

NaOH-NaAl(OH)₄-H₂O 三元溶液体系的比定压热容

宋 婷, 刘士军, 肖刘萍, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用 C80 热量仪测量了温度范围为 298.15~363.15 K, 总碱质量摩尔浓度 $m_T(m_{\text{NaOH}}+m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ 为 0.88~6.16 mol/kg, 苛性比 $\alpha_K(m_T/m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ 为 1.9~5.0, 及常压条件下 NaOH-NaAl(OH)₄-H₂O 三元溶液体系的比定压热容; 建立铝酸钠溶液体系比定压热容与总碱度、苛性比和温度的关系式; 用该关系式对文献结果进行计算, 比定压热容的计算值与其实验值之间的平均偏差小于 0.014。根据测定结果计算研究铝酸钠溶液的表观摩尔比定压热容($c_{p\phi}$) 随温度、浓度、及 $1/\alpha_K$ 的变化规律。结果表明: 铝酸钠溶液的表观摩尔热容 $c_{p\phi}$ 随温度的变化有一个最大值出现; 与体系的 $1/\alpha_K$ 成线性关系。

关键词: 铝酸钠溶液; 三元体系; 比定压热容; 表观摩尔热容

中图分类号: O642.1

文献标志码: A

Isobaric heat capacity for NaOH-NaAl(OH)₄-H₂O ternary solutions system

SONG ting, LIU Shi-jun, XIAO Liu-ping, CHEN Qi-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The specific heat capacities at constant pressure of alkaline sodium aluminate solutions in NaOH-NaAl(OH)₄-H₂O system were determined using a commercial calorimeter (Setaram C80) at temperatures ranging from 298.15 K to 363.15 K and constant pressure, where the total alkali molality $m_T(m_{\text{NaOH}}+m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ and $\alpha_K(m_T/m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ are 0.88~6.16 mol/kg and 1.9~5.0, respectively. The equation of the specific heat capacity as a function of total alkalinity, α_K and temperature was constructed for sodium aluminate solution. The error between the results calculated from this equation and experimental values derived from the literature is 0.014. The apparent molar specific heat capacities ($c_{p\phi}$) for sodium aluminate solution were also calculated, and the results show that the apparent molar specific heat capacities ($c_{p\phi}$) have a maximum value with the temperature increasing, and that $c_{p\phi}$ is linear varied with the values of $1/\alpha_K$.

Key words: sodium aluminate solution; ternary system; heat capacity; apparent molar heat capacities

三元溶液体系 NaOH-NaAl(OH)₄-H₂O 的物理化学性质是铝化学中非常重要的内容, 许多地质变化过程及地球生态都涉及到铝酸钠溶液的物理化学性质, 例如矿物形成、地热变化、岩浆沉积以及核废水在地下的变化等。同时, 铝酸钠溶液是铝工业生产过程中非常重要的溶液体系, 其物理化学性质对铝工业具有重要意义^[1]。但由于铝酸钠溶液离子组分和结构的复杂

性, 强碱性和不稳定性等特点, 关于铝酸钠溶液的热容实验研究非常有限。HOVEY 等^[2]运用了流动热量仪测定温度为 10~50 °C 常压条件下铝酸钠溶液的热容, 但是他们仅测定两组不同的苛性比的溶液。MASHOVETS 等^[3]采用静态量热法测定了温度在 150~300 °C 之间铝酸钠溶液的热容, 但不在恒定压强条件下, 同时溶液中 Al₂O₃ 的质量分数在 1%~1.5% 内,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20873182)

收稿日期: 2011-05-04; 修订日期: 2011-12-30

通信作者: 刘士军, 教授, 博士; 电话: 0731-88877364; E-mail: liushijun@hotmail.com

远低于实际工业生产的需要。MAGALHAES等^[4]运用采集流动热量仪测定了铝酸钠溶液在离子强度小于6 mol/kg及不同苛性比条件下铝酸钠溶液的比定压热容,仅测定了25℃温度下的数据。CHEN等^[5]运用量热法结合CANIANI等^[6]的数据计算0~160℃ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的比定压热容,但未计算铝酸钠溶液体系的热容。SCHRODLE等^[7]等运用微量热仪C80研究了压强为10 MPa离子强度小于6 mol/kg不同苛性比条件下铝酸钠溶液的比定压热容。本文作者测定了298.15~363.15 K温度范围常压下铝酸钠溶液的比定压热容,并建立了铝酸钠溶液体系比定压热容与总碱度、苛性比及温度的关系式,以期更好地完善铝酸钠溶液在常压下的热力学数据。

