

研究简报

多组分电解质溶液热力学

III. HCl-NiCl₂-H₂O 体系(5~45°C)

杨家振* 梁春余 初明晨

(辽宁大学化学系, 沈阳)

在恒定总离子强度下, 测定了无液接电池 Pt, H₂(1 atm) | HCl(*m*_A), NiCl₂(*m*_B), H₂O | AgCl-Ag(A) 的电动势. 总离子强度 *I* 从 0.5 到 5.0 mol·kg⁻¹, 温度为 5~45°C. *m*_A 和 *m*_B 分别为混合物中 HCl 和 NiCl₂ 的质量摩尔浓度. 混合物中 HCl 的活度系数 γ_A 按下式计算:

$$\log \gamma_A = \frac{1}{2} \left\{ \frac{E^0 - E}{k} - \log \left[(1 - y_B) \left(1 - \frac{y_B}{3} \right) I^2 \right] \right\} \quad (1)$$

式中 $k = (RT \ln 10) / F$, *R* 为气体常数, *T* 为绝对温度, *F* 为法拉第常数, *y*_B 为混合物中 NiCl₂ 的离子强度分数, $y_B = 3m_B / (m_A + 3m_B)$, *E*⁰ 为电池的标准电动势. 实验结果表明, HCl 在各个温度下都较好地符合 Harned 规则^[1]:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 + Q_A y_B \quad (2)$$

式中 γ_A^0 为与混合物具有相同离子强度的 HCl 单独存在时 HCl 的平均活度系数. *Q*_A 为 Harned 作用系数. 同时还发现在溶液组成恒定时, $\log \gamma_A$ 与绝对温度 *T* 有很好的线性关系.

实 验

分析纯氯化镍用石英亚沸蒸馏器制备的蒸馏水三次重结晶纯化, 配成贮液, 浓度用 AgCl 重量法标定. 五个平行样品的相对标准偏差在 0.05% 之内. 所有测试溶液都在临用前用称重法配制, 称量偏差不超过 0.03%. 将自行设计的带有两重恒温预饱和器的玻璃电池置于 25 ± 0.02°C 的水浴中, 并测定其电动势, 然后依次测定电池 A 在 5、15、25、35、45°C 时的电动势, 在测量过程中温度波动不超过 ±0.02°C. 三次 25°C 的电动势值的偏差小于 0.1 mV. 其他试剂的纯化、标定、电极制备以及测量仪器和操作细节见前文^[2]. 电动势读数都校正到氢气压力为 1 atm 时的数值. 不同温度下电池 A 的标准电动势, 按照 Bates 等^[3]的方法确定, 在 5、15、25、35 和 45°C 时的 *E*⁰ 分别为 0.23438、0.22880、0.22234、0.21563 和 0.20847 V.

1985 年 4 月 15 日收到. 本文前一报见本刊 1985, 43, 557.

表1 HCl-NiCl₂-H₂O 体系的电动势 E 和 HCl 的活度系数 γ_A (5~45°C)

