

非水溶剂中电解质溶液活度系数的测定： NaCl 在 1,2-丙二醇中活度系数的测定

王卫东, 向翠丽, 胡珍珠, 陆江林
(湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北黄石 435002)

摘要: 应用钠离子选择性电极和 Ag—AgCl 电极组成可逆电池, 通过测定电池的电动势, 应用 Debye-Hückel 极限公式, 计算了不同温度下 NaCl 在 1,2-丙二醇非水溶剂中的活度系数, 并根据电解质溶液的溶剂化理论对 NaCl 的活度系数的某些变化规律进行了讨论。

关键词: NaCl; 活度系数; 非水溶剂; 电池电动势; 离子选择性电极

中图分类号: O645.18 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2004)01-0043-03

电解质在纯溶剂中的活度系数是溶液热力学研究的基本和重要的参数, 它集中反映了指定溶剂中离子之间及离子与溶剂分子之间的相互作用, 对离子溶剂化、离子缔合及溶液结构改变的理论研究具有重要的意义。本文应用钠离子选择性电极和 Ag—AgCl 电极组成可逆电池, 分别测定了在三个不同温度下电池电动势, 并应用 Debye-Hückel 极限公式, 计算了不同温度下, 浓度在 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下的 NaCl 在 1,2-丙二醇非水溶剂中相应的活度系数, 并对 NaCl 在非水溶剂中活度系数的某些变化规律做了讨论^[1]。

1 实验部分^[4]

1.1 实验仪器

玻璃钠离子选择性电极(使用前在蒸馏水中浸泡 24 小时), Ag—AgCl 电极(以上两电极江苏江扬电子仪器厂生产), UJ-25 型高电动势直流电位差计(上海电表厂), AC15/直流复射式检流计(上海电表厂), 饱和标准电池(上海

电工仪器厂), WYK-302B₂ 直流稳压电源(扬州东方), 双电极管, 超级恒温水浴槽(常州国华电器有限公司)。

1.2 试剂

NaCl(分析纯)经两次重结晶后, 在 500K 下焙烧 5h 后置于干燥器中备用, 1,2-丙二醇(分析纯, 天津博迪化工有限公司)沸程 186—188℃, 经一次蒸馏后收集 186℃的馏分。

1.3 溶液配制

将精制的 NaCl 溶于 1,2-丙二醇中, 并不断搅拌, 用重量法配制 5 种不同深度($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 NaCl 溶液。

1.4 电池电动势与 NaCl 活度系数的测定

测定下列电池的电动势: $\text{Ag(s)} + \text{AgCl(s)} / \text{NaCl(m)} + 1,2\text{-丙二醇} / \text{Na-ISE}$

测定中温度分别保持在 298K, 308K, 318K。待检流计光标稳定后记录不同温度, 不同 NaCl 浓度时的电池电动势 E。

2 实验结果与讨论^[3,4,5]

将测得的不同温度,不同 NaCl 浓度时的电池电动势及所求 NaCl 的活度系数列于表 1。

表 1 不同温度下 NaCl 在 1,2- 丙二醇中的电池电动势和活度系数

Table 1 EMFS and mean activity coefficients of NaCl in 1,2- propanediol solutions at three different temperatures

温度 / K	NaCl 浓度 / (mol·kg ⁻¹)	E/V	E [⊖] /V	γ _±
298	0.07434	0.0606	0.3060	0.113
	0.03451	0.0533		0.212
	0.01679	0.0400		0.336
	0.00985	0.0256		0.433
	0.00368	-0.0109		0.568
	0.07434	0.0601		0.107
308	0.03451	0.0513	0.3150	0.202
	0.01679	0.0360		0.312
	0.00985	0.0235		0.420
	0.00368	-0.0138		0.558
	0.07434	0.0500		0.093
	0.03451	0.0453		0.184
318	0.01679	0.0300	0.3230	0.287
	0.00985	0.0205		0.401
	0.00368	-0.0186		0.538

