

强电解质溶液的理论简介

1. 表观解离度和离子氛

1923年,德拜(Debye)和尤格尔(Huckel)提出了关于强电解质溶液的理论。他们认为强电解质在溶液中是完全电离的。在溶液中,每个离子都被反号的离子所包围,由于正、负离子之间的相互作用,使离子分布不均。若中心离子为正离子,则其周围有较多负离子,部分电荷相互抵消后,余下的电荷在距中心离子不远处形成一个球形的负离子氛。反之,亦然。也就是说,在强电解质溶液中,每一个离子的周围带相反电荷的离子有相对的集中,反电荷过剩,形成了一个反电荷的氛围,称为“离子氛”,如图6.1所示。由于每个离子附近都被较多反号电荷离子所包围,所以离子在溶液中并不完全自由。当电流通过电解质溶液时,阳离子向阴极移动,但它的“离子氛”却向阳极移动。显然,此时离子的移动速度会比毫无牵挂的离子慢,测得的溶液的导电性就比完全电离的理论模型要低一些,产生一种电离不完全的假象。因此强电解质在溶液中是全部电离的,但由溶液导电性实验测得的电离度都小于100%。表6.1给出一些强电解质的表观解离度数值,由此可见,实验测出的解离度均小于100%,故把强电解质在溶液中的实际解离度称为表观解离度。

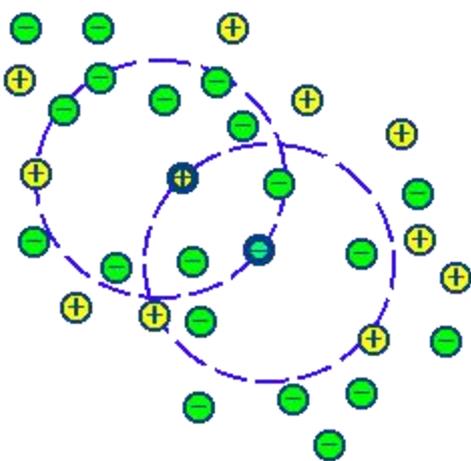


图 6.1 离子氛示意图

表 6.1 强电解质的表观解离度 (298K, 0.10mol/L)

电解质	KCl	ZnSO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	Ba(OH) ₂
表观解离度%	86	40	92	92	61	91	81

2. 活度和离子强度

为了定量地描述强电解质溶液中离子间牵制作用的大小，引入活度的概念。我们把电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度，即为活度(activity)。通常用 α 表示，它和离子的浓度有如下关系：

$$\alpha_i = \gamma_i c_i \quad (6.22)$$

式中： α_i 为第*i*种离子的活度； c_i 为第*i*种离子的浓度； γ_i 为第*i*种离子的活度系数。一般情况下， $\alpha_i < c_i$ ，所以 $\gamma_i < 1$ 。显然，溶液越稀，离子间距离越大，正、负离子间的牵制作用就越弱，活度与浓度的差值就越小。尤其是当溶液的离子浓度很稀，离子所带的电荷也少时，离子之间的牵制作用就降低到微弱的程度，这时活度就接近于浓度，即活度系数 γ_i 接近于1。可见，活度系数表示了溶液中离子之间相互牵制作用的大小。

离子的活度系数除了受其本身浓度和电荷的影响外，同时还受到溶液中其它离子的浓度及电荷的影响。为了说明这些影响，引入离子强度的概念。离子强度定义为，

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 \quad (6.23)$$

式中： I 为离子强度， c_i 和 Z_i 分别代表离子*i*的浓度及电荷数的绝对值。溶液中离子的浓度越大，离子所带的电荷数越多，离子与它的离子氛之间的作用越强，离子强度越大，活度系数就越小。当离子浓度很小，且电荷数小时，离子强度就很小，此时离子间的牵制作用就降低到极微弱的程度。当 $I < 10^{-4}$ 时， $\gamma \approx 1$ ，这时离子的活度就近似等于它的浓度。

德拜-休克尔从理论上导出电解质离子的活度系数与离子强度的关系：

$$\lg \gamma_i = -A \cdot Z_i^2 \sqrt{I} \quad (6.24)$$

在298K的水溶液中， A 值为0.509。式(6.24)只适用于极稀的溶液。对于最简单的1-1价型电解质（如NaCl），其适用浓度也不能超过 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在德拜-休克尔之后，一些学者根据实验提出了一些修正公式，使其适用浓度不断提高。1961年戴维斯在实验数据基础上，将德拜-休克尔方程修改为：

$$\lg \gamma_i = -0.509 \times Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30I \right) \quad (6.25)$$

该式对离子强度高达 $0.1\sim 0.2\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的许多电解质均可得到较好的结果。

电解质溶液的浓度和活度之间是有差别的，严格来说，都应该用活度来进行计算。但对于稀溶液、弱电解质溶液和难溶性强电解质溶液，可使用浓度来代替活度。