1 实验

1.1 试剂和溶液

NaOH原液由优级纯NaOH(国药集团化学试剂有限公司)加高纯水(尽量除尽 CO_2)制备,具体方法参见文献[8],浓度的确定采用盐酸滴定。超纯Al丝(>99.999%)(国药集团化学试剂有限公司),用体积比为1:1的盐酸煮沸约10min,再用超纯水和无水乙醇洗涤,干燥、密封储存。铝酸钠溶液的制备参照文献[9]的方法采用Al丝加NaOH原液在聚四氟乙烯容量瓶中反应制备而成,反应温度控制在343~363.15 K,反应6~12 h,该方法避免了化学分析铝酸钠溶液的成分。实验中配制溶液及热容测定所用的水均为一次蒸馏水再用MILLIPORE公司的超纯水系统Synergy UV纯化的高纯水,电导率小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}$ 。

1.2 实验方法及基本原理

1.2.1 实验方法

实验采用C80微量热仪(法国Setaram公司)测定,仪器能直接测量过程的吸热、放热情况。其主要技术指标如下^[10]:可测温度范围室温至300℃;恒温控制精度 $\pm 0.001^\circ\text{C}$;升温速度 $0.01 \sim 2.00^\circ\text{C}/\text{min}$;热量测量感度 $2 \sim 5 \mu\text{W}$;热量测量精度 $0.1 \mu\text{W}$ 。

实验的参比池和样品池都使用常压标准池。由于铝酸钠溶液具有强碱性,所以在常压池内加聚乙烯塑料管作为内衬。采用台阶升温法测定溶液的比定压热容:在样品池中加入6 g左右铝酸钠溶液,参比池不加溶液,量热仪在初始温度 T_0 达到稳定后,以 $0.25 \text{ K}/\text{min}$ 的升温速率升温到 T_1 ,并恒温1 h,得到样品有个吸热量 Q_1 ,再以同样升温速率升温到 T_2 ,并恒温同样时间,得到样品的吸热量 Q_2 ,依次类推,至最终温

度(363.15 K)。当样品池和参比池都为空时采用以上同样操作,则理论上热效应应不为零,但由于仪器本身的原因,空白测空的热效应不为零,因此,需将此空白热效应从样品测量结果中扣除。

1.2.2 实验基本原理

当样品的温度自 T_0 (单位为K)升到 T_1 ,样品吸收热量为 Q_1 (单位为J), $\Delta_{T_0}^{T_1} H = Q_1$ 当温度从 T_1 继续升高到 T_2 时,样品吸收热量为 Q_2 (单位为J),则 $Q_2 = \Delta_{T_1}^{T_2} H$,这时有 $\Delta_{T_0}^{T_2} H = Q_1 + Q_2$,依次类推当温度升高至任意温度 T 时有

$$\Delta_{T_0}^T H = H_T - H_{T_0} = Q_1 + \dots + Q_3 + Q_2 + Q_1 \quad (1)$$

所以根据实验数据可以得出温度在 $T_0 \sim T$ 区间样品的焓变 $\Delta_{T_0}^T H$ (单位为J)与 T 的关系式,将关系式除以样品的质量,得到单位质量焓变 $\Delta_{T_0}^T H_g$ (单位为J/g)与 T 的关系式。由于

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (H_T - H_{T_0})}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta_{T_0}^T H}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

所以对 $\Delta_{T_0}^T H_g$ 与 T 的关系式微分可得到样品 c_p (单位为 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{g})$)与 T 的关系式,从而得到样品的比定压热容。

测量空白时也得到 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式,所以样品的测量数据的 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式减去空白的 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式才是样品实际的 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式。

2 结果与讨论

2.1 仪器和实验方法准确性的校准

为了检验量热仪测量的准确性及实验方法的可靠性用上述方法测量了纯水的比定压热容,所得结果列于表1。

由表1可知,所得的水的比定压热容值与文献值比较相对偏差(RE)小于0.9%,说明设备和实验方法是可靠的。

2.2 铝酸钠溶液体系的比定压热容

用文中所述方法在温度为298.15~363.15 K常压条件下测定一系列不同浓度不同 $\alpha_k(\alpha_k = m_T/m_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}$, m_T 为总碱质量摩尔浓度, $m_{\text{NaAl}(\text{OH})_4}$ 为 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 的质量摩尔浓度)的 $\text{NaOH}-\text{NaAl}(\text{OH})_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元溶液体系的焓变 $\Delta_{T_0}^T H$ 见表2~3。

表 1 水的比定压热容 c_p 与文献[11] c_p^0 的比较

Table 1 Comparison values of isobaric heat capacity of water c_p with c_p^0 in Ref.[11]

