

氯化锂在异丙醇中热力学性质的研究

王卫东<sup>1,2</sup>

(1 湖北省生化技术重点实验室,湖北师范学院,湖北 黄石 435002;  
2 湖北师范学院化学与环境工程系,湖北 黄石 435002)

**摘要:**应用电导率仪在 288~308 K 温度范围内测定了氯化锂在纯有机溶剂(异丙醇)中的电导率;利用公式计算了氯化锂的摩尔电导率;按科尔劳施经验公式,使用 Origin 软件进行线性拟合,作图外推求得氯化锂在异丙醇中的无限稀释摩尔电导率  $\lambda_0$  值;并讨论了氯化锂在异丙醇中的电导率、摩尔电导率、活度系数和相对偏摩尔自由能随溶液浓度和温度的变化关系及其温度对氯化锂溶液无限稀释摩尔电导率的影响。  
**关键词:**电导率;摩尔电导率;无限稀释摩尔电导率;活度系数;相对偏摩尔自由能;异丙醇;氯化锂  
**中图分类号:** O646      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-8588(2007)03-0028-05

氯化锂(LiCl)及其衍生产品用途广泛,近年来氯化锂在生物学、医学等领域得到广泛应用。医学上用于治疗糖尿病、遗传研究;生物学中用于分离提取核酸及少量质粒核酸的提取和纯化;作为诱变剂,广泛应用于食品、医药、环保等行业选育优质菌种,培育高产菌株,合成医药中间体,对菌种进行遗传改造;在有机结构分析方面,氯化锂是一种重要的阳离子添加剂;在新材料领域,广泛应用于甲壳素(质)的生产;在空调机和除湿机中作为吸附剂和除湿剂。另外,因氯化锂及其衍生产品在受控核聚变反应、铝锂合金、锂离子电池、光通信中的非线性光学材料等方面的需求大幅增长,增加了对原料氯化锂的需求,而且这种趋势越来越明显,从而使得氯化锂的生产显示出前所未有的良好市场前景<sup>[1]</sup>。

青海盐湖卤水中的锂盐是以氯化锂形式存在,如果能够直接从盐湖卤水中提取氯化锂必然会大幅度降低生产成本,同时也解决了盐湖资源开发中氯的污染问题,使盐湖资源得以综合

开发利用。从盐湖卤水中直接提取高纯氯化锂最重要的方法之一为溶剂萃取法,异丙醇是一种非常经济实用的萃取溶剂,异丙醇萃取法可制得纯度为 99.9% 的氯化锂<sup>[1]</sup>。

本文在 288~308 K 温度范围内测定了氯化锂在有机溶剂异丙醇中的电导率,利用公式  $\lambda = (\kappa_{\text{液}} - \kappa_{\text{剂}}) \times 10^{-3} / c$  计算了氯化锂的摩尔电导率,按科尔劳施经验公式:  $\lambda = \lambda_0 (1 - \beta \sqrt{c})$ ,使用 Origin 软件进行线性拟合,作图外推求得氯化锂在异丙醇中的无限稀释摩尔电导率  $\lambda_0$  值;并讨论了氯化锂在异丙醇中的电导率、摩尔电导率、活度系数和相对偏摩尔自由能随溶液浓度和温度的变化关系及其温度对氯化锂溶液无限稀释摩尔电导率的影响,为研究氯化锂在异丙醇中的热力学性质提供了基础数据。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

无水氯化锂(分析纯,天津大茂化学试剂厂);



$$\kappa = \frac{41.25 \cdot (|\kappa_+| + |\kappa_-|)}{\eta \cdot \epsilon^2},$$

式中的

$$\kappa = \frac{|\kappa_+| \cdot \kappa_-}{|\kappa_+| + |\kappa_-|} \cdot \frac{\kappa_+ + \kappa_-}{|\kappa_+| \cdot \kappa_- + |\kappa_-| \cdot \kappa_+},$$

$\epsilon$  溶剂的介电常数,  $\eta$  溶剂的粘度,  $\kappa$  热力学温度,  $\lambda_0$  电解质无限稀释摩尔电导率,  $\kappa_+$ 、 $\kappa_-$  是正、负离子的无限稀释摩尔电导率,  $\kappa_+$ 、 $\kappa_-$  是正、负离子的电荷数;

2) 根据  $\lambda = (\kappa_{液} - \kappa_{剂}) \times 10^{-3} / \nu$  公式<sup>[4]</sup>求电解质的摩尔电导率  $\lambda$  (数据在表 5 中);

