

硼砂热力学性质的研究

孟庆芬¹, 谭志诚², 董亚萍^{1*}, 陈美达^{1,3}, 孔凡志^{1,3}, 李 武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁, 810008

2. 中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室, 辽宁 大连, 116023

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:通过精密自动绝热量热仪测定了硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 在 78~345 K 的热容。实验结果表明, 硼砂在 330~336 K 温度区间有一个脱水—溶解峰, 密闭加热条件下其熔点为 334.38 K。用最小二乘法将脱水前的实验摩尔热容对折合温度进行拟合, 得到了此温区的热容随温度变化的多项式方程, $C_{p,m} = 447.78277 + 229.45255X - 49.12989X^2 + 21.50425X^3 + 24.55112X^4$ 。用热容多项式方程进行数值积分获得了该物质在 80~325 K 温区每隔 5 K 的热力学函数值。

关键词: 硼砂; 低温热容; 热力学函数

中图分类号: O414.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)03-0053-05

0 前 言

硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CAS No. 1303-96-4) 是一种基本的化工原料, 广泛用于玻璃、搪瓷、陶瓷、农用硼肥、洗涤剂、硼化物制造等行业^[1]。目前对 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究主要集中在其生产工艺的优化上, 在热分析及热力学方面对 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究仅限于 DTA、DSC、TG 和 DTG 等手段^[2-6], 其基础热容数据至今未见文献报道。本文用精密绝热量热法直接测量了硼砂晶体在 78~345 K 较宽温度范围内的热容值, 为其应用及有关理论研究提供了基础热力学数据。

1 实验部分

1.1 样 品

硼砂购于 ACROS ORGANICS 公司,

GR 纯度 > 99.5%, 实验前将其放置在含饱和的蔗糖—盐水溶液的干燥器中进行结晶水平衡。

1.2 样品低温热容的测定

低温热容的测定是在中国科学院大连化学物理所材料热化学实验室建立的小样品精密自动绝热量热装置中进行的。样品量为 2.74138 g, 即 7.188×10^{-3} mol (分子量为 381.36814 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。测量程序采用间歇式加热和交替式测温的方式进行, 测量温度范围为 78~345 K, 液氮为冷冻剂。样品池的加热速率控制在 $0.2 \sim 0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 温升间隔控制在 2~4 K。热容测量过程中, 内屏与样品容器之间的温差可以自动控制在 $\pm 0.001 \text{ K}$ 以内, 样品容器在平衡期的温度变化率可控制在 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。量热实验中, 包括电能和温度在内的所有测试数据均由计算机自动采集和适时处理, 该装置的原理和结构细节见有

收稿日期: 2010-01-04 修回日期: 2010-03-17

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAB09 B07) 和国家自然科学基金项目 (40673022) 资助。

作者简介: 孟庆芬 (1980-), 女, 硕士, 从事盐卤硼酸盐结晶动力学、化学动力学研究。

通信作者: 董亚萍。E-mail: dy811@126.com

关文献^[7-8]。

为了证实该绝热热量计测量结果的准确性,预先测量了量热标准参考物质 $\alpha-A_2O_3$ 在 77~400 K 温区的摩尔热容,实验数据与标准参考数据^[9]之间比对,确证测试热容的精密密度为 $\pm 0.2\%$, 准确度为 $\pm 0.5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的低温热容

样品的摩尔热容测量结果列于表 1,并作图 1。由图 1 可见,在 78~327 K 温区,硼砂的

摩尔热容随温度呈逐渐上升的趋势,整个热容曲线是连续平滑递增的,没有出现任何热异常现象,这就说明该物质在此温区内是结构稳定的。在 330~336 K 有一明显的吸热峰,根据相关文献^[5,10]判断应为硼砂脱水峰,加热到 335.51 K 后温度降低,而整个实验过程仪器始终在间歇式加热,说明硼砂边脱水边溶解在其脱掉的结晶水中,且表现为吸热效应。这不同于纯水、纯有机物等在此加热、熔化过程中温度始终上升,所以判断为吸热效应。 $C_{p,m}$ 最大值所对应的温度为 334.38 K,小于其熔点 348 K^[11],说明在密闭加热的条件下,硼砂的熔点降低。

