

双温度计法测定几种矿物与硼反应的热效应*

雷宏军¹ 刘永红² 朱端卫¹ 尹业平² 后德家²

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 华中农业大学理学院, 武汉 430070)

THE MEASUREMENT ON ADSORPTION HEAT EFFECT OF SEVERAL MINERALS TO BORON BY TWO-THERMOMETER METHOD

Lei Hongjun¹ Liu Yonghong² Zhu Duanwei¹ Yin Yeping² Hou Dejia²

1

430070

2

430070

关键词 双温度计法; 吸附热效应; 矿物; 硼

中图分类号 S153.3, 0642.1

文献标识码 A

量热法对吸附热的测定可直接了解多种反应的特性变化情况。用专门的微量热计已测定了某些摩尔反应焓^[1], 土壤胶体在吸附重金属离子时的能量变化^[2], 生化反应的米氏常数, 反应速率常数, 并可对酶-底物过渡态结构进行论证^[1]。用热电偶方法可测定钠蒙脱, 钙蒙脱的悬浮液对尿素、苯酚、乙酸根阴离子等有机物的吸附热效应, 并通过吸附等温线和吸附热曲线之间的关系, 推断出可能的吸附机理^[3]。利用恒温套量热器测定了 $B(OH)_4^-$ 与多羟基化合物的反应焓^[4]。新近采用过的双温度计法, 是一种类似氧弹计在绝热条件下测定体系温度变化的方法^[5]。根据不同温度下硼在矿物或土壤上吸附量的大小, 可对硼的热效应作出间接的定性^[6]、定量^[7]描述。一些营养型的无机含氧酸根阴离子(如磷酸根、硼酸根)与土壤组分的作用被解释为其在有关组分上发生了专性吸附, 即一种配位体交换反应。从以上可以看出, 对化学反应以及类似作用热效应测定, 主要有微量热法、热电偶方法和常量热法, 热电偶方法介于微量热法和常量热法之间。这些方法

测得的热化学反应热值很少被互相论证, 很大程度上决定于测量热效应的目的意义。目前, 很难从已有的文献中查到有关土壤或矿物对硼吸附的热效应。为此, 研究有关矿物对硼的吸附热, 用热化学的方法来深入了解硼专性吸附的性质, 是本研究的主要目的。由于各种反应所产生的热效应与参加反应的物质数量成正比, 利用绝热量热法可测定一定规模上的热效应。本研究借用双温度计法, 不仅对有关矿物与硼反应的温度差进行测定, 还利用标准电阻对反应体系的热容量进行了标定, 根据多组量热实验, 最终计算出硼在有关矿物上吸附热。

1 试验部分

1.1 材料的准备与纯化

本试验参照经典方法^[8~10]对水锰矿(Manganite)、针铁矿(Goethite)、三羟铝石(Bayerite)进行了合成和老化。对钠蒙脱(Na-montmorillonite)的纯化: 将 30% 的 H_2O_2 加入到已调成浆状的天然蒙脱石中, 反

* 国家自然科学基金(批准号: 39670425)资助

通讯作者, E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 雷宏军(1975~), 2002年7月华中农业大学植物营养专业硕士研究生毕业, 现在中国农业大学土壤学专业攻读博士学位

收稿日期: 2002-11-21; 收到修改稿日期: 2003-05-04

应直到没有气泡产生为止。在 70 °C 水浴中加热, 以除去多余的 H_2O_2 , 冷却后, 加入柠檬酸钠、碳酸氢钠和连二亚硫酸钠, 在 80 °C 水浴中加热 15 min, 冷却, 离心, 洗涤, 制成 Na 饱和样, 样品风干。合成及纯化的矿物样品过 100 目筛备用。

1.2 试验装置及操作步骤

双温度计热装置如图 1。A 为塑料圆筒(内筒), 其底部用一塑料薄膜封住, B 为双层保温杯(外筒), a、b 分别为两支贝克曼温度计, 测量时 a 位于内筒的水或吸附剂悬液中, b 位于外筒的 H_3BO_3 或水中。

