

## 混合溶剂中混合电解质活度系数的研究\*

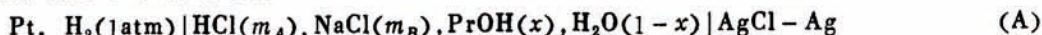
——HCl + NaCl + PrOH + H<sub>2</sub>O体系, 298.15K

初明晨\*\* 杨家振 梁春余 郑溪娟 诸若瑛

(辽宁大学化学系, 沈阳)

电动势法是测定混合电解质活度系数时常用的主要方法, 曾用这种方法对混合电解质水溶液活度系数作过大量的研究。可是, 在有机溶剂和水的混合溶剂中混合电解质的电动势数据和活度系数数据却很少。Akerlof 等人<sup>[1]</sup>在这方面进行了开创性的研究工作, 他们在恒定总离子强度  $I = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  时, 研究了 HCl + NaCl + MeOH + H<sub>2</sub>O 体系, 而后只有 Khoo 等人<sup>[2,3]</sup> 在  $I = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  时对 HCl + NH<sub>4</sub>Cl + MeOH + H<sub>2</sub>O 和 HCl + KCl + MeOH + H<sub>2</sub>O 体系进行了研究。

我们在恒定总离子强度和混合溶剂中丙醇摩尔分数  $x = 0.05$  情况下, 测定了 298.15K 的无液接电池 (A) 的电动势:



其中  $m_A$  和  $m_B$  分别为混合物中 HCl 和 NaCl 的质量摩尔浓度, 总离子强度  $I = m_A + m_B$  分别为 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 和 3.0  $\text{mol kg}^{-1}$ 。本文的主要目的是验证在混合溶剂中混合电解质之一的 HCl 是否仍然遵从 Harned 方程:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_B^0 - a_{A2} m_B - \beta_A m_B^2 \quad (1)$$

$$\log \gamma_B = \log \gamma_B^0 - a_{B2} m_B - \beta_B m_B^2 \quad (2)$$

一般认为在混合电解质水溶液中  $\beta_A = 0$ , 则可认为 HCl 遵守 Harned 规则:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 - a_{A1} m_B \quad (3)$$

但认为另一电解质 NaCl 遵守扩展的 Harned 方程式(2)。在方程式(1), (2)和(3)中,  $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  分别为混合物中 HCl 和 NaCl 的活度系数;  $\gamma_A^0$  和  $\gamma_B^0$  分别为与混合物总离子强度相同时(即  $I = m_A + m_B$ ), HCl 和 NaCl 单独存在于混合溶剂中的活度系数;  $a_{A1}$ ,  $a_{A2}$ ,  $\beta_A$ ,  $a_B$  和  $\beta_B$  分别为 Harned 作用系数。本文选择 PrOH-H<sub>2</sub>O 为混合溶剂, 是由于 PrOH 为研究离子缔合, 稳定常数, 不溶于水的化合物酸碱性质的常用试剂。

## 实验部分

本实验用的水是离子交换水, 经双蒸仪二次蒸馏, 再经石英亚沸蒸馏器蒸馏, 其电导率

1984年10月22日收到初稿, 1985年5月29日收到修改稿。

\* 中国科学院科学基金资助的课题。

\*\* 现在沈阳大学工作。

为 $0.9-1.2 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ 。正丙醇是分析试剂,用活化的4A分子筛脱水,然后在精馏柱中以大迴流比精馏,取中间折射率 $n$ 合格的产品, $n_D^{25} = 1.3836$ (文献值<sup>[4]</sup> $n_D^{25} = 1.38370$ )。盐酸贮液用优级纯试剂配制,AgCl重量法标定,四个平行样品的相对标准偏差小于0.03%。NaCl为基准试剂,用前在150°C下干燥3小时。

Ag-AgCl电极是热解电解型的<sup>[5]</sup>,制成后在 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl中陈化七天,偏电势小于 $\pm 0.02 \text{ mV}$ 。用Bates等人<sup>[6]</sup>的方法测定298.15K时的标准电极电势为 $0.22240 \text{ V}$ ,与前人的文献值一致。氢电极按Hills和Ives<sup>[7]</sup>提供的方法制备。

