

# 热液平衡计算数据手册

——HKF 模型介绍及应用

王高尚 李鹏九 编著

地质出版社

21526

25  
78  
1

# 热液平衡计算数据手册

——HKF 模型介绍及应用

王高尚 李鹏九 编著



地质出版社

(京)新登字 085 号

## 内 容 提 要

本书是一本以HKF模型计算出的热液平衡计算数据手册,包括五个部分。第一、二部分系统介绍了HKF模型的概念和公式,包括适用于水溶液中的离子、无机中性物种、有机物种以及无机金属络合物的热力学参数计算公式的推导。第三部分计算了一些矿物在高温、高压下水解反应的平衡常数。第四部分介绍了计算在高温、高压、高浓度条件下活度系数的 Helgeson 方法。第五部分是本书的主要部分,表列了第二、三部分计算的高温、高压条件下水溶液中的离子、无机中性物种、有机物种等的偏摩尔表观标准生成自由能以及矿物的水解反应平衡常数。

本书可供从事矿床学、地球化学(包括有机地球化学和环境地球化学)、实验岩石学、地热学和水法冶金等方面的研究人员使用,也可供有关专业的高年级大学生、研究生参考。

## 热液平衡计算数据手册

### ——HKF 模型介绍及应用

王高尚 李鹏九 编著

责任编辑:王永奉

地质出版社出版发行

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路15号)

新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张: 6.5 字数: 158000  
1992年7月北京第一版·1992年7月北京第一次印刷  
印数: 1—700册 定价: 4.60元  
ISBN 7-116-01139-0/P·960

# 序 言

进行热液平衡计算需要有一套可靠的热力学数据, 包括离子、中性物种和络合物于不同温度、压力条件下的表观标准生成自由能或相应的一些平衡常数。由于目前这方面的实验数据很少, 为了适应需要, 不得不从 298.15 K、0.1 MPa (1 巴) 条件下的已知数据出发去进行估算。而估算的方法尚处于逐步完善的过程中。由于现在还给出不出纯理论的公式, 而纯经验性的估算公式, 要么适应面很窄, 要么适用的温度范围较低 (多数 < 473 K), 所以许多学者都在研究模型——半经验估算方法。我们曾介绍过苏联学者 ЛЬВОВ 等人的工作。经过近三年来对该方法的检验, 我们认为它也不适用于较高温度。美国学者 H. C. Helgeson 等人于 1981 年提出了一种估算高温、高压条件下水溶液中电解质和离子的标准偏摩尔性质的模型——半经验方法 (HKF 模型)。经近 10 年来的发展, 特别是经 1988 年的修改之后, 此法有了很大的改善, 并已扩展到水溶液中的中性物种、有机物种和无机金属络合物。看来, 经修改过的 HKF 模型方法是当前能找到的最好的估算方法。本书将详细地介绍 HKF 模型的概念、公式及应用。

由于编者水平有限, 如出现错误, 敬请读者指正。

王高尚 李鹏九

1991.10

# 目 录

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 一、HKF 模型简介 .....                           | 1  |
| 1-1 标准状态和加和性 .....                         | 1  |
| 1-2 关于 HKF 模型 .....                        | 1  |
| 1-3 HKF 模型的修改 .....                        | 4  |
| 1-4 回归算法 .....                             | 6  |
| 二、HKF 模型的应用 .....                          | 10 |
| 2-1 电解质和离子 .....                           | 10 |
| 2-2 无机中性物种 .....                           | 18 |
| 2-3 有机物种 .....                             | 21 |
| 2-4 无机金属络合物 .....                          | 26 |
| 三、一些常见矿物的水解反应平衡常数 .....                    | 29 |
| 四、活度及活度系数 .....                            | 34 |
| 4-1 一般概念 .....                             | 34 |
| 4-2 电解质活度系数理论简介 .....                      | 34 |
| 4-3 高温、高压下电解质水溶液热力学行为的 Helgeson 预测方法 ..... | 36 |
| 4-4 活度系数的估算公式 .....                        | 38 |
| 五、附表 .....                                 | 42 |
| 附表 I 高温高压条件下水溶液中离子的表观标准偏摩尔生成自由能 .....      | 42 |
| 附表 II 高温高压条件下水溶液中无机中性物种的表观标准偏摩尔生成自由能 ..... | 66 |
| 附表 III 高温高压条件下水溶液中有机物种的表观标准偏摩尔生成自由能 .....  | 70 |
| 附表 IV 缔合反应平衡常数 .....                       | 82 |
| 附表 V 高温高压条件下矿物的水解反应平衡常数 .....              | 83 |
| 参考文献 .....                                 | 99 |

# 一、HKF 模型简介

HKF 模型是美国学者 H. C. Helgeson、D. H. Kirkham 和 G. C. Flowers (Helgeson, 1981) 于 1981 年提出的, 用于预测水溶液中离子和电解质的标准偏摩尔性质的半经验模型。经过近 10 年的不断改进 (Tanger 和 Helgeson, 1988), 逐步得以完善, 现已扩展到能够估算水溶液中的无机中性物种、有机物种和无机金属络合物等的标准偏摩尔性质。

## 1-1 标准状态和加和性

离子和电解质在水溶液中的标准状态, 习惯上采用: 任意压力和温度下, 假想质量摩尔浓度 ( $m$ ) 为 1 的溶液处于无限稀状态时, 其溶质的活度为 1, 该条件下溶剂的标准状态要求纯溶剂的活度为 1。水溶液中第  $j$  种离子的绝对偏摩尔性质  $\bar{\epsilon}_j^{\text{abs}}$  与第  $k$  种电解质的对应性质的关系为:

$$\bar{\epsilon}_k^{\circ} = \sum_j \nu_{j,k} \bar{\epsilon}_j^{\text{abs}} \quad (1-1)$$

$\nu_{j,k}$  代表第  $j$  种离子在 1 mol 第  $k$  种电解质中的摩尔计量系数。这就是所谓的“加和性原理”或“加和性规则”。 $\bar{\epsilon}_j^{\text{abs}}$  为绝对标准偏摩尔性质, 它与常用标准偏摩尔性质之间的关系为:

$$\bar{\epsilon}_j^{\circ} = \bar{\epsilon}_j^{\text{abs}} - Z_j \bar{\epsilon}_{\text{H}^+}^{\text{abs}} \quad (1-2)$$

$Z_j$  代表第  $j$  种离子的电价, 根据电中性的要求, 可得出:

$$\bar{\epsilon}_k^{\circ} = \sum_j \nu_{j,k} \bar{\epsilon}_j^{\circ} \quad (1-3)$$

