

混合溶剂中多组分电解质溶液 热力学性质的研究

I. 5—45°C 下氯化氢—氯化钠—1, 2-丙二醇—水体系

杨家振* 梁春余 蔡 东 张犁天

(辽宁大学化学系, 沈阳)

在恒定 1, 2-丙二醇摩尔分数 X 为 0.05 的混合溶剂中, 在 5—45°C 温度范围内测定无液接电池

$$\text{Pt, H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HCl}(m_A), 1, 2\text{-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(X), \text{H}_2\text{O}(1-X) | \text{AgCl-Ag} \quad (\text{A})$$

和

$\text{Pt, H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HCl}(m_A), \text{NaCl}(m_B), 1, 2\text{-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(X), \text{H}_2\text{O}(1-X) | \text{AgCl-Ag} \quad (\text{B})$
的电动势. 利用电池 A 的电动势确定混合溶剂中 Ag-AgCl 电极的标准电极电势, 利用电池 B 的电动势确定了 HCl 在混合溶剂的多组分电解质溶液中的活度系数 γ_A . 指出了在恒定总离子强度下 HCl 仍然服从 Harned 规则, 在溶液组成恒定时, $\log \gamma_A$ 是温度 T 的线性函数. HCl 的相对偏摩尔焓遵守类似的 Harned 规则, 计算了 HCl 的一级、二级和总介质效应.

在水和有机溶剂组成的混合溶剂中多组分电解质溶液的热力学性质, 不论对溶液理论研究, 还是对生产实践都是具有十分重要意义的课题. 自从 1937 年 Akerlör 等^[1]用电动势法研究了 0—50°C 温度范围内 HCl-NaCl-MeOH-H₂O 体系以后, 只有 Khoo 等^[2,3]在 25°C 下保持总离子强度 $I=1.00 \text{ mol kg}^{-1}$ 时, 研究了 HCl-NH₄Cl-MeOH-H₂O 和 HCl-KCl-MeOH-H₂O 体系. 为此, 我们在 5—45°C 温度范围内, 测定无液接电池

$\text{Pt, H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HCl}(m_A), 1, 2\text{-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(X), \text{H}_2\text{O}(1-X) | \text{AgCl-Ag} \quad (\text{A})$

和

$\text{Pt, H}_2(1 \text{ atm}) | \text{HCl}(m_A), \text{NaCl}(m_B), 1, 2\text{-C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(X), \text{H}_2\text{O}(1-X) | \text{AgCl-Ag} \quad (\text{B})$

的电动势. 其中 m_A 和 m_B 分别为 HCl 和 NaCl 的质量摩尔浓度. X 代表 1, 2- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 在混合溶剂中的摩尔分数. 在本实验中始终保持混合溶剂组成不变, $X=0.05$. 我们利用电池 A 的电动势, 得到 Ag-AgCl 电极在该混合溶剂中的标准电极电势 ϕ_m^0 ; 利用电池 B 的电动势, 得到了 HCl 在混合溶剂中多组分电解质溶液的活度系数 γ_A . 实验结果表明, 在恒定总离子强度下, HCl 在各个温度时仍然服从 Harned 规则. 并发现 $\log \gamma_A$ 与绝对温度 T 呈线性关系, 计算了 HCl 的总介质效应和相对偏摩尔焓 \bar{L}_A , 同时, 指出了 \bar{L}_A 和 NaCl 的浓度之间存在着类似的 Harned 规则.

实 验

本实验所用的水, 是将离子交换水经双蒸仪蒸馏, 再经石英亚沸蒸馏器蒸馏而制得, 其电

导率 $0.9-1.2 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$. 1, 2- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 是沈阳试剂二厂的分析级试剂, 经活化过的 4A 分子筛脱水, 在 10 mmHg 减压下经两次蒸馏, 每次都取中间馏分 1/3. 折射率为 $n_D^{25} = 1.4314$, 文献值 $n_D^{25} = 1.4314^{[4]}$, 密度为 1.0326, 文献值 1.0328. 盐酸是北京化工厂的优级纯试剂, 恒沸蒸馏取 1/3 的中间馏份. 用 AgCl 重量法标定, 五个平行试样的相对标准偏差 $< 0.02\%$. NaCl 是沈阳试剂一厂的基准级试剂, 在 170°C 下烘 3h 后, 放入干燥器中备用. Ag-AgCl 电极为热解电解型的, 用 Bates 等的方法^[5], 测定其在水溶液中的标准电极电势:

T/K	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
${}^wE_m^0/\text{V}$	0.23412	0.22855	0.22236	0.21549	0.20845

在实验误差范围内与文献值符合很好.

