

化学冶金学导论

〔英〕R. H. 派克 著

龙正文译

上海科学技术出版社

化学冶金学导论

〔英〕 R. H. 派克 著

龙正文 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是一本基础理论著作,综合物理化学原理和冶金原理研究化学冶金过程。全书共分八章:(一)热力学导论;(二)熵、自由能和化学平衡;(三)溶液;(四)反应动力学;(五)电化学;(六)界面现象;(七)金属提取和精炼;(八)腐蚀和电解沉积。前几章主要阐述物化原理,后几章则着重讨论这些原理在化学冶金领域中的应用。内容较新较广,不但探讨了黑色、有色火法冶金过程,还研究了湿法的浸出、电解提取以及电镀和腐蚀过程。书中对二元系自由能-成分图、 $M-H_2O$ 系E-pH图等都作了深入分析,对多相反应的传质现象、金属表面氧化膜的生成机理、 $BO-SiO_2$ 系炉渣结构等都作了较新的解释。

本书可供大专院校冶金专业师生以及从事冶金科研生产的工程技术人员参考。

AN INTRODUCTION TO CHEMICAL METALLURGY

by R. H. Parker

(International Series on Materials

Science and Technology Volume 26) 2nd ed.

Pergamon Press, 1978

化 学 冶 金 学 导 论

[英] R. H. 派克 著

龙正文 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 8.25 字数 214,000

1982年3月第1版 1982年3月第1次印刷

印数: 1—3,600

统一书号: 15119·2177 定价: (科五) 1.15 元

译者的话

本书系英国 Pergamon 出版社出版的材料科学与技术国际丛书第 26 卷, 作者派克(R. H. Parker)为英国坎帕矿业学院的副院长。1967 年初版, 1978 年修订再版, 译文按再版本译出。

本书作为导论性专著, 能在初版 14 年后未作重大修订而再版, 除其学术内容仍能适应今天的科学技术发展需要外, 更重要的是它能适应冶金学研究的新趋势, 即化学冶金重新得到重视, 一变三十多年来物理冶金的比重远远超过化学冶金的情况。正因为如此, 本书颇受国外冶金学界的重视。

本书内容力图反映化学冶金复苏的新趋势, 重视基础理论, 同时注意吸收新的研究成果, 拓宽化学冶金学知识的应用范围, 有不少独到之见, 有一定参考价值。我们把本书介绍给国内读者, 希望对促进国内化学冶金学的研究以及发展工艺技术, 将有所裨益。

在翻译过程中译者得到了赵禾生同志的热心指导, 并承他审校了译稿, 谨向他表示衷心感谢。同时向支持和帮助了翻译工作的其他同志表示感谢。

限于水平, 译文中错误在所难免, 敬希广大读者批评指正。

译者

1981 年 4 月于宝钢

前 言

在早期冶金学的课程中提炼冶金学和冶金分析占有很大的比重。但是随着物理冶金学的发展,在许多课程中化学冶金的内容几乎全部被取代了;因而提炼冶金学常作为一门非主要学科来讲授,这就不可避免地导致只重视工艺过程的操作实践,而忽视其基本原理的现象。在将来相当长的时间里,我们还将继续受到这一传统观念的影响。不过随着科学技术的发展,金属腐蚀和表面处理的重要性不断增长,高温系统实验技术日趋完美,并且物理冶金学家也越来越认识到掌握化学热力学和化学动力学应用知识的必要性,所有这些已导致了化学冶金学的复苏,化学冶金学已恢复了本来面目,重新作为一门对冶金系学生讲授的主课,而不再是一种用来填补学时空隙或者作为各门课程的补充内容的综合知识了。关于从事金属提炼的冶金工作者具有完整的化学冶金学理论基础的重要性,理查森(F. D. Richardson)教授1964年11月在英国钢铁协会的第十六届哈特菲尔德(Hatfield)纪念讲座上已作了充分的阐述。

