

三元体系 NaCl-KCl-H₂O 35℃活度系数的研究

李志广, 黄红军*, 闫军

(军械工程学院理化教研室, 石家庄 050003)

摘要: 研究了35℃ NaCl-KCl-H₂O三元体系的活度系数. 用Na⁺、K⁺和Cl⁻的离子选择性电极分别测得了(0.1~1.5 mmol/L)不同离子强度下该体系中NaCl和KCl的平均活度系数. 回归了该体系Pitzer方程的相互作用参数. 实验值与计算值最大相对误差为5.6%, 而平均相对误差为2.3%.

关键词: 氯化钠; 氯化钾; 活度系数

中图分类号: O646.23 文献标识码: A

1 引言

混合电解质水溶液组分活度系数的研究在海洋化学、盐湖化学、污染控制等领域中有着重要的意义. 电解质活度系数理论既是国内外溶液热力学理论研究的热点^[1-3], 又是重要的电化学研究领域, 同时也是含盐溶液蒸馏、湿法冶金、生物化工等工程上的需要. 近年来, 由于离子选择性电极(ISE)这一新型化学传感器的不断完善和新电极的问世, 用离子选择性电极测定混合电解质水溶液组分的活度系数^[4,5]成为一种简便实用的方法. 海水和盐湖中含有大量的Na⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻及少量Ca²⁺, 研究由这些离子组成的电解质溶液的离子平均活度系数对于制盐工业、海水淡化等过程工艺的设计和开发非常重要. 我们以35℃ NaCl-KCl-H₂O三元体系为研究对象, 用Na⁺、K⁺和Cl⁻离子选择性电极测得了不同离子强度下该体系中NaCl和KCl的平均活度系数 $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ 和 $\gamma_{\pm\text{KCl}}$. 回归了该体系混合溶液Pitzer方程的相互作用参数^[6].

2 实验

2.1 仪器及试剂

501型超级恒温器(上海实验仪器厂), PXJ-1C型精密数字式离子计(江苏电分析仪器厂), 6801型钠离子选择性电极(江苏姜堰市华扬水准仪器厂), 401型钾离子选择性电极(江苏电分析仪器厂), 301型氯离子选择性电极(江苏电分析仪器厂).

试剂均为分析纯, 用前经纯化和无水处理, 实验中所用的水为去离子水并进行二次蒸馏(电导率 $\leq 1.0 \times 10^{-6}$ S/cm).

2.2 实验装置

本实验采用超级恒温水浴控制温度, 温度波动小于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 溶液的配制采用逐点称重法. 电极在使用时都经过了标准化处理. 测定过程是连续的. 实验中, 当电极电位在0.5 h内变化小于 ± 0.5 mV时, 认为电极电位达到了平衡值, 便可记录读数. 实验装置示意图见图1.

2.3 活度系数的求取

对KCl-NaCl-H₂O体系, 用K⁺-ISE、Na⁺-ISE和Cl⁻-ISE组成如下无液接电池:
K⁺-ISE(或Na⁺-ISE)|KCl(m₁)₁, NaCl(m₂)₂|Cl⁻-ISE
由能斯特方程可知:

$$\begin{aligned} E_{\text{KCl}} &= E_{\text{KCl}}^0 + k_{\text{KCl}} \ln [a_{\text{Cl}^-} (a_{\text{K}^+} + K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}} a_{\text{Na}^+})] \\ &= E_{\text{KCl}}^0 + k_{\text{KCl}} \ln (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{K}^+} \gamma_{\pm\text{KCl}}^2 + \\ &\quad K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}} m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm\text{KCl}}^2 &= \frac{1}{m_{\text{Cl}^-} m_{\text{K}^+}} \left[\exp\left(\frac{E_{\text{KCl}} - E_{\text{KCl}}^0}{k_{\text{KCl}}}\right) - \right. \\ &\quad \left. K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}} m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

电池: K⁺-ISE | KCl(m) | Cl⁻-ISE

$$E'_{\text{KCl}} = E_{\text{KCl}}^0 + k_{\text{KCl}} \ln (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{K}^+} \gamma_{\pm\text{KCl}}^2) \quad (3)$$

Pitzer理论是以统计力学为基础的, 1973年Pitzer提出了用于强电解质水溶液的统计力学模型. Pitzer从统计力学模型得出, 电解质水溶液的性质可以用长程静电项加上短程作用项来表示, 而短程作

