

于长吉,龙佳佳,杜燕萍,等. 298.2 K下(CsBr + 1,3-丁二醇+水)体系的热力学性质研究[J]. 盐湖研究, 2024, 32(5): 42-48.
Yu C J, Long J J, Du Y P, et al. Thermodynamic properties of the (CsBr + 1,3-butanediol + H₂O) system at 298.2 K[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(5): 42-48.
DOI: 10.3724/j.yhyj.2024083
CSTR: 32273.14.j.yhyj.2024083

298.2 K下(CsBr + 1,3-丁二醇+水)体系的热力学性质研究

于长吉[#], 龙佳佳[#], 杜燕萍^{*}, 解佩敬, 周金鹏, 王文洁

(西安工程大学环境与化学工程学院, 西安市纺织化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要:盐湖卤水体系中含有重要的铯资源,开展含铯体系的热力学性质研究可以为盐湖卤水综合开发利用打下基础。文章采用铯离子选择性电极(Cs-ISE)和溴离子选择性电极(Br-ISE),组成电池Cs-ISE | CsBr(*m*), 1,3-丁二醇(1,3-BD)(*w*), H₂O(1-*w*) | Br-ISE,测量了298.2 K时CsBr在(1,3-BD+H₂O)混合溶剂中的电动势,其中,1,3-BD在(1,3-BD+H₂O)混合溶剂中的质量分数*w*%=0, 0.10, 0.20, 0.30。通过Nernst方程分别与Debye-Hückel模型和Pitzer模型相关联,得到了(CsBr+1,3-BD+H₂O)体系的热力学性质,包括平均离子活度系数(γ_{\pm})、过量吉布斯自由能(G^E)和标准迁移吉布斯自由能(ΔG_i^{\ominus})。结果表明,Debye-Hückel模型和Pitzer模型均能准确描述该体系。CsBr的活度系数 γ_{\pm} 随混合体系中CsBr含量的增加而减小,当CsBr含量一定时, γ_{\pm} 随混合溶剂中1,3-BD含量的增加而减小。实验测得该体系的 $\Delta G_i^{\ominus} > 0$,说明CsBr从水中迁移到(1,3-BD+H₂O)混合溶剂的过程是非自发行为。

关键词:电动势法; CsBr; 活度系数; Debye-Hückel模型; Pitzer模型

中图分类号: O642.542

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)05-0042-07

19世纪铯等稀有贵金属资源首次被分离后,展现出重要的经济、战略意义,其在磁流体发电、热离子发电、激光材料、分子生物学、生物化学等高新技术领域的应用引人注目^[1]。目前,铯主要通过萃取法从固体矿物(如锂云母)中提取,但随着固体铯矿资源的日渐消失,盐湖卤水和地下水的液态铯资源引起了人们的极大兴趣^[2]。活度系数、吉布斯自由能等热力学性质能够解释盐湖卤水体系中所发生的物理化学行为,这对铯资源的分离提纯,具有重要的参考价值。因此,开展有关卤水体系的热力学性质研究是铯资源开发不可缺少的基础研究工作^[3]。

活度系数的测量可采用电动势法、等压法、蒸汽压法等。因离子选择性电极技术越来越成熟,电动势法呈现出快速、稳定等优点,已成为研究活度系数的主要方法之一。对于铯的研究,国内有胡满成课题组报道了单一电解质CsCl(甲醇/乙醇/PEG/四甲基脲+水)^[4-7]和混合电解质(CsCl+Cs₂SO₄)^[8]在水中

的活度系数及其他热力学参数。邓天龙等^[9]报道了(NaNO₃+CsNO₃)混合电解质体系的活度系数。国外有Lima和Pitzer^[10]报道了CsCl在水中的活度系数,Palmer等^[11]报道了Rb₂SO₄和Cs₂SO₄在水中的活度系数。这都极大地丰富了热力学数据库,也为铯资源的分离提供了参考。

本文选取有机溶剂为1,3-丁二醇(1,3-BD),为无色黏稠液体,分子结构如图1所示。因含有两个羟基,导致1,3-BD的化学性能活泼,是一种可以在很宽的温度范围内研究反应动力学的溶剂^[12]。该溶剂在化工、医药、化妆品等领域有重要的工业应用。对于盐湖卤水中的诸多离子,工业上通常使用一些特殊的有机溶剂或萃取剂与盐湖卤水中的离子进行反应^[13]。1,3-BD可作为这些有机溶剂的一个组成部分,帮助形成稳定的有机化合物,便于从卤水中分离和提纯。

本课题组曾报道过采用电动势法(KCl+三甘醇+

收稿日期: 2024-06-08; 修回日期: 2024-07-23

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21703165); 2023年国家级大学生创新创业训练计划项目(S202310709032)

作者简介: #同等贡献。于长吉(2000-),男,硕士研究生,研究方向:溶液化学。Email: 1376714252@qq.com;

