

学者书屋系列

含硼卤水 热力学研究

张爱芸
曹敏◎著



Harbin Engineering University Press

哈尔滨工程大学出版社

学者书屋系列

含硼卤水热力学研究

张爱芸 曹 敏 著

哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书的第1、2章概括了目前电解质溶液理论的发展情况及含硼电解质水溶液的研究现状;第3章对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的重结晶法提纯进行了研究;第4、5、6章分别介绍了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 和合成东台及一里坪盐湖卤水体系热力学性质的研究结果。在采用传统电解质理论模型的基础上,本书给出了一种含有多种硼物种的离子相互作用模型,该模型不仅可以较好地描述含硼体系的热力学性质,还可以比较真实地反映溶液中多种硼物种存在的实际情况,发展了溶液电解质理论。

图书在版编目(CIP)数据

含硼卤水热力学研究/张爱芸,曹敏著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2007.8
ISBN 978-7-81073-644-2

I. 含… II. ①张…②曹… III. 硼化物-卤水-
热力学-研究 IV. TS392

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第126584号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街124号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 8.25
字 数 100千字
版 次 2007年8月修订
定 价 30.00元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

我国西部地区特有的多类型的、面积广阔的盐湖卤水大多数是高盐度的多组分水盐体系,并且富含硼酸盐矿物资源。硼的化合物种类繁多、结构复杂多样,常常具有某些特殊的性质,成为性能优越的特种材料,硼及其化合物用途的开发和研究越来越受到广泛的重视,硼的性质将会为人类造福。然而硼在卤水中的存在,增加了卤水中物种相互作用的复杂性,给盐类的纯化、分离加工带来难度。为此对含有硼酸根体系的热力学性质、粒子间的相互作用及理论表述的深入研究,对建立我国盐湖卤水体系热力学预测模型以及盐湖资源的合理开发利用具有重要意义。

含硼水盐体系热力学性质虽然早在上个世纪 60 年代就有研究,然而发展缓慢。直到近十几年来硼化合物的卓越性质才被科学工作者发现,才使得含硼溶液热力学性质的研究受到重视。为了使溶液化学工作者及广大的读者了解含硼水盐体系研究的意义、研究方法及具体的研究工作,特出版此书。本书的第 1、2 章的内容是作者在查阅并总结了近两百篇相关文献的基础上总结出来的,内容全面、详实、简单、明了;第 3 章内容为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的纯化,该项技术已获得国家发明专利;本书的第 4、5、6 章的内容是作者在实验室内分别采用等压法和电动势法对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 和合成东台及一里坪盐湖卤水体系热力学性质的研究结果及对这些体系的热力学模型的研究及建立。通过本书的阅读,读者可以了解并掌握含硼水盐体系热力学性质的研究与其他电解质溶液热力学性质研究的不同。本书同时阐述了含硼溶液在模型研究过程中存在的难点,针对模型研究中存在的困难,本书在采用传

统电解质理论模型的基础上给出了一种含有多种硼物种的离子相互作用模型,该模型不仅可以较好地描述含硼体系的热力学性质,还可以比较真实地反应溶液中多种硼物种存在的实际情况,发展了溶液电解质理论。为建立我国盐湖卤水体系的热力学预测模型,从而指导盐湖卤水中硼资源的合理综合利用具有重要意义。

由于作者的水平有限,错误和不足之处在所难免,敬请读者提出指正。

著 者

目 录

第 1 章 电解质溶液理论及研究方法	1
1.1 电解质溶液理论	1
1.1.1 溶液中各种热力学性质的关系	2
1.1.2 离子互吸理论	3
1.1.3 Pitzer 模型	4
1.1.4 Pitzer 模型的应用及发展	9
1.1.5 其他电解质溶液理论	12
1.1.6 电解质溶液理论的发展方向	15
1.2 电解质溶液热力学性质的研究方法	15
1.2.1 概述	15
1.2.2 热力学性质的等压研究	16
1.2.3 电动势法对溶液热力学性质的研究	22
参考文献	26
第 2 章 硼酸盐溶液热力学性质研究内容	31
2.1 概述	31
2.2 硼在水溶液中的存在形式	32
2.2.1 硼氧配阴离子的存在形式与总硼浓度的关系	33
2.2.2 硼氧配阴离子的存在形式与溶液 pH 值的关系	34
2.2.3 硼氧配阴离子的存在与溶液离子强度的关系	35
2.2.4 硼氧配阴离子的存在形式与温度的关系	35
2.2.5 硼氧酸盐过饱和水溶液中硼氧配阴离子的 存在形式	36

