

离子交换反应准静态平衡

郑宝贤

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

摘要 本文系统地讨论了二元体系和多元体系的离子交换平衡。离子交换反应是复相反应。固相中的离子活度系数是解决交换反应平衡问题的关键。

关键词 活度商、平衡商、超额函数

离子交换反应已经得到日趋广泛的应用。离子交换反应的平衡热力学理论也逐渐趋于完善。然而, 作为一个完整的理论体系来说, 无论是基本概念和基本理论, 还是基本的数学表达式, 均有待于进一步规范。

离子交换过程中, 不仅包括物理变化, 还具有化学变化。当整个交换过程达到准静态时, 通常称其为平衡态。此时, 交换过程的参与物之间, 应服从如下计量方程式:

$$0 = \sum_j \nu_j B_j \quad (1)$$

式中 B_i ——交换过程的第 i 种参与物;
 ν_i ——第 i 种参与物的计量系数, 对反应物取负值, 对产物取正值。

当考虑到离子交换过程的异相性特点时, 可将式(1)式改写成

$$0 = \sum_j \nu_j B_j + \sum_k \nu_k \bar{B}_k \quad (2)$$

其中, 角标 j 指对液相; 角标 k 则指对固相 (\bar{B} 上画线表示固相的离子)。交换反应达成平衡的条件为:

对(1)式有

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (3)$$

对(2)式有

$$\sum_j \nu_j \mu_j + \sum_k \nu_k \bar{\mu}_k = 0 \quad (4)$$

其中 μ 为参与物的化学势。

按活度的定义式

$$a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^0)/RT] \quad (5)$$

可有

$$a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^0)/RT] \quad (6)$$

$$\bar{a}_k = \exp[(\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_k^0)/RT] \quad (7)$$

将(6)式和(7)式代入(4)式, 经整理得

$$\exp\left[-\left(\sum_j \nu_j \mu_j^0 + \sum_k \nu_k \bar{\mu}_k^0\right)/RT\right] = K_a$$

$$= \prod_i a_i^{\nu_j} \prod_k \bar{a}_k^{\nu_k} \quad (8)$$

(8)式就是交换平衡常数 K_a 表达式。通常活度是有效浓度, 即将浓度用活度系数加以校正, 可写出通式为:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (9)$$

式中 γ_i —— i 物种活度系数;



郑宝贤 副教授。1960年毕业于南开大学化学系物理化学专业。现在南开大学新技术实业集团公司工作。曾长期从事物理化学、统计力学和催化基本原理的教学和科研工作。近年来, 正致力于离子交换树脂应用和应用基础理论研究。

C_i —— i 物种的浓度，可以是摩尔分数、质量摩尔浓度和体积摩尔浓度等。

由于反应平衡常数与反应参与物的浓度单位有关，一般质量摩尔浓度和体积摩尔浓度等，均随反应条件而变化，有时尚需考虑固相的胀缩变化的影响。故本文对所有参与物组成，均采用离子摩尔分数表示。显然可有

$$a_i = \gamma_i X_i \tag{10}$$

将(10)式代入(8)式可得

$$K_a = \kappa \cdot \prod_k \bar{\gamma}_k^{\nu_k} \tag{11}$$

其中， $\kappa = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} X_i^{\nu_i} / \prod_k \bar{X}_k^{\nu_k}$ ，称为平衡系数或平衡商。可以看出，平衡系数是由可测量的量所确定的。由于固相中组分的活度系数难以测算，所以，平衡常数 K_a 通常采用近似求法。

从(11)式不难看出

$$K_a = \prod_k \bar{\gamma}_k^{\nu_k} \cdot \kappa = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \cdot \prod_k \bar{\gamma}_k^{\nu_k} \cdot \kappa_x \tag{12}$$

其中， $\kappa_x = \prod_i X_i^{\nu_i} / \prod_k \bar{X}_k^{\nu_k}$ ，称为选择系数。

就此，平衡系数又可称为修正选择系数。显然， κ_x 也可由实验测量决定。(12)式是 K_a 、 κ 和 κ_x 三者之间的基本关系式。

一、二元离子交换平衡

对于二元离子交换过程，如果在考虑交换反应的同时，尚要计量溶剂（通常为水）和电解质的非交换吸收作用。则方程可按(1)式展开为

$$\begin{aligned} & \nu_A \bar{A} + \nu_B B + \nu_{BY} BY + \nu_{AY} \bar{AY} + \nu_\omega \bar{\omega} \\ & = \nu_A A + \nu_B \bar{B} + \nu_{BY} \bar{BY} + \nu_{AY} AY + \nu_\omega \omega \end{aligned} \tag{13}$$

