

强电解质稀溶液的依数性公式导出及实验验证

陈美婷, 顾聪, 姚喆, 陈飞武*, 张恒建, 熊楚强

北京科技大学化学与生物工程学院化学与化学工程系, 北京 100083

摘要: 讨论了强电解质稀溶液的依数性, 即凝固点降低、沸点升高和渗透压。以稀溶液的凝固点降低为例, 利用 Gibbs-Duhem 公式, 推导了强电解质稀溶液的凝固点降低公式, 并利用 NaCl 水溶液的凝固点降低实验验证了该公式的正确性。

关键词: 强电解质; 稀溶液; 依数性; 凝固点降低; 沸点升高; 渗透压

中图分类号: G64; O6

Derivation and Experimental Verification of Colligative Equations of Dilute Strong Electrolyte Solution

CHEN Meiting, GU Cong, YAO Zhe, CHEN Feiwu *, ZHANG Hengjian, XIONG Chuqiang

Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China.

Abstract: Colligative properties of dilute strong electrolyte solution, i.e., freezing point depression, boiling point elevation and osmotic pressure, are discussed. As an example, the freezing point depression equation of dilute strong electrolyte solution is derived with the help of Gibbs-Duhem equation. This equation is verified with the freezing point depression experiments of aqueous sodium chloride solutions.

Key Words: Strong electrolyte; Dilute solution; Colligative property; Freezing point depression; Boiling point elevation; Osmotic pressure

稀溶液的依数性是稀溶液多组分体系的重要性质之一^[1-8]。稀溶液的依数性包含凝固点降低、沸点升高和渗透压。稀溶液的依数性只和溶质的数量有关, 和溶质本身的性质无关。例如, 相同物质的量的邻硝基氯苯和蔗糖溶解在相同体积的水中形成的两个溶液, 它们的凝固点降低量、沸点升高量和渗透压都是一样的。

在物理化学教材中, 溶液多组分体系的热力学和电解质溶液分成了独立的两章。稀溶液的依数性在溶液多组分体系的热力学这一章讲述, 而在电解质溶液中不再涉及。这样, 一个自然的问题就是, 非电解质稀溶液的依数性的计算公式是否适应于强电解质稀溶液呢?

为方便起见, 下面以凝固点降低为例加以讨论。非电解质稀溶液的凝固点降低公式为:

$$\Delta T_f = K_f m_B \quad (1)$$

其中 ΔT_f 、 K_f 和 m_B 分别表示凝固点降低值、凝固点降低常数和溶质的质量摩尔浓度。下标f表示凝固。对非电解质稀溶液, m_B 为溶质的物质的量除以溶剂的质量。但对强电解质溶液, 由于它在溶剂中完

全离解, 溶质的数量将加倍, 如 $M_{v_+}X_{v_-}$ 型强电解质, 溶质的数量将增加到 $(v_+ + v_-)$ 倍。因此, 对强电解质溶液, m_B 应按哪个数量来计算呢? 物理化学教材中讲到式(1)时都是从溶剂的角度来推导的。由于溶剂不离解, 或离解几乎可以忽略不计, 溶剂的物质的量是非常明确的, 但如何计算 m_B 却不明确。据我们所知, 目前国内外教材对此都没有明确的阐述。本文将利用 Gibbs-Duhem 公式, 对此做出详细的分析。

1 强电解质稀溶液的依数性

假定稀溶液由溶剂 A 和溶质 B 组成。在一定的温度 T 和压力 p 下, 当稀溶液中的溶剂 A 开始凝固, 并达到平衡时, 溶液中溶剂 A 的化学势和纯固体溶剂 A 的化学势相等, 即

$$\mu_A(T, p, \text{aq}) = \mu_A^*(T, p, \text{s}) \quad (2)$$

式中 aq 和 s 分别表示溶液和固体。式(2)中右边的上标 “*” 表示纯态。这里只讨论溶质和溶剂凝固时分别析出, 且不形成固溶体的情况, 否则凝固点还可能升高。稀溶液中溶剂的化学势为:

$$\mu_A(T, p, \text{aq}) = \mu_A^*(T, p, \text{l}) + RT \ln a_A \quad (3)$$

式中的字母 l 表示纯液体, 以便和表示溶液的符号 “aq” 相区别。R 为气体常数。 a_A 为稀溶液中溶剂 A 的活度, $a_A = \gamma_A x_A$ 。 γ_A 和 x_A 分别为溶剂的活度系数和物质的量分数。将式(3)代入式(2), 两边同时除以 T , 整理后得到

$$R \ln a_A = \frac{\mu_A^*(T, p, \text{s})}{T} - \frac{\mu_A^*(T, p, \text{l})}{T} \quad (4)$$

