

多组份电解质溶液热力学

—活度系数和渗透系数与高次极限定律的关联

杨家振

(辽宁大学化学系 沈阳 110036)

宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘 要 自1973年Pitzer电解质溶液理论问世以来,它在海洋学、地球科学、生物学乃至化工中获得了广泛的应用。本文介绍在实际应用中有重要意义的高次极限定律及与活度系数、渗透系数间的关联,它们是Pitzer理论发展的重要组成部份。

关键词: Pitzer, 电解质溶液, 溶液化学

1 • Pitzer—Kim 模型

自从1923年Debye—Huckel建立电解质溶液理论以来,大约有半个世纪,电解质溶液化学没有重大突破。尽管有许多物理化学家企图将Debye—Huckel理论引伸到实际的浓溶液中,但都不尽人意。1971年美国著名物理化学家K. S. Pitzer辞去美国总统科学顾问和斯坦福大学校长以后,回到了加州大学伯克利校区(U. C. Berkeley),潜心从事学术研究。1973年发表了以统计热力学为根据的著名的电解质溶液理论,用这个理论推导出来的活度系数和渗透系数的计算公式,形式上简明、紧凑,可以应用到实际的高浓溶液。Pitzer电解质溶液理论的发表,不仅引起了物理化学家的极大兴趣和重视,同时还引起了地球科学、海洋学、生物学、化工等学科的专家高度重视并竞相应用。1974年K. S. Pitzer和Kim又将Pitzer理论推广应用到任何价型的多种混合电解质溶液,有人称之为Pitzer—Kim模型^[1]。这个模型是从过量Gibbs自由能的维利(Virial)系数展开起始的。所谓过量自由能 G^E 就是混合电解质溶液的真实自由能减去同样组成的理想混合电解质自由能。我们常用 G^E/RT 对 m_i 和 n_w 的适当微分而直接得到渗透系数和活度系数的计算公式:

$$\begin{aligned} \Phi - 1 = & (\partial G^E / \partial n_w) / (RT \sum m_i) = (2 / \sum m_i) - A_\phi I^{3/2} / (1 + b I^{1/2}) + \sum_a \sum_c m_a m_c [B_{ac}^\phi \\ & + (\sum m_z / (Z_c Z_a)^{1/2}) C_{ac}^\phi] + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} [\theta_{cc'} + I \theta'_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \\ & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [\theta_{aa'} + I \theta'_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{cc'a'}] \end{aligned} \quad (1)$$

其中 m_i 为 i 种离子的质量摩尔浓度, n_w 为溶液中水的千克数。电解质的平均活度系数可以表示为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Mx} = & |Z_M Z_x| f' + (2 v_M / v) \sum_a m_a [B_{Ma} + Z C_{Ma} + (v_x / v_M) \theta_{xa}] + (2 v_x / v) \sum_c m_c \\ & [B_{cx} + Z C_{cx} + (v_M / v_x) \theta_{Mc}] + \sum_c \sum_a m_c m_a \{ |Z_M Z_x| B'_{ca} + v^{-1} \\ & [2 v_M Z_M C_{ca} + v_M \psi_{Mca} + v_x \psi_{cax}] \} + (1/2) \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \cdot [(v_x / v) \psi_{cc'x} + |Z_M Z_x| \theta'_{cc'}] \end{aligned}$$

$$+ (1/2) \sum_a \sum_{a'} \cdot m_a m_{a'} \cdot [(V_M/v) \psi_{Maa'} + |Z_M Z_x| \vartheta_{aa'}] \quad (2)$$

$$Z = \sum_a m_a |Z_a| = \sum_c m_c Z_c \quad (3)$$

其中 c 和 c' 为正离子, a 和 a' 为负离子, Z_M 和 Z_x 分别为正离子 M 和负离子 X 的电荷数。 b 是普适常数, $b = 1.2 \text{ Kg}^{-1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ 。 θ , ϑ 和 ψ 是混合参数, B' 和 ϑ' 分别为 B 和 θ 对离子强度的微分。 B 、 B' 和 C 分别为单纯电解质的第二和第三可测得的 Virial 系数项, 其定义为

$$C_{ca} = C_{ca}^\Phi / (2 |Z_c Z_a|^{1/2}) \quad (4)$$

$$B_{ca}^\Phi = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (5)$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (6)$$

$$B'_{ca} = [\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2})] / I \quad (7)$$

其中函数 g 和 g' 为:

$$g(x) = 2[1 - (1+x)\exp(-x)]/x^2 \quad (8)$$

$$g'(x) = -2[1 - (1+x+x^2/2)\exp(-x)]/x^2 \quad (9)$$

$\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$ 为电解质 ca 的特征参数。 $\beta^{(2)}$ 对 2-2 价型和更高价型的电解质是重要的。 因为高价电解质有强烈的静电缔合倾向, 对其它价型时 $\beta^{(2)}$ 可以忽略。 对于至少含一个一价离子的电解质 $\alpha_1 = 2.0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, $\alpha_2 = 0$, 对于 25℃ 时 2-2 价型电解质 $\alpha_1 = 1.4 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, 通常假定 α_1 和 α_2 不随温度和压力变化。

在混合电解质溶液中, 由正、负离子可能组成中性电解质的数目大大地大于正负离子本身的数目, 因此直接使用单个离子活度系数表达式更为方便。

$$\ln \gamma_M = (1/RT) (\partial G^E / \partial m_M) = Z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_a m_a (2\theta_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |Z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (10)$$

$$\ln \gamma_x = Z_x^2 F + \sum_a m_a (2B_{cx} + ZC_{cx}) + \sum_a m_a (2\theta_{xa} + \sum_a m_a \psi_{cxa}) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'x} + |Z_x| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (11)$$

其中 F 的定义为

$$F = -A_\phi [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2})] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \vartheta'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \vartheta'_{aa'} \quad (12)$$

