

323. 15K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 热力学性质的等压研究

李飞飞, 姚 燕

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 在 50°C 下用等压法研究了 LiCl 和 Li_2SO_4 的纯盐水溶液(浓度范围分别为 $0.8\sim 8\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.7\sim 3.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)以及 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 混合体系(离子强度范围为 $1.0\sim 8.6\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)的渗透系数和水活度等热力学性质, 并与 0°C , 25°C 的数据做了对比, 揭示了渗透系数随离子强度、温度及 Li_2SO_4 离子浓度分数之间的变化规律。Zdanovskii 规则非理想溶液表达式和扩展式可以用来描述该体系等压平衡浓度之间的关系。根据 Pitzer 离子相互作用模型对实验数据进行了理论分析, 拟合求取了 50°C 下该体系的纯盐参数和混合参数, 计算值和实验值相吻合, 表明 Pitzer 模型能够较好的描述 50°C 下该体系的热力学性质。

关键词: 渗透系数; 水活度; 等压法; Pitzer 离子相互作用模型

中图分类号: O642.542 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2004)01-0037-06

等压法进行含锂的水盐体系在常温下的热力学性质的研究^[1,2,3] 已有较多的报道, 但是要构建热力学动态模型, 仅有常温下的数据是不够的, 还需要进行不同温度下的研究工作, 才能够得到热力学性质和温度之间的关系, 为盐湖资源的开发提供基础性的数据。

A. N. Campbell 等^[4,5] 研究了 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围的热力学性质, Thomas M. Davis 等^[6] 研究了 50°C 下 LiCl 和 CaCl_2 的渗透系数, H. Frank Gibbard 和 George Scatchard^[7] 用直接蒸气压法研究了 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 下 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 张契^[8] 用等压法研究了 50°C 下 $\text{LiCl}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质。 50°C 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的等压研究未见报道。我们曾用电动势法研究了 $0\sim 35^\circ\text{C}$ 范围 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的活度系数^[9], 但由于电极响应性能的限制, 所测定的最高离子强度为 $6\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。为了扩展离子浓度和温度范围, 我们补充了 50°C 下该

体系的等压研究。用等压法研究了 50°C 下 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的渗透系数, 得到了渗透系数同离子强度之间的关系, 并同 0°C , 25°C 的曲线进行比较; 用 Zdanovskii 规则非理想溶液表达式和扩展式表示了实验全浓度范围的等压摩尔浓度之间的关系; 用多元线性回归拟合求取 50°C 下 LiCl , Li_2SO_4 的 Pitzer 纯盐参数, 并且引入高价静电项求得该混合体系的混合参数。

1 实验部分

1.1 实验装置及方法

实验所用的等压设备类似于文献^[2,10], 由五部分组成: (1)减压和通干燥空气系统; (2)不锈钢密封等压箱, 其内部可固定 8 个钛钼镍等压杯; (3)恒温水浴系统, 控温精度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$; (4)传动装置, 可以使等压箱在恒温水浴中往复运动, 使溶液更快达到平衡; (5)加盖装置, 可以

收稿日期: 2003-06-02

作者简介: 李飞飞(1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事溶液化学研究。

在达到等压平衡时在密闭的条件下给等压杯加盖,避免在取样时溶剂的损失。所有称重采用德国 Sartorius 天平,称量精度达到万分之一克。

在每一组等压测定中,两个杯放置 CaCl_2 参考溶液的平行样,另外两个杯分别放 LiCl 和 Li_2SO_4 的纯盐溶液,其他四个杯所放的混合溶液的 Li_2SO_4 的初始离子浓度分数 y_b 分别为: 0.2、0.4、0.6、0.8, $y_b = v_2 \cdot m_2 / (v_1 \cdot m_1 + v_2 \cdot m_2)$, 其中 v_i 代表 $1\text{mol } i$ 电解质完全电离的离子数, m_i 表示 i 电解质的质量摩尔浓度。由于 LiCl 和 Li_2SO_4 的溶解度相差很大,随着待测溶液的浓度升高,逐渐减小 Li_2SO_4 的离子浓度分数,去掉析出晶体的杯,以使平衡实验继续进行。按上述方法,平衡 3~4 天后,在密闭条件下给等压杯加盖后取出,准确称重并校正到真空,平行样质量摩尔浓度之间的平均相对偏差大多小于 0.1%。

