

# 25°C时 $K_2B_4O_7-H_2O$ 体系的 离子相互作用模型研究

李丽娟, 姚 燕, 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

**摘 要:**根据硼酸盐水溶液中硼浓度不同时硼物种之间形成多种聚合与解聚的平衡反应理论和光谱学研究结果, 利用已有的该体系 25°C 等压实验数据, 拟合获得了该体系的两个化学计量平衡常数、各种硼氧配阴离子单一的以及二离子和三离子之间的相互作用 Pitzer 参数, 确定了该体系在不同总硼浓度范围内各种硼氧配阴离子的存在形式与定量分布, 将所获得的离子相互作用模型计算出的渗透系数与实验值进行了比较, 获得了令人满意的结果。

**关键词:**  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系; 硼氧配阴离子; 渗透系数; Pitzer 方程; 平衡常数

中图分类号: O645.17

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2004)02-0023-06

准确定量地描述电解质溶液的热力学性质, 主要取决于溶液理论模型及其使用的模型参数。研究硼酸盐溶液热力学模型并将其运用到我国独特的富含硼的盐湖卤水体系中, 具有重要的现实意义。由于硼原子的特殊配位性, 硼的存在形式会随着溶液中硼浓度的变化而发生聚合和解聚反应, 形成不同聚合度的多种硼氧配阴离子共存的溶液。它们处于相互作用和转化的动态平衡, 这使得含硼酸盐的溶液热力学研究显得尤其复杂。近年来国内外关于低硼浓度的硼酸和硼酸盐溶液进行的研究已有较多报导<sup>[1,2]</sup>。Felmy<sup>[3]</sup>等总结了有关含硼电解质水溶液的电动势、等压实验和溶解度测定等研究结果, 得到了较好的 Pitzer 模型参数, 这个模型现已被应用于描述美国 Searles 盐湖硼酸盐体系的热力学性质。杨家振、宋彭生等<sup>[4-6]</sup>对总硼浓度低于  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的范围内  $H_3BO_3-LiB(OH)_4-MgCl_2$  和  $K_2B_4O_7-MgCl_2-H_2O$  体系进行了研究。我们<sup>[7]</sup>用电势法测定了

$Li_2B_4O_7-LiCl-H_2O$  体系的电解质活度系数, 计算了  $LiB_4O_7^-$  离子对的缔合平衡常数。贾永忠、高世扬<sup>[8,9]</sup>、李军<sup>[10-12]</sup>等用激光拉曼光谱定性确定了硼酸盐溶液中硼氧配阴离子的存在形式。

然而, 有关对硼酸盐溶液中总硼浓度较高时复杂体系的准确、合理及定量的热力学理论描述还未见报导。本文依据体系中总硼浓度增高时硼物种相互平衡反应的特点和光谱学研究结果, 考虑了硼氧配阴离子与水分子、硼物种之间的相互作用以及可能发生的物种解聚和聚合平衡反应, 采用 Pitzer 模型对现有的 Platford<sup>[13]</sup>  $K_2B_4O_7$  水溶液 25°C 的渗透系数实验数据进行理论分析, 获得了用于描述该体系的 Pitzer 各项参数, 确定了该体系在不同总硼浓度范围内各种硼氧配阴离子的存在形式与定量分布。

## 1 理论依据与模型的建立

收稿日期: 2003-12-23

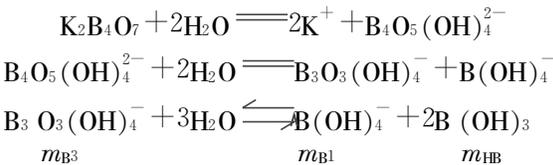
作者简介: 李丽娟(1962-), 女, 副研究员. E-mail: Lxtlyhl@pub.xaonline.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29871034)

