

目 录

(上)

第一章 误差计算和实验数据处理

- § 1. 实验误差的来源
- § 2. 误差的表示方法
- § 3. 有效数字与计算规则
- § 4. 可疑观测值的捨弃
- § 5. 间接测量中的误差
- § 6. 实验数据列表表示法
- § 7. 实验数据图形表示法
- § 8. 实验数据方程表示法
- § 9. 插值法

第二章 高温的获得

- § 1. 获得高温的一般方法
- § 2. 电阻加热法
 - 1. 常用的电热材料及特性
 - 2. 电热体的表面负荷
 - 3. 绝热材料
 - 4. 实验室用管式炉
 - 5. 电阻炉制作计算举例

第三章 温度及其测量方法

- § 1. 温标及温度的测量方法
- § 2. 热电偶高温计
 - 1. 热电偶的工作原理

2. 热电偶材料
3. 热电偶的绝缘管与保护管材料
4. 铠热电偶
5. 热电偶的检定
6. 热电偶的使用及其误差
- § 3. 辐射式高温计

第四章 实验室用耐火材料

- § 1. 选择合适的耐火材料的重要性
- § 2. 耐火氧化物材料
- § 3. 复合氧化物耐火材料
- § 4. 石墨和碳化物耐火材料
- § 5. 氮化物耐火材料
- § 6. 硼化物耐火材料
- § 7. 硫化物耐火材料
- § 8. 高熔点金属容器
- § 9. 金属陶瓷
- § 10. 耐火氧化物制品的成型和烧结方法
- § 11. 某些常用耐火物制品性质及制备
- § 12. 结论

第五章 真空技术

- § 1. 真空的获得及真空泵
 1. 真空泵的主要技术性能
 2. 机械真空泵
 3. 蒸汽流泵
 4. 表面吸附泵

- § 2. 真空测量——真空计
- § 3. 真空的检漏技术
- § 4. 真空管道, 阀门及其它附件
- § 5. 真空系统和真空设备

第六章 气体净化及气氛控制

- § 1. 概述
- § 2. 气体的制备, 保存和安全使用
- § 3. 气体净化的基本方法
- § 4. 常用气体净化剂
- § 5. 常用气体的净化方法
- § 6. 气体流量的测定
- § 7. 定组成混合气体的配制
- § 8. 关于装置中气体的置换问题

第七章 量 热

- § 1. 基本概念
- § 2. 量热计的分类及一般构造
 - 1. 量热计分类
 - 2. 液体量热计
 - 3. 固体量热计
 - 4. 等温量热计
 - 5. 双子量热计
 - 6. 高温量热计
- § 3. 近代量热方法的基本原理
- § 4. 量热计热当量的标定
- § 5. 量热学中的温度测量

- § 6. 外套等温法量热实验与热交换改正值的计算
- § 7. 温度控制及绝热条件的获得
- § 8. 减少热交换的方法
- § 9. 量热误差
- § 10. 溶解热的测定
- § 11. 用弹式量热计测定燃烧热
- § 12. 热容的测定
- § 13. 混和热的测定
- § 14. 量热方法的比较

第八章 固体电解质原电池及其在冶金物理化学研究中的应用

- § 1. 引言
- § 2. 电动势法在测定化学反应热力学函数上的应用
- § 3. 电动势的测定方法
- § 4. 保证电池可逆的条件
- § 5. 固体电解质电池的工作原理
- § 6. 固体电解质
- § 7. 参比电极
- § 8. 被测电极
- § 9. 电极引出线
- § 10. 固体电解质电子导电性的修正及特征氧分压的测定
- § 11. 用固体CaS做电解质的硫浓差电池
- § 12. 电动势测量时应当注意的问题
- § 13. 电动势测定的误差问题
- § 14. 固体电解质电池在冶金物理化学研究中应用举例
- § 15. 用固体电解质已研究过的工作概况