1.2 试 剂

LiCl (北京化工厂生产,分析纯), CaCl_2 (西安化学助剂厂,分析纯), Li_2SO_4 (上海试剂二厂,分析纯)均经过二次重结晶。配制溶液所用水是去离子水经过双蒸馏仪二次蒸馏后得到,电导率小于 $1 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。 LiCl 和 CaCl_2 储备液由 AgCl 重量法标定; Li_2SO_4 储备液由 BaSO_4 灼烧重量法标定,三个平行样之间的平均标准偏差小于 0.05%,所有实验溶液由相应浓度的储备液按一定的比例准确称重配制。

2 结果与讨论

2.1 等压摩尔浓度及水活度

表 1 给出了溶液离子强度 I , 各组分质量摩尔浓度 m_i , 参考溶液 CaCl_2 的质量摩尔浓度 m^* 和水活度 $a_{\text{H}_2\text{O}}$, 对实验测得的不同的等压摩尔浓度作图,得到不同的等水活度线(见图 1)。随着实验溶液质量摩尔浓度的升高,其水活度越来越小。由于实验温度高于室温,等压平衡溶液上部的水蒸气中所含的水量会影响等压平衡浓度的计算,严格来讲,应该考虑气相校正的

问题来校正称重质量和质量摩尔浓度。但是由于 50°C 时通过公式^[11] 计算,其质量校正前后的偏差为 0.0008g 左右,低浓度时质量摩尔浓度校正前和校正后的相对偏差小于 0.05%,故在本文中暂未考虑气相校正。

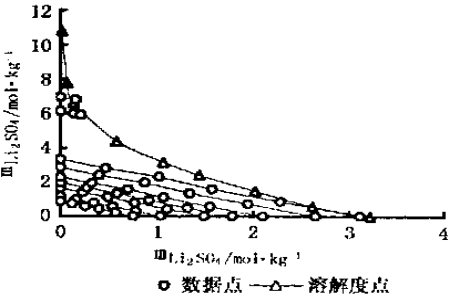


图 1 323.15 K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系等水活度线
Fig 1 The iso-water activity line for $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 323.15 K

2.2 Zdanovskii 规则的修正与扩展

Zdanovskii 规则^[12] 描述了达到等压平衡时,不同溶液等压摩尔浓度之间的关系,在低浓度时,有:

$$m_1/m_1^0 + m_2/m_2^0 = 1 \tag{1}$$

式(1)中, m_1^0, m_2^0 表示纯盐溶液的质量摩尔浓度; m_1, m_2 表示混和溶液中两组分的质量摩尔浓度。在本文所研究的体系中,用(1)式计算,标准偏差为 0.0121。为了进一步提高精度,我们采用了 Zdanovskii 非理想溶液表达式,对实验数据进行了关联,公式如下:

$$m_1/m_1^0 + m_2/m_2^0 + b \cdot m = 1 \tag{2}$$

其中 $m = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$, b 是一个与温度、水活度及组成分数有关的量,公式表示如下: $b = k_1 + k_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + k_3 \cdot y_b$, 当溶液水活度大于 0.8551 时(Li_2SO_4 溶液未饱和),通过拟合可得到 k_1, k_2, k_3 的值(见表 2),用(2)式计算得到的标准偏差为 0.0088。由此可见,该体系更符合 Zdanovskii 非理想混合溶液的等压平衡关系。

但是随着溶液离子强度的增大,当混合溶液的离子强度大到其水活度小于某一纯盐饱和溶液的水活度时,与该混合溶液等压平衡的这种纯盐溶液 m_i^0 或 m_j^0 就不存在了,需要将公式(1)

表 1 LiCl—Li₂SO₄—H₂O 体系在 323. 15K 下的等压摩尔浓度和渗透系数

Table 1 The isopiestic molality and osmotic coefficients of LiCl—Li₂SO₄—H₂O system at 323. 15K

