

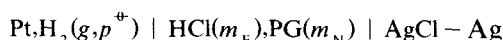
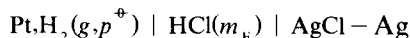
水溶液中盐酸-醇相互作用的热力学参数

I. 盐酸-1,2-丙二醇-水体系 (278.15~318.15K)

卓克垒* 王键吉 卢雁 卢锦梭

(河南师范大学化学系, 新乡, 453002)

本工作在 278.15~318.15K (间隔 10K) 下, 测定了无液接电池



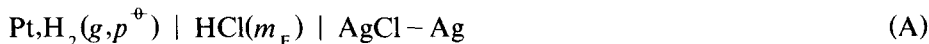
的电动势, 其中 PG 为 1,2-丙二醇, $m_{\text{E}} = 0.005 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $m_{\text{N}} = 0.4 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 实验数据用来计算 HCl-PG-H₂O 体系的盐效应常数 k_{s} 及 HCl-PG 的对相互作用的热力学参数 f_{EN} (g_{EN} , s_{EN} , h_{EN} 和 $c_{\text{P,EN}}$). 结果表明 $k_{\text{s}} > 0$, $g_{\text{EN}} > 0$, $s_{\text{EN}} > 0$, $h_{\text{EN}} > 0$, $c_{\text{P,EN}} < 0$. 应用结构相互作用模型解释了这些参数的符号及其随温度变化的规律.

关键词: 盐效应, 对相互作用, 热力学参数, 结构相互作用.

近年来, 人们对水溶液中盐和小的极性非电解质分子的相互作用产生了广泛的兴趣, 对它的研究有助于人们了解和探索与之相似的更复杂的生物体系内分子相互作用的本质^[1].

研究盐效应的实验方法有溶解度法、分配法、蒸气压法、冰点法和电动势法^[2]. 由于极性分子在水中的溶解度一般较大 (或完全互溶), 所以溶解度法不适于这类体系的研究; 应用分配法不易找到合适的参考溶剂以达到较高精度; 蒸气压法只有当非电解质的浓度较高时方能得到可靠的实验结果, 但浓度高会导致强的自相互作用; 应用冰点法实验温度又限制到溶液的冰点; 而电动势法能够在较低的浓度下准确测定溶液的热力学性质, 因此是研究水溶液中一些电解质和极性非电解质分子相互作用的有效手段, 目前此法仍未得到广泛应用^[3,4].

从研究内容来讲, 过去对盐效应的研究大都局限于盐效应常数 k_{s} (或相互作用自由能) 的实验测定和理论计算^[5,6]. 为了全面而深入地研究电解质和非电解质的相互作用, 在前期工作^[7~11]的基础上, 我们拟用电动势法对水溶液中 HCl-醇的相互作用的热力学参数作系统研究. 本工作在 278.15~318.15K (间隔 10K) 下测定了无液接电池



的电动势. 这里 m_{E} 和 m_{N} 分别表示 HCl 和 PG (1,2-丙二醇) 在纯水中的质量摩尔浓度, $m_{\text{E}} = 0.005 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $m_{\text{N}} = 0.4 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 这些实验结果用来计算盐效应常数 k_{s} 及 HCl-PG 分子对相互作用的热力学参数 f_{EN} (g_{EN} , s_{EN} , h_{EN} 和 $c_{\text{P,EN}}$), 并用结构相互作用模型对这些结果进行了讨论.

实 验

试剂 二次蒸馏水电导率为 $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 盐酸由上海振兴化工二厂生产, 优级纯, 恒沸蒸馏二次, 每次取中间 1/3 馏分, 冲稀后作贮液, 用 AgCl 重量法标定, 其浓度为 $1.0804 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 五个平行样品的相对标准偏差为 0.013%. 1,2-丙二醇由郑州市化学试剂二厂生产, 分析纯, 用无水硫酸钠干燥后, 倾析并减压蒸馏.

仪器 UJ-25 型电位差计 (上海电表厂), 最小读数 10^{-6} V . BC-9 型标准电池 (上海电工仪器厂). AC-B/4 型直流复反射式检流计 (上海电表厂). 福廷式气压计 (长春). 自制双层夹套水浴恒温槽, Beckmann 温度计 (德国) 指示其温度波动小于 $\pm 0.02 \text{ K}$. 电池是杨家振等人^[12]设计的带有等温四重预饱和器的玻璃仪器.

