

电动势法对 0、15、35℃时 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 平均活度系数的测定

马旭村 姚燕 王瑞陵 王庆忠

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 电动势法测定水盐体系的平均活度系数是进行热力学性质研究的一个重要方面. 近年来, 运用 Pitzer 离子相互作用模式在更高的浓度和更广的温度范围内来预测水盐体系的溶解度和热力学性质^[2,3]. 本文是对 25℃ 时电动势法对 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 的平均活度系数 ($\gamma_{\pm \text{LiCl}}$) 测定^[4]的继续和补充.

关键词 活度系数 电动势法 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系

前 言

用锂离子选择性电极和 Ag/AgCl 电极组成无液接电动势池: $\text{Li}-\text{ISE}|\text{LiCl}(m_1), \text{Li}_2\text{SO}_4(m_2)|\text{Ag}/\text{AgCl}$, 测定了离子强度 0.05—5.0 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 温度分别为 0℃、15℃、35℃ 时 LiCl 在混合溶液中的平均活度系数. 由实验数据采用多元线性回归法分别求取了 Pitzer 离子作用参数 $\theta_{\text{Cl}, \text{SO}_4}$ 、 $\Psi_{\text{Li}, \text{Cl}, \text{SO}_4}$ 和 Harned 方程的系数 α_{12} . 同时也计算了 Li_2SO_4 在该体系中的平均活度系数和混合溶液的渗透系数.

实 验

仪器和试剂 $\text{Li}-\text{ISE}$ 为本所研制^[5], Ag/AgCl 电极为热解电解型^[6]. 电池装置构成形式类似文献^[7]. JW—0.001 型恒温水浴, 控制实验溶液温度, 精度为 0.02℃. 美国 Orion 901 离子计测量电池电动势, 精度为 0.1 mV.

实验所用蒸馏水的电导小于 $1 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. 不同质量摩尔浓度的单盐储备溶液用 A. R. 级的 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经二次重结晶后配制, 其准确浓度分别由 AgCl 和 BaSO_4 重量法标定, 三个平行分析结果相对偏差 $< 0.05\%$. 实验溶液由相应浓度的储备溶液按一定比例称重配制, 称量误差 $\pm 0.0001 \text{g}$. 且实验溶液在测定前用 AgCl 预先饱和.

实验方法和步骤 实验测定电池构成如下:



其中 m_1 、 m_2 分别表示混合溶液中 LiCl 和 Li_2SO_4 的质量摩尔浓度.

在测定每一个离子强度混合溶液中 LiCl 的 $\gamma_{\pm}$ 时, 首先测定一系列浓度的 LiCl 溶液 (这时 $m_2 = 0 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的电池电动势, 以确定电池的标准电动势 E_0 和实际响应斜率 k . 纯 LiCl 溶液不同温度下的活度系数取自文献^[8]中数据的计算拟合. 然后测定混合溶液的电池电动势, 按待测定实验溶液的 Li_2SO_4 离子强度分数 $y_B = 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ 的顺序进行. 这里,

$$y_B = 3m_2 / (m_1 + 3m_2) \quad (1)$$

电池电动势的测量是在实验溶液恒温后, 由与离子计连接的打印机定时6分钟打印出电动势值, 取连续五次读数变化 $\leq 0.1\text{mV}$ 时为最终平衡电动势。

结果与讨论

电极对的性能 纯 LiCl 溶液的活度和平均活度系数由下式给出:

$$E_{\text{LiCl}} = E^0 + k \ln a_{\text{LiCl}}^2 = E_0 + k \ln (m_{\text{LiCl}}^2 \cdot \gamma_{\pm \text{LiCl}}^2) \quad (2)$$

式中 a_{LiCl} 、 m_{LiCl} 和 $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 分别表示 LiCl 单盐溶液的活度、质量摩尔浓度和平均活度系数。图1和表1表明了本实验所用的电极对具有良好的 Nernst 线性响应。

LiCl 在 LiCl 和 Li_2SO_4 混合溶液中的平均活度系数 实验 $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 计算公式由 Nernst 方程给出:

$$E = E^0 + k \ln [a_{\text{LiCl}}^2 + K_{\text{Cl}, \text{SO}_4}^{\text{pot}} a_{\pm \text{LiCl}}^{3/2}] \quad (3)$$