§4 电动势法在测定化学反应的热力学函数上的应用

用电动势法测定化学反应的热力学函数，首要的条件要求原电池是可逆的。因为只有可逆的情况下测定的数值才有确定的意义。

可逆电池的条件是：

1. 电池与一个外加的反电动势并联，当外加反方向的电动势小于或超过电池本身电动势一个无限小的数值时，电池内的反应可向正、反两方向进行，也就是说电池中的化学变化是可逆的。

2. 电池工作时，符合 $E_{\text{内}} - E_{\text{外}} = \delta E$ 的条件，不论是放电或充电时所通过的电流都十分微小，电能不会变为热，即能量的变化也是可逆的。

总的说，可逆电池就是要求物质和能量的变化都是可逆的，如果能够把放电时所放出的能量全部储存起来，则用这些能量进行充电，就恰好可以使体系全部恢复原态。

在可逆反应中，一些热力学函数的变化及平衡常数 K ，活度等与电池电动势的关系如下：

1. ΔG 与 E 的关系

对于一个可逆反应，当恒温恒压时

$$-\Delta F = W \quad \Delta G = -W$$

体系 ΔG 的减少值等于体系对环境所做的最大有用功。

现在反应是在电池中进行，因此有用功就是电功，此功等于体系自由能的减少。电功等于电动势与所输出电量的乘积，即

$$\Delta G = -W = -QE = -nEF \dots (1)$$

式中 n — 发生化学反应的物质克当量数，即得失电子数，

F — 法拉第常数，等于 96500 库伦。

E — 电池电动势，伏特。

此处，功的单位是焦耳，将焦耳变成卡时

1卡 = 4.184 焦耳, 所以

$$\Delta G = -\frac{96500}{4.184} nE \text{ (卡)}$$

$$= -23066 nE \text{ (卡)}$$

因此, 知道 n 值, 测出电池的电动势, 就可以直接计算化学反应的自由能变化。

如果, 我们要研究一个化学反应的标准自由能的变化和温度的关系就应测定几个不同温度下电池反应的电动势, 求出相应的 ΔG° 值, 然后解联立方程或用图解法即可求得。

2. ΔH 与 E 的关系

因为 $\Delta G = -nEF$ 所以 $\frac{d\Delta G}{dT} = -nF \frac{dE}{dT}$

又因 $\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

所以 $-nEF = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}$

$$\Delta H = -nEF - T \frac{d\Delta G}{dT} = -nEF + TnF \frac{dE}{dT}$$

$$= nF \left(T \frac{dE}{dT} - E \right) \dots (3)$$

对大部分冶金反应来讲, 当温度范围小于 100°C 时, 电动势的温度系数是一个常数, 所以反应的热效应和温度的关系可以用下式表示:

$$\Delta H_T = n23066 \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \times \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} - \frac{E_2 + E_1}{2} \right) \dots (4)$$

在实际实验时, 一般每隔 50°C 左右, 测一个电动势值, 然后利用上式即可求得反应的热函变化。

3. ΔS 与 E 的关系

同以上类似的推导即可得出 ΔS 与 E 的关系:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} = 23066 n \frac{dE}{dT}$$

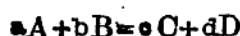
在温度间隔不大时

$$\Delta S_T = 23066 n \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} \text{ 卡/度} \dots\dots (5)$$

所以, 根据几个不同温度下的电池电动势值, 即可算出反应的熵变。

4. 反应的平衡常数及活度与 E 的关系

将 ΔG 与 E 的关系式代入 ΔG 与 K 的关系式, 可以得出 K 与 E 的关系, 对反应



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\therefore E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\text{即 } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \dots\dots (6)$$

$$\text{因为 } E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

所以如各物质的活度都为 1, 则 $E = E^\circ$ 由电池电动势即可求出反应的平衡常数, 如有的物质活度不为 1 时, 根据关系式(6)也可以求出某一组元的活度。

