



偏硼酸钾水合物溶解热的测定及其热力学性质研究

袁菲¹, 李华², 李珑², 郭亚飞^{1*}, 王士强², 邓天龙^{1*}

1. 海洋资源化学与食品技术教育部重点实验室, 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457

2. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457

*通讯作者, E-mail: guoyafei@tust.edu.cn; tldeng@tust.edu.cn

收稿日期: 2021-10-05; 接受日期: 2021-11-19; 网络版发表日期: 2021-12-15

国家自然科学基金(编号: 22073068, 22103056)和教育部创新团队发展计划(编号: IRT_17R81)资助项目

摘要 不同形态硼酸盐焓、熵、吉布斯自由能等热力学参数极为缺乏, 其准确测定对丰富和发展盐湖硼酸盐化学理论至关重要, 而且也有利于促进我国盐湖资源的开发利用. 本文采用TAM IV微量热计测定了偏硼酸钾水合物($\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$)的溶解热. 根据设计的热化学循环、Pitzer电解质模型和热力学基本公式, 获得了 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 在298.15 K下的标准生成焓($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O})$, $-1315.14 \text{ kJ mol}^{-1}$)、标准生成熵($\Delta S_{\text{f}}^{\ominus}(\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O})$, $69.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、标准生成吉布斯自由能($\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O})$, $-1335.75 \text{ kJ mol}^{-1}$)、溶解平衡常数(K , $8.19 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$)、活度系数(γ , 0.52)、渗透系数(Φ , 0.96)等热力学参数, 结果表明 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解是吸热、自发和熵驱动的过程.

关键词 溶解热, 溶解平衡常数, 生成焓, 钾硼酸盐

1 引言

我国青藏高原富硼盐湖资源极为丰富, 其有效开发利用对于促进国民经济发展意义重大. 硼酸盐具有耐高温、耐磨性及质轻等特性, 在无机阻燃材料、润滑油添加剂、合成离子液体、分子筛等领域具有广泛应用^[1-3]. 在硼酸盐中, 偏硼酸钾是一类重要且有价值的化合物, 其可应用于黏合剂、助焊剂、快速溶解熔融硅酸盐等方面^[4-6]. 此外, 偏硼酸钾因价格低廉而成为储氢材料 KBH_4 的原材料, 也是 KBH_4 燃料电池的氧化产物, 可实现 KBH_4 的循环利用^[7,8]. 目前, 工业生产 KBH_4 的原料通常为 NaBH_4 和 KCl (或 KBr), 其中 NaBH_4 的合成^[9-11]需要大量金属钠, 导致 KBH_4 的生产成本较高. 因此, KBO_2 的相关热力学参数的获取将会为优化

KBH_4 的合成路线提供理论数据. 而目前, 偏硼酸钾还未商品化, 相关基础研究多集中在相平衡与相图^[12-15], 对其结构和热力学性质报道较少.

本文合成了偏硼酸钾水合物($\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$), 并通过测定 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解热, 利用热化学原理、Pitzer电解质溶液模型等相关内容对数据进行计算, 获得了 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的焓、熵、吉布斯自由能($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$ 、 $\Delta S_{\text{f}}^{\ominus}$ 、 $\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}$ 、 $\Delta H_{\text{s}}^{\ominus}$ 、 $\Delta S_{\text{s}}^{\ominus}$ 、 $\Delta G_{\text{s}}^{\ominus}$)、溶解平衡常数(K)、活度系数(γ)和渗透系数(Φ)等关键的热化学参数.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

主要药品试剂: H_3BO_3 和 KOH (阿拉丁试剂有限公

引用格式: Yuan F, Li H, Li L, Guo Y, Wang S, Deng T. Dissolution enthalpy and thermodynamic properties of potassium metaborate hydrate. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 752-757, doi: 10.1360/SSC-2021-0221

司, 中国), 纯度均为G.R.级; 由于尚无商用偏硼酸钾水合物($\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$)产品, 本实验所用 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 是根据文献由 KOH 和 H_3BO_3 在实验室合成^[6], 经纯化后进行了X射线粉晶衍射、TG-DSC分析和化学组成分析. 使用去离子蒸馏水(DDW)配制实验所需溶液和离子分析测定, 其电导率小于 $1 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$, pH为6.60.

