

等压法对电解质溶液热力学性质研究的综述

张 契 姚 燕

(中国科学院盐湖研究所西安二部 西安 710043)

摘要 本文叙述了等压测定法的基本原理和等压设备的发展状况,等压法对二元、三元、多元水盐体系在各个不同温度下热力学性质的研究进行了总结,从而进一步证实了 Pitzer 方程对水盐体系的适用性。对 Zdanovskii 规则的发展进行了概括。

经过七十多年的发展和完善,电解质溶液理论已取得了一定的成绩。现在电解质浓溶液的热力学性质已能定量地得到描述,相应地,研究电解质溶液热力学性质的实验手段也得到了进一步的发展。

等压法是研究水盐体系热力学性质的重要方法之一,它具有准确度高、限制条件少、室温下实验装置简单操作容易等优点,因此,等压法被广泛地用于室温下水盐体系热力学性质的研究。但是,当研究体系的温度偏离室温较远时,由于等压杯内溶液的挥发或由于空气中的水蒸汽在等压杯上的冷凝使得平衡浓度的测量误差增大,近年来,为了解决这个问题国内外学者对等压装置作了不断改进,从而使等压法应用的温度范围得以扩展。

等压法的基本原理

等压法是研究溶液热力学性质的最有效的方法之一,它具有准确度高,应用范围广的特点,被广泛地应用于溶液热力学特别是水盐体系热力学性质的研究。

设有某一待测溶液,以 A 代表其内部溶剂,其中含有 1, 2, 3, ..., i 种溶质,其质量摩尔浓度分别为 $m_1, m_2, m_3, \dots, m_i$, 一分子的各种溶质能电离出的离子数分别为 $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i$, 则该待测溶液中溶剂 A 的化学势用下式表示,

$$\mu_{A1} = \mu_{A0} - 0.001\phi RTM_A \sum V_i m_i \quad (9)$$

其中 ϕ 为待测溶液的渗透系数, M_A 为溶剂的分子量。

设另有一个渗透系数(ϕ^*)为已知的单组分电解质纯溶液,其内部溶剂为 A,其质量摩尔浓度为 m^* , 一分子的该电解质能电离出的离子数分别为 v^* , 则其中溶剂 A 的化学势亦可用同样的形式表示如下,

$$\mu_{A2} = \mu_{A0} - 0.001\phi^* RTM_A V^* m^* \quad (10)$$

当待测溶液和这一渗透系数已知的溶液(在等压法中将其称为参考溶液)在一定温度下达到热力学平衡时必有 $\mu_{A1} = \mu_{A2}$ 的关系,由此可得,

$$\phi \sum v_i m_i = \phi^* v^* m^*$$

或

$$\phi = \phi^* v^* m^* / \sum v_i m_i \quad (11)$$

等压法就是根据以上原理创立的,只要测得在一定温度下和参考溶液呈热力学平衡的待测溶液和参考溶液的浓度就可利用(11)式计算出待测溶液的渗透系数。

为了测定等压平衡时各溶液的浓度,须将一定量的各溶液放入抗腐蚀性能强传热性能好的等压杯中,再将各等压杯放入密闭的等压箱中,抽尽等压箱内的空气,将等压箱在恒温浴内保存足够长的时间使内部的溶液达到热力学平衡,然后通过平衡前后溶液质量的变化来计算溶液的平衡浓度。

在测得了各溶液的平衡浓度后将各渗透系数值和相应的浓度代入关于渗透系数的 Pitzer 方程通过多元线性回归即可得到所需的 Pitzer 参数,再将 Pitzer 参数代回关于活度系数的 Pitzer 方程,即可得到各溶液中有关溶质的平均活度系数,在得到了一个溶液的活度系数和渗透系数后利用吉布斯-杜亥姆公式即可求得该溶液的一切热力学量。

超额吉布斯自由能:

$$G^{\text{ex}} = n_w v m R T (1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (12)$$

溶质的偏摩尔焓:

$$H_B = H_B^0 - v R T^2 (\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T)_{m,p} \quad (13)$$