本书是作为物理化学的导论而编写的,适用于大专选修科、大学冶金专业、工业专门学校的学生,并可供攻读冶金学位的研究生参考。作者还希望,本书对那些受过其它的专业训练而目前在从事冶金工作的专业人员,以及那些为冶金工作者讲课的化学讲师们也能有所帮助,使他们熟悉冶金工作者所强调的化学方面的某些内容。本书读者应具有大致相当于普通技术学校高年级学生的化学、物理和数学的知识水平;至于物理学和无机化学中的某些专题知识,例如气体分子运动学理论、原子结构和过渡元素化学,读者应参考其它相应的教科书。

本书前几章阐述基本原理,后几章则讨论这些原理的某些具

前 言

体应用。为了表明其学术价值和历史作用,书内参考文献注明了物理化学的某些定律或原理的发表日期和创立者姓名。那些有进一步阅读价值的文献都列于每章之后,它们对冶金工作者来说是最重要的重要著作,或者是公认的资料和数据来源。读者若欲寻求有关某个专题的完整的论述,则还应阅读其它专著,因为本书的意图只是提出某种见解,而不是起资料汇编或基础理论书的作用。作者希望本书列出的某些值得进一步阅读的文献资料能满足那些有志于在化学冶金领域里进行更广泛深入研究的读者的需要。

本书尽可能采用“英国标准 1991: 第一部分: 1954”(包括标准颁布后各次修订的内容)推荐的符号和缩写,因为在本学科中符号按标准统一是极为重要的。

作者向有关人士,特别是洛塞汉姆工艺技术学院和歇菲尔德工艺技术学院(Rotherham and Sheffield)的研究生和同事们表示感谢,他们的建议和鼓励使作者认识到了编写本书的必要性和价值。同时感谢在本书中引用了其图表和数据的一些原著作者以及所列参考文献的作者。最后还要感谢为本书初稿打字的 J. 维兰诺维斯(Vellenoweth)女士和给作者鼓励与指导的 P. W. 霍普金斯(Hopkins)先生。

再 版 前 言

本版结合采用国际单位制单位(The International System of Unit)进行了修订。

符号和缩写

本书尽可能采用了 1954 年的英国标准 1991 第一部分 (包括其后各次修订的内容) 所推荐的符号和缩写。

A	频率因素; 面积	k	速度常数
a	拉乌尔活度	k_m	传质系数
C	热容 (通常为摩尔热容)	L_t	相变热
C_p	恒压热容	L_v	蒸发热
C_v	恒容热容	L_f	熔化热
c	浓度; 比热	L_s	升华热
D	扩散系数, 扩散率 (分子扩散)	l	长度
D_m	涡流扩散系数	M	原子量; 分子量
E	活化能; 电极电位; 电动势	m	质量
E_D	扩散活化能	N	阿伏伽德罗常数
e	亨利相互作用系数/参数	N	分子数
F	法拉第常数	n	摩尔数; 反应级数
F	力; 功函; 赫姆霍兹自由能 (又称等容位)	P	几率因子 (或称方位因子)
f	亨利活度系数	P	压力; 系统的总压力
G	吉布斯自由能 (又称等压位)	p	分压; 蒸气压
g	重力加速度	Q	电荷
H	热函 (或称焓)	q	系统吸收的热量
h	普朗克常数	q_p	恒压下系统吸收的热量
h	高度; 亨利活度	q_v	恒容下系统吸收的热量
I	电流	R	气体常数
i	电流密度	R	电阻
J	质量通量	r	半径; 电荷间距
K	平衡常数	r_c	临界半径
k	玻耳兹曼常数	S	熵
		T	绝对温度

