

硼砂水溶液的低温热容及热化学性质研究

孟庆芬¹ 谭志诚^{*2} 董亚萍¹ 冯海涛¹ 李 武¹

(¹ 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

(² 中国科学院大连化学物理研究所, 中国离子液体实验室和热化学实验室, 大连 116023)

摘要: 利用精密绝热量热仪测定了 $0.033\ 55\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硼砂水溶液在 78~351 K 温区的热容, 从实验热容测定结果得到了该水溶液的凝固点为 272.905 K。用最小二乘法将实验热容值对温度进行拟合, 建立了该溶液的热容随温度变化的多项式方程。根据热力学函数关系式, 用此多项式方程进行数值积分, 获得了以 298.15 K 为基准的该溶液在 80~350 K 温区每隔 5 K 的热力学函数值, 并计算出摩尔熔化焓和熔化熵分别为 $4.536\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $16.22\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据溶液凝固点降低值, 计算出了该溶液的活度为 0.997 63。

关键词: 硼砂水溶液; 低温热容; 热力学函数; 绝热量热

中图分类号: O613.8^{†1}; O642.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1333-06

Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Properties of Aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Solution

MENG Qing-Fen¹ TAN Zhi-Cheng^{*2} DONG Ya-Ping¹ FENG Hai-Tao¹ LI Wu¹

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(² China Ionic Liquid Laboratory and Thermochemistry Laboratory Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023)

Abstract: The molar heat capacities of aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution with concentration of $0.033\ 55\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ were measured by a precision automated adiabatic calorimeter in the temperature range from 78 K to 351 K. The fusion transition at $T=272.905\ \text{K}$ was observed from the heat capacity measurements. According to the polynomial equations of heat capacity as a function of temperature and thermodynamic relationship, the thermodynamic functions ($H_T-H_{298.15\text{K}}$) and ($S_T-S_{298.15\text{K}}$) of the aqueous borax decahydrate solution were derived in the temperature range from about 80 to 350 K with an interval of 5 K. The molar enthalpy and entropy of the phase transition were determined to be $4.536\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $16.62\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. The activity of the solution was determined to be 0.997 63 by using the freezing point depression of the solution based on the liquid-solid phase equilibrium rule.

Key words: aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution; low-temperature heat capacity; thermodynamic function; adiabatic calorimetry

0 引 言

在溶液化学领域, 热容是十分重要的基础热力学性质参数, 由它可以计算出焓、熵、吉布斯自由能

等其他热力学数据, 并对结晶、蒸发等化工过程的优化设计提供有用的基础数据^[1]。量热法可以直接得出物质的热容及热力学特性随温度的变化关系, 是研究溶液热力学性质的重要实验方法。其中低温

收稿日期: 2010-01-21。收修改稿日期: 2010-04-16。

国家“十一五”科技支撑计划(No.2006BAB09B07)和 2007 年西部之光联合学者项目资助。

*通讯联系人。E-mail: tzc@dicp.ac.cn

第一作者: 孟庆芬, 女, 30 岁, 助理研究员; 研究方向: 盐卤硼酸盐化学。

绝热热量计是测定热容和研究相变最准确的量热设备,通常可用来测定固体和液体物质从液氮点到水沸点温区内准确的热容数据^[2]。

我国青藏高原上的盐湖卤水是富含硼、锂、镁等的成分复杂的多组分水盐体系,开展有关盐水溶液的热力学性质研究,对盐湖卤水的化学加工和综合利用,及对新型无机贮能材料的开发均具有重要意义。 MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液的热化学性质已有报道^[3-7],但有关 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液的热化学性质至今未见报道。在含硼体系中硼的浓度、存在形式及与其它离子相互依存关系随温度变化的影响,对盐湖卤水综合利用工艺的选择极为重要,本文根据青藏高原盐湖中硼浓度实际分布范围及当地气候变化特点,选择中等浓度 $0.033\ 55\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液作为研究试样,采用精密绝热量法直接测量了该体系在 $78\sim 351\ \text{K}$ 较宽温度范围内的热容,并根据实验热容数据,计算出了该溶液体系的热力学函数,为其实际应用及有关理论研究提供了必需的基础热力学性质数据。