θ , ϑ 和 ψ 是混合参数, 只对混合电解质溶液才有意义。 为了简单起见, 1974 年 Pitzer 和 Kim 假设 θ 主要反映混合电解质之间的短程相互作用力, 与离子强度无关, $\vartheta = 0$ 。 在此基础上, 他们利用含有共同离子的二元电解质混合溶液的实验数据, 确定了 50 多个混合电解质体系的混合参数 θ 和 $\psi^{[1]}$, 数据见表 1。 这些混合参数已被广泛应用。 然而, Friedman 在他所著的“离子溶液理论”一书中^[2]指出, 同号离子混合存在有两个高次极限定律, 其中之一是针对同号离子的不对称混合, 例如 $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ 。 另一个是针对同号离子的对称混合, 例如 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 。 1975 年和 1983 年 Pitzer 已阐明^[3,4], 能够把不对称混合的高次极限定律和 Pitzer 方程结合起来, 推广成为在一定浓度范围内适用的公式, 这种包括高次极限定律的 Pitzer 理论能够很好地解释不对称混合的静电作用, 有人称之为高次静电项。 1988 年 Yang 和 Pitzer^[5]将离子对称混合的高次极限定律与 Pitzer 方程关联, 为精确处理离子对称混合提供了更加准确的理论基础。

表 1

Pitzer 方程的混和参数 θ 和 ψ

体系	实验 数据	最大离 子强度	θ 和 ψ 为零时的 σ	θ	ψ	θ 和 ψ 不等零时的 σ
HCl—LiCl	$\ln\gamma$	5	0.023	0.015	0.000	0.007
HBr—LiBr	$\ln\gamma$	2.5	0.027	0.015	0.000	0.011
HClO ₄ —LiClO ₄	Φ	4.5	0.006	0.015	-0.0017	0.001
HCl—NaCl	$\ln\gamma$	3	0.040	0.036	-0.004	0.002
HBr—NaBr	$\ln\gamma$	3	0.028	0.036	-0.012	0.002
HClO ₄ —NaClO ₄	Φ	5	0.025	0.036	-0.016	0.002
HCl—KCl	$\ln$	3.5	0.014	0.005	-0.007	0.010
HBr—KBr	$\ln\gamma$	3	0.030	0.005	-0.021	0.008
HCl—CsCl	$\ln\gamma$	3	0.082	-0.044	-0.019	0.005
HCl—NH ₄ Cl	$\ln\gamma$	2		-0.019	0.000	
HBr—NH ₄ Br	$\ln\gamma$	3.0		-0.019	0.000	
HCCl—Me ₄ NCl	$\ln\gamma$	0.1	0.003	-0.0		0.003
HCl—Et ₄ NCl	$\ln\gamma$	0.1	0.003	-0.0		0.003
HBr—Pr ₄ NBr	$\ln\gamma$	2.0		-0.17	-0.15	
HBr—Bu ₄ NBr	$\ln\gamma$	1.0		-0.22		
LiCl—NaCl	Φ	6	0.002	0.012	-0.003	0.001
LiNO ₃ —NaNO ₃	Φ	6	0.014	0.012	-0.0072	0.002
LiClO ₄ —NaClO ₄	Φ	2.6	0.003	0.012	-0.0080	0.001
LiOAc—NaOAc	Φ	3.5	0.004	0.012	-0.0043	0.002
LiCl—KCl	Φ	4.8	0.045	-0.022	-0.010	0.003
LiCl—CsCl	Φ	5	0.100	-0.095	-0.0094	0.004
NaCl—Kl	Φ	4.8	0.014	-0.012	-0.0018	0.001
NaBr—KBr	Φ	4	0.009	-0.012	-0.0022	0.003
NaNO ₃ —KNO ₃	Φ	3.3	0.008	-0.012	-0.0012	0.001
Na ₂ SO ₄ —K ₂ SO ₄	Φ	3.6	0.011	-0.012	-0.010	0.004
NaCl—CsCl	Φ	7	0.03	-0.03886	-0.00135	0.001
KCl—CsCl	Φ	5	0.003	0.000	-0.0013	0.001
NaCl—NaF	$\ln\gamma$	1	0.00			
NaCl—NaBr	Φ	4.4	0.001	0.000	0.000	0.001
KCl—KBr	Φ	4.4	0.002	0.000	0.000	0.002
NaCl—NaOH	$\ln(\gamma/\gamma')$	3	0.155	-0.050	-0.006	0.002
KCl—KOH	$\ln(\gamma/\gamma')$	3.5	0.196	-0.050	-0.008	0.008
NaBr—NaOH	$\ln(\gamma/\gamma')$	3	0.225	-0.065	-0.018	0.009
KBr—KOH	$\ln(\gamma/\gamma')$	3	0.212	-0.065	-0.014	0.012
LiCl—LiNO ₃	Φ	6	0.008	0.016	-0.003	0.004
NaCl—NaNO ₃	Φ	5	0.007	0.016	-0.006	0.001
KCl—KNO ₃	Φ	4	0.003	0.016	-0.006	0.001
MgCl ₂ —Mg(NO ₃) ₂	Φ	4	0.008	0.016	0.000	0.002
CaCl ₂ —Ca(NO ₃) ₂	Φ	6	0.014	0.016	-0.017	0.003
NaCl—NaH ₂ PO ₄	Φ	1		0.10	0.00	
KCl—KH ₂ PO ₄	Φ	1		0.10	-0.01	

2、离子非对称混合理论

相同符号不同电荷数的离子非对称混合遵守一个高次极限定律。Friedman 利用 Mayer 提出的电解质集团积分法推导出了这个离子非对称混合高次极限定律。但是单独使用高次极限定律是有困难的, Pitzer 把它与 Pitzer—Kim 混合电解质溶液普适方程相结合, 提出了一个在一定浓度范围内适用的函数。这个函数和极限定律有共同特征, 并与离子的电荷、溶剂的性质及温度有关。当相同符号相同电量的离子混合, 这个函数化为零。

