

物理化学丛书

电解质溶液

张挺芳 陆嘉星 编著

上海科学技术文献出版社

SHANGHAI KEXUE JISHU WENXIAN CHUBANSHE

18104

物理化学丛书

电解质溶液

张挺芳 陆嘉星 编著



上海科学技术文献出版社



物理化学丛书
电解质溶液

张挺芳 陆嘉星 编著

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

全国各书店均有经销

上海科技文献出版社 昆山联营厂印刷

开本 767×1092 1/32 印张 6.25 字数 151,000

1991年1月第1版 1991年1月第1次印刷

印数: 1—1,000

ISBN 7-80513-717-X/O·52

定价: 3.95元

《科技新书目》231-284

物理化学丛书

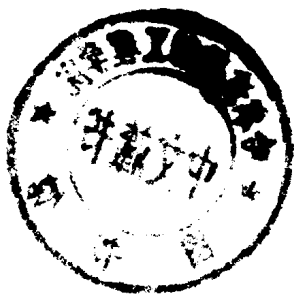
主 编 胡 英

编委会成员 (按姓氏笔划排列)

刘国杰 许海涵 吕瑞东 张挺芳 胡 英

章燕豪 童祐嵩

责任编辑 陆 琦



前 言

物理化学由化学热力学、化学动力学、化学统计力学以及量子化学与结构化学所组成，是大学化学、化工、材料……等许多专业的基础理论课程。在物理化学教学中，学生常常反映它概念抽象难以理解，公式条件苛刻，解题难于着手并且容易出错，也有些学生希望对某些内容有更多的了解，但是目前除了教材外，很难找到适合他们阅读并能引起他们兴趣的参考书。另一方面，物理化学在国民经济各部门和科学技术的各领域中又有着广泛的应用，诸如工程开发和设计中用到的能量衡算、有效能衡算、相平衡、化学平衡和动力学计算等；材料、能源、生化、环境等领域所涉及的催化剂、表面活性剂、絮凝剂、光电化学过程、生物热力学、生物催化、缓蚀与防腐等；各种新技术、新工艺和新方法如颗粒技术、膜分离、泡沫分离、相转移催化、双水相萃取、超临界萃取、气相沉积等；各种新的测试技术如磁共振、激光拉曼、光电子能谱、动态光散射等；乃至基础数据的查阅、经验估算、计算机应用等，无不与物理化学密切相关。以上这些方面虽然也有一些专著，但是缺乏适合广大工程技术和科研人员需要的、能简明阐述原理、反映近代进展、开拓应用思路又不过分专深的参考资料。有鉴于此，我们应上海科学技术文献出版社之邀请，成立了一个编委会，组织出版这套物理化学小丛书。每本的篇幅在十万字左右，它们或为学生和青年教师深入理解物理化学基本概念并在教材基础上进一步拓宽和加深物理化学知识提供参考；或为工程技术和科研人员所关心的问题提供服务；或为大学

毕业以后继续教育之用。总之，希望能真正解决几个问题，对读者有所裨益，对实现四化有所促进。

由于编委们的阅历和水平有限，在组织编写上会存在这样那样的问题，甚至有错误不当之处，望读者予以指正。要是读者看了这些书后，感到确实有所收获，能够补充教材和专著之不足，编委们的愿望就算实现了。

编 委

一九八七年七月

序 言

电解质溶液（特别是浓溶液）的性质与微观结构较为复杂，有着十分广阔的研究前景。近半世纪来，溶液理论研究虽然已经取得了长足的进步，国内外也出版了一些这方面的专著。但广大读者仍感到需要一本既能阐述简明原理，又能反映近代研究成果，开拓思路的参考资料。本书正是为了适应读者的需要，进一步加深和拓宽知识面，以便使读者对电解质溶液的性质有一个较为全面深入的了解。

