

Cu-O 溶液体系的热力学研究^①

杜挺 孙运涌

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要 采用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池测定了铜液中氧的活度, 选用 Ni/NiO 为参比电极, 研究 Cu-O 系的平衡, 铜液中与溶解氧反应的平衡产物经测定为 Cu_2O 。获得了铜液中氧的活度、氧的活度系数、氧的标准吉布斯自由能、氧的自相互作用系数与温度的关系式分别为: $\ln \gamma_{\text{O}}^{\ominus} = -3135/T$, $\Delta G_{\text{s}}^{\ominus} = -26068 - 26.82T \text{ J/mol}$; $\epsilon_{\text{O}}^{\ominus} = -7350/T$; $e_{\text{O}}^{\ominus} = -127/T$ 。

关键词 Cu-O 系 平衡 热力学

中图法分类号 O645.16

本文作者曾较系统地进行了铜液中稀土元素 Ce, Y 分别与 O, S, O+S, Al, Si, Ti, Fe, Sn, Zn, Pb 等元素的三、四元系热力学平衡研究^[1-11]。对于 Cu-O 二元系溶液体系的研究, 迄今虽有几篇文献报道^[12-15], 但因研究方法的差别, 所得研究结果相差甚大, 而且热力学参数不全。本文选用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池, 并自制新的 Ni/NiO 参比电极, 准确地获得了铜液中氧的活度、氧的活度系数、氧的标准吉布斯自由能和氧的自相互作用系数等基础热力学参数, 并提出了与温度的关系式。

1 实验原理

采用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池测定铜液中氧的活度, 选取 Ni/NiO 为参比电极, 钼丝为电极引线。

电池形式为

Mo

$|\text{Ni, NiO}||\text{ZrO}_2(\text{MgO})||[\text{O}]_{\text{Cu}}|\text{Mo}$

电极反应为

负极 $\text{O}^{2-} + \text{Ni}_{(\text{s})} - 2\text{e} = \text{NiO}_{(\text{s})}$ (1)

正极 $[\text{O}]_{\text{Cu}} + 2\text{e} = \text{O}^{2-}$ (2)

总的电池反应为两电极反应之和:

$\text{Ni}_{(\text{s})} + [\text{O}]_{\text{Cu}} = \text{NiO}_{(\text{s})}$ (3)

反应 (3) 可由如下两反应式相减得到

$\text{Ni}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{NiO}_{(\text{s})}$ (4)

$\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = [\text{O}]_{\text{Cu}}$ (5)

当以纯物质为标准态时, $\Delta G_4 = \Delta G_{\text{NiO}}^{\ominus}$, $\Delta G_5 = RT \ln a_{\text{O}}$, 从而 $\Delta G_3 = \Delta G_4 - \Delta G_5 = \Delta G_{\text{NiO}}^{\ominus} - RT \ln a_{\text{O}}$ 。由于 $\Delta G_{\text{NiO}}^{\ominus} = -235376 + 85.98T$ ^[16], 又 $\Delta G_3 = -2FE$, 因此,

$\Delta G_{\text{NiO}}^{\ominus} - RT \ln a_{\text{O}} = -2FE$ (6)

$\ln a_{\text{O}} = (\Delta G_{\text{NiO}}^{\ominus} + 2FE) / RT$
 $= (-235376 + 85.98T + 2 \times 96487E) / 8.314T$
 $= (-28311 + 23211E) / T + 10.34$ (7)

在 1200 °C 时, 有

$\ln a_{\text{O}} = -8.88 + 15.76E$ (8)

将固体电解质浓差电池的电动势测量结果 E (V) 代入上式, 即可求得铜液中相应的氧活度值 a_{O} 。在炼铜温度下, 对于 ZrO_2 固体电解质, 一般不考虑电子导电的影响。

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1998-02-27; 修回日期: 1998-07-13
杜挺, 男, 博士生导师

2 实验方法

2. 1 实验原料

实验使用纯度大于 99. 90% 的二号铜，其成分见表 1。

表 1 二号铜的化学成分 (%)

Table 1 Chemical composition of copper (%)

As	Sb	Bi	Fe	Ni
< 0. 002	< 0. 002	< 0. 001	< 0. 005	< 0. 002
Pb	Sn	Zn	S	P
< 0. 005	< 0. 002	< 0. 004	< 0. 004	< 0. 001

将氧化铜-0. 2% 氧合金加到铜液中。测氧使用钢铁研究总院九室生产的 12 号 ZrO_2 (MgO) 固体电解质管，规格为 $d\ 3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm} \times 23\ \text{mm}$ 。该种电解质具有熔点高、化学稳定性强、氧离子导电率高等必要的优点。

