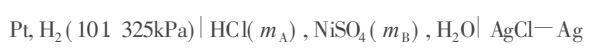


盐酸—硫酸镍混合溶液热力学性质

王琴萍, 陈洪涛, 周丽华, 陈树森, 吕殿祯

(辽宁大学化学系, 辽宁 沈阳 110036)

摘要: 在 $\text{HCl}-\text{NiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中, 以标准氢电极和银—氯化银电极组成无液接电池, 恒定溶液总离子强度 I 和 NiSO_4 在溶液中的离子强度分数 y_B 的条件下, 在 278.15~323.15K 温度范围内测定下列电池的电动势:



由于体系存在硫酸的二级解离, 应用数学迭代方法确定平衡体系氢离子的浓度, 计算了混合溶液中 HCl 的活度系数 γ_A , 结果表明, 在溶液总离子强度保持恒定时, HCl 的活度系数服从 Harned 规则。在溶液组成恒定时, 盐酸的活度系数 $\log \gamma_A$ 对热力学温度 $1/T$ 作图, 是一条直线。

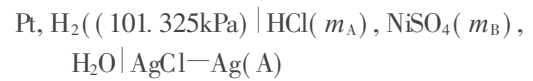
关键词: 活度系数; 电动势; 离子强度; 硫酸镍; Harned 规则

中图分类号: O646.23 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)03-0020-06

电解质溶液在废水处理、萃取蒸馏、溶液结晶、脱盐和煤气的洗涤等化工过程和设计中具有重要作用。电解质溶液理论的研究和应用一直是溶液化学热门课题。由于多组分电解质溶液是一个复杂的体系, 以盐酸作为探针研究多组成电解质溶液中离子间的相互作用, 混合溶液的热力学性质既有理论意义, 又有实际意义。应用经典的电动势方法研究溶液性质, 获得数据准确、可靠, 实验可操作性强。随着检测仪器精度提高, 可以准确测定电解质溶液在不同组成、不同浓度、不同溶剂和不同温度等条件下的电动势, 根据 Nemst 方程、扩展的 Debye—Hückel 方程、Pitzer 理论和热力学基本公式, 可得到混合溶液的一系列的 thermodynamic properties。

对简单的 $\text{HX}-\text{MX}-\text{H}_2\text{O}$ (其中 X 为 Cl^- , Br^- , M 为碱金属) 体系, Harned 和 Robinson^[1] 作了详细的研究, 提出了多组分电解质溶液活度系数的 Harned 方程, 为揭示溶液中离子间、离子

—溶剂间和溶剂间的相互作用提供了一些重要信息。杨家振^[2] 等在这方面也作了许多工作, 他们采用的混合电解质阴离子也是氯离子 (Cl^-)。本文以标准 H_2 电极和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极组成无液接电池, 研究 $\text{HCl}-\text{NiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系尚未见报道, 目的是考察有高价态离子存在, 并且存在硫酸二级解离情况下, 恒定溶液总离子强度时 HCl 的活度系数是否服从 Harned 规则。本文恒定溶液表观总离子强度 I , 改变溶液中 NiSO_4 的离子强度分数 y_B 条件下, 测定无液体接界电池 (A) 在 278.15~323.15K 温度范围内的电动势:



根据测得电池 (A) 的电动势数据, 应用数学迭代方法确定了平衡体系中 H^+ 的浓度^[3], 进而计算了混合溶液中 HCl 的活度系数 γ_A , 讨论了电解质溶液活度系数的 Harned 方程。

收稿日期: 2004-01-16

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助(9810300902)

作者简介: 王琴萍(1946-), 女, 教授, 从事化工热力学和溶液化学。通讯联系人: 吕殿祯, E-mail: ludianzhen@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 药品及试剂

实验所有用水均为二次去离子水, 再经石英亚沸器蒸馏制得, 在室温下检测其电导率为 $0.9 \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。硫酸镍为分析纯试剂, 经 3 次重结晶在真空干燥箱烘干成翠绿色粉末, 检测不含水, 装入玻璃磨口瓶中移入干燥器中备用。盐酸系北京化工一厂生产的优级纯试剂, 经两次恒沸蒸馏收取中间的三分之一馏分, 将提纯后的恒沸盐酸溶液加实验用水调制成 $3 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右的贮液, 应用 AgCl 重量法标定, 5 个平行样品的相对标准偏差 $< 0.03\%$ 。

