

1:1 价电解质溶液的 Pitzer 参数与离子半径^①

孙伟安 李以圭 陈新民
(深圳大学) (清华大学) (中南工业大学)

摘 要

根据Pitzer的统计力学公式,导出了单一电解质溶液的渗透系数和活度系数方程;获得了Pitzer方程中第二维里系数 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 与离子“硬球”半径之和的关系式。提出了“离子重叠”模型及相应的关系式,揭示了电解质溶液的热力学性质与离子半径以及溶剂化作用之间的关系。

关键词: 电解质 溶液 渗透系数 活度系数 维里系数 热力学性质 离子半径

Pitzer 提出的电解质溶液活度系数与渗透系数方程能准确地描述高浓度电解质溶液的热力学性质。Pythowicz^[1]指出该方程包含的一些维里系数值,可由单一电解质的实验数据获得,并可以不经修正而直接应用于混合电解质溶液,以预测其热力学性质。这提示 Pitzer 方程中的维里系数,尤其是第二维里系数 $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$,应有更深刻的物理意义;Pitzer 本文也注意到这个问题^[2]。本文考虑通过对 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 的物理意义的探索,寻找电解质的第二维里系数与离子特性之间的关系,并希望能以尽可能简单的形式将这种关系明确地表示出来。由此出发,在 Pitzer 的统计力学公式基础上,导出单一电解质溶液的活度系数与渗透系数方程,并经 26 种 1:1 价电解质溶液验证,通过与 Pitzer 方程对比,得到溶液中离子间的“最短接触距离” a_{MX} 与 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 的关系式;进一步探讨 a_{MX} 与单个离子性质之间的联系,提出“离子重叠”模型及相应的关系式,还揭示了电解质溶液的热力学性质与离子水化的关系。

1 活度系数与渗透系数方程

Pitzer^[3]根据 McMillan-Mayer 以统计理论为基础获得的渗透压 π 方程

$$\pi = CKT - (1/6) \sum_i \sum_j C_i C_j \int_0^\infty (\partial u_{ij}(r) / \partial r) g_{ij}(r) 4\pi r^3 dr \quad (1)$$

导出了单一电解质溶液的渗透系数 ϕ 方程

$$\phi - 1 = \frac{-\kappa^3}{24\pi C(1 + \kappa a_{MX})} + C \left[\frac{2\pi a_{MX}^3}{3} + \frac{1}{48\pi C^2 (1 + \kappa a_{MX})^2} \right] \quad (2)$$

式中 a_{MX} 为电解质 MX 的离子间的“最短接触距离”或“硬球”半径之和, $\kappa = [(4\pi e^2 / DkT) \sum_i C_i Z_i^2]^{1/2}$ 。但 Pitzer 最终选择的形式不再包含 a_{MX} 而代之以一些维里系数。因此,找出这些维里系数与物理意义更为明确的 a_{MX} 之

间的联系的、最直接和最简便的方法,是设法尽可能保留(2)式的统计基础而又能过渡到可以直接与 Pitzer 方程比较的形式。(2)式右边第一项来自库仑静电力的贡献,为了与 Pitzer 方程对比,引入与离子尺寸无关的参数 a_0 , 将此项改写成为

$$\frac{-\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa a_{MX})} = \frac{-\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa a_0)} + \frac{\kappa^4(a_{MX}-a_0)}{24\pi c(1+\kappa a_{MX})^2} \left(\frac{1+\kappa a_{MX}}{1+\kappa a_0} \right) \quad (3)$$

近似取

$$(1+\kappa a_{MX})/(1+\kappa a_0) = 1 \quad (4)$$

则得
$$\frac{-\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa a_{MX})} = \frac{-\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa a_0)} + \frac{\kappa^4(a_{MX}-a_0)}{24\pi c(1+\kappa a_{MX})^2} \quad (5)$$

将(5)式代入(2)式,令

$$l = e^2 / DkT;$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A \rho_A}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}};$$

$$B = \frac{\kappa}{\sqrt{I}} = \left(\frac{8\pi e^2 \rho_A}{DkT 1000} \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$b = Ba_0$$