所用电池是自行设计的带有三重恒温预饱和器的玻璃仪器. 恒温水浴的温度起伏不超过 $\pm 0.02^\circ\text{C}$. 所有测试溶液都是在测量前用称重法配制, 误差在 $\pm 0.02\%$ 之内. 每种溶液在不同温度下测定次序是 298.15, 318.15, 308.15, 298.15, 288.15, 278.15 和 298.15 K, 三次 298.15 K 的电动势偏差不得超过 0.06 mV. 同一种溶液的四个电池的电动势偏差不得超过 0.1 mV. 用经标准局校准过的福廷式气压计测量大气压, 并把大气压读数作了温度、纬度和高度的校正. 在只考虑水蒸气压力影响的条件下, 将所有电动势的读数校正到氢气分压为 1 atm 时的读数. 电动势测定的其他细节和我们以前工作一样^[6].

用比重管分别测定 278.15, 288.15, 298.15, 308.15 和 318.15 K 时含 1, 2- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 摩尔分数 $X = 0.05$ 的混合溶剂的密度为

T/K	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.0167	1.0139	1.0108	1.0075	1.0025

结果与讨论

Ag-AgCl 电极在混合溶剂中标准电极电势 ϕ_m^0 的确定 表 1 中列出了 HCl 的质量摩尔浓度在 $0.003-0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内电池 A 的电动势, 其中每一个数值都是四个电池电动势的平均值. 在 1, 2- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 摩尔分数 $X = 0.05$ 混合溶剂中, 电池 A 的质量摩尔浓度的标准电动势 ${}^sE_m^0$, 用下式外推获得:

$$\begin{aligned} E'_0 &= E + 2k \log m - \frac{2kA \sqrt{m\rho}}{1 + Ba \sqrt{m\rho}} - 2k \log (1 + 0.002m\bar{M}) \\ &= {}^sE_m^0 - 2bm \end{aligned} \quad (1)$$

式中 a 为离子间最近距离, 根据文献 [7] 取 $a = 5$, R 为气体常数, $k = (RT \ln 10)/F$, F 为 Faraday 常数, A 和 B 为 Debye-Hückel 常数, 计算 A 和 B 所需要的介电常数是文献 [8] 数据内插得到. \bar{M} 为混合溶剂的平均分子量

$$\bar{M} = M_w(1-X) + M_sX \quad (2)$$

式中 M_w , M_s 分别为水和 1, 2- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 分子量, b 为经验常数, ρ 为混合溶剂密度. 以 E'_0 对 m 作图很好的直线(图 1), 直线截距为电池 A 的标准电动势, 并且 ${}^sE_m^0 = \phi_m^0$, ${}^sE_m^0$ 值也列入表 1 中.

Harned 规则 在恒定总离子强度 $I = m_A + m_B$ 为 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, NaCl 离子强度分数 $y_B = m_B/I$ 分别为 0.0, 0.2, 0.4, 0.6 和 0.8 时, 测得的四个电池 B 的电动势平均值列入表 2. 根据公式

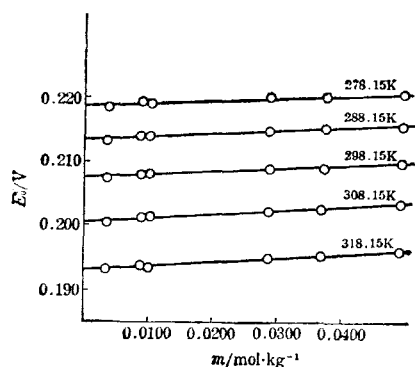


图1 各种不同温度下 E'_0 与 m 的直线关系

表1 电池(A)的电动势和标准电动势

$10^2 m_A$ (mol·kg ⁻¹)	278.15K	288.15K	298.15K	308.15K	318.15K
0.3316	0.49531	0.50007	0.50408	0.50751	0.51015
0.8745	0.45142	0.45487	0.45725	0.45870	0.45934
1.000	0.44518	0.44832	0.45088	0.45226	0.45295
2.867	0.39853	0.40012	0.40083	0.40069	0.39974
3.710	0.38710	0.38824	0.38865	0.38819	0.38701
4.939	0.37474	0.37554	0.37568	0.37495	0.37313
$^s E_m^0/V$	0.21869	0.21346	0.20746	0.20057	0.19294

