

RbCl-H₂O 二元系和 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系作用 浓度计算模型

郭汉杰¹, 杨学民², 赵伟洁¹, 焦晋沙¹

(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-分子共存理论建立温度为 298.15 K 时强电解质水溶液二元系 RbCl-H₂O 和三元系 RbCl-RbNO₃-H₂O 作用浓度计算热力学模型。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 RbCl-H₂O 二元系各组元作用浓度经过转换系数转换后, 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吻合良好。RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系的 RbCl 和 RbNO₃ 转换后的作用浓度与文献报道的活度在总离子强度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 和 3.5 mol/kg 时均良好吻合。这说明基于离子-分子共存理论建立的作用浓度计算热力学模型能反映强电解质水溶液 RbCl-H₂O 和 RbCl-RbNO₃-H₂O 的结构特性; 且组元的作用浓度在计算的浓度单位内严格遵守质量作用定律。

关键词: RbCl-H₂O; RbCl-RbNO₃-H₂O; 作用浓度; 活度; 离子-分子共存理论; 转换系数

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

Calculating models of mass action concentrations for RbCl-H₂O binary system and RbCl-RbNO₃-H₂O ternary system

GUO Han-jie¹, YANG Xue-min², ZHAO Wei-jie¹, JIAO Jin-sha¹

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

2. State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100080, China)

Abstract: Thermodynamic models of calculating mass action concentrations of components in RbCl-H₂O binary and RbCl-RbNO₃-H₂O ternary strong electrolyte aqueous solutions were developed based on the ion and molecule coexistence theory at 298.15 K. A transformation coefficient is needed to compare calculated mass action concentration with reported activity because they are obtained at different standard state and concentration unit. The results show that transformation coefficients between calculated mass action concentrations and reported activities of the same components change in a very narrow range. The transformed mass action concentrations of components in RbCl-H₂O binary system are in good agreement with reported activities. The transformed mass action concentrations of RbCl and RbNO₃ in RbCl-RbNO₃-H₂O ternary solution are in good agreement with reported activities a_{RbCl} and a_{RbNO_3} with different constant total ionic strengths as 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 and 3.5 mol/kg, respectively. All those results mean that the developed thermodynamic model of strong electrolyte aqueous solutions can reflect structural characteristics of RbCl-H₂O binary and RbCl-RbNO₃-H₂O ternary strong electrolyte aqueous solutions and the mass action concentration also strictly follows mass action law.

Key words: RbCl-H₂O; RbCl-RbNO₃-H₂O; mass action concentration; activity; coexistence theory; transformation coefficient

20世纪80年代张鉴教授提出的离子-分子共存理论在以二元金属熔体^[1]、二元冶金炉渣^[2]、三元金属熔体^[3-4]、三元冶金炉渣^[5-6]和多元熔渣^[7-8]为代表的熔体中得到良好应用。电解质水溶液的热力学参数,如活度和活度系数,在生化过程^[9-12]、工业生产过程^[13]、湿法冶金、环境化学和地球化学^[14]等领域有重要而广泛的应用。为了预测活度和活度系数数据不全的电解质水溶液组元的活度和其结构本质,研究电解质水溶液作用浓度的热力学模型和方法是十分必要的。

电解质水溶液由离子、简单分子和复杂分子组成。因此依据离子-分子共存理论计算的组元作用浓度与活度一样能反映出电解质水溶液中各组元的反应能力。在离子-分子共存理论成功应用于二元电解质水溶液体系 KCl-H₂O、CsCl-H₂O、NaCl-H₂O、BaCl₂-H₂O^[15]、NaBr-H₂O、LiNO₃-H₂O、HNO₃-H₂O、KF-H₂O^[16]、三元电解质水溶液体系 NaCl-KCl-H₂O^[17]和 NaClO₄-NaF-H₂O^[18]的基础上,为了进一步拓展离子-分子共存理论预报电解质水溶液组元反应能力的适用性,本文作者依据三元系强电解质水溶液作用浓度通用热力学模型^[17]建立了 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系作用浓度的热力学模型。为了便于描述三元系 RbCl-RbNO₃-H₂O 中各组元的性质,本文作者以二元系强电解质水溶液作用浓度通用热力学模型^[15-18]为依据,建立了 RbCl-H₂O 二元系各组元作用浓度热力学模型。