T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$	$c_p^0/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$	RE/%	T/K	$c_p/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$	$c_p^0/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$	RE/%
300	4.199 1	4.180 6	0.44	330	4.210 6	4.183 7	0.64
305	4.178 3	4.179 5	0.03	340	4.218 9	4.185 8	0.79
310	4.170 0	4.179 2	0.22	345	4.226 1	4.188 3	0.90
315	4.171 7	4.179 6	0.19	355	4.233 6	4.198 2	0.84
320	4.180 7	4.180 5	0.01	360	4.208 7	4.202 3	0.15
325	4.194 5	4.181 9	0.30				

表 2 不同浓度铝酸钠溶液的 $\Delta_{T_0}^T H$

Table 2 $\Delta_{T_0}^T H$ of sodium aluminate solution with different concentrations

Experiment No.	T/K	$\Delta_{T_0}^T H/J$	Condition	Experiment No.	T/K	$\Delta_{T_0}^T H/J$	Condition
1	302.73	109.957	$T_0=297.77\text{ K}$ $m_1=0.881\text{ 3 mol/kg}$ $\alpha_k=3.196\text{ 2}$ $M(\text{aq})=5.641\text{ 5 g}$	4	302.68	98.957	$T_0=297.73\text{ K}$ $m_1=2.888\text{ 0 mol/kg}$ $\alpha_k=3.361\text{ 7}$ $M(\text{aq})=5.340\text{ 4 g}$
	307.69	220.170			307.64	198.097	
	312.64	331.082			312.6	298.168	
	317.59	441.599			317.55	398.461	
	322.57	557.139			322.52	499.302	
	327.52	669.198			327.49	600.425	
	332.49	781.572			332.44	701.520	
	337.43	894.174			337.40	802.746	
	342.41	1 006.840			342.35	904.524	
	347.37	1 119.707			347.31	1 006.489	
	352.32	1 232.598			352.26	1 108.484	
	357.28	1 345.509			357.18	1 210.405	
2	362.24	1 458.890	$T_0=297.67\text{ K}$ $m_1=1.456\text{ 1 mol/kg}$ $\alpha_k=2.685\text{ 6}$ $M(\text{aq})=5.337\text{ 4 g}$	5	362.16	1 312.338	$T_0=297.67\text{ K}$ $m_1=3.231\text{ 6 mol/kg}$ $\alpha_k=4.316\text{ 9}$ $M(\text{aq})=6.043\text{ 8 g}$
	302.63	102.923			302.62	111.418	
	307.58	205.968			307.58	223.113	
	312.53	309.667			312.54	335.138	
	317.49	413.923			317.49	447.476	
	322.44	518.366			322.45	560.392	
	327.39	623.107			327.40	673.560	
	332.35	727.849			332.36	786.753	
	337.31	832.789			337.35	900.560	
	342.26	937.916			342.28	1 014.528	
	347.22	1 043.237			347.23	1 128.743	
	352.17	1 149.014			352.18	1 243.255	
3	357.12	1 254.957	$T_0=297.76\text{ K}$ $m_1=1.982\text{ 9 mol/kg}$ $\alpha_k=2.696\text{ 0}$ $M(\text{aq})=6.267\text{ 5 g}$	6	357.13	1 357.507	$T_0=297.72\text{ K}$ $m_1=3.710\text{ 8 mol/kg}$ $\alpha_k=4.736$ $M(\text{aq})=5.764\text{ 5 g}$
	362.07	1 360.802			362.08	1 472.011	
	302.72	118.277			302.67	106.049	
	307.67	236.864			307.62	212.076	
	312.64	356.102			312.59	318.714	
	317.59	475.380			317.56	425.812	
	322.55	594.785			322.53	533.348	
	327.52	714.648			327.49	641.066	
	332.47	835.063			332.46	748.922	
	337.43	955.695			337.38	857.165	
	342.39	1 076.939			342.32	965.496	
	347.34	1 198.360			347.27	1 073.910	
	352.3	1 319.753			352.22	1 182.714	
	357.25	1 441.595			357.24	1 291.380	
	362.2	1 563.635			362.07	1 360.802	

1) $M(\text{aq})$ is solution mass.

