

有色冶金原理

(下 册)

中南矿冶学院有色冶金系

一九八三年一月

目 录

第七章 湿法冶金过程	(1)
§ 7—1 物质在水溶液中的稳定性.....	(1)
§ 7—2 金属和氧化矿物的浸出过程.....	(16)
§ 7—3 金属硫化物的浸出.....	(33)
§ 7—4 浸出液的净化过程.....	(49)
§ 7—5 金属从水溶液中的化学沉积.....	(70)
习 题.....	(75)
第八章 金属从水溶液中的电解沉积	(77)
§ 8—1 电极反应与极化现象.....	(77)
§ 8—2 液相传质过程与浓差极化.....	(79)
§ 8—3 电化学过程与电化学极化.....	(85)
§ 8—4 金属的阴极电沉积.....	(93)
§ 8—5 电解槽的阳极过程.....	(98)
§ 8—6 电解过程的电流效率和电能效率.....	(100)
习 题.....	(102)
第九章 熔盐电解过程	(103)
§ 9—1 熔盐结构的基本概念.....	(103)
§ 9—2 熔盐的重要物理化学性质.....	(106)
§ 9—3 熔盐的迁移性质.....	(112)
§ 9—4 熔盐电池.....	(124)
§ 9—5 熔盐体系中的不可逆电极过程.....	(134)
§ 9—6 金属在熔盐中的溶解.....	(140)
§ 9—7 熔盐电解过程中电流效率和阳极效应.....	(145)
主要参考书	(150)

第七章 湿法冶金过程

湿法冶金工艺大体上可概括为三个基本过程：

- (1) 浸出——用溶剂使矿石中的有价元素转入水溶液；
- (2) 净化——除去浸出液中的有害杂质；
- (3) 沉积——从净化液中沉积出纯金属。

湿法冶金过程是靠创造条件控制物质在溶液中的稳定性来实现的。例如，浸出过程就是靠加入某种溶剂溶解矿物，使金属离子稳定存在于溶液中；而沉积过程则要求创造条件使金属离子不能在溶液中稳定存在，例如加入某种试剂（如氢），或者在电极上施加电位通以电流等，而使金属离子沉淀析出。

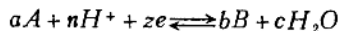
湿法冶金过程的理论虽然涉及到许多基本学科，本教材主要讨论湿法冶金反应的两个基本问题：热力学平衡和动力学机理。热力学平衡的研究主要解决反应的可能性和限度；动力学机理的研究主要解决反应的速度和加快反应速度的途径。这两个方面是不能互相代替的。

§7—1 物质在水溶液中的稳定性

现代湿法冶金已广泛使用电位 (φ)— pH 图来分析物质在水溶液中的稳定性即各类反应的热力学平衡条件。下面将按常温 (25℃) 和高温两种情况来说明水溶液中各种反应的自由焓变化和平衡条件的求算方法，并讨论 φ — pH 图的绘制和应用。

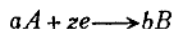
一、常温 (25℃) 下金属—水系的 φ — pH 图

所有湿法冶金的化学反应都可用下列通式表示：



为方便起见，可以将这些反应区分为三种类型来加以讨论。

- (1) 有 z 个电子迁移，但没有 H^+ 参与的氧化——还原反应



这类有电子迁移的氧化——还原反应可视为一个半电池反应，与标准氢电极 (SHE) 构成原电池后，电池电动势与反应的自由焓变化有如下关系：

$$\Delta G = -zFE = -zF(\varphi_{A/B} - \varphi_{SHE})$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -zF(\varphi_{A/B}^0 - \varphi_{SHE}^0)$$

式中： z ——电子迁移数；

F ——法拉第常数，为23060卡/伏特·克当量或96500库/克当量；

E ——原电池的电动势。

反应的自由焓变化 ΔG 及 ΔG^0 值应当是原电池反应的结果。由于规定 $\varphi_{SHE} = \varphi_{SHE}^0 = 0$ ，所以可以导出

$$\varphi_{A/B} = \varphi_{A/B}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^+}{a_B^+} \quad (1)$$

25℃时， $T = 298K$ ， $R = 1.987 \text{卡} \cdot \text{度}^{-1} \cdot \text{摩}^{-1}$ ，因此

$$\varphi_{A/B} = \varphi_{A/B}^0 + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^+}{a_B^+} \quad (1a)$$

式中： $\varphi_{A/B}$ — A 、 B 间的电极电位；

$\varphi_{A/B}^0$ — A 、 B 间的标准电极电位；

a_A 、 a_B — A 与 B 的活度。

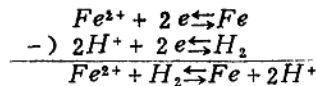
$\varphi_{A/B}^0$ 值可由反应的标准自由焓变化 ΔG^0 算得，也可以通过查表得到。

