

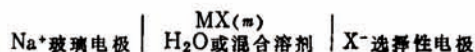
氟化钠及氯化钠由水至水与二氧六圆 混合溶剂的标准转移 Gibbs 能及 活度系数的测定

——应用离子选择电极研究溶液热力学

褚德莹 刘力* 刘瑞麟

(北京大学化学系)

本文应用钠离子玻璃电极分别和氟离子及氯离子选择性电极组成无液接界可逆电
池



测定电池在NaF-H₂O-1,4-(CH₂)₄O₂(二氧六圆)及NaCl-H₂O-1,4-(CH₂)₄O₂体
系的标准电动势,计算NaF及NaCl由水至水-二氧六圆混合溶剂的转移 Gibbs 能及盐
在不同组成溶液中的活度系数。并将NaCl-H₂O-1,4-(CH₂)₄O₂体系的ΔE_t⁰的测定
值与文献值进行比较,结果进一步表明应用离子选择性电极进行溶液热力学研究是可
靠的,此外,将本文的结果与以前的工作比较,讨论了溶剂对ΔG_t⁰的影响。

目 的 及 原 理

混合溶剂的平衡性质可用盐(或离子)的转移热力学性质表述。通常定义电解质的标准
转移Gibbs能ΔG_t⁰为电解质在混合溶剂与水中的标准摩尔Gibbs能G_s⁰与G_w⁰之差,ΔG_t⁰ = G_s⁰
- G_w⁰,它反映了电解质在不同溶剂中溶剂化作用的差异,也可表达为

$$\Delta G_t^0 = \Delta^* G_{solv}^0 - \Delta^w G_{solv}^0 \quad (1)$$

式中Δ^wG_{solv}⁰和Δ^{*}G_{solv}⁰分别为1 mol盐在水和混合溶剂中的标准溶剂化Gibbs能。因而对电解
质的转移Gibbs能的研究为电解质在混合溶剂中的溶剂化作用提供了热力学信息。

我们曾用离子选择性电极对碱金属卤化物由水至甲醇-水及二甲基甲酰胺-水混合溶
剂^[1],及NaCl、KCl由水至丁醇(四种异构体)-水混合溶剂^[2]的转移Gibbs能进行研究。实
验表明,应用离子选择性电极进行溶液热力学研究,方法可行、结果可靠;对氟化物体系,
用经典电动势法难以测定,而用氟化钽单晶制成的氟离子选择电极,在一定浓度范围内得到
了稳定可靠的结果。

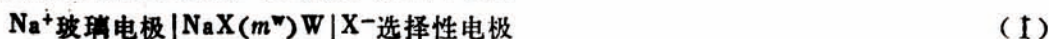
1986年5月21日收到初稿,11月27日收到修改稿。

* 现在北京市大兴县环境保护局环境保护监测站。

(1) 式对应的热力学过程是



若将其视为电化学过程, 则可设计如下两电池



其中W为纯水, S为混合溶剂。电池(I)、(II)的电动势分别为

$$E^{\text{w}} = {}^{\text{w}}E^{\circ} + 2k \log m^{\text{w}} \gamma_{\pm}^{\text{w}} \quad (2)$$

$$E^{\text{s}} = {}^{\text{s}}E^{\circ} + 2k \log m^{\text{s}} \gamma_{\pm}^{\text{s}} \quad (3)$$

式中 $k = 2.303RT/F$, m 为盐的质量摩尔浓度; γ_{\pm} 为电解质MX的平均离子活度系数。对于1-1型电解质, 电池的标准电动势 E° 为

$$E^{\circ} = \frac{\mu_{\text{M}^+}^{\circ} + \mu_{\text{X}^-}^{\circ}}{F} + \epsilon^{\circ} \quad (\epsilon^{\circ} \text{ 是与外部试液无关的电极常数})。{}^{\text{w}}E^{\circ} \text{ 和 } {}^{\text{s}}E^{\circ} \text{ 值均由实验求得。}$$

并由此计算盐由水至混合溶剂转移过程产生的标准电动势之差

$$\Delta E_i^{\circ} = {}^{\text{s}}E^{\circ} - {}^{\text{w}}E^{\circ} \quad (4)$$

$$\text{则} \quad \Delta G_i^{\circ} = nF\Delta E_i^{\circ} \quad (5)$$

由实验值求 E° 的原理及方法如下: 应用改善了的Debye-Hückel公式^[3]

$$\log \gamma_{\pm} = -Am^{1/2}/(1 + Ba m^{1/2}) + bm - \log(1 + 0.002M_{xy}m) \quad (6)$$