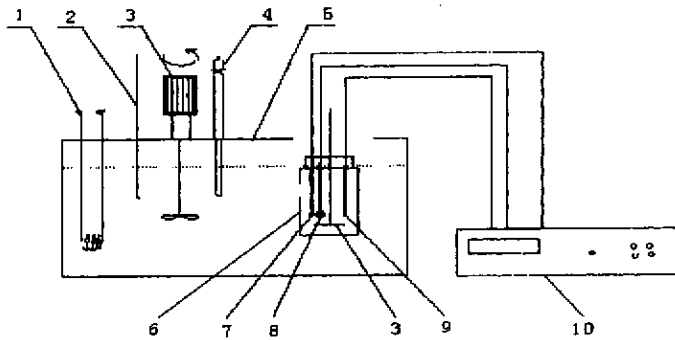


图 1 实验装置示意图

1. 电加热器 ; 2. 精密温度计 ; 3. 搅拌器 ; 4. 温度调节器 ; 5. 恒温水槽
6. 电池槽 ; 7. 钾电极 ; 8. 钠电极 ; 9. 氯电极 ; 10. 离子计

Fig. 1 The sketch fig of experiment equipment

1. Electricity heater ; 2. Precision thermometer ; 3. Blender ; 4. Thermoregulation meter ;
5. Constant temperature flume ; 6. Battery flume ; 7. K-electrode ; 8. Na-electrode ;
9. Cl-electrode ; 10. Ionic meter

用项又是离子强度的函数 ; Pitzer 在此基础上从过量 Gibbs 自由能出发 , 建立了一个普遍方程 , 它可以用来计算单一或混合电解质溶液的热力学性质^[2] . 通过测定一系列 KCl 标准溶液的电动势和由单一的 Pitzer 方程算出相应的 $\gamma_{\pm\text{KCl}}$ 值 , 测定的电动势 E' 和计算的 $\gamma_{\pm\text{KCl}}$ 结果见表 1. 从而可以回归出 E_{KCl}^0 和 k_{KCl} ^[7] . 有关单一的 Pitzer 方程参数见文献 [6] .

电池 : K⁺-ISE | NaCl(m) | Cl⁻-ISE

$$E_{\text{NaCl Pure}} = E_{\text{KCl}}^0 + k_{\text{KCl}} \ln(K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}} m_{\text{Cl}} - m_{\text{Na}^+} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2) \quad (4)$$

可得 :

$$K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}} = \frac{1}{m_{\text{Cl}} - m_{\text{Na}^+} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2} \exp\left(\frac{E_{\text{NaCl Pure}} - E_{\text{KCl}}^0}{k_{\text{KCl}}} \right) \quad (5)$$

式中 , E_{KCl}^0 和 k_{KCl} 分别为电极常数和电极响应系数 ; $K_{\text{K,Na}}^{\text{Pot}}$ 为 K⁺-ISE 对 Na⁺ 的选择性系数 .

同理 : 由电池 Na⁺-ISE | NaCl(m) | Cl⁻-ISE , 可以回归出 E_{NaCl}^0 和 k_{NaCl} . 测定结果见表 2 .

表 1 35℃ KCl 标准溶液的电动势和活度系数

Table 1 The electromotive force and activity coefficient of KCl criterion solution at 35℃

m/(mol/kg)	E/mV	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$		The relative error/%
		The calculated value of Pitzer equation	The calculated value of regression	
0.1018	105.9	0.7624	0.7718	1.2
0.3025	157.6	0.6800	0.6797	0.0
0.6022	190.4	0.6294	0.6287	-0.1
0.9015	208.9	0.6027	0.5925	-1.7
1.2009	223.0	0.5862	0.5783	-1.4
1.5002	234.2	0.5753	0.5702	-0.9
1.8007	244.0	0.5681	0.5700	0.3
2.1016	251.3	0.5635	0.5595	-0.7
2.4006	259.0	0.5609	0.5653	0.8
2.6999	265.4	0.5598	0.5662	1.1
2.9993	271.2	0.5600	0.5677	1.4
The mean relative error %				0.9

表2 35°C NaCl 标准溶液的电动势和活度系数

Table 2 The electromotive force and activity coefficient of NaCl criterion solution at 35°C

