

第 16 章 电解质溶液

思考题解答

1. 第一类电解质、第二类电解质、强电解质和弱电解质应如何区分。它们的性质如活度因子、渗透因子、电导率、摩尔电导率等有什么不同特点。

解：第一类电解质、第二类电解质、强电解质和弱电解质可以通过电解质在溶液中是否能够完全解离以及解离度大小来区分。若电解质在溶液中能够完全解离，因而溶液中不存在未解离的溶质分子或正负离子缔合体，称为第一类电解质。若电解质在溶液中只是部分解离，即溶液中存在未解离的、原子间按共价键形式结合的分子，或有正负离子缔合形成的离子对，称为第二类电解质。在第二类电解质中，若电解质的解离度很小，在较稀浓度下即有未解离分子，则称为弱电解质。其他包括第一类电解质统称为强电解质。

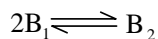
在电解质溶液中，由于电解质部分或全部解离为正负离子，因此一般有四种组分，即未解离的电解质、正负离子和溶剂，它们可按常规分别定义其活度和活度因子。另一方面，由于单种离子的活度和活度因子无法实验测定，所以实践中引入了离子平均活度和离子平均活度因子的概念。通常还将电解质处理为一个整体，即不考虑它在溶液中的实际状态。对于第一类电解质，由于不存在未解离的电解质，电解质作为整体的活度即定义为以化学计量数作为乘幂的正负离子活度之积。此外，还定义渗透因子来表示溶剂的非理想性，主要在稀溶液中使用。

电导率和摩尔电导率都是度量电解质溶液导电能力大小的系统特性。影响溶液导电能力的主要因素有溶液中所含离子的数目、价态和电迁移率。引入摩尔电导率的目的就是为了固定电解质的数量，从而可以比较不同电解质或不同价态的离子在导电能力上的差异。一般来说，强电解质的电导率比弱电解质的大。而不管是强电解质还是弱电解质，它们的电导率随浓度的增加都是先升高后减小，它们的摩尔电导率则都随浓度增加而减小，但弱电解质的变化比强电解质要大得多，主要因为当浓度增大后，前者不仅单个离子的电迁移率降低，而且由于解离度减小，

离子的数目也显著减少之故。

2. 电解质作为整体的化学势与未解离电解质的化学势相等，并等于正负离子化学势乘以化学计量数之和。设溶液中某物质 B 能按 $2B_1 \rightleftharpoons B_2$ 生成二缔体，按类似思路，请证明 B 作为整体的化学势等于 B_1 的化学势，并等于二缔体化学势的 $1/2$ 。

证：设以 B_1 、 B_2 、 B 分别表示未缔合的 B （单体）、二缔体和 B 的整体。溶液中有以下平衡：



按化学平衡条件，有

$$2\mu_{B_1} = \mu_{B_2}$$

即

$$\mu_{B_1} = \frac{1}{2} \mu_{B_2}$$

设恒温恒压下系统中物质 B 的整体发生 dn_B 的变化，则吉氏函数变化为

$$dG = \mu_B dn_B \quad (1)$$

若按未缔合的 B_1 和二缔体 B_2 计算，则有

$$dG = \mu_{B_1} dn_{B_1} + \mu_{B_2} dn_{B_2} \quad (2)$$

由物料衡算得

$$dn_B - dn_{B_1} = 2dn_{B_2} \quad (3)$$

式(3)代入式(2)得

$$\begin{aligned} dG &= \mu_{B_1} dn_{B_1} + \frac{1}{2} \mu_{B_2} (dn_B - dn_{B_1}) \\ &= \frac{1}{2} \mu_{B_2} dn_B + \left(\mu_{B_1} - \frac{1}{2} \mu_{B_2} \right) dn_{B_1} = \frac{1}{2} \mu_{B_2} dn_B \end{aligned}$$

与式(1)比较得

$$\mu_B = \frac{1}{2} \mu_{B_2}$$

$$\therefore \mu_B = \mu_{B_1} = \frac{1}{2} \mu_{B_2}$$

3. 为什么要为溶剂定义渗透因子。

解: 因为在电解质溶液中, 特别是浓度较稀时, 溶剂偏离理想稀溶液状态较小, 活度因子接近于 1。为了使溶剂的非理想性能较灵敏地反映, 引入溶剂的渗透因子, 它比活度因子更敏感。

$$\text{按式(16-35)} \quad \varphi = 1 + \frac{\ln \gamma_A}{\ln x_A}$$

$$\varphi(\text{isol}) = 1$$

$$\therefore \varphi - \varphi(\text{isol}) = \frac{\ln \gamma_A}{\ln x_A} = \frac{\ln[1 - (1 - \gamma_A)]}{\ln[1 - (1 - x_A)]}$$

$$\approx \frac{-(1 - \gamma_A)}{-(1 - x_A)} = \frac{1 - \gamma_A}{1 - x_A}$$

即

$$|\varphi - \varphi(\text{isol})| = \frac{|1 - \gamma_A|}{|1 - x_A|}$$

而

$$\gamma_A - \gamma_A(\text{isol}) = \gamma_A - 1$$

$$|\gamma_A - \gamma_A(\text{isol})| = |1 - \gamma_A|$$

故

$$\frac{|\varphi - \varphi(\text{isol})|}{|\gamma_A - \gamma_A(\text{isol})|} \approx \frac{1}{|1 - x_A|}$$

