

宽广温度范围的水离子积计算公式

周培根

(贵州农学院基础部, 贵阳)

宽广温度范围的水离子积是在理论上和实际应用上涉及面很广的重要物理化学性质之一。Epemah^[1], 傅培鑫^[2], Quist^[3] 及 Marshall 等^[4] 在总结实验数据的基础上提出了相应的计算水离子积的经验公式; Taylor^[5] 还用热力学方法进行了计算。在饱和蒸气压及 0~300°C 范围内, 以 Marshall-Franck 的经验公式准确度为最高, 并由国际蒸气性质协会(IAPA)于 1980 年公布为计算宽广温度范围的水离子积公式。但是在温度较高(200~300°C)时, 此公式的计算值与实验值之间的误差随温度升高而逐渐增大, 平均误差为 0.033 pK_w 单位。

本文在溶液化学热力学基础上导出了下述经验参数更少而准确度更高的计算公式(推导从略):

$$\text{p}K_w = A + B \ln T + CT + \frac{D}{T} + \frac{E}{T^2}$$

式中, $\text{p}K_w = -\log K_w$, K_w 为水的离子积 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)²; T 为热力学温度(K); 经验参数 A, B, C, D 和 E 系根据 $\text{p}K_w$ 的实验值 (SMB)^[6], 用最小二乘法处理求得, 其值分别为: $A = 615.384$, $B = -96.302$, $C/\text{K}^{-1} = 9.8521 \times 10^{-2}$, $D/\text{K} = -31910$, $E/\text{K}^2 = 2.2181 \times 10^6$ 。

现将本文公式的计算值与公认准确的实验值(SMB)相比较的结果列于表 1, 并分别列出傅培鑫, Taylor 和 Marshall-Franck 公式的计算值以资比较。表 2 则列出四个公式的平均误差。

由表可见, 本文提出的宽广温度范围的水离子积计算公式的准确度是令人满意的。

表 1 水的 $\text{p}K_w$ 值(饱和蒸气压, 0~300°C)

温度(°C)	实 验 值 (SMB) ^[6]	本 文 计 算 值	Marshall-Franck 计算值 ^[4]	Taylor 计算值 ^[5]	傅 培 鑫 计算值 ^[2]
0	14.941	14.945	14.938	—	14.98
25	13.993	13.994	13.995	13.994	14.03
50	13.272	13.271	13.275	13.263	13.13
75	12.709	12.708	12.712	12.700	12.63
100	12.264	12.263	12.265	12.253	12.13
125	11.914	11.913	11.912	11.917	11.97
150	11.642	11.642	11.638	11.657	11.75
175	11.441	11.441	11.432	11.465	11.54
200	11.302	11.302	11.289	11.329	11.33
225	11.222	11.221	11.203	11.241	11.26
250	11.196	11.196	11.191	11.191	11.19
275	11.224	11.223	11.251	11.176	11.12
300	11.301	11.301	11.406	11.189	11.05

表2 各计算公式的 pK_w 计算值的平均误差(以 pK_w 为单位)

计算公式提出者	傅培鑫	Taylor	Marshall-Franck	本文
0~300°C 的平均误差	0.079	0.023	0.015	<0.001
200~300°C 的平均误差	0.085	0.042	0.033	<0.001

参 考 文 献

- [1] Ереман, Н. И., *Цветные металлы*, 1968, 12, 52.
- [2] 傅培鑫, 科学通报, 1982, 11, 704.
- [3] Quist, A. S., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3396.
- [4] Marshall, W. L.; Franck, E. U., *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 1981, 10, 295.
- [5] Taylor, D. F., *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125, 808.
- [6] Sweeton, F. H.; Mesmer, R. E.; Baes, C. F., *J. Solution Chem.*, 1974, 3, 191.

A FORMULA FOR CALCULATING THE ION PRODUCT OF WATER OVER A WIDE RANGE OF TEMPERATURE

ZHOU PEI-GEN.

(Department of Elementary Course, Guizhou Agricultural College, Guiyang)

ABSTRACT

A new formula is suggested for calculating the ion product of water over a wide temperature range. It reads as follows:

$$pK_w = A + B \ln T + CT + \frac{D}{T} + \frac{E}{T^2}$$

where K_w is the ion product of water, in $(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^2$; pK_w , the negative logarithm of K_w (base 10); T , the thermodynamic temperature in K. The respective values for the parameters are $A = 615.384$, $B = -96.302$, $C/K^{-1} = 9.8521 \times 10^{-2}$, $D/K = -31910$, $E/K^2 = 2.2181 \times 10^6$.

When the values of pK_w calculated by the formula are compared with the accurately determined values of Sweeton, Mesmer and Baes within the range from 0 to 300°C, the average error of the formula is less than 0.001 units of pK_w . Obviously, the accuracy of this formula over a wide range of above mentioned temperature is satisfactory.