电极 氢电极是按 Hill 和 Ives^[13]的方法制备. AgCl-Ag 电极是按 Bates^[14]的方法制备的热解电解型电极, 制成后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HCl}$ 中熟化一周. 所选用的一对电极的偏电势为 0.02 mV . 用 Bates^[15]的方法测定 AgCl-Ag 电极在纯水中的标准电动势为:

T / K	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
$E_{\text{m}}^{\circ} / \text{V}$ (实验值)	0.23414	0.22864	0.22243	0.21570	0.20830
$E_{\text{m}}^{\circ} / \text{V}$ (文献值 ^[16])	0.23410	0.22857	0.22238	0.21566	0.20836

在实验误差内与文献^[16]值一致.

电动势的测定 所有的测试液都用重量法配制, 并做了必要的空气浮力校正. 测定前把电极浸入待测溶液中过夜. 通氢气 (高纯氢) 2~3h 后开始测定, 每次测定四个电池的电动势, 取其平均值. 然后每隔 15min 测一次. 平衡的判据是, 四个电池的相对偏差小于 0.05 mV , 连续四次测定值的偏差小于 0.05 mV . 不同温度下测定的次序是 298.15, 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 298.15K, 三次 298.15K 时的电动势偏差小于 0.05 mV .

溶液的蒸气压, 利用文献^[17]数据按我们的方法^[18]求得. 将所有电动势的测定值都校正到氢气分压为 101.325 kPa 时的数值, 列于表 1.

表 1 不同温度下电池 (A) 和 (B) 的电动势 (E / V)

m_{N} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
$m_{\text{E}} (\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.005000$					
0.0000	0.49162	0.49538	0.49852	0.50104	0.50305
0.3674	0.49104	0.49492	0.49811	0.50072	0.50275
0.6202	0.49064	0.49459	0.49785	0.50052	0.50255
0.8846	0.49014	0.49418	0.49755	0.50025	0.50233
$m_{\text{E}} (\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.009999$					
0.0000	0.45956	0.46224	0.46424	0.46573	0.46657
0.2199	0.45921	0.46198	0.46404	0.46557	0.46641
0.3974	0.45895	0.46176	0.46392	0.46543	0.46629
0.6821	0.45843	0.46134	0.46360	0.46519	0.46614
$m_{\text{E}} (\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.030016$					
0.0000	0.40935	0.41027	0.41049	0.41018	0.40929
0.4090	0.40859	0.40970	0.41009	0.40981	0.40901
0.6344	0.40821	0.40935	0.40984	0.40957	0.40879
1.0137	0.40761	0.40891	0.40946	0.40931	0.40862

(续表 1)

m_N (mol · kg ⁻¹)	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
$m_E(\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.049997$					
0.0000	0.38632	0.38637	0.38584	0.38483	0.38320
0.4038	0.38557	0.38585	0.38539	0.38443	0.38285
0.9805	0.38476	0.38518	0.38497	0.38412	0.38259
$m_E(\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.070000$					
0.0000	0.37119	0.37073	0.36970	0.36806	0.36592
0.4052	0.37052	0.37025	0.36932	0.36772	0.36568
0.7177	0.36992	0.36986	0.36907	0.36755	0.36548
1.0587	0.36945	0.36945	0.36874	0.36730	0.36524
$m_E(\text{HCl}) / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.10000$					
0.0000	0.35507	0.35411	0.35255	0.35038	0.34770
0.4131	0.35437	0.35358	0.35214	0.35004	0.34743
0.6965	0.35397	0.35328	0.35188	0.34985	0.34722
1.0399	0.35345	0.35287	0.35161	0.34965	0.34706

理 论 关 系

盐效应常数及其与温度的关系 按照 Briggs 等人^[19]的处理方法, 对本工作所研究的体系可以导出下式

$$\ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^{\circ}} = -\frac{\Delta E}{2k} = Am_N + Bm_E m_N + Cm_N^2 \quad (1)$$

其中 γ_{\pm} 和 γ_{\pm}° 分别表示 HCl 在 PG-水和纯水中的平均活度系数, ΔE 表示电池 (A) 和 (B) 电动势之差值, $k = RT/F$, A , B 和 C 是待定系数. 在微机上, 应用最小二乘法进行多元线性拟合得到 A , B 和 C 值, 列于表 2 中, 其中 A 的偏差在 $0.001 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, B 和 C 的相对偏差稍大, 但我们所关心的是 A 值.