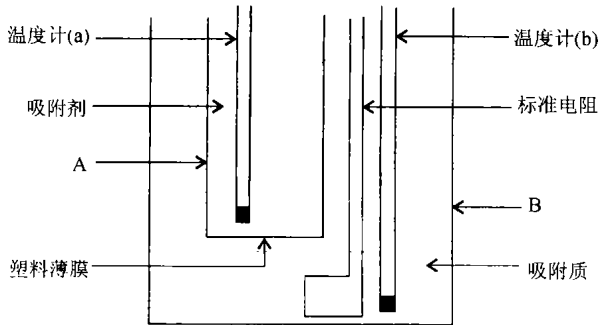


图 1 双温度计法测定温度差的示意图

1.2.1 反应温度差测定 按矿物对硼吸附的强弱, 称取 1.5~3.0 g 的矿物试样, 制成 150 ml 悬浮液, 事先悬浮于 A 筒中, 再量取 0.05~0.5 mol L^{-1} 的 H_3BO_3 150 ml 置于 B 筒中, 将 2 支调至 1~2 K 的贝克曼温度计 a、b 分别插入 A、B 之中, 同时缓慢往复振荡整个装置, 计时, 并用 a、b 分别测定 A、B 筒中溶液的温度变化情况, 读数时停止振荡, 温度计示数分别用 T_a 、 T_b 表示, 待 a、b 示数变化幅度相对稳定时(一般为 0.002 $K \cdot min^{-1}$), 借温度计 a 将 A 筒底薄膜戳破, 使 A 筒内悬浮液全部流下, 两液混合, 这时 a、b 都被浸入混合液中, 同时, 通过振动使两液混合均匀。混合前每分钟读取 T_a 、 T_b 各一次, 从混合开始改为每半分钟读数一次, 到温度变幅较小时再改为每分钟读数一次, 直至稳定。量热实验在室温条件下进行, 同时用

H_3BO_3 加 H_2O 比热 C_1 和稀释热 Q_1 $(C_1 + 150 + C_p)t_1 = (U^2/3.408)$, $Q_1 = (C_1 + 300 + C_p)t_1^0$

悬浮液加水比热 C_2 和稀释热 Q_2 $(C_2 + 150 + C_p)t_2 = (U^2/3.408)$, $Q_2 = (C_2 + 300 + C_p)t_2^0$

悬浮液加 H_3BO_3 比热 C_3 和表观吸附热 Q_3 $(C_3 + 150 + C_p)t_3 = (U^2/3.408)$, $Q_3 = (C_3 + 300 + C_p)t_3^0$

上列对应公式中, t_1^0 、 t_2^0 、 t_3^0 和 t_1 、 t_2 、 t_3 分别为混合体系混合时反应的温度差(K)和混合后用标准电阻加热时的温度差(K), U 和 t 分别为混合后标准电阻通电时的电压(V)和时间(s), 150 和 300 为体系混合前后溶液或悬浮液的质量(g)。

水代替 H_3BO_3 或代替悬浮液做对照实验。

1.2.2 装置热容的测定 在 B 筒中事先加入 200 ml H_2O , 将外接标准电阻浸入, 待 T_a 、 T_b 稳定后, 通电, 每半分钟读数一次, 5 min 后断电, 重新改为每分钟一次读数(第 1 次加热); 待温度稳定后, 再加入 200 ml H_2O , 重复以上操作(第 2 次加热)。根据两次的温度差求出体系热容(C_p)和水的比热(C_w)。

1.2.3 各体系比热的测定 取相应的 H_3BO_3 溶液或悬浮液各 150 ml, 用 150 ml H_2O 稀释后, 将外接标准电阻浸入, 待 T_a 、 T_b 稳定后, 通电, 每半分钟读数一次, 5 min 后断电, 重新改为每分钟一次读数。根据装置热容(C_p)和温度差, 求出各体系比热(C_i)。

2 理论基础

2.1 吸附焓变

由于试验中的吸附反应为恒容恒压反应, 故此过程的焓变 H_e 与单位质量吸附热 Q_e/m 相等, 即 $H_e = Q_e/m$, 式中 H_e 为吸附焓变($J \cdot g^{-1}$), Q_e 为吸附热(J), m 为矿物质量(g)。

2.2 水的比热($C_w, J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)、体系热容(C_p, JK^{-1})及表观热量(Q, J)计算

水的比热 C_w 和量热体系的热容 C_p 的测定可通过 2 次加热实验(参见 1.2.2)进行, 并联合下列 2 式计算得出:

$$\begin{cases} (C_w + 200 + C_p)t_w^1 = (U_1^2/3.408) & 1 \\ (C_w + 400 + C_p)t_w^2 = (U_2^2/3.408) & 2 \end{cases}$$

式中, U_1 、 U_2 、 t_w^1 、 t_w^2 、200、400 分别为第 1 次通电加热(带标注 1)、第 2 次通电加热(带标注 2)所用电压(V)、时间(s)、温度差(K)和水的质量(g); 3.408 为标准电阻值(Ω)。

