

УДК 544.3

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ  
 $H_2O-LiOH$  МЕТОДОМ ПИТЦЕРА****MODELING OF THERMODYNAMIC PROPERTIES  
OF THE  $H_2O-LiOH$  SYSTEM BY THE PITZER METHOD****С.Е. Працкова  
S.E. Pratskova**Челябинский государственный университет,  
Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Chelyabinsk State University, 129 Brothers Kashirins St, Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: se\_pratskova@mail.ru

**Аннотация**

В водных растворах литиевых солей в результате гидролиза ионов  $Li^+$  происходит образование гидроксида лития, что в целом ряде случаев может приводить к существенному изменению свойств системы, изменению параметров приборов и установок, имеющих в качестве рабочего вещества соли лития. В статье приведены результаты термодинамического моделирования системы  $H_2O-LiOH$  в рамках модели Питцера. Выведены уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности для компонента системы  $LiOH$  и осмотического коэффициента воды. Рассчитаны энергетические параметры модели с учетом опытных данных по осмотическому коэффициенту воды  $\Phi$  от состава раствора при 25 °С. Рассчитанные значения осмотического коэффициента воды и среднего ионного коэффициента хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определено значение стандартной энергии Гиббса образования кристаллогидрата  $LiOH \cdot H_2O$ . Построена фазовая диаграмма  $H_2O-LiOH$ .

**Abstract**

In aqueous solutions of lithium salts, lithium hydroxide is formed as a result of the hydrolysis of  $Li^+$  ions, which in a number of cases can lead to a substantial change in the properties of the system, changes in the parameters of instruments and installations that have lithium salts as a working substance. The results of thermodynamic modeling of the  $H_2O-LiOH$  system in the Pitzer model are presented in the article. Equations for calculating the average ionic coefficient of activity for the component of the  $LiOH$  system and the osmotic water coefficient are derived. The energy parameters of the model are calculated with allowance for the experimental data on the osmotic water coefficient  $\Phi$  on the composition of the solution at 25 °C. The calculated values of the osmotic coefficient of water and the average ionic coefficient are in good agreement with the experimental data. The value of the standard Gibbs energy of the formation of  $LiOH \cdot H_2O$  crystal hydrate is determined. The phase diagram of  $H_2O-LiOH$  is constructed.

**Ключевые слова:** модель Питцера, система  $H_2O-LiOH$ , ионные коэффициенты активности, осмотический коэффициент.

**Keywords:** Pitzer model,  $H_2O-LiOH$  system, ionic activity coefficients, osmotic coefficient.

**Введение**

Гидроксид лития необходим для получения солей этого металла. Эти соли входят в состав наполнителей для щелочных аккумуляторов. Они же применяются в противогазах, подводных и космических судах для поглощения углекислого газа. Без

солей лития невозможна полимеризация (он выступает как катализатор). Вещество широко используется в стекольной промышленности, при производстве керамики, смазочных материалов, способных переносить большую разницу температур. Сегодня все больше этого вещества расходуют для производства литий-ионных источников питания. Многие авторы изучали данную диаграмму экспериментально [Ennan, Lapshin, 1973; Stephan, Miller, 1962; Van Meurs, 1916], а также термодинамические свойства данной системы [Covington, 1977; Pitzer, 1973; Kangro, 1962; Hamer, 1972].

В настоящем исследовании рассматриваются справочные данные по термодинамическим свойствам водного раствора гидроксида лития.

Для описания термодинамических свойств водных растворов электролитов самой широко применяемой является модель Питцера [Pitzer, 1973]. Модельные уравнения просты и содержат небольшое число варьируемых параметров, которые имеют определенный физический смысл. Они представляют собой линейные комбинации вириальных коэффициентов в разложении избыточной свободной энергии Гиббса раствора по числу молей ионов.