表 3 不同浓度铝酸钠溶液的 $\Delta_{T_0}^T H$ Table 3 $\Delta_{T_0}^T H$ of sodium aluminate solution with different concentrations

Experiment No.	T/K	$\Delta_{T_0}^T H / J$	Condition	Experiment No.	T/K	$\Delta_{T_0}^T H / J$	Condition
7	302.62	108.970	$T_0=297.72 \text{ K}$ $m_1=4.219 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=3.347 4$ $M(\text{aq})=5.989 0 \text{ g}$	10	302.74	94.864	$T_0=297.79 \text{ K}$ $m_1=4.928 1 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=1.979 1$ $M(\text{aq})=5.375 4 \text{ g}$
	307.57	218.138			307.70	189.581	
	312.53	327.815			312.66	285.004	
	317.48	437.915			317.60	381.127	
	322.44	548.029			322.58	477.244	
	327.40	658.446			327.53	573.761	
	332.36	769.174			332.49	670.483	
	337.31	880.287			337.42	767.546	
	342.27	991.469			342.41	864.832	
	347.22	1 102.869			347.37	962.069	
	352.18	1 214.504			352.31	1 059.434	
	357.13	1 326.139			357.26	1 156.802	
	362.08	1 437.946			362.23	1 254.413	
8	302.64	112.185	$T_0=297.73 \text{ K}$ $m_1=2.888 0 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=3.361 7$ $M(\text{aq})=5.340 4 \text{ g}$	11	302.75	102.754	$T_0=297.79 \text{ K}$ $m_1=5.520 0 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=2.410 8$ $M(\text{aq})=5.980 8 \text{ g}$
	307.60	225.616			307.71	205.986	
	312.55	339.539			312.67	309.955	
	317.50	453.878			317.63	414.497	
	322.45	568.438			322.58	519.438	
	327.41	683.307			327.54	624.729	
	332.36	798.540			332.49	730.145	
	337.31	914.018			337.45	835.696	
	342.27	1 029.901			342.41	941.293	
	347.22	1 145.768			347.34	1 047.113	
	352.18	1 261.716			352.3	1 153.048	
	357.13	1 377.877			357.28	1 258.889	
	362.08	1 494.448			362.23	1 364.906	
9	302.62	103.038	$T_0=297.67 \text{ K}$ $m_1=4.691 0 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=4.437 4$ $M(\text{aq})=5.697 8 \text{ g}$	12	302.75	111.120	$T_0=297.81 \text{ K}$ $m_1=6.162 6 \text{ mol/kg}$ $\alpha_k=2.037 4$ $M(\text{aq})=6.603 6 \text{ g}$
	307.58	206.293			307.71	224.773	
	312.54	309.880			312.66	339.426	
	317.50	413.766			317.62	454.496	
	322.46	517.773			322.57	570.202	
	327.41	622.093			327.53	686.294	
	332.36	726.667			332.49	802.437	
	337.32	831.508			337.46	918.738	
	342.28	936.738			342.41	1 035.099	
	347.23	1 042.050			347.37	1 151.475	
	352.18	1 147.509			352.32	1 268.049	
	357.14	1 253.179			357.27	1 384.731	
	362.19	1 359.076			362.23	1 501.417	

实验 1~10 号所采用的空白在温度为 298.15~363.15 K 常压条件下 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式为

$$\Delta_{T_0}^T H = -1.100 \times 10^4 - 121.923 T + 0.553 T^2 - 0.110 T^3 + 8.337 \times 10^{-7} T^4 \quad (3)$$

实验 11、12 号所采用的空白在温度为 298.15~363.15 K 常压条件下 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式为

$$\Delta_{T_0}^T H = 1218.811 - 14.850 T + 677.708 T^2 - 1.370 \times 10^{-4} T^3 + 1.032 \times 10^{-7} T^4 \quad (4)$$

根据上述实验方法,在温度为 298.15~363.15 K 常压条件下溶液体系所测得的 $\Delta_{T_0}^T H$ (表 2~3) 与温度 T 的关系式,减去空白时所产生的 $\Delta_{T_0}^T H$ 与 T 的关系式(方程(3)和(4)),再除以待测溶液的质量。所求得 $\Delta_{T_0}^T H_g$ 与 T 的关系式为

$$\Delta_{T_0}^T H_M = K + K_1 T + K_2 T^2 + K_3 T^3 + K_4 T^4 \quad (5)$$

由实验结果所得方程(5)的参数列于表 4。 c_p 与 T 的关系式可以通过对方程(5)求导得到,从而可求表 2 和 3 中各实验条件下铝酸钠溶液三元体系温度为 T 时的比定压热容

$$c_p = K_1 + 2K_2 T + 3K_3 T^2 + 4K_4 T^3 \quad (6)$$

表 4 方程(5)的回归参数

Table 4 Regression parameters for Eq.(5)