溶质的偏摩尔热容

$$C_{PB} = C_{PB}^0 - v R (T^2 \partial^2 \ln \gamma_{\pm} / \partial T^2 + 2 T \partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T)_{m,p} \quad (14)$$

溶质的偏摩尔体积

$$V_B = V_B^0 + v R T (\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial P)_{m,T} \quad (15)$$

溶质的偏尔熵

$$S_B = S_B^0 - R \ln v_1^{v_1} v_2^{v_2} m^v - v R \ln v_{\pm} - v R T (\partial \ln v_{\pm} / \partial T)_{m,p} \quad (16)$$

等压设备的发展

1917 年, Bousfield 将各种固体盐分别放入不同的圆柱形玻璃容器(我们称之为等压杯), 再将这些玻璃容器安装在一个保干器(我们称之为等压箱)中的锡板(我们称之为传热块)上, 在各个玻璃容器中加入水, 排掉保干器中的空气并将其在 18℃ 的恒温下保存 2~4 天使内部的水蒸汽发生转移达到平衡, 以此来测定平衡后各玻璃容器中的盐水的物质的量的比^[1]。这可以说是最早的等压测定法, 这套实验装置也就成为最早的等压装置了。当然, 由于玻璃的导热性能差, 并且缺乏合适的传热介质, 达到平衡的时间将会是很长的, 最起码 2~4 天是远远不够的。因此, Bousfield 的测量误差相当大, 在溶剂的蒸汽较小时误差高达 10%。

在此之后, 许多人在这原始的等压装置的基础上作了各种各样的改进, 从而使等压测定的精度越来越高, 应用范围越来越广。

首先, Sinchair 将盛溶液的等压杯换成四方棱柱形的铜镀银等压杯, 将这些等压杯靠在一起安置在一块厚度为 2.5cm 的铜镀银传热块的凹槽中, 并在等压杯和传热块之间涂以稀的氢氧化钠溶液。这些改造大大地改善了设备的传热性能。后来, Sinchair 又和 Robinson 一起在等压箱上增设了一套动力系统, 从而使等压箱在实验过程中能够来回移动加快了溶剂的挥发与转移。他俩又为等压杯设计了杯盖以减少称量时溶剂的挥发, 不过这些盖是靠重力盖在等压杯上的^[1]。

Mason 第一次引入金属等压箱并对等压杯作了两点改进,一是在等压杯中放入耐腐蚀的金属球,当等压箱在实验过程中来回移动时金属球起到了搅拌溶液的作用从而加快溶剂的挥发与转移,缩短达到平衡的时间,二是重新设计等压杯的杯盖,使每个杯盖能合适地盖到相应的杯之上并且具有一定的密闭性^[1]。

Scatchard 第一次使用白金等压杯,他用不锈钢来制作等压箱,并且将等压箱内部结构重新设计以减小传热块与箱体的接触面积,这些改进增强了设备的耐腐蚀性和热缓冲性^[1]。

通过以上改进的等压设备已基本能满足室温下的等压研究,但当测量温度偏离室温较远时,等压设备必须作进一步的改进。

当测量温度低于室温时,设备本身无需作大的改进,但为了防止空气中的水蒸汽在等压杯上的冷凝,在打开等压箱后所有的操作必须快速进行。实验表明,只要操作迅速由于空气中的水蒸汽在杯上的冷凝而造成的误差完全可以忽略。

对于测量温度高于室温的等压实验,为了防止较高温度下溶剂的挥发等压杯的杯盖必须在打开等压箱之前盖上,这就对等压装置提出了更高的要求,不少溶液化学工作者在这方面作了大量的工作,取得了可喜的成绩。

Grjotheim 和 Voigt, W. 在等压箱内设计了注塞式加盖装置,可以使杯盖在等压平衡后打开等压箱之前盖上^[1]。中国科学院盐湖研究所的姚燕在等压箱内设计了螺旋式移动加盖装置,在移动过程中完全与大气融绝,比前者更灵活可靠,从而解决了较高温度下的等压实验问题^[2]。

