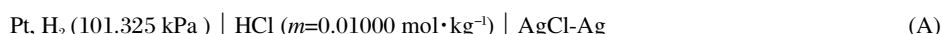


盐酸在硫酸镁水溶液中的 Harned 规则*

吕兴梅¹ 王琴萍² 赵桂贞¹ 陈树森² 吕殿祯²¹ 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳 110032; ² 辽宁大学化学系, 沈阳 110036

摘要 在盐酸-硫酸镁-水三元系混合介质中, 以标准 H₂ 电极和 Ag-AgCl 电极组成无液接电池, 应用经典的电动势(EMF)方法测定下列电池的电动势:



根据电池(A)得到 Ag-AgCl 电极在 278.15、288.15、298.15、308.15 和 318.15 K 等 5 个温度时纯水中的标准电极电势. 对电池(B)恒定体系总离子强度 I 为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 mol·kg⁻¹, 硫酸镁的离子强度分数 y_{B} 恒定为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.50 和 0.70, 测定电池(B)在 278.15、288.15、298.15、308.15 和 318.15 K 等 5 个温度时的电动势. 由于体系中存在硫酸的二级解离, 采用数学迭代方法确定平衡体系中氢离子的浓度, 根据测得电池(B)的电动势数据计算了混合溶液中盐酸的活度系数 γ_{A} . 结果表明: 在溶液中总离子强度保持恒定时, 盐酸的活度系数服从 Harned 规则, 在组成恒定时混合物中 HCl 的活度系数 $\lg \gamma_{\text{A}}$ 对热力学温度 T 作图是一条直线. 进一步讨论了混合溶液中盐酸的相对偏摩尔焓.

关键词: 盐酸, EMF, 活度系数, 硫酸镁, Harned 规则

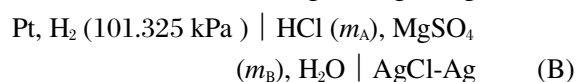
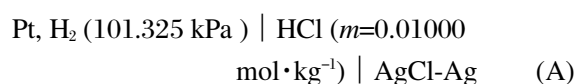
中图分类号: O646.23

研究多元系电解质的活度及活度系数, 无论对生产实际还是基础理论研究都具有重要意义. 活度系数是一个非常重要的热力学参数, 它是电解质溶液中离子间相互作用的一个重要表征. 在多组分电解质混合溶液中, 由于溶剂化作用、电解质的解离及形成离子对等, 使其原始浓度发生变化, 要掌握溶液的性质必须深入研究电解质溶液的活度系数, 它是沟通实际体系和理想体系的桥梁.

随着多组分电解质溶液研究的深入, 作者将研究拓展到与生物、人体等相关的学科领域^[1-4], 通过对相关系统研究, 为生物科学及人体科学研究提供一些信息. 本文选取与人体密切相关的盐酸、硫酸镁、水三元系混合介质, 考察在体系内镁离子与硫酸二级解离共存时混合溶液中盐酸的热力学性质. 盐酸在生物体内的作用人所共知, 硫酸镁作为容积性泻药使肠内容积的渗透压升高, 阻止肠内水分的吸收, 对肠壁产生刺激, 放射性地增加肠蠕动而导泻的作用为大家所熟知. 镁离子还有许多潜在的有益特性, 如扩张冠状动脉和外周血管, 降低血压, 抑制血小板

聚集等, 因此对该三元系的研究很有意义.