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

得到 $\log \gamma_A$ 数值列入表2中。在指定温度下用 $\log \gamma_A$ 对 m_B 作图, 得很好直线。图2是298.15K时 $\log \gamma_A$ 和 m_B 之间的关系。在微机上用 $\log \gamma_A$ 对 m_B 的线性回归处理, 相关系数大都在0.97以上。这说明在本实验范围内, HCl 仍然近似遵守 Harned 规则:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 - \alpha_A m_B \quad (4)$$

式中 γ_A^0 为与 NaCl+HCl 混合物具有相同离子强度的 HCl 单独存在时的活度系数。 α_A 为 Harned 作用系数。线性回归得到的 α_A 和相关系数 R 都列入表2。图3为 α_A 与总离子强度 I 的关系。由图可见, α_A 随 I 的变化规律, 与 NaCl-HCl 的水溶液体系类似^[9]。

log γ_A 与温度的关系 在溶液组成不变的情况下, $\log \gamma_A$ 对绝对温度 T 是线性关系(图4), 可用经验公式

$$\log \gamma_A = a + b'T \quad (5)$$

表示, 式中 a , b' 为经验常数。在微机上用最小二乘法处理, 得到的 a , b' 和相关系数 R 列入表2的最后三列。从公式(4)和(5)可知, Harned 作用系数 α_A 与 T 之间也必然是线性关系。利用本文和文献[10]数据, 在微机上作 α_A 与 T 的最小二乘法线性拟合, 都可得到很好的直线。

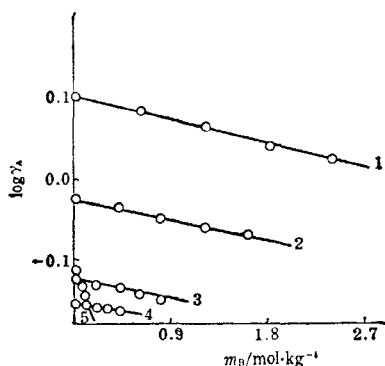


图2 在恒定总离子强度时 $\log \gamma_A$ 与 m_B 关系(298.15K)

1— I 为 $3.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 2— I 为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
3— I 为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 4— I 为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;
5— I 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

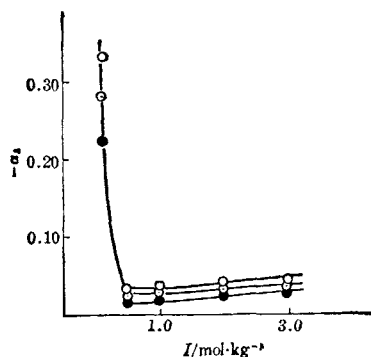


图3 Harned 系数 α_A 随总离子强度的变化

○—278.15K; ◐—298.15K;
●—318.15K

表2 电池(B)的电动势及盐酸的活度系数 ($\alpha = -\alpha_A$)

