

NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O 体系298.15K 时 稀释热、热容和相对表观焓的研究

王鲁英 李积才 翟宗奎

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 采用连续滴定量热法测定了四元体系 NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O 298.15K 时在离子强度为0.1—12.39范围内的热容、稀释热和相对表观摩尔焓值。结果表明,随该体系离子强度的减小,其热容值增大,表观摩尔焓值减小,该体系的稀释过程为放热,稀释热的大小取决于稀释起始离子强度与最终离子强度之间的差值。

关键词 氯化物稀释热 热容 相对表观摩尔焓

前 言

我国盐湖资源十分丰富,按照化学成分可将盐湖卤水分为三类:碳酸盐类型、硫酸盐类型、氯化物类型。青藏高原察尔汗盐湖属于氯化物型盐类,主要含量是 NaCl、KCl、MgCl₂,因此可简单地用四元体系 NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O 来描述。

张逢显等同志已对 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻—H₂O 四元体系的相关系进行了研究^[1]。本文采用连续滴定量热法研究了298.15K 时该体系总溶质重量摩尔浓度4.9237—0.0403mol·kg⁻¹ 时的热容、稀释热和表观摩尔焓,从而对氯化物型盐湖卤水体系的物理化学性质有更全面深刻的了解,为该类型盐湖的进一步开发利用提供有关热化学数据。

实 验

试剂:NaCl 为基准试剂,KCl 为 G·R 级 MgCl₂·6H₂O 为 A·R 级,经重结晶,实验用水均系二次蒸馏水。

体系合成:根据 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻—H₂O 四元体系的相关系的共饱点比例^[1],准确称取定量的 NaCl、KCl、MgCl₂·6H₂O 和 H₂O,置于500mL 烧杯中,在80℃恒温水浴中恒温溶解,待全部溶解后,冷却至25℃按共饱点比例补充 H₂O 至恒重,取样进行化学分析,该体系 K⁺用四苯硼钠重量法测定,Mg²⁺、Cl⁻用容量法滴定,Na⁺以准确称取的理论值计算,结果为 NaCl 0.5232mol/kg, KCl 0.6659mol/kg, MgCl₂ 3.7346mol/kg,总溶质质量摩尔浓度为4.9237mol/kg,总离子强度 I=12.3929。

仪器:瑞典 LKB8701—型精密量热仪,其温度传感器是热敏电阻(R=2000Ω)和二级恒温水浴 25.000±0.001℃。

实验操作:采用分步连续稀释法,第一步准确取原溶液(50.000mL),置于量热仪的100mL

量热瓶中, 再将瓶体装入金属密封套内, 在 $25.000 \pm 0.001^\circ\text{C}$ 水浴中恒温2小时, 保持中速搅拌, 先在200和500mW 电热功率下各一次升温标定实验和一次降温实验, 以测定体系的热容 C_1 ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$) 和牛顿冷却常数 K ($\text{kJ}\cdot\text{S}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 计算方法与文献[2]同理, 平衡4小时后, 用蠕动泵恒速向量热瓶中注入50mL 恒温 ($25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$) 的二次蒸馏水进行稀释热测定, 根据 (1), (2) 式计算出稀释体系在不同离子强度 I_i 下的热容 C ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和稀释热 ΔH_d ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [2]:

$$C = W_w^{-1}[C_i - C_o + (dC_B/dt) \cdot t] \quad (1)$$

$$\Delta H_d = -M^{-1}\{C_w[T_w - T_o] + K[T_w - T_s] + t(dC_B/dt)[T_o - T_B]\} \quad (2)$$

其中, W_w^{-1} 为 t 时刻稀释体系的总重量 (kg); C_o 为量热瓶热容, 实验测得的常数 ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$); dC_B/dt 为稀释过程中热容的增加速率 ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$), $C_B = C_2 - C_1$; M 为溶液中各溶质的总摩尔数 (mol); C_w 为滴定 t 时刻体系的总热容 ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$); T_w 为滴定 t 时刻体系的温度 (K); T_o 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).

第一步稀释结束后, 再从量热瓶中称取50.00mL, 进行第二次稀释, 实验操作和计算方法与第一步稀释相同, 同理进行第三步, 第四步稀释, 直至溶液的离子强度 I 小于0.1.

该体系的相对表观摩尔焓 $^{\circ}L$ 值的求得方法是: 首先测出溶液从起始离子强度 I_i (12.3929) 稀释, 到最终离子强度 I_f (0.1013) 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[3]:

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

$$\text{则有} \quad {}^{\circ}L = -\Delta H_d (I_i \rightarrow I_f) + {}^{\circ}L_i \quad (4)$$

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, $^{\circ}L_f$ 值可由 Debye-Hückel 极限公式[4-5]求得:

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

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

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

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

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

方程 (8) 适合于使用无限稀释溶液离子强度在0—0.1范围内的稀释热来求得 B 和 C 值, 但在实验中, 溶液离子强度小于0.1时, 稀释热 ΔH_d 很难精确测定, 因此用离子强度 I 在0.1—1.0范围内的稀释热实验数据 ΔH_d , 结合 (7) 与 (8) 式, 用最小二乘法处理 $(\Delta^{\circ}L - \Delta D.H.) / \Delta I$ (其中 $\Delta D.H.$ 是 Debye-Hückel 项的差值) 对 $\Delta I^{3/2} / \Delta I$ 的线性关系, 外推求得 B 和 C 值.