式中 A 、 B 为Debye-Hückel常数, 按以下两式计算^[4]

$$A = 1.8246 \times 10^6 (DT)^{-3/2} \quad (7) \quad B = 50.29 (DT)^{-1/2} \quad (8)$$

式中 D 为溶剂的介电常数; a 是表征离子大小的Debye半径, 取 $a = 4.4 \text{ \AA}$ ^[3]; b 为调节参数, 由实验确定; M_{xy} 是溶剂的平均分子量, $M_{xy} = (1-x)M_{\text{w}} + xM_{\text{s}}$, x 为有机溶剂的摩尔分数, M_{w} 、 M_{s} 分别为水和有机溶剂的分子量。以(6)式代入(2)、(3)两式得

$$E = E^{\circ} + 2k \log m + 2k[-Am^{1/2}/(1 + Ba m^{1/2}) + bm - \log(1 + 0.002M_{xy}m)]$$

$$\text{设 } f(m) = -Am^{1/2}/(1 + Ba m^{1/2}) - \log(1 + 0.002M_{xy}m)$$

$$\text{并令 } E^{\circ'} = E - 2k \log m - 2kf(m)$$

$$\text{则} \quad E^{\circ'} = E^{\circ} + 2kbm \quad (9)$$

$E^{\circ'}$ 中含 E 值, 由实验测得。作 $E^{\circ'} \sim m$ 图, 按照(9)式, 得直线, 其截距为 E° , 斜率为 $2kb$ 。将 b 值代入(6)式, 据 $\log \gamma_{\pm} = f(m) + bm$, 可求得盐在相应介质中的平均活度系数。

实 验

用常规方法提纯二氧六圆 (折射率的文献值 $n_D^{25} = 1.4250$, 本文值 $n_D^{25} = 1.4200$)^[5]。用重蒸馏水 ($\kappa \sim 1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 配制溶液。采用校正曲线斜率在 57 mV 以上的离子选择电极及SL-1型离子计, 所有实验均恒温 $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。实验装置及步骤同前文^[1, 2]。

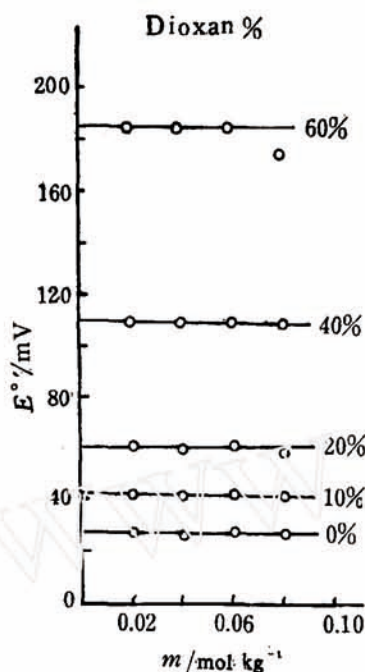


图1 NaCl-Dioxan-H₂O体系E°对m图
Fig. 1 The plots of E° against m for NaCl-Dioxan-H₂O system

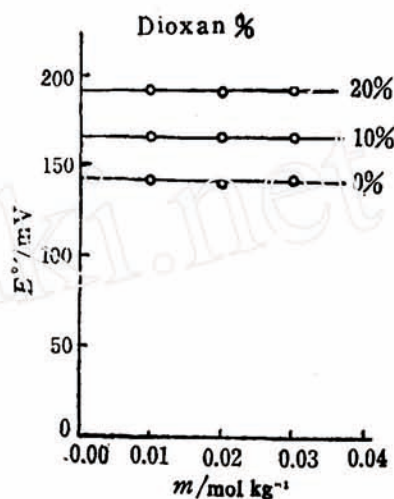


图2 NaF-Dioxan-H₂O体系E°对m图
Fig. 2 The plots of E° against m for NaF-Dioxan-H₂O system