利用本研究建立的 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系作用浓度热力学模型,计算了工作温度为 298.15 K 时 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系中 RbCl 和 RbNO₃ 的作用浓度,并与文献报道的总离子强度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 和 3.5 mol/kg 时的活度进行了比较。由于作用浓度和活度的标准态和浓度单位不同,为了便于比较,需定义不同标准态和浓度单位的活度和作用浓度间的转换系数。

1 作用浓度的计算热力学模型

1.1 假设

强电解质水溶液共存理论基本假设如下:

1) 电解质溶液由电离得到的简单离子(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、Br⁻、F⁻等)和 H₂O、水合盐等分子组成。

其中电离得到的正、负离子在溶液中各占一个结构单元;

2) 简单离子和水分子生成水合盐分子时进行动态平衡反应;

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。

1.2 RbCl-H₂O 二元系作用浓度计算模型

1.2.1 结构单元和计算模型

研究表明^[19],温度为 298.15 K 时 RbCl 在水中完全电离,且 RbCl 和 H₂O 不能生成水合盐。因此 RbCl-H₂O 水溶液的结构单元为 Rb⁺、Cl⁻和 H₂O 分子。配制溶液时 RbCl 的摩尔数为 $b = \sum n_{\text{RbCl}}$, H₂O 的摩尔数为 $a = \sum n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡后溶液中各组元摩尔数分别为 $x = n_{\text{Rb}^+} = n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{RbCl}}$, $y = n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡后电解质溶液的组元作用浓度分别为 $N_1 = N_{\text{RbCl}}$, $N_2 = N_{\text{H}_2\text{O}}$; $\sum x_i$ 为配制溶液时组元 i 的摩尔分数, $\sum n$ 为平衡后溶液组元的总摩尔数。RbCl-H₂O 二元系中溶质和溶液的质量平衡为

$$b=x, a=y, \sum n=2x+y \quad (1)$$

RbCl 和 H₂O 的作用浓度 N_i 分别为

$$N_1 = \frac{2x}{\sum n_i} = \frac{2n_{\text{RbCl}}}{2n_{\text{RbCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

$$N_2 = \frac{y}{\sum n_i} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2n_{\text{RbCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

根据体系中总摩尔分数为 1 的原则,可得下式:

$$N_1 + N_2 = 1 \quad (4)$$

因此,式(2)~(3)为可计算组元作用浓度 N_i 的 RbCl-H₂O 二元系热力学模型。

计算得到的作用浓度 N_1 是以纯物质为标准态以摩尔分数为浓度单位,而文献报道的电解质水溶液各组元的活度系数通常以无限稀溶液为标准态以摩尔分数为浓度单位。因此,必须进行不同标准态的换算,

以便相互比较。转换系数 L_{RbCl} 和转换后的作用浓度 N'_{RbCl} 为

$$L_{\text{RbCl}} = \frac{\alpha_{\text{RbCl}}}{N_{\text{RbCl}}}, N'_{\text{RbCl}} = L_{\text{RbCl}} N_{\text{RbCl}} \quad (5)$$

1.2.2 计算结果和分析

利用热力学模型计算的温度为 298.15 K 时 RbCl-H₂O 二元系组元 RbCl 转换后的作用浓度 N'_{RbCl} 和文献报道^[20]的实测活度 α_{RbCl} 的比较如图 1 所示, 计算得到水的作用浓度 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 与摩尔分数的关系如图 2 所示。从图 1 中可看出, RbCl-H₂O 二元系计算的 RbCl 转换后作用浓度 N'_{RbCl} 和其实测活度 α_{RbCl} ^[20]吻合较好。RbCl-H₂O 二元系中 RbCl 的质量摩尔浓度在 0.1~6.0 mol/kg 范围变化时作用浓度和活度的转换系数 L_{RbCl} 如表 1 所列。从表 1 可看出 RbCl 的转换系数 L_{RbCl} 较守常, 平均值为 0.311 635。因此, 计算的作用浓度可反映 RbCl 在 RbCl-H₂O 二元系溶液的反应能力。可以推论, 本研究中建立的 RbCl-H₂O 二元系水溶液热力学模型的假设是合理可信的, 该模型也反映了 RbCl 二元水溶液的结构本质。

