

双电解质溶液 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na, Fe}$) 中水活度系数的计算^①

张全茹 方 正

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 将水溶液中电解质处理成它们的分子形式而不是它们的离子形式, 并基于两电解质之间的相互作用能相对于它们与水的相互作用能可以忽略这一假设前提, 提出了简化的正规溶液模型, 以计算双电解质溶液体系 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na, Fe}$) 中水的活度系数。模型中所包含的两个参数为组元对的相互作用能, 由实验数据估算了所讨论体系中涉及的 5 个组元对的相互作用能。不同双电解质体系得到的 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 组元对的相互作用能极为吻合, 表明所提出的模型是合理的。

关键词 活度系数 正规溶液 电解质溶液

中图法分类号 O645. 16

单一电解质溶液体系中电解质的活度数据已有专著论述^[1], 双电解质溶液体系中电解质的平均活度系数则要通过所测定的水的活度采用 Mckay-Perring 方法获得^[2]。Harned^[3], Meissner 和 Kuslik^[4]等曾提出过一些方法来确定双电解质溶液体系中电解质的平均活度系数, 但适用性欠佳。Robinson 和 Bower 也导出过 1 个经验公式, 通过单个电解质溶液中水的活度和氯化物的浓度来计算碱金属与碱土金属混合电解质溶液中水的活度^[5]。Awakura^[6]等测定了在两个电解质的浓度比为一常数时 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ 体系中水的活度, 并且用最小二乘法将水的活度与浓度的关系拟合成一个四次多项式。

由于从理论上确定混合电解质溶液中水的活度的研究甚少^[7, 8], 本文将提出计算双电解质溶液体系 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ 及 Fe) 中水活度系数的简化正规溶液模型, 计算所讨论体系中 5 个组元对的相互作用能, 并以所得不同双电解质体系的 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 组元对的相互作用能检验该模型的合理性。

1 理论推导

1. 1 水活度系数计算的理论模型

假定在 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ 体系中, 我们将 HCl , H_2O 及 MCl_n 处理成独立存在的质点而不是它们的离子形态。于是, 该体系中存在 3 个组元对, 即 $\text{HCl (1) -H}_2\text{O (2)}$, $\text{H}_2\text{O (2) -MCl}_n \text{ (3)}$ 和 $\text{HCl (1) -MCl}_n \text{ (3)}$ 。令此 3 对组元对的相互作用能分别为 $\omega_{1, 2}$, $\omega_{2, 3}$ 及 $\omega_{1, 3}$; 其摩尔分数分别为 x_1 , x_2 和 x_3 。根据正规溶液模型, 三元系中组元 2 的活度系数 γ_2 可用下式计算^[9]:

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 \omega_{1, 2} + x_3^2 \omega_{2, 3} + x_1 x_3 (\omega_{1, 2} + \omega_{2, 3} - \omega_{1, 3}) \quad (1)$$

众所周知, ω 与物质的量和配位数相关, 也与键能 ζ 的变化有关。根据准化学模型, 组元 A 和 B 结合前后键能 ζ 的变化可用键能 $\zeta_{A, B}$, $\zeta_{A, A}$ 及 $\zeta_{B, B}$ 的函数来表达, 即

$$\zeta = \zeta_{A, B} - 0.5(\zeta_{A, A} + \zeta_{B, B}) \quad (2)$$

① 收稿日期: 1998-04-23; 修回日期: 1998-06-15 张全茹, 女, 52 岁, 副教授

假定键能 $\zeta_{A,A}$ 与 $\zeta_{B,B}$ 近似相等, 则与 ζ 相关的 $\omega_{A,B}$ 可以忽略。

在 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ 体系中, 与 HCl (1) - H_2O (2) 及 H_2O (2) - MCl_n (3) 组元对相比较, 溶液中组元对 HCl (1) - MCl_n (3) 的相互作用能可以认为比较弱, 即与 $\omega_{1,2}$ 和 $\omega_{2,3}$ 比较, $\omega_{1,3}$ 可以忽略, 故方程 (1) 简化为

