

电解质溶液理论导论

黄子卿

科学出版社

电解质溶液理論导論

黃 子 卿

科 学 出 版 社

1 9 6 4

內 容 簡 介

本书介紹电解質溶液理論的基本內容,从微觀結構出发,說明它的靜态性質,如离子水化、离子締合、盐效应和热力学函数,以及动态机理,如电导、扩散等,使讀者(特別是溶液理論和电化学工作者)对这门科学的現代面貌有一个鳥瞰的了解。

电 解 質 溶 液 理 論 导 論

黃 子 卿

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/27

1964 年 8 月第一次印刷 印张：6 2/27

道精：0001—2,450 插圖：3

报平：0001—7,650 字数：131,000

統一书号：13031·1961

本社书号：3017·13—3

定价：[科七] 道精本 1.80 元
报平本 0.90 元

序

本书是根据作者在北京大学所授的“溶液理論专门化”課程的讲义加以修改和扩充写出的，目的是把电解质溶液理論的現狀及其发展趋势介紹給高年級学生和研究生。电解质溶液理論范围很广，不可能在一本小书中叙及全面，因此作者有意識地略去下面各題：弱电解质，混合电解质，聚电解质，絡离子和熔盐。前二者用热力学方法处理，有关的微观理論实是寥寥无几；后三者的性質和一般电解质溶液的性質大不相同，不是电化学和溶液理論家兴趣所在。作者只选择下面六个課題：(1) 基本概念；(2) 离子水化；(3) 非絡合式电解质的离子互吸理論；(4) 离子絡合；(5) 电解质溶液的扩散；(6) 盐效应。(1)是必需的电解质溶液的热力学知識；(3) 包含經典的德拜-休克耳-盎薩格(Debye-Hückel-Onsager)离子互吸理論及其发展；(2)，(4)，(5)和(6)的主要內容是二、三十年來这些方面的新发展，基本上代表目前电解质溶液理論的面貌。

在短短的五章(二至六)理論里，作者不可能把这五个課題中的各式各样的理論都作介紹，因此必有取舍。下面是“舍”的原則：(1) 理論有問題者，例如爱根和威克(Eigen and Wicke)的浓溶液理論；(2) 理論的模型和計算的結果与前人无大差別者，例如德拜以后許多靜电作用的盐效应理論；(3) 理論对象的重要性太小者，例如伏阿斯和克劳斯(Fuoss and Kraus)的“三离子絡合”的統計理論；(4) 理論不够成熟者，例如博克里斯(Bockris)等的盐效应公式；(5) 模型新异，有无問題尙待時間考驗者，例如薩莫伊洛夫(Самойлов)的离子水化理論；(6) 一方面理論不是一两节能够闡明，另一方面它已有专书行世者。关于(6)作者意在下面三个理論：

(a) 格尔内 (Gurney) 的“离子过程”理论；专著是 Gurney, *Ionic Processes in Solution*, 1953.

(b) 盎薩格-伏阿斯-金 (Kim) 的新电解导电理论；专著是 Fuoss and Accasina, *Electrolytic Conductance*, 1959.

(c) 迈耶和泊利亚 (Mayer and Poirier) 的“离子羣” (ionic clusters) 理论；专著是 Friedman, *Ionic Solution Theory*, 1962.

理论进展的最后形式往往是数学公式。作者认为每个理论所占的篇幅应该和它的价值(或重要性)成正比,因此本书中的理论公式有些是经过详细推导而后得出的,有些只有物理意义的叙述,没有详细的推导。凡是古典的物理公式,作者只采用而不推导,例如泊松 (Poisson) 公式和斐克 (Fick) 定律。凡非基本理论、重要性不大的公式,作者不作推导,例如阿薩姆 (Assam) 的计算离子水化数的统计理论。虽是基本理论,却只能用在象征性的溶液(如 0.001 *N*),而推导过程特别冗长者亦不予推导,例如盎薩格的极限电导公式。过长的推导不仅使价值和篇幅间的比例互不相称,还会使读者沉醉于数学过程,忘记科学本身,产生喧宾夺主的情况。另一方面,实践是理论评价的重要因素。如果一个理论只有很强的数学逻辑性,没有多大的实践意义,它象街亭的馬謖,紙上談兵,头头是道,而临陣考驗,則全綫垮台。不过这样理论仍有它的地位,正如馬謖仍可用作軍事參謀,但不应占太长的篇幅耳。实践和严格的科学性是理论的重要标准,而二者并不决定于所用数学的多少和深浅也。