其中 N_A 为 Avogadro 常数; ρ_A 为溶剂密度; I 为离子强度, 于是得到

$$\varphi - 1 = -\frac{|Z_M Z_X| A_\phi I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + m \left\{ \frac{3\gamma A_\phi^2}{2} \left[\frac{2a_{MX}^3}{l^3} + |Z_M Z_X|^2 \times \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} \frac{1}{(1 + Ba_{MX} I^{\frac{1}{2}})^2} \right] \right\} \quad (6)$$

近似处理后再得

$$\frac{1}{(1 + Ba_{MX} I^{\frac{1}{2}})^2} = Q e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

其中 Q 、 X 是与 a_{MX} 无关的参数, 将(7)

式代入(6)式, 得到

$$\varphi - 1 = -\frac{|Z_M Z_X| A_\phi I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + m \left\{ \frac{3\gamma A_\phi^2}{2} \left[\frac{2a_{MX}^3}{l^3} + |Z_M Z_X|^2 Q \times \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \quad (8)$$

与(8)式相应的电解质的平均活度系数

$\gamma_{\pm, MX}$ 方程为

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = -|Z_M Z_X| A_\phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \right] + 3m\gamma A_\phi^2 \left\{ \frac{2a_{MX}^3}{l^3} + |Z_M Z_X|^2 Q \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} \frac{1}{\alpha^2 I} [1 - (l + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \alpha^2 I) e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}}] \right\} \quad (9)$$

方程(8)、(9)可以直接与 Pitzer 方程比较。对于参数、 X 、 Q 和 a_0 , Pitzer 确定 = 1.20, $x = 2.0$, 作者采纳了 Pitzer 的这两个参数值, 但将 a_0 与 b 的关系割断, 对于 1: 1 价电解质溶液, $Q = 0.62$, $a_0 = 0.192$ nm 可以给出较好的结果。

2 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 与 a_{MX} 的关系

对于 1: 1 价电解质水溶液, (8)、(9)式可简化为

$$\varphi - 1 = -\frac{A_\phi I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + m \left\{ 3A_\phi^2 \left[\frac{2a_{MX}^3}{l^3} + Q \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \quad (10)$$

$$\ln \gamma_{\pm, MX} = -A_\phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \right] + 6mA_\phi^2 \left\{ \frac{2a_{MX}^3}{l^3} + Q \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} \times \right.$$

$$[1 - (1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \alpha^2 I) e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}}] \quad (11)$$

其中 $b = 1.20$, $\alpha = 2.0$, $Q = 0.62$, $a_0 = 0.192 \text{ nm}$ 。25 °C 时 $A_\phi = 0.391$, $l = 0.175 \text{ nm}$ 。

用(10)、(11)式对 26 种碱金属的卤素盐溶液的渗透系数与活度系数的实测值^[4]拟合, 两式的最高适用浓度均在 2 mol/kg 以上。 φ 与 $\lg\gamma_{\pm}$ 的标准偏差 σ 分别不超过 0.008 与 0.006。当电解质浓度较大时, 须考虑三离子间的相互作用, 作者直接将第三维里系数项 $m^2 C_{MX}^\phi$, $(3/2)m^2 C_{MX}^\phi$ 分别添加在(10)、(11)式右边, 以保证在更大的浓度范围内 a_{MX} 只与两离子间的相互作用有关, 即

$$\varphi - 1 = (\varphi - 1)_1 + m^2 C_{MX}^\phi \quad (12)$$

$$\ln\gamma_{\pm, MX} = (\ln\gamma_{\pm, MX})_1 + (3/2)m^2 C_{MX}^\phi \quad (13)$$