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 \omega_{1,2} + x_3^2 \omega_{2,3} + x_1 x_3 (\omega_{1,2} + \omega_{2,3})$$

(3)

令 x_1^0 与 x_3^0 为无水二元系 HCl (1) - MCl_n (3) 的摩尔分数, 于是

$$x_1 = x_1^0 (1 - x_2)$$
$$x_3 = x_3^0 (1 - x_2)$$

(4)

结合式 (3) 和 (4) 并注意到 $x_1^0 + x_3^0 = 1$, 则

$$RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 (x_1^0 \omega_{1,2} + x_3^0 \omega_{2,3})$$

(5)

或

$$RT \ln \gamma_2 = \beta (1 - x_2)^2$$

(6)

式中 $\beta = \omega_{1,2} + (\omega_{2,3} - \omega_{1,2}) x_3^0$

当 x_3^0 值一定时, 则 β 为一定值, 于是 $RT \ln \gamma_2$ 与 $(1 - x_2)^2$ 成线性关系。如果 $\omega_{1,2}$ 和 $\omega_{2,3}$ 已知, 则给定浓度的电解质溶液中水的活度系数 γ_2 能够由式 (6) 确定。

1. 2 $\omega_{2,3}$ 和 $\omega_{1,2}$ 的确定

对于一组 x_3^0 为定值的电解质溶液体系, 根据水的活度系数, 通过方程 (6) 可以作一条直线, 其斜率为 β 。由于 β 值随着 x_3^0 变化而变化, 改变 x_3^0 , 且将 β 与 x_3^0 的数据拟合成直线, 根据方程 (7), 即可获得 $\omega_{2,3}$ 与 $\omega_{1,2}$ 。

2 模型对 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ 体系的应用

Awakura^[3] 测定了 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ 及 Fe) 体系中水的活度。对于 $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ 当 $x_{\text{NiCl}_2}^0$ 分别为 0. 2, 0. 33, 0. 5, 0. 67 及 0. 8 时, $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 $(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ 关系见图 1。对 7 个浓度下的数据进行

拟合, 其线性相关系数 ε 列于表 1。由表 1 知, 线性相关性相当好。

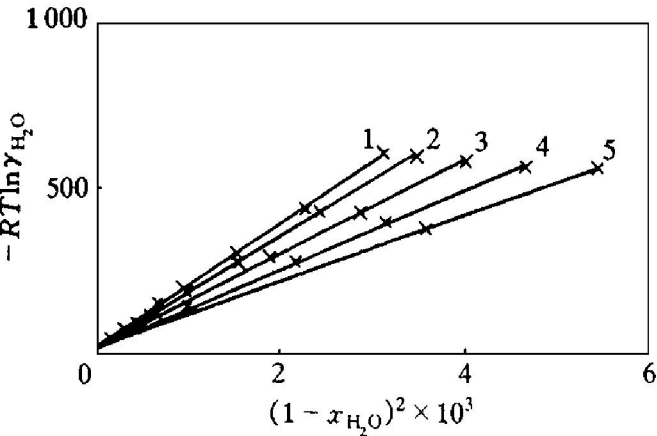


图 1 $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ 体系中 $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 $(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ 关系曲线

Fig. 1 Relationship between $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ and $(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ for $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ system

1 — $x_{\text{NiCl}_2}^0 = 0. 2$; 2 — $x_{\text{NiCl}_2}^0 = 0. 33$;
3 — $x_{\text{NiCl}_2}^0 = 0. 5$; 4 — $x_{\text{NiCl}_2}^0 = 0. 67$;
5 — $x_{\text{NiCl}_2}^0 = 0. 8$

表 1 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ 及 Fe) 体系的 $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 $(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ 之间的线性相关系数 ε 及 β 值

