

1003-7713/2005/03-453-4

H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl 的等压研究*

王 军, 赵立芬, 杨冬梅, 王之昌**
(东北大学化学系, 沈阳 110004)

摘 要: 在 298.15 K 条件下采用等压实验方法对 KCl 饱和的四元水溶液体系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl 及其两个三元亚系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl 和 H₂O + KCl(饱和) + NH₄Cl 进行了研究. 以 NaCl 或 CaCl₂ 水溶液为参考溶液, 测定了不同水活度条件下该四元水溶液的渗透系数及水活度. 实验结果表明, 该四元系与其两个三元亚系之间存在着简单的共性, 在实验误差允许范围之内, 该四元系的等压行为符合类理想溶液模型.

关键词: 等压实验; H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl; 渗透系数; 水活度; 类理想溶液模型
中图分类号: O642 文献标识码: A

Isopiestic Studies on H₂O + KCl(sat) + NaCl + NH₄Cl*

Wang Jun, Zhao Lifen, Yang Dongmei, Wang Zhichang**
(Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract Isopiestic measurements have been carried out at 298.15 K for the quaternary aqueous solution H₂O + KCl(sat) + NaCl + NH₄Cl saturated with potassium chloride and its ternary sub-systems H₂O + KCl(sat) + NaCl and H₂O + KCl(sat) + NH₄Cl. Taking sodium chloride (aq) or calcium chloride (aq) as reference solutions, osmotic coefficients and water activities of the aqueous solution were determined. The experiment results show that the isopiestic actions of the quaternary system related to its ternary sub-systems are in excellent agreement with the ideal-like solution model.

Key words Isopiestic measurements, H₂O + KCl(sat) + NaCl + NH₄Cl, Osmotic coefficients, Water activities, Ideal-like solution model

1 引 言

Zdanovskii 在分析电解质溶液的实验数据时发现了一个简单经验规则^[1], 即等压平衡时, 三元电解质水溶液(A + B + C)及其两个二元亚系(A + B)和(A + C)的平衡浓度满足下式:

$$\frac{m_B}{m_B^{OB}} + \frac{m_C}{m_C^{OC}} = 1 \quad (1)$$

式中, m_B^{OB} 和 m_C^{OC} 分别为二元亚系中溶质 B 和 C 的平衡浓度; m_B 和 m_C 分别为三元系中溶质 B 和 C 的平衡浓度. 该规则已被广泛用于估计多元水溶液的

水活度. Stokes 和 Robinson 以混合非电解质水溶液的半理想水合模型也推导得到式(1)^[2], 因此, 后人把式(1)改称为 Zdanovskii-Stokes-Robinson 方程(ZSR 方程)^[3]. 在 ZSR 方程基础上, 王之昌引入了偏理想溶液模型(Partial Ideal-Solution Model)^[4]. 该模型适用于组元 B、C、…、Z 分子之间交换能为零且组元 A 的化学势为常数的各类实际溶液体系 A + B + C + … + Z, 包括水溶液和非水溶液、有机混合物、合金、熔盐、炉渣、非化学计量固态化合物等^[5-9]. 后续的等压实验结果都验证了该模型的正确^[8, 10-19]. 自 1998 年以来, 王之昌推广了偏理想溶

* Project supported by the Special Research Found of Doctor's Program(20020145010).

** Corresponding author, Email: wangzc@mail.neu.edu.cn Received 31 March 2004; in final form 13 July 2004.

液模型,利用热力学理论和统计学原理,提出了类理想溶液模型(Ideal-Like Solution Model)^[20].该模型为实际体系 $A_1 + A_2 + \dots + A_q + B + C + \dots + Z$ 相关于它的 $(q+1)$ 元亚系 $A_1 + A_2 + \dots + A_q + i$ ($i \in B, C, \dots, Z$) 的新通用线性浓度规则.例如,该溶液模型对于多元饱和水溶液的等压平衡具有良好的预测功能,可用于计算多元水溶液的水活度、各组元的渗透系数、各组元的活度系数等热力学数据.只要非饱和溶质之间相互交换能可以忽略,则混合溶剂中各组元之间的相互作用、饱和溶质之间的相互作用、饱和溶质与溶剂之间的相互作用、不饱和溶质与溶剂间的相互作用以及饱和溶质与非饱和溶质之间的相互作用都不影响体系的线性等压行为.