其中 k 为 Nernst 响应斜率, K 为选择系数。由文献^[4]知, $K_{\text{Cl}, \text{SO}_4}^{\text{pot}} = 1 \times 10^{-4}$ 。方程 (3) 中右边括号内的第二项可以忽略。因此有:

$$E_{\text{混}} = E^0 + k \ln [\gamma_{\pm \text{LiCl}}^2 \cdot m_1 (m_1 + 3m_2)] \quad (4)$$

根据方程 (4), 由 $E_{\text{混}}$ 计算不同温度下混合溶液中 $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$, 结果列于表2。LiCl 在混合溶液中的 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 跟离子强度 I 和离子强度分数 y_B 的关系见图2和图3。可以看出: 1) $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 随着 I 的增加而增加;

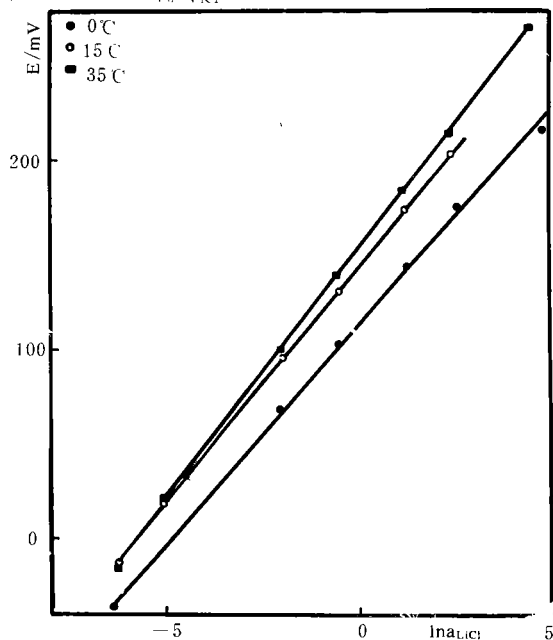


图1 Li-ISE Ag-AgCl 电池对 LiCl 的响应曲线

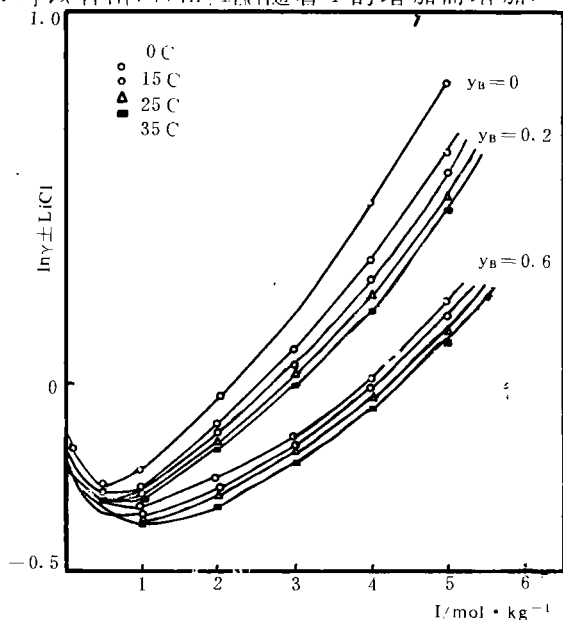


图2 不同温度下 LiCl 混合溶液中 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 与 I 的关系

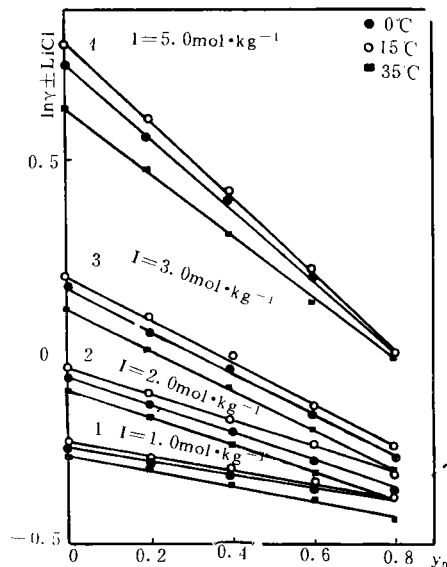


图3 LiCl 在混合溶液中 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 与 y_B 的关系

2)随着温度的升高, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 降低; 3) I 相同时, 随着 y_B 的增加, $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 降低; 当 $I (< 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 较小时, y_B 的变化对 $\ln \gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 无明显的影响, 但随着 I 的增大, 曲线的斜率改变较大, 且 I 越大, 这种改变越明显.