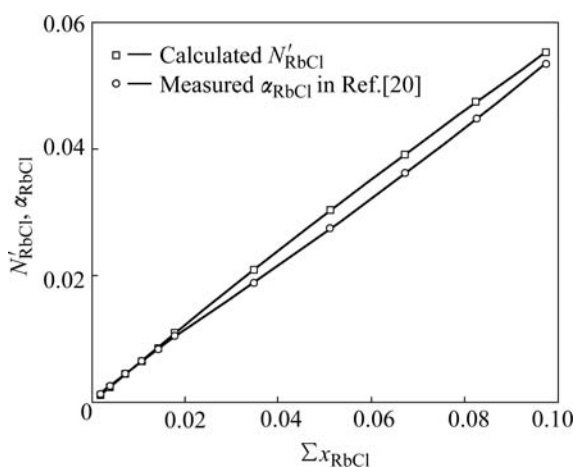


图 1 RbCl-H₂O 二元系 RbCl 的作用浓度 N'_{RbCl} 和实测活度 α_{RbCl} 的比较

Fig.1 Comparison of transformed mass action concentration N'_{RbCl} with reported activity α_{RbCl} of RbCl

1.3 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系作用浓度计算模型

1.3.1 结构单元和计算模型

研究表明^[19], 温度为 298.15 K 时 RbCl 和 RbNO₃ 在水中可完全电离, 且均不和水分子生成水合盐。根据离子-分子共存理论, RbCl-RbNO₃-H₂O 水溶液的结构单元为 Rb⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 离子和 H₂O 分子。配制溶液时 RbCl 和 RbNO₃ 的摩尔数为 $b_1 = \sum n_{\text{RbCl}}$,

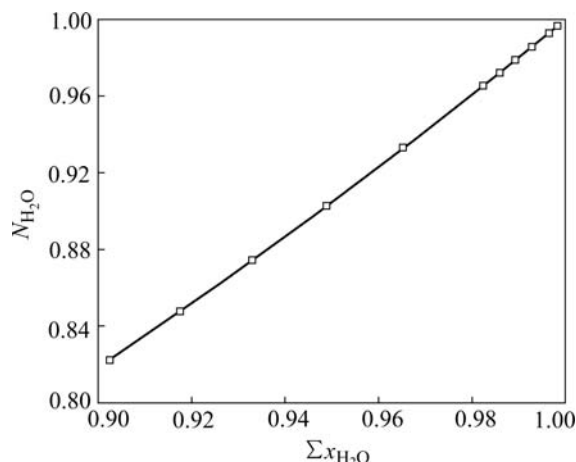


图 2 H₂O 的作用浓度 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 和摩尔分数的关系

Fig.2 Relationship between calculated mass action concentration $N_{\text{H}_2\text{O}}$ and mole fraction of H₂O in RbCl-H₂O binary solution

表 1 RbCl-H₂O 二元系溶液 RbCl 的作用浓度和活度的转换系数

Table 1 Transformation coefficients between calculated mass action concentrations and reported activities of RbCl in RbCl-H₂O solutions

$m_{\text{RbCl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	L_{RbCl}
0.1	0.382 686
0.2	0.355 771
0.4	0.328 329
0.6	0.313 310
0.8	0.303 748
1.0	0.296 650
2.0	0.282 479
3.0	0.281 720
4.0	0.287 054
5.0	0.293 901
6.0	0.302 334