$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	y_B	278.15K		288.15K		298.15K		308.15K		318.15K		$\log \gamma_A = a + b/T$		
		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	$-b' \times 10^3$	$-R$
0.1	0.0000	0.34112	-0.1102	0.34095	-0.1150	0.33965	-0.1173	0.33754	-0.1202	0.33584	-0.1319	0.0260	0.486	0.952
	0.2000	0.34672	-0.1115	0.34605	-0.1112	0.34529	-0.1166	0.34367	-0.1218	0.34196	-0.1320	0.0352	0.516	0.943
	0.4000	0.35438	-0.1184	0.35429	-0.1207	0.35413	-0.1288	0.35215	-0.1287	0.35022	-0.1349	0.0041	0.410	0.968
	0.6000	0.36440	-0.1212	0.36492	-0.1257	0.36465	-0.1297	0.36317	-0.1308	0.36155	-0.1366	-0.0218	0.359	0.985
	0.8000	0.38184	-0.1287	0.38315	-0.1346	0.38418	-0.1442	0.38270	-0.1400	0.38184	-0.1468	-0.0418	0.416	0.899
		$\alpha=0.238, R=-0.979$		$\alpha=0.268, R=-0.923$		$\alpha=0.335, R=-0.938$		$\alpha=0.243, R=-0.970$		$\alpha=0.172, R=-0.888$				
0.5	0.0000	0.26796	-0.1454	0.26518	-0.1513	0.26165	-0.1570	0.25751	-0.1646	0.25286	-0.1736	0.0494	0.697	0.995
	0.2000	0.27363	-0.1483	0.27102	-0.1539	0.26761	-0.1589	0.26357	-0.1657	0.25900	-0.1738	0.0496	0.709	0.964
	0.4000	0.28073	-0.1501	0.27884	-0.1563	0.27524	-0.1610	0.27129	-0.1664	0.26728	-0.1769	0.0278	0.637	0.987
	0.6000	0.29101	-0.1552	0.28897	-0.1604	0.28601	-0.1639	0.28216	-0.1697	0.27848	-0.1776	-0.0041	0.541	0.990
	0.8000	0.30803	-0.1589	0.30653	-0.1635	0.30426	-0.1677	0.30130	-0.1732	0.29769	-0.1792	-0.0185	0.503	0.997
		$\alpha=0.0341, R=-0.988$		$\alpha=0.0308, R=-0.996$		$\alpha=0.0264, R=-0.989$		$\alpha=0.0212, R=-0.953$		$\alpha=0.0151, R=-0.968$				
1.0	0.0000	0.23098	-0.1114	0.22746	-0.1224	0.22260	-0.1280	0.21726	-0.1365	0.21204	-0.1512	0.149	0.937	0.988
	0.2000	0.23685	-0.1161	0.23376	-0.1291	0.22877	-0.1317	0.22377	-0.1413	0.21807	-0.1506	0.137	0.912	0.980
	0.4000	0.24454	-0.1233	0.24101	-0.1300	0.23673	-0.1365	0.23200	-0.1461	0.22662	-0.1559	0.104	0.813	0.995
	0.6000	0.25529	-0.1326	0.25203	-0.1383	0.24787	-0.1426	0.24316	-0.1494	0.23860	-0.1627	0.0675	0.713	0.973
	0.8000	0.27261	-0.1390	0.27044	-0.1488	0.26710	-0.1546	0.26292	-0.1604	0.25847	-0.1696	0.0626	0.723	0.995
		$\alpha=0.0360, R=-0.995$		$\alpha=0.0310, R=-0.967$		$\alpha=0.0321, R=-0.971$		$\alpha=0.0279, R=-0.975$		$\alpha=0.0243, R=-0.954$				
2.0	0.0000	0.18500	0.0042	0.18047	-0.0125	0.17485	-0.0254	0.16870	-0.0404	0.16236	-0.0588	0.432	1.54	0.998
	0.2000	0.19232	-0.0137	0.18748	-0.0254	0.18167	-0.0347	0.17553	-0.0478	0.16885	-0.0618	0.316	1.19	0.998
	0.4000	0.20110	-0.0307	0.19622	-0.0393	0.19039	-0.0501	0.18477	-0.0609	0.17846	-0.0754	0.280	1.11	0.996
	0.6000	0.21260	-0.0469	0.20768	-0.0546	0.20249	-0.0601	0.19643	-0.0682	0.19065	-0.0839	0.198	0.876	0.979
	0.8000	0.23099	-0.0630	0.22680	-0.0682	0.22216	-0.0758	0.21694	-0.0854	0.21085	-0.0934	0.155	0.730	0.995
		$\alpha=0.0419, R=-0.999$		$\alpha=0.0350, R=-0.999$		$\alpha=0.0316, R=-0.996$		$\alpha=0.0276, R=-0.990$		$\alpha=0.0228, R=-0.938$				
3.0	0.0000	0.15130	0.1334	0.14551	0.1172	0.13912	0.1005	0.13210	0.0828	0.12516	0.0598	0.640	1.32	0.997
	0.2000	0.15882	0.1138	0.15320	0.0984	0.14680	0.0841	0.14007	0.0661	0.13311	0.0453	0.586	1.69	0.997
	0.4000	0.16894	0.0846	0.16313	0.0740	0.15699	0.0604	0.15017	0.0460	0.14336	0.0265	0.488	1.44	0.994
	0.6000	0.18140	0.0597	0.17576	0.0516	0.17018	0.0369	0.16350	0.0251	0.15694	0.0075	0.426	1.31	0.993
	0.8000	0.20046	0.0375	0.19542	0.0302	0.18993	0.0205	0.18404	0.0075	0.17771	-0.0067	0.349	1.11	0.992
		$\alpha=0.0410, R=-0.999$		$\alpha=0.0368, R=-0.999$		$\alpha=0.0345, R=-0.998$		$\alpha=0.0320, R=-0.999$		$\alpha=0.0286, R=-0.998$				