电解质溶液理论方程的应用与检验

Harned 方程

$$\log \gamma_A = \log \gamma_{(0)A} - \alpha_{AB} y_B I \tag{5}$$

γ_A 表示组分 A 在混合溶液中的平均活度系数;
 $\gamma_{(0)A}$ 表示与混合溶液相同离子强度时单盐 A 溶液的活度系数; α_{AB} 为方程系数. 表3列出了 0℃、15℃、35℃时 Harned 方程系数和标准偏差, 说明了在本实验范围内 LiCl 在混合溶液中的 $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ 遵守 Harned 方程.

Pitzer 方程

取实验 $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$, 根据文献^[1, 9, 10]报导的方程, 其中包括高次静电项^E θ 和^E θ' , 用多元线性回归的方法求取 Pitzer 作用参数 θ 和 ψ , 列于表5. 单盐参数^[3, 9, 11, 12] $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ 和 C^ψ 见表4. 所计算的 $\gamma_{\pm \text{Li}_2\text{SO}_4}$ 和混合溶液的渗透系数, 列于表6.

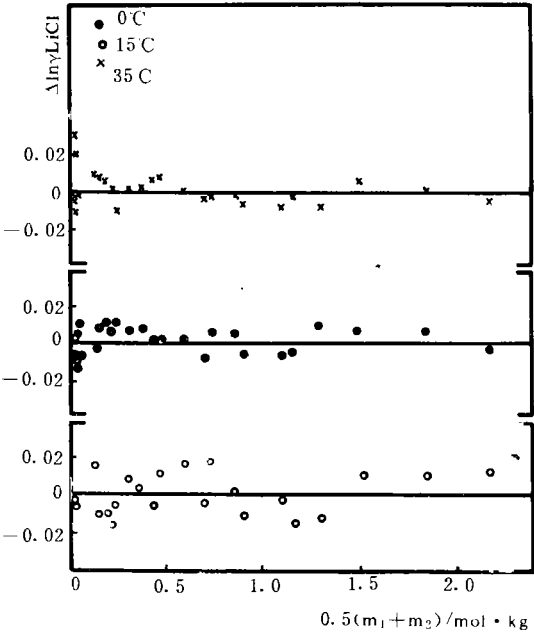


图1 活度系数的实验值与 Pitzer 方程的计算值的偏差

图4是将 LiCl 活度系数的实验值与采用 Pitzer 方程的计算值的偏差对浓度作图 ($\Delta \ln \gamma_{\text{LiCl}} = \ln \gamma_{\text{LiCl}}^{\text{Exp}} - \ln \gamma_{\text{LiCl}}^{\text{Cal}}$), 说明了 Pitzer 方程能较好地表示体系在所研究浓度和温度范围内的活度系数的实验数据.

表1 在不同温度下电极的标定结果

T/K	I/mol·kg ⁻¹	E ⁰ /mV	K	SD/mV
0℃	0.05	113.9	23.43	0.05
	0.5	114.7	23.71	0.26
	1.0	113.6	23.43	0.26
	2.0	112.5	23.61	0.01
	3.0	112.8	23.56	0.18
	5.0	108.9	22.60	0.27
15℃	0.05	143.0	24.59	0.17
	0.1	143.0	24.59	0.17
	0.5	143.7	24.69	0.41
	1.0	143.0	24.43	0.42
	2.0	142.5	24.31	0.36
	3.0	142.5	24.31	0.36
	5.0	143.2	24.02	0.16
	0.05—5.0	142.3	24.38	0.49
35℃	0.05	154.2	26.45	0.03
	0.1	155.0	26.62	0.44
	0.5	154.4	26.43	0.07
	1.0	152.4	25.40	0.07
	2.0	152.8	26.18	0.04
	3.0	152.6	26.17	0.31
	5.0	152.6	26.17	0.31
	0.05—5.0	153.0	26.0	0.44