根据上面的看法,作者略去某些理论,簡化了另一些理论(其他理论不作簡化),因此本书是名符其实的“导論”。关于略去的理论,絕大部分仍在书中提及,因此,如讀者不同意作者的看法,可以从书中列出的題目按照自己的兴趣寻书閱讀。

凡是在标准书中[例如哈奈德-欧文 (Harned-Owen), 罗宾孙-斯托克斯 (Robinson-Stokes) 的书]已有详细叙述的理论,作者只举出书名,不再列出原始文献(因为实在太多了)。本书所举的原始文献只有两种:(1) 尚未上标准书者;(2) 书中虽有而語焉不

詳者。本书只是一个提綱挈領的导論，在讀此书后，讀者必須进而閱讀內容更为丰富的标准书。在这些书中，本书沒有列出的原始文献都有詳細目录。

唐有祺教授曾与作者討論本书中某一部分，予作者有益的启发。其次，任觉同志曾閱讀第四章的“核磁共振法”一节，并提出补充意見。最后，科学出版社王丽云同志曾对手稿作詳細的校对，并代作者做出“中外文人名对照表”。对以上諸同志，作者表示衷心感謝。

•
黃子卿

1964年2月

目 录

第一章 基本概念

不同标度的溶液组成的相互关系	1
不同组成标度的活度系数的相互关系	2
电解质活度和离子活度	4
标准状态	7
渗透系数	8
偏克分子热函、热容、体积和熵	10
部分离解的电解质的活度系数	12

第二章 离子水化

引言	16
晶格能	16
溶解热和溶剂化热	18
水的性质和结构	20
离子对水的结构的影响	22
离子对水的介电常数的影响	25
离子水化熵	27
离子水化自由能、水化热和水化熵的理论计算	31
离子水化数	33

第三章 非缔合式电解质的离子互吸理论

引言	39
离子雾及其电位	41
离子雾的厚度	46
电解质的活度系数	47
活度系数的极限公式和其他公式	49

和实验比較	50
其他热力学性质	53
浓溶液的活度系数理論	58
电导理論和益薩格的极限公式	63
較高浓度的电导	69
离子迁移数	73

第四章 离子結合

引言	75
卜耶隆的离子結合理論	76
离子結合理論的实验証明	80
伏阿斯的离子結合理論	82
三离子物的形成	85
电导法測定离解常数	89
水溶液中的离子对	93
“真离解度”的測定法	98
“局部水解”的假說	103

第五章 电解質溶液的扩散

引言	106
关于溶液扩散的基本概念	107
边界条件和扩散类型	108
单独电解質的扩散	112
扩散中的电泳效应	116
結合式电解質的扩散	119
自扩散	121
浓溶液的扩散	123

第六章 盐效应

引言	131
靜电作用理論 I. 德拜-麦考雷理論	132
靜电作用理論 II. 德拜理論	136
和实验比較	142

熵效应理論·····	143
內压力理論·····	146
范德华力理論·····	149
中外文人名对照表 ·····	155

第一章 基本概念

不同标度的溶液组成的相互关系

在理論方面，溶液的組成一般都用克分子分数 x 来表达，但是水溶液的組成习惯用体积克分子浓度 c 或重量克分子浓度 m 来表达，而水溶液的实验数据是最多的，因此，把这三种不同标度的溶液组成的相互关系弄清，对轉換計算是有帮助的。令 A 为溶剂，B 为溶质，假如在体积 V 内有 N_A 克分子溶剂， N_B 克分子溶质，令 ρ_A 和 ρ 为溶剂和溶液的密度， M_A 和 M_B 为溶剂和溶质的分子量，我們得出下面四式：

$$\rho V = N_A M_A + N_B M_B \quad (1.1)$$

$$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (1.2)$$

$$c = \frac{1000 N_B}{V} \quad (1.3)$$

$$m = \frac{1000 N_B}{N_A M_A} \quad (1.4)$$

首先导出 c 和 x_B 与 m 的关系。把公式 (1.1) 的 V 代入公式 (1.3)：

$$\begin{aligned} c &= \frac{1000 N_B \rho}{N_A M_A + N_B M_B} = \frac{1000 N_B \rho / (N_A + N_B)}{(N_A M_A + N_B M_B) / (N_A + N_B)} \\ &= \frac{1000 \rho x_B}{x_A M_A + x_B M_B} \end{aligned} \quad (1.5)$$

