



清华大学学术专著

---

# 电解质溶液理论

---

李以圭 陆九芳 著

---



清华大学出版社

清华大学学术专著

# 电解质溶液理论

李以圭 陆九芳

著

藏书



清华大学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书在回顾经典热力学、统计力学以及分子力学基础上,系统地介绍了电解质溶液理论及其最新进展。书中阐述了经典电解质溶液理论(Debye-Hückel 理论、离子水化理论、离子缔合理论、Pitzer 理论和局部组成模型),并从分子微观参数和分子相互作用出发,论述了十余年来发展起来的分子模拟方法、积分方程理论(分布函数理论)、微扰理论和近代临界理论,介绍了这些理论在相平衡计算中的应用。针对电解质溶液的不均匀性,书中还介绍了电解质溶液的界面理论、带电胶体溶液理论,此外还针对电解质的传递特性,讨论了电导理论和扩散理论。全书共分 15 章。考虑到有些章节的数学推导比较复杂,本书还附有 3 个数学方面的附录。

本书将有助于促进我国电解质溶液理论基础研究及应用研究的开展,可供从事电解质溶液理论研究的科研人员、高等院校师生使用,也可供无机物化工、盐湖开发、天然气化工、环境化工、生物化工以及湿法冶金等领域的科技人员建模及优化工艺参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

电解质溶液理论/李以圭,陆九芳著. —北京:清华大学出版社,2005. 3

(清华大学学术专著)

ISBN 7-302-09828-X

I. 电… II. ①李… ②陆… III. 电解质—溶液—理论 IV. O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 111829 号

出版者:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社总机:010-62770175

地 址:北京清华大学学研大厦

邮 编:100084

客户服务:010-62776969

组稿编辑:刘明华

文稿编辑:柳 萍

印装者:三河市春园印刷有限公司

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:165×235 印张:30.75 字数:601千字

版 次:2005年3月第1版 2005年3月第1次印刷

书 号:ISBN 7-302-09828-X/TQ·20

印 数:1~1500

定 价:98.00元



## 作者简介



李以圭 1933年生, 1956年毕业于天津大学研究生班, 自1956年9月迄今在清华大学任教, 1984年晋升为教授及博士生导师。历任清华大学化工热力学教研室主任, 主讲研究生课程“应用统计力学”, 长期从事与电解质溶液有关的基础研究工作。兼任中国金属学会物理化学学会理事, 国际期刊《Fluid Phase Equilibria》编委。曾应美国Pitzer教授与加拿大Mather教授的邀请, 进行工作访问, 对高温高压NaCl水溶液体系和混合溶剂脱硫脱碳体系建立了热力学模型。先后承担了“八五”、“九五”国家自然科学基金重点项目。在国内外期刊上已发表论文逾200篇, 被SCI收录逾60篇, 引用超过200次。所写专著《金属溶剂萃取热力学》获全国优秀科技图书一等奖。科研项目“金属溶剂萃取热力学”、“电解质溶液理论研究”及“溶液非理想性和流体相平衡研究”等获国家自然科学基金四等奖一次、教育部科技进步一等奖三次及二等奖两次。



陆九芳 1937年生, 1965年清华大学工程化学系研究生毕业, 后留校工作至今, 1992年晋升为教授, 1993年聘为博士生导师。曾任清华大学化工热力学教研室主任, 主讲过本科生课程“分离过程化学”与研究生课程“流体统计热力学”, 指导多名博士与硕士研究生。长期从事与电解质溶液理论有关的基础研究工作, 曾先后承担及参加多项国家自然科学基金项目及“985”研究项目。在国内外期刊上已发表论文近200篇, 被SCI收录近30篇。曾参加编著《分离过程化学》及《实用化工英语阅读》二书。科研项目“金属溶剂萃取热力学”、“电解质溶液理论研究”及“溶液非理想性和流体相平衡研究”等获国家自然科学基金四等奖一次、教育部科技进步一等奖三次及二等奖三次。



## 前 言

凡在水或非水溶剂中能形成带电离子的溶液体系(如含无机和有机酸、碱、盐的溶液)通称为电解质溶液。电解质溶液在化学、化工、冶金、生物、环保及地质等领域中经常遇到,而电解质溶液理论研究将推动物质微观结构的深入研究和统计力学理论的发展,它也是相平衡和化学平衡计算及新工艺和新产品开发的理论基础。