美国的 Oak Ridge 国家实验室设计出的适用于高温等压实验的等压设备是目前世界上最先进的等压设备。它将电子天平设计到等压箱之内,当达到等压平衡之后,通过外部无线电遥控无需打开等压箱,可以在平衡状态下完成称量工作完全消除了称量时溶剂挥发损失的问题。若将更多的溶剂注入等压箱或从等压箱中移走部分溶剂,则可以使下一步平衡实验继续进行。目前该装置可以用于高达 250℃ 时的等压实验^[1]。

等压法对水盐体系热力学性质的研究

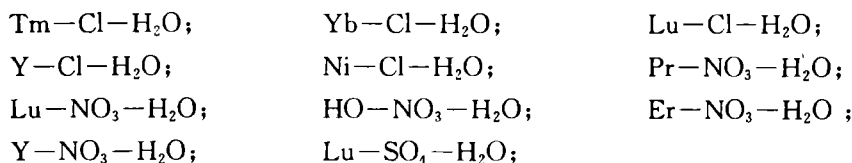
等压法自创立之日起就对溶液热力学特别是水盐体系热力学研究起着重大的作用。多年来,溶液工作者们用等压法研究了许多水盐体系的热力学性质,使水盐体系热力学变得更加丰富多彩。

(1) 等压法对二元水盐体系热力学的性质研究

半个多世纪以来,等压法被广泛地应用于研究各个温度下纯盐体系的热力学性质,获得纯盐体系的 Pitzer 参数,测定纯盐在水中的溶解度。尽管研究纯盐体系的热力学性质的方法很多,但由于等压法具有准确度高的特点,故从等压法所获得的数据最具有权威性。

自七十年代以来,Joseph A. Rard 和其合作者在二元水盐体系热力学性质的等压研究上做了大量的工作,他们先后用等压法研究了近二十种碱土金属和稀土金属的氯化物、硝酸盐、硫酸盐 25℃ 时的热力学性质和溶解度,为水盐体系热力学的发展和电解质溶液理论的发展奠定了基础。他们所测定的体系列举如下^{〔15,21,24,28,29〕}:

Ca—Cl—H ₂ O;	Mg—Cl—H ₂ O;	La—Cl—H ₂ O;
Pr—Cl—H ₂ O;	Nd—Cl—H ₂ O;	Sm—Cl—H ₂ O;
Eu—Cl—H ₂ O;	Gd—Cl—H ₂ O;	Tb—Cl—H ₂ O;
Dy—Cl—H ₂ O;	Ho—Cl—H ₂ O;	Er—Cl—H ₂ O;



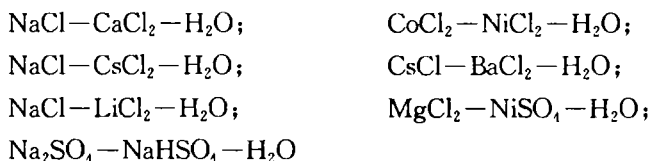
H. F. Holmes, R. E. Mesmer 等人自八十年代以来用等压法研究了 Li, Na, K, Cs 的硫酸盐水溶液在 110~225℃ 的温度范围内、K, Ca, Mg 的氯化物在 109~201℃ 的温度范围内、Li, Cs 的氯化物在 110~200℃ 的温度范围内、Li, Cs, K 的氯化物在 225~250℃ 的温度范围内和 CaCl₂ 的水溶液在 25~253℃ 的温度范围内的热力学性质, 获得了这些体系在不同温度下的 Pitzer 参数并研究了其随温度的变化关系^[10,20,22,27]。和 H. F. Holmes, R. E. Mesmer 等人的工作相类似, A. N. Campbell 也曾研究过 Li—Cl—H₂O 体系在 50~150℃ 的温度范围内的热力学性质。W. Voigt, K. Grjothem 等人在九十年代研究了 Li, Cs, Ca 的氯化物在 155℃ 下^[23]、NaCl, LiCl, LiNO₃, MgCl₂, MgBr₂, KCl, KBr 等在 100℃ 下^[17] 的热力学性质。H. F. Holmes, R. E. Mesmer, A. N. Campbell, W. Voigt 和 K. Grjothem 等人的工作开创了水盐体系高温热力学性质等压研究的新时代。