等压下, 式(4)两边对温度求偏导, 利用等压时 $\partial(\mu_A/T)/\partial T = -H_A/T^2$, H_A 为焓, 整理后得到

$$d \ln a_A = \left[-\frac{H_A^*(\text{s})}{RT^2} + \frac{H_A^*(\text{l})}{RT^2} \right] dT = \frac{\Delta_{\text{s} \rightarrow \text{l}} H_m}{RT^2} dT \quad (5)$$

其中 $\Delta_{\text{s} \rightarrow \text{l}} H_m$ 表示等压时纯溶剂固体熔化成液体时的焓变, 也称为熔化热。式(4)和式(5)中的 s 和 m 分别表示固体和摩尔。等压时, 式(5)可以采用积分的方法求解。对稀溶液, 溶剂的活度系数 γ_A 等于 1, 因此, $a_A = x_A$ 。对式(5)两边作如下的积分:

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{s} \rightarrow \text{l}} H_m}{RT^2} dT \quad (6)$$

其中 T_f^* 和 T_f 分别为纯溶剂和稀溶液中溶剂的凝固点。由于 T_f^* 和 T_f 很接近, 在这样一个小温度范围内, $\Delta_{\text{s} \rightarrow \text{l}} H_m$ 可以近似为一个常数。式(6)左右两边积分, 整理后便可得到凝固点降低公式(式(1))。

为了讨论强电解质溶液的依数性, 我们须用 Gibbs-Duhem 公式。对溶液体系, 等温等压时, 体系的 Gibbs 自由能(G)有如下加和公式^[1-8]:

$$G = \sum_B n_B \mu_B \quad (7)$$

式(7)中下标 B 表示物质 B。对式(7)微分, 得:

$$dG = \sum_B n_B d\mu_B + \sum_B \mu_B dn_B \quad (8)$$

将式(8)和等温等压时 Gibbs 自由能的微分式 $dG = \sum_B \mu_B dn_B$ 比较, 得到 Gibbs-Duhem 公式如下:

$$\sum_B n_B d\mu_B = 0 \quad (9)$$

对非电解质溶液, 溶剂和溶质的化学势用式(3)计算。对 $M_{v_+}X_{v_-}$ 型强电解质稀溶液, 溶剂化学势的表达式仍和式(3)一样, 溶质化学势却有变化, 具体形式如下^[2,7]:

$$\mu_B(T, p, \text{aq}) = \mu_B^\ominus(T, p, \text{l}) + vRT \ln(v_\pm a_B) \quad (10)$$

其中 $\mu_B^\ominus(T, p, l)$ 为溶质 B 的标准化学势。 a_B 为稀溶液中溶质 B 的活度, $a_B = \gamma_B x_B$ 。 a_B 常记为 $a_{\pm}$ 。 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 。 γ_B 和 $\nu_{\pm}$ 采用下式计算:

$$\gamma_B = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}, \quad \nu_{\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \quad (11)$$

γ_+ 和 γ_- 分别为强电解质离解后正离子和负离子的活度系数。将式(3)和式(10)代入到式(9), 整理后得:

$$d \ln a_A = -\frac{\nu m_B}{n_A} d \ln a_B = -\frac{\nu x_B}{x_A} d \ln a_B \quad (12)$$

对稀溶液来说, 在一定浓度范围内 γ_B 变化不大, $d\gamma_B \approx 0$ 。因此, $d \ln a_B \approx d \ln x_B$ 。这样, 式(12)可进一步写成:

$$d \ln a_A \approx -\frac{\nu}{1-x_B} dx_B = \nu d \ln(1-x_B) \quad (13)$$

式(13)将强电解质的浓度 x_B 和溶剂的浓度 x_A 联系起来, 这样就可以讨论强电解质浓度对凝固点的影响。将式(13)代入到式(5), 两边积分, 得到:

$$\int_0^{x_B} \nu d \ln(1-x_B) = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{s \rightarrow l} H_m}{RT^2} dT \quad (14)$$

