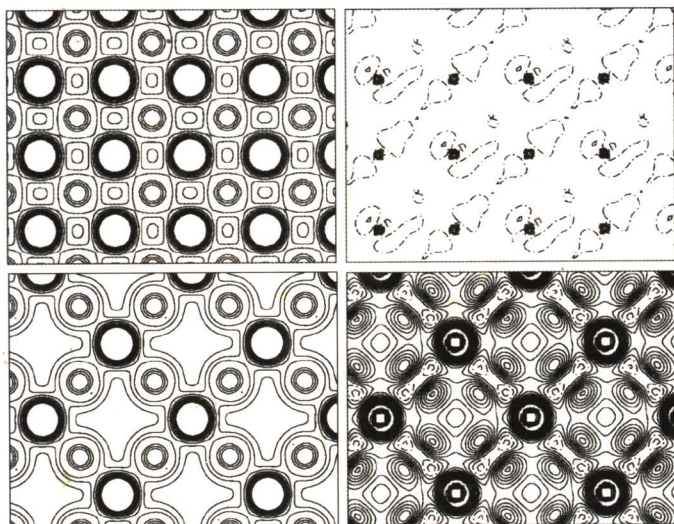


21世纪科学版化学专著系列

有色金属基础理论研究

——新方法与新进展

陈启元 等 著



科学出版社

有色金属基础理论研究 ——新方法与新进展

陈启元 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

作者近年来在国家自然科学基金重点项目和国家重大基础研究发展规划(“973”)项目的资助下,将热化学与量子化学方法应用于有色金属冶金体系热力学性质与冶金过程强化的研究,获得了许多冶金新工艺与新方法所需的基本热力学数据,以及与冶金过程强化相关的热力学与动力学重要信息与结果。本书是作者近年来在有色金属基础理论研究领域的部分成果总结,也反映了我国有色金属基础理论领域的研究动态。

本书可供从事冶金、材料等学科工艺与理论研究的科研人员阅读,也可用作冶金工程(含冶金物理化学)专业研究生参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属基础理论研究——新方法与新进展/陈启元等著. —北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-015045-7

I.有… II.陈… III.有色金属冶金—理论研究 IV.TF801.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 018444 号

责任编辑:杨 震 袁 琦/责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 5 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2005 年 5 月第一次印刷 印张:15 1/2

印数:1—2 500 字数:294 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

有色金属是耗用量仅次于钢铁的重要基础材料和战略物资。它们以金属、合金或化合物的形式,广泛应用于生产、生活以及航天、原子能、微电子、光电转换等尖端科学技术和与国民经济相关的各部门。我国有色金属资源丰富、品种齐全,因此有色金属冶金工业是我国的优势产业之一。

但是,国际市场的竞争、资源的贫乏、能耗的增加和设备技术的落后、环境保护以及替代有色金属新材料的应用,使有色金属冶金近几十年来一直面临着挑战。在过去的十几年内,由于有色金属冶金“迎战”能力较弱,有色冶金工业被认为是“夕阳工业”。为迎接这一挑战,使“夕阳工业”处于“夕阳不落”,要求冶金领域的科学家和工艺学家从基础理论和工艺角度,提高基础理论研究的水平,加快高新技术的研究和开发,寻找流程短、能耗低、污染小的冶金新方法。

自从物理化学的原理与研究方法引入有色金属冶金工业,就使冶金工业从一门技艺改变为一门科学。而将现代物理化学研究方法引入有色金属冶金工业,则使冶金工业突破了现有理论研究的局限,加速了冶金工业的发展。

量热学的研究对象可涉及有色金属冶金体系中的天然矿物单相或多相体系以及天然矿物的分离、提纯、转化和应用过程相关体系的热力学性质,从而为有色冶金新工艺开发的可行性研究奠定了理论基础。

量子化学研究可从分子水平和介观尺寸对有色金属冶金体系进行研究,以建立有色金属提取的新理论体系,实现有色金属提取过程的矿物溶浸、分解特效化,元素分离高效化,金属与化合物析出可控化。