表 1 硼砂的实验摩尔热容
Table 1 Experimental molar heat capacities of borax decahydrate

T/K	$C_{p,m}$ /(J K ⁻¹ · mol ⁻¹)	T/K	$C_{p,m}$ /(J K ⁻¹ · mol ⁻¹)	T/K	$C_{p,m}$ /(J K ⁻¹ · mol ⁻¹)
78.270	166.13	180.123	399.73	284.602	580.97
80.739	174.07	183.111	407.28	287.597	589.53
84.017	185.35	186.120	413.33	290.563	596.59
87.017	194.38	189.106	417.73	293.580	603.65
89.976	202.26	192.061	423.38	296.674	607.90
92.933	209.31	195.044	429.56	299.772	615.59
95.891	216.31	198.051	436.90	302.860	620.66
98.852	224.44	201.042	441.62	305.932	624.00
102.908	233.46	204.664	450.08	308.998	630.59
106.948	244.24	208.261	456.78	312.462	637.46
109.889	249.98	211.195	464.60	315.423	643.46
112.855	256.70	214.181	471.09	318.371	651.34
115.811	264.87	217.212	476.19	321.309	660.63
118.755	272.85	220.222	481.78	324.236	670.51
121.739	278.94	223.214	485.66	327.230	678.74
124.704	284.53	226.187	492.63	330.283	693.21
127.668	290.89	229.119	497.79	333.297	711.91
130.660	299.09	232.070	505.73	335.510	1 459.72
133.657	305.11	235.141	511.61	335.066	3 625.38
136.638	311.68	238.227	516.32	334.697	3 933.79
139.624	318.99	241.208	522.20	334.561	4 380.83
142.604	324.72	244.797	523.96	334.491	4 769.25
145.584	330.12	248.405	526.89	334.437	5 088.99
148.562	336.36	251.392	531.14	334.398	5 379.92
152.372	344.15	254.363	536.24	334.383	5 479.56
156.164	352.79	257.321	541.08	334.373	5 476.47
159.169	358.55	260.263	544.41	334.392	5 218.74
162.198	364.90	263.278	549.13	334.482	4 316.85
165.195	372.03	266.360	554.81	334.873	2 410.05
168.168	376.89	269.427	561.07	336.421	964.99
171.158	382.74	272.480	566.39	339.255	956.42
174.177	389.06	275.523	569.12	342.289	973.55
177.168	392.92	278.563	572.80	345.293	992.91
180.123	399.73	281.593	575.83		

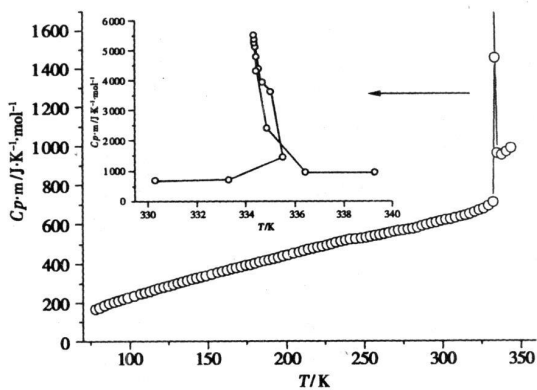


图 1 硼砂的实验摩尔热容曲线
Fig 1 The curve of experimental molar heat capacities of borax decahydrate

利用最小二乘法将脱水前的温区热容实验值对折合温度进行多项式拟合, 得到一个热容对折合温度的多项式方程为:

$$C_{p,m} = 447.782\,77 + 229.452\,55X - 49.129\,89X^2 + 21.504\,25X^3 + 24.551\,12X^4$$

(1)

该方程在 78 ~ 328 K 温区内有效。其中, X 为折合温度, $-1 \leq X \leq 1$, 定义为

$$X = \frac{T - (T_{max} + T_{min}) / 2}{(T_{max} - T_{min}) / 2}$$

T 为绝对温度; T_{max} 和 T_{min} 一般取整数, 分别为上限温度 (328 K) 和下限温度 (78 K), 因此, $X = (T - 203) / 125$ 曲线的相关系数 $R^2 = 0.999\,51$ 。