表 1: 1:1 价电解质的 a_{MX} 与 C_{MX}^ϕ (25°C)

| 电解质 | a_{MX} / nm | C_{MX}^ϕ | $\sigma(\lg\gamma_{\pm})$ | $C_{max}/$ mol · kg ⁻¹ |
|--------------------|------------------|---------------|---------------------------|--------------------------------------|
| HCl | 0.406 | 0.003 05 | 0.002 | 4.0 |
| HBr | 0.425 | 0.009 05 | 0.000 5 | 3.0 |
| HI | 0.457 | -0.000 63 | 0.002 | 3.0 |
| HClO ₄ | 0.406 | 0.009 86 | 0.002 | 3.0 |
| LiCl | 0.389 | 0.003 69 | 0.001 5 | 6.0 |
| LiBr | 0.398 | 0.010 68 | 0.001 | 2.5 |
| LiI | 0.442 | -0.005 02 | 0.004 5 | 2.5 |
| LiClO ₄ | 0.434 | -0.001 86 | 0.003 | 3.0 |
| NaCl | 0.319 | 0.000 29 | 0.002 | 6.0 |
| NaBr | 0.343 | 0.000 00 | 0.000 5 | 4.0 |
| NaI | 0.371 | -0.000 81 | 0.001 | 3.5 |
| NaClO ₄ | 0.300 | -0.004 31 | 0.002 5 | 4.0 |
| KCl | 0.278 | -0.002 17 | 0.001 5 | 4.8 |
| KBr | 0.289 | -0.002 54 | 0.002 | 5.5 |
| KI | 0.315 | -0.005 04 | 0.002 5 | 4.5 |
| RbCl | 0.258 | -0.000 93 | -0.000 2 | 5.0 |
| RbBr | 0.252 | -0.001 61 | 0.000 5 | 5.0 |
| RbI | 0.248 | -0.000 87 | 0.000 5 | 5.0 |
| CsCl | 0.203 | 0.002 84 | 0.001 | 4.0 |
| CsBr | 0.192 | 0.002 57 | 0.001 | 4.0 |
| CsI | 0.187 | -0.001 38 | 0.001 | 3.0 |
| LiAc | 0.349 | -0.003 97 | 0.001 | 4.0 |
| NaAc | 0.386 | -0.007 09 | 0.000 5 | 3.5 |
| KAc | 0.398 | -0.006 72 | 0.000 5 | 3.5 |
| RbAc | 0.401 | -0.005 58 | 0.000 2 | 3.5 |
| CsAc | 0.406 | -0.007 28 | 0.000 5 | 3.5 |

其中 $(\varphi - 1)_1$ 与 $(\ln\gamma_{\pm, MX})_1$ 分别代表(10)、(11)式右边各项。用(12)、(13)式对上述电解质溶液的实验数据拟合, 情况更好。从表(1)知, C_{max} 一般在 3 mol/kg, 最高达 6 mol/kg。除 LiI 外, $\lg\gamma_{\pm}$ 的标准偏差 σ 小于 0.003, 与实验误差相当。 C_{MX}^ϕ 值与 Pitzer^[2] 给出的稍有差异, a_{MX} 值与式(10)、(11)中的相比稍有修改。

Pitzer 关于单一电解质溶液的渗透系数公式为^[2]

$$\varphi - 1 = -\frac{1Z_M Z_X 1A_\phi I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{m \frac{2\gamma_M \gamma_X}{\gamma} (\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha I^{\frac{1}{2}}})}{m \frac{2(\gamma_M \gamma_X)^{\frac{1}{2}}}{\gamma} C_{MX}^\phi} \quad (14)$$

将(8)式的右边与(14)式右边的前两项比较, 得到

$$\beta_{MX}^{(0)} = \frac{6\gamma^2}{4\gamma_M \gamma_X} A_\phi^2 \frac{a_{MX}^3}{l^3} \quad (15)$$

$$\beta_{MX}^{(1)} = \frac{31Z_M Z_X 1^2 \gamma^2}{4\gamma_M \gamma_X} A_\phi^2 \times \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} \quad (16)$$