t	时间; 迁移数	γ	界面能; 界面张力; 拉乌尔 活度系数; 热容比值
$t_{1/2}$	半衰期	δ	有效边界层厚度
$T.P.$	分散能力	ϵ	介电常数
U	内能	e^-	一个电子的负电荷——电 极反应方程式用
U_0	晶格能	ϵ	拉乌尔相互作用系数/参数
u	离子淌度(速度)	η	超电位
V	容积; 电压差	θ	接触角
V_D	分解电压	κ	比电导, 电导率
v	速度; (容积)	Δ	当量电导
W	热力学几率; 附着功或内聚 功	Δ_0	无限稀溶液的当量电导
w	体系做的功	Δ_{x^+}	x^+ 离子的当量电导
x	原子百分率; 离子百分率; 摩尔分数	Δ_m	摩尔电导
y	氧化膜厚度	μ	化学位
Z	碰撞次数	Φ	逸度
z	离子化合价	ρ	密度; 比电阻, 电阻率
α	离解度(亦称电离度)	ψ	粗糙度因素
Γ	单位表面上溶质过剩浓度		

上角标记

0	热力学性质的标准值(ΔG^0), 变量(c_A')的平衡值	E	过剩摩尔量($\bar{G}_A^E$)
ΔG^M	混合物的积分自由能(ΔH^M , ΔS^M 等)	I	理想摩尔量(G^I)
—	偏摩尔量($\bar{G}_A$)	*	活化络合物的生成反应有关 的热力学变量(ΔG^*)

下角标记

G, L 或 S	作化学分子式的附标, 分别表示固态, 液态或 气态	$\lg x$	x 的以 10 为底的对数
aq	作化学分子式的附标, 指明该物质为溶液	$^{\circ}\text{C}$	摄氏温度
$\ln x$	x 的自然对数	K	绝对温度(开尔文温 度)
		J	焦耳
		e.m.f.	电动势

cal 卡
kcal 千卡
V 伏
A 安培

g 克
Å 埃
mole 摩尔

() 或 [] 括在化学分子式外, 在渣/金属反应中, 分别表示渣相和金属相

目 录

译者的话

前言

再版前言

符号和缩写

第一章 热力学导论..... 1

1-1 绪言..... 1

1-2 能..... 1

1-3 热力学第一定律..... 2

1-4 气体膨胀: 热力学变量..... 3

1-5 热力学可逆变化..... 6

1-6 “热函”或“焓”..... 8

1-7 气体膨胀: 最大功..... 9

1-8 热容: 温度-热函变化的关系..... 9

1-9 热化学及其在冶金中的应用..... 12

1-10 量热实验技术..... 22

参考文献..... 25

第二章 熵、自由能和化学平衡..... 26

2-1 绪言..... 26

2-2 热力学第二定律的统计学特性..... 27

2-3 熵函数的一个不同解法: 循环过程..... 30

2-4 有关熵的一些热力学关系式..... 34

2-5 熵的实验测定..... 37

2-6 化学反应的推动力..... 38

2-7 自由能..... 41

2-8 有关吉布斯自由能的一些热力学关系式..... 42

2-9 化学平衡: 平衡常数..... 44

2-10 控制气氛	47
2-11 平衡常数和化合物的稳定性	48
2-12 用反应物和产物的浓度表示的反应自由能变化: 范特荷夫等温方程式	50
2-13 反应平衡常数和温度之间的关系: 范特荷夫等容方程式和 克劳修斯-克拉普朗方程式	54
2-14 自由能变化的实验测定	57
参考文献	58
第三章 溶液	59
3-1 绪言	59
3-2 理想溶液: 拉乌尔定律	60
3-3 与拉乌尔定律的偏差	62
3-4 活度	63
3-5 亨利定律和稀溶液: 改变标准状态	65
3-6 活度的实验测定	68
3-7 添加溶质对原二元溶液溶质活度的影响: 相互作用系数	69
3-8 混合自由能	71
3-9 正规溶液	71
3-10 偏摩尔量	73
3-11 吉布斯-杜亥姆方程式	74
3-12 剩余积分摩尔量和剩余偏摩尔量	77
3-13 自由能-成分曲线在合金体系研究中的应用	78
参考文献	83
第四章 反应动力学	84
4-1 绪言	84
4-2 反应物质浓度的影响	85
4-3 反应速度与反应物浓度的定量关系式	87
4-4 反应级数和速度常数的测定	89
4-5 可逆反应	91
4-6 温度对反应速度的影响	92
4-7 反应动力学理论: 碰撞理论	95
4-8 活化络合物	97
4-9 绝对反应速度理论	100
4-10 单分子反应	102