这就是 c 和 x_B 的关系。若采用重量克分子浓度， $N_A M_A = 1000$ 克， $N_B = m$ ，

$$c = \frac{1000 N_B \rho}{N_A M_A + N_B M_B} = \frac{1000 m \rho}{1000 + m M_B} = \frac{m \rho}{1 + 0.001 m M_B} \quad (1.6)$$

这就是 c 和 m 的关系。

其次是 m 和 x_B 与 c 的关系。从公式(1.4)，

$$m = \frac{1000N_B/(N_A + N_B)}{N_A M_A/(N_A + N_B)} = \frac{1000x_B}{x_A M_A} \quad (1.7)$$

解公式(1.6)求 m ，得

$$m = \frac{c}{\rho - 0.001 c M_B} \quad (1.8)$$

最后是 x_B 和 c 与 m 的关系。令 $x_A = 1 - x_B$ ，代入公式(1.5)并求解 x_B ，得

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{c M_A}{1000 \rho + c(M_A - M_B)} \\ &= \frac{0.001 c M_A}{\rho + 0.001 c(M_A - M_B)} \end{aligned} \quad (1.9)$$

用同样办法解公式(1.7)求 x_B ，得

$$x_B = \frac{0.001 m M_A}{1 + 0.001 m M_A} \quad (1.10)$$

不同組成标度的活度系数的相互关系

以浓度表示的理想溶液定律并不合乎实际溶液的性质，因此我们采用活度 a_B 代替 x_B ， c 或 m 。我们可以从活度本身出发，作活度系数的定义：

$$a_B = f x_B = y' c = \gamma' m \quad (1.11)$$

式中 f ， y' 和 γ' 分别为克分子分数标度，体积克分子标度和重量克分子标度的活度系数。活度系数的必要条件是：当浓度接近零时，它的值等于 1。

我们试求 f ， y' 和 γ' 三个活度系数的相互关系。从公式(1.11)和(1.9)得

$$y' = \frac{x_B}{c} f = \frac{0.001 M_A}{\rho + 0.001 c(M_A - M_B)} f \quad (1.12)$$

从公式(1.11)和(1.10)得

$$\gamma' = \frac{x_B}{m} f = \frac{0.001 M_A}{1 + 0.001 m M_A} f \quad (1.13)$$

从公式(1.11)和(1.6)得

$$y' = \frac{m}{c} \gamma' = \frac{1 + 0.001 m M_B}{\rho} \gamma' \quad (1.14)$$

从公式(1.11)和(1.8)得

$$\gamma' = \frac{c}{m} y' = (\rho - 0.001 c M_B) y' \quad (1.15)$$

在无限稀释时, $a_B \approx x_B$, 因此 $f \approx 1$. 拿这个条件做标准, 我们看看当 c 和 m 接近于零时, y' 和 γ' 是否接近于 1. 当 $c \approx 0$ 或 $m \approx 0$ 时, $x_B \approx 0$, $f \approx 1$, $\rho \approx \rho_A$, 根据公式(1.12)和(1.13)我们得

$$y' \approx 0.001 M_A / \rho_A \quad (1.16)$$

$$\gamma' \approx 0.001 M_A \quad (1.17)$$

即, 在无限稀释时, y' 和 γ' 并不接近于 1.

为了解决这个矛盾, 我们从化学势角度考虑活度系数的定义. 令 μ_B 为溶质的化学势, 根据公式(1.11)的活度定义:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^{\circ'} + RT \ln y' c \\ &= \mu_B^{\circ'} + RT \ln \gamma' m \end{aligned}$$

这两个公式各有一个和浓度无关的任意参数. 我们把它改写如下:

$$\mu_B = \mu_B^{\circ'} + RT \ln \frac{1000 \rho_A y'}{M_A} c - RT \ln \frac{1000 \rho_A}{M_A}$$

$$\mu_B = \mu_B^{\circ'} + RT \ln \frac{1000 \gamma'}{M_A} m - RT \ln \frac{1000}{M_A}$$