1 实验部分

1.1 样品与仪器

硼砂从 ACROS ORGANICS 公司购买,其化学纯度 $>99.5\%$,溶剂为去离子水经二次蒸馏纯化制备。配制好的溶液用甘露醇法滴定硼以确定其浓度^[8-9],试样经 3 次平行分析相对偏差小于 0.08% ,确定量热测定所用溶液浓度为 $0.033\ 55\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

低温热容测定是用中国科学院大连化学物理研究所热化学实验室建立的高精度全自动绝热量热仪进行的。有关该装置的原理和结构,文献^[10-12]已有详细描述。

1.2 样品低温热容的测定

称取硼砂水溶液 $3.436\ 61\ \text{g}$ 装入样品容器内。热容测量是以间歇式加热和连续式测温的程序进行的,测量温度范围为 $78\sim 351\ \text{K}$,液氮作为冷冻剂。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 $2\sim 4\ \text{K}$ 。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 $0.001\ \text{K}$ 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。

为了检验该绝热量热计测量结果的可靠性,样品热容测量前,预先测量了量热标准参考物质 α -

Al_2O_3 在 $77\sim 400\ \text{K}$ 温区的摩尔热容,实验数据与标准参考数据^[13]之间的相对偏差在 $\pm 0.30\%$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 低温热容

样品的摩尔热容测量结果列于表 1 并示于图 1 中。

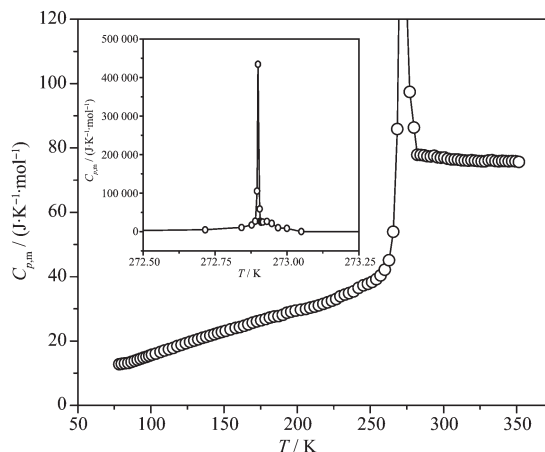


图 1 硼砂水溶液的实验摩尔热容曲线

Fig.1 Experimental molar heat capacities of aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution as a function of temperature

由图 1 可见,在 $78\sim 251\ \text{K}$ 温度范围内,硼砂水溶液的固相摩尔热容随温度的变化呈现出一条光滑曲线,没有任何其它热异常现象及相变发生;在 $251\sim 279\ \text{K}$ 温区,出现一个明显的熔化峰,是样品的固、液相变所引起。在 $T>279\ \text{K}$,硼砂水溶液的摩尔热容曲线随温度升高的变化趋势较为平缓。用最小二乘法将熔化前和熔化后的热容实验值对折合温度进行拟合,得到以下 2 个多项式方程:

对于固相($78\sim 251\ \text{K}$):

$$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=25.054\ 65+11.052\ 31X-2.491\ 9X^2+2.050\ 37X^3+3.118\ 31X^4 \quad (1)$$

式中 T 为绝对温度, X 为折合温度, $-1\leq X\leq 1$, 定义

$$\text{为: } X=\frac{T-(T_{\max}+T_{\min})/2}{(T_{\max}-T_{\min})/2}, T_{\max} \text{ 和 } T_{\min} \text{ 为实验测量温区}$$

的上限和下限值,计算时,一般取整数温度值。本文分别取略高于实验测量温度上限($251.255\ \text{K}$)的数值($252\ \text{K}$)为 $T_{\max}$ 和略低于实验测量下限温度($78.378\ \text{K}$)的数值($78\ \text{K}$)为 $T_{\min}$, 因此 $X=(T-165)/87$, 拟合曲线的相关系数 $R^2=0.999\ 66$ 。对于液相($282\sim 351\ \text{K}$):

$$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=76.045\ 95-0.904\ 33X+1.683\ 61X^2-0.204\ 78X^3-1.000\ 02X^4 \quad (2)$$

$$X=(T-317)/35, R^2=0.981\ 81$$

表 1 硼砂水溶液的实验摩尔热容
Table 1 Experimental molar heat capacities of aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution

T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	T / K	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
78.378	12.78	184.297	27.62	272.916	24 145.73
80.185	12.94	187.235	27.69	272.930	24 609.26
82.409	13.01	190.133	28.10	272.947	26 735.03
84.627	13.20	193.051	28.77	272.969	21 091.51
86.799	13.52	196.002	29.12	273.000	10 180.73
88.922	13.85	198.956	29.44	273.050	8 379.19
90.999	14.16	202.543	29.67	274.925	150.52
93.035	14.51	206.092	29.98	276.986	97.36
95.036	14.81	209.008	30.36	279.914	86.33
97.000	15.07	211.947	30.68	282.160	77.85
98.926	15.40	214.900	31.09	284.478	77.81
100.823	15.74	217.873	31.52	286.788	77.68
103.427	16.07	220.812	31.98	289.100	77.43
106.528	16.56	223.767	32.50	291.410	77.36
109.410	17.05	226.735	33.03	293.724	77.50
112.301	17.43	229.653	33.86	296.044	77.06
115.188	17.83	232.572	34.41	298.361	76.96
118.083	18.39	235.536	34.85	300.684	76.98
120.993	18.81	238.523	35.38	303.010	76.63
123.898	19.27	241.978	36.48	305.339	76.43
126.795	19.75	245.404	37.28	307.665	76.42
129.643	20.13	248.316	37.74	309.994	76.32
132.455	20.53	251.255	38.34	312.321	76.17
135.235	20.95	254.205	39.19	314.648	76.07
137.976	21.31	257.103	40.35	316.972	76.05
140.682	21.70	259.988	42.14	319.296	76.15
143.355	22.10	262.885	45.07	321.620	76.04
146.005	22.50	265.688	53.96	323.940	75.90
148.625	22.80	268.423	85.84	326.262	75.85
151.211	23.13	271.463	190.65	328.580	75.80
154.511	23.58	272.373	580.79	330.896	76.07
157.985	24.04	272.716	1 525.24	333.213	76.14
160.893	24.33	272.842	4 671.38	335.526	75.90
163.802	24.68	272.877	10 581.56	337.833	75.86
166.717	25.16	272.890	17 333.53	340.140	75.95
169.641	25.68	272.896	26 754.69	342.442	75.90
172.573	26.07	272.899	105 336.75	344.740	75.82
175.506	26.43	272.905	434 431.06	347.030	75.90
178.452	26.81	272.907	58 839.26	349.319	75.84
181.367	27.26	272.910	27 021.30	351.592	75.64

2.2 熔点、熔化焓及熔化熵

由表 1 的热容数据和图 1 的热容曲线可知, $C_{p,m}$ 最大值所对应的温度即为熔点 $T_m=272.905 \text{ K}$, 与纯水

$T_0=273.15 \text{ K}$ 比较, 该溶液的熔点降低值为 0.245 K 。

按以下公式(3)、(4)^[14]可计算出溶液的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 和熔化熵 $\Delta_{\text{fus}}S_m$:

$$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}=[Q-n \int_{T_i}^{T_{\text{m}}} C_p(\text{s})dT-n \int_{T_{\text{m}}}^{T_f} C_p(\text{l})dT-\int_{T_i}^{T_{\text{f}}} \bar{H}_0 dT]/n \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}}=\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}/T_{\text{m}} \quad (4)$$

式中, n 为所用样品的物质的量, T_i 为比开始熔化温度略低的某一温度点, T_f 为比终止熔化温度略高的某一温度点, Q 为将样品和样品池从温度 T_i 加热到温度 T_f 需要的热量, T_{m} 为样品的熔化相变温度, $C_p(\text{s})$ 为样品从 T_i 到 T_{m} 温区的固相摩尔热容, $C_p(\text{l})$ 为样品从 T_{m} 到 T_f 温区的液相摩尔热容, $\bar{H}_0$ 为空样品池的热容。将实验数据代入以上公式计算得到硼砂水溶液摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}=4.536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 摩尔熔化