1.2 电池和电极制备

电池是自行设计的带有 4 重预饱和器的玻璃磨口型, 氢电极根据 Hills 和 Ives^[4] 建议, 在铂

丝上轻微镀上一层铂黑。银—氯化银电极是热解—电解型^[5], 在充满氮气的手套箱内, 用沸腾后的水分别溶解 AgNO_3 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 制备高纯氧化银, 涂敷在电极基底螺旋状的铂丝上。制成的电极骨架在 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 盐酸中电解, 应用 Bates^[6] 方法测定银—氯化银电极在不同温度时纯水中的标准电极电势 $\varphi_{\text{m}}^{\circ}$, 以质量摩尔浓度为标度的标准电极电势列入表 1。

1.3 实验测定步骤

测试液在通氢气约 2~3h 后, 用经 BC-3 型标准电池校准的 UJ-25 型电位差计测量, 电池平衡判据是在 1h 内 4 次读数偏差在 $\pm 0.05 \text{mV}$ 内。每种测试液测定的温度顺序为 298.15、278.15、288.15、298.15、308.15、318.15、323.15、298.15K, 3 次 298.15K 的电动势读数偏差在 $\pm 0.15 \text{mV}$ 之内, 所有测得的电动势读数都校正到氢气的分压为标准压力 101 325Pa 的数值。

表 1 不同温度下 Ag—AgCl 电极在纯水中的标准电极电势

Table 1 The standard electrode potentials of Ag—AgCl in pure water at different temperatures

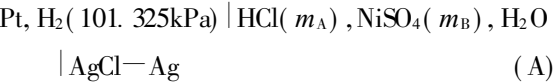
<i>T</i> /K	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	323.15
$\varphi_{\text{m}}^{\circ}/\text{V}(\text{exp})$	0.23431	0.22866	0.22254	0.21573	0.20839	0.20456
$\varphi_{\text{m}}^{\circ}/\text{V}(\text{lit})^{[6]}$	0.23413	0.22857	0.22234	0.21565	0.20835	0.20449

$\varphi_{\text{m}}^{\circ}$: standard electrode potentials of molality
exp, lit: value of experimental and reference, respectively

2 结果和讨论

2.1 电池电动势的测定

恒定溶液总离子强度 $I = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 硫酸镍在溶液中的离子强度分数 $y_{\text{B}} = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$ 和 0.70 的条件下, 测定无液体接界电池(A)在 278.15~323.15K 温度范围内的电动势:



测得的结果列入表 2, 其中每一个数值都

是 4 个电池电动势的平均值。

2.2 HCl 的平均离子活度系数 $\log \gamma_{\text{A}}$

溶液中总离子强度 $I = m_{\text{A}} + 4m_{\text{B}}$, NiSO_4 的离子强度分数 y_{B} 由下式表示:

$y_{\text{B}} = 4m_{\text{B}} / (m_{\text{A}} + 4m_{\text{B}})$ (1)

式中, m_{A} 和 m_{B} 分别是 HCl 和 NiSO_4 质量摩尔浓度, 且 $y_{\text{B}} = I_{\text{B}} / I$, I_{B} 是 NiSO_4 的离子强度, 同理, HCl 的离子强度分数 y_{A} 为:

$y_{\text{A}} = m_{\text{A}} / (m_{\text{A}} + 4m_{\text{B}})$ (2)

根据电池(A)反应, 则 Nemst 方程为:

$E = E_{\text{m}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}^{+}}^2 a_{\text{Cl}^{-}}^2)$ (3)

表 2 不同温度下 HCl—NiSO₄—H₂O 体系的电动势 *E* 和 HCl 的活度系数(*logγ_A*)

Table 2 Emf of cell and the activity coefficients of HCl(*logγ_A*) for the system of
HCl—NiSO₄—H₂O at different temperatures