Experiment No.	K	K_1	K_2	K_3	K_4
1	11 439.085	-146.368	0.671	-1.330×10^{-3}	9.877×10^{-7}
2	816.113	-19.302	0.102	-2.020×10^{-4}	1.511×10^{-7}
3	-5 606.953	58.528	-0.250	5.040×10^{-4}	-3.795×10^{-7}
4	-2 577.248	22.967	-0.093	1.990×10^{-4}	-1.561×10^{-7}
5	-2 507.189	21.722	-0.086	1.790×10^{-4}	-1.380×10^{-7}
6	-6 978.282	77.391	-0.345	7.150×10^{-4}	-5.531×10^{-7}
7	-3 514.083	33.733	-0.139	2.840×10^{-4}	-2.159×10^{-7}
8	-1 026.064	3.969	-0.006	1.900×10^{-5}	-1.887×10^{-8}
9	-3 836.415	37.918	-0.159	3.260×10^{-4}	-2.486×10^{-7}
10	-2 425.355	21.836	-0.090	1.950×10^{-4}	-1.551×10^{-7}
11	1 552.788	-25.707	0.123	-2.290×10^{-4}	1.596×10^{-7}
12	3 335.739	-47.766	0.225	-4.390×10^{-4}	3.210×10^{-7}

2.3 体系比定压热容与浓度及组成的关系

由于上述方法只建立了 c_p 与 T 的关系式,不能求出任意浓度及组分的比定压热容,参考文献[12~13]二元水溶液体系建立模型的方式,并加以改进,试以方程(7)拟合所求得的比定压热容数据,建立能在温度 298.15~363.15 K 总碱度小于 6 mol/kg 内都能适用的铝酸钠溶液三元体系比定压热容模型。

$$c_p = A + B_1 w_{\text{NaOH}} T + B_2 w_{\text{NaOH}} T^2 + B_3 w_{\text{NaOH}} T^3 + C_1 w_{\text{NaAl(OH)}_4} T + C_2 w_{\text{NaAl(OH)}_4} T^2 + C_3 w_{\text{NaAl(OH)}_4} T^3 \quad (7)$$

式中: T 表示温度, w_{NaOH} 和 $w_{\text{NaAl(OH)}_4}$ 分别是 NaOH 和 NaAl(OH)₄ 在铝酸钠溶液体系中的质量分数,可通过总碱度 $m_T(m_T = m_{\text{NaOH}} + m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ 及苛性比 $\alpha_k(\alpha_k = m_T / m_{\text{NaAl(OH)}_4})$ 分别由方程(8)和(9)来表示:

$$w_{\text{NaOH}} = (m_T - m_T / \alpha_k) 39.996 / [1\,000 + (m_T - m_T / \alpha_k) 39.996 / 7 + 117.999 / 4 m_T / \alpha_k] \quad (8)$$

$$w_{\text{NaAl(OH)}_4} = m_T 117.999 / 4 / \{ \alpha_k [1\,000 + (m_T - m_T / \alpha_k) 39.996 / 7 + 117.999 / 4 m_T / \alpha_k] \} \quad (9)$$

方程(7)中 A 、 B_1 、 B_2 、 B_3 、 C_1 、 C_2 、 C_3 是回归系数系数列于表 5。

表 5 方程(7)的回归系数

Table 5 Regression parameters for Eq.(7)

<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₂	<i>C</i> ₃
4.100 76	0.693 759	3.112 02×10 ⁻⁴	3.678 47×10 ⁻⁷	-0.076 190 5	4.031 54×10 ⁻⁴	-5.656 94×10 ⁻⁷

拟合方程平均偏差小于 0.53%，最大不超过 3%。并用拟合的方程(7)计算文献[4]在温度 298.15 K 条件下离子强度($I=m_T=m_{\text{NaOH}}+m_{\text{NaAl(OH)}_4}$)为 1~6 mol/kg 及不同 NaAl(OH)₄(aq)含量(不包括 $m_{\text{NaAl(OH)}_4}=0$ mol/kg)的比定压热容数据,用方程计算的比定压热容值 $c_{p,\text{cal}}$ 与文献的实验值 $c_{p,\text{exp}}$ 比较,相对平均偏差为 1.4%,其中最大相对偏差为 4.1%,且在浓度低于 4 mol/kg,相对平均偏差为 0.2%,说明所回归方程可以准确计算铝酸钠溶液离子强度 1~6 mol/kg 的比定压热容。