本书是在物理化学基础上由浅入深、循序渐进地介绍了(1) 电解质溶液的结构；(2) 电解质溶液的热力学；(3) 电解质溶液的输运性质等。为了进一步加深对基本概念与基本理论的理解，不仅注重微观分析与宏观分析相结合，而且适当地运用数学推导分析的方法，以帮助读者掌握和领会其中的要点。为了拓宽知识面，帮助读者了解电解质溶液发展的宏观背景，介绍了一些近代电解质溶液的研究成果，又特别注意介绍了较多的有代表性的计算与应用示例。在各章中罗列了参考文献。全书中有量的名称、符号和单位尽可能用国家法定计量单位。

本书对于海洋科学、环境科学和生命科学等研究有较好的参考价值，同时可供大学生、研究生作选修课教材和有关课程作教学参考书。由于编著者学识水平有限，错误与缺点在所难免，恳请读者批评指正。

本书由张挺芳编著第一、三、四、五章，陆嘉星编著第二、六章，全书由张挺芳统稿。

在编写过程中承蒙胡英教授、章燕豪教授和吕瑞东副教授
全面审阅,提了很多中肯的意见,在此深表感谢。

编著者

一九九〇年元月

目 录

第一章 电解质溶液的电导	1
§1.1 电导、电导率和摩尔电导率	1
§1.2 摩尔电导率与物质质量浓度的关系	2
§1.3 离子摩尔电导率	4
§1.4 温度与压力对电解质溶液电导的影响	5
§1.5 非水电解质溶液中的反常电导	14
§1.6 混合电导	16
§1.7 热电导率	18
§1.8 电解质溶液的计算示例	30
§1.9 电导法在物理化学研究中的应用	44
§1.10 熔融盐的电导	45
第二章 电解质溶液的电导理论	53
§2.1 Debye-Hückel-Onsager 电导理论	55
§2.2 Debye-Hückel-Onsager 方程的验证	62
§2.3 较浓溶液的电导	65
§2.4 电解质没有完全电离的电导行为	67
§2.5 高频下的摩尔电导率与高电势梯度下的摩尔电导率	69
§2.6 计算示例	73
§2.7 极限摩尔电导率的测定	77
第三章 离子的迁移数与扩散系数	84
§3.1 离子迁移数的意义	84
§3.2 离子的迁移数与浓度和温度的关系	85
§3.3 温度与压力对离子迁移数的关系	88
§3.4 反常的离子迁移数	90

§3.5	扩散系数	92
§3.6	浓度对电解质扩散系数的影响	96
§3.7	温度对电解质扩散系数的影响	103
第四章	活度系数	105
§4.1	电解质水溶液的结构概述	105
§4.2	电解质的平均活度系数	110
§4.3	平均活度系数的测定	111
§4.4	Debye-Hückel 活度系数极限理论	119
§4.5	Stokes 和 Robinson 溶剂化理论	124
§4.6	Debye-Hückel 方程的修正	128
§4.7	一些重要的经验与半经验式	132
§4.8	温度对平均活度系数的关系	139
第五章	渗透系数	143
§5.1	溶质的平均摩尔活度系数与渗透系数的关系式	144
§5.2	渗透系数与温度的关系	146
§5.3	Pitzer 渗透系数	147
§5.4	Bromley, Robinson, Stoke 和 Bard 渗透系数	150
§5.5	例题	155
第六章	电解质溶液热力学性质的应用	161
§6.1	电解质溶液中离子反应的热力学性质	161
§6.2	电解质溶液的热力学性质的应用	167
§6.3	高温高压下氯化钠水溶液的热力学性质	174
§6.4	气体在 1:1 价电解质溶液中的 Henry 常数	179
§6.5	液固相平衡热力学	182
§6.6	由蒸气压的测定, 计算电解质的水化数	185

