LiCl的Pitzer参数的优化*

宋彭生 姚 燕
(中国科学院青海盐湖研究所,西宁,810008)

摘 要 由于锂盐的重要性和氯化锂在电解质中的特殊性,LiCl和Ci_2SO_4的热力学问题一直被化学家所重视。Pitzer在其关于电解质的系列论文中给出的LiCl参数,适用的最大浓度仅为6m。1988年Hee—TalKim等给出了适用于浓度直达饱和的参数。本文根据多年来我们对含锂盐体系的研究结果,经多种处理获得了LiCl和Li_2SO_4的新Pitaer参数。发现对于0—6m和6m—饱和不同浓度范围,LiCl的Pitzer参数截然不同。所获得的参数对于溶解度计算特别有意义。作者还从LiCl溶液的结构讨论了造成参数不同的原因。

关键词 Pitzer参数 LiCl Li_2SO_4

电解质溶液是人们在生产活动、科学研究以及日常生活中经常接触到的对象。由于至今人们对电解质溶液的结构仍然了解不够,电解质溶液的化学还是一个许多基本问题尚未解决的领域。1973年起美国科学家K.S.Pitzer发表一系列论文,提出了一个半经验的统计力学理论——离子相互作用模型[1-10],它能相当准确地计算从很稀到很浓(例如6mol/kg)的电解质溶液的热力学性质。并且由电解质纯溶液的性质或参数,只须增加几个新的参数,就可以相当好地计算混合电解质溶液的热力学性质。此外,其模型中所使用的数学表达式亦较简单。我国已故著名溶液物理化学家黄子卿在介绍K.S.Pitzer电解质溶液理论后指出'从实际应用出发,可以说,电解质溶液理论问题,在平衡态方面,已基本上得到解决'。Pitzer的离子相互作用模型已经为越来越多的人所采用。

Pitzer在他的第二篇论文中曾给出了240种电解质的参数[2],以后又分别补充了10种2—2型[3]和28种3—1型[4],共计278种电解质的参数。获得这些参数的原始热力学数据的最高浓度为6mol/kg,因此这些Pitzer参数适用的最高浓度为6mol/kg。对于许多目的不同的应用与研究,这已经可以满足。实际上,也正是因为有了这些参数才使得Pitzer理论得以广泛应用。

LiCl是一种极易溶解的电解质,饱和时(25℃)浓度接近20mol/kg。LiCl浓溶液热力学性质的计算,无疑对任何电解质溶液理论都是一个严峻的挑战。如果Pitzer的离子相互作用模型能够很好地处理LiCl浓溶液问题,那将是电解质溶液理论的巨大成功。我国青藏高原的盐湖,以卤水富含锂、硼而闻名于世界。我们在处理含有高浓度锂盐卤水的物理化学问题时,十分需要可应用于如此之浓的电解质溶液理论。例如对于含锂盐的多组分体系溶解度的理论预测,就需要高浓度时的溶液的渗透系数和组分的活度系数。因此准确和合理的LiCl和Li_2SO_4的Pitzer参数,是十分重要的。近年来,我们完成了许多含锂盐、硼酸盐多组分体系相平衡和热力

* 国家基金资助课题

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学及有关 Pitzer 理论与应用的研究[11-30]，本文在我们工作的基础上，对 LiCl 的 Pitzer 参数进行研究，以期进一步对这一问题在更广泛的层面上加以探讨，获得更合理的参数。

1. LiCl 的 Pitzer 参数及其适用性的考查

Pitzer 在其第二篇论文中列出的 LiCl 的参数为 $\beta^{(0)}$ 0.1494；$\beta^{(1)}$ 0.3074；$C^{(\Phi)}$ 0.00359，拟合所使用的原始热力学数据为 R. A. Pobinson 和 R. M. Stokes 的著名专著[31]中 LiCl 溶液的渗透系数，浓度范围为 0.1－6.0mol/kg。这些数据是作者根据以往文献的数据汇集而成的。虽然时间较早，但仍具有权威性。实际上，Pitzer 给出的电解质的 Pitzer 参数大多数都是拟合此书中的热力学数据而得到的。