下面举例说明这类反应的实际计算。

对于电极反应 $Fe^{2+} + 2e = Fe$ ，据 (1a) 式可知

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}}$$

将电极反应与标准氢电极组成一个原电池，即



$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 \quad (a_{Fe} = 1, a_{Fe^{2+}} = 1)$$

$$\varphi_{SHE}^0 \quad (a_{H^+} = 1, P_{H_2} = 1 \text{ atm})$$

$$E^0 = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \varphi_{SHE}^0$$

原电池反应的 ΔG^0 可根据各反应物的标准生成自由焓（或称标准化学位）计算得到

$$\Delta G^0 = 2\mu_{H^+}^0 + \mu_{Fe}^0 - \mu_{H_2}^0 - \mu_{Fe^{2+}}^0$$

由于298K下， $\mu_{Fe}^0 = 0$ ， $\mu_{H_2}^0 = 0$ ， $\mu_{H^+}^0 = 0$

所以 $\Delta G^0 = -\mu_{Fe^{2+}}^0$

因为 $E^0 = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \varphi_{SHE}^0$

而按上述热力学规定，标准氢电极电位 $\varphi_{SHE}^0 = 0$ ，所以

$$E^0 = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = \frac{-\Delta G^0}{zF} = \frac{\mu_{Fe^{2+}}^0}{zF}$$

查表知 $\mu_{Fe^{2+}}^0 = -20300 \text{卡} \cdot \text{摩}^{-1}$ ，此反应 $z = 2$ ，所以

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = \frac{-20300}{2 \times 23060} = -0.44 \text{伏}$$

可见，因为在25℃下 $\mu_{H_2}^0 = 0$ ， $\mu_{H^+}^0 = 0$ ，所以对于25℃下有电子迁移发生的这类反应而言，可以直接按半电池反应来计算 ΔG^0 从而确定 $\varphi_{A/B}^0$ 。

通过上述计算，可以确定电极反应

$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ 在25℃下的平衡条件为

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}}$$

有了这个式子后，还不能够在电位 - pH 图上将这个电极反应的平衡条件描画出来，因

为式中尚有 $a_{Fe^{2+}}$ 未定，所以 $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}$ 也不能确定。为表示这个平衡条件，还得指定 $a_{Fe^{2+}}$ 的数值。指定 $a_{Fe^{2+}}$ 值后，这个电极反应在 $\varphi - pH$ 图上是一根水平线，电极电位与 pH 无关，因为反应没有 H^+ 参与。

在 $\varphi - pH$ 图上这根水平线表示金属铁与活度为 $a_{Fe^{2+}}$ 的 Fe^{2+} 平衡共存的条件，例如当 $a_{Fe^{2+}} = 1$ 时平衡条件是电位值为 -0.44 伏。如果电位改变，这种平衡关系便被破坏。例如当电位值变为 -0.47 伏时，将建立新的平衡，根据上式可知

$$\log a_{Fe^{2+}} = \frac{-0.47 + 0.44}{0.0295} = -1, \quad a_{Fe^{2+}} = 10^{-1} = 0.1$$

显然，电位改变后，反应平衡时溶液中的 Fe^{2+} 活度值相应降低了。

当然，我们也可以在 $a_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ 的条件下在 $\varphi - pH$ 图上画出另一条水平线 ($\varphi = -0.47$)，这条线仍然是平衡线，在含义上它表示 Fe 与活度值为 10^{-1} 的 Fe^{2+} 之间的平衡，而不是原来的与 $a_{Fe^{2+}} = 10^0$ ($\varphi = -0.44$) 的 Fe^{2+} 之间的平衡。

由此可见，当指定了活度值后，第一类反应可以用一根水平线在电位 $-pH$ 图上表示出来。从这根直线所指出的电位值，我们不但可以了解到该类反应的平衡条件，而且这根线还把参与反应的两种价态物质的稳定区划分开来。位于直线上方的为氧化态物质的稳定区，位于下方的为还原态的稳定区。在上例中上方为 Fe^{2+} 的稳定区，下方为 Fe 的稳定区，从上述计算可见，若电位向下移动 Fe^{2+} 的活度值变小，反应向生成 Fe 的方向移动。

(2) 无电子迁移的反应



这类反应的

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot a_{H^+}^n}$$

当反应平衡时 $\Delta G = 0$

于是

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot a_{H^+}^n} \\ &= -RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} - 2.303 nRT pH \end{aligned}$$

或

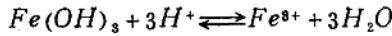
$$pH = \frac{-\Delta G^0}{2.303 nRT} - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

我们定义 $a_B = a_A = 1$ 时的 pH 为 pH^0 ，可知

$$pH^0 = \frac{-\Delta G^0}{2.303 nRT} \quad (II)$$

$$pH = pH^0 - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (IIa)$$

例如，对于下列反应：



查表知,

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \mu_{Fe^{3+}}^0 + 3\mu_{H_2O}^0 - \mu_{Fe(OH)_3}^0 - 3\mu_{H^+}^0 \\ &= -2520 + 3 \times (-56690) - (-166000) - 0 \times 3 \\ &= -6590 \text{ 卡} \end{aligned}$$