根据光谱学研究的结果<sup>[12]</sup>,各种硼氧配阴离子在溶液中的存在形式主要取决于溶液中的总硼浓度,总硼浓度的不同会引起硼氧配阴离子的聚合或解聚反应。Ingri 等人<sup>[13-16]</sup>在他们的论文中报道了对于硼酸盐水溶液中聚硼氧配阴离子:  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  和  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  在总硼浓度小于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,硼主要以  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$  形式存在,在总硼浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$  和  $B_3O_3(OH)_4^-$  为主要存在形式。当总硼浓度大于  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时会形成多种硼氧配阴离子,如  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  和  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 。因此,建立  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系的电解质理论模型,不能采用完全离解的强电解质方法来进行理论处理,而应视其为在硼的不同浓度范围内,由不同硼氧配阴离子组成的复杂混合弱电解质溶液体系。本文主要根据实验数据的浓度范围,按以下两个浓度区间首先确定从稀到过饱和溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其浓度。

### 1.1 总硼浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 $K_2B_4O_7-H_2O$ 体系

在总硼浓度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  范围内,  $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  为主要存在形式,并且硼物种之间存在着平衡关系。因此,在  $K_2B_4O_7$  水溶液中存在如下解聚和平衡反应<sup>[17]</sup>:



化学计量平衡常数表达式为:

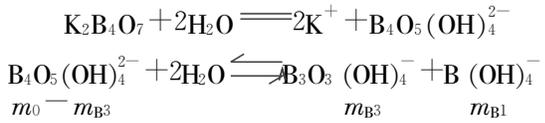
$$K_1 = \frac{m_{B1} m_{HB}^2}{m_{B3}} \quad (1)$$

设  $m_0$  是  $K_2B_4O_7$  在水中的起始质量摩尔浓度,用  $m_K$ 、 $m_{B1}$ 、 $m_{B3}$ 、 $m_{B4}$ 、 $m_{HB}$  分别代表  $K^+$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  和中性分子 ( $B(OH)_3$ ) 的平衡浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。根据反应关系式,应有:  $m_K = 2m_0$ ,  $m_{B1} = m_0 + m_{HB}/2$ ,  $m_{B3} = m_0 - m_{HB}/2$ ,  $m_{B4} = 0.0$ 。  $m_{HB}$  的数值由平衡常数

关系式(1)确定。

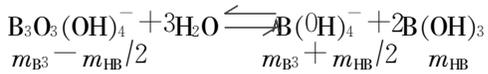
### 1.2 总硼浓度大于 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的 $K_2B_4O_7-H_2O$ 体系

在此浓度范围内,  $B(OH)_3$  和硼氧配阴离子  $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$  和  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  共存于溶液中,并且  $B_3O_3(OH)_4^-$  和  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  是主要的聚合阴离子,这些离子相互之间存在平衡反应<sup>[18]</sup>。在  $K_2B_4O_7$  溶液中硼氧配阴离子存在如下解聚和平衡反应:



化学计量平衡常数表达式为:

$$K_2 = \frac{m_{B3} m_{B1}}{m_0 - m_{B3}} \quad (2)$$



化学计量平衡常数表达式为:

$$K_3 = \frac{(m_{B3} + m_{HB}/2) m_{HB}^2}{m_{B3} - m_{HB}/2} \quad (3)$$

其中  $B(OH)_3$  浓度为  $m_{HB}$ , 根据反应关系式,应有:  $m_K = 2m_0$ ,  $m_{B1} = m_{B3} + m_{HB}/2$ ,  $m_{B4} = m_0 - m_{B3}$ 。  $m_{B3}$  和  $m_{HB}$  的数值由平衡常数关系式(2)和(3)确定。

溶液中质量平衡关系式如下:

总硼浓度

$$4m_0 = m_{B1} + 3m_{B3} + 4m_{B4} + m_{HB} \quad (4)$$

总钾浓度  $m_K = 2m_0$

$$(5)$$

由于关系式(1)和(3)表示同一个平衡反应方程,因此  $K_1 = K_3$ 。

### 1.3 离子相互作用模型

关于电解质溶液理论,现已提出了许多理论模型<sup>[19]</sup>,它们都具有一定的应用范围和各自的特点。其中 Pitzer 方程具有简明、参数少、精度高等特征,现已被广泛地用于电解质溶液热力学性质和溶解度的预测。对于硼酸盐溶液体系,因其多种硼氧配阴离子共存于溶液之中,使得模型参数化的难度人为增加。目前文献给出硼酸盐的 Pitzer 参数不仅为数不多,而且多是

以硼氧配阴离子综合统计形式进行处理而获得单一物种的 Pitzer 参数。

本文选用 Pitzer 方程描述 K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的热力学性质,对于该硼酸盐体系,不仅要获得每个硼氧配阴离子的三个纯盐参数  $\beta_{\text{KX}}^{(0)}$ 、 $\beta_{\text{KX}}^{(1)}$  和  $C_{\text{KX}}^{\Phi}$  ( $X=[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$  和  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ ),而且还需得到硼氧配阴离子的二离子相互作用参数  $\theta_{ij}$ ,及其与钾离子的三离子相互作用参数  $\Psi_{ijk}$ ,才能较准确地描述该体系的热力学行为,获得合理的且适用面更广的硼酸盐的 Pitzer 参数。

根据 Pitzer 模型<sup>[20,21]</sup>,溶液渗透系数公式可表达为

$$\begin{aligned} \sum_i m_i (\Phi - 1) = & f^{\Phi} + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca}^{\Phi} + ZC_{ca}) \\ & + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} (\Phi^{\Phi} cc' + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \Psi_{cc'a}) + \\ & \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} + (\Phi_{aa'}^{\Phi} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \Psi_{aa'c}) + \\ & \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc} \end{aligned} \quad (6)$$

其中:  $f^{\Phi} = -A \Gamma^{3/2} / (1 + 1.2\Gamma^{1/2})$

$B_{\text{MX}}^{\Phi} = \beta_{\text{MX}}^{(0)} + \beta_{\text{MX}}^{(1)} e^{-a_{\text{MX}}\sqrt{I}}$

$C_{\text{MX}} = C_{\text{MX}}^{\Phi} / (2 |Z_M Z_X|^{1/2})$

$Z = \sum_i |Z_i| m_i$

Pitzer 方程中的各符号与文献<sup>[20,21]</sup>有相同的意义。在使用上述公式中,凡是涉及到中性分子的相互作用参数均忽略不计,即: $\lambda_{\text{HB},\text{B}^1} = 0$ 、 $\lambda_{\text{HB},\text{B}^3} = 0$ 、 $\lambda_{\text{HB},\text{B}^4} = 0$ 。二粒子与三粒子离子相互作用参数仅保留  $\theta_{\text{B}^1,\text{B}^4}$ 、 $\theta_{\text{B}^3,\text{B}^4}$ 、 $\Psi_{\text{B}^1,\text{B}^3,\text{K}}$ 、 $\Psi_{\text{B}^3,\text{B}^4,\text{K}}$ ,其它均略去。将 K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中各物种之间的浓度代入 Pitzer 模型渗透系数关系式(6),从而得到适于多项式拟合的如下工作方程:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & m_{\text{K}} m_{\text{B}^1} [(\beta_{\text{KB}^1}^{(0)} + \beta_{\text{KB}^1}^{(1)} \exp(-\alpha_{\text{KB}^1} \sqrt{I})) + \\ & ZC_{\text{KB}^1}^{\Phi}/2] + m_{\text{K}} m_{\text{B}^3} [\beta_{\text{KB}^3}^{(0)} + \beta_{\text{KB}^3}^{(1)} \exp(-\alpha_{\text{KB}^3} \sqrt{I}) + \\ & ZC_{\text{KB}^3}^{\Phi}/2] + m_{\text{K}} m_{\text{B}^4} [(\beta_{\text{KB}^4}^{(0)} + \beta_{\text{KB}^4}^{(1)} \exp(-\alpha_{\text{KB}^4} \sqrt{I})) + \\ & ZC_{\text{KB}^4}^{\Phi}/(2\sqrt{2})] + 2m_{\text{B}^1} m_{\text{B}^3} \theta_{\text{B}^1,\text{B}^3} + 2m_{\text{B}^3} m_{\text{B}^4} \theta_{\text{B}^3,\text{B}^4} + \\ & 2m_{\text{B}^1} m_{\text{B}^3} m_{\text{K}} \Psi_{\text{B}^1,\text{B}^3,\text{K}} + 2m_{\text{B}^3} m_{\text{B}^4} m_{\text{K}} \Psi_{\text{B}^3,\text{B}^4,\text{K}} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Delta\Phi = (\Phi_{\text{exp}} - 1) / [2(\sum m_i)^{-1}] - f^{\Phi} \quad (8)$$

