

NaCl 在混合溶剂 (水 - 乙醇 - 丙酮) 中 热力学性质研究

王卫东

(湖北师范学院化学与环境工程学院, 湖北 黄石 435002)

摘 要:应用电导法测定了在 303 K 时 NaCl 在混合溶剂 (水 - 乙醇 - 丙酮) 中的活度系数, 计算了 NaCl 在混合溶剂中的相对偏摩尔自由能, 讨论了 NaCl 电解质溶液活度系数及其相对偏摩尔自由能随浓度的变化关系。

关键词:电解质溶液; 电导率; 活度系数; 相对偏摩尔自由能; 混合溶剂

中图分类号: O616 - 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008 - 858X (2008) 04 - 0006 - 03

活度系数集中反映了指定溶剂中离子与溶剂分子之间的相互作用, 而相对偏摩尔性质反映了实际电解质溶液偏摩尔性质与其标准态的偏差^[1]。随着生物化工的发展, 有机物水盐溶液热力学性质的测定及研究日益受到重视。本文应用电导法在 303 K 时测定了 NaCl 在混合溶剂 (水 - 乙醇 - 丙酮) 中的活度系数及其相对偏摩尔自由能, 讨论了浓度对电解质溶液活度系数及其相对偏摩尔自由能的影响。为研究有机物水盐溶液体系提供了基础热力学数据。

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); NaCl (分析纯, 四川成都金山化工试剂厂, 经两次重结晶); 乙醇 (分析纯, 武汉市江北化学试剂厂); 丙酮 (分析纯, 湖北省化工科技开发公司华飞化学试剂厂); DDS - 11A 型数显电导率仪 (上海雷磁); 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 - IA 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

1.2.1 混合溶液和混合溶剂电导率的测定
使用 DDS - 11A 型数显电导率仪测定混合溶液 (NaCl - 水 - 乙醇 - 丙酮) 和混合溶剂 (水 - 乙醇 - 丙酮) 在指定温度不同浓度下的电导率, 其中混合溶液电导率的测量使用铂黑电导电极, 而混合溶剂则采用光亮铂电导电极测量, 实验过程中电导电极放在密闭的电极管中, 以防溶剂挥发、浓度改变。测量的数据如表 1、表 2 所示, 其中 C (mol/L) 为混合溶液中 NaCl 的浓度。

1.2.2 混合溶剂粘度和介电常数的测定
使用 PCM - IA 型介电常数测量仪和乌氏粘度计测定 303 K 时混合溶剂介电常数和粘度, 测量数据见表 3。

1.3 数据处理

(1) 根据 $\lambda = (K_{液} - K_{剂}) \times 10^{-3} / C$ 公式^[2]求 NaCl 的摩尔电导率 λ (见表 4), 应用 Kohlrausch 经验规则^[3] $\gamma = \gamma_0 (1 - \beta \sqrt{c})$, 以 $\lambda \sim \sqrt{c}$

表 1 303 K时 NaCl-水-乙醇-丙酮混合溶液的电导率测定值

Table 1 Measured values of electrolytic conductivity of NaCl in mixed solvent of water, ethyl alcohol and acetone at 303 K

水-乙醇-丙酮 (体积比)	C/(mol·L ⁻¹)				
	0.020	0.010	0.005	0.0007	0.0005
	K _液 / × 10 ³ (μS·cm ⁻¹)				
1:1:1	1.099	0.646	0.360	0.057	0.042
2:1:1	1.155	0.682	0.382	0.063	0.046
3:1:1	1.206	0.721	0.401	0.068	0.051
4:1:1	1.258	0.763	0.424	0.072	0.054

作图,使用 Origin软件进行线性拟合,外推得到 303 K时 NaCl在(水-乙醇-丙酮)混合溶剂中的无限稀释摩尔电导率 λ₀ 值(见表 3)。

表 2 303 K时混合溶剂(水-乙醇-丙酮)的电导率测定值

Table 2 Measured values of conductivity of mixed solvent of water, ethyl alcohol and acetone at 303 K

水-乙醇-丙酮(体积比)	1:1:1	2:1:1	3:1:1	4:1:1
K _液 /(μS·cm ⁻¹)	1.35	1.88	2.48	3.11

(2)利用表 3、表 4数据,根据 $\lg \gamma_{\pm} = a(\lambda - \lambda_0) - \lg(1 + 0.001 \cdot mM)$ 公式^[2],计算 NaCl在混合溶剂(水-乙醇-丙酮)中的活度系数 γ_± (见表 4),其中:

$$a = \frac{A \cdot |Z_+ \cdot Z_-|}{B_1 \lambda_0 + B_2}; \quad A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}};$$

表 3 303 K时水-乙醇-丙酮混合溶剂介电常数与粘度测定数据及数据处理数值

Table 3 Measured values and their processing of dielectric constant and viscosity of water, ethyl alcohol and acetone mixed solvent at 303 K