§3. 电动势的测定方法

在物理和物理化学中已经讨论过用电压表直接量不出电动势。如图 1. a 所示。因电池有内阻 r ，故在测量时，电流经内阻产生电压降 Ir 。所以电压表上的读数是端电压 V ，不是电动势 E 。

$$V = E - Ir$$

要想测出 E ，必须使 $Ir \rightarrow 0$ ，我们知道 r 是客观存在的，由电解质性质等决定，是不能消除的，所以必须设法使 $I \rightarrow 0$ 。只有在没有电流通过时的电位差才是电池真正的电动势。设 R_0 为外阻。

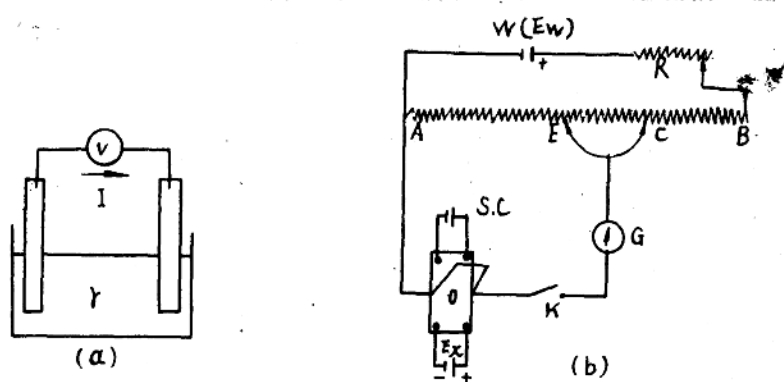


图 1.

图 1. a

b. 对消法测定电动势的示意图

根据欧姆定律

$$E = (R_0 + r)I$$

若只考虑外电路时

$$V = R_0 I$$

两式中的 I 值相等，所以 $\frac{V}{E} = \frac{R_0}{R_0 + r}$ 若 R_0 很大， $I \rightarrow 0$ ， r 可忽略不计，则 $V \approx E$ 。

用电位差计测定电池的电动势便是根据上述原理。在外电路上加一个

方向相反的电动势，以对抗原电池的电动势。此时相当于是在 R_0 为无限大的情况下进行测定，外电路上差不多没有电流通过。这种方法叫做对消法。

对消法测定原电池电动势的线路如图1. b所示。 W 为工作电池，其电动势为 E_W ， R 为可变电阻，用以调节 A 、 B 两点的电位差，当 $ABR E_W$ 线路中的总电阻改变时， A 、 B 两点间的电位差也随着改变。

$S \cdot O$ 为标准电池，在一定温度下具有稳定的和已知的电动势。 E_x 为待测电池的电动势， D 为轮换开关。当刀向上时与 $S \cdot O$ 相通，当 D 向下时与 E_x 相通。 K 为电键， G 为检流计， AB 是均匀的电阻丝，在 AB 上按导线长度比例直接注明伏特数测量时先使 D 向上，以接通 $S \cdot O$ ，调节可变电阻 R 直到检流计中无电流通过，这是 A 、 B 两点的电位差正好是标准电池的电动势值，这样就校正了 AB 上的读数。然后再使 D 向下接通 E_x ，即可测得电池电动势值。

按照测定所要求的精确程度，可以应用不同规格型号的电位差计。测定电动势要用高电势直流电位差计（也叫做高阻电位差计），即量程宽一些的，以使得大小电动势值都能测定。

我们国家生产有多种规格型号的高电势直流电位差计。精密的有下列几种型号：

型号将来可能改变，主要看准确度等级。如果实验要求的精确度不是太高，可以选用0.05级或其它级的。如要连续测定电动势的变化。可以选用自动记录的电子电位差计，但是因为电子电位差计刻度比较粗，用它来测定热力学数据是不合适的。

§4. 保证电池可逆的条件

我们在本章开始时已经谈过，要用电动势法研究热力学问题，电池必须是可逆的。即把要研究的反应，设计成一个可逆电池，使其在电池中进行。这就要求电池本身的结构有进行可逆过程的可能性。如我们所熟悉的