近年来,我们采用量热方法,对含铝矿物、含铝离子、钨酸盐、钼酸盐、含钨离子等有色金属冶金体系的热力学性质进行了系统研究,获得了准确、自洽的热力学数据,丰富了我国有色金属冶金热力学数据库,填补了文献中的一些空白,为有色金属冶金工业提供了基本的理论依据并对实际应用有指导意义。借助量子化学计算,结合现代波谱、能谱等测试手段,对涉及冶金过程的溶液结晶、矿物机械活化等过程的微观表征与界面作用进行了系统研究,为冶金过程强化及新技术、新工艺的研发提供了新的思路与方法。

本书将就本研究组近年来若干基础理论研究的最新进展,分为量热篇和量子化学计算篇进行编写,以期对有色冶金基础理论研究者有所参考。尹周澜、刘士军、肖忠良、李洁、吴争平、胡慧萍、曾文明参加了编写工作。

若有不妥之处,敬请读者提出宝贵意见。

目 录

前言

第 1 章 几种含铝矿物和含铝离子的热力学性质研究	1
1.0 概述	1
1.1 α - Al_2O_3 热力学性质的评价	2
1.2 γ - Al_2O_3 热力学性质	3
1.3 三水铝石的热力学性质	4
1.4 一水软铝石的热力学性质	5
1.5 一水硬铝石的热力学性质	6
1.6 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的热力学性质	7
1.7 $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ 的热力学性质	8
1.8 热力学性质间自洽性的验证	10
1.9 结论	12
参考文献	12
第 2 章 几种钨、钼同多酸盐及钨同多酸离子的热力学性质研究	15
2.0 概述	15
2.1 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 的热力学性质	16
2.1.1 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 的相对焓测定及热力学性质	16
2.1.2 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 的相对焓测定及热力学性质	18
2.2 $\text{K}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2,3,4$) 的热力学性质	20
2.2.1 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 的相对焓及其热容的测定	20
2.2.2 $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ 的相对焓及其热容的测定	21
2.2.3 $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 的相对焓及其热容的测定	23
2.2.4 $\text{K}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2,3,4$) 的热力学性质的估算	24
2.3 四钼酸铵与五钼酸铵的热容	27
2.4 仲钨酸钠 $\text{Na}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理及其标准生成焓	28
2.4.1 $\text{Na}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的热分解机理	28
2.4.2 $\text{Na}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 的标准分解焓和标准生成焓	29
2.5 单斜仲钨酸铵 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓	31
2.6 三斜仲钨酸铵 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成焓	32

2.7 多相钼酸铵的热分解性质·····	34
2.8 溶液中钨同多酸离子的形态研究·····	34
2.9 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ 的热力学性质·····	34
2.10 $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的热力学性质·····	37
2.11 结论·····	38
参考文献·····	38
第3章 硫化矿机械活化过程的能量学研究 ·····	41
3.0 概述·····	41
3.1 闪锌矿机械活化储能前期释放规律的直接量热研究·····	42
3.1.1 实验方法与仪器·····	42
3.1.2 结果与讨论·····	45
3.1.3 小结·····	52
3.2 黄铁矿机械活化储能前期释放规律的直接量热研究·····	53
3.2.1 实验方法与仪器·····	53
3.2.2 结果与讨论·····	55
3.2.3 小结·····	63
3.3 机械活化闪锌矿在 FeCl_3 溶液中的量热研究·····	64
3.3.1 机械活化储能测定原理·····	65
3.3.2 实验方法与仪器·····	66
3.3.3 结果与讨论·····	67
3.3.4 小结·····	74
3.4 机械活化黄铁矿在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中的量热研究·····	74
3.4.1 实验方法与仪器·····	75
3.4.2 结果与讨论·····	77
3.4.3 小结·····	83
3.5 结论·····	83
参考文献·····	85
第4章 氧化铝生产中铝酸钠溶液分解过程的基础研究 ·····	88
4.0 概述·····	88
4.1 铝酸钠溶液结构与分解机理研究的现状·····	88
4.1.1 过饱和铝酸钠溶液的结构性质·····	89
4.1.2 过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝析出的生长基元·····	93
4.1.3 过饱和铝酸钠溶液的分解机理·····	94
4.1.4 过饱和铝酸钠溶液分解过程基础研究的展望·····	97
4.2 过饱和铝酸钠溶液的结构性质·····	98

