

一元氯化镁化合物热分解的热力学研究

贾 茜^{1,2} 陈 镇² 吴玉龙^{*2} 杨明德^{*2} 王学魁¹ 唐 娜¹

(¹ 天津科技大学, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

(² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 本文利用 Gaussian 03 程序, 采用量子化学理论, 在 RHF/6-31G(d) 水平上, 对一元氯化镁化合物热分解反应机理进行了研究。在对现有 4 种水氯镁石脱水技术的反应物和产物几何构型进行能量梯度法全优化的同时, 计算了不同温度下 4 种方法的主副反应路径的标准热力学参数(298.15~1 000 K)。热力学计算结果表明: 所有反应均为吸热反应, 当压力为 1.01×10^5 Pa、温度低于 1 000 K 时, 所有反应都不能自发进行; 从热力学的角度分析, 热分解更有利于以苯胺为助剂的复盐法的发生。

关键词: 水氯镁石; 热分解; RHF 计算; 热力学参数; 无水氯化镁

中图分类号: O614.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)08-1529-07

Thermodynamic Study of Thermal Decomposition of Magnesium Chloride Compounds

JIA Qian^{1,2} CHEN Zhen² WU Yu-Long^{*2} YANG Ming-De^{*2} WANG Xue-Kui¹ TANG Na¹

(¹Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry,

Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

(²Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The thermal decomposition mechanism of magnesium chloride compound was studied by quantum chemical theory, with Gaussian 03 package at RHF/6-31G (d) level. To four kinds of bischofite dehydration technology, the equilibrium geometries of reactants and products were calculated, and the standard thermodynamic parameters of main and side reaction paths in different temperature ranges were optimized respectively. The thermodynamic calculation results show that all above reactions are endothermic process and can take place non-spontaneously when reaction temperature is less than 1 000 K and pressure is 1.01×10^5 Pa. Analyzed from thermodynamic theory, the thermal decomposition of magnesium chloride compounds favors to produce to the reaction of complex thermal decomposition method by aniline.

Key words: bischofite; thermal decomposition; RHF computation; thermodynamic parameter; anhydrous magnesium chloride

镁是极其重要的有色金属材料,能够与其它金属结合制备成高强度的合金,被广泛地用于航空、汽车、电子、通讯等领域。用水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)脱水制备无水氯化镁,然后由无水氯化镁电解制成金属镁,是目前金属镁工业发展最理想的工艺路线^[1]。将水氯镁石从六个结晶水脱至 2 个结晶水比较容易,但进一步受热脱水时,氯化镁会水解成碱

式氯化镁,不能得到纯的无水氯化镁。目前国内外水氯镁石脱水的主要技术有以下 4 种^[2]: 气体保护加热直接脱水法、有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法、氨法和复盐及络合物分解脱水法。气体保护加热直接脱水法是在无水的 HCl 和 Cl_2 环境中对水合氯化镁进行加热脱水。有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法利用氯化镁水合物易溶于有机溶剂的特性,采用蒸馏

收稿日期:2011-01-21。收修改稿日期:2011-04-14。

“十一五”国家科技支撑项目(No.2008BAB35B05)资助。

*通讯联系人。E-mail: wylong@tsinghua.edu.cn, yangmd@tsinghua.edu.cn

或分子筛吸附得到氯化镁的无水醇溶液,然后进一步蒸馏分离,最终得到无水氯化镁。氨法是将水合氯化镁转化成六氨氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$),然后 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 热解脱氨得到无水氯化镁。复盐及络合物分脱水法^[3]采用胺类(苯胺、乙二胺、三乙胺)化合物与水氯镁石形成复盐(或配合物),然后复盐受热分解依次脱水和脱助剂得到无水氯化镁。因此,如何通过水氯镁石脱水制备无水氯化镁对镁资源的合理利用及我国西部盐湖资源的开发至关重要。

由于氯化镁结晶水的脱除过程极为复杂,特别是由一水氯化镁脱水制备无水氯化镁过程中伴随着副反应的发生,这给反应过程机理的深入研究带来诸多困难。迄今为止,有关水氯镁石脱水的研究工作已经进行了很多,但由于过程的复杂性以及受实验条件的限制,对其脱水过程的机理了解并不是很充分。近年来,量子化学计算^[4-8]广泛应用于有机和无机化学领域,有研究者采用量子化学的计算方法对一水氯化镁热分解过程进行了模拟计算^[9-10];本

