

77.6
152

金屬的腐蝕及保護

計 算 方 法

尼·柏·茹克著

人民教育出版社

金 属 的 腐 蚀 及 保 护 计 算 方 法

尼·柏·茹克著
曹 楚 南 译

人 民 教 育 出 版 社

本书系根据苏联国立机器制造科技书籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы) 1957 年出版的化学科学副博士尼·柏·茹克(Н. П. Жук) 所著“金属的腐蚀及保护·计算方法”(Коррозия и защита металлов, расчеты) 译出的。

书中介绍了有关腐蚀计算的解析方法和图解方法。既有关于基本原理的阐述与讨论, 也有实际问题的分析。本书中的计算包括了金属腐蚀与保护学说中最重要的各个部分, 并且主要涉及腐蚀过程的动力学。附录中列有丰富的为进行计算所需要的各种资料。本书引用文献颇广, 许多资料也较新, 在目前来说, 是有关金属腐蚀及保护的计算方面的仅有的一本书。

本书可以作为有关金属腐蚀及保护学课程的补充读物, 可供高等工业学校化工系、机械系、冶金系各专业师生参考, 对于在金属腐蚀及保护方面从事工作的工程技术人员和研究人員也很有参考价值。

金属的腐蚀及保护·计算方法

尼·柏·茹克著

曹楚南译

人民教育出版社出版 高等学校教材编辑室
北京宣武门内大街25号

(北京市书刊出版业营业许可出字第2号)

京华印书局印装 新华书店发行

统一书号 150101-903 开本 850×1168 $1/32$ 印张 12 $3/4$ 插页 1
字数 332,000 印数 0001—3300 定价(7) 1.50
1960 年 6 月第 1 版 1960 年 6 月北京第 1 次印刷

序

金屬的腐蝕及保護學的發展已經達到了這樣一個階段：目前不僅可能、而且需要應用數學公式及定量計算來加以更為廣泛的總結。在金屬的腐蝕及保護學的理論教程[1]、[2]中奠定了這些計算的基礎，但還需要繼續發展。

本書的目的是：闡明如何應用金屬的腐蝕及保護學說的理論原則來解決具體的腐蝕過程問題；如何在分析和解決腐蝕過程的這些實際問題的基礎上，使理論原則進一步深刻化，使腐蝕過程的示量數值及特征進一步具體化；以及培養進行必要計算的技巧及利用參考書刊文獻的技能。

為了使本書尽可能廣泛地對於在有關金屬的腐蝕及保護學這個領域中從事工作的各種人員有所助益，作者認為，除了討論金屬腐蝕及其防護的各項最重要的問題以外，還有必要增添一些在實踐中最經常遇到的基本計算。

本書中的例題是利用已發表的文章、專論及參考手冊中的數據來構成的。所有引用的數據及參考數據都附有詳細索引注明出處：既有原始文獻，也有引用這些數據的最普遍的專論及參考手冊。

我們取手冊[3]及[4]作為主要的參考手冊。這些手冊中的數據，除了有不夠完備或不夠新穎的情況以外，在附錄中不再重複。

書中既列有解析計算的例題，也列有圖解計算的例題。由於後者的應用在計算中占相當重要的地位，作者認為在附錄中簡略地介紹實驗數據的圖解分析的基本方法是有用的。

作者在寫作本書時，很重視化學博士 И. Д. 托馬曉夫教授的許多寶貴的指示，以及技術科學副博士 И. А. 阿高里津、技術科學副博士 Ф. В.