I (mol·kg ⁻¹)	y_B	278.15 K		288.15 K		298.15 K		308.15 K		318.15 K		$\log \gamma_A = a + bT$		
		$E(V)$	$\log \gamma_A$	$E(V)$	$\log \gamma_A$	$E(V)$	$\log \gamma_A$	$E(V)$	$\log \gamma_A$	$E(V)$	$\log \gamma_A$	a	$-b \times 10^3$	$-E$
0.50	0.0000	0.27968	-0.1094	0.27628	-0.1136	0.27239	-0.1212	0.26744	-0.1229	0.26270	-0.1300	0.031	0.505	0.988
	0.2000	0.28720	-0.1141	0.28419	-0.1194	0.28036	-0.1259	0.27557	-0.1260	0.27085	-0.1312	-0.002	0.408	0.972
	0.4000	0.29608	-0.1160	0.29329	-0.1204	0.29021	-0.1306	0.28605	-0.1331	0.28183	-0.1396	0.051	0.599	0.986
	0.5996	0.30847	-0.1231	0.30603	-0.1266	0.30316	-0.1349	0.29945	-0.1375	0.29561	-0.1436	0.022	0.519	0.990
	0.8001	0.32786	-0.1290	0.32635	-0.1346	0.32424	-0.1433	0.32117	-0.1454	0.31757	-0.1477	0.004	0.482	0.965
1.00	0.0000	0.24317	-0.0796	0.23863	-0.0854	0.23360	-0.0952	0.22823	-0.1033	0.22205	-0.1091	0.135	0.769	0.996
	0.2000	0.25078	-0.0852	0.24657	-0.0914	0.24202	-0.1029	0.23638	-0.1065	0.23091	-0.1158	0.127	0.763	0.991
	0.4000	0.26039	-0.0937	0.25657	-0.0999	0.25211	-0.1096	0.24725	-0.1168	0.24181	-0.1236	0.120	0.767	0.998
	0.5996	0.27335	-0.1059	0.26988	-0.1115	0.26614	-0.1230	0.26143	-0.1276	0.25641	-0.1341	0.096	0.725	0.991
	0.8001	0.29352	-0.1189	0.29072	-0.1240	0.28748	-0.1336	0.28354	-0.1387	0.27957	-0.1477	0.083	0.723	0.995
2.00	0.0000	0.19783	-0.0535	0.19236	-0.0685	0.18646	-0.0739	0.18008	-0.0865	0.17323	-0.0976	0.241	1.062	0.993
	0.2000	0.20675	-0.0377	0.20149	-0.0479	0.19592	-0.0613	0.18979	-0.0712	0.18329	-0.0842	0.286	1.163	0.999
	0.4000	0.21797	-0.0104	0.21314	-0.0215	0.20768	-0.0351	0.20185	-0.0466	0.19589	-0.0609	0.341	1.261	0.999
	0.5996	0.23260	+0.0127	0.22819	0.0019	0.22322	-0.0143	0.21772	-0.0265	0.21211	-0.0396	0.383	1.330	0.999
	0.8001	0.25308	0.0301	0.24996	0.0183	0.24480	0.0022	0.24035	-0.0105	0.23524	-0.0234	0.408	1.358	0.999
3.00	0.0000	0.16454	0.1556	0.15920	0.1322	0.15241	0.1140	0.14491	0.1010	0.13778	0.0813	0.653	1.798	0.996
	0.2000	0.17475	0.1266	0.16906	0.1094	0.16343	0.0843	0.15630	0.0713	0.14922	0.0541	0.635	1.831	0.996
	0.4000	0.18646	0.0990	0.18100	0.0835	0.17488	0.0660	0.16805	0.0537	0.16038	0.0443	0.484	1.392	0.994
	0.5996	0.20226	0.0611	0.19719	0.0471	0.19200	0.0265	0.18548	0.0164	0.17912	0.0010	0.480	1.509	0.996
	0.8001	0.22485	0.0262	0.22005	0.0170	0.21548	-0.0022	0.20981	-0.0128	0.20444	-0.0298	0.422	1.418	0.995
4.00	0.0000	0.13609	0.2885	0.12952	0.2668	0.12335	0.2347	0.11537	0.2176	0.10807	0.1917	0.964	2.428	0.997
	0.2000	0.14814	0.2427	0.14169	0.2238	0.13579	0.1929	0.12790	0.1786	0.12052	0.1565	0.848	2.176	0.995
	0.4000	0.16088	0.2059	0.15478	0.1879	0.14903	0.1596	0.14162	0.1450	0.13484	0.1217	0.794	2.113	0.996
	0.5996	0.17768	0.1588	0.17197	0.1427	0.16642	0.1178	0.15948	0.1041	0.15319	0.0815	0.697	1.932	0.997
	0.8001	0.20084	0.1188	0.19600	0.1024	0.19090	0.0806	0.18496	0.0655	0.17907	0.0463	0.625	1.819	0.999
5.00	0.0000	0.10979	0.4298	0.10258	0.4055	0.09555	0.3727	0.08801	0.3445	0.08021	0.3155	1.237	2.896	0.999
	0.2000	0.12264	0.3769	0.11614	0.3504	0.10923	0.3205	0.10218	0.2920	0.09468	0.2643	1.166	2.836	0.999
	0.4000	0.13691	0.3261	0.13092	0.2997	0.12461	0.2691	0.11722	0.2476	0.11005	0.2211	1.054	2.621	0.999
	0.5996	0.15467	0.2709	0.14876	0.2488	0.14272	0.2212	0.13609	0.1984	0.12914	0.1751	0.944	2.420	0.999
	0.8001	0.17855	0.2238	0.17338	0.2033	0.16770	0.1798	0.16198	0.1565	0.15613	0.1311	0.871	2.322	0.999

