

Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻—H₂O 体系 25 °C热力学模型和溶解度预测 I : 六元体系所需的 Pitzer 参数

黄雪莉¹, 宋彭生²

(1. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008;
2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 在致力于 Clegg-Pitzer 模型和局部组成模型及其温度效应的研究基础, 进一步结合含硝酸盐混合电解质溶液热力学的实验和理论研究, 深入探讨了 Pitzer 模型对 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻—H₂O 体系的适用性和各种应用。

关键词: 热力学; 模型; 溶解度; Pitzer 参数

中图分类号: O642. 542 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2005)04—0021—08

0 前 言

第一作者针对新疆含硝酸盐的固液相盐湖资源, 曾开展过工艺过程的相图分析和加工提取实验研究^[1-4]。并曾多次指出, 该过程涉及到六元体系 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻—H₂O 的相平衡关系。该体系较通常盐湖资源开发涉及到的五元体系 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻—H₂O 还要复杂, 而且即便是 NaCl 饱和时, 其相邻相区的投影图也难以在平面上清晰地加以表示。还曾以改进的局部组成模型研究过 Na⁺, K⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻—H₂O 体系的热力学, 并进行了溶解度预测对比研究^[3]。拟采用 Pitzer 电解质溶液理论对该六元体系的热力学再进行深入的研究。

1 电解质溶液模型的选择

本文第一作者曾致力于 Clegg-Pitzer 模型和

局部组成模型及其温度效应的研究, 提出改进局部组成模型并将其用于 Na⁺, K⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻—H₂O 体系的热力学性质预测上^[6-9], 其目的为使用较少的参数来计算复杂体系的热力学性质和预测体系的溶解度。其精度可能逊于 Pitzer 模型, 但从应用的角度来看, 仍然是可以接受的, 是从权衡模型的精确度和复杂性中寻求适用的方法。

在完成上述的探索和研究之后, 我们再结合含硝酸盐混合电解质溶液热力学的实验和理论研究, 深入研究 Pitzer 模型对 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ / Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻—H₂O 体系的适用性及其各种应用。本文作为第一报, 首先研究单独电解质的 Pitzer 参数以及各种混合参数。

2 模型所需的 Pitzer 参数

2.1 单独电解质的 Pitzer 参数

2.1.1 Pitzer 原始论文中给出的硝酸盐的 Pitzer 参数

收稿日期: 2005—07—14

作者简介: 黄雪莉(?), 女, 副教授, 主要从事溶液化学研究。

六元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ — H_2O 中共含有 3 种硝酸盐组分: NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在 Pitzer 原始文献中^[10] 很容易找到它们的 Pitzer 参数以及适用的最大浓度 m_{Max} 原始数据的来源等, 我们将其列在表 1 中。

由于我们要对体系的溶解度关系开展预测研究, 这就必然涉及到饱和溶液的热力学关系。从表 1 中我们所列的 25℃ 时三种硝酸盐在水

中的溶解度, 可以看出, 除 KNO_3 外, 它们与 Pitzer 给出的适用浓度范围相差很大, 特别是 NaNO_3 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 它们在 25℃ 时的溶解度都很大, 后者饱和溶液的离子强度 $I>15$, 对所选择的适用于饱和溶液的模型是一个严峻的考验。因此, 我们不得不重新挑选、处理原始热力学数据, 以获得适于上述体系溶解度预测用的 Pitzer 参数。

表 1 Pitzer 原始论文给出的体系中硝酸盐组分 25℃ 时的 Pitzer 参数

Table 1 Pitzer parameters of nitrates at 25℃ in Pitzer's original paper

电解质	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	m_{Max}	原始数据来源	溶解度/mol
NaNO_3	0.0068	0.1783	-0.00072	6mol	[11]	10.77372
KNO_3	-0.0816	0.0494	0.00660	3.8mol	[11]	3.75183
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.3671	1.5848	-0.02062	2mol	[11]	5.06567