$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{LiCl}}/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{Li}_2\text{SO}_4}/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Φ	$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{LiCl}}/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{Li}_2\text{SO}_4}/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Φ
1	$m_{\text{CaCl}_2} = 0.6151$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9697$		7	$m_{\text{CaCl}_2} = 2.1129$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8551$	
0.8675	0.8675	0.0	0.9859	3.3295	3.3295	0.0	1.3049
1.0895	0.7267	0.1209	0.9418	4.1948	2.7979	0.4656	1.2426
1.3351	0.5731	0.2540	0.8964	5.3481	2.2956	1.0175	1.1368
1.5996	0.4030	0.3989	0.8541	6.2824	1.5828	1.5665	1.1048
1.9020	0.2089	0.5644	0.8103	7.7044	0.8461	2.2861	1.0163
2.2480	0.0	0.7493	0.7609	9.3602	0.0	3.1201	0.9283
2	$m_{\text{CaCl}_2} = 0.8151$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9579$		8	$m_{\text{CaCl}_2} = 2.1985$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8467$	
1.1672	1.1672	0.0	1.0217	3.4893	3.4893	0.0	1.3237
1.4637	0.9763	0.1625	0.9775	3.6315	3.3990	0.0775	1.3139
1.8163	0.7797	0.3456	0.9188	3.7087	3.3520	0.1189	1.3083
2.1614	0.5446	0.5389	0.8815	3.8536	3.2555	0.1994	1.2994
2.6064	0.2862	0.7734	0.8246	4.1701	3.0859	0.3614	1.2731
3.1027	0.0	1.0342	0.7687	9	$m_{\text{CaCl}_2} = 2.5147$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8142$	
3	$m_{\text{CaCl}_2} = 1.1194$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9381$		4.0594	4.0594	0.0	1.4057
1.6437	1.6437	0.0	1.0796	4.2219	3.9516	0.0901	1.3963
2.0645	1.3770	0.2292	1.0313	4.3156	3.9006	0.1384	1.3890
2.5803	1.1076	0.4909	0.9623	4.4851	3.7889	0.2321	1.3793
3.0617	0.7714	0.7634	0.9259	4.8431	3.5840	0.4197	1.3543
3.7184	0.4083	1.1034	0.8600	10	$m_{\text{CaCl}_2} = 3.0104$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1.5439$	
4.4583	0.0	1.4861	0.7961	4.9556	4.9556	0.0	1.5439
4	$m_{\text{CaCl}_2} = 1.3065$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9246$		5.1588	4.8285	0.1101	1.5321
1.9478	1.9478	0.0	1.1176	5.2707	4.7637	0.1690	1.5249
2.4736	1.6499	0.2746	1.0558	5.3567	4.7290	0.2093	1.5171
3.0677	1.3168	0.5836	0.9930	5.4765	4.6264	0.2833	1.5146
3.6463	0.9187	0.9092	0.9537	11	$m_{\text{CaCl}_2} = 3.6702$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6808$	
4.4086	0.4874	1.3171	0.8838	6.1543	6.1543	0.0	1.7338
5.3442	0.0	1.7814	0.8147	6.3993	5.9896	0.1366	1.7225
5	$m_{\text{CaCl}_2} = 1.5057$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9091$		6.5442	5.9148	0.2098	1.7128
2.2791	2.2791	0.0	1.1606	6.6913	5.9071	0.2614	1.6939
2.9088	1.9402	0.3229	1.0910	6.9779	5.8948	0.3610	1.6578
3.6404	1.5626	0.6926	1.0168	12	$m_{\text{CaCl}_2} = 4.1003$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6288$	
4.2779	1.0778	1.0667	0.9878	6.9564	6.9564	0.0	1.8507
5.2203	0.5733	1.5490	0.9131	7.2744	6.8087	0.1553	1.8283
6.3056	0.0	2.1019	0.8390	7.5353	6.8105	0.2416	1.7949
6	$m_{\text{CaCl}_2} = 1.8359$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8810$		7.7134	6.8094	0.3013	1.7816
2.8442	2.8442	0.0	1.2365	13	$m_{\text{CaCl}_2} = 4.403$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5927$	
3.5822	2.3893	0.3976	1.1779	7.4739	7.4739	0.0	1.9425
4.5598	1.9573	0.8675	1.0793	7.8653	7.3617	0.1679	1.9069
5.3561	1.3495	1.3355	1.0489	8.1426	7.3595	0.2611	1.8731
6.5524	0.7196	1.9443	0.9672	8.3435	7.3657	0.3259	1.8484
7.9433	0.0	2.6478	0.8855	14	$m_{\text{CaCl}_2} = 4.7733$	$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5496$	
				8.1272	8.1272	0.0	2.0441
				8.5998	8.0492	0.1835	1.9956