<i>y_B</i>	Total ionic strength <i>I</i> /mol·kg ⁻¹											
	0.4		0.6		0.8		1.0		1.5		2.0	
	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>	<i>E</i> /V	- <i>logγ_A</i>
278.15K												
0.00	0.29097	0.11534	0.27067	0.10757	0.25541	0.09426	0.24261	0.07519	0.21740	0.02288	0.19781	0.02965
0.10	0.29680	0.11789	0.27665	0.11130	0.26160	0.09967	0.24898	0.08216	0.22492	0.04012	0.20518	0.01389
0.20	0.30328	0.11993	0.28333	0.11477	0.26852	0.10522	0.25607	0.08904	0.23295	0.05534	0.21399	0.00825
0.30	0.31066	0.12208	0.29090	0.11816	0.27632	0.11041	0.26414	0.09651	0.24148	0.06659	0.22353	0.02862
0.50	0.32918	0.12485	0.30987	0.12328	0.29571	0.11809	0.28394	0.10701	0.26275	0.08910	0.24587	0.05930
0.70	0.35715	0.12658	0.33885	0.12980	0.32526	0.12655	0.31392	0.11682	0.29397	0.10514	0.27856	0.08535
288.15K												
0.00	0.28784	0.11956	0.26688	0.11241	0.25126	0.10075	0.23822	0.08360	0.21248	0.03459	0.19246	0.01555
0.10	0.29380	0.12107	0.27321	0.11701	0.25779	0.10690	0.24488	0.09084	0.22034	0.05219	0.19995	0.00127
0.20	0.30048	0.12232	0.28009	0.11967	0.26485	0.11108	0.25224	0.09746	0.22850	0.06669	0.20796	0.01080
0.30	0.30807	0.12323	0.28787	0.12182	0.27285	0.11491	0.26051	0.10351	0.23722	0.07535	0.21722	0.02519
0.50	0.32746	0.12468	0.30765	0.12510	0.29315	0.12157	0.28119	0.11272	0.25936	0.09592	0.24029	0.05278
0.70	0.35722	0.12554	0.33825	0.12841	0.32428	0.12603	0.31301	0.12047	0.29275	0.11245	0.27545	0.08111
298.15K												
0.00	0.28414	0.12266	0.26265	0.11717	0.24659	0.10637	0.23322	0.09026	0.20707	0.04533	0.18644	0.00409
0.10	0.29028	0.12369	0.26902	0.12002	0.25313	0.11049	0.24015	0.09764	0.21442	0.05616	0.19413	0.00953
0.20	0.29718	0.12443	0.27616	0.12252	0.26059	0.11566	0.24776	0.10392	0.22296	0.07021	0.20315	0.02756
0.30	0.30508	0.12512	0.28426	0.12453	0.26887	0.11900	0.25618	0.10833	0.23228	0.07952	0.21268	0.04113
0.50	0.32545	0.12648	0.30211	0.12854	0.28994	0.12383	0.27776	0.11679	0.25461	0.09557	0.23681	0.06897
0.70	0.35721	0.12754	0.33775	0.13185	0.32315	0.12833	0.31182	0.12567	0.28968	0.10800	0.27339	0.09056
308.15K												
0.00	0.27986	0.12645	0.25772	0.12154	0.24140	0.11302	0.22775	0.09829	0.20112	0.05661	0.18014	0.00998
0.10	0.28617	0.12699	0.26434	0.12452	0.24807	0.11626	0.23489	0.10534	0.20905	0.07003	0.18795	0.02238
0.20	0.29333	0.12766	0.27176	0.12708	0.25569	0.12044	0.24258	0.10996	0.21759	0.08155	0.19711	0.03888
0.30	0.30155	0.12832	0.28024	0.12956	0.26428	0.12366	0.25153	0.11604	0.22697	0.08946	0.20685	0.05129
0.50	0.32287	0.12964	0.30212	0.13420	0.28638	0.12919	0.27379	0.12231	0.25054	0.10689	0.23154	0.07557
0.70	0.35668	0.13084	0.33697	0.13869	0.32175	0.13431	0.30965	0.12867	0.28768	0.11889	0.27026	0.09702
318.15K												
0.00	0.27507	0.13016	0.25238	0.12659	0.23550	0.11783	0.22173	0.10566	0.19436	0.06496	0.17332	0.02324
0.10	0.28215	0.13503	0.25949	0.13162	0.24253	0.12209	0.22910	0.11259	0.20235	0.07673	0.18143	0.03593
0.20	0.28997	0.13886	0.26744	0.13627	0.25046	0.12659	0.23705	0.11713	0.21135	0.08955	0.19045	0.04885
0.30	0.29892	0.14280	0.27642	0.14020	0.25948	0.13070	0.24614	0.12174	0.22115	0.09961	0.20058	0.06163
0.50	0.32234	0.14866	0.29945	0.14664	0.28278	0.13851	0.26988	0.13254	0.24564	0.11551	0.22619	0.08567
0.70	0.35803	0.15335	0.33638	0.15122	0.32045	0.14544	0.30825	0.14237	0.28500	0.12862	0.26662	0.10401
323.15K												
0.00	0.27250	0.13182	0.24975	0.13056	0.23252	0.12114	0.21851	0.10878	0.19069	0.06793	0.16982	0.03011
0.10	0.27968	0.13654	0.25700	0.13576	0.23956	0.12456	0.22598	0.11555	0.19937	0.08407	0.17807	0.04287
0.20	0.28781	0.14173	0.26518	0.14115	0.24746	0.12770	0.23428	0.12177	0.20829	0.09510	0.18770	0.05939
0.30	0.29688	0.14535	0.27435	0.14532	0.25646	0.13052	0.24355	0.12655	0.21824	0.10503	0.19785	0.07099
0.50	0.32018	0.15136	0.29777	0.15127	0.27994	0.13622	0.26756	0.13595	0.24313	0.12051	0.22358	0.09235
0.70	0.35748	0.15593	0.33583	0.15667	0.31845	0.14177	0.30676	0.14425	0.28346	0.13323	0.26471	0.10819