于是

$$pH^0 = -\frac{-6590}{3 \times 1364} = 1.61$$

从而

$$pH = 1.61 - \frac{1}{3} \log a_{Fe^{3+}}$$

此式就是 $Fe(OH)_3/Fe^{3+}$ 之间反应的平衡条件, 即确定了反应平衡时 $a_{Fe^{3+}}$ 与 a_{H^+} 之间的相互关系。可见, 如同讨论第一类反应时的情况一样, 只有在指定 $a_{Fe^{3+}}$ 值的情况下, pH 值才是定值, 才能够把它画在 $\varphi - pH$ 图上。例如, 当指定 $a_{Fe^{3+}} = 1$ 时, $pH = 1.61$, 由于此反应无电子迁移, 所以反应的平衡条件与电位无关, 画在图上是一根垂直线, 当线的位置处于 $pH = 1.61$ 处时, 说明 $Fe(OH)_3$ 与活度为 1 的 Fe^{3+} 反应平衡。当 pH 值变化时, 平衡会被破坏, 例如当 $pH = 1.94$ 时, 据上式

$$1.94 = 1.61 - \frac{1}{3} \log a_{Fe^{3+}}$$

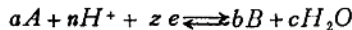
则

$$\log a_{Fe^{3+}} = -1, a_{Fe^{3+}} = 10^{-1} = 0.1$$

这说明当 pH 值增大时, $a_{Fe^{3+}}$ 不能保持为 1 而是向小于 1 的方向变化, 因此反应向着 $a_{Fe^{3+}}$ 变小即生成 $Fe(OH)_3$ 的方向移动。

可见, $pH = 1.61$ 这条线既表明 $Fe(OH)_3$ 与活度为 1 的 Fe^{3+} 之间的平衡条件, 也将 $a_{Fe^{3+}} = 1$ 的条件下 $Fe(OH)_3$ 与 Fe^{3+} 的各自稳定区划分开来。垂直线的左边显然是离子的稳定区, 而右边则为 $Fe(OH)_3$ 的稳定区。

(3) 有电子迁移同时有 H^+ 参与的氧化还原反应



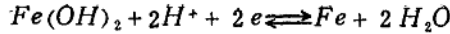
按讨论第一类反应时所依据的原则和方法, 可以确定此类反应, 电极电位为

$$\begin{aligned} \varphi_{A/B} &= \varphi_{A/B}^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{a_A^a \cdot a_{H^+}^n}{a_B^b} \\ &= \varphi_{A/B}^0 - \frac{2.303 nRT}{zF} pH + \frac{2.303 RT}{zF} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \end{aligned} \quad (\text{III})$$

25℃时, 上式变为

$$\varphi_{A/B} = \varphi_{A/B}^0 - \frac{n}{z} 0.0591 pH + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad (\text{III a})$$

例如, 反应



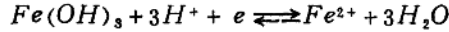
因为

$$a_{Fe(OH)_2} = 1, a_{Fe} = 1$$

所以

$$\varphi_{Fe(OH)_2/Fe} = -0.047 - 0.0591 pH$$

又如反应



$$\varphi^0 = \frac{-(3\mu_{H_2O}^0 + \mu_{Fe^{2+}}^0 - \mu_{Fe(OH)_3}^0 - 3\mu_{H^+}^0)}{1 \times 23060} = 1.057$$

所以

$$\begin{aligned} \varphi_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} &= 1.057 - \frac{3}{1} \times 0.0591 pH + 0.0591 \log \frac{1}{a_{Fe^{2+}}} \\ &= 1.057 - 0.1773 pH - 0.0591 \log a_{Fe^{2+}} \end{aligned}$$

同理, 这个反应的平衡条件, 必须在指定 $a_{Fe^{2+}}$ 值的情况下, 才能够反映在 $\varphi - pH$ 图上。例如当 $a_{Fe^{2+}} = 1$ 时, 反应的平衡条件为 $\varphi = 1.057 - 0.1773 pH$, 画在图上是一根直线, 直线的斜率为 -0.1773 。显然此线的右上方表示氧化态反应物 ($Fe(OH)_3$) 的稳定区, 而左下方为还原态产物 (Fe^{2+}) 的稳定区。要使 Fe^{2+} 变为 $Fe(OH)_3$ 沉淀, 既需要电位比平衡线高的氧化剂的作用又需要一定的 pH 值, 二者必须满足上述要求。

综上所述, 对于一个简单的 $Me - H_2O$ 系在 $25^\circ C$ 下。

(1) 类反应 $aA + ze \rightleftharpoons bB$ 的平衡条件是

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad (I a)$$

(2) 类反应 $aA + nH^+ \rightleftharpoons bB + cH_2O$ 的平衡条件是

$$pH_2 = pH_2^0 - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (II a)$$

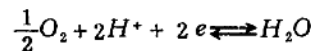
(3) 类反应 $aA + nH^+ + ze \rightleftharpoons bB + cH_2O$ 的平衡条件是

$$\varphi_3 = \varphi_3^0 - 0.0591 \frac{n}{z} pH + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad (III a)$$

有关简单 $Me - H_2O$ 系的 φ^0 , pH^0 数值列举在表 7-1 中, 可供参考使用。

在湿法冶金中人们自然要注意到水的稳定性问题。从热力学上说, 水本身仅仅是在一定电位和 pH 条件下才是稳定的。

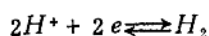
水稳定的上限是析出氧, $25^\circ C$ 下其稳定条件为



$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1.229 - 0.0591 pH + 0.0148 \log P_{O_2} \quad (a)$$