熵 $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}}=16.62 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

该二元体系的熔化焓比水的熔化焓小, 可能是由于硼砂的加入, 增大了水分子间距离, 减弱了分子间氢键作用力, 从而使其熔化焓减小。

2.3 热力学函数

利用热容随温度变化的多项式方程, 可以计算出 80~350 K 温区内各温度点的舒平热容值。将摩尔热容多项式方程进行数值积分, 可以得到给定温度下相对于参考温度 298.15 K 的热力学函数值。表 2 给出了 80~350 K 温区每隔 5 K 的舒平热容值以及热力学函数值。在该温区某给定温度(T)下, 摩尔

表 2 硼砂水溶液的舒平热容及热力学函数值

Table 2 Smoothed heat capacities and thermodynamic functions of aqueous $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution

T / K	$C_{p,m} / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(H_T-H_{298.15\text{K}}) / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(S_T-S_{298.15\text{K}}) / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
80	12.81	-6.508	-34.06
85	13.42	-6.443	-33.26
90	14.08	-6.374	-32.48
95	14.79	-6.302	-31.70
100	15.52	-6.226	-30.92
105	16.28	-6.147	-30.15
110	17.05	-6.063	-29.37
115	17.83	-5.976	-28.60
120	18.61	-5.885	-27.82
125	19.39	-5.790	-27.05
130	20.15	-5.691	-26.27
135	20.91	-5.589	-25.50
140	21.65	-5.482	-24.73
145	22.37	-5.372	-23.95
150	23.07	-5.259	-23.18
155	23.75	-5.142	-22.42
160	24.41	-5.022	-21.65
165	25.05	-4.898	-20.89
170	25.68	-4.771	-20.14
175	26.30	-4.641	-19.38
180	26.90	-4.509	-18.64
185	27.50	-4.373	-17.89
190	28.09	-4.234	-17.15
195	28.70	-4.092	-16.41
200	29.31	-3.947	-15.68
205	29.95	-3.799	-14.95
210	30.61	-3.648	-14.22
215	31.31	-3.493	-13.49
220	32.06	-3.409	-12.76
225	32.87	-3.244	-12.04
230	33.75	-3.074	-11.30

续表 2

235	34.71	-2.900	-10.57
240	35.77	-2.720	-9.829
245	36.93	-2.535	-9.081
250	38.23	-2.343	-8.323
255~285	Phase transition	—	—
285	77.74	-1.018	-3.491
290	77.49	-0.6296	-2.141
295	77.17	-0.2428	-0.8188
298.15	76.97	0	0
300	76.85	0.142 3	0.475 8
305	76.55	0.525 9	1.744
310	76.29	0.908 0	2.987
315	76.10	1.289	4.206
320	75.98	1.669	5.404
325	75.92	2.049	6.581
330	75.91	2.429	7.741
335	75.93	2.808	8.883
340	75.93	3.188	10.01
345	75.89	3.568	11.12
350	75.73	3.947	12.21

热容与热力学函数的关系式为:

$$H_T - H_{298.15\text{ K}} = \int_{298.15\text{ K}}^T C_{p,m} dT \quad (5)$$

$$S_T - S_{298.15\text{ K}} = \int_{298.15\text{ K}}^T C_{p,m} T^{-1} dT \quad (6)$$

由熵函数的数据可知,随着温度的升高,该液体的熵值明显增大。从热力学的观点来看,温度升高,溶液中分子、离子的热运动程度增加,混乱度随之增大,熵值亦增大。

2.4 溶液的活度^[15-16]

硼砂水溶液在冰点温度下固-液相平衡,两相化学势相等可得:

$$\mu_A(s) = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A \quad (7)$$

式中下角标 A 代表溶剂水, a_A 为溶剂的活度, $\mu_A^\ominus$ 为纯溶剂即纯水的化学势, R 为气体常数。引用 Gibbs-Helmholz 公式并作积分则可得:

$$\ln a_A = \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta_f H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad (8)$$

