

• 研究论文 •

298.15 K $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的电动势法测定及 离子相互作用模型的研究

张爱芸^{*,a,c} 姚 燕^b

(^a 河南理工大学 焦作 454000)

(^b 中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

(^c 黑龙江科技学院 哈尔滨 150027)

摘要 测定了 298.15 K 下, 无液接电池 $\text{Li-ISE} | \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7(m_{\text{A}})(\text{aq.}), \text{MgCl}_2(m_{\text{B}})(\text{aq.}) | \text{AgCl/Ag}$ 的电动势, 利用测定结果计算了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系离子强度在 $0.05 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内, 不同 MgCl_2 离子强度分数的溶液中 LiCl 的平均活度系数, 并给出了其随离子强度 I , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 Mg^{2+} 浓度的变化规律. 结合以往关于该体系和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系的等压研究结果, 用迭代和多元线性回归方法对 $\text{Li}^+ \text{-Mg}^{2+} \text{-Cl}^- \text{-B}_4\text{O}_7^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ 体系的离子相互作用模型进行了研究. 具体方法为考虑了该体系在不同的总硼浓度范围 H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 四种含硼化合物的存在以及各硼化合物间的化学平衡, 以修正了的 Pitzer 渗透系数方程和活度系数方程为基础, 对该体系的等压法和电动势法研究结果进行最小二乘拟合, 拟合的标准偏差为 0.0167, 用该模型计算的该体系的渗透系数、活度系数与实验值基本一致.

关键词 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系; 电动势法; 等压法; 平均活度系数; 离子相互作用模型

Thermodynamic Studies by Electromotive Force Method and Ion Interaction Model for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ System at 298.15 K

ZHANG, Ai-Yun^{*,a,c} YAO, Yan^b

(^a Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000)

(^b Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(^c Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027)

Abstract Values of electromotive force of the cell without liquid junction $\text{Li-ISE} | \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7(m_{\text{A}})(\text{aq.}), \text{MgCl}_2(m_{\text{B}})(\text{aq.}) | \text{AgCl/Ag}$ were determined at 298.15 K. The mean activity coefficients of LiCl in the system with ionic strengths from 0.05 to $3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ at different ion strength fraction Y_{B} of MgCl_2 have been calculated, together with the tendencies of these values along with the ion strengths and the concentrations of Mg^{2+} and $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ of the system. While the ion interaction model was studied, the experimental data were not only from this electromotive force study for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, but also from the isopiestic studies for systems $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$. The species of boric acid H_3BO_3 and borate anions $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ and $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ have been taken into account in different total boron concentrations. To consider the stoichiometric molality equilibrium constants for the formation of the aqueous species containing boron, Pitzer's osmotic equation and activity equation have been modified slightly to represent the system, and the ion interaction parameters have been obtained using multiple regression analysis. The standard deviation of the calculated and experimentally determined activity

* E-mail: dr_zay2004@yahoo.com.cn

Received May 11, 2005; revised September 12, 2005; accepted November 12, 2005.

国家自然科学基金(No. 29871034)和黑龙江省教育厅科学技术研究(No. 10551270)资助项目.

coefficients of LiCl in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system was 0.0167, which reflects that the set up model for the system with boron was adaptable to this four ion system.

Keywords $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system; electromotive force; isopiestic; mean activity coefficients; ion interaction model

我国西部地区特有的多类型的、面积广阔的盐湖卤水大多数是一个高盐度的多组分水盐体系, 并且富含硼、锂和镁等矿物资源, 其中硫酸镁亚型盐湖是提取锂的主要液体矿物资源, 该类型盐湖镁、锂的含量比大, 但硼的存在增加了卤水中物种相互作用的复杂性, 给盐类的纯化、分离加工带来了难度. 为此对含有锂、镁、氯及硼酸根体系的热力学性质、粒子间的相互作用及理论表述的深入研究, 对建立我国盐湖卤水体系热力学预测模型以及盐湖资源的合理开发利用具有重要意义.