## 1-2 关于 HKF 模型

### 1. 基本概念

按 HKF 模型, 假设水溶液中离子的性质  $\bar{\epsilon}_j^{\text{abs}}$  是由离子的本性  $\bar{\epsilon}_{i,j}^{\text{abs}}$  和电缩作用的贡献  $\Delta \bar{\epsilon}_{e,j}^{\text{abs}}$  决定的。即

$$\bar{\epsilon}_j^{\text{abs}} = \bar{\epsilon}_{i,j}^{\text{abs}} + \Delta \bar{\epsilon}_{e,j}^{\text{abs}} \quad (1-4)$$

电缩作用由离子和溶剂相互作用所引起, 它包括离子的水化  $\Delta \bar{\epsilon}_{e,j}^{\text{abs}}$  和水的结构破坏  $\Delta \bar{\epsilon}_{s,j}^{\text{abs}}$ , 可表示为下式:

$$\Delta \bar{\epsilon}_{e,j}^{\text{abs}} = \Delta \bar{\epsilon}_{e,j}^{\text{abs}} + \Delta \bar{\epsilon}_{s,j}^{\text{abs}} \quad (1-5)$$

综合起来考虑, 可将离子的本性及水的结构破坏看作非水化部分  $\Delta \bar{\epsilon}_{n,j}^{\text{abs}}$ , 即:

$$\Delta \bar{\epsilon}_{n,j}^{\text{abs}} = \bar{\epsilon}_{i,j}^{\text{abs}} + \Delta \bar{\epsilon}_{s,j}^{\text{abs}} \quad (1-6)$$

\* 原文中为  $\bar{\epsilon}_j^{\text{abs}}$ , 为了书写方便, 本文中  $\bar{\epsilon}$  上的横道省掉了。

于是, 离子在水溶液中的性质可描述为:

$$\bar{\epsilon}_j^{\circ \text{abs}} = \Delta \bar{\epsilon}_{n,j}^{\circ \text{abs}} + \Delta \bar{\epsilon}_{s,j}^{\circ \text{abs}} \quad (1-7)$$

借助 (1-1) 式, 可得出:

$$\bar{\epsilon}_k^{\circ} = \Delta \bar{\epsilon}_{n,k}^{\circ} + \Delta \bar{\epsilon}_{s,k}^{\circ} \quad (1-8)$$

可用 Born 方程给出  $\Delta \bar{\epsilon}_{n,k}^{\circ}$  的表达式, 用回归法决定  $\Delta \bar{\epsilon}_{n,k}^{\circ}$  的半经验表达式及 Born 方程中半径项的预测方程。

## 2. 溶剂化方程 $\Delta \bar{\epsilon}^{\circ}$

溶液中第  $j$  种离子溶剂化的绝对偏摩尔自由能为:

$$\Delta \bar{G}_{s,j}^{\circ \text{abs}} = \omega_j^{\circ \text{abs}} \times \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (1-9)$$

$\epsilon$  代表水的介电常数,  $\omega_j^{\circ \text{abs}}$  代表水溶液中第  $j$  种离子的绝对 Born 系数(下同), 可表示为:

$$\omega_j^{\circ \text{abs}} = \frac{N^0 e^2 Z_j^2}{2 r_{e,j}} = \frac{\eta Z_j^2}{r_{e,j}} \quad (1-10)$$

$\eta^* = 1.66027 \times 10^5 \text{ Å} \cdot \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $N^0$  为 Avogadro 常数,  $e$  代表原电荷 ( $4.80298 \times 10^{-10} \text{ cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $Z_j$  和  $r_{e,j}$  分别代表水溶液中第  $j$  种离子的电价和水化离子的有效离子半径。需要指出的是, 这里的有效离子半径不同于水溶液中的单个离子半径或晶格离子半径, 以后还要详细说明。

(1-9) 式的常用相似式为:

$$\Delta \bar{G}_{s,j}^{\circ} = \omega_j \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (1-11)$$

$\Delta \bar{G}_{s,j}^{\circ}$  代表水溶液中第  $j$  种离子溶剂化的常用标准偏摩尔自由能。常用 Born 系数为:

$$\omega_j^{\circ} = \omega_j^{\circ \text{abs}} - Z_j \omega_{\text{H}^+}^{\circ \text{abs}} \quad (1-12)$$

$\omega_{\text{H}^+}^{\circ \text{abs}}$  为水溶液中  $\text{H}^+$  的绝对 Born 系数, 在 298 K、0.1 MPa 时其值为  $0.53902 \times 10^5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水溶液中第  $k$  种电解质的 Born 系数为:

$$\begin{aligned} \omega_k &= \sum_j \nu_{j,k} \omega_j^{\circ \text{abs}} = \frac{\sum_j \nu_{j,k} \eta Z_j^2}{r_{e,j}} \\ &= \sum_j \nu_{j,k} \omega_j^{\circ} \end{aligned} \quad (1-13)$$

水溶液中第  $k$  种电解质的溶剂化常用标准偏摩尔自由能为:

$$\Delta \bar{G}_{s,k}^{\circ} = \omega_k \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \quad (1-14)$$

因为该模型将水溶液中离子的有效静电半径看作与温度、压力无关, 所以  $\omega_j^{\circ \text{abs}}$ 、 $\omega_j$  和  $\omega_k$  均为常数, 于是由式 (1-14) 得出:

$$\Delta \bar{V}_{s,k}^{\circ} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}_{s,k}^{\circ}}{\partial P} \right)_T = -\omega_k Q \quad (1-15)$$

$$-\Delta \bar{k}_{s,k}^{\circ} = \left( \frac{\partial^2 \Delta \bar{G}_{s,k}^{\circ}}{\partial P^2} \right)_T = -\omega_k N \quad (1-16)$$

\* 为了方便, 这里仍采用原文中的单位,  $1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.1840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ , 下同。

\*\* 为了方便, 这里仍然采用原文中的单位  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$$\Delta \bar{C}_{s,k}^{\circ} = \left( \frac{\partial^2 \Delta \bar{G}_{s,k}^{\circ}}{\partial T^2} \right)_T = \omega_k T X \quad (1-17)$$