根据方程(7)所计算的铝酸钠溶液比定压热容与浓度、温度、苛性比关系如图 1 所示。

从图 1 可以看出,铝酸钠溶液的比定压热容随温度的升高而增大,同时随着总碱度的增大而减小。当总碱度 m_T 一定时,随着溶液的 α_k 的增大即溶液中 NaAl(OH)₄ 的浓度的减小溶液体系的比定压热容增大,这与文献[7]所研究的铝酸钠溶液体系在 10 MPa 的大气压强下比定压热容随温度及各组分浓度变化的规律基本一致。

2.4 铝酸钠溶液的表现摩尔比定压热容

将比定压热容数据代入下面方程^[4]可求出三元体系铝酸钠溶液的表现摩尔热容

$$c_{p\phi}=\left[c_p(1\,000+m_2M_2+m_3M_3)-1\,000c_p^0\right]/(m_2+m_3)$$

(10)

式中: $c_{p\phi}$ (单位为 J/(K·mol))为铝酸钠溶液体系的表现摩尔热容, c_p 为比定压热容, m_2 和 m_3 分别指该溶液体系中 NaOH 与 NaAl(OH)₄ 的质量摩尔浓度, M_2 和 M_3 分别指 NaOH 与 NaAl(OH)₄ 的摩尔质量, c_p^0 是指纯水的比定压热容,具体值见文献[11]。

在铝酸钠溶液中离子强度可用总碱度 m_T 来表示, $m_{\text{NaAl(OH)}_4}$ 浓度的变化可以用 $1/\alpha_k$ 即 $m_{\text{NaAl(OH)}_4}/m_T$ 来表示。当温度一定时不同浓度铝酸钠溶液表现摩尔热容与 $1/\alpha_k$ 关系如图 2 所示。

当组成一定时,铝酸钠溶液表现摩尔热容随温度下变化规律见图 3。

从图 1 和 2 中可以知道,铝酸钠溶液在 298.15~363.15 K 温度条件下的表现摩尔热容有以下规律:当温度和 α_k 一定时随离子强度的增大而增大;当温度一定时,随着 $1/\alpha_k$ 的增大表现摩尔热容呈线性增长规律,即表现摩尔热容与 $m_{\text{NaAl(OH)}_4}/m_T$ 呈线性规律,这基本符合 WU^[14]所引用的 Young 规律,这一规律使得计算该体系中纯 NaAl(OH)₄(aq)的表现摩尔热容成为可能;当组成一定时,温度在 298.15~363.15 K 下铝酸钠溶液表现摩尔热容先呈明显的增大趋势但当接近 363.15 K 表现摩尔热容随温度升高逐渐出现了减小趋势,根据文献[15]表明,NaOH 溶液在这个温度范围内表现摩尔热容也呈先增大后在接近 363.15 K 时也开始逐渐减小,同时综合文献[2, 4-5, 7]可知,纯 NaAl(OH)₄(aq)表现摩尔热容在 298.15~363.15 K 也在近 363.15 K 时呈现出下降趋势,这与本研究所得结果基本一致。

3 结论

1) 测定了铝酸钠溶液三元体系温度在 298.15~363.15 K,离子强度 1~6 mol/kg 的比定压热容,并提出了体系比定压热容与温度和浓度及苛性比的关系式,用本研究所建立的关系式计算 25 ℃时离子强度 1~6 mol/kg 及苛性比 1.9~10 的比定压热容值与文献值

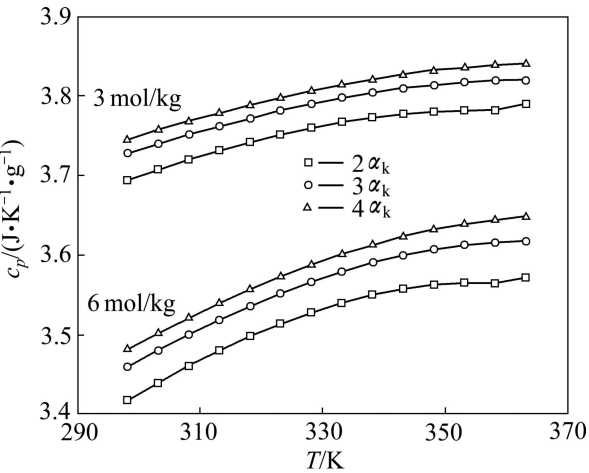


图 1 不同浓度铝酸钠溶液比定压热容—温度曲线
Fig. 1 c_p — T curves of sodium aluminate solution with different concentrations