表2 不同温度下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 的实验平均活度系数

$I/\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$	$y_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$	E/mV	$\gamma_{\pm\text{LiCl}}$	$I/\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$	$y_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$	E/mV	$\gamma_{\pm\text{LiCl}}$
0℃							
0.05	0.0	-35.0	0.8345	2.0	0.0	143.2	0.9585
	0.2079	-44.1	0.7916		0.2006	133.4	0.9006
	0.4152	-50.5	0.8230		0.4003	122.0	0.8477
	0.6000	-62.6	0.8179		0.6016	106.9	0.7848
	0.7917	-79.4	0.8206		0.7990	84.8	0.7232
0.50	0.0	68.6	0.7536	3.0	0.0	174.4	1.2297
	0.1987	59.9	0.7280		0.2011	161.9	1.0948
	0.4014	50.8	0.7180		0.4003	148.5	0.9871
	0.5999	39.2	0.7159		0.6000	131.3	0.8729
	0.8001	19.6	0.7031		0.8001	107.8	0.7830
1.0	0.0	102.4	0.7918	5.0	0.0	217.8	2.2358
	0.2000	93.9	0.7615		0.2001	202.8	1.8489
	0.4011	84.2	0.7403		0.4000	185.8	1.5205
	0.5999	71.1	0.7145		0.6000	165.7	1.2421
	0.8000	50.2	0.6753		0.7997	138.0	0.9935
15℃							
0.05	0.0	-12.8	0.8294	2.0	0.0	173.4	0.9363
	0.2024	-20.1	0.8309		0.2015	162.9	0.8802
	0.4362	-29.3	0.8120		0.4000	150.6	0.8189
	0.5989	-42.3	0.8184		0.6006	134.8	0.7547
	0.7984	-61.7	0.8118		0.7998	112.2	0.6990
0.1	0.0	18.7	0.7966	3.0	0.0	204.0	1.1863
	0.2020	11.2	0.7852		0.2001	191.5	1.0588
	0.4030	1.9	0.7804		0.3993	177.9	0.9570
	0.6036	-9.5	0.7904		0.5995	160.7	0.8561
	0.8005	-28.8	0.7802		0.8020	135.3	0.7583
0.5	0.0	94.7	0.7466	5.0	0.0	256.0	2.0895
	0.2029	87.1	0.7376		0.2004	240.7	1.7628
	0.4025	77.5	0.7253		0.4014	223.8	1.4851
	0.6003	64.4	0.7084		0.6012	202.7	1.2250
	0.8000	43.7	0.6839		0.8000	174.2	0.9963
1.0	0.0	130.6	0.7816	5.0	0.0	256.0	2.0895
	0.2007	122.2	0.7560		0.2004	240.7	1.7628
	0.3938	111.6	0.7315		0.4014	223.8	1.4851
	0.6002	97.9	0.7026		0.6012	202.7	1.2250
	0.7990	77.1	0.6760		0.8000	174.2	0.9963
35℃							
0.05	0.0	-13.8	0.8250	2.0	0.0	183.6	0.9014
	0.2024	-22.0	0.8196		0.2015	172.6	0.8442
	0.4362	-29.3	0.8412		0.3999	159.3	0.7846
	0.5990	-45.2	0.8176		0.6006	142.8	0.7302
	0.7984	-66.1	0.8105		0.7998	118.9	0.6820
0.1	0.0	20.2	0.7896	3.0	0.0	215.8	1.1229
	0.2020	11.5	0.7752		0.2001	202.8	1.0085
	0.4030	2.0	0.7781		0.3993	188.1	0.9106
	0.6036	-10.1	0.7910		0.5995	169.8	0.8180
	0.8005	-30.6	0.7853		0.8020	142.9	0.7306
0.5	0.0	101.5	0.7342	5.0	0.0	270.5	1.8980
	0.2029	92.7	0.7203		0.2004	254.0	1.6081
	0.4025	82.4	0.7094		0.4014	235.9	1.3628
	0.6003	68.5	0.6965		0.6012	213.6	1.1390
	0.8000	46.9	0.6826		0.8000	183.4	0.9415
1.0	0.0	138.6	0.7632	5.0	0.0	270.5	1.8980
	0.2007	129.8	0.7413		0.2004	254.0	1.6081
	0.3938	118.4	0.7119		0.4014	235.9	1.3628
	0.6002	104.1	0.6830		0.6012	213.6	1.1390
	0.7990	81.7	0.6472		0.8000	183.4	0.9415