龙佳佳(2002-),女,本科生,研究方向:溶液化学。Email: jiajialongmail@163.com。

通信作者: 杜燕萍(1979-),女,博士,副教授,主要从事溶液化学的研究工作。Email: duyanping@xpu.edu.cn。

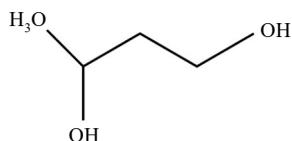


图1 1,3-BD的结构式

Fig. 1 Structural formula for 1, 3-BD

H₂O)和(KBr+PEG 4000+H₂O)混合体系的热力学性质^[14,15]。基于上述工作,本文测定了298.2 K时(CsBr+1,3-BD+H₂O)三元体系的电动势,并结合Debye-Hückel模型和Pitzer模型进行拟合,得到了该体系的热力学性质。该研究为含CsBr和1,3-BD的电解质溶液体系的应用研究提供了基本热力学数据的参考。

1 试剂与仪器

溴化铯(CsBr,纯度≥99%)(CAS:7787-69-1),国药集团;1,3-BD(纯度≥99%)(CAS:107-88-0),阿拉丁;去离子水(电阻率:18.25 MΩ·cm);CsBr使用前在403 K温度下干燥24 h;用卡尔费休微量水分测定仪(VicoMeter, WKT-A3,精度0.000 1%)测得1,3-BD的含水量为0.024 3%,已充分考虑样品制备过程中的含水量。

分析天平(梅特勒-托利多,ME 204型,精度为±0.000 1 g);铯离子选择性电极(Cs-ISE)是在PVC膜电极的基础上,内充0.10 mol·L⁻¹的CsCl溶液制备而成;溴离子选择性电极(Br-ISE,型号302,江苏电分析仪器厂);密度声速仪(Anton Paar, DSA 5 000 M,精度为±0.000 001 g·cm⁻³);介电常数仪(布鲁克海文, BI-870,精度为±0.1);静电计(吉时利,6514,精度为±0.01 mV);低温恒温槽(江苏睿睿仪器设备有限公司,DC-0506,精度为±0.1 K),磁力搅拌器(常州国华电器有限公司,HJ-3)。

2 实验方法

实验在双层夹套烧杯中进行,烧杯使用三孔橡胶塞密封,其中两孔插入电极,电极两端接入静电计,另有一孔留作加样,孔处均用封口膜密封。为了能够连续测定电动势,实验过程中采用一次性注射器,向盛有一定质量分数(*w*%=0,0.10,0.20,0.30)混合溶剂的夹套烧杯中,逐滴加入相同质量分数的(CsBr+1,3-BD+H₂O)浓溶液。其中,*w*%是指1,3-BD

在(1,3-BD+H₂O)混合溶剂中的质量分数。通过磁力搅拌器缓慢匀速搅拌,溶液温度控制在298.2 K(不确定度为0.1 K)。每次加样前后用电子天平进行称重,从而计算出烧杯中CsBr的质量摩尔浓度。加样结束后,当静电计读数在5 min内变化不超过0.10 mV时,记录数据。

3 理论模型

3.1 扩展的Debye-Hückel模型

扩展的Debye-Hückel模型^[16]在以前的基础上进行改进,可用于中等浓度甚至较高浓度电解质溶液的测量。其公式如下所示:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Am^{1/2}/(1 + Bam^{1/2}) + cm + dm^2 - \lg(1 + 0.02mM) + Ext \quad (1)$$

$$A = 1.8274 \times 10^6 \rho^{1/2}/(\epsilon_r T)^{3/2} \quad (2)$$

$$B = 50.290 1\rho^{1/2}/(\epsilon_r T)^{1/2} \quad (3)$$

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (4)$$

式中, γ_{\pm} 表示活度系数; A 和 B 是Debye-Hückel常数,单位分别为 $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ 和 $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{Å}^{-1}$; m 为CsBr的质量摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$); a 代表离子半径参数(Å); c 和 d 为离子相互作用参数($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$); M 代表混合溶剂的平均摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Ext 是方程的拓展项; x_1 、 x_2 代表溶剂中1,3-BD和水的摩尔分数; M_1 、 M_2 为1,3-BD和水的相对分子质量; ρ 、 ϵ_r 分别代表溶剂的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和介电常数; T 代表热力学温度(K)。

不同质量分数的溶剂平均摩尔质量 M ,密度 ρ ,介电常数 ϵ_r 以及Debye-Hückel常数 A 、 B 见表1。其中,纯水的密度和介电常数测量值与文献[17]对比后显示一致。文中不确定度的计算依据来自参考文献[18]。

