

·学位论文简介·

## 氯硼钠石和 $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 的热化学研究 Thermochemistry of teepelite and $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$

硼是广泛分布于自然界的一种稀散元素，是典型的无机高分子元素之一。由于硼化合物的多样性和复杂性，特别是各种硼酸盐之间容易相互转化以及普遍存在的过饱和和溶解度现象，还由于实验手段的限制，几十年来国内外学者对硼化学的研究大多集中在元素有机化合物和不含氧的硼化物合成、表征、结构和性质等方面。对无机硼酸盐方面的研究主要侧重于固体硼酸盐。近年来，无机硼氧化物材料在高新技术中的作用逐渐显现出来，引起了人们的广泛关注。

该论文为硕士学位论文，于2001年6月在中国科学院青海盐湖研究所完成。金属硼酸盐的合成受到硼浓度、溶液pH值和温度因素的支配，这些因素影响多聚硼氧配阴离子在水溶液中的存在形式。论文主要合成、制备、分离了teepelite（氯硼钠石）和 $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 这两种复杂的硼酸盐，合成时应注意对合成温度的控制，温度过高或过低均会影响结晶速度以及结晶产物。并且利用化学分析，X-射线粉末衍射，激光拉曼光谱，傅立叶变换红外光谱，以及热化学等实验测定方法，对上述两种硼酸盐进行了物理化学表征，确证了它们的结构和纯度。

论文借助LKB-8700-1精密量热仪，使用溶解量热方法，测定了teepelite（氯硼钠石）和 $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 的溶解焓。应用热化学循环计算了这些化合物的标准摩尔生成焓，并利用热力学函数关系得到了其它热化学性质，如标准摩尔吉布斯自由能，标准摩尔生成熵，以及标准摩尔熵等。这些数据在以前的

文献中并没有人涉及到。

Teepelite的标准生成焓实验值为 $-(2007.98 \pm 0.84) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而利用Felmy和Weare提供的溶解度数据计算出 $\Delta_f G_m^0$ 值为 $-1799.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，利用这两个实验数据计算出摩尔标准生成熵 $\Delta_f S_m^0$ 值为 $-700.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔标准熵 $S_r^0$ 为 $196.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用“基团贡献”法计算出 $Na_2B(OH)_4Cl$ 的标准生成焓为 $-1992.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 $\Delta_f G_m^0$ 值为 $-1814.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算值与实验值都吻合的相当好。

$K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 的标准生成焓实验值为 $-(12250.35 \pm 9.68) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而应用“基团贡献”法计算出 $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 的标准生成焓为 $-12051.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这与实验值吻合的较好。

通过使用“基团贡献”法对论文中所研究的这些化合物的热化学性质进行了理论计算。计算出 $K_2O \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 10H_2O$ 的 $\Delta_f G_m^0$ 值为 $-11103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则计算出摩尔标准生成熵 $\Delta_f S_m^0$ 值为 $-3848.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，摩尔标准熵 $S_m^0$ 为 $765.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从所得的结果比较来看，进一步论证了“基团贡献”法的正确性，从而进一步明确了“基团贡献”法对于预测复杂硼酸盐的化学热力学参数具有指导意义。

论文完成者：蔡曙光

论文导师：李军（中国科学院青海盐湖研究所，研究员）

（供稿 宋粤华）