改进^[1]。为了表示全浓度范围的(从较低浓度到某一单盐饱和后)等压平衡溶液之间的关系,可用实验中等水活度线上低溶解度组分最大浓度分数的一混合溶液的两组分浓度 m_{i1} 和 m_{i2} 来代替 m_2^0 , 得到 Zdanovskii 规则的扩展式:

$$m_1 / m_1^0 + m_2 / m_2^0 - m_{i1} \cdot m_{i2} / (m_1^0 \cdot m_2^0) = 1 \tag{3}$$

当两种单盐都存在时, $m_d = 0$, 式(3)的第三项为零, $m_{i2} = m_2^0$, 式(3)与式(1)相同。当 Li_2SO_4 溶液达到溶解度极限后, 后 15 个点所拟合的标准偏差为 0.0066, 说明所研究的体系在较高浓度时符合 Zdanovskii 规则的扩展式, 公式(2)和(3)能很好的表达本实验全浓度范围内等压平衡溶液之间的浓度关系。

2.3 渗透系数 Φ

当实验溶液和参考溶液达到等压平衡时, 其水活度相等, 即

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^* \tag{4}$$

又 $\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = - (M_{\text{H}_2\text{O}}/1000) \cdot \Phi \cdot \sum v_i m_i \tag{5}$

故 $\Phi = \Phi^* \cdot v^* \cdot m^* / \sum v_i \cdot m_i \tag{6}$

表 2 Zdanovskii 规则非理想溶液表达式中的 k 值

	k_1	k_2	k_3
$a_{\text{H}_2\text{O}} > 0.8551$	-0.115036	0.100048	0.072465

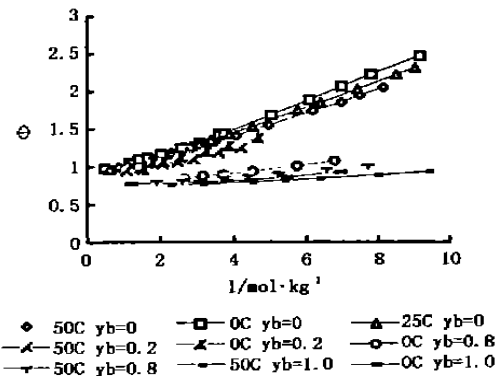


图 2 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系不同 y_b 不同温度下渗透系数和离子强度的关系曲线
Fig. 2 Plots of osmotic coefficients vs. ionic strength at different y_b for aqueous $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ at different temperatures

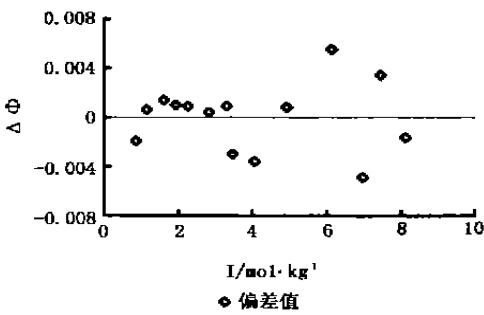


图 3 50℃时 LiCl 渗透系数实验值和计算值偏差图

Fig. 3 The deviations of the measured osmotic coefficients from calculated values for $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ system at 50℃

