

旋转电极法研究盐类溶解

—LiCl、NaCl、KCl 在水中的溶解动力学*

陈若愚 夏树屏 高世扬
(中国科学院青海盐湖所, 西宁 810008)

摘 要 利用旋转盘装置结合离子选择电极研究了 LiCl、NaCl、KCl 在 20℃~35℃ 水中溶解动力学, 得到了溶解动力学方程。

关键词 旋转电极 溶解动力学

前 言

八十年代初发展起来的离子选择电极配合旋转盘(rotating disk)技术^[1-3]比起过去常用的粉晶溶解法^[4]有很多的优点。比如, 离子选择电极可以在不破坏晶体的情况下, 对溶解过程液相浓度进行连续准确的跟踪测定; 旋转盘装置又具有可调而且稳定的转速, 能够在液相形成稳定的对流, 可以使晶体分层溶解, 使溶解模型简化; 同时, 又可借助稳态电化学中较为成熟的理论来描述盐类在旋转盘条件下的溶解过程。

LiCl、NaCl、KCl 均属第一主族氯化物。它们大量存在于青藏高原的盐湖中。石盐是盐湖沉积最简单的矿物, LiCl、KCl 则是从盐湖中提取的具有较高经济价值的产品, 它们均是强电解质。溶解度大、溶解速度快, 测定有一定的困难, 加上盐类溶解机理比较复杂, 至今对它们在水中溶解过程的认识仍停留在定性或半定量的简单描述阶段。

我们利用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 选择性能较好的电极结合旋转盘技术, 对上述三种盐经压块处理后, 对 20℃~35℃ 的水溶液中的初期溶解过程进行测定, 根据测定数据, 首次得出在旋转盘条件下盐类在水中的溶解动力学方程, 为利用这种技术研究其它盐类的溶解动力学奠定了技术基础。

实验部分

1 仪器和试剂

LiCl、NaCl、KCl 均为分析纯(北京化工厂)。

ATA-1 旋转圆盘电极(上海工业大学)。

PHS-10A 毫伏计(萧山电分析仪器厂)。

* 国家自然科学基金资助项目。

Na 玻璃选择电极(江苏电分析仪器厂)。

K—ISE 缬氨霉素膜电极(自制)。

Li—ISE 膜电极是以八甲基四氢化物为载体、邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂制成 PVC 膜(自制)。

101 树脂胶(上海胶粘剂厂)。

2 样品处理

取一定量的分析纯 LiCl、NaCl、KCl 样品,充分研细后,在直径 1.300cm 的模具中压制高为 0.8~1.0cm 的圆柱形块(压力均为 73.5kN/cm²)。样块的计算密度与晶体的理论密度相近。然后将柱状样品用 101 树脂胶粘接在由四氟乙烯加工的旋转盘的转头中心轴上,在晶块周围涂一层 101 树脂,使晶体只能暴露最下部的圆柱面与水接触。经空白实验测定树脂胶不干扰离子选择电极的测量。待树脂胶完全干燥粘紧后,就可以把它安装在转动轴上进行试验。

3 实验过程

用移液管加入二次蒸馏水 50 毫升于多口反应瓶中,分别将欲测离子(Li⁺、Na⁺、K⁺)和甘汞参比电极的饱和 KCl 盐桥插入旋转盘反应瓶的旁侧颈口中,反应瓶放在带有恒温夹套的柱状瓶中。将恒温水泵入夹套瓶待整个系统在指定温度下控制恒温后,纪录电极电位空白值。调整好转速,将旋转盘浸入水中,同时计时,记录不同溶解时间时离子选择电极电位的变化,直至电极电位不再变化,表明样品溶解完全。本实验中共测试了四个温度点(20℃、25℃、30℃、35℃)和三个转速(300 转/分、400 转/分、500 转/分)。实验结果如表(1—3)所示。

4 电极校正

配制 10⁻⁴—1mol 的 LiCl、NaCl、KCl 标准溶液系列。在溶解实验的前后,对 Li⁺、Na⁺、K⁺ 三种电极在四个温度点上进行校正,表明电极斜度(53mV)符合测定要求,反应前后电极重现性较佳,符合溶解动力学的实验要求。