斯洛明揚斯卡雅及化学副博士 M. X. 卡拉別捷揚茨在审閱本书原稿时提出的有价值的建議。

作者希望, 本书能有助于讀者更深刻地熟悉金属的腐蝕及保护学。对于讀者所有关于改进本书的批評意見和願望, 作者将极为感謝。

尼·柏·茹克

目 录

序	vii
第一章 化学腐蚀	1
1. 化学腐蚀的热力学可能性	1
2. 膜的完整性的条件	16
3. 化学腐蚀的速度	18
4. 金属上的膜的成长规律	24
5. 金属的氧化速度常数	43
6. 温度的影响	45
7. 腐蚀破坏的计算	68
第二章 气体腐蚀的防护	71
1. 冶炼热稳定合金	71
2. 保护性复被层	77
3. 保护性气氛	83
第三章 电化学腐蚀	89
1. 可逆的电极电位	90
1) 金属的电位	90
2) 氢电极	93
3) 第二类电极(甘汞电极)	93
4) 氧电极	94
5) 阴极反应的电位	96
2. 不可逆的电极电位	101
3. 电化学腐蚀的热力学可能性	109
1) 以氧去极化和以氢去极化的腐蚀	110
2) 难溶于水中的电解质的热力学常数	112
4. 极化	120
1) 阴极极化	121
a) 氢的去极化	124
6) 氧的去极化	125
2) 阳极极化	128
3) 极化类型的确定	129
5. 电化学腐蚀的速度	138

1) 腐蚀的指标	138
2) 腐蚀速度随时间的变化	143
3) 温度的影响	144
6. 腐蚀过程的解析计算	154
1) 以氧去极化的腐蚀的特点	157
2) 腐蚀的控制(限制)因素	160
7. 腐蚀过程的图解计算	167
1) 腐蚀速度的计算	168
2) 腐蚀的控制(限制)因素	168
3) 腐蚀过程中氧的离子化步骤和扩散步骤的阻力	168
4) 阴极过程的控制程度的确定	170
5) 腐蚀速度及阴极相与阳极相之间的比值的确定	171
8. 多电极腐蚀电池的計算	180
1) 差数效应的計算	182
2) 理想的极化曲线和真实的极化曲线	184
3) 自动溶解电流的确定	185
4) 合金晶間腐蝕的計算	187
第四章、电化学腐蚀的防护	195
1. 冶炼合金	195
1) 固溶体的稳定性边界	196
2) 使钝性容易形成	197
3) 使合金具有特殊的性能	199
2. 腐蚀介质的处理	206
1) 减小去极化剂的含量	206
a) 加热法	207
b) 脱附法	209
c) 化学除氧	216
d) 钢屑过滤法	218
2) 添加极钝剂	220
3. 保护镀层	230
1) 电镀层	230
2) 电镀热渗镀层	235
4. 电化学保护	239
1) 用外加电流的阴极保护(电保护)	241
a) 极的保护电位	242
b) 最大电位	245
c) 无限长的保护站	245

r)有限长的保护站	247
л)管道的电阻	250
с)涂层的电阻	251
к)接地阳极	252
з)连接用的导线的电阻	256
и)阴极保护电流的电源	257
к)几件建筑物的保护	257
д)工厂器械的阴极保护	259
2)利用保护屏进行阴极保护	261