将 B 和 C 值代入 (5) 式计算出各体系的稀溶液在离子强度 I_f 时的表观摩尔焓 $^{\circ}L_f$, 再结合 (4) 式及稀释热实验值 ΔH_d , 得出298.15K 时在不同离子强度 I_i 下的表观摩尔焓 $^{\circ}L$.

结果与讨论

表1列出了 $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系溶液298.15K 时在不同离子强度下的热容 C ($\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$), 从初始离子强度 I_o (13.3929) 稀释到 I_i (0.1013) 的稀释热 ΔH_d (kJ/mol) 及表观摩尔焓 $^{\circ}L$, 表1中 M_i 为稀释体系每千克 H_2O 所含溶质的总摩尔数.

表1 NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O 体系298.15K 时

热容、稀释热和表观摩尔焓值

I ₀	I _i	M _i	C _i	ΔHd	L
		(mol/kg)	(kJ/kg·K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
12.3929	12.3929	4.9237	2.7675	0.0000	8.8039
	11.6786	4.6399	2.8253	-0.3211	8.4828
	11.1960	4.4482	2.8656	-0.7509	8.0530
	10.6472	4.4482	2.9126	-1.2352	7.5687
	10.0482	3.9922	2.9655	-1.7414	7.0625
	9.5018	3.7751	3.0152	-2.2029	6.6010
	9.1763	3.6458	3.0454	-2.4611	6.1628
	8.5032	3.3783	3.1097	-2.9894	5.8145
	8.2614	3.2823	3.1334	-3.2040	5.5999
	7.5312	2.9921	3.2068	-3.6403	5.1636
	7.2308	2.8728	3.2379	-3.8320	4.9719
	6.5512	2.6028	3.2973	-4.1905	4.6134
	6.0367	2.3984	3.3547	-4.5481	4.2558
	5.5277	2.1962	3.4132	-4.8890	3.9149
	5.1588	2.0496	3.4568	-5.1193	3.6846
	4.5983	1.8269	3.5248	-5.4447	3.3592
	4.0205	1.5974	3.5974	-5.7514	3.0525
	3.5191	1.3981	3.6625	-5.9980	2.8060
	3.0726	1.2207	3.7086	-6.2363	2.5676
	2.5033	0.9945	3.7896	-6.5433	2.2606
	2.0254	0.8047	3.8599	-6.7824	2.0215
	1.5204	0.6040	3.9222	-7.0564	1.7475
	1.0504	0.4173	4.0003	-7.3207	1.4832
	0.9323	0.3704	4.0203	-7.3807	1.4232
	0.8073	0.3207	4.0255	-7.4461	1.3578
	0.7091	0.2817	4.0443	-7.5246	1.2793
	0.6365	0.2529	4.0583	-7.5817	1.2222
	0.5217	0.2073	4.0805	-7.6556	1.1483
	0.4230	0.1681	4.0873	-7.7135	1.0904
	0.3122	0.1240	4.1124	-7.7966	1.0073
	0.2000	0.0795	4.1239	-7.8594	0.9445
	0.1013	0.0403	4.1414	-7.9883	0.8156

对表中不同离子强度所对应的 C (kJ/kg·K), ΔH_d (kJ/mol) 及表观摩尔焓 L (kJ/mol) 的变化规律图如下:

从图(1)看, NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O 体系的热容随着溶液浓度 M_i 和离子强度 I 的减小而增加, 即溶液稀, 热容越大, 逐渐接近 H₂O 的热容(4.184kJ/kg·K), 这是所有溶液的普遍规律.

图(2)表明, 该体系从初始离子强度12.3929到最终离子强度0.1013之间的各稀释热 ΔH_d 为负值, 表示稀释过程均为放热, (ΔH_d 为负: 体系放热; ΔH_d 为正: 体系吸热), 稀释热大小主要取决于离子强度差, 离子强度差越大, 稀释热 $|\Delta H_d|$ 越大.