1988 年美国俄勒冈州立大学的 Hee－Talk Kim & J. Frederick, Jr.[32]给出了一套新的 LiCl 的 Pitzer 参数。其值为 $\beta^{(0)}$－0.20972，$\beta^{(1)}$－0.34380；$C^{(\Phi)}$－0.00433。这套参数是采用 Hamer & Wu 的数据[33]拟合而来的。美国国家标准局 W. J. Hamer 和 Wu Y－C 于 1972 年曾对文献中已有的 LiCl 溶液的热力学数据进行过严格的加工处理，发表了推荐的不同浓度时 LiCl 溶液的渗透系数和溶液中 LiCl 的平均活度系数。Hee－Talk Kim 等就是使用这些数据进行拟合，而获得 Pitzer 参数的。Pitzer 在论文中给出的参数和 Hee－Talk Kim 的这一套参数，便是目前文献中经常被引用的 LiCl 的两套 Pitzer 参数。

我们对 LiCl 的这两套 Pitzer 参数的适用性进行了考查。采用它们，按照 Pitzer 方程计算不同浓度时溶液的渗透系数和溶液中 LiCl 的平均活度系数，所用的公式如下：

$$\Phi-1=|Z_MZ_X|f^{\Phi}+m(2\upsilon_M\upsilon_X/\upsilon)B^{\Phi}_{MX}+m^2[2(\upsilon_M\upsilon_X)^{3/2}/\upsilon]C^{\Phi}_{MX}$$

$$\ln\gamma_{\pm}=|Z_MZ_X|f^{\gamma}+m(2\upsilon_M\upsilon_X/\upsilon)B^{\gamma}_{MX}+m^2[2(\upsilon_M\upsilon_X)^{3/2}/\upsilon]C^{\gamma}_{MX}$$

式中 Φ 为渗透系数；$\gamma\pm$ 为溶质的平均活度系数；Z_M、Z_X 分别为正、负离子的电荷数；υ_M、υ_X 分别为一分子电解质 M_X 所电离出的正负离子 M 和 X 的数目；υ 为 υ_M 和 υ_X 的和；m 为电解质 M_X 的质量摩尔浓度；A_Φ 为一与温度有关的常数；I 为离子强度；$\beta_{MX}^{(0)}$，$\beta_{MX}^{(1)}$，$\beta_{MX}^{(2)}$，C^{Φ}_{MX}为电解质的 Pitzer 系数，对于非 2－2 型的电解质，只有 $\beta_{MX}^{(0)}\beta_{MX}^{(1)}C^{\Phi}_{MX}$。$f^{\Phi}$，$B^{\Phi}_{MX}$和 f^{γ}，B^{γ}_{MX}，C^{γ}_{MX}分别用下式计算：

$$f^{\Phi}=-A_{\Phi}I^{1/2}/(1+bI^{1/2})$$

$$B^{\Phi}_{MX}=\beta_{MX}^{(0)}+\beta_{MX}^{(1)}\exp(-\alpha I^{1/2})$$

$$f^{\gamma}=-A_{\Phi}[I^{1/2}/(1+bI^{1/2})+(2/b)\ln(1+bI^{1/2})]$$

$$B^{\gamma}_{MX}=B_{MX}+B^{\Phi}_{MX}$$

$$B_{MX}=\beta_{MX}^{(0)}+\beta_{(MX)}^{(1)}g(-aI^{1/2})$$

其中常数 $\alpha=2.0$，$b=1.2$。

我们对 LiCl 溶液的渗透系数和溶液中 LiCl 的平均活度系数进行计算，浓度范围从 0.001 至 20.0mol，以便与 Robinson 书中的数据及 Hamer 和 Wu 的数据相比较，结果列在表 1 和表 2 中。表中列有 Φ、$\gamma\pm$ 的文献值和计算值及偏差 Δ。为便于对比，计算值所取有效数字位数较多。表下部列有平均偏差、方差：Δ/n、Δ^2/n 及均方差$\sqrt{\Delta^2/n}$(RMSD，取自由度数与数据个数相等)。由表 1 中数据对比可以看出，在 0.1 至 6.0mol 浓度范围内，使用 Pitzer 的参数的计算值与实测值相比均方差 RMSD 为 0.00189(对 Φ)和 0.00608(对 γ)。应该说，这组参数的适用性

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

很好。在 0.001 至 6.0mol 浓度范围内，使用 Kee—Talk Kim 参数的计算值与 Hamer 和 Wu

Table 1. Comparison of calculated values uing pitzer's parameters for concentrations upto 6m with Robinson's data

