

基于共存理论的二元系强电解质水溶液质量作用浓度通用热力学模型

郭汉杰¹, 赵伟洁¹, 李林¹, 杨学民²

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 利用离子-分子共存理论建立了可计算强电解质水溶液组元质量作用浓度的热力学通用模型. 以 KCl-H₂O, CsCl-H₂O, NaCl-H₂O 及 BaCl₂-H₂O 二元系为示例, 计算了上述 4 个二元系在温度为 298.15 K、质量摩尔浓度在 0.2 mol/kg 到饱和浓度范围内的组元质量作用浓度. 热力学模型计算的以纯物质为标准态、以摩尔分数为浓度单位的组元质量作用浓度经过转换后, 与文献报道的以无限稀为标准态、以质量摩尔浓度为浓度单位的组元活度可良好吻合. 这说明本工作建立的强电解质水溶液的质量作用浓度热力学模型可用于预测组元活度, 基于强电解质水溶液中存在离子和分子结构的推断是合理的, 质量作用浓度在计算的组元浓度范围内遵守质量作用定律.

关键词: 质量作用浓度; 活度; 电解质溶液; 共存理论; 转换系数

中图分类号: TQ013.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)02-0347-07

1 前言

众所周知, 组元活度是表征溶液组元反应能力的常用参数^[1]. 以电解质溶液为例, 虽然其在化工、湿法冶金、环境化学、生物化学、地球化学及盐湖卤水资源等领域得到广泛应用^[2], 但由于电解质溶液的种类繁多, 一些电解质溶液的活度系数数据不完整, 且活度系数与组元浓度的规律尚有不同的表达式, 一些电解质溶液的组元不仅以离子形态存在, 有些也以分子形态存在. 因此, 难以采用传统的活度计算方法准确地表达某些电解质溶液组元的活度. 为了预测活度系数数据不全的电解质水溶液的组元活度, 研究对电解质水溶液具有普遍适用性的新型活度计算方法是十分必要的.

基于溶液中存在离子和分子的客观事实, 张鉴^[3,4]提出的溶液离子-分子共存理论在以冶金炉渣、金属熔体和熔盐为代表的溶液体系已得到良好应用. 离子-分子共存理论的实质是基于溶液中同时存在离子、简单分子和复合分子的假设, 建立离子、简单分子和复合分子的化学平衡关系, 根据已有的化学平衡热力学数据计算组元的摩尔分数, 并将其定义为质量作用浓度.

为了探索将离子-分子共存理论应用到水溶液的可能性, 本工作选用公认的电离程度较完全的强电解质水溶液为研究对象, 根据水溶液中强电解质溶液的基本性质, 利用离子-分子共存理论定义的质量作用浓度概念, 建立了用于计算强电解质溶液质量作用浓度的通用热力学模型, 并以 KCl-H₂O, CsCl-H₂O, NaCl-H₂O 及 BaCl₂-H₂O 四个强电解质水溶液体系为例, 验证建立的

热力学模型的适用性, 考察了通用热力学模型计算的组元质量作用浓度和组元活度的关系, 证明了以通用热力学模型计算的质量作用浓度替代强电解质水溶液活度的可能性.

2 基于共存理论的二元系强电解质水溶液通用热力学模型

强电解质在水溶液中可全部电离为离子, 且正离子和负离子电荷数量相等, 以保持其电中性. 然而, 强电解质水溶液中还存在一定量的分子^[5,6], 如存在固液相同成分水合盐和异成分水合盐分子^[6]. 以 Mn(NO₃)₂-H₂O 二元系^[7]为例, 该体系可生成两种水合盐 Mn(NO₃)₂·6H₂O 及 Mn(NO₃)₂·3H₂O 分子. 因此, 采用离子-分子共存理论表述强电解质水溶液的结构是可能的.

2.1 二元系强电解质水溶液的热力学模型

2.1.1 假设条件

根据强电解质水溶液同时存在离子和分子的事实, 基于离子-分子共存理论, 本工作建立的强电解质水溶液质量作用浓度模型需作如下假设:

(1) 以氯化物(ECl, E 代表金属元素)强电解质水溶液为例, 其中存在 E⁺, Cl⁻, H₂O 和水合盐等分子. 溶液中电离的正、负离子在溶液中各占一个结构单元, 但以离子对(E⁺+Cl⁻)的形式参加化学反应.

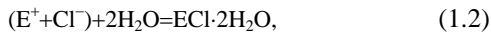
(2) 水溶液中简单离子、水分子和水合盐分子间存在如下动态平衡反应:

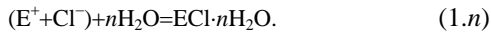


收稿日期: 2007-01-11, 修回日期: 2007-03-02

基金项目: “十一五”国家重点图书和国家科学技术著作出版基金资助项目

作者简介: 郭汉杰(1957-), 男, 山西省河津市人, 博士, 副教授, 冶金物理化学专业; 杨学民, 通讯联系人, Tel: 010-82622893-804, E-mail: yangxm71@home.ipe.ac.cn.



$$\vdots$$


(3) 水溶液的结构单元在研究的成分范围内具有连续性.

(4) 水溶液内部各组元间的化学反应服从质量作用定律.