4-11 催化作用	102
4-12 扩散作用	105
4-13 固体状态下的扩散	107
4-14 冶金体系的反应动力学	109
参考文献	109
第五章 电化学	111
5-1 绪言	111
5-2 电解质	111
5-3 电解	118
5-4 电解质溶液的电导	121
5-5 电极反应的热力学	124
5-6 电极电位; 加伐尼电池	126
5-7 两种电解质溶液间的接界电位; 电池符号表示法	129
5-8 电池电动势和电极电位的测量	130
5-9 还原和氧化电位; 标准电极电位序	134
5-10 浓差电池	137
5-11 采用适当的电池通过测量电动势确定热力学变量	139
5-12 电极过程的动力学: 极化作用	140
5-13 极化效应、分解压、放电电位	144
参考文献	146
第六章 界面现象	147
6-1 绪言	147
6-2 表面能和表面张力	147
6-3 气/液界面以外其它界面的界面能: 三相界面	151
6-4 吸附	158
6-5 成核	164
6-6 多相反应的传质	172
6-7 蒸发	179
参考文献	181
第七章 金属提取和精炼	183
7-1 绪言	183
7-2 炉渣	184
7-3 氧化物的还原	188
7-4 热预处理	199

7-5 硫化物的冶炼	204
7-6 卤化物的优点	205
7-7 优先氧化精炼	207
7-8 湿法冶金过程	212
7-9 电解	217
参考文献	221
第八章 腐蚀和电解沉积	224
8-1 绪言	224
8-2 氧化膜	224
8-3 液体介质中物质的腐蚀趋势	231
8-4 液体介质中物质的腐蚀速度	237
8-5 防腐蚀	241
8-6 电解沉积	243
参考文献	247

第一章 热力学导论

1-1 绪 言

按字典中的定义,热力学是“讨论热和机械功关系”的科学。不过,其更实用的定义则是研究随化学变化和物理变化所发生的能量转变,也就是说通过对能量转变的研究,使得由实验测定的定律能够根据某些基本原理推导出来,并且有助于预测尚未观察到的变化。然而,热力学仅研究体系变化的始态和终态而不涉及这些状态变化的机理或变化速度,后者是反应动力学研究的专题(指所发生的变化是化学反应),将在第四章中讨论。

在 18 世纪末期,鲁姆福特(Rumford)证明了机械功可转变成热能。在 19 世纪中叶,焦耳(Joule)观察到热能与其所做的机械功之间存在一定的数量关系,并由此建立了“热功当量”。此后,许多科学工作者为热力学这门科学的发展作出了贡献,其中有数学家、物理学家和化学家。然而,也只是到了近代,由于高温试验技术得到了令人满意的发展,热力学才成功地被应用于冶金领域中。其直接结果是发展和改进了金属提纯和精炼的方法,这种应用又加深了人们对相图、腐蚀现象以及诸如合金脱溶分解之类的物理现象的认识。

1-2 能

根据能量可以被转换成可测量的机械功这一事实,物体所具有的能量可以定义为该物体做功的能力。我们已经看到机械功能够转换成热能,许多其它形式的能量如电能、化学能和表面能、位能和动能等,亦可以互相转换。

1 牛顿的力沿其作用方向移动 1 米距离所做的功被用作能量

的基本单位,称为1焦耳(1牛顿是使1公斤质量的物体产生1米/秒²加速度所需要的力)。卡(卡路里)是许多教科书和论文中广泛应用而国际单位制并不承认的热量单位,其值等于4.184焦耳,也是把1克水的温度从14.5°C升高到15.5°C所需要的热量。

