



钾明矾溶液水解度计算公式

傅培鑫

(温州市工业科学研究所)

根据盐类水解关系式和水的离子积计算公式,建立了计算盐类水解度和水解产物离解常数的完全方程式。计算值同实验值比较,钾明矾溶液水解度平均偏差为0.6%,离解常数 $pK_b = 11.6 \pm 0.1$,水的离子积 pK_w 平均偏差小于0.06,从而改进了苏联Н.И.Еремин的计算公式。

关键词: 明矾石 盐类水解 水解度 水解产物离解常数 水的离子积

酸法综合利用明矾石提取氧化铝工艺研究中,苏联Н.И.Еремин根据钾明矾溶液水解度实验数据(Al_2O_3 的原始浓度为0.882~0.294摩尔/升,水解温度125°~240°C),提出钾明矾溶液的水解度计算公式和水解产物离解常数 pK_b ,并且用下面公式计算任何温度下水的离子积 K_w ^[1]:

$$\log X = -1.17 + \log \sqrt{\frac{1}{C}} + 0.29C + 0.0016T \quad (1)$$

$$pK_b = -\log K_b = (10.0 \sim 5.9)$$

$$pK_w = -\log K_w(T) = -(24.5 + 0.0349T) \quad (2)$$

然而,水解度计算值同实验值比较平均偏差4.1%; pK_b 波动范围很大; pK_w 计算值同实验值比较,在0°~100°C范围内平均偏差0.23,在100°~300°C范围内平均偏差达3.51,以及建立水解度公式时存在的某些问题尚未被人发觉,1982年《氧化铝生产工艺学》^[2]仍将Еремин水解度公式加以引用。我们考虑这项研究工作的价值和和生产实际的指导作用,认为有必要对盐类水解度公式进行深入研究。

我们研究的结果得出:

(1)钾明矾溶液水解度计算公式:

$$\begin{aligned} \log X = & -1.03 + \log \sqrt{\frac{1}{C}} + 0.297C - 0.46(C - 0.634)^2 \\ & + 0.0014T - 1.07 \times 10^{-5}(T - 458.15)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

(2)钾明矾溶液水解产物离解常数

$$pK_b = 11.6 \pm 0.1$$

1. 推导:

明矾溶液水解属弱碱强酸型盐类水解, 它满足下述关系:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{(CX)^2}{C(1-X)} \quad (4)$$

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{C \cdot K_a}} \cdot \delta \quad \delta = (1-X) \quad (5)$$

式中, X 、 C 、 K_h 分别表示盐类水解度(%), 原始溶液浓度(摩尔/升), 水解常数。

我们由 $K_w(T) = [H^+][OH^-]$ 和 $\frac{d \log K_w(T)}{dT} = \beta(T)$ 基本关系导出水的离子积计算公式^[8]。

$$\log K_w(T) = \alpha_i + \beta_i T \quad (6)$$

式中, $\beta_i = a T_i^b$, $a = 6.87 \times 10^9$, $b = -4.63$ 。

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + (\beta_{i-1} - \beta_i) T_i$$

$$\alpha_0 = \log K_w(T_0) - \beta_0 T_0 = -14.98 - \beta_0 T_0$$

$$T_i \leq T \leq T_{i+1}, \quad i = 0, 1, 2, 3; \quad T \text{ 为绝对温度。}$$

在 $0^\circ \sim 300^\circ \text{C}$ 范围内, (6) 式分为 $0^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ 、 $50 \sim 100^\circ \text{C}$ 、 $100^\circ \sim 200^\circ \text{C}$ 、 $200 \sim 300^\circ \text{C}$ 四个区间, pK_w 计算值同实验值比较^[4,5,6], 平均偏差小于 0.06。

将 (6) 式代入 (5) 式, 且两边取对数

$$\left. \begin{aligned} \log X &= \log K + \sqrt{\frac{1}{C}} + \frac{1}{2} \beta_i T \\ K &= \left(\frac{1}{2} \alpha_i + \log \sqrt{\frac{1}{K_b}} + \log \sqrt{\delta} \right) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} K &= \log X - \left(\log \sqrt{\frac{1}{C}} + \frac{1}{2} \beta_i T \right) \\ pK_b &= 2 \log \sqrt{\frac{1}{K_b}} = 2 \left(K - \frac{1}{2} \alpha_i - \log \sqrt{\delta} \right) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(7)、(8) 式为计算盐类水解度和水解产物离解常数的完全方程式。实际应用时, α_i 、 β_i 可由文献给出, K 值由实验确定。对于 $125^\circ \sim 240^\circ \text{C}$ 钾明矾溶液水解度计算, 文献[1] $\alpha = -24.5$, $\beta = 0.0349$, 无 $\log \sqrt{\delta}$ 项; 本文作者研究结果^[8], 取 $\alpha = -15.35$, $\beta = 8.5 \times 10^{-5}$, $\delta = (1-X)$; 关联值 $K(C_i T_i)$ 同实验值 $K(X_i, C_i T_i)$ 拟合关系, 在表 1 的实验条件下, 由 (9) 式用最小二乘法求出。

$$K(C_i T_i) = X_1 + X_2 C_i + X_3 C_i^2 + X_4 T_i + X_5 T_i^2 \quad (9)$$

$$X_1 = -3.46, \quad X_2 = 0.88, \quad X_3 = -0.46, \quad X_4 = 6.95 \times 10^{-5}, \quad X_5 = -1.07 \times 10^{-5},$$