3.2 Pitzer模型

Pitzer离子相互作用模型^[19]中,1:1型单电解质的活度系数 γ_{\pm} 表达式为:

$$\ln \gamma_{\pm} = f^{\gamma} + mB^{\gamma} + m^2 C^{\gamma} \quad (5)$$

其中:

$$f^{\gamma} = -A^{\phi} [I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}) + 2 \ln(1 + bI^{1/2})/b] \quad (6)$$

$$B^{\gamma} = 2\beta^0 + 2\beta^1 [1 - \exp(-\alpha I^{1/2})/(1 + \alpha I^{1/2} - \alpha^2 I/2)]/(\alpha^2 I) \quad (7)$$

$$C^{\gamma} = 1.5C^{\phi} \quad (8)$$

$$A^\circ = 1.4006 \times 10^6 \rho^{1/2} / (\varepsilon_r T)^{3/2} \quad (9)$$

式中, I 代表 CsBr 的离子强度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$); 1:1 电解质中, I 和 m 两者数值相等; A° 是渗透系数的 Debye-Hückel 常数 ($\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$); α, b 为经验常数, $\alpha=2.0, b=1.2$; β^0 、 β^1 和 C° 为 Pitzer 模型参数, β^0 和 β^1 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, C° 单位为 $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

过量吉布斯自由能的表达式如下:

$$G^E / (n_w RT) = f^{\text{GX}} + 2m^2 B^{\text{GX}} + 2m^3 C^{\text{GX}} \quad (10)$$

其中:

$$f^{\text{GX}} = -4A^\circ I \cdot \ln(1 + bI^{1/2})/b \quad (11)$$

$$B^{\text{GX}} = \beta^0 + 2\beta^1 [1 - \exp(-\alpha I^{1/2})(1 + \alpha I^{1/2})] / (\alpha^2 I) \quad (12)$$

$$C^{\text{GX}} = 0.5C^\circ \quad (13)$$

式中, n_w 为 1 kg, R : 标准气体常数其他字母意义同前。

表1 298.2 K 时不同质量分数的 1, 3-BD 水溶液的 M, ρ, ε_r 及 A, B 和 A° 值^a

Table 1 Values of $M, \rho, \varepsilon_r, A, B$ and A° for CsBr in various 1, 3-BD mass fractions at 298.2 K^a

w%	$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	ε_r	$A/(\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2})$	$B/(\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1})$	$A^\circ/(\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2})$
0	18.02	0.997 07 0.997 10 ^b	78.4 78.4 ^b	0.509 7	0.328 4	0.391 2
0.10	19.59	1.000 23	73.5	0.562 4	0.339 7	0.430 8
0.20	21.45	1.004 62	69.4	0.614 3	0.350 4	0.471 5
0.30	23.71	1.009 41	64.8	0.682 5	0.363 5	0.522 7

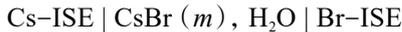
^a标准不确定度: $u(T) = 0.1 \text{ K}$, $u(\rho) = 0.000 02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $u(\varepsilon_r) = 0.2$; 合成标准不确定度: $u_c(w) = 0.005$ 。

^b参考文献[17]中纯水的 ρ 和 ε_r 。

4 结果与讨论

4.1 Cs-ISE 和 Br-ISE 电极的标定

实验采用 Cs-ISE 和 Br-ISE, 组成如下电池:



式中, m 为 CsBr 的质量摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$); w 为 1, 3-BD 的质量分数。

Nernst 方程表达式如下:

$$E = E^\ominus - 2k \ln(m\gamma_\pm) \quad (14)$$

式中, E 和 E^\ominus 分别表示实验电动势和标准电动势值 (mV); $k = RT/F$, 其中 R, F, T 分别表示标准气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、法拉第常数 ($96 485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和热力学温度 (K)。

实验中 CsBr 在不同质量分数混合溶剂中的质量摩尔浓度 m 、电动势 E 、无量纲过量吉布斯自由能 G^E/RT 以及活度系数 γ_\pm 列于表 2, 其中活度系数 γ_\pm 的值通过 Pitzer 模型公式(5)获得。

根据 CsBr 在纯水中 ($w\%=0$) 的活度系数值^[20]校正电极对。电动势值 E 与 $\ln(m\gamma_\pm)$ 的 Nernst 响应如图 2 所示, 通过线性拟合可知斜率 $2k = 50.25 \text{ mV}$, 与理论斜率值 51.38 mV 相近, 线性相关系数 R^2 达到了 0.999 9。此外, 实验所得 CsBr 在纯水中的 γ_\pm 与文献值^[20]近乎吻合(图 3)。结果表明, Cs-ISE 和 Br-ISE 组成的电池具有良好的 Nernst 响应, 可用于测量 (CsBr+1, 3-BD+H₂O) 三元体系的电动势。

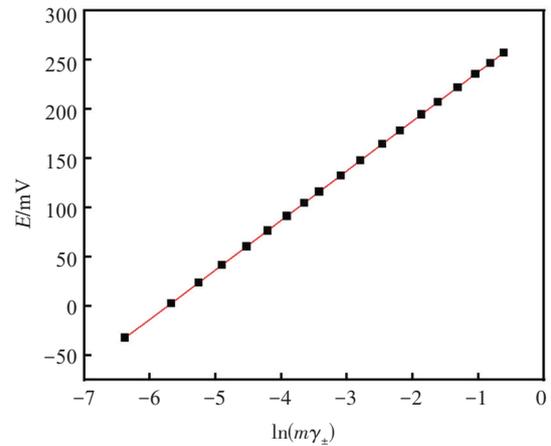


图2 298.2 K 时, Cs-ISE 和 Br-ISE 的 Nernst 响应
Fig. 2 The Nernst response of Cs-ISE and Br-ISE at 298.2 K