$$\Phi_{\text{exp}} = m_{\text{NaCl}} \Phi_{\text{NaCl}} / \sum_i m_i \quad (9)$$

$$\sum_i m_i = m_{\text{K}} + m_{\text{B}^1} + m_{\text{HB}} + m_{\text{B}^3} + m_{\text{B}^4} \quad (10)$$

$$I = \frac{1}{2} (m_{\text{K}} + m_{\text{B}^1} + m_{\text{B}^3} + 4m_{\text{B}^4}) \quad (11)$$

$$Z = m_{\text{B}^1} + m_{\text{B}^3} + 2m_{\text{B}^4} \quad (12)$$

其中  $\Phi_{\text{exp}}$  表示实验渗透系数,  $m_{\text{NaCl}}$  和  $\Phi_{\text{NaCl}}$  分别代表等压平衡 NaCl 参考溶液的摩尔浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和渗透系数,  $\Phi_{\text{NaCl}}$  采用 Hamer<sup>[8]</sup>·Wu<sup>[22]</sup> 的数据拟合的方程计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pitzer 参数和硼氧配阴离子浓度分布

Pitzer 离子相互作用模型中的参数是根据化学计量平衡关系式(1)、(2)和(3)及质量平衡关系式(4)和(5),先拟合出初始的热力学计量平衡常数,由渗透系数计算公式(9)及表1中所列出的 Platford 给出的 25°C K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系实验渗透系数数据,在计算机上按式(8)在全浓度范围内进行多项式重复试差迭代及多元线性回归程序,从而求取了该体系两个化学计量平衡常 K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>、平衡各硼物种的浓度分布及 Pitzer 模型各项参数,并对线性回归方程的参数进行了显著性统计检验。结果列于表2和表3。

由于总硼浓度的变化,硼氧配阴离子与水分子之间有新的相互作用生成,体系中溶剂水发生了变化。因此,在利用迭代法求不同硼物种的浓度时,作者考虑了体系整体水的变化,对各物种浓度进行了校正。从表2中可以看出,拟合结果的标准偏差  $\sigma = 0.004561$ ,表明利用 Pitzer 模型对实验结果采用上述拟合处理方法是合理的,所得结果令人满意。通过这样的处理,计算得到了硼氧配阴离子的三套纯盐参数  $\beta_{\text{KX}}^{(0)}$ 、 $\beta_{\text{KX}}^{(1)}$  和  $C_{\text{KX}}^{\Phi}$  ( $X=[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$  和  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ ) 和二离子与三离子相互作用参数  $\theta_{\text{B}(\text{OH})_4,\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4}$ 、 $\Psi_{\text{B}(\text{OH})_4,\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4,\text{K}}$ 、 $\theta_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4,\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4}$  和  $\Psi_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4,\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4,\text{K}}$ 。从而丰富了该体系的热力学模型参数,并拓宽了参数的使用范围。