附录

插页

1. П. П. 门捷列夫元素周期表	插页
2. 金属抗蚀性的十级标度	287
3. 某些金属及合金腐蚀的失重指标	288
4. 某些简单物质及化合物的热力学量	289
5. 根据焦耳金及许伐尔茨曼的方法计算热力学函数时 M_p 的数值	291
6. 方程式 $\Delta Z_T^0 \approx A \Delta H_T^0 + B$ 中的常数 A 和 B	292
7. 元素及其氧化物的某些性质	293
8. 镁及镁合金氧化时计算腐蚀破坏深度的数据	301
9. 铁和钢氧化时计算腐蚀破坏深度的数据	305
10. 各种气体介质与金属的平衡曲线	306
11. 25°C 时强电解质在水溶液中的平均活度系数	310
12. 25°C 时某些弱电解质在水中的电离常数	321
13. 在各种温度下及 $p=1$ 大气压时水的离子积	322
14. $p=1$ 大气压时难溶于水的电解质的溶度积	322
15. 25°C 时离子在水中的迁移率	327
16. 25°C 时金属电极反应 $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$ 的标准电极电位	328
17. 阴极反应的可逆电位	329
18. 25°C 及 $pH=7$ 时最普遍的腐蚀反应的电动势及等压位变化	331
19. 难溶于水的电解质的标准等压位及腐	332
20. 水的粘滞性活化能	337
21. 不同电极上的氧离子化反应的过电位。溶液为: $0.5N NaCl + 0.005M Na_2CO_3 + 0.005M NaHCO_3 (pH=9.2), t=20^\circ C$	337
22. 在 $0.5N NaCl + 0.005M Na_2CO_3 + 0.005M NaHCO_3$ 溶液中 ($pH=9.2$), 当存在着平行地进行的氧去极化过程时, 氢在各种电极上放出的过电位 ($i_K=3$ 毫安/厘米 ² , $t=20^\circ C$)	333
23. 20°C 时对于不同金属上放出氢的阴极反应, 方程式 $\eta = a + b \log i_K$ 中常数 a 及 b 的数值	338

24. 25°C 时氢从 2N H ₂ SO ₄ 溶液中在工业用金属上放出时的电位	339
25. 某些固溶体的稳定性的边界	340
26. 空气中的氧在水中的溶解度	340
27. 氧在水中的溶解度	341
28. 氧在无机物质水溶液中的溶解度	341
29. 各种温度下水-氧平衡的亨利常数, 760 毫米汞柱时氧的克分子体积及氧的常数 k_1 与 k_2 的数值	342
30. 氧的扩散系数	342
31. 有关水的亚硫酸盐处理的某些数据	343
32. 最小保护电流密度的数值	344
33. 某些土壤的电阻率	345
34. 沥青涂层的品质	345
35. 保护涂层的状态及其电阻的测定	345
36. 计算接地阳极的直流电阻的公式	346
37. 接地阳极的加盐效应系数	350
38. 接地阳极的冰冻效应系数	350
39. 直立接地阳极管列的利用系数	351
40. 接地阳极的水平干线的利用系数(阳极系统由地下水平干线联结起来的直立接地阳极管列组成)	352
41. 锌保护屏在各种浓度的 NaCl 溶液中保护铁表面时的作用半径	352
42. 有关保护屏在人造海水中工作的某些数据	353
43. 有关保护屏在土壤中工作的近似数据	355
44. 用于保护屏的某些填充剂的电阻率	356
45. 对地下管道进行阴极保护时锌保护屏之间的距离	356
46. 阴极保护所用保护屏的尺寸及重量以及它们在加有填充剂的土壤中含出的电流强度	357
47. 实验数据的图解分析的基本方法	359
48. 不同 $\frac{y}{2\sqrt{k_D\tau}}$ 值时的, $\frac{c}{c_0} = 1 - \Phi\left(\frac{y}{2\sqrt{k_D\tau}}\right)$ 数值	364
49. 指数函数及双曲线函数的数值	365
50. 四位对数表	368
参考书刊	371

第一章 化学腐蚀

化学腐蚀乃是金属上由于同外部介质相互化学作用而发生的破坏,在发生破坏时并不出现电流。当干燥气体(空气、二氧化硫、硫化氢等等)和非电解质液体(汽油、焦油等等)对金属作用时,出现这种类型的腐蚀。这种腐蚀乃是液体介质或气体介质或它们的组分同金属表面之间的复相化学反应。

