

分离化学

王九思 郝艳玲 编著

FEN LI HUA XUE

FEN LI
HUA XUE

FEN LI HUA XUE



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

分离化学

王九思 郝艳玲 编著

FEN LI HUA XUE

FEN LI
HUA XUE

FEN LI HUA XUE



兰州大学出版社
LANZHOU UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

分离化学/王九思,郝燕玲编著. —兰州:兰州大学出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-311-02997-5

I. 分… II. ①王…②郝… III. 分离—化工过程 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 109382 号

出 版 人 陶炳海
责任编辑 郝可伟
封面设计 张稳移

书 名 分离化学
作 者 王九思 郝燕玲 编著
出版发行 兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话 0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心)
0931-8914298(读者服务部)
网 址 <http://www.onbook.com.cn>
电子信箱 press@onbook.com.cn
印 刷 兰州交通大学印刷厂
开 本 787×1092 1/16
印 张 20.5
字 数 372 千字
版 次 2007 年 8 月第 1 版
印 次 2007 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-311-02997-5
定 价 32.00 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前 言

自然界的物料,无论是固体矿物、石油、空气、海水,还是取自动植物的各种物料,都是混合物。人们在利用这些天然物料,或者采用化学及生物化学的方法将它们转化为需要的物料时,绝大多数都需要先将它们分离成纯的物质。应用化学和生物化学方法得到的产物,通常也都是混合物,需要通过分离将它们转变成各种纯度的中间产品或最终产品。因此分离广泛应用于石油、化工、冶金、原子能、医药、食品等领域。

近代工业和尖端科学技术的发展要求提供高纯度的各种稀有元素、核燃料、有机化合物和生物化学制品,于是人们提出并采用了各种各样的分离方法,将所需要的物质从大量杂质中分离出来。化学上常用的分离方法是利用物质在两相间的转移来进行的。例如利用固液两相进行分离的有古老的沉淀法、分步结晶法、浸取法等,但这些方法要使化学性质十分相似的一类元素及化合物得到完全分离并且具有很高的纯度则是比较困难的,于是就产生了一系列现代的分​​离方法,如溶剂萃取分离、离子交换分离、色谱分离和膜分离等,其中溶剂萃取法和液膜法是利用不相溶的两个液相进行分离的。从化学角度来研究、讨论溶剂萃取、液膜分离等分离过程中化学反应的现象、机理和有关规律,是分离化学的主要内容。

根据工科院校的培养目标,工科化学专业的学生在学习过基础课之后,要开设相关选修课程,因此我们编著了本书,目的是为相关专业的本科生、研究生提供一本有关分离化学基础知识的教材。

在本书的编写过程中,得到了来凤习、田玲、李玉金、杨玉华、王明权等同志的大力帮助,许多专家也为本书提出了宝贵意见。本书得到兰州交通大学“十一五”教材出版资助,同时,兰州大学出版社和兰州交通大学印刷厂的许多同志也为本书出版做了大量的工作,在此一并表示感谢。由于我们水平有限,缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编著者

2006年9月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 溶剂萃取法是一门重要的分离技术	(1)
1.2 溶剂萃取化学的发展和应用	(2)
第2章 萃取化学的基本原理	(4)
2.1 液体	(4)
2.1.1 液体的通性	(4)
2.1.2 物质的溶解作用	(5)
2.1.3 水及水溶液	(6)
2.2 分配定律和萃取平衡	(8)
2.2.1 萃取过程的本质和萃取平衡	(9)
2.2.2 分配定律和分配常数	(11)
2.2.3 分配常数(P_A)与萃取自由能的关系	(13)
2.2.4 分配比 D 和分配常数 P 的关系	(14)
2.2.5 分配比 D 和萃取率 E 的关系	(14)
2.2.6 分离因数和萃取比	(16)
2.3 萃取化学中术语的含义	(17)
2.3.1 被萃取物	(17)
2.3.2 萃取剂	(17)
2.3.3 有机溶剂	(18)
2.3.4 络合剂	(18)
2.3.5 盐析剂	(18)
2.3.6 可萃取的其它杂质	(18)
2.3.7 反萃取剂	(19)
2.3.8 萃取等温线(萃取平衡线)及萃取饱和容量	(19)
2.4 溶解度规律和溶剂分类	(20)