2. 1. 2 KNO_3 的 Pitzer 参数

美国国家标准局的 Hamer, W. J. 和 Wu, Yung-Chi, 于 1972 年在“物理化学参考数据杂志(J. Phys. Chem. Ref. Data)”发表了 86 种 1—1 电解质评价过的渗透系数和活度系数数据, 作为他们推荐的数据^[13] (K. S. Pitzer 给出其电解质的 Pitzer 参数时未来得及使用这些数据), 在这篇论文中列有 KNO_3 溶液的渗透系数和溶液中 KNO_3 的平均活度系数, 浓度范围 0.001 mol 到 3.6 mol 各 24 个数据点, 我们根据这套数据拟合处理获得了 KNO_3 的 Pitzer 参数, 列在表 2 中。

取 W. J. Hamer 和 Yung-Chi, Wu^[13] 推荐的 KNO_3 的渗透系数和活度系数, 一起拟合获得了

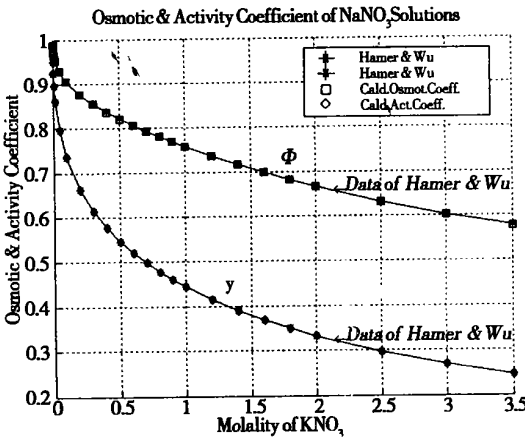


图 1 计算得到的数据与原始文献数据的比较

Fig 1 Comparison of the calculated coefficients with the original literature values

表 2 不同数据拟合获得的 KNO_3 参数

Table 2 KNO_3 parameters obtained from different ways of fitting

所使用的数据	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	相关系数 R	拟合的残差 σ
24 个 Φ	-0.08442	0.09139	0.007500		4.7×10^{-4}
24 个 γ	-0.08239	0.08085	0.006875	0.999986	7.0×10^{-4}
24 个 Φ + 24 个 γ	-0.08251	0.079830	0.006955	0.999977	7.0×10^{-4}

KNO_3 的 Pitzer 参数为: $\beta^{(0)} = -0.08251$; $\beta^{(1)} = 0.07983$; $C^{(\Phi)} = 0.006955$ 。使用这一套参

数返回去计算各浓度 KNO_3 时的渗透系数和活度系数, 与原始数据进行比较, 吻合程度很好。

24 组数据的平均绝对偏差 $\sigma = \sum |\Delta| / n$, 对渗透系数为 5×10^{-4} , 对活度系数为 3×10^{-4} 。在最高浓度 3.5 mol 时, 渗透系数的绝对偏差为 0.0017 (相对偏差 0.29%), 活度系数的绝对偏差为 0.00023 (相对偏差 0.09%)。根据各不同浓度 KNO_3 计算的渗透系数和活度系数绘制的曲线, 与原始数据点的比较示于图 1 中。从上述情况及图 1 的对比, 可知我们获得的 KNO_3 的 Pitzer 参数可以用于从很稀直至饱和浓度下溶液热力学性质的计算。

2.1.3 NaNO_3 的 Pitzer 参数

NaNO_3 的 Pitzer 参数情况要复杂些。Pitzer 在原始论文中给出的参数, 是由 A. R. Robinson 等人的标准书中 NaNO_3 溶液的渗透系数拟合而来, 所选浓度范围从很稀至 6.0 mol, 但 NaNO_3 的溶解度在 25 °C 时可达 10.77 mol, 显然这套参数并不适合于如此浓的溶解度预测, 我们必须从更高浓度的 NaNO_3 溶液的热力学数据, 重新处理获得适合用于溶解度预测的 Pitzer 参数。

