

含单一电对混合电解质溶液的电位研究

朱建华 *

(化工系)

提 要: 本文利用对纯电解质溶液的研究结果, 探讨了含单一电对混合电解质溶液的电位变化规律, 对实验测得的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 体系的数据进行了回归分析, 得到了计算电对活度系数比的关系式,

$$\lg(r_{\text{Fe}^{3+}}/r_{\text{Fe}^{2+}}) = 3.844e - 0.1559I \cdot \sqrt{I} / (1 - 1.3795e - 1.8309I \cdot \sqrt{I}),$$

并能在较宽的离子强度范围(0~3.2M)内, 满意地估算溶液的电位值, 为研究含多个电对混合电解质溶液的电位奠定了基础。

关键词: 电解质溶液, 电位

1 前 言

众所周知, 溶液可分为电解质溶液和非电解质溶液两大类。

在化工生产, 电化学分析, 海水淡化处理以及金属萃取过程中, 人们常遇到电解质溶液, 且其绝大多数又为混合电解质溶液。所以对电解质溶液的研究深得人们的重视。

近年来, 由于对化工生产进行自动控制大势所趋, 以及自动控制的程度亦愈来愈高, 而对含有混合电解质溶液的化工生产过程, 有用溶液电位进行自动控制的趋势; 另外在电化学分析中, 亦要用溶液电位判别终点。为此必须对混合电解质溶液的电位进行研究, 特别是对含有多个电对的混合电解质溶液进行研究, 揭示各个电对对溶液电位的贡献, 从而得到对目标电对的浓度进行控制的理论依据。但由于在混合电解质溶液中离子的相互干扰很大, 所以首先研究含有单一电对的混合电解质溶液电位, 籍以揭示混合电解质溶液的电位与其中电对的电极电位的关系。

单一电对的电极电位, 可借助于Nernst方程式进行计算:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_p} \quad (1-1)$$

式中: φ° 为电对的标准电极电位

a_o 、 a_p 分别为电对氧化态和还原态的活度。

由于活度无法直接测定, 故常引入活度系数的概念:

$$a = r \cdot c \quad (1-2)$$

这样单一电对的电极电位计算式转化为:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_o}{c_p} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{r_o}{r_p} \quad (1-3)$$

* 化工系无机83的阮万魁、李俊峰和李爱芹同学参加了实验工作。

本文1987年11月23日收到

式中: c_o 、 c_R 分别为电对氧化态和还原态的浓度,可以直接测定;

r_o 、 r_R 分别为电对氧化态和还原态的活度系数。

由上式可知,对已知浓度的电对,若知其活度系数 r_o 和 r_R ,就可算出该电对的电极电位。这样,对含单一电对混合电解质溶液的电位研究实际上转化为了对目标电对的氧化态和还原态在溶液中的活度系数的研究。

对电解质溶液活度系数的研究可以追溯到本世纪初。早在1923年Debye—Huckel就提出了离子互吸理论^[1],并导出了用于计算纯电解质溶液中离子平均活度系数的Debye—Huckel公式,经过简化,得到了著名的Debye—Huckel极限公式:

$$\ln r_i = -A |z_i z_j| \sqrt{I} \quad (1-4)$$

但极限公式仅适用于极稀溶液,溶液浓度稍高就会与实验值产生较大的偏差。为此,一方面有人修改计算方法;另一方面有人采用新的物理模型,试图把这个理论从低浓推广到高浓溶液。这些人中主要有Bjamer (1926), LaMe (1928, 1931), Van Rysselberghe and Eisenberg (1939), Robinson and Stokes (1948), Davies (1961)等。在拟出的适用于高浓电解质溶液的许多经验公式中,以Scatchard公式最为出色⁽²⁾。其公式可用在真正的高浓溶液,但因其中含有许多经验参数,难称之为理论。

上述研究仅限于对纯电解质溶液平均活度系数的计算而言,且均以使公式的适用范围扩大到高浓为目的。而对纯电解质溶液中单个离子的活度系数和混合电解质溶液中电解质的平均活度系数或单个离子的活度系数怎样估算却涉及甚少。