水稳定的下限是析出氢, 其稳定条件为

$Me^{n+}-Me$	$Me(OH)_n$	φ_s^0	φ_1^0	pH_2^0
Ag^+-Ag	Ag_2O	1.173	0.7991	6.32
$Cu^{2+}-Cu$	$Cu(OH)_2$	0.609	0.337	4.60
BiO^+-Bi	Bi_2O_3	0.370	0.320	2.57
AsO^+-As	As_2O_3	0.234	0.254	-1.02
SbO^+-Sb	Sb_2O_3	0.152	0.212	-3.05
Tl^+-Tl	$Tl(OH)$	0.483	-0.336	13.90
$Pb^{2+}-Pb$	$Pb(OH)_2$	0.242	-0.126	6.23
$Ni^{2+}-Ni$	$Ni(OH)_2$	0.110	-0.241	6.09
$Co^{2+}-Co$	$Co(OH)_2$	0.095	-0.277	6.30
$Cd^{2+}-Cd$	$Cd(OH)_2$	0.022	-0.41	7.20
$Fe^{2+}-Fe$	$Fe(OH)_2$	-0.047	-0.44	6.65
$Sn^{2+}-Sn$	$Sn(OH)_2$	-0.091	-0.136	0.75
$In^{3+}-In$	$In(OH)_3$	-0.173	-0.342	3.00
$Zn^{2+}-Zn$	$Zn(OH)_2$	-0.417	-0.763	5.85
$Cr^{2+}-Cr$	CrO	-0.588	-0.913	5.50
$Mn^{2+}-Mn$	$Mn(OH)_2$	-0.727	-1.180	7.65



$$\varphi_{H^+/H_2} = 0 - 0.0591pH - 0.0295 \log P_{H_2} \quad (b)$$

按照上述基本方法，通过查表和计算，我们就可以作出一个完整的 $Me-H_2O$ 系的 $\varphi-pH$ 图。图 7-1 是一个 25℃ 下的 $Fe-H_2O$ 系的 $\varphi-pH$ 图，图中虚线描叙了 $Ni-H_2O$ 系的平衡状态。（注意，除 H^+ 外图中其他物质的活度均指定为 1）。图中以 (a) 线和 (b) 线标出了 H_2O 的稳定条件 ($P_{H_2} = 1$ 大气压, $P_{O_2} = 1$ 大气压)。

究竟 $Me-H_2O$ 系的 $\varphi-pH$ 图有什么用途呢？现作一简要说明：

从图 7-1 可以看出，图中 (I)、(II)、(III) 线将整个 $Me-H_2O$ 系划分为 Me^{n+} 、 $Me(OH)_n$ 和 Me 三个区域。而这三个区域也就清楚地说明湿法冶金中的浸出、净化和沉淀过程所要求的条件。

湿法冶金的浸出过程就是创造条件使有价金属进入到 Me^{n+} 区域。例如对于金属镍，就需要使用氧化剂 O_2 (a 线)，使金属 Ni 通过 (I) 线氧化成 Ni^{2+} 而稳定在 Ni^{2+} 状态。对于氧化镍，就需要增加酸度，使溶液酸度越过 (II) 线而进入 Ni^{2+} 稳定区。

净化中广泛采用的水解法，就是调节溶液的 pH 使主体金属离子不水解，而杂质金属离子因为 pH 超过了 (II) 线而呈 $Me(OH)_n$ 沉淀析出。在 Ni 的浸出液中为了除掉 Fe^{2+} ，水解净化的 pH 只能在 Ni^{2+} 的 $pH_2^0 = 6.09$ 以下进行，但是 Fe^{2+} 的 $pH_2^0 = 6.65$ ，在 Ni^{2+} 后水解，因此，为了除去 Fe^{2+} ，必须使用氧化剂 O_2 (a 线) 或 Cl_2 (c 线， $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 = 1.39$ 伏) 使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，随后加中和剂到 pH 超过 $pH^0 = 1.617$ 的条件下转变为 $Fe(OH)_3$ 形态除去。

沉淀过程就是创造条件使 Me^{n+} 不稳定而转入 Me 稳定区。例如从水溶液中电积镍，就是借在电极（阴极）上施加电位，使 Ni^{2+} 通过 (I) 线还原成金属镍。从图 7-1 看出，反应 (b) (析出 H_2) 将与反应 (I) (析出金属 Ni) 发生竞争。从电位上看，当 pH 低时将析出氢，当 pH 高时将有利于析出金属镍，因此镍电解采用了近中性的电解液进行隔膜电解。

二、高温 $Me-H_2O$ 系的 $\varphi_T - pH_T$ 图

湿法冶金过程往往是在非常温的条件下实现的，随着温度的升高标志物质稳定性的 φ_T 和 pH_T 较之常温的 φ_{298} 和 pH_{298} 将发生变化，因而有必要讨论高温条件下这些参数的计算问题。

1. 基本计算式

讨论常温电位 - pH 图时导出的三类反应及其相应的计算式仍然有效，即

对 (1) 类反应 $aA + ze \rightleftharpoons bB$

$$\varphi_T = \varphi_T^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{a_A^i}{a_B^i} \quad (1)$$

