

利用等压法对 308.15 K 下 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的热力学研究及离子相互作用模型

江冰川, 刘士军, 丁治英, 张维丽

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用等压法测定 308.15 K 时, 浓度范围为 0.045 3~4.948 8 mol·kg⁻¹ 的 NiCl₂-H₂O 体系和离子强度为 0.216 6~6.316 9 mol·kg⁻¹ 的 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的等压平衡浓度, 通过热力学计算得到了不同浓度下溶液体系的渗透系数、水活度以及渗透系数随离子强度的变化规律。采用 Pitzer 离子相互作用模型对实验结果进行参数化研究, 拟合获得了 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系及其子体系 NiCl₂-H₂O 的离子相互作用参数, 计算了 NiCl₂ 在该溶液体系中的平均活度系数; 拟合得到了 NiCl₂-H₂O 溶液的纯盐参数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 和 C^ϕ 分别为 0.386 0、1.269 2、-0.054 2。NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的混盐参数 θ_{NiNH_4} 、 $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$ 分别为 -0.026 0、-0.023 1。Pitzer 模型拟合得到的渗透系数与实验所得结果相吻合。

关键词: 物理化学; 等压法; Pitzer 模型; 渗透系数; 活度系数

中图分类号: O642.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2016)13-1345-07

Isopiestic investigation and ion-interaction model of system NiCl₂-NH₄Cl-H₂O at 308.15 K

JIANG Bingchuan, LIU Shijun, DING Zhiying, ZHANG Weili

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The isopiestic equilibrium molalities of NiCl₂-H₂O system, the concentration of which ranges from 0.045 3-4.948 8 mol·kg⁻¹, and the NiCl₂-NH₄Cl-H₂O system, the ion strength of which ranges from 0.216 6-6.316 9 mol·kg⁻¹ were determined by isopiestic at 308.15 K. The osmotic coefficient, water activity and the rule of the osmotic coefficient varying with ionic strength were obtained through thermodynamic calculation of solution systems at different concentrations. The experiment results were parametrically studied by the Pitzer ion-interaction model. The ion-interaction parameters of the NiCl₂-NH₄Cl-H₂O system and the NiCl₂-H₂O system were obtained by multiple nonlinear regression. The average activity coefficients of NiCl₂ were calculated in the system. The pure salt parameters $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ of NiCl₂-H₂O system were 0.386 0, 1.269 2 and -0.054 2. The parameters of the mixed salt θ_{NiNH_4} , $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$ were -0.026 0, -0.023 1. The osmotic coefficients which obtained by fitting Pitzer model agreed well with the experiment results.

Key words: physical chemistry; isopiestic measurement; Pitzer model; osmotic coefficient; activity coefficient

0 引言

近年来, 采用氨浸法处理含镍物料已较成熟, 可高效地回收有价元素 Ni、Co、Cu、S 等。将氨浸出

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2014CB643401); 国家自然科学基金 (51134007)

作者简介: 江冰川 (1987—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 冶金物理化学

通信联系人: 丁治英, 副教授, 主要研究方向: 物理化学. E-mail: zy.ding@csu.edu.cn

液净化后直接送入电解槽进行电积沉镍的工艺具有一些独特的优点,许多科研工作者对此进行了大量的研究^[1-8]。其中,氯盐氨配合物体系电积沉镍的效果最好。为更好地指导氯氨体系提镍的工业应用,有必要对 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系及其子体系 NiCl₂-H₂O 的热力学性质进行研究。有关 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 溶液体系及其子体系热力学数据方面已有报道,ROBINSON 等^[1]和 STOKES^[2]总结了 298.15 K 下浓度为 0.118 8~2.123 0 mol·kg⁻¹ 时 NiCl₂-H₂O 体系的等压平衡活度系数数据;SHUL'TS 等^[3]测定了 1.052 1~4.920 3 mol·kg⁻¹ 时 NiCl₂-H₂O 体系的渗透系数;RARD^[4-5]采用等压法测定了 NiCl₂-H₂O 体系浓度范围为 0.299 8~6.136 4 mol·kg⁻¹ 的渗透系数;HOLMES 等^[6]用等压法测定了 382.96 K 和 413.36 K 下 NiCl₂ 和 CoCl₂ 单电解质体系的渗透系数值,并用 Pitzer 方程对数据拟合,得到了模型参数。另外,也有一些研究者采用直接蒸汽压法^[7]和电动势法^[8]等手段研究了 NiCl₂-H₂O 体系 298.15 K 下的热力学性质,但与等压法结果相比有较大偏差。PEARCE 等^[7]测定了 298.15 K 下 NiCl₂ 的活度系数,还研究了 298.15 K 下 NiCl₂ 的蒸汽压及其他多种热力学数据。但有关 NiCl₂ 溶液体系的研究大部分在室温条件下进行,而实际工业生产中往往涉及的温度较高,因此本文拟对 308.15 K 温度下 NiCl₂ 溶液体系的热力学性质进行研究。而对于 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 三元体系的热力学研究尚未见报道。