2.2 样品的热力学函数

通过热容随温度变化的多项式方程可以计算出 80 ~ 325 K 温区内每个温度点的舒平热容值。通过摩尔热容多项式方程进行数值积分, 可以得到给定温度下的热力学函数值。在该温区某个给定的温度 (T) 下, 摩尔热容与热力学函数的关系式为:

$$H_T - H_{298.15K} = \int_{298.15K}^T C_{p,m} dT \tag{2}$$

$$S_T - S_{298.15K} = \int_{298.15K}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \tag{3}$$

$$G_T - G_{298.15K} = \int_{298.15K}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15K}^T \frac{C_{p,m}}{T^2} dT \tag{4}$$

表 2 给出了 80 ~ 325 K 温区每隔 5 K 的舒平热容值以及热力学函数值。由表 2 的熵函数数据可知, 随着温度的升高, 其分子的热运动程度增加, 熵值亦增大。

表 2 硼砂的舒平热容及热力学函数值
Table 2 Smoothed heat capacities and thermodynamic functions of borax decahydrate

T/K	$C_{p,m}$ /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	$H_T - H_{298.15K}$ /(kJ · mol ⁻¹)	$S_T - S_{298.15K}$ /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	$G_T - G_{298.15K}$ /(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
80	176.96	-89.582	-478.61	38.199
85	188.80	-88.668	-467.53	39.651
90	200.72	-87.694	-456.40	40.988
95	212.67	-86.661	-445.23	42.210
100	224.64	-85.567	-434.01	43.316
105	236.61	-84.414	-422.76	44.306
110	248.54	-83.201	-411.48	45.180
115	260.43	-81.929	-400.17	45.937
120	272.24	-80.597	-388.83	46.579
125	283.97	-79.206	-377.48	47.106
130	295.60	-77.757	-366.12	47.517
135	307.11	-76.250	-354.74	47.814
140	318.49	-74.686	-343.37	47.997
145	329.73	-73.065	-331.99	48.066
150	340.82	-71.389	-320.63	48.023
155	351.74	-69.657	-309.27	47.868
160	362.51	-67.871	-297.93	47.602

续表

T/K	$C_{p,m}$ /(J $\cdot$ K $^{-1}$ $\cdot$ mol $^{-1}$)	$H_T-H_{298.15\text{ K}}$ /(kJ $\cdot$ mol $^{-1}$)	$S_T-S_{298.15\text{ K}}$ /(J $\cdot$ K $^{-1}$ $\cdot$ mol $^{-1}$)	$G_T-G_{298.15\text{ K}}$ /(J $\cdot$ K $^{-1}$ $\cdot$ mol $^{-1}$)
165	373. 09	−66. 032	−286. 62	47. 226
170	383. 51	−64. 140	−275. 32	46. 741
175	393. 74	−62. 197	−264. 06	46. 148
180	403. 79	−60. 203	−252. 82	45. 448
185	413. 67	−58. 159	−241. 62	44. 642
190	423. 37	−56. 066	−230. 46	43. 731
195	432. 89	−53. 925	−219. 34	42. 717
200	442. 25	−51. 737	−208. 26	41. 600
205	451. 44	−49. 503	−197. 23	40. 382
210	460. 48	−47. 223	−186. 24	39. 062
215	469. 38	−44. 898	−175. 30	37. 644
220	478. 14	−42. 528	−164. 40	36. 126
225	486. 79	−40. 116	−153. 56	34. 511
230	495. 32	−37. 660	−142. 77	32. 798
235	503. 77	−35. 162	−132. 02	30. 990
240	512. 14	−32. 622	−121. 33	29. 086
245	520. 46	−30. 040	−110. 68	27. 086
250	528. 74	−27. 417	−100. 08	24. 993
255	537. 02	−24. 752	−89. 53	22. 804
260	545. 30	−22. 046	−79. 02	20. 522
265	553. 61	−19. 298	−68. 55	18. 146
270	561. 99	−16. 509	−58. 12	15. 676
275	570. 46	−13. 678	−47. 73	13. 112
280	579. 04	−10. 803	−37. 37	10. 454
285	587. 78	−7. 886	−27. 05	7. 700
290	596. 69	−4. 925	−16. 75	4. 851
295	176. 96	−1. 918	−6. 47	1. 906
298. 15	611. 70	0	0	0
300	615. 20	0. 270 8	0. 907 9	−0. 001 5
305	624. 87	1. 135	3. 80	−1. 137
310	634. 86	4. 236	14. 04	−4. 279
315	645. 22	7. 385	24. 29	−7. 522
320	655. 99	10. 586	34. 53	−10. 866
325	667. 20	13. 839	44. 78	−14. 315