对 (2) 类反应 $aA + nH^+ \rightleftharpoons bB + cH_2O$

$$pH_T = \frac{-\Delta G_T^0}{2.303 nRT} - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} = pH_T^0 - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (2)$$

对 (3) 类反应 $aB + nH^+ + ze \rightleftharpoons bB + cH_2O$

$$\varphi_T = \varphi_T^0 - \frac{2.303 nRT}{zF} pH + \frac{2.303 RT}{zF} \log \frac{a_A^i}{a_B^i} \quad (3)$$

如前所述，当反应涉及到电子迁移时，该电极反应与标准氢电极反应组成原电池即有如

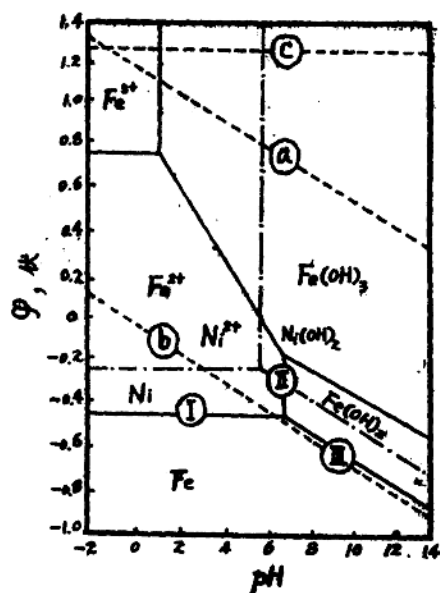


图 7-1 $Fe-H_2O$ 系的 $\varphi - pH$ 图
(25°C, 各反应物活度均为 1)

下关系:

$$E_T^0 = \varphi_T^0 - \varphi_{(\text{SHE})T}^0 = \frac{-\Delta G_T^0}{zF}$$

按热力学规定 $\varphi_{(\text{SHE})T}^0 = 0$, 所以

$$\varphi_T^0 = \frac{-\Delta G_T^0}{zF} \quad (4)$$

由此可见, 要绘制高温条件下的 $\varphi-pH$ 图, 核心问题是要计算得到 ΔG_T^0 (注意, ΔG_T^0 值是原电池反应的自由焓变化值)。任何化学反应体系的热焓变化 $d\Delta H^0$ 为

$$d\Delta H^0 = \Delta C_P^0 dT$$

如果把由 298K 变化到 T K 温度范围内的热容变化视为一平均恒定值 ΔC_P^0 , 则, 便可积分得到

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P^0 \int_{298}^T (T - 298)$$

同理, 化学反应的熵变化 $d\Delta S_P^0 = \frac{dT}{T}$, 类似积分得到

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_P^0 \int_{298}^T \ln \frac{T}{298}$$

根据

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

便得到

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298) + \Delta C_P^0 \int_{298}^T \\ &\times (T - 298 - 2.303 T \log \frac{T}{298}) \end{aligned} \quad (5)$$

在指定的温度条件下, 可得到

$$T = 333K \text{ 时}$$

$$\Delta G_{333}^0 = \Delta G_{298}^0 - 1.98 \Delta C_P^0 \int_{298}^{333} - 35 \Delta S_{298}^0$$

$$T = 373K \text{ 时}$$

$$\Delta G_{373}^0 = \Delta G_{298}^0 - 8.75 \Delta C_P^0 \int_{298}^{373} - 75 \Delta S_{298}^0$$

将 (5) 式代入 (4) 式可得

$$\varphi_T^0 = \varphi_{298}^0 + \frac{(T - 298)}{zF} \Delta S_{298}^0 - \frac{(T - 298 - 2.303 \log \frac{T}{298})}{zF}$$

$$\times \Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^T \quad (6)$$

将 (5) 式结合 (2) 式可得

$$pH_{\text{T}}^{\circ} = \frac{298}{T} pH_{298}^{\circ} + \frac{(T-298)}{2.303 nRT} \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{(T-298-2.303 T \log \frac{T}{298})}{2.303 nRT} \Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^T \quad (7)$$

当温度固定时, 根据 (6) 和 (7) 式便可以得到湿法冶金常用温度下的计算公式:

$$40^{\circ}\text{C} \quad pH_{813}^{\circ} = 0.9521 pH_{298}^{\circ} + 0.01047 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.0002592 \frac{\Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^{313}}{n}$$

$$80^{\circ}\text{C} \quad pH_{853}^{\circ} = 0.8441 pH_{298}^{\circ} + 0.03405 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.002995 \frac{\Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^{353}}{n}$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad pH_{873}^{\circ} = 0.7989 pH_{298}^{\circ} + 0.04394 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.005126 \frac{\Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^{373}}{n}$$

$$200^{\circ}\text{C} \quad pH_{473}^{\circ} = 0.6299 pH_{298}^{\circ} + 0.08083 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.02014 \frac{\Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^{473}}{n}$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{813}^{\circ} = \varphi_{298}^{\circ} + 0.0006506 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{z} + 0.00001562 \frac{\Delta C_{\text{P}}^{\circ} \Big|_{298}^{313}}{z}$$