5 计算模型

旋转电极盘是一个表面垂直于中心转轴的圆盘。在液体中高速旋转时,带动盘面近旁的液体一起旋转,由离心力作用把液体甩向四周,同时,将液体从底部抽上来,使液体均匀搅拌。由于样品不断溶解,扩散,旋转柱上的样品和电极周围浓度之间将会有个浓差梯度,设电极测量在某一时刻的浓度为 c ,那么在无限靠近柱的溶液浓度应是该盐在这个温度下的饱和浓度 c_0 ,浓度为 $c - c_0$ 。

文献[1—3]中研究 CaCO₃ 在 PH<7 的水溶液中旋转电极溶解动力学得到:

旋转盘表面 Ca²⁺ 浓度为 0,反应速度应按式描述:

$$J/\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} = 1.554D^{2/3}\gamma^{1/6}c\omega^{1/2}$$

其中 D 为样品的扩散系数, γ 是水的动力学粘度, c 是溶液中的体积浓度, ω 是转盘的转速。

我们把上式的 c 项理解为反应的策动力—浓差梯度,应是 $c - 0$,对于样品表面浓度为 c 的反应,上式应为

$$J = 1.554D^{2/3}\gamma^{1/6}c\omega^{1/2}$$

在固定转速下,上式可近似简化为: $J = -K(c_0 - c)$

即我们在溶解动力学处理过程常见的 $-dc/dt = K(c_0 - c)$

对上式进行数学处理:

$$-dc/(c_0 - c) = Kdt \quad \text{两边微分得}$$

$\ln(c_0 - c) + B = Kt$

令 $Y = \ln(c_0 - c), t = x$

则 $Y = Kx - B$, 对这个直线方程进行拟合, 所得斜率 K 即是反应常数.

表 1 旋转电极法 LiCl 溶解数据

温度(℃) 20						25					
转速(转/分) 300		400		500		300		400		500	
试样重量(g) 1.935		2.126		1.917		1.806		2.0035		2.101	
时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)	
0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001
0.5	0.029	0.5	0.032	0.5	0.027	0.5	0.029	0.5	0.016	0.5	0.031
1	0.066	1	0.072	1	0.055	1	0.064	1	0.039	1	0.074
1.5	0.090	1.5	0.11	1.5	0.087	1.5	0.10	1.5	0.066	1.5	0.14
2	0.12	2	0.16	2	0.13	2	0.14	2	0.10	2	0.20
3	0.17	3	0.26	3	0.20	3	0.23	3	0.17	3	0.33
5	0.29	5	0.50	5	0.40	5	0.44	5	0.35	5	0.61
7	0.43	7	0.73	7	0.64	7	0.61	7.5	0.64	7	0.83
9	0.61	10	0.87	10	0.84	9	0.74	9	0.80	11	1
10	0.68	11	0.93	12.5	0.90	10	0.80	10	0.89		
11	0.76	12	0.97			11	0.83	12.5	0.96		
12	0.84	14.5	0.98			12	0.86				
14	0.90										

温度(℃) 30						35					
转速(转/分) 300		400		500		300		400		500	
重量(g) 2.397		2.440		1.903		1.847		1.728		1.911	
时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)		时间(分) Li ⁺ (M)	
0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001
0.5	0.092	0.5	0.081	0.5	0.11	0.5	0.032	0.5	0.03	0.5	0.022
1	0.14	1	0.14	1	0.140	1	0.060	1	0.060	1	0.051
1.5	0.18	1.5	0.18	1.5	0.19	1.5	0.089	1.5	0.089	1.5	0.084
2	0.23	2	0.24	2	0.24	2	0.12	2	0.12	2	0.12
3	0.39	4	0.42	3	0.42	3	0.19	3	0.19	3	0.20
5	0.55	6	0.62	5	0.70	5	0.38	4	0.38	4	0.45
7	0.70	8	0.84	7	0.83	7	0.60	6	0.60	6	0.69
8	0.79	9	0.94	8	0.89	8	0.74	7	0.74	7	0.79
9	0.86	10	1.02			9	0.79	8	0.79	8.5	0.90
10	0.93	11	1.07					10	0.81	8.5	0.81
12	1.07										
13	1.14										

