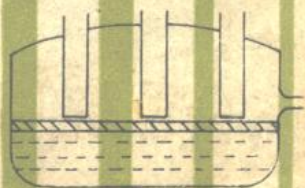
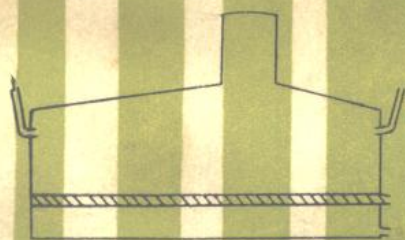


化学冶金学

〔英〕J.J. 摩勒 著

王介淦 罗英浩 译



化 学 冶 金 学

〔英〕 J.J. 摩勒 著

王介淦 罗英浩 译

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书从原子结构和化学键这个根本点出发,全面讲述了冶金过程的热力学、反应动力学、电化学、金属溶液等方面的基本物理化学原理,阐述了这些基本原理在金属的熔化和金属的提取、金属腐蚀和保护各方面的具体应用。全书着眼于讲清物理概念,而不对公式作冗长的数学推导。书中以适当的例题和习题来巩固学习内容。

本书可供从事冶金工业的科技人员及其他有关人员参考,也可作为冶金专业的参考教材。

化 学 冶 金 学

〔英〕J.J.摩勒 著

王介淦 罗英浩 译

*

冶 金 工 业 出 版 社 出 版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

河 北 省 阜 城 县 印 刷 厂 印 刷

*

850×1168 1/32 印张 16 字数 418 千字

1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷

印数00,001~3,200册

统一书号: 15062·4383 定价4.65元

2K452/06 原 序

化学冶金学包括了金属的提取和精炼，液态金属分析，以及金属的腐蚀保护与表面处理。对其中每一个专题的学习，都要求有热力学原理、反应动力学和电化学几方面的知识。以前的化学冶金学教科书，内容主要集中在与提取冶金、有时还有金属腐蚀相联系的物理化学和工艺学上面。本书编入了“键合和周期性”一章，从而把这方面的教材推进了一步。这个内容很重要，因为冶金反应的热力学和动力学主要决定于元素和化合物之间键合的破坏与形成，而这又是以原子结构为转移的。此外，由于废金属再生回收这个问题日趋重要，以及要求冶金专业学生掌握有关金属熔化过程的一般原理，所以本书专列一章扼要介绍金属的熔化和再生回收。

每一个特约作者在给冶金专业学生讲授他特有的专门研究方面都有丰富的经验，因此，编者希望运用这些经验来适当地突出学生所遇到的主要问题方面。

编者设想读者的数学和化学知识水平在GCE“O”与“A”等之间或在TECⅠ到Ⅲ等之间。本书预定作为攻读学士学位的、攻读TEC高级证书的、以及攻读冶金师学会证书的冶金专业学生的一本入门教科书。

本书还可供从事冶金和金属加工工业的科技人员或教学人员使用。

本书目的不是给予读者高度统计性的方法，而是提供基本化学原理的知识，同时指出这些原理在工艺冶金学和腐蚀防护方面的应用。

前五章着重于冶金反应中涉及的基本化学原理。因为编者认为，关于定量热力学及其在工艺冶金学中的应用，这方面的知识往往是学生的主要疑难问题，所以在第二章中每一节末附有计算例题和练习题。后三章着重于化学原理在金属的提取和精炼，金