由于 T_f^* 和 T_f 很接近, 在这样一个小温度范围内, $\Delta_{s \rightarrow l} H_m$ 可以近似为一个常数。由式(14), 得到:

$$\nu \ln(1-x_B) = -\frac{\Delta_{s \rightarrow l} H_m}{RT_f^* T_f} \Delta T_f \quad (15)$$

其中 ΔT_f 为凝固点降低值, $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ 。对于稀溶液, 由于 x_B 较小, T_f^* 和 T_f 很接近, 如下两个近似成立:

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_B}{n_A} \quad (16)$$

$$T_f^* T_f \approx (T_f^*)^2 \quad (17)$$

将式(16)和式(17)代入式(15), 最后得到:

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{s \rightarrow l} H_m} \nu m_B \quad (18)$$

通常将式(18)右边分数的值定义为凝固点降低常数 K_f 。这样式(18)可简写为:

$$\Delta T_f = \nu K_f m_B \quad (19)$$

从上面的讨论可以看出, 式(18)和式(19)中的 m_B 为强电解质的质量摩尔浓度。式(19)和式(1)相差一个因子 ν 。它等于一个强电解质分子离解为正负离子的总数目。对 NaCl 分子, ν 等于 2。对 CaCl₂ 分子, ν 等于 3。对非电解质溶液, 如果不存在缔合现象, ν 等于 1, 式(19)和式(1)有相同的形式。式(19)中的因子 ν 同样出现在强电解质溶液的表面吸附公式中^[9,10]。

除了凝固点降低外, 强电解质稀溶液的沸点升高和渗透压公式也可以同样推导, 为避免重复, 不再赘述。具体计算公式如下:

$$\Delta T_b = \nu K_b m_B \quad (20)$$

$$\Pi V = \nu n_B RT \quad (21)$$

其中 K_b 为沸点升高常数, ΔT_b 为沸点升高值, 下标 b 表示沸腾, $\Delta T_b = T_b - T_b^*$ 。 Π 为渗透压。 n_B 和 m_B 分别为强电解质的物质的量和质量摩尔浓度。

2 实验验证

实验步骤等详见文献 11, 这里只作简单介绍。

2.1 实验装置和试剂

JDF-3F 精密电子温差测量仪(精度 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$)一台。凝固点测定装置如图 1 所示, 包含干燥大试管、搅拌棒、测温探头和冰盐浴。另外还有 50 mL 滴定管、称量瓶、吸管、分析天平和秒表等。

NaCl (分析纯, 摩尔质量为 $58.5 \times 10^{-3}\text{ kg}$), 二次蒸馏水等。

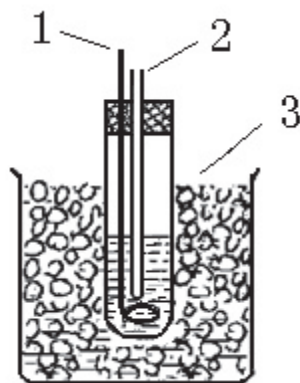


图 1 凝固点测量装置图

(1) 搅拌棒; (2) 温度计探头和电子温差仪相连; (3) 冰盐浴

2.2 实验步骤

(1) 取干燥大试管一支, 用滴定管向其中准确加入 30.00 mL 二次蒸馏水, 将测温探头及搅拌棒插入试管, 如图 1 所示。将冰块小心倒满试管周围, 然后向冰块上撒大约 40 g 的盐, 用手稍按压冰盐浴使其与试管紧密接触。

(2) 电子温差仪置零。打开电子温差仪的开关, 连续均匀地上下搅拌试管中的水, 待水温保持稳定或仅有微小变化时, 则按下置零键。

(3) 纯水凝固点的测定。取出试管, 当试管中的固体完全融化且温度升到 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 重新将试管放入冰盐浴中, 将冰压紧。连续均匀地上下搅拌试管中的水, 并在温度降至 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时开始连续记录, 30 s 记录一次温度值, 直至温度稳定或仅有微小变化达 5 min 后停止记录。