结果与讨论

Harned 规则 表1为不同温度下电池A的电动势和按式(1)计算得到的HCl的 $\log \gamma_A$ 数据。以 $\log \gamma_A$ 对 NiCl_2 的离子强度 I_B 作图得一条很好的直线。用最小二乘法以 $\log \gamma_A$ 对 y_B 作线性回归,相关系数 R 都在0.98以上(表2)。结果表明,在5~45°C,总离子强度0.5~5.0 mol·kg⁻¹范围内,HCl遵守Harned规则[式(2)]。在恒定温度下,Harned作用系数 Q_A 对 I 作图也得一条很好的直线,相关系数 R 都在0.999以上。

表2 HCl-NiCl₂-H₂O体系中HCl的Harned系数 Q_A (5~45°C)

$I(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$		0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
278.15K	Q_A	-0.0241	-0.0493	-0.1088	-0.1622	-0.2117	-0.2590
	R	0.985	0.988	0.997	0.998	0.999	0.999
288.15K	Q_A	-0.0246	-0.0487	-0.1117	-0.1464	-0.2050	-0.2525
	R	0.973	0.990	0.997	0.996	0.999	0.999
298.15K	Q_A	-0.0266	-0.0485	-0.0996	-0.1451	-0.1917	-0.2426
	R	0.990	0.992	0.995	0.995	0.999	0.999
308.15K	Q_A	-0.0283	-0.0460	-0.0984	-0.1413	-0.1894	-0.2348
	R	0.991	0.996	0.997	0.995	0.999	0.999
318.15K	Q_A	-0.0239	-0.0478	-0.0965	-0.1332	-0.1829	-0.2290
	R	0.981	0.989	0.997	0.981	0.999	0.999

HCl 活度系数与温度的关系 在总离子强度 I 和离子强度分数 y_B 保持恒定的条件下,用 $\log \gamma_A$ 对温度 T 作图得一条很好的直线。图1中仅画出了 I 为1.0、3.0和5.0 mol·kg⁻¹的直线,相关系数都在0.98以上。可用经验公式

$$\log \gamma_A = a + bT \quad (3)$$

来表示这种关系,其中 a 和 b 分别为截距和斜率,是与总离子强度和混合物组成有关的常数。用最小二乘法作线性回归所得的 a 和 b 及相关系数列入表1的最后三列。用式(3)处理Bates^[4,5], Roy^[6-8]和Pitzer^[9]等的实验数据,其线性相关系数也都在0.99以上。

HCl 的相对偏摩尔焓 利用电动势数据计算了混合电解质溶液中HCl的相对偏摩尔焓 \bar{L}_A :

$$\bar{L}_A = -2RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial T} \right)_{P, I, y_B} \quad (4)$$

在总离子强度 I 和 NiCl_2 离子强度分数 y_B 恒定时,根据式(3)可以得到

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_A}{\partial T} \right)_{P, I, y_B} = b \quad (5)$$

在恒定总离子强度 I 时,以表1中的 b 值对 y_B 作图,得一条直线,可用经验公式表示

$$b = c + m y_B \quad (6)$$

其中 c 和 m 分别为直线截距和斜率,是经验常数。我们同时也处理了前人^[5,8,9]的HCl-KCl-H₂O体系,HCl-CaCl₂-H₂O体系和HCl-LaCl₃-H₂O体系的5~45°C的数据, b 对 y_B 作图都是一条很好的直线,直线相关系数皆在0.99以上。