目 录

2.2.6 硼氧配阴离子在我国天然盐湖卤水中的存在形式	37
2.3 含硼水盐体系热力学性质研究概况	38
2.3.1 硼酸在溶液中的平衡常数的研究	39
2.3.2 碱土金属、碱金属与硼氧配阴离子缔合平衡的研究	42
2.3.3 含硼水盐体系渗透系数与活度系数的研究	44
2.3.4 含硼水盐体系热力学模型的建立	48
参考文献	50
第3章 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的重结晶法提纯研究	54
3.1 概述	54
3.2 纯化研究	55
3.3 结果与讨论	59
3.3.1 溶液的沸腾温度	59
3.3.2 重结晶溶液的适宜浓度	59
3.3.3 沸腾时间	60
3.3.4 分析结果	60
3.3.5 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 重结晶法提纯的工艺流程	62
3.4 小结	63
参考文献	64
第4章 298.15K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质的等压测定和离子相互作用模型的研究	65
4.1 概述	65
4.2 实验系统及装置	66
4.3 热力学性质的计算方法和离子相互作用模型	68
4.3.1 物种生成反应计量平衡常数及物种浓度的计算	68

4.3.2	实验渗透系数、水活度和平衡蒸气压的计算	69
4.3.3	Pitzer 离子相互作用模型表达式和参数估算	70
4.4	等压平衡浓度和水活度计算	74
4.5	各硼物种的浓度分布	77
4.6	水活度、水蒸气压和渗透系数	78
4.7	离子相互作用模型参数	80
4.7.1	模型 I 的离子相互作用和标准偏差	80
4.7.2	模型 II 的离子相互作用和标准偏差	80
4.7.3	模型 III 的离子相互作用和标准偏差	82
4.8	小结	83
	参考文献	83
第 5 章	298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压法和电动势法研究及离子相互作用模型	86
5.1	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压法研究	86
5.1.1	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 体系液相区的研究	87
5.1.2	等压平衡浓度和水活度	88
5.1.3	溶液的平衡气相水蒸气压的计算	89
5.1.4	溶液的渗透系数	91
5.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{MgCl}_2(\text{B}) - \text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的电动势法研究	95
5.2.1	Ag/AgCl 电极的制备与测试	96
5.2.2	溶液电动势的测定结果	99
5.2.3	LiCl 在混合溶液中活度系数的计算	102
5.3	离子相互作用模型	102
5.3.1	物种生成反应及物种浓度计算	102
5.3.2	离子相互作用模型和参数估算	105

目 录

5.4 小结	111
参考文献	112
第6章 298.15 K 下合成盐湖卤水体系 $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ - $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{borate} - \text{H}_2\text{O}$ 热力学性质的等压研究	115
6.1 概述	115
6.2 试剂和合成卤水储备液的配制	116
6.3 水活度计算	117
6.4 渗透系数计算	120
6.5 小结	122
参考文献	122

第 1 章 电解质溶液理论及研究方法

1.1 电解质溶液理论

电解质广泛存在于自然界中,由于它在海水淡化、盐湖开发、湿法冶金及生命科学中的广泛应用而日益受到人们的重视。电解质溶液理论的研究一直是近代化学研究的重要课题之一,随着科学及工业的发展,组成电解质溶液的介质和离子类别越来越多,需要探究的电解质溶液的浓度、压力、温度范围越来越广,新理论的探索始终是电解质溶液研究的基本工作。

溶液理论家^[1]把电解质分为“缔合式”和“非缔合式”两种。非缔合式电解质溶液只是简单的正负离子,没有未离解的分子,没有正负离子的缔合对。缔合式电解质溶液分为弱电解质和具有离子配对的电解质。弱电解质是指除正、负离子外,作为溶质还有以共价键形成的未离解分子;具有离子配对的电解质是指溶质的一部分正负离子通过纯粹的静电吸引,形成的正负离子缔合物。

一般认为,当电解质溶于溶剂后,它就会离解成自由离子,离子和溶剂分子之间会发生相互作用,即离子的水化作用。在强电解质的水溶液中,既有溶剂分子对离子的作用,又有离子与离子间的相互作用,所以情况比较复杂。在强电解质的稀水溶液中,离子的水化作用可以忽略;对大多数电解质浓溶液,水化作用较强,会使电解质溶液的活度系数(γ_{\pm})增大,导电性能下降和离子邻近水分子层的介电常数降低等。基于电解