国外关于电解质溶液理论方面的专著不少,其中影响较大、在国内引用较多的有 H. S. Harned 和 B. B. Owen 合著的《The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions》(1943 年第 1 版,1949 年第 2 版,1958 年第 3 版)和 R. A. Robinson, R. H. Stokes 合著的《Electrolyte Solutions》(1955 年第 1 版,1959 年第 2 版),这两部书代表了 20 世纪 50 年代国际上电解质溶液研究的水平。另一本是先后由 R. M. Pytkowicz(1979 年第 1 版),K. S. Pitzer(1991 年第 2 版)主编的《Activity Coefficients in Electrolyte Solutions》,该书汇总了 20 世纪 70 年代以来,截止到 1990 年,以 Pitzer 电解质溶液理论的应用研究为主的有关内容。其他专著大都侧重于某一理论方面的论述。近期电解质溶液理论研究仍十分活跃,但其内容大都分散在已发表的国际刊物中。

在国内,黄子卿教授撰写的专著《电解质溶液理论导论》(1964 年出版,1983 年修订版),对将国外知名的各种电解质溶液理论传播给国内学者起到了很好的作用,但其内容仅截止到 1981 年。李以圭教授所著《金属溶剂萃取热力学》一书(1988 年)有三章涉及电解质溶液理论,但偏重在金属萃取体系中的应用,且反映的内容仅限于 1985 年以前。胡英教授等所著的《应用统计力学——流体物性的研究基础》(1990 年)和《近代化工热力学——应用研究的新进展》(1994 年)两书中,分别有一章论述了电解质溶液。近年来国内尚无一本全面论述电解质溶液理论的专著。因此很有必要出版一本将国内外电解质溶液理论的研究发展概况进行系统介绍的专著。

电解质溶液理论自 20 世纪初由 P. Debye 和 E. Hückel 开创以来,已经历了 90 多年历史,许多学者为此付出了辛勤的劳动,创立了多种电解质溶液理论,并已用于实际体系,如 70 年代提出的 Pitzer 方程和 80 年代提出的 Chen-NRTL 方程及其后的各种改进型方程,均已在国内外获得了广泛的工程应用。80 年代以来,由于统计力学和电子计算机的飞速发展,积分方程理论、微扰理论、计算机分子模拟、密度泛函理论以及重整化群理论研究的兴起,使电解质溶液理论的研究进入了从宏观

转入微观的新阶段。但所取得的研究成果仍滞后于非电解质溶液,这是由于研究电解质溶液本身的特点和难点所决定的:用统计力学和分子力学处理离子长程静电项、离子-偶极项(即水化和溶剂化项)以及离子缔合项十分复杂,理论处理至今尚不完善。这些内容,目前仍大量分散在国际刊物中,且数学推导难度很大,使化学化工专业的理论工作者及工程技术人员由于学科的分割和数理基础的不足难以理解和掌握,望而生畏,阻碍了理论研究的深入开展。因此,本书的出版将有助于本专业人员从事电解质溶液理论的研究,也有利于化学、化工、数学、物理工作者在各自专业基础上进行跨学科的研究工作,从而能在电解质溶液理论某些方面的研究有所突破,以适应 21 世纪科技高速发展的需求,这也是作者撰写此书的另一目的。

本书在经典热力学、统计力学以及分子力学基础上,系统地介绍了各种电解质溶液理论。本书的特点有:①既有理论介绍,又有科研实践的系统总结;②既有对历史发展的概略阐明,又有对当前科学前沿的深入探讨;③既精选讲解国际著名学者的理论研究成果,又重视我国学者的工作和贡献;④既有经典电解质溶液理论的介绍,又有近代电解质溶液理论的内容;⑤既介绍热力学性质,又有传递性质的内容。本书在阐述各理论的基本原理基础上,进行必要的数学推导,以便于读者理解公式的来龙去脉及物理意义。读者阅读本书后,能对国内外电解质溶液理论研究的前沿内容、发展动向及其应用情况有系统而又有一定深度的了解与掌握。