电池是自行设计的附有恒温预饱和器的玻璃仪器。实验中所用氢气纯度为99.9999%,控制氢气流量为每秒2—3个气泡,一般在通氢后2小时左右开始测量。所用UJ-25型电位差计已经计量局校准,用AC-15/2型检流计示零,标准电池为BC-3型,恒温水浴的温度起伏小于 $\pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ ,平衡的判据是一小时内电动势读数变化不大于 $\pm 0.05 \text{ mV}$ ,并把电动势值校正到氢气分压为1atm下的数据,其中所需要的溶液饱和蒸汽压数据由文献<sup>[8]</sup>得到。

## 结果和讨论

我们在恒定总离子强度 $I = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$ 和 $3.0 \text{ mol kg}^{-1}$ 条件下,测定了 $x = 0$ ,

表1 HCl + NaCl + PrOH + H<sub>2</sub>O体系的emf和HCl的活度系数

Table 1 Emf and the activity coefficient of HCl in the system HCl + NaCl + PrOH + H<sub>2</sub>O

$I$ $\text{mol kg}^{-1}$	$J_B$	$E$ (V)	$\log \gamma_A$	$\log \gamma_A^1$	$\log \gamma_A^2$	$d_1$	$d_2$
	0.0	0.34330	-0.1186	-0.1172	-0.1186	+0.0014	0
0.1	0.2	0.35000	-0.1268	-0.1287	-0.1268	-0.0019	0
	0.8	0.38996	-0.1635	-0.1630	-0.1635	+0.0005	0
	0.0	0.26434	-0.1502	-0.1518	-0.1489	-0.0016	+0.0013
	0.2	0.27168	-0.1638	-0.1668	-0.1658	-0.0030	-0.0020
0.5	0.4	0.28196	-0.1882	-0.1817	-0.1814	+0.0065	+0.0068
	0.6	0.29371	-0.1994	-0.1967	-0.1957	+0.0027	+0.0037
	0.8	0.31243	-0.2072	-0.2117	-0.2088	-0.0045	-0.0016
	0.0	0.22583	-0.1257	-0.1247	-0.1248	+0.0010	+0.0009
	0.2	0.23350	-0.1421	-0.1438	-0.1438	-0.0017	-0.0017
1.0	0.4	0.24333	-0.1627	-0.1630	-0.1629	-0.0003	-0.0002
	0.6	0.25628	-0.1841	-0.1821	-0.1821	+0.0020	+0.0020
	0.8	0.27601	-0.2004	-0.2012	-0.2013	-0.0008	-0.0009
	0.0	0.18012	-0.0403	-0.0350	-0.0399	+0.0054	+0.0005
	0.2	0.18796	-0.0582	-0.0632	-0.0608	-0.0050	-0.0026
2.0	0.4	0.19930	-0.0916	-0.0915	-0.0866	+0.0001	+0.0050
	0.6	0.21229	-0.1133	-0.1197	-0.1173	-0.0064	-0.0044
	0.8	0.23492	-0.1541	-0.1480	-0.1529	+0.0061	+0.0012
	0.0	0.14294	0.0978	0.0954	0.1007	-0.0024	+0.0029
	0.2	0.15212	0.0687	0.0625	0.0598	-0.0062	-0.0090
3.0	0.4	0.16584	0.0152	0.0296	0.0242	+0.0144	+0.0090
	0.6	0.17838	-0.0028	-0.0033	-0.0060	-0.0005	-0.0032
	0.8	0.19952	-0.0309	-0.0362	-0.0308	-0.0053	+0.0001

$y_B = 0$ , 和  $x = 0.05$ ,  $y_B = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  在 298.15K 时电池 (A) 的电动势,  $y_B$  为混合物中 NaCl 的离子强度分数,  $y_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$ , 结果分别列入表 1 和表 3。表中所列电动势为四个电池的平均值。电池电动势间的偏差小于  $\pm 0.1$  mV。

### 1 Harned 规则

盐酸在混合物中的活度系数  $\gamma_A$  用下式计算:

$$\log \gamma_A = \frac{1}{2} \left\{ \frac{E^\circ - E}{k} - \log[(1 - y_B)I^2] \right\} \quad (4)$$