文将这一有效的研究方法进一步应用到水氯镁石现有 4 种脱水技术的一元主副反应的研究中,特别是对文献中报道较少的以苯胺为助剂的复盐法进行了较为全面的热力学计算。促进主反应进行的同时,有效抑制副反应地发生是制备高纯无水氯化镁产品技术的关键所在。因此,本文以在直接法和其它 3 种氯化镁脱水方法下,一元氯化镁化合物热分解主、副反应的反应机理为研究目标;采用从头算(*ab initio*)方法中的 RHF/6-31G(d)方法对其热分解反应过程进行了热力学计算,并对其结果进行了分析,进而确定能够有效抑制副反应发生的无水氯化镁制备技术。

1 反应路径的发生

除直接法外,对应其它 3 种氯化镁脱水技术,分别选取助剂如下:有机溶剂法-甲醇(CH_3OH),氨法-氨(NH_3),复盐法-苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$);将 4 种方法所涉及的主、副反应路径列于表 1。

表 1 一元氯化镁化合物热分解反应路径

Table 1 Reaction paths of compounds thermal decomposition

No.	Method	Main reaction	Side reaction
R1	H_2O	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$
R2	CH_3OH	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl} + \text{HCl}$
R3	NH_3	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{NH}_3$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + \text{HCl}$
R4	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})\text{Cl} + \text{HCl}$

2 模型和计算方法

研究过程中,采用 Gaussian 03 程序^[11]中的半经验方法 PM3 法优化各反应物和产物的初始几何构型。在此基础上,采用程序中的 RHF/6-31G(d)基组进一步对各反应物和产物进行了几何构型的全优化;经频率计算获得 298.15 K 下的标准热力学参数,并对热力学量进行了振动零点能(ZPE)校正^[12]。以反应 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 为例,在 298.15 K、 1.01×10^5 Pa 标准状态下,该反应过程的能量变化为: $\Delta E = E_{\text{Pro}} - E_{\text{React}} = 122.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;该值与文献中提及的实验测得的该反应过程的生成热 115~26 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[13]比较接近,说明本文计算方法和基组的选择是合理准确的。

对优化后的反应物和产物,采用 RHF/6-31G(d)基组计算了 1.01×10^5 Pa 下 300~1 000 K 一元热分解反应的各种标准热力学参数,标准热力学量变值的计算均为经零点能校正后的产物热力学量减去

反应物热力学量的差值。各热力学量变间的关系式如下^[14]:

$$E_0 = \Delta E_{\text{elect}} + \text{ZPE} \quad (1)$$

$$\Delta U = \Delta E_0 + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{trans}} \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

其中, E_0 :基态时的内能变, ΔE_{elect} :电子能变,ZPE:振动零点能, ΔU :内能变, ΔE_{vib} :振动能变, ΔE_{rot} :转动能变, ΔE_{trans} :平动能变, ΔH :焓变, ΔG :自由能变。