我们对不含硼的盐湖卤水的主要离子体系及其含锂离子体系的热力学性质进行了系统的研究^[1~7]. 关于含硼酸盐的体系, 杨家振等^[8,9]用电动势法研究了在低总硼浓度 ($<0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 范围内 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-LiB(OH)}_4\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质. 由于在硼酸盐水溶液中总硼浓度高于 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 硼酸根会发生聚合和解聚反应, 生成多种硼氧配阴离子^[10,11], 这就为其热力学性质和模型的研究带来了困难, 广泛浓度范围内的含硼水盐体系热力学性质的研究报道很少. 姚燕等^[12~14]曾分别以电动势法和等压法研究了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系总硼浓度高达 $12 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的热力学性质, 并在较高总硼浓度范围内考虑多种硼氧配阴离子的存在, 求取了物种生成反应的化学计量平衡常数, 用离子相互作用模型较好地描述了所研究体系的性质. 并曾以等压法研究了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系低离子强度范围内的热力学性质^[15], 为了加强关于该体系热力学性质的了解, 我们采用电动势法对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的性质进行了研究.

我们用自制的锂离子选择性电极和 Ag/AgCl 电极组成的电极池测定了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系不同 MgCl_2 浓度溶液的平衡电动势, 计算了混合溶液中 LiCl 的平均活度系数, 给出了其与离子强度和主要离子浓度的变化规律. 在模型研究方面, 将该体系的电动势法研究结果结合该体系和 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系的等压研究结果, 将电动势法和等压法两种方法的实验结果共同处理求取了各硼物种间的 Pitzer 离子作用参数, 硼物种相互转换的化学计量平衡常数.

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

实验所用水均为电导率小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的二

次去离子水. 北京新华试剂厂生产的分析纯 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 在二次水中经过二次重结晶后配成实验储备液. 实验储备液的标定采用两种方法相对照, 首先用甘露醇法对 B_2O_3 进行重量滴定法标定, 三个平行样的相对偏差小于 0.05%; 再用盐酸滴定法标定 Li_2O , 三个平行样的相对偏差小于 0.05%. 用这两种分析方法确定的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 储备液的浓度的相对偏差小于 0.05%. 分析中所用的 HCl(aq.) 和 NaOH(aq.) 分别用三个不同浓度的标准硼砂溶液进行标定, 相对偏差均不大于 0.05%. 北京红星化工厂生产的分析纯的 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和北京化工厂生产的分析纯 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 经过二次重结晶后配成实验溶液, 这两种溶液的标定采用 AgCl 重量法, 三个平行分析结果的相对偏差小于 0.05%.

1.2 实验仪器

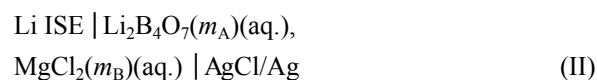
实验所用锂离子选择性电极 Li-ISE (Lithium Ion Selective Electrode) 为自制, Ag/AgCl 电极为热解电解型, 电池装置构成形式类似文献[12]. 用成都仪器厂制造的 HS-6 型恒温水浴控制溶液温度恒定在 $(25 \pm 0.02)^\circ\text{C}$. 以美国 Orion901 离子计测量电池电动势, 精度为 0.1 mV. 实验中质量的测定采用德国 Sartorius 电子天平, 天平的精度为 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g}$.

1.3 实验方法

电极性能测试的电动势池为:



混合溶液平衡电动势测定的电池构成如下:



为了提高实验的可靠性, 实验采用两支 AgCl/Ag 电极同时进行, 同时, 电极性能的测定与混合溶液的测定穿插进行, 每个混合溶液的线性响应斜率 k 和标准电动势 E_0 都是由离子强度大于和小于混合溶液离子强度的至少三个 LiCl 纯溶液的浓度和标准电动势计算获得. 所有的测定按 LiCl 溶液浓度由低到高的顺序进行, 电池电动势的测量是在实验溶液恒温以后, 每 6 min 读取一个电位值, 连续 5 个读数的偏差小于 0.1 mV, 说明溶液达到了电位平衡, 5 个电位的平均值为平衡电动势.

2 结果和讨论

2.1 电极对的热力学响应

由电池(I)测定的离子强度在 $0.005 \sim 3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ LiCl 溶液各浓度区间的线性响应斜率 k 和标准电动势 E_0 值列于表 1, LiCl 浓度区间的 k 值和 E_0 的计算采用下式:

$$E_{\text{LiCl}} = E_0 + k \ln a_{\pm\text{LiCl}}^2 = E_0 + k \ln(m_0^2 \gamma_{\pm\text{LiCl}}^2) \quad (1)$$

式中 $a_{\pm\text{LiCl}}$ 和 $\gamma_{\pm\text{LiCl}}$ 分别表示 LiCl 纯溶液的平均活度和平均活度系数, 纯的 LiCl 溶液 25°C 时的活度系数取自 NBS 数据^[16], m_0 为 LiCl 溶液的浓度, E_{LiCl} 为 LiCl 纯溶液的平衡电动势值, LiCl 纯溶液的标准电动势和线性响应斜率列于表 1, 由表可见 LiCl 溶液的平衡电动势与线性响应电动势的标准偏差均小于 0.5 mV , 说明实验所使用的电极对具有良好的线性能斯特响应。

表 1 Li-ISE-Ag/AgCl 电极对的标定

Table 1 Results of calibration of the electrode pair Li-ISE-Ag/AgCl

$m_{\text{LiCl}}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	k^a	E_0/mV	SD/mV	R
0.0058~0.0571	25.8711	239.9322	0.36	1.000
0.0128~0.1004	25.8482	240.2279	0.09	1.000
0.0058~0.4986	25.7933	239.8008	0.33	1.000
0.2472~0.7035	25.1229	237.9025	0.42	1.000
0.7035~0.9975	25.2961	238.0374	0.18	1.000
0.0128~1.9969	25.1368	234.6188	0.25	1.000
0.9975~2.9763	25.1243	237.1243	0.09	1.000
0.0058~2.9763	25.2053	235.4678	0.28	1.000

^a 理论 k 值为 25.69.

2.2 实验混合溶液中 LiCl 的平均活度系数

混合溶液实验点均匀分布在液相区(图 1), 所测定 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2(\text{B})\text{-H}_2\text{O}$ 混合溶液的 MgCl_2 的离子强度分

数 Y_B 分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95 和 0.99, 各不同 Y_B 值的混合溶液的平衡电动势列于表 2. LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 MgCl_2 混合溶液中活度系数的计算采用下式:

$$E_{\text{LiCl}} = E_0 + k \ln(a_{\text{Li}} a_{\text{Cl}}) = E_0 + k \ln(m_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7} m_{\text{MgCl}_2} \gamma_{\text{Li}} \gamma_{\text{Cl}})$$

$$\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}} = (E_{\text{混}} - E_0)/2k - 1/2 \ln(4m_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7} m_{\text{MgCl}_2}) \quad (2)$$

其中 $E_{\text{混}}$ 是混合溶液的平衡电动势, m 代表其下标物种的浓度, a_{Li} 和 a_{Cl} 分别为 Li^+ 和 Cl^- 的活度, γ_{Li} 和 γ_{Cl} 分别为 Li^+ 和 Cl^- 的活度系数, $\gamma_{\pm\text{LiCl}}$ 为 LiCl 平均活度系数, 其计算结果列于表 2, 由表可知, 在同一 Y_B 下, 其值与离子强度的关系为, 当 Y_B 值较小时, 随着离子强度的增大, LiCl 的平均活度系数减小; Y_B 值较大时, 随着离子强度的增大, 其值有增大的趋势. LiCl 的平均活度系数与 Mg^{2+} 离子和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 离子浓度的关系为: Y_B 值较小时, Mg^{2+} 离子和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 离子浓度的增加, 使 LiCl 的平均活度系数减小, 而当 Y_B 值增大时, 其值上升. 这种增大的趋势说明随 Mg^{2+} 离子浓度的增大, LiCl 平均活度系数增大。

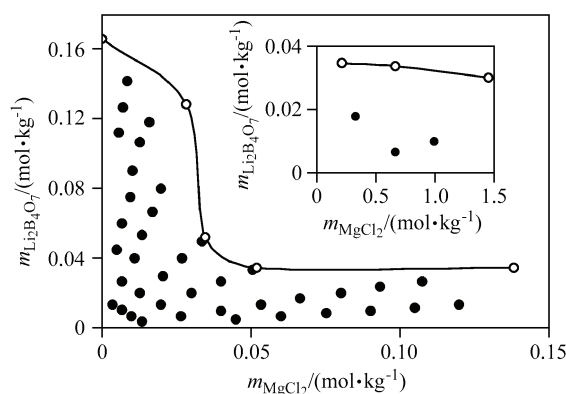


图 1 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系电动势法实验溶液的浓度组成(插图为高离子强度实验溶液的浓度组成)

Figure 1 The concentration distribution of experimental points of the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 298.15 K (the concentration distribution of experimental points at high ion strength was illustrated in the inset)

表 2 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的平衡电动势及 LiCl 的平均活度系数

Table 2 The mean activity coefficients of LiCl in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K

No.	$I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	Y_B	$m_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{MgCl}_2}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$E_{\text{混}}/\text{mV}$	$\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}}$
1	0.05	0.2	0.0133	0.0035	10.1	-0.1448
2		0.4	0.0101	0.0068	19.9	-0.1497
3		0.6	0.0066	0.0100	19.1	-0.1504
4		0.8	0.0034	0.0134	24.4	-0.1435
5	0.1	0.2	0.0266	0.0066	41.8	-0.2128
6		0.4	0.0200	0.0129	51.6	-0.2111
7		0.6	0.0133	0.0200	52.3	-0.2129
8		0.8	0.0066	0.0266	55.8	0.0604

续表

No.	$I/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	Y_B	$m_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_{\text{MgCl}_2}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$E_{\text{测}}/\text{mV}$	$\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}}$
9	0.15	0.1	0.0450	0.0050	46.9	-0.2374
10		0.2	0.0400	0.0111	64.4	-0.2354
11		0.4	0.0297	0.0204	72.8	-0.2279
12		0.6	0.0200	0.0302	72.6	-0.2283
13		0.8	0.0100	0.0398	61.9	-0.2269
14		0.9	0.0050	0.0449	44.4	-0.2796
15	0.2	0.1	0.0600	0.0067	58.5	-0.3010
16		0.2	0.0533	0.0134	73.3	-0.3014
17		0.4	0.0401	0.0268	84.2	-0.2935
18		0.6	0.0268	0.0400	84.0	-0.2962
19		0.8	0.0134	0.0533	73.1	-0.3020
20		0.9	0.0068	0.0600	58.5	-0.3023
21	0.25	0.1	0.0749	0.0094	70.8	-0.3470
22		0.2	0.0666	0.0169	83.2	-0.3377
23		0.4	0.0500	0.0335	94.3	-0.3221
24		0.6	0.0333	0.0505	94.4	-0.3204
25		0.8	0.0167	0.0665	83.2	-0.3283
26		0.9	0.0084	0.0754	68.7	-0.3253
27	0.3	0.1	0.0900	0.0102	77.3	-0.3528
28		0.2	0.0800	0.0199	91.6	-0.3506
29		0.8	0.0201	0.0802	92.2	-0.3395
30		0.9	0.0100	0.0903	77.5	-0.3342
31	0.35	0.05	0.1122	0.0058	72.0	-0.2854
32		0.1	0.1066	0.0126	86.7	-0.3654
33		0.8	0.0234	0.0933	100.3	-0.3352
34		0.9	0.0118	0.1050	85.4	-0.3391
35	0.4	0.05	0.1267	0.0072	75.9	-0.3799
36		0.8	0.0267	0.1076	109.2	-0.3007
37		0.9	0.0135	0.1200	92.5	-0.3356
38	0.45	0.05	0.1417	0.0085	81.7	-0.4553
39	1	0.95	0.0180	0.3278	142.6	-0.0136
40	2	0.99	0.0066	0.6592	120.1	-0.2518
41	3	0.99	0.0099	0.9858	148.9	-0.1320

3 离子相互作用模型

对于该体系的离子相互作用模型我们沿用了文献[13~15]中的方法, 在不同的总硼浓度范围考虑了不同硼物种的转化平衡. 将等压法研究结果、电动势法的研究结果以及物种生成反应的化学计量平衡常数三者相结合, 共同拟合出一套 Pitzer 离子相互作用参数, 扩

大了参数的适用范围. 对于该 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的描述, 考虑了 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, Mg^{2+} , Cl^- 和 Li^+ 多种离子的相互作用, 分别简单表示为 B, B3, B4, Mg, Cl 和 Li. 为了模型的简化, 忽略了 H_3BO_3 与其它离子的相互作用. 对于该体系中 Li^+ 和 Cl^- 的活度系数存在如下的关系:

$$\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}} = (\ln \gamma_{\text{Li}} + \ln \gamma_{\text{Cl}})/2 \quad (3)$$

其中 γ_{Li} , γ_{Cl} 和 $\gamma_{\pm\text{LiCl}}$ 的含义同上. $\ln \gamma_{\text{Li}}$ 和 $\ln \gamma_{\text{Cl}}$ 在这一混合电解质溶液中的 Pitzer 方程的表达式分别为式(4)和式(5). 为了准确地描述 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2(\text{B})\text{-H}_2\text{O}$ 体系的性质, 引入了 $\beta^{(2)}$, 用于描述 Li^+ , Mg^{2+} 与 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 之间的缔合作用. 对于 2-2 价或高价非对称性电解质溶液其 a_2 值可在 3~50 之间^[17]. 我们的研究发现对于含硼酸盐体系 a_2 值为 3.5 时获得的模型偏差最小^[13-15], 其值应

用于该体系仍然可以获得较小的拟合标准偏差. 对于常数 a_1 和 b 分别取 1.4, 1.2, 其 Debye-Hückle 参数 $A^\phi = 0.3915$. 其中离子强度 $I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2$, $z = \sum_i m_i |z_i|$, z 代表粒子的电荷数, $\beta^{(1)}$, C^ϕ , θ 分别为其下标物种的二粒子相互作用参数, m 为其下标物种的浓度, ψ 为其下标物种的三粒子相互作用参数, ${}^E\theta_{ij}(I)$ 为其下标物种相互作用的高价静电项. 溶液渗透系数方程见文献[13].

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Li}} = & F + m_{\text{B}} [2\beta_{\text{Li,B}}^{(0)} + 2\beta_{\text{Li,B}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + ZC_{\text{Li,B}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{B3}} [2\beta_{\text{Li,B3}}^{(0)} + 2\beta_{\text{Li,B3}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + ZC_{\text{Li,B3}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B3}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{B4}} [2\beta_{\text{Li,B4}}^{(0)} + 2\beta_{\text{Li,B4}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + ZC_{\text{Li,B4}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B4}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{Cl}} [2\beta_{\text{Li,Cl}}^{(0)} + 2\beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + ZC_{\text{Li,Cl}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{Cl}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{B}} m_{\text{B3}} \psi_{\text{Li,B,B3}} + m_{\text{B}} m_{\text{B4}} \psi_{\text{Li,B,B4}} + m_{\text{B3}} m_{\text{B4}} \psi_{\text{Li,B3,B4}} + \\ & m_{\text{B}} m_{\text{Cl}} \psi_{\text{B,Cl,Li}} + m_{\text{B3}} m_{\text{Cl}} \psi_{\text{B3,Cl,Li}} + m_{\text{B4}} m_{\text{Cl}} \psi_{\text{B4,Cl,Li}} + \\ & m_{\text{Mg}} [(2\theta_{\text{Li,Mg}} + 2\theta_{\text{Mg,Li}}(I)) + \\ & m_{\text{Mg}} (m_{\text{Cl}} \psi_{\text{Li,Mg,Cl}} + m_{\text{B}} \psi_{\text{Mg,Li,B}} + m_{\text{B3}} \psi_{\text{Mg,Li,B3}} + m_{\text{B4}} \psi_{\text{Mg,Li,B4}}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B}} C_{\text{Mg,B}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B3}} C_{\text{Mg,B3}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B3}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B4}} C_{\text{Mg,B4}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B4}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{Cl}} C_{\text{Mg,Cl}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{Cl}}|^{1/2})] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Cl}} = & F + m_{\text{Li}} [2\beta_{\text{Li,Cl}}^{(0)} + 2\beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + 2ZC_{\text{Li,Cl}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{Cl}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{Mg}} [2\beta_{\text{Mg,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) + \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(2)} g'(-a_2 I^{1/2}) + 2ZC_{\text{Mg,Cl}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{Cl}}|^{1/2})] + \\ & m_{\text{B}} (2\theta_{\text{B,Cl}} + m_{\text{Li}} \psi_{\text{B,Cl,Li}} + m_{\text{Mg}} \psi_{\text{B,Cl,Mg}}) + \\ & m_{\text{B3}} (2\theta_{\text{B3,Cl}} + m_{\text{Li}} \psi_{\text{B3,Cl,Li}} + m_{\text{Mg}} \psi_{\text{B3,Cl,Mg}}) + \\ & m_{\text{B4}} (2\theta_{\text{B4,Cl}} + m_{\text{Li}} \psi_{\text{B4,Cl,Li}} + m_{\text{Mg}} \psi_{\text{B4,Cl,Mg}}) + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{Mg}} \psi_{\text{Li,Mg,Cl}} + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{B}} ZC_{\text{Li,B}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{B3}} ZC_{\text{Li,B3}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B3}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{B4}} ZC_{\text{Li,B4}}^\phi / (2 |z_{\text{Li}} z_{\text{B4}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B}} ZC_{\text{Mg,B}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B3}} ZC_{\text{Mg,B3}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B3}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Mg}} m_{\text{B4}} ZC_{\text{Mg,B4}}^\phi / (2 |z_{\text{Mg}} z_{\text{B4}}|^{1/2}) \end{aligned} \quad (5)$$

其中:

$$\begin{aligned} F = & f^r + 2m_{\text{Li}} m_{\text{B}} \beta_{\text{Li,B}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + 2m_{\text{Li}} m_{\text{B3}} \beta_{\text{Li,B3}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + \\ & 2m_{\text{Li}} m_{\text{B4}} [\beta_{\text{Li,B4}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + \beta_{\text{Li,B4}}^{(2)} g'(-a_2 I^{1/2})] / I + \\ & 2m_{\text{Mg}} m_{\text{B}} [\beta_{\text{Mg,B}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + \beta_{\text{Mg,B}}^{(2)} g'(-a_2 I^{1/2})] / I + \\ & 2m_{\text{Mg}} m_{\text{B3}} [\beta_{\text{Mg,B3}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + \beta_{\text{Mg,B3}}^{(2)} g'(-a_2 I^{1/2})] / I + \\ & 2m_{\text{Mg}} m_{\text{B4}} [\beta_{\text{Mg,B4}}^{(1)} g'(-a_1 I^{1/2}) / I + \beta_{\text{Mg,B4}}^{(2)} g'(-a_2 I^{1/2})] / I + \\ & 2m_{\text{B}} m_{\text{B4}} {}^E\theta_{\text{B,B4}}'(I) + 2m_{\text{B4}} m_{\text{B3}} {}^E\theta_{\text{B3,B4}}'(I) + m_{\text{Li}} m_{\text{Mg}} {}^E\theta_{\text{Mg,Li}}'(I) \end{aligned} \quad (6)$$

$$f^r = -A^\phi [I^{1/2} / (1 + 1.2I^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2})] \quad (7)$$

我们对该体系的 50 组等压研究结果和本研究 41 组电动势的研究结果, 并结合 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系等压研究的 22 组和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系的 26 组实验结果一起处理, 在不同总硼浓度范围内, 结合物种生成反应并考虑溶剂水的变化, 计算溶液中各物种浓度, 同时不仅可以计算体系水活度、渗透系数, 还可以计算 LiCl 的平均活度系数. 求得 Pitzer 离子相互作用参数和拟合的标准

偏差, 以及物种转化平衡常数 k_{m1} 和 k_{m2} .

按照这样的方法, 作者用等压和电动势法数据, 获得了关于 B(OH)_4^- , $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, Mg^{2+} , Cl^- 和 Li^+ 的离子相互作用参数, 模型的标准偏差为 0.0167, 见表 3. 利用该模型计算获得的溶液中 LiCl 平均活度系数的计算值与实验值的偏差见图 2.

表 3 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的离子相互作用参数^a
Table 3 Ion interaction parameters of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 298.15 K^a

Species	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	
Li, B	8.3238	−21.0349		80.3502	
Li, B ₃	−238.4353	60.6612		−123.1325	
Li, B ₄	16.6548	28.6663	−56.6914	2.3481	
Mg, B	−1.6026	84.7966	462.8415	−966.4820	
Mg, B ₃	3.9046	−265.4885	−478.3696	−4472.0740	
Mg, B ₄	−20.8578	−62.4027	2765.5548	−51.0387	
Li, Cl	0.2082 ^[4]	−0.0726 ^[4]		−0.00424 ^[4]	
Mg, Cl	−1.2814	9.7488		−14.0178	
	θ		Ψ_{Li}	Ψ_{Mg}	
B, B ₃	291.1626		374.1360	6150.3496	
B ₃ , B ₄	−257.6037		−149.6403	39281.6881	
B, B ₄	167.8064		48.1916	−16703.7988	
B, Cl	−1.7255		−44.3352	1064.8905	
B ₃ , Cl	185.3567		77.7749	2518.6315	
B ₄ , Cl	−15.9614		−10.5183	−1694.5963	
	θ	Ψ_{Cl}	Ψ_{B}	Ψ_{B_3}	Ψ_{B_4}
Li, Mg	−122.3948	15.5110	−678.3113	1426.2864	1409.6056

^a $k_{m1}=0.0023$; $k_{m2}=0.0010$; SD=0.0167.

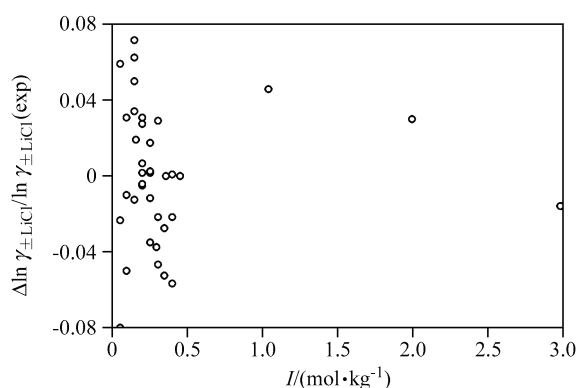


图 2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 298.15 K 时 $\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}}$ 计算值与实验值的相对偏差

Figure 2 Relative deviations of the calculated $\ln \gamma_{\pm\text{LiCl}}$ from the experimental data for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 298.15 K

4 结论

用自制的锂离子选择性电极和 Ag/AgCl 电极组成的电极池测定了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系离子强度由