mol	Rob Φ	Pitzer Φ	Δ of Φ	Rob γ	Pitzer γ	Δ of γ
0.10	0.939	0.9415609	2.560914E-03	0.790	0.7921571	2.157092E-03
0.20	0.939	0.9412208	2.22081E—03	0.757	0.7599589	2.958894E—03
0.30	0.945	0.9465909	1.590908E—03	0.744	0.7467325	2.732456E—03
0.40	0.954	0.9542720	2.71976E—04	0.740	0.7417682	1.768172E—03
0.50	0.963	0.9632063	2.062917E—04	0.739	0.7415251	2.525091E—03
0.60	0.973	0.9729449	—5.507469E—05	0.743	0.7444085	1.408517E—03
0.70	0.984	0.9832619	—7.381439E—04	0.748	0.7495738	1.573801E—03
0.80	0.995	0.9940304	—9.695888E—04	0.755	0.7565259	1.525879E—03
0.90	1.006	1.0051726	—8.274317E—04	0 764	0.7649540	9.539723E—04
1.00	1.018	1.0166375	—1.362562E—03	0.774	0.7746539	6.539226E—04
1.20	1.041	1.0404038	—5.961657E—04	0.796	0.7973557	1.355708E—03
1.40	1.066	1.0651425	—8.574724E—04	0.823	0.8239534	9.533763E—04
1.60	1.091	1.0907395	—2.604723E—04	0.853	0.8541197	1.119733E—03
1.80	1.116	1.1171162	1.116157E—03	0.885	0.8877155	2.715528E—03
2.00	1.142	1.1442134	2.213478E—03	0.921	0.9247137	3.713668E—03
2.50	1.212	1.2148198	2.819777E—03	1.026	1.0325463	6.546259E—03
3.00	1.286	1.2891042	3.10421E—03	1.156	1.1641510	8.150935E—03
3.50	1.366	1.3666817	6.816387E—04	1.317	1.3230247	6.024719E—03
4.00	1.449	1.4472668	—1.733184E—03	1.510	1.5139132	3.913164E—03
4.50	1.533	1.5306408	—2.359152E—03	1.741	1.7428809	1.880884E—03
5.00	1.619	1.6166329	—2.36702E—03	2.020	2.0175185	—2.481461E—03
5.50	1.705	1.7051075	1.074076E—04	2.340	2.3472500	7.250071E—03
6.00	1.791	1.7959559	4.955888E—03	2.720	2.7437439	2.374387E—02
Δ/n			1.477205E—03			3.830747E—03
Δ^2/n			3.576842E—06			3.698266E—05
$\sqrt{\Delta^2/n}$			1.892E—03			6.081E—03

Rob----Robinson's data

的数据相比，适用性也可以。均方差 RMSD 分别为 0.04256 和 0.0889(对 Φ 和对 γ，见表 2)。但是如果将 Pitzer 的参数用于 6.0mol/kg 以上的更高浓度时，则可以看出 RMSD 迅速变大。特别是在接近饱和时 RMSD 更大。从 6 至 19.219m 计算值与原数据相比 RMSD 对 Φ 为 0.9671，对 γ 则达 219.2，高得惊人，结果列在表 2 的下半部。由这些计算结果的对比可以说，

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 2. Comparison of calculated osmotic and activity coefficients using pitzer's & Kim's parameters with W. J. Hamer & Y—C Wu's data (concentrations ranges 0.001—6mol/kg 6—19.219mol/kg and 0.001—19.21mol/kg