介质效应 介质对电解质活度系数的影响,通常用介质效应表示.按照 Owen 定义^[11]

$$\log \frac{\gamma}{\gamma_0} = \log \gamma_0 + \log \frac{\gamma^*}{\gamma^0} \quad (6)$$

式中 γ , γ_0 和 γ^0 都是以纯水为溶剂的无限稀释溶液作为参考态的电解质平均活度系数, γ^0 表示纯水为溶剂, γ_0 表示无限稀释状态. γ^* 为以混合溶剂的无限稀释溶液作为参考态的电解质平均活度系数. $\log (\gamma/\gamma^0)$ 为总介质效应, $\log \gamma_0$ 为一级介质效应, $\log (\gamma^*/\gamma^0)$ 为二级介质效应.

由电池 A 的标准电动势可以得到一级介质效应

$$\log \gamma_0 = \frac{{}^w E_m^0 - {}^s E_m^0}{2k} \quad (7)$$

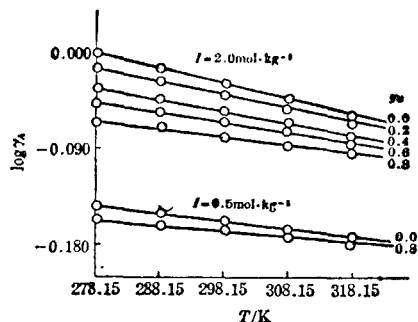


图4 在恒定溶液组成时 $\log \gamma_A$ 与 T 的关系

二级介质效应可以从表2中的混合溶剂中各浓度下 HCl 的 $\log \gamma_A^*$ 和文献[12]的相同浓度下纯水溶剂中 HCl 的 $\log \gamma_A^0$ 得到,进而得到总介质效应.表3给出了 $y_B=0$ 时各个温度下总、一级、二级介质效应的计算值.从表中数据可见,第一,总介质效应和二级介质效应都随温度升高而下降,这可能由于温度升高,溶质-溶剂和溶质-溶质之间作用减弱所致.第二,在指定温度下,二级介质效应随浓度变化在 $I=0.5$ 和 $I=1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间有一个最低点,这说明在混合溶剂中 and 在水中 $\log \gamma_A$ 随着浓度变化的趋势是很类似的.

HCl 的相对偏摩尔焓 \bar{L}_A 利用公式(8)可以求出混合物中 HCl 的相对偏摩尔焓 \bar{L}_A

表3 各温度下的介质效应

T/K	介质效应	$I/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$				
		0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
278.15	一级	0.1399	0.1399	0.1399	0.1399	0.1399
	二级	-0.0136	-0.0357	-0.0364	-0.0187	-0.0227
	总	0.1263	0.1042	0.1035	0.1212	0.1172
288.15	一级	0.1320	0.1320	0.1320	0.1320	0.1320
	二级	-0.1070	-0.0365	-0.0388	-0.0295	-0.0202
	总	0.1150	0.0955	0.0932	0.1025	0.1118
298.15	一级	0.1259	0.1259	0.1259	0.1259	0.1259
	二级	-0.0175	-0.0376	-0.0373	-0.0303	-0.0195
	总	0.1084	0.0883	0.0886	0.0956	0.1064
308.15	一级	0.1220	0.1220	0.1220	0.1220	0.1220
	二级	-0.0181	-0.0395	-0.0384	-0.0315	-0.0176
	总	0.1039	0.0925	0.0836	0.0905	0.1044
318.15	一级	0.1228	0.1228	0.1228	0.1228	0.1228
	二级	-0.0354	-0.0433	-0.0461	-0.0369	-0.0185
	总	0.0974	0.0795	0.0767	0.0859	0.1043

$$\bar{L}_A = -2 \ln 10 \cdot RT^2 \left(\frac{\partial \log \gamma_A}{\partial T} \right)_{p,m} \quad (8)$$