型 号	准确度等级	测量范围	配检流计 (要求低阻值的)
UJ 25	0.01级 ($\pm 0.01\%$)	1.911110伏 至 1 微伏	型号 AC15/2 分 度值 1.5×10^{-9} 安/ 分度
UJ 21	0.01级	2.111110伏 至 1 微伏	
UJ 24	0.02级 ($\pm 0.02\%$)	1.61110伏 至 10 微伏	
308-1	0.02级	1.21110伏 至 10 微伏	

的例子：要想研究 $Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Cu + Zn^{++}$ 过程的热力学，电池应当为 $Zn | Zn^{++} || Cu^{++} | Cu$ 形式，而不应当为 $Zn | H_2SO_4$ (或 $CuSO_4$) $| Cu$ 形式，因后者为不可逆电流无法测定热力学函数。

除了电池本身构造的内在因素以外，还应注意下面几点保证电池可逆的条件：

1. 电极和电解质原料应当很纯

“因为每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着”，杂质的存在常常要形成付反应和局部电池，影响电池电动势，所以原料应当很纯，气体应当经过净化处理，石墨应当真空脱气最好选用光谱纯的。熔盐应当仔细脱水。

2. 电池各组成部分之间应当互不发生反应或互不溶解。

电极、电解质和容器之间，电极和引线之间以及各材料和气氛之间如发生相互作用，产生付反应，会造成电极和电解质组成发生变化，使电极电位改变，从而引起电池电动势之变化，使结果产生误差。所以，电池各组

成部分之间应当互不发生反应或互不溶解。因此在设计电池时应当先进行热力学估算或查看相图等，必要时应当进行一些初步试验，试验后对有关材料进行物相鉴定和化学分析查看相互间有无反应。

高温下，各物质之间总不免多少要发生一些作用，所以总要使实验产生一定的误差。

如果气氛有影响，可以在惰性气氛或真空下操作。

3. 测量电动势时，尽量避免物质迁移

在测量电动势过程中，应当尽量少让电流通过，否则由于电池中有物质迁移，会改变电极或者电解质的情况，使电池短时间处于不可逆状态，电动势不稳定。所以在平衡内外电动势时，开关应短暂接触。

综合以上讨论，只要电池设计合理，原料纯净，尽量避免各成分之间相互作用以及正确的测量操作，再加上外界条件—温度控制得准确，是能够得到反映客观规律的可靠结果的。

以上几节所叙为电池电动势测定的共同性问题，即矛盾的普遍性问题。这是用各种电池测定电动势的共同基本知识。是我们应当知道的。在此基础上我们将着重讨论一种新近发展起来的电池—固体电解质电池，这类电池有它自己的特殊性。

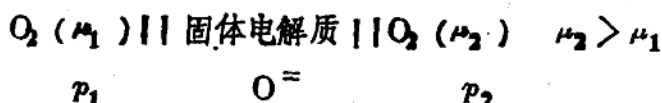
§5. 固体电解质电池的工作原理

研究熔盐和某些低熔点合金体系所需温度不太高，一般不超过 800°C 左右，电极材料和电解质之间的作用不大，坩埚材料熔也易解决，而炉渣，钢液等需 在高温下研究，电池各部分之间总不免要相互作用，尤其电极和熔渣之间，熔渣和坩埚材料之间往往作用明显，给电动势测量带来误差。所以，很早以来，人们就想利用固体电解质代替熔体电解质，并发现某些氧化物固体在高温时有离子导电现象。但是固体电解质电池真正得到发展还是近 20 余年的事。现已逐渐地应用于冶金生产及物理化学各方面的研究工作中。

固体电解质电池工作原理。

固体电解质电池应用最广的是氧浓差电池，这种电池和其它电池一样，是由两个半电池组成，一个是已知氧分压的参比电极，另一个是未知氧分压的待测电极，中间用固体电解质连接。由于两个半电池的氧分压不同，而固体电解质又是一个氧离子导体，所以两极之间产生电动势，由测定的电动势就可计算有关的热力学量。