表 1 298.15K  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系的等压平衡浓度及渗透系数Table 1 Isopiestic equilibrium molality and osmotic coefficients reported by Platford for  $K_2B_4O_7$  aqueous solution at 298.15K

$m_{NaCl}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$\Phi_{NaCl}$	$m_{K_2B_4O_7}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$m_{NaCl}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$\Phi_{NaCl}$	$m_{K_2B_4O_7}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )
0.0948	0.9344	0.0377	0.5416	0.9229	0.3447
0.1297	0.9276	0.0523	0.6123	0.9239	0.4106
0.1587	0.9247	0.0668	0.6990	0.9254	0.4980
0.2706	0.9215	0.1321	0.7847	0.9274	0.5917
0.3071	0.9214	0.1542	0.8379	0.9211	0.6484 <sup>s</sup>
0.3177	0.9213	0.1643	1.0045	0.9343	0.8473
0.4095	0.9218	0.2330	1.2670	0.9455	1.1940

S: 饱和溶液

表 2 298.15K  $K_2B_4O_7$  溶液 Pitzer 相互作用参数Table 2 Pitzer interaction parameters for  $K_2B_4O_7$  aqueous solution at 298.15K

cation	anion	$\beta^0$	$\beta^1$	$C^\Phi$	anion	anion	$\theta$	$\Psi_K$
		$K_1=0.01202$				$K_2=0.3930$		
$K^+$	$B(OH)_4^-$	0.03631	-5.3917	0.07681	$B(OH)_4^-$	$B_3O_3(OH)_4$	-0.1518	6.1597
$K^+$	$B_3O_3(OH)_4^-$	1.0000	175.802	-28.0493	$B_3O_3(OH)_4^-$	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	-4.4940	16.7713
$K^+$	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	0.4755	48.0050	-0.3731				
$\sigma$				0.004561				

从表 3 中可以看出, 各种硼氧配阴离子  $[B(OH)_3, B(OH)_4^-, B_3O_3(OH)_4^-]$  和  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  的浓度分布与用光谱学研究  $K_2B_4O_7$  水溶液中的多种硼氧配阴离子存在形式是基本一致的。

表 3 298.15K  $K_2B_4O_7$  溶液各物种的浓度分布Table 3 Distribution of concentrations among various species for  $K_2B_4O_7$  aqueous solution at 298.15K

$K_2B_4O_7$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$K^+$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$B(OH)_3$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$B(OH)_4^-$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$B_3O_3(OH)_4$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )
0.0377	0.07571	0.04981	0.06275	0.01295	0.0000
0.0523	0.1052	0.05853	0.08186	0.02333	0.0000
0.0668	0.1346	0.06484	0.09970	0.03487	0.0000
0.1321	0.2667	0.07537	0.1265	0.05109	0.04460
0.1542	0.3119	0.07811	0.1377	0.05961	0.05726
0.1643	0.3325	0.07918	0.1425	0.06335	0.06332
0.2330	0.4746	0.08458	0.1711	0.08661	0.1084
0.3447	0.7069	0.01519	0.1315	0.1907	0.1924
0.4106	0.8462	0.01984	0.1517	0.2036	0.2455
0.4980	1.0331	0.02356	0.1741	0.2205	0.3192
0.5917	1.2361	0.02614	0.1949	0.2376	0.4018
0.6484 <sup>s</sup>	1.3604	0.02737	0.2062	0.2473	0.4534
0.8473	1.8048	0.03030	0.2411	0.2784	0.6426
1.1940	2.6128	0.03320	0.2903	0.3240	0.9993

S: 饱和溶液

## 2.2 渗透系数的计算

为了证明多项式拟合结果的准确性,我们利用上述处理获得的 Pitzer 参数计算出了 25°C 时  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系中不同浓度的溶液的渗透系数。将计算值与实验测定值进行了比较,其结果列入表 4 中。从表中可以看出渗透系数的计算值与实验值两者符合得相当好,其标准差仅为 0.004561。