电解质溶液过量自由能 Virial 方程的一般形式是:

$$G^{\text{ex}}/(n_w RT) = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} \quad (13)$$

$f(I)$ 是一个与静电力有关并含有 Debye—Huckel 极限定律的离子强度的函数。 $f(I)$ 的公式形式为:

$$f(I) = -A_\phi(4I/b) \ln(1 + bI_{1/2}) \quad (14)$$

$$A_\phi = (1/3)(2\pi N_0 d_w / 1000)^{1/2} 3/2 \quad (15)$$

$$1 = e^2 / DkT \quad (16)$$

其中 N_0 为 Avogadro 常数, d_w 为溶剂密度, k 为 Boltzmann 常数, D 为介电常数, e 为电子电量, 在 SI 单位制中, 方程(15)分母中应该插入 $4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 为真空电容率。 $\lambda_{ij}(I)$ 是 i 和 j 两粒子(离子或中性分子)成对相互作用的第二维利系数, 是离子强度的函数, μ_{ijk} 是第三维利系数, 它们的数值主要取决于溶质粒子间的短程相互作用。因为单个离子的 Virial 系数不能测得, 必须定义一些可测得 Virial 系数, 对于第二 Virial 系数:

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + |Z_X/2Z_M| \lambda_{MN} + |Z_M/2Z_X| \lambda_{XX} \quad (17)$$

$$\theta_{MN} = \lambda_{MN} - |Z_N/2Z_M| \lambda_{MM} - |Z_M/2Z_{NN}| \lambda_{NN} \quad (18)$$

其中 M, N 为相同符号的离子, X 为相反符号离子。由于 λ 是离子强度函数, B 和 θ 必然是离子强度的函数。在进一步讨论之前, 用可测参数 B 和 θ 代替 λ 和 μ , 把方程(13)改写成:

$$G^{\text{ex}}/(n_w RT) = f(I) + 2\sum_a \sum_c m_a m_c [B_{ca} + ZC_{ca}] + \sum_c \sum_c m_c m_{c'} [\theta_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cca'}/2] + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [\theta_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{caa'}/2] \quad (19)$$

Mayer⁽⁶⁾ 利用集团积分法从理论上很完整地讨论了同号不同价离子的混合, Friedman 将 Mayer 的讨论加以推广并得到了两离子相互作用的过量功焓 A^{Ex} :

$$A^{\text{Ex}}/VkT = -k^3/12\pi + \sum_i \sum_j C_i C_j [(2\pi Z_i Z_j / k^2) J_{ij}(k, Z_i, Z_j, \dots)] \quad (20)$$

其中 V 为体积, k 为 Debye—Huckel 参数, C_i 为体积摩尔浓度, 函数 J 取决于离子内位能和 K 。如果离子间位能 V_{ij} 为:

$$V_{ij} = U_{ij} + Z_i Z_j / r \quad (21)$$

其中 U_{ij} 为短程力位能, 它是距离的函数。那么函数 J 为

$$J_{ij} = -(k^2/Z_i Z_j) \int_0^\infty [\exp(q_{ij} - U_{ij}/KT) - 1 - q_{ij} - q_{ij}^2/2] r^2 dr \quad (22)$$

$$\text{其中 } q_{ij} = -(Z_i Z_j / r) \exp(-kr) \quad (23)$$

方程(20)和方程(12)或方程(19)右边项是非常类似的, 尽管在方程(20)中没有第三 Virial 系数项。由于方程(12)或方程(20)的 Virial 系数是由实验确定的, 质量摩尔浓度和体积摩尔浓度的差别, 功函 A 和自由能 G 的差别等等都可以被吸收进入 Virial 系数之中。 $f(I)$ 中对数展开的第一项是 Debye—Huckel 极限定律, 其全展开项可以合并到第二 Virial 系数之中, 因

此我们可以看出由 Pitzer 理论得到的方程(12)或(19)和由 Friedman 得到的方程(20),在原则上是一致的。〔但是要解出 J 的值,必须有表示离子间短程相互作用力的公式〕

如果我们不作关于短程作用力的详细假设,仅把混合第二 Virial 参数 θ 分成不对称混合造成的静电贡献 $E\theta$,和由短程作用力的贡献 $S\theta$ 。

$$\theta_{MN} = E\theta_{MN} + S\theta_{MN} \tag{24}$$

$$E\theta_{MN} = E\lambda_{MN} - (Z_N/2Z_M)E\lambda_{MM} - (Z_M/2Z_N)E\lambda_{NN} \tag{25}$$

$E\lambda_{MN}$ 可用集团积分的相应项计算得到,当短程力位能为零,即 $U_{ij}=0$ 时

$$E\lambda_{ij} = (Z_i Z_j / 4I) J_{ij} \tag{26}$$

$$J_{ij} = (k^2 / Z_i Z_j) \int_0^\infty (1 + q_{ij} + q_{ij}^2 / 2 - e^{q_{ij}}) r^2 dr \tag{27}$$

$$\text{令 } y = kr \tag{28}$$

$$x = Z_i Z_j I \tag{29}$$

$$q = -(x/y) e^{-y} \tag{30}$$

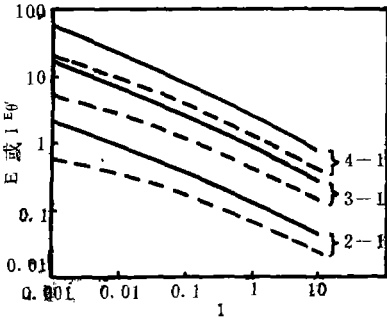
$$J(x) = x^{-1} \int_0^\infty (1 + q + q^2 / 2 - e^q) y^2 dy \tag{31}$$

$$x_{ij} = 6 Z_i Z_j A_\phi I^{1/2} \tag{32}$$

高次静电项 $E\theta_{MN}$ 可以由集团积分表示:

$$E\theta_{MN} = (Z_M Z_N / 4I) [J(X_{MM}) - J(X_{MN})/2 - J(X_{NN})/2] \tag{33}$$

$$E\theta_{MN}' = -(E\theta_{MN}/I) + (Z_M Z_N / 8I^2) [X_{MN} J'(X_{MN}) - (X_{MM}/2) J'(X_{MM})] - X_{NN} J'(X_{NN}) / \alpha \tag{34}$$