此外, J. T. Mooke, T. M. Davis 等人在较高温度下二元水盐体系热力学性质的等压研究上也做过不少工作。J. T. Mooke 在七十年代就用等压法研究过 Li, Na, K, Ba 的氯化物在 80℃ 时的热力学性质^[30], T. M. Davis 在八十年代研究了 Li, K, Ca 的氯化物 45℃, 50℃ 两个温度下的热力学性质^[32]。

(2) 等压法对三元水盐体系热力学性质研究

三元体系热力学性质研究具有重要意义。因此按照 Pitzer 理论, 任何复杂的多元体系的热力学性质都可以用从三元体系获得的参数来计算。

自八十年代以来, 美国 Oak Ridge 国家实验室的 H. F. Holmes 和 R. E. Mesmer 相互合作以氯化钠为参考研究了一系列三元水盐体系在 110~250℃ 的温度范围内的渗透系数和活度系数, 得到了不同温度下的 Pitzer 混合参数并与温度进行了关联。他们的研究表明 Pitzer 方程可以很好地描述高温下的三元水盐体系的热力学性质。Holmes 等将 Pitzer 混合参数对体系热力学量的贡献称作混合效应并讨论了各种混合效应随温度的变化关系。H. F. Holmes 和 R. E. Mesmer 所研究的三元水盐体系部分列举如下^[8,9,18,31,35,36] :



中国科学院盐湖研究所的姚燕等人多年来一直致力于含锂水盐体系热力学性质的研究, 她们用等压法研究了 LiCl—MgCl₂—H₂O; Li₂SO₄—MgSO₄—H₂O; LiCl—Li₂SO₄—H₂O; Li₂SO₄—K₂SO₄—H₂O 等许多含锂的三元水盐体系在 25, 50, 75℃ 等温度下的渗透系数, 引入高次静电项用多元线性回归的方法求取了 Pitzer 混合参数, 用 Pitzer 方程或 Scatchard 方程计算了电解质的平均活度系数, 预测了有关盐的溶解度。在这些研究中姚燕等人还对 Zdanovskii 规划提出了扩展式或修正式, 分别如下:

Zdanovskii 规则的扩展式:

$$m_{(1)}/m_{0(1)} + m_{(2)}/m_{r(2)} - m_{r(1)}m_{(2)}/[m_{0(1)} - m_{r(2)}] = 1 \quad (17)$$

在式(17)中 $m_{r(1)}$, $m_{r(2)}$ 分别表示实验中低溶解度组分最大浓度分数的一混合溶液中组分

1,2 的浓度; $m_{(1)}$, $m_{(2)}$ 分别表示任一混合溶液中组成 1,2 的浓度, $m_{0(1)}$ 表示溶解度较大的那一组分的纯盐的浓度。

Zdanovskii 规则的修正式:

$$m_{(1)}/m_{0(1)} + m_{(2)}/m_{0(2)} - b m_{(1)} m_{(2)}/m = 1 \quad (18)$$

在式(18)中, $m=m_{(1)}+m_{(2)}$, b 是一个与水活度,温度有关的常数^[2,3,5,39,40]。

J. A. Rard 用等压法研究了 25℃ 时 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 等体系的活度系数和渗透系数并和其它方法相比较,获得了一致的结果。J. A. Rard 的研究表明这些体系的热力学性质都能很好地符合 Pitzer 方程和 Scatchard 方程^[14,15]。

M. Todorovic 和 R. Ninovic 用等压法研究了 25℃ 时 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的渗透系数并分别用 Pitzer 方程、Scatchard 方程和 Kim 方程计算了溶质的平均活度系数,得到了比较一致的结果。他们还提出了形如(18)式的 Zdanovskii 规则修正式,但他们将 b 看成一个与温度和水活度无关的常数^[13]。

(3) 等压法对多元水盐体系热力学的性质研究

这里所说的多元水盐体系是指离子数为四个以上的水盐体系。

W. Voigt, B. Haugsdel 和 K. Grjotheim 等人用等压法研究了 100.3℃ 时如下两个四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{Br}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 以及它们相应的三元子体系的热力学性质,他们用三元子体系所得到的 Pitzer 参数代入 Pitzer 方程计算了四元交互体系的渗透系数,用 McKay-Perring 方程计算了四元交互体系中电解质的平衡活度系数。在这些研究中 W. Voigt 等人着重讨论了所谓的渗透系数的加合偏差。