$\Delta \bar{V}_{s,k}^{\circ}$ 、 $-\Delta \bar{h}_{s,k}^{\circ}$  和  $\Delta \bar{C}_{p,s,k}^{\circ}$  分别为溶液中第  $k$  种电解质的溶剂化标准偏摩尔体积、压缩性和等压热容,  $Q$ 、 $N$ 、 $X$  和  $Y$  (以后提到) 为与水的介电常数有关的函数, 可分别表示为:

$$Q = - \left[ \frac{\partial(1/\epsilon^{\circ})}{\partial P} \right]_T = \frac{1}{\epsilon^{\circ}} \left( \frac{\partial \ln \epsilon^{\circ}}{\partial P} \right)_T \quad (1-18)$$

$$N = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\epsilon^{\circ}} \left[ \left( \frac{\partial^2 \ln \epsilon^{\circ}}{\partial P^2} \right)_T - \left( \frac{\partial \ln \epsilon^{\circ}}{\partial P} \right)_T^2 \right] \quad (1-19)$$

$$Y = - \left[ \frac{\partial \left( \frac{1}{\epsilon^{\circ}} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{\epsilon^{\circ}} \left( \frac{\partial \ln \epsilon^{\circ}}{\partial T} \right)_P \quad (1-20)$$

$$X = \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\epsilon^{\circ}} \left[ \left( \frac{\partial^2 \ln \epsilon^{\circ}}{\partial T^2} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln \epsilon^{\circ}}{\partial T} \right)_P^2 \right] \quad (1-21)$$

式中  $\epsilon^{\circ}$  为溶剂的介电常数。这些公式的详细推导见 Helgeson (1974, 1981) 的文献, 这里不详述。

就水溶液中范围广泛的电解质在压力接近于水的饱和蒸气压、温度为 273—473K 时的  $\Delta \bar{V}_k^{\circ}$ 、 $-\Delta \bar{h}_k^{\circ}$  和  $\Delta \bar{C}_{p,k}^{\circ}$  的实验值作回归分析, 以定出其相应的半经验表达式和  $\omega_k$  的数值。

有效离子半径的表达式为:

$$r_{e,j} = r_{x,j} + |Z_j| \Gamma_Z \quad (1-22)$$

$r_{x,j}$  是离子的晶格半径,  $\Gamma_Z$  是通过 (1-13) 式与  $\omega_k$  的回归值拟合求得的常数, 其值为

$$\Gamma_Z = \begin{cases} 0.94 (\text{\AA})^* & \text{对阳离子} \\ 0 (\text{\AA}) & \text{对阴离子} \end{cases}$$

### 3. 非溶剂化方程 $\Delta \bar{\epsilon}_{n,i}^{\circ}$

经回归分析得出电解质在水溶液中的非溶剂化标准偏摩尔性质表达式如下:

$$\Delta \bar{V}_{n,k}^{\circ} = a_{1,k} + a_{2,k} f(P) + a_{3,k} f(T) + a_{4,k} f(P) f(T) \quad (1-23)$$

$$-\Delta \bar{h}_{n,k}^{\circ} = \left( \frac{\partial \bar{V}_{n,k}^{\circ}}{\partial P} \right)_T = [a_{2,k} + a_{4,k} f(T)] \left[ \frac{\partial f(P)}{\partial P} \right]_T \quad (1-24)$$

$$\Delta \bar{C}_{p,n,k}^{\circ} = c_{1,k} + c_{2,k} f(T) \quad (1-25)$$

$a_{1,k}$ — $a_{4,k}$ 、 $c_{1,k}$ 、 $c_{2,k}$  和  $\theta_k$  (见下) 为水溶液中与第  $k$  种电解质有关的常数。而

$$f(T) = \frac{T}{(T - \theta_k)} = 1 + \theta_k \left( \frac{1}{T - \theta_k} \right) \quad (1-26)$$

$$f(P) = P \quad (1-27)$$

按方程 (1-8), 即可写出适用于水溶液中电解质或离子的标准偏摩尔性质的方程:

$$\bar{C}_{p,k}^{\circ} = \Delta \bar{C}_{p,s,k}^{\circ} + \Delta \bar{C}_{p,n}^{\circ} \quad (1-28)$$

$$\bar{V}_k^{\circ} = \Delta \bar{V}_{s,k}^{\circ} + \Delta \bar{V}_{n,k}^{\circ} \quad (1-29)$$

$$\bar{h}_k^{\circ} = \Delta \bar{h}_{s,k}^{\circ} + \Delta \bar{h}_{n,k}^{\circ} \quad (1-30)$$

用这样的半经验公式计算出 1-1 型和 1-2 型电解质的  $\bar{V}_k^{\circ}$  和  $\bar{C}_{p,k}^{\circ}$ , 并与实验值的对比, 见

\*  $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$ , 下同。

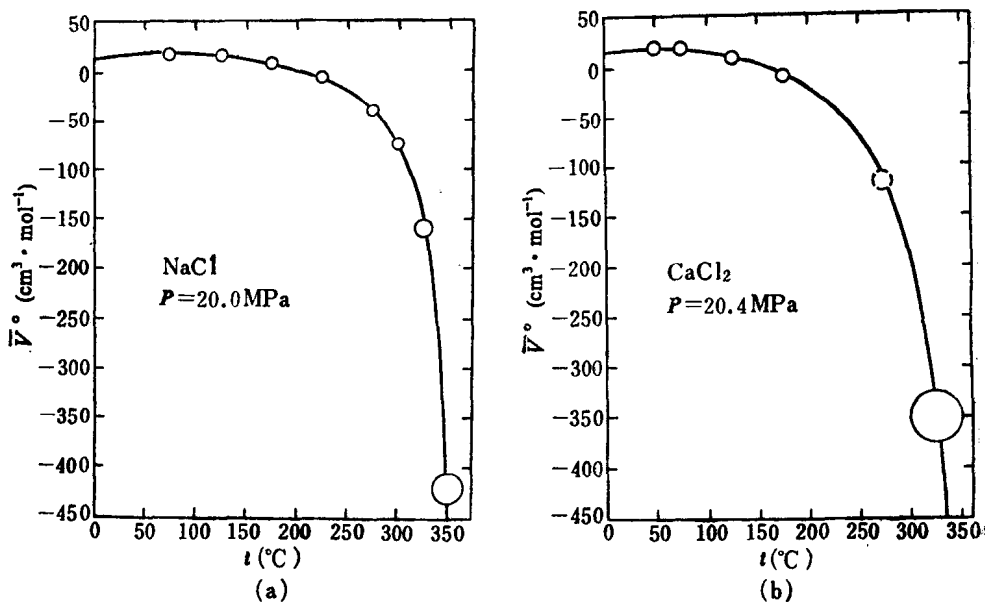


图 1-1 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的标准偏摩尔体积与温度的关系  
(取自 Helgeson, 1988)  
——为计算值; ○为实验值

