

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ LiCl – H<sub>2</sub>O В РАМКАХ МОДЕЛИ ПИТЦЕРА

С.Е. Працкова

Светлана Евгеньевна Працкова

Кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет,  
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: se\_pratskova@mail.ru

*В статье приведены результаты термодинамического моделирования системы LiCl – H<sub>2</sub>O. Для описания термодинамических свойств водных растворов электролита наиболее широко используется модель Питцера. Модельные уравнения просты и содержат небольшое количество переменных параметров, имеющих определенный физический смысл. Это линейные комбинации виртуальных коэффициентов в разложении избыточной свободной энергии Гиббса раствора по числу молей ионов. Выведены уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности для компонента системы LiCl и осмотического коэффициента воды. Рассчитаны энергетические параметры модели с учетом опытных данных по осмотическому коэффициенту воды  $\Phi$  от состава раствора при 25 °С и от температуры для системы LiCl – H<sub>2</sub>O. Для проверки адекватности модели Питцера была решена обратная задача, то есть были рассчитаны значения осмотического коэффициента воды и среднего ионного коэффициента от состава раствора. Вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определены значения стандартных энергий Гиббса образования кристаллогидратов LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·2H<sub>2</sub>O. Построена двойная фазовая диаграмма LiCl – H<sub>2</sub>O. На расчетной диаграмме имеется эвтектическая точка с координатами 25,3 мас. % LiCl,  $t = -80$  °С и две перитектики – 48,2 мас. % LiCl,  $t = 50$  °С; 56,5 мас. % LiCl,  $t = 102$  °С. Произведен расчет избыточных парциальных молярных энтальпий и энтропий компонентов раствора. Как следует из полученных данных, водные растворы хлорида лития образуются с поглощением тепла, система стабилизируется за счет увеличения энтропии. Раствор испытывает положительные отклонения от идеальности.*

**Ключевые слова:** модель Питцера, осмотический коэффициент, средний ионный коэффициент активности, фазовые диаграммы, избыточные парциальные молярные энтальпии и энтропии

## MODELING OF THERMODYNAMIC PROPERTIES AND PHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEM OF LiCl – H<sub>2</sub>O WITHIN FRAME OF PITZER MODEL

S.E. Pratskova

Svetlana E. Pratskova

Department of Analytical and Physical Chemistry, Chelyabinsk State University, Bratiev Kashirinykh st., 129,  
Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: se\_pratskova@mail.ru

*Lithium chloride is used as a solid electrolyte in chemical sources of current, organic synthesis, pyrotechnics and as a desiccant. To describe the thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions, the Pitzer's model is most widely used. Model equations are simple and contain a small number of variable parameters that have a certain physical meaning. They are linear combinations of virial coefficients in the expansion of the excess free Gibbs energy of the solution of the number of moles of ions. The results of thermodynamic modeling of the LiCl - H<sub>2</sub>O system within the frame of this model are presented in the article. Equations for calculating the average ionic coefficient of activity for the component of the LiCl system and the osmotic coefficient of water are derived. The energy parameters of the model are calculated taking into account the experimental data on the osmotic coefficient of water  $\Phi$  on the composition of the solution at 25 °C and on the temperature for the LiCl - H<sub>2</sub>O system. To verify the adequacy of the Pitzer's model, the inverse problem was solved, i.e. the values of the osmotic coefficient of water and the average ionic coefficient of the solution composition were calculated. The calculated values are in good agreement with the experimental data. The values of the standard Gibbs energies for the formation of crystalline hydrates LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·2H<sub>2</sub>O are determined. A double phase diagram of LiCl - H<sub>2</sub>O is constructed. On the calculated diagram, there is a eutectic point with coordinates of 25.3 wt.% LiCl,  $t = -80$  °C and two peritectics of 48.2 wt. % LiCl,  $t = 50$  °C; 56.5 wt. % LiCl,  $t = 102$  °C. The excess partial molar enthalpies and entropies of the solution components were calculated. As follows from the data obtained, aqueous solutions of lithium chloride are formed with heat absorption, the system is stabilized by increasing entropy. The solution experiences positive deviations from ideality.*

**Key words:** Pitzer's model, osmotic coefficient, average ionic activity coefficient, phase diagrams, excess partial molar enthalpies and entropies

#### Для цитирования:

Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе LiCl – H<sub>2</sub>O в рамках модели Питцера. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 21–25

#### For citation:

Pratskova S.E. Modeling of thermodynamic properties and phase equilibrium in system of LiCl – H<sub>2</sub>O within frame of Pitzer model. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 21–25

## ВВЕДЕНИЕ

Хлорид лития используется как твердый электролит в химических источниках тока, в органическом синтезе, пиротехнике и как осушитель. Термодинамические свойства водного раствора хлорида лития являются предметом изучения многих ученых [1-4].