mol	Δ of kim Φ	Δ of pit Φ	Δ of kim γ	Δ of pit γ
0.001	—4.065037E—05	5.10335E—04	—8.061528E—04	2.696514E—04
0.002	—8.260012E—04	2.442598E—04	—1.877248E—03	1.934767E—04
0.005	—1.961827E—03	5.633831E—04	—4.533589E—03	2.703071E—04
0.01	—4.673362E—03	5.578995E—05	—8.645475E—03	2.009273E—04
0.02	—8.322955E—03	2.891421E—04	—1.511264E—02	6.775856E—04
0.05	—1.653791E—02	1.284957E—03	—3.006894E—02	1.724899E—03
0.1	—2.708358E—02	1.560926E—03	—4.733277E—02	3.157139E—03
0.2	—4.027951E—02	1.220822E—03	—7.042796E—02	3.958941E—03
0.3	—0.0473525	5.909205E—04	—8.575928E—02	3.732503E—03
0.4	—0.0503915	2.71976E—04	—9.710485E—02	2.768159E—03
0.5	—5.177248E—02	—7.936955E—04	—0.1047733	2.525091E—03
0.6	—0.0507108	—1.055062E—03	—0.1103014	2.408505E—03
0.7	—4.892099E—02	—1.738131E—03	—0.1150959	1.573801E—03
0.8	—4.586172E—02	—1.969576E—03	—0.1190136	5.258918E—04
0.9	—4.284489E—02	—2.827406E—03	—0.1216101	—4.601479E—05
1.0	—3.909278E—02	—3.362537E—03	—0.1232627	—3.460646E—04
1.2	2.999544E—02	—3.596187E—03	—0.1247235	—6.442666E—04
1.4	—1.946187E—02	—2.857447E—03	—0.124757	—1.046598E—03
1.6	—9.036899E—03	—2.260566E—03	—0.1231038	—8.80301E—04
1.8	9.276867E—04	—1.883745E—03	—0.1201725	—2.84493E—04
2.0	1.119411E—02	—7.865429E—04	—0.1161775	7.136464E—04
2.5	0.0342077	1.81973E—03	—0.1038209	3.546238E—03
3.0	5.363429E—02	5.104184E—03	—8.905232E—02	7.151008E—03
3.5	6.573105E—02	5.681753E—03	—7.388163E—02	1.102471E—02
4.0	7.311821E—02	6.266833E—03	—6.037605E—02	0.0149132
4.5	7.459223E—02	5.640865E—03	—5.291403E—02	1.688099E—02
5.0	7.003999E—02	3.632903E—03	—5.428815E—02	1.75185E—02
5.5	6.139815E—02	2.10750E—03	—6.874705E—02	1.725006E—02
6.0	4.963088E—02	1.955867E—03	—0.1050139	1.374388E—02
Δ/n	3.550489E—02	2.135622E—03	7.837084E—02	4.481916E—03
Δ^2/n	1.811092E—03	7.560293E—06	7.90627E—03	5.361402E—05
$\sqrt{\Delta^2/n}$	0.04256	0.002750	0.08889	0.007322
mol	Δ of kim Φ	Δ of pit Φ	Δ of kim γ	Δ of pit γ
6.0	4.963088E—02	1.955867E—03	—0.1050139	1.374388E—02
7.0	1.665032E—02	5.43809E—03	—0.2392712	3.826094E—02
8.0	—1.997137E—02	2.254844E—02	—0.504592	0.1534987
9.0	—5.424595E—02	5.892158E—02	—0.9307303	0.5208421
10.0	—8.016682E—02	0.1203013	—1.530563	1.452744
11.0	—0.0947237	0.2095022	—2.271718	3.527658
12.0	—9.690762E—02	0.3273885	—3.069082	7.739577
13.0	—8.771133E—02	0.4728592	—3.848276	15.66945
14.0	—6.913066E—02	0.6438365	—4.440113	29.9823
15.0	—4.616213E—02	0.8352623	—4.885933	54.78093
16.0	—1.980519E—02	1.04609	—5.143696	97.02012
17.0	4.940033E—03	1.271283	—5.094303	168.4233
18.0	3.207326E—02	1.514814	—4.648014	288.710
19.0	6.759286E—02	1.782658	—3.250092	491.9289
19.219	7.706881E—02	1.845137	—2.783852	552.5783
Δ/n	5.445206E—02	0.6771997	2.849683	114.1693
Δ^2/n	3.828622E—03	0.8728579	11.25563	44845.98
$\sqrt{\Delta^2/n}$	0.06188	0.9343	3.355	211.8
Δ/n	4.178586E—02	0.3044903	1.044488	39.8292
$\sqrt{\Delta^2/n}$	2.499715E—03	0.3044903	3.931457	15643.94
$\sqrt{\Delta^2/n}$	0.0500	0.552	1.983	125.076

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Pitzer 提供的 LiCl 参数对于高浓度范围不能使用，绝对不能用于含 LiCl 体系的溶解度计算中。采用 Kee－Talk Kim 的参数计算的 Φ 与 γ 值与原数据相比 RMSD 分别为 0.0500(对 Φ)，和 1.983(对 γ)。在高浓度时计算 Φ 的最大偏差为 00969(12mol/kg 时，相对偏差 3.6%)，计算 γ 的最大偏差为 5.144(16mol/kg 时，相对偏差 13.9%)。很显然，Kee－Talk Kim 的参数适用较广的浓度范围。以前我们曾指出[30]，虽然两套参数的值差别很大，并且 Pitzer 的参数三个皆为正值，而后一套参数 $\beta^{(o)}$ 为正，$\beta^{(1)}$ 和 $C^{(\Phi)}$ 为负。但是在 Pitzer 的公式中，靠三个参数彼此之间的调节，在 6.0mol/kg 以下浓度范围内获得的计算结果却相差不很大。