### Результаты и их обсуждение

Выведено уравнение для расчета среднего ионного коэффициента активности  $LiOH$ :

$$\ln \gamma_{\pm} = -A^{\Phi} [m^{1/2} / (1 + bm^{1/2}) + 2 \ln(1 + bm^{1/2}) / b] + 2\beta_{Li^+, OH^-}^{(o)} m + \beta_{Li^+, OH^-}^{(1)} [(mg'(2I)^{1/2}) + 2mg(2I)^{1/2}] + \frac{3}{2} m^2 C_{Li^+, OH^-}^{\Phi}, \quad (1)$$

где  $A^{\Phi}$  – предельный угол наклона прямой Дебая-Хюккеля для осмотического коэффициента, равный 0.391 [Барри, 1988; Pitzer, 1973];  $m_{Li^+} = m_{OH^-} = m$  – моляльность соли;  $b$  – постоянная для всех систем, равная 1.2 по Питцеру;  $\beta_{Li^+, OH^-}^{(o)}$ ,  $\beta_{Li^+, OH^-}^{(1)}$ ,  $C_{Li^+, OH^-}^{\Phi}$  – энергетические параметры теории; функции  $g, g'$  определяются как  $g = 2[1 - (1 + x) \cdot \exp(-x)] / x^2$ ,  $g' = -2[1 - (1 + x + \frac{x^2}{2}) \cdot \exp(-x)] / x^2$ ,  $x = \alpha_i \sqrt{I}$ ,

где  $\alpha_i$  ( $\alpha_1 = 2, \alpha_2 = 0$ ) – масштабный множитель для зависимости  $\beta$  от ионной силы.

Уравнение для расчета осмотического коэффициента воды:

$$\Phi = 1 + [-A^{\Phi} m^{1/2} / (1 + bm^{1/2}) + \beta_{Li^+, OH^-}^{(o)} m + \beta_{Li^+, OH^-}^{(1)} m \exp(-2m^{1/2}) + m^2 C_{Li^+, OH^-}^{\Phi}], \quad (2)$$

где  $m_{Li^+} = m_{OH^-} = m$  – моляльность соли.

Расчет энергетических параметров теории  $\beta_{Li^+, OH^-}^{(o)}$ ,  $\beta_{Li^+, OH^-}^{(1)}$ ,  $C_{Li^+, OH^-}^{\Phi}$  проводился методом МНК, для этого была составлена система уравнений выражения (1), где варьировались справочные данные по моляльности и соответствующему ей среднему коэффициенту активности  $\gamma_{\pm}$  при 25 °С [Hamer, Wu, 1972]. Параметры теории получились следующими:

$$\beta_{Li^+, OH^-}^{(o)} = 0.0691, \quad \beta_{Li^+, OH^-}^{(1)} = -0.1436, \quad C_{Li^+, OH^-}^{\Phi} = -0.0070.$$



Для проверки адекватности модели Питцера решали обратную задачу, т.е. находили значения осмотического коэффициента воды и среднего ионного коэффициента от состава раствора. Для этого подставляли найденные параметры теории в уравнения (1) и (2). Полученные данные представлены в таблице.

Таблица

Table

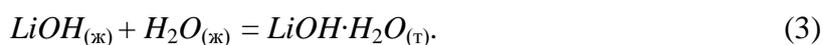
Экспериментальные [Сухотин, 1981] и расчетные значения осмотического коэффициента воды и среднего коэффициента активности для системы  $H_2O-LiOH$  при 25 °С

The experimental [Sukhotin, 1981] and the calculated values of the osmotic water coefficient and average activity coefficient for the  $H_2O-LiOH$  system at 25 °С

$m$ , моль/1000 г $H_2O$	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	$\gamma_{\pm \text{эксп}}$	$\gamma_{\pm \text{расч}}$
0.1	0.894	0.910	0.718	0.737
0.2	0.889	0.888	0.663	0.671
0.3	0.881	0.876	0.628	0.631
0.4	0.874	0.870	0.603	0.602
0.5	0.870	0.866	0.583	0.581
0.6	0.865	0.864	0.566	0.564
0.8	0.860	0.863	0.541	0.540
1.0	0.857	0.865	0.523	0.522
2.0	0.874	0.888	0.485	0.483
2.5	0.881	0.900	0.475	0.475
3.0	0.885	0.910	0.467	0.469
4.0	0.896	0.923	0.454	0.461
5.0	0.921	0.924	0.456	0.452

Как следует из полученных данных, расчетные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными, следовательно, параметры модели подобраны корректно.