随着对电解质溶液认识的深化,人们试图用统计力学处理电解质⁽³⁾。但是对严格的统计力学理论得出的结果直接计算并不是实际可行的。因而要采用近似方法进行计算⁽⁴⁾,但就近似计算的结果来讲,仍有严重的缺点,它们不仅费钱耗时,而且结果亦极为复杂,不能把实验数据以简洁的方程表达出来。因此其应用极为有限。

由于严格的统计力学不便应用,1973年Pitzer建立了一个半经验的统计力学电解质溶液理论^[5]。这个理论把Debye—Huckel理论引伸到高浓的酸、碱、盐溶液。并建立了一个可用于计算纯的或混合电解质溶液热力学性质的普遍方程。在该方程中,他除了考虑离子间长程静电作用外,还考虑了短程的“硬心效应”(hard Core effect)的作用以及三离子间的相互作用。根据从Pitzer的普遍方程,可以导出计算纯的或混合电解质溶液中单个离子活度系数以及电解质平均活度系数的计算公式。遗憾的是,Pitzer并没有给出公式中有关系数的数值或其测定、计算方法。因此实际上无法用来计算纯的或混合电解质溶液中任一离子的活度系数。

为此,清华大学对混合电解质溶液中单个离子活度系数的计算方法亦进行了研究⁽⁶⁾,并提出了一种从1—1价纯电解质溶液的单个活度系数(IIAC)测定数据以及其它有关平均离子活度系数(MIAC)的实验数据估算1—1价混合电解质溶液中任一离子的单个离子活度系数的方法。但是对于非对称型电解质或含有多种离子的混合电解质溶液,除了计算繁杂之外,有时还难以凑效。因此对含有多个电对的混合电解质溶液中各电对氧化态和还原态离子的活度系数进行研究,并以简洁的形式表达出来,使之便于计算,以用于工业生产的在线自动控制是很有必要的。

2 实验设计及仪器

2.1 实验设计

因 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的酸性水溶液在常温、常压下比较稳定, Fe^{2+} 被空气氧化的速度很慢,本实验采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作为被研究电对。

为了考查溶液离子强度对电对的电极电位的影响,除了改变 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度以达到使溶液的离子强度变化外,还可添加不同量的惰性电解质,以得到同 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度下离子强度不同的溶液。

考虑到各物质在水中的溶解度,实验选用 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (硫酸亚铁铵)和 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ (硫酸铁铵)作为提供溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的试剂,而KCl作为惰性电解质用于调节溶液的离子强度。

配制铁比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为10:1,1:1,1:10等比例的溶液,在每种铁比溶液中分别添加不同量的KCl基准试剂,最后配成一系列离子强度不同的溶液。溶液中KCl的浓度由称重结果和所配溶液体积直接计算,而溶液中的 Fe^{3+} ,用 SnCl_2 还原后,再用重铬酸钾法测定^[7],溶液中 Fe^{2+} 浓度,直接用重铬酸钾法测定。把配制好且浓度已知的溶液放入25℃的恒温水浴中使之温度恒定,然后再进行电位测试。

2.2 实验仪器的选型及实验测试

为了利用基础数据,并避免温度对溶液电位的影响,本实验在25℃恒温条件下进行。实验用的恒温仪为501型超级恒温水浴。

217型甘汞电极为双盐桥式甘汞电极,当用作参比电极时可消除大部分液接电位,且可用作高精度分析,故本实验采用217型甘汞电极作为参比电极。

为了测试含有 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对混合电解质溶液的电位,应选用惰性电极作为指示电极。本实验中采用213型铂电极作为指示电极。

溶液电位的检测指示由ZD-2型自动电位滴定计承担。由于甘汞电极的内阻较铂电极的内阻高,故将217型甘汞电极接在原玻璃电极的插孔上,而将213型铂电极接在原甘汞电极的接线柱上,以减小测量误差。

将温度已恒定的待测溶液倒入小烧杯中,并将其置于恒温水浴中测溶液电位,待ZD-2型电位自动滴定计的指针相对稳定时记下其指示的电位值。

3 实验数据处理

3.1 数据关联式的导出

对形如 M_xX_y 的纯电解质溶液,设:

μ 、 μ_+ 、 μ_- 分别为电解质,正、负离子的化学位, a 、 a_+ 、 a_- 分别为电解质,正、负离子的活度,则有:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (3-1)$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \quad (3-2)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- \quad (3-3)$$

对于非缔合式电解质,其化学位等于正、负离子的化学位之和:

$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (3-4)$$

$$\text{故有: } a = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad (3-5)$$

设 a_{\pm} 为电解质正负离子的平均活度, 则有:

$$a = a_{\pm}^v \quad (3-6)$$

$$\text{也即 } a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{1/v} \quad (3-6)$$

$$\text{式中 } v = v_+ + v_-$$

引入平均活度系数的概念, 则有:

$$r_{\pm} = (r_+^{v_+} \cdot r_-^{v_-})^{1/v} \quad (3-7)$$

而对 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 进行类推则可得:

$$r_{\pm}^{(III)} = r_{\text{Fe}^{3+}} \cdot r_{\text{NH}_4^+} \cdot r_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \quad (3-8)$$

同理对 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 亦有:

$$r_{\pm}^{(II)} = r_{\text{Fe}^{2+}} \cdot r_{\text{NH}_4^+}^2 \cdot r_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \quad (3-9)$$

由 (3-8) 及 (3-9) 两式可得:

$$\frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \left(\frac{r_{\pm}^{(III)}}{r_{\pm}^{(II)}} \right)^4 \cdot \frac{r_{\text{NH}_4^+}}{r_{\pm}^{(III)}} \quad (3-10)$$

为简化计算, 假设 $r_{\text{NH}_4^+} = r_{\pm}^{(II)}$

$$\text{则有: } \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \left(\frac{r_{\pm}^{(III)}}{r_{\pm}^{(II)}} \right)^4 \quad (3-11)$$

上式两边取对数便有:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = 4[\lg r_{\pm}^{(III)} - \lg r_{\pm}^{(II)}] \quad (3-12)$$

由 Debye-Huckel 的活度系数公式

$$\lg r_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (3-13)$$

$$\text{式中: } A = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2DRT} \left(\frac{8\pi N \varepsilon^2}{1000DRT} \right)^{1/2} = \frac{1.8246 \times 10^6}{(DT)^{3/2}}$$

$$B = 10^{-8} \left(\frac{8\pi N \varepsilon^2}{1000R} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(DT)^{1/2}} = \frac{50.29}{DT^{1/2}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$\overset{\circ}{a}$ 为离子间距 ($\overset{\circ}{\text{A}}$)

在一定温度下同一溶液的 A、B 为常数, 假定 $\overset{\circ}{a}$ 为定值。则将 (3-13) 代入 (3-12) 整理可得:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{A' \sqrt{I}}{1 + B \overset{\circ}{a} \sqrt{I}} \quad (3-14)$$

式中 A' 为与原 A , $|z_1 z_2|_{(II)}$ 及 $|z_1 z_2|_{(I)}$ 有关的常数值。

此即为导出用于计算含有单一电对混合电解质溶液中电对氧化态和还原态活度系数的关联式

3.2 实验数据处理

对配制的各组 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 浓度一定 (也即 $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}$ 一定), 但溶液离子强度不同的一系列待测溶液, 在其温度恒定后进行电位测定, 得到的实验结果如表1所示。

