

盐水体系热力学平衡态和非平衡态相图

高世扬 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘 要 在对海水 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} — H_2O 体系在 25℃ 时或室温条件下采用合成复体法得到的平衡溶解度相图, 蒸发结晶方式得到的蒸发相和采用过饱和溶液封闭静置结晶法得到的过饱和区相图进行对比分析, 把它们划分成两种类型, 热力学平衡态和非平衡态相图。对这两类相图关系进行探讨基础上认为, 热力学非平衡相图主要是由于同一种盐在水溶液中是双粒子形式共存而引起过饱和溶解度现象所致。

关键词 盐水体系 热力学平衡态 热力学非平衡态

盐类化合物溶解度的定义是: 在一定温度条件下盐在水中溶解达到饱和(溶解速度与结晶速度相等时的热力学平衡态)时溶液的盐浓度。J. H. Vanth'off 及其学派上世纪末采用合成复体恒温溶解平衡法, 研究并完成海水型 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} — H_2O 五元体系 25℃ 平衡溶解度相图^[1]。前苏联科学院 H. C. KyPakoB 院士等人 1938 年发表的“太阳相图”^[2], 只给出部分相区。我国成都科技大学金作美等人采用等温蒸发结晶路线法完成并在 1980 年发表同一体系 25℃ 介稳相图^[3]。我们在进行“盐卤硼酸盐化学”研究中, 根据含硼复杂盐卤天然蒸发结晶路线, 绘制成同一体系的“蒸发相图”^[4]。与此同时, 我们采用人工合成 $\text{MgO} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ —28% MgCl_2 — H_2O 过饱和浓盐溶液, 恒温静止(无蒸发作用, 无外界搅动)结晶动力学方法, 完成该体系过饱和区相图^[5]。本文对不同研究方法所得相图进行了探讨, 从热力学角度把相图分为平衡态和非平衡态相图, 对非平衡态相图的形成机制进行了探讨。

1、盐水体系热力学平衡态相图

长期以来, 盐类化合物在水中的溶解度都是严格按照溶解度定义, 在一定温度条件下, 采用溶解平衡法进行测定。J. H. Vanthoff 上世纪末在研究德国古钾盐矿的资源化学过程

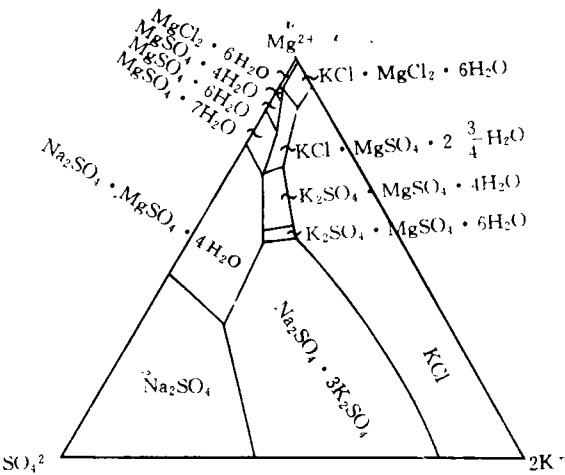


图1 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} — H_2O
25℃平衡溶解度相图

中,根据该钾盐矿床中已经发现的盐类矿物,结合海水在日晒蒸发浓缩过程中结晶析出盐类化合物这一实验结果,判定 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 25°C 条件下可能出现的盐类化合物。在合成这些化合物的基础上,采用合成复体溶解平衡法,对该体系的相平衡进行测定,发表了该体系 25°C 相图。人们称之为稳定平衡态相图——也就是热力学平衡态相图。至今,许多盐水体系的平衡溶解度相图都是采用这样的方法得到的。长期以来,该法一直被认为是一种研究相平衡的经典方法,这样的相图也被视为唯一正确的。图 1 示出经过许多人验证和修正后的该体系 25°C 平衡溶解度相图。

从图 1 所示结果可见,该相图共出现 12 个相区,按相区面积大小依次为:(1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; (2) KCl ; (3) Na_2SO_4 ; (4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (5) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$; (6) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (7) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; (8) $\text{MgCl} \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (9) $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (10) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (11) $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