水-乙醇-丙酮 (体积比)	ε	η × 10 ³	A	B ₁	B ₂	M/(g/mol)	λ ₀ /(S·cm ² ·mol ⁻¹)	a × 10 ³
1:1:1	35.55	2.4502	1.6321	0.7338	324.42	40.72	86.04	4.211
2:1:1	44.12	1.9756	1.1805	0.5308	361.17	30.54	94.09	2.872
3:1:1	54.65	1.4791	0.8563	0.3850	433.45	24.43	102.32	1.811
4:1:1	63.21	0.9860	0.6884	0.3095	604.59	20.36	107.68	1.079

(3)指定温度、溶剂和浓度,NaCl的相对偏摩尔自由能为^[4]:

$$\Delta \mu_{R,B} = \Delta \mu_B - \Delta \mu_B^0 = 2RT \ln m + 2RT \ln \gamma_{\pm}.$$

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

其中 B₁ 式中的 $q = \frac{|Z_+ \cdot Z_-|}{|Z_+| + |Z_-|} \cdot \frac{L_+^0 + L_-^0}{|Z_-| \cdot L_+^0 + |Z_+| \cdot L_-^0}$ 。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,λ₀为电解质无限稀释摩尔电导率,L₊⁰、L₋⁰是正、负离子的无限稀释摩尔电导率,Z₊、Z₋是正、负离子的电荷数。其中,M为混合溶剂的平均摩尔质量(g/mol);ν为一个电解质分子的正、负离子数目的总和(即 ν=ν₊+ν₋);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浓度在 0.1mol/L以下。

上式中 Δμ_B 为 NaCl的偏摩尔自由能,Δμ_B⁰ 为 NaCl在标准态下的偏摩尔自由能。计算得 NaCl相对偏摩尔自由能(Δμ_R)结果见表 5。

表 4 303 K 时 NaCl 电解质的摩尔电导率 $\lambda / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ 值和活度系数 $\gamma_{\pm}$ 值

Table 4 The molar conductivity $\lambda (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ and the activity coefficient $\gamma_{\pm}$ of NaCl solution at 303 K

水 -乙醇 -丙酮 (体积比)	C / (mol L ⁻¹)									
	0.020		0.010		0.005		0.0007		0.0005	
	λ	$\gamma_{\pm}$	λ	$\gamma_{\pm}$	λ	$\gamma_{\pm}$	λ	$\gamma_{\pm}$	λ	$\gamma_{\pm}$
1:1:1	54.88	0.7380	64.47	0.8106	71.73	0.8701	79.50	0.9385	81.30	0.9550
2:1:1	57.66	0.7850	68.01	0.8411	76.02	0.8871	87.31	0.9561	88.24	0.9620
3:1:1	60.18	0.8380	71.85	0.8803	79.70	0.9098	93.60	0.9643	97.04	0.9782
4:1:1	62.75	0.8937	75.99	0.9239	84.18	0.9431	98.41	0.9772	101.78	0.9854

表 5 303 K 时 NaCl-水 -乙醇 -丙酮混合溶液的相对偏摩尔自由能

Table 5 Values of relative partial molar free energy of NaCl in mixed Solvent of water, ethyl alcohol and acetone at 303 K

水 -乙醇 -丙酮 (体积比)	C / (mol L ⁻¹)				
	0.020	0.010	0.005	0.0007	0.0005
	$-\Delta G_{\text{R}} / (\text{kJ mol}^{-1})$				
1:1:1	21.241	24.260	27.396	36.920	38.528
2:1:1	20.930	24.074	27.298	36.826	38.491
3:1:1	20.600	23.845	27.171	36.783	38.407
4:1:1	20.276	23.601	26.990	36.717	38.370

2 结果讨论

1 NaCl 电解质溶液活度系数与浓度的变化关系。从表 4 中可见,在同一温度下,随浓度的减小,电解质溶液活度系数增加。当温度一定时,NaCl 浓度减小时,溶液中正、负离子之间的静电吸引作用减弱,溶剂化自由离子浓度相对增加,导致活度系数逐渐增加。

2 NaCl 的相对偏摩尔自由能与浓度的变化关系。从表 5 中可见,在一定温度,溶剂中,NaCl 浓度增加时, ΔG_{R} 值增大 (负值减小),这是因为根据公式 $\Delta G_{\text{R}} = \Delta G_{\text{R}}^{\text{理想}} - T \Delta G_{\text{R}}^{\text{非理想}}$,在一定温度,溶剂中,浓度增加时, $(\partial \Delta G_{\text{R}} / \partial m)_{T,X} > 0$, $(\partial \Delta G_{\text{R}} / \partial m)_{T,X} < 0$,焓、熵协同效应所致^[1]。