表1 溶液电位测定结果

实验温度: 25℃

组号	1	2	3	4	5	6	7	
A	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7606	1.5315	3.0135	6.0096	8.9952	12.0094
	电位 (V)	0.769	0.771	0.773	0.778	0.781	0.783	0.785
	液溶组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.02333M$, $C_{H_2SO_4}=0.00502M$		$C_{Fe^{2+}}=0.02176M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=1.0722$				
B	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7796	1.5348	3.0051	6.0090	9.0135	11.0095
	电位E (v)	0.792	0.797	0.799	0.802	0.805	0.808	0.809
	溶液组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.07776M$, $C_{H_2SO_4}=0.00832M$		$C_{Fe^{2+}}=0.007250M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=10.7255$				
C	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7732	1.5087	3.0126	6.0001	9.0099	12.0181
	电位E (v)	0.815	0.818	0.820	0.823	0.827	0.828	0.829
	溶液组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.01555M$, $C_{H_2SO_4}=0.01665M$		$C_{Fe^{2+}}=0.01451M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=10.7181$				
D	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7256	1.5076	3.0348	6.0265	9.0048	12.0406
	电位E (v)	0.704	0.707	0.709	0.711	0.715	0.718	0.719
	溶液组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.1555M$, $C_{H_2SO_4}=0.02025M$		$C_{Fe^{2+}}=0.1451M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=0.1072$				
E	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7441	1.5234	3.0055	6.0032	9.0161	12.0240
	电位E (v)	0.718	0.721	0.723	0.727	0.732	0.734	0.735
	溶液组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.00778M$, $C_{H_2SO_4}=0.01012M$		$C_{Fe^{2+}}=0.07254M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=0.1073$				
F	KCl (g/100ml)	0.0000	0.7522	1.5053	3.0034	6.0202	9.0295	2.0269
	电位E(v)	0.668	0.673	0.677	0.680	0.684	0.686	0.688
	溶液组成 (M)	$C_{Fe^{3+}}=0.00349M$, $C_{H_2SO_4}=0.02384M$		$C_{Fe^{2+}}=0.1814M$ $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}=0.01924$				

根据Nernst方程式, 25°C时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对氧化态和还原态的活度系数可由下式计算:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1}{0.0592} [\varphi - \varphi^\circ - 0.0592 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}] \quad (3-15)$$

而被测溶液的电位E为:

$$E = \varphi - \varphi_{\text{甘汞}} \quad (3-16)$$

$$\text{故有: } \varphi = E + \varphi_{\text{甘汞}} \quad (3-17)$$

25°C时: $\varphi_{\text{甘汞}} = 0.2412\text{V}$, $\varphi^\circ = 0.771\text{V}$ [8]

整理得:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1}{0.0592} [E - 0.5298 - 0.0592 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}] \quad (3-18)$$

利用此式, 根据表1中的实验结果和溶液组成, 即可算出溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的活度系数之

比 $\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$ 。

表 2 电对的活度系数比及溶液离子强度

序 号		1	2	3	4	5	6	7
A	I	0.3744	0.4794	0.5828	0.7816	1.1835	1.5840	1.9833
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	3.9718	3.9979	4.0470	4.1264	4.1642	4.1903	4.2228
B	I	0.7756	0.8802	0.9815	1.1787	1.5816	1.9846	2.2524
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	4.4290	4.5135	4.5473	4.5851	4.6358	4.6865	4.7034
C	I	1.5512	1.6549	1.7536	1.9553	2.3560	2.7598	3.1633
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	3.7772	3.8317	3.8719	3.9252	3.9927	4.0045	4.0214
D	I	1.2163	3.8317	1.4185	1.6232	2.0246	2.4241	2.8314
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	3.8766	1.3168	3.9584	3.9961	4.0662	4.1190	4.1402
E	I	0.6082	0.7080	0.8127	1.0114	1.4135	1.8176	2.2211
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	4.1538	4.2019	4.2280	4.2878	4.3800	4.3894	4.3999
F	I	1.3724	1.4733	1.5743	1.7753	2.1799	2.5836	2.9837
	$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}}$	4.0374	4.1193	4.1869	4.2376	4.3269	4.3607	4.4086

为了防止 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,在配制硫酸铁铵和硫酸亚铁铵溶液时,要加入少许 H_2SO_4 用于调节溶液酸度,在计算溶液的离子强度时,亦应考虑 H_2SO_4 的贡献。

溶液的离子强度 I 按其定义式

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3-19)$$

进行计算。

对实验数据进行预处理的结果如表2所示:

在本文导出的(3-14)式中,对离子间距 a° ,我们仅知其数量级而无法精确确定其值,故把 $B a^\circ$ 作为一个参数 B' 。对实验数据的预处理结果采用Marquardt非线性参数估值算法^[1]用(3-14)式分组进行拟合,得到适合各组的优化参数 A' 、 B' 值。