2、盐水体系热力学非平衡态相图

2.1 蒸发相图(即介稳相图)

值得指出的是,Vanthoff 在发表他所完成的 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25°C 稳定平衡相图时,就已经知道海水在日晒蒸发浓缩过程的析盐顺序^[6],与该相图所予示的结果存在明显的不同。

前苏联科学院 И. С. КУРНАКОВ 院士等人,在对里海海水和一系列海水型盐湖卤水进行日晒天然蒸发实验的基础上,绘制出的“太阳相图”中,只绘出 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系耶涅克图中靠近 Mg^{2+} 顶角的部分相区^[27]。

金作美等人采用合成卤水进行 25°C 等温蒸发,根据蒸发结晶路线,绘制并发表了海水体系 25°C “介稳相图^[3]”,补充和完善了 КУРНАКОВ 的“太阳相图”。

我们在对青藏高原盐湖不同含硼盐卤进行天然蒸发和 25°C 等温蒸发实验的基础上,绘制成含硼海水型盐卤的“蒸发相图 2^[4]”。该相图中的相区和相关系与“介稳相图”基本上相符合,只是白钠镁矾($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)相区略有缩小而已。可见,一般文献和教科书中的“介稳相图”实验上就是“蒸发相图”。

对“蒸发相图”(图 2)与平衡溶解度相图(图 1)进行比较就会清楚地看到,在平衡相图 1 中存在的硫酸镁低水合盐,硫镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)相区和低水合硫酸镁复盐,钾盐镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$)相区和 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相区在“蒸发相图”中都不见了。唯一存在的硫酸镁低水合复盐白钠镁矾($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)相区也明显地缩小了。值得指出的是平衡溶解度相图中的钾盐镁矾相区,在蒸发相图中一部分被光卤石相区侵占,大部分被硫酸镁高水合盐相区和氯化钾相区分割,取代并占有其位置。钾镁矾相区被扩大了软钾镁矾相区所取代并占有其位置,而硫镁矾相区则被扩大了的水氯镁石相区和六水硫酸镁相区所侵占。

盐卤在蒸发浓缩过程中,取上层清液放入试管或烧杯中,振荡、搅拌或通过滤纸过滤,可以见到有细粒盐结晶析出。同时观测到,在氯化钠阶段的过饱和度较小,硫酸镁和软钾镁矾阶段的过饱和度最大。“蒸发相图”是硫酸盐型盐卤在天然蒸发过程中各种盐类在溶液达到动态蒸发极限“过饱和”溶解度条件下,根据析出固相的物相组成而绘制成的相图。也就是说,是在与蒸发速度相对应的过饱和和介稳条件下形成的液固相关系,因而取名为蒸发相图(介稳相图)其特点是,在动态蒸发过程中高水合硫酸镁盐及其复盐容易结晶析出。可见,盐卤中硫酸镁的

