

偏摩尔性质的图示分析

胡光辉, 潘湛昌, 魏志钢

(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:通过对二元混合物的摩尔性质与组分的摩尔分数的关系曲线进行分析,不仅可以明确混合物的摩尔性质,纯组分1和组分2的摩尔性质,而且可以明确组分1和组分2的偏摩尔性质。此外还可以对摩尔性质表达偏摩尔性质的公式进行推导,为学习偏摩尔性质的理解与应用提供帮助。

关键词:偏摩尔性质; 图示; 纯组分摩尔性质

Chart Analysis of Partial Molar Properties

HU Guang-hui, PAN Zhan-chang, WEI Zhi-gang

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Through analyzing the relation curve of molar properties of binary mixture with molar fraction, the molar properties of binary mixture, pure component 1 and 2, and the partial molar properties of component 1 and 2 in the mixture were made out. Moreover, the formula was deduce, which was used to calculate partial molar properties by molar properties of binary mixture. The chart analysis was helpful to understand and use the partial molar properties.

Key words: partial molar properties; chart analysis; pure component molar properties

在热力学中,偏摩尔性质是在给定温度、压力和其他物质的量不变时,向含有组分*i*的无限多的溶液中加入1摩尔的组分*i*所引起的热力学性质的变化。它对分析一定温度和压力下的混合物摩尔性质与组成的关系十分有用,偏摩尔性质的概念也是推导许多热力学关系式的基础。但是从偏摩尔性质的定义推导摩尔性质表达偏摩尔性质时,过程繁琐,且容易出错。而用图示的方式可以简单明了地把纯组分摩尔性质、偏摩尔性质、混合物摩尔性质及其它们的关系展示出来,对学生的学习理解具有一定帮助。以《化工热力学》的教材^[1,2]中偏摩尔性质的分析为例。

1 纯组分摩尔性质的图示分析

根据偏摩尔性质的定义 $\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$, 可以推导出混合物摩尔性质和偏摩尔性质具有如下的关系:

$$M = \sum_i x_i \cdot \bar{M}_i$$

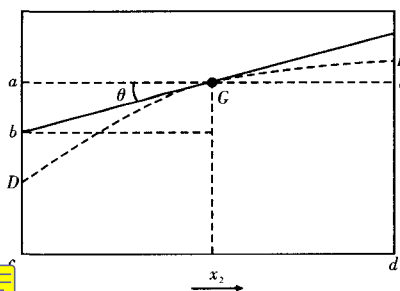


图1 混合物摩尔性质与组分数的关系曲线

图1为恒温恒压下,二元混合物的摩尔性质随组分2的摩尔分数变化的关系曲线,即DGF曲线。当 x_2 为0的时候, $x_1=1$,对应曲线上的D点,此时混合物摩尔性质等于纯组分1的摩尔性质,即 $M=M_1$ 。当 x_2 为1的时候, $x_1=0$,对应曲线上的F点,此时混合物摩尔性质等于纯组分2的摩尔性质,即 $M=M_2$ 。

2 偏摩尔性质的图示分析

若组分2的摩尔分数为 x_2 ,则DGF曲线有相应的摩尔性质在G点。由于温度、压力和组分分数固定,所以组分1和组分2的偏摩尔性质在G点是固定的,分别对应为 \bar{M}_1 和 \bar{M}_2 。此时假设 \bar{M}_1 和 \bar{M}_2 不受 x_2 变化的影响,则根据 $M = \sum_i x_i \cdot \bar{M}_i$,可以推导出如下关系:

$$M = x_1 \cdot \bar{M}_1 + x_2 \cdot \bar{M}_2 = (1-x_2) \cdot \bar{M}_1 + x_2 \cdot \bar{M}_2 = \bar{M}_1 + x_2 \cdot (\bar{M}_2 - \bar{M}_1)$$

可知M和 x_2 为一直线关系,即图中的切线bl。由切线和上述公式可知,当 x_2 为0时, $M=\bar{M}_1$,对应b点,即线段ab对应G点组分1的偏摩尔性质;当 x_2 为1时, $M=\bar{M}_2$,对应l点,即线段dl对应G点组分2的偏摩尔性质。

3 偏摩尔性质的公式推导

由图1的分析可知,G点组分1和2的偏摩尔性质,分别对应b和l点,其数值应该分别对应于线段的长度ab和dl,而混合物的摩尔性质对应线段长度为ac或de,若能推导出ab、dl与ac的关系,便可以导出G点组分1和2的偏摩尔性质计算公式。因为G点的斜率为 $tg\theta = \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,p}$,则可以计算线段bc的长度:

$$\bar{bc} = x_2 \cdot tg\theta = x_2 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,p}$$

所以组分1的偏摩尔性质可以计算如下:

$$\bar{M}_1 = \bar{a}b = \bar{a}c - \bar{b}c = M - x_2 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

同理可以推导出组分2的偏摩尔性质为

$$\bar{M}_2 = \bar{d}l = \bar{d}e + \bar{e}l = M + x_1 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,P} = M - x_1 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

4 结 语

通过对二元混合物的摩尔性质与组分2的摩尔分数的关系曲线进行分析,可以在这张关系图上确定混合物的摩尔性质,纯

组分1和组分2的摩尔性质,以及确定组分1和组分2的偏摩尔性质。因此,由实验测量的二元混合物的摩尔性质和组分数的关系曲线具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] 陈新志,蔡振云,胡望明,等. 化工热力学(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2005:77.
- [2] 朱自强,徐汛. 化工热力学(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,1991:152.