Экспериментальная диаграмма LiCl – H<sub>2</sub>O содержит кристаллогидраты: LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·2H<sub>2</sub>O. Точка эвтектики имеет координаты 25,3 мас. % LiCl, – 80 °C и перитектические точки – 48,2 мас. % LiCl, 50 °C; 56,5 мас. % LiCl, 100,5 °C [1]. В настоящем исследовании рассматриваются справочные данные по термодинамическим свойствам водного раствора хлорида лития [5].

Для описания термодинамических свойств водных растворов электролитов самой широко применяемой является модель Питцера [6,7]. Модельные уравнения просты и содержат небольшое число варьируемых параметров, которые имеют определенный физический смысл. Они представ-

ляют 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 LiCl:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A^{\Phi} [m^{1/2} / (1 + bm^{1/2}) + 2 \ln(1 + bm^{1/2}) / b] + 2\beta_{Li^+, Cl^-}^{(0)} m + \beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)} [(mg'(2I)^{1/2}) + 2mg(2I)^{1/2}] + \frac{3}{2} m^2 C_{Li^+, Cl^-}^{\Phi}, \quad (1)$$

где  $A^{\Phi}$  – предельный угол наклона Дебая-Хюккеля для осмотического коэффициента, равный 0,391 [7];  $m_{Li^+} = m_{Cl^-} = m$  – моляльность соли;  $b$  – постоянная для всех систем, равная 1,2 по Питцеру;  $\beta_{Li^+, Cl^-}^{(0)}$ ,  $\beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)}$ ,  $C_{Li^+, Cl^-}^{\Phi}$  – 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:

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

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

Расчет энергетических параметров теории  $\beta_{Li^+, Cl^-}^{(o)}, \beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)}, C_{Li^+, Cl^-}^\Phi$  проводился методом МНК, для этого была составлена система уравнений выражения (1), где варьировались справочные данные по моляльности и соответствующего ей среднего коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  при 25 °С [5]. Параметры теории получились следующими:

$$\begin{aligned} \beta_{Li^+, Cl^-}^{(o)} &= 0,2044, \\ \beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)} &= -0,0291, \\ C_{Li^+, Cl^-}^\Phi &= -0,0039. \end{aligned}$$

Также были рассчитаны энергетические параметры, как функции от температуры, для этого использовались уравнение (1) и данные о значениях коэффициента активности электролита при различных температурах табл. 1.

Таблица 1

Средние коэффициенты активности электролита при различных температурах  
Table 1. The average coefficients of activity of electrolyte at various temperatures

m	Значения среднего коэффициента активности $\gamma_{\pm}$			
	T=0 °C	T=50 °C	T=75 °C	T=100 °C
0,1	0,801	0,783	-	0,756
0,2	0,800	0,747	-	0,714
0,5	0,754	0,722	-	0,676
1,0	0,792	0,746	0,715	0,681
2,0	0,959	0,871	0,818	0,763
3,0	1,230	1,071	0,984	0,899
4,0	1,636	1,355	1,217	1,087
6,0	3,117	2,308	1,961	1,665
8,0	6,248	4,051	3,230	2,584
10,0	12,51	6,972	5,190	3,889

Параметры теории получились следующими:

$$\begin{aligned} \beta_{Li^+, Cl^-}^{(o)} &= -1,9796 + 0,0073 \cdot T \quad (T = 273 - 298, K), \\ \beta_{Li^+, Cl^-}^{(o)} &= 663,7625 - 6,1704 \cdot T + 0,0191 \cdot T^2 - 2 \cdot 10^{-5} \\ &\quad (T = 298 - 373 K); \\ \beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)} &= 10,2678 - 0,0346 \cdot T \quad (T = 273 - 298, K), \\ \beta_{Li^+, Cl^-}^{(1)} &= -18,4307 + 0,1134 \cdot T - 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,5 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \\ &\quad (T = 298 - 373 K); \end{aligned}$$

$$C_{Li^+, Cl^-}^\Phi = 0,2587 - 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (T = 273 - 298, K),$$

$$C_{Li^+, Cl^-}^\Phi = -0,0717 + 1,5144 \cdot 10^{-4} \cdot T + 8,5185 \cdot T^2 - 0,2 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (T = 298 - 373 K).$$