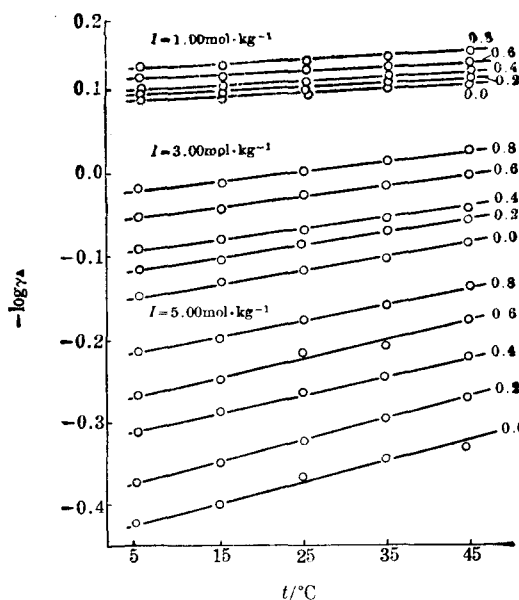


图1 HCl-NiCl₂-H₂O 体系中 $\log \gamma_A$ 与温度关系
0.0~0.8 代表离子强度分数 y_B 值

在恒定总离子强度条件下,把式(5)和(6)代入式(4)中,得到

$$\bar{L}_A = -2RT^2 \ln 10 (c + my_B) \quad (7)$$

当 $y_B=0$ 时,

$$\bar{L}_A(y_B=0) = -2RT^2 c \ln 10 \quad (8)$$

将式(8)代入式(7)得

$$\bar{L}_A = \bar{L}_A(y_B=0) - 2RT^2 my_B \ln 10 \quad (9)$$

由该式可见,在总离子强度 I 和温度 T 恒定时,HCl 的相对偏摩尔焓 \bar{L}_A 是盐的离子强度分数 y_B 的线性函数.虽然,用电动势法测定体系热焓对测量误差十分敏感,其准确度不及量热法,但至少对本文的体系,其准确度在实验误差范围之内,HCl 的相对偏摩尔焓符合类似的 Harned 规则与 Macaskill 等人^[4,5]的结论一致.

参 考 文 献

- [1] Harned, H. S.; Owen, B. B., "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3rd Edn., Reinhold, New York, 1958, p. 600.
- [2] 初明晨,梁春余,杨家振,化学学报,1985, 43, 557.
- [3] Bates, R. G.; Robison, R. A., *J. Solution Chem.*, 1980, 9, 455.
- [4] Macaskill, J. B.; Robinson, R. A.; Bates, R. G., *J. Solution Chem.*, 1977, 6, 385.
- [5] Macaskill, J. B.; Vega, C. A.; Bates, R. G., *J. Chem. Eng. Data*, 1978, 23, 314.
- [6] Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Bliss, D. P., Jr.; Casebolt, R. G.; Baker, B. K., *J. Solution Chem.*, 1980, 9, 911.
- [7] Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Trower, J. K.; Lee, G. R., *J. Solution Chem.*, 1980, 9, 535.
- [8] Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Ovens, L. K.; Bliss, G. A.; Hartley, J. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 1982, 78, 1405.
- [9] Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Pelper, J. C.; Pitzer, K. S., *J. Phys. Chem.*, 1980, 87, 2365.

Thermodynamics of Multicomponent Electrolyte Solutions

III. The System $\text{HCl-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 5 to 45°C

Yang Jia-Zhen* Liang Chun-Yu Chu Ming-Chen

(*Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang*)

Abstract

Electromotive force measurements have been made on $\text{HCl-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ mixture at 5, 15, 25, 35 and 45°C at six different ionic strength from 0. 5 to 5. 0 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. The results show that activity coefficients of HCl , γ_{A} , obeys Harned's rule under the condition mentioned above. The relationships between $\log \gamma_{\text{A}}$ and absolute temperature, T , are expressed by an empirical formula $\log \gamma_{\text{A}} = a + bT$. The relative partial molal enthalpies of HCl , \bar{L}_{A} , are proportional to the ionic strength fraction of NiCl_2 , y_{B} , at constant total ionic strength and temperature.