质溶液的离子间的相互作用,而提出了离子的互吸理论,离子的缔合理论,它们都忽略了离子的水化作用,因而这些理论的应用有一定的局限性。

活度系数和渗透系数概念的引入是为了衡量溶液偏离理想状态的程度,活度系数用于溶质和溶剂,渗透系数用于溶剂,如果要衡量整个溶液的非理想程度,则用超额自由能。

1.1.1 溶液中各种热力学性质的关系

溶液中溶剂渗透系数和水活度的关系可用下式表示:

$$\ln a_A = -\nu m_A M_A \phi / 1000 \quad (1-1)$$

式中 a_A ——溶剂活度;

ϕ ——渗透系数;

m_A ——1 kg 溶剂含有的摩尔数, $M_A = 18.0153$;

ν ——正负离子数。

溶液的过量函数和渗透系数 ϕ 、活度系数 γ_{\pm} 之间存在如下的关系:

$$1 - \phi = \frac{1}{\nu m RT} \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial n_w} \quad (1-2)$$

$$n_B \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial n_B} = n_w \nu m RT \ln \gamma_{\pm} \quad (1-3)$$

$$G^{\text{ex}} = n_w \nu m RT (1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (1-4)$$

式中 G^{ex} ——溶液的过量自由能;

n_B ——溶质的摩尔数;

m ——1 kg 溶剂含有的摩尔数。

溶质的偏摩尔热焓可由下式计算:

$$\bar{H}_B = \bar{H}_B^0 - \nu RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (1-5)$$

溶质的偏摩尔热容:

$$\bar{C}_{p,B} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_{m,p} = \bar{C}_{p,B}^{\circ} - \nu R \left(T^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_{\pm}}{\partial T^2} + 2T \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (1-6)$$

溶质的偏摩尔体积:

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{m,T} = \bar{V}_B^{\circ} + \nu RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{m,T} \quad (1-7)$$

溶质的偏摩尔熵:

$$\bar{S} = \bar{S}_B^{\circ} - R \ln \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} m^{\nu} - \nu R \ln \gamma_{\pm} - \nu RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (1-8)$$

关于溶剂的各种偏摩尔量可由下式计算:

$$\bar{H}_A = \bar{H}_A^{\circ} - RT \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (1-9)$$

$$\bar{C}_{p,A} = \bar{C}_{p,A}^{\circ} - R \left(T^2 \frac{\partial^2 \ln a_A}{\partial T^2} + 2T \frac{\partial \ln a_A}{\partial T} \right)_{m,p} \quad (1-10)$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^{\circ} + RT \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial p} \right)_{m,T} \quad (1-11)$$

以上各式中上标为“0”表示各物理量标准状态值。

1.1.2 离子互吸理论

Debye-Hückle 于 1923 年提出了强电解质溶液的理论^[2-4]:认为强电解质在低浓度溶液中完全电离,并认为强电解质与理想溶液的偏差主要是由离子之间的静电引力所引起的,故也称为离子互吸理论。并导出了稀溶液中离子平均活度系数的公式,这个公式基于以下假定:

(1) 离子在静电引力下的分布可以使用 Boltzmann 公式,并且电荷密度与电位之间的关系遵从静电学中的 Poisson 公式;

(2) 离子之间的作用力只存在库仑力,其相互吸引而产生的吸引能小于它的热运动的能量;

(3) 离子是带电荷的圆球,离子电场是球形对称的,离子不极化,在

极稀的溶液中可看成为点电荷；

(4)溶液的介电常数与溶剂的介电常数相差不大,可忽略加入电解质后溶液介电常数的变化。

Debye-Hückle 的离子互吸理论以及根据他所设想的模型和假定所推导出的公式虽然只有在稀溶液中才能与实验结果相吻合,但到目前为止仍然是很重要的电解质溶液理论,也是其他理论发展的基础。Debye-Hückle 理论不仅能用于稀溶液,并且用离子氛的概念可以解释有关电导的一些规律,但是这个理论仍然是有缺陷的。首先在这个理论中完全忽略了离子的溶剂化作用,以及溶剂化程度对离子间相互作用的影响;其次在这个理论中无论是把离子看成点电荷,或者是把它看成大小不同的圆球,都完全忽略了离子的个性、离子本身的结构、溶剂化能力等对离子间的相互作用的影响;此外,离子间的静电作用,实际上与介质的介电常数都有很大的关系,这些因素也是被忽略了的。