(4) 三个氯化钠溶液凝固点的测定。

将步骤(3)中的试管拿出冰盐浴, 吸出冰盐浴的水。稍稍提起温度计, 向试管内加入称量的 NaCl, 搅拌到完全溶化。本实验中 NaCl 质量为 0.5136 g。待温度升到 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 重新将试管放入冰盐浴中。在温度降至 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时开始连续记录, 30 s 记录一次温度值, 直至温度稳定或仅有微小变化 5 min 后停止记录。此溶液记为溶液 I。

将试管拿出冰盐浴, 吸出冰盐浴的水, 用滴定管向大试管中准确加入 15.00 mL 二次蒸馏水稀释。当温度升到 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 重新将试管放入冰盐浴。当温度降至 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时, 开始连续记录, 30 s 记录一次温度值, 直至温度稳定或仅有微小变化, 5 min 后停止记录。此溶液记为溶液 II。

再次将试管拿出冰浴, 吸出冰盐浴的水, 用滴定管向大试管中准确加入 15.00 mL 二次蒸馏水稀释。当温度升到 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 重新将试管放入冰盐浴。当温度降至 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时, 开始连续记录, 30 s 记录一次温度值, 直至温度稳定或仅有微小变化, 5 min 后停止记录。此溶液记为溶液 III。

2.3 实验结果和讨论

纯水的凝固点降低常数 K_f 为 $1.858\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 纯水的密度为 $1 \times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。图 2(a)显示纯水在凝固过程中温度随时间的变化。图 2(b)显示如何利用作图法来求出纯水的凝固点。AB 为纯水温度下降过程的拟合直线。AC 为纯水经过冷却过程后, 温度变化的拟合直线。A 为 AB 和 AC 的交点, 对应的凝固点温度 T_f^* 为 $0.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

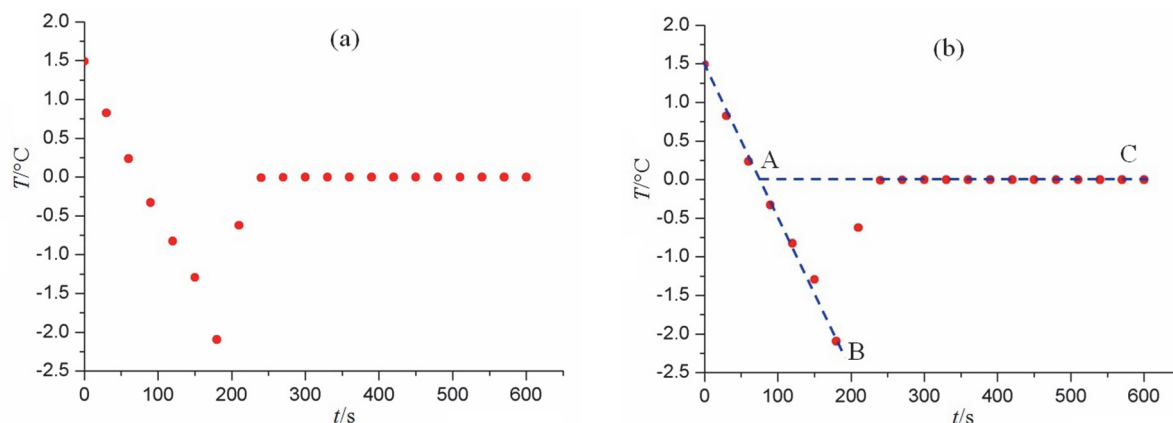


图2 纯水的凝固点测定

(a) 纯水凝固过程中温度随时间的变化; (b) 作图法求纯水的凝固点

图 3(a)为溶液 III 在凝固过程中温度随时间的变化。图 3(b)显示如何利用作图法来求出溶液 III 的凝固点。EF 为溶液 III 温度下降过程的拟合直线。FD 为溶液 III 经过冷却过程后, 温度随时间变化的拟合直线。F 为两条直线的交点, 对应的溶液 III 凝固点温度。溶液 I 和 II 的凝固点温度也可类似求得, 不再赘述。