全书共分 15 章。考虑到电解质溶液的特性,第 1~3 章为基础部分,分别对热力学、统计力学以及分子力学进行简要阐述,提供各种电解质溶液理论研究所需的热力学函数的基本关系式、电解质溶液各种浓度和活度单位的换算、标准态和参考态的区分、各种统计系综、维里方程的统计力学基础、McMillan-Mayer 渗透压统计理论、各种势能函数的矢量表达式及考虑空间方位角统计平均的计算方法、平均力势能的概念等。第 4 章介绍三种经典的电解质溶液理论,即 Debye-Hückel 理论、离子水化理论以及离子缔合理论,这些早期的电解质溶液理论为后来发展的电解质溶液理论奠定了基础。第 5 章和第 6 章分别介绍 Pitzer 电解质溶液理论及其改进,以及可用于电解质体系的各种局部组成方程,后者是从非电解质溶液理论(NRTL 方程、UNIQUAC 方程和 UNIFAC 方程)扩展得到的。由于这些方程形式较简单,已得到的方程参数较多且适用的浓度范围较宽,目前在工业上已得到广泛应用。

第 7 章介绍近年来随着统计力学和计算机相结合而飞速发展形成的新研究方法,即计算机分子模拟,也称“机器实验”,它可用以检验各种电解质溶液理论,测定热力学和传递数据,测定各种内能和平均力势能,研究电解质溶液的微观结构以及建立状态方程等。由于国内外均已有关于分子模拟的专著出版,本书未详细展开。

第 8 章和第 9 章分别介绍积分方程理论(分布函数理论)和微扰理论。这些理论目前已获得国内外学者的高度重视。考虑到由这些理论所建立的分子热力学模型是目前电解质溶液理论工作者研究的热点,介绍力求详尽,增加了较多的数学推导。其中第 8 章系统地介绍了各种势能函数的积分方程求解过程,这些解法的推导在国内外文献上比较分散,数学推导也过于简略,不易读懂,本书给出了由浅入深的详尽数学推导,特别是近年来发展较快的电解质原始平均球近似的推导,以及 Yukawa 势能函数的推导,占有较大的篇幅。由于非电解质体系在国内外应用已十分普遍,本书第 9 章对各种微扰理论进行了详细的数学推导,其中对有方位角的势能函数的理论处理、电解质原始模型与非原始模型的内在联系、微扰理论与积分方程理论的比较及其优缺点,都进行了深入的理论分析,这些内容在国内外已发表的文献中很少见到。

第 10 章介绍了用前述电解质溶液理论研究含电解质体系的各类有工业背景的相平衡,包括从混合电解质水溶液中结晶的固液平衡、混合溶剂加盐萃取、加盐双水相萃取、金属化学萃取、气液化学吸收以及加盐气液蒸馏平衡等。第 11 章介绍了对流体临界现象的研究进展,介绍了临界现象的奇异性。由于传统的状态方程不能对临界现象进行正确的描述,本章中重点介绍了近年来发展起来的重整化群理论和跨接理论,并对高温高压下电解质溶液的微扰理论研究的进展情况也进行了介绍。第 12 章和第 13 章分别介绍电解质溶液表面的不均匀性质以及与应用领域密切相关的多相分散体系中电荷相互作用及其稳定性。在这两章中,重点介绍研究不均匀流体及预测界面张力的密度泛函理论、研究胶体溶液的 DLVO 理论,以及用双 Yukawa 状态方程研究带电胶体和用密度泛函理论研究带电体系等。第 14 章与第 15 章介绍了电解质溶液的传递性质方面的经典理论,即电导理论与扩散理论,这些理论早有报道,但迄今仍很不完善,亟待研究改进。考虑到近年来这方面研究的发展,特别介绍了积分方程理论中的平均球近似在电解质溶液电导和扩散方面的研究进展。考虑到本书中某些数学推导比较复杂,书后设有 3 个附录,内容包括了矢量积分的计算方法、Fourier 和 Laplace 函数的变换性质以及各类积分方程的求解和各种微扰理论项展开中的数学处理技巧等,有助于读者理解正文中的复杂数学推导过程。

本书前言、第 7,8,9,12,13 章及 3 个数学附录由李以圭执笔,第 1~6,10,11,14,15 章由陆九芳执笔。全书由李以圭统稿。

本书是作者在清华大学化工系讲授“溶液理论”、“流体统计热力学”和“应用统计力学”研究生课程,并与科研相结合,逐年积累了国内外有关电解质溶液理论文献资料基础上而写成的。作者所在热力学教研室自 20 世纪 80 年代以来,在国家自然科学基金委员会的持续资助下,长期承担了与电解质溶液理论研究有关的面上基金和重点基金项目,建立了若干种适用于各类实际体系的电解质溶液分子热力