根据共存理论可知, 各组元的质量作用浓度 N_i 是服从质量作用定律的浓度, 即

$$N_i = n_i / \Sigma n_i, \quad (2)$$

其中, n_i 为组元 i 的平衡摩尔数, Σn_i 为水溶液组元的平衡总摩尔数. 因此 N_i 为该组元的活度, 其物理意义为组元 i 的摩尔分数.

2.1.2 二元系通用热力学模型

根据以上假设, 以 $ECl-H_2O$ 为代表的强电解质二元系水溶液中结构单元为 E^+ , Cl^- 离子, H_2O , $ECl \cdot H_2O$, $ECl \cdot 2H_2O$, \dots , $ECl \cdot nH_2O$ 等分子, 则平衡溶液的组成摩尔数分别表达为 $p = n_{E^+} = n_{Cl^-}$, $q = n_{H_2O}$, $z_1 = n_{ECl \cdot H_2O}$, $z_2 = n_{ECl \cdot 2H_2O}$, \dots , $z_n = n_{ECl \cdot nH_2O}$; 平衡溶液的组元质量作用浓度分别表达为 $N_1 = N_{ECl}$, $N_2 = N_{H_2O}$, $N_3 = N_{ECl \cdot H_2O}$, $N_4 = N_{ECl \cdot 2H_2O}$, \dots , $N_{n+2} = N_{ECl \cdot nH_2O}$; Σn_i 为平衡溶液组元的平衡总摩尔数. 因此, 式(1)所示以组元摩尔分数为基准的化学反应平衡常数为

$$K_1 = N_3 / (N_1 N_2), K_2 = N_4 / (N_1 N_2^2), \dots, K_n = N_{n+2} / (N_1 N_2^n). \quad (3)$$

因此, 组元的质量作用浓度 N_i 为

$$N_1 = 2p / \Sigma n_i, N_2 = q / \Sigma n_i, N_3 = K_1 N_1 N_2 = z_1 / \Sigma n_i, \dots, N_{n+2} = K_n N_1 N_2^n = z_n / \Sigma n_i. \quad (4)$$

定义 $b = \Sigma n_{ECl}$ 代表配制溶液时 ECl 的摩尔数, $a = \Sigma n_{H_2O}$ 代表配制溶液时 H_2O 的摩尔数. 应说明的是, 式(4)中 ECl 的质量作用浓度表达式 $N_1 = 2p / \Sigma n_i$ 中的 2 代表强电解质 ECl 电离为正、负 2 个离子, 在溶液中占 2 个结构单元. 根据质量作用定律, a 和 b 可由下式计算:

$$a = (N_2 + K_1 N_1 N_2 + 2K_2 N_1 N_2^2 + \dots + nK_n N_1 N_2^n) \Sigma n_i, \quad (5)$$

$$b = (N_1 / 2 + K_1 N_1 N_2 + K_2 N_1 N_2^2 + \dots + K_n N_1 N_2^n) \Sigma n_i. \quad (6)$$

因此, 以 $ECl-H_2O$ 为代表的强电解质二元系中组元的平衡总摩尔数为

$$\Sigma n_i = 2p + q + z_1 + z_2 + \dots + z_n. \quad (7)$$

联立式(5)~(7)可得

$$aN_1/2 - bN_2 + K_1(a-b)N_1N_2 + K_2(a-2b)N_1N_2^2 + \dots + K_n(a-nb)N_1N_2^n = 0. \quad (8)$$

根据水溶液组元的平衡总摩尔分数为 1 的原则可得

$$N_1 + N_2 + K_1(a-b)N_1N_2 + K_2(a-2b)N_1N_2^2 + \dots + K_n(a-nb)N_1N_2^n = 1. \quad (9)$$

由化学反应等温方程可得

$$K_1 = \exp[-\Delta G_1^\ominus / (RT)], K_2 = \exp[-\Delta G_2^\ominus / (RT)], \dots, K_n = \exp[-\Delta G_n^\ominus / (RT)]. \quad (10)$$

联立式(8)~(10)可计算出组元质量作用浓度 N_1, N_2, \dots, N_{n+2} . 因此, 式(8)~(10)为基于共存理论建立的可计算组元质量作用浓度的二元系强电解质水溶液通用热力学模型表达式.

应强调的是, 由上述二元系强电解质水溶液通用热力学模型计算得到的质量作用浓度 N_i 是以纯物质为标准态和以摩尔分数 x_i 为浓度单位, 而大多数文献报道的强电解质水溶液组元活度^[8,9]常以无限稀溶液为标准态和以质量摩尔浓度 m_i (mol/kg) 为浓度单位. 因此, 必须进行不同标准态和浓度单位的换算, 以便相互比较.

2.2 不同浓度单位的活度与活度系数间的换算

任何溶液的组元活度和标准化学位 μ_i^\ominus 均与标准状态的选择有关, 但组元的化学位 μ_i 不变. 当以纯物质为标准态和以摩尔分数 x_i 为浓度单位时, 组元 i 的化学位

$$\mu_i = \mu_{i,R}^\ominus + RT \ln(x_i \gamma_i). \quad (11)$$

以无限稀为标准态、以质量摩尔浓度 m_i 为浓度单位时, 组元 i 的化学位

$$\mu_i = \mu_{i,m}^\ominus + RT \ln(m_i f_i / m_i^\ominus). \quad (12)$$

式(11)和(12)中, $\mu_{i,R}^\ominus$ 为以纯物质为标准态的化学位 (kJ/mol), $\mu_{i,m}^\ominus$ 为以无限稀为标准态的化学位 (kJ/mol), R 为气体常数 [8.314×10^{-3} kJ/(mol·K)], T 为绝对温度 (K), γ_i 为以纯物质为标准态和以摩尔分数 x_i 为浓度单位的活度系数, f_i 为以无限稀为标准态和以质量摩尔浓度 m_i 为浓度单位的活度系数, $m_i^\ominus = 1$ mol/kg. 根据组元 i 的化学位与选取的标准态无关的原则, 则

$$\mu_{i,R}^\ominus - \mu_{i,m}^\ominus = RT \ln[m_i f_i / (x_i \gamma_i m_i^\ominus)]. \quad (13)$$