主要仪器: 微量热计(TAM IV, 美国); X射线粉晶衍射仪(MSALXD-3, 北京普析, 中国); TG-DSC同步热分析仪(Setaram, 法国); 分析天平(New Classic MS105, METTLER TOLEDO); 艾科浦超纯水机(AWL-0502-U, 中国).

2.2 实验方法

TAM IV微量热计结构示意图见图1, 反应池和样品池的体积分别为25 mL和120 μL . 矿物油作为热介质可以保证微量热计温控器的精确控制, 其高灵敏的温度控制系统可以快速实现热平衡, 优越的温度稳定性能够确保实验中精准的热流测量^[16]. TAM IV Assistant软件用于仪器控制、实验数据采集和分析.

2.3 分析方法

BO_2^- 的测定采用了改进的甘露醇重量法^[17], 在甲基红和酚酞双指示剂的作用下, 用 NaOH 标准溶液滴定至待测液由亮黄色突变为橙黄色, 误差 $\leq \pm 0.05\%$; K^+ 浓度采用四苯硼钠重量法测定^[17], 在甲基红指示剂的作用下, 用四苯硼钠进行滴定, 误差 $\leq \pm 0.05\%$. 每组分析测定均进行三次平行实验, 实验结果取平均值.

3 结果与讨论

3.1 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的表征

对纯化后的 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 进行了X射线粉晶衍射、TG-DSC分析和化学组成分析, 结果分别见图2、3和表1. 从图2可见, 产物的X射线衍射图与 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$

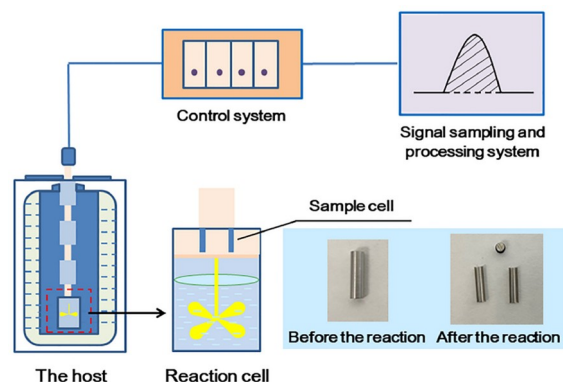


图1 TAM IV微量热计的结构图(网络版彩图)

Figure 1 The structure diagram of microcalorimeter TAM IV (color online).

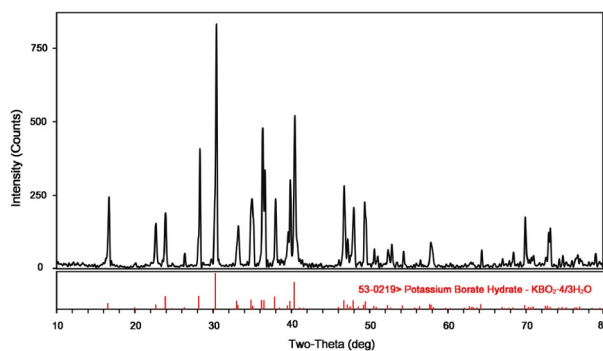


图2 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的X射线衍射图(网络版彩图)

Figure 2 X-ray diffraction pattern of $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ (color online).

的标准图谱一致; 进一步根据图3中每一阶段的失重量和样品的结构信息得出了产物 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 在加热时依次发生了失一分子结晶水、1/3分子结晶水的过程, 确定了其结晶水组成; 由表1的化学分析结果可知, 合成的 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 纯度为99.42%.

3.2 验证实验

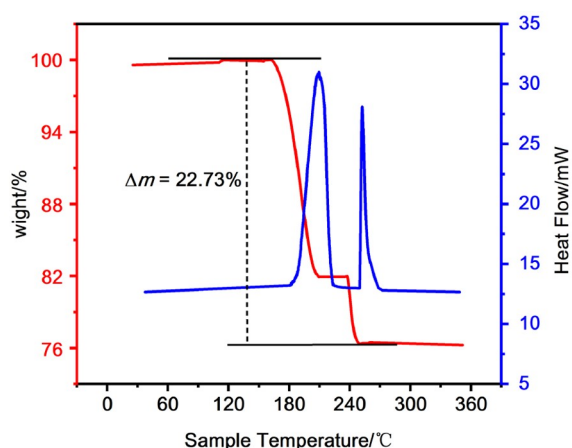
为了验证该微量热计和所用方法的可靠性, 采用 KCl (标准试剂)在298.15 K溶解焓作为参考, 5次运行

表1 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 化学分析结果

Table 1 Chemical analytical results of $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$

	$\text{K}_2\text{O}^{\text{a}}$ (wt%)	B_2O_3 (wt%)	H_2O (wt%)	$n (\text{K}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O})$	纯度
理论值	44.51	32.88	22.61	1:1:2.66	1
实验值	44.67	32.69	22.73	1:1.005:2.647	0.9942

a) wt: 质量分数

图3 KBO₂·4/3H₂O的TG-DSC曲线(网络版彩图)Figure 3 TG-DSC curve of KBO₂·4/3H₂O (color online).