学模型,这些研究成果已经以论文形式发表在国际国内学术刊物上,作者将其主要内容总结在本书中,因此本书也是作者所在热力学教研室所有博士与硕士研究生辛勤劳动的总结。在此书出版之际,作者愿向国家自然科学基金委员会,以及曾对电解质溶液理论研究做出贡献的我室的教师和研究生表示感谢。本书的出版得到清华大学学术著作出版基金资助,在此一并表示衷心的感谢。由于定稿时间匆促,且限于作者的学术水平,缺点错误在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2004 年 10 月



# Abstract

Based on the reviews of classical thermodynamics, statistical mechanics and molecular mechanics, electrolyte solution theories and their recent progress are systematically introduced. The classical electrolyte solution theories are summarized in this book including the Debye-Hückel theory, the ionic hydration theory, the ionic association theory, the Pitzer theory and the local composition model. From the viewpoint of molecular microscopic parameters and intermolecular interactions, the molecular simulation methods, the integral equation theories (distribution function theories), the perturbation theories and the advanced critical theories developed in recent ten or more years are introduced. Their applications to phase equilibria are also presented. Because of the non-uniform distribution in electrolyte solutions, the interfacial theories and the charged colloidal solution theories are also presented. Considering the transfer properties of electrolytes, the electro-conductance theories and the diffusion theories in electrolyte solutions are also described. There are 15 chapters in this book. Due to some complex mathematic derivations in some chapters, three mathematic appendixes are attached.

This book is useful for those engaging in the fundamental research and industrial applications of the electrolyte solution theories both in institutes and universities. This book is also helpful to those working in the field of thermodynamic modeling and technological optimization in chemical engineering of inorganic materials, salt lake development, natural gas purification industry, environmental science, biochemistry and hydrometallurgy.

## 主要符号一览表

$A$	Helmholtz 自由能	$P$	几率
$\mathcal{A}$	系综总标本系统数	$p$	压力, 动量
$a$	活度, 自由能密度, 标本系统数, DH 方程中离子最近距离	$Q$	正则配分函数, 热量, 电荷量, 四 极矩
$B$	维里系数	$q$	分子配分函数, 点电荷
$c$	物质的量浓度, 直接相关函数	$R$	摩尔气体常数, 电阻
$C_{V,m}$	摩尔定容热容	$r$	半径
$C_{p,m}$	摩尔定压热容	$r$	体积元
$d$	硬球直径, 密度	$S$	熵
$D$	介电常数, 分配系数, 扩散系数	$T$	热力学温度
$E$	电场强度, 能量, 电动势	$t$	时间, 摄氏温度, 迁移数
$\mathcal{E}$	系综总能量	$U$	内能(热力学能), 势能
$e$	元电荷(即质子电荷)	$u$	电迁移率, 势能函数
$f$	逸度, 活度系数, 力, Mayer 函数, 自由能密度	$V$	体积
$F$	面积, Faraday 常数	$v$	速度
$G$	Gibbs 自由能, 电导	$W$	功
$g$	简并度, 权, 径向分布函数	$w$	质量分数, 平均力势能
$H$	焓, Henry 常数	$x$	摩尔分数
$h$	总相关函数, Planck 常数, 水化数	$y$	摩尔分数, 活度系数, 空穴相关 函数
$I$	离子强度, 电流	$Z$	位形积分, 压缩因子, 配位数
$J$	通量	$z$	离子电荷数, 逸度
$K$	平衡常数, 动能, 组分数	$z_c$	离子总电子数
$k$	Boltzmann 常数, 混合参数	$\langle \rangle$	系综平均
$l$	长度, 混合参数		
$M$	摩尔质量, 分子中氢键缔合点数	<b>希腊字母</b>	
$M_r$	相对分子质量	$\alpha$	极化率, 解离度
$m$	质量摩尔浓度, 质量, 链节数	$\beta$	$= 1/kT$
$N$	粒子数	$\Gamma$	屏蔽参数
$\mathcal{N}$	系综总粒子数	$\gamma$	活度系数, 表面张力
$N_A$	Avogadro 常数	$\delta$	溶解度参数
$n$	物质的量(摩尔数)	$\epsilon_0$	真空介电常数
$n_w$	溶剂的 kg 数	$\epsilon/k$	LJ 能量参数