当 $m_i \rightarrow 0$, 即 $x_i \rightarrow 0$ 时, $f_i = 1$, $\gamma_i = \gamma_i^\ominus$, 因此根据摩尔分数 x_i 和质量摩尔浓度 m_i 的定义可得:

$$m_i = 1000 n_i / (n_A M_A),$$

$$x_i = n_i / (n_A + n_i) = n_i / (1000/18 + n_i) = n_i / (55.6 + n_i) =$$

$$m_i / (55.6 + m_i) \approx m_i / 55.6, \quad (14)$$

其中, n_i 为二元系水溶液溶质的摩尔数 (mol), n_A 为二元系水溶液中溶剂 (即 H_2O) 的摩尔数, M_A 为二元系水溶液中溶剂 (即 H_2O) 的摩尔质量 (18 g/mol). 将式(14)中的 x_i 表达式代入式(13)可得

$$\mu_{i,R}^{\ominus} - \mu_{i,m}^{\ominus} = RT \ln [m_i f_i / (x_i \gamma_i m^{\ominus})] = RT \ln [55.6 / (\gamma_i^{\ominus} m^{\ominus})]. \quad (15)$$

因此

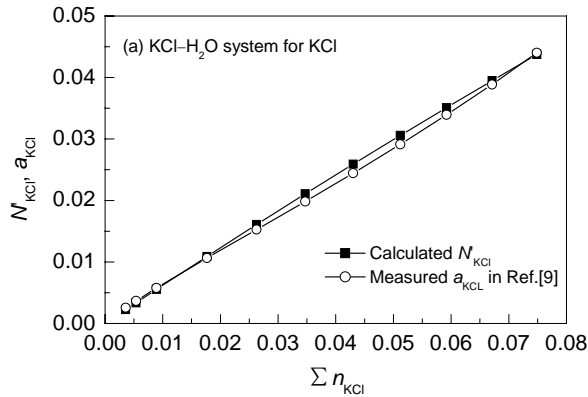
$$\begin{aligned} \gamma_i &= \frac{\gamma_i^{\ominus} m_i}{55.6 x_i} f_i = \left(1 + \frac{m_i}{55.6}\right) \gamma_i^{\ominus} f_i = \\ &\left(1 + \frac{x_i}{1-x_i}\right) \gamma_i^{\ominus} f_i = \frac{\gamma_i^{\ominus}}{1-x_i} f_i. \end{aligned} \quad (16)$$

本工作计算的水溶液体系中溶质的饱和和摩尔分数 x_i 一般均小于 0.1, 因此在多数情况下 γ_i 可近似利用下式表示:

$$\gamma_i \approx \gamma_i^{\ominus} f_i. \quad (17)$$

显然, 利用通用热力学模型计算的以纯物质为标准态和以摩尔分数 x_i 为浓度单位的组元质量作用浓度与文献[8]报道的以无限稀为标准态和以质量摩尔浓度 m (mol/kg) 为浓度单位的组元活度的转换系数 L_i 为

$$L_i = a_i / N_i = f_i x_i / (\gamma_i x_i) = f_i / \gamma_i. \quad (18)$$



3 计算实例

3.1 KCl-H₂O 体系

3.1.1 确定结构单元

298.15 K 时 KCl 在水中完全电离, 且 KCl 和 H₂O 不能生成水合盐. 因此, KCl 水溶液的结构单元为 K⁺, Cl⁻离子和 H₂O 分子. 若 KCl 的质量摩尔浓度为 m_{KCl} , 根据 2.1.2 节所述的二元系电解质水溶液的通用热力学模型, KCl 和 H₂O 的质量作用浓度 N_i 分别为

$$N_{\text{KCl}} = \frac{2m_{\text{KCl}}}{2m_{\text{KCl}} + 55.6}, \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55.6}{2m_{\text{KCl}} + 55.6}. \quad (19)$$

3.1.2 计算结果与分析

图 1 分别示出了经过标准态和浓度单位转化的 KCl-H₂O 二元系 KCl 和 H₂O 的质量作用浓度 N'_{KCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 和文献[9]报道的 KCl 和 H₂O 的实测活度值 a_{KCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$.