2.4.1	溶解度规律中的相似性原理	(20)
2.4.2	溶剂的分类	(20)
2.4.3	各类溶剂的互溶规律	(21)
2.5	影响萃取的各种因素	(22)
2.6	萃取中乳化及第三相的生成和防止	(29)
2.6.1	乳状液的类型和乳化剂的分类	(29)
2.6.2	乳状液的形成原理	(31)
2.6.3	萃取工艺中的乳化及其预防和消除	(38)
2.6.4	第三相的生成和消除	(44)
2.7	萃取过程的表示式及萃取体系的分类	(45)
2.7.1	萃取过程的表示式	(45)
2.7.2	萃取体系的分类	(46)
第3章	萃取剂的化学结构与性能	(54)
3.1	溶剂萃取中的硬软酸碱定则	(55)
3.2	影响萃取剂性能的主要结构效应	(57)
3.2.1	配位原子或基团的反应性	(57)
3.2.2	结构空间效应	(60)
3.2.3	溶解度效应	(64)
3.3	萃取剂的化学结构与性能的关系	(65)
3.3.1	中性磷化合物的化学结构与萃取性能	(65)
3.3.2	酸性磷(膦)酸酯的化学结构与萃取性能	(66)
3.3.3	β -双酮的化学结构与萃取性能	(68)
3.3.4	羟肟与双肟的化学结构与萃取性能	(68)
3.4	溶剂萃取中的反应性—选择性原理	(71)
第4章	主要萃取工艺及萃取计算	(74)
4.1	影响萃取速率的因素	(74)
4.1.1	传质速率	(74)
4.1.2	搅拌速度(v)与萃取速率的关系	(75)
4.2	萃取设备	(76)

4.2.1 对萃取设备的要求	(76)
4.2.2 萃取设备的分类	(76)
4.3 单级萃取	(80)
4.4 多级萃取及其计算	(81)
4.4.1 错流萃取	(81)
4.4.2 单溶剂逆流萃取(简称逆流萃取)	(84)
4.4.3 双溶剂逆流萃取(分馏萃取)	(87)
4.5 串级模拟试验方法及流量计算	(93)
4.5.1 串级模拟试验方法	(93)
4.5.2 各级溶液流量的计算	(96)
第5章 中性配合萃取体系	(97)
5.1 中性配合萃取剂及其性能	(97)
5.1.1 含氧萃取剂	(97)
5.1.2 中性含磷萃取剂	(98)
5.1.3 取代酰胺	(100)
5.2 影响萃取的各种因素	(101)
5.2.1 萃取原理	(101)
5.2.2 影响分配比和分离因数的各种因素	(102)
5.3 中性配合萃取体系在生产上的应用	(104)
5.3.1 TBP 在稀土生产上的应用	(104)
5.3.2 用甲基膦酸二仲辛酯萃取分离镧	(105)
第6章 酸性配合萃取体系	(108)
6.1 酸性配合萃取剂及其性能	(108)
6.1.1 酸性配合萃取体系的特点	(108)
6.1.2 螯合物的特点	(109)
6.2 酸性配合萃取的机理	(110)
6.3 E_3 EHPA(即 P-204)萃取体系	(114)
6.3.1 萃取原理	(114)
6.3.2 P-204 对稀土元素的分离	(116)