3 结果与讨论

3.1 优化的几何构型参数

图 1 和表 2 分别列出了由 RHF/6-31G(d)方法优化得到的各反应物及对应单分子的结构图和部分几何构型参数。

3.1.1 反应物中 MgCl_2 分子几何构型的改变

由分子结构可以看出, MgCl_2 分子的 3 个原子在一条直线上,即(Cl-Mg-Cl)= 180.0° ,2 个 Cl 原子与

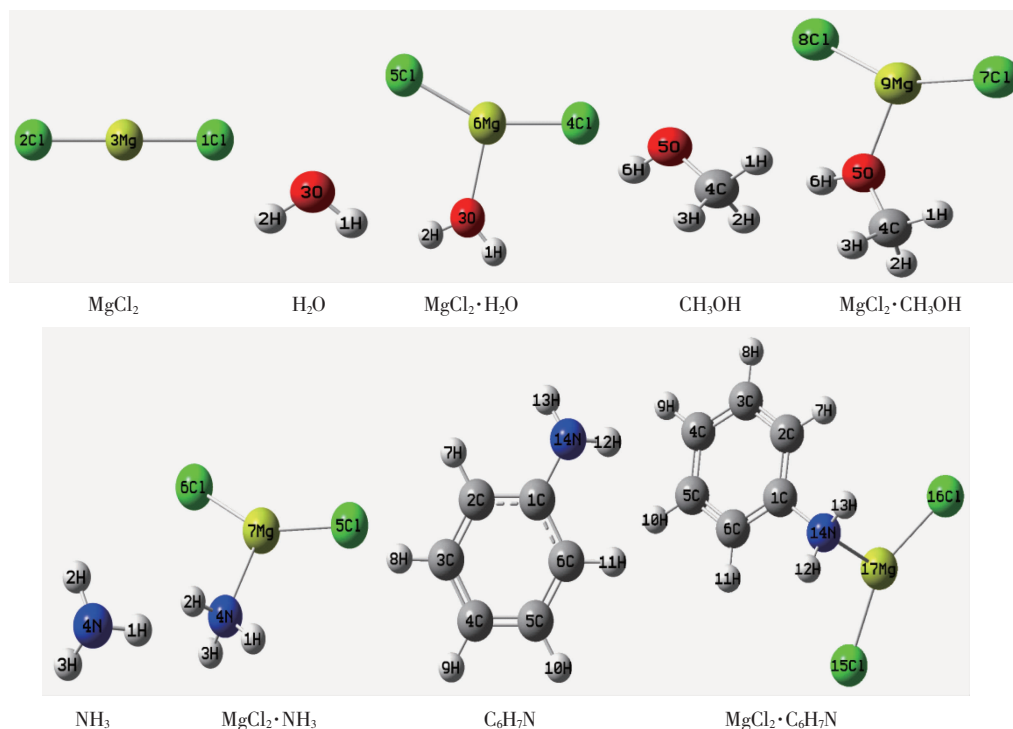


图 1 反应物和单分子几何构型图

Fig.1 Optimized structure of reactants and unimolecules

表 2 反应物和单分子的部分优化几何构型参数

Table 2 Optimized structure parameters of reactants and unimolecules

Bond length / nm	Bond angle / (°)	Bond length / nm	Bond angle / (°)
H_2O		$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
O-H 0.094 7	H-O-H 105.5	O-H 0.095 1	H-O-H 109.8
MgCl_2		Mg-O 0.203 8	
Mg-Cl 0.219 2	Cl-Mg-Cl 180.0	Mg-Cl 0.2229	Cl-Mg-Cl 153.2
CH_3OH		$\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	
C-H1 0.108 1	O-C-H1 107.2	C-H1 0.107 7	O-C-H1 106.7
C-H2 0.108 8	O-C-H2 112.0	C-H2 0.108 1	O-C-H2 109.6
C-H3 0.108 8	O-C-H3 112.0	C-H3 0.108 1	O-C-H3 109.6
C-O 0.140 0	C-O-H5 109.4	C-O 0.143 1	C-O-H5 112.1
O-H5 0.094 6		O-H5 0.095 1	
NH_3		Mg-O 0.202 4	
N-H 0.100 3	H-N-H 107.2	Mg-Cl7 0.223 1	Cl-Mg-Cl 150.9
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$		Mg-Cl8 0.223 6	
C-N 0.139 7	C-N-H 114.2	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	
N-H 0.099 7	H-N-H 110.6	N-H 0.1006	H-N-H 107.5
		Mg-N 0.216 3	
		Mg-Cl 0.223 5	Cl-Mg-Cl 147.8
		$\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	
		C-N 0.144 4	C-N-H 110.6
		N-H 0.100 5	H-N-H 107.4
		Mg-N 0.217 1	
		Mg-Cl 0.223 7	Cl-Mg-Cl 147.5

中心 Mg 原子间的距离均为 0.219 2 nm。而一元氯化镁化合物中的 MgCl_2 分子由于与其它分子结合,其几何构型发生了不同程度的改变; Mg-Cl 键得到了拉伸,2 个 Mg-Cl 键之间不在是一条直线,而是呈现一定的角度存在。例如, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ 上的 2 个 Mg-Cl 键均由原来的 0.219 2 nm 分别被拉伸至 0.222 9、0.223 5 和 0.223 7 nm,即这些 Mg-Cl 键长有不大于 0.005 nm 的拉伸;2 个 Mg-Cl 键之间形成的键角由原来的 180.0° 分别变为 153.2° 、 147.8° 和 147.5° ,即键长有不大于 32.5° 的改变。而 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 中的 2 个 Mg-Cl 键分别被拉伸至 0.223 1 和 0.223 6 nm,可以看出 2 个 Mg-Cl 键的键长被拉伸的程度不一样;这是因为 CH_3OH 上的 O 原子与 Mg 原子结合后形成了几何构型不对称的化合物分子。

