

1994 年全国冶金物理化学 学术会议论文集

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL SYMPOSIUM
ON PHYSICAL CHEMISTRY OF METALLURGY

中国广州 1994 年

Guangzhou, People's Republic of China, 1994

全国冶金物理化学学术会议1994是由中国金属学会冶金物理化学学会及中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会联合主办的。它是中国金属学会冶金物理化学学会第九届冶金物理化学学术会议,也是中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会第四届冶金物理化学学术会议。

会议定于1994年第四季度在广州召开。

会议论文集收入98篇论文,其中冶金热力学与计算物理化学25篇,冶金动力学与反应工程23篇,冶金电化学与固态离子学22篇,冶金熔体与材料物理化学13篇,研究快报、工艺技术总结及其它15篇。稿件经中国金属学会冶金物理化学学会在京理事评审,提出审稿意见。由作者修改后,并按要求格式激光打印寄回并印刷,文责自负。

会议委托广州有色金属研究院筹备和主持会务工作,并得到广州有色金属研究院、有色金属工业总公司深圳联合公司、中金实业股份公司等单位的资助,特向上述单位及有关同志表示衷心的感谢。

中国金属学会冶金过程物理化学学会
中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会

1994年7月

加 强 冶 金 基 礎 研 究， 为
持 續 快 速 健 康 发 展
我 国 冶 金 工 业 作 出 贡 献！

魏 寿 昆

1994
7月

物理化学在冶金领域中的应用和发展曾是20世纪这一古老行业转变成为一门现代巨大基础工业的重要促成因素之一。在我国冶金工业正向世界前列冲刺的年代里，让我们更加地密切协作，刻苦钻研，为冶金生产、建设的更广阔、更深刻的技术进步不断作出新贡献！

1994年冶金物化联合年会

邹象济 94.07.14.

目 录

一、冶金过程热力学与计算物理化学

1. 几种铝化合物的热力学性质	(中南工业大学) 陈启元 曾文明 张平民 (郑州轻金属研究院) 顾松青 杨冠群 周辉放 尹中林	1
2. Cu-Y-O、Cu-Y-S、Cu-Y-O-S溶液体系热力学及其沉淀图	(冶金部钢铁研究总院) 杜挺 李国栋	11
3. SbCl ₃ -HCl-H ₂ O体系相平衡研究	(中南工业大学) 段学臣 张多默 赵天从	17
4. 非晶玻璃转变的热力学相变性质初探	(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室)	
	郭文全 王景唐 丁炳哲 胡壮麒	22
5. 铈在铝基溶液中与重要元素的相互作用规律	(冶金部钢铁研究总院) 孙运涌 杜挺	26
6. 熔融NaF-AlF ₃ 体系活度的测定	(昆明工学院) 谢刚 宋宁	31
7. 贵溪闪速炉铜硫冶炼过程热力学模型	(中南工业大学) 黎书华 黄克雄 梅显芝	35
8. 铜传感器及碳饱和铁液中铜活度测定的研究	(东北大学) 邹开云 王常珍 赵乃仁 徐秀光	42
9. 高铬铁基熔体中磷和铬的热力学性质的研究	(华东冶金学院) 董元旣 陈友根 (东北大学) 刘世洲	48
10. Si、B在渣-铁两相间的分配研究	(东北大学) 翟玉春 田彦文 车荫昌 王宝莲 邵忠宝	54
11. 铁液中Ca-As平衡的研究	(北京科技大学) 宋波 韩其勇	59
12. 铁水预处理温度下CaO-SiO ₂ -FeO-P ₂ O ₅ -CaF ₂ 渣系中CaO饱和溶解量	(北京科技大学) 郭兴敏 韩其勇 宋波 (冶金部钢铁研究总院) 刘浏 金振坚	63
13. 含B ₂ O ₃ 富MgO高炉型渣的碱度公式	(东北大学) 黄振奇 杨祖磐 蔡亚民 冯杰 (涟源钢厂职工大学) 朱文飞 (昆明冶金专科学校) 徐征	69
14. CaO-CaF ₂ -SiO ₂ 渣系碳酸盐容量和硫化物容量的关系	(中国科学院化工冶金研究所)	
	杨学民 刘天中 郭占成 赵连权 于宪涛 王大光	75

15.	四元水溶液的等渗研究····· (东北大学) 胡玉峰 王之昌	84
16.	化学键参数-人工神经网络方法预报未知相图 (中科院上海冶金研究所) 陈念贻 钦佩 李重河 唐波 严六明	92
17.	合金熔体中的热力学计算····· (东北大学) 丁学勇 王文忠	97
18.	二元溶液统计力学模型研究-组元活度的统计表达式 ·····(北京科技大学理化系) 王俭 樊成才 赵海雷 李文超	104
19.	Ag-Sn-Zn三元系热力学和对称性的热力学判据 ·····(北京科技大学) 乔芝郁 袁文霞	111
20.	拟抛物面规则推广应用 ·····(北京科技大学) 李文超 王俭 李兴康 周国治 (北京有色金属研究总院) 孙贵如	116
21.	含固溶体二元金属熔体作用浓度的计算模型 ·····(北京科技大学) 张鉴	122
22.	专家网络法预报合金相若干性质 ·····(中国科学院上海冶金研究所) 严六明 陈念贻	134
23.	铝的低温电解质体系基础研究之一: MCl-M ₂ AlF ₆ (M=Na, K) 二元系的相图计算 ·····(北京有色金属研究总院) 周传华 沈剑韵 李国勋	138
24.	Sm ₂ O ₃ -BaO-CuO三元系固线下相关系计算 ·····(北京科技大学) 邢献然 乔芝郁 魏寿昆	145
25.	氧势递增原理与拟抛物线之间的关系 ·····(北京有色金属研究总院) 孙贵如 (北京科技大学) 李文超 王俭 李兴康 刘四俊 周国治	151

