1)表明如果知道电解质溶液中的溶剂、离子的数密度及其带电量,通过实验测试溶液的电导率可以获得离子的迁移率,同时可以获得电解质溶液中粒子间的平均碰撞时间。然而,库仑相互作用溶液中每个离子周围会形成离子云,它对带电离子形成屏蔽效应,屏蔽效应会导致离子的迁移率发生变化。屏蔽效应对迁移率的影响可以从以下两个方面分析:首先,离子的运动会改变离子云的电荷分布,从而引起一个附加电场作用于离子。其次,离子的运动引起溶剂水的运动,从而引起离子的附加“漂移”。这两个方面的影响分别称为弛豫效应和电泳效应^[19]。离子云的线度可以表述为德拜

半径,其大小与溶液中的离子浓度相关,因此离子的迁移率受到离子浓度和溶剂水的影响。L. Onsager提出的极限定律表明当电解质溶液的离子浓度趋于零时,离子迁移率趋于恒定极限值。所以,在弱电场下,测量KCl稀溶液的电导率,可以得到溶液中离子和水分子的碰撞信息以及溶剂水的性质。

1.2 实验过程

实验采用0.01mol/L的氯化钾标准滴定溶液、超纯水以及高精度数字COM-100电导率测试仪。标准KCl溶液浓度的精确度为 10^{-4} mol/L,超纯水在25℃环境下 $\sigma \leq 0.055 \mu\text{s}/\text{cm}$,电导率测试仪的工作电压为3V,电导率的测量精度为 $0.1 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。利用超纯水稀释标准KCl溶液配制不同浓度的待测溶液。在室温环境下,快速测量不同浓度KCl溶液的电导率。

2 结果与讨论

2.1 离子迁移率 and 水的黏度

表1中给出了不同浓度KCl稀溶液的电导率测试结果。溶液中离子的数密度根据 $n_i = c N_A \times 10^3$ 计算得到, c 表示离子的浓度, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 是阿伏伽德罗常数。离子迁移率 μ_i 由公式(1)计算得到,其中离子电荷量取 $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C。由表1中的实验数据可知,KCl稀溶液的电导率随浓度的递减呈现递减趋势。然而,迁移率随浓度的递减呈现增加的趋势。

表1 不同浓度KCl水溶液的电导率和迁移率

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$n_i/(1 \cdot \text{m}^{-3})$	$\mu_i/(\text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$
10	142	6.02	0.919
5	73.4	3.01	0.950
2.5	37.8	1.51	0.976
1.25	19.2	0.735	0.994
0.625	9.68	0.376	1.003

注:浓度 c 和电导率 σ 的实际值是表中数据乘以 10^{-3} ,数密度 n_i 的实际值是表中数据乘以 10^{24} ,迁移率 μ_i 的实际值是表中数据乘以 10^{12} 。

图2显示KCl水溶液的电导率随离子浓度的变化关系。图2中的纵坐标为归一化的电导率,归一化的方式为实验测量值除以最大测量值,横坐标表示浓度。图中的黑色球代表实验测试的数

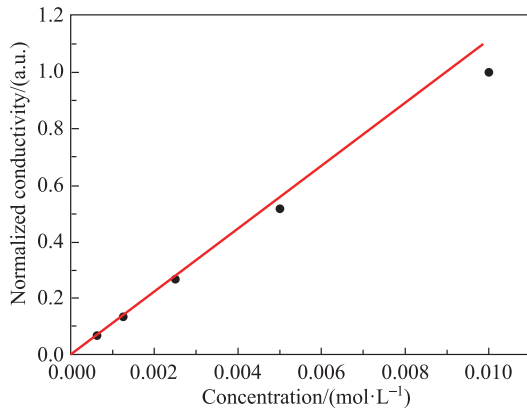


图2 电导率与离子浓度的关系

值点,灰色的直线为坐标原点和浓度为 $6.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 数据点的连线。由式(1)可知离子浓度为零时,电导率为零。假设离子迁移率是常数,则直线的斜率与迁移率成正相关性。图2显示当浓度小于 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,电导率随浓度接近线性变化;当浓度大于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,实验数据点明显偏离直线,且在直线的下部区域。这表明离子迁移率与溶液中的离子浓度相关,且在浓度很小的情况下,离子迁移率趋近于恒定值。

