

电解质溶液理论导论

(修订版)

黄子卿

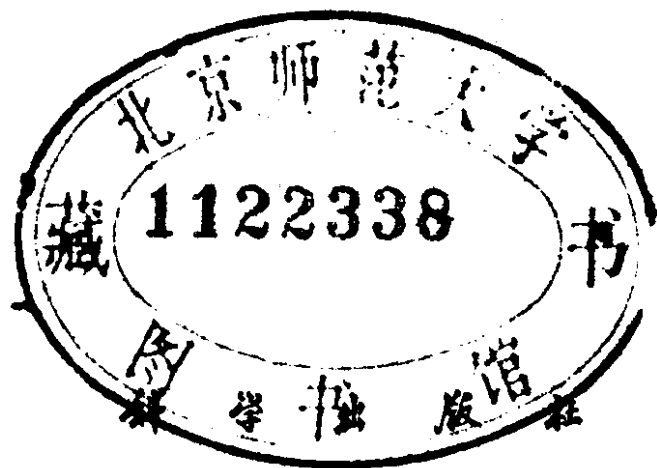
科学出版社

511/106/28

电解质溶液理论导论

(修订版)

黄子卿 著



1983

内 容 简 介

本书第一版从微观结构出发,扼要介绍电解质溶液理论的基本概念,内容包括静态性质,如离子水化、离子缔合、盐效应和热力学函数等,以及动态机理,如电导、扩散等.修订版根据最新材料对原有各章几乎都进行了修改,并补充了新内容,此外还加写了三章,即第二章:分子间力;第八章:德拜-休克尔理论的进展;第九章:熔盐(结构和统计热力学).因此,本书是电解质溶液理论的最新总结,使读者(特别是溶液理论和电化学工作者)对这门学科的现代面貌有一个鸟瞰.

电解质溶液理论导论

(修订版)

黄子卿 著

责任编辑 王丽云

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1964年8月第一版	开本:850×1168 1/32
1983年8月修订版	印张:8 1/2
1983年8月第一次印刷	插页:精2
印数:精0001—4,250	字数:219,000
平0001—4,700	

统一书号:13031·2325

本社书号:3186·13—4

布面精装 2.60 元
定价: 压膜平装 1.90 元

科技新书目: 52-精 14, 平 15

修订版序

《电解质溶液理论导论》初版刊于 1964 年，迄今已十七年了。在此期间，电解质溶液理论已有一些重要发展，因而有必要进行修改和增添，以刷新其内容。

修订版扩展为九章，新添的三章为第二章“分子间力”；第八章“德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 理论的进展”和第九章“熔盐”。第二章是早已完成的学问，但其内容和溶液化学常有关联，而一般溶液化学工作者未必全都熟悉，因此补写。第八章是近十年来重要的理论进展。匹查 (Pitzer) 除采用传统的离子间静电作用外，还加上新的排斥作用，把电解质溶液理论的应用从过去的稀释溶液提高到了高浓度范围。第九章的理论分为两个部分。其一是熔盐的模型理论，着重点是“空穴理论 (hole theory)”。其二是统计力学理论，以“对应状态原理”处理熔盐。第二种的理论处理对单独熔盐颇为有效，但对熔盐混合物只能给出定性的结果。这是一种尚未成熟的新理论，前途发展尚难预料。

原有六章内容的修改和补充，就不在这里多讲了。

黄子卿

1981 年 7 月

于北京大学燕南园

第一版序

本书是根据作者在北京大学所授的“溶液理论专门化”课程的讲义加以修改和扩充写出的。目的是把电解质溶液理论的现状及其发展趋势介绍给高年级学生和研究生。电解质溶液理论范围很广,不可能在一本小书中叙及全面,因此作者有意识地略去下面各题:弱电解质,混合电解质,聚电解质,络离子和熔盐。前二者用热力学方法处理,有关的微观理论实是寥寥无几;后三者的性质和一般电解质溶液的性质大不相同,不是电化学和溶液理论家兴趣所在。作者只选择下面六个课题;(1)基本概念;(2)离子水化;(3)非缔合式电解质的离子互吸理论;(4)离子缔合;(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识;(3)包含经典的德拜-休克尔-盎萨格(Debye-Hückel-Onsager)离子互吸理论及其发展;(2),(4),(5)和(6)的主要内容是二、三十年来这些方面的新发展,基本上代表目前电解质溶液理论的面貌。