Table 1 Linear correlated coefficients ε between $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ and $(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ and β values for $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ and Fe) systems

	$x_{\text{MCl}_2}^0$					
	0. 2	0. 33	0. 5	0. 67	0. 8	0. 95
ε (for $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$)	0. 998	0. 999	0. 999	0. 999	0. 999	
$-\beta$ (for $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$)	98 000	117 000	141 100	165 000	183 800	
ε (for $\text{HCl-H}_2\text{O-CuCl}_2$)	0. 998	0. 995	0. 994	0. 997	0. 993	0. 989
$-\beta$ (for $\text{HCl-H}_2\text{O-CuCl}_2$)	74 670	77 640	78 650	82 260	83 230	93 150
ε (for $\text{HCl-H}_2\text{O-NaCl}$)	0. 996	0. 998	0. 997	0. 997	0. 993	
$-\beta$ (for $\text{HCl-H}_2\text{O-NaCl}$)	66 540	63 680	58 020	52 340	48 650	
ε (for $\text{HCl-H}_2\text{O-FeCl}_3$)	0. 999	0. 997	0. 995	0. 996	0. 998	
$-\beta$ (for $\text{HCl-H}_2\text{O-FeCl}_3$)	95 100	115 000	125 000	148 900	179 300	

图2给出了 $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ 系 β 函数与 $x_{\text{NiCl}_2}^0$ 的关系, 由此得到 $\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 和 $\omega_{\text{H}_2\text{O-NiCl}_2}$ 分别为 $-69400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 $-212600 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由文献 [3] 数据计算得 $\text{HCl-H}_2\text{O-CuCl}_2$, $\text{HCl-H}_2\text{O-NaCl}$ 及 $\text{HCl-H}_2\text{O-FeCl}_3$ 体系 $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 $(1-x_{\text{H}_2\text{O}})^2$ 之间的线性相关系数 ε 及 β 值, 一并列入表1。

由不同体系的 β 值和相应体系的电解质浓度可以得到 $\omega_{\text{H}_2\text{O-CuCl}_2}$, $\omega_{\text{H}_2\text{O-NaCl}}$ 及 $\omega_{\text{H}_2\text{O-FeCl}_3}$ 分别为 $-90550 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-42450 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 和 $-198310 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; 3 个体系的 $\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 分别为 $-69470 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-73240 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-67210 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

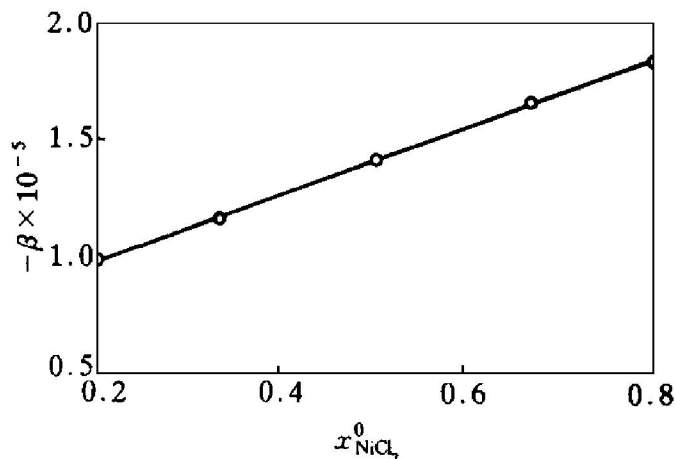


图2 $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ 体系中 β 与 $x_{\text{NiCl}_2}^0$ 之间的关系

Fig. 2 Relationship between β and $x_{\text{NiCl}_2}^0$ for $\text{HCl-H}_2\text{O-NiCl}_2$ system