只要 M 和 N 所带电量相同,则 $E\theta_{MN}=0$ 。另外 J' 和 J'' 分别为函数 J 的一阶微商和二阶微商。Pitzer 把集团积分 J(x) 和 $J'(x)$ 的近似值列入表 2 中供人使用。图 1 中表示各种不同非对称混合的函数 $E\theta$ 和 $I^E\theta$ 随离子强度的变化。当 $E\theta$ 和 θ 相比较时我们发现,由于 θ 最高达 0.1, 2-1 混合, 3-1, 4-1 混合都是有意义的。

3、非对称混合的数据

图 1 价型为 2-1, 3-1 和 4-1 的离子
不对称混和时 $E\theta$ (实线) $I^E\theta$ (虚线)
随离子强度 I 的变化

HCl-AlCl₃ 和 HCl-BaCl₂ 混合物是我们应用这些方程的最令人感兴趣的体系,其中 HCl 的活度系数通

常是用电动势方法准确测定的。HCl 的活度系数可用公式

$$\ln \gamma_{HCl} = f' + (m_H + m_{Cl}) (B_{Hx} + m_{Cl} C_{HCl} + m_N (B_{NCl} + m_{Cl} C_{NCl} + S\theta_{HN} + E\theta_{HN}) + m_H m_{cl} (B'_{HCl} + C_{HCl}) + m_N m_{cl} (B_{HCl} + C_{NCl} + \psi_{HNCI} / 2) + m_H m_N (E\theta_{HN} + \psi_{HNCI} / 2) \tag{35}$$

$$f = -A_\phi I^{1/2} / (1 + 1.2 I^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + 1.2 I^{1/2}) \tag{36}$$

$$B_{ccl} = \beta_{ccl}^{(0)} + (2\beta_{ccl}^{(1)} / \alpha^2 I) [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2})] \tag{37}$$

$$B'_{ccl} = (2\beta_{ccl}^{(1)} / \alpha^2 I) [-1 + (1 + \alpha I^{1/2} + \alpha^2 I / 2) \exp(-\alpha I^{1/2})] \tag{38}$$

$$C_{HCl} = C_{HCl}^x / 2 \tag{39}$$

$$C_{NCl} = C_{NCl}^x / 2Z^{1/2} \tag{40}$$

其中 $a=2.0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}$, 混合参数 θ 已分成两项, $S\theta$ 被忽略, 与 $S\theta$ 相反, $E\theta$ 相当重要。

表 2

函数 J 和 J' 的数值

x	j	j'	x	j	j'
0.01	0.0000706	0.0127	0.02	0.0002387	0.0207
0.03	0.0004806	0.0275	0.04	0.0007850	0.0333
0.05	0.0011443	0.0385	0.06	0.0015529	0.0432
0.07	0.0020063	0.0475	0.08	0.0025010	0.0514
0.09	0.0030340	0.0551	0.10	0.0036028	0.0586
0.12	0.0048393	0.0649	0.14	0.0061961	0.0706
0.16	0.0076615	0.0758	0.18	0.0092260	0.0806
0.20	0.010882	0.0850	0.24	0.014441	0.0928
0.28	0.018295	0.0997	0.32	0.022409	0.1059
0.36	0.026755	0.1114	0.44	0.036061	0.1210
0.48	0.040985	0.1252	0.52	0.46070	0.1291
0.56	0.051306	0.1327	0.60	0.056680	0.1360
0.80	0.085346	0.1499	1.00	0.11644	0.1605
1.20	0.14941	0.1689	1.40	0.18390	0.1758
1.60	0.21965	0.1815	1.80	0.25645	0.1864
2.00	0.29416	0.1906	3.00	0.49283	0.2053
4.00	0.70293	0.2142	5.00	0.92035	0.2202
6.00	1.14288	0.2246	7.00	1.36918	0.2279
8.00	1.59839	0.2304	9.00	1.82990	0.2325
10.00	2.06328	0.2342	12.00	2.53446	0.2368
16.00	3.48916	0.2402	20.00	4.45453	0.2423
24.00	5.57865	0.2374	28.00	6.40378	0.2447
32.00	7.38429	0.2455	36.00	8.36745	0.2461
40.00	9.35270	0.2465	50.00	11.82248	0.2474
60.00	14.29890	0.2479	70.00	16.77979	0.2483
80.00	19.26387	0.2485	90.00	21.75033	0.2487
100.00	24.23861	0.2489	200.00	49.17099	0.2496
400.00	99.11907	0.2498	600.00	149.09520	0.2499
800.00	199.08083	0.2499	1000.00	49.07101	0.2500
2000.00	499.04682	0.2500	4000.00	999.03038	0.2500
6000.000	1499.02328	0.2500	8000.00	1999.01925	0.2500
10000.00	2499.01659	0.2500			

定义

$$\Delta \ln \gamma_{\text{HCl}} = \ln \gamma_{\text{HCl}}(\text{实验}) - \ln \gamma[\text{方程}(35)] \quad (41)$$

在方程(41)中的第二项计算中, ϵ^0 和 ϵ^θ 为零和不为零两种情况分别计算, 那么 $\Delta \ln \gamma_{\text{HCl}}$ 与 s^θ 和 ψ 关系为:

$$(\Delta \ln \gamma_{\text{HCl}})/m_N = s_{\text{HN}}^0 + (m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})\psi_{\text{HCl}}/2 \quad (42)$$