结果列于表2, 与文献值吻合较好^[18], 误差小于0.1%, 表明该仪器和方法可靠。

3.3 溶解热的测定

将样品池嵌入在量热计内, 反应池连接在量热计下方, 且不与样品池接触。首先, 采用分析天平(0.01 mg, METTLER TOLEDO, New Classic MS105)准确称取定量KBO₂·4/3H₂O, 置于样品池中, 并向反应池中加入定量去CO₂的去离子水。装入样品和溶剂后, 将整个量热杆放入量热计中, 在反应池中以120 r/min速度搅拌。当热流波动小于50 nW/30 min, 即视为热流信号稳定, 样品和溶剂在同一量热计中达到平衡后通过量热计外部的按钮将样品池中定量的KBO₂·4/3H₂O推入反应池中, 此方式避免了此过程可能产生的其他无关的热量, 是溶解热测量的关键步骤。此时, 反应开始, 热流信号不再稳定。当热流信号再次稳定时证明KBO₂·4/3H₂O溶解反应结束。最后, 通过TAM IV Assistant软件对热流曲线进行积分以获取溶解焓值。表3是KBO₂·4/3H₂O溶解热的7次测定结果, 由表3可见, KBO₂·4/3H₂O的溶解是吸热过程。

3.4 热化学循环

根据热化学原理, 可设计KBO₂·4/3H₂O热化学循环(图4)。因此, 式(1)可由图4得到。图中, ΔH₁是设计的KBO₂·4/3H₂O溶解过程的中间态; 而ΔH₂、ΔH₃分别是KOH(s)、H₃BO₃(s)的溶解热, 取自文献^[19], 分别是-57.614和20.92 kJ mol⁻¹; ΔH₄是KOH(aq.)和H₃BO₃(aq.)中和反应热, 根据文献^[20]为-41.339±0.058

表2 298.15 K、101.325 kPa下KCl(s)的溶解热^{a)}Table 2 The dissolution enthalpy of KCl(s) at 298.15 K and 101.325 kPa^{a)}

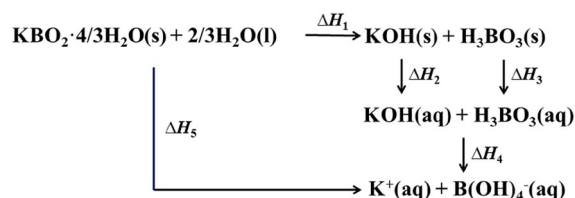
No.	<i>m</i> (mg)	Δ <i>H</i> (kJ mol ⁻¹) ^{b)}	Δ <i>H</i> _{ave} (kJ mol ⁻¹)	Ref. [18] (kJ mol ⁻¹)
1	30.05	17.6111		
2	30.11	17.5882		
3	30.18	17.5789	17.5740±0.01331	17.5860±0.01700
4	30.24	17.5578		
5	30.32	17.533		

a) 标准不确定度*u*(*T*)=±0.01 K, *u*(*p*)=±5 kPa; b) 标准不确定度*u*(Δ*H*)=0.019 kJ mol⁻¹

表3 298.15 K、101.325 kPa下KBO₂·4/3H₂O的溶解热^{a)}Table 3 The dissolution enthalpies of KBO₂·4/3H₂O at 298.15 K and 101.325 kPa^{a)}