第一章 电解质溶液的电导

在电场作用下，能导电的物质称为导体。导体大体上可分为电子导体、离子导体与混合导体。导体的导电行为不同，电子导体有金属、石墨等；离子导体是以水或有机物为溶剂的电解质溶液，熔融电解质与固体电解质等；混合导体如碱金属和碱土金属的液氨溶液等。

本章主要讨论离子导体——电解质溶液。而对某些其它类型的导体只作简单的讨论。

在电解质溶液中，存在着带电的粒子，在电场作用下，阳离子向负极运动，阴离子向正极运动，实现了电流的输运。不同的电解质溶液的导电能力是不相同的。离子型如 KCl 等与共价键分子如 HAc 等，在水中溶解成溶液时，前者被称为强电解质（属于非缔合式电解质），后者被称为弱电解质（属于缔合式电解质）两者的导电能力有显著的不同。

电解质溶液的导电行为与导电的性质是电解质的一个重要的物理-化学性质，因为它能直接表示出电解质的本性。这对研究电解质的电化学性质，在理论上和实际应用上是十分重要的。

§ 1.1 电导、电导率和摩尔电导率

电解质溶液的导电能力有两个宏观物理量：电导率和摩尔电导率，它们各有特性。

在电解质溶液的情况下常用电阻的倒数——电导 (conductance), 其SI单位是 Ω^{-1} , 叫做西门子 (Siemens) 代号为“西”“S” ($1\text{S} = 1\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$)。把电阻率的倒数叫做电导率 (conductivity) 用符号 κ 表示。其SI单位是 $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ($=\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)

电解质的摩尔电导率 (molar conductivity) Δ_m 为

$$\Delta_m = \frac{\kappa}{c} \quad 1.1$$

式中 c 为电解质的物质的量浓度。物质的量浓度 c 以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 表示。 Δ_m 的SI单位是 $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)。有时摩尔电导率也用 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位, 计算时要注意: $1\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} = 10^4\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在应用摩尔电导率时, 应将物质的量浓度为 c 的物质的基本单元置于 Δ_m 后的括号中指明^[注]。例如:

$$\Delta_m(\text{KCl}), \Delta_m(\text{MgCl}_2), \Delta_m\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right)$$

两者关系为

$$\Delta_m(\text{MgCl}_2) = 2\Delta_m\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right)$$

§ 1.2 摩尔电导率与物质质量浓度的关系

由 1.1 式可测得电解质的电导率与物质的量浓度 c , 计算得电解质的摩尔电导率。但电解质的电导率与摩尔电导率的大小随物质的量浓度的变化而不同。因为, 影响电导率大小的原因不是单一的物质的量浓度因素, 电导的粒子数是可变的。

根据摩尔电导率的定义, 是指溶液中含有能电导的粒子都

注: 这里用的摩尔电导率与过去叫做当量电导率的量相当。

是一个摩尔,在较稀的浓度范围内浓度的改变,并不影响导电粒子的数目。这样,可直接找出摩尔电导率与物质质量浓度的关系。

对强电解质溶液如 NaOH , AgNO_3 等,由于本来就是完全电离的,当冲稀后,由于离子的活动范围加大,离子间相互作用减小,因此,随着物质的量浓度的不断降低,摩尔电导率逐渐增大,曲线表现为平坦地上升。如图 1.1 所示。

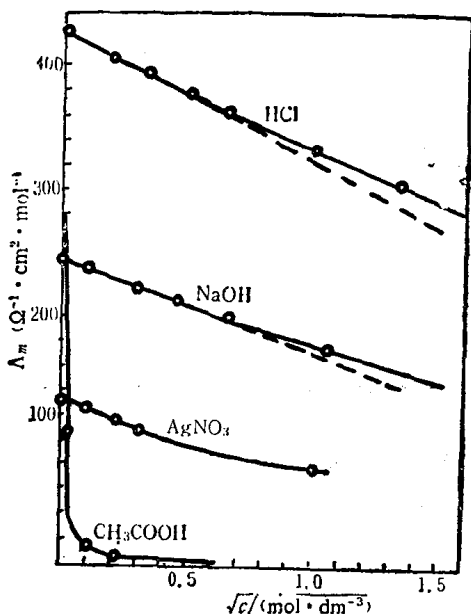


图 1.1 某些电解质的水溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根关系 (298.2K)