$b_2 = \sum n_{\text{RbNO}_3}$, H₂O 的摩尔数为 $a = \sum n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡后溶液各组元摩尔数为 $x_1 = n_{\text{Rb}^+} = n_{\text{Cl}^-, \text{RbCl}}$, $x_2 = n_{\text{Rb}^+} = n_{\text{NO}_3^-, \text{RbNO}_3}$, $y = n_{\text{H}_2\text{O}}$; 平衡后溶液各组元的作用浓度为 $N_1 = N_{\text{RbCl}}$, $N_2 = N_{\text{RbNO}_3}$, $N_3 = N_{\text{H}_2\text{O}}$; $\sum x_i$ 为配制溶液时组元 i 的摩尔分数; $\sum n$ 为平衡后溶液各组元的总摩尔数。根据质量作用定律, RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系中溶质和溶质的质量平衡为

$$b_1 = x_1, b_2 = x_2, a = y, \sum n_i = 2x_1 + 2x_2 + y \quad (6)$$

RbCl、RbNO₃和H₂O的作用浓度 N_i 分别为

$$N_1 = \frac{2x_1}{\sum n_i}, N_2 = \frac{2x_2}{\sum n_i}, N_3 = \frac{y}{\sum n_i} \quad (7)$$

$$N_1 = N_{\text{RbCl}} = \frac{2n_{\text{RbCl}}}{2n_{\text{RbCl}} + 2n_{\text{RbNO}_3} + 55.6} \quad (8)$$

$$N_2 = N_{\text{RbNO}_3} = \frac{2n_{\text{RbNO}_3}}{2n_{\text{RbCl}} + 2n_{\text{RbNO}_3} + 55.6} \quad (9)$$

$$N_3 = N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55.6}{2n_{\text{RbCl}} + 2n_{\text{RbNO}_3} + 55.6} \quad (10)$$

根据体系中总摩尔分数为1的原则,可得下式:

$$N_1 + N_2 + N_3 = 1 \quad (11)$$

为了比较溶质的作用浓度和活度, RbCl和RbNO₃的转换系数 L_{RbCl} 和 L_{RbNO_3} 以及转换后的作用浓度 N'_{RbCl} 和 N'_{RbNO_3} 定义如下:

$$L_{\text{RbCl}} = \frac{\alpha_{\text{RbCl}}}{N_{\text{RbCl}}}, L_{\text{RbNO}_3} = \frac{\alpha_{\text{RbNO}_3}}{N_{\text{RbNO}_3}} \quad (12)$$

$$N'_{\text{RbCl}} = L_{\text{RbCl}} N_{\text{RbCl}}, N'_{\text{RbNO}_3} = L_{\text{RbNO}_3} N_{\text{RbNO}_3} \quad (13)$$

式(8)~(10)为可计算 RbCl-RbNO₃-H₂O三元系各

组元作用浓度 N_i 的热力学模型。

1.3.2 计算结果和分析

文献[21]给出了总离子强度 I 在0.01~3.5 mol/kg范围内 RbNO₃离子强度分数 v_{RbNO_3} 分别为0、0.2、0.4、0.6和0.8的RbCl-RbNO₃-H₂O三元系中RbCl和RbNO₃实测活度和水的活度。式中总离子强度 I 定义为 $I = m_{\text{RbCl}} + 3m_{\text{RbNO}_3}$, RbNO₃的离子强度分数 v_{RbNO_3} 定义为 $v_{\text{RbNO}_3} = m_{\text{RbNO}_3}/I = m_{\text{RbNO}_3}/(m_{\text{RbCl}} + m_{\text{RbNO}_3})$ 。为了便于比较,本研究中也按 I 和 v_{RbNO_3} 计算了RbCl-RbNO₃-H₂O三元系各组元的作用浓度,计算结果与实测活度^[21]的对比如图3(a)~3(r)所示。从图3(a)~3(r)可看出,转换后的作用浓度 N'_{RbCl} 、 N'_{RbNO_3} 与实测的活度值^[21] α_{RbCl} 、 α_{RbNO_3} 吻合很好。由表2给出的转换系数 L_{RbCl} 和 L_{RbNO_3} 可知,不同总离子强度 I 时, RbCl和RbNO₃的转换系数均较守常。H₂O的作用浓度 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 也以不同的总离子强度 I 列在表2。结合图3和表2可知, RbCl-RbNO₃-H₂O三元系溶液中各组元的活度和计算得到的作用浓度良好吻合,因此离子-分子共存理论可成功应用于该水溶液体系。