本文以标准 H₂ 电极和 Ag-AgCl 电极组成无液接电池:



根据电池(A)得到 Ag-AgCl 电极在 278.15、288.15、298.15、308.15 和 318.15 K 5 个温度时纯水中的标准电极电势. 对电池(B)恒定体系中总离子强度 I 为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 mol·kg⁻¹, 硫酸镁的离子强度分数 y_{B} 恒定为 0、0.10、0.20、0.30、0.50 和 0.70 的条件下, 测定无液体接界电池(B)在 278.15、288.15、298.15、308.15 和 318.15 K 5 个温度时的电动势, 根据测得的电动势数据和 AgCl-Ag 电极的标准电极电势数值, 同时考虑到体系中存在 H₂SO₄ 的二级解离, 应用数学迭代方法计算出平衡体系中 H⁺ 的浓度, 进而确定了混合溶液中盐酸的活度系数 γ_{A} , 讨论了混合电解质溶液活度系数的 Harned 方程及在组成

恒定时混合物中盐酸的活度系数 $\lg\gamma_A$ 对热力学温度 T 的函数关系. 进一步讨论了混合溶液中盐酸的相对偏摩尔焓.

1 实验部分

1.1 试剂

实验用水均为二次去离子水, 经双蒸仪二次蒸馏, 再经石英亚沸器蒸馏提纯, 在室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下检测其电导率 k 为 $(0.9\sim 1.2)\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}$. 盐酸为优级纯试剂, 在常压下加入亚沸水调制成分近共沸溶液, 经 2 次恒沸蒸馏收取中间的 1/3 馏分, 将提纯后的恒沸盐酸溶液加亚沸水调制成分 $3\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右的贮液, 应用 AgCl 重量法标定, 5 个平行样品的相对标准偏差 $< 0.03\%$. 硫酸镁为分析纯试剂, 经二次重结晶在真空干燥箱烘干成粉末, 检测不含水分, 装入玻璃磨口瓶移入干燥器中备用.

1.2 电池和电极制备

实验所用的电池是自行设计的带有四重预饱和器的玻璃磨口仪, H_2 电极根据 Hills 和 Ives^[5] 建议, 在 Pt 丝上轻微镀上一层 Pt. Ag-AgCl 电极是热解-电解型^[6], 在充满氮气的手套箱内, 用沸腾后的水分别溶解 AgNO_3 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 制备高纯 Ag_2O , 涂敷在电极基底螺旋状的铂丝上. 制成的电极骨架在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的盐酸中电解, 氯化后的 Ag-AgCl 电极放在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的盐酸中保存一周, 各电极间的偏电势 0.02 mV . 北京航天工业集团第 101 所生产的高纯氢 (99.999%) 经脱氧器脱氧后作为 H_2 电极的氢气源, 整个电池浸在恒温水浴中, 恒温槽水浴温度波动范围在 $\pm 0.02\text{ K}$.

1.3 实验测定步骤

所有的测试液均为新鲜配制, 应用重量法配制, 并作了空气浮力校正, 测试液配制的误差 $< 0.03\%$. 测试液装入电池后浸入恒温槽中, 温度波动范围在 $\pm 0.01\text{ K}$. 通氢气约 2~3 h 后, 用经 BC-3 型标准电池校准的 UJ-25 型电位差计测量, 每种测试液测定的温度顺序为 298.15、278.15、288.15、298.15、308.15、318.15、298.15 K, 三次 298.15 K 的电动势读数偏差在 $\pm 0.15\text{ mV}$ 之内, 所有测得的电动势读数都校正到氢气的分压为标准压力的数值.

实验的其它细节见文献[7-8].

2 结果和讨论

2.1 Ag-AgCl 电极在纯水中的标准电极电势

表 1 不同温度下 Ag-AgCl 电极在纯水中的标准电极电势

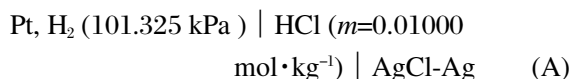
Table 1 The standard electrode potentials of Ag-AgCl in pure water at different temperatures

T / K	$\varphi_m^0(\text{exp})$	$\varphi_m^0(\text{lit})^{[9]}$
278.15	0.23425	0.23413
288.15	0.22860	0.22857
298.15	0.22251	0.22234
308.15	0.21572	0.21565
318.15	0.20834	0.20835

φ_m^0 : standard electrode potentials of molality

exp, lit: value of experimental and reference, respectively

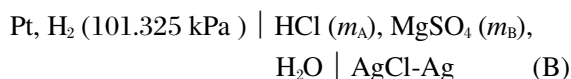
应用重量法准确配置 $0.01000\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的盐酸测试液, 根据 Bates^[9] 实验方法测定 Ag-AgCl 电极在纯水中 5 个温度时的标准电极电势:



以质量摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 为标度的标准电极电势 φ_m^0 列入表 1, 测得结果和文献值一致.