$m/(\text{mol/kg})$	E/mV	$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$		The relative error/%
		The calculated value of Pitzer equation	The calculated value of regression	
0.1004	-114.2	0.7964	0.7827	1.7
0.3005	-60.5	0.7028	0.7018	0.1
0.6001	-26.1	0.6556	0.6648	-1.4
0.9001	-5.0	0.6401	0.6504	-1.6
1.2005	9.3	0.6216	0.6358	-2.3
1.5002	22.7	0.6338	0.6471	-2.1
1.8003	33.6	0.6433	0.6525	-1.4
2.1004	43.9	0.6643	0.6611	0.5
2.4002	52.4	0.6779	0.6724	0.8
2.7008	60.3	0.6950	0.6861	1.2
3.0004	68.0	0.7190	0.7019	2.4
3.3002	74.5	0.7353	0.7197	2.1
The mean relative error(%)				1.5

同理可得：

$$\gamma_{\pm \text{NaCl}}^2 = \frac{1}{m_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+}} \left[\exp\left(\frac{E_{\text{NaCl}} - E_{\text{NaCl}}^0}{k_{\text{NaCl}}}\right) - K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}} m_{\text{Cl}^-} m_{\text{K}^+} \gamma_{\pm \text{KCl}}^2 \right] \quad (6)$$

$$K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}} = \frac{1}{m_{\text{K}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm \text{KCl}}^2} \exp\left(\frac{E_{\text{KCl(Pure)}} - E_{\text{NaCl}}^0}{k_{\text{NaCl}}}\right) \quad (7)$$

式中, E_{NaCl}^0 和 k_{NaCl} 分别为电极常数和电极响应系数；

$K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}}$ 为 Na^+ -ISE 对 K^+ 的选择性系数。

选择性系数受测定方法、溶液浓度、干扰离子以及电极膜载体的影响较大,因此,很难有一个统一的数值。经测定发现 Na^+ 对 K^+ -ISE 的干扰较小(10^{-4} 数量级),故 $K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}}$ 可忽略不计,而 K^+ 对 Na^+ -ISE 的干扰较大(10^{-2} 数量级),故 $K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}}$ 不能忽略。

将由电池 Na^+ -ISE | $\text{KCl}(m_1)$ | Cl^- -ISE 测出 $E_{\text{KCl(Pure)}}$ 和单用 Pitzer 方程算出的 $\gamma_{\pm \text{KCl}}$ 代入式(7)可计算出 $K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}}$;再分别测出混合电池 K^+ -ISE(或 Na^+ -ISE) | $\text{KCl}(m_1)$, $\text{NaCl}(m_2)$ | Cl^- -ISE 的电动势 E_{NaCl} 和 E_{KCl} ,由式(2)忽略 $K_{\text{Na,K}}^{\text{Pot}}$,计算出混合溶液中的 $\gamma_{\pm \text{KCl}}$,再代入式(6),可计算出混合溶液中的 $\gamma_{\pm \text{NaCl}}$ 。

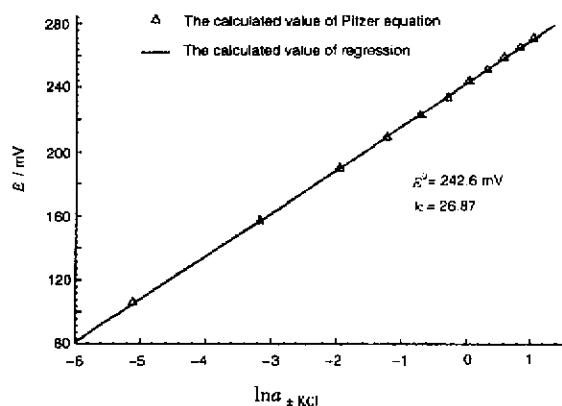
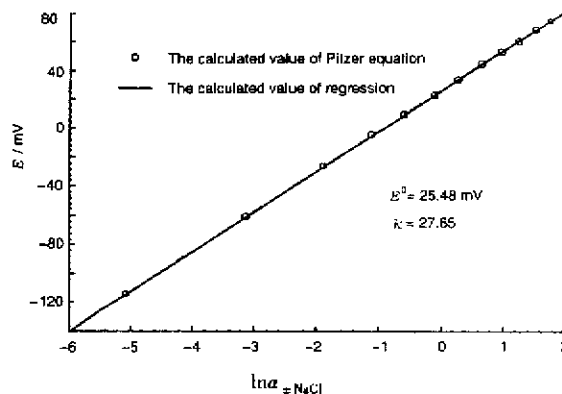
3 实验结果