本文采用等压法研究 308.15 K 下 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 混合体系及 NiCl₂-H₂O 体系的渗透系数、水活度和离子平均活度系数,通过 Pitzer 离子相互作用模型计算得到混盐参数和纯盐参数,由此得到 NiCl₂ 和 NH₄Cl 的平均活度系数,以期为镍湿法冶金中 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的电积工艺提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及储备液配制

NaCl 和 CaCl₂ 储备液分别采用 99.99% 的 NaCl (Alfa Aesar 化学有限公司) 和 99.99% 的 CaCl₂·6H₂O (Alading 试剂公司) 加高纯二次水 (KAM1-Synergy UV 超纯水系统, 美国) 配制而成,其浓度由灼烧重量法标定,5 个平行样的质量摩尔浓度相对偏差小于 0.05%。不同浓度的参考溶液采用质量稀释法由 NaCl、CaCl₂ 储备液制备得到。

NiCl₂ 和 NH₄Cl 储备液分别采用 99.99% NiCl₂·6H₂O (Alfa Aesar 化学有限公司) 和 99.5% 的 NH₄Cl (Alfa Aesar 化学有限公司) 加高纯二次水配制,浓度经 AgCl 沉淀法标定,5 个平行样的质量摩尔浓度相对偏差小于 0.05%。不同浓度的待测溶液采用质量稀释法由 NiCl₂ 储备液制备得到。

等压法装置为实验室自制,主要由 4 个部分组成:1) 抽真空和通洁净干燥空气系统;2) 密封不锈钢等压箱;3) 恒温水槽,控温精度 ±0.01 K;4) 转动装置。详细说明参考文献[9]~[10]。

1.2 实验方法

先将 4 个带盖等压小杯 (1, 2, 3, 4) 和带盖等压大杯精确称重,然后将 1 和 3 杯放入较高浓度 NaCl 标准参考溶液,2 和 4 杯放入较低浓度 NaCl 标准参考溶液。在较高的 NiCl₂ 浓度时,由于 NaCl 参比溶液不能满足要求,本实验改用 CaCl₂ 作参比溶液。实验大杯放入待测的溶液,为缩短平衡所需时间,称取溶液时需计算各杯溶液的浓度,确保其水活度较接近。达到平衡后依次称重,可得各杯中溶液的质量,并可计算得到各溶质的质量摩尔浓度。称取时 4 个小杯中参比溶液的质量约为 1.4~1.6 g,大杯中待测溶液的质量约为 4.5 g。将等压箱密封后,缓慢抽真空至压强接近待测溶液的饱和蒸汽压,时间约 30 min。将整个等压箱体置于水系恒温槽中,箱体倾斜角度 π/12,恒温槽温度恒定在 (35.00±0.01) °C。5~8 d 后系统即可达到平衡,平衡结束后,取出等压箱,缓慢向其中充入清洁干燥的空气至常压,然后打开等压箱,取出等压杯并再次准确称量,得到各杯中溶液的质量,计算得到此时溶质的质量摩尔浓度。4 个参考溶

液质量摩尔浓度的相对偏差小于 0.20%时, 认为已达到等压平衡。

2 结果与讨论

2.1 体系等压平衡浓度与溶液渗透系数

根据等压法原理可知, 待测溶液与参考溶液达到等压平衡时, 两者的水活度相等, 可用式 (1) 表示; 待测溶液的渗透系数可由式 (2) 计算得到:

$$\ln a_w = -\phi^* \cdot M_w v^* m^* / 1\ 000, \quad (1)$$

$$\phi = v^* m^* \phi^* / v m, \quad (2)$$

其中, a_w 为待测溶液的水活度; M_w 为水的摩尔质量, 本文取 $18.016\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ϕ^* 和 ϕ 分别为参考溶液和待测溶液的渗透系数, 参考溶液 NaCl 和 CaCl_2 的值由文献[11]所提供的关系式计算得到; v^* 和 v 分别为参考溶液和待测溶液中 1 mol 溶质在水中完全电离时产生阴、阳离子的物质的量之和; m^* 和 m 分别为平衡时参考溶液和待测溶液溶质的质量摩尔浓度。