表 2 不同温度下式 (1) 的系数

T (K)	A (kg · mol ⁻¹)	B (kg ² · mol ⁻²)	C (kg ² · mol ⁻²)	σ (mV)	R
278.15	0.0368	-0.0129	-0.0018	0.06	0.99
288.15	0.0266	-0.0292	0.0002	0.03	0.99
298.15	0.0206	-0.0258	-0.0007	0.05	0.98
308.15	0.0181	-0.0274	-0.0021	0.05	0.97
318.15	0.0151	-0.0223	-0.0018	0.05	0.96

σ —拟合标准偏差; R —复相关系数

根据交叉偏微分关系^[20]

$$v \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m_N} \right)_{m_E, T, P} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial m_E} \right)_{m_N, T, P}$$

其中 γ_N 表示非电解质在电解质水溶液中的活度系数, v 表示 1mol 电解质电离出的离子的摩尔数, 由式 (1) 导出

$$\ln \frac{\gamma_N}{\gamma_N^\circ} = 2Am_E + 4Cm_Em_N + Bm_E^2 \quad (2)$$

其中 γ_N° 表示非电解质在纯水中的活度系数. 显然有

$$\lim_{\substack{m_N \rightarrow 0 \\ m_E \rightarrow 0}} \frac{\ln(\gamma_N / \gamma_N^\circ)}{m_E} = 2A = k_s \quad (3)$$

通过尝试发现, 对 HCl-PG-水体系其 k_s 随温度的变化关系可以表示为

$$k_s = a/T + b + cT \quad (4)$$

其中 a, b 和 c 是待定系数. 在微机上用最小二乘法进行多元线性拟合得: $a = 678.8 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = -4.209 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $c = 0.0066 \text{ kg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 拟合标准偏差 $\sigma = 0.0021 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 复相关系数 $R = 0.997$.

对相互作用的热力学参数 对相互作用自由能参数 g_{EN} 和盐效应常数 k_s 的关系已被证明为^[5,21]

$$g_{\text{EN}} = \frac{k_s RT}{2\nu} \quad (5)$$

对相互作用的热力学参数亦遵从基本热力学关系^[5]. 从式 (4), (5) 得

$$g_{\text{EN}} = k'(a + bT + cT^2) \quad (6)$$

$$s_{\text{EN}} = -k'(b + 2cT) \quad (7)$$

$$h_{\text{EN}} = k'(a - cT^2) \quad (8)$$

$$c_{\text{P, EN}} = -2k'cT \quad (9)$$

其中 $k' = R/(2\nu)$. 由此求得的 k_s 及 f_{EN} 值列于表 3 中.

表 3 不同温度下水溶液中 HCl-PG 的盐效应常数及对相互作用参数

T (K)	k_s ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	g_{EN} ($\text{J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	Ts_{EN} ($\text{J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	h_{EN} ($\text{J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$C_{\text{P, EN}}$ ($\text{J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$)
278.15	0.0736	42.6	303	346	-7.7
288.15	0.0532	31.8	236	268	-7.9
298.15	0.0412	25.5	161	187	-8.2
308.15	0.0362	23.2	83	103	-8.5
318.15	0.0302	19.9	-3	16	-8.8

结果与讨论

实验规律 由表 3 数据可见, k_s 和 f_{EN} 以及它们随温度的变化规律如下:

1. k_s 和 g_{EN} 均为正值, 且随温度的升高而减小. 表明在水溶液中 HCl 对 PG 起盐析作用, 随温度的升高盐析作用减小.

2. s_{EN} 和 h_{EN} 均为正值 (318.15K 时 s_{EN} 的值接近于零), 且随温度的升高而线性减小. 表明对相互作用是一个熵增和吸热过程.

3. $c_{\text{P, EN}}$ 均为负值, 且随温度的升高而线性减小. 表明随温度的升高对相互作用的热效应减小.

k_s 的最低点 对式 (4) 求导得: $dk_s/dT = -aT^{-2} + c$, $d^2k_s/dT^2 = 2aT^{-3} > 0$. 表

明在 $dk_s/dT=0$ 处为 k_s 的最低点. 由此求得 $T_{\min}=320\text{K}$, $k_{s,\min}=0.030\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Desnoyers 等^[22]从理论上预测盐 (NaCl, CsCl)-醇 (甲醇, 乙醇)-水体系的 $k_{s,\min}$ 在 50°C 左右, 而实验证实为 60°C 左右. 这和本文所得的结果相近.