代入(8)式并化简, 即导出(3)式和 pK_b 值。

2. 验证和讨论:

钾明矾溶液水解度的实验值、计算值及水解产物离解常数列于表1。本文水解度计算值

表1 钾明矾溶液水解度及水解产物离解常数

Table1 Degree of Hydrolysis of Potassium Alum Solution and Dissociation Constant of Hydrolysate

原始浓度 original concentration Al_2O_3 摩尔/升 Al_2O_3 mol/l	水解温度 hydrolyzed temperature °C	水 解 度 % degree of hydrolysis %			pK_b 计算值 pK_b calcd. value	
		实验值(1) experimen- tal value(1)	(3)式计算值 calcd.by equation(3)	(1)式计算值 calcd.by equation(1)	本文作者 calcd.by equation(8)	Еремин from ref.[1]
0.882	125	56	26.2	57.5	11.8	10.0
	150	64	63.1	63.1	11.8	9.3
	175	72	72.4	69.2	11.8	8.5
	200	78	77.6	75.9	11.7	7.7
	225	81	81.3	83.2	11.6	6.8
	240	84	83.2	87.1	11.6	6.3
0.686	125	59	58.9	56.2	11.7	10.0
	150	65	66.1	61.7	11.7	9.2
	175	76	75.9	76.6	11.8	8.4
	200	82	81.3	74.1	11.7	7.6
	225	85	85.1	81.3	11.6	6.7
	240	87	87.1	85.1	11.6	6.3
0.490	125	61	61.7	58.9	11.6	9.8
	150	68	69.2	64.6	11.6	9.0
	175	78	79.4	70.8	11.7	8.3
	200	87	85.1	77.6	11.8	7.5
	225	89	89.1	85.1	11.7	6.6
	240	91	91.2	89.1	11.6	6.1
0.294	125	63	63.1	67.6	11.5	9.4
	150	69	70.8	74.1	11.4	8.7
	175	82	81.3	81.3	11.6	8.1
	200	88	87.1	89.1	11.6	7.3
	225	90	91.2	97.7	11.5	6.4
	240	93	93.3	102.3	11.5	5.9

平均偏差0.6%, $pK_b = 11.6 \pm 0.1$, 而Н.И.Еремин计算公式平均偏差4.1%, pK_b 在10.0~5.9之间波动。实验复证结果表明本文的结果是令人满意的(表2)。而文献[1]水解度计算公式偏差较大和 pK_b 值混乱, 首先基于水的离子积计算误差导致 K 或 pK_b 值的误差。而且 pK_b 和 K_b 变化不符合实验事实, 同盐类水解基本原理也相矛盾。其次, 既然钾明矾溶液具有很高的水解度, Еремин用 $X = \sqrt{\frac{K_w}{C \cdot K_b}}$ 作为建立水解度公式的基础, 即(8)式中 pK_b 的计算无 $\log \sqrt{\delta}$ 项, 以及 K 值关联式作线性方程处理也是不妥的。

本文的研究改进了Н.И.Еремин的计算公式。综合研究明矾溶液体系的相平衡^[7]和化学动力学^[8], 能够为酸法综合利用明矾石的水解工艺优惠条件的选择提供理论依据。

表2 钾明矾溶液在170℃加压水解60分钟时水解度同浓度关系

Table 2 Relationship between Degree of Hydrolysis and Concentration of Potassium Alum Solution under Pressure at 170℃ for 60 Minutes

原始浓度 original concentration Al ₂ O ₃ 摩尔/升 Al ₂ O ₃ mol/l	实验值 experimental value	本文作者 计算值 calculated by equation (3)	Н.И.Еремин 计算值 calculated by equation (1)
0.910	69.3%	67.6%	66.1%
0.841	71.9%	70.8%	66.1%
0.640	74.3%	74.1%	67.6%

参 考 文 献

- [1] Н.И.Еремин, Цветные Металлы, 12, 52(1968).
- [2] 杨重愚等 《氧化铝生产工艺学》 351-352 冶金工业出版社(1982).
- [3] 傅培鑫 科学通报中文版 11, 74, (1982), 英文版 11, 1245 (1982).
- [4] Weast, R. G., Handbook of Chemistry and Physics, 61th Edition, D-168 (1980-1981).
- [5] Dean, John. A. Lange's Handbook of chemistry 11th, 5-7, (1973).
- [6] Taylor, Dale. F. J. Electrochem. Soc., 125, (5) 808(1978).
- [7] А.К.Заполвекни И др, Укр. ХИМ. ж 4, (7) 683(1972).
- [8] Л.И.Шилова, ж.Д.Х., 43, (06) 1234(1970).

FORMULA FOR DEGREE OF HYDROLYSIS OF POTASSIUM ALUM SOLUTION

Fu Peixing

(Industrial Scientific Research Institute of Wenzhou, Zhejiang, Wen zhou)

The full equation for the degree of hydrolysis of salts and the dissociation constant of hydrolysate is established on the basis of the hydrolysate is established on the basis of the hydrolysis relationship for salts

and the expression of ion product of water. To compare the design value with the experimental value, the average deviation of the degree of hydrolysis of the potassium alum solution is 0.6%, dissociation constant $pK_b = 11.6 \pm 0.1$, and the average deviation of the ion product of water pK_w less than 0.06, thus improving the formula established by H.N. EPEMNH of the USSR.

Keywords Alunite hydrolysis of salts degree of hydrolysis dissociation constant of hydrolysate ion product of water