二、冶金动力学与反应工程

26.	稀土萃取平衡数学模型和逆流萃取数学模拟研究 ·····(北京有色金属研究总院) 黄文梅 应妮娟 蒋广霞	157
27.	人造铁钛矿氧化反应动力学··· (东北大学) 孙康 崔雅茹 刘寅虎	165
28.	膨润土粘土矿对重金属Cu ²⁺ 离子的吸附动力学研究 ·····(中国科学院化工研究所) 夏海萍 柯家骏	174
29.	贵金属氯配离子的两类萃取及反应机理 ·····(昆明贵金属研究所) 陈景	180
30.	AP65镁合金制备及轧制过程热模拟研究 ·····(东北大学) 丁正国 赵乃仁 隋智通 左秀忠	190
31.	钛矿渣电硅热法制取钛硅合金时渣中TiO ₂ 还原动力学研究 ·····(重庆大学) 李祖树 徐楚韶	197
32.	一水硬铝石型铝土矿溶出的动力学模型 ·····(东北大学) 李殿锋 毕诗文 杨毅宏	203

33. 贮氢合金吸氢过程动力学研究
.....(北京科技大学) 林勤 叶文 陈宁 于振涛 何进 210
34. 电渣重熔体系内熔渣流场的数学模拟.....(上海工业大学) 魏季和
(西安冶金建筑学院) 任永莉 215
35. 电渣重熔体系内磁场的数学模拟.....(上海工业大学) 魏季和
(西安冶金建筑学院) 任永莉 227
36. 铁浴中含碳球团熔化还原规律研究
.....(钢铁研究总院) 杜挺 牛正刚 杜昆
(上海工业大学) 蒋国昌 郭曙强 241
37. 含碳铁矿球团自还原动力学研究
.....(冶金部钢铁研究总院) 杜昆 杜挺
(东北大学) 杨祖磐 247
38. 底吹电弧炉水力学模型实验研究.....(冶金部钢铁研究总院) 何平
(长城特殊钢公司) 张荣平 梅洪生 253
39. 耐热钢3Cr24Ni7N氧化动力学规律及稀土作用的研究
.....(北京科技大学) 林勤 陈宁
(朝鲜金策工业大学) 金锡范 260
40. 稀土对含Nb钢再结晶动力学的影响
.....(北京科技大学) 叶文 郭世宝 林勤 陈宁
(武汉钢铁公司) 程迁铤 贺桂英 陈祝清 268
41. 用化学分析法研究复合球团还原动力学
.....(北京科技大学) 傅念新 高运明 张圣弼 273
42. 电磁铸造中液穴内的电磁力场
.....(北京科技大学) 周士平 曲英 金山同
(北方工业大学) 韩至成 280
43. 贵溪闪速炉铜铈熔炼过程计算机模拟
.....(中南工业大学) 黎书华 黄克雄 梅显芝 286
44. 智能化冶金动力学数据管理系统的开发
.....(北京管理干部学院) 马永坚
(北京科技大学) 张家芸 李格 293
45. 连铸板坯在结晶器内传热状态的渐近分析
.....(北京科技大学) 代永红 孙仁济 吕世意 陈明文 曲英 299
46. 冶金系统工程在安阳钢铁公司的实践.....(安阳钢铁公司) 马智明
(北京科技大学) 沈颐身 306
47. 关于冶金系统工程的思考
.....(北京科技大学) 李士琦 高俊山 王政 曲英 313
48. $TaCl_5-H_2-HCl$ 体系化学气相沉积钽的动力学
.....(北京科技大学) 张长鑫 张崇方 许效红 徐学珍 320

