

基团贡献法计算水合硼酸盐的热力学性质

李军* 李冰 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部,西安,710043)

摘要 硼酸盐是一类分布于自然界和可在实验室中合成的无机化合物,它们具有多种结构类型,是性能优良的特性材料。其物理化学性质特别是热力学性质在科研和工业应用中具有重要地位。在实验结果的基础上,作者提出了关联和预测水合硼酸盐热力学性质的方程。根据结构类型,一种水合硼酸盐的热力学性质是水溶液中阳离子、硼酸盐多聚配阴离子和结构水分子相应热力学性质之和。该方法可称为基团贡献法,它广泛用于计算各种无机化合物的热力学性质,如硅酸盐、粘土矿物等。

关键词 热力学性质 水合硼酸盐 基团贡献法

1 前言

硼酸盐是一类分布于自然界和可在实验室中合成的无机化合物,它们具有多种结构类型,是性能优良的特性材料。人们已对水合硼酸盐的结构化学^[1,2]、水溶液化学^[3]和热力学性质^[4-8]有较好的了解。水合硼酸盐的物理化学性质特别是热力学性质在科研和工业应用中具有重要地位。然而,仅用量热法不可能获得每一个硼酸盐的热力学性质。因此,必须用经验和理论近似来关联和预测水合硼酸盐的热力学性质。长期以来,大量的经验和理论近似被用来关联和预测化合物的热力学性质。象预测有机物的热容一样,加和法^[9]用来预测标准摩尔生成焓和标准生成 Gibbs 自由能。矿物学家和地球化学家们用多面体贡献模型计算硅酸盐^[10]、碳酸盐矿物^[11]和粘土矿物^[12]的热力学性质。加和法和多面体贡献模型都可被称为基团贡献法。已发现了很多关联和预测无机化合物热力学性质的经验关系。Hisham 和 Benson^[13-15]发表了一系列关联无机化合物标准摩尔生成焓之间的经验关系。Vieillard 和 Jankins^[16-18]提出一种从无水盐标准摩尔生成焓计算盐类标准摩尔生成焓的经验关系式。Mostafa et al.^[19]用基团贡献法关联了大量无机盐类热力学性质,给出了阳离子、阴离子和配位体的 $\Delta_f H_m^\circ$ 和 $\Delta_f G_m^\circ$ 基团贡献值。对于水合硼酸盐,Bassett^[8]和 Mattigod^[20]提出了几种估算硼酸盐的标准摩尔生成 Gibbs 自由能的方法。Bassett 认为:与从溶解度计算所得的 $\Delta_f G_m^\circ$ 相比,由结构法估算的 $\Delta_f G_m^\circ$ 更为精确。但是,此方法只有当不同类型的硼酸盐多聚配阴离子的 Gibbs 自由能贡献可以从已知的 $\Delta_f G_m^\circ$ 或溶解度数据计算得到时才适用。Mattigod 则依据一般生成反应提出了只有一个参数的方程,这个参数是硼酸盐多聚配阴离子中的硼原子数。作者^[7]也给出了有关水合硼酸盐 $\Delta_f G_m^\circ$ 的简单关系式。本文在我们以往工作的基础上应用基团贡献法关联和预测水合硼酸盐

* 通讯联系人。E-mail: julin@ihw.com.cn

的热力学性质。

2 方法

水合硼酸盐的结构研究表明,阳离子在晶体结构中保留部分或全部的水合,硼酸盐多聚配阴离子可以是独立的基团、一维链、二维层和三维网状结构,这些结构单元是由 B—O 三角形或 B—O 四面体通过共顶连接而成,部分或全部水合的阳离子用金属—氧键连接到硼酸盐多聚配阴离子。因此,同一个阳离子在水溶液和水合硼酸盐中的焓变和自由能变化很小。按照基团贡献的原理,水合硼酸盐的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 可看作是水溶液中阳离子、硼酸盐多聚配阴离子和结构水分子相应的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 贡献之和。因此,对一种硼酸盐 $M_a\{B_xO_y(OH)_z\} \cdot nH_2O$:

$$\Delta_f H_m^0(\text{borate}) = \alpha \cdot \Delta_f H_m^0(M^{v+}, \text{aq}) + \Delta_f H_m^0\{B_xO_y(OH)_z\} + n \cdot \Delta_f H_m^0(H_2O) \quad (1)$$

$$\Delta_f G_m^0(\text{borate}) = \alpha \cdot \Delta_f G_m^0(M^{v+}, \text{aq}) + \Delta_f G_m^0\{B_xO_y(OH)_z\} + n \cdot \Delta_f G_m^0(H_2O) \quad (2)$$