由本实验测定得到参考溶液的平衡质量摩尔浓度, 以及文献中参考溶液渗透系数与浓度的关系式, 并结合式 (1), 可得溶液水活度; 再由计算得到的待测溶液平衡质量摩尔浓度, 并结合式 (2), 即可得 308.15 K 下待测溶液 $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系各浓度下的渗透系数, 所得结果如表 1、表 2 所示。由表 2 可以看出, 混合体系中渗透系数随离子强度的增大而增大, 并且 NiCl_2 浓度更高时, 渗透系数增大更快, 说明 Ni^{2+} 和水分子结合能力更强。

表 1 308.15 K 下 $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的等压平衡浓度、渗透系数、水活度

Tab. 1 Isopiestic equilibrium molalities, osmotic coefficients and water activities of $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 308.15 K

序号	$m_{\text{NiCl}_2}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{NaCl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ^*	ϕ_{exp}	$a_{w,\text{exp}}$
1	0.045 3	0.061 5	0.939 8	0.849 3	0.997 9
2	0.093 3	0.127 4	0.928 2	0.845 2	0.995 7
3	0.197 6	0.272 3	0.921 7	0.847 0	0.991 0
4	0.561 1	0.856 4	0.933 0	0.949 4	0.971 6
5	0.584 2	0.891 5	0.934 4	0.950 5	0.970 4
6	0.817 3	1.315 6	0.953 4	1.023 1	0.955 8
7	0.979 9	1.627 1	0.969 8	1.073 5	0.944 7
8	1.045 7	1.760 2	0.977 2	1.097 8	0.939 8
9	1.252 3	2.187 8	1.001 7	1.166 6	0.924 1
10	1.551 0	2.833 6	1.040 5	1.267 2	0.899 2
11	1.565 0	2.871 1	1.042 8	1.275 4	0.897 7
12	1.832 8	3.488 7	1.082 5	1.373 7	0.872 8
13	1.921 4	3.712 2	1.097 7	1.413 8	0.863 4
14	1.966 5	3.793 7	1.103 3	1.419 0	0.860 0
15	2.145 3	4.197 2	1.132 4	1.477 0	0.842 6
16	2.202 4	4.351 8	1.144 0	1.507 0	0.835 8
17	2.481 0	2.482 4	1.566 4	1.567 2	0.810 4
18	2.496 2	2.504 8	1.543 9	1.549 2	0.811 3
19	2.620 8	2.625 1	1.589 8	1.592 5	0.798 0
20	3.141 4	3.106 1	1.778 3	1.758 3	0.741 9
21	3.497 7	3.417 0	1.902 5	1.858 6	0.703 7
22	3.897 7	3.757 3	1.778 3	1.965 1	0.696 8
23	4.948 8	4.564 8	2.349 1	2.166 8	0.560 1

注: 从第 17 组开始, 参比改为 CaCl_2 溶液

表 2 308.15 K 下 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的等压平衡浓度与渗透系数、水活度Tab. 2 Isopiestic equilibrium molalities, osmotic coefficients and water activities of NiCl₂-NH₄Cl-H₂O system at 308.15 K