在上面两式中右边最后一项都和浓度无关, 可以归并入 $\mu_B^{\circ'}$. 因此我们令

$$\mu_{B(c)}^{\circ} = \mu_B^{\circ'} - RT \ln \frac{1000 \rho_A}{M_A}$$

$$\mu_{B(m)}^{\circ} = \mu_B^{\circ'} - RT \ln \frac{1000}{M_A}$$

然后对两种浓度标度的活度系数下新的定义:

$$y = \frac{1000 \rho_A}{M_A} y' \quad (1.18)$$

$$\gamma = \frac{1000}{M_A} \gamma' \quad (1.19)$$

从而得出

$$\left. \begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^{\circ(c)} + RT \ln yc \\ &= \mu_B^{\circ(m)} + RT \ln \gamma m \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

当 $c \approx 0$ 时,把公式(1.16)代入(1.18),即得 $y \approx 1$; 当 $m \approx 0$ 时,把公式(1.17)代入(1.19),即得 $\gamma \approx 1$. 因此新的活度系数满足这个条件:当 $x_B \approx 0$, $c \approx 0$ 和 $m \approx 0$ 时, $f \approx 1$, $y \approx 1$ 和 $\gamma \approx 1$. y 和 γ 叫做实用活度系数,而 f 叫做合理活度系数.

现在求 f , y 和 γ 的相互关系. 把公式(1.12)代入(1.18),即得

$$y = \frac{\rho_A}{\rho + 0.001 c(M_A - M_B)} f \quad (1.21)$$

把公式(1.13)代入(1.19),即得

$$\gamma = \frac{1}{1 + 0.001 m M_A} f \quad (1.22)$$

把公式(1.14)代入(1.18),再用公式(1.19)的 γ' ,得

$$\begin{aligned} y &= \frac{1000 \rho_A}{M_A} \frac{1 + 0.001 m M_B}{\rho} \frac{M_A}{1000} \gamma \\ &= \frac{(1 + 0.001 m M_B) \rho_A}{\rho} \gamma \end{aligned} \quad (1.23)$$

为了把公式(1.15)代入公式(1.19),再用公式(1.18)的 y' ,得

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1000}{M_A} (\rho - 0.001 c M_B) \frac{M_A}{1000 \rho_A} y \\ &= \frac{(\rho - 0.001 c M_B)}{\rho_A} y \end{aligned} \quad (1.24)$$

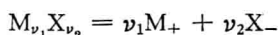
电解质活度和离子活度

前两节的公式用在电解质溶液,需要修正,因为电解质离解为正和负离子,不成个别分子. 令 μ_1 和 μ_2 为正和负离子的化学势, a_1 和 a_2 为它们的活度,那么

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln a_1, \quad \mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_2 \quad (1.25)$$

式中 μ_1° 和 μ_2° 为正和负离子在标准状态下的化学势. 假如电解

質 $M_{\nu_1}X_{\nu_2}$ 离解为 ν_1 个正离子和 ν_2 个负离子如下:



根据公式(1.25), 电解质的化学势 μ_B 是

$$\mu_B = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_1 \mu_1^\circ + \nu_2 \mu_2^\circ + RT(\nu_1 \ln a_1 + \nu_2 \ln a_2) \quad (1.26)$$

另一方面, 电解质活度 a 的定义是

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad (1.27)$$

μ_B° 是在标准状态下电解质的化学势。比较上面两式, 我们得出

$$\mu_B^\circ = \nu_1 \mu_1^\circ + \nu_2 \mu_2^\circ \quad (1.28)$$

$$a_B = a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \quad (1.29)$$

热力学的办法只能找出电解质的化学势和活度, 不能找出单独离子的化学势和活度, 因此公式(1.25)中的 μ_1, μ_2, a_1 和 a_2 只有假想存在的意义。我们采用电解质平均活度 a_{\pm} , 它的定义是

$$\left. \begin{aligned} \nu \ln a_{\pm} &= \nu_1 \ln a_1 + \nu_2 \ln a_2 \\ a_{\pm}^{\nu} &= a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} = a_B \end{aligned} \right\} \quad (1.30)$$

这里 $\nu = \nu_1 + \nu_2$, 同时公式(1.29)也用上了。把这个 a_B 表式代入公式(1.27), 得出

$$\mu_B = \mu_B^\circ + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (1.31)$$