2.2 电池(B)电动势的测定

在所研究的盐酸、硫酸镁、水三元系中, 混合溶液总离子强度 I 恒定为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 混合溶液中的硫酸镁的离子强度分数 y_B 为 0、0.10、0.20、0.30、0.50、0.70 的条件下, 测定无液体接界电池(B)在 278.15~318.15 K 温度范围内的电动势:



测得的结果列入表 2, 其中每一个数值都是 4 个电池电动势的平均值.

2.3 三元系混合介质中 HCl 的平均离子活度系数 $\lg\gamma_A$

在 HCl-MgSO₄-H₂O 三元系中, 溶液中总离子强度 $I=m_A+4m_B$, MgSO₄ 的离子强度分数 y_B 由下式表示:

$$y_B=4m_B/(m_A+4m_B) \quad (1)$$

式中, m_A 和 m_B 分别是 HCl 和 MgSO₄ 质量摩尔浓度, 且 $y_B=I_B/I$, I_B 是 MgSO₄ 的离子强度. 同理, HCl 的离子强度分数 y_A 为:

$$y_A=m_A/(m_A+4m_B) \quad (2)$$

根据电池反应, 则有:

$$E=E_m^0-\frac{RT}{2F}\ln(a_{\text{H}^+}^2a_{\text{Cl}^-}^2) \quad (3)$$

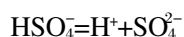
令 $k=RT\ln 10/F$, (3)式整理化为:

表 2 不同温度下盐酸、硫酸镁、水体系的电动势 E 和盐酸的活度系数($\lg\gamma_A$)Table 2 EMF of cell and activity coefficients of HCl ($\lg\gamma_A$) for system of HCl-MgSO₄-H₂O at different temperatures