应强调的是, Rb⁺为RbCl-RbNO₃-H₂O三元系中组元RbCl和RbNO₃的共有离子,本研究中开发的计算该三元系组元作用浓度的热力学模型并未考虑来自不同组元Rb⁺的交互作用;虽然计算的作用浓度与实测活度值良好吻合,但对共有离子Rb⁺的作用还应进一步研究;转换后的作用浓度和实测活度值良好吻合表

表2 RbCl-RbNO₃-H₂O三元水溶液体系中不同总离子强度和RbNO₃离子强度分数条件下RbCl和RbNO转换系数及H₂O的作用浓度

Table 2 Transformation coefficients L_{RbCl} and L_{RbNO_3} in range of total ionic strength from 0.01 mol/kg to 3.5 mol/kg with different ionic strength fractions of RbNO₃, v_{RbNO_3} and calculated mass action concentration of H₂O in RbCl-RbNO₃-H₂O ternary solution

$I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	v_{RbNO_3}	$m_{\text{RbCl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{RbNO}_3}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	L_{RbCl}	L_{RbNO_3}	$N_{\text{H}_2\text{O}}$
0.01	0	0.010	0	0.449 881	—	0.999 640
	0.2	0.008	0.002	0.449 681	0.448 531	0.999 640
	0.4	0.006	0.004	0.449 481	0.448 281	0.999 640
	0.6	0.004	0.006	0.449 231	0.448 031	0.999 640
	0.8	0.002	0.008	0.449 031	0.447 781	0.999 640
Average of L_i				0.449 461	0.448 156	
0.05	0	0.050	0	0.405 464	—	0.998 205
	0.2	0.040	0.010	0.404 563	0.399 909	0.998 205
	0.4	0.030	0.020	0.403 762	0.398 908	0.998 205
	0.6	0.020	0.030	0.402 912	0.397 907	0.998 205
	0.8	0.010	0.040	0.402 061	0.396 856	0.998 205

续表

Average of L_i					0.403 752	0.398 395	
0.10	0	0.100	0	0.308 475	—	0.996 416	
	0.2	0.080	0.020	0.379 029	0.370 815	0.996 416	
	0.4	0.060	0.040	0.377 527	0.369 061	0.996 416	
	0.6	0.040	0.060	0.376 124	0.367 308	0.996 416	
	0.8	0.020	0.080	0.374 621	0.365 555	0.996 416	
Average of L_i					0.377 567	0.368 185	
0.50	0	0.500	0	0.317 757	—	0.982 332	
	0.2	0.400	0.100	0.313 015	0.286 380	0.982 332	
	0.4	0.300	0.200	0.308 374	0.281 033	0.982 332	
	0.6	0.200	0.300	0.303 834	0.275 837	0.982 332	
	0.8	0.100	0.400	0.299 395	0.270 792	0.982 332	
Average of L_i					0.308 475	0.278 510	
1.0	0	1.000	0	0.294 869	—	0.965 278	
	0.2	0.800	0.200	0.286 931	0.244 953	0.965 278	
	0.4	0.600	0.400	0.279 401	0.236 913	0.965 278	
	0.6	0.400	0.600	0.272 175	0.229 281	0.965 278	
	0.8	0.200	0.800	0.265 255	0.222 106	0.965 278	
Average of L_i					0.279 726	0.233 313	
1.5	0	1.500	0	0.285 200	—	0.948 805	
	0.2	1.200	0.300	0.274 168	0.219 827	0.948 805	
	0.4	0.900	0.600	0.264 111	0.209 872	0.948 805	
	0.6	0.600	0.900	0.254 618	0.200 687	0.948 805	
	0.8	0.300	1.200	0.245 432	0.192 169	0.948 805	
Average of L_i					0.264 706	0.205 639	
2.00	0	2.000	0	0.280 979	—	0.932 886	
	0.2	1.600	0.400	0.266 855	0.201 667	0.932 886	
	0.4	1.200	0.800	0.254 438	0.190 234	0.932 886	
	0.6	0.800	1.200	0.242 953	0.179 990	0.932 886	
	0.8	0.400	1.600	0.231 726	0.170 781	0.932 886	
Average of L_i					0.255 390	0.185 668	
3.00	0	3.000	0	0.280 406	—	0.902 597	
	0.2	2.400	0.600	0.259 855	0.175 392	0.902 597	
	0.4	1.800	1.200	0.243 299	0.161 989	0.902 597	
	0.6	1.200	1.800	0.228 372	0.150 584	0.902 597	
	0.8	0.600	2.400	0.213 182	0.140 913	0.902 597	
Average of L_i					0.245 023	0.157 219	
3.50	0	3.5	0	0.282 336	—	0.888 179	
	0.2	2.8	0.7	0.258 450	0.165 133	0.888 179	
	0.4	2.1	1.4	0.240 284	0.151 151	0.888 179	
	0.6	1.4	2.1	0.223 972	0.139 499	0.888 179	
	0.8	0.7	2.8	0.206 654	0.129 914	0.888 179	
Average of L_i					0.242 339	0.146 424	