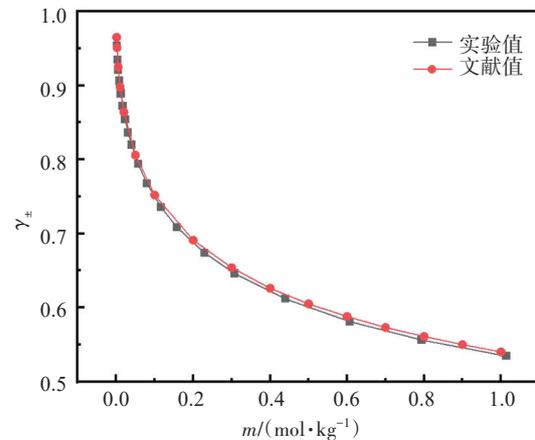


图3 298.2 K 时 CsBr 在纯水中的活度系数与文献值^[20]的比较
Fig. 3 Comparison of the activity coefficient of CsBr in pure water with reference values^[20] at 298.2 K

表2 298.2 K时 CsBr 在不同质量分数的(1, 3-BD + H₂O)混合溶剂中的 E , G^E/RT 和 γ_{\pm} ^a
Table 2 E , G^E/RT and γ_{\pm} of CsBr in (1, 3-BD + H₂O) mixed solvent with different mass fractions at 298.2 K^a

$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	E/mV	γ_{\pm}	$\ln(m\gamma_{\pm})$	G^E/RT	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	E/mV	γ_{\pm}	$\ln(m\gamma_{\pm})$	G^E/RT
$w\%=0$									
0.001 8	-32.11	0.953 3	-6.377 0	-0.000 1	0.079 5	147.82	0.767 8	-2.796 5	-0.029 5
0.003 7	2.66	0.934 8	-5.676 3	-0.000 3	0.116 5	164.75	0.735 6	-2.457 3	-0.050 7
0.005 7	23.71	0.920 7	-5.258 1	-0.000 6	0.158 3	178.36	0.708 2	-2.188 1	-0.078 1
0.008 2	41.78	0.906 4	-4.901 4	-0.001 1	0.229 2	194.49	0.673 9	-1.867 8	-0.130 7
0.012 1	60.51	0.889 0	-4.528 2	-0.001 9	0.307 2	207.11	0.646 0	-1.617 1	-0.195 6
0.017 1	76.67	0.871 9	-4.208 1	-0.003 2	0.439 6	222.12	0.611 6	-1.313 5	-0.318 9
0.023 3	91.49	0.854 2	-3.915 0	-0.005 1	0.606 5	235.56	0.580 9	-1.043 0	-0.492 1
0.031 1	104.80	0.836 4	-3.648 1	-0.007 7	0.794 0	246.79	0.555 9	-0.817 7	-0.704 3
0.039 9	116.16	0.819 8	-3.421 1	-0.011 0	1.014 0	257.31	0.534 0	-0.613 3	-0.971 8
0.057 1	132.71	0.793 8	-3.093 6	-0.018 4					
$w\%=0.10$									
0.003 4	13.05	0.930 7	-5.767 3	-0.000 3	0.158 7	191.65	0.666 7	-2.246 3	-0.090 4
0.006 5	44.75	0.906 5	-5.137 6	-0.000 9	0.220 4	205.66	0.629 5	-1.975 1	-0.144 0
0.010 1	66.22	0.886 0	-4.713 0	-0.001 7	0.304 7	218.65	0.591 0	-1.714 2	-0.227 6
0.015 2	85.13	0.864 2	-4.334 9	-0.003 0	0.426 9	232.12	0.549 3	-1.450 3	-0.365 3
0.021 1	100.75	0.844 0	-4.029 6	-0.004 9	0.581 5	244.13	0.509 7	-1.216 0	-0.562 6
0.029 7	116.80	0.820 4	-3.714 2	-0.008 1	0.751 2	253.57	0.476 1	-1.028 2	-0.803 2
0.040 1	130.54	0.797 5	-3.441 6	-0.012 5	0.873 6	258.77	0.456 0	-0.920 3	-0.990 2
0.064 7	152.21	0.756 8	-3.016 4	-0.025 0	1.013 1	263.91	0.436 1	-0.816 8	-1.215 6
0.104 8	173.67	0.710 6	-2.597 5	-0.049 9					
$w\%=0.20$									
0.009 4	79.46	0.879 2	-4.797 8	-0.001 6	0.168 0	208.43	0.625 8	-2.252 7	-0.109 8
0.013 9	98.23	0.856 5	-4.429 5	-0.002 9	0.248 1	224.37	0.575 8	-1.945 9	-0.191 8
0.019 3	113.35	0.835 2	-4.129 8	-0.004 7	0.373 6	240.12	0.519 9	-1.638 5	-0.343 7
0.026 6	128.09	0.811 5	-3.834 9	-0.007 6	0.528 6	252.46	0.470 2	-1.392 0	-0.562 5
0.035 2	140.75	0.789 0	-3.584 5	-0.011 4	0.708 9	262.28	0.426 8	-1.195 4	-0.852 6
0.046 1	152.68	0.765 3	-3.344 7	-0.016 9	0.871 6	268.66	0.395 5	-1.065 0	-1.142 1
0.074 9	174.11	0.717 9	-2.922 6	-0.034 3	1.005 9	272.88	0.373 5	-0.978 7	-1.399 2
0.114 5	192.32	0.671 5	-2.565 4	-0.063 3					
$w\%=0.30$									
0.005 9	67.44	0.891 8	-5.253 2	-0.000 9	0.153 9	213.16	0.603 1	-2.376 9	-0.108 1
0.009 6	90.89	0.865 5	-4.792 9	-0.001 9	0.230 2	229.39	0.548 8	-2.068 7	-0.192 8
0.014 7	110.81	0.837 9	-4.394 8	-0.003 5	0.345 7	244.45	0.490 8	-1.773 8	-0.344 8
0.021 3	128.12	0.810 5	-4.057 1	-0.006 1	0.488 2	256.15	0.439 5	-1.539 0	-0.563 9
0.029 2	142.08	0.784 6	-3.776 3	-0.009 7	0.641 0	264.37	0.398 0	-1.365 9	-0.830 5
0.042 5	158.73	0.750 1	-3.445 2	-0.016 7	0.807 6	271.68	0.362 3	-1.228 7	-1.153 5
0.062 4	175.73	0.710 8	-3.115 5	-0.029 3	1.003 3	277.67	0.328 6	-1.109 5	-1.570 3
0.098 9	195.32	0.658 5	-2.731 3	-0.057 1					