1-3 热力学第一定律

热力学第一定律是一个根据经验总结出来的定律,它是能量守恒法则在热力学上的应用和发展;所谓能量守恒是指在不存在质量和能量转换的条件下,能量既不能创造,也不能消灭,它只能从一种形式转化成另一种形式。焦耳的热功当量与热力学第一定律的一致性是用能量守恒法则解释的。根据这一法则,想要创造一种既对外作功而又不消耗与其相当的能量的机器是不可能的。因此,为了熔化一定量的金属,就必须供给由燃料燃烧或者由电能产生的一定量的能量。

热力学所定义的“体系”是指作研究对象的任何物质,它是由一定量的一种或多种指定的物体所组成。体系有能与之进行能量交换的“环境”,并且将体系和它的环境看作是不能与任何其它体系交换能量的隔离体系。例如,如果将加热炉中的钢坯看作为这种体系,则钢坯的环境不仅包括炉子本身,而且还包括炉内和炉外的气氛,设置炉子的地面以及其它能直接或间接地与钢坯进行适量的能量交换的物体。

因此,热力学第一定律表明:即使其能量可以从一种形式转变成另一种形式,一个体系及其环境的总能量保持不变。

现在,以 U 来代表体系和环境的总能量,它可以是动能、电能、转动能、振动能或者除位能以外的任何其它形式的能量,并假设它是常数。 U 称为体系的内能或者内在能,其值通常是无法确定的,因为测量实际体系所具有的各种形式的内能都是很困难的。但这点并不重要,因为我们研究的是能量的变化,而这是可以测定的。例如,如果由于温度变化,体系从状态 A 变化到状态 B ,那么我们说内能的变化等于终态的内能 U_B ,减去始态内能 U_A ,或

$$\Delta U = U_B - U_A \quad (1-1)$$

式中: ΔU 表示 U 的有限变化量。在热力学中, 对 ΔU 的取号已按习惯作出规定, 即如果体系的终态内能大于始态内能, 则 ΔU 取正值; 反之, 如果体系失去能量, 则 ΔU 取负值。为了避免混乱, 此取号规定在整个热力学应用中都应一致。但是往往由于观察者感到热(它只是环境的一部分而不是所研究的体系), 于是就认为有热量产生, 而错误地将热能变化视为正值。所以对于体系能量的变化, 其符号的选择应从体系而不是它的环境的角度考虑, 体系任何的能量损失, 例如造成观察者产生热感的能量变化, 都必须用负号表示。又如利用盐溶液吸热反应等方式冷冻混合物, 对于冷冻混合物体系来说, 其内能变化应是正的, 并且根据热力学第一定律, 体系和环境之间有数量相等而符号相反的能量变化, 冷冻混合物吸收了热量, 则环境就被冷却了, 其能量变化应取负值。

对只存在两种能量变化形式——热和机械功的体系, 则热力学第一定律可用数学式表示。例如, 如果对气体加热, 则由于吸收了热量, 气体就有可能因膨胀反抗外压力而做机械功; 反之, 如果冷却气体, 则在外来功作用下, 气体被压缩, 于是有热能损失。

如果以 w 代表体系所作的功, q 为系统所吸收的热量, 则

$$\Delta U = q - w \quad (1-2)$$

根据热力学第一定律, ΔU 代表体系中由于热和机械能的变化所引起的内能变化。在应用如(1-2)式等的方程式时, 应该注意用相同的单位表示所有的能量项。如果 ΔU 用“卡”表示, 则 w 的单位应该按热功当量从机械能单位换算为热能单位。如果采用国际单位制, 则焦耳是所有能量的通用单位, 于是在这方面就不会遇到任何问题。

1-4 气体膨胀: 热力学变量

如将气体看成是理想气体, 则测量给定物理变化所作的功可利用理想气体方程式(见参考文献 [1], p. 193):

$$PV = RT \quad (1-3)$$