3 结 论

硼砂低温热容的测定表明在 78 ~327 K温区内, 硼砂结构稳定; 在 330 ~336 K有一明显的脱水—溶解峰, 在密闭环境中硼砂边脱水边溶解在其脱掉的结晶水中, 在此条件下其熔点为 334. 38 K。

参考文献:

[1] 李国忠. 45 年的历程, 45 年的丰碑—纪念中国硼工业建立 45 周年[J]. 辽宁化工, 2001, 30(7): 282—283, 286.
[2] Hartung E, Heide K, Naumann R, et al. Untersuchungen zur chemischen Zersetzung von Boraten[J]. J. Therm. Anal., 1983(26): 277—284.
[3] Stoch I, Wacławska J. Thermal decomposition of hydrated borates[J]. Thermochim. Acta, 1993(215): 273—279.
[4] Wacławska J. Thermal decomposition of borax[J]. J. Therm. Anal., 1995, 43(1): 261—269.

- [5] Elmekyapar A, Baysar A, Kulaklı A. Dehydration Kinetics of Tincal and Borax by Thermal Analysis [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(9): 3487—3490.
- [6] 杨青, 夏树屏, 李青凤, 等. 水合硼酸盐的热分析研究 [J]. 化学世界, 1996(增刊): 213—215.
- [7] Tan Z C, Sun G Y, Sun Y et al. An adiabatic low temperature calorimeter for heat capacity measurement of small samples [J]. J Therm Anal, 1995, 45(1—2): 59—67.
- [8] Tan Z C, Shi Q, Liu B P et al. A fully automated adiabatic calorimeter for heat capacity measurement between 80 and 400 [J]. J Therm Anal Cal, 2008, 92(2): 367—374.
- [9] Archer D G. Thermodynamic properties of synthetic sapphirine (α - Al_2O_3), standard reference material 720 and the effect of temperature scale differences on thermodynamic properties [J]. J Phys Chem Ref Data, 1993, 22(6): 1441—1453.
- [10] 谢先得, 查福德. 硼酸盐矿物物理学 [M]. 北京: 地震出版社, 1993.
- [11] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册无机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

Thermodynamic Properties of Borax Dehydrated

MENG Qing-fen¹, TAN Zhi-cheng², DONG Ya-ping³, CHEN Mei-da³, KONG Fan-zhi³, LIWU
 (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023;
 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The heat capacities of borax decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was measured by a precision automated adiabatic calorimeter in the temperature range from 78 to 345 K. The experimental results indicate that in the 330 ~ 336 K temperature range there is a dehydration dissolution peak. Its melting temperature is 334.38 K when heated in the closed space. Polynomial equation of the heat capacities as a function of the temperature was fitted by the least square method before dehydration. The function is as following: $C_{p,m} = 447.78277 + 229.45255X - 49.12989X^2 + 21.50425X^3 + 24.55112X^4$. Based on the fitted polynomial, the smoothed heat capacities and the thermodynamic functions ($H_T - H_{298.15\text{K}}$), ($S_T - S_{298.15\text{K}}$) and ($G_T - G_{298.15\text{K}}$) were calculated in the range from 80 to 325 K with the interval of 5 K.

Key words: Borax decahydrate; Low heat capacities; Thermodynamic function