

电导法测定 HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的活度系数

王卫东

(湖北师范学院化学与环境工程系,湖北 黄石 435002)

摘要:应用电导法测定了 HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的活度系数,讨论了电解质溶液活度系数与温度和浓度的关系。

关键词:电解质溶液;电导法;活度系数;混合溶剂;HCl;H₂O;异丙醇

中图分类号:O645.164

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2005)02-0007-04

电解质在混合溶剂中的活度系数是溶液热力学研究的重要参数,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理论的研究与应用具有重要的意义^[1]。

应用电导法^[2]在 297~313K 温度范围内测定了 HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的电导率。利用 Debye-Hucker 和 Osager-Falkenhagen 公式计算了 HCl 在混合溶剂中的平均活度系数。讨论了电解质溶液活度系数与温度和浓度的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二次蒸馏水(经石英亚沸蒸馏器提纯);HCl(分析纯,湖北省化工科技开发公司华飞化学试剂厂);异丙醇(分析纯,天津化学试剂科贸公司);苯(分析纯,武汉江北化学试剂厂)。DDS-II D 型电导率仪(上海精科);SWQ 智能数字恒

温控制器、SYP 型玻璃恒温水浴(南京桑力电子设备厂);CS501 型超级恒温器(重庆试验设备厂);PCM-I A 型介电常数测量仪(南京大学应用物理研究所);乌氏粘度计。

1.2 实验过程

(1)使用 DDS-II D 型电导率仪测定混合溶液(HCl-H₂O-异丙醇)和混合溶剂(H₂O-异丙醇)的电导率,其中溶液电导率的测量使用铂黑电导电极,而混合溶剂电导率的测量则采用光亮铂电导电极,实验过程中电导电极放在密闭的电极管中,以防溶剂挥发和浓度改变。测量的数据如表 1、表 2 所示,其中 $C(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 为混合溶液中 HCl 的浓度。

(2)使用 PCM-I A 型介电常数测量仪和乌氏粘度计测定不同温度下混合溶剂(异丙醇与纯水的体积比为 1:4)的介电常数和粘度,测量的数据见表 3。

1.3 数据处理^[2]

HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的活度系数

收稿日期:2004-06-17;修回日期:2005-04-07

基金项目:湖北师范学院自然科学基金项目(2003B10)和湖北师范学院人才引进资助项目(2004R02)

作者简介:王卫东(1963-),男,辽宁省锦州市人,副教授,主要从事结构化学,物理化学教学与研究。E-mail:wangwd-007@

表 1 混合溶液(HCl-H₂O-异丙醇)的电导率 $K_{液}/\times 10^3(\mu S\cdot cm^{-1})$ 测定值

Table 1 Measured conductivity data of the mixed system solution(HCl-H₂O-2-propanol)

$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	电导率 $K_{液}/\times 10^3(\mu S\cdot cm^{-1})$				
	297K	301K	305K	309K	313K
0.003	0.764	0.762	0.758	0.724	0.718
0.006	1.41	1.39	1.37	1.31	1.29
0.010	2.01	1.99	1.96	1.89	1.87
0.020	4.02	3.97	3.88	3.78	3.69
0.030	5.79	5.71	5.61	5.38	5.28
0.040	7.57	7.44	7.22	6.98	6.58
0.050	9.05	9.00	8.77	8.38	7.91

表 2 混合溶剂(异丙醇与纯水体积比 1:4)电导率 $K_1/(\mu S\cdot cm^{-1})$ 测量值

Table 2 Measured conductivity data of the mixed solvent(the volume proportion of 2-propanol and water is 1 to 4)

T/K	297K	301K	305K	309K	313K
$K_1/(\mu S\cdot cm^{-1})$	5.77	5.65	5.55	5.38	4.44

$\gamma_{\pm}$ 为

$$\lg \gamma_{\pm} = a(\lambda - \lambda_0) - \lg(1 + 0.001 \cdot v m M)$$

其中: $\alpha = \frac{A \cdot |Z_+ \cdot Z_-|}{B_1 \lambda_0 + B_2}$, $A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$,

$$B_1 = \frac{2.801 \times 10^6 \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot q}{(\epsilon T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})}$$
$$B_2 = \frac{41.25 \cdot (|Z_+| + |Z_-|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}}$$

式 B_1 中

$$q = \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{|Z_+| + |Z_-|} \cdot \frac{L_+^0 + L_-^0}{|Z_-| \cdot L_+^0 + |Z_+| \cdot L_-^0}$$

L_+^0 、 L_-^0 为正、负离子的无限稀释摩尔电导率, ϵ

为混合溶剂的介电常数, η 为混合溶剂的粘度, T 为热力学温度, λ_0 为电解质无限稀释摩尔电导率, I 为溶液的离子强度, Z_+ 、 Z_- 是正、负离子的电荷数, M 为混合溶剂的平均摩尔质量(g/mol), 即 $M = (m_{水} + m_{醇}) / (n_{水} + n_{醇})$, v 为一个电解质分子的正、负离子数目的总和, 即 $v = v_+ + v_-$, m 为电解质溶液的质量摩尔浓度(mol/kg)。以上各式只适用于非缔合式电解质溶液且溶液浓度在 0.1mol/L 以下。