$$80\text{ }^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{353}^0 = \varphi_{298}^0 + 0.002385 \frac{\Delta S_{298}^0}{z}$$

$$+ 0.0002099 \frac{\Delta C_P^0 |_{298}^{353}}{z}$$

$$100\text{ }^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{373}^0 = \varphi_{298}^0 + 0.003253 \frac{\Delta S_{298}^0}{z}$$

$$+ 0.0003795 \frac{\Delta C_P^0 |_{298}^{373}}{z}$$

$$200\text{ }^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{473}^0 = \varphi_{298}^0 + 0.00759 \frac{\Delta S_{298}^0}{z}$$

$$+ 0.001891 \frac{\Delta C_P^0 |_{298}^{473}}{z}$$

从这些计算式可看出，当温度在 80℃ 以下，平均热容变化 $\Delta C_P^0 |_{298}^T$ 对 pH_T^0 和 φ_T^0 影响很小，可忽略不计。当温度在 80℃ 以上，特别是 100℃ 以上时，必需考虑 $\Delta C_P^0 |_{298}^T$ 值的影响。

2. ΔG_T^0 计算式中 ΔG_{298}^0 ， $\Delta C_P^0 |_{298}^T$ 和 ΔS_{298}^0 的求算：

通过上面的讨论，可以看出，高温条件下反应平衡参数的求算，关键在于如何求算 ΔG_{298}^0 、 $\Delta C_P^0 |_{298}^T$ 、 ΔS_{298}^0 ，下面分别进行讨论。

(1) ΔG_{298}^0 的求算：

这个数值的求算，在讨论 298K 下的 $\varphi-pH$ 图时已经讨论过了，可概括为：

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i n_i \mu_i^0(298)_{\text{生成物}} - \sum_j n_j \mu_j^0(298)_{\text{反应物}}$$

式中 n_i 、 n_j 为 i 、 j 组分的反应化学计量数；

$\mu_i^0(298)$ 、 $\mu_j^0(298)$ 为 298K 时 i 、 j 组分的标准化学位

(2) $\Delta C_P^0 |_{298}^T$ 的求算：

这个数值表示一个化学反应的平均热容差，同样可以概括为

$$\Delta C_P^0 \Big|_{298}^T = \sum_i n_i C_P^0 \Big|_{298(i)}^T \text{生成物} - \sum_i n_i C_P^0 \Big|_{298(i)}^T \text{反应物}$$

式中 $C_P^0 \Big|_{298(i)}^T$ 和 $C_P^0 \Big|_{298(j)}^T$ 分别表示 i 和 j 组分的平均热容，有了这些值就可以算得。

对于单质或化合物，通常可以查表得到其 C_P^0 与 T 的关系，例如

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

因此可以很容易地求得 $C_P^0 \Big|_{298}^T$ 。可以取算术平均值

$$C_P^0 \Big|_{298}^T = \frac{C_P^0(T) + C_P^0(298)}{2}$$

或者取几何平均值

$$C_P^0 \Big|_{298}^T = \frac{\int_{298}^T C_P^0 dT}{T - 298}$$

由于湿法冶金涉及到的温度变化范围不太大，单质及化合物的 C_P^0 随温度的变化也是有限的，所以取算术平均值或几何平均值两者偏差不大，一般取算术平均值就可以了。例如

Fe_2O_3 的 $C_P^0 = 23.49 + 18.6 \times 10^{-5} T - 3.55 \times 10^6 T^{-2}$ ，算术平均值 $C_P^0 \Big|_{298}^{373} = 26.46$ ，而几何

平均值 $C_P^0 \Big|_{298}^{373} = 26.54$ ，差别是很小的。

对于水溶液中的离子， $C_P^0 \Big|_{298}^T$ 的求算问题较为繁琐。

根据热力学第三定律，在绝对零度下，所有物质的熵值都定为 0，从而得到任何温度下的熵值计算式为

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P^0}{T} dT = \int_0^T C_P^0 d \ln T$$

对离子来说，由此可得到

$$\bar{S}_i^0(T) - \bar{S}_i^0(298) = C_P^0 \Big|_{298}^T \ln \frac{T}{298}$$

式中熵值的上标横线表示是离子的绝对熵值。因此离子在 $298 \sim TK$ 之间的热容平均值可按下式计算：

$$C_P^0 \Big|_{298}^T = \frac{\bar{S}_i^0(T) - \bar{S}_i^0(298)}{\ln \frac{T}{298}} \quad (8)$$

式中 \bar{S}_i^0 是离子 i 的绝对熵值。由 (8) 式可见，只要知道离子的绝对熵值就可以计算

$C_{Pi}^0 |_{298}^T$

现时汇集在有关数据手册中的离子的熵值，一般是相对熵 $S_{i(相对)}^0$ ，即规定氢离子的标准熵 $S_{H^+(相对)}^0$ 等于零作为基准确定的。离子 i 在任何温度下的绝对熵值可按下式计算：

$$\bar{S}_i^0 = S_{i(相对)}^0 + \bar{S}_{H^+}^0 \times (Z_+ \text{ 或 } Z_-)$$

式中： $S_{i(相对)}^0$ — i 离子的相对熵，可查表得到；

\bar{S}_i^0 — i 离子的绝对熵；

Z_+ 或 Z_- —阳离子或阴离子的电荷数，若是阴离子则取 Z_- 并定为负值；

$\bar{S}_{H^+}^0$ —氢离子的绝对熵。氢离子的绝对熵值经实验测定，在 25℃，100℃，150℃ 下分别为 -5.0，2.0 和 6.5 卡·度⁻¹·摩⁻¹。