(上接第13页)

- [12] 黄师强,崔荣旦,张淑珍,等. 一种从含锂卤水中提取无水氯化锂的方法:中国,87103431[P]. 1987-11-04.
- [13] J. A. Epstein, E. M. Feist, J. Zmora. Extraction of lithium from the dead Sea[J]. Hydrometallurgy, 1981, 6:269-275.
- [14] 钟辉,杨建元,张芑. 高镁铝比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法[P]. CN 1335 262A, 2002-02-13.
- [15] 张金才,王敏,戴静,等. 卤水提锂的萃取体系概述[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1):42-48.
- [16] 巫辉,张柯达,吴杰,等. 我国盐湖锂资源的开发及技术研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(8):4-6.
- [17] 杨奇敏. 锂资源的开发和利用[J]. 国外金属矿选矿, 1996, 33(9):46-51.
- [18] 徐徽,孙锡良,侯立松. 从盐湖卤水萃取锂的影响因素分析[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1):9-10.
- [19] 陈正炎,仇世源,古伟良,等. 从饱和氯化镁卤水中分离锂镁的新萃取体系研究[J]. 稀有金属, 1996, 20(3):161-164.
- [20] 陈富珍,陈正炎. 从盐湖卤水中萃取锂的盐析效应研究[J]. 稀有金属, 1997, 21(6):411-414.
- [21] 刘元会,邓天龙. 国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2006, 28(5):69-75.
- [22] J. Y. Shiu, J. R. Lin, D. C. Lee, et al. Method for adsorbing lithium ions from a lithium containing Aqueous solution by a granular adsorbent[P]. US2003231996, 2003.
- [23] A. Umeno, Y. Miyai, N. Takagi, et al. Preparation and adsorptive Properties of membrane type adsorbents for lithium recovery from seawater[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2002, 41(17):4281-4287.
- [24] 王小敏. 盐湖卤水中提取锂离子的研究[D]. 福建师范大学. 硕士论文, 2008:4-7.
- [25] 袁俊生,纪志永. 海水提锂研究进展[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(5):29-33.
- [26] 潘立玲,朱建华,李渝渝. 锂资源及其开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2002, 4(2):28-33.
- [27] Bauman, Willam C. Composition for the lithium values from brine and Process of making/using said composition[P]. U. S. Patent:6280693, 2001.
- [28] 陈静. 高性能的分离材料——能记忆离子的吸附剂[J]. 化工新材料, 1999, 27(5):24-25.
- [29] Kenta Ooi, Yoshitaka Miyai, Shunsaku Katoh. λ -型氧化锰锂离子筛的性质[J]. 盐湖研究, 1989, 3:196-203.
- [30] Hideki Koyanaka, Osamu Matsubaya, Yoshio Koyanaka, et al. Quantitative correlation between Li absorption and H content in manganese oxide spinel λ -MnO₂[J]. Journal of Electroanalytical Chemical, 2003, 559:77-81.
- [31] Ramesh Chitrakar, Akinari Sonoda, Kohji Sakane, et al. A New Type of Manganese Oxide (MnO₂·0.5H₂O) Derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and Its Li Ion Sieve Properties[J]. Chem. Mater, 2000, 12:3151-3157.
- [32] 尹红军,邓天龙,李栋婵. 盐湖卤水资源锂镁分离提取的研究进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(5):1-4.
- [33] 乌志明,邓小川. 盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J]. 海湖盐与化工, 2000, 29(5):11.
- [34] 郑绵平,郭珍旭,等. 从碳酸盐型卤水中提取锂盐方法:中国, 1270927[P]. 2000-10-25.
- [35] 钟辉,杨建元. 用碳化法从高镁铝比盐湖卤水中分离制取碳酸锂的方法[P]. CN 1335 263A, 2002-02-13.
- [36] 杨建元,夏康明. 用高镁含锂卤水生产碳酸锂、氧化镁和盐酸的方法[P]. 国家发明专利:CN 1724372, 2006.
- [37] 陈延成,钱作华,李博昀. 中瑞合作利用“许氏法”开发盐湖卤水中锂资源. 化工矿产地质, 1998, 20(3):49-50.
- [38] 许靖华. 回收卤水中的锂和其它金属及盐的方法[P]. 国家发明专利:CN 1199710, 1998.
- [39] 马培华,邓小川,温现明. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法[P]. 国家发明专利:CN 1626443, 2005.
- [40] L. B. Donald, A. B. Daniel. Method for the recovery of lithium from solutions by electro dialysis[P]. US4636295, 1987.
- [41] I. L. Chang, Y. L. Jiang, J. Y. Shiu, et al. Process for producing lithium concentrate from brine or seawater[P]. US2004074774, 2004.