表3 0℃、15℃、35℃ LiCl-Li₂SO₄-H₂O 体系的 Harned 方程系数

I	0℃			15℃			35℃		
mol•Kg ⁻¹	-logγ _i ⁰	α ₁₂	SD×10 ³	-logγ _i ⁰	α ₁₂	SD×10 ³	-logγ _i ⁰	α ₁₂	SD×10 ³
0.05	0.07934	0.2063	1.3	0.08046	0.2657	2.2	0.08385	0.1654	0.90
0.1				0.1012	0.0749	2.7	0.1066	0.01965	3.4
0.5	0.1270	0.06741	3.2	0.1238	0.0938	2.8	0.1341	0.07796	0.5
1.0	0.1002	0.08292	2.9	0.1061	0.0790	0.80	0.1143	0.0894	2.6
2.0	0.01538	0.07601	3.1	0.02549	0.08014	2.3	0.04421	0.07630	0.82
3.0	-0.08987	0.08178	1.5	-0.07466	0.08031	2.0	-0.0508	0.07702	1.1
5.0	-0.3494	0.08780	4.0	-0.3254	0.08022	5.2	-0.2818	0.07596	3.6

表4 单盐离子作用参数

	LiCl			Li ₂ SO ₄		
	0℃	15℃	35℃	0℃	15℃	35℃
β ⁽⁰⁾	0.1523	0.1500	0.1469	0.1526	0.1306	0.1391
β ⁽¹⁾	0.2911	0.3006	0.3134	0.9052	1.1550	1.2111
C ^φ	0.005026	0.004211	0.003240	-0.01442	-0.001547	-0.005674

注:β⁽²⁾均为0

表5 0℃、15℃、35℃ LiCl-Li₂SO₄-H₂O 体系的 Pitzer 离子作用参数

	0℃	15℃	35℃
^s θ _{Cl,SO₄}	0.049344	0.01229	0.0101519
ψ _{Li-Cl,SO₄}	-0.00012498	0.01795	0.017723
σ _{fit}	0.0094	0.0064	0.0051

表6 Li₂SO₄在 Li-Cl-SO₄-H₂O 体系中0℃、15℃、35℃时的平均活度系数和混合溶液的渗透系数

I/mol·Kg ⁻¹	Y _{Li₂SO₄}	γ _{±Li₂SO₄}	Φ	I/mol·Kg ⁻¹	Y _{Li₂SO₄}	γ _{±Li₂SO₄}	Φ
0℃							
0.01	0.2071	0.8149	0.9658	2.0	0.2006	0.4009	1.1031
	0.4053	0.8155	0.9608		0.4003	0.3769	1.0390
	0.6000	0.8167	0.9550		0.6016	0.3527	0.9665
	0.8002	0.8173	0.9473		0.7990	0.3293	0.8823
0.05	0.2079	0.6714	0.9415	3.0	0.2011	0.4390	1.2344
	0.4152	0.6705	0.9306		0.4003	0.3959	1.1444
	0.6000	0.6733	0.9197		0.6000	0.3558	1.0453
	0.7917	0.6723	0.9047		0.8001	0.3184	0.9304
0.50	0.1987	0.4465	0.9447	4.0	0.2008	0.5055	1.3781
	0.4014	0.4415	0.9170		0.4005	0.4352	1.2603
	0.5999	0.4361	0.8848		0.5998	0.3739	1.1322
	0.8001	0.4301	0.8451		0.8001	0.3200	0.9854