表3 分组拟合结果

组号 参数值	A	B	C	D	E	F
A'	59.589	39.667	15.784	19.376	43.407	14.559
B'	13.397	7.753	3.336	4.070	9.144	2.708

由表3可见,各组的参数 A' 、 B' 值并不相等,这说明式(3-14)无法满意地拟合所有的实验数据。其原因也十分清楚,引用的Debye-Huckel的结论,如前言中所评述的那样,其仅考虑了离子间的静电引力,并把溶液中离子间距 a 视为常数,而忽略了离子间的短程力及多离子间的相互作用,故显然仅适用于稀的纯电解质溶液,而对浓的混合电解质溶液不再适用。因此必须对其进行修正。

将各组数据拟合得到的优化参数 A' 、 B' 值对不含惰性电解质KCl的溶液离子强度 I 作图,得到图1。

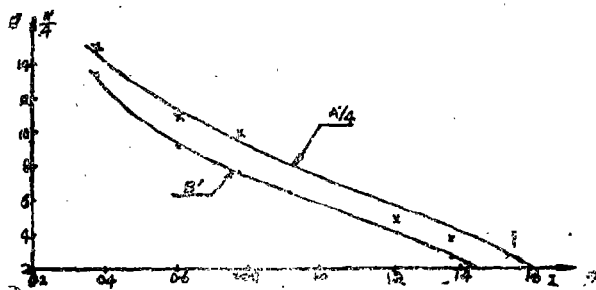


图1 参数 A' 、 B' 与 I 的关系图

由图1可见, A' 、 B' 与 I 的关系近似于负幂指数关系,故(3-14)式可修正为:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{B(1)e^{-B(2)I} \cdot \sqrt{I}}{1 + B(3)e^{-B(4)I} \cdot \sqrt{I}} \quad (3-20)$$

将实验数据全部输入计算机,对上式中的四个参数进行估算,得到下列结果:

estimation parameters B			
(1)	3.844607		
(2)	.1558712		
(3)	-1.379515		
(4)	1.830927		
order	I	$\lg r_{F_0}^{3+}/r_{F_0}^{2+}$	deviate %
(1)	.3774	3.870566	2.548818
(2)	.4794	4.097193	-2.483635
(3)	.5828	4.202828	-3.850446
(4)	.7816	4.247447	-2.933466
(5)	1.1835	4.199801	-1.8549334
(6)	1.584	4.179263	.2634024
(7)	1.9883	4.190346	.7685313
(8)	.7756	4.247585	4.096084
(9)	.8802	4.239617	6.068092
(10)	.9815	4.226094	7.068656
(11)	1.1787	4.200323	8.39191
(12)	1.5816	4.179286	9.848017
(13)	1.9846	4.190182	10.59038
(14)	2.2524	4.202397	10.65194
(15)	1.5512	4.179404	-10.6482
(16)	1.6549	4.179669	-9.081317
(17)	1.7536	4.181603	-7.998731
(18)	1.9553	4.188896	-6.718032
(19)	2.356	4.206659	-5.358748
(20)	2.7598	4.215747	-5.275228
(21)	3.1633	4.207741	-4.63373
(22)	1.2163	4.196409	-8.249734
(23)	1.3163	4.188026	-6.780192
(24)	1.4185	4.182487	-5.661038
(25)	1.6232	4.179373	-4.586305
(26)	2.0246	4.191985	-3.093438
(27)	2.4241	4.209132	-2.175787
(28)	2.8314	4.215702	-1.82363
(29)	.6084	4.217006	-1.521636
(30)	.708	4.244727	-1.019221
(31)	.8127	4.245981	-1.4252738
(32)	1.0114	4.221847	1.538161
(33)	1.4135	4.18269	4.504805
(34)	1.8176	4.18353	4.690177
(35)	2.2211	4.201019	4.520129

(36)	1.3724	4.184619	-3.646374
(37)	1.4733	4.180692	-1.490346
(38)	1.5743	4.179281	.1819701
(39)	1.7753	4.182250	1.307229
(40)	2.1799	4.199159	2.952249
(41)	2.5836	4.213566	3.374098
(42)	2.9857	4.213627	4.42256