本文测定NaCl的质量摩尔浓度 m 为0.0200, 0.0400, 0.0600及0.0800 mol kg⁻¹, 在含二氧六圆的质量百分数为10, 20, 40, 60%的混合溶剂中各电池的电动势。因NaF在混合溶剂中的溶解度随有机组分含量增加而减少, 当二氧六圆含量超过20%而NaF浓度达0.04 mol kg⁻¹时, 电动势值不稳定, 不易测准, 故只测了含二氧六圆10, 20%两种比例, NaF浓度最高为0.03 mol kg⁻¹的各电池电动势。实验值及有关结果见表1。

结果与讨论

根据公式(2)~(9)处理实验数据, 求E°见图1~2, ΔG_i° 值见表2。

1. 本文用离子选择电极测得的 ΔE_i° 值与Feakins等人用汞齐双电池法测得值^[6]比较如下表。

实验表明, 两者结果基本相符。本文报导的NaF-H₂O-1,4-(CH₂)₄O₂体系的转移Gibbs能及活度是用经典双电池法难以测定的。

2. NaF及NaCl由水至二氧六圆-水混合溶剂的

| 1,4-(CH ₂) ₄ O ₂ | ΔE_i° /mV | ΔE_i° /mV |
|--|------------------------|------------------------|
| Wt% | Feakins ^[6] | (This paper) |
| 10 | 15.75 | 15.5 |
| 20 | 33.58 | 33.6 |
| 40 | 81.86 | 83.4 |

表1 盐-Dioxan-H₂O体系Table 1 Salt-Dioxan-H₂O systems (298,15±0,1K)

| Dioxan wt% | m/mol kg ⁻¹ | E/mV | E°'/mV | E°/mV | b | γ± |
|---------------|------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
| NaCl | | | | | | |
| 0 | 0.0200 | -181 | 27.1 | | | 0.366 |
| | 0.0400 | -149 | 25.8 | 27.0 | -0.105 | 0.324 |
| | 0.0600 | -129 | 26.5 | | | 0.795 |
| | 0.0800 | -117 | 25.1 | | | 0.772 |
| 10 | 0.0200 | -167 | 42.2 | | | 0.844 |
| | 0.0400 | -135 | 41.2 | 42.5 | -0.211 | 0.794 |
| | 0.0600 | -116 | 41.2 | | | 0.759 |
| | 0.0800 | -104 | 39.8 | | | 0.732 |
| 20 | 0.0200 | -150 | 60.6 | | | 0.823 |
| | 0.0400 | -119 | 59.0 | 60.6 | -0.169 | 0.770 |
| | 0.0600 | -99 | 59.8 | | | 0.734 |
| | 0.0800 | -89 | 57.1 | | | 0.706 |
| 40 | 0.0200 | -107 | 109.8 | | | 0.724 |
| | 0.0400 | -77.3 | 108.6 | 110.4 | -0.317 | 0.651 |
| | 0.0600 | -60.0 | 108.3 | | | 0.603 |
| | 0.0800 | -48.0 | 107.9 | | | 0.567 |
| 60 | 0.0200 | -46.6 | 185.0 | | | 0.548 |
| | 0.0400 | -20.0 | 184.6 | 185.3 | -0.127 | 0.461 |
| | 0.0600 | -5.0 | 184.3 | | | 0.411 |
| | 0.0800 | -5.6 | 173.1 | | | 0.377 |
| NaF | | | | | | |
| 0 | 0.0100 | -98.3 | 143.6 | | | 0.886 |
| | 0.0200 | -67.6 | 140.5 | 144.6 | -0.71 | 0.839 |
| | 0.0300 | -46.7 | 141.9 | | | 0.803 |
| 10 | 0.0100 | -76.0 | 166.7 | | | 0.874 |
| | 0.0200 | -44.8 | 164.4 | 167.5 | -0.67 | 0.826 |
| | 0.0300 | -24.7 | 165.1 | | | 0.792 |
| 20 | 0.0100 | -51.0 | 192.8 | | | 0.866 |
| | 0.0200 | -20.1 | 190.5 | 193.1 | -0.16 | 0.822 |
| | 0.0300 | +0.9 | 192.3 | | | 0.791 |