其中 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为在溶液的冰点温度下冰融化成溶液中溶剂水的摩尔熔化热, T_0 为纯水的冰点, T_f 为溶液的冰点。 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的数值与温度有关:

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(T_0) - \Delta C_p \theta \quad (9)$$

其中 ΔC_p 为在 T_0 下过冷纯水和纯冰的摩尔恒压热容差, $\theta = T_f - T_0$ 为溶液冰点下降值。将(9)代入(8)中得到:

$$\ln a_A = - \int_0^\theta \frac{\Delta_f H_m^\ominus - \Delta C_p \theta}{R(T_0 - \theta)^2} d\theta \quad (10)$$

直接积分得:

$$\ln a_A = - \frac{\Delta_f H_m^\ominus(T_0) \theta}{RT_0(T_0 - \theta)} + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_0 - \theta}{T_0} + \frac{\theta}{T_0 - \theta} \right) \quad (11)$$

从文献^[15]查得 $\Delta_f H_m^\ominus(T_0) = 6\,009.5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从文献^[17]查得过冷纯水和纯冰的比热容差值 $\Delta C_p = (4.216 - 2.060)\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 将其换算成摩尔热容后, 一并代入方程(11)计算得到 $0.033\,55\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硼砂水溶液的活度 $a_A = 0.997\,63$ 。

参考文献:

- [1] Páramo R, Zouine M, Casanova C. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, **47**:441-448
- [2] Suga H. *Thermochim. Acta*, **2000**, **355**:69-82
- [3] Phutela R C, Pitzer K S. *J. Solution Chem.*, **1983**, **12**(3):201-207
- [4] Akinfiev N N, Mironenko M V, Grant S A. *J. Solution Chem.*, **2001**, **30**(12):1065-1080

- [5] Chmarzynski A, Piekarski H. *J. Thermal. Anal.*, **1992**,**38**: 2019-2025
- [6] Zhang Z H, Yin G Y, Tan Z C, et al. *J. Solution Chem.*, **2006**,**35**:1347-1355
- [7] Zhang Z H, Tan Z C, Yin G Y, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**,**52**(3):866-870
- [8] Zhang A Y, Yao Y, Yang J M, et al. *J. Chem. Thermodyn.*, **2005**,**37**:101-109
- [9] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(中国科学院青海盐湖所). *Analysis Method for Bines and Salts. 2nd Ed.* (卤水和盐的分析方法.2 版). Beijing: Science Press, **1988**.55-57
- [10] Tan Z C, Shi Q, Liu B P, et al. *J. Therm. Anal. Cal.*, **2008**, **92**:367-374
- [11] TAN Zhi-Cheng(谭志诚), LIU Bei-Ping(刘北平), YAN Jun-Biao(颜君彪), et al. *J. Comput. Appl. Chem.*(Jisuanji Yu Yingyong Huaxue), **2003**,**20**(3):264-268
- [12] Tan Z C, Sun G Y, Sun Y, et al. *J. Therm. Anal.*, **1995**,**45**: 59-67
- [13] Archer D G. *Phys. Chem. Ref. Data*, **1993**,**22**:1441-1452
- [14] Shi Q, Tan Z C, Di Y Y, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**,**52**: 941-947
- [15] LI Guo-Wei(李国维), CHEN Xiao-Li(陈小立). *Basic Sci. J. Text. Univ.*(Fangzhi Gaoxiao Jichu Kexue Xuebao), **1998**,**11** (1):78-80
- [16] YANG Jia-Zhen(杨家振), TAN Zhi-Cheng(谭志诚). *The 14th National Conference on Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis Book of Abstracts*(中国化学会第 14 届全国化学热力学和热分析学术会议论文摘要集). Dalian: [s.n.], **2008**.8
- [17] LIU Guang-QI(刘光启), MA Lian-Xiang(马连湘), LIU Jie(刘杰). *Data Book of Chemical Engineering Properties of Matter: Vol. Inorganic*(化学化工物性数据手册:无机卷). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.20,22