氧浓差固体电解质电池形式如下。



$\mu_1 (\text{O}_2)$, $\mu_2 (\text{O}_2)$ 氧化极, 还原极氧的化学位

p_1 , p_2 氧化极, 还原氧的分压

化学位 μ 是物质传递的推动力，氧要从化学位大的状态转移到化学位小的状态，最后使体系的化学位相等。 $E = \frac{1}{nF} \int_{\mu_1 (\text{O}_2)}^{\mu_2 (\text{O}_2)} t_{\text{氧离子}} d\mu (\text{O}_2)$

而假设 $t_{\text{氧离子}} \approx 1$

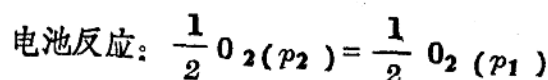
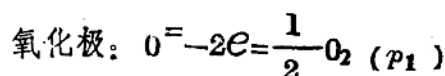
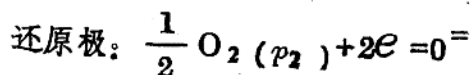
$$\text{所以 } E = \frac{1}{nF} (\mu_2 (\text{O}_2) - \mu_1 (\text{O}_2))$$

$$= \frac{1}{nF} (\mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln p_2 - \mu_{\text{O}_2}^0 - RT \ln p_1)$$

$$= \frac{1}{nF} (RT \ln \frac{p_2}{p_1})$$

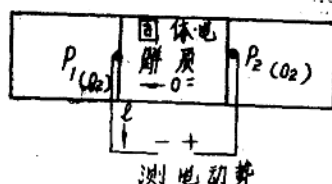
$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} \dots\dots\dots (7) \quad (\text{因 } E \text{ 为正值, } \therefore p_2 \text{ 应} > p_1)$$

电极反应为：



可以看做 O_2 从高氧分压部分向低氧分压部分迁移。参比电极的 p_{O_2} 可以大于或小于被测电极的 p_{O_2} 。若 p_{O_2} 参比已知，按式(7)即可计算被测的 p_{O_2} 。

上电池的离子和电子的运动方向为：



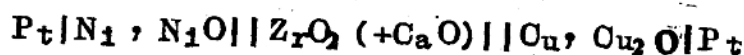
这种电池是无接界的浓差电池。用 ∇ 表示。

下面通过两个例子来说明电池的工作原理和如何计算热力学量。

例 1：测定氧化物的生成自由能 [1], [2], [3]

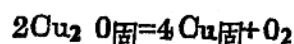
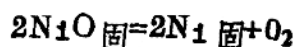
例如求低价铜的氧化物 Cu_2O 的生成自由能，可以用已知生成自由能的 N_2O 和 N_2 粉的混合物做为参比电极，用 $ZrO_2 (+CaO)$ 做固体电解质，用 Pt 做为电极引线。

电池为：



固体电解质可为管状或片状（嵌在石英管或其它管的一端）的或其它形状的。参比电极的混合粉末紧压在固体电解质的一端，（如装在管内），被测电极的混合粉末紧压在固体电解质的另一端（如压在管外端），将两个极用固体电解质隔开，用铂片做为接点，铂丝做为引线。电池装置示意图如下。图 2