3.1.2 反应物中 Mg-O 键和 Mg-N 键的比较

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 H_2O 是以配位键与 Mg^{2+} 离子结合形成 Mg-O 键配合物,其中 O 原子上的孤电子对进入金属离子的空轨道;同理, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 也是以相同的方式形成 Mg-O 键。当形成氯化镁氨(胺)合物时,氨(胺)中的 N 原子置换了 O 配体水而形成 Mg-N 键配合物,该原子上的孤电子对进入金属离子的空轨道形成配位键^[15]。反应物 1 和 2 形成的 Mg-O 键的键长分别为 0.203 8 和 0.202 4 nm;而反应物 3 和 4 形成的 Mg-N 键的键长分别为 0.216 3 和 0.217 1 nm。键长的数据表明:两组 Mg-O 键的数值相差无几,2 组 Mg-N 键的键长也比较接近; Mg-N 键的键长大于 Mg-O 键。

3.1.3 反应物中 H_2O 分子和助剂分子几何构型的变化

由于 Mg-O 和 Mg-N 配位键的形成,反应物中与 MgCl_2 结合的 H_2O 分子和助剂分子与对应单分子在构型上相比,相对应的键长、键角等参数均有不同程度的改变。(1) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Mg}$ 与 O 的结合对 H_2O 进行了伸展,2 个 O-H 键均被拉伸了 0.000 4 nm,键角(H-O-H)由 105.5° 增大至 109.9° 。(2) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}:\text{Mg}$ 与 O 的结合对与 O 原子相连的 H 和 C 原子得到了伸展,其中 O-H 键拉长了 0.000 5 nm, O-C 键被拉伸了 0.003 1 nm,键角(C-O-H)增大至 121.1° ;与此同时,与 C 原子相连的 3 个 H 原子与 C 之间的距离有不足 0.001 0 nm 的缩短,3 个(H-O-H)键角也有较小的减小。(3) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3:\text{Mg}$ 与 N 的结合对 NH_3 进行了轻微地伸展,由于 NH_3 分子构型的

对称性,3 个 N-H 键均被拉伸了 0.000 3 nm,3 个(H-N-H)键角均有微小的增大。(4) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}:\text{Mg}$ 与 N 的结合将 -NH_2 上的 2 个 N-H 键拉伸了 0.000 8 nm,而 N-C 键由原来的 0.139 7 nm 拉长至 0.144 4 nm,增加了 0.004 7 nm;键角(H-N-H)由 110.6° 减小至 107.4° ;由于苯环具有稳定的构型,故在结构上苯环的变化比较微弱。

3.2 298 K 时一元热分解反应的标准热力学量的变化

表 3 为 RHF/6-31G(d)水平上计算的 4 种一元热分解主、副反应在标准状态(298.15 K)下的热力学数据。从能量的角度考虑,当反应的 $\Delta H^\ominus > 0$ 时表示是吸热反应, $\Delta H^\ominus$ 越小,反应所需要的热量越少,反应越容易进行;从平衡的角度考虑, $\Delta G^\ominus < 0$ 时反应能够自发进行, $\Delta G^\ominus$ 越小,反应越容易进行,且反应达到平衡时的产物越多^[4-7]。

一元热分解反应的主反应是指 Mg-O 键或 Mg-N 键发生断裂,分解生成 H_2O 或助剂和无水氯化镁。从能量的角度考虑,计算结果表明 $\Delta H^\ominus > 0$,4 种主反应均为吸热反应,向环境索取热量的需求为: $\text{M4} < \text{M1} < \text{M3} < \text{M2}$ 。从平衡的角度考虑, $\Delta G^\ominus$ 愈小反应达到平衡时的产物愈多;4 种主反应的 $\Delta G^\ominus$ 均为正值,说明在 298.15 K 标准状态下反应都不能自发进行,其自由能变的顺序为: $\text{M4} < \text{M1} < \text{M2} < \text{M3}$ 。由此可以看出:在 298.15 K 标准状态下,4 种主反应中以复盐法更易制得无水氯化镁。