属的熔化和再生回收，以及金属腐蚀方面的应用。每一章都附有最重要的参考资料或者认为是比较有用的补充读物，以便读者可以扩大他那专题领域的知识面。

编者衷心感谢提供某些图表资料的各位作者和出版者。对书中适当地方提及的和下面其他一些作者和出版者一并致谢。他们同意本书引用其有关资料及数据，这些是：

John Murray出版社，J.G.Stark和H.G.Wallace合编：《化学数据手册》；

Portcullis出版社，P.D.Webster编：《铸造工艺基础》。表7·1引用了其中的资料；

《国际金属评论》第234期，J.J.Moore著“有色金属的再生回收”。第七章引用了该文的数据；

Longman出版社，C.Bodsworth和H.B.Bell合著：《钢铁生产的物理化学》。引用了该书的物理化学和热力学的的数据；

从下述几本书中引用了适当的数据构成 $\Delta G^{\circ}T$ 图（图2·10，2·11，2·12，2·13，6·6，6·10，6·21）：

D.W.Hopkins著：《物理化学和金属提取》，J.Garnett Miller出版社，1954年；化学学会出版，D.J.G.Ives著：《金属提取的原理》；

Pergamon出版社，O.Kubaschewski和L.I.Evans著：《冶金热化学》，1958年；

英国钢铁研究协会——现为协会试验室，英国钢铁协会，Sheffield。

编者十分感激各位专家在改正书中错误方面提出的建议和专门的指导，他们是，A.O.McDougall博士和P.Groves先生（第三，五章），C.Bodsworth教授（第二，四，六章），以及P.Boden博士（第八章）。书中可能出现的任何疏漏当然是由于编者的差错所致。

作者衷心感谢West Bromwich贸易与工艺学院的院长和教员在本书编写中所给予的帮助。

承J.A.Moore夫人和J.Plumb先生帮助绘制图表曲线，E.
Chambers夫人帮助打印原稿，对此谨致谢意。

J.J. 摩勒

书中用的单位和符号

除了热力学应用的压力单位是大气压力以外，本书全部采用国际单位（SI）制。然而，这是许可的，因为现今所用与压力有关的化学量就是以1atm而不是 $1.01325 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ 作为参考的。

对于化学冶金学的数据来说，还没有一组被普遍采纳的符号，因此，本书使用最常用的符号。在某些情况下，同一符号表示几种含义，但是这决不会给读者带来混淆，因为在这样使用的场合，这些含义是不相连贯的。现将所用的符号汇列于下。

A	质量数，面积，指数前因子，德拜-尤格尔方程式和翁萨格方程式的常数
A_m	氧化膜计算中的质量数
a	活度，郎缪尔和塔菲尔方程式的常数，离子尺寸参数（德拜-尤格尔方程式）
atm	大气压（压力）
B	德拜-尤格尔及翁萨和翁萨格方程式的常数，碱度比
b	郎缪尔方程式和塔菲尔方程式的常数
C	热容
C_p	恒压热容
C_v	恒容热容
c	光速，浓度
D	扩散率，扩散系数
d	电子亚壳层
E	能量，电极电位，电动势（emf）
E_A , E_B	活化能
e	电子
e	电子的电荷，亨利互相作用系数
e	氧化膜内的自由电子

F	法拉第常数, 力
f	电子亚壳层
f	逸度, 频率, 亨利活度系数 (摩尔标度)
G	自由能
G*	活化自由能
g	重力加速度
H	焓
h	普朗克常数
I	离子强度, 总电流
i	电流密度
i_0	交换电流密度
i_{-}, i_{+} $\rightarrow, \leftarrow$	分别为阴离子和阳离子所载的电流 分别为阳极反应和阴极反应的速率
i_{pol}	电解抛光中的阳极溶解速率
J	扩散通量 (单位面积的质量流率)
K	电子壳层
K	平衡常数
K_1 到 K_{12}	氧化膜生长中与温度有关的常数
K_c	浓度平衡常数
K_p	压力平衡常数
K_w	水的离子积 (平衡常数)
K_{dist}	分配系数或分配比
k	速率常数, 西华特定律的常数, 波茨曼常数
k_a	吸附速率常数
k_d	脱附速率常数
k_m	传质系数
L	电子壳层
L_e	蒸发 (或汽化) 潜热
L_f	熔化潜热
l	副量子数, 距离