这里, x, y, z, a 和 n 是硼、氧、羟基、阳离子以及硼酸盐中结构水的化学计量系数, v^+ 是金属阳离子的化合物, $va = 3x - 2y - z$ 。用多元线性回归法,由实验值可获得硼酸盐多聚配阴离子和结构水分子相应热力学量的基团贡献值。有了硼酸盐多聚配阴离子和结构水分子热力学量的基团贡献值,就可以用来预测硼酸盐未知的热力学性质。

3 结果和讨论

表 1 和表 2 是实验和计算的水合硼酸盐的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 。 $\Delta_f H_m^0(\text{Resid})$ 和 $\Delta_f G_m^0(\text{Resid})$ 表示实验值分别减去水溶液中阳离子的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 后的剩余量。表 3 给出了硼酸盐多聚配阴离子和结构水分子的热力学性质基团贡献值。水溶液中阳离子的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 值均取自 NBS 表^[21],为方便起见,这些数值列在表 4 中。由表 1 和表 2 可以看出,计算结果与实验结果吻合得很好, $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 的平均相对偏差分别为 0.23% 和 0.16%,已达到量热实验所要求的精度;结构水分子的热力学性质基团贡献值接近 Mostafa et al.^[19]从大量实验数据回归的数值。同时,结构水分子也接近液体水的 $\Delta_f H_m^0$ 和 $\Delta_f G_m^0$ 。另一方面,从热力学关系计算得到的 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 和 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 的 S_m^0 太小,而 $\Delta_f H_m^0$ 均为量热实验值,这说明四硼酸盐和五硼酸盐阴离子的 $\Delta_f G_m^0$ 偏大。导致 $\Delta_f G_m^0$ 偏大的原因之一是所有水合硼酸盐的 $\Delta_f G_m^0$ 是 Bassett 从水溶液中的溶解度数据计算得到的,他使用修正后的 Davis 方程计算离子的活度系数。Davis 方程应用于低离子强度的水溶液时具有较高的精确度,在高离子强度的水溶液中精确度较低。而金属四硼酸盐和五硼酸盐在水中具有较大的溶解度。另一个原因是化学分析方法的准确度。早期,硼的化学分析精度较低。一般而言,从溶解度数据计算获得的 $\Delta_f G_m^0$ 与量热实验确定的 $\Delta_f G_m^0$ 相比其精确度较低。现在固体标准摩尔熵的计算已非常精确^[23]。如果没有可信的 $\Delta_f G_m^0$ 值可用,推荐 Latimer 使用法和修正 Latimer 法计算水合硼酸盐的标准摩尔熵。当然,水合硼酸盐确切的 $\Delta_f S_m^0$ 值对回归硼酸盐多聚配阴离子的 Latimer 熵贡献是必需的。

Table 1. Experimental and calculated standard molar enthalpies of formation of hydrated borates

Borate	Structural formula	$\Delta_f H_m^0$ (Exp)	$\Delta_f H_m^0$ (Resid)	$\Delta_f H_m^0$ (Calc)	Error
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	%
Monoborate					
$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}\{\text{B}(\text{OH})_4\}_2$	-3228.07 ^a	-2685.07	-3233.93	-0.18
$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}\{\text{B}(\text{OH})_4\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3811.13 ^a	-3268.13	-3814.77	-0.09
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}(\text{OH})_4$	-1581.5 ^b	-1341.16	-1585.9	-0.28
$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2175.7 ^b	-1935.36	-2166.58	0.42
Triborate					
Inderite	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-9631.90 ^c	-4348.95	-9663.90	-0.33
Kurnakovite	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-9626.48 ^c	-4346.24	-9663.90	-0.39
$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-10272.06 ^c	-4669.03	-10245.96	0.25
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-6939.58 ^d	-2926.79	-6939.58	0
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-8056.25 ^a	-3485.12	-8073.41	-0.21
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-9294.34 ^d	-4104.17	-9235.44	0.64
Tetraborate					
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4290.86 ^e	-3733.92	-4292.05	-0.03
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4507.4 ^b	-4026.72	-4506.21	0.03
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4802.4 ^b	-4321.72	-4816.4	-0.29
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-6288.5 ^b	-5807.82	-6268.5	0.32
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4568.77 ^f	-4064.49	-4549.58	0.42
$\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-5939.21 ^c	-5472.21	-5964.39	-0.42
Pentaborate					
$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5130.25 ^c	-4851.78	-5139.70	-0.18
$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5099.77 ^f	-4859.43	-5101.57	-0.03
$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4834.19 ^f	-4582.05	-4822.95	0.23
Hexaborate					
$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-6294.70 ^c	-5827.70	-6297.57	-0.05
$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-6588.78 ^c	-6121.78	-6587.99	0.01
$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	-6735.29 ^c	-6268.29	-6733.20	0.03
$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_6\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5819.09 ^c	-5276.09	-5819.09	0