一元热分解反应制备无水氯化镁有 2 个关键问题:(1) 提高助剂的脱除率,即促进主反应的进行;(2) 抑制一元氯化镁化合物发生副反应生成危害电解制镁的杂质。工业上水氯镁石脱水技术的重点和难点主要在于抑制氯化镁水解或氨(胺)解的发生,因此,本文研究的重点着眼于抑制副反应的发生。

一元氯化镁化合物副反应发生的过程是指,发生水解或氨(胺)解反应,反应物中的 MgCl_2 分子上掉落一个 Cl^- ,而 H_2O 分子或助剂分子上脱落一个 H^+ ,二者结合生成 HCl 分子,其它基团结合生成水解或氨(胺)解副产物。从分子几何构型上看,键长的变化情况说明 4 种反应物 Mg-Cl 键断裂和 H^+ 脱落所需要的能量比较接近;因此,要进一步观察 4 种副反应发生的难易程度还应从热力学方面着手。从能量方面观察,4 种副反应均为吸热反应,从环境吸收热量的需求为: $\text{S3} > \text{S4} > \text{S2} > \text{S1}$ 。从平衡方面观察,4

种副反应的 $\Delta G^\ominus$ 均为正值,说明在 298.15 K 标准状态下不能自发进行,其自由能变 $\Delta G^\ominus$ 的顺序为: S3>S4>S2=S1。由此可以看出:在 298.15 K 标准状态下,复盐法和氨法的一元氯化镁化合物发生副反应的几率要低于有机溶剂法和直接法。

计算了同一反应物下主、副反应之间自由能变的差值 $\Delta G^\ominus_{\text{R}} = \Delta G^\ominus_{\text{S}} - \Delta G^\ominus_{\text{M}}$, 计算结果列于表 3; $\Delta G^\ominus_{\text{R}}$ 可以一定程度说明主副反应平衡时的浓度比值,

$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$ 的数值越大,说明副反应越难发生,制备无水氯化镁的产率和纯度越好。 $\Delta G^\ominus_{\text{R}}$ 数值由大至小排列, R3>R4>R1>R2; 说明在 298.15 K 标准状态下,一元氯化镁化合物热分解制备无水氯化镁的方法中,复盐法和氨法优于有机溶剂法和直接法。

综合上述主、副反应的热力学数据分析,可以看出:在 298.15 K 标准状态时,4 种水氯镁石脱水技术中,复盐法和氨法优于有机溶剂法和直接法。

表 3 298.15 K 时 4 种反应的标准热力学参数

Table 3 Standard thermodynamic parameters of four reaction at 298.15 K

Reaction method	R1		R2		R3		R4	
	M1	S1	M2	S2	M3	S3	M4	S4
$\Delta E_0^\ominus$	114.07	203.47	130.28	207.75	128.08	290.16	115.55	266.18
$\Delta U^\ominus$	114.18	204.96	128.57	208.30	127.91	290.86	112.92	266.58
$\Delta H^\ominus$	116.66	207.44	131.05	210.78	130.39	293.34	115.40	269.06
$\Delta G^\ominus$	86.22	172.86	95.61	172.87	105.39	263.44	79.85	231.01
$\Delta S^\ominus$	102.11	115.98	118.88	127.17	83.84	100.29	119.25	127.62
$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$	86.64		77.26		158.05		151.16	

Unit of $\Delta E_0^\ominus$, $\Delta U^\ominus$, $\Delta H^\ominus$, $\Delta G^\ominus$ is $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the unit of $\Delta S^\ominus$ is $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3.3 不同温度下标准热力学量的变化

为了进一步完善上述结论,笔者又计算了 4 种反应在 300~1 000 K 温度范围内的热力学参数。表 4 为选取的部分温度下各反应的热力学参数 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 。表 3 和表 4 的计算结果表明:反应的 $\Delta E_0^\ominus$ 不随温度的变化而变化(仅考虑了电子能和振动零点能校正), $\Delta U^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 均