表 2 旋转电极法 NaCl 溶解数据

温度(℃) 20			25		
转速(转/分) 300	400	500	300	400	500
试样重量(g) 2.895	2.838	2.434	2.458	2.420	2.101
时间(分) Li ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)
0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001
0.5	0.0036	0.5	0.014	0.5	0.020
1	0.012	1	0.030	1	0.040
2	0.038	2	0.065	2	0.062
3	0.067	3	0.097	3	0.089
5	0.12	5	0.16	5	0.19
8	0.21	7	0.23	7	0.30
10	0.28	9	0.29	9	0.44
13	0.37	11	0.38	11	0.58
18	0.55	13	0.44	13	0.74
20	0.62	14	0.48	14	0.80
22	0.76	15	0.52	15	0.87
26	0.86	17	0.58	18	
29	0.93	20	0.71		
31	0.97	22	0.77		
		24	0.84		
			0.91		
温度(℃) 30			35		
转速(转/分) 300	400	500	300	400	500
重量(g) 2.615	2.545	2.673	2.522	2.760	2.565
时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)	时间(分) Na ⁺ (M)
0	0.00001	0	0.00001	0	0.00001
0.5	0.016	0.5	0.014	0.5	0.010
1	0.035	1	0.030	1	0.025
1.5	0.059	1.5	0.050	1.5	0.045
2	0.076	2	0.69	2	0.065
4	0.17	4	0.16	4	0.17
6	0.27	6	0.27	6	0.30
8	0.38	8	0.39	8	0.47
10	0.49	10	0.55	10	0.65
12	0.60	12	0.65	12	0.86
14	0.70	13	0.72	13	
16	0.79	15	0.82	17	
17	0.82		0.86		
18	0.86				
20	0.89				

表 3 旋转电极法 KCl 溶解数据

温度(℃) 20			25		
转速(转/分) 300	400	500	300	400	500
试样重量(g) 2.120	2.225	2.059	2.370	2.349	2.400
时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)
0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001
0.5 0.014	0.5 0.014	0.5 0.017	0.5 0.011	0.5 0.016	0.5 0.016
1 0.033	1 0.033	1 0.038	1 0.033	1 0.036	1 0.038
1.5 0.051	1.5 0.051	1.5 0.059	1.5 0.051	1.5 0.056	1.5 0.059
2 0.070	2 0.067	2 0.077	2 0.070	2 0.077	2 0.077
3 0.10	3 0.11	3 0.12	4 0.14	3 0.12	4 0.18
5 0.17	5 0.18	5 0.22	6 0.21	5 0.19	6 0.28
7 0.23	7 0.26	7 0.32	8 0.28	7 0.29	8 0.39
9 0.29	9 0.34	9 0.43	10 0.36	9 0.41	10 0.51
10 0.32	10 0.39	10.5 0.47	11 0.41	10 0.47	11 0.58
11 0.34	11 0.43	12.5 0.49	12 0.45	11 0.51	13 0.64
12 0.38	12 0.47	15 0.51	13 0.49	12 0.56	
14 0.45	16 0.56		15 0.58	14 0.61	
15 0.47	20 0.58		16 0.61	15 0.64	
17 0.51		17 0.64			
20 0.56					