2. 高浓 LiCl 溶液的 Pitzer 处理

1991 年 Pitzer 与其合作者发表了一篇专门处理高溶解度的 LiCl 和能形成配合物的 $ZnCl_2$ 的论文[34]。提出对 LiCl 需要增加另外的 $D^{(\Phi)}$ 和 $E^{(\Phi)}$ 来表示 Φ 与 γ。原来的参数当然也要随之改变，新参数为 $\beta^{(o)}$ 0.12465；$\beta^{(1)}$ 0.3715；$C^{(\Phi)}$ 0.01343；$D^{(\Phi)}$ －0.00212142；$E^{(\Phi)}$ 0.00005351。拟合所使用的数据是 H. F. Gibard 等人蒸气压测定获得的溶液渗透系数，经处理后修匀过的规整质量摩尔浓度的 Φ[35]。文章[34]说在 14mol/kg 以上浓度，偏差只有 0.02。我们的验证表明并非如此。从 0.1mol/kg 到 18.0mol/kg 浓度范围内，RMSD 对 Φ 为 0.8865，对 γ 为 14.60，见表 3。此外 Pitrer 拟合所使用的 H. F. Gibard 等人修匀过的数据虽然有 36 个点，但是他们 25℃的原始数据却只有 8 个点，似嫌过少。

对此问题我们进一步研究发现，实际上只需要增加一个 $D^{(\Phi)}$ 即可。我们从 Hamert 和 Wu 的数据(0.1～19.21mol/kg)拟合得到了参数值 $D^{(\Phi)}$ ＝－0.00030712，相应的新参数为 $\beta^{(o)}$ 0.15590；$\beta^{(1)}$ 0.19839；$C^{(\Phi)}$ 0.0048024 拟合的 RMSD 为 0.0216。计算 Φ 的 RMSD 为 0.09248，计算 γ 的 RMSD 为 9.629，前者偏差稍小些，后者却太大，结果对比列于表 3 中。采用带有 $D^{(\Phi)}$ 的 Pitzer 公式来计算，虽然计算结果稍好一些，但在复杂的多组分水盐体系溶解度计算中，由于公式的不一致性，会在程序编制上带来一定的麻烦，因而我们不倾向于使用这种处理方法。

Table 3. 高浓 LiCl 溶液的处理结果

参数	$\beta^{(o)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	$D^{(\Phi)}$	$E^{(\Phi)}$	RMSD	
						对 Φ	对 γ
Pitzer's	0.12465	0.37150	0.01343	－0.00212142	0.00005351	0.8865	14.60
Our	0.15590	0.19839	0.0048024	－0.00030712	－－	0.0925	0.7362

3. 已有的 LiCl 溶液的热力学数据及其拟合处理

近年来有一批新的 LiCl 溶液的热力学数据发表[11－17,33,35－40]。其浓度范围广范，从很稀直至饱和。国内外和我们自己近年来对 LiCl 溶液热力学性质的研究情况汇总在表 4 中。最近的数据是我们采用等压法和离子选择电极 EMF 法，在研究三元体系时针对二元体系同时测定的。这些测定既是对我们的实验装置和测定方法的校验，也是对 LiCl 溶液热力学性质的补充。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 4. LiCl 溶液热力学性质研究汇总表

序号	作 者 及 文 献	数据类型	数据个数	测定方法	浓度范围 mol/kg
1	R. A. Robinson et al. [31]	Φ & γ	各 23 点	文献汇总	0.1—6.0
2	同上	Φ & γ	各 14 点	文献汇总	7.0—20.0
3	W. Kangro, A. Groeneveld [36]	Φ	18 点	蒸气压测定	1.0—18.0
4	H. F. Gibard et al. [35]	Φ & γ	8 点	蒸气压测定	1.0208—18.542
5	W. J. Hamer et al. [33]	Φ & γ	各 43 点	文献汇总	0.001—19.219
6	姚 燕等 ($LiCl-MgCl_2-H_2o$) [13]	Φ	21 点	等压法	0.5181—19.849
7	姚 燕等($LiCl-KCl-H_2O$) [12]	Φ	19 点	等压法	0.5181—19.1615
8	姚 燕等($LiCl-Li_2SO_4-H_2O$) [12]	Φ	15 点	等压法	0.2206—4.2032
9	张 洁等($LiCl-MgSO_4-H_2O$) [39]	Φ	11 点	等压法	0.6186—5.7476
10	李 军等($LiCl-KCl-H_2O$) [11]	γ	5 点	EMF 法	0.1—4.0
11	王瑞陵等($LiCl-MgCl_2-H_2O$) [15]	γ	8 点	EMF 法	0.05—6.0
12	王瑞陵等($LiCl-Li_2SO_4-H_2O$) [16]	γ	10 点	EMF 法	0.01—6.0032
13	刘 洁等($LiCl-MgSO_4-H_2O$) [40]	γ	9 点	EMF 法	0.01—5.0