No.	<i>m</i> (mg)	<i>M</i> (mmol kg ⁻¹)	Δ <i>H</i> (kJ mol ⁻¹) ^{b)}
1	27.41	0.0175	3.7117
2	32.24	0.0190	3.6089
3	21.66	0.0193	3.8246
4	33.35	0.0194	3.6097
5	32.96	0.0197	3.7150
6	27.97	0.0198	3.9060
7	28.41	0.0201	3.7159
Δ <i>H</i> _{ave} (kJ mol ⁻¹)		3.7274±0.04076	

a) 标准不确定度*u*(*T*)=0.01 K, *u*(*p*)=5 kPa; b) 标准不确定度*u*(Δ*H*)=0.11 kJ mol⁻¹

图4 KBO₂·4/3H₂O(s)的热力学循环Figure 4 Thermochemical cycle of KBO₂·4/3H₂O(s).

kJ mol⁻¹, ΔH₅是KBO₂·4/3H₂O溶解热, 由本文测定结果为3.7274 kJ mol⁻¹。代入式(1)得到ΔH₁=81.76 kJ mol⁻¹。

$$\Delta H_1 = \Delta H_5 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 \quad (1)$$

由热化学原理可知:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{f}, \text{KOH}}^\theta + \Delta H_{\text{f}, \text{H}_3\text{BO}_3}^\theta - 2/3 \Delta H_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}}^\theta \\
 &\quad - \Delta H_{\text{f}, \text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta \quad (2)
 \end{aligned}$$

在式(2)中, KOH、H₃BO₃和H₂O的标准生成焓取自文

献, 分别为: -424.676 、 -1094.534 和 $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20]. 代入式(2)计算求得 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓:

$$\Delta H_{\text{f,KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta = -1315.14 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3.5 热力学参数

在水盐体系中, 盐类物质的溶解平衡常数较为缺乏. 对于难溶的无机盐来说, 由于它们在水中的溶解度很小, 可以利用Debye-Hückel电解质极限公式来求得它们在水中的活度系数, 进而根据离子的浓度和活度系数求得溶解平衡常数. 但在水盐体系中绝大多数无机盐的溶解度都较大, 所以单组分或多组分电解质溶液的离子浓度较高, 不再适用Debye-Hückel公式, 这直接增大了多数盐类在水中的溶解平衡常数的测定难度. 但Pitzer理论及其计算公式提出后, 可通过盐的溶解度来回归获取盐的溶解平衡常数. 此处, 利用Harvie和Wear[21]整理后的Pitzer公式对 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行计算. 需要说明的是, 由于 BO_2^- 在溶液中的存在形式是 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ [22,23], 在式(3)~(10)中, KBO_2 在溶液中的浓度需换算成 $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_4]$ 浓度.

$$\ln \gamma_{\pm \text{KB}(\text{OH})_4} = f^\gamma + m B_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma + m^2 C_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma \quad (3)$$

$$f^\gamma = -A^\Phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (4)$$

$$B_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma = 2\beta_{\text{KB}(\text{OH})_4}^{(0)} + \beta_{\text{KB}(\text{OH})_4}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) \quad (5)$$

$$C_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma = \frac{2}{3} C_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\Phi \quad (6)$$

$$g(x) = 2[1 - (1 + x - 0.5x^2)\exp(-x)] / x^2 \quad (7)$$

$$\Phi = f^\Phi + m B_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\Phi + m^2 C_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\Phi + 1 \quad (8)$$

$$f^\Phi = -A^\Phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right] \quad (9)$$

$$B_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\Phi = \beta_{\text{KB}(\text{OH})_4}^{(0)} + \beta_{\text{KB}(\text{OH})_4}^{(1)} e^{-\alpha_1 I^{1/2}} \quad (10)$$

其中, γ 是活度系数, I 是离子强度. f^γ 、 $B_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma$ 和 $C_{\text{KB}(\text{OH})_4}^\gamma$ 是 KBO_2 的Pitzer参数, 其值由上式计算得到. Φ 是渗透系数, A^Φ 是Debye-Huckel渗透系数, 其值为 $0.3915 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$. b 为 1.2 mol kg^{-1} , α_1 为 $2 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$. 根据式(3)~(10)及 KBO_2 的Pitzer参数[24]进行计算, 得到 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的活度系数(γ)为 0.52 , 渗透系数(Φ)为 0.96 . 再次结合式(11), (12)[22], 得到溶解平衡常数是

$21.97 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$. 饱和 KBO_2 溶液的质量摩尔浓度 m 是 5.36 mol/kg [17], α_w 是 H_2O 的活度系数.