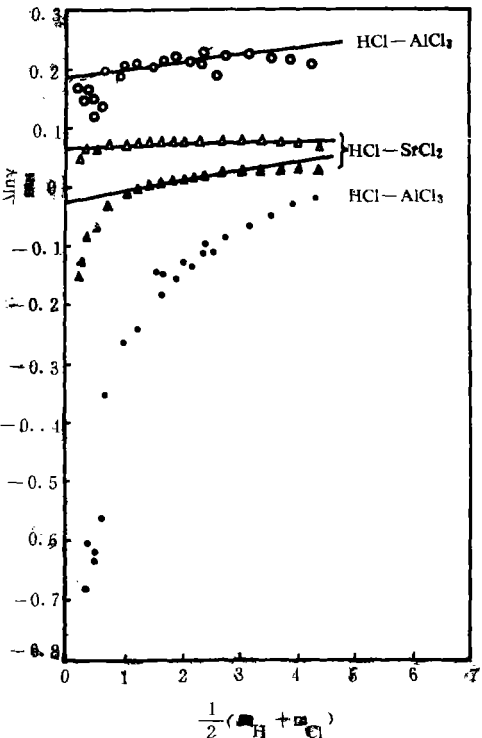


图 2 HCl-SrCl₂ 和 HCl-AlCl₃

体系中 HCl 活度系数对方程(42)拟合,

空圈和空三角形表示在计算中包括 ϵ^0 和 ϵ^θ 项

等人在 $\text{Li}^+-\text{Cs}^+, \text{K}^+$ 和 Bu_4N^+ 的混合热中观察到了这个定律的作用^[9]。Phutela 和 Pitzer 指出用 Pitzer 方程与这个极限定律关联的原则^[9], 并在这个基础上处理了混合热数据。由于混合热能够给出活度系数和渗透系数混合参数的温度系数, 最好是能使混合参数与对称混合极限定律相关联, 尽管极限定律作用常常在这些数据的实验误差范围之内。

Pitzer 方程及其各参数在前边已经叙述, 这里需要指出的是对称混合参数 θ 是离子强度的函数, Phutela 和 Pitzer 发现它应该与 B 有同样的公式形式^[9]。

$$\theta_{\text{MN}} = \theta_{\text{MN}}^{(0)} + (2\theta_{\text{MN}}^{(1)}/\alpha^2 I)[1 - (1 + \alpha\sqrt{I})\exp(-\alpha\sqrt{I})] \quad (43)$$

现在我们来看一看对称混合的高次极限定律加在 $\theta_{\text{MN}}^{(0)}$ 和 $\theta_{\text{MN}}^{(1)}$ 之间的关系。另外还要指出方程(18)所表达的过量 Gibbs 自由能对于对称混合的体系也是适用的。

在固定离子强度条件下, 不少作者把混合 Gibbs 自由能 ΔG_{M} 表达为:

$$\Delta G_{\text{M}}/(n_{\text{w}}RTI^2) = y(1-y)[g_0 + (1-2y)g_1 + \dots] \quad (44)$$

y 是一种溶液分数, 将各物种的质量摩尔浓度代入方程(18)后, 对 1-1 价有共同离子的 MX-NX 混合物, 其结果为

$$g_0 = \theta_{\text{MN}} + I\psi_{\text{MNX}} \quad (45)$$

表 3 25℃下考虑了高次静电项的 Pitzer 方程的混和参数

C	C'	^a CC'	^b CC'Cl	^c CC'SO ₄	^d CCHSO ₄	^e CCNO ₃	^f CC'HCO ₃	^g CC'CO
Li	Na	0.0029	—	-0.0039	—	—	—	—
Li	K	-0.0563	—	-0.0086	—	—	—	—
Li	Rb	-0.0908	—	0.0024	—	—	—	—
Li	CS	-0.1242	—	0.0088	—	—	—	—
Na	K	-0.012	-0.0018	-0.010	—	—	-0.003	0.003
Na	Rb	-0.0319	—	0.0048	—	—	—	—
Na	CS	-0.0153	—	0.0035	—	—	—	—
Na	NH ₄	0	-0.0003	-0.0013	—	—	—	—
Na	Ca	0.07	-0.007	-0.055	—	—	—	—
Na	Mg	0.07	-0.012	-0.015	—	—	—	—
Na	MgOH	0	—	—	—	—	—	—
Na	H	0.036	-0.004	—	-0.0129	—	—	—
K	CS	-0.0049	—	-0.0016	—	—	—	—
K	Ca	0.032	-0.025	—	—	—	—	—
K	Mg	0.0	-0.022	-0.048	—	—	—	—
K	MgOH	0	—	—	—	—	—	—
K	H	0.005	-0.011	—	-0.0265	—	—	—
Mg	MgOH	0.0	0.028	—	—	—	—	—
Mg	Cu	0.0085	—	—	—	-0.0031	—	—
Mg	H	0.10	-0.011	—	-0.0178	—	—	—
Ca	Mg	0.007	-0.012	0.024	—	—	—	—
Ca	MgOH	0	—	—	—	—	—	—
Ca	Cu	-0.0558	—	—	—	0.0026	—	—
Ca	H	0.092	-0.015	—	—	—	—	—
Sr	H	0.0642	0.0033	—	—	—	—	—
Ba	H	0.0708	0.0018	—	—	—	—	—
Ni	Cu	0.0131	—	—	—	-0.0031	—	—
Ni	H	0.0690	0.0056	—	—	—	—	—
α	α'	^a $\alpha\alpha'$	^b $\alpha\alpha'$ Na	^c $\alpha\alpha'$ K	^d $\alpha\alpha'$ Ca	^e $\alpha\alpha'$ Mg	^f $\alpha\alpha'$ MgOH	^g $\alpha\alpha'$ H
Cl	SO ₄	0.030	0.000	-0.005	-0.002	-0.008	—	—
Cl	HSO ₄	-0.006	-0.006	—	—	—	—	0.011
Cl	OH	-0.050	-0.006	-0.006	-0.025	—	—	—
Cl	HCO ₃	0.03	-0.015	—	—	-0.096	—	—
Cl	CO ₃	-0.02	0.0085	0.004	—	—	—	—
SO ₄	HSO ₄	—	-0.0094	-0.0677	—	-0.0425	—	—
SO ₄	OH	-0.013	-0.009	-0.050	—	—	—	—
SO ₄	HCO ₃	0.01	-0.005	—	—	-0.161	—	—
SO ₄	CO ₃	0.02	-0.005	-0.009	—	—	—	—
OH	CO ₃	0.10	-0.017	-0.01	—	—	—	—
HCO ₃	CO ₃	-0.04	0.002	0.012	—	—	—	—