T / K	y_B	$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$											
		0.2		0.4		0.6		0.8		1.0		1.5	
		E / V	$-\lg\gamma_A$	E / V	$-\lg\gamma_A$	E / V	$-\lg\gamma_A$	E / V	$-\lg\gamma_A$	E / V	$-\lg\gamma_A$	E / V	$-\lg\gamma_A$
278.15	0.00	0.32349	0.10953	0.29056	0.11221	0.27035	0.10525	0.25485	0.08972	0.24236	0.07347	0.21769	0.02603
	0.10	0.32889	0.10855	0.29641	0.11488	0.27633	0.10885	0.26131	0.09759	0.24916	0.08433	0.22490	0.04044
	0.20	0.33496	0.10749	0.30301	0.11802	0.28307	0.11299	0.26725	0.10406	0.25523	0.09205	0.23262	0.05285
	0.30	0.34195	0.10665	0.31038	0.12004	0.29069	0.11681	0.27614	0.10933	0.26452	0.10003	0.24121	0.06464
	0.50	0.35957	0.10485	0.32897	0.12352	0.30978	0.12298	0.29164	0.11788	0.28431	0.11093	0.26248	0.08695
	0.70	0.38630	0.10237	0.35709	0.12652	0.33869	0.12883	0.32507	0.12536	0.31442	0.12192	0.29412	0.10705
288.15	0.00	0.32154	0.11383	0.28753	0.11742	0.26599	0.10518	0.25081	0.09732	0.23802	0.08238	0.21268	0.03683
	0.10	0.32712	0.11232	0.29362	0.12000	0.27231	0.10957	0.25722	0.10245	0.24473	0.09004	0.22021	0.05155
	0.20	0.33337	0.11034	0.30044	0.12249	0.27921	0.11254	0.26326	0.10814	0.25210	0.09681	0.22808	0.06250
	0.30	0.34055	0.10839	0.30816	0.12449	0.28717	0.11623	0.27249	0.11229	0.26041	0.10266	0.23694	0.07338
	0.50	0.35890	0.10407	0.32780	0.12821	0.30725	0.12210	0.28844	0.12092	0.28105	0.11205	0.25902	0.09350
	0.70	0.38721	0.10034	0.35792	0.13210	0.33798	0.12649	0.32454	0.12881	0.31313	0.12207	0.29218	0.10799
298.15	0.00	0.31887	0.11548	0.28392	0.12109	0.26179	0.11019	0.24616	0.10298	0.23316	0.09001	0.20706	0.04547
	0.10	0.32472	0.11427	0.29008	0.12222	0.26827	0.11385	0.25294	0.10914	0.24020	0.09832	0.21466	0.05841
	0.20	0.33127	0.11254	0.29703	0.12341	0.27550	0.11723	0.25903	0.11365	0.24775	0.10414	0.22278	0.06891
	0.30	0.33884	0.11106	0.30496	0.12431	0.28369	0.11998	0.26873	0.11807	0.25626	0.10872	0.23194	0.07953
	0.50	0.35812	0.10634	0.32535	0.12593	0.30468	0.12514	0.28500	0.12554	0.27792	0.11842	0.25485	0.09787
	0.70	0.38795	0.09997	0.35719	0.12754	0.33749	0.12981	0.32339	0.13059	0.31216	0.12884	0.29018	0.11249
308.15	0.00	0.31578	0.11931	0.27934	0.12232	0.25785	0.12272	0.24102	0.10999	0.22792	0.09977	0.20119	0.05725
	0.10	0.32181	0.11772	0.28582	0.12418	0.26444	0.12533	0.24797	0.11553	0.23494	0.10582	0.20881	0.06812
	0.20	0.32857	0.11551	0.29312	0.12603	0.27178	0.12737	0.25424	0.11995	0.24272	0.11125	0.21721	0.07849
	0.30	0.33634	0.11302	0.30143	0.12738	0.28016	0.12899	0.26433	0.12415	0.25149	0.11523	0.22657	0.08770
	0.50	0.35641	0.10693	0.32290	0.13000	0.30187	0.13220	0.28117	0.13244	0.27392	0.12348	0.25027	0.10479
	0.70	0.38806	0.09993	0.35689	0.13257	0.33659	0.13554	0.32230	0.13886	0.30994	0.13115	0.28762	0.11848
318.15	0.00	0.31204	0.12242	0.27506	0.13052	0.25178	0.12227	0.23522	0.11600	0.22188	0.10724	0.19452	0.06659
	0.10	0.31821	0.12020	0.28216	0.13548	0.25882	0.12662	0.24241	0.12154	0.22906	0.11266	0.20255	0.07868
	0.20	0.32518	0.11762	0.29009	0.14021	0.26681	0.13169	0.24882	0.12555	0.23712	0.11813	0.21106	0.08761
	0.30	0.33306	0.11352	0.29905	0.14420	0.27592	0.13664	0.25930	0.12967	0.24620	0.12203	0.22078	0.09704
	0.50	0.35441	0.11023	0.32183	0.14981	0.29939	0.14654	0.28235	0.13558	0.26941	0.12925	0.24524	0.11276
	0.70	0.38740	0.09843	0.35823	0.15524	0.33726	0.15849	0.31998	0.14209	0.30733	0.13473	0.28449	0.12499

$$\lg\gamma_A = \frac{1}{2}[(E_m^0 - E) / k - \lg m_{H^+} - \lg m_{Cl^-}] \quad (4)$$

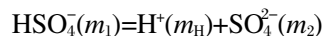
式中, E 为实验测定值, E_m^0 为电池的标准电动势, F 为 Faraday 常数, T 为热力学温度, R 为气体常数. 该三元体系中 $MgSO_4$ 的浓度很低, 因此不考虑 Mg^{2+} 的离子缔合作用, m_{Cl^-} 为体系中 HCl 的质量摩尔浓度 m_A . 由于体系中有 $MgSO_4$ 存在, 则有下列平衡:



所以, $m_{H^+} \neq m_A$, 应用数学迭代方法确定平衡时 H^+ 的浓度.