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), (2). Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Справочные [5] и расчетные данные осмотического коэффициента воды и среднего коэффициента активности для системы LiCl – H<sub>2</sub>O при 25 °С  
Table 2. The reference [5] and calculated data of the osmotic water coefficient and average activity coefficient for the LiCl-H<sub>2</sub>O system at 25 °C

m, моль/1000 г H <sub>2</sub> O	$\Phi_{\text{эксп}}$	$\Phi_{\text{расч}}$	$\gamma_{\pm}^{\text{эксп}}$	$\gamma_{\pm}^{\text{расч}}$
0,1	0,942	0,929	0,793	0,769
0,2	0,941	0,925	0,761	0,727
0,3	0,946	0,929	0,747	0,708
0,4	0,953	0,937	0,742	0,700
0,5	0,962	0,948	0,741	0,698
0,6	0,972	0,961	0,744	0,701
0,8	0,993	0,989	0,755	0,715
1,0	1,015	1,019	0,773	0,737
2,0	1,142	1,185	0,921	0,924
3,0	1,285	1,356	1,156	1,217
4,0	1,443	1,524	1,501	1,630
5,0	1,611	1,687	1,995	2,193
6,0	1,786	1,843	2,697	2,945
7,0	1,963	1,993	3,683	3,938
8,0	2,138	2,136	5,047	5,234
9,0	2,306	2,271	6,895	6,905
10,0	2,463	2,399	9,333	9,033
11,0	2,605	2,520	12,45	11,71
12,0	2,728	2,634	16,29	15,04
13,0	2,881	2,740	20,82	19,14
14,0	2,912	2,838	25,93	24,11
15,0	2,972	2,929	31,48	30,06
16,0	3,012	3,012	37,25	37,09
17,0	3,036	3,087	43,13	45,31
18,0	3,049	3,155	49,14	54,73

Как следует из полученных данных, расчетные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными, относительная погрешность укладывается в 5%, следовательно, параметры модели подобраны корректно.

Для моделирования диаграммы состояния LiCl – H<sub>2</sub>O необходимы данные об энергии Гиббса образования кристаллогидратов LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·2H<sub>2</sub>O. Для этого рассмотрено равновесие:



Выражение  $\Delta G_T^0$  для кристаллогидрата:

$$\Delta G_T^0 = RT \ln a_{LiCl(ж)} + RT \ln a_{H_2O(ж)} \quad (4)$$

Подставляя выражения (1) в (4) и задаваясь составом системы и температурой, найдены выражения для энергии Гиббса образования кристаллогидратов:

$$\Delta G_T^0(LiCl \cdot H_2O) = -87000 + 29,97 \cdot T, \text{ Дж/моль,}$$

$$\Delta G_T^0(LiCl \cdot 2H_2O) = -64000 + 23,38 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

Результаты расчета фазовой диаграммы LiCl – H<sub>2</sub>O представлены на рисунке, на который нанесены экспериментальные точки [1]. На рассчитанной диаграмме есть точка эвтектики с координатами 25,3 мас.% LiCl, t = -80 °C и две перитектики 48,2 мас. % LiCl, t = 50 °C; 56,5 мас. % LiCl, t = 102 °C.