三、冶金电化学与固态离子学

49. 1:1价电解质溶液的MC分子模拟研究
.....(清华大学) 张伟平 李总成 李以圭 328
50. 硫化钠溶液的离子平衡
.....(中南工业大学) 钟晖 张平民 陈启元 338
51. 外电场对诱发化学镀镍过程的影响
.....(北京科技大学) 王宝珏 沈卓身 胡茂圃 潘金星
.....(北京航空航天大学) 黄子勋 342
52. NaCl-KCl-YbCl₃熔体中Yb(III)电化学行为的研究
.....(中山大学) 洪惠婵 刘冠昆 杨绮琴 周铁 349
53. 稀土金属及其合金电沉积的研究方法
.....(中山大学) 杨绮琴 刘冠昆 童叶翔 敖炎兵 苏育志 355
54. 装饰镀金用阳极材料的研究
.....(广州有色金属研究院) 李海涛 侯郁东 364
55. 铝电解阴极过程—铝的电解沉积和溶解损失
.....(北方工业大学) 铁军 邱竹贤 371
56. 氯化物熔体中铈离子的电还原
.....(中山大学) 刘冠昆 杨绮琴 刘庆峰 379
57. ZnCl₂-尿素熔体的电化学研究
.....(中山大学) 刘鹏 杨绮琴 刘冠昆 童叶翔 390
58. 氯化钾镀锌的电极反应研究.....(北京科技大学) 招光文 王新东 397
59. Tm(III)在氯化物熔体中电还原的研究
.....(中山大学) 丘开容 杨绮琴 管彤 403
60. BaCe_{0.88}Y_{0.05}O_{3-α} 固体电解质材料的热性质研究
.....(东北大学) 于化龙 陈威 王常珍 410
61. 氧空位电导对铝液氢测头电动势的影响
.....(北京科技大学) 郑敏辉 甄秀欣 陈祥 414
62. 测熔融铝合金中氢活度的传感法研究
.....(东北大学) 陈威 王常珍 刘亮 徐秀光 420
63. ZrO₂(Y₂O₃)超细粉末的性能及其在定氧传感器上的应用
.....(北京科技大学) 李福森 唐裕华 刘庆国 426
64. 热处理对改善氧化镁部分稳定氧化锆性能的作用
.....(包头钢铁学院) 安胜利 安立国
.....(北京科技大学) 刘庆国 431
65. 壳聚糖交联膜对Sc³⁺的电渗析作用
.....(东北大学) 刘晓霞 翟秀静 张昌才 翟玉春 436
66. 镁质胶凝体系水化过程和机理的研究
.....(冶金部矿冶研究院,长沙) 罗建国 姚吉升 孙建鄂 441
67. Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_x超磁致伸缩合金的电化学腐蚀研究
.....(冶金部钢铁研究总院) 邝马华 杜挺 449
68. 钛矿渣直流电硅热法制取钛硅合金时直流电作用的研究

-(重庆大学) 李祖树 徐楚韶 454
69. 锡精炼副产炭渣的直接电解.....(昆明工学院) 李坚 460
70. 氟化物熔盐中电化学合成硼化钛机理研究
.....(北京科技大学) 石青荣 段淑贞 赵立忠 武世民 467

四、冶金熔体与材料物理化学

71. 液态铁-磷合金表面张力与表面组成
.....(中国科学院沈阳金属研究所) 薛小谋 丁炳哲 472
72. SiO_2 -C-SiC 和 SiO_2 -SiC-Si 系之物化探讨
.....(国立台北工专材料及资源工程科) 刘祥钧 蔡健藏 479
73. 攀钢含钛高炉渣的改性处理: I. 黑钛石的结晶规律
.....(北京科技大学) 毛裕文 王习东 张惠文 熊楚强 487
74. 攀钢含钛高炉渣的改性处理: II. 钙钛矿的结晶规律
.....(北京科技大学) 毛裕文 方文滨 张惠文 姚迪民 493
75. 钼基金属陶瓷在高温熔体中的腐蚀行为
.....(东北大学) 王魁汉 崔传孟 498
76. Al_2O_3 透明陶瓷烧结过程缺陷热力学
.....(长春光学精密机械学院) 苏春辉 端木庆铎 王艳
(东北大学) 隋智通 504
77. 断口表面分形特征的研究
.....(南昌航空工业学院) 周善民 胡小波 510
78. 氧化物-BN 复合材料的氧化动力学模型
.....(北京科技大学) 赵海雷 李文超 王俭 钟香崇 515
79. 影响硼渣中硼提取率因素的研究.....(东北大学) 张培新 隋智通 521
80. 再论轻重铂族元素配合物化学性质的差异
.....(昆明贵金属研究所) 陈景 536
81. 液态金属熔体密度和粘度的计算机优化和拟合
.....(北京科技大学) 张家芸 周土平 方学良 544
82. 高冰镍氯气选择性浸出时溶液的物种分布
.....(昆明工学院) 何嵩平 杨敦飧 杨显万 刘中华 550
83. 人工神经网络在合金钢研制和生产中的应用
.....(中国科学院上海冶金技术研究所)
唐德山 陈昱 唐波 钦佩 陈念贻 557