结构相互作用 对相互作用的热力学参数表示溶液中溶质分子 (或离子) 从无限远接近到特定的距离时对热力学函数的贡献. 当两个水化的溶质分子 (或离子) 相互接近时, 除了有通常的静电、诱导和色散作用外, 溶质分子 (或离子) 的水化结构也要发生变化, 这种结构变化称为结构相互作用. 结构相互作用对于对相互作用的热力学函数的贡献很重要, 尤其对 s_{EN} 、 h_{EN} 、 $c_{\text{p,EN}}$ 和 v_{EN} 的贡献更大.

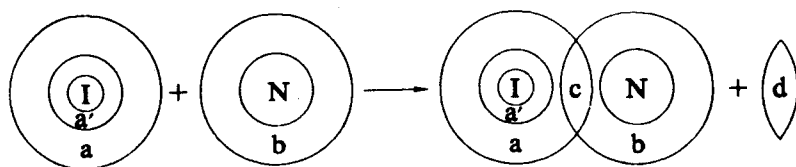


图1 离子-分子的结构相互作用模型

离子-分子的结构相互作用模型表示于图1, 其中 I 表示离子, N 表示非电解质分子, a' 为离子的原水化区, a 为其第二水化区, b 为非电解质分子的水化区, c 为 I 和 N 的水化区的交盖 (overlap) 部分, d 为水化区部分“溶解”而释放出的“自由水”. 需要指出, 电解质和非电解质分子的对相互作用包括电解质电离出的各离子与非电解质分子间的对相互作用. 本文求得的 f_{EN} 是 H^+ -PG 和 Cl^- -PG 对相互作用的热力学参数的平均值.

众所周知, 水是一种靠氢键形成的缔合式液体. 当离子进入水中时, 便形成水合离子. 有机非电解质分子或有机大离子进入水中将增强其周围水的结构 (氢键更易形成, “冰山”结构加强)^[23]. 所以 PG 分子的水化区 (b 区) 中水的结构性比溶液中的“自由水”的结构性强. 当 PG 分子和 H^+ 或 Cl^- 的水化区交盖时, a , b 区将部分转化为 c , d 区 (分别表示为 $a \rightarrow c$, d 和 $b \rightarrow c$, d). 由于它们属于憎水-亲水性相互作用, a 和 b 区水结构是不和谐 (incompatibility) 的, 所以 a , $b \rightarrow c$ 过程表现为水的结构破坏效应, 即表现为斥力^[24]. 如前所述, $b \rightarrow d$ 过程相当于“冰山”“溶解”, 因此 $b \rightarrow c$, d 过程是一个 b 区水化区部分“溶解”的过程. 这就有氢键的破坏并伴有分子的无序性增大. $b \rightarrow c$, d 过程的效应是结构相互作用的主要部分, 结构相互作用的总效应由该过程决定. 这就是 $h_{\text{EN}} > 0$ 和 $s_{\text{EN}} > 0$ 的原因. 随温度的升高, b , c 区与 d 区的结构性均将变差. 但温度升高会对结构性强的区域 (b 区) 影响更为显著, 等于是减小了 b 区与 c , d 区之间水结构性的差别. 因而, 随温度的升高, $b \rightarrow c$, d 过程表现为较小的“冰山”“溶解”效应. 这就是 h_{EN} 和 s_{EN} 随温度升高而减小的原因. 热容是反映热效应随温度变化的趋势. $c_{\text{p,EN}} < 0$ 表明随温度的升高对相互作用的热效应变小. 这一点和 Visser 等人^[25]对憎水-亲水性相互作用的分析是一致的.

静电相互作用对 k_s 和 g_{EN} 的贡献较大, 但随着非电解质分子或离子的有机部分加大, 结构相互作用的贡献相对增大. 从醇的介电常数比水小, 可以预测静电相互作用对 k_s 和 g_{EN} 的贡献为正值. 结构相互作用的贡献中, 氢键的破坏 (吸热) 使自由能升高, 同时无序性增大 (熵增) 使自由能降低. 两者相比, 前者为大, 结构相互作用对 k_s 和 g_{EN} 的贡献也为正值. 显然静电作用和结构相互作用对 k_s 和 g_{EN} 的贡献是一致的, 为正值. 其中结构相互作用对温度的影响比较敏感.