类理想溶液模型及其对应的线性浓度规则适用于组元 A_1, A_2, \dots, A_q 化学势恒定且组元 B, C, \dots, Z 彼此之间相互交换能为零的各类实际体系.在 $q=1$ 的最简单情况下,这个新的线性浓度规则化简为 Zdanovskii 型等 a_A (溶剂活度) 的线性浓度规则,而此条件下的类理想溶液模型则简化为偏理想溶液模型.在 $q=2$ 条件下,类理想溶液模型可表达为:

$$\frac{m_B}{m_B^{00}} + \frac{m_C}{m_C^{00}} = 1 \quad (2)$$

$$\frac{m_B/m_B^{00}}{m_{A_2}/m_{A_2}^{00,B}} + \frac{m_C/m_C^{00}}{m_{A_2}/m_{A_2}^{00,C}} = 1 \quad (3)$$

为了验证类理想溶液模型在 $q=2$ 情况下的适用性,我们引入了等压实验技术.该技术曾被广泛应用于不饱和电解质和非电解质水溶液体系的热力学研究^[21].等压实验方法的优点在于仅通过一次实验即可直接测定出四条等水活度线或五个等水活度面,通过将实验结果与式(2)和(3)进行比较,可以了解水活度为常数时溶质与溶质间的相互作用.例如:由于不饱和体系 $H_2O + NaCl + NH_4Cl$ ^[22] 符合 $q=1$ 的最简单情况下的新线性浓度规则,所以,在实验误差允许范围内,溶质 $NaCl$ 和 NH_4Cl 间的相互作用可忽略.

本实验将等压实验技术扩展到了单一组元饱和的四元电解质水溶液体系,以 $H_2O + NaCl$ 或 $H_2O + CaCl_2$ 为参考溶液,测定该四元水溶液的渗透系数及水活度,研究 298.15 K 条件下被 KCl 饱和的四元电解质水溶液 $H_2O + KCl$ (饱和) + $NaCl + NH_4Cl$ 及其两个三元亚系 $H_2O + KCl$ (饱和) + $NaCl$ 和 $H_2O + KCl$ (饱和) + NH_4Cl 的等压行为,进一步验证类理想溶液模型.

2 实验

等压法是测定溶剂活度的重要方法之一,它是使具有相同挥发性溶剂、不同组成的溶液在密封的等压器内,通过同一气相交换溶剂,进行等温平衡的实验方法.该法不要求完全排气甚至可以在充满空气的等压室中进行.由于平衡时各溶液蒸气压相等,溶剂活度也相等,因此,如选择实验温度下溶剂活度随浓度变化精确已知的一种或几种溶液作为参考溶液参与平衡,平衡时通过计算参考溶液的溶剂活度即可确定其他参与平衡溶液的溶剂活度.

等压法经改进后可用于饱和的多组元溶液体系的等压平衡实验^[20,23].纯溶剂用去离子水经三次蒸馏制得. KCl 、 $NaCl$ 、 NH_4Cl 和甘露醇为 Aldrich 公司的优级纯,上述化学试剂均储存在以 P_2O_5 为干燥剂的干燥器中,并在使用前减压干燥一周.

预备实验及文献[24]均证明,在有 $NaCl$ 或 NH_4Cl 存在时, KCl 的溶解度低于其在纯水中的溶解度,因此,每次实验前需制备两种三元水溶液: $H_2O + KCl + NaCl$ 和 $H_2O + KCl + NH_4Cl$,使其中 KCl 的质量摩尔浓度略低于它在纯水中的溶解度.再按不同比例混合这两种不饱和的三元水溶液,即可制备四元水溶液体系 $H_2O + KCl + NaCl + NH_4Cl$ (以下简称“溶液 I”).