6.3.3 萃取条件的选择	(120)
6.4 环烷酸萃取金属的一般规律	(121)
6.5 环烷酸萃取稀土元素	(122)
6.5.1 环烷酸(HA)对稀土元素萃取的 pH 值	(122)
6.5.2 HA 萃取稀土元素的机理	(122)
6.5.3 影响萃取的因素	(123)
第7章 离子缔合萃取体系	(127)
7.1 胺盐萃取剂的结构与其性能的一般关系	(127)
7.2 胺型萃取剂的萃取原理	(136)
7.2.1 胺类对无机酸的萃取	(136)
7.2.2 胺类的阴离子交换反应	(136)
7.2.3 胺类对金属离子的萃取	(137)
7.3 胺类萃取剂在稀土、钍等金属的分离提取中的应用	(138)
7.3.1 甲基三烷基氯化铵对稀土的萃取	(138)
7.3.2 用伯胺从氟碳铈矿浓硫酸分解液中萃取分离钍及提取混合 稀土	(141)
7.3.3 对贵金属的萃取	(145)
7.3.4 对三价铁的萃取	(145)
7.4 钍盐型离子缔合萃取	(146)
第8章 液-液萃取过程动力学	(149)
8.1 萃取过程速率的类型	(149)
8.1.1 扩散速率	(149)
8.1.2 化学反应速率	(150)
8.1.3 萃取过程控制步骤的判别	(150)
8.1.4 溶剂萃取动力学的实验方法	(152)
8.1.5 研究萃取过程动力学的意义	(154)
8.2 化学反应控制的萃取过程	(154)
8.2.1 相内化学反应控制的萃取过程	(155)
8.2.2 界面反应控制的萃取过程	(162)

8.3 传质(扩散)控制的萃取过程	(167)
8.3.1 两相主体中传质	(167)
8.3.2 界面传质	(169)
8.4 混合机制控制的萃取过程	(169)
8.4.1 界面反应和扩散混合控制的萃取过程	(169)
8.4.2 相内反应、传质和界面反应混合控制的萃取过程	(170)
第9章 超临界流体萃取	(173)
9.1 概述	(173)
9.2 超临界流体的性质	(174)
9.2.1 p - V - T 性质	(174)
9.2.2 超临界流体的传递特性	(175)
9.2.3 超临界流体的选择性	(175)
9.2.4 超临界流体的选择原则	(176)
9.3 超临界萃取的热力学基础	(177)
9.3.1 固体溶质在超临界流体中的溶解度	(177)
9.3.2 液体溶质在超临界流体中的溶解度	(180)
9.3.3 夹带剂	(181)
9.4 超临界流体萃取法的分类	(182)
9.4.1 液-液分离法(间接法)	(183)
9.4.2 选择性分离法(直接法)	(183)
9.5 超临界流体萃取的典型流程	(184)
9.6 超临界流体填料萃取塔的传质模型	(187)
9.7 超临界流体技术的应用及发展趋势	(188)
9.7.1 超临界萃取的应用	(188)
9.7.2 超临界流体在化学反应中的应用	(191)
第10章 双水相萃取基础	(195)
10.1 概述	(195)
10.2 双水相的形成及其制备	(196)
10.3 分配系数及影响分配的因素	(197)

10.3.1	分配物质的相对分子质量	(197)
10.3.2	聚合物的相对分子质量	(198)
10.3.3	聚合物浓度	(198)
10.3.4	盐类的影响	(198)
10.3.5	pH 值	(198)
10.3.6	温度	(199)
10.4	双水相萃取过程及设备	(199)
10.4.1	混合澄清槽	(199)
10.4.2	离心萃取器	(199)
10.4.3	塔式萃取器	(200)
10.5	双水相萃取的应用	(200)
10.5.1	酶的提取	(201)
10.5.2	核酸的分离及纯化	(202)
10.5.3	人生长激素的提取	(202)
10.5.4	β 干扰素的提取	(204)
第 11 章	液膜分离过程概述	(205)
11.1	液膜技术产生的科技背景和液膜技术的发展	(205)
11.1.1	液膜技术产生的科技背景	(205)
11.1.2	液膜技术的发展	(207)
11.2	液膜的定义与特征	(207)
11.3	液膜的类型及其结构	(210)
第 12 章	液膜分离的机理	(215)
12.1	被动传递和促进传递	(215)
12.1.1	被动传递	(215)
12.1.2	促进传递	(216)
12.2	支撑型液膜透过机理	(223)
第 13 章	乳化液膜的制备和分离操作	(226)
13.1	乳化液膜的制备	(226)
13.1.1	选择液膜组分	(226)