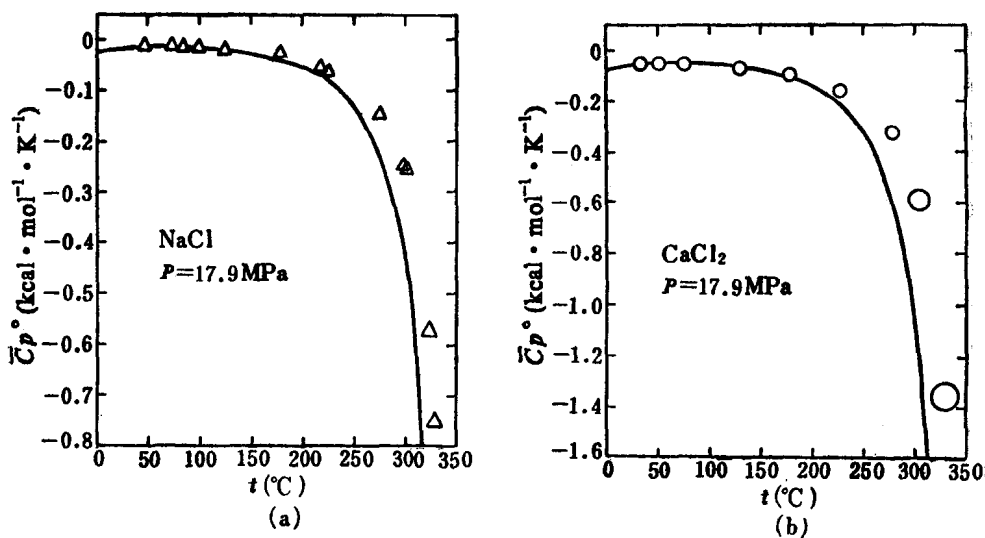


图 1-2 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的标准偏摩尔热容与温度的关系  
(取自 Helgeson, 1988)  
——为计算值; △、○为实验值

图 1-1、1-2。由图可以看出, 计算值在高温区段与实验值有很大的偏差。

### 1-3 HKF模型的修改

#### 1. 溶剂结构是温度的函数

Angell (1982, 1983) 在评述过冷水的性质时, 将它们随温度迅速改变归因于水的结

构的增加。按照这一意见,水的结构增加引起过冷水的某些性质最终于某一奇异温度  $T_i$  趋近于  $\pm\infty$ 。HKF 模型将此温度看作取决于电解质的本性,记作  $\theta_k$ ,其值在  $228\pm 3\text{K}$  范围内。

修改过的 HKF 模型 (Tanger 和 Helgeson, 1988) 将  $\theta_k$  看作与电解质的性质无关,记作  $\theta$ ,并规定  $\theta = T_i = 228\text{K}$ ,这样就减少了由溶质性质决定的拟合参数的数目。同时,还将  $\bar{V}_n^\circ$ 、 $\bar{K}_n^\circ$  和  $\bar{C}_{P,n}^\circ$  中的  $f(T)$  分别表达为:

$$f_{\bar{V}^\circ}(T) = \frac{1}{(T-\theta)} \quad (1-31)$$

$$f_{\bar{K}^\circ}(T) = \frac{1}{(T-\theta)} \quad (1-32)$$

$$f_{\bar{C}_P^\circ}(T) = \frac{1}{(T-\theta)^2} \quad (1-33)$$

这样,  $\Delta\bar{V}_n^\circ$ 、 $\Delta\bar{K}_n^\circ$  和  $\bar{C}_{P,n}^\circ$  的表达式便成为系数具有加合性的线性方程了。

## 2. 溶剂结构是压力的函数

根据  $298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0-10^9\text{Pa}$  ( $0-10$  千巴) 条件下,  $\Delta\bar{V}_{n,\text{NaCl}}^\circ$ 、 $\Delta\bar{V}_{n,\text{K}_2\text{SO}_4}^\circ$  的计算值与 Adams (1931, 1932) 实验的计算值对比,二者偏离很大。而且  $f(P)$  为一渐近函数,随着压力增高,它逐渐降低,并趋于零。Angell (1982, 1983) 确认,增加压力和温度对水的结构状态具有相似的效应。 $f(P)$  也是一个代表溶剂结构的特征函数。修改过的 HKF 模型的定义为:

$$f(P) = \frac{1}{(\psi + P)} \quad (1-34)$$

$$\left[ \frac{\partial f(P)}{\partial P} \right]_T = -\frac{1}{(\psi + P)^2} \quad (1-35)$$

$$\psi = 260\text{ MPa} \quad (2600\text{ 巴})$$

## 3. 溶剂对 $r_{e,j}$ 的贡献

由几种电解质的  $\bar{V}_k^\circ$  和  $\bar{C}_{P,k}^\circ$  的预测值与实验值的比较可以看到,在高温区,压力趋近于水的临界压力,温度趋近于临界温度时,预测值变得太负。这种偏离被归因于 HKF 模型中的静电 Born 项,并认为 HKF 模型所采用的常数 Born 系数  $\omega$  应该被看作与压力和温度有关。经试探回归分析计算,得到一个参数  $g$ ,

$$g = 0.5(-b + \sqrt{b^2 - 4c}) \quad (1-36)$$

而

$$b = 3.72 - 2\eta \left( \sum_{i=-1}^4 \sum_{j=0}^4 a_{i,j} T^i \rho^j \right)^{-1}$$

$$c = 3.4571 - 3.72\eta \left( \sum_{i=-1}^4 \sum_{j=0}^4 a_{i,j} T^i \rho^j \right)^{-1}$$

$\rho$  为水的密度,  $a_{i,j}$  代表拟合系数数组。所求各压力下的  $g$  值见表 1-1。由表中可以看出,温度在  $448\text{K}$  以下时,  $g$  值为零,即  $g$  因子在高温下才起作用。修改过的 HKF 模型中,有效离子半径可表示为:

$$r_{e,j} = r_{s,j} + |Z_j| r_z \quad (1-37)$$

其中

$$r_z = K_z + g \quad (1-38)$$

表 1-1  $g$  值 ( $\times 10^4$ , 单位  $\text{\AA}$ ) 与温度和压力的关系  
(取自 Helgeson 1988)

| $T$<br>(K) | 压 力 (MPa)        |         |        |        |        |        |       |      |      |
|------------|------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|------|------|
|            | $P_{\text{sat}}$ | 25      | 50     | 75     | 100    | 125    | 150   | 175  | 200  |
| 423        | 0.00             | 0.00    | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 448        | 0.00             | 0.00    | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 473        | -1.45            | -0.85   | -0.09  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 498        | -4.72            | -2.93   | -1.34  | -0.34  | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 523        | -10.75           | -6.52   | -3.19  | -1.25  | -0.29  | 0.00   | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 548        | -22.60           | -13.41  | -6.43  | -2.68  | -0.81  | -0.07  | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 573        | -46.51           | -27.31  | -12.52 | -5.28  | -1.75  | -0.24  | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 598        | -97.58           | -56.63  | -23.98 | -10.09 | -3.57  | -0.69  | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 623        | -228.48          | -126.72 | -45.27 | -18.65 | -6.96  | -1.74  | 0.00  | 0.00 | 0.00 |
| 648        |                  | (-417)  | -84.82 | -33.17 | -12.81 | -3.82  | -0.11 | 0.00 | 0.00 |
| 673        |                  |         | (-160) | -56.40 | -22.08 | -7.41  | -1.12 | 0.00 | 0.00 |
| 698        |                  |         | (-315) | (-91)  | -35.50 | -12.90 | -3.02 | 0.00 | 0.00 |
| 723        |                  |         | (-636) | (-139) | -52.92 | -20.37 | -5.96 | 0.00 | 0.00 |