4.2.1 过饱和铝酸钠溶液中主体铝酸根离子的结构参数	99
4.2.2 介质对铝酸钠溶液结构性质影响的量子化学研究	106
4.2.3 过饱和铝酸钠溶液中其他形态的铝酸根离子	109
4.2.4 阳离子对铝酸钠溶液结构性质影响的量子化学研究	115
4.2.5 小结	121
4.3 过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝析出的生长基元	122
4.3.1 过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝的结晶习性与形成机理	122
4.3.2 晶体的形貌与生长基元在晶面上叠合方式的关系	123
4.3.3 过饱和铝酸钠溶液自发分解过程的 Raman 光谱实时观测	124
4.3.4 铝酸钠溶液中氢氧化铝晶体生长基元组成与结构的模型研究	127
4.3.5 小结	131
4.4 过饱和铝酸钠溶液的分解机理	132
4.4.1 铝酸根离子间平衡与转化的规律	132
4.4.2 过饱和铝酸钠溶液的分解机理	143
4.4.3 过饱和铝酸钠溶液分解机理的初步动力学实验验证	149
4.4.4 小结	153
4.5 结论	153
参考文献	155
第 5 章 铝酸铵溶液结晶过程机制及强化	160
5.0 概述	160
5.1 超声波对铝酸铵溶液结晶的影响	163
5.2 铝酸铵结晶过程的量子化学研究	165
5.2.1 量子化学计算方法	166
5.2.2 计算模型及几何优化	166
5.2.3 总能量的计算	178
5.2.4 电荷分布计算	182
5.2.5 集居数分析	188
5.3 结论	192
参考文献	193
第 6 章 机械活化硫化矿的周期性密度泛函理论计算	195
6.0 概述	195
6.1 第一原理的计算方法	196
6.1.1 晶体轨道的 Hartree-Fock 理论	197
6.1.2 晶体轨道的密度泛函理论	199
6.1.3 晶体表面与吸附分子间相互作用能的计算	199

6.1.4 物理量的含义	200
6.2 硫化矿晶体结构的周期性密度泛函理论研究	200
6.2.1 黄铁矿晶体结构的周期性密度泛函理论研究	200
6.2.2 方铅矿晶体结构的周期性密度泛函理论研究	203
6.2.3 闪锌矿晶体结构的周期性密度泛函理论研究	205
6.3 有或无硫空位硫化矿表面层的周期性密度泛函理论计算	207
6.3.1 有或无硫空位黄铁矿表面层的周期性密度泛函理论计算	207
6.3.2 有或无硫空位方铅矿表面层的周期性密度泛函理论计算	212
6.3.3 闪锌矿表面层的周期性密度泛函理论计算	215
6.4 硫化矿晶体分别沿解理面形成的 slab、defect slab 与氧气相互作用的周期性密度泛函理论计算	220
6.4.1 黄铁矿(100)slab、defect slab 与氧气相互作用的周期性密度泛函理论计算	220
6.4.2 方铅矿(100)slab、defect slab 与氧气相互作用的周期性密度泛函理论计算	225
6.4.3 闪锌矿(110)slab 与氧气相互作用的周期性密度泛函理论计算	228
6.5 外力作用下硫化矿晶体的周期性密度泛函理论计算	231
6.5.1 外力作用下黄铁矿晶体的周期性密度泛函理论计算	232
6.5.2 外力作用下方铅矿晶体的周期性密度泛函理论计算	234
6.5.3 外力作用下闪锌矿晶体的周期性密度泛函理论计算	235
6.6 结论	237
参考文献	238

第 1 章 几种含铝矿物和含铝离子的热力学性质研究

1.0 概 述

铝土矿是一类组成复杂,化学成分变化很大的矿物,其主要含铝化合物有三水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、一水软铝石 (AlOOH) 和一水硬铝石 (AlOOH) 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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°C 左右转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1200°C 左右最终转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。一水硬铝石在 500°C 左右也分解为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是最稳定的含铝化合物之一。

氧化铝生产是我国的重点发展产业,含铝矿物是生产氧化铝的主要原料。在生产过程中,溶出过程工艺参数的确定需要铝土矿物的热力学数据;了解与掌握溶出产物 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的热力学性质对于改善氧化铝生产工艺流程,实现过程自动控制及强化生产过程十分重要。同时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学性质的研究有助于探讨 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变机理,降低煅烧过程能耗,提高劳动生产率。因此,研究含铝矿物、 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+} (\text{aq})$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学性质并提供热力学数据,对于加速发展我国氧化铝的工业生产具有重要的理论意义和实际意义。同时可为放射性元素在地下水中迁移的定量认识提供热力学数据。另外,地质化学的热力学计算,土壤环境对植物危害的研究,水热矿体的形成,地热能的产生以及铝合金腐蚀行为的研究等都需要这些热力学数据。