随温度而改变,其中 $\Delta G^\ominus$ 随温度变化明显,这与热力学量是温度函数的性质^[6]相一致。

表 4 中的数据表明,4 种主、副反应的 $\Delta H^\ominus > 0$, 均为吸热反应;随着温度的升高,自由能变 $\Delta G^\ominus$ 均不断减小,如图 2、3 所示。图 2 为 4 种主反应自由能变 $\Delta G^\ominus$ 随温度变化关系图。从整体上看,相同温度下, M3 的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 远高于其它 3 个反应;

表 4 不同温度下的标准热力学参数

Table 4 Standard thermodynamic parameters at different temperatures

Reaction method	R1		R2		R3		R4	
	M1	S1	M2	S2	M3	S3	M4	S4
400 K								
$\Delta E_0^\ominus$	114.07	203.47	130.28	207.75	128.08	290.16	115.55	266.18
$\Delta U^\ominus$	112.59	203.92	126.96	207.03	126.56	290.41	111.44	265.9
$\Delta H^\ominus$	115.91	207.25	130.28	210.35	129.88	293.73	114.76	265.90
$\Delta G^\ominus$	75.92	161.07	83.62	159.98	96.92	253.16	67.80	217.99
$\Delta S^\ominus$	99.99	115.46	116.68	125.96	82.41	101.45	117.43	128.12
$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$	85.15		76.36		156.24		150.19	
600 K								
$\Delta E_0^\ominus$	114.07	203.47	130.28	207.75	128.08	290.16	115.55	266.18
$\Delta U^\ominus$	108.96	201.33	123.48	203.93	123.3	288.82	108.15	263.91
$\Delta H^\ominus$	113.95	206.31	128.46	208.92	128.29	293.81	113.14	268.90
$\Delta G^\ominus$	56.33	138.16	60.66	135.08	80.76	232.82	44.65	192.40
$\Delta S^\ominus$	96.05	113.60	113.01	123.08	79.23	101.66	114.16	127.50
$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$	81.83		74.42		152.06		147.75	

续表 4

800 K								
$\Delta E_0^\ominus$	114.07	203.47	130.28	207.75	128.08	290.16	115.55	266.18
$\Delta U^\ominus$	105.07	198.31	119.67	200.54	119.66	286.51	104.52	261.31
$\Delta H^\ominus$	111.72	204.96	126.32	207.19	126.31	293.16	111.17	267.96
$\Delta G^\ominus$	37.46	115.64	38.38	110.72	65.21	212.57	22.11	167.03
$\Delta S^\ominus$	92.83	111.67	109.93	120.60	76.39	100.75	111.34	126.17
$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$	78.18		72.34		147.36		144.92	
1 000 K								
$\Delta E_0^\ominus$	114.07	203.47	130.28	207.75	128.08	290.16	115.55	266.18
$\Delta U^\ominus$	101.05	195.06	115.62	197.07	115.82	283.73	100.7	258.34
$\Delta H^\ominus$	109.37	203.37	123.93	205.38	124.14	292.04	109.02	266.65
$\Delta G^\ominus$	19.16	93.49	16.67	86.81	50.18	192.54	0.09	141.95
$\Delta S^\ominus$	90.21	109.90	107.27	118.58	73.96	99.51	108.93	124.72
$\Delta G^\ominus_{\text{R}}$	74.33		70.14		142.36		141.86	

Unit of $\Delta E_0^\ominus$, $\Delta U^\ominus$, $\Delta H^\ominus$, $\Delta G^\ominus$ is $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the unit of $\Delta S^\ominus$ is $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

M1 和 M2 的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 低于 M3, 二者在某一温度范围内的 $\Delta G^\ominus$ 比较接近; M4 的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 最低。从数值上看, M1、M2、M3 在 298~1 000 K 时的自由能变 $\Delta G^\ominus > 0$, 说明在这一温度范围内的标准状态下 3 个反应均反应无法自发进行; M4 在 1 000 K 时的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 接近于 0, 该反应在 1 000 K 以上标准状态下, 反应开始自发进行; 说明随着温度的升高, 复盐法的主反应从热力学角度上看在标准状态下可以自发进行。比较表 4 中 4 种主反应的自由能变 $\Delta G^\ominus$: 当 $T=298.15\sim 875$ K 时, 主反应自由能变 $\Delta G^\ominus$ 的顺序为 $M4 < M1 \leq M2 < M3$; 当 $T=875\sim 1\,000$ K 时, 主反应自由能变 $\Delta G^\ominus$ 的顺序为 $M4 < M2 < M1 < M3$; 即从平衡角度看, 热分解过程中的主反应倾向于复盐法(反应 4)的发生。从实验^[2,3,17]角度考察 4 种主反应的热分解温度如下: M1 在 673 K 的无水 HCl 气氛下脱水; M2 在 723 K 时脱醇; M3 在氮气