五、研究快报, 工艺技术总结及其它

84. 萃取法分离钪的一些参数的测定	(东北大学) 田彦文 肖飞 翟玉春 翟秀静 (辽宁省理化测试中心) 吴艳英 王永胜 吕深山	562
85. 粗金属中各杂质元素真空蒸馏分离的判断	(中科院化工冶金研究所) 刘日新 (昆明工学院) 戴永年	567
86. 超声波在浸出过程中的应用	...(中南工业大学) 徐盛明 张传福 赵天从 曾德文 李作刚	574
87. 用混料设计方法研究 $\text{NdCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 体系电导	(东北大学) 张翊凤 隋殿鹏 黄学兵 王淑兰	577
88. 电解过程电极极化测量的重现性	(沈阳冶炼厂) 袁铁山	580
89. 超细镍粉的结构研究	(东北大学) 翟秀静 刘晓霞 翟玉春	583
90. Al-Mn-Fe 合金粉化和收得率的分析	(钢铁研究总院) 张荣生 程向明	586
91. 硼铁矿高炉冶炼过程中铈的物化行为研究	(东北大学) 张显鹏 刘素兰 崔传孟	593
92. 硼铁矿提硼过程中硼的行为的研究	(东北大学) 刘素兰 张显鹏 崔传孟 任香山 贺宏业	595
93. 钢水连续测温工业试验研究	(东北大学) 崔传孟 王魁汉 (沈阳钢厂) 刘景新 刘群 (抚顺钢厂) 李向新 (首钢二炼钢厂) 肖振江 史宸兴 (本溪合金总厂研究所) 刁复广 刘志普	597
94. 唐钢6t氧气侧吹转炉锰熔融还原试验小结	...(唐钢研究所) 徐国伦	599
95. 富硼渣粘度及熔性温度的研究	(东北大学) 崔传孟 刘素兰 张显鹏 徐秀光 刘亮 闻玉胜	602
96. Fe-Mn-Si 合金熔体作用浓度计算模型	(北京科技大学) 成国光 张鉴	604
97. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 渣系氧化能力计算模型	(北京科技大学) 成国光 张鉴	607
98. 含砷金硫精矿焙烧硫脲浸金过程的研究	(中南工业大学) 徐盛明 张传福 吴延军 赵天从	610
99. 铁的化合物对金属硫化物低温氯化焙烧的影响	(东北大学) 徐家振 朗晓珍 叶国瑞 贺家齐 苏梨忠	613
附录		
中国金属学会冶金物理化学学会理事名单		618
中国有色金属学会第三届冶金物理化学学术委员会名单		621

几种铝化合物的热力学性质

陈启元 曾文明 张平民

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

顾松青 杨冠群 周辉放 尹中林

(郑州轻金属研究院, 郑州上街 450041)

本文结合自己的量热测定结果和前人的工作, 研究了氧化铝工业中最常见的几种铝化合物— α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石的基本热力学数据: 标准生成焓、标准熵、标准生成自由焓和热容, 给出了迄今为止最可靠的、自洽的热力学数据。

关键词: 热力学性质, α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , 三水铝石, 一水软铝石, 一水硬铝石

铝是地壳中最重要的元素之一, 其含量仅次于氧和硅而居第三位, 列金属元素之首。由于铝的化学性质活泼, 自然界的铝均以化合状态存在。虽然已发现的含铝矿物有250种之多, 目前世界上绝大多数的氧化铝是由铝土矿生产出来的。铝土矿成份变化很大, 其主要含铝矿物有三水铝石 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、一水软铝石 [$\text{Al}(\text{OH})$] 和一水硬铝石 [$\text{Al}(\text{OH})$]。 γ - Al_2O_3 是氧化铝工业中氢氧化铝煅烧的中间产物。一水软铝石在550℃左右转变为 γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 在1200℃以上最后转变为 α - Al_2O_3 。一水硬铝石在500℃左右也分解为 α - Al_2O_3 。 α - Al_2O_3 是一种重要的耐火材料, 是最稳定的一种含铝化合物。

本文讨论了我和其它研究者对上述几种含铝化合物热力学性质的研究结果, 给出了至今为止最可靠的、自洽的热力学数据。

1. α - Al_2O_3 的热力学性质1.1 α - Al_2O_3 的热容和标准熵

α - Al_2O_3 具有很高的化学稳定性, 而且从3K到其熔点不发生任何相变, 因此1948年第四届低温量热学会议推荐为热容标准物质, 已有大量的研究公开发表。

在5-50K, 许多研究人员[1-9]测定了 α - Al_2O_3 的低温热容。在30K以上, 所有的研究工作都很一致, 但是在25K以下, 热容数据的值有相对较大的散布。考虑到在这些温度下热容的值已经很小, 热容值的绝对偏差并不大。

α - Al_2O_3 在60-400K[2、3、6、8、10-26]、400-1200K[3、6、8、11-13、16、20、24、25、27-34]和1200-2300K[3、6、8、10、16、35-37]的热容测定已有不少, 其中绝大部分的结果都分布在Chang[6]的数据的两边。在1200K以下, 相对偏差均小于 $\pm 2\%$, 1200-3000K之内相对偏差小于 $\pm 5\%$ 。1982年Ditmars等人[8]发表的数据和1984年Castanet[9]整理的结果也与Chang的数据非常吻合。可以认为Chang[6]的热容数据是目前最好的值。