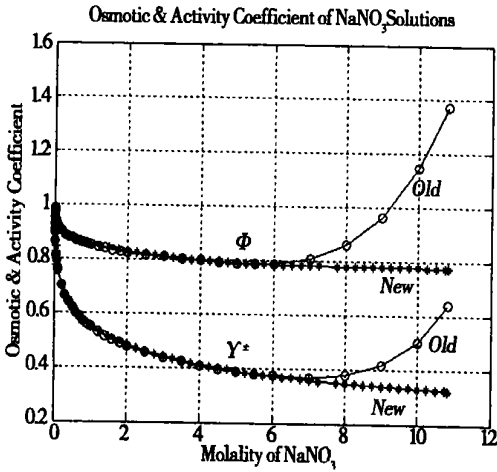


图 2 不同浓度时 NaNO_3 溶液的渗透系数和活度系数新老数据的对比

Fig 2 Comparison of new and old osmotic and activity coefficients as a function of NaNO_3 molarity

W. J. Hamer 和 Y. C. Wu 1972 年推荐的 81 种 1—1 电解质溶液渗透系数和活度系数中给出了 NaNO_3 的数据^[12], 浓度从 0.001 mol 至 10.830 mol (饱和) 共 34 点。1980 年上述二位作者又重新发表了修正的 NaNO_3 的渗透系数和活度系数^[13], 浓度仍然是从 0.001 mol 至

10.830 mol, 浓度间隔较细, 达 67 个数据点。在 6 mol 以前, 新旧数据几乎完全一样, 而在 6 mol 以上的高浓度范围, 二者差别很大。新旧数据皆绘于图 2 中, 由此可以明显地看出二者的差别。

我们使用上述二作者的新数据, 重新拟合获得了我们以后使用的 NaNO_3 的 Pitzer 参数。其值为 $\beta^{(0)} = 0.004003$, $\beta^{(1)} = 0.002005$, $C^{(\Phi)} = -0.0000822$ 。使用这一套参数计算的 NaNO_3 的渗透系数和活度系数, 与原始数据进行比较, 吻合程度很好。67 组数据的平均绝对偏差 $\sigma = \sum |\Delta| / n$, 对渗透系数为 6.5×10^{-4} , 对活度系数为 4.8×10^{-4} 。在最高浓度 10.83 mol 时, 渗透系数的绝对偏差为 0.0015 (相对偏差 0.19%), 活度系数的绝对偏差为 0.00054 (相对偏差 0.17%)。使用这些参数计算获得的渗透系数与活度系数, 与原始数据的对比绘于图 3 中。由图可知, 我们新获得的 NaNO_3 的 Pitzer 参数可以用于从很稀直至饱和浓度下溶液热力学性质的计算。

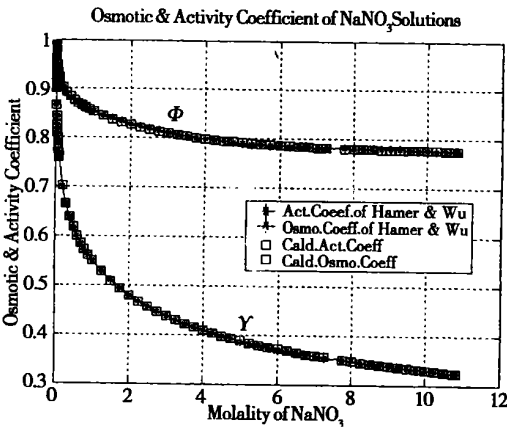


图 3 计算得到的 NaNO_3 数据与原始文献数据的比较

Fig 3 Comparison of calculated NaNO_3 Parameters with the original literature values