对于表 4 所列的这些文献数据和我们自己的研究结果，我们进行了拟合处理，有一些是单独拟合的，有的是几组结合在一起进行拟合。S. L. Marsall 等最近在一篇关于根据 Pitzer 方程对渗透系数进行最小二乘分析的专门文章中[41]，曾指出有一些由渗透系数实验数据拟合获得 Pitzer 参数的论文中给出的 Pitzer 参数有问题。并且指出，在不了解实验细节和误差之所在及误差分布的数学规律时，不应对某一数据随意加权，应该采取等权回归分析。他们还对每一个参数进行显著性统计检验，在对 92 组数据的处理中都给出了偏相关系数。我们在下述的数据处理中，就是采取了等权回归分析和参数的显著性统计检验。为了证实我们拟合程序的可靠性，这里我们列出一组数据的拟合结果，与 S. L. Marsall 等的结果加以比较。数据是取自 Hamer 和 Wu 的 30 组 NaCl 渗透系数，我们处理后获得的 Pitzer 参数为 $\beta^{(o)}$ 0.07709；$\beta^{(1)}$ 0.26361；$C^{(\Phi)}$0.001101，拟合的偏差平方和 0.00066。S. L. Marsall 等的结果为 $\beta^{(o)}$0.0771；$\beta^{(1)}$ 0.26393；$C^{(\Phi)}$0.0011。各偏相关系数及显著性统计检验等在此不一一列举。

我们所获得的 LiCl 的 $\beta^{(o)}$，$\beta^{(1)}$，$C^{(\Phi)}$列在表 5 中。我们把这些数据组分成两类，一类是全浓度的，从很稀到接近饱和；另一类是从很稀到 6mol/kg，在表中这两类中间用虚线隔开。这两类数据获得的参数截然不同：数值大小不同，符号也不相同。而每一类中不同作者不同方法获得的数据，拟合却可以得到几乎完全相同的参数。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 5. Pitzer's Parameters of LiCl from Fitting thermodynamics data

$\beta^{(o)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	m_{max}	RMSD	Type	表 4 中的序号
0.21488	−0.28628	−0.004640	20.0	0.0022	Φ	1+2(23+14=37 points)
0.21410	−0.66982	−0.004461	18.0	0.0547	Φ	3(12 points)
0.21017	−0.26720	−0.004272	18.542	0.0558	Φ	4(37 points)
0.21281	−0.27010	−0.004514	19.219	0.0488	Φ	5(43 points)
0.22012	−0.63280	−0.004948	19.849	0.0514	Φ	6(21 points)
0.20465	−0.43404	−0.004074	19.1615	0.0493	Φ	7(19 points)
0.15108	0.24270	0.003100	4.2032	0.00107	Φ	8(15 points)
0.14952	0.26932	0.003503	5.7476	0.00248	Φ	9(11 points)
0.15569	0.28136	0.001645	4.0	0.00142	γ	10(5 points)
0.14877	0.30441	0.003572	6.0	0.00231	γ	11(8 points)
0.14859	0.30618	0.003591	6.0	0.00215	γ	12(10 points)
0.14992	0.30106	0.003139	5.0	0.00230	γ	13(points)

我们进一步将 6mol/kg 至饱和浓度范围内的数据进行似合，发现得到的参数与以前大不相同，结果在表 6 中。用 Φ 数据似合，其 $\beta^{(1)}$ 均为一很大的负数，虽然数据来源不同。其值从−6.38759 至−4.98946。而用 γ 数据似合时，$\beta^{(1)}$ 仍为一负数，其值较小，从−1.42493 至−0.44691。

为什么在两个浓度段 LiCl 的 Pitzer 参数有如此大的差别呢？我们认为这是 LiCl 溶液微观结构性质差异的宏观反映。最近，在广泛温度范围内对 LiCl 溶液结构的研究[42]表明，随温度之不同在大约溶液浓度 12−15%摩尔分数时，溶液结构发生一个转变。在此之前溶液是'似水的'，而在此之后溶液则是'似熔盐的'。12−15%摩尔分数浓度正好相当于 7.57—7.80 质量摩尔浓度。这两种不同结构的溶液其宏观热力学行为也必然有所不同。因而描述热力学性质的 Pitzer 参数也大不相同。

Table 6. Pitzer's Parameters of LiCl from Fitting thermodynamics data
(concentration from 6.om upto saturated)