$\ln$	自然对数 ($\log_e$)
M	电子壳层
M	摩尔质量 (分子量), 重量摩尔浓度
m	磁量子数, 质量
N	电子壳层
N	中子数, 放射性核数, 阿佛加德罗数, 摩尔分数
N_0	在时间 0 时的放射性核数
n	中子
n	主量子数, 克分子 (摩尔) 数, 反应的级数
P	总压力
p	电子亚壳层, 质子
p	分压力或蒸汽压, 反应的级数
p_0	饱和蒸汽压
p	纯组元的蒸汽压
Q	分配函数, 电荷
q	热量
R	氢的里德伯格常数, 气体常数, 电阻, 有缓蚀剂的腐蚀速率
R_0	无缓蚀剂的腐蚀速率
r	速率, 半径
S	熵
s	电子亚壳层
s	自旋量子数
T	绝对温度 (K)
T_f	熔点 (熔化)
t	时间
$t_{1/2}$	半衰期
t_-, t_+	分别为阴离子和阳离子的迁移数
U	内能
V	体积

VPN	维氏硬度数
v	速度
W	原子量, 几率
w	重量, 所作的功
x	吸附的量, 反应级数, 距离
y	反应的级数, 氧化膜厚度, 亨利活度系数(摩尔标度)
Z	原子序数, 碰撞频率, 化学(或电化学)当量, 离子上的电荷
$z-, z+$	分别为阴离子和阳离子上的电荷
希腊字母符号	
α	α 粒子, 单相溶液
β	β 粒子, 单相溶液
β^+	β 射线(正电子)
β^-	β 射线(负电子)
Γ	表面超浓度
γ	γ 射线, 原子间距, 表面张力(界面和表面自由能), 拉乌尔活度系数
δ	有效边界层, 在电极-电解质界面的双层厚度
ε	介电系数, 拉乌尔互相作用系数
η	极化(超电压), 粘度
θ	被覆盖的表面的分数
κ	电导率
Λ	摩尔电导
Λ_0	零浓度的摩尔电导
λ	波长, 衰变常数, 离子摩尔电导, 如 λ_A^+
μ	化学位(偏摩尔自由能), 减少的质量
π	常数(3.142), π 键
ρ	电阻率, 密度
σ	分子直径, σ 键
ϕ	绝对电极电位

缩略用语

AE 辅助电极, 如铂丝

HER 氢电极反应, 即 $H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$

IHP 内赫姆霍兹平面

KLA 刃口腐蚀

OHP 外赫姆霍兹平面

PZC 零电荷电位

RDS 速率决定步骤

RE 参考电极, 如甘汞电极

SFE 表面自由能

SCC 应力腐蚀断裂

VCi 挥发性缓蚀剂

VHI 范托夫等温方程

VPI 蒸汽相阻抑剂

WE 工作电极, 即所研究的金属

[] 浓度

[]₀ 初始浓度

□ 离子空位, 如 $Ni^{2+}\square$

⊕ 正空穴, 如 $Ni^{3+}\oplus$

前缀

Δ 函数的变化, 即反应物和产物之间的函数差, 如 ΔG , ΔH , ΔS , ΔU , ΔV

d 函数的极小变化或极小增量, 如 dG , dT , dP , 微分符号

后缀

下列符号用来指定物理状态, 它们放在所指物质化学式的括号内。

g 气态, 如 $H_2(g)$

l 液态, 如 $H_2O(l)$

s	固态, 如 $\text{FeO}(s)$
aq	以有效的无限稀释度溶解于水 (水溶液), 如 $\text{M}^{n+}(aq)$
脚注	
A	原子化, 如 ΔH_A
a	阳极, 如 i_a , E_a , η_a
app	施加的, 如 E_{app}
b	破裂, 如 E_b
c	阴极, 如 i_c , E_c , η_c ; 燃烧 如 ΔH_c
cell	电池, 槽, 如 E_{cell} , ΔG_{cell}
cont	接触, 如 E_{cont}
corr	腐蚀, 如 I_{corr}
crit	临界的, 如 i_{crit} , r_{crit}
D	离解, 如 ΔH_D
dil	稀释, 如 ΔH_{dil}
elec	电子的, 如 U_{elec}
E	电子亲合能, 如 ΔH_E
F	弗拉德, 如 E_F ; 正向反应, 如 r_F
f	生成, 如 ΔG_f
fus	熔化 (适用于熵和焓), 如 ΔS_{fus}
l	电离, 如 ΔH_l
i	间隙离子, 如 Zn^{2+}
L	极限的, 如 i_L
lat	晶格, 如 ΔH_{lat}
M	金属, 如 E_M
m	积分摩尔函数, 如 ΔG_m , ΔV_m
neut	中和, 如 ΔH_{neut}
nuc	核, 如 U_{nuc}
nucleation	成核, 如 $\Delta G_{nucleation}$
ox	氧化, 如 I_{ox} ; 氧化物, 如 V_{ox}