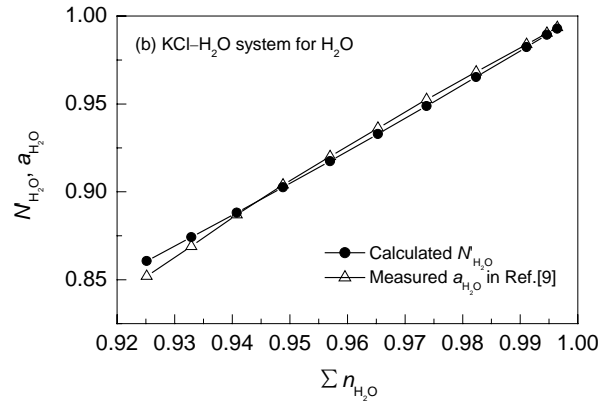


图 1 KCl-H₂O 二元系计算的质量作用浓度 N'_{KCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测活度值 a_{KCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比较

Fig.1 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities of KCl and H₂O in KCl-H₂O system

表 1 四个二元强电解质水溶液质量作用浓度和活度的转换系数

Table 1 Transformation coefficients between calculated mass action concentrations and reported activities for investigated four strong electrolyte binary aqueous solutions

System	KCl-H ₂ O			CsCl-H ₂ O			NaCl-H ₂ O			BaCl ₂ -H ₂ O		
	m_{KCl} (mol/kg)	L_{KCl}	$L_{\text{H}_2\text{O}}$	m_{CsCl} (mol/kg)	L_{CsCl}	$L_{\text{H}_2\text{O}}$	m_{NaCl} (mol/kg)	L_{NaCl}	$L_{\text{H}_2\text{O}}$	m_{BaCl_2} (mol/kg)	L_{BaCl_2}	$L_{\text{H}_2\text{O}}$
0.20	0.359	1.001	1.001	0.20	0.344	1.001	0.20	1.118	0.998	0.20	60.471	0.995
0.30	0.344	1.001	1.001	0.30	0.325	1.001	0.30	1.074	0.997	0.30	56.449	0.992
0.50	0.327	1.002	1.002	0.50	0.302	1.002	0.50	1.020	0.995	0.50	52.531	0.986
1.00	0.306	1.003	1.003	1.00	0.273	1.005	1.00	0.958	0.991	0.70	50.929	0.980
1.50	0.298	1.004	1.004	1.50	0.260	1.007	1.50	0.933	0.986	0.80	50.594	0.977
2.00	0.295	1.004	1.004	2.00	0.252	1.008	2.00	0.925	0.979	1.00	50.443	0.968
2.50	0.296	1.003	1.003	2.50	0.249	1.007	2.50	0.927	0.972	1.20	50.918	0.961
3.00	0.299	1.002	1.002	3.00	0.248	1.008	3.00	0.939	0.964	1.40	51.743	0.952
3.50	0.303	0.999	0.999	3.50	0.247	1.007	3.50	0.957	0.953	1.50	52.392	0.948
4.00	0.309	0.994	0.994	4.00	0.248	1.005	4.00	0.981	0.944	1.60	52.905	0.943
4.50	0.316	0.990	0.990	4.50	0.250	1.003	4.50	1.011	0.933	1.80	54.267	0.933
				5.00	0.252	0.999	5.00	1.046	0.921	2.00	55.700	0.924
				5.50	0.256	0.998	5.50	1.087	0.907			
				6.00	0.259	0.993	6.00	1.133	0.894			
Average	0.314	1.000	1.000		0.269	1.003		1.008	0.960		53.279	0.963

Note: L means transformation coefficient, and m mass mole fraction of solute.

KCl 和 H₂O 质量作用浓度和活度的转换系数 L_{KCl} , $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 见表 1. 从表可看出, 组元 KCl 转换系数 L_{KCl} 较守常, 平均值为 0.314; H₂O 转换系数 $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 也较守常, 平均值为 1.000. 从图 1 可看出, KCl-H₂O 二元系转换后的 KCl 和 H₂O 质量作用浓度值 N'_{KCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测的活度值^[9] a_{KCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 符合较好. 因此可以推论, 该模型计算的质量作用浓度 N' 可良好地反映 KCl 水溶液中组元的反应能力, 即活度; 模型建立过程的假设是可信的, 反映了 KCl 水溶液的结构本质.

3.2 CsCl-H₂O 体系

3.2.1 确定结构单元

298.15 K 时 CsCl 在水中完全电离, CsCl 和水分子不能生成水合盐, 即不存在式(1)所示的动平衡反应. 因此 CsCl 水溶液的结构单元为 Cs⁺, Cl⁻离子和 H₂O 分子. 若 CsCl 的质量摩尔浓度为 m_{CsCl} , 与 3.1.1 节 KCl-H₂O

二元系的热力学模型类似, CsCl 和 H₂O 的质量作用浓度 N_i 分别为

$$N_{\text{CsCl}} = \frac{2m_{\text{CsCl}}}{2m_{\text{CsCl}} + 55.6}, \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55.6}{2m_{\text{CsCl}} + 55.6}. \quad (20)$$

3.2.2 计算结果与分析

模型计算的转换后 CsCl 和 H₂O 组元质量作用浓度 N'_{CsCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 和文献^[9]报道的 CsCl 和 H₂O 的实测活度值 a_{CsCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 示于图 2. 从图可看出, CsCl-H₂O 二元系计算的转换后 CsCl 和 H₂O 质量作用浓度值 N'_{CsCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与文献^[9]报道的实测活度值 a_{CsCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 符合较好; 且如表 1 所示, CsCl 的转换系数 L_{CsCl} 较守常, 平均值为 0.269; H₂O 的转换系数 $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 也较守常, 其平均值为 1.003. 说明建立的 CsCl-H₂O 二元系热力学模型的假设是合理的, 能反映 CsCl 水溶液的结构本质.