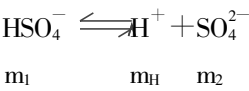
令 $k = RT \ln 10 / F$, (3) 式整理化为:

$$\lg \gamma_A = \frac{1}{2} [(E_m^0 - E) / k - \lg m_{H^+} - \lg m_{A^-}] \quad (4)$$

式中, E 为实验测定值, E_m^0 为电池的标准电动势, F 为 fraday 常数, T 为热力学温度, R 为气体常数, 该体系中 NiSO_4 的浓度很低, 不考虑 Ni^{2+} 离子缔合作用, m_{A^-} 为体系中 HCl 的质量摩尔浓度 m_A , 由于体系中有 NiSO_4 存在, 则有下列平衡:



所以, $m_{H^+} \neq m_A$, 应用数学迭代方法确定平衡时 H^+ 的浓度, 设平衡时各物质浓度依次为 m_1 、 m_H 和 m_2 即



则有:
$$K_2 = m_2 \cdot \gamma_2 m_H \cdot \gamma_H / m_1 \cdot \gamma_1 \quad (5)$$

K_2 为 H_2SO_4 二级解离平衡常数, 其与热力学温度的关系式为:^[7]

$$\ln K_2 = -14.0321 + 2825.2 / T \quad (6)$$

γ_1 、 γ_2 和 γ_H 分别是 HSO_4^- 离子、 SO_4^{2-} 离子和 H^+ 离子的活度系数, 单个的离子活度系数可以根据下式计算

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 I^{1/2} / (1 + a_B I^{1/2}) \quad (7)$$

根据 Güntelberg^[8] 近似, 取值 $a_B = 1$ 迭代自

洽计算消除误差, A 为 Debye—Hückel 常数。

$$A = 1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2} \quad (8)$$

式中, D 为水的介电常数^[9], 根据表观总离子强度 I , 应用下式

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (9)$$

计算有效离子强度, 重复上面计算, 迭代结束的条件: $\Delta m_{H^+} = m_{H^+}^{(i+1)} - m_{H^+}^{(i)} \leq 10^{-3}$, 式中 i 是迭代次数, 将平衡氢离子浓度代入 (4) 式计算 HCl 的活度系数, 结果一并列入表 2。