13.1.2	乳化液膜的制备方法	(243)
13.2	乳化液膜的分离操作	(244)
13.2.1	分散	(245)
13.2.2	液膜萃取	(246)
13.2.3	破乳	(248)
第14章	液膜传质的数学模型	(254)
14.1	平板模型	(254)
14.2	空心球壳模型	(255)
14.3	渐进前沿模型	(256)
第15章	影响液膜稳定性和分离效果的因素	(258)
15.1	液膜的稳定性	(258)
15.1.1	液膜稳定性的表示	(258)
15.1.2	影响液膜稳定性的因素	(260)
15.1.3	液膜的溶胀	(262)
15.2	液膜的分离效率	(264)
15.2.1	液膜分离效率的表示法	(264)
15.2.2	影响液膜分离效率的因素	(264)
第16章	支撑液膜分离技术	(274)
16.1	支撑液膜类型	(274)
16.1.1	平板型支撑液膜	(274)
16.1.2	卷包型支撑液膜	(275)
16.1.3	中空纤维管型支撑液膜	(275)
16.1.4	其它类型的支撑液膜	(276)
16.2	支撑体材料	(277)
16.3	支撑液膜的传质推动力	(278)
16.3.1	耦合传输过程的亲合能	(278)
16.3.2	相界面的热力学性质	(279)
16.4	支撑液膜的传质动力学	(280)
16.4.1	平板型支撑液膜的传质动力学	(280)

16.4.2	中空纤维管型支撑液膜的传质动力学	(284)
16.4.3	卷包型支撑液膜的传质动力学	(286)
16.5	支撑液膜不稳定的原因	(287)
16.6	支撑液膜稳定性改进措施	(289)
16.6.1	支撑液膜的再生方式	(289)
16.6.2	支撑液膜构件的改进	(291)
第 17 章	液膜分离技术的应用	(293)
17.1	烃类混合物分离	(294)
17.2	湿法冶金	(294)
17.3	废水处理	(298)
17.3.1	含酚废水处理	(298)
17.3.2	含氨废水处理	(301)
17.3.3	含氰废水处理	(303)
17.3.4	从废水中去除有毒金属和回收贵金属	(303)
17.4	海水及苦咸水淡化	(304)
17.5	气体分离	(304)
17.5.1	O_2/N_2 分离	(304)
17.5.2	酸气分离	(304)
17.6	生物医学	(305)
17.7	生物制品提取	(305)
17.8	石油工业	(306)
参考文献		(307)

第1章 绪 论

1.1 溶剂萃取法是一门重要的分离技术

在化学上常用的分离方法是利用物质在两相间转移来完成的,如利用固—液两相间进行分离的方法有沉淀法、分步结晶法、浸取法和离子交换法等。而溶剂萃取法则是利用物质在两个不相溶的液相之间的转移来达到分离提纯的目的。在萃取中也有利用固—液—液三相矿浆直接萃取的方法。特别是矿浆萃取法是人们最感兴趣的,因为此法不需将浸出液与渣进行固—液分离(节约了液固分离的高成本,还克服了过滤玷污损失)而是将混合的浆以逆流形式与有机“溶剂”接触,以达到提取分离之目的。

溶剂萃取作为一种分离技术已有较长的历史,由于它具有平衡速度快、周期短、处理容量大、分离效果好、成本低、回收率高以及操作简捷又宜遥控及自动化等特点,所以得到迅速发展。它曾在解决核工业的材料问题上起了很重要的作用。多年来,在稀土元素的分离、难溶稀有金属 Zr、Hf、Nb、Ta 等的分离、轻稀有金属 Rb、Cs、Be 与伴生元素的分离方面等均取得了很好的工业生产成效。近年来,溶剂萃取法在有色金属分离纯化方面的工业规模应用更显出这种技术的卓越经济效果。20 世纪 70 年代以来,在湿法冶金工业中的一个突出成就就是应用溶剂萃取法从低品位铜浸出液中回收铜。

溶剂萃取法作为分析化学的一种分离手段,这些年来也有很大的发展。萃取法可用于除去大量的干扰元素,对于低含量的物质的分离浓集特别有效。由于相间界面不大,没有固态沉淀生成,所以萃取法容易完成沉淀法所做不到的痕量元素的分离。在比色分析,荧光分析,光焰光度、光谱分析,极谱分析及一般定量或定性化学分析中,运用萃取分离方法能简化一些冗长的化学处理过程,并大大提高分析方法的灵敏度和选择性,能解决不少重要的分析问题,因而溶剂萃取也是分析化学的一个重要领域。