在短短的五章(二至六)理论里,作者不可能把这五个课题中的各式各样的理论都作介绍,因此必有取舍。下面是“舍”的原则:(1)理论有问题者,例如爱根和威克(Eigen and Wicke)的浓溶液理论;(2)理论的模型和计算的结果与前人无大差别者,例如德拜以后许多静电作用的盐效应理论;(3)理论对象的重要性太小者,例如伏阿斯和克劳斯(Fuoss and Kraus)的“三离子缔合”的统计理论;(4)理论不够成熟者,例如博克里斯(Bockris)等的盐效应公式;(5)模型新异,有无问题尚待时间考验者,例如萨莫伊洛夫(Самойлов)的离子水化理论;(6)一方面理论不是一两节能够阐明,另一方面它已有专书行世者。关于(6)作者意在下面三个理论:

(a) 格尔内(Gurney)的“离子过程”理论;专书是 Gurney 的

“Ionic Processes in Solution” (1953). (b) 盎萨格-伏阿斯-金(Kim)的“新电解电导”理论;专书是 Fuoss and Accasina, “Electrolytic Conductance” (1959). (c) 迈耶和泊利亚 (Mayer and Poirier) 的“离子集 (ionic clusters)”理论; 专书是 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, 例如阿萨姆 (Azzam) 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 0.001N), 而推导过程特别冗长者亦不予推导, 例如盎萨格的极限电导公式. 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, 它象街亭的马谡, 纸上谈兵, 头头是道, 而临阵考验, 则全线垮台. 不过这样的理论仍有它的地位, 正如马谡仍可用作军事参谋, 但不应占太长的篇幅. 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.

根据上面的看法, 作者略去某些理论, 简化了另一些理论(其他理论不作简化), 因此本书是名符其实的“导论”. 关于略去的理论, 绝大部分仍在书中提及, 因此, 如读者不同意作者的看法, 可以从书中列出的题目按照自己的兴趣寻书阅读.

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) 书中虽有而语焉不详者. 本书只是一个提纲挈领的导论, 在读此书后, 读者必须进而阅

读内容更为丰富的标准书。在这些书中都有本书没有列出的原始文献详细目录。

唐有祺教授曾与作者讨论本书中某一部分，予作者有益的启发。其次，任觉同志曾阅读第四章的“核磁共振法”一节，并提出补充意见。最后，科学出版社王丽云同志曾对手稿作详细的校对，并代作者做出“中外文人名对照表”。对以上诸同志，作者表示衷心感谢。

黄子卿

1964年2月

目 录

第一章 溶液的基本热力学	1
一、不同标度的溶液组成的相互关系	1
二、不同组成标度的活度系数的相互关系	2
三、电解质活度和离子活度	5
四、标准状态	8
五、渗透系数和过量函数	9
六、偏克分子热函、热容、体积和熵	13
七、部分离解的电解质的活度系数	16
参考文献	18
第二章 分子间力	20
一、分子的分类	20
二、两个离子的相互作用	23
三、离子和永恒偶极子的相互作用	24
四、两个永恒偶极子间的相互作用	25
五、离子和感生偶极子的相互作用	27
六、两个感生偶极子的相互作用	28
七、色散力	29
八、氢键的形成	30
九、介电常数和克劳修斯-莫索蒂公式	31
十、朗之万-德拜的永恒偶极子的极化率	33
十一、四极矩	37
参考文献	39
第三章 离子水化	40
一、引言	40
二、晶格能	40
三、溶解热和溶剂化热	42
四、水的重要性质和基本结构	44