注：括弧内的数值不确定。

显然,  $K_z$  相当于未修改时的  $I'_z$ 。

## 1-4 回 归 算 法

### 1. 非溶剂化方程中诸参量

方程 (1-23) — (1-25) 中的参量  $a_i$ 、 $c_i$  是通过以下回归方法求得的。

$$\text{令} \quad \sigma = a_1 + \frac{a_2}{\phi + P} \quad (1-39)$$

$$\xi = a_3 + \frac{a_4}{\phi + P} \quad (1-40)$$

结合 (1-34)、(1-35)、(1-23)、(1-24)、(1-25) 式可表达成以下形式:

$$\Delta \bar{V}_n^\circ = \sigma + \xi \left( \frac{1}{T - \theta} \right) \quad (1-41)$$

$$\Delta \bar{h}_n^\circ = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T \left( \frac{1}{T - \theta} \right) \quad (1-42)$$

$$\Delta \bar{C}_{P,r,n}^\circ = c_1 + c_2 \left( \frac{1}{T - \theta} \right)^2 \quad (1-43)$$

其中

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T = - \frac{a_2}{(\phi + P)^2} \quad (1-44)$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = - \frac{a_4}{(\phi + P)^2} \quad (1-45)$$

$\Delta \bar{V}_n^\circ$ 、 $\Delta \bar{h}_n^\circ$  和  $\Delta \bar{C}_{P,r,n}^\circ$  与相应的温度项作图, 如图 (1-3)、(1-4)、(1-5) 所示。其中图 1-3 中

直线的截距和斜率分别为  $\sigma$  和  $\xi$ ；图 1-4 中直线的截距和斜率分别为  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial P}\right)_T$  和  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T$ ；图 1-5 中直线的截距和斜率分别为  $c_1$  和  $c_2$ 。这样，由公式 (1-39) — (1-45) 即可求得相应的参量。 $\Delta \bar{V}_n^\circ$ 、 $\Delta \bar{k}_n^\circ$  和  $\Delta \bar{C}_{P,n}^\circ$  是由对应的偏摩尔体积和热容的实验值 ( $\bar{V}_k^\circ$ 、 $\bar{k}_k^\circ$  和  $\bar{C}_{P,k}^\circ$ ) 减去相应水化部分 ( $\Delta \bar{V}_f^\circ$ 、 $\Delta \bar{k}_f^\circ$  和  $\Delta \bar{C}_{P,f}^\circ$ ) 求得的。

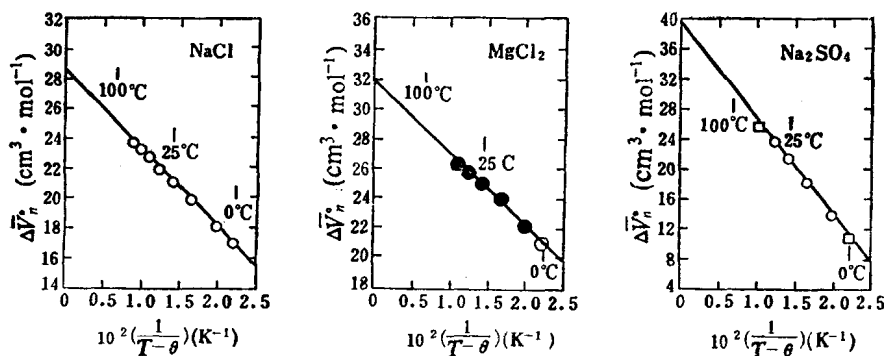


图 1-3 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 非溶剂化体积  $\Delta \bar{V}_n^\circ$  与温度项  $\left(\frac{1}{T-\theta}\right)$  的关系

(取自 Helgeson, 1988)  
P = 10<sup>5</sup>Pa (1 巴)

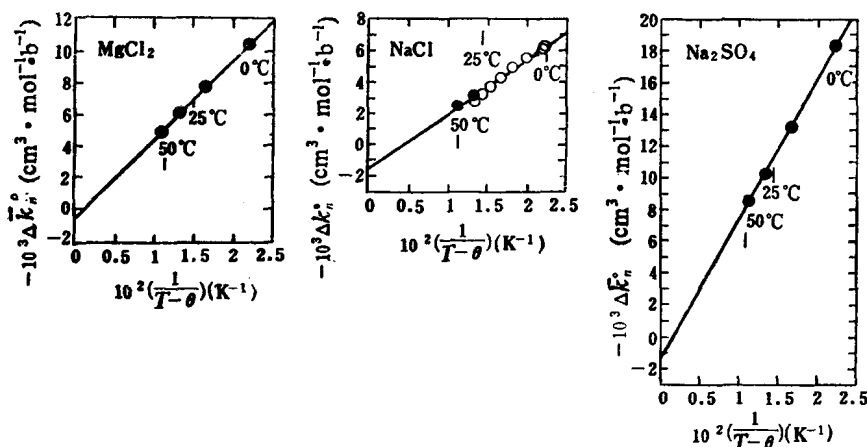


图 1-4 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 非溶剂化压缩性  $\Delta \bar{k}_n^\circ$  与温度项  $\left(\frac{1}{T-\theta}\right)$  的关系

(取自 Helgeson, 1988)

在上面的回归方程中，有一参量  $\psi$  必须事先知道，前面已给出其值。它是由电解质高压实验摩尔体积（原作者以 NaCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为例）计算求得的，这里不详述。

## 2. g 函数中的拟合系数组

因为 NaCl 的高温低压体积和热容的实验数据较多，易于得到，所以采用它来回归求得  $g$  的拟合系数数组  $a_{i,j}$ 。 $g$  函数与  $\Delta \bar{V}_{f,k}^\circ$ 、 $\Delta \bar{C}_{P,f,k}^\circ$  的关系如下：

$$\Delta \bar{V}_{f,k}^\circ = -\eta[(1.91 + g)^{-1} + (1.81 + g)^{-1}]Q + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T X_1 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \quad (1-46)$$