p	极化的, 如 E_p
pass	钝化的, 如 i_{pass}
prods	产物, 如 G_{prods}
R	逆反应, 如 r_R
Res	电阻 (外电路的), 如 E_{Res}
r	热力学可逆的, 如 E_r
reacts	反应物, 如 G_{reacts}
red	还原作用, 如 I_{red}
rot	转动的, 如 U_{rot}
sol	溶解, 如 ΔH_{sol} ; 电解质溶液电阻, 如 E_{sol}
trans	转变 (相变), 如 ΔH_{trans}
total	总的, 如 U_{total}
vib	振动, 如 U_{vib}
vol	体积, 如 ΔG_{vol} , ΔH_{vol}

上角注

A	活化, 如 η^A
C	浓度, 如 η^C
E	超热力学函数, 如 G^E
id	理想热力学函数, 如 G^{id}
m	混合的, 如 ΔH^m
P	产物, 如 C_P^P
R	反应物, 如 C_P^R ; 电阻, 如 η^R
○	压力为热力学标准状态, 如 ΔG°
⊖	任意热力学标准状态, 如 $\Delta G^\ominus$
—	偏摩尔函数, 如 $\overline{G}_{Zn}$
≠	过渡态或活化态

目 录

书中用的单位和符号	Ⅺ
第一章 键合和周期性	(1)
1.1 元素的原子结构	(1)
1.1.1 原子核	(1)
1.1.1.1 人工放射同位素的产生	(3)
1.1.1.2 放射性裂变	(4)
1.1.1.3 放射性同位素在冶金过程中的应用	(4)
1.1.2 原子光谱	(5)
1.1.2.1 玻尔理论 (Bohr theory)	(6)
1.1.2.2 量子数	(7)
1.1.2.3 元素的电子构型	(9)
1.2 元素周期表	(11)
1.3 化学键	(13)
1.3.1 离子键 (电价)	(14)
1.3.1.1 原子尺寸	(14)
1.3.1.2 电离能	(15)
1.3.1.3 电子亲和能	(16)
1.3.1.4 电负性值	(18)
1.3.1.5 离子固体的结构	(19)
1.3.1.6 离子化合物的应用	(22)
1.3.2 共价键	(22)
1.3.2.1 共价分子的形状	(24)
1.3.2.2 多重键	(26)
1.3.2.3 分子间力	(26)
1.3.2.4 有工业意义的共价大结构	(27)
1.3.3 金属键	(29)
1.4 元素周期表的详细研究	(31)
1.4.1 s 组元素	(31)
1.4.1.1 氧化物	(33)

1.4.1.2 氯化物·····	(83)
1.4.2 过渡元素 (d组) ·····	(88)
1.4.2.1 磁性·····	(34)
1.4.2.2 颜色·····	(34)
1.4.2.3 催化性质·····	(36)
1.4.2.4 生成间隙化合物·····	(36)
1.4.2.5 可变氧化态·····	(37)
1.4.2.6 络合物·····	(37)
1.4.2.7 第一过渡系 (Sc到Zn) ·····	(37)
1.4.3 p组元素·····	(41)
第二章 冶金热力学 ·····	(44)
2.1 热化学·····	(44)
2.1.1 放热反应和吸热反应 ·····	(44)
2.1.1.1 反应的标准焓变 ·····	(45)
2.1.2 焓和焓变的计算·····	(51)
2.1.2.1 若干计算题·····	(52)
2.1.2.2 盖斯定律(Hess's law, 反应热总和恒定 定律, 1840年)·····	(53)
2.1.3 反应焓变的测量·····	(57)
2.1.4 温度对焓变的影响·····	(58)
2.1.4.1 热容 (C) ·····	(59)
2.1.4.2 基尔霍夫方程式 (Kirchoff's equation) ·····	(59)
2.2 热力学 ·····	(66)
2.2.1 能量: 化学变化的驱动力·····	(66)
2.2.1.1 热力学第一定律·····	(67)
2.2.1.2 熵: 支配能量变化的第二个因素·····	(73)
2.2.2 自由能: 化学反应的驱动力·····	(80)
2.2.2.1 吉布斯-赫姆霍兹(第二定律)方程式 (Gibbs-Helmholtz equation) ·····	(81)
2.2.2.2 温度对反应可行性的影响·····	(83)
2.2.2.3 计算反应的 $\Delta G^\ominus$ ·····	(85)
2.2.2.4 自由能的计算题·····	(89)
2.2.3 化学平衡·····	(90)