^a标准不确定度: $u(T) = 0.1 \text{ K}$, $u(m) = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $u(E) = 0.1 \text{ mV}$; 合成标准不确定度: $u_c(w) = 0.005$ 。

4.2 活度系数

活度系数 γ_{\pm} 可以用来解释电解质溶液中溶质实际行为与理想行为的偏差, 因此, 它作为一种重要的热力学性质被广泛应用。平均活度系数主要由离子缔合和离子溶剂化的相互作用决定。这两种相互作用主要受溶剂介电常数、密度及离子半径、水合能力的影响。

将 Debye-Hückel 模型、Pitzer 模型分别与 Nernst 方程联立, 前者得到 (CsBr+1, 3-BD+H₂O) 体系的标

准电动 E^{\ominus} 、Debye-Hückel 模型参数 (a, c 和 d) 及标准偏差 σ , 列于表 3; 后者得到标准电动势 E^{\ominus} 、Pitzer 参

表3 298.2 K时 CsBr 在不同质量分数 w 的 1, 3-BD+H₂O 混合溶剂中的 E^{\ominus} , a, c, d 和 σ 值^a
Table 3 Values of E^{\ominus} , a, c, d and σ of CsBr in 1, 3-BD + H₂O mixed solvents at 298.2 K^a

$w\%$	E^{\ominus}/mV	$a/\text{\AA}$	$c/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$d/(\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	σ/mV
0	288.25	2.86	0.004 2	0.000 22	0.12
0.10	305.40	2.74	-0.050 0	-0.000 15	0.19
0.20	322.87	2.45	-0.079 1	-0.000 26	0.27
0.30	334.07	2.27	-0.089 4	-0.000 09	0.26

^a标准不确定度: $u(T) = 0.1 \text{ K}$; 合成标准不确定度: $u_c(w) = 0.005$ 。

数(β^0, β^1 和 C^\ominus)及标准偏差 σ ,列于表4。两个模型所得标准电动势 E^\ominus 值几乎相同,其平均值列于表5。将平均值代入方程(14),可得CsBr在混合溶剂中的活度系数 γ_{\pm} 。

表4 298.2 K时CsBr在不同质量分数 $w\%$ 的1,3-BD+H₂O混合溶剂中的 $E^\ominus, \beta^0, \beta^1, C^\ominus$ 和 σ 值^a

Table 4 Values of $E^\ominus, \beta^0, \beta^1, C^\ominus$ and σ of CsBr in various mass fractions of 1,3-BD + H₂O mixed solvents at 298.2 K^a

$w\%$	E^\ominus/mV	$\beta^0/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\beta^1/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C^\ominus/(\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2})$	σ/mV
0	288.14	0.022 9	0.045 9	0.000 92	0.18
0.10	305.67	-0.036 0	0.015 9	0.000 83	0.25
0.20	322.85	-0.075 2	0.002 4	0.000 77	0.31
0.30	334.09	-0.091 3	-0.012 5	0.000 76	0.29