式中  $k = (RT \ln 10)/F$ ,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $F$  为 Faraday 常数,  $E^\circ$  为电池 A 的标准电动势, 根据文献[8]数据内插得到  $E^\circ = 0.21096$  V。用最小二乘法程序做  $\log \gamma_A$  对  $m_B$  的线性回归, 相关系数都在 0.98 以上。说明在  $x = 0.05$  的混合溶剂的混合电解质体系中, HCl 的活度系数仍然可以近似地用 Harned 规则描述。

如果所得结果根据扩展的 Harned 方程式 (1) 进行二次曲线拟合, 将得到 Harned 作用系数  $\alpha_{A_2}$  和  $\beta_A$  以及线性回归得到的  $\alpha_{A_1}$  一起列入表 2。利用这些参数, 按方程式 (3) 和 (1) 计算得到  $\log \gamma_A^{H_1}$  和  $\log \gamma_A^{H_2}$  列入表 1。 $\log \gamma_A^{H_1}$  和  $\log \gamma_A^{H_2}$  分别为应用 Harned 规则和扩展的 Harned 方程式计算的混合溶剂混合电解质中 HCl 的活度系数。从  $\log \gamma_A^{H_1}$ 、 $\log \gamma_A^{H_2}$  与  $\log \gamma_A$  (实验) 之差  $\Delta_1$  和  $\Delta_2$  列入表 1 最后两行, 从数据可见, 扩展的 Harned 方程式比 Harned 规则有所改善。

在混合溶剂的混合电解质中 HCl 活度系数用扩展 Harned 方程描述也是合适的。从表 2 的数据可见, Harned 作用系数  $\alpha_{A_1}$  和  $\alpha_{A_2}$  随着总离子强度的增加而下降, 这与纯水混合电解质的规律是一致的。用扩展的 Harned 方程得到的  $\log \gamma_A$  比 Harned 方程更接近实验值。

### 2 混合物中 HCl 痕量活度系数

由方程式 (1) 得到

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A^0 - \alpha_A y_B m - \beta_A y_B^2 m^2 \quad (5)$$

式中  $y_B = m_B/(m_A + m_B)$  为 NaCl 的离子强度分数。当  $y_B$  趋于 1 时,  $\log \gamma_A$  为 HCl 的痕量活度系数, 记作  $\log \gamma_A^{i,r}$ , 是 HCl 性质的一个特征量, 则方程式 (5) 变为:

$$\log \gamma_A^{i,r} = \log \gamma_A^0 - \alpha_A m - \beta_A m^2 \quad (6)$$

表2 Harned 作用系数、 $\log \gamma_A^{i,r}$  和  $\log \gamma_B^0$  (298.15K)

Table 2 Harned's interreaction coefficients,  $\log \gamma_A^{i,r}$  and  $\log \gamma_B^0$  (298.15 K)

$I$ mol kg <sup>-1</sup>	$\alpha_{A_1}$	相关系数	$\alpha_{A_2}$	$\beta_A$	$\log \gamma_A^{i,r}$	$\log \gamma_B^0$	$\frac{1}{2}(\log \gamma_A^0 + \log \gamma_B^0)$
0.1	0.5730	-0.998	0.358	2.54	-0.1789	-0.1285	-0.1236
0.5	0.1493	-0.982	0.175	-0.0635	-0.2218	-0.1961	-0.1731
1.0	0.0957	-0.999	0.0949	0.001	-0.2216	-0.2161	-0.1709
2.0	0.0706	-0.992	0.0461	0.0153	-0.1938	-0.2260	-0.1332
3.0	0.0548	-0.987	0.0727	-0.0075	-0.0528	-0.1677	-0.0394

按(6)式计算的  $\log \gamma_A'$  列入表2。

### 3 NaCl 在混合溶剂中的活度系数 $\log \gamma_B^0$

混合物中 NaCl 的痕量活度系数可表示如下:

$$\log \gamma_B' = \log \gamma_B^0 - \alpha_B m - \beta_B m^2 \quad (7)$$

在稀溶液中两种电解质的痕量活度系数相等, 并且若 Harned 系数与溶剂组成无关, 那么<sup>[9]</sup>

$$\left( \log \frac{\gamma_A^0}{\gamma_B^0} \right)_{\text{水}} = \left( \log \frac{\gamma_A^0}{\gamma_B^0} \right)_{\text{混合溶剂}} \quad (8)$$