Ditmars等人[8]分温度段拟合Chang[6]的数据, 给出了热容的多项式表达式:

$$C_p = \exp[A_0 + A_1(T - T_0) + A_2/2(T - T_0)^2 + A_3/6(T - T_0)^3 + A_4/24(T - T_0)^4 + A_5/120(T - T_0)^5 + A_6/720(T - T_0)^6] \quad (1)$$

$$A_0 = -0.5147\text{E}+01 \quad A_4 = -0.51464\text{E}-03$$

$$A_1=+0.34127E+00 \quad A_6=+0.397854E-04$$

$$A_2=-0.333445E-01 \quad A_7=-0.152135E-05$$

$$A_3=+0.450754E-02$$

$$125 < T \leq 450K, T_0=450K$$

$$C_p = A_0 + A_1(T-T_0) + A_2/2(T-T_0)^2 + A_3/6(T-T_0)^3 + A_4/24(T-T_0)^4 + A_5/120(T-T_0)^5 + A_6/720(T-T_0)^6 \quad (2)$$

$$A_0=+0.5955E+00 \quad A_4=-0.35910E-05$$

$$A_1=+0.59387E-01 \quad A_5=-0.5498E-07$$

$$A_2=+0.40357E-02 \quad A_6=+0.4089E-08$$

$$A_3=+0.95173E+04$$

$$273.15 < T \leq 125K, T_0=125K$$

$$C_p = A_0 + A_1(T-T_0) + A_2/2(T-T_0)^2 + A_3/6(T-T_0)^3 + A_4/24(T-T_0)^4 + A_5/120(T-T_0)^5 + A_6/720(T-T_0)^6 \quad (3)$$

$$A_0=+0.21993E+02 \quad A_4=+0.19133E-05$$

$$A_1=+0.38853E+00 \quad A_5=-0.31778E-07$$

$$A_2=+0.13955E-02 \quad A_6=+0.29552E-09$$

$$A_3=-0.83957E-04$$

在 273.15-2250K, 热容的多项式表达式为:

$$C_p = -2AT^{-2} - BT^{-4} + C/T + D + 2ET + 3FT^2 + 4GT^3 + 5HT^4 \quad (4)$$

$$A=+5.6253E+07 \quad E=-8.57515E-02$$

$$B=-4.54238+05 \quad F=+4.299053E-05$$

$$C=-5.475599E+04 \quad G=-1.15192E-08$$

$$D=+2.574075E+02 \quad H=+1.25351E-12$$

在室温以上, 使用Maier-Kelley式更方便, 并符合习惯。我们对Chang[5]的数据用Maier-Kelley式进行拟合, 得到:

$$C_p = 115.38 + 12.34 \times 10^{-3}T - 35.95 \times 10^{-6}T^{-2} \quad (298.15-1800K) \quad (5)$$

由该式计算得到的结果与实验值偏差很小。在 500-1500K, 平均偏差为 0.35%, 1800K 时相对偏差为 0.98%。

1941年Parks和Kelley[38]测得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准熵为 $52.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。1977年Chang[5]由低温热容值计算得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 25°C 的标准熵为 $50.95\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。1989年CODATA基本数据小组[39]从Furukawa等人[1]、Fugate和Swenson[41]的低温热容数据得到 $50.92 \pm 0.10\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。1990年Apps和Neil[41]根据Robie等人[42]的热容数据得到 $50.95 \pm 0.13\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由于Parks和Kelley[38]的值从较高温度外推, 而且用较老的热容值计算而得, 其值明显较其它三值偏高。取后三者的平均值, 推荐 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准熵为 $50.94 \pm 0.10\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

1.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓和标准生成自由焓

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓已有许多量热测定, 表(1)列出了较近的一些测定结果。

表 1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标准生成焓的量热测定结果

作者	发表时间	$\Delta_f H_{298.15}^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Snyder和Seltz[43]	1945	-1659.5 ± 1.0
Holley和Huber[44]	1951	-1675.7 ± 1.3
Schneider和Galloway[45]	1954	-1682.0 ± 8.3
Mah[45]	1957	-1675.7 ± 1.0

表1中的结果均由测定金属铝在氧气中的燃烧热而得。Schneider和Gallow[45]与Zenkov[47]在燃烧产物中除 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外还发现少量其它多晶形物存在。Snyder和Seltz[43]所用的金属铝含杂质达0.7%，可能导致结果偏低。Holley和Huber[44]与May[46]实验所用金属铝的纯度分别为99.9968%和99.998%，燃烧产物经X射线证实 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为唯一产物。两者所得结果相同。1978年Chase等人[48]和1989年CODATA基本数据小组[39]均选此值。这是至今公认最准确的值，即 $-1675.7 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓和标准熵，结合 $\text{Al}(\text{cr})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准熵[39]，得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成自由焓值为 $-1582.3 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个值与Hemingway等人[49]的值 $-1582.2 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及Apps和Neil的同一值非常一致。

2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学性质

2.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容和标准熵，

由于实验的一些问题，迄今为止尚未见到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热容的实验测定报导。Chase等人[48]根据Marchiden等人[50]测定730~904℃时 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对焓比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对焓大4.7%的结果，假设 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在298.15K-2727K之间的热容值比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容值大4.7%。我们用HT1000型高温微量热计，采用反向下坠法测定了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 从室温到1000K的热容[51]，其结果见表2。用Maier-Kelley式拟合得到：

$$C_p = 115.25 + 19.53 \times 10^{-3} T - 33.81 \times 10^{-5} T^{-2}$$

(298.15-1000K)

(6)