1.1.3 Pitzer 模型

Debye-Hückle 的电解质溶液理论,基于其假设所导出的电解质的性质,如活度系数和渗透系数,只能用在很稀的浓度(在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下),半个多世纪以来,许多人拟出适用于高浓度电解质溶液的经验公式,其中最出色的是 Scachard^[5]公式,该公式可用在真正的高浓溶液(每公斤几个摩尔的盐),但是他的公式含有许多经验参数,严格来说很难算是真正的理论。由于严格的统计力学不好应用,Pitzer 建立了一个半经验的统计力学电解质理论^[1-3],这个理论把 Debye-Hückle 理论引伸到高浓的酸、碱溶液,Pitzer 根据统计力学的原理,拟出了一个“普遍方程”作为实用公式,用在两百种以上的电解质高浓溶液^[1](每公斤水 1 至 $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)包括混合电解质溶液,得出与实验结果符合得很好的计算结果,这个方程考虑了三种位能:(1)一对离子间的长程静电位能;(2)短程“硬心效应”(hard core effect)的位能,这个短程位能是指除长程静

电能以外的一切“有效位能”，它的主要部分是两个粒子间的排斥能；(3)三个离子间的相互作用能，它是很小的项，只在高浓度时才起作用。

长程静电项用修正的 Debye-Hückle 公式表示，它仅是溶液离子强度的函数；用维里方程的展开式表达短程硬球项，将双离子相互作用的第二维里系数表达成离子强度的函数，而三离子相互作用的第三维里系数是与离子强度无关的常数。Pitzer 模型对任何单电解质 MX 使用三个或四个参数描述溶液中离子的相互作用， $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 、 C_{MX}^ϕ 我们称之为纯盐系数，它们是从许多 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 价电解质的渗透系数推算出来的。

Pitzer 理论在 Debye-Hückle 的理论假设中引进硬球动力效应，主要是指离子间的推斥能，从而改善了原来的 Debye-Hückle 理论。

体系总的过量吉布斯自由能的最普遍表达式如(1-12)：

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (1-12)$$

Pitzer 方程是以所有离子摩尔浓度的超额 Gibbs 自由能函数的维里扩展为基础，获得活度系数和渗透系数的表达式如下：

$$\phi - 1 = \frac{1}{\sum_i m_i} \left[I f^\sigma - f + \sum_{ij} (\lambda_{ij} + I \lambda_{ij}) m_i m_j + 2 \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \right] \quad (1-13)$$

$$\ln r_i = \frac{z_i^2}{2} f^\sigma + \frac{z_i^2}{2} \sum_{jk} \lambda_{jk} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + 3 \sum_{jk} \mu_{ijk} m_j m_k \quad (1-14)$$

Pitzer 等通过一系列的推导，最终获得了电解质溶液的活度系数和渗透系数的方程^[1~3]，其具体形式如下：

对于纯电解质 MX

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + m(2\nu_M \nu_X / \nu) B_{MX}^\phi + m^2 [(2\nu_M \nu_X / \nu)] C_{MX}^\phi \quad (1-15)$$

式中 ϕ ——渗透系数;

z_M, z_X ——电解质 MX 电解出的阳离子 M 和阴离子 X 的电荷;

ν_M, ν_X ——电解质完全电离出的阳离子 M 和阴离子 X 的数目; $\nu =$

$$\nu_M + \nu_X。$$

$$f^\phi = -A^\phi I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) \quad (1-15a)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (1-15b)$$

式中 b ——常数, $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$;

α ——常数, $2.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$;

$\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}$ ——MX 的纯盐参数。

Debye-Hückle 参数 A^ϕ 的表达式为:

$$A^\phi = 1/3(2\pi N_0 d_w / 1000)^{1/2} (e^2 / \epsilon k T)^{3/2}$$

对于 2-2 型盐:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (1-15c)$$

式(1-1c)中: $\alpha_1 = 1.4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$; $\alpha_2 = 12 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

$$\ln \gamma_{\pm} = |Z_M Z_X| f^\gamma + m(2\nu_M \nu_X / \nu) B_{MX}^\gamma + m^2 [2(\nu_M \nu_X)^{3/2} / \nu] C_{MX}^\gamma \quad (1-16)$$

$$f^\gamma = -A^\phi [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2})] \quad (1-16a)$$