式中  $(\log \gamma_A^0/\gamma_B^0)_{\text{水}}$  中的  $\gamma_A^0$  和  $\gamma_B^0$  分别为 HCl 和 NaCl 在水溶液一定浓度时的活度系数, 可利用文献[10]的表值;  $(\log \gamma_A^0/\gamma_B^0)_{\text{混合溶剂}}$  中的  $\gamma_A^0$  和  $\gamma_B^0$  分别为 HCl 和 NaCl 在混合溶剂中一定浓度时的活度系数, 其中  $\log \gamma_A^0$  是本实验测量数据。利用(8)式计算的混合溶剂中 NaCl 的  $\log \gamma_B^0$  列入表2。

Harned 等人在文献[9]第二章中指出, 混合电解质水溶液中可得到:

$$\log \gamma_A' = \log \gamma_B' = \frac{1}{2} (\log \gamma_A^0 + \log \gamma_B^0) \quad (9)$$

把实验测得的  $\log \gamma_A'$  和计算值  $\log \gamma_B^0$  代入方程式(9), 得到  $\frac{1}{2} (\log \gamma_A^0 + \log \gamma_B^0)$  列入表2。

并与  $\log \gamma_A'$  比较, 两种方法得到的  $\log \gamma_A'$  数量级上和随离子强度变化规律上是一致的, 但是相差 0.03~0.05 对数单位。公式(6)中的  $\alpha_A$  的  $\sigma \approx 0.04$ ,  $\log \gamma_A'$  的偏差也在 0.04 个对数单位之内。因此, 两种方法获得的  $\log \gamma_A'$  在本实验误差范围内是一致的。

### 4 介质效应

一定浓度的电解质在不同溶剂中具有不同的活度系数, 常用介质效应来描述这种差别。根据 Owen<sup>[11]</sup> 定义, 在电解质混合溶剂中的活度系数与同浓度的纯溶剂中的活度系数之比的对数称总介质效应, 当电解质的浓度趋于零时, 总介质效应的极限称为一级介质效应。总介质效应和一级介质效应之差称为二级介质效应:

$$\log \frac{\gamma}{\gamma^0} = \log \gamma_0 + \log \frac{\gamma^*}{\gamma^0} \quad (10)$$

选定电解质在纯溶剂中的无限稀释状态的质量摩尔浓度标度的活度系数  $\gamma_0^0 = 1$  为参考态。方程式(10)中  $\gamma^0$  为电解质在纯溶剂一定浓度时相对于  $\gamma_0^0 = 1$  的活度系数,  $\gamma_0$  和  $\gamma$  是电解质在混合溶剂中无限稀释和一定浓度时相对于  $\gamma_0^0 = 1$  的活度系数。 $\gamma^*$  是电解质在混合溶剂中一定浓度时相对于  $\gamma_0^0 = 1$  的活度系数,  $\log \gamma/\gamma^0$  是总介质效应,  $\log \gamma_0$  是一级介质效应, 它反映了混合溶剂中和在纯溶剂中电解质和溶剂相互作用的差别。 $\log \gamma^*/\gamma^0$  为二级介质效应, 它反映了在混合溶剂中和在纯溶剂中离子之间相互作用的差别。一级介质效应可用下式计算:

$$\log \gamma_0 = \frac{F(E_A^0 - E_A^*)}{2RT \ln 10} = 0.0967 \quad (11)$$

其中  $E_A^0 = 0.22240V$  为纯水中电池 A 的标准电动势,  $E_A^* = 0.21096V$  为混合溶剂中电池 A 的标准电动势。为了计算二级介质效应, 用表3中的 HCl 水溶液的电动势和活度系数, 利用方程式(10)右边第二项计算二级介质效应, 进而计算总介质效应, 其结果列入表3。