表2 NaF和NaCl由H₂O到Dioxan+H₂O体系的
 ΔG_i° 与其它溶剂体系的比较

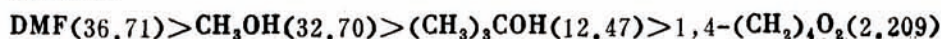
Table 2 ΔG_i° of NaF and NaCl from H₂O to Dioxan+H₂O mixtures
 compare with those of other systems (298.15±0.1K)

| 混合溶剂种类 | 有机组分 | | 混合溶剂 介电常数 D | ΔG_i° /kJ mol ⁻¹ | |
|--|------|--------|-------------------|--|-------|
| | Wt% | x_1 | | NaF | NaCl |
| 1,4-(CH ₂) ₄ O ₂ | 10 | 0.022 | 70.9 | 2.21 | 1.50 |
| | 20 | 0.049 | 63.6 | 4.68 | 3.24 |
| | 40 | 0.120 | 44.4 | — | 8.05 |
| | 60 | 0.255 | 27.5 | — | 15.2 |
| CH ₃ OH (1) | 10 | 0.059 | 74.2 | 2.36 | 1.80 |
| | 20 | 0.123 | 70.0 | 4.70 | 3.98 |
| | 40 | 0.272 | 60.9 | 9.58 | 7.51 |
| | 60 | 0.457 | 51.1 | 14.0 | 11.7 |
| DMF (1) | 10 | 0.027 | 73.9 | 1.77 | 1.11 |
| | 20 | 0.058 | 69.6 | 4.42 | 2.41 |
| | 40 | 0.141 | 61.1 | — | 6.02 |
| | 60 | 0.270 | 52.8 | — | 11.20 |
| (CH ₃) ₃ COH (2) | 10 | 0.0263 | 71.8 | — | 2.18 |
| | 20 | 0.057 | 64.3 | — | 4.38 |
| | 40 | — | — | — | — |
| | 60 | — | — | — | — |

ΔG_i° 随有机溶剂含量的增加而增大。把我们测定过的不同溶剂体系的 ΔG_i° [1, 2] 与本文比较, 列于表 2。若以有机组分在混合溶剂中的摩尔分数 x_1 为横坐标, 以 ΔG_i° 为纵坐标作图 3, 4, 则当 x_1 相同时, 对 NaCl 有: ΔG_i° [(CH₃)₃COH] > ΔG_i° [1,4-(CH₂)₄O₂] > ΔG_i° (DMF) > ΔG_i° (CH₃OH)。NaF 具有相似规律: ΔG_i° [1,4-(CH₂)₄O₂] > ΔG_i° (DMF) > ΔG_i° (CH₃OH)。

我们研究的四种溶剂, 甲醇和叔丁醇为质子型溶剂, 二氧六圆和二甲基甲酰胺同属非质子极性溶剂, 但前者电负性对称而后者是偶极性较强的溶剂。NaF 和 NaCl 由水至混合溶剂的 ΔG_i° 随 x_1 增加而加大, 可由离子转移 Gibbs 能的静电部分与溶剂的介电常数 D 成反比得到解释, 由 Born 公式 [7] 知 $\Delta G_i^\circ \propto 1/D$, 而混合溶剂的介电常数随 x_1 增加而减小, 因而 ΔG_i° 随 x_1 增加而有升高的趋势。

但同一电解质对不同混合溶剂体系并不能由此得到解释。因为这里所列四种溶剂按介电常数大小的顺序是



实验结果表明, ΔG_i° 的大小顺序并不恰好与此相反, D 值大的 DMF 体系的 ΔG_i° 反而大于 D 值小的 CH₃OH 体系。类似的情况发生于叔丁醇及二氧六圆之间。这种现象证明在离子溶剂化作用中除了上述 Born 静电作用以外还包含各种复杂因素, 应考虑离子近区的溶剂分子在离子电场作用下产生的极化作用以及溶剂分子的结构效应及其对水的结构的影响等。

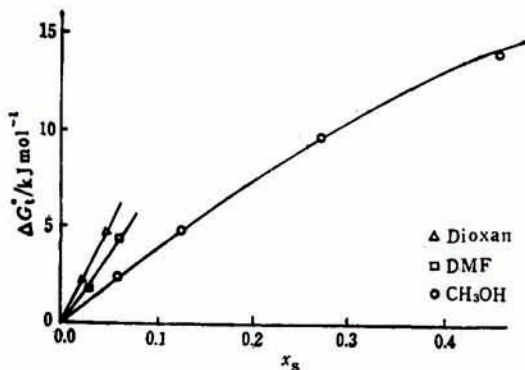


图3 NaF在几种混合溶剂中 ΔG_i^0 对 x_s 图
Fig. 3 The plots of ΔG_i^0 against x_s for NaF in the several mixed solvents