对于另外价型盐混合,人们发现有不同系数类似形式的公式。对于 2-1 价型 $\text{MX}_2\text{-NX}_2$ (二价离子混合):

$$g_0 = 2\theta_{\text{MN}}/9 + 2I\psi_{\text{MNX}}/27 \quad (46)$$

对于 $\text{M}_2\text{X-N}_2\text{X}$ 混合物:

$$g_0 = 8\theta_{\text{MN}}/9 + 4I\psi_{\text{MNX}}/27 \quad (47)$$

对于 2-2 价型混合物,这个结果是:

$$g_0 = \theta_{\text{MN}}/8 + I\psi_{\text{MNX}}/64 \quad (48)$$

Friedman 从离子溶液的集团展开理论推导出来了对称混合的极限定律,用 A_p 可以表达成下列微分方程

$$\partial \ln g_0 / \partial \sqrt{I} = 6Z^2 A_p \quad (49)$$

其中 Z 为被混合的电荷数,对 $\sqrt{I}$ 微分方程(43),得到一个公式,当 $I \rightarrow 0$ 时,则变为

$$\partial \theta / \partial \sqrt{I} = -2\alpha\theta^{(1)}/3 \quad (50)$$

也是在 $I \rightarrow 0$ 的极限条件下,可以得到

$$g_0 = K\theta = K[\theta^{(0)} + \theta^{(1)}] \quad (51)$$

根据方程(45)-(48)可知, K 是依赖于混合离子电荷数的常数。将(49)和(50),(51)结合起来,可以得到

$$\theta^{(1)} = -\theta^{(0)} / (1 + \alpha/9Z^2 A_p) \quad (52)$$

因此,借助 $\theta^{(0)}$, A_p 和其它已知参数利用极限定律确定 $\theta^{(1)}$ 。方程(43)不仅可以在稀溶液的极限条件下使用,而且在所有浓度下都可以使用。

5. 对称混合的数据计算

实验测量的类型不同,求解混合参数的方法也不一样。所得到的对称混和参数都列在表 4 中。

5.1 利用渗透系数数据进行计算

首先定义 $\Delta\Phi$

$$\Delta\Phi = \Phi(\text{实验}) - \Phi[\text{不含 } \theta \text{ 和 } \psi \text{ 的方程(1)}] \quad (53)$$

对于 MX-NX 体系

$$\Delta\Phi \Sigma m_i / 2m_M m_N = \theta_{\text{MN}} + I\theta_{\text{MN}}' + m_X \psi_{\text{MNX}} \quad (54)$$

方程(43)对离子强度微分得到 θ_{MN}' , 然后把它代入上式的前两项之中则得到

$$\theta_{\text{MN}} + I\theta_{\text{MN}}' = \theta_{\text{MN}}^{(0)} + \theta_{\text{MN}}^{(1)} \exp(-\alpha \sqrt{I}) \quad (55)$$

将方程(55)代入(52)中得到:

$$\theta_{\text{MN}} + I\theta_{\text{MN}}' = S_P \theta_{\text{MN}}^{(0)} \quad (56)$$

其中

$$S_P = 1 - \exp(-\alpha \sqrt{I}) / (1 + \alpha/9Z^2 A_p) \quad (57)$$

将(56)式代入(54)式中则得到工作方程:

$$\Delta\Phi \Sigma m_i / 2m_M m_N S_P = \theta_{\text{MN}}^{(0)} + (m_X / S_P) \psi_{\text{MNX}} \quad (58)$$