我们在考虑到热力学数据自洽性的基础上,首次设计了一个以单质铝为基点的热力学网络,采用量热法测定了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石及 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+} (\text{aq})$ 的标准生成焓,结合前人工作,综合处理得到了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石及 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+} (\text{aq})$ 的一套系统、自洽、准确、可靠的热力学数据。

虽然国内外对上述含铝化合物及含铝离子的热力学性质已经做了不少工作,其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研究得较充分。然而,人们对所得数据的可靠性和自洽性不够重视,影响了数据的应用。到目前为止, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热容的测定尚未见报道^[1],其标准生成焓是根据 Yokokawa 和 Kleppa^[2] 的文章用溶解量热法间接测定 705°C 时 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变热而确定的。由于没有实验测定的热容数据,因此,Chase 等^[3] 根据假设推算的标准生成焓和标准熵存在着一定的误差。

关于三水铝石热力学性质已有的研究较多,Hemingway 等^[4] 用量热法测定了

三水铝石在 13~480K 时的热容值,并获得了熵值。三水铝石的标准生成焓曾由 Hemingway 和 Robie^[5]用氢氟酸量热法确定。一水软铝石的热容及标准熵已有数据,但其标准生成焓尚未独立确定^[6]。Perkins 等^[7]用量热计已测定了一水硬铝石在 5~520K 的热容数据,并计算得到了标准熵值。国内对一水硬铝石标准生成焓的测定尚未见报道,国外虽然有些学者对其研究过^[8,9],但方法单一,结果的可靠性难以确认。

Hovey 和 Tremaine^[10]测定了 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 在 10~55℃ 的热容,然而 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成焓尚无直接测定的结果, $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准熵值也存在着较大的差异,从 $-297 \sim -346 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[11] 变化不等。

关于 $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ 的热容,前人做过一些工作,其标准生成 Gibbs 自由能也有人测定过^[12]。但是,其标准生成焓迄今为止尚未独立确定^[11],其标准熵从 $101.49 \sim 123.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[13] 变化不等。

Apps 等^[13]在综合处理三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石溶解度数据的基础上,结合当时已有的量热数据和相平衡数据,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和三水铝石两种不同物质作为参考相得到了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石和 $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ 的一套热力学数据。但是,由于三水铝石与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学数据之间存在一定的差异^[14],一水软铝石、一水硬铝石及 $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ 的标准生成焓尚未有很好的实验测定,因此,他们获得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石和 $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ 的一套热力学数据并不自洽,其准确性也难以保证。

本研究所用仪器有法国 Setaram 公司生产的 Calvet-Tian 双子型微热量计 HT-1000,Calvet-Tain 双子型甚高温微热量计 HT-1500,DSC111 差示扫描热量计,C80 微热导热式热量计及 RD-I 型热导式自动热量计,所有热量计的灵敏度用焦耳法进行了仔细校正,温度测量用铂铑 10-铂一级标准热电偶(四川省计量测试研究所)作了校正,C80 微热导热式热量计的准确性由 KCl 的溶解热进行校正。

1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质的评价

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质是所有含铝化合物中研究得最充分的一种,其热容值被推荐为热容测定的标准数据,其标准生成焓的研究也较好,我们对现有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容、标准熵、标准生成焓及标准生成 Gibbs 自由能^[1,12,13,15~62]进行了评价。在 298.15~1800K,推荐 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热容的 Maier-Kelley 函数关系式:

$$c_p = 115.38 + 12.34 \times 10^{-3} T - 36.96 \times 10^5 T^{-2} \quad (1-1)$$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准熵、标准生成焓及标准生成 Gibbs 自由能的推荐值分别是: $(50.94 \pm 0.10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $-(1675.7 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-(1582.3 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质的推荐值将作为我们整个研究系统的基础。