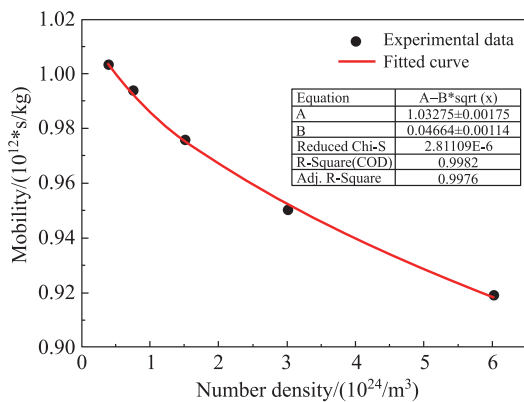


图3 迁移率与离子数密度的关系

为了更直观的呈现离子的迁移率与浓度之间的变化关系,图3给出离子的迁移率 μ_i 与离子的数密度 n_i 之间的关系。黑色球代表由式(1)计算得到的迁移率,灰色曲线为实验数据的拟合曲线,拟合函数为 $y = A - B\sqrt{x}$,其中 $A = 1.0328 \pm 0.0018$ 和 $B = 0.0466 \pm 0.0011$ 。从实验数据的拟合曲线可以得知 μ_i 和 $\sqrt{n_i}$ 呈线性关系,且随 n_i 的增加而减小。如果考虑弛豫效应和电泳效应的影响,则强电解质溶液中的离子迁移率可以表述为^[19]

$$\mu_i^{(n_i)} = \mu_i^{(0)} - \frac{\mu_i^{(0)} q^2 \beta}{12\pi\epsilon_r T D (1 + \sqrt{\beta})} - \frac{1}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

其中,右边第二项是弛豫效应项,第三项是与水分子运动有关的电泳效应项,对于强电解质溶液 $\beta = 1/2$, η 是水的黏度, ϵ_r 是水的电容率, $D = \sqrt{\epsilon_0 k T / 2n_i q^2}$ 是电解液中的德拜屏蔽半径^[30]。因此,在 KCl 稀溶液中,式(2)中的后两项均与 $\sqrt{n_i}$ 成正比。在离子浓度较低、离子间相互作用可忽略的情况下,该理论公式可近似简化为: $\mu_i^{(n_i)} = \mu_i^{(0)} - C\sqrt{n_i}$,其中 C 为与弛豫效应、电泳效应和溶液参数(如介电常数、黏度等)相关的常数项。由此可见,图3中的拟合函数正是理论公式在低浓度极限下的线性近似形式,其系数 B 可用来估算水的黏度等宏观参数。从实验数据的拟合中可以得知 $\mu_i^{(0)} = (1.0328 \pm 0.0018) \times 10^{12} \text{ s/kg}$, $\mu_i^{(0)}$ 是 $n_i \rightarrow 0$ 时离子的迁移率。本实验选用 KCl 稀溶液为模型体系进行分析主要是考虑其离子种类相对对称且质量接近,在电解质溶液中讨论离子迁移率时,弛豫效应和电泳效应是两种主要的修正因素。它们都源自离子在溶液中的运动会扰动周围介质。但是在某些物理条件下,弛豫效应可以近似忽略,只考虑电泳效应。我们的实验设计主要满足以下5个方面:(1)离子浓度极低;(2)离子种类相对对称且质量接近;(3)外加电场足够微弱(弱场近似);(4)快速准确测试;(5)高介电常数的溶剂(如水)。这样当 $n_i \rightarrow 0$ 时,式(2)中弛豫效应项可以忽略不计,仅考虑与水分子的运动相关的电泳效应。因此,拟合函数中的系数 $B = (q/3\pi\eta) \sqrt{1/(2\epsilon_0 k T)}$,可以计算得到水的黏度 $\eta = 1.35 \pm 0.03 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。数值计算中取真空电容率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$,玻尔兹曼常数取 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = 300 \text{ K}$, $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

2.2 有效碰撞截面

讨论 KCl 稀溶液中离子和水分子间的碰撞过程时,仅仅考虑离子和水分子的平动,因此忽略它们的内部结构。在实验室参考系中,假设它们的平动速度分别为 \vec{v}_1 和 \vec{v}_2 ,质量分别为 m_i 和 m_w ,则质心速度可以表述为 $\vec{v}_C = (m_i \vec{v}_1 + m_w \vec{v}_2) / (m_i + m_w)$ 。在质心参考系中讨论碰撞过程更为简单^[31],图4显示质心参考系中观察两个粒子的碰撞过程,把离子和水分子等效为半径分别为 R_1