根据Nernst 方程

$$E=E^{\ominus}+(2RT/F)\ln\gamma_{\pm}m_{\pm} \tag{1}$$

式中: E, E[⊖]分别为电池的电动势和标准电动势, R 为理想气体常数, F 为 Faraday 常数, m_± 为 NaCl 的平均质量摩尔浓度, γ_± 为正负离子的平均活度系数。

当实验温度为 298K 时, (1)式可写为

$$E=E^{\ominus}+0.1183\lg\gamma_{\pm}+0.1183\lg m$$

则 $\lg\gamma_{\pm}=(E-E^{\ominus}-0.1183\lg m)/0.1183 \tag{2}$

根据 Debye—Hückel 极限公式

$$\lg\gamma_{\pm}=-A(m)^{1/2} \tag{3}$$

由(2)(3)式得:

$$E+0.1183\lg m=E^{\ominus}+0.1183A(m)^{1/2}$$

以 E-0.1183lgm 为纵坐标, 以 (m)^{1/2} 为横坐标作图, 可得一直线, 该直线外推至 m=0, 即得 E[⊖], 求得 E[⊖]后, 将各不同浓度 m 时所测得

的相应 E 值代入(2)式, 求得各不同浓度下的平均离子活度系数 γ_±。

同理, 分别以 E-0.1223lgm 和 (m)^{1/2}, E-0.1264lgm 和 (m)^{1/2} 作图。可求得 308K, 318K 温度时的 E[⊖], 继而求得相应的 γ_±, 不同温度下的各线性关系图和 E[⊖]值见下列坐标图。

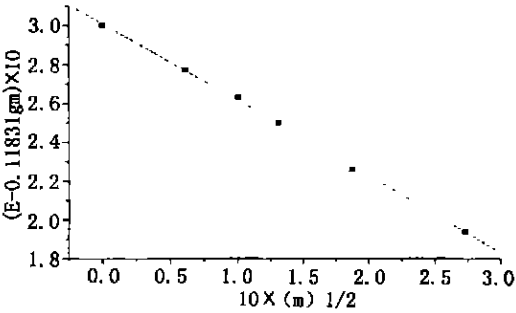


图 1 298K 时 (E-0.1183lgm) ~ (m)^{1/2} 图, E[⊖]=0.3060V

Fig. 1 Correlation of (E-0.1183lgm) ~ (m)^{1/2} at 298K, E[⊖]=0.3060V

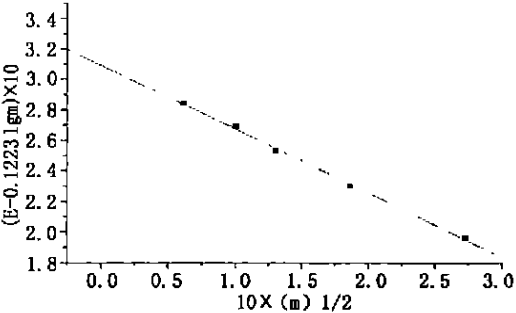


图 2 308K 时 (E-0.1223lgm) ~ (m)^{1/2} 图, E[⊖]=0.3150V

Fig. 2 Correlation of (E-0.1223lgm) ~ (m)^{1/2} at 308K, E[⊖]=0.3150V

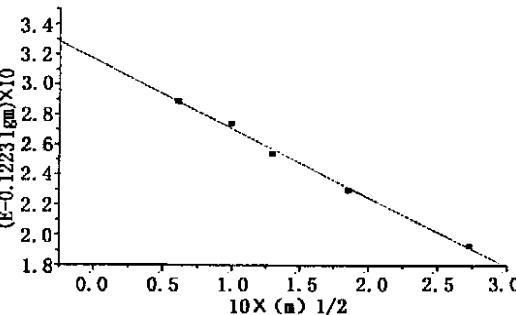


图 3 318K 时 (E-0.1264lgm) ~ (m)^{1/2} 图, E[⊖]=0.3230V

Fig. 3 Correlation of (E-0.1264lgm) ~ (m)^{1/2} at 318K, E[⊖]=0.3230V

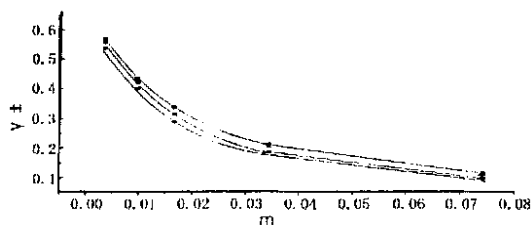
图 4 平均离子活度系数 $\gamma_{\pm} \sim m$ 图Fig. 4 Correlation of the mean activity coefficient $\gamma_{\pm}$ with m