在恒定总离子强度条件下,以 \bar{L}_A 对 I_B 作图,可以得到直线:

$$\bar{L}_A = \bar{L}_A^0 + Q I_B \quad (9)$$

其中 Q 在指定温度下是常数, \bar{L}_A^0 为 $y_B=0$ 时 HCl 的相对偏摩尔焓。由此可见,在恒定总离子强度条件下, HCl 的相对偏摩尔焓是 NaCl 离子强度的线性函数。我们称这种关系为相对偏摩尔焓的 Harned 规则,除总离子强度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{Ag}^{-1}$ 外,本文的 \bar{L}_A 对 I_B 作图都是很好的直线。这与 Macaskill^[9]等在水溶液中所得结论一致。

本课题是中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Akerlof, G.; Teare, J. M.; Tueck, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 1916.
- [2] Chan, C. Y.; Khoo, K. H.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **1974**, *70*, 27.
- [3] Khoo, K. H.; Chan, C. Y.; Lim, T. K., *J. Solution Chem.*, **1978**, *7*, 349.
- [4] Riddick, J. A.; Bunge, W. B., "Organic Solvents", Wiley-Interscience, New York, **1970**, p. 199.
- [5] Bates, R. G.; Robinson, R. A., *J. Solution Chem.*, **1980**, *9*, 455.
- [6] 初明晨,梁春余,杨家振,化学学报, **1985**, *43*, 557.
- [7] Kundu, K. K.; Chattopadhyay, P. K.; Debarata, J.; Das, M. N., *J. Chem. Eng. Data*, **1970**, *15*, 209.
- [8] Akhadow, Y. Y., "Dielectric Properties of Binary Solutions", Pergamon Press, New York, **1981**, p. 455.
- [9] Macaskill, J. B.; Vega, C. A.; Bates, R. G., *J. Chem. Eng. Data*, **1978**, *23*, 314.
- [10] Robinson, R. A., *J. Solution Chem.*, **1980**, *9*, 449.
- [11] Owen, B. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 1758.
- [12] Roy, R. N.; Gibbons, J. J.; Trower, J. K.; Lee, G. A., *J. Solution Chem.*, **1980**, *9*, 535.

Thermodynamic Properties of Multicomponent Electrolyte Solutions in Mixed Solvents

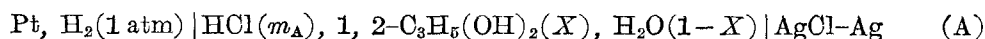
I. The System $\text{HCl}-\text{NaCl}-1, 2-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ at $5-45^\circ\text{C}$

Yang Jia-Zhen* Liang Chun-Yu Cai Dong Zhang Li-Tian

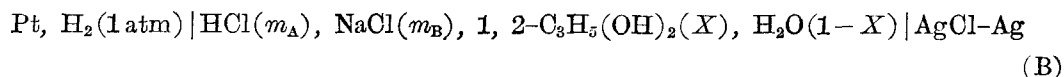
(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang)

Abstract

This paper reports electromotive-force measurements of the cell,



and



between 5 and 45°C for $I=m_{\text{A}}+m_{\text{B}}=0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ and $X=0.05$. The standard potential of the $\text{AgCl}-\text{Ag}$ electrode in mixed solvents is obtained from cell A. Activity coefficients γ_{A} of HCl in the $\text{HCl}-\text{NaCl}-1, 2-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ system have been obtained from cell B. The results show that HCl obeys Harned's Rule and $\log \gamma_{\text{A}}$ is a linear function of T . The primary, secondary, and total medium effects have been calculated and the results indicate that related partial molar enthalpies of HCl obey a similar Harned's Rule.