温度(℃) 30			35		
转速(转/分) 300	400	500	300	400	500
重量(g) 2.204	2.263	2.493	2.494	2.262	1.911
时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)	时间(分) K ⁺ (M)
0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001	0 0.00001
0.5 0.010	0.5 0.016	0.5 0.021	0.5 0.01	0.5 0.013	0.5 0.014
1 0.026	1 0.036	1 0.045	1 0.016	1 0.030	1 0.034
1.5 0.043	1.5 0.056	1.5 0.067	1.5 0.029	1.5 0.049	1.5 0.056
2 0.059	2 0.073	2 0.091	2.5 0.051	2 0.067	2 0.076
4 0.12	4 0.17	4 0.20	5 0.12	4 0.15	4 0.18
6 0.19	6 0.26	6 0.36	7 0.22	6 0.26	6 0.35
8 0.27	8 0.38	10 0.53	9 0.33	8 0.39	8 0.49
10 0.36	10 0.49	14 0.67	11 0.45	10 0.53	10 0.54
12 0.47	14 0.61		13 0.56	13 0.59	
13 0.51			14 0.61		
15 0.59			16 0.64		
			18 0.67		

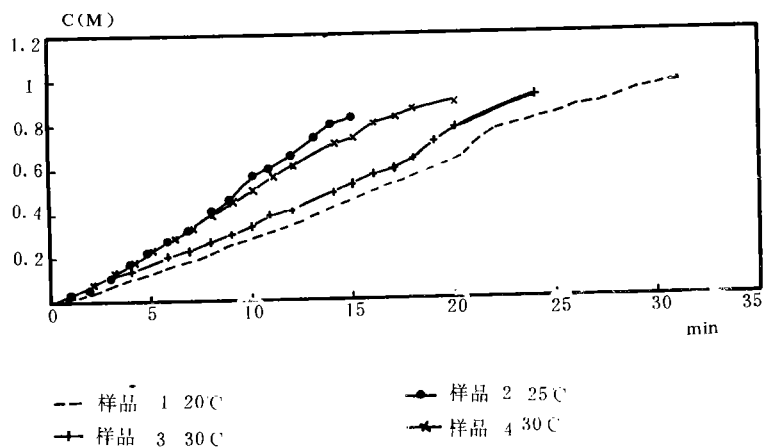


图 1 不同温度(300 转/分)NaCl 晶体溶解曲线

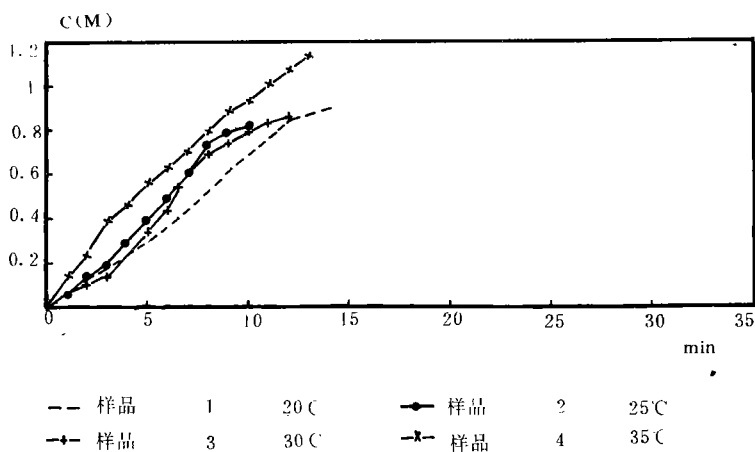


图 2 不同温度(300 转/分)LiCl 晶体溶解曲线

结果与讨论

1 同一温度不同盐的溶解

由于反应是受扩散控制,那么反应的策动力——浓差梯度(化学梯度)就是 $c_0 - c$. 根据这三种盐的溶解度顺序

$$\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$$

上述溶解反应在同一时间内 25°C (500 转/分)的溶解量(见图 4),由它们各自的溶解度曲线看出,盐溶液的浓度顺序应是 $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$,然而,随着溶解反应的继续,浓差梯度将变得越来越小,反应的策动力就会减弱. 在这种情况下一个单独离子在较稀溶液的自由扩散总是比在较浓溶液中的扩散要容易的多. 因此,溶解到达平衡的时间应有二部分组成,一部分是在较稀溶液中浓差梯度占主导影响扩散所需时间;另一部分是在浓溶液中自由扩散所需的时间(实际上,也是浓差梯度的影响). 离子在较稀和较浓溶液中扩散时间之和应是总的溶解反应时