表2. 用下坠量热法测定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热容的结果

T_0/K	T/K	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
288.75	321.45	2771.85 ± 2.58	88.81
289.45	374.15	7666.40 ± 2.72	98.41
291.85	477.95	18335.90 ± 3.17	109.78
291.35	582.15	30197.60 ± 4.91	116.64
293.65	685.55	42333.04 ± 5.63	121.44
294.15	788.55	54999.64 ± 5.84	125.21
293.65	890.45	67966.42 ± 6.13	128.38
293.15	992.85	81297.64 ± 6.35	131.21

由此式计算得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容值在101.0℃时比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容值大4.98%，412.4℃时大4.45%，719.7℃时大5.92%。与我们的结果相比，Chase等人的假设[48]大体上是一致的，但不够准确。

由于缺乏 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的低温热容数据，迄今还没有实验测定的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准熵数据。Chase等人[48]认为Borer和Gunthard[52]根据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的缺陷尖晶石结构，用统计力学方法计算得到的值 $52.30 \pm 2.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，是目前最好的数据。

2.2 γ - Al_2O_3 的标准生成焓和标准生成自由焓

我们用其高温量热计 HT1500 测定了在 1200°C 左右 γ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 转化的转化热 [51], 在 1196.6°C 为 $-26.78 \pm 0.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用上述 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 的热容数据换算到 25°C 为 $-18.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结合 α - Al_2O_3 的标准生成焓数据, 得到 γ - Al_2O_3 在 25°C 的标准生成焓为 $-1657.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Yokokawa 和 Kleppa [53] 用溶解量热法间接测定了 705°C 时 γ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 转变的转变热为 $-22.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 换算到 25°C 为 $-18.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可得 γ - Al_2O_3 的标准生成焓为 $-1657.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与我们的结果仅相差 $0.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这说明这两个结果都是准确可靠的。取这两个值的平均值, 得到 γ - Al_2O_3 的标准生成焓为: $-1657.2 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由上述 γ - Al_2O_3 的标准生成焓和标准熵值, 结合 $\text{Al}(\text{cr})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ [39] 的标准熵值, 得到 γ - Al_2O_3 的标准生成自由焓为 $-1564.2 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 三水铝石的热力学性质

3.1 三水铝石的热容和标准焓

Shomate 和 Cook [54] 用量热法测定了三水铝石在 52-425K 的热容值。Hemingway 等人 [55] 用低温绝热量热计测定了三水铝石从 13 至 380K 的热容, 用差示扫描量热计测定了 340-480K 的热容。比较他们的结果, 在 300°C 以下 Shomate 和 Cook 的结果比 Hemingway 等人的结果大 $0.4 \sim 1.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在 350K 以上, Shomate 和 Cook 的值则略低一些。分析他们的研究方法, Hemingway 等人在样品的制备和处理上比 Shomate 和 Cook 更加仔细, 样品的 XRD 分析和化学分析结果均显示为纯三水铝石, 而且在 13-380K 下用低温绝热量热计所得结果与 340-480K 下差示扫描量热计测得的结果重现得很好并呈一条光滑的曲线。可以认为 Hemingway 等人的结果更加可靠。

对 250-480K 之间 Hemingway 等人 [55] 的数据用 Maier-Kelley 式回归, 得到

$$C_p = 50.30 + 178.66 \times 10^{-3} T - 10.66 \times 10^{-5} T^2$$

(250-480K)

(7)

Shomate 和 Cook [54] 根据其低温热容数据计算得到三水铝石在 25°C 的标准焓 $79.09 \pm 0.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 其中含有从 52K 外推到 0K 的 $2.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Hemingway 等人 [55] 从低温热容数据计算得到三水铝石的标准焓为 $68.44 \pm 0.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其中含 13.5K-0K 热容外推贡献值 $0.41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如上面所述原因, 三水铝石在 25°C 的标准焓的最好值应是 $68.44 \pm 0.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3.2 三水铝石的标准生成焓和标准生成自由焓

我们用高温量热计 HT1000 测定了在 685°C 三水铝石分解为 γ - Al_2O_3 的反应热为 $71.73 \pm 0.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [56], 用热容数据外推到 25°C 为 $101.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由前述 γ - Al_2O_3 的标准生成焓和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成焓数据得到三水铝石在 25°C 的标准生成焓为 $-1293.23 \pm 1.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Hemmingway 和 Robie [7]、Gross 等人 [58] 和 Barany 和 Kelley [59] 也用氢氟酸量热法测量了三水铝石的标准生成焓 (见表 3)。Hemingway 和 Robie [57] 的数据和我们的结果非常一致, Gross 等人 [58] 的结果也与我们的结果相吻合。Barany 和 Kelley [59] 的结果偏低。Gross 等人 [58] 认为 Barany 和 Kelley 的结果的误差主要来自 Coughlin [60] 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓数据。但 CODATA 工作小组 [39] 用 Coughlin [60] 的值计算得到 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 离子的标准生成焓值与我们的量热结果 [56] 非常一致。Barany 和 Kelley [59] 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 $\text{HF}(\text{aq})$ 中的溶解热比 Hemingway 和 Robie [57] 的小, 用后者的溶解热数据对前者的结果校正后为 $-1292.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与表 (3) 中前三个值也一致。因此, 可以取 Hemingway 和 Robie [57] 的数据和我们的数据的