对于弱电解质溶液如 HAc , 在较浓溶液中离子数较少, 摩尔电导率很小; 当冲稀到一定程度后, 由于电离度迅速增大, 溶液中离子数突然增加, 于是摩尔电导率急剧上升, 曲线变得很

陡。

柯尔劳斯(Kohlrausch)从大量电导实验中观察到水溶液与非水溶液在浓度不超过 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的摩尔电导率, 可以很好地服从下述经验关系式

$$\Delta_m = \Delta_m^\infty - Ac^{\frac{1}{2}} \quad 1.2$$

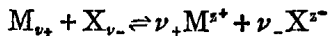
Δ_m^∞ 表示溶液在无限稀释情况下, 电解质的摩尔电导率或称极限摩尔电导率(limiting molar conductivity)

由上图可知: 对强电解质的极限摩尔电导率值易由作图法求得, 即将 Δ_m 与 $c^{\frac{1}{2}}$ 作得的曲线用外推到浓度为零时, 所得的摩尔电导率值, 即为该电解质的极限摩尔电导率 Δ_m^∞ 。常数 A 也是从实验求得。

对弱电解质的极限摩尔电导率则不能用外推法求得。但可根据离子独立移动定律(Law of the independent migration of ions)求得。

§ 1.3 离子摩尔电导率

设溶液中有一种电解质 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$, 物质的浓度为 c , 若此电解质发生电离时



其电离度为 α , 则阳、阴离子的浓度为 $\alpha c \nu_+$ 及 $\alpha c \nu_-$ 。在电场作用下, 电解质的摩尔电导率为:

$$\Delta_m = (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-) \alpha F \quad 1.3$$

令 $\lambda_+ = z_+ u_+ F$, $\lambda_- = z_- u_- F$ 1.4

由 1.4 式定义: λ_+ 和 λ_- 称为阳离子和阴离子的摩尔离子电导率(molar ionic conductivity)。故由 1.3 式得:

$$\Delta_m = (\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-) \alpha F \quad 1.5$$

1.3 式中 u_+ , u_- 为离子在单位电场强度作用下的离子迁移率 (ionic mobility), 它与离子的本性和离子间的相互作用有关。

将离子的摩尔电导率取作为如 Na^+ , $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{3} \text{Li}^{3+}$, ... 的离子摩尔电导率。为了避免产生混乱, 应将所讨论的离子物质置于括号中指明, 例如

$$\lambda\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right), \lambda(\text{Ca}^{2+}) \text{ 而 } \lambda(\text{Ca}^{2+}) = 2\lambda\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right)。$$

离子物质的摩尔电导率, 有时也称为离子物质 B 的离子电导率。 λ_B 的 SI 单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在无限稀释时, 每一种离子对电解质的摩尔电导率都有一定的贡献, 每一种离子是独立移动的, 不受其他离子的影响。电解质的 Δ_m^∞ 可以认为是由两种离子的极限摩尔电导率之和。即:

$$\Delta_m^\infty = \nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty \quad 1.6$$

1.6 式即 Kohlrausch 由实验发现的离子独立运动定律的理论依据(推导从略)。可用它计算弱电解质的 Δ_m^∞ 。

§ 1.4 温度与压力对电解质溶液电导的影响

一、温度对电解质溶液电导的影响

(一) 温度对离子电导的影响

升高温度, 由于溶液的粘度下降, 因而离子迁移速度加大, 电导能力加强。在无限稀释情况下, 电解质溶液在无限稀释时的摩尔电导率 Δ_m^∞ 随温度变化率大约每度 2%, 服从下述经验公式:

$$\Lambda_{m,t}^{\infty} = \Lambda_{m,25^{\circ}\text{C}}^{\infty} [1 + 0.02(t - 25)] \quad 1.7$$