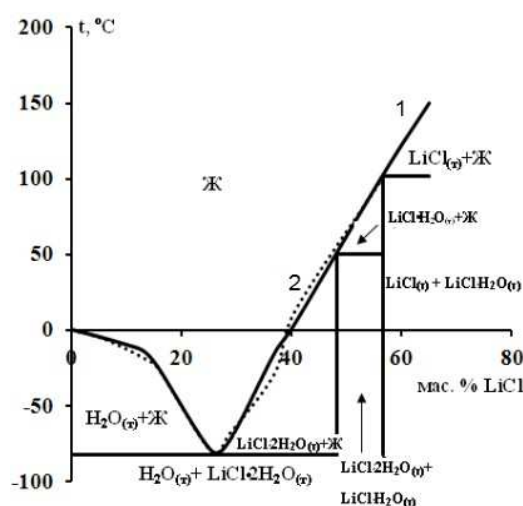


Рис. Расчетная (1) и экспериментальная (2) диаграмма LiCl – H<sub>2</sub>O

Fig. The calculated (1) and experimental (2) diagram of LiCl – H<sub>2</sub>O

Так как определить абсолютное значение энтальпии раствора невозможно, можно установить, насколько энтальпия вещества, находящегося в данном растворе, отличается от энтальпии этого вещества в другом состоянии или в другом растворе. Разность между парциальной молярной энтальпией компонента раствора и парциальной молярной энтальпией компонента в стандартном состоянии называют относительной парциальной молярной энтальпией компонента в данном растворе [8].

Коэффициенты активности связаны с другими парциальными молярными характеристиками растворенного вещества и растворителя фундаментальными термодинамическими соотношениями.

Выражение для расчета относительной парциальной молярной энтальпии растворенного вещества по данным температурной зависимости коэффициента активности [8]:

$$\overline{\Delta H}_2 = -\nu RT^2 \cdot (\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T)_{m,p} \quad (5)$$

Аналогичное выражение для растворителя:

$$\overline{\Delta H}_1 = -RT^2 \cdot (\partial \ln \alpha_1 / \partial T)_{m,p} \quad (6)$$

Для относительной парциальной молярной энтропии растворенного вещества и растворителя можно записать следующие выражения:

$$S_2^{omn} = S_2 - S_2^o = \overline{\Delta H}_2 / T - \nu R \cdot \ln(Q \cdot m \cdot \gamma_{\pm}), \quad (7)$$

$$S_1^{omn} = S_1 - S_1^o = \overline{\Delta H}_1 / T - R \cdot \ln \alpha_1. \quad (8)$$

Относительные молярные энтальпия и энтропия раствора рассчитаны по уравнениям:

$$\Delta H = \overline{\Delta H}_1 \cdot x_1 + \overline{\Delta H}_2 \cdot x_2, \quad (9)$$

$$S = S_1^{omn} \cdot x_1 + S_2^{omn} \cdot x_2. \quad (10)$$

Результаты расчетов термодинамических функций представлены в табл. 3.

Таблица 3

Избыточные относительные парциальные молярные энтальпии и энтропии компонентов раствора и раствора в целом при 25 °C

Table 3. Excess relative partial molar enthalpies and entropies of the components of the solution and solution as a whole at 25 °C

m, моль/1000 г H <sub>2</sub> O	$\overline{H}_1$ , кДж/моль	$S_1^{omn}$ , Дж/моль·К	$\overline{H}_2$ , кДж/моль	$S_2^{omn}$ , Дж/моль·К	$\Delta H$ , кДж/моль	$S^{omn}$ , Дж/моль·К
1,0	0,019	0,22	12,82	48,12	0,25	1,06
1,2	0,041	0,32	11,99	41,68	0,29	1,20
1,6	0,10	0,60	9,59	27,35	0,37	1,35
2,0	0,18	0,95	6,71	12,32	0,40	1,34
2,5	0,29	1,45	3,01	-6,05	0,41	1,13
3,0	0,42	2,00	-0,44	-23,0	0,37	0,72
4,0	0,65	3,10	-5,74	-50,4	0,22	-0,50
5,0	0,81	3,99	-8,17	-67,2	0,07	-1,89
6,0	0,83	4,41	-7,27	-72,1	0,03	-3,05
7,0	0,61	4,12	-2,81	-64,5	0,22	-3,57
8,0	0,09	2,87	5,33	-44,2	0,75	-3,05
9,0	-0,78	0,42	17,23	-10,8	1,07	-1,15
10,0	-2,10	-3,46	32,93	35,6	3,24	2,50
11,0	-3,92	-9,02	52,46	95,27	5,39	8,22
12,0	-6,33	-16,5	75,85	168,1	8,27	16,2
13,0	-9,37	-26,1	103,0	254,2	11,9	27,0
14,0	-13,1	-38,1	134,2	353,5	16,5	40,6
15,0	-17,7	-52,8	169,2	466,1	22,0	57,5
16,0	-23,1	-70,3	208,0	592,0	28,5	77,7
17,0	-29,4	-90,9	250,8	731,2	36,2	101
18,0	-36,8	-114	297,5	883,7	45,0	129

Как следует из полученных данных, водные растворы хлорида лития образуются с поглощением тепла, система стабилизируется за счет увеличения энтропии. Раствор испытывает положительные отклонения от идеальности.