2.1.4 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的 Pitzer 参数

Pitzer 1973 年发表的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的参数是根据 R. A. Robinson 专著中的数据拟合获得的。其浓度范围至 2.0 mol。近年 Teresa Sadowska 又采用等压法对 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的热力学性质进行了研究^[14], 其他学者在进行含有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

表 3 不同数据拟合获得的NaNO₃参数

Table 3 NaNO₃ parameters obtained from different ways of fitting

所使用的数据	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	相关系数 R	拟合的残差
67 个 γ	0.0039675	0.20225	-0.00007939	0.999886	9.90×10^{-4}
67 个 Φ	0.00382227	0.210406	-0.000061542	0.998430	7.36×10^{-4}
67 个 γ +67 个 Φ	0.0040034	0.200464	-0.000082189	0.999874	9.48×10^{-4}
34 个 γ	-0.0408716	0.4498549	0.00803656	0.974650	3.97×10^{-2}
34 个 Φ	-0.0477777	0.64465	0.00888544	0.960652	3.66×10^{-2}
34 个 γ +34 个 Φ	-0.0419644	0.42957	0.0081843	0.969867	3.81×10^{-2}

的混合电解质等压研究^[15-18]时也同时测定一些纯Mg(NO₃)₂的二元体系点,以兹对照,我们将这些数据一并绘入图4中,以便加以比较和评价。R. A. Ronibson 在其专著中给出的Mg(NO₃)₂溶液的渗透系数和活度系数,浓度范围从0.1~5.0 mol,共有21个点。Sadowska 的数据从0.09284~4.9297 mol,共49个数据点。加拿大 R. F. Platford 用等压法进行MgCl₂-Mg(NO₃)₂-H₂O、CaCl₂-Ca(NO₃)₂-H₂O三元体系热力学性质研究时,测定了仅含Mg(NO₃)₂的纯溶液18个点,浓度范围从0.4607~5.0710 mol。这3套数据的浓度范围很宽,都是从很稀至饱和或近饱和状态。M. Todorovic 等在研究3个含Mg(NO₃)₂三元体系时,也曾测定过Mg(NO₃)₂单独电解质溶液的渗透系数,共29个点,但浓度范围不够宽,只有0.2243~1.0504 mol。

从图4的数据对比,可以看出 R. F. Platford 的数据与 R. A. Ronibson 的数据吻合的很好,而 T. Sadowska 的数据在浓度1.5 mol 以上时,渗透系数值要高于前两套数据。据此,我们仍然取 R. A. Ronibson 标准书中的数据,浓度范围取全部0.1~5.0 mol,拟合处理得到了Mg(NO₃)₂的Pitzer 参数,其值为 $\beta^{(0)}=0.3297$, $\beta^{(1)}=1.7820$, $C^{(\Phi)}=-0.006435$ 。

使用这一套参数计算的Mg(NO₃)₂的渗透系数和活度系数与原始数据进行比较,吻合程度很好,但比NaNO₃和KNO₃的吻合程度要差一些。21组数据的平均绝对偏差 $\sigma=\sum|\Delta|/n$,对渗透系数为 8×10^{-3} ,对活度系数为 $9 \times$

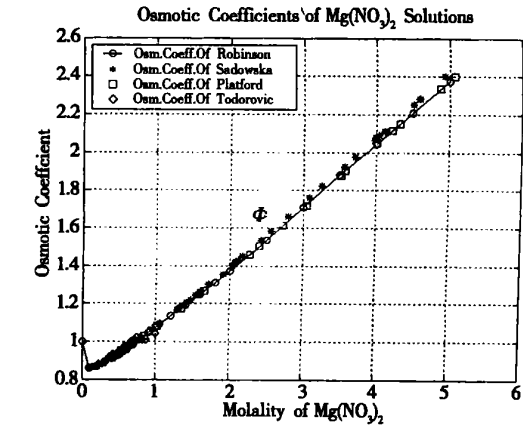


图 4 不同作者 Mg(NO₃)₂ 溶液渗透系数的对比
Fig 4 Comparison of the osmotic coefficients of Mg(NO₃)₂ solutions with respect to values provided by different authors