在不太大的温度变化范围内，离子电导率随温度的变化关系可以表示为：

$$\lambda_{m,t_2}^{\infty} = \lambda_{m,t_1}^{\infty} \left[1 + \frac{1}{\lambda_{m,t_1}^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt} (t_2 - t_1) \right] \quad 1.8$$

式中 λ_{m,t_2}^{∞} 、 λ_{m,t_1}^{∞} 分别是温度为 t_2 、 t_1 时的离子摩尔电导率，而 $\frac{1}{\lambda_m^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt}$ 是电导温度系数。若干离子在不同温度时的极限摩尔电导率及温度系数列于下表。

表 1.1 不同温度时一些离子的极限摩尔电导率和它们的温度系数

离 子	HgO ⁻¹	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	
15°C	$\lambda_m^{\infty} \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	300.6	39.75	59.66	61.42	63.15
	$\frac{1}{\lambda_m^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt}$	0.01655	0.02445	0.02235	0.02340	0.02285
25°C	$\lambda_m^{\infty} \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	349.82	50.10	73.50	76.35	78.14
	$\frac{1}{\lambda_m^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt}$	0.01375	0.02180	0.01950	0.02020	0.01930
35°C	$\lambda_m^{\infty} \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	397.0	61.53	88.21	92.22	94.03
	$\frac{1}{\lambda_m^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt}$	0.0155	0.01930	0.01705	0.01765	0.01730
45°C	$\lambda_m^{\infty} \times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	441.4	73.77	103.49	108.90	110.68
	$\frac{1}{\lambda_m^{\infty}} \cdot \frac{d\lambda_m^{\infty}}{dt}$	0.00970	0.01693	0.01500	0.01570	0.01535

稀溶液的电导率与温度的关系如下：

$$\kappa_t = \kappa_{t=25} [1 + \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2] \quad 1.9$$

式中系数 α' 依赖于电解质的本性;对强酸,它等于 0.0164;对强碱,它等于 0.0190;对盐类,它等于 0.0220。对弱电解质,其系数 α' 比强电解质有更高的数值。系数 β' 随 α' 值的增加有规律地增加。这两个系数的关系,以下面的经验方程式来表示为:

$$\beta' = 0.0163(\alpha' - 0.0174) \quad 1.10$$

必须指出:水溶液电导的温度系数和水的粘度的温度系数,数值相近但符号相反。因为粘度增加导致电解质溶液电导减小。

(二) 电解质溶液电导的最大值

电解质水溶液的电导率 κ 往往随温度的升高而增大。当温度增加到 300°C, κ 值达最大值。过此温度,则电导率下降。这现象对研究电解质溶液的电导性是有实际意义的。在 1969 年 Dunn 和 Marshall⁽¹⁾ 等对电解质溶液的电导性作如下研究:将 1.1 式的电导率对温度微商得

$$\frac{\partial \kappa}{\partial T} = \left[c \left(\frac{\partial A_m}{\partial T} \right) + A_m \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right) \right] \quad 1.11$$

式中: κ ——电导率, $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$

T ——绝对温度, K

c ——电解质浓度, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

V ——溶液的体积, l

$$\text{故} \quad \frac{\partial c}{\partial T} = -\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

根据电导率与温度的关系,摩尔电导率与温度关系的曲线在 300°C 有最大值。如以电解质溶液的摩尔电导率与溶液的密度作曲线,也有最大值。以 NaCl 溶液为例,如图 1.2 所示。

在 1976 年, Valyashko 和 Valysimova 对下列 LiCl, RbCl, CsCl, NaNO₃, KNO₃ 和 RbNO₃ 电解质水溶液的等恒电导率的