设交互体系 $\{(1-y)\text{A} + y\text{B}\}$ 渗透系数的实验值为 ϕ_x ,另设与该交互体系具有相同的浓度的 A, B 的纯溶液的渗透系数分别为 ϕ_A^0 和 ϕ_B^0 ,则 W. Voigt 等人定义 $\Delta\phi$ 为渗透系数的加合偏差。

$$\Delta\phi = \phi_x - (1-y)\phi_A^0 - y\phi_B^0 \quad (19)$$

W. Voigt 等人发现 $\Delta\phi$ 的值与交互体系中两个组分对之间的转换反应的吉布斯自由能的变化 ΔG 有关,由较稳定的一个组分对形成的交互体系的 $\Delta\phi$ 总是负值,由较不稳定的一个组分对形成的交互体系的 $\Delta\phi$ 总是正值,亦即对于转换反应



若 $\Delta G > 0$,则由 MX 和 NY 形成的 $\text{M}^+, \text{N}^+//\text{X}^-, \text{Y}^- - \text{H}_2\text{O}$ 交互体系的 $\Delta\phi < 0$,由 MY, NX 形成的交互体系 $\text{M}^+, \text{N}^+//\text{X}^-, \text{Y}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta\phi > 0$ ^[16]。

Jurgen Seidel 和 Katrin Rossner 研究了 25℃ 时 $\text{KCl}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的渗透系数,发现该体系能较好地符合 Pitzer 方程和 Scatchard 方程^[11]。

东北大学的 Z. -C. Wang 等人在 25℃ 时研究了一系列形如 $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的四元体系,研究的主要目的是检验 Zdanovskii 规则对该类体系的适用情况,结果发现该类四元体系能较好符合 Zdanovskii 规则而不用修正^[12]。

结束语

为使电解质溶液理论得到进一步的发展,必须积累更多的准确可靠的实验数据。这就对实验提出了更高的要求,已有的实验手段必须作进一步的改进,新的实验手段应不断提出,各种实验手段之间应相互补充,协调发展。

可以说等压法的创立与发展对电解质溶液理论的发展与完善发挥了重大作用。但正如以上所说,等压法本身还必须进一步发展与完善。目前高温等压实验的设备问题仍然是一个有待于解决的问题。虽然美国 Oak Ridge 国家实验室设计出了能够应用于 250℃ 的高温等压设备,但这种设备构造复杂,技术要求高,难以普及。由于缺乏足够的有关溶液密度的数据,高温等压实验等压杯内的蒸汽相校正的精度还有待提高;低温等压实验做得还很少;如何用等压法测定含硼的复杂体系的热力学性质是有待解决的问题。

我们相信,通过广大溶液工作者的不懈努力,等压法定会日趋完善,它必将和其它方法一起为电解质溶液理论的发展积累更多准确可靠的数据,打下更坚实的基础,电解质溶液理论的发展必将进入一个果实累累的时代。