$$K_{\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{K}^+} \times m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{K}^+} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_4^-} / \alpha_w^{2/3} \quad (11)$$

$$\ln \alpha_w = -\Phi \times (m / 55.508) \quad (12)$$

3.6 焓、熵、吉布斯自由能

Van't Hoff方程反映了平衡常数和焓、温度的关系, 见式(13)[25]. 根据式(13), 由3.2中测定得到的 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解焓 $\Delta H_{\text{f,KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta$ 和3.3中计算得到的溶解平衡常数 K , 可进一步获得溶解熵 $\Delta S_{\text{S,KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta$ 为 $29.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 值得指出的是, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 KB_5O_8 在 298.15 K 的溶解度分别为 $17.56 \text{ g}/100 \text{ g}$ [26]和 $3.34 \text{ g}/100 \text{ g}$ [27], 与这两种钾硼酸盐相比, KBO_2 在水中的溶解度显著增大为 $43.88 \text{ g}/100 \text{ g}$ [12], 正是因为偏硼酸钾的溶解焓较小, 其溶解熵也是正值, 极有利于溶解过程的进行, 导致 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解度增大.

根据热化学原理, 由文献[28,29]查得各物质的标准生成焓代入式(14)计算得出标准生成焓 $\Delta S_{\text{f,KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta$ 为 $69.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 根据热力学基本公式(式(15)), 求得 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解吉布斯自由能和标准生成吉布斯自由能分别为 -5.21 和 $-1335.75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{S}}^\theta}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{S}}^\theta}{R} \quad (13)$$

$$\Delta S_{\text{S,KBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}^\theta = \Delta S_{\text{f,K}^+}^\theta + \Delta S_{\text{f,B}(\text{OH})_4^-}^\theta - 2/3 \Delta S_{\text{f,H}_2\text{O}}^\theta - \Delta S_{\text{f,KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}}^\theta \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

4 结论

本文采用TAM IV微量热计测定了偏硼酸钾水合物($\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$)的溶解热, 并根据设计的热化学循环、Pitzer电解质模型和热力学基本公式, 获得了 $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 包括标准生成焓、熵、吉布斯自由能、溶解平衡常数、活度系数、渗透系数等在内的一系列热力学参数. 这些热力学参数将有助于揭示溶质与溶剂之间的离子相互作用, 阐明无机盐的热现象和机理, 并为预测其结晶和蒸发行为提供基础数据, 为偏硼酸钾的合成提供理论支撑.