$\beta^{(o)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	m_{max}	RMSD	Type	数据来源文献号
0.25104	−5.89422	−0.006658	6.0−20.0	0.0150	Φ	31(15 points) *
0.24684	−4.98946	−0.006440	6.0−19.219	0.0072	Φ	33(15 points)
0.25433	−6.38759	−0.006856	6.0−18.452	0.0235	Φ	35(14 points)
0.24910	−5.46502	−0.006538	6.0−18.0	0.0155	Φ	36(7 points)
0.24542	−5.26777	−0.006384	5.85−19.16	0.0189	Φ	12,13(22 points)
0.26192	−1.25563	−0.007048	6.0−20.0	0.0145	γ±	31(15 points)
0.25535	−1.08841	−0.006741	6.0−19.219	0.0077	γ±	33(15 points)
0.26162	−1.26366	−0.007042	6.0−18.0	0.0158	γ±	35(13 points)

*：只取 6mol/kg 以上浓度的数据进行拟合，以下各组皆如此

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4. 关于 LiCl 的 Pitzer 参数

Pitzer 和 Mayorga 在 1973 年首次给出的电解质的 Pitzer 参数，大多系从溶液的渗透系数拟合而得的，这样回归的 RMSD 一般较小。可是对于溶解度计算，准确的 γ 比 Φ 更为重要。如果从活度系数或将活度系数和渗透系数一起回归电解质的 Pitzer 参数，计算 $\gamma_{\pm}$ 时，准确程度将大为提高。既使计算的 Φ 偏差稍大一些，但仍然可以接受。而最终计算的溶解度，结果会更好。

因此，我们认为根据不同需要，可以采用两套不同的参数。对于 LiCl 浓度不超过 6mol/kg 时，可以采用第一套参数。当浓度超过 6mol/kg 时或作溶解度计算时，以采用第二套参数为好。因为使用第二套参数计算的 LiCl 平均活度系数，偏差较小。我们推荐的 LiCl 的两套 Pitzer 参数列在表 7 中。

Table 7. 推荐的 LiCl 的 Pitzer 参数

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	适用浓度	BMSD	数据类型	数据点数
1	0.14825	0.30824	0.003618	0.001－6.0032	0.0036	$\Phi+\gamma_{\pm}$	136 points *
2	0.20818	－0.072637	－0.004241	0.001－19.219	0.0544	$\Phi+\gamma_{\pm}$	86 points * *

* 由 W. J. Hamer and Y－C. wu 的 6mol/kg 以下 LiCl 溶液的渗透系数和活度系数及我们测定的 8 组数据一起拟合

* * 由 W. J. Hamer and Y－C. Wu 的全浓度范围 LiCl 溶液的渗透系数和活度系数一起拟合

参 考 文 献

〔1〕 K. S. Pitzer, J. Phys. Chem, Vol. 77, No. 2, 268－277(1973).

〔2〕 K. S. Pitzer, J. Phys. Chem, Vcl. 77, No. 19, 2300－2308(1973).

〔3〕 K. S. Pitzer, G. Mayorga, J. Solution Chem., 3, 539－546(1974).

〔4〕 K. S. Pitzer, J. J. Kim, J. Am. Chem. Soc., 3, 539－546(1977).

〔5〕 K. S. Pitzer, J. Solution Chem. 4, 249－265(1975).

〔6〕 K. S. Pitzer, L. F. Silvester, J. Solution Chem., 5, 269－277(1976).

〔7〕 K. S. Pitzer, R. N. Roy, et al., J. Am. Chem. Soc., 99, 4830－4936(1977).

〔8〕 K. S. Pitzer, J. R. Peterson, et al., J. Solution Chem., 7, 45－46(1978).

〔9〕 L. F. Silvester, K. S. Pitze, J. Solution Chem., 7, 327－37(1978).

〔10〕 K. S Pitze, 'Activity Coefficients in Electrolyts Solutions', 2nd Ed., CRC, Florida, 75－153, 1991.

〔11〕 李 军，宋彭生，姚 燕，王瑞陵，物理化学学报，8(1)，94－99(1992).

〔12〕 Yan Yao(姚 燕), Pengsheng song(宋彭生), Zhong Zhang(张 忠), Bai Sun(孙 柏), Abstracts of papers, 5th International Symposium on Solubility Phenomena, Moscow, Russia, July, Session 5, 189, 1992.

〔13〕 姚 燕，孙 柏，宋彭生等，化学学报，50(9)，839－848(1992).

〔14〕 张 忠，姚 燕，宋彭生，物理化学学报，9(3)，366－373(1993).