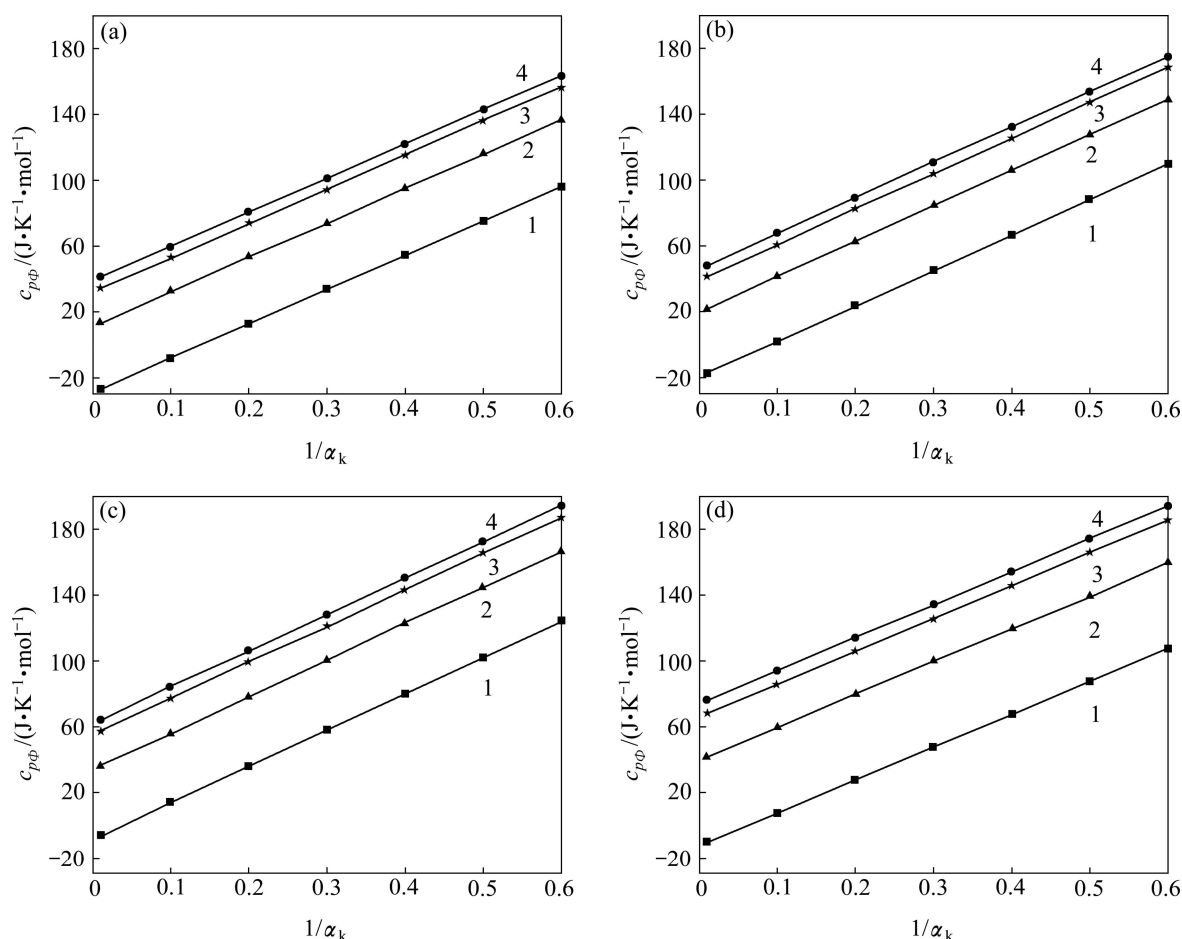


图2 不同温度下铝酸钠溶液表观摩尔热容随 $1/\alpha_k$ 及离子强度 I 变化图

Fig. 2 Isobaric apparent molar heat capacities of sodium aluminate solution as a function of level of substitution of aluminate for $1/\alpha_k$ at various temperatures: (a) 298.15 K; (b) 308.15 K; (c) 333.15 K; (d) 363.15 K (constant ionic strengths: 1—1.0 mol/kg; 2—2.0 mol/kg; 3—3.0 mol/kg; 4—4.0 mol/kg)