1.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质

由于一些实验上的困难,目前尚未有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热容的报道,Chase 等^[3]根据 Marchidan 等^[63]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 298.15~1177K 之间的热容比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容大 4.7%。我们以一水软铝石作原料,在恒定 550℃ 下煅烧,得到纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,该相经光谱分析、D500 全自动 X 射线衍射仪(德国西门子公司)及 TSA100 综合热分析仪(日本株式会社岛津制作所)鉴定确证。用 HT-1000 型高温热量计,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,测定结果见表 1-1,用 Maier-Kelley 式拟合得到:

$$c_p = 115.25 + 19.53 \times 10^{-3} T - 33.81 \times 10^5 T^{-2} \quad (1-2)$$

由式(1-2)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%。

表 1-1 用下坠量热法测定的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容

T_0/K	T/K	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
288.75	321.45	2771.85 ± 2.58	88.81
289.45	374.15	7666.40 ± 2.72	98.41
291.85	477.95	$18\,335.90 \pm 3.17$	109.78
291.35	582.15	$30\,197.60 \pm 4.91$	116.64
293.65	685.55	$42\,333.04 \pm 5.63$	121.44
294.15	788.55	$54\,999.64 \pm 5.84$	125.21
293.65	890.45	$67\,966.42 \pm 6.13$	128.38
293.15	992.85	$81\,297.64 \pm 6.35$	131.21

迄今为止还没有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 低温热容测定值的报道,因此文献中尚未发现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标准熵的测定值。我们采用了 Borer 和 Gunthard^[64]的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 缺陷尖晶石结构,用统计力学方法计算得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标准熵值 $(52.30 \pm 2.00) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

我们在 1200℃ 左右测定了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化的转化热,在 1196.6℃ 其值为 $-(26.78 \pm 0.41) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用上述 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容数据换算

到 25℃ 为 $-18.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。结合本工作中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓数据,得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 25℃ 的标准生成焓为 $-1657.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Yokokawa 和 Kleppa^[2]用溶解量热法间接测定了 705℃ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化的转化热为 $-22.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,用本工作的热容数据换算到 25℃ 为 $-18.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓为 $-1657.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与本工作的结果仅相差 $0.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明两个数据都是可靠的,取这两个数据的平均值,得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓为 $-(1657.2 \pm 1.5)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由上述 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成焓和标准熵数据,结合 $\text{Al}(\text{cr})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准熵数据,得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的标准生成 Gibbs 自由能为 $-(1564.2 \pm 2.0)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

1.3 三水铝石的热力学性质

Shomate 和 Cook^[65]用量热法测定了三水铝石在 52~425K 的热容。Hemingway 等^[4]用低温绝热量热计测定了三水铝石 13~380K 的热容,用差示扫描热量计测定了 340~480K 的热容。在 300K 以下,前者的结果比后者大 $0.4\sim 1.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,在 350K 以上,前者的值则略低一些。分析他们的研究方法,后者在样品的制备和处理上比前者更加仔细,样品的 X 射线衍射分析和化学分析结果均显示为纯三水铝石,而且在 13~380K 下测得的结果与在 340~480K 下测得的结果符合得很好并呈一条光滑的曲线。我们经数据评估,认为 Hemingway 等的测定结果较为可靠。

对 260~480K 之间 Hemingway 等的数据用 Maier-Kelley 式回归,得到:

$$c_p = 50.30 + 178.66 \times 10^{-3}T - 10.66 \times 10^5 T^{-2} \quad (1-3)$$

用 Hemingway 等的热容数据计算得到三水铝石在 25℃ 时的标准熵为 $(68.44 \pm 0.14)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

我们用向铝酸钠溶液中加晶种的方法合成了三水铝石,该三水铝石经 X 射线衍射及重量分析化学计量组成而确证。采用高温热量计 HT-1000 测定的三水铝石在 685℃ 分解为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时的反应热为 $(71.73 \pm 0.36)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,用上述我们评估得到的热容数据外推到 25℃ 为 $101.89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由我们得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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℃ 的标准生成焓为 $-(1293.23 \pm 1.20)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Hemingway 和 Robie^[5],Gross 等^[66],Barany 和 Kelley^[67]都用氢氟酸量热法测定了三水铝石的标准生成焓,测定结果分别为: $(1293.13 \pm 1.19)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(1294.18 \pm 2.93)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(1281.89 \pm 1.26)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,前两者的结果和我们的结果吻合,后者的结果偏差较大。Barany 和 Kelley 在计算中用的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 $\text{HF}(\text{aq})$ 水溶液的溶解热比 Hemingway 和 Robie 的要小,将 Barany 和 Kelley 的值用 Hemingway 和