序号	$m_{\text{NiCl}_2}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	离子强度 $I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{NaCl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ^*	ϕ_{exp}	$a_{\text{w,exp}}$
1	0.054 1	0.054 3	0.216 6	0.127 4	0.928 2	0.872 9	0.995 7
2	0.160 1	0.164 8	0.645 1	0.392 6	0.921 5	0.893 4	0.987 0
3	0.333 6	0.360 5	1.361 3	0.856 4	0.933 0	0.928 2	0.971 6
4	0.634 6	0.642 1	2.545 9	1.627 1	0.969 8	0.989 9	0.944 7
5	0.837 7	0.846 2	3.359 3	2.187 8	1.001 7	1.041 2	0.924 1
6	1.063 7	1.077 6	4.268 7	2.833 6	1.040 5	1.102 9	0.899 2
7	1.406 3	1.411 5	5.630 4	3.793 7	1.103 3	1.188 8	0.860 0
8	1.604 7	1.592 5	6.414 7	4.351 8	1.144 0	1.243 5	0.835 8
9	0.223 5	0.106 6	0.777 1	0.416 3	0.921 7	0.868 4	0.986 3
10	0.446 5	0.222 6	1.562 1	0.891 5	0.934 4	0.933 4	0.970 4
11	0.640 1	0.320 0	0.240 2	1.315 6	0.953 4	0.979 9	0.955 8
12	0.842 9	0.410 7	2.939 5	1.762 0	0.977 2	1.028 0	0.939 8
13	1.078 4	0.539 5	3.774 7	2.362 1	1.010 2	1.108 1	0.917 5
14	1.282 3	0.636 5	4.483 4	2.871 1	1.042 8	1.169 5	0.897 7
15	1.522 8	0.765 1	5.333 6	3.488 7	1.082 5	1.238 4	0.872 8
16	1.804 6	0.903 1	6.316 9	4.197 2	1.132 4	1.316 6	0.842 6

2.2 Pitzer 离子相互作用模型的应用

Debye-Hückel 理论适用于离子摩尔浓度较低时的电解质溶液, 而实际溶液浓度较高, 有时甚至会达到 5~6 mol·L⁻¹. 而 Pitzer 离子相互作用模型适用的溶液浓度范围较广阔, 可处理低浓度至较高浓度范围的电解质溶液。

对于 NiCl₂-H₂O 体系, 化简得到 Pitzer 渗透系数方程表达式为

$$\phi = 1 - 2A_\phi \frac{\sqrt{3m}}{(1 + 1.2\sqrt{3m})} + \frac{4m}{3} \times [\beta_{\text{Ni,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Ni,Cl}}^{(1)} \cdot \exp(-2\sqrt{3m})] + \frac{4\sqrt{2}m^2}{3} \times C_{\text{Ni,Cl}}^\phi / 3. \quad (3)$$

在 $T=308.15$ K 时, $A_\phi=0.398 49 \text{ kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ [12]. 式 (3) 中 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 C^ϕ 为待回归的 Pitzer 纯盐参数。

对于 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系, 结合等压测定拟合得到的 NiCl₂-H₂O 和文献[13]中 NH₄Cl-H₂O 单体系的纯盐参数带入化简, Pitzer 渗透系数方程表达式为

$$(\phi - 1) = (2 / \sum_i m_i) [-0.398 49 I^{2/3} / (1.2 I^{1/2}) + m_{\text{Ni}} m_{\text{Cl}} (B_{\text{NiCl}_2}^\phi + ZC_{\text{NiCl}_2}) + m_{\text{NH}_4} m_{\text{Cl}} (B_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\phi + ZC_{\text{NH}_4\text{Cl}}) + m_{\text{NH}_4} m_{\text{Cl}} (\theta_{\text{NiNH}_4} + m_{\text{Cl}} \psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}})], \quad (4)$$

其中, θ_{NiNH_4} 、 $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$ 为混盐参数。

由式 (3)、式 (4), 结合 308.15 K 下 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系和 NiCl₂-H₂O 体系的等压渗透系数数据, 可计算出此温度下体系的纯盐参数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 和 C^ϕ , 混盐参数 θ_{NiNH_4} 、 $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$, 纯盐参数标准偏差依次为 0.005 65、0.072 31 和 0.001 91, 拟合相关系数 $R^2=0.999 8$. 拟合得到的 NiCl₂ 纯盐参数与文献中 298.15, 382.16, 413.36 K 下该体系的纯盐参数列于表 3, 将混盐参数 θ_{NiNH_4} 和 $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$ 列于表 4.

表 3 不同温度时 NiCl₂-H₂O 体系的 Pitzer 离子相互作用参数
Tab. 3 Pitzer ion-interaction parameters of NiCl₂-H₂O system at different temperatures

序号	溶液	T/K	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	标准偏差	参考文献
1	NiCl ₂	298.15	0.347 9	1.581 0	-0.003 7	0.002 0	[14]
2	NiCl ₂	308.15	0.386 0	1.269 2	-0.054 2	0.011 0	本文
3	NiCl ₂	382.96	0.295 5	1.947 0	-0.015 3	0.003 0	[6]
4	NiCl ₂	413.36	0.273 7	1.813 0	-0.017 1	0.002 0	[6]