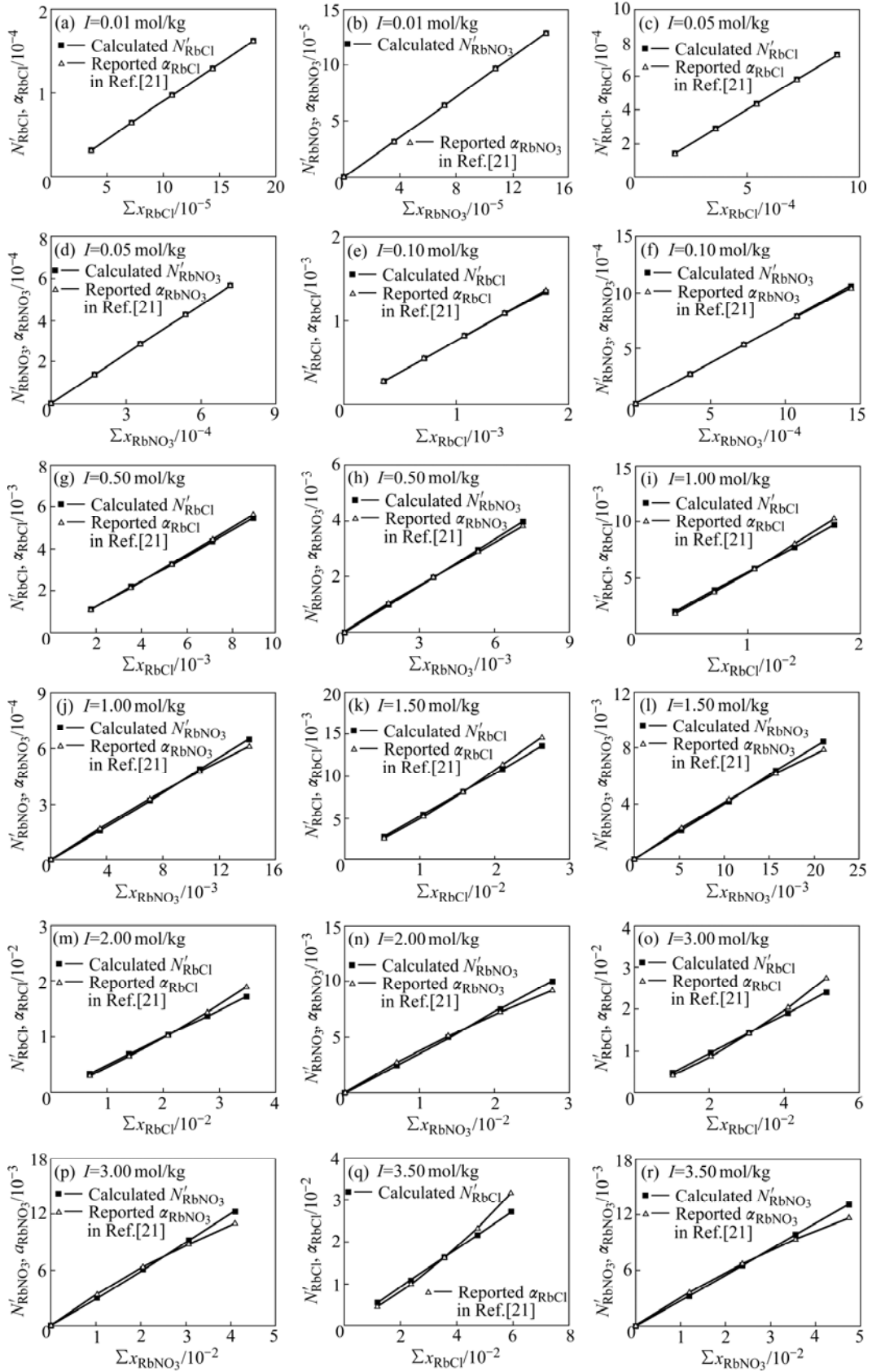


图3 RbCl-RbNO₃-H₂O三元系组元RbCl和RbNO₃的作用浓度 N'_{RbCl} 、 N'_{RbNO_3} 和实测活度值 α_{RbCl} 、 α_{RbNO_3} 在不同总离子强度时的比较

Fig.3 Comparison of mass action concentrations N'_{RbCl} and N'_{RbNO_3} with reported activities α_{RbCl} and α_{RbNO_3} of RbCl and RbNO₃ in RbCl-RbNO₃-H₂O ternary solution with different total ionic strengths (I)

明,依据质量作用定律建立的 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系热力学模型反映了该三元水溶液的结构特性;计算得到的组元质量作用浓度和文献报道的实测活度存在一定的误差,这主要是由于两者采取的标准态不同所致,通过以纯物质为标准态、以摩尔分数作浓度单位的活度测定可望减少这一误差。

2 结论

1) 计算得到的 RbCl-H₂O 二元系和 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系强电解质水溶液各组元的作用浓度和文献报道的活度吻合很好,因此,本研究中提出的 RbCl-H₂O 二元系和 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系组元作用浓度的热力学模型可以预测组元的活度,即反应能力。