随着环境保护越来越重要,闭合流程是目前研究的重点,在理论上这种流程是不放出气体或液体的,而溶剂萃取的流程是可以达到这种类型的操作要求

的。工业上进行这种过程的例子是用 $\text{LiX}64\text{N}$ (卤化锂型萃取剂)从氧化铜矿中萃取铜,其工厂的唯一产物为阴极铜。

溶剂萃取在无机化学和分析化学中正变得越来越重要。多年来许多化学家都在他们的工作中使用这种简单而又卓有成效的实验技术。因为已发展了各种各样的液-液体系,所以有可能在已报导的萃取方法中找出一种适合任何化学问题的要求的方法。

本书是依据主要类型的液-液萃取体系中物质的化学形式、分离平衡等比较基础的理论知识来进行讨论的。

1.2 溶剂萃取化学的发展和应用

萃取化学是研究溶剂萃取过程中化学反应的现象及机理,以及有关的规律性(如萃取剂的结构与性能、萃合物的生成与破坏等等)的化学,它是随着溶剂萃取法的广泛应用而形成并发展起来的。萃取化学至今已成为无机化学、有机化学、物理化学与分析化学密切相关的边缘学科,内容日趋丰富。

很久以前,溶剂萃取在有机化学上就成为一种分离提纯技术。到了 19 世纪,无机化合物的萃取有所发展。Poligot 于 1842 年提出了用乙醚萃取硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$;Rothe 和 Hanroit 于 1892 年报导了用乙醚从盐酸中萃取铁,实现了铁和许多其它金属离子的分离。1872 年 Berthelot 等在总结了一定数量的液-液平衡分配结果的基础上,经验性地对液-液平衡进行了推断;1891 年 Nernst 根据热力学关系对此进一步加以阐明,提出了著名的 Nernst 分配定律——当一物质在互不相溶的两相间分配时,在给定温度下它在两相中的浓度之比与物质的总量无关。大约在 1900 年,这一定律就被用于处理溶液中各种溶质的化学平衡,从而为萃取化学和化工的发展奠定了最早的理论基础。20 世纪 40 年代,随着原子能工业的发展,由于核燃料生产的需要,开始发展核燃料化学工艺。这一工艺的特点是要求纯度很高的物质(产品)从大量杂质中分离出来。1945 年采用 TBP(磷酸三丁酯)作为核燃料的萃取剂以来,萃取过程越发得到了日益广泛的应用和发展。多年来人们研究了各类萃取体系,筛选并合成了各种新型萃取剂,设计了各种工艺流程和许多高效萃取设备,加强了萃取化学和萃取工艺方面的基础研究,大大推进了这项新技术的发展。

萃取法目前已深入到无机化学、分析化学、有机化学等各个领域。例如冶金过程中用萃取法提纯、分离各种金属元素;有机化工上从石油中提取芳烃,从煤焦油中分离苯酚及其同系物;分析化学工作者用该法富集、分离痕量元素,提高了痕量元素分析结果的准确度。近年,萃取法还用于工业废水处理,例如对

丝厂含锌废水的处理,红矾钠厂含铬废水的处理,电镀厂含铜、铬废水的处理等,都取得了较好的处理效果,减少了对环境的污染。

运用现代物理仪器研究萃合物的组成和结构已很普遍。在研究萃合物(配位体)与金属的络合过程中,借助于量子化学有助于从本质上认识萃取络合反应。研究萃取过程的动力学相继有所报导,很受人们重视。研究萃取剂的结构与性能的关系不仅是探求高选择性萃取剂的有效途径,同时也是萃取化学的重要组成部分。总之,萃取化学是一门很有潜力的学科。

第2章 萃取化学的基本原理

萃取的整个过程在液体中发生,假如水溶液中的一个溶质被萃入一个与水溶液基本不相溶的有机液相(有机物萃取剂及有机溶剂),那么溶质分子与其邻近的萃取剂分子间的相互作用就急剧变化,溶质的分配比与两个液相的本性有密切关系,为了系统地了解物质的液-液分配行为,对有关的水溶液和有机溶液有较完整的知识是很必要的。