设平衡时各物质相应浓度依次为 m_1 , m_H 和 m_2 ,

即



有平衡关系: $K_2 = m_2 \gamma_2 m_H \gamma_H / m_1 \gamma_1$ (5)

式中 K_2 为 H_2SO_4 二级解离平衡常数, 其与热力学温度的关系式为^[10]

$$\ln K_2 = -14.0321 + 2825.2 / T \quad (6)$$

γ_1 , γ_2 和 γ_H 分别是 HSO_4^- , SO_4^{2-} 和 H^+ 的活度系数. 单个的离子活度系数可以根据下式计算

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 I^{1/2} / (1 + aB I^{1/2}) \quad (7)$$

根据 Guntelberg^[11] 近似, 取值 $aB=1$ 迭代自洽计算消除误差, A 为 Debye-Hückel 常数.

表 3 HCl-MgSO₄-H₂O 体系中 HCl 的 Harned 系数、相关系数 *R* 和标准偏差 *S_f*
 Table 3 Harned coefficients(α_A), correlation coefficients (*R*) and standard deviations (*S_f*)
 of HCl for system HCl-MgSO₄-H₂O

<i>T</i> / K	<i>I</i> / mol·kg ⁻¹	-lg γ_A^o (exp)	-lg γ_A^o (cal)	$-\alpha_A$	- <i>R</i>	10 ³ <i>S_f</i>
278.15	0.2	0.10953	0.10957	-0.0100	-0.998	0.16
	0.4	0.11221	0.11313	0.0202	0.989	0.77
	0.6	0.10525	0.10582	0.0337	0.997	0.60
	0.8	0.08972	0.09243	0.0496	0.989	1.80
	1.0	0.07347	0.07696	0.0671	0.991	2.37
	1.5	0.02603	0.02855	0.1147	0.998	1.76
288.15	0.2	0.11383	0.11412	-0.0196	-0.999	0.20
	0.4	0.11742	0.11793	0.0206	0.997	0.36
	0.6	0.10518	0.10627	0.0302	0.994	0.83
	0.8	0.09732	0.09823	0.0447	0.998	0.75
	1.0	0.08238	0.08438	0.0553	0.995	1.39
	1.5	0.03683	0.04070	0.1008	0.994	2.85
298.15	0.2	0.11548	0.11655	-0.0220	0.986	0.95
	0.4	0.12109	0.12135	0.0090	0.996	0.20
	0.6	0.11019	0.11107	0.0276	0.996	0.63
	0.8	0.10298	0.10496	0.0389	0.989	1.46
	1.0	0.090 01	0.09207	0.0533	0.996	1.25
	1.5	0.04547	0.04856	0.0951	0.995	2.34
308.15	0.2	0.11931	0.12048	-0.0280	-0.993	0.86
	0.4	0.12232	0.12276	0.0143	0.996	0.32
	0.6	0.12272	0.12336	0.0177	0.996	0.40
	0.8	0.10999	0.11119	0.0409	0.996	0.88
	1.0	0.09977	0.10127	0.0439	0.996	1.01
	1.5	0.05725	0.05959	0.0873	0.996	1.93
318.15	0.2	0.12242	0.12354	-0.0326	0.979	1.78
	0.4	0.13052	0.13217	0.0344	0.990	1.27
	0.6	0.12227	0.12157	0.0515	0.998	0.63
	0.8	0.11600	0.11756	0.0361	0.994	1.03
	1.0	0.10724	0.10900	0.0388	0.990	1.39
	1.5	0.06659	0.06984	0.0825	0.994	2.37

$$A=1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2} \quad (8)$$

式中, *D* 为水的介电常数^[12]. 根据表观总离子强度 *I*, 应用式(9)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (9)$$

计算有效离子强度, 重复上面计算. 将平衡氢离子浓度代入(4)式计算该体系中 HCl 的活度系数, 结果一并列入表 2.