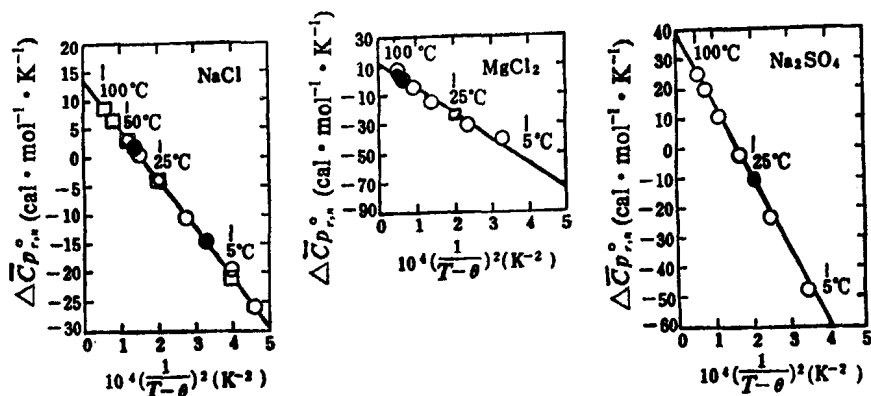


图 1-5 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 非溶剂化热容  $\Delta\bar{C}_{p,n}^\circ$  与温度项  $\left(\frac{1}{T-\theta}\right)^2$  的关系  
(取自 Helgeson, 1988)

$$\Delta\bar{C}_{p,n}^\circ = -\eta[(1.91+g)^{-1} + (1.81+g)^{-1}]TX + 2TY\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p X_1 - T\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p X_2 + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p X_1\right] \quad (1-47)$$

其中

$$X_1 = -\eta \sum_j \nu_{j,k} |Z_j^*| [r_{x,j} + |Z_j| (K_x + g)]^{-2}$$

$$X_2 = 2\eta \sum_j \nu_{j,k} Z_j^4 [r_{x,j} + |Z_j| (K_x + g)]^{-3}$$

通过方程 (1-46)、(1-47) 即可回归求得上述系数数组。详见 Helgeson(1988) 的文献。

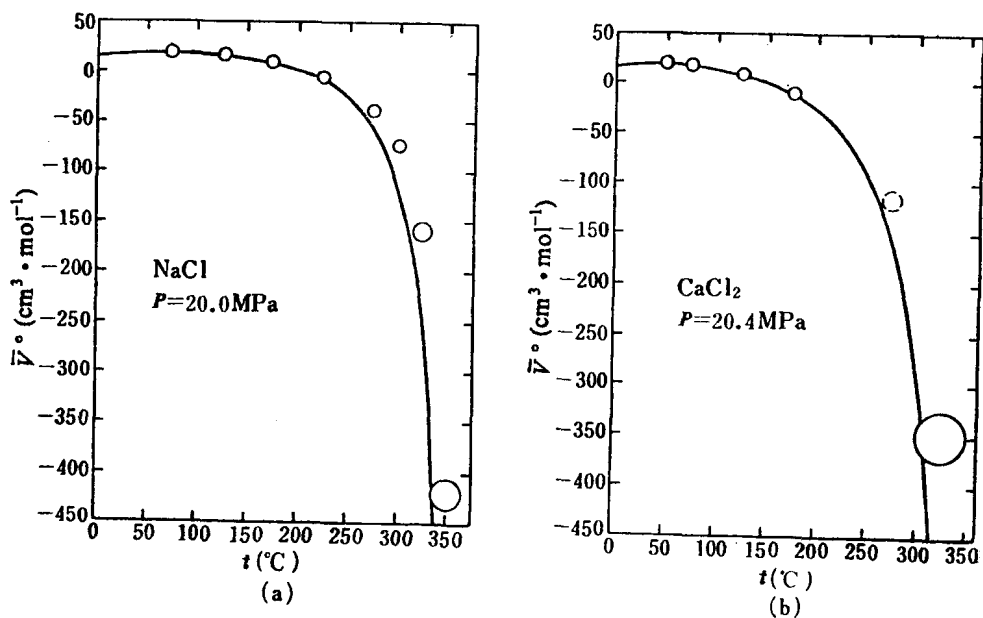


图 1-6 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的标准偏摩尔体积与温度的关系

(取自 Helgeson, 1988)

——为计算值；○为实验值

由修改后的 HKF 模型计算所得的几个电解质在水溶液中的  $\bar{V}^\circ$  和  $\bar{C}_p^\circ$  与实验值对照 (图 1-6、1-7) 可以看出, 它们与图 1-1、1-2 相比, 符合的情况有了很大的改善。

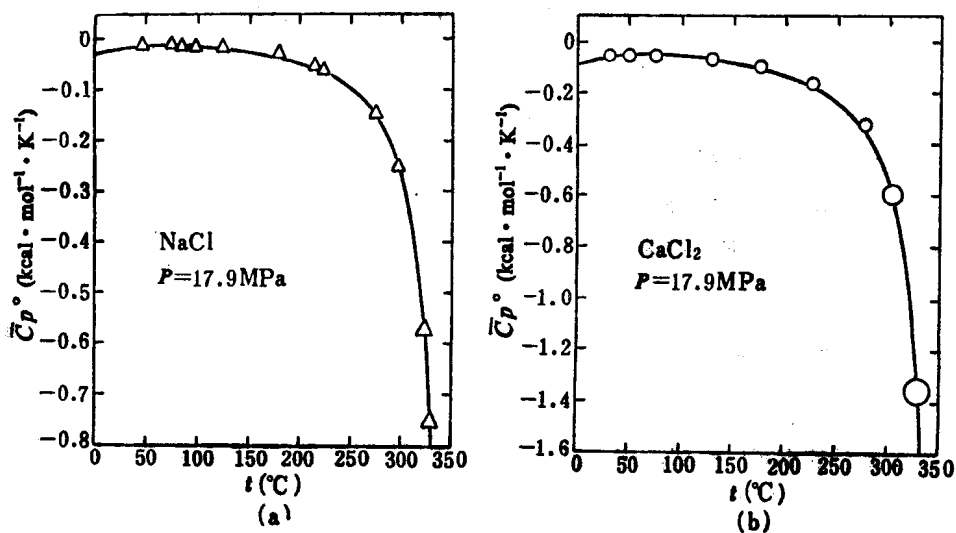


图 1-7 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  的标准偏摩尔热容与温度的关系

(取自 Helgeson, 1988)