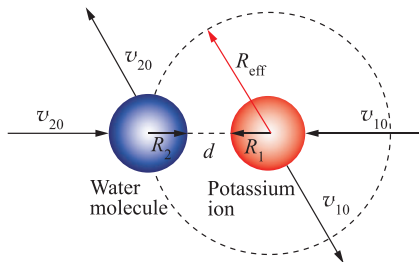


图4 在质心参考系中水分子和离子碰撞过程的示意图

和 R_2 的硬球形粒子^[32,33]。在质心系中它们的速度分别为 $\vec{v}_{10} = -m_w(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)/(m_i + m_w)$ 和 $\vec{v}_{20} = m_i(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)/(m_i + m_w)$ ，它们彼此以相对速度 $\vec{v}_r = \vec{v}_{20} - \vec{v}_{10} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ 靠近，由守恒定律可知碰撞后各粒子的速度大小不变，方向发生变化。在平衡态时，相对于质心的运动方向来说，相对速度在任意方向的概率是相等的，即相对速度的方向和质心运动方向无关。同时，在经典统计学中，粒子动量的概率分布与系统内粒子间的相互作用类型或外场的类型完全无关，如果粒子是多原子分子，则分子的整体平动仍然服从麦克斯韦分布^[11]。这是因为分子的平动动能可以独立地从分子的动能中分离出来，与分子的转动以及分子内部的振动性质无关。因此，在质心参考系中，不讨论单个分子的平动，而考虑一对分子的相对平动时，相对平动速度的分布也具有麦克斯韦速度分布同样的形式。离子和水分子相对平动动能表述为 $\frac{m^* \vec{v}_r^2}{2}$ ，其中 $m^* = m_i m_w / (m_i + m_w)$ 是约化质量， \vec{v}_r 是相对速度。因此我们可以得知它们相对平动的速率分布函数^[17]

$$f(v_r)dv_r = 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT} \right)^{3/2} v_r^2 e^{-m^* v_r^2 / 2kT} dv_r \quad (3)$$

其中， k 是玻尔兹曼常数， T 为开尔文温度。

粒子间的碰撞可能伴随着各种不同的过程，比如散射或者分解为原子等。两个粒子是否发生碰撞过程取决于碰撞截面的大小，有效碰撞截面具有面积的量纲^[34]。假设一个给定的粒子同其他粒子碰撞时，碰撞过程的有效截面可以定义为单位时间内发生这种碰撞的概率与粒子流密度的比值。因此，我们可以得到单位时间内离子与水分子发生碰撞同时伴随有效截面为 Ω 的碰撞次数可以表述为

$$\frac{1}{\tau} = n_w 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \Omega v_r^3 e^{-m^* v_r^2 / 2kT} dv_r \quad (4)$$

其中， n_w 是单位体积内水分子的数目。通过分部积分运算可知 $\frac{1}{\tau} = n_w \Omega \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}$ 。代入数值进行计算得到离子和水分子的有效碰撞截面为 $6.13 \times 10^{-17} \sim 6.32 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ ，其中离子取 K^+ 且 $m_i = 6.49 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ，平均碰撞时间取 $\tau = \mu_i^{(0)} m_i = (6.69 \pm 0.01) \times 10^{-14} \text{ s}$ ，水分子的数密度取 $n_w = 3.35 \times 10^{28} \text{ 个/m}^3$ ，质量取 $m_w = 2.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ，温度取 $T = 300 \text{ K}$ 。如图4所示， K^+ 和水分子的有效碰撞截面可以等效为 $\Omega = \pi R_{\text{eff}}^2$ ，其中 $R_{\text{eff}} = R_1 + R_2 + d$ 为有效半径。代入数值计算得到 $R_{\text{eff}} = 442 \sim 448 \text{ pm}$ ， K^+ 和水分子的半径^[35,36] 分别约为 $R_1 = 200 \text{ pm}$ 和 $R_2 = 133 \text{ pm}$ ，则 $d = 109 \sim 115 \text{ pm}$ 。计算结果表明碰撞过程存在粒子间的相互作用。考虑水分子是由两个氢原子和一个氧原子组成的极性分子，可以等效为电偶极子。在碰撞的过程中， K^+ 和水分子存在库仑相互作用，导致它们的有效碰撞截面比实际颗粒的截面积大。