式中 ν ——参与物计量系数，在(13)式中

均取正值；

$A、B$ ——可交换离子；

$AY、BY$ ——可吸收和解吸的电解质；

ω ——溶剂分子；

— — —画线标志，代表固相。

当(13)式达成平衡时，将有

$$\begin{aligned} K_{Th} &= \frac{a_A^{\nu_A} \bar{a}_B^{\nu_B} \bar{a}_{BY}^{\nu_{BY}} a_{AY}^{\nu_{AY}} a_\omega^{\nu_\omega}}{\bar{a}_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} a_{BY}^{\nu_{BY}} \bar{a}_{AY}^{\nu_{AY}} \bar{a}_\omega^{\nu_\omega}} \\ &= Q_a \left(\frac{\bar{a}_{BY}}{a_{BY}} \right)^{\nu_{BY}} \left(\frac{a_{AY}}{\bar{a}_{AY}} \right)^{\nu_{AY}} \left(\frac{a_\omega}{\bar{a}_\omega} \right)^{\nu_\omega} \end{aligned} \tag{14}$$

式中， K_{Th} ——交换过程的热力学平衡常数；

Q_a ——交换反应平衡活度商。

当不考虑非交换吸收作用时，(14)式将变为

$$\nu_A \bar{A} + \nu_B B = \nu_B \bar{B} + \nu_A A \tag{15}$$

(15)式表示在两相之间只有两种离子（同性的）进行交换反应。此时，(14)式变为

$$K_{Th} = Q_a = K_a = \frac{a_A^{\nu_A} \bar{a}_B^{\nu_B}}{\bar{a}_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \tag{16}$$

如果将(15)式两端同除以 $\nu_A \nu_B$ ，可得

$$\frac{1}{\nu_B} \bar{A} + \frac{1}{\nu_A} B = \frac{1}{\nu_A} \bar{B} + \frac{1}{\nu_B} A \tag{17}$$

其平衡常数为

$$\begin{aligned} K'_a &= (a_A^{\nu_A} \bar{a}_B^{\nu_B} / \bar{a}_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B})^{\frac{1}{\nu_A \nu_B}} \\ &= (K_a)^{\frac{1}{\nu_A \nu_B}} \end{aligned} \tag{18}$$

不难看出，离子交换反应平衡常数，不仅与反应参与物的浓度表示单位有关，而且与交换反应方程式的表示方法有关。在此，按(15)式可将(11)式写成

$$\begin{aligned} K_a &= \prod_k \bar{\gamma}_k^{\nu_k} \cdot \kappa \\ &= (\bar{\gamma}_B^{\nu_B} / \bar{\gamma}_A^{\nu_A}) \kappa \end{aligned} \tag{19}$$

将(19)式两端取对数得

$$\ln K_a = \ln \kappa + \nu_B \ln \bar{\gamma}_B - \nu_A \ln \bar{\gamma}_A$$

(20)

对 (20) 式两端微分,并考虑到 K_a 是常数, 可得

$$d \ln \kappa = v_A d \ln \bar{v}_A - v_B d \ln \bar{v}_B \quad (21)$$

利用 Gibbs-Duhem 方程

$$\sum_i n_i d \mu_i = 0 \quad (22)$$

且 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (23)$

将 (23) 式代入 (22) 式, 经整理可得

$$\sum_i n_i d \ln a_i = 0 \quad (24)$$

对固相组分的参量均用画线 “—” 标记。如此, (24) 式变为

$$\sum_k \bar{n}_k d \ln \bar{v}_k \bar{x}_k = 0 \quad (25)$$

其中, 角标 k 代表固相。对 (25) 式两端同除以总摩尔数 $\sum_k \bar{n}_k$ 得

$$\sum_k \bar{x}_k d \ln \bar{v}_k \bar{x}_k = 0 \quad (26)$$

对于固相来说, 由于只有 A 和 B 两个组分参与交换。那么, $\bar{x}_A + \bar{x}_B = 1$, 显然, $d \bar{x}_A + d \bar{x}_B = 0$ 。所以, (26) 式对二元展开后可有

$$\bar{x}_A d \ln \bar{x}_A + \bar{x}_B d \ln \bar{x}_B = d \bar{x}_A + d \bar{x}_B = 0$$

则 (26) 式变成

$$\bar{x}_A d \ln \bar{v}_A + \bar{x}_B d \ln \bar{v}_B = 0 \quad (27)$$

(27) 式乃是 Gibbs-Duhem 方程的另一种表达方式。将 (27) 式移项得

$$d \ln \bar{v}_A = - \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_A} d \ln \bar{x}_B \quad (28)$$

将 (28) 式代入 (21) 式可有

$$d \ln \bar{v}_B = - \frac{1 - \bar{x}_B}{v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B} d \ln \kappa \quad (29)$$