3.1 纯 KCl 和纯 NaCl 标准溶液活度系数测定结果

纯 KCl 和纯 NaCl 标准溶液活度系数测定结果见表1、表2和图2、图3。

3.2 混合水溶液活度系数的测定结果

35°C KCl 和 NaCl 混合水溶液活度系数的测定

图2 35°C Na^+ -ISE— Cl^- -ISE 电池对 NaCl 的响应曲线Fig.2 The response curve of Na^+ -ISE— Cl^- -ISE battery vs NaCl at 35°C图3 35°C K^+ -ISE— Cl^- -ISE 电池对 KCl 的响应曲线Fig.3 The response curve of K^+ -ISE— Cl^- -ISE battery vs KCl at 35°C

结果见表 3. 计算值是把回归出的混合溶液 Pitzer 方程的相互作用参数代入 Pitzer 方程计算得到的.

表 3 35℃ NaCl 和 KCl 混合溶液的电动势和活度系数

Table 3 The electromotive force and activity coefficient of the NaCl and KCl mixed solution at 35℃

No.	$m/(\text{mol/kg})$		E/mV		The experiment value		The calculated value		The relative error/%	
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	$\gamma_{\pm \text{KCl}}$	$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm \text{KCl}}$	$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm \text{KCl}}$	$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$
1	0.1001	0.1003	118.5	-95.5	0.7013	0.7592	0.7165	0.7350	2.2	-3.2
		0.3003	133.6	-52.8	0.6571	0.6896	0.6724	0.6832	2.3	-0.9
		0.6004	146.4	-21.8	0.6304	0.6506	0.6448	0.6565	2.3	0.9
		0.9003	153.4	-3.0	0.6009	0.6263	0.6233	0.6459	3.7	3.1
		1.2002	160.6	12.3	0.6027	0.6383	0.6363	0.6433	5.6	0.8
		1.5004	167.0	25.0	0.6119	0.6377	0.6442	0.6459	5.3	1.3
2	0.3001	0.1002	161.8	-75.7	0.6415	0.7279	0.6630	0.7079	3.4	-2.7
		0.3002	171.1	-41.7	0.6228	0.6733	0.6412	0.6605	3.0	-1.9
		0.6001	180.7	-14.4	0.6081	0.6486	0.6259	0.6457	2.9	-0.4
		0.9002	186.6	2.5	0.5877	0.6266	0.5921	0.6404	0.7	2.2
		1.2006	193.9	17.3	0.6021	0.6361	0.6259	0.6408	4.0	0.7
		1.5007	199.9	29.5	0.6146	0.6489	0.6357	0.6452	3.4	-0.6
3	0.6004	0.1001	192.9	-57.2	0.6116	0.7119	0.6222	0.6854	1.7	-3.7
		0.3002	199.1	-29.0	0.6053	0.6685	0.6123	0.6450	1.2	-3.5
		0.6003	206.3	-5.2	0.5994	0.6509	0.6061	0.6390	1.1	-1.8
		0.9001	210.3	10.3	0.5776	0.6377	0.6072	0.6385	5.1	0.1
		1.2000	216.4	23.9	0.5907	0.6487	0.6139	0.6420	3.9	-1.0
		1.5004	221.7	35.6	0.6035	0.6662	0.6255	0.6484	3.6	-2.7
4	0.9001	0.1001	210.8	-45.8	0.5832	0.7019	0.5990	0.6853	2.7	-2.4
		0.3002	215.4	-20.9	0.5800	0.6564	0.5943	0.6415	2.5	-2.3
		0.6000	221.2	0.7	0.5779	0.6402	0.5927	0.6402	2.6	0.0
		0.9002	226.0	16.1	0.5768	0.6408	0.5966	0.6427	3.4	0.3
		1.2004	231.7	29.9	0.5938	0.6651	0.6051	0.6481	1.9	-2.6
		1.5003	236.7	39.9	0.6096	0.6696	0.6178	0.6560	1.3	-2.0
5	1.2002	0.1000	225.1	-33.6	0.5780	0.7125	0.5842	0.6842	1.1	-4.0
		0.3000	229.1	-11.8	0.5797	0.6654	0.5821	0.6458	0.4	-2.9
		0.6002	234.6	8.4	0.5862	0.6560	0.5833	0.6473	-0.5	-1.3
		0.9003	238.4	23.1	0.5825	0.6633	0.5890	0.6518	1.1	-1.7
		1.2000	243.6	35.4	0.6003	0.6790	0.5985	0.6587	-0.3	-3.0
		1.5003	248.3	45.5	0.6117	0.6919	0.6119	0.6676	0.0	-3.5
6	1.5000	0.1001	236.0	-24.4	0.5709	0.7058	0.5743	0.6853	0.6	-2.9
		0.3001	239.7	-4.1	0.5766	0.6744	0.5739	0.6561	-0.5	-2.7
		0.6000	243.4	12.9	0.5719	0.6441	0.5768	0.6595	0.9	2.4
		0.9002	247.0	28.3	0.5720	0.6733	0.5835	0.6654	2.0	-1.2
		1.2002	251.4	39.2	0.5853	0.6785	0.5938	0.6734	1.5	-0.8
		1.5004	255.5	49.1	0.5993	0.6950	0.6075	0.6831	1.4	-1.7