大量的金属构件由于气体腐蚀(金属在高温下在气体中的化学腐蚀),以及由于在液体燃料中的腐蚀(当液体燃料中存在着腐蚀活性的组分时)而遭受破坏。

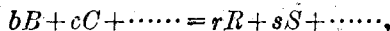
1. 化学腐蚀的热力学可能性

自发过程在原则上是否可能进行,取决于热力学位变化的符号[5]、[6]。为了这一目的,比较方便的是利用等压等温位 Z ^①作为准则。在任何恒温恒压的自发过程发生的同时,等压位随之减小,因此,假如在给定条件下 $\Delta Z < 0$,那末化学腐蚀过程就是可能发生的;假如 $\Delta Z > 0$,腐蚀过程就不可能发生。当 $\Delta Z = 0$ 时,系统处于平衡状态。为了解决任一腐蚀过程可能或不可能的問題,必須利用参考数据或进行相应的计算。

计算等压位的最重要而普遍的方法,乃是根据化学平衡的数据来确定等压位。

假如当 $P, T = \text{常数}$ 时,进行反应

^① 等压等温位 Z (我们在以后简称为等压位),乃是系统状态的一个特性函数。在恒温恒压下的可过程中,这一特性函数的减量,等于最大有用功。



则等压位的变化取决于方程式[5]、[6]:

$$\begin{aligned}\Delta Z_T &= RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} - RT \ln \left[\frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} \right]_{\text{平衡}} = \\ &= RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} - RT \ln K_a = \\ &= RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} + \Delta Z_T^0,\end{aligned}\quad (\text{I-1})$$

式中

ΔZ_T ——等压位的变化(卡);

R ——气体常数, 等于 1.987 卡/度;

T ——绝对温度($^{\circ}\text{K}$);

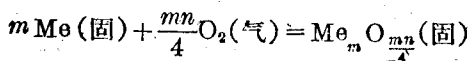
a_R, a_S 等等——相应于系统起始状态时试剂的活度;

$[a_R, a_S \text{ 等等}]_{\text{平衡}}$ ——试剂的平衡活度;

$K_a = \left[\frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_B^b a_C^c \cdots} \right]_{\text{平衡}}$ ——热力学平衡常数;

$\Delta Z_T^0 = -RT \ln K_a$ ——标准等压位变化: 在原始物质活度与最终产物活度都等于单位值的条件下的等压位变化(卡)。

对于在 $P, T = \text{常数}$ 时进行的金属同氧化合的氧化反应



看来, 方程式(I-1)可写成下列形式:

$$\begin{aligned}\Delta Z_T &= RT 2.303 \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{\frac{mn}{4}}} - RT 2.303 \log \frac{1}{\left(p_{\text{O}_2}^{\frac{mn}{4}} \right)_{\text{平衡}}} = \\ &= 4.575 T \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{\frac{mn}{4}}} - 4.575 T \log K_p = \\ &= 4.575 T \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{\frac{mn}{4}}} + \Delta Z_T^0;\end{aligned}\quad (\text{I-2})$$

式中
(大气压);

p_{O_2} ——相应于系统起始状态时的氧的分压

(大气压);

$(p_{O_2})_{\text{平衡}}$ ——相应于系统平衡状态时的氧的分压

m ——氧化物分子中的金属的原子数;

n ——金属的价数;

K_p ——化学平衡常数;

$\Delta Z_T^0 = -4.575T \log K_p$ ——标准等压位变化 (当 $p_{O_2} = 1$ 大气压时的 ΔZ_T) (卡)。

从方程式(I-2)可以知道, 假如在给定条件下氧的分压(p_{O_2})比氧化物的分解压力($p_{O_2})_{\text{平衡}}$ 大, 反应就是可能发生的($\Delta Z < 0$)。