进行等压实验时,先在等压器中放置 14 个镀金的银质样品杯,每个样品杯中有一个玻璃球和 1.5 ~ 2.5 g 的 $NaCl$ (或 $CaCl_2$) 参考溶液或一个玻璃球和约 2.0 g 的溶液 I 及少量的 KCl 固体粉末(为使溶液中的 KCl 达到饱和).为验证实验最终确实达到等压平衡,参考溶液及各种不同浓度的溶液 I 均取双份,平行放入两个样品杯中.密封的等压器放置在 (298.15 ± 0.01) K 的恒温水浴中.实验过程中,等压器每 5 s 摆动一次,样品杯中的玻璃球则随之滚动,起到搅拌的作用.每次实验所用样品均需重新制备.

体系达到等压平衡时,固相为纯 KCl 固体,液相为 KCl 饱和的四元水溶液 $H_2O + KCl$ (饱和) + $NaCl + NH_4Cl$.每次实验之后(即体系达到等压平衡后),各溶质的平衡质量摩尔浓度均根据称重及用 $AgNO_3$ 水溶液电位滴定 Cl^- 的方法经计算得到.本实验中每个样品的等压平衡浓度都是从双份的平行溶液中取 4 ~ 8 份样品平行滴定结果的平均值. KCl 、 $NaCl$ 和 NH_4Cl 的实验浓度误差为 $\pm 1.0 \mu\text{mol/g}$.甘露醇

的实验浓度误差为 $\pm 0.5 \mu\text{mol/g}$. 预备实验证明, 体系需 10 ~ 16 d 达到平衡, 溶液浓度越低, 所需平衡时间越长. 正式实验的平衡时间定为 14 ~ 20 d.

3 实验结果及讨论

令 i 为不饱和溶质 B 和 C, m 为溶质的质量摩尔浓度, ϕ 为渗透系数, 上标 oo, i 为三元亚系 H_2O (A1) + 饱和溶质 (A2) + 不饱和溶质 (B) 和 H_2O (A1) + 饱和溶质 (A2) + 不饱和溶质 (C) 的性质, 当上标 oo 与下标 i 结合时可简化为 oo (例如: $m_{\text{B}}^{\text{oo}, \text{B}} = m_{\text{B}}^{\text{oo}}$). 没有上标的符号表示四元系 H_2O (A1) + 饱和溶质 (A2) + 不饱和溶质 (B) + 不饱和溶质 (C) 的性质. 根据类理想溶液模型^[23], 当不饱和溶质组元 B 和 C 完全无序分布且它们之间的相互作用能为零时, H_2O (A1) + 饱和溶质 (A2) + 不饱和溶质 (B) + 不饱和溶质 (C) 的等压行为可以用 (2) 和 (3) 式描述. 此时, 水活度 a_w 及饱和溶质组元 A2 的活度均为常数, 且 $0 \leq (m_i/m_i^{\text{oo}}) \leq 1 (i \in \text{B}, \text{C})$. 令 Δ_1 和 Δ_2

为实际体系与 (2) 式和 (3) 式的误差, 定义为:

$$\Delta_1 = \left(\frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{B}}^{\text{oo}}} + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{C}}^{\text{oo}}} \right) - 1 \quad (4)$$

$$\Delta_2 = \left(\frac{m_{\text{B}}/m_{\text{B}}^{\text{oo}}}{m_{\text{A2}}/m_{\text{A2}}^{\text{oo}, \text{B}}} + \frac{m_{\text{C}}/m_{\text{C}}^{\text{oo}}}{m_{\text{A2}}/m_{\text{A2}}^{\text{oo}, \text{C}}} \right) - 1 \quad (5)$$