参 考 文 献

- [1] Wilcox, F. L.; Schrier, E. E., *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 3757.
- [2] Long, F. A.; McDevit, W. F.; *Chem. Rev.*, **1952**, 51, 119.
- [3] Spink, M. Y.; Schrier, E. E., *J. Chem. Thermodyn.*, **1970**, 2, 821.
- [4] Savage, J. J.; Wood, R. H., *J. Solution Chem.*, **1976**, 5, 733.
- [5] Perron, G.; Joly, D.; Desnoyers, J. E., *Can. J. Chem.*, **1978**, 56, 552.
- [6] 黄子卿, “电解质溶液理论导论”, 修改版, 科学出版社, 北京, **1983**, p.151.
- [7] Zhang, Qing-Zhi; Wang, Jian-Ji; Lu, Yan; Lu, Jin-Suo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 4157.
- [8] Lu, Yan; Zhen, Shao-Qiang; Lu, Jin-Suo, *Thermochimica Acta*, **1992**, 210, 15.
- [9] 白同春, 卢锦梭, 周西顺, 高等学校化学学报, **1990**, 11, 859.
- [10] 刘文彬, 朱建军, 卢锦梭, 白同春, 物理化学学报, **1990**, 2, 246.
- [11] 白同春, 卢锦梭, 王键吉, 刘文彬, 化学学报, **1992**, 50, 169.
- [12] 杨家振, 梁春余, 蔡 东, 张犁天, 化学学报, **1987**, 45, 220.
- [13] Hills, G. J.; Ives, D. J. G., “*Reference Electrodes*”, Academic Press., New York, **1980**, p. 107.
- [14] Bates, R. G., “*Determination of pH*”, John Wiley and Sons Inc., New York, **1964**, p. 281.
- [15] Bates, R. G.; Robinson, R. A., *J. Solution Chem.*, **1980**, 9, 455.
- [16] White, D. R.; Robinson, R. A.; Bates, R. G., *J. Solution Chem.*, **1980**, 9, 475.
- [17] (a) Gmehling, J.; Onken, U., “*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*”, Vol. 1, Dechema, W., Germany, **1977**, p. 337.
- (b) Robert, C. W., “*C. R. C. Handbook of Chemistry and Physics*”, 66th. Boca Raton, Florida, **1985~1986**, D189.
- [18] 卓克垒, 硕士论文, 河南师范大学, 新乡, **1992**.
- [19] Briggs, C. C.; Lilley, T. H.; Rutherford, J.; Woodhead, S., *J. Solution. Chem.*, **1974**, 3, 649.
- [20] Harned, H. S.; Owen, B. B., “*Physical Chemistry of Electrolytic Solution*”, 3rd Edn., Reinhold, New York, **1958**, p16.
- [21] Friedman, H. L., *J. Solution Chem.* **1972**, 1, 387.
- [22] Desnoyers, J. E.; Perron, G.; Léger, S.; Okamoto, B. Y., *J. Solution. Chem.*, **1978**, 7, 165.
- [23] Desnoyers, J. E.; Pelletier, G. E.; Jolicœur, C., *Can. J. Chem.*, **1965**, 43, 3232.
- [24] Desnoyers, J. E.; Arel, M.; Perron, G.; Jolicœur, C., *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 3346.
- [25] Visser, C. D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5894.

Thermodynamic Parameters of Interaction of HCl with Alcohols in Water

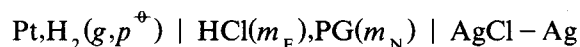
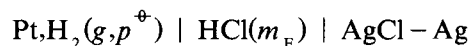
I. HCl-1,2-Propanediol-Water System at 278.15~318.15K

Zhuo, Ke-Lei* Wang, Jian-Ji Lu, Yan Lu, Jin-Suo

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang, 453002)

Abstract

The emfs of cells without-junction



have been measured at 10 degree intervals from 278.15 to 318.15K, where PG refers to 1,2-propanediol, $m_E = 0.005 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $m_N = 0.4 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. The emf data were used to calculate salting constant k_s for HCl+PG+H₂O system and thermodynamic parameters of pair interaction, f_{EN} (g_{EN} , h_{EN} , s_{EN} , and $c_{\text{P,EN}}$) between HCl and PG in water. It has been shown that $k_s > 0$, $g_{\text{EN}} > 0$, $h_{\text{EN}} > 0$, $s_{\text{EN}} > 0$ and $c_{\text{P,EN}} < 0$. The signs of these parameters and the temperature dependence of them have been interpreted by the model of structural interaction.