2) 质量作用定律和离子-分子共存理论不仅适用于 RbCl-H₂O 二元系强电解质水溶液,而且能成功应用于 RbCl-RbNO₃-H₂O 三元系强电解质水溶液。

3) 计算得到的作用浓度和实测活度之间有少量误差,该问题可望通过以纯物质为标准态、以摩尔分数为浓度单位进行实测活度研究而解决。

REFERENCES

- [1] ZHANG J. Calculation model of mass action concentrations for Mg-Al, Sr-Al and Ba-Al melts and determination of their thermodynamic parameters [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2003, 10(2): 5-9.
- [2] 张 鉴. CaO-SiO₂ 渣系的作用浓度的计算模型[J]. *北京钢铁学院学报*, 1988, 10(4): 412-421.
ZHANG Jian. Calculation model of mass action concentrations CaO-SiO₂ slag system [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1988, 10(4): 412-421.
- [3] ZHANG J. Calculation model of mass action concentrations for Ag-Au-Cu melts [J]. *Rare Metals*, 2002, 21(1): 43-47.
- [4] ZHANG J. Application of the annexation principle to the thermodynamic property study of ternary metallic melts In-Bi-Cu and In-Sb-Cu [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2002, 9(3): 170-176.
- [5] 张 鉴, 袁伟霞. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 熔渣作用浓度计算模型[J]. *北京科技大学学报*, 1995, 17(5): 418-423.
ZHANG Jian, YUAN Wei-xia. Calculation model of mass action concentrations CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag system [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1995, 17(5): 418-423.
- [6] 张 鉴. FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 渣系的作用浓度计算模型[J]. *北京钢铁学院学报*, 1988, 10(1): 1-6.
ZHANG Jian. Calculation model of mass action concentrations FeO-Fe₂O₃-SiO₂ slag system [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1988, 10(1): 1-6.
- [7] 张 鉴. FeO-MnO-MgO-SiO₂ 渣系和铁液间锰的平衡[J]. *北京科技大学学报*, 1992, 14(5): 496-501.
ZHANG Jian. Manganese equilibrium between FeO-MnO-MgO-SiO₂ slags and molten iron [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1992, 14(5): 496-501.
- [8] ZHANG J. Application of the coexistence theory of slag structure to multi-component slag systems [C]// *Proceedings of 4th International Conference On Molten Slags and Fluxes*. Sendai: Sendai International Center, The Iron and Steel Institute of Japan, 1992: 244-249.
- [9] CHAN C K, HA Z Y, CHOI M Y. Study of water activities of aerosols of mixtures of sodium and magnesium salts [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(28): 4795-4803.
- [10] HA Z Y, CHAN C K. The water activities of MgCl₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄, and their mixtures [J]. *Aerosol Sci Technol*, 1999, 31(2/3): 154-169.
- [11] PRUPPACHER H R, KLETT J D. *Microphysics of clouds and precipitation* [M]. Holland: Reidel Publishing Company, 1978.