其中 v_i 表示 1 摩尔 i 电解质完全电离形成的离子总数; 上标 * 表示参考溶液, 其水活度和渗透系数由文献^[13] 的数据拟合的方程计算获得, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水的分子量。由已知参考溶液的渗透系数通过式(6)就可以求出待测溶液的渗透系数。体系纯盐和混合溶液的渗透系数列于表 1。由实验得到的 50℃下的溶液的渗透系数 Φ 和离子强度 I 作图并和 0℃, 25℃^[1] 的曲线相比较(见图 2), 可以得到: (1) 渗透系数的值随着离子强度的增大而增大; (2) 随着温度的升高, 渗透系数的值变小; (3) 随着 Li_2SO_4 离子浓度分数的增大, 渗透系数随之减小。

2.4 Pitzer 离子作用参数

根据 Pitzer 方程^[11, 14] 用多元线性回归的方法分别对实验测定的纯盐溶液的渗透系数和不同数据来源的文献数据在不同的浓度范围进行关联, 求取了 LiCl 和 Li_2SO_4 的 Pitzer 纯盐参数 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ 和 C^Φ , 其结果列于表 3 中; 同时表 3 中还列出了 LiCl 和 Li_2SO_4 渗透系数实验值和计算值的标准偏差, 随着 LiCl 浓度的升高, 拟合的偏差增大, 可能是由于 LiCl 在高浓度时离子之间的缔合作用或者与水分子之间存在水合作用所致。 Li_2SO_4 的标准偏差为 0.0015。 LiCl 的渗透系数实验值和 Pitzer 方程计算值的偏差见图 3, 从图中可以看出, 偏差绝大多数都在 ± 0.005 范围之内。

表 3 50℃下的 LiCl 和 Li₂SO₄ 的 Pitzer 单盐离子作用参数
Table 3 Pitzer pure electrolyte parameters for LiCl and Li₂SO₄ at 50℃

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^{Φ}	$m_{\max}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	SD	数据来源
LiCl						
A ₁	0.1509	0.2709	0.00116	8.2	0.0028	本文
A ₂	0.1514	0.2653	0.00106	10.0	0.0039	本文+[8]+[4]
A ₃	0.1520	0.2713	0.00094	9.0	0.0040	[4]
A ₄	0.1943	-0.1278	-0.00416	18.0	0.0422	[4]
Li ₂ SO ₄						
B ₁	0.1331	1.4904	-0.00560	3.1	0.00150	本文
B ₂	0.1425	1.2306	-0.00817	3.0	0.00583	[16]
B ₃	0.1402	1.2767	-0.00739	3.1	0.00505	本文+[16]

取相应浓度范围的纯盐参数, 引入高价静电项 $E\theta, E\theta^{[15]}$, 通过多元线性回归, 拟合出混合溶液的 Pitzer 混合参数 θ 和 Ψ , 其结果列于表 4 中, 表 4 中还列出了求取 Pitzer 混合参数的标准偏差和 $\theta=\Psi=0$ 的偏差。由表 4 可以看出, 由于所取纯盐参数不同, 所求得的混合参数也略有不同, 所拟合的标准偏差大体相同, 均为 0.016 左右, 本工作扩展了 Pitzer 模型的浓度适用范围。混合溶液的渗透系数实验值和计算值的偏差见图 4, 从图中可以看出, 偏差大多数都在 ± 0.02 范围之内。

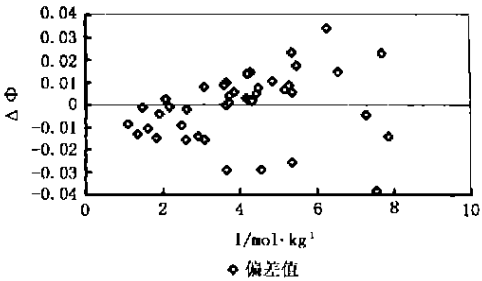


图 4 50℃下 LiCl—Li₂SO₄—H₂O 体系混合溶液渗透系数实验值和计算值的偏差图
Fig. 4 The deviations of the measured osmotic coefficients from the calculated for value LiCl—Li₂SO₄—H₂O system at 50℃