Robie 的数据校正后为 $-1292.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与上述三个值是一致的。取文献的数据和我们的数据的平均值作为三水铝石的标准生成焓, 即 $-(1293.18 \pm 1.20)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

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 Gibbs 自由能为 $-(1155.05 \pm 1.20)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Palmer 和 Wesolowski^[11]测得三水铝石的溶解平衡常数为 $\lg K = 7.74 \pm 0.06$, 结合 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成 Gibbs 自由能数据 $[-(488.69 \pm 1.60)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成 Gibbs 自由能数据, 得到三水铝石的标准生成 Gibbs 自由能为 $-(1156.08 \pm 2.0)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与我们的结果相吻合。

1.4 一水软铝石的热力学性质

Shomate 等^[65]及 Hemingway 等^[6]分别测定了 $52\sim 500\text{K}$ 和 $5\sim 600\text{K}$ 一水软铝石的热容。经我们评估, 前者用的试样不是纯的一水软铝石, X 射线衍射分析结果, 脱水温度和密度均与纯的一水软铝石的不一致。他们的热容值比后者的值大很多。因此在 $298.15\sim 600\text{K}$, 用 Maier-Kelley 式对 Hemingway 等的测定结果回归得到:

$$c_p = 61.68 + 38.49 \times 10^{-3}T - 16.88 \times 10^{-5}T^2 \quad (1-4)$$

该关系式作为一水软铝石热容的推荐数据。

因为 Shomate 等的热容数据不可靠, 由此得到的标准熵是不准确的。由 Hemingway 等的低温热容值得到一水软铝石在 25°C 的标准熵为 $(37.19 \pm 0.10)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

迄今为止, 一水软铝石标准生成焓的实验测定还很少(表 1-2)。经我们评估, Russel 等^[68]和 Kuyunko 等^[69]由三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石在 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 溶液中的溶解度间接得到的标准生成焓误差较大。Kostomaroff^[70]用 DTA 测得的结果不能作为可靠的量热结果。

我们用高温热量计 HT-1000 和甚高温热量计 HT-1500 测量了一水软铝石的分解热, 在 830.15K 和 816.35K 分别为 $(45.71 \pm 0.29)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $(45.27 \pm 0.32)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据一水软铝石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热容数据换算到室温(25°C)分别为 $(46.87 \pm 0.29)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $(46.32 \pm 0.32)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此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^[3]用一水软铝石的溶解度数据和标准熵数据, 结合 $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ 的标准生成焓值, 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 $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ 的标准生成焓数据校正为 $-(996.87 \pm 2.2)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与我们的上述两值非常一致。取我们数据的平均值, 得到一水软铝石的标准生成焓为 $-(996.10 \pm 1.30)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 1-2 一水软铝石标准生成焓的测定值

方 法	反 应	$\Delta_f H_{m,298.15}^\ominus /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus (\text{AlOOH}) /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
溶解度法 ^[68]	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	16.10 ± 0.90	$-(991.25 \pm 1.20)$
溶解度法 ^[69]	$\alpha\text{-AlOOH}(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH}(\text{cr})$	8.90 ± 2.20	$-(993.77 \pm 2.20)$
溶解度法 ^[6]	$\gamma\text{-AlOOH}(\text{cr}) + \text{OH}^-(\text{aq}) +$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$		$-(996.87 \pm 2.20)$
差热分析法 ^[70]	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr}) = \gamma\text{-AlOOH} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	65.30 ± 4.20	$-(986.05 \pm 4.20)$
量热法(HT-1000)*	$\gamma\text{-AlOOH}(\text{cr}) =$ $1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{cr}) + 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	46.87 ± 0.29	$-(996.38 \pm 1.30)$
量热法(HT-1500)*	$\gamma\text{-AlOOH}(\text{cr}) =$ $1/2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{cr}) + 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	46.32 ± 0.32	$-(995.83 \pm 1.30)$
溶解度法 ^[71]			$-(995.34 \pm 1.30)$
推荐值			$-(996.10 \pm 1.30)$