在给定温度下腐蚀过程的可实现性, 也可以根据标准等压位的变化值 ΔZ_T^0 估计出来。不管反应条件是否接近于标准条件, 当 $\Delta Z_T^0 \ll 0$ 时, 也即根据方程式(I-1), 当平衡常数数值很大时, 在原则上说过程是可以实现的 (不仅在标准条件下, 而且在任何条件下都是可以实现的)。因为为了改变 ΔZ_T^0 的符号, 必须改变压力以及试剂活度之间的比例, 使方程式(I-1)的右边部分的第一项的绝对值增大到实际上不可能达到的那样大小。当 $\Delta Z_T^0 \gg 0$ 时, 反应不会进行到任何显著的程度。假如 ΔZ_T^0 的绝对值不大, 则不管这一数值的符号如何, 要作出过程可能或不可能的结论, 必须确定等压位 ΔZ_T 的符号。当 $\Delta Z_T^0 = 0$ 时, 为了在系统中达到平衡状态, 必须有相当多的原始物质发生转变。

要想对 ΔZ_T^0 的数值划出一定的界限, 从而能够根据这些界限来肯定在给定条件下过程可能或不可能, 是困难的[5]。有些人曾提出近似的数值: $|\Delta Z_T^0| \leq 10000$ 。

对于金属同氧化合的氧化反应讲来, 可以取 $-11.47T \leq \Delta Z_T^0 \leq 4.58T$ 。这样的 ΔZ_T^0 边界值 (单位为每克当量金属的卡数), 乃是以氧的分压 p_{O_2} 可能变化的大致范围为 10^{-10} 至 10^4 大气压作为依据而

得出的。

标准等压位的变化与温度之间的关系用下述方程式[5]、[6]表示:

$$\begin{aligned}\Delta Z_T^0 &= \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT + IT = \\ &= \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT + IT = \\ &= \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c'T^{-1} + IT, \quad (I-3)\end{aligned}$$

式中

ΔH_0 ——积分常数(假设反应在绝对零度

下进行时的热效应)(卡);

ΔC_p ——按化学当量计算系数所取的反应产物及原始物质二者的克分子等压热容之和之间的差值(卡/度);

I ——积分常数(卡/度);

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$ 和 $\Delta c'$ ——在反应产物与原始物质的热容方

程式

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2} \quad (I-4)$$

中各相应系数之和之间的差值,其中已考虑了化学当量计算的系数。

要按照方程式(I-3)来计算 ΔZ_T^0 , 必需知道:

a) 所有试剂的 C_p 与 T 之间的关系;

b) ΔH_0 的数值。它可以根据下面的方程式[5]、[6]求定:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (I-5)$$

为此,必须至少知道反应的一个热效应数值 ΔH_T ;

b) 方程式(I-3)的积分常数 I 。为此,至少必须知道那怕只是一个温度下的 ΔZ_T^0 (或 K_p) 的数值。

ΔZ_{298}^0 的数值也可以从反应的标准热效应和反应的标准熵变化出发,按照下述方程式算出:

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (\text{I-6})$$

式中 ΔZ_{298}^0 ——在 298°K 时的标准等压位变化;

ΔH_{298}^0 ——在 298°K 时反应的标准热效应;

ΔS_{298}^0 ——298°K 时反应的标准熵变化。

在附录 4 中列出了某些元素、简单物质和化合物的热容、生成热的标准值、等压位和熵的数值,利用它们可以确定金属化学腐蚀的热力学可能性。

ΔZ_T^0 的数值可以从下列方程式求出[5]、[6]:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (\text{I-7})$$

式中最后一项按照关系式 $C_p = f(T)$ 计算。假如这一关系式可以表示成指数函数 $C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$, 则为了使计算简化起见,可以利用 M. H. 焦姆金和 J. A. 许伐尔茨曼的方法[7]。按照这一方法,在引入数值

$$M_0 = \ln \frac{T}{298.2} - 1 + \frac{298.2}{T}$$

$$\text{及 } M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298.2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298.2^n}{n} \quad (\text{当 } n \neq 0 \text{ 时})$$

(式中 $n=1, 2$ 和 -2) 时,方程式(I-7)可以写成下列形式:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T. \quad (\text{I-8})$$