因此，25℃ 下离子的绝对熵值即为

$$\bar{S}_i^0 = S_{i(相对)}^0 - 5 \times (Z_+ \text{ 或 } Z_-) \quad (9)$$

通过实验和大量已知数据的整理，Criss 和 Cobble 发现，将同一类型的各离子在某一温度下的绝对熵分别对应于各该离子在 25℃ 下的绝对熵作图，各对应图点之间存在直线关系，这就是所谓“离子熵对应原理”，可用数学式表示为

$$\bar{S}_{i(T)}^0 = a_T + b_T \bar{S}_{i(298)}^0 \quad (10)$$

式中的系数 a_T 和 b_T ，对各类型离子在不同温度下的数值列于表 7-2 中。

各类离子不同温度时的 $a_{(T)}$ 和 $b_{(T)}$ 值

表 7-2

温 度	简单阳离子		简单阴离子和 OH^-		含氧阴离子		酸性含氧阳离子		$S_{H^+}^0$
	$a_{(T)}$	$b_{(T)}$	$a_{(T)}$	$b_{(T)}$	$a_{(T)}$	$b_{(T)}$	$a_{(T)}$	$b_{(T)}$	
25	0	1	0	1	0	1	0	1	-5
60	3.9	0.955	-5.1	0.969	-14	1.217	-13.5	1.38	-2.5
100	10.3	0.876	-13.0	1.00	-31	1.476	-30.3	1.894	2.0
150	16.2	0.792	-21.3	0.989	-46.4	1.687	-50.0	2.38	6.5
200	23.3	0.711	30.2	0.981	-67	2.02	-70.0	2.96	11.1

将 (10) 式代入 (8) 式，可以得到离子平均热容的计算式如下：

$$C_{Pi}^0 |_{298}^T = \frac{a_T - (1 - b_T) \bar{S}_{i(298)}^0}{\ln \frac{T}{298}} = \alpha_T + \beta_T \bar{S}_{i(298)}^0 \quad (11)$$

式中

$$\alpha_T = \frac{a_T}{\ln \frac{T}{298}} \quad \text{和} \quad \beta_T = -\frac{1 - b_T}{\ln \frac{T}{298}}$$

对应于表 7—2 中各温度下的 α_T 和 β_T 值列入表 7—3 中。

离子热容参数表

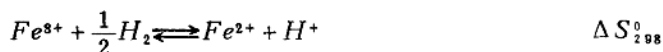
表 7—3

温度 ℃	简单阳离子		简单阴离子和 OH^-		含氧阴离子		酸性含氧阴离子		H^+ 的 $C_P^0 _{298}$
	$\alpha_{(t)}$	$\beta_{(t)}$	$\alpha_{(t)}$	$\beta_{(t)}$	$\alpha_{(t)}$	$\beta_{(t)}$	$\alpha_{(t)}$	$\beta_{(t)}$	
60	35	-0.41	-46	-0.28	-127	1.96	-122	3.44	23
100	46	-0.55	-58	-0.00	-138	2.24	-135	3.97	31
150	46	-0.59	-61	-0.03	-133	2.27	-143	3.95	33
200	50	-0.63	-65	-0.04	-145	2.53	-152	4.24	35
70	37.8	-0.445	-49	-0.21	-129.8	2.03	-125.3	3.57	25
80	40.5	-0.48	-52	-0.14	-132.5	2.1	-128.3	3.706	27

(11) 式十分重要，只要我们有了从热力学数据手册中查找到的离子在 25℃ 下的相对熵 $S_{(t)}^0$ (相对)，便可以按 (9) 式计算得到其绝对熵 S^0 ，进而便可以根据 (11) 式计算离子的平均热容 $C_{P1}^0|_{298}^T$ 。

(3) ΔS_{298}^0 的求算：

在求算过程中，熵值是用相对熵标度还是用绝对熵标度？因为我们寻求的是熵的差值，所以不管选用什么标度都可以，只是要选用相同的标度。例如原电池反应



用相对熵时 -70.1 $\frac{1}{2} \times 31.211$ -27.1 0 27.394

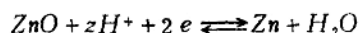
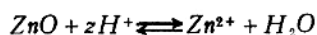
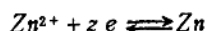
用绝对熵时 -70.1 - 5 × 3 $\frac{1}{2} \times 31.211$ -27.1 - 5 × 2 -5 27.394