其它混合体系比热 C_1 、 C_2 、 C_3 的测定也可通过加热实验(参见 1.2.3)进行, 其比热 C_1 、 C_2 、 C_3 和各自热效应 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 可下列对应公式计算得出:

根据盖斯定律, 表观吸附热应等于 H_3BO_3 加水的稀释热、悬浮液加水的稀释热 Q_2 和悬浮液吸附 H_3BO_3 的吸附热 Q_e 之和, 即 $Q_3 = (Q_1 + Q_2) + Q_e$, 以此可求出吸附热 Q_e 。尽管体系混合后用标准电阻校正热效应时体系物质质量为 300 g, 但作为被稀释

的吸附剂或吸附质的质量仍为 150 g。另外,在计算中,体系稀释前后的比热视为不变,在实验操作中,为了方便起见,将水和悬浮液密度视为 1,在计算中将水和悬浮液的体积当成质量的近似值。

3 结果与分析

3.1 测定的重现性

本试验对被研究的吸附过程及稀释过程进行了多组平行试验和空白试验。以 3.00 g 钠蒙脱悬浮体系为例,将有关数据的 T_a 、 T_b 分别绘成雷诺曲线(图 2~ 图 4)。曲线表明,当两液混合,温度便有一个突跃,在 1 min 内,温度的上升或下降占整个变化量的 90%~ 93%。混合后虽温度达到一致,但由于混合前两液的温度绝对值很难一样,加上两液混合后性质都发生了变化,因此, T_a 、 T_b 对应的差值并不相等,即 $T_a \neq T_b$,用 T_a 或 T_b 都不能完全反映混合前后或通电前后体系温度的变化情况。为了解决这一实际问题,根据前期实验结果^[10],本实验用两者的平均值来表示这一温度变化,即 $t = (T_a + T_b) / 2$ 。

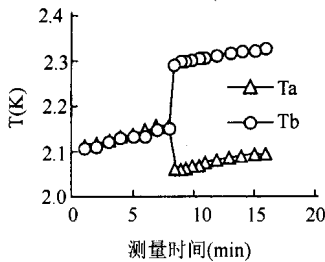


图 2 $H_3BO_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$ 稀释时温度变化的雷诺曲线

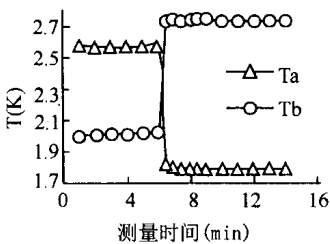


图 3 钠蒙脱(3.00 g)悬浮液稀释时温度变化的雷诺曲线

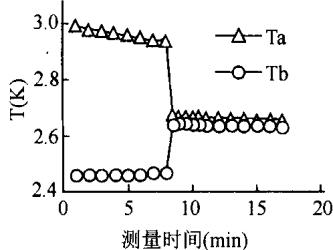


图 4 钠蒙脱(3.00 g)吸附 $H_3BO_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$ 时温度变化的雷诺曲线

用 3.00 g 钠蒙脱吸附硼时,3 次反应的 $t_3^0(K)$ 、 $300 C_3 + C_p(J K^{-1})$ 值分别为 -0.044 、 1190 ; -0.034 、 1216 ; -0.050 、 1147 。将 7 组钠蒙脱吸附硼的实验数据进行统计,得到温度差的平均值为 -0.044 ,标准差 (K) 为 0.01043 ,变异系数 $CV = 23.7\%$,置信度为 97.2% ,这一结果的置信区间为 -0.044 ± 0.0313 (K);其 $300 C_3 + C_p$ 的平均值为 1187 ,标准差为 25.99 ,变异系数 $CV = 2.19\%$,其置信度为 97.2% ,置信区间为 $1187 \pm 77.98(J K^{-1})$;由 t_3^0 和 $300 C_3 + C_p$ 计算出该条件下,3.00 g 钠蒙脱吸附硼的表观热效应 $Q_3 = -52.22 J$ 。