各种温度下的 M_0 、 M_1 、 M_2 及 M_{-2} 的数值列于附录 5 中。

在许多场合下,等压位的变化可以从伽尔伐尼电池的电动势出发,按照下列方程式求定[5]、[6]:

$$\Delta Z_T = -FnE = -23062nE = \Delta H_T - 23062nT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{I-9})$$

式中 n ——克当量数;

$F = 23062$ ——法拉第常数(卡/克当量)^①;

E ——电池的最大电动势(伏);

ΔH_T ——形成电流过程的热效应(卡/克分子)。

M. X. 卡拉别捷扬茨[8]提出了计算各种物质的等压位及生成热数值的新的近似方法。他发现,在生成各种物质的热函 ΔH_T^0 和等压位 ΔZ_T^0 之间存在着平行的关系。这种平行关系可以用近似的关系式来表示:

$$\Delta Z_T^0 \approx A \Delta H_T^0 + B, \quad (\text{I-10})$$

式中 A 和 B ——在同一类型的反应中(例如:在生成硫酸盐或氯化物的反应中等等),并且以同一数量的、所有该组化合物所共有的某一简单物质(相应地如氧、氯等等)为计算标准时,将 ΔZ_T^0 与 ΔH_T^0 加以比较的这种情况下,对于该组化合物来说 A, B 均为常数。

对于那些在文献中缺乏标准等压位数据的化合物,可以成功地利用方程式(I-10)来计算它们的 ΔZ_{298}^0 值。例如,大约有 2500 种无机物

质的标准生成热是已知的,而其中既知热效应、又知等压位变化值的,大约只有三分之一的化合物。

为了确定方程式(I-10)中的常数 A 和 B , 必需知道该组化合物的 ΔZ_T^0 和 ΔH_T^0 (以同一数量的、该组化合物所共有的某一简单物质为计算标准), 并绘出 $\Delta Z_T^0 = f(\Delta H_T^0)$ 直线(图1)。这种直线可以根据两点绘成。从直线的倾斜角的正切得出常数 $A = \operatorname{tg} \alpha$; 当 $\Delta H_T^0 = 0$ 时直线在纵轴上的截段长度

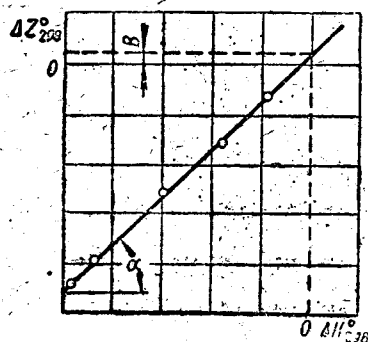


图1. 生成不同物质的同一类型反应中, 标准等压位与热效应之间的关系。

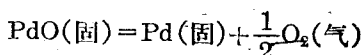
即为常数值 $B = \Delta Z_T^0$ 。

① F 的单位应为卡/伏·克当量——译者注。

例 题

例題1. 假如氧化鈀在 850°C 时的分解压力 $(p_{\text{O}_2})_{\text{平衡}} = 500$ 毫米水銀柱[9], 試确定在該温度下鈀在空气中和氧气中是否可能氧化?

解: 氧化鈀按照反应



分解, 在 $T = 850 + 273 = 1123^{\circ}\text{K}$ 时, 分解压力为

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{平衡}} = \frac{500}{760} = 0.658 \text{ 大气压}.$$

因而, 在这温度下鈀在空气中是不可能发生氧化过程的, 因为 $(p_{\text{O}_2})_{\text{平衡}} > p_{\text{O}_2} = 0.21$ 大气压。对于这一反应进行等压位变化的計算, 也得到同样的結果。根据方程式(I-2)可得到

$$\begin{aligned} \Delta Z_T &= \Delta Z_T^0 + RT \cdot 2.303 \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{0.5}} = -RT \cdot 2.303 \left[\log \frac{1}{(p_{\text{O}_2})_{\text{平衡}}^{0.5}} - \log \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{0.5}} \right] = \\ &= -1.987 \times 1123 \times 2.303 \left(\log \frac{1}{0.658^{0.5}} - \log \frac{1}{0.21^{0.5}} \right) = \\ &= 1140 \text{ 卡/克分子。也即 } \Delta Z_T > 0. \end{aligned}$$