存在是天然蒸发浓缩过程中形成过饱和状态的重要原因。

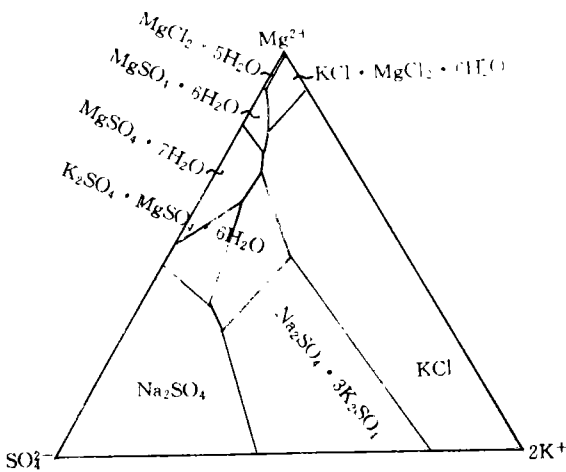


图2 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$
25℃介稳相图

根据盐水溶液中水合离子缔合成盐的观点,据离子水合数测定结果判断,镁离子在浓盐水溶液中最可能是以 $\text{Mg}(6\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 形式存在⁽⁷⁾。硫酸根是以 $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ 形式存在。两者最简单的离子缔合成盐应具有 $\text{Mg}(6\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$ 粒子形式即七水硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的化学式。盐类化合物在从水溶液中结晶析出之前,应首先形成具有与其晶体结构相同的结构模块、然后堆砌而成晶体。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加热过程出现的九级脱水反应中,存在 $1/4\text{H}_2\text{O}$ 的脱失过程。可见七水硫酸镁的最简单结构模块应是 $8(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 8\text{MgSO}_4 \cdot 56\text{H}_2\text{O}$, 六水硫酸镁是 $8\text{MgSO}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, 四水硫酸镁是 $8\text{MgSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 。正是这些具有比较复杂水合结构,体

积比较大的水合硫酸镁粒子在浓盐溶液中的存在,以及这些粒子之间的多粒子共存条件下的动态平衡,导致海水型复杂盐卤在蒸发过程中形成过饱和和介稳态的真正原因。

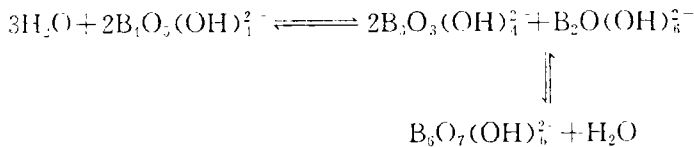
2.2 过饱和区内的相关系图

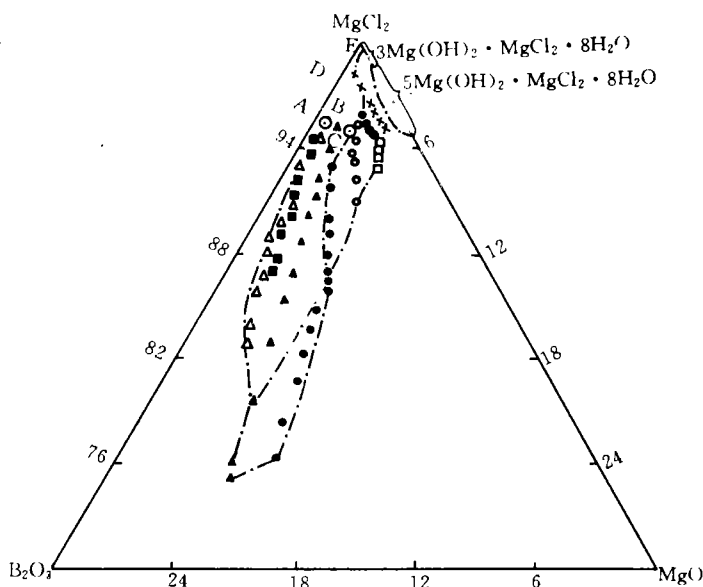
新类型硼酸盐盐卤在天然蒸发过程中,硼酸盐一般并不以固体盐形式析出⁽⁸⁾,而是在浓缩卤水中富集。硼酸镁在浓盐溶液中的动态极限溶解度(7.50% MgB_4O_7 , 20.08% MgCl_2 , 5.78% MgSO_4)⁽⁹⁾比该浓缩卤水在结晶析出共结硼酸盐后的平衡溶解度(MgB_4O_7)高5.5倍(此即过饱和度)⁽¹⁰⁾。采用下述模拟合成硼酸镁过饱和浓盐溶液,在20℃条件下进行结晶动力学实验。在测定结晶路线和结晶顺序的基础上,绘制成 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系20℃热力学非平衡态相关系图⁽⁵⁾。从图3中所示结果可见,在28% $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 溶液中硼酸镁过饱和区内存在6个相区: H_3BO_3 , $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相区。值得指出的是, $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:2$ 的浓盐溶液过饱和度最大。同一组成过饱和和起始溶液在密封静置条件下出现两个阶段的结晶过程

第1阶段析出 $\text{MgO} \cdot \frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶动力学方程为:

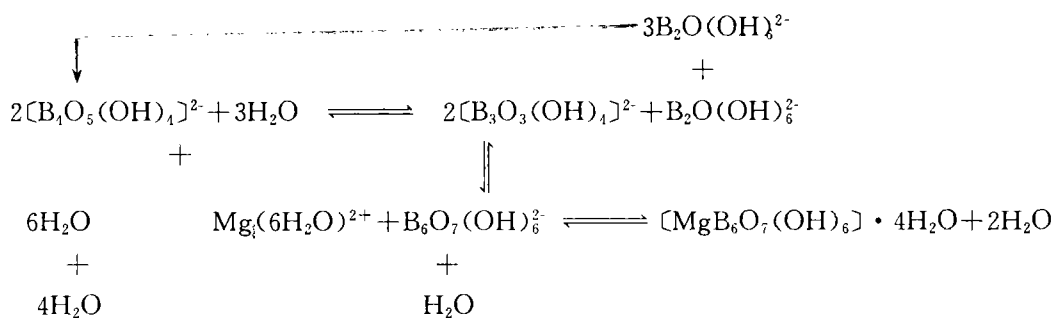
$$-\frac{dC_B}{dt} = 0.4455(C_B - 0.9120)^2 + 0.3564(C_B - 0.9120)$$

结晶反应机理为:在将 H_3BO_3 和 $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3$ 按 $\text{MgO}=1:2$ 摩尔比溶解在高浓度 MgCl 水溶液时,可能会发生下列反应

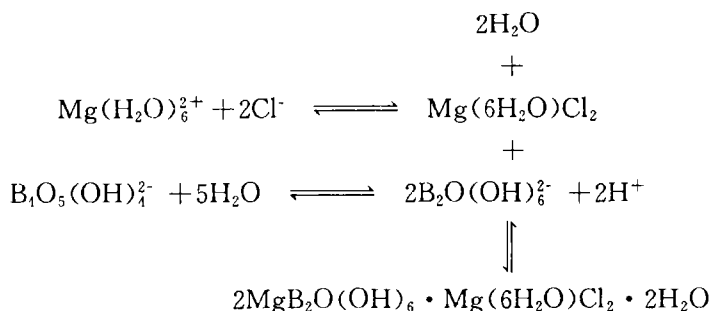




当硼酸盐浓度较高,形成并达到足够高的 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 粒子浓度时,结晶析出 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 。这时候,溶液形成的 $B_2O(OH)_6^{2-}$ 离子由于七水合六硼酸镁的结晶析出使其浓度增加,其结果又会发生自缩聚而产生 $B_4O_7(OH)_4^{2-}$ 。因此,从溶液中析出 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 的结晶反应机制可图示为:



由于 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 不断析出, 溶液中 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_7^{2-}$ 粒子浓度逐渐减小。与此同时, 溶液中从 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 自聚缩形成 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_7^{2-}$ 粒子的速率和浓度也不断降低, 直到 $\text{B}_8\text{O}_7(\text{OH})_5^{2-}$ 粒子浓度低到不再形成并结晶出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时。另一种含氯化镁的硼酸镁水合复盐开始结晶析出, 反应机制可图示如下:



正是在上述硼氧配位阴离子的多粒子共存条件下,粒子之间复杂的反应平衡使得 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 结晶速率非常缓慢,这也是该溶液能形成严重过饱和溶解度现象的原因。

3、平衡相图,蒸发相图与过饱和区相图之间的关系

多年来,盐在水中的平衡溶解度和盐水多组分体系热力学平衡溶解度相图,一直被当作是一种不容置疑的正确的标准结果。需要提到的是,Vanthoff 等人采用合成复体溶解法测定并绘制成的海水型 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 五元体系 25℃平衡态溶解度相图,是一项最早具有开创性的经典研究成果。根据该相图,海水在日晒或 25℃等温蒸发浓缩过程中,应当顺序结晶析出: NaCl 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。实际上,无论是法国的 Usiglio,还是 Vanthoff 本人在进行海水蒸发工作中都不曾发现有钾盐镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$)和 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 析出,却发现 KCl 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 同时析出。Курпачков 等人在进行海水和海水型盐湖卤水天然蒸发实验的基础上,绘制并发表“太阳相图”。金作美等人采用恒温蒸发浓缩结晶法,完成同一体系 25℃“介稳相图”。我们在进行一系列含硼海水型盐湖卤水天然蒸发和等温蒸发实验结果上,绘制成的“蒸发相图”中的相关系与“介稳相图”基本上一致。