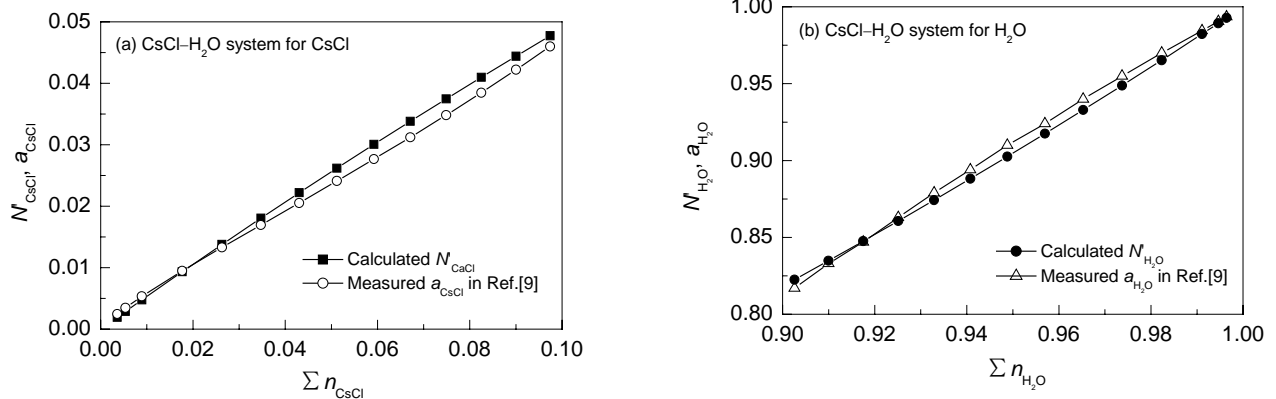


图 2 CsCl-H₂O 二元系计算的质量作用浓度 N'_{CsCl} , $N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测活度值 a_{CsCl} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比较

Fig.2 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities of CsCl and H₂O in CsCl-H₂O system

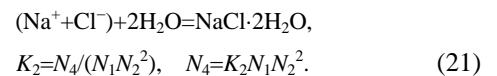
3.3 NaCl-H₂O 体系

3.3.1 确定结构单元

NaCl 和 H₂O 分子在 252.05~273.3 K 的温度范围可结合形成不稳定水合盐 NaCl·2H₂O^[7], 这与基于共存理论研究炉渣结构^[10,11]的观点一致, 即具有固液相异成分熔点的化合物分子也可能存在于炉渣熔体中. 为了检验化合物 NaCl·2H₂O 是否存在, 本工作在建立 NaCl-H₂O 二元系热力学模型时先假定其存在, 通过比较热力学模型计算的组元质量作用浓度 N_i 与文献^[9]报道的实测活度验证假设的合理性.

基于上述分析和假设, NaCl 水溶液的结构单元为 Na⁺, Cl⁻离子及 H₂O 和 NaCl·2H₂O 分子. 同 2.1.2 节, 配制溶液时溶质和溶剂的摩尔数分别为 $b=\sum n_{\text{NaCl}}$, $a=\sum n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡溶液的组成摩尔数分别为 $p=n_{\text{Na}^+}=n_{\text{Cl}^-}$, $q=n_{\text{H}_2\text{O}}$, $z_2=n_{\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$; 平衡溶液的组元质量作用浓度分别为 $N_1=N_{\text{NaCl}}$, $N_2=N_{\text{H}_2\text{O}}$, $N_4=N_{\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$; $\sum n_i$ 为平衡溶液组元

的平衡总摩尔数. 因此, NaCl-H₂O 二元系中的化学平衡为



质量平衡为

$$b = p + z_2, \quad a = q + 2z_2, \quad \sum n_i = 2p + q + z_2. \quad (22)$$

各组元的质量作用浓度 N_i 分别为

$$N_1 = 2p / \sum n_i, \quad N_2 = q / \sum n_i, \quad N_4 = z_2 / \sum n_i. \quad (23)$$

联立式(21)~(23)可得

$$aN_1/2 - bN_2 + (a-2b)K_2N_1N_2^2 = 0. \quad (24)$$

$$N_1 + N_2 + K_2N_1N_2^2 = 1. \quad (25)$$

$$K_2 = (bN_2 - aN_1/2) / [(a-2b)N_1N_2^2]. \quad (26)$$

式(24)和(25)为 NaCl 水溶液质量作用浓度 N_i 的计算模

型, 式(26)用于计算平衡常数. 由于难以从文献中查到 NaCl·2H₂O 的标准生成自由能, 无法采用 NaCl·2H₂O 标准生成自由能推算平衡常数 K_2 . 根据离子-分子共存理论通常采用的活度替代质量作用浓度计算平衡常数的方法^[3,4,10,11], 将文献[9]报道的 NaCl-H₂O 二元系 NaCl 和 H₂O 的活度 $a_{\text{NaCl}}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 视为其质量作用浓度 $N_1=N_{\text{NaCl}}, N_2=N_{\text{H}_2\text{O}}$ 代入式(26), 考察计算出的平衡常数 K_2 是否守常. 计算表明, K_2 在计算的范围内基本守常, 平均值为 1.042. 因此, 将 $K_2=1.042$ 代入式(24)和(25), 即可计算

出 NaCl-H₂O 二元系各组元的质量作用浓度.