^a标准不确定度: $u(T) = 0.1 \text{ K}$;合成标准不确定度: $u_c(w) = 0.005$ 。

图4为CsBr在不同质量分数的1,3-BD中活度系数随CsBr质量摩尔浓度的变化。从图可见,当1,3-BD含量一定时,CsBr在(1,3-BD+H₂O)混合溶剂中的 γ_{\pm} 随 m 的增加呈显著减小的趋势,这是由于随着离子对的缔合效应的增强,离子的自由运动变弱,导致 γ_{\pm} 变小^[21]。此外,质量摩尔浓度 m 一定时, γ_{\pm} 也会随着1,3-BD的质量分数的增加而减小。同时,从表1可以看出,随着1,3-BD质量分数的增加,混合溶剂(1,3-BD+H₂O)的介电常数逐渐降低,这是由于混合溶剂的低介电常数增强了离子缔合作用,从而导致 γ_{\pm} 减小。

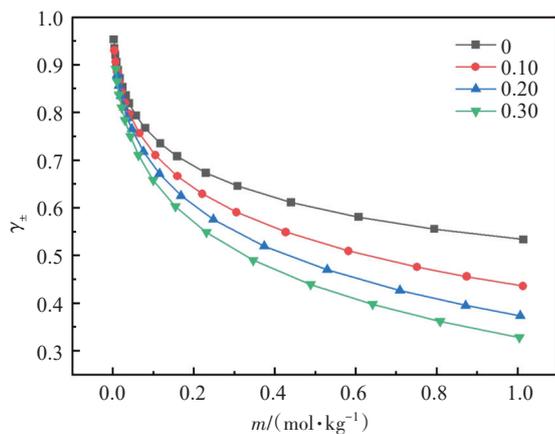


图4 298.2 K时 γ_{\pm} 随CsBr的质量摩尔浓度的变化

Fig. 4 The change of γ_{\pm} with molality of CsBr at 298.2 K

4.3 过量吉布斯自由能

对于电解质溶液而言,过量吉布斯自由能可以用来描述溶液的非理想性。通过描述溶液中溶剂与溶质之间的相互作用,得到在相同温度、压力组成条

件下真实溶液与理想溶液吉布斯自由能的偏差程度。在该体系中,CsBr的质量摩尔浓度 m 对其无量纲过量吉布斯自由能 G^E/RT 作图(表2),得到图5。根据图5的变化趋势,可知过量吉布斯自由能是随着CsBr质量摩尔浓度的增加而减小。这是由于电解质浓度逐渐变大,离子间的静电吸引程度加强,溶剂化自由离子的浓度降低,进而引起 G^E 值变小。

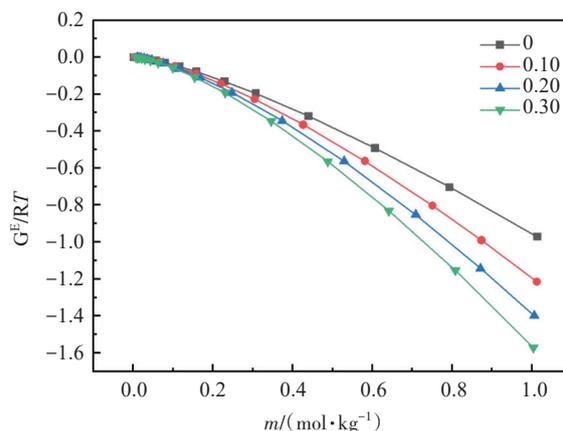


图5 298.2 K时 G^E/RT 随CsBr质量摩尔浓度的变化

Fig. 5 Change of G^E/RT with molality of CsBr at 298.2 K

4.4 标准迁移吉布斯自由能

标准迁移吉布斯自由能(ΔG_t^\ominus)指在标准状态下,将1 mol物质从参考状态转移到另一状态的Gibbs自由能变化。以质量摩尔浓度 m 表示的标准迁移吉布斯自由能 $\Delta G_t^\ominus(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 公式如下^[22]:

$$\Delta G_t^\ominus = F(E_s^\ominus - E_w^\ominus) \quad (15)$$

式中,下标 s 和 w 分别代表混合溶剂和纯水溶剂,其他字母含义同前。

将实验数据代入公式(15)中,得到的 ΔG_t^\ominus 值列于表5。298.2 K时1,3-BD的质量分数与(CsBr+1,3-BD+H₂O)体系的标准迁移吉布斯自由能 ΔG_t^\ominus 之间的关系如图6所示。由图6可知,随着1,3-BD质量

表5 298.2 K时CsBr+(1,3-BD+H₂O)体系的 E^\ominus 和 ΔG_t^\ominus
Table 5 Values of E^\ominus and ΔG_t^\ominus of CsBr + (1,3-BD + H₂O) mixture at 298.2 K^a