* 我们的工作。

由一水软铝石的标准生成焓和标准熵数据,得到一水软铝石的标准生成 Gibbs 自由能为 $-(918.15 \pm 1.30)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Hemingway 等^[3,6]根据一水软铝石的溶解度数据,结合 $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ 的标准生成 Gibbs 自由能数据,得到一水软铝石在 25℃ 的标准生成 Gibbs 自由能为 $-(918.4 \pm 2.10)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与上述量热结果非常一致。

1.5 一水硬铝石的热力学性质

King 等^[72]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^[73]也测定了一水硬铝石的热容,其结果比较分散。Perkins 等^[74]从 5~520K 测定了一水硬铝石的热容,并对实验样品作了很好的表征。经我们评估,其结果是至今最好的一水硬铝石热容数据。

用 Maier-Kelley 式对 Perkins 等的实验值进行回归,得到室温以上一水硬铝石的热容表达式:

$$c_p = 50.54 + 55.93 \times 10^{-3} T - 12.30 \times 10^5 T^{-2} \quad (1-5)$$

由 Perkins 等的低温热容数据计算得到 25℃ 下一水硬铝石的标准熵为 $(35.33 \pm 0.08)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,这个值比前面得到的一水软铝石的标准熵值小。

Fyfe 等^[75]、Hass^[76]用平衡法分别测得的一水硬铝石分解焓与 Sabatier^[77]用量热法得到的结果有较大的差异(表 1-3)。我们用高温热量计 HT-1000, 甚高温热量计 HT-1500 和差示扫描量热计 DSC111 分别直接测量了一水硬铝石的分解焓。换算到 25℃ 分别为 $(44.12 \pm 0.30) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(43.75 \pm 0.34) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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℃ 下一水硬铝石的标准生成焓(表 1-3)。从表 1-3 中可以看出, 四个量热测定结果非常一致, 取其平均值为 $-(1002.67 \pm 1.00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1-3 一水硬铝石的分解焓和标准生成焓的测定值

方 法	$\Delta_f H_{m,298.15}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus (\text{AlOOH}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
平衡法 ^[75]	40.80 ± 0.80	$-(999.56 \pm 2.40)$
平衡法 ^[76]	41.40 ± 1.55	$-(1000.85 \pm 2.00)$
量热法 ^[77]	43.91 ± 0.63	$-(1002.67 \pm 0.63)$
量热法(HT-1000)*	44.12 ± 0.30	$-(1002.88 \pm 0.30)$
量热法(HT-1500)*	43.75 ± 0.34	$-(1002.51 \pm 0.34)$
量热法(DSC111)*	43.86 ± 0.34	$-(1002.62 \pm 0.34)$
推荐值	43.91 ± 0.16	$-(1002.67 \pm 1.00)$

* 我们的工作。

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 Gibbs 自由能为 $(924.17 \pm 1.00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Hass^[76]用平衡法得到一水硬铝石的标准生成 Gibbs 自由能为 $(922.38 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与本结果在误差范围内是一致的。Peryea 和 Kittrick^[78]由溶解度数据得到一水硬铝石的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $-923.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用最新的 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值校正后为 $-924.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与我们的结果完全符合。Apps 等^[79]从高温溶解度数据外推到 25℃ 得到一水硬铝石的标准生成 Gibbs 自由能为 $-921.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比我们的结果值低, 这可能与平衡测定的误差和不恰当的外推有关。

1.6 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的热力学性质

Babakulov 和 Latysheva^[80]研究过 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 在 25℃ 时的表观摩尔热容。Hovey 和 Tremaine^[81]用微型热流热量计测定了 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液在 10~55℃ 间的热容, 然后推导出 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 在 10~55℃ 间热容与温度的关系式为

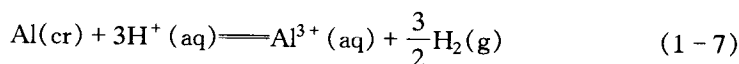
$$c_p = 566.2 - 1.452T - \frac{27\,338}{(T - 190)} \quad (1-6)$$

经我们评估,式(1-6)是至今最好的 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 热容数据,将作为我们研究所需基本数据。