$K_2B_4O_7$  水溶液和 NaCl 参考溶液的等压平衡浓度和水活度的计算结果见图 1。从图 1 可看出:NaCl 溶液的浓度与水活度和平衡水蒸汽压呈线性关系,而  $K_2B_4O_7$  溶液的浓度与水

活度和平衡水蒸汽压呈非线性关系,在相同浓度下  $K_2B_4O_7$  的水活度和平衡水蒸汽压比 NaCl 参考溶液明显偏低。随着浓度的增大,水活度和平衡水蒸汽压降低,它们的变化趋势相同。

上述结果表明,依据  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系 25°C 的等压渗透系数实验数据,以及光谱学研究结果,利用 Pitzer 离子相互作用模型进行拟合处理,获得的不同浓度区间的各种 Pitzer 离子相互作用参数以及弱电解质硼氧配阴离子的平衡常数,与实验结果具有较好的一致性。所得到的离子相互作用模型可用于预测  $K_2B_4O_7-H_2O$  体系中溶液的热力学性质。

表 4 298.15K  $K_2B_4O_7$  溶液渗透系数的计算值与实验值对比

Table 4 Comparison between the calculated osmotic coefficients using Pitzer's Parameters and experimental values for  $K_2B_4O_7$  aqueous solution at 298.15K

$K_2B_4O_7$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	Osmotic coefficients			$K_2B_4O_7$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	Osmotic coefficients		
	Experimental	Calculated	Deviation		Experimental	Calculated	Deviation
	$\Phi_{cal}$	$\Phi_{exp}$	$\Delta\Phi^* \times 10^{-3}$		$\Phi_{cal}$	$\Phi_{exp}$	$\Delta\Phi^* \times 10^{-3}$
0.0377	0.8804	0.8821	1.734	0.3447	0.8084	0.8113	2.9288
0.0523	0.8948	0.8986	3.8281	0.4106	0.7713	0.7740	2.6912
0.0668	0.8788	0.8838	5.0326	0.4980	0.7307	0.7329	2.2142
0.1321	0.8839	0.8909	7.0665	0.5917	0.6942	0.6968	2.5951
0.1542	0.8780	0.8766	-1.4243	0.6484	0.6785	0.6780	-0.4743
0.1643	0.8597	0.85697	9.9859	0.8473	0.6262	0.6258	-0.4170
0.2330	0.8158	0.8217	5.8960	1.1940	0.5625	0.5588	-3.6321
RMSD				0.004561			