表 4 50℃下 LiCl—Li₂SO₄—H₂O 体系混合离子作用参数
Table 4 Pitzer mixing parameters for aqueous LiCl—Li₂SO₄ at 50℃

No	θ	Ψ	SD (θ and Ψ)	SD ($\theta=\Psi=0$)	I ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	单盐参数
1	0.03236	-0.01824	0.0164	0.0212	8.6	A ₁ B ₁
2	0.04044	-0.01944	0.0157	0.0203	8.6	A ₂ B ₃
3	0.03417	-0.01764	0.0156	0.0198	8.6	A ₃ B ₂

上述研究结果指出, Zdanovskii 规则非理想溶液表达式和扩展式可用来描述 50℃下该体系全浓度范围内等压平衡浓度之间的关系; 揭示了渗透系数随离子强度、离子浓度分数及温度之间的变化规律; 采用本实验和文献渗透数据参数化的 Pitzer 离子相互作用模型能够描述 50℃下 LiCl—Li₂SO₄—H₂O 体系的热力学性质。

参考文献:

[1] 姚燕, 孙柏, 宋彭生等[J]. 化学学报, 1992, 50: 839—848.
[2] 张忠, 姚燕, 宋彭生等[J]. 物理化学学报, 1993, 9(3), 366—371.
[3] 王瑞陵, 姚燕, 张忠等[J]. 化学学报, 1993, 51: 534—542.
[4] Campbell A N[J]. Can. J. Chem., 1979, 57, 2 542—2 545.
[5] Bhatnagar O M, Campbell A N[J]. Can. J. Chem., 1981, 59:

- [6] Thomas M D, Lisa M D, et al [J]. J. Chem. Eng. Data, 1986, 31: 54—55.
- [7] Gibbard H F, Scatchard G. J. [J]. Chem. Eng. Data, 1973, 18 (3): 293—298.
- [8] 张契 [D]. 西宁: 中国科学院盐湖研究所, 1997.
- [9] Yao Y, Wang R L, Ma X G, et al [J]. J. Thermal Anal., 1995, 45: 117—130.
- [10] 宋彭生, 王瑞陵, 等 [J]. 化学学报, 2002, 60(11): 2004—2010.
- [11] Pitzer K S. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions [M]. 2nd Edn., Boca Raton: CRC Press 1991. 86—94, 220—250.
- [12] Riley J P, Skirrow G. Chemical Oceanography [M]. London: Academic Press, 2nd Edn., 1975, vol. 1, 115.
- [13] Ananthaswamy J, Atkinson G. J. [J]. Chem. Eng. Data, 1985, 30(1): 120—128.
- [14] 李以圭. 金属溶剂萃取热力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1995. 90.
- [15] Pitzer K S. J. [J]. Solution Chemistry, 1975, 4: 249.
- [16] Holmes H F, Mesner R E. J. [J]. Solution Chemistry, 1986. 15 (6): 495—517.

Isopiestic Studies of Thermodynamic Properties of $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ System at 323.15K

LI Fei-fei, YAO Yan

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

Abstract: The osmotic coefficients have been determined for $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 323.15K by the isopiestic method in the molality ranges of $0.8-8.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.7-3.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ and in the ionic strength range of $0.8-8.6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. The experimental iso-water activity lines obey the Zdanovskii rule for non-ideal mixtures. The relations among experienced isopiestic molalities obey the extended Zdanovskii rule in the high ionic strength range in which the Li_2SO_4 pure solutions became saturation and were taken away from the isopiestic measurements. The studies reveal that the osmotic coefficients increase with the increasing of ionic strengths and with the decreasing of temperatures, and those decrease with the increasing of ionic concentration fraction of Li_2SO_4 . The parameters of Pitzer ion-interaction model were evaluated from the measured data in this work and the data in the literatures by using multiple regression analysis. The standard deviations between the calculated and the experimental osmotic coefficients were reported.

Key words: Osmotic coefficients; Water activity; Isopiestic measurement; Pitzer ion-interaction model