2.4 混合溶液中 HCl 的 Harned 规则

在溶液中总离子强度($I=m_A+4m_B$)恒定时, 多组分电解质水溶液的活度系数可以用扩展的 Harned

方程表示

$$\lg \gamma_A = \lg \gamma_A^o - \alpha_A I_{y_B} - \beta_A I_{y_B}^2 \quad (10)$$

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_B^o - \alpha_B I_{y_A} - \beta_B I_{y_A}^2 \quad (11)$$

式中 γ_A 和 γ_B 分别是在总离子强度 *I* 时的 HCl 和 MgSO₄ 的活度系数; γ_A^o 和 γ_B^o 分别是和混合物总离子强度相同, 而 HCl 和 MgSO₄ 单独存在时的活度系数; α 和 β 是作用系数, 在温度和总离子强度恒定时, 它们是和溶液组成无关的常数; y_B 是在混合物中 MgSO₄ 的离子强度分数. 由于溶液中总离子强度较低, 做为一级近似, 可略去高次作用项, 令方程(10)和(11)中的 β 为零, 则该组分服从 Harned 规则:

表 4 $\lg\gamma_A$ 与 T 拟合常数 a 、 b 及相关系数 R 和拟合标准偏差 S_f

Table 4 Fitting constant a and b , correlation coefficients (R) and standard deviations (S_f) of $\lg\gamma_A$ to T

$I / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	y_B	$\lg\gamma_A = a + b / T$		R	$10^3 S_f$
		$-a$	b		
0.20	0.0000	0.0229	3.12	0.994	0.55
	0.1000	0.0290	2.87	0.996	0.40
	0.2000	0.0368	2.54	0.999	0.21
	0.3000	0.0558	1.83	0.981	0.57
	0.5000	0.0659	1.36	0.903	1.02
	0.7000	0.1249	0.83	0.928	0.53
	0.0000	0.0031	4.15	0.973	1.55
0.40	0.1000	0.0119	4.53	0.942	2.56
	0.2000	0.0168	4.79	0.898	3.71
	0.3000	0.0246	5.12	0.863	4.74
	0.5000	0.0306	5.44	0.817	6.07
	0.7000	0.0379	5.79	0.880	7.35
	0.0000	0.0407	5.16	0.927	3.29
	0.1000	0.0361	5.13	0.947	2.74
0.60	0.2000	0.0354	5.22	0.949	2.73
	0.3000	0.0326	5.24	0.938	3.07
	0.5000	0.0408	5.72	0.890	4.64
	0.7000	0.0680	6.83	0.825	7.39
	0.0000	0.0913	6.52	0.999	0.44
	0.1000	0.0725	6.10	0.999	0.45
	0.2000	0.0491	5.47	0.997	0.61
0.80	0.3000	0.0379	5.25	0.994	0.90
	0.5000	0.0134	4.69	0.991	0.99
	0.7000	0.0341	4.35	0.976	1.52
	0.0000	0.1626	8.49	0.999	0.50
	0.1000	0.0117	7.24	0.998	0.58
	0.2000	0.0941	6.66	0.997	0.72
	1.00	0.3000	0.0589	5.66	0.989
1.50	0.5000	0.0245	4.81	0.983	1.38
	0.7000	0.0242	3.47	0.970	1.35
	0.0000	0.2563	1.01	0.999	0.65
	0.1000	0.2217	9.42	0.998	0.89
	0.2000	0.1849	8.55	0.998	0.80
	0.3000	0.1554	7.91	0.998	0.80
	0.5000	0.0883	6.29	0.995	0.96
0.7000	0.0240	4.63	0.972	1.75	