(1)由前述部分的计算公式处理数据得到 A 、 B_1 、 B_2 和 a 值(见表 3)。

表 3 混合溶剂(H₂O-异丙醇)的介电常数与粘度测定数据及数据 A 、 B_1 、 B_2 和 a

Table 3 Measured dielectric constant and viscosity data of the mixed solvent and the A 、 B_1 、 B_2 and a coefficients

T/K	ϵ	$\eta \times 10^3$	A	B_1	B_2	$a \times 10^3$
297	74.28	1.910	0.5568	0.2504	290.8	1.502
301	72.32	1.668	0.5681	0.2554	335.2	1.363
305	70.43	1.484	0.5795	0.2606	379.3	1.253
309	68.50	1.303	0.5925	0.2664	435.2	1.148
313	66.62	1.145	0.6060	0.2725	499.0	1.043

(2)根据 $\lambda=(K_{\text{液}}-K_{\text{剂}})\times 10^{-3}/C$ 公式^[2] 计算电解质 HCl 的摩尔电导率值 $\lambda/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$ (见表 4)。

(3)根据 HCl 的摩尔电导率 λ 值,应用 Kohlrausch 经验规则^[3]: $\lambda=\lambda_0(1-\beta\sqrt{C})$,以 $\lambda\sim\sqrt{C}$ 作图,使用 Origin 软件进行线性拟合,外

推求得 HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的无限稀 释摩尔电导率 λ_0 值(见表 5)。

(4) 根据 $\lg \gamma_{\pm}=\alpha(\lambda-\lambda_0)-\lg(1+0.001vmM)$ 公式^[2] 及前数据(见表 3、4、5)计算 电解质 HCl 溶液的活度系数 $\gamma_{\pm}$ (见表 6),其中 $M=(m_1+m_2)/(n_1+n_2)\approx 39.06\text{g/mol}$

表 4 电解质 HCl 的摩尔电导率 $\lambda/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$ 值
Table 4 The molar conductivity of the electrolyte HCl

$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	摩尔电导率 $\lambda/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$				
	297K	301K	305K	309K	313K
0.003	252.74	252.12	250.82	239.54	237.85
0.006	234.04	230.73	227.41	217.44	214.26
0.010	200.43	198.44	195.45	188.46	186.56
0.020	200.71	198.21	193.72	188.73	184.28
0.030	192.81	190.15	186.82	179.15	175.85
0.040	189.11	185.86	180.36	174.37	164.39
0.050	180.88	179.89	175.29	167.49	158.11

表 5 电解质 HCl 溶液无限稀释摩尔电导率 λ_0 值
Table 5 The molar conductivity at infinites dilution of the electrolyte HCl solution

T/K	297K	301K	305K	309K	313K
$\lambda_0/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	319.14	319.47	319.81	303.00	301.07

表 6 电解质 HCl 溶液活度系数 $\gamma_{\pm}$ 值
Table 6 The activity coefficients of the electrolyte HCl solution

$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	297K	301K	305K	309K	313K
0.003	0.7947	0.8094	0.8195	0.8454	0.8590
0.006	0.7449	0.7567	0.7659	0.7973	0.8116
0.010	0.6630	0.6838	0.6982	0.7384	0.7596
0.020	0.6634	0.6829	0.6945	0.7386	0.7547
0.030	0.6452	0.6656	0.6806	0.7198	0.7485
0.040	0.6368	0.6564	0.6677	0.7106	0.7190
0.050	0.6186	0.6440	0.6592	0.6974	0.7097

2 结果讨论

2.1 电解质溶液活度系数随温度变化的关系

从表 6 可见,在一定浓度下,随温度的升

高,电解质溶液活度系数也升高。从表 3 可以看出当电解质溶液浓度一定时,随温度的升高,混合溶剂的介电常数和粘度都降低,使得溶液中离子之间的静电吸引作用减弱、离子的活性增强,溶剂化自由离子的浓度相对升高,从而使电解质溶液活度系数升高。

2.2 电解质溶液活度系数随浓度变化的关系

从表 6 可见,在一定温度下,随浓度的增加,电解质溶液活度系数降低。这是因为,在一定温度下,随电解质 HCl 溶液浓度的增加,溶液中正、负离子之间的静电吸引作用增强,使得溶剂化自由离子浓度相对降低,导致电解质溶液活度系数逐渐减小。

在一定浓度下,随电解质溶液温度的升高,HCl 在水和异丙醇混合溶剂中的活度系数增

加;在一定温度下,随浓度的增加,电解质溶液活度系数降低。

参考文献:

[1] 李林尉,褚德萤,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),1998,32(2):186—191

[2] 王卫东,张云.电导法测定 HCl 在 H₂O 和 DMF 混合溶剂中的活度系数[J].化学通报,2005,68(1):12.

[3] 黄子卿.电解质溶液理论导论(修订版)[M].北京:科学出版社,1983.

Use the Electric Conductivity to Assay the Activity Coefficient of HCl in 2-Propanol and Water System

WANG Wei-dong

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

Abstract: The auther measured the activity coefficients($\gamma_{\pm}$) of HCl in 2-propanol and water mixed solvent with conductivity method, and discussed the effect of concentration and temperature on activity coefficients of electrolyte solutions.

Key words: Electrolyte solution; Electric conductivity; Activity coefficient; Mixed solvent; HCl; H₂O; 2-propanol