平均值为三水铝石的标准生成焓, 即 $-1293.18 \pm 1.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由这些三水铝石标准生成焓的测定值也可证明我们前面得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的数据是可信的

表 3. 三水铝石标准生成焓的量热测定结果

作者	发表时间	$\Delta H_{298.15}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
本文作者	1993	-1293.23 ± 1.20
Hemingway 和 Robie [57]	1977	-1293.13 ± 1.19
Gross 等人 [58]	1970	-1294.18 ± 2.93
Barany 和 Kelley [59]	1961	-1281.89 ± 1.26

由三水铝石的标准生成焓和标准熵得到 25 °C 下三水铝石的标准生成自由焓为 $-1155.05 \pm 1.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Palmer 和 Wesolowski [61] 测定了三水铝石溶解平衡常数 $\text{Log} K = 7.74 \pm 0.06$, 结合 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 离子的标准生成自由焓数据 [56] ($-488.59 \pm 1.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和水的标准生成自由焓数据 [39], 得到三水铝石的标准生成自由焓为 $-1156.08 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与上述值很吻合。

4. 一水软铝石的热力学性质

4.1 一水软铝石的热容和标准熵

Shomate 和 Cook [54], Hemingway 等人 [52] 分别测量了 52-500K 和 5-500K 一水软铝石的热容。Shomate 和 Cook 的试样不是纯一水软铝石, X 射线衍射分析、脱水温度和密度均与纯一水软铝石的不一致, 其结果比 Hemingway 等人 [52] 的值要大很多, 因此其值是有问题的。Hemingway 等人的测定结果在 298.15-500K 范围内, 用下式表示:

$$C_p = 51.58 + 38.49 \times 10^{-3} T - 16.88 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (8)$$

(298.15-500K)

由于 Shomate 和 Cook [54] 的热容数据不可靠, 由此得到的标准熵是不准确的。Hemingway 等人 [52] 由其热容数据得到一水软铝石在 25 °C 的标准熵为 $37.19 \pm 0.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

4.2 一水软铝石的标准生成焓和标准生成自由焓

迄今为止, 一水软铝石的标准生成焓的测定还非常少。Russell 等人 [63] 和 Kuyunko 等人 [64] 由三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石在 NaOH 溶液中的溶解度间接得到的标准生成焓误差较大。Kostomarov 和 Rey [65] 用 DTA 测得的结果不能算作可靠的量热结果。他们的结果均列入表 4。

表 4. 一水软铝石的标准生成焓测定值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

方法	反应	$\Delta_r H_{298.15}^{\circ}$	$\Delta_r H_{298.15}^{\circ}(\text{AlOOH})$
溶解度	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$	16.10 ± 0.90	-991.75 ± 2.20
溶解度 [64]	$\alpha\text{-AlOOH}(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH}(\text{cr})$	8.90 ± 2.20	-993.77 ± 2.20
DTA [65]	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH}(\text{cr}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	65.30 ± 4.20	-986.05 ± 4.20

量热 HT1000 [56]	$\gamma\text{-Al(OH)(cr)} = 1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(cr)} + 1/2\text{H}_2\text{O(g)}$	46.87 ± 0.29	-996.38 ± 1.30
量热 HT1500 [56]	$\gamma\text{-Al(OH)(cr)} = 1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(cr)} + 1/2\text{H}_2\text{O(g)}$	46.32 ± 0.32	-995.83 ± 1.30
综合溶解度数据 [66]			-995.34 ± 1.30
溶解度 [62]	$\alpha\text{-Al(OH)(cr)} + \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$		-996.87 ± 2.20
推荐值			-996.10 ± 1.30

我们分别用高温量热计 HT1000 和甚高温量热计 HT1500 测量了一水软铝石在 830.15K 和 816.35K 的分解热为 $45.71 \pm 0.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $45.27 \pm 0.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，根据一水软铝石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容换算到室温 (25°C) 分别为 $46.87 \pm 0.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $46.32 \pm 0.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，得到一水软铝石的标准生成焓分别为 $-996.38 \pm 1.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-995.83 \pm 1.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Hemingway 等人用一水软铝石的溶解度数据和标准焓数据，结合 $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ 离子的标准生成自由焓值，得到一水软铝石的标准生成焓为 $-996.4 \pm 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，用最新的 $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ 离子的标准生成自由焓数据 [67] 校正后为 $-996.87 \pm 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与我们上述两个值非常吻合。取这两个数据的平均值，得到一水软铝石的标准生成焓为 $-996.10 \pm 1.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由一水软铝石的标准生成焓和标准焓数据，得到一水软铝石的标准生成自由焓为 $-918.15 \pm 1.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Hemingway 等人 [49、62] 根据一水软铝石的溶解度数据，结合 $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ 离子的标准生成自由焓值，得到一水软铝石 25°C 时的标准生成自由焓为 $-918.4 \pm 2.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，用最新的 $\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ 标准生成自由焓数据 [67] 校正后为 $-918.87 \pm 2.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与上述量热结果非常一致。