The maximal relative error = 5.6% ; The mean relative error = 2.3% ;

The interaction parameters of Pitzer equation at 35℃ : $\theta_{\text{NaK}} = 0.01971$, $\theta'_{\text{NaK}} = -0.05073$, $\psi_{\text{NaKCl}} = 0.03312$.

4 结 论

建立了测定电解质溶液离子平均活度系数的实验装置,利用离子选择性电极测定了35℃纯NaCl和纯KCl水溶液的电动势.对于KCl标准溶液,Pitzer方程计算值和回归计算值平均相对误差为0.9%;对于NaCl标准溶液,Pitzer方程计算值和回归计算值平均相对误差为1.5%;并由图2、图3可知在实验浓度范围内电动势对活度的对数的响应线性关系好,这说明本工作的测定方法和实验装置是可靠的,测定的数据是可信的.应用离子选择性电极测定了35℃NaCl-KCl-H₂O三元体系中NaCl和KCl的平均活度系数.回归了混合溶液Pitzer方程的相互作用参数,实验值与计算值最大相对误差为5.6%,而平均相对误差为2.3%.对离子选择性电极在混合电解质水溶液中的应用做了有益的探索.

参 考 文 献

- [1] Robinson R A, Stokes R H. *Electrolyte Solutions*, 2nd Ed., Butterworths, Boston, MA, 1959
- [2] Pitzer K S. *Accounts of Chem. Res.*, 1977, **10**:371
- [3] Chu Jun (储浚), Xu Xianfeng (徐先锋). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:747
- [4] Yao Yan (姚燕), Atkinson G. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1991, **7**:57
- [5] Li Jun (李军), Song Pengsheng (宋彭生), Yao Yan (姚燕), Wang Ruiling (王瑞陵). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1992, **8**:94
- [6] Pitzer K S. *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**:268
- [7] Yu Yangxin (于养信), Lu Jiufang (陆九芳), Li Yigui (李以圭). *J. Tsinghua Univ. (Sci & Tech)* (清华大学学报(自然科学版)), 1995, **35**(3):59

The Study of Activity Coefficients on the Ternary System of NaCl-KCl-H₂O at 35℃

Li Zhiguang, Huang Hongjun*, Yan Jun

(Section of Physi-Chemistry, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003)

Abstract That the activity coefficient of mixed electrolyte solution is determined using ISE has become a simple and practicable method. There are a lot of Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and a little Ca²⁺ in the seawater and saline. The study of these ionic mean activity coefficients is very important in the designing and exploiting technology for the industry of producing salt, seawater desalinization and so on. The object of this text is the ternary system of NaCl-KCl-H₂O at 35℃. The experiment device of determining the ionic average activity coefficients of electrolyte solutions has been set up. The electromotive force of pure NaCl and KCl aqueous solution has been determined using the ion selective electrode at 35℃. The electrode constants have been regressed. The mean relative error about the activity coefficient of KCl solution is 0.9% between the calculated value of Pitzer equation and the calculated value of regression. The mean relative error about the activity coefficient of NaCl solution is 1.5% between the calculated value of Pitzer equation and the calculated value of regression. The linearity connection of the electromotive force vs the logarithm value of activity is very good within the experiment concentration. This indicates the determination method and the experiment equipment are reliable and the determined data are believable. The ionic average activity coefficients of NaCl and KCl have been determined in the ternary mixture system of NaCl-KCl-H₂O at 35℃ using the ion selective electrode. The concentration of the mixed electrolyte solutions is 0.1 ~ 1.5 mmol/L in six groups altogether. The interaction parameters of the Pitzer equation have been regressed. The maximal relative error between the experiment value and the calculated value is 5.6% and the mean relative error is 2.3%.

Key words Sodium chloride; Potassium chloride; Activity coefficient

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: hhjrfz@sohu.com