$\eta$	黏度	L	液体
$\theta$	面积分数	lc	局部组成
$\kappa$	Debye 离子氛厚度的倒数, 电导率, 恒温压缩系数	LJ	Lennard-Jones
$\Lambda$	摩尔电导率, de Broglie 热波长	per	微扰
$\lambda$	离子摩尔电导率	PDH	Pitzer-Debye-Hückel
$\mu$	化学势, 偶极矩	ref	参考态
$\nu$	分子中的离子数, 化学计量系数	rep	排斥
$\Xi$	巨正则配分函数	res	剩余
$\xi$	堆积因子	S	固体, 表面相
$\Pi$	渗透压, 界面压	t	总量
$\rho$	数密度	V	蒸气
$\rho_c$	电荷数密度	$\ominus$	标准态
$\sigma$	软球直径, 表面电荷密度	*	对比值, 无限稀释参考态(如 $f^*$ )
$\phi$	体积分, 渗透系数	—	偏摩尔量(如 $\bar{G}$ ), 平均值, 方位角平均
$\varphi$	逸度系数	~	无量次数
$\psi$	电位	$\infty$	无限稀释
$\Omega$	巨势, 微正则配分函数, 简并度, 方位角		
<b>上标</b>		<b>下标</b>	
assoc	缔合	a	负离子
att	吸引	c	正离子, 临界值
B	体相	i, j	粒子, 状态
cal	计算值	K	组分数
cc	离子-离子作用	L	液相
cd	离子-偶极作用	M	正离子
chain	成链	m	摩尔量
dd	偶极-偶极作用	mix	混合
DH	Debye-Hückel	N	正离子
dis	色散	s	溶剂
ex	过量	V	气相
exp	实验值	w	水
G	气体	X	负离子
id	理想溶液, 理想气体	+	正离子
ig	理想气体	-	负离子
		±	离子平均
		+-	离子对

# 目 录

前言 .....	1
主要符号一览表 .....	25
<b>1 经典热力学基础 .....</b>	<b>1</b>
1.1 基本热力学关系式和化学势 .....	1
1.2 偏摩尔量与 Gibbs-Duhem 方程 .....	2
1.2.1 偏摩尔量 .....	2
1.2.2 Gibbs-Duhem 方程 .....	3
1.3 相平衡与化学平衡的基本关系式 .....	4
1.4 逸度、逸度系数与状态方程 .....	5
1.5 活度与活度系数 .....	7
1.5.1 Raoult 定律与 Henry 定律 .....	7
1.5.2 活度与活度系数 .....	7
1.5.3 不同浓度单位的活度与活度系数之间的换算 .....	9
1.6 渗透压与渗透系数 .....	11
1.6.1 渗透压 .....	11
1.6.2 渗透系数 .....	12
1.7 过量函数 .....	14
参考文献 .....	16
<b>2 统计热力学基础 .....</b>	<b>17</b>
2.1 统计系综与配分函数 .....	17
2.1.1 正则系综 .....	18
2.1.2 巨正则系综 .....	22
2.1.3 涨落 .....	26
2.2 维里方程的统计力学推导 .....	27
2.3 分子的分函数 .....	30
2.3.1 分子径向分布函数 .....	31
2.3.2 用径向分布函数表示流体的热力学性质 .....	33
2.4 McMillan-Mayer 渗透压理论 .....	37

参考文献 .....	39
<b>3 分子间作用能与势能函数 .....</b>	<b>40</b>
3.1 分子间作用能 .....	40
3.1.1 离子静电能 .....	40
3.1.2 离子-偶极能 .....	41
3.1.3 偶极-偶极能 .....	43
3.1.4 四极矩与其他粒子的作用能 .....	46
3.1.5 离子-诱导偶极能 .....	48
3.1.6 色散能 .....	49
3.1.7 排斥能 .....	50
3.2 势能函数 .....	50
3.2.1 硬球势能函数 .....	51
3.2.2 方阱势能函数 .....	51
3.2.3 Sutherland 势能函数 .....	51
3.2.4 Lennard-Jones 势能函数 .....	52
3.2.5 Yukawa 势能函数 .....	54
3.2.6 Kihara 势能函数 .....	54
3.2.7 Stockmayer 势能函数 .....	56
参考文献 .....	56
<b>4 经典电解质溶液理论 .....</b>	<b>57</b>
4.1 Debye-Hückel 理论 .....	57
4.1.1 离子氛及其电位 .....	57
4.1.2 活度系数的计算 .....	61
4.1.3 渗透系数的计算 .....	64
4.2 Fowler-Guggenheim 方程 .....	64
4.3 Bromley 方程 .....	67
4.4 离子水化理论 .....	68
4.4.1 Stokes-Robinson 离子水化理论 .....	68
4.4.2 Stokes-Robinson 离子逐级水化理论 .....	71
4.5 离子缔合理论 .....	72
4.5.1 Bjerrum 离子缔合理论 .....	73
4.5.2 其他离子缔合理论 .....	74
4.5.3 三离子物 .....	74