表 4 308.15K 时 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系的 Pitzer 离子相互作用参数
Tab. 4 Pitzer ion-interaction parameters of NiCl₂-NH₄Cl-H₂O system

θ_{NiNH_4}	$\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}}$
-0.026 0	-0.023 1

将得到的纯盐参数和混盐参数代入式 (4)，计算其渗透系数，NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系和 NiCl₂-H₂O 体系计算值与实验值偏差如图 1 所示。由图 1 可知，两体系的偏差大多分布于±0.01 和±0.02 之内，表明 Pitzer 离子相互作用模型可以很好地描述 308.15 K 下该溶液体系的热力学性质。

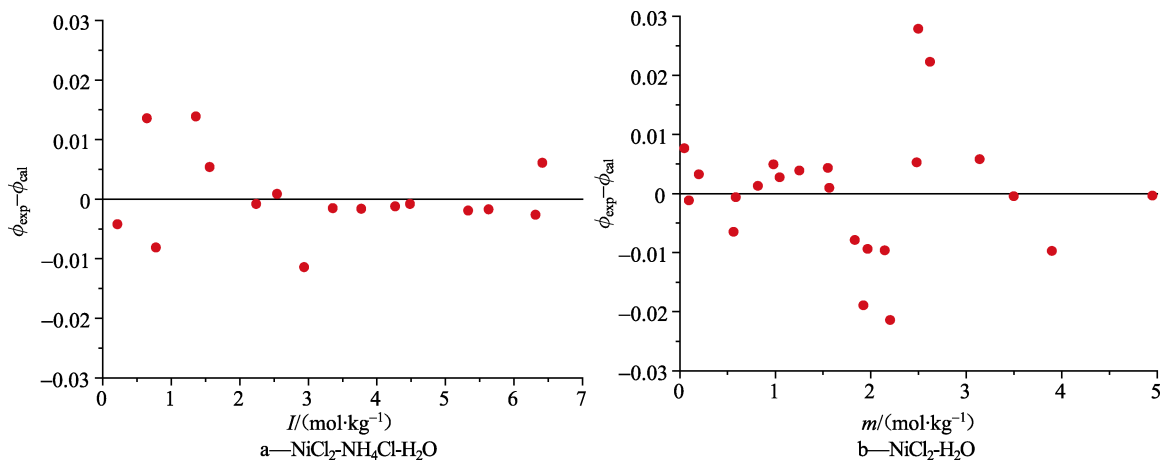


图 1 308.15 K 时 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O (a) 和 NiCl₂-H₂O (b) 体系渗透系数模型计算值与实验值之差

Fig. 1 Deviations of calculated and experimental osmotic coefficients for NiCl₂-NH₄Cl-H₂O (a) and NiCl₂-H₂O (b) system at 308.15 K

2.3 体系组分的平均活度系数

对单一电解质溶液体系，由纯盐参数可直接计算该溶液体系中 NiCl₂ 的平均活度系数，计算公式为

$$\ln \gamma_{\text{NiCl}_2} = 2f^\gamma + \frac{4}{3}m \cdot B_{\text{NiCl}_2}^\gamma + \frac{2}{3} \cdot 2^{3/2} \cdot m^2 \cdot C_{\text{NiCl}_2}^\gamma \quad (5)$$