表 4

25℃下考虑离子对称混和极限定律的 Pitzer 方程混和参数

体系	实验数据	最大离子强度	$10^2\theta^{(0)}$	$10^2\theta^{(1)}$	$10^2\psi$	$10^3\sigma^*$
HCl—LiCl	In γ	5.0	2.2	-1.4	-0.3 ₆	6.2
HBr—LiBr	In γ	2.5	2.2	-1.4	-0.1 ₅	6.2
HClO ₄ —LiClO ₄	Φ	4.5	2.2	-1.4	-0.3 ₇	6.2
HCl—NaCl	In γ	3.0	5.0	-3.2	-0.80	7.1
HBr—NaBr	In γ	3.0	5.0	-3.2	-1.33	7.1
HIO ₄ —NaClO ₄	Φ	5.0	5.0	-3.2	-1.92	7.1
HCl—KCl	In γ	3.5	0.30	-0.2	-0.66	10
HBr—KBr	In γ	3.0	0.3	-0.2	-5.2	10
KCl—CsCl	In γ	3.0	-5.9	+3.7	-1.25	4.4
HCl—NH ₄ Cl	In γ	3.0	-1.56	1.0	0.78	4.4
LiCl—NaCl	Φ	6.0	1.27	0.81	0.35	3.4
LiNO ₃ —NaNO ₃	Φ	6.0	1.27	-0.81	0.71	3.4
LiClO ₄ —NaClO ₄	Φ	3.5	1.27	-0.81	0.90	3.4
LiOAc—NaOAc	Φ	3.5	1.27	-0.81	0.44	3.4
LiCl—KCl	Φ	4.8	-2.53	1.61	-0.89	3.5
LiCl—CsCl	Φ	5.0	-10.0	6.34	-0.91	6.1
NaCl—KCl	Φ	4.8	-2.13	1.36	0.05	3.2
NaBr—KBr	Φ	4.0	-2.13	1.36	-0.07	3.2
NaNO ₃ —KNO ₃	Φ	-2.13	1.36	0.09	3.2	
Na ₂ SO ₄ —K ₂ SO ₄	Φ	3.0	-2.13	1.36	0.3	3.2
NaCl—RbCl	Φ	4.7	-3.50	2.24	0.01	4.4
NaNO ₃ —RbCl	Φ	4.8	3.50	2.24	0.13	4.4
NaNO ₃ —NH ₄ NO ₃	Φ	6.0	-1.69	1.08	0.26	0.5
KCl—CsCl	Φ	5.0	-0.37	0.24	-0.06	1.8
NaCl—NaBr	Φ	4.4	0.28	-0.19	-0.08	1.4
KCl—KBr	Φ	4.4	0.28	-0.19	-0.16	1.4
NaCl—NaOH	In(γ/γ')	3.0	-7.0	4.45	-0.32	4
KCl—KOH	In(γ/γ')	3.5	-7.0	4.45	0.16	2.4
NaBr—NaOH	In(γ/γ')	3.0	-8.5	5.4	-0.99	5.8
KBr—KOH	In(γ/γ')	3.0	-18.5	5.4	-0.66	5.8
LiCl—LiNO ₃	Φ	6.0	2.26	-1.44	-0.42	3.6
NaCl—NaNO ₃	Φ	5.0	2.26	-1.44	-0.72	3.6
KCl—KNO ₃	Φ	4.0	2.26	-1.44	-0.93	3.6
MgCl ₂ —Mg(NO ₃) ₂	Φ	4.0	2.25	-1.44	-0.77	3.6
CaCl ₂ —Ca(NO ₃) ₂	Φ	6.0	2.26	-1.44	-2.21	3.6
HCl—HClO ₄	In γ	3.0	3.73	-2.38	-0.74	5.9
NaCl—NaOAc	Φ	3.0	-1.95	1.24	0.27	1.5
KCl—KOAc	Φ	3.0	-1.95	1.24	0.39	1.5

用线性最小二乘法程序,在计算机上做 $\Delta\Phi\Sigma_i m_i/2m_M m_N S_P$ 对 $m_X S_P$ 拟合,直线的截距为 $\theta_{MN}^{(0)}$,斜率为 ψ_{MNX} 。在含有M—N离子混合的几个体系中,例如NaCl—LiCl,NaNO₃—LiNO₃,…等等,我们利用所有的数据拟合,产生同一个 $\theta_{MN}^{(0)}$ 和不同的 ψ_{MNX} , ψ_{MNY} ,…等等,其工作方程为

$$\Delta\Phi\Sigma_i m_i/2m_M m_N S_P = \theta_{MN}^{(0)} + (m_X/S_P)\psi_{MNX} + (m_Y/S_P)\psi_{MNY} + \dots \quad (59)$$

5.2 利用活度系数数据计算

对于MX—NX体系实验数据为活度系数时,其工作方程推导如下:

$$\Delta\ln\gamma_{MX} = \ln\gamma_{MX}(\text{含}\theta\text{和}\psi) - \ln\gamma_{MX}(\text{不含}\theta\text{和}\psi) = (2v_M/v)m_N[\theta_{MN} + |Z_M Z_X| (v/2v_M)m_M\theta_{MN} + \{m_X/2 + (v_X/2v_N)m_M\}\psi_{MNX}] \quad (60)$$

方程(43)对离子强度微分得 θ' ,则上式中 θ 和 θ' 项变为:

$$\begin{aligned} \theta_{MN} + |Z_M Z_X| (v/2v_M)m_M\theta'_{MN} &= \theta_{MN}^{(0)} + \theta_{MN}^{(1)}(2/\alpha^2 I) \{ [1 - (1 + \alpha\sqrt{I})\exp(-\alpha I)] \\ &+ [|Z_M Z_X| (v/2v_M)m_M/I] [-1 + (1 + \alpha\sqrt{I} + \alpha^2 I/2)\exp(-\alpha\sqrt{I})] \} \end{aligned} \quad (61)$$

借助方程(52)进一步代入极限定律:

$$\begin{aligned} \theta_{MN} + |Z_M Z_X| (v/2v_M)m_M\theta'_{MN} &= \theta^{(0)} + (\theta^{(0)}/(1 + \alpha/9Z^2 A_\phi))(2/\alpha^2 I) \{ [1 - (1 + \alpha\sqrt{I})\exp(-\alpha I)] \\ &+ [|Z_M Z_X| (v/2v_M)m_M/I] [-1 + (1 + \alpha\sqrt{I} + \alpha^2 I/2)\exp(-\alpha\sqrt{I})] \} \end{aligned} \quad (62)$$

对于简单情况, $Z_M = |Z_X| = v_M = v_X = 1$, $v = 2$, $Y = m_M/(m_M + m_N)$, $I = m_M + m_N = m$,

那么方程(62)退化为

$$\theta_{MN} + (1-y)\theta_{MN}'/I = \theta^{(0)} \{ 1 - (1 + \alpha/9A_\phi)^{-1} [2y/\alpha^2 I + (1-y-2y/\alpha^2 I)\exp(-\alpha I^{1/2})] \} \quad (63)$$

由方程(60)和(63)可得到工作方程为

$$\Delta\ln\gamma_{MX}/ymS_r = \theta_{MN}^{(0)} + [(2-y)m/2S_r]\psi_{MNX} \quad (64)$$

其中

$$S_r = 1 - (1 + \alpha/9A_\phi)^{-1} [2y/\alpha^2 I + (1-y-2y/\alpha^2 I)\exp(-\alpha I^{1/2})] \quad (65)$$