3 结论

接近平衡但又处于非平衡状态的体系中，往往存在由微扰驱动的线性输运过程，其本质与体系中微观粒子的热运动与碰撞行为密切相关。本文基于 KCl 稀溶液的电导率实验测量，研究了离子在水溶液中的输运过程。依据 L. Onsager 在电解质溶液理论中提出的极限定律，通过对实验数据进行拟合分析，得出离子浓度趋于零时，迁移率趋近于恒定极限值 $\mu_i^{(0)} = (1.0328 \pm 0.0018) \times 10^{12} \text{ s/kg}$ 。同时，利用拟合参数反推出溶剂水的黏度为 $\eta = 1.35 \pm 0.03 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。在弱电场近似下，结合迁移率与离子质量的关系，计算得到 K^+ 离子与水分子的平均碰撞时间为 $\tau = (6.69 \pm 0.01) \times 10^{-14} \text{ s}$ 。本文进一步基于等效硬球模型，结合麦克斯韦速度分布，估算了离子与水分子碰撞过程中包含库仑相互作用的有效碰撞截面，并得出其对应的有效截断半径为 $R_{\text{eff}} = 442 \sim 448 \text{ pm}$ 。上述结果表明，离子与水分子之间的碰撞不仅受限于几何接触，更受到电荷间长程库仑作用的显著影响，实验结果对后续分子动力学模拟与微观输运机制建模提供了有价值的参数支持。值得一提的是，本文研究内容紧密结合大学物理和统计物理中的

基本概念,如漂移速度与电导率、迁移率与碰撞时间、麦克斯韦分布、质心参考系分析及硬球碰撞模型等。相关理论推导与实验分析过程可作为教学案例用于“大学物理”“热学”“统计物理”等课程中,帮助学生在理解抽象模型与公式的同时,培养其从实验现象中构建物理模型的能力,实现科研与教学的有机融合。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Y, CREMER P S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series[J]. *Current opinion in chemical biology*, 2006, 10(6): 658-663.
- [2] MARX D, TUCKERMAN M E, HUTTER J, et al. The nature of the hydrated excess proton in water[J]. *Nature*, 1999, 397(6720): 601-604.
- [3] HEADRICK J M, DIKEN E G, WALTERS R S, et al. Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters[J]. *Science*, 2005, 308(5729): 1765-1769.
- [4] SHI C, HE Y, HENDRIKS K, et al. A single NaK channel conformation is not enough for non-selective ion conduction [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 717.
- [5] 张锡奇, 闻利平, 江雷. 低维限域结构中水与物质的输运[J]. *物理学报*, 2019, 68(1): 018801.
- ZHANG X Q, WEN L P, JIANG L. Water and mass transport in low-dimensional confined structures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(1): 018801. (in Chinese)
- [6] 胡钧, 高崑. 界面水与催化. *物理学报*, 2019, 68(1): 016803.
- HU J, GAO Y. Interfacial water and catalysis[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(1): 016803. (in Chinese)
- [7] CHABAN V V, PREZHDO O V. Ionic and molecular liquids: working together for robust engineering[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2013, 4(9): 1423-1431.
- [8] YANG Q, XING H, SU B, et al. Improved separation efficiency using ionic liquid cosolvent mixtures as the extractant in liquid-liquid extraction: a multiple adjustment and synergistic effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 334-342.
- [9] MÖRTERS P, PERES Y. *Brownian motion* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [10] EINSTEIN A. On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat[J]. *Annalen der Physik*, 1905, 17(549-560): 208.
- [11] LEE L L. *Molecular thermodynamics of electrolyte solutions* [M]. Singapore: World Scientific, 2021.
- [12] VAHEDI V, SURENDRA M. A Monte Carlo collision model for the particle-in-cell method: applications to argon and oxygen discharges[J]. *Computer Physics Communications*, 1995, 87(1-2): 179-198.
- [13] SCHERAGA H A. Interactions in aqueous solution[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1979, 12(1): 7-14.
- [14] PRIETO M. Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2009, 70(1): 47-85.
- [15] SAVRASOV S Y. Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(23): 16470.
- [16] FUOSS R M, KRAUS C A. Properties of electrolytic solutions. III. The dissociation constant[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1933, 55(3): 1019-1028.
- [17] 朗道, 栗弗席兹 E M. *统计物理学 I* [M]. 束仁贵, 束莼, 译. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- LANDAU L D, LIFSHITZ E M. *Statistical physics I* [M]. SHU R G, SHU C. Trans. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2021. (in Chinese)
- [18] 李以圭, 陆九芳. *电解质溶液理论* [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- LI Y G, LU J F. *Theory of electrolyte solutions* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005. (in Chinese)
- [19] 栗弗席兹著 E M, 皮塔耶夫斯基 Л. П. *物理动力学* [M]. 徐锡申, 徐春华, 黄京民, 译. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- LIFSHITZ E M, PITAEVSKII L P. *Physical kinetics* [M]. XU X S, XU C H, HUANG J M. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2020. (in Chinese)
- [20] PITTTS E, TABOR B E. Concentration dependence of electrolyte conductance. Part 2. —Comparison of experimental data with the Fuoss-Onsager and Pitts treatments [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1970, 66: 693-707.
- [21] CHEN M S, ONSAGER L. The generalized conductance equation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(21): 2017-2021.
- [22] FUOSS R M. Conductance-concentration function for the paired ion model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(22): 2427-2440.
- [23] BEŠTER-ROGAČ M, FEDOTOVA M V, KRUCHININ S E, et al. Mobility and association of ions in aqueous solutions: the case of imidazolium based ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(41): 28594-28605.
- [24] CHOWDHURI S, CHANDRA A. Molecular dynamics simulations of aqueous NaCl and KCl solutions: Effects of ion concentration on the single-particle, pair, and collective dynamical properties of ions and water molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(8): 3732-3741.
- [25] 陈宇. 耗散响应理论及其在开放系统中的应用[J]. *物理学报*, 2021, 70(23): 230306.
- CHEN Y. Dissipative linear response theory and its applications in open quantum systems[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(23): 230306. (in Chinese)