而对于 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 混合电解质溶液体系，其组分平均活度系数公式为

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}} = & f^\gamma + m_{\text{Cl}^-} (B_{\text{NH}_4\text{Cl}} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}) + m_{\text{NH}_4^+} (B_{\text{NH}_4\text{Cl}} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NH}_4\text{Cl}}) + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} (B_{\text{NiCl}_2} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NiCl}_2} + \theta_{\text{NH}_4^+\text{Ni}^{2+}}) + \\ & m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{Cl}^-} [B'_{\text{NH}_4\text{Cl}} + (2C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \psi_{\text{NH}_4^+\text{Ni}^{2+}\text{Cl}^-})/2] + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} m_{\text{Cl}^-} [B'_{\text{NiCl}_2} + (2C_{\text{NiCl}_2} + \psi_{\text{Ni}^{2+}\text{NH}_4^+\text{Cl}^-})/2] + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} m_{\text{NH}_4^+} (\psi_{\text{Ni}^{2+}\text{NH}_4^+\text{Cl}^-} / 2), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{NiCl}_2} = & 2f^\gamma + 2m_{\text{Cl}^-} (B_{\text{NiCl}_2} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NiCl}_2})/3 + 4m_{\text{Ni}^{2+}} (B_{\text{NiCl}_2} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NiCl}_2})/3 + \\ & 4m_{\text{NH}_4^+} (B_{\text{NH}_4\text{Cl}} + m_{\text{Cl}^-} C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \theta_{\text{Ni}^{2+}\text{NH}_4^+}/2)/3 + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} m_{\text{Cl}^-} [2B'_{\text{NiCl}_2} + (4C_{\text{NiCl}_2} + \psi_{\text{NH}_4^+\text{Ni}^{2+}\text{Cl}^-})/3] + \\ & m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{Cl}^-} [2B'_{\text{NH}_4\text{Cl}} + (4C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \psi_{\text{NH}_4^+\text{Ni}^{2+}\text{Cl}^-})/3] + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} m_{\text{NH}_4^+} (2\psi_{\text{Ni}^{2+}\text{NH}_4^+\text{Cl}^-}/3)/2. \end{aligned} \quad (7)$$

由前面拟合得到的纯盐参数和混盐参数, 代入式 (6) 和式 (7), 即可得到 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系中两种组分的活度系数随离子强度的变化规律, 如图 2 所示。结合表 2 中的数据代入式 (5), 即可得到不同温度下 NiCl₂-H₂O 体系的活度系数随浓度的变化曲线, 如图 3 所示。由图 3 可见, 浓度升高, 平均活度系数先降低后升高; 温度升高, 离子的平均活度系数降低, 推测原因为温度越高, 离子水化数越少, 与谱学研究结果相吻合^[15]。

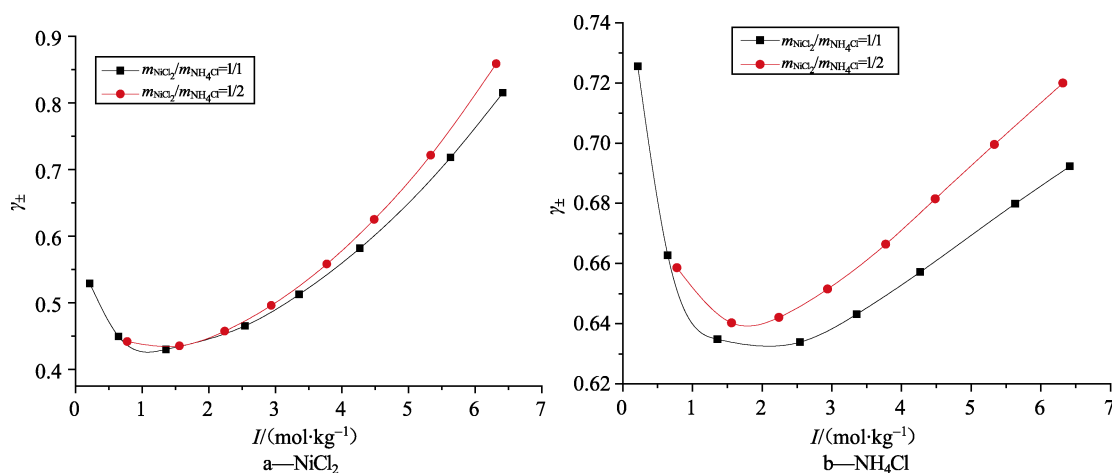


图 2 混合体系中 NiCl₂ (a) 和 NH₄Cl (b) 活度系数随离子强度的变化规律

Fig. 2 Activity coefficients followed by ionic strength of NiCl₂ (a) and NH₄Cl (b) in mixed system

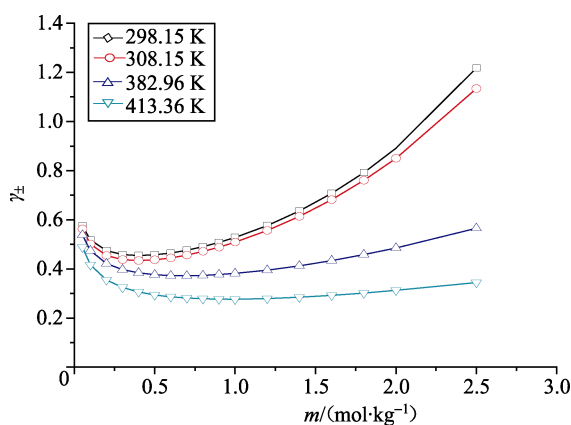


图 3 不同温度下 NiCl₂-H₂O 体系 NiCl₂ 的平均活度系数与浓度关系

Fig. 3 Concentration dependency of average activity coefficients of NiCl₂ at different temperatures for NiCl₂-H₂O system