a from literature⁽⁵³⁾ b from NBS tables⁽²¹⁾ c from literature⁽⁴⁾
d from literature⁽²²⁾ e from literature⁽⁷⁾ f from literature⁽⁶⁾

Table 2. Experimental and calculated standard molar Gibbs free energies of formation of hydrated borates

Borate	Structural formula	$\Delta_f H_m^0$ (Exp)	$\Delta_f H_m^0$ (Resid)	$\Delta_f H_m^0$ (Calc)	Error
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	%
Monoborate					
$\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiB}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2873.80	-2580.5	-2876.85	-0.11
$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}\{\text{B}(\text{OH})_4\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3366.10	-2812.56	-3347.84	0.54
$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}(\text{OH})_4$	-1415.20	-1153.31	-1421.76	-0.46
$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1888.24	-1626.35	-1896.32	-0.43
$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}\{\text{B}(\text{OH})_4\}_2$	-2896.32	-2336.88	-2879.18	0.59
Triborate					
Inderite	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-8497.91	-3794.15	-8499.59	-0.02
$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCa}\{\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-6465.95	-5457.61	-6462.69	0.04
$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCa}\{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-7650.36	-6642.02	-7649.20	0.02
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-6320.89	-2606.91	-6321.15	-0.05
$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-8223.02	-3557.97	-8222.50	0.01
Tetraborate					
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-3724.60	-3565.86	-3729.26	-0.13
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-5516.60	-4992.82	-5518.01	-0.03
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4135.05	-3568.53	-4137.07	-0.05
$\text{MgB}_4\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-5219.87	-4765.07	-5211.75	0.16
Pentaborate					
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4173.14	-4093.77	-4175.66	-0.06
$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4589.28	-4327.39	-4595.46	-0.13
$\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4388.24	-4104.98	-4379.55	0.20
Hexaborate					
$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	-6088.84	-5634.04	-6088.84	0
$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-5366.86	-4813.32	-5366.86	0

a from literature⁽⁴⁾

Table 3. Thermodynamic properties of borate polyanions and structured H₂O molecule

Species	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$	$\Delta_f S_m^\ominus$	S_m^\ominus
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
B(OH) ₄ ⁻	-1345.46	-1159.87	-622.47	54.66
B ₃ O ₃ (OH) ₃ ²⁻	-2912.86	-2608.59	-1027.23	137.07
B ₃ O ₄ (OH) ₃ ²⁻	-2636.37	-2371.26	-889.18	42.03
B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	-3464.46	-3095.99	-1235.85	-28.41
B ₄ O ₆ (OH) ₂ ²⁻	-3154.27	--	--	--
B ₅ O ₆ (OH) ₄ ⁻	-3989.97	-3621.73	-1235.08	80.78
B ₆ O ₇ (OH) ₆ ²⁻	-4959.31	-4566.28	-1318.23	441.66
B ₆ O ₉ (OH) ₂ ²⁻	-4404.83	-4101.07	-1017.44	276.27
H ₂ O	-290.42	-237.28	-178.23	54.86

Table 4. The standard molar thermodynamic properties of cations in aqueous solution and liquid water^a

Cation	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Li ⁺	-278.48	-293.30
Na ⁺	-240.12	-261.89
K ⁺	-252.38	-283.26
NH ₄ ⁺		-79.37
Mg ²⁺	-466.85	-454.80
Ca ²⁺	-524.83	-553.54
Sr ²⁺		-559.44
H ₂ O	-285.83	-237.18

a from NHS tables⁽²¹⁾.