2.3 混合溶液中 HCl 的 Harned 规则

在指定温度和恒定溶液表观总离子强度的条件下, 以表 2 中 HCl 的活度系数 $\lg \gamma_A$ 对混合溶液中 NiSO_4 的离子强度 y_B 作线性拟合, 相关系数 R 均在 0.99 以上, 拟合标准偏差在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 数量级。

$$\lg \gamma_A = \lg \gamma_A^0 - \alpha_A y_B \quad (10)$$

式中 α_A 是 HCl 的 Harned 作用系数, γ_A^0 是与混合电解质溶液具有相同总离子强度的 HCl 单独存在时的活度系数, 拟合结果及标准偏差列入表 3。结果表明, 在 $\text{HCl}-\text{NiSO}_4$ 混合电解质溶液中, HCl 的活度系数服从 Harned 规则。

表 3 $\text{HCl}-\text{NiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 HCl 的 Harned 系数、相关系数 R 和标准偏差 S_f

Table 3 Harned coefficients α_A of the $\text{HCl}-\text{NiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system correlation coefficients R and standard deviations S_f

$I / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$-\lg \gamma_A^0 (\text{exp})$	$-\lg \gamma_A^0 (\text{cal})$	$-\alpha_A$	$-R$	$S_f \times 10^3$
278.15K					
0.4	0.11534	0.11632	0.0159	0.93	0.8
0.6	0.10757	0.10815	0.0311	0.99	0.4
0.8	0.09426	0.09535	0.0456	0.99	0.9
1.0	0.07519	0.07660	0.0595	0.99	1.3
1.5	0.02288	0.02838	0.1160	0.99	0.4
2.0	0.02965	0.02716	0.1672	0.99	4.0
288.15K					
0.4	0.11956	0.12023	0.0083	0.98	0.4
0.6	0.11241	0.11430	0.0214	0.98	1.1
0.8	0.10075	0.10294	0.0353	0.99	1.5
1.0	0.08360	0.08578	0.0521	0.99	1.7
1.5	0.03459	0.04024	0.1081	0.99	3.7

续表

$I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$-\log\gamma_{\text{A}}^0(\text{exp})$	$-\log\gamma_{\text{A}}^0(\text{cal})$	$-\alpha_{\text{A}}$	$-R$	$S_{\text{f}}\times 10^3$
2.0	0.01555	0.01582	0.1377	0.99	0.6
298.15K					
0.4	0.12266	0.12293	0.0068	0.99	0.1
0.6	0.11717	0.11789	0.0207	0.99	0.5
0.8	0.10637	0.10799	0.0309	0.99	1.4
1.0	0.09026	0.09243	0.0489	0.99	1.4
1.5	0.04533	0.04892	0.0896	0.99	3.3
2.0	0.00409	0.00216	0.1370	0.99	2.6
308.15K					
0.4	0.12645	0.12640	0.0063	0.99	0.4
0.6	0.12154	0.12199	0.0242	0.99	0.2
0.8	0.11302	0.11367	0.0304	0.99	0.6
1.0	0.09829	0.10074	0.0423	0.99	1.8
1.5	0.05661	0.06209	0.0804	0.98	4.5
2.0	0.00998	0.01163	0.1252	0.99	2.0
318.15K					
0.4	0.13016	0.13165	0.0327	0.99	1.1
0.6	0.12659	0.12826	0.0349	0.99	1.3
0.8	0.11783	0.11832	0.0395	0.99	0.4
1.0	0.10566	0.10654	0.0515	0.99	0.6
1.5	0.06496	0.06868	0.0904	0.99	3.1
2.0	0.02324	0.02486	0.1167	0.99	1.9
323.15K					
0.4	0.13182	0.13354	0.0341	0.99	1.4
0.6	0.13056	0.13243	0.0367	0.99	1.5
0.8	0.12114	0.12159	0.0291	0.99	0.3
1.0	0.10878	0.11050	0.0499	0.99	1.2
1.5	0.06793	0.07390	0.0902	0.99	4.0
2.0	0.03011	0.03361	0.1123	0.99	3.5