3) 应用科尔劳施经验规则<sup>[5]</sup>,  $\lambda = \lambda_0 (1 -$

$\beta \sqrt{\nu})$ , 以  $\lambda \sim \sqrt{\nu}$  作图, 使用软件外推求得电解质溶液的无限稀释摩尔电导率  $\lambda_0$  (数据在表 4 中);

4) 根据  $\gamma_{\pm} = \alpha (\lambda - \lambda_0) - (1 + 0.001 \nu)$  公式<sup>[4]</sup>及前数据计算电解质溶液活度系数  $\gamma_{\pm}$  (数据在表 5 中)。其中  $\nu$  为溶剂的摩尔质量,  $\nu$  为一个电解质分子的正、负离子数目的总和, 即  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ;  $\nu$  为电解质溶液的浓度 (mol/L), 上式只适用于非缔合式电解质溶液且浓度在 0.1 mol/L 以下,  $\alpha = 60.10 / \nu$ 。

表 4 电解质溶液的无限稀释摩尔电导率  $\lambda_0$  (单位:  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 值

| 物质                                                               | 288 K | 293 K | 298 K | 303 K | 308 K |
|------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda_0 / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ | 9 256 | 10 41 | 11 56 | 12 56 | 13 67 |

表 5 电解质溶液的摩尔电导率  $\lambda / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$  和活度系数数值

| 物质        | 288 K     |                | 293 K     |                | 298 K     |                | 303 K     |                | 308 K     |                |
|-----------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
|           | $\lambda$ | $\gamma_{\pm}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\pm}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\pm}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\pm}$ | $\lambda$ | $\gamma_{\pm}$ |
| 0.001 085 | 8 63      | 0.982 2        | 9 71      | 0.981 3        | 10 90     | 0.983 0        | 11 80     | 0.980 7        | 12 80     | 0.978 4        |
| 0.002 123 | 8 19      | 0.969 9        | 9 09      | 0.965 1        | 9 95      | 0.959 2        | 10 86     | 0.957 6        | 11 81     | 0.954 5        |
| 0.003 029 | 7 38      | 0.947 7        | 8 22      | 0.942 8        | 8 99      | 0.935 7        | 9 79      | 0.932 0        | 10 56     | 0.925 1        |
| 0.003 977 | 7 00      | 0.937 4        | 7 85      | 0.933 4        | 8 76      | 0.930 0        | 9 57      | 0.926 7        | 10 30     | 0.919 1        |
| 0.005 19  | 6 37      | 0.920 6        | 6 99      | 0.912 1        | 7 75      | 0.906 1        | 8 39      | 0.899 4        | 9 03      | 0.890 3        |
| 0.010 28  | 5 19      | 0.889 7        | 5 75      | 0.881 8        | 6 28      | 0.872 0        | 6 78      | 0.863 1        | 7 29      | 0.852 0        |
| 0.019 82  | 4 13      | 0.862 3        | 4 52      | 0.852 3        | 4 93      | 0.841 3        | 5 32      | 0.830 9        | 5 69      | 0.817 8        |
| 0.030 29  | 3 67      | 0.850 0        | 4 02      | 0.839 9        | 4 31      | 0.827 0        | 4 72      | 0.817 4        | 5 02      | 0.803 2        |
| 0.039 77  | 3 41      | 0.842 8        | 3 73      | 0.832 5        | 4 07      | 0.821 0        | 4 37      | 0.809 3        | 4 66      | 0.795 2        |
| 0.051 81  | 3 07      | 0.833 5        | 3 35      | 0.822 9        | 3 65      | 0.811 0        | 4 06      | 0.801 8        | 4 33      | 0.787 5        |

2 结果与讨论

2.1 电解质溶液电导率随溶液温度和浓度的变化关系

由表 1 可知, 温度一定时, 在低浓度范围内, 随电解质溶液浓度的增加, 溶液电导率增加, 这是因为在低浓度范围内, 当温度一定时, 随溶液浓度的增加, 单位体积内正、负离子的数目增加, 溶剂化自由离子浓度相对增

加, 从而导致溶液电导率逐渐升高。

在浓度一定时, 随溶液温度的升高, 溶液电导率增加。因为, 当浓度一定时, 随溶液温度的增加, 溶液的粘度和介电常数均减小, 离子迁移速率加快, 从而导致溶液电导率逐渐升高。