3.2 热效应校正

由于稀释热干扰吸附热的测定,因此,事先对吸附质溶液和吸附剂悬浮液的稀释热效应分别进行测定。 H_3BO_3 溶液的稀释热效应曲线见图 2,计算出其表观热效应 $Q_1 = 15.93 J$ 。3.00 g 钠蒙脱悬浮液 150 ml 稀释时的温度差如图 3 所示,计算出其表观热效应 $Q_2 = -29.69 J$ 。在此基础上,3.00 g 钠蒙脱悬浮液 150 ml 吸附硼时的温度差如图 4 所示,计算出其表观热效应 $Q_3 = -52.22 J$ 。根据热力学性质,体系的吸附热效应与各自的稀释热效应的关系符合盖斯定律。对于 3.00 g 钠蒙脱悬浮液吸附硼而言,在扣除两种稀释效应,即 $(Q_1 + Q_2) = -13.76 J$ 后,得到 150 g 的 $0.5 \text{ mol L}^{-1} H_3BO_3$ 与 3.00 g 钠蒙脱吸附热 $Q_e = Q_3 - (Q_1 + Q_2) = -38.46 J$ 。同样对其它体系热效应数据按此方法处理。进一步计算得 $0.5 \text{ mol L}^{-1} H_3BO_3$ 与 3.00 g 钠蒙脱反应的焓变 $H_e = Q_e / m = -12.82 J g^{-1}$ 。由于试验中体系并非能做到完成绝热,所得吸附热或焓变值须通过相对校正才能更加接近真实情况。体系表观热效应 (Q_3/m) 、焓变 (H_e) 通过纯水比热理论值 $(4.18 J g^{-1} K^{-1})$ 与实测值 $(3.31 J g^{-1} K^{-1})$ 的比值 $k(1.263)$ 进行校正后得到相应校正值 kQ_3/m 和 $k H_e$,如钠蒙脱悬浮液吸附硼时, kQ_3/m 和 $k H_e$ 分别为 $-21.99 J g^{-1}$ 和 $-16.19 J g^{-1}$ 。不同体系各种热效应的计算结果见表 1。

4 讨论

利用吸附热效应曲线可对吸附体系热效应变化进行分析。图 2~ 图 4 中曲线表明,两液混合后, a 、 b 示数骤然变化, T_a 曲线表现为下降,而 T_b 曲线表现为上升。不难发现,图中曲线可以归结为两种类型:就绝对值而言,第一类是 T_a 的下降值较 T_b 的上升

表1 不同体系各类型的热效应

体系类型	$Q_1(\text{J})$	$Q_2(\text{J})$	$(Q_1 + Q_2)(\text{J})$	$Q_3(\text{J})$	$Q_e(\text{J})$	$Q_3/m(\text{J g}^{-1})$	$kQ_3/m(\text{J g}^{-1})$	$H_a(\text{J g}^{-1})$	$k H_a(\text{J g}^{-1})$
3 00 g 钠蒙脱- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$	15 93	- 29 69	- 13 76	- 52 22	- 38 46	- 17 41	- 21 99	- 12 82	- 16 19
3 00 g 钠蒙脱- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.05 \text{ mol L}^{-1})$	22 31	- 29 69	- 7 38	- 26 72	- 19 34	- 8 91	- 11 25	- 6 45	- 8 14
1 50 g 三羟铝石- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$	15 93	- 14 45	1 48	- 46 72	- 48 20	- 31 15	- 39 34	- 32 13	- 40 58
2 30 g 水锰矿- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$	15 93	- 51 55	- 35 62	132 8	168 42	57 74	72 93	73 23	92 48
2 40 g 针铁矿- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.5 \text{ mol L}^{-1})$	15 93	19 60	35 53	41 03	5 50	17 09	21 59	2 20	2 78
2 40 g 针铁矿- $\text{H}_3\text{BO}_3(0.05 \text{ mol L}^{-1})$	22 31	19 60	41 05	41 63	0 58	17 35	21 91	0 24	0 31

值大(如图3、图4),第二类是Ta的下降值较Tb的上升值小(如图2)。图4表明,当内筒中的钠蒙脱悬浮液与外筒的 H_3BO_3 溶液混合时,温度计a示数下降的幅度比温度计b上升的幅度大,而图4Tb与图2Tb相比,两者的变化基本相等,说明这两种情况下,Tb的变化主要是 H_3BO_3 被稀释所引起的;图3表示的钠蒙脱悬浮液稀释的Ta变化幅度比图4表示的钠蒙脱与 H_3BO_3 溶液作用的Ta大得多,说明钠蒙脱悬浮液稀释的热量变化和钠蒙脱悬浮液与 H_3BO_3 溶液作用的热量变化相差较大。根据能量守恒原理,按盖斯定律,能求出矿物与硼的吸附热。试验表明,通电时,纯水或混合液温度变化均匀,温度差为0.3~0.5 K,说明以标准电阻加热产生的热量作为衡量体系热量的尺度具有良好的可靠性。

对于不同的量热装置和反应,试验结果所反映的特点不一样。如微量热法测定针铁矿吸附微量Cd的热效应,其值可低至 $0.1 \text{ J g}^{-1}[2]$,而本方法测得的热值是高浓度硼在矿物上吸附的结果,与前者相比高2~3个数量级,前者测定的对象是较强的配位体交换反应,对于硼在矿物上这类微弱的配位体交换,还只能用双温度计这种常量量热的方法测定其热效应。