五、液体水的结构理论	46
六、离子对水的结构的影响	49
七、离子对水的介电常数的影响	52
八、离子水化熵	54
九、离子水化自由能和水化热的直接求出法	60
十、水溶液中离子的偏克分子体积	62
十一、离子半径	65
十二、离子水化数	67
参考文献	72
第四章 非缔合式电解质的离子互吸理论	73
一、引言	73
二、离子雾及其电位	75
三、离子雾的厚度	80
四、电解质的活度系数	81
五、活度系数的极限公式和其它公式	83
六、和实验比较	85
七、其它热力学性质	87
八、电解质溶液的混合热——交叉平方规则	93
九、较浓溶液的活度系数理论	94
十、电导理论和盎萨格的极限公式	99
十一、较高浓度的电导	105
十二、离子迁移数	111
十三、电解质溶液的粘度	112
参考文献	116
第五章 离子缔合	118
一、引言	118
二、卜耶隆的离子缔合理论	119
三、离子缔合理论的实验证明	123
四、伏阿斯的离子缔合理论	125
五、三离子物的形成	130
六、电导法测定离解常数	134
七、水溶液中的离子对	138
八、“真离解度”的测定法	143

九、“局部水解”的假说·····	148
参考文献·····	149
第六章 盐效应·····	151
一、引言·····	151
二、静电作用理论 I. 德拜-麦考雷理论·····	152
三、静电作用理论 II. 德拜理论·····	156
四、和实验比较·····	162
五、康韦-德斯诺耶尔斯-斯密施的盐效应理论·····	164
六、麦克戴维-朗的热力学理论(又称内压力理论)·····	170
七、定标粒子理论·····	172
八、范德华力理论·····	178
参考文献·····	183
第七章 电解质溶液的扩散·····	185
一、引言·····	185
二、关于溶液扩散的基本概念·····	186
三、边界条件和扩散类型·····	187
四、单独电解质的扩散·····	191
五、扩散中的电泳效应·····	195
六、缔合式电解质的扩散·····	198
七、自扩散·····	200
八、浓溶液的扩散·····	203
参考文献·····	209
第八章 德拜-休克尔理论的进展·····	210
一、引言·····	210
二、匹查的理论·····	212
三、普遍方程·····	219
四、便于使用的一些参数的公式·····	225
五、电解质溶液的热焓、热容以及温度对其性质的影响·····	227
六、结论·····	234
参考文献·····	235
第九章 熔盐·····	236
I. 熔盐结构·····	236

一、引言	236
二、和熔盐结构有关的某些实验事实	236
三、熔盐结构的模型	238
四、空穴的分布几率和空穴的平均体积	241
五、压缩系数和膨胀系数	244
II. 熔盐的统计热力学	247
六、对应状态原理在熔盐上的应用	247
七、根据对应状态原理算出的熔盐性质和实验比较	253
参考文献	257
中外文人名对照表	259

第一章 溶液的基本热力学

一、不同标度的溶液组成的相互关系

在理论方面，溶液的组成一般都用克分子分数 x 来表达。但是水溶液的组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，对转换计算是有帮助的。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，我们得出下面四式：

$$\rho V = n_A M_A + n_B M_B \quad (1.1)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1.2)$$

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

$$m = \frac{1000 n_B}{n_A M_A} \quad (1.4)$$

式中 x_B 是溶质的克分子分数。

首先导出 c 和 x_B 和 m 的关系。把公式 (1.1) 中的 V 代入公式 (1.3)，我们得出

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

这是 c 和 x_B 的关系。若用重量克分子浓度， $n_A M_A = 1000$ ， $n_B = m$ ，再把公式 (1.1) 中的 V 代入 (1.3)：

$$c = \frac{1000n_B\rho}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{1000m\rho}{1000 + mM_B}$$

$$= \frac{m\rho}{1 + 0.001mM_B} \quad (1.6)$$

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

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

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

$$x_B = \frac{cM_A}{1000\rho + c(M_A - M_B)}$$

$$= \frac{0.001cM_A}{\rho + 0.001c(M_A - M_B)} \quad (1.9)$$

用同样办法解公式 (1.7) 求 x_B ，得

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

二、不同组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：

$$a_B = fx_B = y'c = r'm \quad (1.11)$$

式中 f ， y' 和 r' 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 r' 三个活度系数的相互关系。从公式 (1.11)