2.2 电解质摩尔电导率与溶液温度和浓度的关系

由表 5 可知, 当温度一定时, 随浓度的增

加,电解质碳酸的摩尔电导率降低。因为,当温度一定时,在单位体积内正、负离子的数目一定的情况下,随碳酸溶液浓度的增加,正、负离子之间静电吸引作用增强,溶剂化自由离子浓度相对降低,导致碳酸的摩尔电导率逐渐减小。在浓度一定时,随电解质溶液温度的增加,电解质碳酸的摩尔电导率增加。因为,当浓度一定时,随碳酸溶液温度的增加,溶液的粘度和介电常数减小,离子迁移速率加快,从而导致摩尔电导率逐渐升高。

2 3 碳酸溶液无限稀释摩尔电导率与溶液温度的关系

随着碳酸溶液温度的增加,碳酸溶液无限稀释摩尔电导率逐渐增加并与温度成线性关系:  $\lambda_0 = \lambda_0^\circ + \lambda_0'$

从表 4 中选取数据,作碳酸溶液无限稀释摩尔电导率随温度变化的关系图。由图 1 可见,随电解质溶液温度的增加,碳酸溶液无限稀释摩尔电导率增加。因为,随碳酸溶液温度的增加,溶液的粘度和介电常数减小,离子迁移速率加快,从而导致无限稀释摩尔电导率逐渐升高。

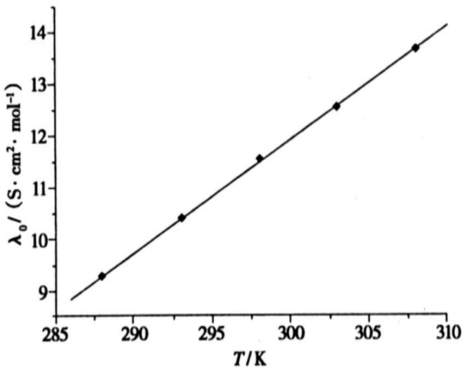


图 1 碳酸电解质溶液无限稀释摩尔电导率与溶液温度的关系图

碳酸在异丙醇中热力学性质的研究

2 4 碳酸溶液活度系数随浓度和温度的变化关系

由表 5 中的数据可见,在同一温度时,碳酸溶液浓度增加时,电解质溶液活度系数降低。因为当温度一定时,随浓度的增加,正、负离子之间静电吸引作用增强,溶剂化自由离子浓度相对降低,导致活度系数逐渐减小<sup>[4]</sup>。在同一浓度下,随温度的增加,碳酸溶液活度系数降

表 6 碳酸的相对偏摩尔自由能 (kJ/mol)

表 6 碳酸的相对偏摩尔自由能 (kJ/mol)

| x / (mol/L) | 相对偏摩尔自由能 / (kJ/mol) |        |        |        |        |
|-------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
|             | 288 K               | 293 K  | 298 K  | 303 K  | 308 K  |
| 0.001 085   | 32.776              | 33.349 | 33.910 | 34.490 | 35.072 |
| 0.002 123   | 29.622              | 30.160 | 30.705 | 31.229 | 31.761 |
| 0.003 029   | 28.030              | 28.542 | 29.067 | 29.575 | 30.100 |
| 0.003 977   | 26.779              | 27.265 | 27.748 | 28.231 | 28.739 |
| 0.005 19    | 25.591              | 26.080 | 26.558 | 27.041 | 27.539 |
| 0.010 28    | 22.481              | 22.915 | 23.361 | 23.805 | 24.264 |
| 0.019 82    | 19.487              | 19.882 | 20.286 | 20.689 | 21.112 |
| 0.030 29    | 17.525              | 17.887 | 18.269 | 18.634 | 19.032 |
| 0.039 77    | 16.261              | 16.604 | 16.956 | 17.313 | 17.688 |
| 0.051 81    | 15.048              | 15.377 | 15.706 | 16.027 | 16.384 |

低。这是由于温度的升高,由表 3 可知有机溶剂异丙醇的介电常数和粘度均降低,离子之间的静电吸引作用增强,溶剂化自由离子浓度相对降低而造成的,故导致碳酸溶液活度系数逐渐减小。

2 5 碳酸溶液的相对偏摩尔自由能 (kJ/mol) 随溶液温度和浓度的变化规律<sup>[2]</sup>

指定温度,溶剂和浓度的碳酸的相对偏摩尔自由能 (kJ/mol) 为