3.3.2 计算结果与分析

利用上节所述 NaCl-H₂O 二元系热力学模型计算的转换后组元质量作用浓度 $N'_{\text{NaCl}}, N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 和文献^[9]报道的实测活度 $a_{\text{NaCl}}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 见图 3. 从图可看出, 组元转换后的质量作用浓度 $N'_{\text{NaCl}}, N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 和实测活度^[9] $a_{\text{NaCl}}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 吻合良好; NaCl 和 H₂O 的转换系数 $L_{\text{NaCl}}, L_{\text{H}_2\text{O}}$ 较守常, 平均值分别为 1.008 和 0.960, 见表 1. 这说明, 对 NaCl-H₂O 二元强电解质水溶液, 假定 NaCl·2H₂O 分子存在是合理的.

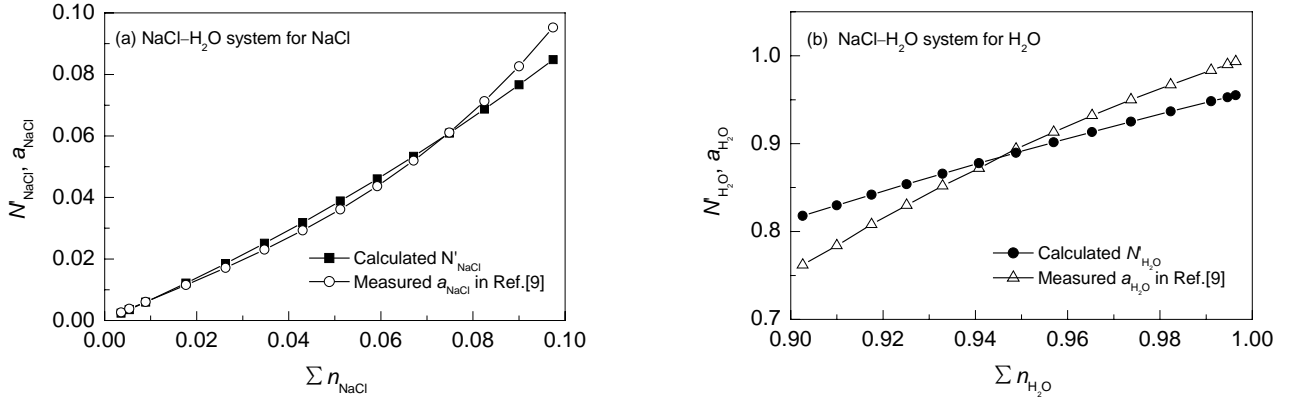


图 3 NaCl-H₂O 二元系计算的质量作用浓度 $N'_{\text{NaCl}}, N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测活度值 $a_{\text{NaCl}}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比较

Fig.3 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities of NaCl and H₂O in NaCl-H₂O system

3.4 BaCl₂-H₂O 体系

3.4.1 确定结构单元

研究表明, BaCl₂ 和水分子在 298.15 K 时可生成水合盐 BaCl₂·H₂O 和 BaCl₂·2H₂O 分子^[12]. 因此, BaCl₂-H₂O 二元水溶液的结构单元为 Ba²⁺, Cl⁻离子及 H₂O, BaCl₂·H₂O 和 BaCl₂·2H₂O 分子. 同 2.1.2 和 3.3.1 节, 配制溶液时溶质和溶剂的摩尔数分别为 $b=\sum n_{\text{BaCl}_2}$, $a=\sum n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡溶液的组成摩尔数分别为 $p=n_{\text{Ba}^{2+}}=n_{\text{Cl}^-}/2$, $q=n_{\text{H}_2\text{O}}$, $z_1=n_{\text{BaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}}$, $z_2=n_{\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$; 平衡溶液的组元质量作用浓度分别为 $N_1=N_{\text{BaCl}_2}$, $N_2=N_{\text{H}_2\text{O}}$, $N_3=N_{\text{BaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}}$, $N_4=N_{\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$, $\sum n_i$ 为平衡溶液组元的平衡总摩尔数. 因此 BaCl₂-H₂O 二元水溶液体系结构单元的化学平衡为

$$\begin{aligned} &(\text{Ba}^{2+}+2\text{Cl}^-)+\text{H}_2\text{O}=\text{BaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}, \\ &K_1=N_3/(N_1N_2), \quad N_3=K_2N_1N_2. \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} &(\text{Ba}^{2+}+2\text{Cl}^-)+2\text{H}_2\text{O}=\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}, \\ &K_2=N_4/(N_1N_2^2), \quad N_4=K_2N_1N_2^2. \end{aligned} \quad (28)$$

质量平衡为

$$b=p+z_1+z_2, \quad a=q+z_1+2z_2, \quad \sum n_i=3p+q+z_1+z_2. \quad (29)$$

各组元的质量作用浓度 N_i 为

$$N_1=3p/\sum n_i, \quad N_2=q/\sum n_i, \quad N_3=z_1/\sum n_i, \quad N_4=z_2/\sum n_i. \quad (30)$$

联立式(27)~(30)可得

$$aN_1/3-bN_2+(a-b)K_1N_1N_2+(a-2b)K_2N_1N_2^2=0, \quad (31)$$

$$N_1+N_2+K_1N_1N_2+K_2N_1N_2^2=1, \quad (32)$$

$$K_i=\exp[-\Delta G_i^\ominus/(RT)] \quad (i=1, 2). \quad (33)$$

式(31)~(33)为可计算 BaCl₂-H₂O 二元系组元质量作用浓度 N_i 的热力学模型. 为验证上述模型的正确性, 确定式(27)和(28)所示反应的平衡常数是关键. 当温度为 298.15 K 时, BaCl₂·H₂O, BaCl₂ 和 H₂O 的标准生成自由能 ΔG_i^\ominus ^[12] 分别为 -1055.63, -810.40 和 -237.13 kJ/mol, 式(27)所示反应的平衡常数 $K_1=26.26$.