3 讨论

由实验数据, 我们已经获得上面4个体系中所包括的5个组元对之间的相互作用能, 即 $\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$, $\omega_{\text{H}_2\text{O-NiCl}_2}$, $\omega_{\text{H}_2\text{O-CuCl}_2}$, $\omega_{\text{H}_2\text{O-NaCl}}$ 和 $\omega_{\text{H}_2\text{O-FeCl}_3}$ 。在这些作用能之间, 由不同体系得到的 $\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 非常接近, 这进一步表明本模型是合理的。我们取由四个体系得到的 $\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$ 平均值 $-69800 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 作为 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 组元对的相互作用能。根据这个值, 重新计算得到其

它四个相互作用能 $\omega_{\text{H}_2\text{O-MCl}_n}$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ 和 Fe), 其结果列入表2。

表2 组元对相互作用能

Table 2 Interchange energies of component pairs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$\omega_{\text{HCl-H}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O-NiCl}_2}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O-CuCl}_2}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O-NaCl}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O-FeCl}_3}$
-69800	-213000	-90880	-39010	-200900

4 结论

根据两电解质之间的相互作用能相对于它们与水的相互作用能可以忽略不计这一假设, 提出了一个简化的正规溶液模型。由双电解质溶液体系 $\text{HCl-H}_2\text{O-MCl}_n$ ($M = \text{Ni, Cu, Na}$ 及 Fe) 中水的活度系数的实验数据, 获得5个组元对的相互作用能。不同双电解质体系得到的 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 组元对的相互作用能极为吻合, 证明了所提出模型的合理性。利用该模型, 对于给定水的摩尔分数的上述双电解质溶液体系, 可计算获得水的活度。

REFERENCES

- 1 Robinson R A and Stockes R H. Electrolyte Solutions, 2nd edn. London: Butterworth, 1959.
- 2 McKay H A C and Perring J K. Trans Faraday Soc, 1953, 49: 163-165.
- 3 Harned H S and Owen B B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York: Reinhold, 1950: 459.
- 4 Meissner H P and Kuslik C L. ALChEJ, 1972, 18: 294-298.
- 5 Robinson R A and Bower V E. J Res Natl Bur Stand. 1965, 69A: 365-367.
- 6 Yasuhiro Awakura, Yukio Kawasaki, Akito Uno et al. Hydrometallurgy, 1987, 19: 137-157.
- 7 Scatchard G J. J Amer Chem Soc. 1961, 83: 2636.
- 8 Pitzer K S and Kim J J. J Amer Chem Soc, 1974, 96: 5701.
- 9 Heric E L and Posey C D. J Chem Eng Data, 1964, 9: 1.

ACTIVITY COEFFICIENTS OF WATER IN AQUEOUS SOLUTION OF DOUBLE ELECTROLYTES, HCl AND MCl_n ($M = \text{Ni, Cu, Na AND Fe}$)

Zhang Quanru and Fang Zheng

*Department of Chemistry, Central South University of Technology,
Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT In order to calculate the activity coefficients of water in the aqueous solution systems of double electrolytes, HCl and MCl_n ($M = \text{Ni, Cu, Na and Fe}$), a simplified regular solution model has been derived based on the assumption that the electrolytes in the aqueous solution can be treated as independent particles in stead of their ion forms, and that the interaction of the component pair $HCl-MCl_n$ in the aqueous solution is very weak as compared with the component pairs $HCl-H_2O$ and H_2O-MCl_n . The interchange energies of the component pairs in the discussed systems, ω_{HCl-H_2O} , $\omega_{H_2O-NiCl_2}$, $\omega_{H_2O-CuCl_2}$, $\omega_{H_2O-NaCl}$ and $\omega_{H_2O-FeCl_3}$, have been evaluated from the experimental data to be $-69\,400\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-212\,600\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-90\,550\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-42\,450\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $-198\,310\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. The interchange energy ω_{HCl-H_2O} between HCl and H_2O component pair obtained from four different double electrolyte solution systems is almost the same within experimental errors, which indicates that the present model is reasonable to certain extent.

Key words activity coefficient regular solution electrolyte solution

(编辑 吴家泉)