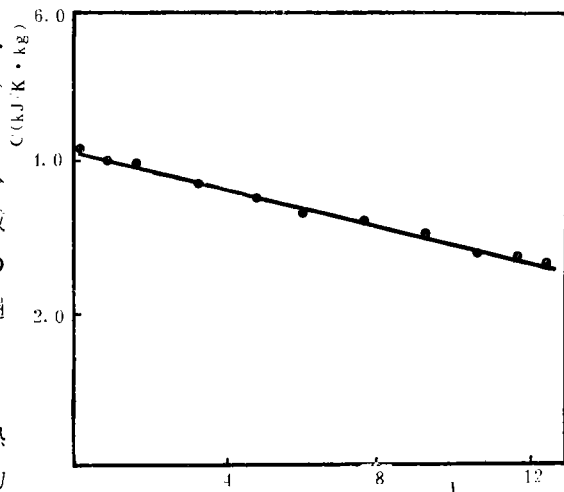


图1 热容与离子强度变化曲线

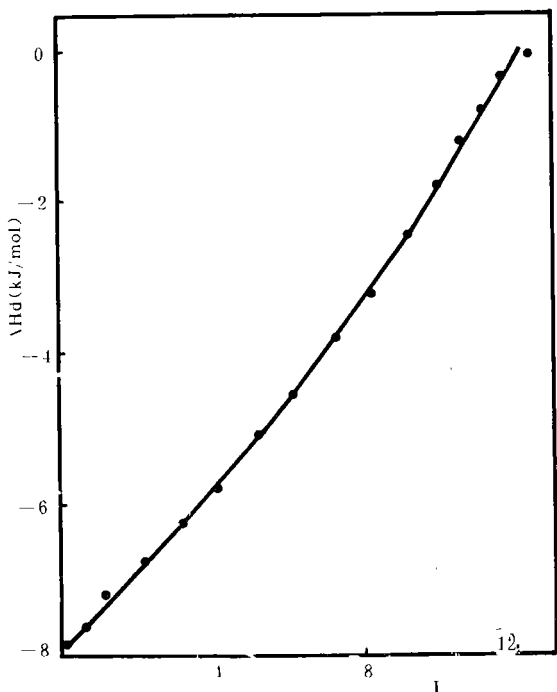


图2 稀释热与离子强度的关系曲线

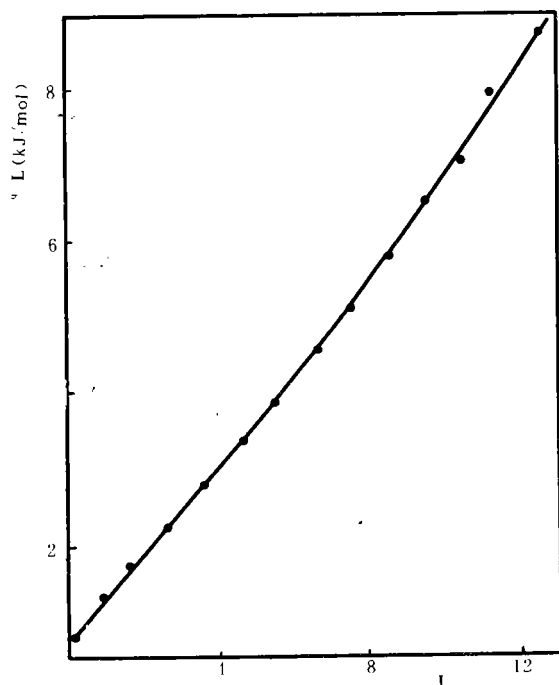


图3 表观摩尔焓随离子强度的变化曲线

图 (3) 反映出该体系的表观摩尔焓 ΔL (kJ/mol) 值与体系离子强度之间的关系几乎是线性关系, 随着溶液离子强度 I 的减小 ΔL 值 减小, 这一变化规律与碱土金属单一电解质溶液的变化规律相似。

总之, 本文采用连续滴定量热法, 研究了 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 这一典型氯化物盐湖体系 298.15K 时, 在离子强度为 0.1—12.39 范围内热容、稀释热和相对表观摩尔焓, 从而对该体系的物化性质有更深刻的认识, 对今后的开发, 综合利用都有着重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] 张逢显、郭志箴、陈佩珩、马晋华、陈运生, 高等数学化学学报, 1987, 4 (8) 4: 301—305.
- [2] 王荫德、翟宗玺, 化学学报, 1989, 47, 465.
- [3] 李积才、翟宗玺、曾忠民、王鲁英, 科学通报, 1994, 2 (39): 3.
- [4] Millero, F. J.; Hansen, L. D.; Hoff, E. V.; I. Mar. REs. 1973, (31): 21
- [5] Leng, W. H.; Millero, F. J.; J. Solution chem. 1975, (4): 145.

Study on Heat Capacity, Heat of Dilution and apparent molar enthalpies of $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ quaternary systems at 298.15K

Woag Luying, Li Jicai and Zhai Zongxi
(*Institute of Salt Lakes, CAS, Xining 810008*)

ABSTRACT

Heat capacity and heat of dilution of $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ quaternary system have been measured in the range of ionic strength from 12 to 0.1 at 298.15K. The data of the heat of dilution have been extrapolated to infinite dilution by use of the Debye-Hückel limiting law to obtain relative apparent molar enthalpy. The results show clear that the heat of dilution is negative while the dilution process of the system is exothermic. The ionic strength increases with the values of heat capacity decreasing and the values of apparent molal enthalpy increasing.

Keywords chloride, heat of dilution, heat capacity, apparent molar enthalpy