因 x_A 接近于 1, 由此式可以看出引入 φ 的优点。如对于 25℃ 时 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 KCl 溶液, $\gamma_A = 1.006$, 而 $\varphi = 0.912$, 显然后者比前者灵敏许多。

4. 什么是离子氛, 它如何影响离子活度和离子电导, 为什么将 κ^{-1}

理解为离子氛厚度，它受哪些因素影响。

解：在电解质溶液中，任取一个离子为中心，例如一个正离子，由于中心离子对正离子的排斥和对负离子的吸引，统计平均来看，距中心离子越近，正离子出现的概率越小，负离子出现的概率越大，中心离子周围总的效果是负离子超过正离子，所超过的电量与中心离子电量相等符号相反，中心离子就好像被一层符号相反的电荷所包围。这层由异号电荷构成的包围圈就称为离子氛。离子氛与中心离子的静电作用使能量下降，从而使离子的行为偏离理想稀溶液状态（离子间无静电作用），并通常呈现负偏差。另外，这种静电作用也会影响到离子在溶液中的迁移速度，从而影响离子电导，使摩尔电导率降低。

由推导可得，离子氛在中心离子处所产生的电势为 [见教材式(16-43)]：

$$\phi(a) = -\frac{z_j e}{4\pi\epsilon(a + \kappa^{-1})}$$

它相当于一个半径为 $(a + \kappa^{-1})$ ，带电荷 $z_j e$ 的空心球在球中心产生的电势，因此可将分布在中心离子周围一定区域的离子氛想象为一个与中心离子距离为 $a + \kappa^{-1}$ 的球形带电薄壳，离子氛的全部电荷均匀地分布在薄壳的表面上。由于 a 是离子的平均有效直径， κ^{-1} 因而可看作是离子氛的厚度。它的大小与溶液的浓度或离子强度、温度以及溶液的电容率等都有关系。

5. 谈谈你对电中性条件的体会，它在本章哪些地方起了重要作用。

解：电中性条件要求溶液中离子所带正负电荷总量始终相等。正因为必须保持电中性，所以我们不能配制只有单种离子的溶液，因而也不能实验测定单种离子的活度，实践中则采用离子平均活度来弥补。在进行电解质溶液的相平衡、化学平衡研究时，电中性条件必须遵守，它属于除力平衡、热平衡、相平衡和化学平衡以外的其他条件限制，在相律运算时应计入 R' 之内，在实际计算中则应列出单独的方程。在电解质溶液的传递性质研究中，电中性条件也起着很大的作用，正是由于它必须被满足，因而使电极反应与溶液中的离子迁移统一起来。

6. 在电迁移率、电导率、摩尔电导率、离子摩尔电导率、电解质

扩散系数、离子扩散系数等性质中, 哪些与选择基本单元有关, 哪些与选择基本单元无关。

解: 与基本单元选择无关的性质有: 电迁移率, 电导率, 电解质扩散系数; 与基本单元选择有关的性质有: 摩尔电导率, 离子摩尔电导率, 离子扩散系数。

7. 为什么在能斯特-哈特莱方程式 (16-116) 和 (16-117) 以及爱因斯坦方程式 (16-129) 和能斯特-爱因斯坦方程式 (16-130) 中, 基本单元必须按自然方式选取。

解: 式(16-116,16-117)涉及 γ_{\pm} ; 式(16-129)来自式(16-127,16-128),

这两个式子分别涉及 $\gamma_{c,+}$ 、 $\gamma_{c,-}$; 式(16-130)来自式(16-129), 故式(16-116,16-117,16-129,16-130)均与离子活度因子有关。因离子活度因子用于离子化学势的表达式, 而表达化学势时通常按自然方式选取基本单元, 如 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等, 所以以上四式中基本单元必须按自然方式选取。

8. 什么是原盐效应, 什么是次盐效应。

解: 原盐效应是指离子反应速率系数随离子强度的变化。按过渡状态理论, 离子反应速率取决于离子反应物与活化络合物间的平衡。当由于添加电解质而改变溶液的离子强度后, 离子与活化络合物的活度因子均发生变化, 从而影响了离子与活化络合物间的平衡, 最终影响了离子反应速率。次盐效应则是对酸碱催化而言, 它的速率与广义酸或广义碱的离解平衡有关。当离子强度发生变化后, 广义酸碱的离解平衡有所移动, 从而对离子反应速率产生影响。