10^{-3} 。在最高浓度5.0 mol时,渗透系数的绝对偏差为0.013(相对偏差0.55%),活度系数的绝对偏差为0.065(相对偏差1.36%)。

通过上述NaNO₃、KNO₃和Mg(NO₃)₂的Pitzer 参数情况的分析,以及它们与现存溶液热力学数据比较和处理,我们就重新获得了可以用于从很稀直至饱和宽广浓度范围新的Pitzer 参数,可以将它们用于Na⁺,K⁺,Mg²⁺/Cl⁻,SO₄²⁻,NO₃⁻-H₂O 体系的热力学描述,直至饱和和溶液的溶解度预测,我们将其汇集于表4中。

3 KNO₃、NaNO₃、Mg(NO₃)₂Pitzer 参数适用性的比较

有了表4KNO₃、NaNO₃、Mg(NO₃)₂的Pitzer 参数以后,我们就可以判断这3种硝酸盐溶液

的热力学性质, 将计算值和测定值加以比较, 可以进一步了解这些参数的适用性。

表 4 重新拟合获得的体系中硝酸盐组分的 Piter 参数

电解质	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	m_{Max}	原始数据来源	拟合偏差
NaNO_3	0.004003	0.2005	-0.0000822	10.83 mol	[13]	9×10^{-4}
KNO_3	-0.08251	0.07983	0.006955	3.5 mol	[12]	7×10^{-4}
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.3297	1.7820	-0.006435	5 mol	[11]	9×10^{-3}

表 5 计算的与测定的 KNO_3 溶液热力学性质的对比

Table 5 Comparison of the calculated and experimental the modynamic properties of KNO_3 solutions							
No.	浓度 m	测定的 Φ	计算的 Φ	差值	测定的 γ	计算的 γ	差值
1	0.001	0.988	0.9881	0.0001	0.964	0.9644	0.0004
2	0.005	0.974	0.9744	0.0004	0.924	0.9243	0.0003
3	0.01	0.965	0.9649	-0.0001	0.896	0.8966	0.0006
4	0.05	0.929	0.9294	0.0004	0.797	0.7971	0.0001
5	0.10	0.906	0.9063	0.0003	0.735	0.7360	0.0010
6	0.50	0.821	0.8204	-0.0006	0.546	0.5464	0.0004
7	1.00	0.758	0.7573	-0.0007	0.444	0.4438	-0.0002
8	2.00	0.667	0.6670	0.0000	0.332	0.3327	0.0007
9	3.00	0.602	0.6023	0.0003	0.269	0.2689	-0.001
10	3.50	0.579	0.5773	-0.0017	0.246	0.2462	0.0002

不同浓度 KNO_3 溶液的渗透系数和活度系数的计算结果与测定值的对比列在表 5 中, 毫无疑问计算结果是令人非常满意的。在最高浓度 3.50 mol 时, 渗透系数和活度系数的绝对偏差只有 -0.0017、0.0002, 相对偏差只有 0.29% 及 0.09%。

NaNO_3 溶液类似计算的对比列在表 6 中, 结果也是令人非常满意的。即便在最高浓度 10.83 mol 时, 渗透系数和活度系数的绝对偏差只有 0.0015、0.0005, 相对偏差只有 0.19% 及 0.15%。

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液计算的渗透系数、活度系数与测定值的对比列在表 7 中, 其结果较之前两种硝酸盐要差一些, 但其偏差也完全可以接受。例如在最高浓度时, 渗透系数的相对偏差为 0.55%, 活度系数的相对偏差为 1.36%。

通过上述 3 种硝酸盐溶液热力学性质判断结果的对比, 我们可以有理由地相信, 这样的 Pitzer 参数用于计算含硝酸盐体系溶解度应当是会令人满意的, 只要选取最合理的混合作用参数。