对于 1:1 价电解质, 可简化为

$$\beta_{MX}^{(0)} = 6A_\phi^2 \frac{a_{MX}^3}{l^3} \quad (17)$$

$$\beta_{MX}^{(1)} = 3A_\phi^2 Q \frac{(3a_{MX} - 2a_0)}{l} \quad (18)$$

用表(1)列出的 a_{MX} 值算出的 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 与 Pitzer 给出的值^[2]接近。表(2)列出了一些电解质的 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 的比较情况。

从统计的角度, 通过对实验数据拟合得到的参数值往往有一个等效变动域。注意到作者给出的维里系数值对实验结果的描述与 Pitzer 的相比有几乎相同的精确度, 所以它们之间的互换是等效的。同一电解质的两套维里系数相差甚小, 表明虽然 Pitzer 将 $\beta_{MX}^{(0)}$ 、 $\beta_{MX}^{(1)}$ 当做两

个独立参数对待，它们仍表现出按(17)、(18)式联系起来的趋向。

表2: 第二维里系数 $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ 的比较

| 电解质 | Pitzer 的 | | 本文的 | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\beta_{MX}^{(0)}$ | $\beta_{MX}^{(1)}$ | $\beta_{MX}^{(0)}$ | $\beta_{MX}^{(1)}$ |
| HCl | 0.177 5 | 0.294 5 | 0.168 6 | 0.333 6 |
| HBr | 0.196 0 | 0.356 4 | 0.193 4 | 0.356 4 |
| LiCl | 0.149 4 | 0.307 4 | 0.148 3 | 0.313 2 |
| NaClO ₄ | 0.055 4 | 0.275 5 | 0.068 0 | 0.206 4 |
| CsI | 0.024 4 | 0.026 2 | 0.016 5 | 0.070 8 |
| KAc | 0.142 6 | 0.323 7 | 0.144 9 | 0.309 6 |

3 “离子重叠”模型

至此，本文进一步考虑 a_{MX} 可否通过离子的晶体半径来描述。或者说电解质溶液的热力学性质可否通过其正、负离子的各自的特性来进行足够的估算，并希望这种描述或估算能够通过一个尽可能简单的关系式来表示。显然， a_{MX} 的值并不等于正、负离子的 Pitzer 半径之和。对此，Conway^[5]从离子的水化角度进行过考虑。他认为 a_{MX} 值大于离子的晶体半径之和而小于水合离子的半径和，是正、负离子的水化层相互重叠引起的。Rasaiah 与 Friedman^[6]发现，当正、负离子间的距离小于 Pauling 半径之和再加上一个水分子直径时，须考虑库仑力以外的近距离作用。Marcus^[7]收集了离子与其原水化层水分子间的平均跑离 d 的实测数据，归纳出关系式：

$$d = (0.1376 \pm 0.0031) + (1.0167 \pm 0.0266)r_p \quad (19)$$

式中 r_p 为离子的 Pauling 半径， d 与 r_p 的单位为 nm。(19)式右边的第一项刚好相当于水分子半径 r_{H_2O} ，所以 d 实际上相当于 $r_p + r_{H_2O}$ 。

因此，我们假设水溶液中离子与其原水化层构成具有固定半径 R 的粒子， R 等于 $r_p + r$ 或 d 。称 R 为水合离子的有效半径。当两个水合离子接近到其有效半径并开始接触时，其原水化层发生重叠部分的大小取决于离子各自的水合强度。此过程可用关系式：