这个 a_{\pm} 可以从实验测出, 有实际的意义。

尽管单独离子活度的存在是假想的, 在理论处理时, 我们并不能完全撇开它。因此我们还要叙述离子活度和活度系数。离子活度系数也分为三种, 一种是合理的 f_i 和两种是实用的 γ_i 和 y_i 。例如对正离子:

$$(a) f_1 = \frac{a_1(x_B)}{x_1}, \quad (b) \gamma_1 = \frac{a_1(m)}{m_1}, \quad (c) y_1 = \frac{a_1(c)}{c} \quad (1.32)$$

离子浓度 x_1, m_1 和 c_1 与电解质浓度 x_B, m 和 c 的关系是

$$(a) x_1 = \nu_1 x_B, \quad (b) m_1 = \nu_1 m, \quad (c) c_1 = \nu_1 c \quad (1.33)$$

关于电解质克分子分数 x_B , 存在着两个不同的定义:

$$\begin{aligned} x_B &= \frac{\nu m}{1000/M_A + \nu m} \\ x_B &= \frac{m}{1000/M_A + \nu m} \end{aligned} \quad (1.34)$$

溶液理論專家採用(1.34)式，因為它保存公式(1.33a)，使 x_1 的形式和 m_1 與 c_1 相似。根據這個定義：

$$x_A + \nu x_B = 1 \quad (1.35)$$

而不是 $x_A + x_B = 1$ 。

其次談三種電解質平均活度係數，它們是：

(a) 克分子分數標度：

$$f_{\pm} = a_{\pm}(x_B)/x_{\pm} = (f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2})^{1/\nu}$$

(b) 重量克分子標度：

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}(m)/m_{\pm} = (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2})^{1/\nu}$$

(c) 體積克分子標度：

$$y_{\pm} = a_{\pm}(c)/c_{\pm} = (y_1^{\nu_1} y_2^{\nu_2})^{1/\nu}$$

$$(1.36)$$

其中 x_{\pm} 叫做平均克分子分數， m_{\pm} 和 c_{\pm} 叫做平均重量和體積克分子濃度。它們的定義是：

$$(a) \quad x_{\pm}^{\nu} = x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} = (\nu_1 x_B)^{\nu_1} (\nu_2 x_B)^{\nu_2} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} x_B^{\nu}$$

$$(b) \quad m_{\pm}^{\nu} = m_1^{\nu_1} m_2^{\nu_2} = (\nu_1 m)^{\nu_1} (\nu_2 m)^{\nu_2} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} m^{\nu}$$

$$(c) \quad c_{\pm}^{\nu} = c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} = (\nu_1 c)^{\nu_1} (\nu_2 c)^{\nu_2} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} c^{\nu}$$

$$(1.37)$$

從公式(1.30)，(1.36)和(1.37)，我們得出

$$a_B(x) = [a_{\pm}(x)]^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} x_B^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} (f_{\pm} x_B)^{\nu}$$

$$a_B(\gamma) = [a_{\pm}(m)]^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} m^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} (\gamma_{\pm} m)^{\nu}$$

$$a_B(c) = [a_{\pm}(c)]^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} y_1^{\nu_1} y_2^{\nu_2} c^{\nu} = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} (y_{\pm} c)^{\nu}$$

$$(1.38)$$

電解質的克分子分數的定義已有改變，那麼 x_B 和 c 或和 m 的關係，即公式(1.9)和(1.10)以及 f 和 y 或和 γ 的關係，即公式(1.21)和(1.22)都要修改。公式(1.6)，(1.8)，(1.23)和(1.24)仍是對的，因為它們沒有 x_B 項。從公式(1.34)的 x_B 的定義，

$$x_B = \frac{m}{1000/M_A + \nu m} = \frac{0.001 m M_A}{1 + 0.001 \nu m M_A} \quad (1.39)$$