在氧气中, 这一过程是可能发生的, 因为 $(p_{\text{O}_2})_{\text{平衡}} < p_{\text{O}_2} = 1$ 大气压。計算这一反应的等压位变化, 也导致同样的結果:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T &= -1.987 \times 1123 \times 2.303 \log \frac{1}{0.658^{0.5}} = -420 \text{ 卡/克分子, 也即} \\ \Delta Z_T &< 0. \end{aligned}$$

例題2. 試确定当温度为 25°C 时, 在多大的氧的分压下銀的氧化过程就不可能进行? 假如在該温度下, 反应 $2\text{Ag}(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{气}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{固})$ 的标准等压位变化 $\Delta Z_{298}^0 = -2590$ 卡/克分子 (附录 4)。

解: 如果等压的变化是正的, 也即如果

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 + RT \cdot 2.303 \log \frac{1}{p_{O_2}^{0.5}} > 0,$$

过程就是在热力学上不可能发生的。

现在来求定当氧的分压为多大时才符合这一条件:

$$0 = -2590 + 4.575(25 + 273.2) \log \frac{1}{p_{O_2}^{0.5}}.$$

从方程式中解出 $\log p_{O_2}$:

$$\log p_{O_2} = -\frac{2590}{0.5 \times 4.575 \times 298.2} = -3.797 = \bar{4}.203;$$

由此得到 $p_{O_2} = 0.000160$ 大气压或 $0.00016 \times 760 = 0.122$ 毫米水银柱。

因而, 在 25°C 时, 当 $p_{O_2} < 0.00016$ 大气压或 0.122 毫米水银柱时, 银不可能被氧化。

例题 3. 试根据有关温度对金属氧化物分解压力的影响的数据, 确定什么金属在什么温度下, 在热力学上不可能被空气中的氧氧化?

解: 凡是金属的氧化物的分解压力大于空气中氧的分压, 也即 $(p_{O_2})_{\text{平衡}} > p_{O_2} = 0.21$ 大气压或 $\log (p_{O_2})_{\text{平衡}}^{\text{①}} > -0.68$, 则这些金属在热力学上是不可能被空气中的氧氧化的。从图 2, a 上的曲线可知, 只有银在 $T > 400^\circ\text{K}$ 时、钯在 $T > 1000^\circ\text{K}$ 时和铀在 $T > 1200^\circ\text{K}$ 时, 满足这一条件(虚线)。

例题 4. 试根据 A. H. 伏里斯基关于金属硫化物在不同温度下的分解压力的数据[11], 确定在什么温度下, 当金属同硫蒸气($p_{S_2} = 1$ 大气压)相互作用时, 有哪些硫化物在热力学上是不可能生成的?

解: 凡是金属硫化物的分解压力大于硫的分压, 也即其 $(p_{S_2})_{\text{平衡}} > p_{S_2} = 1$ 大气压或 $\log (p_{S_2})_{\text{平衡}}^{\text{②}} > 0$, 则这类金属硫化物在热力学上是不可能生成的。从图 2, b 上的曲线可知, CuS 在 $t > 600^\circ\text{C}$ 时, FeS_2 在 $t > 700^\circ\text{C}$ 时以及 NiS 在 $t > 850^\circ\text{C}$ 时, 满足这一条件。

① 此处及图 2 a 中纵轴上的 $\log(p_{O_2})$ 平衡, 原书中均为 $\log p_{O_2}$ ——译者注。

② 此处及图 2 b 中纵轴上的 $\log(p_{S_2})$ 平衡, 在原书中均为 $\log p_{S_2}$ ——译者注。