$$a_{MX} = R_M + R_X - \delta_M \delta_X \quad (20)$$

表示。称此式代表的模型为“离子重叠”模型。其中 δ_i 定义为 i 离子的重叠系数。 δ_i 和 R_i 一样仅与 i 离子的特征有关。

按(20)式对表(1)的 a_{MX} 分解，预置 δ_{H^+} 为 $0.27 \text{ nm}^{1/2}$ 。结果连同离子的 d 值及 $r_p + r_{H_2O}$ 列入表(3)。 r_{H_2O} 取值 0.14 nm 。 $d(\text{Rb}^+)$ 、 $d(\text{ClO}_4^-)$ 是根据(19)式计算的。结果令人惊异，除 Li^+ 、 I^- 的 R 值与相应的 d 值相差 $\pm 0.025 \text{ nm}$ 外，其余离子 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 的 R 值均在误差范围内与 d 值相符。Conway^[8]认为 H^+ 在水溶液中以 H_9O_4^+ 的四聚体存在，如图(1)所示。这可以理解为 H^+ 与一个 H_2O 分子形成 H_3O^+ ，其余三个水分子构成 H_3O^+ 的原水化层，因此 d_{H^+} 应等于 0.28 nm ，恰与所获的 R_{H^+} 相等。

表3: 离子的 R 与 δ 值

| ion | R / nm | $\delta / (\text{nm})^{1/2}$ | d / nm | $r_p + r_{H_2O} / \text{nm}$ |
|------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
| H^+ | 0.280 | 0.270 0 | | |
| Li^+ | 0.174 | 0.151 6 | 0.207+0.005 | 0.200 |
| Na^+ | 0.239 | 0.328 6 | 0.237+0.002 | 0.235 |
| K^+ | 0.270 | 0.443 2 | 0.273+0.003 | 0.273 |
| Rb^+ | 0.288 | 0.530 0 | 0.288+0.004 | 0.288 |
| Cs^+ | 0.312 | 0.642 8 | 0.308+0.004 | 0.309 |
| Cl^- | 0.312 | 0.678 3 | 0.312+0.002 | 0.321 |
| Br^- | 0.331 | 0.693 8 | 0.333+0.002 | 0.335 |
| I^- | 0.386 | 0.780 0 | 0.361+0.001 | 0.356 |
| ClO_4^- | 0.431 | 1.127 2 | 0.434+0.004 | 0.432 |
| Ac^- | 0.201 | 0.164 6 | | |

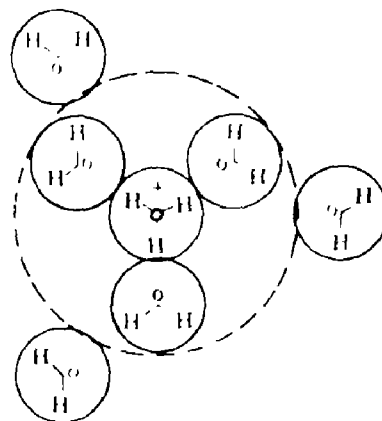


图1 水合质子图^[8]

Conway^[5]认为水合离子的重叠程度取决于离子的价态与晶体半径。将 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 以及 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 的 δ 值对其 r_p 作图(2), δ 与 r_p 呈很好的线性关系。关系式为:

$$\delta = A(r_p - r_0) \quad (21)$$

其中 $A = 3.95 \text{ nm}^{-1/2}$, $r_0 = 0.016 \text{ nm}$ 。表明离子的 Pauling 半径愈大, 水化能力愈弱, 离子相互靠近时重叠愈多。这样, (20)式可改写为:

$$a_{MX} = (r_{P, M} + r_{H_2O}) + (r_{P, X} + r_{H_2O}) - A^2(r_{P, M} - r_0)(r_{P, X} - r_0) \quad (22)$$