- [26] MARTÍNEZ L. Measuring the conductivity of very dilute electrolyte solutions, drop by drop[J]. *Quimica Nova*, 2018, 41: 814-817.
- [27] CHOWDHURI S, CHANDRA A. Molecular dynamics simulations of aqueous NaCl and KCl solutions: Effects of ion concentration on the single-particle, pair, and collective dynamical properties of ions and water molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(8): 3732-3741.
- [28] SHI C, HE Y, HENDRIKS K, et al. A single NaK channel conformation is not enough for non-selective ion conduction[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 717.
- [29] YANG Q, XING H, SU B, et al. Improved separation efficiency using ionic liquid-cosolvent mixtures as the extractant in liquid-liquid extraction: a multiple adjustment and synergistic effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 334-342.
- [30] 范宝路,周雷,刘阳. 基于静电学讨论蛋白质分子的聚沉现象[J]. *大学物理*, 2022, 41(6): 60-64.
FAN B L, ZHOU L, LIU Y. Discussion the aggregation phenomenon of protein molecules based on electrostatics [J]. *College Physics*, 2022, 41(6): 60-64. (in Chinese)
- [31] 朗道,栗弗席兹 E M. 力学[M]. 李俊峰,鞠国兴,译. 第五版. 北京:高等教育出版社, 2019.
LANDAU L D, LIFSHITZ E M. *Mechanics*[M]. LI J F, JU G X. Trans. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2019. (in Chinese)
- [32] CIOTTA F, TRUSLER J P M, VESOVIC V. Extended hard-sphere model for the viscosity of dense fluids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 363: 239-247.
- [33] KOSINSKI P, BALAKIN B V, KOSINSKA A. Extension of the hard-sphere model for particle-flow simulations[J]. *Physical Review E*, 2020, 102(2): 022909.
- [34] HAGELAAR G J M, DONKO Z, DYATKO N. Modification of the Coulomb logarithm due to electron-neutral collisions [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(2): 025004.
- [35] MARCUS Y. Ionic radii in aqueous solutions[J]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(8): 1475-1498.
- [36] SCHULTZ S G, SOLOMON A K. Determination of the effective hydrodynamic radii of small molecules by viscometry[J]. *The Journal of general physiology*, 1961, 44(6): 1189-1199. ■

(上接第 227 页)

- JI L L, LI Y, JIANG Z L, et al. Design of lithium battery intelligent charger[J]. *Electronic Science and Technology*, 2016(2): 159-162. (in Chinese)
- [11] 郭光明,王秀华. USB 手机充电器的设计[J]. *电子科技*, 2008(9): 33-35.
GUO G M, WANG X H. Design of USB mobile phone charger[J]. *Electronic Science and Technology*, 2008(9): 33-35. (in Chinese)
- [12] 廖慧敏,张朝晖,孙可芊,等. 霍尔效应测量磁场实验中副效应的研究[J]. *物理实验*, 2016(11):36-40.
LIAO H M, ZHANG Z H, SUN K Q, et al. Study on side effects in magnetic field measurement experiments of Hall effect[J]. *Physical Experiment*, 2016(11): 36-40. (in Chinese)
- [13] 汪焱,金芳洲. 对霍尔效应实验中副效应的研究及其消除方法探讨[J]. *广西物理*, 2024, 45(4): 23-26.
WANG Y, JIN F Z. Research on side effects in Hall effect experiments and discussion on their elimination methods [J]. *Guangxi Physics*, 2024, 45(4): 23-26. (in Chinese) ■