4 硝酸盐的溶度积

对于一个由 ν_M 个带 Z_M 的正离子 M 和 ν_X 个带 Z_X 电荷的负离子 X 及 ν_0 个水分子组成的水合固体盐, $M_{\nu_M}X_{\nu_X} \cdot \nu_0\text{H}_2\text{O}$, 在固定温度压力下, 其在水中溶解时, 有式(1)过程发生, 该反应的平衡常数 K 为式(2)所示:

$$M_{\nu_M}X_{\nu_X} \cdot \nu_0\text{H}_2\text{O} = \nu_M M^{+Z_M} + \nu_X X^{-Z_X} + \nu_0\text{H}_2\text{O} \tag{1}$$

表 6 计算的与测定的 NaNO₃ 溶液热力学性质的对比

Table 6 Comparison of the calculated and experimental thermodynamic properties of NaNO₃ solutions

No.	浓度 m	测定的 Φ	计算的 Φ	差值	测定的 γ	计算的 γ	差值
1	0.001	0.9882	0.9883	0.0001	0.9647	0.9648	0.0001
2	0.005	0.9753	0.9754	0.0001	0.9259	0.9260	0.0001
3	0.01	0.9666	0.9667	0.0001	0.8997	0.8999	0.0002
4	0.05	0.9372	0.9376	0.0004	0.8100	0.8107	0.0007
5	0.10	0.9207	0.9213	0.0006	0.7586	0.7597	0.0011
6	0.50	0.8765	0.8766	0.0001	0.6171	0.6182	0.0011
7	1.00	0.8542	0.8531	-.0011	0.5499	0.5500	0.0001
8	2.00	0.8277	0.8261	-.0016	0.4797	0.4791	-.0006
9	3.00	0.8104	0.8098	-.0006	0.4381	0.4378	-.0003
10	4.00	0.7984	0.7991	0.0007	0.4092	0.4094	0.0002
11	5.00	0.7905	0.7917	0.0012	0.3878	0.3883	0.0005
12	6.00	0.7855	0.7866	0.0011	0.3712	0.3717	0.0005
13	7.00	0.7826	0.7830	0.0004	0.3580	0.3583	0.0003
14	8.00	0.7808	0.7804	-.0004	0.3471	0.3471	0.0000
15	9.00	0.7794	0.7785	-.0009	0.3378	0.3376	-.0002
16	10.00	0.7775	0.7772	-.0003	0.3293	0.3293	0.0000
17	10.83	0.7749	0.7764	0.0015	0.3227	0.3232	0.0005

表 7 计算的与测定的 Mg(NO₃)₂ 溶液热力学性质的对比

Table 7 Comparison of the calculated and experimental thermodynamic properties of Mg(NO₃)₂ solutions

No.	浓度 m	测定的 Φ	计算的 Φ	差值	测定的 γ	计算的 γ	差值
1	0.10	0.857	0.8645	0.0075	0.523	0.5314	0.0084
2	0.50	0.940	0.9310	0.0090	0.470	0.4712	0.0012
3	1.00	1.074	1.0613	-.0127	0.537	0.5316	-.0054
4	2.00	1.372	1.3792	0.0072	0.837	0.8382	0.0012
5	3.00	1.710	1.7166	0.0066	1.452	1.4600	0.0080
6	4.00	2.043	2.0476	0.0046	2.600	2.6149	0.0149
7	5.00	2.376	2.3628	-.0132	4.750	4.6852	-.0648

$$\ln K = \mu_s^0 / RT - (v_M \mu_M^0 + v_X \mu_X^0 + v_0 \mu_{H_2O}^0) / RT$$
 (2)

式中 μ_s^0 等代表固相或水溶液物种在他们各自规定标准状态下的化学位。对于水溶液中离子和电解质而言,标准态取作假定的 1 mol 理想溶液在任何温度压力下实际当作无限稀释的假想态。固相和溶剂的标准态是取为在该温度压力下的纯物相。