〔15〕 王瑞陵，姚 燕，吴国良，物理化学学报，9(3)，358－365(1993).

〔16〕 王瑞陵，姚 燕，张 忠，吴国良，化学学报，51(1)，534－542(1993).

〔17〕 Yan Yao(姚 燕), Ruiling Wang(王瑞陵), Xucun Ma(马旭村), Pengsheng Song(宋彭生), Journal of Thermal Analysis. 43, 117－130(1995).

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

〔18〕 宋彭生，杜宪惠，许恒存，Kexue Tongbao，Vol. 29，No. 8，1072－1076(1985).
〔19〕 宋彭生，杜宪惠，Kexue Tongbao，Vol. 31，No. 19，1338－1343(1987).
〔20〕 Song Pengsheng(宋彭生)，Du Xianhui(杜宪惠)，Sun Bai(孙 柏)，Kexue Tongbao，33(23)，1971－1973 (1988).
〔21〕 宋彭生，傅宏安，无机化学学报，Vol. 7，No. 3，344－348(1991).
〔22〕 任开武，宋彭生，应用化学，11(1)，7－11(1994).
〔23〕 任开武，宋彭生，无机化学学报，10(1)，69－74(1994).
〔24〕 Wang Dongbao(王东宝)，Song Pengsheng(宋彭生)，Yang Jiazhen(杨家振)，Chinese J. of Chem.，12 (2)，97－104(1994).
〔25〕 李 冰，王庆忠，李 军，房春晖，宋彭生，物理化学学报，10(6)，536－542(1994).
〔26〕 房春晖，李 冰，李 军，王庆忠，宋彭生，化学学报，52(10)，954－959(1994).
〔27〕 李 冰，李 军，房春晖，王庆忠，宋彭生，Chinese J. of Chem.，13(2)，112－117(1995).
〔28〕 宋彭生，王东宝，杨家振，化学学报，53(10)，985－991(1995).
〔29〕 宋彭生，化工学报，No. 1，104－112(1989).
〔30〕 宋彭生，盐湖研究，1989 年，第 1 期，15－22 页.
〔31〕 R. A. Robinson and R. M. Stokes，"Electrolyts Solutions"，2nd ed.，revised，Butterworths，London(1965).
〔32〕 Hee－Talk kim and W. J. Frederick，Jr. J. Chem. Eng. Data，Vol，33，177－184(1988).
〔33〕 W. J. Hamer and Y－C. Wu，J. phys. Chem. Ref. Data，Vol. 1，No. 4，1047－1099(1972).
〔34〕 R. G. Anstiss and K. S. Pitzer，J. Solution Chem.，Vol. 20，No. 9，849－858(1991).
〔35〕 H. Frank Gibard，Jr.，and George Scatchard，J. Chem. Eng. Data，Vol. 18，No. 3，293－－298(1973).
〔36〕 W. Kangro and A. Groeneveld，Z. phys. Chem. N. F.，Vol. 32，No. 1－2，110－126(1962).
〔37〕 A. N. Kirgintsev and A. V. Luk'Yanova，Russ. J. Phys. Chem.，37，1501(1963).
〔38〕 F. Momicchioli，O. Devoto，G. Cocco，G. Grandi，Ber. Bunsenges. Phys. Chem，74，59(1970).
〔39〕 Zhang Jie，Yao Yan，Thesis，Qinghai Institute of Salt Lakes，1996.
〔40〕 Liu Jie，Yao Yan，Thesis，Qinghai Institute of Salt Lakes，1995.
〔41〕 S. L. Marsall，P. M. May，and G. T. Hefter，J. Chem. Eng. Data，Vol. 40，1041－52(1955).
〔42〕 M. G. Valyashko，M. Buback and E. U. Franck，Z. Naturforsch.，A，35A(5)，549－555(1980).

On Pitzer Parameters of LiCl and Li_2SO_4

Song Pensheng　Yao Yan

(*Qinghai Institute of Salt Lakes*，*Chinese Academy of Sciences*，*Xining*，810088)

ABSTRACT

Thermodynamics of LiCl and Li_2SO_4 solutions is of importance because of its particular behavior. The parameters of LiCl was listed for 0－6m in Pitzer's second paper. In 1988 Hee－Talk Kim et al. give parameters of LiCl for concentration up to saturation. New sets of Pitzer Parameters of LiCl based on data of our studies and data in literaturs are given in this paper. Two different sets of parameters can be used for different usage. Discussion about different sets of parameters from structure of aqueous LiCl solution is made.

Keywords　Pitzer parameters　LiCl　Li_2SO_4

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net