表3 介质效应 (298.15K)  
Table 3 Medium effect (298.15K)

$I$ mol kg <sup>-1</sup>	Water		mixed solvent		$\log \frac{\gamma_A^*}{\gamma_A^0}$	$\log \frac{\gamma}{\gamma^0}$
	$E(V)$	$\log \gamma_A^0$	$\log \gamma_A^*$			
0.1	0.35210	-0.0963	-0.1186		-0.0223	0.0744
0.5	0.27229	-0.1207	-0.1520		-0.0295	0.0672
1.0	0.23360	-0.0947	-0.1257		-0.0310	0.0657
2.0	0.18640	0.0033	-0.0404		-0.0437	0.0530
3.0	0.15174	0.1201	0.0978		-0.0223	0.0744

由表3数据可见,第二介质效应为负值,总介质效应为正值,说明在混合溶剂中H<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>之间相互作用增强,酸性减小,并且HCl在混合溶剂中“逃逸”趋势也增大。

#### 参 考 文 献

- [1] Akerlof, G., Teare, J. W. and Turck, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1916 (1937)
- [2] Chan, C. Y. and Khoo, K. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **70**, 27 (1974)
- [3] Khoo, K. H., Chan, C. Y. and Lim, T. K., *J. Solution Chem.*, **7**, 349 (1978)
- [4] Riddick, J. A. and Bunger, W. B., "Organic Solvents", 3rd, Ed. Weissberger, A., p.6, New York, Wiley-Interscience, 1970.
- [5] Bates, R. G., "Determination of pH", p.281, John Wiley & Sons Inc., New York, 1964.
- [6] Bates, R. G. and Robinson, R. A., *J. Solution Chem.*, **9**, 455 (1980)
- [7] Hill, G. J. and Ives, D. J. G., in "Reference Electrode", p.107, Ives, D. J. G. and Janz, G. J. Editor, Academic Press, New York, 1980.
- [8] Gentile, P. S., Eberle, L. and Cepola, M., *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 420 (1963)
- [9] Harned, H. S. and Robinson, R. A., "Multicomponent Electrolyte Solutions", Pergamon Press, New York, 1968.
- [10] Robinson, R. A. and Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", Butterworths, London, 1965.
- [11] Owen, B. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1758 (1932)

## STUDIES OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF MIXED ELECTROLYTES IN MIXED SOLVENTS

System of HCl + NaCl + PrOH + H<sub>2</sub>O, at 298.15K

Chu Mingchen Yang Jiazhen Liang Chunyu

Zheng Xijuan Zhu Ruoyao

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang)

#### ABSTRACT

This paper reports our studies on HCl + NaCl + PrOH + H<sub>2</sub>O system by means of emf measurements of the cell without liquid junction as type (A)

Pt, H<sub>2</sub> (1atm) | HCl ( $m_A$ ), NaCl ( $m_B$ ), PrOH( $x$ ), H<sub>2</sub>O( $1-x$ ) | AgCl - Ag (A)  
at constant total ionic strengths  $I = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0$  and  $3.0 \text{ mol kg}^{-1}$ , at 298.15K, where  $m_A$  and  $m_B$  are the molalities of HCl and NaCl, respectively,  $x$  is the molar fraction of PrOH in mixed solvents,  $x = 0.05$ .

The results show that HCl approximately follows Harned's Rule from  $I = 0.1$  to  $3.0 \text{ mole kg}^{-1}$  with correlation coefficients larger than 0.98. Using expanded Harned's equation a little improvement (see Table 1) can be obtained, the Harned's interaction coefficients  $a_{A_1}$  descends as  $I$  increases (see Table 2). The trace activity coefficient of HCl and the activity coefficient of pure NaCl in mixed solvents were calculated by equation (5) and (6), respectively. But  $\log \gamma_A'$  obtained by  $\log \gamma_A' = \frac{1}{2} (\log \gamma_A^0 + \log \gamma_B^0)$  is different from that obtained by equation (6). It seems to be a reflection of the difference between ion-ion interaction in pure water and in mixed solvents. The total, primary and secondary medium effect have been calculated by equation (10) and (11), the results are listed in Table 3. The primary medium effect is equal to 0.0937.