致谢: 本工作得到中国科学院院长特别基金和院重点项目的支持, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Chirst, C. L. ; Clark, J. R. , *Phys. Chem. Mineral.* , 1977(2) : 59.
- [2] Heller, G. , *Topics in Current Chemistry*, Vol. 131. Springer: Berlin. 1986, 39.
- [3] Farmer, J. B. , *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Ed. By Emelus, H. J. and Sharpe, A. G. , Vol. 25, Academic Press; London, 1982, P. 187.
- [4] Li, J. ; Gao, Sh. Y. ; Xia, Sh. P. ; Li, B. ; Hu, R. Z. , *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, 29: 491.
- [5] Li, J. ; Gao, Sh. Y. ; Xia, Sh. P. ; Li, B. ; Hu, R. Z. , *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, 29: 1071.
- [6] Li, J. ; Li, B. ; Gao, Sh. Y. , *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, 30: 425.
- [7] Li, J. ; Li, B. ; Gao, Sh. Y. , *J. Chem. Thermodynamics*, 1998 (in press).
- [8] Bassett, R. L. Ph. D. Dissertation, Stanford University, 1976.
- [9] Benson, S. W. ; Cruickshank, F. R. ; Golden, D. M. ; Haugen, G. R. ; O'neal, H. E. ; Rodegers, A. S. ; Shaw, R. ; Walsh, R. , *Chem. Rev.* , 1969, 69: 279.
- [10] Chermak, J. A. ; Rimstidt, J. D. , *Am. Mineral.* 1989, 74: 1023.
- [11] Iglesia, A. L. ; Felex, J. F. , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 3983.
- [12] Sposito, G. , *Clays Clay Mineral* 1986, 34: 198.
- [13] Hisham, M. W. M. ; Benson, S. W. , *J. Chem. Eng. Data*, 1987, 32: 243.
- [14] Hisham, M. W. M. ; Benson, S. W. , *J. Phys. Chem.* , 1987, 91: 3631.
- [15] Hisham, M. W. M. ; Benson, S. W. , *J. Phys. Chem.* , 1988, 92: 6107.
- [16] Vieillard, Ph. ; Jenkins, H. D. B. , *J. Chem. Research (M)*, 1986, 3701.
- [17] Vieillard, Ph. ; Jenkins, H. D. B. , *J. Chem. Research (M)*, 1986, 3728.
- [18] Vieillard, Ph. ; Jenkins, H. D. B. , *J. Chem. Research (M)*, 1986, 3746.
- [19] Mostafa, A. T. M. G. ; Eakman, J. M. ; Yabro, S. L. Ind, *Eng. Chem. Res.* , 1995, 34.
- [20] Mattigod, S. V. , *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 1983, 47: 654.
- [21] Wagman, D. D. ; Evans, W. H. ; Parker, V. B. ; Schumm, R. H. ; Halow, L. ; Baily, S. M. ; Churney, K. L. ; Nuttall, R. L. , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. No. 2, 1982, 11.
- [22] Gurevich, V. M. ; Sokolov, V. A. , *Geokhimiya*, 1976, 3: 455.
- [23] Kubaschewski, O. ; Alcock, C. B. ; Spencer, P. J. , *Material Thermochemistry*, Chapter 3, 6th Edition, Pergamon Press; Oxford. 1993.

Calculate the Thermodynamic Properties of Hydrated Borates by the Group Contribution Method

Li Jun Li Bing Gao Shiyang

(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xian 710043*)

Abstract

Borate is one type of inorganic compounds which is widespread found in nature and synthesized in laboratory. It is of not only varied structural type, but also very good performance in material sciences. Its physical and chemical properties, especially, thermodynamic properties are very important for scientific research and industrial application. Based on the experimental results, we developed general equations to correlate and predict the thermodynamic properties of hydrated borates. This method could be regarded as one of group contribution method which is extensively used to calculate the thermodynamic properties of many kinds of inorganic compounds, such as silicates, clay minerals etc. According to the structural type, the thermodynamic properties of one hydrated borate and the sum of the contribution of the cation in aqueous solution, the borate polyanion, and water molecule to the corresponding thermodynamic properties.

Keywords Thermodynamic properties, Hydrated borates, Group contribution.