参考文献

- 1 Kindrat II, Padlyak BV, Lisiecki R, Adamiv VT. *J Alloys Compd*, 2021, 853: 157321
- 2 Kuznetsov AB, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, Rashchenko SV, Ezhov DM, Jamous AY, Bolatov A, Uralbekov B, Svetlichnyi VA, Kokh AE. *J Alloys Compd*, 2021, 851: 156825
- 3 James JT, Jose JK, Manjunatha M, Suresh K, Madhu A. *Ceram Int*, 2020, 46: 27099–27109
- 4 Freyhold HV, Persh W. Binders based on alkali metal silicates and potassium metaborate. US Patent, 4171986, 1979-10-23
- 5 Gomes D. Flux for brazing metal materials. US Patent, 0175791, 2010-07-15
- 6 Yuan F, Li H, Li L, Guo Y, Wang S, Deng T. *J Chem Eng Data*, 2021, 66: 1703–1708
- 7 Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, Züttel A. *J Alloys Compd*, 2005, 404–406: 427–430
- 8 Mosegaard L, Møller B, Jørgensen JE, Bösenberg U, Dornheim M, Hanson JC, Cerenius Y, Walker G, Jakobsen HJ, Besenbacher F, Jensen TR. *J Alloys Compd*, 2007, 446–447: 301–305
- 9 Yuan F, Zhang Y, Song J, Li L, Guo Y, Wang S, Deng T. *J Mol Liquids*, 2020, 315: 113813
- 10 Li ZP, Liu BH, Morigasaki N, Suda S. *J Alloys Compd*, 2003, 354: 243–247
- 11 Jeffers PM, Bauer SH. *Inorg Chem*, 1981, 20: 1698–1701
- 12 Wang S, Yang J, Shi C, Zhao D, Guo Y, Deng T. *J Chem Eng Data*, 2019, 64: 3122–3127
- 13 Kochkarov ZA, Khubaeva MV, Zhizhnev RA. *Russ J Inorg Chem*, 2014, 59: 883–890
- 14 Kochkarov ZA, Khubaeva MV. *Russ J Inorg Chem*, 2011, 56: 1899–1907
- 15 Churikov AV, Zapsis KV, Khramkov VV, Churikov MA, Gamayunova IM. *J Chem Eng Data*, 2011, 56: 383–389
- 16 Sun XX, Qin SH, Lin WC, Shu CM, Tao G. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 133: 763–771
- 17 Qinghai Institute of Salt Lakes of CAS. *Analytical Methods of Brines and Salt*. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1988 (in Chinese) [中国科学院青海盐湖研究所分析室. 盐湖卤水分析. 第2版. 北京: 科学出版社, 1988]
- 18 Speight JG. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th ed. New York: McGraw-Hill, 2005
- 19 Azemirsky KB. *Coordination Chemistry*. Beijing: Science Press, 1959 (in Chinese) [K.B. 亚奇米尔斯. 络合物热化学. 北京: 科学出版社, 1959]
- 20 Qu JN. *J Hengyang Norm Univ*, 1992, 10: 33–35 (in Chinese) [屈景年. 衡阳师范学院学报, 1992, 10: 33–35]
- 21 Pitzer KS. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. Boca Raton: CRC Press, 1991
- 22 Deng TL, Zhou H, Chen X. *Salt-water System Phase Diagrams and Applications*. Beijing: Chemical Industry Press, 2013. 244–245 (in Chinese) [邓天龙, 周桓, 陈侠. 水盐体系相图及应用. 北京: 化学工业出版社, 2013. 244–245]
- 23 Chen L, Li D, Guo Y, Deng T, Meng L. *J Chem Eng Data*, 2019, 64: 5878–5885
- 24 Felmy AR, Weare JH. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 2771–2783
- 25 Tao M, Wang Z, Gong J, Hao H, Wang J. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 3036–3041
- 26 Shi CC, Yang J, Wang SQ, Zhao D, Guo YF, Deng TL. *J Salt Lake Res*, 2019, 27: 78–84 (in Chinese) [史春成, 杨娟, 王士强, 赵冬, 郭亚飞, 邓天龙. 盐湖研究. 2019, 27: 78–84]
- 27 Sun K, Zhao K, Li L, Guo Y, Li M, Duo J, Deng T. *J Solution Chem*, 2019, 48: 1105–1118
- 28 Japan Chemical Society. *Chemical Review II*. Tokyo: Marushan Co., Ltd., 1975
- 29 Yang XW. *Manual of Thermodynamic data calculations for high-temperature aqueous solutions*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983 (in Chinese) [杨显万. 高温水溶液热力学数据计算手册. 北京: 冶金工业出版社, 1983]

Dissolution enthalpy and thermodynamic properties of potassium metaborate hydrate

Fei Yuan¹, Hua Li², Long Li², Yafei Guo^{1*}, Shiqiang Wang², Tianlong Deng^{1*}

¹ Key Laboratory of Marine Resource Chemistry and Food Technology (TUST), Ministry of Education, College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

² Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

*Corresponding authors (email: guoyafei@tust.edu.cn; tldeng@tust.edu.cn)

Abstract: The thermodynamic parameters such as enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of different forms of borates are scarce. Accurate determination of these parameters is essential for us to enrich and develop the theory of salt lake borate chemistry and promote the development of salt lake resources in our country. In this article, the heat of dissolution of potassium metaborate hydrate ($\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$) was measured by TAM IV microcalorimeter. According to the designed thermochemical cycle, Pitzer electrolyte model and basic thermodynamic formula, a series of thermodynamic parameters including standard enthalpy of formation ($\Delta H_{\text{f}, \text{KBO}_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}}^\theta$, $-1315.14 \text{ kJ mol}^{-1}$), standard entropy of formation ($\Delta S_{\text{f}, \text{KBO}_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}}^\theta$, $69.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), standard Gibbs free energy ($\Delta G_{\text{f}, \text{KBO}_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}}^\theta$, $-1335.75 \text{ kJ mol}^{-1}$), dissolution equilibrium constant (K , $8.19 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$), activity coefficient (γ , 0.52) and permeability coefficient (Φ , 0.96) were obtained at 298.15 K for the first time. The results showed that the dissolution of $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ is an endothermic, spontaneous, and entropy-driven process.

Keywords: dissolution enthalpy, dissolution equilibrium constant, enthalpy of formation, potassium borate

doi: [10.1360/SSC-2021-0221](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0221)