续表

$I/\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$	$Y_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$	$Y_{\pm\text{Li}_2\text{SO}_4}$	Φ	$I/\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$	$Y_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$	$Y_{\pm\text{Li}_2\text{SO}_4}$	Φ
1.0	0.2000	0.4044	0.9897	5.0	0.2001	0.6018	1.5333
	0.4010	0.3939	0.9496		0.4000	0.4925	1.3849
	0.5999	0.3829	0.9034		0.6000	0.4025	1.2244
	0.8001	0.3707	0.8477		0.7997	0.3285	1.0441
15℃							
0.01	0.2426	0.8077	0.9634	1.0	0.2007	0.3991	0.9841
	0.4315	0.8093	0.9586		0.3938	0.3912	0.9450
	0.6356	0.8043	0.9506		0.6002	0.3807	0.8987
	0.7982	0.8138	0.9464		0.7990	0.3702	0.8450
0.05	0.2024	0.6677	0.9406	2.0	0.2015	0.3917	1.0935
	0.4362	0.6634	0.9277		0.3999	0.3702	1.0306
	0.5989	0.6709	0.9192		0.6006	0.3483	0.9587
	0.7984	0.6710	0.9040		0.7998	0.3265	0.8750
0.1	0.2020	0.5963	0.9313	3.0	0.2001	0.4291	1.2222
	0.4030	0.5969	0.9180		0.3993	0.3898	1.1377
	0.6036	0.5969	0.9020		0.5995	0.3519	1.0404
	0.8005	0.5955	0.8822		0.8020	0.3158	0.9239
0.5	0.2029	0.4432	0.9412	5.0	0.2004	0.6152	1.5240
	0.4025	0.4397	0.9142		0.4014	0.5067	1.3946
	0.6003	0.4357	0.8831		0.6012	0.4135	1.2416
	0.8000	0.4304	0.8452		0.8000	0.3367	1.0646
35℃							
0.01	0.2426	0.8017	0.9621	1.0	0.2007	0.3840	0.9761
	0.4315	0.8034	0.9572		0.3938	0.3772	0.9374
	0.6356	0.7984	0.9489		0.6002	0.3678	0.8916
	0.7982	0.8081	0.9445		0.7990	0.3585	0.8384
0.05	0.2024	0.6584	0.9382	2.0	0.2015	0.3713	1.0791
	0.4362	0.6542	0.9250		0.4000	0.3526	1.0176
	0.5989	0.6619	0.9163		0.6006	0.3332	0.9474
	0.7984	0.6621	0.9008		0.7998	0.3137	0.8656
0.1	0.2020	0.5857	0.9284	3.0	0.2001	0.4004	1.2000
	0.4030	0.5865	0.9149		0.3993	0.3663	1.1180
	0.6036	0.5866	0.8986		0.5995	0.3331	1.0235
	0.8005	0.5854	0.8783		0.8020	0.3010	0.9105
0.5	0.2029	0.4301	0.9358	5.0	0.2004	0.5509	1.4812
	0.4025	0.4270	0.9089		0.4014	0.4601	1.3565
	0.6003	0.4236	0.8777		0.6012	0.3808	1.2092
	0.8000	0.4189	0.8398		0.8000	0.3142	1.0387

参 考 文 献

- 1 Pitzer, K.S., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Ed. CRC Press, Florida, 1991
- 2 Fillippov, V.K., Kalinkin, A. M., Vasin, S.K., J. Chem. Thermodyn. 1989, 21, 935.
- 3 Holmes, H.F. and Mesmer, R.E., J. Chem. Thermodyn., 1988, 20, 1049.
- 4 王瑞陵, 姚燕, 张忠, 吴国梁, 物理化学学报, 1993, 51, 534.
- 5 钱国英, 王瑞陵, 吴国梁, 谭干祖, 徐浚哲, 焦天权, 化学试剂, 1990, 12, 51.
- 6 Bates, R.G., Determination of PH, 2nd Edn., John Wiley & Sons, Inc. Press, New York, 1973, 331.
- 7 姚燕, Atkinson, G., 物理化学学报, 1991, 7, 57.
- 8 Gibbard, Jr., H.F., Scatchard, G., J. Chem. Eng. Data, 1973, 18, 293.
- 9 Kim, H.T., Frederick, W.J. Jr., J. Chem. Eng. Data, 1988, 33, 177.
- 10 Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H., Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48, 723.
- 11 Holmes, H.F., Mesmer, R.E., J. Phys. Chem. 1983, 87, 1242.
- 12 Holmes, H.F., Mesmer, R.E., J. Solution Chem. 1986, 15, 495.

Studies of the Activity Coefficients of LiCl for LiCl—Li₂SO₄—H₂O System at 0, 15, 35℃ by Emf Method

Ma Xucun, Yao yan, Wang Ruiling and Wang Qingzhong

(Institute of Salt Lakes, CAS, Xining 810008)

ABSTRACT

Emf measurements were made on the cell without liquid junction:

Li—ISE | LiCl (m₁), Li₂SO₄ (m₂) | Ag/AgCl.

The performances of the electrode pairs constructed in our laboratory were tested and exhibited near-Nernstian behavior. The mean activity coefficients of LiCl for the system LiCl—Li₂SO₄—H₂O have been investigated by the emf values at temperatures of 0, 15, 35℃ and constant total ionic strengths of 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 and 5.0 mol·kg⁻¹. The thermodynamic properties are interpreted by use of Harned's empirical equations and Pitzer's ion interaction approach including the contribution of higher order electrostatic terms. The experimental results obey Harned's rule and are described by using Pitzer equations satisfactorily. The activity coefficients of Li₂SO₄ for the system in the experimental temperature range were reported.

Keywords Activity Coefficient, EMF method, LiCl—Li₂SO₄—H₂O system