人所共知,盐水溶液或盐卤在蒸发浓缩过程中能形成盐类过饱和和溶解度现象。在溶液组成一定的情况下,蒸发速度越快,形成的过饱和度越大。在相同的蒸发速率条件下,形成过饱和溶解度的大小与溶液中的盐成分密切相关。溶剂化(水合)作用强,水合(配位)数高的离子,在溶液中又能以多粒子形式共存,且粒子之间存在相互转化反应,容易形成高度过饱和和溶解度现象。 MgSO_4 和各种在水中容易溶解的硼酸盐最为典型。可见蒸发(介稳)相图是在一定蒸发速率下,在所能形成的最大过饱和(介稳)溶解度条件下,根据在达到蒸发动态极限溶解度时析出固相,绘成的相关系图。

显然,在热力学平衡(态)溶解度(值最小)相图,与蒸发动态极限溶解度(值最大)相图之间,存在一个过饱和和溶解度区,在其中也应该存在着相区之间的关系。这正如我们在研究 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃时热力学非平衡态相图时所获得的结果(图 3)那样,ABCDE 表示该体系热力学平衡(态)相图中的平衡溶解度曲线,由 4 条溶解度曲线:AB- H_3BO_3 ;BC- $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;CD- $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 组成。由 ABCDE-jehcgfdbA 所包围的区域称为该体系过饱和溶液区内的相区。它由 3 部分组成;它的下限是平衡溶解度曲线,它的上限是由具有最大过饱和和溶解度时的溶解度曲线(动态极限溶解度曲线)

表示的蒸发相图,两者之间是该体系过饱和区内的相区关系,我们把它称为热力学非平衡态相图(实际应当把蒸发介稳溶解度相图也包括在其中)。

参 考 文 献

- [1]Vanth'off J. H. ,untersuchungen uber die bildungsverhaltnisse der Ozearischen saltablagerungen insbesondere des Stassfurter salzlagers. herausgegeben Von H. Pxecht. und E. Chen Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. ,Edipzig 1912
- [2]курпиков и. с. , ч пчколаев в. ч. , чэв. фчэ. хчм. Лпал. Лпссер. том. ,1938,10:333—366
- [3]金作美,尚显志,梁式梅,化学学报. 1980,38(4):313—320
- [4]高世扬. 盐湖研究,1(4):39—44
- [5]高世扬,姚占力,夏树屏. 化学学报. 1994,52(1):10—22
- [6]Usiglio, Arm. De Chem. et. De Phge. 1849, 3:27—92
- [7]Berecz Ender and Bader Imse, Acta Chim. (Budapest) 1973, 7(3), 285
- [8]高世扬,阿国英,高等学校化学学报,1982,3(2),141—148
- [9]高世扬,符廷进,王建中,无机化学,1985,1,97—102
- [10]高世扬,陈志刚,冯九宁,无机化学,1986,2(1),40—52

Thermodynamic equilibrium and non equilibrium Phase diagram of multicomponent Salt—water System

Gao Shiyang Sia Shuping

(Qinghai Institute of salt Lakes, Academia Sinica, Xinning 810008)

Abstract

Study on the relation between the stable phase diagram, euaporation phase diagram of multicomponent salt—water system at 25℃/or room temperature. by different method, and the supersaturated solution phase diagram, it could be Classified into two types from thermodynamic viewpoint, the first one belongs to the thermodynamic equilibrium solubility phase diagram, the another on the thermodynamic nonequilibrium solubility phase diagram. And it is considered that the later is owing to the supersaturated solubility phenomenon which is always happened by that multi—speices produced by the salt exists in the salt water solution.

Keywords Stable phase diagram, Ruaroration phase diagram, Salt — water system, Thermodynamic.