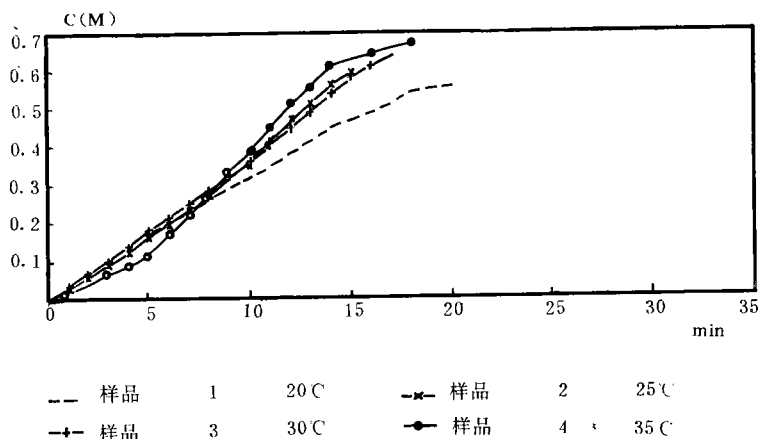


图 3 不同温度(300 转/分)KCl 晶体溶解曲线

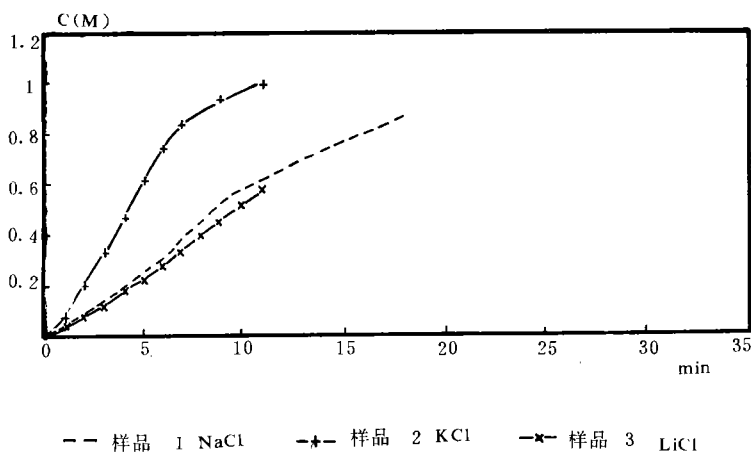


图 4 25℃(500 转/分)NaCl、KCl、LiCl 溶解曲线

间. 反应速率常数 K 也取决于这个时间值. 从实验结果的速率常数比较, $KCl > NaCl > LiCl$, 这就是说, 离子在较浓溶液中扩散作用占主导地位, 也就是说, 这段扩散时间决定了整个溶解速率.

2 不同温度时的溶解

LiCl、NaCl 和 KCl 在不同温度时的溶解实验见表 1—3. 在相同转速 300 转/分时的溶解曲线, 如图 1—3 所示, NaCl 随温度升高, 溶解增大, LiCl 略有不同. 这是由于 NaCl 和 KCl 溶解是吸热的, 升高温度显然加快反应速度. LiCl 的溶解是一个吸热反应, 为什么也会出现温度越高, 溶解速度越快的现象呢?

从扩散反应的策动力——化学势梯度来看:

$$\frac{\partial U_B}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln C}{\partial x} = \frac{RT}{C} \frac{\partial C}{\partial x}^{[4]}$$

从上式中, 我们可以看到, 温度与化学势的梯度呈正比关系, 随着温度的升高, 受扩散控制

的反应速率应加快. 最终溶解反应的速率的增加或减少取决于温度增加有利于扩散使反应速度加快, 或者由于温度而使 LiCl 溶解这样一个放热反应的速度减慢这两个对立因素. 从实验的结果看, 前一个因素的影响显然更大. 因此, 即使对 LiCl 这样一个溶解吸热反应, 溶解速率也是随温度的升高而加快.