将整个电池放在炉内，抽空。充氧，并加热到一定温度。在高温下氧化物要分解，在一定温度下产生一定的氧分压。



平衡氧分压与两种氧化物的生成自由能关系为：

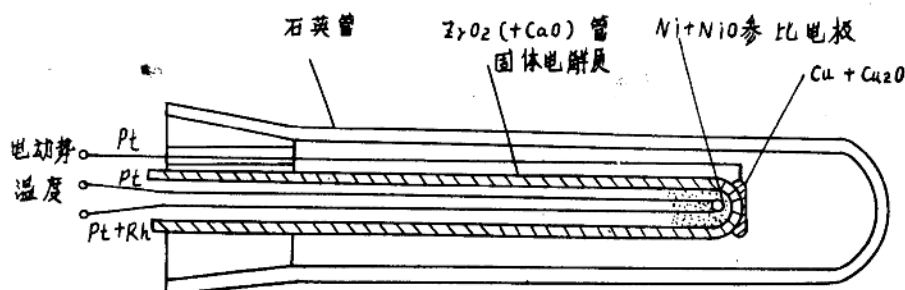


图2.

$$-\Delta G^{\circ}_{NiO} = -RT \ln P_{O_2} \text{ (参比)}$$

即 $\Delta G^{\circ}_{NiO} = RT \ln P_{O_2} \text{ (参比)}$

$$-\Delta G^{\circ}_{Cu_2O} = -RT \ln P_{O_2} \text{ (待测)}$$

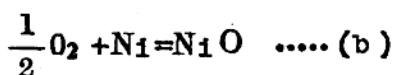
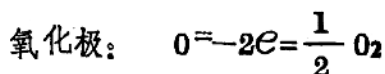
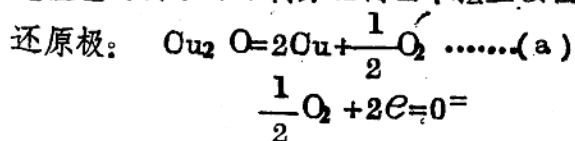
即 $\Delta G^{\circ}_{Cu_2O} = RT \ln P_{O_2} \text{ (待测)}$

两边电极氧化物的分解压不同，而构成氧浓差电池，因 P_{O_2} 待测 > P_{O_2} 参比

$$\therefore E = \frac{BT}{nF} \ln \frac{P_{O_2} \text{ (待测)}}{P_{O_2} \text{ (参比)}}$$

P_{O_2} (参比) 已知，代入上式，即可求 P_{O_2} (待测)，从而可以计算出待测氧化物的标准生成自由能。

此值也可以不计算氧分压而由下法直接由电动势值计算：



电池反应: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Ni} = 2\text{Cu} + \text{NiO} \dots\dots(c)$

因为 $\Delta G^\circ(c) = -nEF$ $\therefore$ 由电动势 E 可计算出 $\Delta G^\circ(c)$

又因 $\Delta G^\circ(c) = \Delta G^\circ(a) + \Delta G^\circ(b)$ $\Delta G^\circ(b)$ 已知

所以 $\Delta G^\circ(a) = \Delta G^\circ(c) - \Delta G^\circ(b)$

$\Delta G^\circ(a) = -\Delta G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$ 由此可算出 $\Delta G^\circ(\text{Cu}_2\text{O})$

(注意: 计算时应考虑是按 1 克分子氧计算的, 还是按生成一克分子化合物计算的)

求得几个温度下的 $\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 值, 即可求得 $\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 和温度的关系, 并求得 Cu_2O 生成时的热函变化和熵变。

1957 年以后曾用此法以 Ni/NiO 或 Fe/FeO 做参比电极测得了一系列氧化物和复合氧化物的生成自由能。

例 2. 测定钢液中氧的活度和浓度

可采用空气或采用金属及金属氧化物的混合物等做参比电极, 经常采用的是 $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 参比电极。

设采用空气为参比电极, 电池构造可表示为:

$\text{Pt} | \text{空气} || \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) || [\text{O}]_{\text{Fe 液}} | \text{Pt}$

参比电极 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e = \text{O}^{2-}$

待测电极 $\text{O}^{2-} - 2e = [\text{O}]_{\text{Fe 液}}$

电池反应 $\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]_{\text{Fe 液}}$

反应的自由能变化为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{f_{\text{O}}(\% \text{O})}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

$\Delta G^\circ - \frac{1}{2}$ 克分子 O_2 ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) 溶于铁液生成 1% 溶液的标准自