参 考 文 献

- [1] Pitzer, K. S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd. Ed., CRC Press, Florida, 1991.
- [2] 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 张忠, 王瑞陵, 陈敬清, 化学学报, 1992, 50, 839.
- [3] 张忠, 姚燕, 宋彭生, 陈敬清, 物理化学学报, 1993, 9, 336.
- [4] Grjotheim, K.; Voigt, W., Haugsdal, B., Dittrich, D., Acta Chemica Scandinavica, 1988, 42, 470.
- [5] 姚燕, 马旭村, 龙光明, 守彭生, 中国化学会第七届 STTT 论文报告会摘要集.
- [6] 黄子卿, “电解质溶液理论导论”, 科学出版社, 修订版, 1983.
- [7] 王瑞陵, 姚燕, 张忠, 吴国梁, 化学学报, 1993, 51, 534.
- [8] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1988, 20, 1049.
- [9] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1981, 13, 131
- [10] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1988, 15, 709.
- [11] Seidel, J.; Rossner, K., J. Chem. Eng. Data, 1985, 30, 289.
- [12] Y. -F., Hu; Z. -C., Wang, J. Chem. Thermodynamics, 1994, 26, 429.
- [13] Todorovce, M.; Ninkovic, R., J. Chem. Thermodynamics, 1995, 27, 369.
- [14] Rard, J. A., J. Chem. Thermodynamics, 1992, 24, 45.
- [15] Rard, J. A.; Miller, D. G., J. Chem. Eng. Data, 1987, 32, 85.
- [16] Voigt, W.; Haugsdal, B.; Grjotheim, K.; Acta Chemica Scandinavica, 1990, 44, 331.
- [17] Fanghanel, Th.; Grjotheim, K.; Acta Chemica Scandinavica, 1990, 44, 892.
- [18] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Phys. Chem, 1983, 87, 1242.
- [19] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 181, 13, 1035
- [20] Holmes, H. F.; Baes, Jr, C. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1978, 10, 983.
- [21] Rard, J., A., Journal of solution Chemistry, 1985, 7, 457.
- [22] Holmes, H. F.; Busey, R. H.; Simonson, J. M.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1994, 26, 271.
- [23] Brendler, V.; Voigt, W., Journal of solution Chemistry, 1994, 10, 1061.
- [24] Rard, J., A., Journal of solution Chemistry, 1990, 6, 525.
- [25] 陆小华, 王延儒, 时钧, 化工进展, 1988, 3, 13.
- [26] 杨家振, 盐湖研究, 1992, 1, 39.
- [27] Holmes, H. F.; Mesmer, R. E., J. Chem. Thermodynamics, 1986, 18, 263.
- [28] Rard, J. A.; Miller, D. G., J. Chem. Eng. Data, 1981, 26, 38.
- [29] Rard, J. A.; Spedding, F. H., J. Chem. Eng. Data, 1977, 1, 56.
- [30] Moore, J. T.; Humphries, W. T.; Patterson, C. S., J. Chem. Eng. Data, 1972, 2, 2, 180.

- [31] Spedding, F. H. ; Weber, H. O. ; Saeger, V. W. ; Petheram, H. H. , J. Chem. Eng. Data, 1976, 3, 341.
- [32] Davis, T. M. ; Duckett, L. M. ; Garvey, C. E. ; Hollifield, J. M. ; Patterson, C. S. , J. Chem. Eng. Data, 1986, 31, 54.
- [33] Holmes, H. F. ; Baes, Jr, C. F. ; Mesmer, R. E. , J. Chem. Thermodynamics, 1981, 13, 101.
- [34] Holmes, H. F. ; Mesmer, R. E. , J. Chem. Thermodynamics, 1994, 26, 581.
- [35] Holmes, H. F. ; Mesmer, R. E. , J. Chem. Thermodynamics, 1990, 94, 7800.
- [36] Holmes, H. F. ; Mesmer, R. E. , J. Chem. Thermodynamics, 1992, 24, 829. [37] Rard, J. A. ; Spedding, F. H. , J. Chem. Eng. Data, 1987, 32, 334.
- [38] Davis, T. M. ; Duckett, L. M. ; Owen, J. F. ; Patterson, C. S. ; Saleby, R. , J. Chem. Eng. Data, 1985, 30, 432.
- [39] 姚燕; 宋彭生; 张忠; 孙柏, 5th International Symposium on Solubility Phenomena, Abstracts, Moscow RUSSIA, July, 8-10, 1992, p189.
- [40] Yan, Yao; Ruiling, Wang; Xucun, Ma; Pengsheng, Song, Journal of Thermal Analysis, 1995, 45, 117.

Review of the Isopiestic Studies on Aqueous Electrolyte Solution

Zhang Jie Yan Yan

(*The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043*)

Abstract

The principle of the isopiestic method is described together with the development of isopiestic equipment. Isopiestic studies on aqueous electrolyte solutions at various temperatures are reviewed and the applicability of Pitzer equation in salt—water systems is testified. The modifications about Zdanovskii rule are also available.