## ВЫВОДЫ

В рамках модели Питцера выведены уравнения для расчета среднего ионного коэффициента активности для компонента системы LiCl и осмотического коэффициента воды. Рассчитаны энергетические параметры модели с учетом опытных данных по осмотическому коэффициенту воды  $\Phi$  от состава раствора при 25 °С и от температуры для

системы LiCl – H<sub>2</sub>O. Рассчитанные значения осмотического коэффициента воды и среднего ионного коэффициента хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определены значения стандартных энергий Гиббса образования кристаллогидратов LiCl·H<sub>2</sub>O, LiCl·2H<sub>2</sub>O. Построена двойная фазовая диаграмма LiCl – H<sub>2</sub>O. Произведен расчет избыточных парциальных молярных энтальпий и энтропий компонентов раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N., Simonin J.P.** Thermodynamics of the LiCl + H<sub>2</sub>O System. *Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. No. 6. P. 1331–1336. DOI: 10.1021/je0200618.
2. **Simonin J.P., Blum L., Turq P.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 1. Simple salts in the primitive model. *Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 7704–7709. DOI: 10.1021/jp953567o.
3. **Simonin J.P.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 2. Pure strong electrolytes up to very high concentrations and mixtures, in the primitive model. *Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 4313–4320.
4. **Simonin J.P., Bernard O., Blum L.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 3. Osmotic and activity coefficients for associating electrolytes in the primitive model. *Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 4411–4417.
5. **Cohen-Adad R., Lorimer J.W.** Solubility of LiCl in water. In *Solubility Data Series*. 1991.
6. **Працкова С.Е.** Фазовые диаграммы и моделирование термодинамических свойств системы H<sub>2</sub>O – KOH – KCl. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2017. Т. 22. № 3. С. 713–716.
7. **Працкова С.Е.** Моделирование термодинамических свойств системы H<sub>2</sub>O–LiOH методом Питцера. *Научн. Вестн. Белгород. гос. ун-та. Сер.: Естественн. науки*. 2017. Т. 267. № 18. Вып. 40. С. 11–14.
8. **Семюхин И.А.** Физическая химия. М.: МГУ. 2001. 272 с.

## REFERENCES

1. **Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N., Simonin J.P.** Thermodynamics of the LiCl + H<sub>2</sub>O System. *Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. No. 6. P. 1331–1336. DOI: 10.1021/je0200618.
2. **Simonin J.P., Blum L., Turq P.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 1. Simple salts in the primitive model. *Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 7704–7709. DOI: 10.1021/jp953567o.
3. **Simonin J.P.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 2. Pure strong electrolytes up to very high concentrations and mixtures, in the primitive model. *Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 4313–4320.
4. **Simonin J.P., Bernard O., Blum L.** Real ionic solutions in the Mean Spherical Approximation. 3. Osmotic and activity coefficients for associating electrolytes in the primitive model. *Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 4411–4417.
5. **Cohen-Adad R., Lorimer J.W.** Solubility of LiCl in water. In *Solubility Data Series*. 1991.
6. **Pratskova S.E.** Phase diagrams and modeling of the thermodynamic properties of the H<sub>2</sub>O-KOH-KCl system. *Vest. Bashkir. Univ.* 2017. V. 22. N 3. P. 713–716 (in Russian).
7. **Pratskova S.E.** Modeling of the thermodynamic properties of the H<sub>2</sub>O-LiOH system by the Pitzer method. *Nauch. Vestn. Belgorod. Gos. Univ. Ser.: Estesstv. Nauki*. 2017. V. 267. N 18. Iss. 40. P. 11–14 (in Russian).
8. **Semiokhin I.A.** Physical Chemistry. M.: MSU. 2001. 272 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 24.07.2017  
Принята к опубликованию 29.01.2018

Received 24.07.2017  
Accepted 29.01.2018