三水铝石与硼吸附反应的研究结果表明,在一定的土壤pH范围内,难以用间接的方法证明这一反应为吸热还是放热反应^[6]。本研究采用陈化的三羟铝石与 H_3BO_3 溶液反应,实测其吸附硼的反应为吸热,研究结果明确。钠蒙脱有一个非极性疏水硅氧烷外表面,不易与 H^+ 、 OH^- 成键,它要吸附硼,首先由外界提供足够的能量使硼进入其层间内表面,形成氢键,才释放出一定能量,所以硼在钠蒙脱上的吸附总体上仍表现为吸热。水锰矿的零电荷点(ZPC)较低,从水中缔合质子或羟基以平衡化学力而导致其表面羟基化,表面羟基可与 H_3BO_3 根进行配位体交换而放出热量。

5 结论

根据上述分析,可得出如下结论:

单位质量矿物对 H_3BO_3 吸附的热效应大小顺序为:水锰矿>三羟铝石>钠蒙脱>针铁矿,其中钠蒙脱、三羟铝石表现为吸热效应,水锰矿、针铁矿表现为放热效应。经过空白稀释校正后的热效应 Q_e 与吸附实验的表观热效应 Q_3 符号一致,这说明应用盖斯定律来扣除稀释效应是可行的,在一定程度上可消除由方法所带来的系统误差。

应用双温度测定吸附热,其本身存在一定问题,需从以下几个方面进一步改进:(1)采用精度更高的温度计;(2)采用更有效的分散方法,使悬浮液的稳定性得以加强;(3)采用一种热效应小的搅拌装置,保证两液的充分混匀;(4)整个试验的控温条件有待改善。

参考文献

- [1] 望天志, 吴鼎泉, 万洪文, 等. 微量热法研究漆酶和3,4,5-三羟基苯甲酸的反应. 高等学校化学学报, 1997, 18(5): 786~790. Wang T Z, Wu D Q, Wan H W, et al. Studies on the reaction between laccase and 3,4,5-trihydroxybenzoic acid by microcalorimetry (In Chinese). Chem. J. Chinese Univ., 1997, 18(5): 786~790.
- [2] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 微量热法在土壤胶体吸附金属离子研究中的应用. 华中农业大学学报, 1998, 17(2): 150~153. Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, et al. Application of microcalorimetry on researching adsorption of heavy metal ions on soil colloid (In Chinese). J. Huazhong Agric. Univ., 1998, 17(2): 150~153.
- [3] Zhang Z Z, Low P F, Cushman J H, et al. Adsorption and heat of adsorption of organic compounds on montmorillonite from aqueous solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 59~66.
- [4] 屈景年, 汪存信, 刘训亭, 等. 硼酸与多羟基化合物配位反应的热化学研究. 物理化学学报, 1994, 10(3): 686~691. Qu J N, Wang C X, Liu X T, et al. Thermochemistry studies of the coordination reaction of boric acid with polyhydroxy compounds (In Chinese).

- nese). *Acta Phys-Chim.*, 1994, 10(3):686~ 691
- [5] 朱端卫, 刘永红, 尹业平. 一种测定水合氧化物吸附热效应的新方法. *华中农业大学学报*, 1999, 18(2): 143~ 146. Zhu D W, Liu Y H, Yin Y P. Primary studies on a new method of measuring adsorption heat effect of hydrous oxides to boron (In Chinese). *J. Huazhong Agric. Univ.*, 1999, 18(2): 143~ 146
- [6] Goldberg S, Forster H S, Herick E L. Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils. *Soil Sci.*, 1993, 156(5):316~ 329
- [7] 朱端卫, 石磊, 陈秀红, 等. 土壤硼吸附热及温度对硼滞后解吸特性影响的研究. *土壤学报*, 2000, 37(2): 250~ 256. Zhu D W, Shi L, Chen X H, . The studies on soil boron adsorption heat and temperature effect on properties of boron hysteretic desorption (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37(2): 250~ 256
- [8] Healy T W, Herring A P, Fwersterau D W. The effect of crystal structure on the surface prosperities of manganese dioxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1966, 21: 435~ 444
- [9] Alkinson R J, Posner A U, Quirk J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous eletrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
- [10] Hsu P H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. : Dixon J B. ed. *Minerals in Soil Environments*. Madison, Wisconsin, USA: Soil Sci. Soc. Am., 1977. 93~ 143