由能变化。 $\Delta G^{\circ} = -28000 - 0.69 T$

P_{O_2} (空气) — 空气中氧的分压, 等于0.21大气压。

f_o — 氧在铁液内的活度系数

若钢中有其它元素, 氧的活度系数, 要受到其它元素的影响, 要将相互作用系数 e_o^j 的数值代入。 j 表示其它元素或溶质元素本身。

$$\log f_o = e_o^O [\%O]_{Fe} + \sum e_o^j [\%j]_{Fe}$$

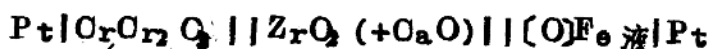
又因 $\Delta G = -nEF$

所以由电池电动势 E 可求得反应的 ΔF , 将其它已知数代入可求得 钢液中氧的活度, 又因

$$a_o = f_o [\%O]$$

将 f_o 值代入即可求得钢液中氧的浓度。

如用 Cr 及 $Cr_2 O_3$ 的混合粉末当参比电极, 电池构造可表示为:



$$\text{参比电极 } \frac{1}{3} Cr_2 O_3 \text{ 固} = \frac{2}{3} Cr \text{ 固} + \frac{1}{2} O_2$$

$$\frac{1}{2} O_2 + 2e = O^{2-}$$

$$\text{待测电极 } O^{2-} - 2e = [O]_{Fe \text{ 液}}$$

$$\text{电池反应: } \frac{1}{3} Cr_2 O_3 \text{ 固} = \frac{2}{3} Cr \text{ 固} + [O]_{Fe \text{ 液}}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln a_o = \Delta G^{\circ} + RT \ln f_o [\%O] \dots (9)$$

ΔG° 可由下列数据求出:

$$\frac{1}{3} Cr_2 O_3 \text{ 固} = \frac{2}{3} Cr \text{ 固} + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta G^{\circ} = 90180 - 2045T$$

$$\frac{1}{2} O_2 = [O]_{Fe \text{ 液}} \quad \Delta G^{\circ} = -28000 - 0.69T$$

$$\frac{1}{3} G_{\text{Fe}} O_2 \text{固} = \frac{2}{3} O_{\text{Fe}} + [O] F_{\text{Fe液}} \quad \Delta G^\circ = 62180 - 21.14T$$

在一定的温度下由电池电动势可求得 ΔG ，将已知数值代入式(9)，即可求得 a_{O} 和 $(\%O)$ 。

测定钢液中氧活度的装置示意于图 3

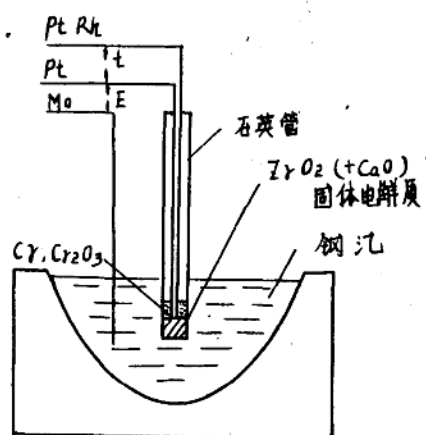


图 3

以上举了两个例子说明固体电解质氧浓差电池的基本工作原理及装置示意图，从例子可以清楚看出，固体电解质电池和其它各类电池一样，两个电极，各连电极引线，两极之间是电解质，由于两个电极的氧的化学位，即氧分压不同，而发生氧化还原反应，产生电动势。

固体电解质电池也有其特殊性，在以下各部分，我们将详细讨论固体电解质电池各有关部分。

§ 6 固体电解质

做为电解质的物质，应当能进行离子导电。熔融盐和熔渣的离子导电，是由于在熔融状态下离子可以自由移动，而固体电解质的离子导电性是由于晶格点阵上有“空穴”，在电场作用下，离子在空穴间移动的缘故。