— 为计算值;  $\circ$ 、 $\triangle$  为实验值

## 二、HKF 模型的应用

HKF 模型\*可用于合理估算水溶液中电解质和离子的标准偏摩尔性质。现已扩展到水溶液中的无机中性物种、无机金属络合物和有机物种。运用它可以预测上述物种的标准偏摩尔体积  $\bar{V}^\circ$ 、标准偏摩尔热容  $\bar{C}_p^\circ$ 、标准偏摩尔熵  $\bar{S}^\circ$ 、表观标准生成焓  $\Delta H^\circ$ ，以及表观标准生成自由能  $\Delta G^\circ$ 。本章主要讨论、求算各物种的表观标准生成自由能。

### 2-1 电解质和离子(Shock 和 Helgeson, 1988)

#### 1. 标准偏摩尔性质

根据修改后的 HKF 模型，任意温度、压力下，水溶液中离子的偏摩尔性质为：

$$\Delta \bar{V}_i^\circ = -\omega Q + \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial P}\right)_T \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_n^\circ &= \sigma + \xi \left(\frac{1}{T-\theta}\right) \\ &= a_1 + a_2 \left(\frac{1}{\phi + P}\right) + \left[ a_3 + a_4 \left(\frac{1}{\phi + P}\right) \right] \left(\frac{1}{T-\theta}\right) \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\begin{aligned} \bar{V}^\circ &= \Delta \bar{V}_i^\circ + \Delta \bar{V}_n^\circ \\ &= a_1 + a_2 \left(\frac{1}{\phi + P}\right) + \left[ a_3 + a_4 \left(\frac{1}{\phi + P}\right) \right] \left(\frac{1}{T-\theta}\right) \\ &\quad - \omega Q + \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (2-3)$$

$$\Delta \bar{C}_{p,n}^\circ = c_1 + c_2 \left(\frac{1}{T-\theta}\right)^2 - 2T \left(\frac{1}{T-\theta}\right)^3 \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left(\frac{\phi + P}{\phi + P_r}\right) \right] \quad (2-4)$$

$$\Delta \bar{C}_{p,i}^\circ = \omega T X + 2TY \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2}\right)_P \quad (2-5)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_i^\circ &= c_1 + \frac{c_2}{(T-\theta)^2} - \left(\frac{2T}{(T-\theta)^3}\right) \times \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left(\frac{\phi + P}{\phi + P_r}\right) \right] \\ &\quad + \omega T X + 2TY \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned} \quad (2-6)$$

$$\Delta \bar{S}_i^\circ = \omega Y - \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_P \quad (2-7)$$

$$\Delta \bar{S}_n^\circ = c_1 \ln \left(\frac{T}{T_r}\right) - \frac{c_2}{\theta} \left[ \left(\frac{1}{T-\theta}\right) - \left(\frac{1}{T_r-\theta}\right) \right]$$

\* 为了方便，以后提到 HKF 模型，均指修改过的 HKF 模型。

$$+ \frac{1}{\theta} \ln \left( \frac{T_r(T-\theta)}{T(T_r-\theta)} \right) \Big] + \left( \frac{1}{T-\theta} \right)^2 \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \right] \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}^\circ = S_{P_r, T_r}^\circ + c_1 \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - \frac{c_2}{\theta} \left[ \left( \frac{1}{T-\theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r-\theta} \right) + \frac{1}{\theta} \ln \left( \frac{T_r(T-\theta)}{T(T_r-\theta)} \right) \right] \\ + \left( \frac{1}{T-\theta} \right)^2 \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \right] + \omega Y - \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P - \omega_{P_r, T_r} Y_{P_r, T_r} \end{aligned} \quad (2-9)$$

其中  $\phi = 2600$  (巴);  $\theta = 228$  (K);  $T_r = 298$  (K);  $P_r = 1$  (巴);  $\left( \frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T$ ,  $\left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P$ ,

$\left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_P$  可查原文附录 (Tanger 和 Helgeson, 1988)。 $\omega_{P_r, T_r}$ ,  $Y_{P_r, T_r}$  和  $\epsilon_{P_r, T_r}$  (下面提到) 分别为参考状态 (298 K, 1 bar) 下  $\omega$ ,  $Y$  和  $\epsilon$  的相应值。

## 2. 表观标准生成焓和自由能

水溶液中任意温度压力下离子或电解质的表观标准生成焓和自由能定义如下:

$$\Delta \bar{H}^\circ = \Delta \bar{H}_i^\circ + (\bar{H}_{P_r, T}^\circ - \bar{H}_{P_r, T_r}^\circ) \quad (2-10)$$

$$\Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{G}_i^\circ + (\bar{G}_{P_r, T}^\circ - \bar{G}_{P_r, T_r}^\circ) \quad (2-11)$$

其中  $\Delta \bar{H}^\circ$ 、 $\Delta \bar{G}^\circ$  为任意温度压力下的离子或电解质的表观标准偏摩尔生成焓和自由能;  $\Delta \bar{H}_i^\circ$ 、 $\Delta \bar{G}_i^\circ$  为参考温度压力 (通常为 298.15 K, 1 bar) 下的相应标准值;  $\bar{H}_{P_r, T}^\circ - \bar{H}_{P_r, T_r}^\circ$  和  $\bar{G}_{P_r, T}^\circ - \bar{G}_{P_r, T_r}^\circ$  分别代表任意温度压力下水溶液中离子的标准偏摩尔焓和自由能与其参考态下的相应值之差。

建立在此基础上, 任意温度压力下水溶液中离子或电解质的表观标准偏摩尔生成焓和自由能的公式分别为

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}^\circ = \Delta \bar{H}_i^\circ + c_1(T-T_r) - c_2 \left[ \left( \frac{1}{T-\theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r-\theta} \right) \right] + a_1(P-P_r) + a_2 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \\ + \left( \frac{2T-\theta}{(T-\theta)^2} \right) \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \right] + \omega \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) + \omega T Y \\ - T \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_P - \omega_{P_r, T_r} \left( \frac{1}{\epsilon_{P_r, T_r}} - 1 \right) - \omega_{P_r, T_r} T_r Y_{P_r, T_r} \end{aligned} \quad (2-12)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{G}_i^\circ - S_{P_r, T_r}(T-T_r) - c_1 \left[ T \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right] \\ + a_1(P-P_r) + a_2 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \\ - c_2 \left\{ \left[ \left( \frac{1}{T-\theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r-\theta} \right) \right] \left( \frac{\theta-T}{\theta} \right) - \frac{T}{\theta^2} \ln \left[ \frac{T_r(T-\theta)}{T(T_r-\theta)} \right] \right\} \\ + \left( \frac{1}{T-\theta} \right) \left[ a_3(P-P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\phi+P}{\phi+P_r} \right) \right] + \omega \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \\ - \omega_{P_r, T_r} \left( \frac{1}{\epsilon_{P_r, T_r}} - 1 \right) + \omega_{P_r, T_r} Y_{P_r, T_r} (T-T_r) \end{aligned} \quad (2-13)$$