表 4 不同温度和转速下 LiCl 溶解动力学常数

温度(℃)	20	25	30	35
饱和浓度(M)	18.5	19.2	19.9	20.6
转速(转/分)				
300	3.78×10^{-3}	4.15×10^{-3}	4.25×10^{-3}	4.69×10^{-3}
400	4.36×10^{-3}	4.76×10^{-3}	4.92×10^{-3}	5.39×10^{-3}
500	4.80×10^{-3}	5.42×10^{-3}	5.56×10^{-3}	6.09×10^{-3}

表 5 不同温度和转速下 NaCl 溶解动力学常数

温度(℃)	20	25	30	35
饱和浓度(M)	6.15	6.18	6.21	6.23
转速(转/分)				
300	5.97×10^{-3}	7.00×10^{-3}	8.45×10^{-3}	9.04×10^{-3}
400	6.89×10^{-3}	8.03×10^{-3}	9.78×10^{-3}	10.7×10^{-3}
500	7.83×10^{-3}	9.15×10^{-3}	11.4×10^{-3}	12.5×10^{-3}

表 6 不同温度和转速下 KCl 溶解动力学常数

温度(℃)	20	25	30	35
饱和浓度(M)	4.16	4.76	4.97	5.36
转速(转/分)				
300	6.88×10^{-3}	8.75×10^{-3}	8.79×10^{-3}	9.14×10^{-3}
400	7.94×10^{-3}	10.3×10^{-3}	10.1×10^{-3}	10.7×10^{-3}
500	8.92×10^{-3}	11.7×10^{-3}	11.3×10^{-3}	11.7×10^{-3}

随着转速的增加, 加快液体的搅拌, 有利于扩散, 使溶解速度加快, 这与扩散的机理是一致的. LiCl、NaCl、KCl 随旋转盘的转速增加而加快溶解. 利用我们处理溶解模型公式

$$J = 1.554D^{2/3}\gamma^{1/6}c\omega^{1/2}$$

在 D 基本保持不变的情况下, 反应速率常数 K 与转速有下列关系

$$K_1/K_2 = (\omega_1/\omega_2)^{1/2}$$

对本实验采用的三种转速(300、400、500 转/分)在同一温度时, 不同转速的溶解速率常数 K 的关系是:

$$K_{400}/K_{500} = (400/500)^{1/2} = 1.15$$

$$K_{500}/K_{600} = 1.11$$

最终拟合的速率常数之间的关系基本上与这两个比值相符合. 表明用上述模型来描述转

动盘转动下,盐类溶解的情况是合适的.

4 盐的溶解动力学常数

上述方程的拟合度均在 0.98—1 之间,表明模型能较好的描述溶解的过程.

通过上述实验,我们认为,用旋转盘结合电极来研究盐类的溶解过程是成功的.实验的精度依赖于盐类本身的性质(溶解度、溶解速度和晶体本身的缺陷),还依赖于电极和仪器的可靠性.上述实验方法为研究其它盐类和晶体化合物的溶解提供了一个新的实验手段.

参 考 文 献

- [1] Richard G Compton, J Colloid and Interface Sci. , 113(1):13—20
- [2] Richard G Compton, J Colloid and Interface Sci. , 115(2):493—498
- [3] Richard G Compton, J Colloid and Interface Sci. , 101(1):159—166
- [4] 陈若愚、夏树屏、高世扬, 矿物学报, 1993, 13(1):52—55
- [5] 黄子卿, 电解质溶液理论导论, 科学出版社, 1983, 191

Study on dissolution kinetics of salt (LiCl, NaCl, KCl) in water by rotating disc method

Chen Ruoyu Xia Shuping Gao Shiyang

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Acadmia Sinica, Xinning 810008)

ABSTRACT

Dissolution kinetics equation of salt has been got with the processes of the salt (LiCl, NaCl, KCl) dissolving water at 20~30℃ by ion selective electrode and rotating disk.

keywords Rotating disk, dissolution kinetics