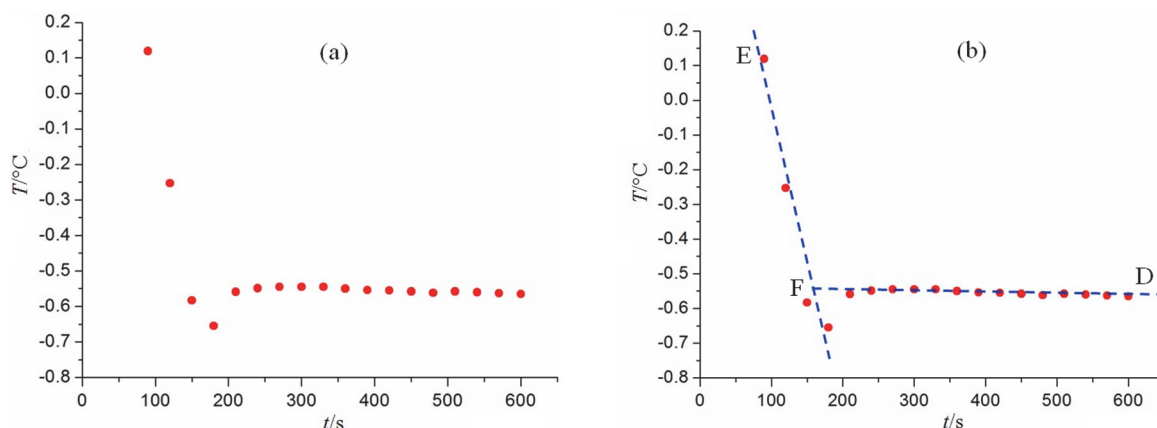


图3 溶液 III 的凝固点测定

(a) 溶液 III 凝固过程中温度随时间的变化; (b) 作图法求溶液 III 的凝固点

溶液 I、II 和 III 的凝固点温度值列于表 2 的第 2 行。表 2 的第 3 行为凝固点降低值, $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ 。设 NaCl 的质量为 m_{NaCl} , 相对分子质量为 M_{NaCl} , 纯水的质量为 $m_{\text{H}_2\text{O}}$, 则式(19)可改写为:

$$M_{\text{NaCl}} = \nu K_f \frac{m_{\text{NaCl}}}{\Delta T_f \times m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (22)$$

式(22)可用来计算 NaCl 的相对分子质量。本实验中 $m_{\text{NaCl}} = 0.5136 \text{ g}$ 。三个 NaCl 溶液中水的质量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 3.0×10^{-2} 、 4.5×10^{-2} 和 $6.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 。对 NaCl, $\nu = 2$ 。NaCl 相对分子质量的计算结果列于表 2 的第 4 列。NaCl 的精确相对分子质量为 $58.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。据此, 算出的相对误差列于表 2 的最后一列。三个相对误差均小于 2.5%。这些结果验证了式(19)的正确性。

从表 2 还可看出, NaCl 溶液 III 的误差最小, 应该和 NaCl 溶液 III 的浓度最小有关。溶液越稀, 溶液的依数性公式越准确, 由式(22)计算出来的 NaCl 相对分子质量也越接近精确值。

表 2 三个 NaCl 溶液的凝固点降低测量结果

NaCl 溶液	$T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/\text{K}$	$M_{\text{NaCl}}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	相对误差/%
I	-1.070	1.070	59.5	1.7
II	-0.708	0.708	59.9	2.4
III	-0.537	0.537	59.2	1.2

T : 凝固点; ΔT : 凝固点降低

3 结论

稀溶液的依数性是溶液多组分体系的重要物理性质之一。我们以凝固点降低公式为例, 利用 Gibbs-Duhem 公式, 推导了强电解质稀溶液的凝固点降低公式。凝固点降低的量和强电解质在溶剂中离解后的离子数量成正比。NaCl 溶液的凝固点降低实验验证了这一公式。这一结论对强电解质稀溶液的沸点升高和渗透压也是成立的。我们希望本文的讨论有助于加深读者对 Gibbs-Duhem 公式和稀溶液依数性的理解。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [3] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [4] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [5] 朱文涛. 物理化学. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [6] 邵之三, 邹荣乐, 左其瑞. 物理化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992.
- [7] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2009.
- [8] Atkins, P.; Paula, J. *Atkins's Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: London, 2006.
- [9] Chen, F. W.; Lu, T.; Wu, Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2015**, *31*, 1499.
- [10] Chen, F. W.; Ren, Q. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *685*, 438.
- [11] 王桂花, 韦美菊. 物理化学实验(理科类专业用). 北京: 化学工业出版社, 2013.