其中  $a_1$ — $a_4$ ,  $c_1$ — $c_2$  为专属于离子的回归系数, 求法可参见第一部分, 其值列于表 2—1。  $\omega$

表 2-1 离子基本热力学数据及有关参数  
(Shock 和 Helgeson, 1988)

| 离子                                          | Z  | $r_e$ | $\Delta G_f^\circ$ | $\bar{S}^\circ$ | $a_1$<br>( $\times 10$ ) | $a_2$<br>( $\times 10^{-2}$ ) | $a_3$    | $a_4$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $c_1$   | $c_2$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $\omega_{Pr,T_r}$<br>( $\times 10^{-5}$ ) |
|---------------------------------------------|----|-------|--------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|---------|-------------------------------|-------------------------------------------|
| Rb <sup>+</sup>                             | 1  | 2.41  | -67800             | 28.80           | 4.2913                   | -0.9041                       | 7.4070   | -2.7416                       | 5.7923  | -3.6457                       | 0.1502                                    |
| Cs <sup>+</sup>                             | 1  | 2.61  | -89710             | 31.75           | 6.1475                   | -0.1309                       | 4.2094   | -2.7736                       | 6.2700  | -5.7360                       | 0.0974                                    |
| AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 1.40  | -198465            | -8.40           | 3.7280                   | 3.9800                        | -1.5170  | -2.9435                       | 19.100  | -6.2000                       | 1.7595                                    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | -1 | 2.97  | -26507             | 35.12           | 7.3161                   | 6.7824                        | -4.6838  | -3.0594                       | 7.7000  | -6.7250                       | 1.0977                                    |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | -1 | 2.57  | -7700              | 29.40           | 5.5864                   | 5.8590                        | 3.4472   | -3.0212                       | 3.4260  | -7.7808                       | 1.1847                                    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 1  | 2.41  | -18990             | 26.57           | 3.8763                   | 2.3448                        | 8.5605   | -2.8759                       | 17.450  | -0.0210                       | 0.1502                                    |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | -1 | 2.18  | -270140            | 21.60           | 6.4875                   | 8.0594                        | 2.5823   | -3.1122                       | 14.0435 | -4.4605                       | 1.8003                                    |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | -2 | 2.93  | -260310            | -8.00           | 3.6315                   | 1.0857                        | 5.3233   | -2.8239                       | 2.7357  | -14.9103                      | 3.3363                                    |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | -3 | 3.74  | -243500            | -53.0           | -0.5259                  | -9.0654                       | 9.3131   | -2.4042                       | -9.475  | -26.4397                      | 5.6114                                    |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 2.84  | -126130            | 33.40           | 6.7014                   | 8.5816                        | 2.3771   | -3.1338                       | 15.6949 | -3.3198                       | 1.1233                                    |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | -2 | 3.51  | -124900            | 16.00           | 6.6685                   | 12.4951                       | -7.7281  | -3.2955                       | -0.0577 | -14.7066                      | 2.9694                                    |
| S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -2 | 5.31  | -266500            | 58.40           | 13.3622                  | 24.8454                       | -4.0153  | -3.8061                       | 12.9632 | -8.1271                       | 2.3281                                    |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 3.30  | -19000             | 38.80           | 7.1665                   | 9.7172                        | 1.9307   | -3.1807                       | 8.5861  | -5.5401                       | 1.0418                                    |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 3.85  | -20400             | 43.50           | 8.1411                   | 17.3059                       | -12.2254 | -3.4944                       | 22.30   | -8.900                        | 0.9699                                    |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 3.29  | 4450               | 38.65           | 6.9617                   | 9.2173                        | 2.1272   | -3.1600                       | 3.7059  | -7.2308                       | 1.0433                                    |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | -1 | 2.51  | -30600             | 28.30           | 5.7148                   | 6.1725                        | 3.3240   | -3.0342                       | 7.7293  | -6.3345                       | 1.2002                                    |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | -2 | 3.40  | -173940            | 12.00           | 5.5808                   | 5.8454                        | 3.4525   | -3.0206                       | -1.0175 | -15.2362                      | 3.0307                                    |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 3.45  | -106900            | 45.70           | 7.8289                   | 11.3346                       | 1.2950   | -3.2476                       | 13.7427 | -3.4013                       | 0.9368                                    |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | -2 | 2.60  | -13000             | -27.0           | -1.0748                  | -12.9948                      | 16.4112  | -2.2418                       | 15.2014 | -4.6235                       | 1.4769                                    |
| Ni <sup>2+</sup>                            | 2  | 2.57  | -10900             | -30.8           | -1.6942                  | -11.9181                      | 10.4944  | -2.2863                       | 13.1905 | -5.4179                       | 1.5067                                    |
| Cu <sup>2+</sup>                            | 2  | 2.60  | 15675              | -23.2           | -1.1021                  | -10.4726                      | 9.8662   | -2.3461                       | 20.30   | -4.390                        | 1.4769                                    |
| MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | -2 | 3.26  | -199900            | 6.50            | 6.9775                   | 9.2559                        | 2.1121   | -3.1616                       | 7.0224  | -12.7103                      | 3.1145                                    |
| Cd <sup>2+</sup>                            | 2  | 2.85  | -18560             | -17.4           | 0.0537                   | -10.708                       | 16.5176  | -2.3363                       | 15.6573 | -3.7476                       | 1.2528                                    |
| WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | -2 | 3.34  | -219150            | 9.70            | 7.2074                   | 8.7934                        | 4.4896   | -3.1425                       | 8.3311  | -12.0992                      | 3.0637                                    |
| ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | -1 | 4.59  | -166000            | 48.10           | 8.6513                   | 13.3428                       | 0.5057   | -3.3306                       | 14.3448 | -3.0753                       | 0.9004                                    |
| La <sup>3+</sup>                            | 3  | 3.96  | -164000            | -52.0           | -2.788                   | -14.3824                      | 10.9602  | -2.1844                       | 4.2394  | -10.6122                      | 2.1572                                    |
| Pr <sup>3+</sup>                            | 3  | 3.88  | -162600            | -50.0           | -3.2406                  | -14.1998                      | 8.1257   | -2.1920                       | -1.1975 | -12.7511                      | 2.235                                     |