$$\lg\gamma_A = \lg\gamma_A^0 - \alpha_A I_{y_B} \quad (12)$$

以表 2 中 HCl 的活度系数 $\lg\gamma_A$ 对混合溶液中 MgSO_4 的离子强度 I_B 作线性拟合, 相关系数 $R > 0.99$, 拟合标准偏差在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级.

$$\lg\gamma_A = \lg\gamma_A^0 - \alpha_A I_B \quad (13)$$

式中 α_A 是 HCl 的 Harned 作用系数, γ_A^0 是与混合电解质溶液具有相同总离子强度 HCl 单独存在时 HCl 的活度系数. 拟合结果及标准偏差列入表 3. 结果表明, 在 HCl- MgSO_4 混合电解质溶液中, HCl 的活度系数服从 Harned 规则, 这和我们的前期工作^[13]一致.

2.5 混合溶液中 HCl 的相对偏摩尔焓

实验发现, 在溶液组成不变时, 混合物中 HCl 的活度系数 $\lg\gamma_A$ 对热力学温度 T 作图是一条直线, 可用下面的经验式表示

$$\lg\gamma_A = a + bT \quad (14)$$

式中 a 、 b 为经验常数, 应用最小二乘法在计算机上线性回归获得常数 a 、 b 及相关系数 R 和拟合标准偏差 S_f , 列入表 4.

根据混合物中 HCl 的相对偏摩尔焓定义

$$L_A = -2RT^2 \ln 10 [\partial \lg\gamma_A / \partial T]_{m,p} \quad (15)$$

式中, R 为气体常数, 由式(13)和(14), Harned 作用系数 α_A 与 T 也呈线性关系, 即

$$[\partial \alpha_A / \partial T]_{m,p} = \text{常数}$$

在定压和溶液组成恒定条件下, 将(13)式对 T 微分, 并乘以 $-2RT^2 \ln 10$, 则得到

$$L_A = L_A^0 + 2RT^2 I_B \ln 10 [\partial \alpha_A / \partial T]_{m,p} \quad (16)$$

其中 $L_A^0 = 2RT^2 \ln 10 [\partial \lg\gamma_A^0 / \partial T]_{m,p}$ 为 HCl 单独存在并与混合物具有相同离子强度时的相对偏摩尔焓. 根据上面讨论可知

$$L_A = L_A^0 - Q I_B \quad (17)$$

式(17)中的 $Q = -2RT^2 \ln 10 [\partial \alpha_A / \partial T]_{m,p}$, 称为相对偏摩尔焓参数, 该式与 Harned 规则在形式上十分相似, 我们将此式称之为相对偏摩尔焓的 Harned 规则.

References

- Lü, D. Z.; Wang, Q. P.; Shi, L. *Acta Chim. Sin.*, **1991**, *49*(8): 735 [吕殿祯, 王琴萍, 石磊. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1991**, *49*(8): 735]
- Lü, D. Z.; Ni, C. S.; Li, Z. F.; Liu, R. L. *Chem. J. Chinese Universities*, **1989**, *10*(8): 845 [吕殿祯, 倪朝烁, 李芝芬, 刘瑞麟. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1989**, *10*(8): 845]
- Wang, Q. P.; Zhang, C. L.; Zhou, L. H.; Chen, H. T.; Chen, S. S.; Lü, D. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(8): 831 [王琴萍, 张春丽, 周丽华, 陈洪涛, 陈树森, 吕殿祯. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(8): 831]
- Wang, Q. P.; Lü, X. M.; Sun, X. L.; Xu, W. G.; Chen, S. S.; Lü, D.