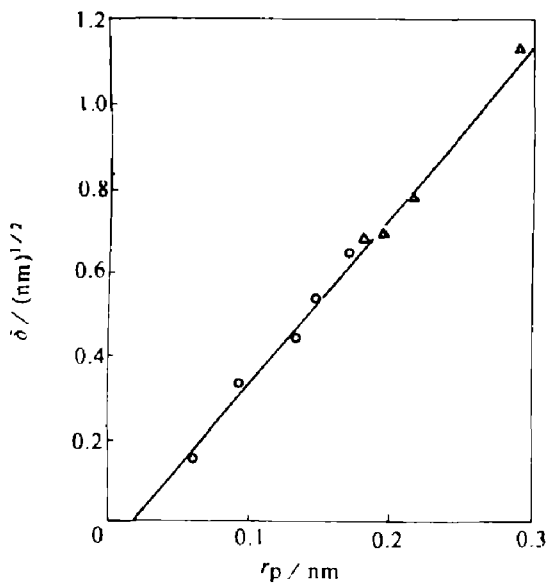


图2 δ 与 r_p 的线性关系

O—阳离子; Δ —阴离子

其中 $r_{P, M}$ 、 $r_{P, X}$ 分别为离子 M、X 的 Pauling 半径。将上述离子的 r_p 代入(22)式, 然后用(11)式计算相应的平均活度系数。17种电解质的计算值 $\gamma_{\pm, \text{cal}}$ 与实测值 $\gamma_{\pm, \text{exp}}$ 的比较情况见于表(4)。从表知, 当离子强度小于 1 mol/kg 时, $|\Delta \ln \gamma_{\pm}|$ 一般不超过 0.05, 当 I 上升到 4 mol/kg , 一些电解质的 $|\Delta \ln \gamma_{\pm}|$ 仍低于 0.05, 结果是满意的。活度系数、渗透系数与离子晶体半径关系的揭示, 将有助于理解将水化离子作为粒子间相互作用的、基本单元的、

McMillan- Mayer 级的 Pitzer 电解质溶液理论, 也将有助于深入了解电解质溶液的热力学性质与行为。

表4: 根据离子晶体半径计算的平均活度系数的比较

| 电解质 | $\ln \gamma_{\pm, \text{cal}} - \ln \gamma_{\pm, \text{exp}}$ | | | | |
|--------------------|---|-------|-------|--------|-------|
| | I / mol · kg ⁻¹ | | | | |
| | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| LiCl | 0.030 | 0.05 | 0.08 | 0.100 | |
| LiBr | 0.030 | 0.03 | 0.02 | | |
| LiI | -0.030 | -0.06 | | | |
| LiClO ₄ | 0.010 | 0.03 | 0.06 | 0.100 | |
| NaCl | 0.030 | 0.07 | 0.13 | 0.180 | |
| NaBr | 0.005 | 0.01 | 0.03 | 0.040 | 0.04 |
| NaI | -0.050 | -0.07 | -0.12 | -0.170 | |
| NaClO ₄ | 0.020 | 0.05 | 0.12 | 0.190 | |
| KCl | 0.010 | 0.02 | 0.05 | 0.080 | |
| KBr | -0.010 | -0.02 | -0.01 | -0.005 | 0.02 |
| KI | -0.050 | -0.09 | -0.14 | -0.170 | |
| RbCl | 0.010 | 0.02 | 0.04 | 0.050 | 0.08 |
| RbBr | 0.005 | 0.01 | 0.02 | -0.030 | -0.05 |
| RbI | -0.005 | -0.01 | -0.02 | -0.030 | -0.04 |
| CsCl | 0.030 | 0.04 | 0.05 | 0.050 | 0.06 |
| CsBr | 0.030 | 0.04 | 0.06 | 0.060 | 0.07 |
| CsI | 0.010 | 0.01 | 0.01 | 0.020 | 0.05 |

参考文献

- 1 Pythowicz R M. American Chemical Society Symposium Series No. 133, American Chemical Society, Washington D C., 1980, P.561.
- 2 Pitzer K S. Mayorga G J. Phys. Chem., 1973, 77: 2300.
- 3 Pitzer K S. J. Phys. Chem., 1973, 77: 268.
- 4 Robinson R D. Stokes R H. Electrolyte Solutions, 2nd Edn., Butterworths, London: 1959.
- 5 Conway B E. In: Pythowicz R M ed, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton: 1979, 95.
- 6 Rasaiah J C. Friedman H L. J. Phys. Chem., 1968, 72: 3352.
- 7 Marcus Y J. Solution Chem., 1983, 12: 271.
- 8 Conway B E. Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Elsevier- Amsterdam- Oxford- New York: 1981, 402.