以质量摩尔浓度来表示活度时,则溶解度反应的平衡常数为:

$$\ln K = v_M \ln a_M + v_X \ln a_X + v_0 \ln a_{H_2O}$$
 (3)

或者

$$\ln K = v_M \ln (m_{MM}) + v_X \ln (m_{XX}) + v_0 \ln a_{H_2O}$$
 (4)

式中 a_i 、 m_i 、 γ_i 分别代表水相离子 i 的活度、质量摩尔浓度和活度系数, a_{H_2O} 是溶剂水的活度。虽然单个离子的活度系数绝对值由于保持电中性而无法由通常的热力学方法测定,但是平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 可以毫无随意性的加以确定。

$$\ln \gamma_{\pm} = (v_M \ln \gamma_{XM} + v_X \ln \gamma_{X}) / v$$
 (5)

其中 $v = (v_M + v_X)$, 为阳离子个数与阴离子个数之和。这样一来,人们既可以使用 $\gamma_{\pm}$

也可以使用 γ_M 和 γ_X 的方程。对于组成复杂的电解质混合水溶液,使用离子活度系数的表达式更为方便,由它们的值,很容易地就可以获得各电解质的平均活度系数值 $\gamma_{\pm}$ 。

水活度与渗透系数 Φ 的关系为:

$$\ln(\alpha_{\text{H}_2\text{O}})=-\Phi(M_{\text{W}}/1000)\sum_i m_i$$

式中 M_{W} 是水的以 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示的摩尔质量,累加号表示对所有溶质物种求和。另外,使用 Gibbs—Duhem 方程描述 Φ 或 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 与各溶质的 γ_i 或 $\gamma_{\pm}$ 之间的依赖关系。活度系数和渗透系数可以使用上述硝酸盐的 Pitzer 参数,按单

独电解质的 Pitzer 离子相互作用模型来计算。

据此,我们就可以按 KNO_3 、 NaNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 三种硝酸盐在水中 25 °C 饱和时的溶液组成,即溶解度数据,计算出 25 °C 时它们在水中的溶解平衡常数 K ——或盐类在水中溶解饱和时的溶度积 S_p 。要注意,平衡固相的水合物形式,前两者皆为无水物,而后者带有 6 个结晶水,即为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。计算结果列于表 8 中。这些溶度积 S_p 的数据将作为以后溶解度计算的依据(在后期论文讨论)。

表 8 KNO_3 、 NaNO_3 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 25 °C 溶度积的计算结果

Table 8 Calculated solubility products of KNO_3 , NaNO_3 and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solutions at 25 °C

硝酸盐	溶解度/ %	溶解度/mol	数据来源	盐的 $\gamma_{\pm}$	溶液水活度	溶度积 S_p	$\ln(S_p)$
KNO_3	27. 5	3. 7518	[19]	0. 236425	0. 92629	0. 7868158	-0. 239761
NaNO_3	47. 8	10. 7737	[19]	0. 323633	0. 73978	12. 157295	2. 497929
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	42. 9	5. 0657	[20]	4. 866399	0. 52081	1195. 8348	7. 086600

参考文献:

[1] 黄雪莉,吕秉玲,胡克林,高飞,米娜婉. 杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(一): 杂硝石浸取液在日晒过程中析盐规律的相图计算[J]. 无机盐工业, 2000, 32(1): 9—11.

[2] 黄雪莉,高飞,吕秉玲,胡克林. 杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(二): 半成品配钾、蒸发等过程的相图分析[J]. 无机盐工业, 2000, 32(5): 37—40.

[3] 黄雪莉,胡子昭,马风云. 罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究——相图分析及计算[J]. IM&P 化工矿物与加工, 2002, (12): 1—4.

[4] 黄雪莉,张建树,胡子昭,马风云. 罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(二): 等温蒸发实验研究[J]. IM&P 化工矿物与加工, 2004, (8): 6—7, 11.