2.2.3.1 质量作用定律·····	(91)
2.2.3.2 进展中的反应·····	(94)
2.2.3.3 活度: 溶液的有效浓度·····	(94)
2.2.3.4 影响平衡位置的因素·····	(95)
2.2.3.5 关于平衡的题目·····	(97)
2.2.3.6 自由能与平衡常数之间的关系·····	(98)
2.2.3.7 冶金过程中的平衡·····	(102)
2.2.3.8 温度对平衡的影响·····	(104)
2.2.3.9 蒸汽压随温度的变化·····	(108)
2.2.3.10 标准自由能-温度关系图在金属提取中的应用·····	(111)
第三章 反应动力学 ·····	(127)
3.1 反应速率·····	(128)
3.1.1 条件对反应速率的影响·····	(128)
3.1.1.1 表面积·····	(128)
3.1.1.2 催化剂·····	(129)
3.1.2 浓度-时间曲线图·····	(130)
3.1.3 动力学和机理·····	(130)
3.2 实验速率定律·····	(131)
3.2.1 反应的级·····	(132)
3.2.2 速率常数·····	(133)
3.2.3 反应分子数·····	(133)
3.2.4 化学计量组成·····	(133)
3.2.5 积分方程式·····	(133)
3.2.5.1 零级反应·····	(134)
3.2.5.2 一级反应·····	(135)
3.2.5.3 二级反应·····	(138)
3.2.5.4 可逆反应·····	(140)
3.2.5.5 连串反应·····	(141)
3.3 反应级数的确定·····	(143)
3.3.1 积分法·····	(143)
3.3.2 微分法·····	(144)
3.3.2.1 起始速率法·····	(145)
3.3.3 半衰期法·····	(146)

3.4 实验技术	(148)
3.4.1 一般原则	(148)
3.4.2 实验技术——概论	(148)
3.4.3 实验技术——详述	(149)
3.4.3.1 重量法	(149)
3.4.3.2 气体体积法	(149)
3.4.3.3 压力法	(149)
3.4.3.4 分析法	(150)
3.4.3.5 放射性法	(150)
3.4.3.6 膨胀法	(150)
3.4.3.7 光密度法	(150)
3.5 动力学和 温度	(151)
3.5.1 阿累尼乌斯方程式 (Arrhenius equation)	(151)
3.5.2 活化能的确定	(152)
3.5.3 势能分布曲线	(154)
3.5.4 温度的影响	(156)
3.5.5 催化作用	(157)
3.6 机 理	(157)
3.6.1 速率决定步骤	(158)
3.6.1.1 扩散控制	(159)
3.6.2 机理解释	(162)
3.7 反应速率 理论	(163)
3.7.1 碰撞理论	(163)
3.7.1.1 碰撞 频率 (Z)	(163)
3.7.2 势能面	(165)
3.7.3 过渡态理论	(165)
第四章 液态金属溶液	(169)
4.1 溶液 和 组成	(169)
4.2 表面和 界面 能	(170)
4.3 溶液热力学	(171)
4.3.1 偏分量和 积分量	(173)
4.3.2 理想溶液和 活度	(175)