3 结论

以 NaCl 和 CaCl₂ 为参考溶液, 采用等压法测定了 308.15 K 下 NiCl₂-NH₄Cl-H₂O 体系和 NiCl₂-H₂O 体

系等压平衡浓度, 计算得到了不同浓度下的渗透系数、水活度和活度系数。采用 Pitzer 离子相互作用模型对实验结果进行了参数化研究, 得到了 308.15 K 下 $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系的混盐参数 $\theta_{\text{NiNH}_4} = -0.026 0$, $\psi_{\text{NiNH}_4\text{Cl}} = -0.023 1$, 以及 $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的纯盐参数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 和 C^ϕ 分别为 0.386 0、1.269 2、 $-0.054 2$, 渗透系数计算值与实验值吻合较好, 表明 Pitzer 模型可很好地描述该温度下 $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 混合体系和 $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 也说明了本实验方法和实验设备的可靠性, 本实验丰富了此体系的基础热力学数据, 为工业生产提供了数据参考。

[参考文献] (References)

- [1] ROBINSON R A, STOKES R H, WILSON J M. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution[J]. Transactions of the Faraday Society, 1940, 36: 733-748.
- [2] STOKES R H. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII-Revision of data for all 2:1 and 1:2 electrolytes at 25, and discussion of results[J]. Transactions of the Faraday Society, 1948, 44(5): 295-307.
- [3] SHUL'TS M M, MAKAROV L L, YU-JËNG S, et al. Activity coefficients of NiCl_2 and NH_4Cl in binary and ternary solutions at 25°C[J]. Russ. J. Phys. Chem., 1962, 36: 1181-1183.
- [4] RARD J A. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous nickel dichloride, proseodymium trinitrate, and lutetium trinitrate and solubility of nickel dichloride at 25°C[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1987, 32(3): 334-341.
- [5] RARD J A. Isopiestic investigation of water activities of aqueous NiCl_2 and CuCl_2 solutions and the thermodynamic solubility product of $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1992, 37(4): 433-442.
- [6] HOLMES H F, MESMER R E. Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures IV. NiCl_2 and CoCl_2 [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1981, 13(2): 131-137.
- [7] PEARCE J N, ECKSTROM H C. The vapor pressures and some thermodynamic properties of aqueous solutions of nickel chloride at 25°C[J]. Journal of Physical Chemistry, 1937, 41(4): 563-565.
- [8] HASS K, JELLINEK K. On the activity coefficients of ions[J]. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1932, 162: 153-173.
- [9] ZHOU J, CHEN Q Y, LI J, et al. Isopiestic measurement of the osmotic and activity coefficients for the $\text{NaOH-NaAl(OH)}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 313.2 K[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(18): 3459-3472.
- [10] ZHOU J, CHEN Q, ZHOU Y, et al. A new isopiestic apparatus for the determination of osmotic coefficients[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2003, 35(12): 1939-1963.
- [11] 邓天龙, 姚燕, 张振英, 等. 308.15 K 下 $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 中国科学: 化学, 2010 (9): 1371-1377.
DENG T L, YAO Y, ZHANG Z Y, et al. Thermodynamics properties for aqueous system $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 308.15 K by using Isopiestic method[J]. Scientia Sinica Chimica, 2010(9): 1371-1377. (in Chinese)
- [12] ANANTHASWAMY J, ATKINSON G. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 4. Pitzer-Debye-Huckel limiting slopes for water from 0 to 100°C and from 1 atm to 1 kbar[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1984, 29(1): 81-87.
- [13] 张维丽. 氯化镍-氯化铵-水体系渗透系数的等压测定[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
ZHANG W L. Isopiestic determination of osmotic coefficient for $\text{NiCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ [D]. Changsha: Central South University, 2014. (in Chinese)
- [14] PITZER K S, MAYORGA G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(19): 2300-2308.
- [15] de JONG P, NEILSON G W, BELLISSENT FUNEL M C. Hydration of Ni^{2+} and Cl^- in a concentrated nickel chloride solution at 100°C and 300°C[J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 105: 5155-5159.