[5] 黄雪莉. $\text{Na}^+,\text{K}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系热力学研究[J]. 化学工程, 2004, 32(3): 67—70.

[6] 张建树,黄雪莉. $\text{Na}^+,\text{K}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的 Clegg—Pitzer 模型研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2003, 20(4): 403—406.

[7] 黄雪莉,管民. The Application of the Local Composition Model for the System $\text{K}^+,\text{Na}^+/\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-},\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2003, 20(4): 399—402.

[8] 黄雪莉,米娜瓦尔. 局部组成模型在三元电解质溶液中的应用[J]. 新疆石油学院学报, 2002, 14(2): 65—67.

[9] 买迪尼叶提·巴斯提,张建树,黄雪莉. 电解质溶液局部组成模型的温度效应[J]. 新疆石油学院学报, 2003, 15(4): 65—66, 74.

[10] Pitzer, K. S., Mayorga G.. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. J. Phys. Chem, 1973, 77(19): 2300—2308.

[11] Robinson, R. A., Stokes R. M. Electrolyte Solutions[N]. 2nd ed. Revised. London: Butterworths, 1965 512.

[12] Hamer, W. J., Wu, Yung—Chi Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni—univalent electrolytes in water at 25 °C [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 1(4): 1047—1099.

[13] Wu, Yung—Chi, Hamer, W. J., Revised values of the osmotic coefficients and mean activity coefficients of sodium nitrate in water at 25 °C [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1980, 9(2): 513—518.

[14] Teresa Sadowska, Włodzimierz Libus. Thermodynamic properties and solution equilibria of aqueous bivalent transition metal nitrates and magnesium nitrate[J]. J. Solution Chem., 1982, 11(7): 457—468.

[15] M. Todorovic, R. Nikovic, Osmotic and activity coefficients of $\{x\text{KNO}_3+(1-x)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\}$ (aq) at the temperature 298. 15K [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1992, 24, 937—941.

[16] M. Todorovic, R. Nikovic Osmotic and activity coefficients of $\{x\text{Mg}(\text{NO}_3)_2+(1-x)\text{MgSO}_4\}$ (aq) at the temperature 298. 15K [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1995, 27, 369—375.

[17] M. Todorovic, R. Nikovic, J. Miladinovic Osmotic and activity coefficients of $\{y\text{K}_2\text{SO}_4+(1-y)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\}$ (aq) at the temperature 298. 15K [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1998, 30(7): 847—853.

[18] Platford R. F. Thermodynamics of mixed salts solutions: Excess Gibbs energies of mixing for the six ternary systems formed from aqueous MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at 25°C [J]. J. Chem. Thermodynamics, 1971, 3(?): 319—324.

[19] А.Б.Здановский, и. т.д., Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, Том III [М]. Госхимиздат, Ленин Ред., 1961.

[20] А.Б.Здановский, и. т.д., Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, Том IV [М]. Госхимиздат, Ленин Ред., 1963.

Thermodynamic Model and Prediction of Solubilities in the System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O at 298.16K

I . Pitzer Parameters for the System

HUANG Xue-li¹, SONG Peng-sheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China ;
2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: In order to model thermodynamic properties and predict the solubilities of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O system using the Pitzer ion-interaction approach, Pitzer parameters for nitrates NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ are necessary. They were given for concentration up to 6 mol in the original papers of Pitzer and co-workers. Thermodynamics data sources of nitrates and their evaluation are described in details. New sets of Pitzer parameters for the three nitrates are presented in this paper.

Key words: Thermodynamic model; Solubilities; Pitzer parameters

全国唯一的研究盐湖科学和技术的专业性学术期刊
欢迎订阅《盐湖研究》

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行人。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A4 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年 32.00 元。刊号: ISSN1008—858X; CN63—1026/P。邮发代号: 56—20。全国各地邮局均可订阅。联系电话: 0971—6301683。