4.6 计算混合电解质溶液活度系数的公式 .....	75
4.6.1 Frank-Thompson 弥散晶格理论 .....	75
4.6.2 Meissner 方程 .....	77
参考文献 .....	78
<b>5 Pitzer 电解质溶液理论 .....</b>	<b>79</b>
5.1 Pitzer 电解质溶液理论基础 .....	79
5.2 单一电解质溶液渗透系数的计算公式 .....	84
5.3 单一电解质溶液活度系数的计算公式 .....	86
5.4 混合电解质溶液的计算 .....	88
5.5 电解质溶液焓和体积的计算 .....	91
5.6 Pitzer-Li 方程 .....	92
5.7 Clegg-Pitzer 方程 .....	93
5.8 Li-Mather 方程 .....	95
参考文献 .....	97
<b>6 局部组成模型在电解质溶液中的应用 .....</b>	<b>99</b>
6.1 电解质 NRTL 方程 .....	100
6.2 扩展的 UNIQUAC 方程 .....	105
6.2.1 扩展的 UNIQUAC-Debye-Hückel 方程 .....	105
6.2.2 LIQUAC 方程 .....	107
6.2.3 Lu-Maurer 方程 .....	110
6.3 扩展的 UNIFAC 方程 .....	112
参考文献 .....	114
<b>7 电解质水溶液的分子模拟 .....</b>	<b>115</b>
7.1 Monte Carlo 分子模拟方法简介 .....	115
7.2 分子动力学模拟方法简介 .....	117
7.3 分子模拟中常用的计算公式 .....	118
7.4 分子模拟用于研究水的微观结构 .....	120
7.5 分子模拟用于研究电解质水溶液 .....	124
7.6 分子模拟用于研究相界面 .....	133
7.7 分子模拟用于研究电解质溶液的传递性质 .....	134
参考文献 .....	135

<b>8 积分方程理论(分布函数理论)</b> .....	138
8.1 用密度泛函理论导出 Ornstein-Zernike 积分方程 .....	139
8.2 OZ 方程的图论表述 .....	141
8.3 OZ 方程的近似求解方法 .....	143
8.3.1 超网链(HNC)近似 .....	143
8.3.2 Percus-Yevick(PY)近似 .....	145
8.3.3 平均球近似(MSA) .....	146
8.4 Fourier 变换及其反变换求解 OZ 方程的基本公式 .....	147
8.5 用 PY 近似对硬球流体求解 OZ 方程 .....	150
8.5.1 纯硬球流体的求解 .....	151
8.5.2 硬球流体混合物的求解 .....	154
8.6 用平均球近似建立电解质原始模型 .....	158
8.6.1 用平均球近似验证 Debye-Hückel 理论 .....	159
8.6.2 用平均球近似及 Fourier 变换求解电解质原始模型的 OZ 方程 .....	161
8.6.3 求解电解质原始模型中的一些中间变量 .....	166
8.6.4 电解质溶液热力学性质的计算 .....	170
8.7 用平均球近似建立电解质非原始模型(一) .....	176
8.8 平均球近似原始模型与状态方程的直接联用 .....	179
8.9 用平均球近似建立 Yukawa 流体状态方程 .....	179
8.10 用平均球近似理论建立偶极流体状态方程 .....	185
8.11 用平均球近似建立电解质非原始模型(二) .....	192
8.11.1 离子、偶极不等直径时的求解 .....	192
8.11.2 正、负离子等直径时的求解 .....	197
参考文献 .....	200
<b>9 电解质溶液微扰理论</b> .....	203
9.1 Zwanzig 微扰理论 .....	204
9.2 Barker-Henderson 微扰理论 .....	206
9.3 Chandler-Weeks-Anderson 微扰理论 .....	210
9.4 Gubbins-Gray 微扰理论 .....	212
9.5 建立在 van der Waals 普遍化配分函数基础上的微扰理论 .....	213
9.5.1 van der Waals 普遍化配分函数 .....	213
9.5.2 微扰硬链理论(PHCT) .....	215
9.5.3 微扰软链理论(PSCT) .....	216