关于 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成焓到目前为止尚未取得一致性的结论,由于 Rechards 等^[82]实验用的金属铝纯度不够高,在作计算时假定反应后溶液的热容与盐酸的热容相同等假设会影响结果的准确性,且仅测定到金属铝与稀盐酸的反应热,因此权威性的 CODATA Key Values 工作小组^[83]没有采用此结果。

鉴于此,我们利用 HT-1000 微热热量计,分别测定了一定量的金属铝与不同浓度盐酸的反应热,然后采用外推的方法得到金属铝与无限稀盐酸的反应热。实验时铝片由金属铂片包裹以加快溶解反应速度,HT-1000 的准确性由测定的 NaCl 与 HCl 溶液在室温($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$)的反应热并由此推得这两种溶液在无限稀释时的反应热,然后与文献相比得到验证(相差 -0.2%)。

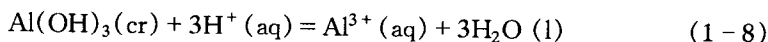
设计如下化学反应为



由实验测得的反应热数据,计算得到 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成焓为

$$\Delta_f H_m[\text{Al}^{3+}(\text{aq})] = -(538.25 \pm 1.00) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

为了计算 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成 Gibbs 自由能,设计如下化学反应:



根据文献中已有的 25°C 下化学反应的 $\lg K$ 推荐值,结合我们得到的三水铝石的标准生成 Gibbs 自由能值 $[-(1155.05 \pm 1.20) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 标准生成 Gibbs 自由能 $[-(237.05 \pm 0.040) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$, 计算得到 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成 Gibbs 自由能为

$$\Delta_f G_m[\text{Al}^{3+}(\text{aq})] = -(488.69 \pm 1.60) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成熵可以由两种方法得到,一种是利用反应式(1-7),另一种是利用反应:



两种方法得到的 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成熵分别为 $-333.79 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $-333.77 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这表明我们前面得到的三水铝石与 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的热力学数据是自洽的。取两个数值的平均值作为 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 的标准生成熵的推荐值:

$$S_{298.15}^\ominus[\text{Al}^{3+}(\text{aq})] = -(333.78 \pm 5.50) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.7 $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ 的热力学性质

Hovey 和 Hepler^[84]用量热法测定了 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液在过量 NaOH 溶液下从

10~55℃的表观摩尔热容和体积,并导出 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的标准偏摩尔热容与温度的关系。Caiani 等^[85]利用流体热量计测定了 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液在 50~250℃ 范围内五个温度的表观摩尔热容和相对焓,然后得到了 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液的表观摩尔热容。

我们利用 Tian-Calvet 热流热量计(Setaram Model C80)对三水铝石在过量 NaOH 溶液中 100~150℃ 范围内五个温度下的溶解热进行了测定,结合有关文献数据综合处理得到了 0~160℃ $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的热力学性质(表 1-4)。由表 1-4 中 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 热容结果,采用多项式回归法得到了 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 热容与温度的关系式为

$$c_p = -1040.786 + 6.329\,143\,T - 8.498\,212 \times 10^{-3} T^2 + \frac{224.2222}{T - 470} (1 - 10)$$

表 1-4 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的热力学性质

T/K	$c_p^\ominus$	$S^\ominus$	$H^\ominus - H_{298.15}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
273.15	104.7	94.08	-2.116	-1501.03	-1321.51
283.15	80.8	97.26	-1.231	-1501.68	-1314.92
298.15	89.6	101.49	0.000	-1502.77	-1305.00
313.15	106.1	106.30	1.471	-1503.63	-1295.02
333.15	123.0	113.42	3.773	-1504.45	-1281.68
353.15	132.8	120.91	6.343	-1505.02	-1268.29
373.15	135.6	128.34	9.039	-1505.48	-1254.87
393.15	131.0	135.33	11.717	-1505.97	-1241.42
413.15	119.3	141.57	14.233	-1506.33	-1227.95
433.15	100.3	146.79	16.440	-1507.62	-1214.44

但是,上述 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的标准生成焓与三水铝石的标准生成焓有关, Wesolowski^[86]得到的 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的标准生成焓值也与三水铝石的标准生成焓有关,而 Kuyunko 等^[69]获得的 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的标准生成焓值也与一水铝石的标准生成焓相联系。

为了通过量热实验独立确定 $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$ 的标准生成焓,我们设计如下反应:

