

Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系及 次级体系 298.15K 时的热化学研究

李积才* 曾忠民 王鲁英

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘要 用连续滴定量热法研究 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系及次级体系 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O、Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 和 K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 298.15K 时在离子强度为 15~0.1 范围内的比热容和稀释热, 并结合 Debye-Hückel 焓极限公式研究离子强度在 15~0.0001 范围内的表现摩尔焓。

关键词 盐卤体系, 热容, 稀释热, 表现摩尔焓

在电解质溶液热化学领域, 有关单一电解质水溶液热化学的研究报道较多, 基于 Debye-Hückel 理论推导的极限公式在单一电解质稀溶液焓的研究中得到广泛应用, Pitzer 的半经验理论比较满意地解决了单一电解质溶液的焓和热容计算问题。但对多元电解质溶液热容、稀释热和表现摩尔焓等的热化学研究迄今未见文献报道, 因此, 这方面的研究是溶液热化学研究的一个新课题。本文采用滴定量热法研究了四元盐卤体系 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 及次级体系 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O、Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 和 K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 在 298.15K 时不同离子强度下的比热容和稀释热, 将 Debye-Hückel 焓极限公式应用到多元电解质稀溶液 ($I < 0.1$) 的表现摩尔焓研究中, 获得了从高离子强度到低离子强度范围内的表现摩尔焓值。

我国盐湖资源大规模开发利用已提到日程上, 生产工艺中需要盐卤多元体系的热化学数据。利用盐湖卤水蓄热的太阳池获得太阳能, 用以供热、发电以及盐卤的分离、提纯等盐化工业, 是正在发展的一项盐湖资源和太阳能利用技术, 研究盐卤多元体系的热化学、积累热化学数据、掌握热化学变化规律对研究和利用太阳池蓄能及盐湖资源的开发利用有重要的实用价值; 对盐湖化学和电解质溶液热化学的发展有理论意义。

1 实验

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器设备 瑞典 LKB8700-1 型精密滴定量热仪和二级恒温水浴 (一级 25.00±0.15℃, 二级 25.00±0.01℃)。用盐酸与三羟甲基氨基甲烷 (即 THAM, 简称 Tris) 的质子化反应作为标准反应来标定仪器, 先将纯度为 99.94% 的 THAM (ENK 进口分装, 上海化学试剂采购供应站) 配成 0.1000mol/L 的溶液^[1,2], 取 50mL 装入量热反应瓶中, 用 0.1000mol/L 的

盐酸进行滴定量热, 滴定终点的反应热为 $-47.46 \pm 0.04 \text{ kJ/mol}$, 与文献值 $-47.44 \pm 0.05 \text{ kJ/mol}$ ($11.34 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$ ^[2]), -47.53 kJ/mol (-11.36 kcal/mol ^[3]), -47.36 kJ/mol (-11.32 kcal/mol ^[4]) 相吻合.

1.1.2 试剂 分析纯 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 和 MgSO_4 重结晶一次, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 K_2SO_4 在 70°C 烘干, MgSO_4 抽真空干燥备用. 实验用水均系自来水经电渗析脱盐, 再经混合床离子交换树脂处理, 最后经二次蒸馏, 其电导率小于 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/m}$.

1.2 溶液的配制

根据四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及次级体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的相关系^[5], 配制各体系的共饱点溶液, 其组成参见表 1. 其中 I 是摩尔离子强度 $I = (1/2)\sum m_i z_i^2$ (m_i 和 z_i 分别为体系中各离子的质量摩尔浓度和离子电荷数).

表 1 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系及次级体系的组成

盐卤体系	Li_2SO_4 (mol/kg)	K_2SO_4 (mol/kg)	MgSO_4 (mol/kg)	I (mol/kg)
LKM	1.1185	0.3147	2.4118	15.6109
LK	1.2259	0.7767	—	6.0075
LM	1.9786	—	2.3501	15.3362
KM	—	0.8279	1.4758	8.3872

1.3 实验操作

采用分步连续稀释法, 第一步准确量取原溶液 (50.00mL), 置于量热仪的 100mL 量热瓶中, 再将瓶体装入金属密封套内, 在 $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 水浴中恒温 4h, 用蠕动泵恒速向量热瓶中注入 50mL 恒温 ($25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$) 二次蒸馏水进行滴定量热. 同时, 采用两次不同电热功率升温和一次降温法测定稀释前后体系的总体热容 C_1 和 C_2 及牛顿冷却常数 K , 根据式 (1) 和 (2) 计算出稀释体系不同离子强度 I_i 下的比热容 c 和稀释热 ΔH_d ^[6].

$$c = [W(t)]^{-1} \cdot [C_1 - C_0 + (dC_B/dt) \cdot t] \quad (1)$$

$$\Delta H_d = -M^{-1} \cdot \{C(t)[T(t) - T_0] + Kt[T(t) - T_S] + t(dC_B/dt)[T_0 - T_B]\} \quad (2)$$

其中, $W(t)$ 为 t 时刻稀释体系的总重量 (kg); M 为溶液中各溶质的总摩尔数 (mol); $C(t)$ 为滴定 t 时刻体系的总热容 (kJ/K); C_0 为量热瓶热容, 实验测得的常数 (kJ/K); $T(t)$ 为滴定 t 时刻体系的温度 (K); T_0 为滴定起始温度 (K); T_S 为体系平衡温度 (K); T_B 为稀释剂温度 (K); dC_B/dt 为稀释过程中热容的增加速率 (kJ/K·s), $C_B = C_2 - C_1$.

第一步稀释结束后, 再从量热瓶中量取 50mL, 进行第二步稀释, 实验操作与第一步稀释相同; 同理, 进行第三、第四步稀释, 直至溶液的离子强度 I 小于 0.1.

2 结果与讨论

实验测定了四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及次级体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 不同离子强度 I_i 下的比热容 $c(\text{kJ/kg} \cdot \text{K})$, 及从初始离子强度 I_0 稀释到 I_i 的稀释热 $\Delta H_d(\text{kJ/mol})$, 数据列于表 2. 其中 M_i 为稀释体系每 kg H_2O 所含溶质的总摩尔数, ${}^\circ L$ 是平均表观摩尔焓值. 根据测量精度, 稀释热 ΔH_d 和

表观摩尔焓[⊖]*L* 的误差在 0.05kJ/mol 内; 比热容 *c* 的测定由于没有滴定过程, 误差更小.

表 2 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系及次级体系 298.15K 时比热容、稀释热和表观摩尔焓值

<i>I</i> ₀ (mol/kg)	<i>I</i> _i (mol/kg)	<i>M</i> _i (mol/kg)	<i>c</i> (kJ/kg·K)	Δ <i>H</i> _d (kJ/mol)	[⊖] <i>L</i> (kJ/mol)	
Li ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O (LKM)						
15.6109	15.6109	4.3043	2.911	0.00	5.38	
	14.2011	3.9156	2.989	-0.50	4.88	
	13.1635	3.6295	3.049	-0.89	4.49	
	12.0076	3.3108	3.120	-1.25	4.13	
	11.2245	3.0949	3.171	-1.47	3.91	
	10.1807	2.8071	3.241	-1.73	3.65	
	9.0135	2.4853	3.324	-1.97	3.40	
	8.2922	2.2864	3.363	-2.11	3.27	
	7.2355	1.9950	3.448	-2.32	3.06	
	6.2063	1.7112	3.534	-2.48	2.90	
	5.4423	1.5006	3.602	-2.57	2.81	
	4.0011	1.1032	3.726	-2.73	2.65	
	3.0380	0.8376	3.826	-2.83	2.55	
	2.0209	0.5572	3.923	-2.92	2.46	
	1.0082	0.2780	4.033	-3.05	2.33	
	0.7244	0.1997	4.074	-3.11	2.27	
	0.5133	0.1415	4.087	-3.16	2.22	
0.3099	0.0854	4.125	-3.26	2.12		
0.1148	0.0317	4.153	-3.44	1.94		
Li ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O (LK)						
6.0075	6.0075	2.0025	3.341	0.00	-1.39	
	5.0209	1.6736	3.454	0.08	-1.31	
	4.0934	1.3645	3.568	0.22	-1.17	
	3.0777	1.0259	3.688	0.48	-0.91	
	2.0321	0.6774	3.842	0.84	-0.54	
	1.0001	0.3334	3.998	1.22	-0.17	
	0.8016	0.2672	4.019	1.29	-0.10	
	0.6224	0.2075	4.055	1.35	-0.03	
	0.4102	0.1367	4.079	1.45	0.06	
	0.2059	0.0686	4.115	1.64	0.25	
	0.1043	0.0348	4.131	1.79	0.41	
	Li ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O (LM)					
	15.3362	15.3362	4.3287	2.971	0.00	6.56
14.1876		4.0045	3.033	-0.54	6.02	
13.3016		3.7544	3.083	-1.10	5.46	
12.3450		3.4844	3.140	-1.57	4.99	
11.1213		3.1390	3.216	-1.99	4.57	
10.2158		2.8853	3.260	-2.32	4.24	
9.1775		2.5904	3.333	-2.78	3.78	
8.0162		2.2626	3.418	-3.20	3.36	
7.2435		2.0445	3.478	-3.42	3.14	
6.4616		1.8237	3.541	-3.61	2.95	
5.0825		1.4346	3.658	-3.85	2.71	
4.0328		1.1383	3.740	-4.08	2.48	
3.1013		0.8753	3.833	-4.27	2.29	
2.0688		0.5839	3.928	-4.48	2.08	
1.0241		0.2891	4.038	-4.70	1.86	
0.5249		0.1481	4.092	-4.83	1.73	
0.1051		0.0297	4.159	-5.04	1.52	
K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O (KM)						
8.3872	8.3872	2.3038	3.258	0.00	-1.42	
	7.0783	1.9443	3.372	0.17	-1.26	
	6.1702	1.6948	3.456	0.30	-1.12	
	5.0595	1.3897	3.566	0.49	-0.93	
	4.1135	1.1299	3.650	0.71	-0.72	
	3.0389	0.8347	3.775	1.03	-0.40	
	2.0044	0.5506	3.889	1.30	-0.13	
	1.0234	0.2809	4.011	1.62	0.20	
	0.8356	0.2294	4.042	1.75	0.33	
	0.6257	0.1718	4.077	1.92	0.50	
	0.4152	0.1141	4.099	2.06	0.64	
	0.2076	0.0570	4.127	2.26	0.84	
	0.1035	0.0284	4.141	2.62	1.20	

表观摩尔焓 ${}^\circ L(I_i \rightarrow 0)$ 值的求得方法是, 首先测出溶液从某一离子强度 I_i 稀释到最终 I_f (通常低于 0.1) 的稀释热 $\Delta H_d(I_i \rightarrow I_f)$, 根据稀释热与表观摩尔焓的关系:

$$\Delta H_d(I_i \rightarrow I_f) = {}^\circ L_f - {}^\circ L_i \quad (3)$$

则有 ${}^\circ L_i = \Delta H_d(I_i \rightarrow I_f) + {}^\circ L_f$ (4)

式中 ${}^\circ L_f$ 为最终离子强度 I_f 下的表观摩尔焓 ${}^\circ L(I_f \rightarrow 0)$, 溶液离子强度小于 0.1 时, 稀释热 $|\Delta H_d|$ 很小, 不用实验测定, ${}^\circ L_f$ 值由 Debye-Hückel 极限公式求得^[7,8]:

$${}^\circ L_f = S_H I^{1/2} [(1 + I^{1/2})^{-1} - (\sigma/3)] + BI + CI^{3/2} \quad (5)$$

$$\sigma = (3/I^{3/2}) [(1 + I^{1/2}) - (1 + I^{1/2})^{-1} - 2\ln(1 + I^{1/2})] \quad (6)$$

其中, S_H 是 Debye-Hückel 极限斜率 ($S_H = \omega A_H$; $\omega = (1/2)\sum v_i z_i^2$, v_i , z_i 分别是离子数和电荷数, $A_H = 2.8786 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$); B 和 C 是调整参数, 可根据稀释热求得:

$$\Delta H_d(I_i \rightarrow I_f) = -\Delta {}^\circ L(I_i \rightarrow I_f) \quad (7)$$

$$(\Delta {}^\circ L - S_H \Delta \{I^{1/2} [(1 + I^{1/2})^{-1} - (\sigma/3)]\}) / \Delta I = B + C(\Delta I^{3/2} / \Delta I) \quad (8)$$

使用离子强度在 1.0~0.1 范围内的稀释热^[5,6]实验数据 ΔH_d , 结合式 (7) 与 (8), 用最小二乘法处理 $(\Delta {}^\circ L - \Delta D.H.) / \Delta I$ (其中 $\Delta D.H.$ 是式 (5) 中 Debye-Hückel 项的差值, 即 $S_H \Delta \{I^{1/2} \cdot [(1 + I^{1/2})^{-1} - (\sigma/3)]\}$ 项) 对 $\Delta I^{3/2} / \Delta I$ 的线性关系, 求得 B 和 C 值, 列于表 3. 其中 R 是拟合的标准偏差, 均小于 1.0.

将 B 和 C 值代入式 (5) 计算出各体系在最终离子强度 I_f (LKM 0.1148; LK 0.1043; LM 0.1051; KM 0.1035) 时的表观摩尔焓值 ${}^\circ L_f$ (LKM 1.9401; LK 0.4068; LM 1.5219; KM 1.1963), 再结合式 (4) 及稀释热实验值 ΔH_d , 得出 298.15K 时, 在不同离子强度 I_i 下的平均表观摩尔焓 ${}^\circ L$, 数据列于表 2. 表 4 列出了根据式 (5) 计算的各体系在离子强度 0.1~0.0001 范围内的表观摩尔焓计算值.

表 3 Debye-Hückel 焓极限方程的 B 和 C 值 (298.15K)

	B	C	R
LKM	-7.32381	4.65471	0.45
LK	-13.79300	10.23340	0.39
LM	-9.09361	6.44294	0.64
KM	-12.80170	8.32332	0.79

表 4 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 及次级体系在低离子强度下 ${}^\circ L$ 的计算值

I (mol/kg)	${}^\circ L$ (kJ/mol)			
	LKM	LK	LM	KM
0.1	1.874	0.420	1.507	1.196
0.09	1.822	0.448	1.475	1.192
0.08	1.763	0.474	1.438	1.184
0.07	1.696	0.497	1.393	1.168
0.06	1.618	0.516	1.339	1.144
0.05	1.527	0.529	1.274	1.109
0.04	1.415	0.532	1.191	1.058
0.03	1.277	0.523	1.086	0.984
0.02	1.094	0.490	0.941	0.872
0.01	0.824	0.408	0.719	0.684
0.005	0.609	0.321	0.536	0.518
0.001	0.284	0.161	0.253	0.250
0.0001	0.0624	0.0365	0.0559	0.0556

结果表明, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系及次级体系的比热容, 随着溶液浓度和离子强度的减小而增加, 逐渐接近纯水在 298.15K 时的比热容 ($4.1796 \text{ kJ} / \text{kg} \cdot \text{K}$), 这与单一

电解质溶液比热容的变化规律相似。

从稀释热 ΔH_d 看, LKM 和 LM 体系的 ΔH_d 为负, 表示放热, LK 和 KM 体系的 ΔH_d 为正, 是吸热过程. 这与各体系所含单一电解质的种类和含量有关, 前文^[9,10]关于单一电解质溶液热化学的研究表明, Li_2SO_4 和 MgSO_4 单一电解质水溶液的稀释热 ΔH_d 为负, 而 K_2SO_4 的 ΔH_d 为正. 在 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 多元体系中, 当 K_2SO_4 的含量比较低, Li_2SO_4 和 MgSO_4 的含量比较高时, 稀释时放热因素大于吸热因素, 故 LKM 和 LM 体系的 ΔH_d 为负值; 当多元体系中 K_2SO_4 的含量比较高时, 稀释时吸热因素较大, 导致 LK 和 KM 体系的 ΔH_d 为正.

从表观摩尔焓 ${}^\circ L$ 看, LM 和 LKM 体系的 ${}^\circ L$ 值比较大, 且随体系离子强度的减小而减小. LK 和 KM 体系的 ${}^\circ L$ 值较小, 当离子强度分别大于 0.4 和 0.1 时, 随离子强度的减小 ${}^\circ L$ 值增大; 当离子强度分别小于 0.4 和 0.1 时, 随离子强度的减小 ${}^\circ L$ 值减小. 这是由于 LK 和 KM 体系中 K_2SO_4 的含量比较高, ${}^\circ L$ 值的变化与 K_2SO_4 单一电解质溶液的变化有相似之处, 前文^[9,10]已表明 K_2SO_4 单一电解质溶液在质量摩尔浓度 $m(\text{mol}/\text{kg})$ 大于 0.07 时, 随离子强度的减小, ${}^\circ L$ 值增大, 在 m 小于 0.07 时, 随离子强度的减小, ${}^\circ L$ 值减小, 从而影响了 LK 和 KM 体系的 ${}^\circ L$ 值变化规律.

参考文献

- 1 E.W. Wilson, Jr., D.F. Smith, *Anal. Chem.*, **1969**, *41*, 1903.
- 2 I. Grenene, H. Ots, O. Ginstrup, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, *24*, 1067.
- 3 L. Nelander, *Acta Chem. Scand.*, **1964**, *18*, 973.
- 4 L.D. Hansen, E.A. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.*, **1971**, *3*, 35.
- 5 李冰, 房春晖, 王庆忠, 宋彭生, *盐湖研究*, **1993**, *3*, 1.
- 6 王荫德, 翟宗玺, *化学学报*, **1989**, *47*, 465.
- 7 F.J. Millero, L.D. Hansen, E.V. Hoff, *J. Mar. Res.*, **1973**, *31*, 21.
- 8 W.H. Leung, F.J. Millero, *J. Solution Chem.*, **1975**, *4*, 145.
- 9 李积才, 翟宗玺, *盐湖研究*, **1991**, *1*, 8.
- 10 李积才, 翟宗玺, 曾忠民, 王鲁英, *物理化学*, **1994**, *10(8)*, 759.

Thermochemistry of $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System and Subsystems at 298.15K

LI Ji-Cai* ZENG Zhong-Min WANG Lu-Ying

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

Abstract The heats of dilution and heat capacities of system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and subsystems $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ were measured to cover ionic strength range from 15 to 0.1 at 298.15K. The data of the heat of dilution were extrapolated to infinite dilution by use of the Debye-Hückel limiting law to obtain relative apparent molal enthalpies over the ionic strength range 15~0.0001.