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\phi \quad (1-16b)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (1-16c)$$

$$g(X) = 2[1 - (1 + X) \exp(-X)] / X^2 \quad (1-16d)$$

$$C_{MX}^\gamma = 3C_{MX}^\phi / 2 \quad (1-16e)$$

对于混合电解质,

$$\phi - 1 = (2 / \sum_i m_i) [-A^\phi I^{3/2} / (1 + bI^{1/2})$$

$$+ \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca})$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\Phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) \\
 & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\Phi + \sum_c m_c \Psi_{caa'}) \\
 & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \\
 & + \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 1/2 \sum_n m_n^2 \lambda_{nn'} + \dots \quad (1-17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M & = Z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) \\
 & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + Z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + \dots \quad (1-18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X & = Z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) \\
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X'} + |Z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + \dots \quad (1-19)
 \end{aligned}$$

式中 c, c' ——阳离子;

a, a' ——阴离子;

Ψ ——三离子作用参数;

Φ^Φ ——与离子强度有关的函数。

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (1-19a)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (1-19b)$$

$$\Phi_{ij}^\Phi = \Phi_{ij} + I {}^E\theta'_{ij}(I) = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (1-19c)$$

式中, θ_{ij} 为二离子作用参数。

$$C_{ca} = C_{ca}^\Phi / (2|Z_c Z_a|^{1/2}) \quad (1-19d)$$

式中, λ 为中性粒子的作用参数。

$$\ln \gamma_{MX} = |Z_M Z_X| F + (\nu_M / \nu) \sum_a m_a [2B_{Ma} + ZC_{Ma} + 2(\nu_X / \nu_M) \Phi_{Xa}]$$

$$\begin{aligned}
 & + (\nu_X/\nu) \sum_c m_c [2B_{cX} + ZC_{cX} + 2(\nu_M/\nu_X) \Phi_{Mc}] \\
 & + \sum_c \sum_a m_c m_a \nu^{-1} [2\nu_M Z_M C_{Ca} + \nu_M \Psi_{Mca} + \nu_X \Psi_{caX}] \\
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\nu_X/\nu) \Psi_{cc'X} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\nu_M/\nu) \Psi_{Maa'} \\
 & + 2 \sum_n m_n (\nu_M \lambda_{nM} + \nu_X \lambda_{nX}) / \nu \quad (1-20)
 \end{aligned}$$

式中, γ_{MX} 为电解质 MX 在混合体系中的平均活度系数。

$$F = f^{\gamma} + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad (1-20a)$$

$$B'_{ca} = [\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha I^{1/2})] / I, Z = \sum m_i |Z_i| \quad (1-20b)$$

对 2-2 型电解质:

$$B'_{ca} = [\beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2})] / I \quad (1-20c)$$

$$g'(X) = -2[1 - (1 + X + X^2/2) \exp(-X)] / X^2 \quad (1-20d)$$

Pitzer 在文献^[6-7]中用高价静电项对混合电解质的热力学性质影响进行了研究,这些效应对非对称混合电解质具有重要意义。由于推导较为复杂,在这里我们直接应用其结论公式。

$${}^E\theta_{MN} = (Z_M Z_N / 4I) [J(X_{MN}) - 1/2J(X_{MM}) - 1/2J(X_{NN})] \quad (1-21)$$

$$\begin{aligned}
 {}^E\theta'_{MN} = & - ({}^E\theta_{MN} / I) + (Z_M Z_N / 8I^2) [X_{MN} J'(X_{MN}) \\
 & - 1/2X_{MM} J'(X_{MM}) - 1/2X_{NN} J'(X_{NN})] \quad (1-22)
 \end{aligned}$$

$$X_{ij} = 6Z_i Z_j A^\phi I^{1/2}, J = X[4 + C_1 X^{-C_2} \exp(-C_3 X^{C_4})]^{-1}$$

$$C_1 = 4.581, C_2 = 0.7237, C_3 = 0.0120, C_4 = 0.528$$

$$J' = dJ/dX$$

在以上各式中, $\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}$ 表示离子 M 和 X 之间不同类型的短程相互作用以及由溶剂引起的间接作用力, 主要指推斥力。 C_{MX}^ϕ 是三元相互作用的系数, 只在高浓时才有重要性。对于 2:2 价电解质有形成高