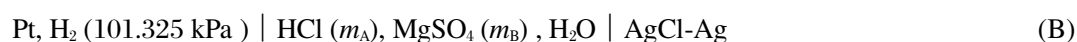
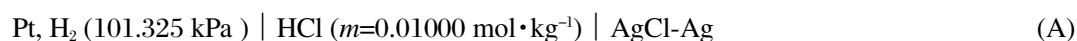
- Z. *J. Chem. Thermodynamics*, **2004**, (36):1089
- 5 Hills, G. J.; Ives, D. J. G. In reference electrode. Eds. Ives, D. J. G.; Janz, G. J. New York: Academic Press, 1961: 107
- 6 Bates, R. G. In Determination of pH. New York: John Wiley Son Inc., 1964: 281
- 7 Wang, Q. P.; Lü, D. Z.; Sun, X. L. *J. Appl. Chem.*, **2003**, **20**(2): 149 [王琴萍, 吕殿祯, 孙雪丽. 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), **2003**, **20**(2):149]
- 8 Wang, Q. P.; Lü, D. Z.; Zhang, L.; Sun, X. L.; Yang, J. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(2):115 [王琴萍, 吕殿祯, 张莉, 孙雪丽, 杨家振. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(2):115]
- 9 Bates, R. G.; Robinson, R. A. *J. Solution Chem.*, **1980**, **9**: 455
- 10 Li, Y. G. Extraction thermodynamics of metal solvent. Beijing: Tsinghua University Press, 1988:109 [李以圭. 金属溶剂萃取热力学. 北京:清华大学出版社, 1988:109]
- 11 Huang, Z. Q. An introduction electrolytes solution theory. Beijing: Science Press, 1964: 50 [黄子卿. 电解质溶液理论导论. 北京:科学出版社, 1964: 50]
- 12 Zhang, X. Y. Applied chemistry handbook. Beijing: National Defence Industry Press, 1980: 549 [张向宇. 应用化学手册. 北京:国防工业出版社, 1980: 549]
- 13 Wang, Q. P.; Lü, X. M.; Chen, H. T.; Zhou, L. H.; Chen, S. S.; Lü, D. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(2):186 [王琴萍, 吕兴梅, 陈洪涛, 周丽华, 陈树森, 吕殿祯. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(2):186]

Harned's Rule of HCl in Magnesium Sulfate Solutions*

LÜ, Xing-Mei¹ WANG, Qin-Ping² ZHAO, Gui-Zhen¹ CHEN, Shu-Sen² LÜ, Dian-Zhen²

(¹College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110032; ²Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract Many chemical and biochemical phenomena take place in solution, making the evaluation of solvent effects a critical element for understanding these phenomena. The effect of the solvent on activity coefficients of electrolytes was of interest to chemists and chemical engineers because it may provide useful information. In this paper the thermodynamic properties of HCl-MgSO₄-H₂O system have been studied by EMF(electromotive force) measurement in the cells without liquid junction



at constant total ionic strength $I=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $y_B=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$ at different temperatures from 278.15 to 318.15 K. Because of secondary dissociation of sulfuric acid in the system, the concentrations of hydrogen ions in equilibrium system have been determined by mathematic iterative technique. The standard electrode of AgCl-Ag in pure water has been determined according to the method of Bates. The activity coefficients of HCl $\lg \gamma_A$ in the HCl-MgSO₄-H₂O system have been determined from cell (B). The results show that the activity coefficients of HCl in the solutions still obey Harned's rule and $\lg \gamma_A$ is a linear function of the absolute temperature at constant composition of the mixture.

Keywords: Hydrochloric acid, EMF, Activity coefficients, Magnesium sulfate, Harned's rule

Received: June 16, 2005; Revised: July 22, 2005. Correspondent: LÜ Dian-Zhen (E-mail: ludianzhen@yahoo.com.cn; Tel: 024-62202730).

*The Project Supported by NSF of Liaoning Province (20022045)