体系的 a_w 和渗透系数 ϕ 的计算式为:

$$\log a_w = -0.007824 v_{\text{ref}} m_{\text{ref}} \phi_{\text{ref}} \quad (6)$$

$$\phi = \frac{v_{\text{ref}} m_{\text{ref}} \phi_{\text{ref}}}{v_{\text{A2}} m_{\text{A2}} + v_{\text{B}} m_{\text{B}} + v_{\text{C}} m_{\text{C}}} \quad (7)$$

式中, v 为一个溶质分子在水溶液中完全电离所产生离子的个数; 下标 ref 为参考溶液 $\text{NaCl}(\text{aq})$ ^[25] 或 CaCl_2 ^[26]. A1 为 H_2O ; 饱和溶质 A2 为 KCl ; 不饱和溶质 B 和 C 分别为 NaCl 和 NH_4Cl .

表 1 列出了 KCl 饱和四元水溶液体系 H_2O (A1) + KCl (饱和) (A2) + NaCl (B) + NH_4Cl (C) 的 4 个浓度系列等压实验结果. 因为体系已经达到等压平衡, 所以, 每组中 6 个不同浓度的水溶液具有相同的水活度, 且均等于 a_w . 计算过程中所需参考溶

表 1 298.15 K 下 KCl 饱和的四元水溶液 H_2O (A1) + KCl (饱和) (A2) + NaCl (B) + NH_4Cl (C) 体系的等压实验结果 ($m^{\circ} = 1 \text{ mmol/g}$)

Table 1 Isopiestic measurements result for the quaternary aqueous solution H_2O (A1) + KCl (sat) (A2) + NaCl (B) + NH_4Cl (C) saturated with potassium chloride at 298.15 K ($m^{\circ} = 1 \text{ mmol/g}$)

m_{ref}/m°	m_{A2}/m°	m_{B}/m°	m_{C}/m°	a_w	ϕ	Δ_1	Δ_2
3.8197	4.4979	0.9064	0	0.8590	0.7808		
$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	4.5180	0.6994	0.2091		0.7776	0.0008	0.0003
	4.5308	0.5761	0.3326		0.7758	0.0002	-0.0009
	4.5417	0.3394	0.5708		0.7740	0.0001	0.0012
	4.5514	0.2047	0.7057		0.7726	-0.0006	0.0009
	4.5756	0	0.9122		0.7689		
4.8311	4.1631	1.5754	0	0.8145	0.9925		
$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	4.1685	1.2923	0.3225		0.9848	-0.0009	-0.0006
	4.1753	1.0035	0.6528		0.9766	-0.0010	-0.0007
	4.1840	0.6967	1.0052		0.9676	-0.0004	-0.0005
	4.1919	0.3155	1.4406		0.9575	-0.0010	-0.0007
	4.2004	0	1.8036		0.9486		
5.0190	3.5799	2.2299	0	0.8059	1.0307		
$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	3.5930	1.8127	0.4325		1.0257	0.0006	-0.0005
	3.5974	1.3764	0.8807		1.0228	-0.0005	-0.0002
	3.6111	0.9151	1.3604		1.0173	0.0009	0.0001
	3.6224	0.4627	1.8285		1.0126	0.0013	0.0000
	3.6278	0	2.3037		1.0096		
3.0026	3.1773	3.2904	0	0.7498	1.2355		

续表1.

m_{rel}/m°	m_{A_2}/m°	m_{B}/m°	m_{C}/m°	a_w	ϕ	Δ_1	Δ_2
H ₂ O + CaCl ₂	3.1552	2.7512	0.6829		1.2127	0.0001	0.0007
	3.1352	2.1381	1.4643		1.1860	0.0011	0.0009
	3.1106	1.5053	2.2647		1.1614	0.0008	0.0011
	3.0844	0.7818	3.1798		1.1341	0.0005	0.0006
	3.0558	0	4.1682		1.1062		

液的渗透系数来自文献[25,26].