$\lg\gamma_{\text{A}}=a+b/T$ (11)

2.4 HCl 的活度系数和热力学温度的关系

在混合溶液中离子强度保持不变,以 HCl 的活度系数 $\lg\gamma_{\text{A}}$ 对热力学温度作图是一条直线,可用下面经验公式表示

式中 a 、 b 为经验常数, $y_{\text{B}}=0$ 时拟合的结果列于表 4, 相关系数 r 均在 0.99 以上, 拟合的标准偏差数量级介于 $0.2\times 10^{-3}\sim 1.2\times 10^{-4}$, 这和我们前期工作一致^[10]。

表 4 $\lg\gamma_{\text{A}}$ 与 I/T 拟合常数 a 、 b 及相关系数 r 和拟合标准偏差 S_{f}

Table 4 Remote sensing key of interpretation about Salt Lakes

$I/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y_{B}	$\lg\gamma_{\text{A}}=a+b/T$		r	$S_{\text{f}}\times 10^3$
		$-a$	b		
0.40	0.0000	0.2330	32.74	0.90	0.2
0.60	0.0000	0.2670	44.52	0.99	0.8
0.80	0.0000	0.2858	53.35	0.99	0.3
1.00	0.0000	0.3167	67.27	0.99	0.4
1.50	0.0000	0.3538	91.92	0.99	1.0
2.00	0.0000	0.3965	118.8	0.99	1.2

参考文献:

[1] Hamed H S, Robinson R A. Multi component Electrolyte Solutions[M]. Pergamon Oxford, 1968.

[2] 杨家振, 梁春余, 初明晨. 多组分电解质溶液热力学[J]. Acta Chim. Sin(化学学报), 1986, 44(7): 710.

[3] 王琴萍, 吕殿祯, 张莉, 孙雪丽, 杨家振. 稀散金属化合物热力学性质的研究[J]. J. Salt Lake Science(盐湖研究), 2003, 11(1): 14—20.

[4] Hills G J., Lves D J G. Reference Electrode[M]. New York: Academic press, 1961, 107.

[5] Bates R G. Detemination of pH[M]. New York: John Wiley Son Inc, 1964, 281

[6] Bates R G, Robinson, R A. Standardization of Silver— Silver Chloride Electrodes from 0 to 60 ℃[J]. J. Solution Chem, 1980, 9: 455.

[7] 李以圭. 金属溶剂萃取热力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988.

[8] 黄子卿. 电解质溶液理论[M]. 北京: 科学出版社, 1964. 50.

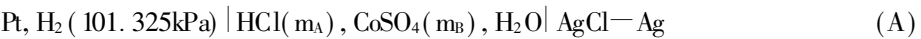
[9] 张向宇. 应用化学手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980. 549.

[10] 王琴萍, 吕殿祯, 孙雪丽. 混合电解质中 HCl 热力学性质[J]. J Appl Chem(应用化学), 2003, 20(2): 149—154.

Thermodynamic Properties of HCl—NiSO₄ in the Mixed Aqueous Solution

WANG Qin-ping, CHEN Hong-tao, ZHOU Li-hua, CHEN Shu-sen, LÜ Dian-zhen
(*Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China*)

Abstract: The thermodynamic properties of the system HCl—NiSO₄—H₂O was studied by emf measurements in the cells without liquid junction:



at constant total ionic strength of solution $I=0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and ionic strength fraction of NiSO₄ in the mixture $y_{\text{B}}=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$ at different temperatures from 278.15 to 318.15K. The activity coefficients of HCl in the solution have been determined from cell(A). The results show that the activity coefficient of HCl in the solutions still obey Harned's rule and $\lg\gamma_{\text{A}}$ of HCl is a linear function of the absolute temperature at constant composition of the mixture.

Key words: Activity coefficients; EMF; Nickel Sulfate Solution; Harned's rule