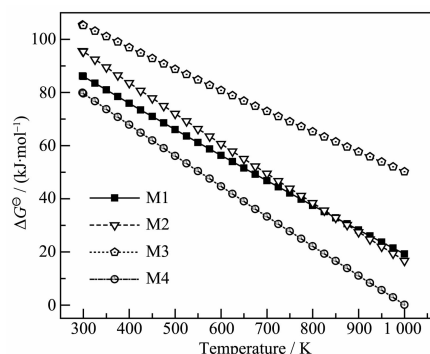
图 2 主反应的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 随温度的变化

Fig.2 Relation between changes of Gibbs free energy of four main reactions and temperatures

保护下 398~823 K 的流化床内脱氨, 最高反应温度为 823 K; M4 在 453 K 时脱除苯胺盐。实验表明: M4 的热分解温度最低, 与自由能的计算结果一致。

图 3 为 4 种副反应自由能变 $\Delta G^\ominus$ 随温度变化关系图。从整体上看, 4 种副反应的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 均为正值, 说明在 298~1 000 K 温度范围内标准状态下反应都无法自发进行; S3 和 S4 的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 大于 S1 和 S2, 而 S1 和 S2 的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 比较接近。从数值上看, 4 种副反应的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 的顺序为: $S3 > S4 > S1 \geq S2$; 这表明, 在 298.15~1 000 K 温度范围内, 复盐法和氨法的副反应比较难发生。

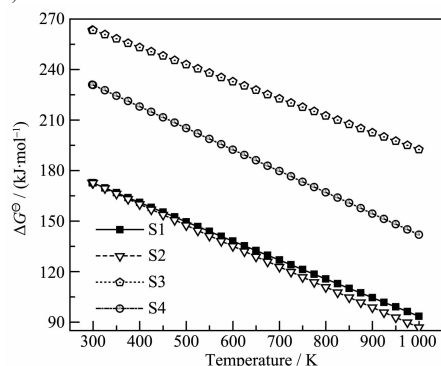
图 3 副反应的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 随温度的变化

Fig.3 Relation between changes of Gibbs free energy of four side reactions and temperatures

图 4 为 300~1 000 K 温度范围内 4 种主、副反应之间自由能变的差值 $\Delta G_R^\ominus$, 由图可以看出 $\Delta G_R^\ominus$ 的变化情况: $R3 > R4 > R1 > R2$, 即复盐法和氨法优势较为明显。一元氯化镁化合物热分解反应的最终产物为 MgCl_2 和少量 MgO , 所以除 MgCl_2 纯度外, 杂质

MgO 含量的考察也是衡量反应方法优劣的手段之一。文献中的实验数据^[2,17]表明各反应方法中 MgO 的含量分别为:R1 (0.1%~0.5%),R2 (<1.5%),R3 (<0.1%),氨法的副反应产物最少,与热力学计算结果符合。而 R4 的副反应产物数据尚未见文献报道。

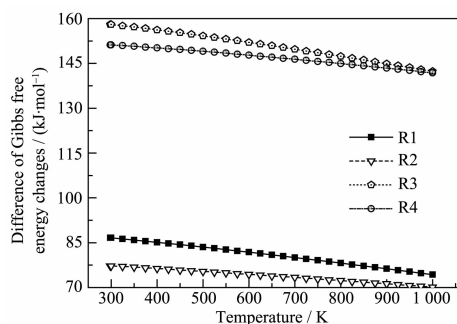


图4 主副反应自由能变差值随温度的变化

Fig.4 Relation between difference of Gibbs free energy changes of four reactions and temperatures

综合主、副反应的热力学分析结果可以得出如下结论:在有效抑制副反应为目的的水氯镁石脱水技术中,复盐法和氨法优于有机溶剂法和直接法。热力学计算结果表明:复盐法在较低温度下就能达到热分解条件,极大地降低了能耗。