按照方程(64),用 $(\Delta\ln\gamma_{MX}/ymS_r)$ 对 $(2-y)m/2S_r$ 作线性拟合,产生 $\theta_{MN}^{(0)}$ 和 ψ_{MNX} 。然后再对所有的含M—N离子混合体系,作上述回归强制得到一个 $\theta_{MN}^{(0)}$ 和不同的 ψ_{MNX} , ψ_{MNY} ,…。

5.3 利用活度系数比率实验数据计算

包括氢氧根离子(OH⁻)的结果是根据电池(A)



实验值产生的 $\ln(\gamma_X/\gamma_{OH})$ 数据。

$$\ln(\gamma_X/\gamma_{OH}) = (E^\circ - E)F/RT - \ln K_w + 0.036(m_a + m_b)\Phi - \ln(m_b/m_a) \quad (66)$$

其中 E° 和 E 分别是电池(A)的标准电动势和电动势, R 为气体常数, F 是Faraday常数, K_w 为水的解离常数,因为 $0.036(m_a + m_b)\Phi$ 是一个很小的项,所以用不含 θ 和 Φ 的方程(1)就足够准确的了。对于MOH—MX体系其工作方程为:

$$\ln(\gamma_X/\gamma_{OH})/2(m_{OH}-m_X)S_r = \theta_{XOH}^{(0)} + (m/2S_r)\psi_{NXOH} \quad (67)$$

其中

$$S_r = 1 - (1 + \alpha/9A_\phi)^{-1} (2/\alpha^2 I) [1 - (1 + \alpha\sqrt{I})\exp(-\alpha\sqrt{I})] \quad (68)$$

作线性拟合可以得到 $\theta_{XOH}^{(0)}$ 和 ψ_{NXOH} 。

5.4 没有共同离子混合物的计算

有人已报道了几个没有共同离子的 1-1 电解质混合物 MX-NY 的渗透系数,同时我们利用 1-1 价 MX-NY 混合物的渗透系数方程。

Phi-1=f+(1-y)^2m(B_NX+mC_NX)+y(1-y)m(B_MY+mC_MY+B_MX+mC_MX)+y^2m(B_MY+mC_MY)+y(1-y)m(theta_MN+I_theta_MN+theta_XY+I_theta_XY+(1-y)m(psi_MNX+psi_MXY)+my(psi_MNY+psi_MXY)) (69)

计算 Phi 并与实验值比较,其结果列在表 5 中。在利用方程(69)计算中,纯电解质的参数取自 Pitzer 和 Mayer 文章,theta^(0),theta^(1) 和 psi 取自表 3 中。Phi 的计算值和实验值在实验误差范围内一致。如果考虑 theta^(1)=0,即不引入极限定律也计算了 Phi 值,尽管后者较前者略大一点,也不能肯定考虑对称混合极限定律是很有意义的。

总而言之,对于相同符号的离子对称混合来说,没有长程静电力作用,所有观察到的作用都来自不同种类离子之间的短程相

互作用与相同种类离子的平均短程作用力之差,如方程所示:

表 5 没有共同离子的二元混合物

体系	实验	最大离子强度	sigma	sigma b
			[theta^(1) != 0]	[theta^(1) = 0]
NaCl-KBr^c	Phi	4.0	0.0013	0.0013
KCl-NaBr^c	Phi	4.0	0.0029	0.0030
NaCl-KNO3^d	Phi	4.0	0.0018	0.0021
NaNO3-KCl^d	Phi	4.0	0.0022	0.0025

theta_MN = lambda_MN - (Z_N/2Z_M)lambda_MM - (Z_M/2Z_N)lambda_NN (70)

由于相同电荷离子间的静电排斥,离子间的短程相互作用很小。并且这个作用与靠近接触的同号离子数目成正比,即与在排斥接触的条件下的径向分布函数 g_++ 和 g_-- 成正比。Card 和 Vallean(7) 用 Monte Carlo 法算得 m=0.009mol Kg^-1 的 1-1 价电解质水溶液的 g_++ 只是 m=2.0mol * Kg^-1 的 34%,然而用作者和 Pitzer 推导出来的方程计算,在 0.0009mol * kg^-1 溶液中的 theta 值都是 m=2.0mol * kg^-1 的 50%。尽管 theta 和 g_++ 定量类比是不准确的,但至少可以说两者半定量一致。

参考文献

1. Pitzer, K. S. and Kim, J. J. J. Am. Chem. Soc. ,1974, (96):5701
2. Friedman, Ionic Solution Theory, Inferscience, New York, 1962
3. Pitzer, K. S. ,J. Solution Chem. ,1975, (4):249
4. Pitzer, K. S. ,J. Phys. Chem. ,1983, (87):2360
5. Yang, Jia-Zhen, Pitzer, K. S. ,J. Solution Chem. ,1988, (17):909
6. Mayer, J. E. ,J. Chem. Phys. ,1959, (18):1426
7. Card, D. N. and Vallean, J. P. ,J. Chem. Phys. ,1972, (52):6232
8. Falcone, J. S. ;Levine, A. S. , and Wood, R. H. ,J. Phys. Chem. ,1973, (77):2137
9. Phutela, K. C. and Pitzer, K. S. ,J. Solution Chem. ,1986, (15):649

Thermodynamics of the Mixed Electrolyte Solution

YANG Jia—zhen

(Dept. of Chemistry, Liaoning Univ., Shenyang, 110036)

SONG Peng—sheng

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008)

Abstract

Since Pitzer model of electrolyte solution was established in 1973, it has been widely used in oceanography, geoscience, biology and chemical engineering. In this paper highorder limit laws and its correlation with activity and osmotic coefficients are introduced as an important part of the development of the Pitzer model.

Keywords: Pitzer, Electrolyte Solution, Solution Chemistry