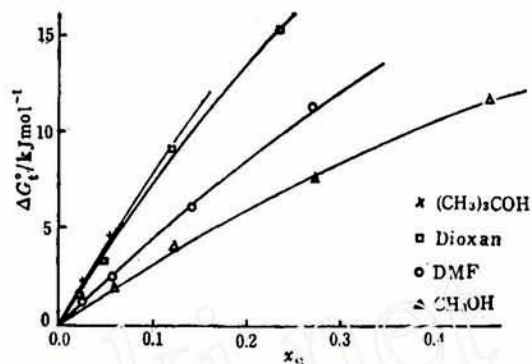


图4 NaCl在几种混合溶剂中 ΔG_i^0 对 x_s 图
Fig. 4 The plots of ΔG_i^0 against x_s for NaCl in the several mixed solvents

如以DMF和甲醇比较,在DMF分子中,负电中心的氧原子暴露在外面,在溶液中倾向于接近正离子,由于它的两个甲基对电子的排斥作用,及N原子上孤对电子和羰基的偶合作用,它在正离子近区的可极化性较大,比纯态表现更强的极性,从而加大了 G_i^0 值。相对来说,CH₃OH的可极化性不如DMF大,结果表现出 $\Delta G_i^0(\text{DMF}) > \Delta G_i^0(\text{CH}_3\text{OH})$ 。叔丁醇分子中三个甲基对电子的排斥作用也使它在离子电场中的可极化性远远大于电负性对称的二氧六圆分子,故表现出 $\Delta G_i^0[(\text{CH}_3)_3\text{COH}] > \Delta G_i^0[1,4-(\text{CH}_2)_4\text{O}_2]$ 。

当然,还应考虑有机溶剂对水的结构的破坏或加强作用,对此我们准备在测定转移焓的实验基础上加以讨论。

3. NaF、NaCl在H₂O-1,4(CH₂)₄O₂混合溶剂中的平均离子活度系数 γ_{\pm} 都是随二氧六圆含量的增加而单调下降的。而在一定比例的混合溶剂中随盐的浓度的增加而降低。

参 考 文 献

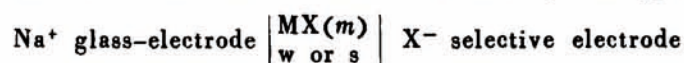
- [1] 褚德堂、张倩、卢炳平、刘力、黄东耘、刘瑞麟,离子选择电极通讯,4, 49-61 (1968)
- [2] 褚德堂、张倩、刘瑞麟,《1985年离子选择电极国际讨论会(上海)》报告, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83, 635 (1987)
- [3] Feakins, D. and Voice, P.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68, 1390 (1972)
- [4] 黄子卿,“电解质溶液理论”(修订版) p.82-83, 科学出版社,北京,1983.
- [5] Riddick, J.A. and Bunger, W.B., “Techniques of Chemistry”, Vol. I Organic Solvents 3rd, p.706, by John Wiley and Sons., 1970.
- [6] Feakins, D., Hickey, B.E., Lorimer, J.P. and Voice, P.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71, 780 (1975)
- [7] Covington, A.K. and Dickinson, T., “Physical Chemistry of Organic Solvents Systems” .p.260, New-York, 1973.

**THE STANDARD GIBBS ENERGIES OF TRANSFER AND THE
ACTIVITY COEFFICIENTS OF NaF AND NaCl FROM WATER
TO DIOXAN + WATER MIXTURES—USING ION-
SELECTIVE ELECTRODES TO STUDY THE
THERMODYNAMICS OF SOLUTIONS**

Chu Deying Liu Li Liu Ruilin
(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

The reversible cell without liquid junction consists of the sodium ion glass-electrode and fluoride or chloride selective electrodes respectively, namely



The standard electromotive forces of the cells have been measured in NaF-H₂O-Dioxan and NaCl-H₂O-Dioxan systems, then the standard Gibbs energies of transfer of NaF and NaCl from water to Dioxan-Water mixtures and the activity coefficients have been calculated.

The measured values of ΔE_i° for NaCl-H₂O-Dioxan systems have been compared with literature results. It indicated that the use of ion selective electrodes to study the thermodynamics of solutions is reliable, also, the results of this paper have been compared with those of previous works. The influences of solvents on ΔG_i° have also been discussed.