0.05~3 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液不同 MgCl_2 浓度溶液的平衡电动势, 计算了混合溶液中 LiCl 的平均活度系数, 给出了其与离子强度和主要离子浓度的变化规律. 在模型研究方面, 将该体系的电动势法研究结果结合该体系和 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系的等压研究结果, 共同拟合一套 Pitzer 参数. 并对原 Pitzer 方程进行修正, 增加了 $\beta^{(2)}$ 系数项来描述化合物间的缔和作用; 并对原方程中的常数 a_2 调整到 $3.5 \text{ mol}^{1/2}\cdot\text{kg}^{-1/2}$. 对该含硼体系考虑了 B(OH)_4^- , $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, H_3BO_3 四种含化合物, 同时结合各硼物种间存在相互转换的化学平衡. 运用迭代和最小二乘拟和的方法求取了合理的物种间相互转换的化学计量平衡常数, 和溶液中各物种的二离子和三离子相互作用参数. 计算了该混合体系中 LiCl 的平均活度系数. 这样将等压法和电动势法的研究结果联合处理, 使获得的模型参数达到热力学的一致性及适用广泛的范围, 为建立含硼、锂的复杂盐湖卤水体系的热力学模型打下了基础.

References

- 1 Yao, Y.; Sun, B.; Song, P.-S.; Zhang, Z.; Wang, R.-L.; Chen, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1992**, *50*, 839 (in Chinese). (姚燕, 孙柏, 宋彭生, 张忠, 王瑞陵, 陈敬清, 化学学报, **1992**, *50*, 839.)
- 2 Wang, R.-L.; Yao, Y.; Zhang, Z.; Wu, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **1993**, *51*, 534 (in Chinese). (王瑞陵, 姚燕, 张忠, 吴国梁, 化学学报, **1993**, *51*, 534.)
- 3 Yao, Y.; Wang, R.-L.; Ma, X.-C.; Song, P.-S. *J. Therm. Anal.* **1995**, *45*, 117.
- 4 Song, P.-S.; Yao, Y.; Li, J. *Prog. Chem.* **2000**, *12*, 255 (in Chinese). (宋彭生, 姚燕, 李军, 化学进展, **2000**, *12*, 255.)
- 5 Song, P.-S.; Yao, Y. *Calphad* **2001**, *25*, 329.
- 6 Yao, Y.; Song, P.-S.; Zhang, J. *Oceanol. Limnol. Sin.* **1999**, *30*, 6 (in Chinese). (姚燕, 宋彭生, 张契, 海洋与湖沼, **1999**, *30*, 6.)
- 7 Yao, Y.; Song, P.-S.; Wang, R.-L.; Long, G.-M. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2004 (in Chinese). (姚燕, 宋彭生, 王瑞陵, 龙光明, 化学学报, **2002**, *60*, 2004.)
- 8 Yang, J. Z.; Sun, B.; Song, P. S. *J. Chem. Thermodyn.* **2000**, *32*, 352~353, 69.
- 9 Yang, J. Z.; Song, P. S.; Wang, D. B. *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1343.
- 10 Ingri, N.; Lagerstrom, G.; Frydman, M.; Stillen, L. G. *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1034.
- 11 Felmy, A. R.; Weare, J. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 2771.
- 12 Tian, H.-B.; Yao, Y.; Song, P.-S. *Chem. Res. Appl.* **2000**, *12*, 403 (in Chinese). (田海滨, 姚燕, 宋彭生, 化学研究与应用, **2000**, *12*, 403.)
- 13 Zhang, A. Y.; Yao, Y.; Li, L. J.; Song, P. S. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 101.
- 14 Zhang, A.-Y.; Yao, Y.; Song, P.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 1934 (in Chinese). (张爱芸, 姚燕, 杨吉民, 宋彭生, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 1934.)
- 15 Zhang, A.-Y.; Yao, Y.; Song, P.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1089 (in Chinese). (张爱芸, 姚燕, 宋彭生, 化学学报, **2004**, *62*, 1089.)
- 16 Harner, W. J.; Wu, Y. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 1063.
- 17 Rard, J. A. *J. Solution Chem.* **1990**, *19*, 525.

(A0505111 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)