同理, 当温度为 298.15 K 时, BaCl₂·2H₂O, BaCl₂ 和 H₂O 的标准生成自由能 ΔG_i^\ominus ^[12] 分别为 -1296.32, -810.40 和 -237.13 kJ/mol, 因此, 可计算出式(28)所示反应的平衡常数 $K_2=110.50$.

将 K_1 和 K_2 带入式(31)和(32), 联立求解可得到 BaCl₂-H₂O 二元系各组元的质量作用浓度.

3.4.2 计算结果与分析

计算的 BaCl₂-H₂O 二元系各组元转换后的质量作用浓度 $N'_{\text{BaCl}_2}, N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 和文献[9]报道的活度 $a_{\text{BaCl}_2}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 见图 4, 可见 $N'_{\text{BaCl}_2}, N'_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测值^[9] $a_{\text{BaCl}_2}, a_{\text{H}_2\text{O}}$ 符合较好; 且 BaCl₂ 转换系数基本守常, L_{BaCl_2} 平均值为 53.3; H₂O 转

换系数 $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 也基本守常, 平均值为 0.963, 见表 1. 因此可推论, 本节建立的 $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 二元系热力学模型的假

设是合理的, 且能够反映 BaCl_2 水溶液的结构本质.

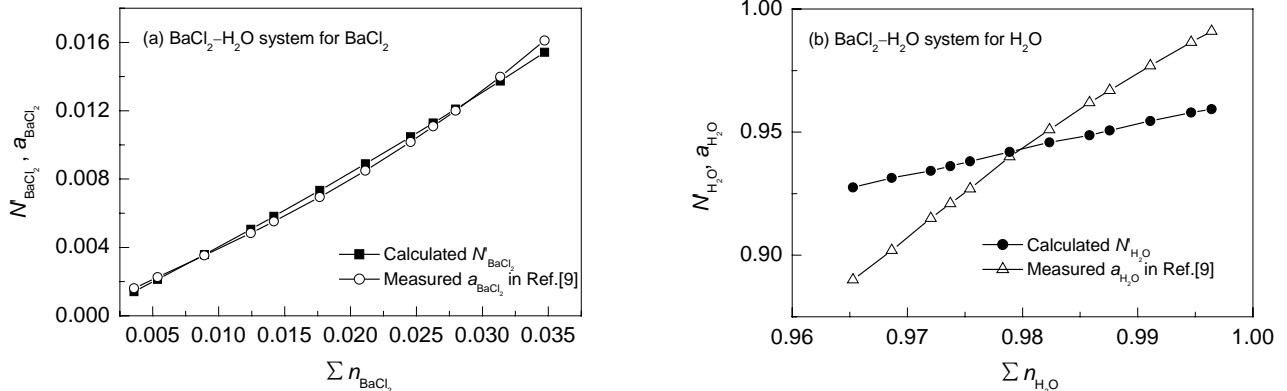


图 4 $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 二元系计算的质量作用浓度 N_{BaCl_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 与实测活度值 a_{BaCl_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比较

Fig.4 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities of BaCl_2 and H_2O in $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system

3.5 概括分析

从上述 4 个二元强电解质水溶液体系的计算结果可看出, 基于共存理论计算的组元质量作用浓度 N_i , 经标准态转换的转换系数 L 是守常的, 转换后的质量作用浓度 N'_i 与实测的以无限稀为标准态、以质量摩尔浓度 m_i 为浓度单位的活度值 a_i 能够良好符合. 这表明: (1) 在冶金炉渣和熔盐溶液中得到很好应用的离子-分子共存理论在强电解质的水溶液所研究的 4 个二元系体系是可以良好使用的, 且在水溶液中假定存在离子、简单分子和复合分子是合理的; (2) 离子-分子共存理论在以二元强电解质水溶液为代表的体系中的成功应用, 为拓展其在强电解质-水三元系、多元系和其他类型水溶液, 如弱电解质水溶液中的应用奠定了基础. 应强调的是, 因为多数水溶液体系中生成水合物的标准自由能或平衡常数尚不完全, 这会为离子-分子共存理论应用到其他类型水溶液体系增加难度.

当然, 有的二元强电解质体系, 如 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系, 在高溶质范围计算出的质量作用浓度和文献报道的活度差别较明显. 这是由于此时溶质接近饱和, 且离子-分子共存理论对于该体系的计算过程将平衡常数取均值会带来一定误差所致.

4 结论

利用离子-分子共存理论建立了强电解质水溶液二元系通用热力学模型, 计算了 4 个强电解质二元系的质量作用浓度, 并与文献报道的实测活度进行比较, 可得出如下结论:

(1) 建立的二元强电解质体系质量作用浓度通用热力学模型对 $\text{KCl-H}_2\text{O}$, $\text{CsCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 及

$\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四个二元系的计算结果与文献报道的实测活度吻合良好.

(2) 可以初步推断强电解质水溶液由正、负离子和水分子、水合盐组成, 且质量作用浓度遵守质量作用定律. 需要指出的是, 由于本工作仅计算了 4 个二元系体系, 对此结论的支持还需要计算更多的二元、三元乃至多元体系.