对 (29) 式进行分部积分可有

$$\ln \bar{v}_B = - \frac{1 - \bar{x}_B}{v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B} \ln \kappa - \int_1^{\bar{x}_B} \frac{v_A}{[v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B]^2} \ln \kappa d \bar{x}_B$$

(30)

同样方法可得

$$\ln \bar{v}_A = \frac{\bar{x}_B}{v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B} \ln \kappa - \int_0^{\bar{x}_B} \frac{v_B}{[v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B]^2} \ln \kappa d \bar{x}_B \quad (31)$$

由 (30) 和 (31) 式可知

$$v_B \ln \bar{v}_B - v_A \ln \bar{v}_A = - \ln \kappa + v_A v_B \int_0^1 [v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B]^{-2} \ln \kappa d \bar{x}_B$$

因为 (20) 式, 所以

$$\ln K_a = v_A v_B \int_0^1 [v_B + (v_A - v_B) \bar{x}_B]^{-2} \ln \kappa d \bar{x}_B \quad (32)$$

利用 (32) 式, 采用图解积分法, 便可求得 K_a 。如果属于等价交换反应, 则 (32) 式将变成

$$\ln K_a = \int_0^1 \ln \kappa d \bar{x}_B \quad (33)$$

对于不等价交换反应, 通过 (32) 式不难得到适宜的表达式。关于图解积分法乃是一种经典方法, 故此不必冗述。

二、多元离子交换平衡

对于任意的多元离子交换反应, 当不考虑非交换吸收作用时, 总可写成一个通式

$$0 = \sum_{i=1}^S a_{ij} A_j + \sum_{k=1}^M \beta_{ik} B_k \quad (34)$$

式中 $i = 1, 2, \dots, R$, 表示有 R 个不同的交换反应;

A_j ——液相中第 j 个物种;

B_k ——固相中第 k 个物种;

a_{ij} ——第 i 个交换反应中, 液相第 j 个物种的计量系数;

β_{ik} ——第 i 个交换反应中, 固相第 k 个物种的计量系数。

相应于 (34) 式反应的平衡条件为

$$\sum_{j=1}^S a_{ij} \mu_j + \sum_{k=1}^M \beta_{ik} \mu_k = 0 \quad (35)$$

式中, μ_j ——液相第 j 个物种的化学势;

μ_k ——固相第 k 个物种的化学势。

显然, 在温度 T 时, 对第 i 个交换反应的平衡常数为

$$K_i(T) = \exp \left[- \frac{\left(\sum_{j=1}^S a_{ij} \mu_j^0 + \sum_{k=1}^M \beta_{ik} \mu_k^0 \right)}{RT} \right] \\ = \prod_{j=1}^S (a_j)^{a_{ij}} \prod_{k=1}^M (\alpha_k)^{\beta_{ik}} \quad (36)$$

(36) 式可表示为反应进度形式

$$K_i = \prod_{j=1}^S \left[\frac{\gamma_j \left(n_j^0 + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i \right)}{\sum_{j=1}^S \left(n_j^0 + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i \right)} \right]^{a_{ij}} \times \\ \times \prod_{k=1}^M \left[\frac{\gamma_k \left(n_k^0 + \sum_{i=1}^R \beta_{ik} \xi_i \right)}{\sum_{k=1}^M \left(n_k^0 + \sum_{i=1}^R \beta_{ik} \xi_i \right)} \right]^{\beta_{ik}} \quad (37)$$

式中 i —— 1, 2, ..., R , 代表交换反应;

γ_j —— $\gamma_j(\xi)$, 为液相参与物 j 的活度系数;

γ_k —— $\gamma_k(\xi)$, 为固相参与物 k 的活度系数;

$$\frac{n_j^0 + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i}{\sum_{j=1}^S \left(n_j^0 + \sum_{i=1}^R \alpha_{ij} \xi_i \right)} = x_j^i, \text{ 为液相中 } i$$

时间后第 j 个物种的摩尔分数;

$$\frac{n_k^0 + \sum_{i=1}^R \beta_{ik} \xi_i}{\sum_{k=1}^M \left(n_k^0 + \sum_{i=1}^R \beta_{ik} \xi_i \right)} = x_k^i, \text{ 为固相中 } i$$

时间后第 k 个物种的摩尔分数;

ξ ——反应进度矢量。

从(37)式可知, 要求解方程组, 必要知道活度系数与浓度的关系。通常液相活度系数 γ_j 可通过改进的Debye-Hückel方程

$$\ln \gamma_j = - \frac{-Az_j^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_j \sqrt{I}} + b_j I \quad (38)$$

加以确定。其中 a_j 和 b_j 为双参数, 可通过实验确定。

固相中组分活度系数 γ_k , 难以实验测算, 常采用近似方法加以解决。在此, 仅介绍利用超额函数模型的近似方法。对二元有两个参量的wilson方程

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^M X_i \ln \left[\sum_{j=1}^M \Lambda_{ij} X_j \right] \quad (39)$$

式中 ΔG^E ——超额自由能;

Λ_{ij} ——二元相互作用系数。

对(39)式两端进行微分得

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^M X_j \Lambda_{ij} \right] - \\ - \sum_{k=1}^M \left[\frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^M X_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (40)$$

这里, 只有二元相互作用系数 Λ_{kj} 和 Λ_{ki} 出现, 而参量 Λ_{ii} 、 Λ_{jj} 、 Λ_{kk} 等均等于 1。这种利用超额函数的模型, 本来出自“无热溶液理论”。由于离子交换树脂体系的混合热是很小的。所以, 该模型能较好地运用于离子交换树脂体系。

应用平衡系数的概念, (36) 式可写成

$$K_i = K_i \prod_{k=1}^M \gamma_k^{\beta_{ik}} \quad (41)$$

其中

$$K_i = \prod_{j=1}^S (a_j)^{a_{ij}} \prod_{k=1}^M (X_k)^{\beta_{ik}} \quad (42)$$

从(42)式可知, 液相参与物的活度系数可以

测算，故 κ_i 容易实验确定。

将方程 (40) 代入方程 (41) 的对数式得

$$\ln \kappa_i = \ln K_i - \sum_{k=1}^M \beta_{ik} \left[1 - \ln \left(\sum_{l=1}^M X_l \Lambda_{kl} \right) - \sum_{n=1}^M \left(\frac{X_n \Lambda_{nk}}{\sum_{l=1}^M X_l \Lambda_{nl}} \right) \right] \quad (43)$$

由于平衡系数 X_i 是由 X_1, X_2, \dots, X_k 等单值确定的。所以，(43)式中的 κ_i 和 ν_k 均为实验可测值。而且， β_{ik} 是已知的反应计量系数。只有 K_i 和 Λ_k 两个参量，可通过回归函数

$$F = \sum_{i=1}^R \left(\frac{K_i^{\text{实验值}} - K_i^{\text{真值}}}{K_i^{\text{实验值}}} \right)^2 \quad (44)$$

使其趋于最小值可加以确定。计算程序设计

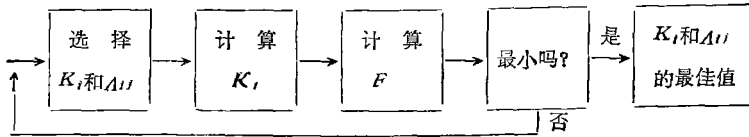


图 1 计算程序示意图

图解如图 1。

随着离子交换技术不断的发展，反应的平衡热力学理论，必将逐步形成完整的理论体系。本文所讨论的基本概念、基本原理和基本表达式，对阳离子交换或阴离子交换过程均是等效的。致于二元或多元离子交换平衡的实例，在有关文献中不难见到。采用离子摩尔分数作为浓度的单位，不仅符合国际单位制的要求，而且势必有益于理论体系的规范化。

致谢 本文曾得到张邦华教授给予热情指导和鼓励，邓国才副教授曾提供部分素材，特一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 郑宝贤, 化学通报, 1985, 8, 60.
- [2] Prigogine, I., "Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd edn., Wiley-Interscience, New York, Ny, 1967.
- [3] Sengupta, M., et al., "Ion Exchange and Membranes" 1973, Vol. 1, 149—157.
- [4] Толмачев А.М., Журнал Физической Химии, 1985, No. 11, 2764—2768.
- [5] 徐和德, 离子交换与吸附, 1987, 3, 54—61.
- [6] 山边武郎, 妹尾学, "イオン交換樹脂膜", 1982, 61.
- [7] Chakravarti, A. K., Reactive Polymers, 1988, 8, 68.
- [8] 陶祖貽, 化学通报, 1988, 7, 12.
- [9] Gaines, G. L. Thomas, H. C., J. Chem. Phys., 1953, 21, 713.
- [10] Barrer, R. M., Klinowski, J., J. C. S. Faraday Trans., 1974, 1, 70, 2080.

Quasi-Static Equilibria of Ion Exchange Reaction

Zheng Baoxian

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Summary In this paper, the ion exchange equilibria of binary system and polybasic system are discussed in a systematic way. The ion exchange reaction is the heterogeneous reaction, and therefore the ion activity coefficients in solid-phase are the key to the question for solving the equilibrium problems of ion exchange reaction.

Key words Activity quotient, Equilibrium quotient, Excess function.