和(1.9)得

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

从公式(1.11)和(1.10)得

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

从公式(1.11)和(1.6)得

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

从公式(1.11)和(1.8)得

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

在无限稀释时, $a_B \approx x_B$, 因此 $f = 1$. 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, $x_B \approx 0$, $f = 1$, $\rho \approx \rho_A$, 根据公式(1.12)和(1.13), 我们得

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

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

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:

$$\mu_B = \mu_B^{\circ'}(c) + RT \ln y' c$$

$$\mu_B = \mu_B^{\circ'}(m) + RT \ln \gamma' m$$

两式中 μ_B 为溶质的化学势, $\mu_B^{\circ'}(c)$ 和 $\mu_B^{\circ'}(m)$ 是以 c 和 m 表达浓度时的溶质的标准化学势. 我们对这两个公式各加上和减去一个与浓度无关项, 得

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

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

上两式的右边第一和第二项都和浓度无关，可以合并为 $\mu_B^{\circ(c)}$ 和 $\mu_B^{\circ(m)}$ ，即

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

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

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

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

当 $c \approx 0$ 时把公式 (1.16) 的 y' 表式代入 (1.18)，即得 $y = 1$ ；当 $m \approx 0$ 时把公式 (1.17) 的 γ' 表式代入 (1.19)，即得 $\gamma = 1$ 。因此新的活度系数 y 和 γ 满足这个条件：当 $x \approx 0$ ， $c \approx 0$ 和 $m \approx 0$ 时 $f = 1$ ， $y = 1$ ，和 $\gamma = 1$ 。 y 和 γ 叫作实用活度系数，而 f 叫作合理 (rational) 活度系数。

现在求 f ， y 和 γ 的相互关系。把公式 (1.12) 的 y' 的最后表式代入 (1.18)，即得

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

同样地把公式 (1.13) 代入 (1.19)，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

$$y = \frac{1000\rho_A}{M_A} \frac{1 + 0.001_m M_B}{\rho} \frac{M_A}{1000} \gamma$$

$$= \frac{(1 + 0.001_m M_B) \rho_A}{\rho} \gamma \quad (1.23)$$

末了把公式(1.15)代入(1.19),再用公式(1.18)的 y' ,得

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

三、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.假如电解质 $M_{\nu_1} X_{\nu_2}$ 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_B 的定义是:

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

μ_B° 是电解质在标准状态下的化学势.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.因此化学家采用一种正和负离子的平均活度,作为电解质的平均活度 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 $\nu = \nu_1 + \nu_2$,并引用了公式(1.29).把这个 a_B 表式代入公式(1.27),得出

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

这个 a_{\pm} 可以从实验测出, 和 a_1 与 a_2 不同.

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. 离子活度系数共有三种, 即合理的 f_i 和实用的 γ_i 和 y_i ; 它们的定义对正离子来说是:

$$f_1 = \frac{a_1(x_B)}{x_1} \quad (1.32a)$$

$$\gamma_1 = \frac{a_1(m)}{m_1} \quad (1.32b)$$

$$y_1 = \frac{a_1(c)}{c} \quad (1.32c)$$

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:

$$x_1 = \nu x_B \quad (1.33a)$$

$$m_1 = \nu m \quad (1.33b)$$

$$c_1 = \nu c \quad (1.33c)$$

关于电解质克分子分数 x_B , 存在着两个不同的定义:

$$x_B = \frac{\nu m}{(1000/M_A) + \nu m} \quad (1.34a)$$

$$x_B = \frac{m}{(1000/M_A) + \nu m} \quad (1.34b)$$

溶液理论家采取(1.34b)式, 因为它保存公式(1.33a), 使 x_1 的形式和 m_1 与 c_1 相似. 根据这个定义,

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

而不是 $x_A + x_B = 1$.

其次谈谈电解质的三种平均活度系数. 它们是:

(a) 克分子分数标度:

$$f_{\pm} = a_{\pm}(x_B)/x_{\pm} = (f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2})^{1/\nu} \quad (1.36a)$$

(b) 重量克分子标度:

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}(m)/m_{\pm} = (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2})^{1/\nu} \quad (1.36b)$$