从表1中所列数据可知, KCl饱和的四元水溶液体系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl 的 $|\Delta_1| \leq 0.0013$, $|\Delta_2| \leq 0.0012$, 根据文献[20], 二者均小于 0.0015, 应属于实验误差允许范围.

4 结论

在不饱和溶质 NaCl(B) 和 NH₄Cl(C) 之间的相互作用能可以忽略不计的情况下, 四元水溶液体系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl 的等压行为符合新的线性浓度规则. KCl 饱和的四元水溶液体系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl + NH₄Cl 的热力学性质与其 2 个三元亚系 H₂O + KCl(饱和) + NaCl 及 H₂O + KCl(饱和) + NH₄Cl 之间存在简单共性, 由于实验误差在所允许范围内, 所以该四元系的等压行为服从类理想溶液模型.

参 考 文 献

- [1] Zdanovskii A B. Trudy Solyanoi Laboratorii Akad. Nauk SSSR, 1936, (6): 5
- [2] Stokes R H, Robinson R A. *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**: 2126
- [3] Clegg S L, Seinfeld J H, Edney E O. *Aerosol Sci.*, 2003, **34**: 667
- [4] Wang Z C (王之昌). *Acta Metall. Sin.* (中国金属学报), 1980, **16**: 195
- [5] Wang Z C (王之昌). *Acta Metall. Sin.* (中国金属学报), 1981, **17**: 168
- [6] Wang Z C (王之昌). First China-USA Bilateral Metallurgical Conference(第一届中美双边冶金会议), Beijing (北京): The Metall. Ind. Press(冶金工业出版社), 1981.
- [7] Wang Z C (王之昌). *Acta Metall. Sin.* (中国金属学报), 1982, **18**: 141
- [8] Wang Z C, Zhang X H, He Y Z, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 1989, **21**: 653
- [9] Wang Z C, Lück R, Predel B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1990, **86**: 3641
- [10] Wang Z C, Yu H L, Hu Y F. *J. Chem. Thermodynamics*, 1994, **26**: 171
- [11] Hu Y F, Wang Z C. *J. Chem. Thermodynamics*, 1994, **26**: 429
- [12] Hu Y F, Wang Z C. *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, **29**: 879
- [13] Wang Z C, Li X Y, Liu Y H. *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, **30**: 709
- [14] Wang Z C, Zhang X H, He Y Z, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1988, **84**: 4369
- [15] Zhang X H (张新华), He Y Z (何玉珠), Bao Y H (包玉洪), et al. *Acta Metall. Sin. B* (中国金属学报 B 辑), 1990, **3B**: 63
- [16] Wang Z C (王之昌), Zhang X H (张新华), Zhu J K (竺建康). *Metall. Trans. B* (金属通报 B 辑), 1992, **23B**: 623
- [17] Wang Z C (王之昌), Tian Y W (田彦文), Yu H L (于化龙), et al. *Metall. Trans. B* (金属通报 B 辑), 1992, **23B**: 666
- [18] Tian Y W, Yu H L, Wang Z C, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 1993, **25**: 711
- [19] Wang Z C (王之昌), Tian Y W (田彦文), Yu H L (于化龙), et al. *Metall. Mater. Trans. B* (金属材料通报 B 辑), 1994, **25B**: 103
- [20] Wang Z C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1998, **102**: 1045
- [21] Rard J A, Platford R F. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2rd, Pitzer K S, Editor, CRC Press: Boca Raton, 1991, 209
- [22] Chen H, Sangster J, Teng T T, et al. *J. Chem. Eng.*, 1973, **51**: 234
- [23] Wang M, Zhang H, Yang D M, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 2001, **33**: 711
- [24] Howard L S. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Pergamon Press, 1979, **3**(2): 359, 370
- [25] Archer D G. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, **21**: 793
- [26] Rard J A, Clegg S L. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, **42**: 819