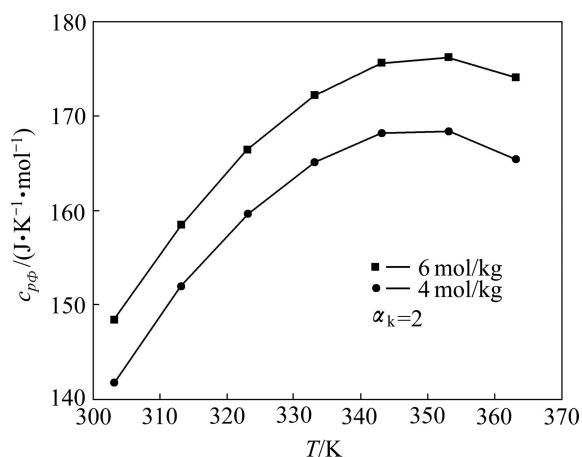


图3 铝酸钠溶液的 $c_{p\phi}$ — T 曲线

Fig. 3 $c_{p\phi}$ — T curves of sodium aluminate solution

比较结果表明: 拟合的方程能较准确地计算铝酸钠溶液的比定压热容, 可供工程实验和设计时使用。

2) 计算出了溶液体系的表观摩尔比定压热容, 并研究表观摩尔比定压热容与溶液组成及温度的关系, 表观摩尔热容与 $m_{\text{NaAl(OH)}_4}/m_{\text{T}}$ 呈线性规律, 这基本符合 Young 规律, 这一规律使得计算该体系中纯 $\text{NaAl(OH)}_4(\text{aq})$ 的表观摩尔热容成为可能。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 修订版. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 135.
YANG Zhong-yu. Industrial technology of aluminum oxide[M]. Revised ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 135.
- [2] HOVEY J K, HEPLER L G, THEMAINE P R. Thermodynamics of aqueous aluminate ion: Standard partial molar heat capacities and volumes of $\text{Al(OH)}_4^{-}(\text{aq})$ from 10 to 55 °C [J]. J Phys Chem, 1988, 92(5): 1323–1332
- [3] MASHOVETS V P, PUCHKOV L V, MATVEEVA R R,

- BARANOVA T A. Specific heats of solutions in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 150–300 °C [J]. *Tsvetnye Metally*, 1969, 42(2): 60–63.
- [4] MAGALHAES M C F, KONIGSBERGER E, MAY P M, HEFTER G. Heat capacities of concentrated aqueous alkaline aluminate solutions 25 °C [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(4): 960–963.
- [5] CHEN Q Y, LI X U, HEPLER G. Calorimetric study of the digestion of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$, and thermodynamics of aqueous aluminate ion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1991, 69(11): 1685–1690.
- [6] CAIANI P, CONTI G, GIANNI P, MATTEOLI E. Apparent molar heat capacity and relative enthalpy of aqueous NaOH between 323 and 523 K [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1989, 17(5): 481–497.
- [7] SCHRÖDLE S, KÖNIGSBERGER E, MAY P M, HEFTER G. Heat capacities of aqueous sodium hydroxide/aluminate mixtures and prediction of the solubility constant of boehmite up to 300 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(8): 2368–2379.
- [8] SCHRÖDLE S, KÖNIGSBERGER E, MAY P M, HEFTER G. Heat capacities of aqueous solutions of sodium hydroxide and water ionization up to 300 °C at 10 MPa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(13): 3124–3138.
- [9] ZHOU Jun, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan, ZHOU Xia, ZHANG Ping-min. Isopiestic measurement of the osmotic and activity coefficients for the $\text{NaOH}-\text{NaAl}(\text{OH})_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 313.2 K [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3459–3472.
- [10] SETARAM Co. C80 II user manual [M]. SETARAM Co: Bordeaux, 2001: 37.
- [11] WANGER W, PRUSS A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use [J]. *J Phys Chem*, 2002, 31(2): 387–535.
- [12] 田 涛, 郑丹星, 武向红, 蒋翼然. 室温离子液体[Emim]BF₄及其水溶液体系的恒压热容测定[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2008, 35(3): 27–31.
- TIAN Tao, ZHENG Dang-xing, WU Xiang-hong, JIANG Yi-ran. Determination the heat capacity of the ionic liquid [Emim]BF₄ and its aqueous solutions [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2008, 35(3): 27–31.
- [13] 魏 治, 武向红, 郑丹星, 王建召, 董 丽. 离子液体[Emim]Br水溶液的比热容测量及其模型化[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2010, 37(1): 9–12.
- WEI Zhi, WU Xiang-hong, ZHENG Dan-xing, WANG Jian-zhao, DONG Li. Determination of the heat capacity of aqueous solutions of [Emim]Br [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2010, 37(1): 9–12.
- [14] WU Y C. Young's mixture rule and its significance [J]. *J Phys Chem*, 1970, 74(21): 3781–3786.
- [15] ROUX A H, PERRON G, DESNOYERS J E. Heat capacities, volumes, expandabilities and compressibilities for concentrated aqueous solutions of LiOH, NaOH and KOH [J]. *Can J Chem*, 1984, 62(5): 878–888.
- (编辑 李艳红)