4 结 论

一元氯化镁化合物的几何构型的优化计算表明,与 H₂O 或助剂分子相结合形成的一元氯化镁化合物,其分子几何构型与对应的单分子构型相比发生了不同程度的改变:Mg-Cl 键得到了拉伸,2 个 Mg-Cl 键之间呈现一定的角度存在;H₂O 和助剂中的 N、O 原子分别与 Mg²⁺ 离子结合形成配合物,Mg-N 键的键长大于 Mg-O 键;H₂O 和助剂分子中的 O-H 键和 N-H 键分别有不大于 0.001 nm 的拉伸。

对一元氯化镁化合物热分解反应的热力学研究结果表明:在 298.15~1 000 K 温度范围内,所有反应均为吸热反应;随着温度的升高,各反应路径的自由能变 $\Delta G^\ominus$ 逐渐减小;从平衡角度看,热分解过程中主反应的进行支持于复盐法的发生,而复盐法和氨法的副反应较难发生;在有效抑制副反应为目的的水氯镁石脱水技术中,复盐法和氨法优于有机溶剂法和直接法。热力学计算结果表明:热分解更有利于反应温度低、能耗小、以苯胺为助剂的复盐法。从现有文献来看,理论计算结果与实验结果基本符合。

通过以上计算研究,一方面从热力学上确定了

一元热分解反应制备无水氯化镁的反应机理,并为进一步进行动力学研究提供了方法上的指导;另一方面也应注意到仅凭热力学来阐明该反应机理还不完善,因此下一步除从动力学上对其热分解机理进行分析研究外,还应该针对溶解度等实际情况进行比较和分析。

参考文献:

- [1] LIU Ji-Ling(刘积灵), ZHANG Yu-Kun(张玉坤). *Inorganic Chemical Industry(Wuji Gongyeyan)*, **2007**,**39**(8):10-12
- [2] ZHOU Huan(周桓), YUAN Jian-Jun(袁建军). *The Chinese Journal of Process Engineering(Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2004**,**4**(3):276-281
- [3] Dolezal H. *US Patent*, 3962408. 1976-06-08.
- [4] WANG Hui(王惠), YANG Hai-Feng(杨海峰), RAN Xin-Quan(冉新权), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(4):538-544
- [5] HUANG Jin-Bao(黄金保), LIU Zhao(刘朝), WEI Shun-An(魏顺安). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2009**,**67**(18):2081-2086
- [6] CUI Yan-Bin(崔彦斌), WANG Hui(王惠), RAN Xin-Quan(冉新权), et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry(Youji Huaxue)*, **2004**,**67**(9):1075-1081
- [7] ZHAI Gao-Hong(翟高红), ZHU Ka-Ke(朱卡克), WANG Hui(王惠), et al. *Materials Science and Engineering(Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2000**,**18**(4):10-15
- [8] ZHANG Shi-Guo(张士国), LIU Ming(刘明), LI Hong(李红), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(20):2266-2272
- [9] LIU Gou-Sheng(刘够生), SONG Xing-Fu(宋兴福), WANG Xiang-Tian(王相田), et al. *Computer and Applied Chemistry(Jisuanji Yu Yingyong Huaxue)*, **2005**,**22**(7):509-511
- [10] WANG Jin(汪谨), SONG Xing-Fu(宋兴福), LU Qiang(陆强), et al. *Sea-Lake Salt and Chemical Industry(Haihuyan Yu Huagong)*, **2001**,**30**(5):12-14
- [11] Frish M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [12] Dkhissi A, Adamowicz L, Maes G J. *Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(10):2112-2119
- [13] Krish Y, Yariv S, Shoval S. *Thermal Anal.*, **1987**(32):393-408
- [14] Frish A, Frish M J. *Gaussian 03 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [15] LONG Guang-Ming(龙光明). *Thesis for the Doctorate of Institute of Salt Lakes, The Chinese Academy of Science(中国科学院青海盐湖研究所博士论文)*. **2004**.
- [16] FU Xian-Cai(傅献彩), CHEN Rui-Hua(陈瑞华). *Physical Chemistry(物理化学)*. Beijing: People Education Press, **1982**:191-200,366-369
- [17] ZHOU Nin-Bo(周宁波). *Thesis for the Doctorate of Central South University(中南大学博士论文)*. **2005**.