5. 一水硬铝石的热力学性质

5.1 一水硬铝石的热容和标准焓

King 等人 [68] 测定了 51K 以上一水硬铝石的热容，他们对杂质作了较大的校正。Mukaibo 等人 [69] 也测定了一水硬铝石的热容，其结果比较分散。可能与他们连续加热量热计，以至不易达到平衡有关。Perkins 等人 [70] 从 5 至 520K 测定了一水硬铝石的热容，并对实验样品进行了很好的表征，其结果是至今最好的一水硬铝石热容数据。

用 Maier-Kelley 式对 Perkins 等人 [70] 的实验值进行回归，得到室温以上一水硬铝石热容的表达式

$$C_p = 50.54 + 55.93 \times 10^{-3}T - 12.30 \times 10^{-5}T^2 \quad (298.15 - 520\text{K}) \quad (9)$$

由于 King 等人 [68] 的低温热容值不够准确，而且最低测定温度高达 51K，由此得到的标准焓数据不够准确。由 Perkins 等人 [70] 的低温热容数据计算得到 25°C 下一水硬铝石的标准焓为 $35.33 \pm 0.08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，其值比一水软铝石的值小。

5.2 一水硬铝石的标准生成焓和标准生成自由焓

Fyfe 和 Hollanger [71]、Hass [72] 用平衡法测得一水硬铝石的分解焓与 Sabatier [73] 用量热法得到的结果有较大的差异 (见表 5)。我们用三种不同的量热计 HT1000、HT1500 [74] 和 DSC111 [75] (法国 Setaram 公司) 直接测量了一水硬铝石的分解焓，换算到 25°C 分别为 44.12 ± 0.30 、 43.75 ± 0.34 和 $43.86 \pm 0.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。利用有关物质的标准生成焓数据得到 25°C 下一水硬铝石的标准生成焓 (见表 5)。从表五中可以看出四个量热结果非常一致，取其平均值为 $-1002.67 \pm 1.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表5. 一水硬铝石的标准生成焓测定值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

方法	$\Delta_r H_{298.15}^\circ$	$\Delta_r H_m^\circ (\text{AlOOH})$
平衡法 [71]	40.80 ± 0.80	-999.56 ± 2.40
平衡法 [72]	41.40 ± 1.55	-1000.85 ± 2.00
量热法 [73]	43.91 ± 0.63	-1002.67 ± 0.63
量热法 (HT100) Z [74]	44.12 ± 0.30	-1002.88 ± 0.30
量热法 (HT1500) [74]	43.75 ± 0.34	-1002.51 ± 0.34
量热法 (DSC111) [75]	43.86 ± 0.34	-1002.62 ± 0.34
推荐值	43.91 ± 0.16	-1002.67 ± 1.00

由一水硬铝石的标准生成焓和标准熵计算得到 一水硬铝石的标准生成自由焓为 $-924.17 \pm 1.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Hass [72] 用平衡法得到一水硬铝石的标准生成自由焓为 $-922.38 \pm 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与本结果在误差范围内是一致的。Peryea 和 Kittrick [76] 由溶解度数据得到一水硬铝石的 $\Delta_r G_m^\circ$ 为 $-923.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用最新的 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ$ 值 [56] 校正为 $-924.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与本结果完全符合。Apps 等人 [41] 从高温溶解度外推到 25°C 得到一水硬铝石的标准生成自由焓为 $-921.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比本结果偏低。这可能与平衡测定的误差和外推有关。

6. 总结

本工作讨论了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、一水软铝石 $[\text{AlOOH}]$ 和一水硬铝石 $[\text{AlOOH}]$ 的热容和在 25°C 下的标准熵、标准生成焓和标准生成自由焓。其结果见表6

表6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石的热力学性质

物质	a	$p = a + bT + cT^{-2}$ $b \times 10^3 \quad c \times 10^{-5}$		$S_{298.15}^\circ$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-\Delta_r H_{298.15}^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_r G_{298.15}^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	115.38	12.34	-36.96	50.94 ± 0.10	1675.7 ± 1.3	1582.3 ± 1.3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	115.25	19.53	-33.81	52.30 ± 2.00	1657.2 ± 1.5	1564.2 ± 2.0
三水铝石	50.30	178.66	-10.66	68.44 ± 0.14	1293.18 ± 1.20	1155.05 ± 1.20
一水软铝石	61.68	38.49	-16.88	37.19 ± 0.10	996.10 ± 1.30	918.15 ± 1.30
一水硬铝石	50.54	55.93	-12.30	35.33 ± 0.08	1002.67 ± 1.00	924.17 ± 1.00

本工作得到国家教委博士点专项科研基金、优秀年轻教师基金和有色金属工业公司开放实验室金资助。

参考文献

1. Furukawa G.T., Douglas T.B., McCoskey R.E., Ginning D.C., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1956, 57, 67.
2. Edwards J.W., Kington G.L., Trans. Faraday Soc., 1962, 58, 1313.
3. Chekhovskoi V. Ya, High Temp., USSR, 1964, 2, 264.