所以选用那一种标度对 ΔS_{298}^0 从而对 ΔG_T^0 的计算均不带来任何影响。

3. 高温 $\varphi_T - pH_T$ 图的计算实例

下面举例说明高温 $\varphi_T - pH_T$ 图的绘制，以加深对上述讨论的认识。

例：在 $\varphi - pH$ 图上描绘 100℃ 时下列反应的平衡条件：



解：查表得到如下数据

	Zn ²⁺	ZnO	Zn	H ₂ O	H ₂	H ⁺
μ ₂₉₈ ⁰ (卡/摩)	-35184	-76050	0	-56690	0	0
S ₂₉₈ ⁰ (卡/度·摩)	-25.45	10.5	9.95	16.716	31.211	0

$$C_{P(Zn)}^0 = 5.35 + 2.40 \times 10^{-3} T$$

$$C_{P(ZnO)}^0 = 11.71 + 1.22 \times 10^{-3} T - 2.18 \times 10^5 T^{-2}$$

$$C_{P(H_2O)}^0 \Big|_{298}^{373} = 18.03$$

$$C_{P(H_2)}^0 \Big|_{298}^{373} = 6.89$$

1) 将反应 $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ 作原电池的正极, 与标准氢电极 $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ 构成原电池, 电池反应为



依题示条件

$$C_{P(Zn)}^0 \Big|_{298}^{373} = \frac{2 \times 5.35 + 2.40 \times 10^{-3} (373 + 298)}{2} = 6.16$$

查表 7-3 得 $C_{P(H^+)}^0 \Big|_{298}^{373} = 31$

$$\alpha_{(373)} = 46, \beta_{(373)} = -0.55, z = 2$$

据 (9) 式得

$$\bar{S}_{Zn^{2+}}^0 \Big|_{298}^{373} = S_{Zn^{2+}}^0 \Big|_{298}^{373} - 5z = -35.45$$

代入 (11) 式得

$$C_{P(Zn^{2+})}^0 \Big|_{298}^{373} = 46 + 0.55 \times 35.45 = 65.50$$

因此, 对电池反应

	Zn ²⁺	H ₂	Zn	2H ⁺	
μ ₂₉₈ ⁰	-35184	0	0	0	ΔG ₂₉₈ ⁰ = 35184
S ₂₉₈ ⁰	-25.45	31.211	9.95	0	ΔS ₂₉₈ ⁰ = 4.189
C _P ⁰ ₂₉₈ ³⁷³	65.50	6.89	6.16	31	ΔC _P ⁰ ₂₉₈ ³⁷³ = -4.23

将这些数据代入 (5) 式, 则

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298) + \\ &+ \Delta C_P^0 \Big|_{298}^T (T - 298 - T \ln \frac{T}{298}) \\ &= 35184 - 4.189 \times 75 - 4.23 \times 8.75 = 34906.8 \end{aligned}$$

根据

$$\Delta G_T^0 = -zFE^0 = -zF(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \varphi_{H^+/H_2}^0)$$

可得

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = \frac{-\Delta G_T^0}{zF} = \frac{-34906.8}{2 \times 23060} = -0.757 \text{ 伏}$$

代入 (Ia) 式可得平衡条件为:

$$\begin{aligned} \varphi_{Zn^{2+}/Zn} &= -0.757 + \frac{2.303RT}{zF} \log a_{Zn^{2+}} \\ &= -0.757 + 0.037 \log a_{Zn^{2+}} \end{aligned} \quad (1)$$

2) 反应 $ZnO + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2O$ 无电子迁移, 其平衡条件为

$$pH = pH^0 - \frac{1}{n} \log a_{Zn^{2+}}$$

据已知条件求得

$$C_{P(ZnO)}^0 \Big|_{298}^{373} = \frac{2 \times 11.71 + 1.22 \times 10^{-3}(373 + 298) - 2.18 \times 10^5 \left(\frac{1}{373^2} + \frac{1}{298^2} \right)}{2} = 10.11$$

因此

	ZnO	+	2H ⁺	⇌	Zn ²⁺	+	H ₂ O	
μ_{298}^0	-76050		0		-35184		-56690	$\Delta G_{298}^0 = -15824$
S_{298}^0	10.5		0		-24.45		16.716	$\Delta S_{298}^0 = -19.234$
$C_P^0 \Big _{298}^{373}$	10.11		31		65.50		18.03	$\Delta C_P^0 \Big _{298}^{373} = 11.42$

代入 (5) 式求得

$$\Delta G_{373}^0 = -15824 + 19.234 \times 75 - 8.75 \times 11.42 = -14481.38$$

因而

$$pH_{373}^0 = \frac{-\Delta G_{373}^0}{2.303 nRT} = \frac{14481.38}{2 \times 2.303 \times 1.987 \times 373} = 4.24$$

所以反应的平衡条件为:

$$pH_{373}^0 = 4.24 - \frac{1}{2} \log a_{Zn^{2+}} \quad (2)$$

3) 反应 $ZnO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Zn + H_2O$ 与标准氢电极组成原电池后反应为

	ZnO	+	H ₂	⇌	Zn	+	H ₂ O	
μ_{298}^0	-76050		0		0		-56690	$\Delta G_{298}^0 = 19360$
S_{298}^0	10.5		31.211		9.95		16.716	$\Delta S_{298}^0 = -15.045$
$C_P^0 \Big _{298}^{373}$	10.11		6.89		6.16		18.03	$\Delta C_P^0 \Big _{298}^{373} = 7.19$

代入 (5) 式得