2.1 液 体

2.1.1 液体的通性

人们对液体结构的认识要比对气体和固体少得多,在气相中分子可看作是在空间自由地、无序地移动,而在晶体中分子或离子的排序是非常有规则的,并且只在平衡位置周围的一个小空间内运动。

在液体中分子既不像气体分子一样以完全无序的方向定向,也不像固体分子一样以一定的、有规则的方向定向,所以液体的性质介于两者之间,但它更接近于固体的性质。例如物质由固体而熔融时其体积约增加 10%(然而冰、铋和镓由于具有非常庞大的晶体结构,所以熔融时体积反而缩小),这种体积的变化要比在蒸发时所看到的体积变化小得多。

在溶液中,溶质分子(或离子)与其邻近的溶剂分子的相互作用比固体状态中稍弱,但其差别不大。这种分子间相互作用在非溶剂化溶剂中较弱,而在溶剂化溶剂中较强(溶剂分子在其邻近的溶质分子周围有规则地定向)。

另外,液体的类型不同则分子间的相互作用力也有差别,在非极性溶剂中,分子间相互作用较弱而且不规则。在极性溶剂中,分子间的相互作用要强得多,如液体水一样,分子以一定程度定向。

这两种相互作用(即溶质-溶剂相互作用及溶剂-溶剂相互作用)是讨论液-液分配最重要的因素之一,由于相互作用较复杂,有关方面的讨论只能是定性的。

2.1.2 物质的溶解作用

溶解过程是以两个纯物质(即溶质和溶剂)开始,以分子混合物(即溶液)的形成而告终。一个溶解过程能进行,体系的自由能必然是降低的。从方程式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可明显看出,假如一个过程不是高度吸热过程(即 ΔH 为正值),而溶解作用又是两种纯物质的混合,所以溶解作用总是伴随着一个正的熵变,自然体系的自由能降低。

对于给定的溶解过程并不一定都可以利用熵值数据,因此假定下述溶解过程的熵变在所有的情况下几乎是相同的,这虽然是一个粗略的假设,但是根据这种假设所得结论在解释物质的溶解度或两相分配行为时仍有实际用途。那么,可将溶解过程分为两个吸热过程和两个放热过程。

(1) 溶质为固体或液体时,在溶解过程中,溶质分子要分成“独立”的质点,即要克服溶质分子间的相互作用力,这个过程是吸热过程(对于固体来说,所吸收的能量称为晶格能),当溶质分子为非极性分子时这个能量最小,这个能量通常随着分子间力的增加而增加:

离子型物质 > 氢键物质 > 极性分子物质 > 非极性分子物质

(2) 第二步是:使彼此分离的溶质质点进入溶剂,因为溶剂分子之间也有作用力,为了接纳溶质分子就需要吸收能量,所以该过程也是个吸热过程,过程中所需能量随溶剂分子相互作用力的增加而增加:非极性溶剂 < 极性溶剂 < 氢键溶剂。同时,溶质分子的体积越大,所需的能量也越大,因为需要拆开更多的溶剂分子间的键,要建立更多的空穴。

(3) 分散在溶剂中的溶质分子与邻近的溶剂分子相互作用,这是个放热过程,释放的能量依相互作用增加的次序而增加。

溶质分子和溶剂分子都是非极性分子 < 一种分子为非极性分子而另一种分子为极性分子 < 两种分子均为极性分子。

(4) 假如,第一步和第二步中失去的能量较小,而第三步中获得的能量又较大,则总的焓变更负。因此,当溶质质点被强烈键合时(即第一步所失能量大),溶质只是易溶于溶质-溶剂相互作用较大的那些溶剂中;当溶剂分子被高度缔合时(如水),则溶剂只能较好地溶解那些质点分散在溶剂中以后能产生强烈的溶质与溶剂相互作用的溶质。

非极性烃在水中的溶解度小,是因为两者间的相互作用很弱,由这样的溶质与溶剂相互作用所获得的能量不能补偿由于拆开水中的氢键而失去的能量。当烃类分子中引入一个羟基后则增加了在水中的溶解度,在这种情况下溶质分子(如醇)间将形成氢键,自然增加了溶质分子间的相互作用,结果增加了第一步能量的损失。而且溶质分子体积的增加也增加了第二步的能量损失。但是