Для моделирования диаграммы состояния  $H_2O-LiOH$  необходимы данные об энергии Гиббса образования кристаллогидрата  $LiOH \cdot H_2O$ . Для этого рассмотрено равновесие:



Выражение  $\Delta G_T^o$  для кристаллогидрата:

$$\Delta G_T^o = RT \ln a_{LiOH_{(ж)}} + RT \ln a_{H_2O_{(ж)}}. \quad (4)$$

Подставляя выражения (1), (2) в (4) и задаваясь составом системы и температурой, находим выражение для энергии Гиббса образования кристаллогидрата:

$$\Delta G_T^o = -5200 + 31.66 \times T, \text{ Дж/моль.}$$

Результаты расчета фазовой диаграммы  $H_2O-LiOH$  представлены на рисунке, на который нанесены экспериментальные точки [Кафаров, 1961]. Рассчитанная диаграмма – простая эвтектическая с координатами точки эвтектики 10.2 мас.%  $LiOH$  и  $t = -18$  °С.

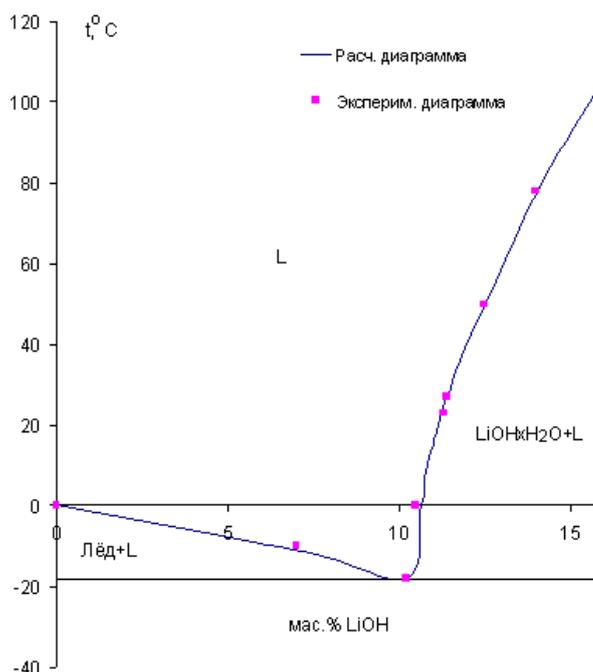


Рис. Экспериментальная и рассчитанная диаграммы состояния системы  $H_2O-LiOH$   
 Fig. Experimental and calculated phase diagrams of the system  $H_2O-LiOH$

### Заключение

Проведено термодинамическое моделирование двойной системы  $H_2O-LiOH$  в рамках модели Питцера. Выведены уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности и осмотического коэффициента воды, рассчитанные значения которых хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитаны параметры модели Питцера. Построена диаграмма состояния  $H_2O-LiOH$ .

### Список литературы

#### References

1. Барри Т.М. 1988. Прикладная химическая термодинамика: модели и расчеты. М., 218.  
Barry T.M. 1988. Prikladnaja himicheskaja termodinamika: modeli i raschety [Applied chemical thermodynamics: models and calculations]. Moscow, 218. (in Russian)
2. Сухотин А.М. 1981. Справочник по электрохимии. Л., 488.  
Sukhotin A.M. 1981. Spravochnik po jelektrohimii [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, 488. (in Russian)
3. Кафаров В.В. 1961. Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1. Л., 960.  
Kafarov V.V. 1961. Spravochnik po rastvorimosti [Handbook of solubility]. T. 1. Vol. 1. Leningrad, 960. (in Russian)
4. Covington A.K., Ferra M.I.A., Robinson R.A. 1977. Ionic product and enthalpy of ionization of water from electromotive force measurements. *Chemical Society, Faraday Transactions*: 1721–1730.
5. Ennan A.A., Lapshin V.A. 1973. Relationship between the freezing points and the structure of aqueous solutions. *Strukturnoi Khimii*, 14: 21–29.
6. Hamer W., Wu Y.-C. 1972. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of univalent electrolytes in water at 25 °C. *Physical and Chemical Reference*, 1: 1047–1099.
7. Kangro W., Groeneveld A.Z. 1962. Concentrated aqueous solutions. *Physical Chemistry*, 32: 110–126.
8. Pitzer K.S., Mayorga G. 1977. Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *Physical Chemistry*, 77: 2300–2308.
9. Pitzer, K.S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical Basis and general equations. *Physical Chemistry*, 77: 268–277.
10. Stephan E.F., Miller P.D. 1962. Solubility of Lithium Hydroxide in Water and Vapor Pressure of Solutions above 220 °F. *Chemical & Engineering Data*, 7: 501–505.
11. Van Meurs G.J. 1916. Gleichgewichte in Systemen, in denen Wasse, ein Pheno and eine Base di Komponenten bilden. *Physical Chemistry*, 91: 313–346.