- [12] MOLINA M J, ZHANG R, WOOLDRIDGE P J, et al. Physical chemistry of the H₂SO₄/HNO₃/H₂O system: implications for polar stratospheric clouds [J]. *Science*, 1993, 261(5127): 1418-1423.
- [13] GOKCEN N A. Determination and estimation of ionic activities of metal salts in water [R]. Report of Investigations No.8372, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1979.
- [14] GUENDOUZI M E, DINANE A. Determination of water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous solutions using the hygrometric method [J]. *J Chem Thermodynamics*, 2000, 32(3): 297-310.
- [15] 郭汉杰, 赵伟洁, 杨学民. 基于共存理论的二元系强电解质水溶液作用浓度通用热力学模型[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(2): 347-353.
GUO Han-jie, ZHAO Wei-jie, YANG Xue-min. A universal thermodynamic model of calculating mass action concentration of components in strong electrolyte binary aqueous solutions [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(2): 347-353.
- [16] GUO H J, ZHAO W J, YANG X M. Calculating models of mass action concentrations for NaBr(aq), LiNO₃(aq), HNO₃(aq), and KF(aq) binary solutions [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 14(3): 204-211.

- [17] ZHAO W J, GUO H J, YANG X M. A universal thermodynamic model of calculating mass action concentrations for components in ternary strong electrolyte aqueous solution and its application in NaCl-KCl-H₂O system [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 15(3): 1-7.
- [18] 赵伟杰. 电解质水溶液作用浓度的热力学模型[D]. 北京: 北京科技大学, 2007.
ZHAO Wei-jie. Thermodynamic model of mass action concentrations in electrolyte aqueous solutions [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2007.
- [19] DONALD D W, WILLIAM H E, VIVIAN B P, PICHARD H S, IVA H, SYLVIA M B, KENNETH L C, RALPH L N. NBS 化学热力学性质表[M]. 刘天和, 赵梦月, 译. 北京: 中国标准出版社, 1998.
DONALD D W, WILLIAM H E, VIVIAN B P, PICHARD H S, IVA H, SYLVIA M B, KENNETH L C, RALPH L N. The NBS tables of chemical thermodynamic properties [M]. LIU Tian-he, ZHAO Meng-yue, transl. Beijing: Chinese Standards Press, 1998.
- [20] РАБИНОВИЧ В А, ХАВИН З Я. 简明化学手册[M]. 尹承烈, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983: 651-659.
РАБИНОВИЧ В А, ХАВИН З Я. Concise handbook of chemistry [M]. YIN Chen-lie, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 651-659.
- [21] ZHANG J, HUANG Y, XIA S P. Experimental determination and prediction of activity coefficients of RbCl in aqueous (RbCl+RbNO₃) mixture at $T=298.15$ K [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37: 1162-1167.

(编辑 何学锋)