$w\%$	E^\ominus/mV	$\Delta G_t^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	288.20	0
0.10	305.54	1.68
0.20	322.86	3.35
0.30	334.08	4.43

^a标准不确定度: $u(T) = 0.1 \text{ K}$;标准合成不确定度: $u_c(w) = 0.005$,
 $u_c(\Delta G_t^\ominus) = 0.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

分数的增加,(CsBr+1,3-BD+H₂O)体系的 ΔG_i^\ominus 值逐渐增大。这是因为根据玻恩静电作用理论^[22], ΔG_i^\ominus 中静电作用部分与混合溶剂的介电常数成反比关系,而(1,3-BD+H₂O)是介电常数降低的共溶剂,所以 ΔG_i^\ominus 与质量分数之间呈现线性关系。但由于溶液中还有非静电部分作用的复杂因素影响,导致 ΔG_i^\ominus 出现不完全线性的情况。另外,体系中 ΔG_i^\ominus 值都大于零,说明CsBr从纯水溶剂迁移到混合溶剂(1,3-BD+H₂O)中是一种非自发的过程,并且随着 ΔG_i^\ominus 值的增大,1,3-BD溶剂含量的增加会使离子在迁移过程中所受的阻力越来越大,迁移越发困难,能量需求就更高。

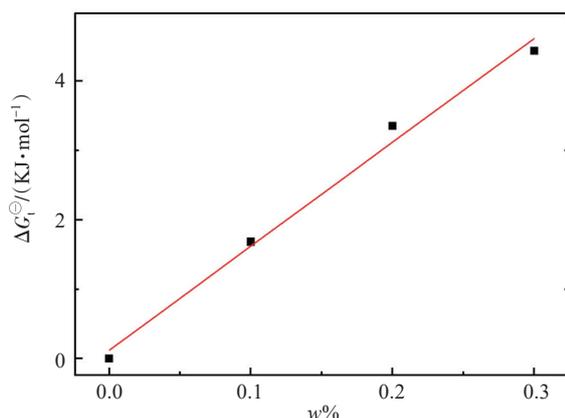


图6 298.2 K时CsBr+(1,3-BD+H₂O)三元体系的 ΔG_i^\ominus 随w%的变化关系图

Fig. 6 Variation of ΔG_i^\ominus with w for the ternary system of CsBr + (1, 3-BD + H₂O) at 298.2 K

5 结论

本研究采用电动势法测定了298.2 K下(CsBr+1,3-BD+H₂O)三元体系的电动势。通过扩展的Debye-Hückel模型和Pitzer模型得到了该体系的活度系数 γ_\pm 、过量吉布斯自由能 G^E 及标准迁移吉布斯自由能 ΔG_i^\ominus ,得到如下结论。

(1) 活度系数 γ_\pm 随着CsBr质量摩尔浓度 m 或混合溶剂中1,3-BD含量的增大而减小,主要是离子对的缔合效应所致。

(2) 过量吉布斯自由能 G^E 值随质量摩尔浓度 m 的增大而减小,主要是离子间的静电吸引程度加强,导致溶剂化自由离子的浓度降低所致。

(3) 标准迁移吉布斯自由能 $\Delta G_i^\ominus > 0$,说明CsBr从水向(1,3-BD+H₂O)混合溶剂的迁移是一种非自发过程,且静电作用占主导地位。

参考文献:

- [1] 陈侠,李颖. 离子交换法富集铷、铯研究进展[J]. 无机盐工业, 2019,51(4):6-9.
- [2] Sun K R, Du S Y, Meng Y Q, *et al.* Thermodynamic properties for the aqueous solutions of cesium borates at 298.15 K and 101 kPa: Experimental and correlation by Pitzer ion-interaction model[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 318: 114272.
- [3] 符阳晓,桑世华,崔瑞芝. KBr-K₂SO₄-H₂O体系在318.15 K下的热力学性质和相平衡预测研究[J]. 盐湖研究, 2022, 30(4): 72-82.
- [4] Cao X Y, Chang Y H, Li S N, *et al.* Thermodynamic properties of MCl (M= Na, K, Rb, Cs) + tetramethylurea+water ternary system at 298.2 K[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 297: 111924.
- [5] Hu M C, Cui R F, Li S N, *et al.* Determination of activity coefficients for cesium chloride in methanol-water and ethanol-water mixed solvents by electromotive force measurements at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(2): 357-362.
- [6] Zhao D D, Li S N, Zhai Q G, *et al.* Solution behavior of { (formamide/N-methylformamide/ N, N-dimethylformamide) + CsCl + water} ternary systems at multiple temperatures[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 78: 134-142.
- [7] Guo R F, Li S N, Zhai Q G, *et al.* Activity coefficients of CsCl in PEG 200-H₂O and PEG 600-H₂O mixtures at 298.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62(9): 2541-2548.
- [8] Hu M C, Tang J, Li S N, *et al.* Activity coefficients of cesium chloride and cesium sulfate in aqueous mixtures using an electromotive force method at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(6): 2224-2227.
- [9] Meng Y Q, Yang L B, Xu Q, *et al.* Mean activity coefficients of NaNO₃ and the mixing Ion-Interaction parameters in the ternary system (NaNO₃ + CsNO₃ + H₂O) at 298.15 K by EMF method [J]. Journal of Chemistry, 2022: 9385577.
- [10] Lima M P, Pitzer K S. Thermodynamics of saturated aqueous solutions including mixtures of NaCl, KCl, and CsCl[J]. Journal of Solution Chemistry, 1983, 12(3): 171-185.
- [11] Palmer D A, Rard J A, Clegg S L. Isoopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of Rb₂SO₄ (aq) and Cs₂SO₄ (aq) at T= (298.15 and 323.15) K, and representation with an extended ion-interaction (Pitzer) model[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2002, 34(1): 63-102.
- [12] 蒋越洋,赵毅聪,邢涛,等. 1,3-丁二醇的应用与合成研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(11): 3106-3109+3114.
- [13] 李永贝,冷雪花,王印娟. 溶剂萃取法分离盐湖卤水中的硼[J]. 现代盐化工, 2021, 48(6): 1-2.
- [14] 解佩敬,杜燕萍,杨思蒙,等. 298.2 K下KCl在三甘醇-水体系中的热力学性质研究[J/OL]. 盐湖研究, 2024: 1-7. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/63.1026.P.20240228.1623.004.html>.
- [15] Yang S M, Du Y P, Liu B, *et al.* Thermodynamic properties of the ternary system (KBr + PEG 4000 + water) by potentiomet-

- ric method at $T = (288.2, 298.2, \text{ and } 308.2) \text{ K}$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2023, 185: 107114.
- [16] Hernández-Luis F, Morales J W, Graber T A, *et al.* Activity coefficients of NaNO_3 in poly(ethylene glycol) 4000 + water mixtures at (288.15, 298.15, and 308.15) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(9): 4082-4087.
- [17] Hernández-Luis F, Rodríguez-Raposo R, Ruiz-Cabrera G. Activity coefficients of NaCl in aqueous mixtures with ϵ -increasing co-solvent: N-methylformamide-water mixtures at 298.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, 310(1): 182-191.
- [18] 臧慕文. 分析测试不确定度的评定与表示(I) [J]. 分析试验室, 2005, (11): 79-84.
- [19] Pitzer K S, Kim J J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes [J]. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(18): 5701-5707.
- [20] Hamer W J, Wu Y C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 298.2K [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1972, 1(4): 1047-1100.
- [21] Hernández-Luis F, Vázquez M V, Esteso M A. Activity coefficients for NaF in methanol-water and ethanol-water mixtures at 298K [J]. Journal of Molecular Liquids, 2003, 108(1): 283-301.
- [22] Kalidas K C, Hefter G, Marcus Y. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents [J]. Chemical Reviews, 2000, 100(3): 819-852.

Thermodynamic Properties of the (CsBr + 1, 3-Butanediol + H₂O) System at 298.2 K

YU Changji[#], LONG Jiajia[#], DU Yanping^{*}, XIE Peijing, ZHOU Jinpeng, WANG Wenjie
(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an Key Laboratory of Textile Chemical Engineering Auxiliaries, Xi'an, 710048, China)

Abstract: Salt lake brine system contains important cesium resources, and the study on the thermodynamic properties of the cesium system can provide basis for the comprehensive development of salt lake brine. Cesium ion selective electrode (Cs-ISE) and bromine ion selective electrode (Br-ISE) were used to compose the cell Cs-ISE | CsBr (m), 1, 3-butanediol (1, 3-BD) (w), H₂O ($1-w$) | Br-ISE, the electric potential of CsBr in (1, 3-BD+H₂O) mixed solvent at 298.2 K was measured, where the mass fraction of 1, 3-BD in the (1, 3-BD+H₂O) solvent mixture $w\% = 0, 0.10, 0.20, 0.30$. By associating Nernst equation with Debye-Hückel model and Pitzer model respectively, the thermodynamic properties of (CsBr+1, 3-BD+H₂O) system are obtained, activity coefficients (γ_{\pm}), excess Gibbs energy (G^E) and standard Gibbs energies of transference (ΔG_i^{\ominus}). The comparison results show that both the extended Debye-Hückel and Pitzer models can accurately describe the system. The activity coefficient γ_{\pm} decreases with the increase of CsBr content in the mixed system. When the CsBr content is constant, γ_{\pm} decreases with the increase of 1, 3-BD content in the mixed solvent. The experimental results show that the system $\Delta G_i^{\ominus} > 0$, indicates that the transference of CsBr from water to the (1, 3-BD + water) solvent mixture is not spontaneous.

Key words: Potentiometric method; CsBr; Activity coefficient; Debye-Hückel model; Pitzer model