\*:  $\Delta\Phi = \Phi_{cal} - \Phi_{exp}$

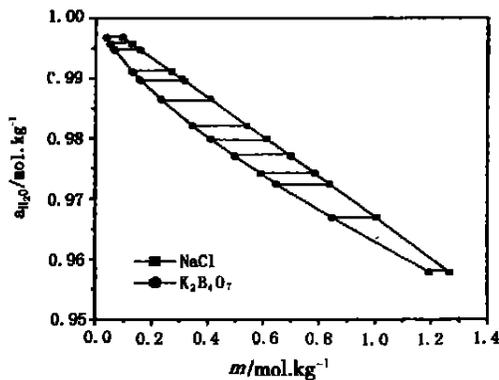


图 1 等压平衡浓度和水活度

Fig.1 Isoiestic equilibrium concentration and water activity diagram

## 参考文献:

- [1] J. M. Simonson, R. N. Roy, D. Mrad, et al. Thermodynamics of aqueous borate solution, II. Mixtures of boric acid with calcium and magnesium borate and chloride [J]. *J. Solution Chemistry*, 1988, 17(5): 435-446.
- [2] A. G. Dickson. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 18.15K [J]. *Deep Sea Research*, 1990, 37 (5): 755-766.
- [3] R. L. Bassett. A critical evaluation of thermodynamic data for boron ions, ion pairs complexes, and polyanions in aqueous solution at 298.15K and 1 bar [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 1151-1160.
- [4] 宋彭生, 王东宝, 杨家振. 硼酸盐水溶液热力学研究 II.  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{LiB}(\text{OH})_4 - \text{LiCl} - \text{MgCl}_2$  体系 [J]. *化学学报*, 1995, 53(10): 985-991.
- [5] Yang J. Z., Sun B., Song P. S., Wang. D. B. Thermodynamic study of aqueous borates III. The standard association constant of the ion pair  $\text{Li}^+ \text{B}(\text{OH})_4^-$  [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, 29 (11): 1343-1351.
- [6] Yang J. Z., Sun B., Song P. S. I. The standard association constant of the ion pair  $\text{Li}^+ \text{B}(\text{OH})_4^-$  [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 352: 69-74.
- [7] 田海滨, 姚燕, 宋彭生. 298.15K 下  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  体系中  $\text{LiCl}$  的活度系数和缔合平衡研究 [J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(4): 404-408.
- [8] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 周园. 硼酸镁过饱和和水溶液稀释和酸化过程中的 Raman 光谱 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1): 99-103.
- [9] Jia Y. Z., Gao Sh. Y., Xia Sh. P. FT-IR Spectroscopy of supersaturated aqueous solution of magnesium borate [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, 56: 1291-1297.
- [10] Li J., Gao Sh. Y., Xia Sh. P., et al. Thermochemistry of hydrated calcium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, 29: 491-497.
- [11] Li J., Li B., Gao Sh. Y., Xia Sh. P. Thermochemistry of hydrated lithium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, 30 (6): 681-688.
- [12] Li J., Li B., Gao Sh. Y. Calculation of Thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2000, 27: 342-346.
- [13] Platford R. F. Osmotic and activity coefficients of some simple borates in aqueous solution at 25°C [J]. *Can. J. Chem.*, 1969, 47: 2271-2273.
- [14] 史启祯, 韩万书, 陈荣, 张洪杰. 物理无机化学进展与前瞻 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2000. 14.
- [15] Roy M Adams. Boron. Metallo-Boron Compounds and Borates [M]. New York John Wiley Sons, inc. USA, 1964, 80-90.
- [16] Ingri N., Hegerstrom G., Frydman M., et al. Equilibrium studies of polyanion  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , polyborates in  $\text{NaClO}_4$  medium [J]. *Acta Chem. Scand* 1957, 11: 1034-1058.
- [17] J. E. Spessarp. Investigation of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32 (8): 2606-2061.
- [18] 李军, 高世扬. 水溶液体系的化学平衡模型 [J]. *地球科学进展*, 1994, 9(5): 32-40.
- [19] 宋彭生, 姚燕, 李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展 [J]. *化学进展*, 2000, 12 (3): 255-267.
- [20] K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solution* [M]. 2nd Ed. C. R. C. Press, Boca Raton, 1991.
- [21] W. J. Hamer, Wu Yung-Chi [J]. *J. Phys. Chem. Ref Data*, 1972, 1(4): 1047.

## The Pitzer Ion—interaction Model for the $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ System at 298.15 K

LI Li-juan, YAO Yan, SONG Peng-Sheng

(Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

**Abstract:** The Pitzer ion—interaction model has been used for describing isopiestic osmotic coefficients of the  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  system at 298.15K by mean of the of Platford's experimental data. The optimum values of the single—salt, binary and ternary parameters of ionic interaction for the above system have been calculated by considering the structure studies results that several polyborate species may be present in the same solution containing boron. The stoichiometric equilibrium constants and the distributions of concentrations among various polyborate species are evaluated in different range of total—boron concentrations. Good agreement between experimentally determined and calculated osmotic coefficients using Pitzer parameters obtained in this study has been found with standard deviations of 0.004561 for  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  aqueous solution.

**Key words:**  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ; Polyborate anions; Osmotic coefficients; Pitzer' equation; Equilibrium constant