再把公式(1.8)的 m 值代入上式，得出

$$x_B = \frac{0.001 c M_A}{\rho + 0.001 c (\nu M_A - M_B)} \quad (1.40)$$

从公式(1.11)和(1.37),我們很容易証明

$$\gamma'_{\pm} = \frac{x_{\pm}}{m_{\pm}} f_{\pm} = \frac{x_B}{m} f_{\pm}$$

把这个公式和(1.39)式代入实用活度系数定义的公式(1.19),我們得出

$$\gamma_{\pm} = \frac{1000}{M_A} \frac{0.001 m M_A}{m(1 + 0.001 \nu m M_A)} f_{\pm} = \frac{f_{\pm}}{1 + 0.001 \nu m M_A} \quad (1.41)$$

$$f_{\pm} = (1 + 0.001 \nu m M_A) \gamma_{\pm} \quad (1.42)$$

同样地,把 $y'_{\pm} = x_B f_{\pm} / c$ 和公式(1.40)代入公式(1.18),我們得出:

$$\begin{aligned} y_{\pm} &= \frac{1000 \rho_A}{M_A} \frac{0.001 c M_A f_{\pm}}{c[\rho + 0.001 c(\nu M_A - M_B)]} \\ &= \frac{\rho_A f_{\pm}}{\rho + 0.001 c(\nu M_A - M_B)} \end{aligned} \quad (1.43)$$

$$f_{\pm} = \frac{1}{\rho_A} [\rho + 0.001 c(\nu M_A - M_B)] y_{\pm} \quad (1.44)$$

公式(1.23)和(1.24)如前不变,我們把它写在这里,并用上公式(1.6)和(1.8),得出

$$y_{\pm} = \frac{\rho_A}{\rho} (1 + 0.001 m M_B) \gamma_{\pm} = \frac{m \rho_A}{c} \gamma_{\pm} \quad (1.45)$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{1}{\rho_A} (\rho - 0.001 c M_B) y_{\pm} = \frac{c}{m \rho_A} y_{\pm} \quad (1.46)$$

有一点值得注意的是:温度和压力的变动引起溶液体积的变动,因而 c 也有变动,而 m 和 x_B 却没有影响。 c 只能在恆容下維持恆值,而恆温恆压是保証恆容的必要条件。因此,如果温度和压力需要改变,浓度标度最好是 m ,而不是 c 。

标准状态

在公式(1.27)里, μ_B° 是在任意的标准状态下电解质的化学势,那就是說,这个标准状态可以任意选择,例如一个純组分,一个飽和溶液或一个假想的溶液。关于溶剂,我們选择的标准状态是純溶剂。关于溶质的标准状态,我們不好选择純溶质,因为它往往

是固体,具有和溶液不同的性质。我们选择一个假想的溶液,作为电解质溶液的标准状态。这个溶液有下面的性质:

“对每个浓度标度,我们选择的标准状态是:当浓度减少到零时,按照该标度表示的平均离子活度系数值接近于1。这个条件可以用在任何温度和压力。”

根据标准状态的定义 $\mu_B = \mu_B^\circ$, 因此从公式(1.27)得出 $a_B = 1$, 那就是说,标准状态就是溶质活度等于1时的状态。但这并不是具有溶质活度等于1的实际溶液。例如在 25°C 下的 1.734 m 的 KCl 水溶液里,电解质的平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.577$ 。这里 $\nu_1 = \nu_2 = 1$, $\nu = 2$, 因此从公式(1.38)得出

$$a_B = (\gamma_{\pm} m)^2 = (1.734 \times 0.577)^2 = 1.000$$

这不过是数字的偶合,并不是 KCl 的重量克分子标度的标准状态。在另一温度,同样组成的溶液会有不同于1的活度。电解质溶液的标准状态是一个假想的溶液,它的平均重量克分子浓度(或体积克分子浓度,或克分子分数)等于1,同时它的平均离子活度系数,在任何温度和压力下,都为理想值1。这意味着,尽管溶质的浓度有这样高,它却有无限稀释溶液的理想性质。因此它叫做“假想的克分子溶液”。

一个错误的概念是把无限稀释溶液的状态看作标准状态。诚然,在无限稀释时,活度系数等于1,和标准状态一样;但是化学势中含有 $\ln m$ 一项,因此 μ_B 不等于 μ_B° 而等于 $-\infty$ 。但是溶质的偏克分子热函、热容和体积,在无限稀释下和在标准状态下,是相同的(见后面)。

渗透系数

在一般的溶液里,溶剂的量处于压倒优势,它的活度系数和1相差很小,衡量偏差毫不灵敏。例如在 25°C 下的 2 m KCl 水溶液,溶质的克分子分数是 0.0672 ,合理的活度系数 f_{\pm} 是 0.614 ;水的克分子分数是 0.9328 ,合理的活度系数是 1.004 。卜耶隆 (Bjerrum) 创立“渗透系数”,作为比较灵敏的尺度,以衡量溶剂离开理想溶液