符号表:

a_i	组元 i 的活度
a	配制二元强电解质溶液时溶剂 H_2O 的摩尔数
b	配制二元强电解质溶液时溶质的摩尔数
f_i	以无限稀为标准态、以质量摩尔浓度 m_i 为浓度单位的活度系数
ΔG_i^\ominus	组元 i 的标准生成自由能 (kJ/mol)
K	以组元摩尔分数为基准的化学反应平衡常数
L_i	以纯物质为标准态、摩尔分数 x_i 为浓度单位的组元 i 质量作用浓度与以无限稀为标准态、以质量摩尔浓度 m_i 为浓度单位的组元活度的转换系数
M_A	二元强电解质溶液中溶剂(即 H_2O)的摩尔质量 (18 g/mol)
m_i	组元 i 的质量摩尔浓度 (mol/kg)
m^\ominus	使对数表达式中的质量摩尔浓度量纲约掉掉的因子 (mol/kg)
n_i	二元强电解质溶液中组元 i 或溶质 i 的摩尔数 (mol)
n_A	二元强电解质溶液中溶剂(即 H_2O)的摩尔数 (mol)
N_i	二元强电解质溶液中组元 i 的质量作用浓度
N'_i	组元 i 转化后的质量作用浓度
p	阳离子 E^+ 或阴离子 Cl^- 的摩尔数
q	未形成水合物的自由 H_2O 的摩尔数
R	气体常数 [8.314×10^{-3} kJ/(mol·K)]
T	绝对温度 (K)
x_i	组元 i 的平衡摩尔分数
Σn_i	二元强电解质溶液中组元的平衡总摩尔数
z_i	水合物 i 的平衡摩尔数
γ_i	以纯物质为标准态、以摩尔分数为浓度单位的活度系数
γ_i^\ominus	以无限稀为标准态与以纯物质为标准态的活度系数之比
μ_i^\ominus	组元 i 标准化学位 (kJ/mol)
$\mu_{i,R}^\ominus$	组元 i 以纯物质为标准态的化学位 (kJ/mol)
$\mu_{i,m}^\ominus$	组元 i 以无限稀为标准态的化学位 (kJ/mol)

参考文献:

- [1] 王卫东. 电解质溶液活度系数的计算方法 [J]. 内蒙古石油化工, 1999, 25(4): 70-77.
- [2] 汪蓉, 李权. 电解质水溶液性质研究进展 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 1999, 22(3): 344-347.
- [3] 张鉴. 关于炉渣结构的共存理论 [J]. 北京钢铁学院学报, 1984, 6(1): 21-29.
- [4] 张鉴. 几种二元熔盐作用浓度计算模型的初探 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 33(5): 515-523.
- [5] 唐有祺. 结晶化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1957. 128-129.
- [6] 天津大学无机化学教研室. 无机化学, 第 2 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 108-109.
- [7] 牛自得, 程芳琴. 水盐体系相图及其应用 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002. 23-25.
- [8] 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005. 9-11.
- [9] Guendouzi M E, Dinane A, Mounir A. Water Activities, Osmotic and Activity Coefficients in Aqueous Chloride Solutions at $T=298.15$ K by the Hygrometric Method [J]. J. Chem. Thermodyn., 2001, 33: 1059-1072.
- [10] 张鉴. CaO-SiO₂ 渣系作用浓度的计算模型 [J]. 北京钢铁学院学报, 1988, 10(4): 412-421.
- [11] 张鉴, 王潮. CaO-Al₂O₃ 渣系各组元作用浓度的计算模型 [A]. 全国特殊刚冶炼学术会议论文集 [C]. 1986. 1-6.
- [12] Donald D W, William H E, Vivian B P, et al. NBS 化学热力学性质表—SI 单位表示的无机物质和 C₁ 与 C₂ 有机物质选择值 [M]. 刘天和, 赵梦月, 译. 北京: 中国标准出版社, 1998. 2282-2283.

A Universal Thermodynamic Model of Calculating Mass Action Concentrations of Components in Strong Electrolyte Binary Aqueous Solutions

GUO Han-jie¹, ZHAO Wei-jie¹, LI Lin¹, YANG Xue-min²

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Lab of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: A universal thermodynamic model which can be applied to calculate mass action concentrations of components in strong electrolyte aqueous solutions has been developed in this work based on the ion-molecule coexistence theory. To verify the new universal thermodynamic model, four binary systems, such as KCl-H₂O, CsCl-H₂O, NaCl-H₂O and BaCl₂-H₂O, are chosen to calculate mass action concentrations of components in a concentration range from 0.2 mol/kg to saturation level at 298.15 K. The present calculated mass action concentrations are based on pure species as standard state and mole fraction as concentration unit. A transformation coefficient is provided to convert the reported activities based on infinite dilution as standard state and mass mole fraction as concentration unit, so that the comparison of the present model with the literature data can be conducted. The transformation coefficients change in a very narrow fluctuation range for each component. The mass action concentrations of components are in good agreement with those of reported activities. Hence, the newly developed universal thermodynamic model can be successfully applied to predict activities of components in other strong electrolyte aqueous solutions and to describe their structure characteristics in aqueous solutions.

Key words: mass action concentration; activity; electrolyte aqueous solution; coexistence theory; transformation coefficient