由计算机输出结果可知,拟合的最大相对偏差为 $\pm 10.65\%$;而平均相对偏差为 4.48% 。由此可见,修正后的数据关联式(3—20)能较好地拟合实验数据,并因其形式简洁而使其具有较强的实用性。

4 实验结论及展望

通过实验及对实验数据的处理,可得到以下结论:

4.1 随溶液离子强度的增大, F_2^{3+} 的活度系数增大的速度高于 F_2^{2+} 的活度系数增大速度,对 F_2^{3+} 、 F_2^{2+} 浓度比一定的溶液,随着溶液浓度的增大或惰性电解质的添加, F_2^{3+}/F_2^{2+} 电对的电极电位增大。

4.2 本文提出的数据关联式(3—20)中,参数 $B(2)$ 、 $B(4)$ 的物理意义分别为硬应效应和多离子间相互作用对离子活度系数的影响以及离子强度对离子间距 a 的影响,因而该式比Debye—Huckel理论更接近于实际,从而能满意地拟合实验数据,因形式简洁便于计算而实用性较强。

4.3 当溶液浓度极稀时,(3—20)式可外推得到:

$$\lim_{I \rightarrow 0} \lg \frac{r_{F_2^{3+}}}{r_{F_2^{2+}}} = B(1) \sqrt{I}$$

与Debye—Huckel极限公式趋于一致,从而佐证了提出的数据关联式(3—20)在较宽的离子强度范围($0 \sim 3.2M$)内均可适用,并能对所研究的体系进行令人满意的预测。

后续的研究应加入另一电对替代本文研究体系中的惰性KCl,加入的电对能与 F_2^{3+}/F_2^{2+} 电对反应。在反应平衡时测取溶液电位,并测算各离子的平衡浓度,然后计算溶液的离子强度,最后采用本文提出的方法进行数据处理。并将其结果与本文的研究结果进行比较,进而揭示混合电解质溶液电位与其中某一电对的电极电位的关系,提出多电对混合电解质溶液电位的计算方法,为化工生产的电位自动控制奠定坚实的理论基础。

致谢:在实验过程中,得到化工系无机化工教研室、实验室及化工系仪器室的大力帮助。赵天源老师亦给予作者有益的建议,对此作者表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 黄子卿,《电解质溶液理论导论》(修订版),科学出版社,1983.
- [2] Scatchard, J. Am. Chem. Soc., 83, 2636, 1961.
- [3] Anderson,《Modern Aspects of Electrochemistry》, ed. Conway and Bockris, vol.11, 1, 1975.

- [4] Card and Valleau, J.Chem.Phys, 52, 6232, 1970.
 [5] Pitzer, J.Phys.Chem., 77, 268, 1973.
 [6] 黄瑞和、滕滕、李以圭、清华大学学报, Vol.22, No.4, 1982.
 [7] 上海化工学院分析化学教研组等,《分析化学》(上册),人民教育出版社,1979.
 [8] 天津大学物理化学教研室,《物理化学》(下册),人民教育出版社,1981.
 [9] 上海计算技术研究所,《电子计算机算法手册》,上海教育出版社,1982.

An Investigation Into Potential of Mixed Electrolyte Solution Containing Single Pair

Zhu Jian hua

(Department of Chemical Engineering)

Abstract By using the investigative results of pure electrolyte solution, this paper studied the potential of the mixed electrolyte solution containing single pair, and analyzed the experimental data for the system containing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pair. At last a formula for calculating the activity coefficient of mixed electrolyte solution containing the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pair was developed:

$$\lg \frac{r_{\text{Fe}^{3+}}}{r_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{3.8446e^{-0.15591} \sqrt{I}}{1 + 1.3795e^{-1.83091} \sqrt{I}}$$

The formula can satisfyingly predict the activity coefficient of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pair in a wider range of the ionic strength (0~3.2M), and lay a solid foundation for the future investigation into potential of mixed electrolyte solution containing multi-pairs.

Keywords: electrolyte solution, potential