9.5.4	微扰各向异性链理论(PACT) .....	218
9.5.5	缔合微扰各向异性链理论(APACT) .....	219
9.6	统计缔合流体理论(SAFT) .....	221
9.6.1	Wertheim 的热力学微扰理论 .....	221
9.6.2	SAFT 状态方程 .....	225
9.6.3	简化的统计缔合流体理论 .....	231
9.6.4	采用平均场近似的 SAFT-HS 状态方程 .....	232
9.6.5	可变量程势能函数的统计缔合流体理论(SAFT-VR) .....	233
9.6.6	采用 Lennard-Jones 链节作为参考流体的 SAFT 状态方程(SAFT-LJ) .....	238
9.7	Henderson 电解质微扰理论(原始模型) .....	240
9.8	Henderson-Blum-Tani 电解质微扰理论(非原始模型) .....	245
9.9	基于电解质微扰理论的状态方程研究新进展 .....	252
	参考文献 .....	256
<b>10</b>	<b>含电解质体系的相平衡</b> .....	<b>259</b>
10.1	相平衡的判据与计算公式 .....	260
10.1.1	相平衡的判据 .....	260
10.1.2	相平衡的计算公式 .....	260
10.2	含电解质体系的气液平衡 .....	261
10.2.1	含电解质体系的 GLE .....	261
10.2.2	定标粒子理论的应用 .....	262
10.2.3	简化的一阶微扰理论的应用 .....	264
10.2.4	Li-Mather 方程应用于伴有化学反应的气液平衡 .....	267
10.2.5	电解质平均球近似原始模型、PR 方程和 SAFT 方程应用于高压气液平衡 .....	269
10.2.6	电解质平均球近似原始模型和微扰理论应用于 高压气液平衡 .....	272
10.2.7	电解质平均球近似非原始模型和微扰理论 应用于高压气液平衡 .....	273
10.2.8	含电解质体系的 VLE .....	275
10.2.9	电解质 NRTL 方程的应用 .....	276
10.2.10	扩展的 UNIQUAC 方程的应用 .....	277
10.2.11	UNIFAC 方程的应用 .....	279
10.2.12	平均球近似理论的应用 .....	280



10.3	含电解质体系的液液平衡 .....	282
10.3.1	扩展 Setschenow 公式的应用 .....	283
10.3.2	Fowler-Guggenheim 方程与扩展的 van Laar 方程 应用于气液平衡和液液平衡 .....	284
10.3.3	Pitzer 方程与改进的正规溶液理论应用于金属溶剂 萃取体系 .....	287
10.3.4	Pitzer 方程与 UNIFAC 方程应用于金属溶剂 萃取体系 .....	290
10.3.5	改进的 UNIFAC 方程用于双水相萃取体系 .....	292
10.4	含电解质体系的固液平衡 .....	295
10.4.1	Pitzer 方程的应用 .....	295
10.4.2	局部组成模型的应用 .....	297
10.4.3	平均球近似理论与微扰理论的应用 .....	299
	参考文献 .....	302
<b>11</b>	<b>电解质溶液临界现象的近代理论 .....</b>	<b>306</b>
11.1	临界点的奇异性 .....	306
11.1.1	二级相变 .....	306
11.1.2	指数律 .....	307
11.1.3	标度律 .....	309
11.2	重整化群理论 .....	309
11.2.1	重整化群理论的基本原理 .....	310
11.2.2	分子间作用力和密度涨落 .....	311
11.2.3	吸引力作用的重整化过程 .....	313
11.2.4	重整化群理论的计算方法 .....	314
11.3	非临界区到临界区的过渡与跨接状态方程 .....	318
11.3.1	非临界区到临界区的过渡 .....	318
11.3.2	跨接状态方程 .....	321
11.4	高温高压下电解质水溶液的热力学研究 .....	323
11.4.1	分子模拟在超临界水及高温高压电解质溶液中的应用 .....	324
11.4.2	近代电解质溶液理论在高温高压电解质溶液中的应用 .....	325
	参考文献 .....	327
<b>12</b>	<b>电解质水溶液的表面性质 .....</b>	<b>330</b>
12.1	界面热力学性质研究方法的分类 .....	330