图 4 分别绘出了 298K, 308K, 318K 三个温度时 NaCl 在 1, 2-丙二醇纯溶剂中的 $\gamma_{\pm}$ 随 m 的变化曲线, 可以看出同一温度下 NaCl 的活度系数 $\gamma_{\pm}$ 随溶液浓度变化呈现出有规律的变化。随浓度的增加, $\gamma_{\pm}$ 逐渐减小, 且 $\gamma_{\pm} \sim m$ 曲线渐趋向平缓, 即曲线斜率随浓度增大而逐渐减小, 因 1, 2-丙二醇的粘度较大, NaCl 固体在其中的溶解度远小于其在水中的溶解度, NaCl 浓度增大时, Na^+ 和 Cl^- 之间的静电吸引作用增强, 溶剂化自由离子浓度相对降低, 导致活度系数逐渐减小; 而当浓度很大时, 浓度微小的变化对活度系数的变化影响不大。

由图中还可看出, 对 298K, 308K, 318K 三个温度下的 $\gamma_{\pm} \sim m$ 曲线进行平行比较, 发现在同一 NaCl 浓度时, 其活度系数 $\gamma_{\pm}$ 随温度升

高而减小。这是由于温度升高, 溶剂的介电常数降低, 离子之间的静电吸引作用增强, 溶剂化自由离子浓度相对降低而造成的。

对同一 NaCl 浓度, 同温度下, 在水溶剂中, NaCl 溶液的 $\gamma_{\pm}$ 要远大于在非水 1, 2-丙二醇中的 $\gamma_{\pm}$, 因水作为质子性溶剂, 是较强的电子对接受体, 其易与 Cl^- 形成氢键。故 H_2O 对 Cl^- 表现出较强的专一性溶剂化作用, 而在 1, 2-丙二醇非水溶剂中, 因 1, 2-丙二醇粘度大, 溶剂化作用比 H_2O 小, 介电常数也远比 H_2O 小, 故在相同条件下 NaCl 在 1, 2-丙二醇非水溶剂中的 $\gamma_{\pm}$ 比其在水溶剂中要小。

参考文献:

- [1] 李林尉, 褚德莹, 刘瑞麟. 应用离子选择性电极进行溶液热力学研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1998, 11(2).
- [2] 郁彩红, 虞大红, 秦原, 等. NaCl 在聚电解质溶液中活度系数的实验测定[J]. 化工学报, 2001, 52(8).
- [3] 杨家振, 梁春余, 张犁天, 等. 盐在非水混合溶剂中的溶解度和溶剂化数的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 1990, 17(1).
- [4] 东北师范大学等校编. 物理化学实验[M]. 高等教育出版社, 1989.
- [5] Riddick, J.A., Bunger, W. B. Organic solvents[M]. 3rd. ed. New York: Wiley-Interscience, 1970.

Determination of Activity Coefficients in Non-Aqueous Solvents: the experimental determination of the activity coefficients of NaCl in 1, 2-propanediol solvent

WANG Wei-dong, XIANG Cui-li, HU Zhen-zhu, LU Jiang-ling

(Department of chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435002 China)

Abstract: The reversible cell used in this paper consists of the sodium ion selective electrode and the Ag-AgCl electrode. By measuring the electrode potential and using the limited law of Debye-Hückel. The activity coefficients of NaCl in 1, 2-propanediol solvent have been calculated at three different temperatures, and some variance regulations of the activity coefficients of NaCl solution have been discussed, according to the solvation theory of electrolyte solutions.

Key words: NaCl (sodium chloride); Activity coefficient; Non-aqueous solvent; Electrode potential; Ion-selective electrode