3 303 K 时 NaCl 在不同溶剂比的混合溶剂中活度系数及相对偏摩尔自由能的变化情况。从表 4 中数据可见,在一定浓度、温度条件下,电解质 NaCl 溶液的活度系数随混合溶剂中水的摩尔分数的增加而增大。这是由于混合溶剂中水的摩尔分数的增加,使得混合溶剂的介电常数增加,粘度减小。水 (H₂O) 是兼具电子对接受体 (EPA、能形成氢键) 和电子对给予体 (EPD、利用氧原子) 双重性质的非凡溶剂,介电

常数较大,离解性能较强,对 Na⁺ 和 Cl⁻ (氢键接受体) 均能产生较强的溶剂化作用。因此,随着混合溶剂中水的摩尔分数的增加,混合溶剂的介电常数递增,从而使混合溶剂中 Na⁺ 和 Cl⁻ 之间的静电引力相互作用减弱,溶剂化自由离子的浓度增大,故活度系数随混合溶剂中水的摩尔分数增加而增大。

从表 5 中数据可见,在一定浓度和温度条件下,NaCl 的相对偏摩尔自由能随混合溶剂中混合溶剂中水的摩尔分数的增加而增大,这是由于在相同的浓度条件下,随混合溶剂中的增加,使得 NaCl 的活度系数也增加,依据公式 $\Delta G_{\text{R}} = 2RT \ln m + 2RT \ln \gamma_{\pm}$,则相对偏摩尔自由能也随水的摩尔分数值增加而增大。

3 结 论

在一定温度溶剂中,随溶液浓度的减小,NaCl 在混合溶剂 (水 -乙醇 -丙酮) 中的活度系数增加。浓度增加时,NaCl 的相对偏摩尔自由能值增大 (负值减小),在一定浓度、温度下,电解质 NaCl 溶液的活度系数和相对偏摩尔自由能随混合溶剂中水的摩尔分数的增加而增大。
(下转第 14 页)

的吸附-脱附性研究 I 吸附性 [J]. 化学学报, 2007, 65 (9): 773-778.

[8] 谷白云, 孟长功, 辛钢. 钠型方沸石与 Cd^{2+} 的离子交换平衡研究 [J]. 石油化工, 2007, 36 (4): 402-406.

[9] 谢英惠, 袁俊生, 纪志永. 钙型斜发沸石铵离子交换平衡的研究 [J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16 (5): 62-64.

[10] 董殿权, 张凤宝, 张国亮, 等. $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ 的合成及对 Li^+ 的离子交换动力学 [J]. 物理化学学报, 2007, 3 (6): 950-954.

Ion Exchange Reaction of Layered Double Hydroxide with Sodium Sulfate

GOU Guo jing XU Hong ping BAO Feng juan

(College of Basic Medical Science, Ningxia Medical University, Yinchuan, 750004, China)

Abstract Employing sodium sulfate solution in a concentration from 0.004 to 0.80 mol·L⁻¹ as the exchange matter, ion exchange capacity and ion exchange reaction equilibrium constant of chloride anion style layered hydroxide $[\text{Mg}_{4.7}\text{Al}(\text{OH})_{11.4}]\text{Cl}_{0.96}(\text{OH})_{0.04} \cdot 7.9\text{H}_2\text{O}$ were determined under the ultrasonic wave experimental condition. It showed that the maximum exchange capacity of inner lamina Cl^- was 1.497 mmol·g⁻¹, the maximum exchange capacity of inner lamina OH^- was 0.0268 mmol·g⁻¹ and the exchange equilibrium constant (pK) was 3.65. The solid samples were characterized by XRD, FT-IR and BET N_2 . It showed that the lattice parameters c and gallery height h of hexagonal cell increased evidently after ion exchange reaction, the crystallinity of LDH and the T_d symmetry of SO_4^{2-} decreased separately, and the lamina feature of the product weakened and the micropore adsorption capacity decreased.

Key words LDH; Ion exchange reaction; Exchange capacity

(上接第 8 页)

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, 32 (2): 186-191.

[2] 王卫东. KCl 在混合溶剂 (水和异丙醇) 中的热力学性质的研究 [J]. 盐湖研究, 2004, 12 (4): 38-44.

[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: 82-83, 105-106.

[4] 李林尉, 丁原菊, 褚德莹, 等. 应用离子选择性电极进行溶液热力学研究 (X)-RbCl 在 (H_2O -DMF) 混合溶剂中热力学性质的测定 (298.15~318.15K) [J]. 山东大学学报 (自然科学版), 1998, 33 (2): 210-216.

Thermodynamic Study on NaCl in Mixed Solvent of Water, Ethyl Alcohol and Acetone at 303 K

WANG Wei dong

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

Abstract the activity coefficient of NaCl in mixed solvent of water, ethyl alcohol and acetone was determined by conductivity method at 303 K. Relative partial molar free energy of NaCl in the mixed solvent of water, ethyl alcohol and acetone were calculated. And the changing relations between the activity coefficient and relative partial molar free energy of NaCl solution with different concentrations were discussed.

Key words Electrolyte solution; Electric conductivity; Activity coefficient; Relative partial molar free energy; Mixed solvent