2. 2 实验装置

实验在竖式管式钼丝炉中进行。

2. 3 测氧用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池的组装

图 1 是测氧用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池的结构简图。组装前，先将分析纯镍粉

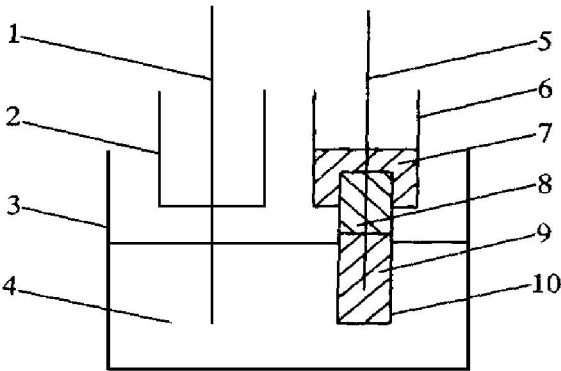


图 1 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池结构简图

Fig. 1 ZrO_2 (MgO) solid electrolyte concentration variation cell

- 1—Mo wire; 2—Quartz tube; 3—Corindon crucible;
- 4—Liquid copper; 5—Mo wire; 6—Quartz tube;
- 7—Cement; 8— Al_2O_3 powder;
- 9—Reference electrode; 10— ZrO_2 (MgO) tube

和氧化镍粉以 95: 5 (质量比) 的比例在玛瑙研钵内充分混合均匀，然后装入固体电解质管内，填充捣实，以使电极引线 (直径 0. 5 mm 的钼丝) 与其接触充分。参比电极材料填充至管的三分之二，上部填充氧化铝细粉，然后用高温水泥封顶。组装好的固体电解质浓差电池经 24 h 阴干，并在 100 ℃左右烘箱内烘烤 10 h 后即可使用。

2. 4 实验步骤

称取适量的纯铜置于刚玉坩埚中，在钼丝炉内于氩气保护下升温使之熔化，至 1 200 ℃并且稳定后，向铜液中加入高纯石墨块进行预脱氧，然后取出石墨块，按设计量加入铜-0. 2% 氧合金并搅拌，达到平衡后用石英管快速取样于水中淬冷，并用 ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池测定铜液中氧活度，然后重复进行。电池电动势用 PZ8 型直流数字电压表进行测定，其内阻大于 500 M Ω ；电动势值的记录由与电压表相联的 LY 型数字打印机完成。首先进行了预实验，由此确定正式实验平衡时间为 20 min。

2. 5 分析方法

铜中氧的分析方法为脉冲炉加热红外吸收法。

3 结果与讨论

ZrO_2 (MgO) 固体电解质浓差电池的电动势测定实验结果列于表 2 中。

3. 1 铜液中氧的活度值

将表 2 中所列实验测得的浓差电池电动势值代入式 (8)，求得相应的铜液中氧活度值，列于表 3 中。表中 N_{O} 是氧的摩尔分数。

3. 2 铜液中氧的活度系数

由于选取纯物质为标准态，对氧而言即是以 $1. 013 \times 10^5\ \text{Pa}$ 纯氧为标准态，因此，由 $a_{\text{O}} = \gamma_{\text{O}} N_{\text{O}}$ 可求得铜液中氧的活度系数，也列于表 3 中。由此得到 1 200 ℃时无限稀铜液中氧的活度度系数为式 (9)：

表2 1200 °C时浓差电池电动势测定结果

Table 2 Experimental data for concentration variation cell at 1200 °C

No.	E/V	$w(O)/\%$
1	-0.140	0.0141
2	-0.118	0.056
3	-0.108	0.053
4	-0.085	0.0105
5	0.038	0.0417
6	0.085	0.127
7	0.088	0.119

表3 1200 °C铜液中氧的活度和活度系数

Table 3 Activity and activity coefficients of oxygen in liquid copper at 1200 °C

No.	$a_O/10^4$	$N_O/10^4$	γ_O	$-\ln \gamma_O$
1	0.154	5.597	0.027	3.596
2	0.217	2.224	0.098	2.326
3	0.254	2.105	0.121	2.114
4	0.365	4.169	0.088	2.435
5	2.537	16.540	0.153	1.875
6	5.320	50.247	0.106	2.245
7	5.578	47.093	0.118	2.134

$$\gamma_O^\ominus = \lim_{N_O \rightarrow 0} \gamma_O = 0.119 \quad (9)$$

作为近似处理, 按规则溶液模型^[17]得到

$$\ln \gamma_O^\ominus = -3.135/T \quad (10)$$

3.3 铜液中氧的标准吉布斯溶解自由能

氧在铜液中的溶解度公式为

$$(1/2) O_{2(g)} = [O]_{Cu}$$

选取质量分数1%的溶液为标准态, 则上式的标准溶解自由能为

$$\Delta G^\ominus(1\%) = RT \ln(\gamma_O^\ominus M_{Cu}/100M_O) \quad (11)$$

从而可得铜液中氧的吉氏标准溶解自由能为

$$\Delta G_s^\ominus(1\%) = -26068 - 26.82T \text{ J/mol} \quad (12)$$

1200 °C时,

$$\Delta G_s^\ominus(1\%) = -65574 \text{ J/mol}$$

3.4 铜液中氧的自相互作用系数

M-j 二元系中, 存在如下关系^[18]:

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^\ominus + \epsilon_j^\ominus N_j \quad (13)$$

将此式应用于 Cu-O 二元系, 则有

$$\ln \gamma_O = \ln \gamma_O^\ominus + \epsilon_O^\ominus N_O \quad (14)$$

将表3所列数据按上式用最小二乘法回归处理, 得到

$$\ln \gamma_O = -2.1269 - 4.99N_O \quad (r = 0.89) \quad (15)$$

因此, 1200 °C时, $\ln \gamma_O^\ominus = -2.1269$, $\gamma_O^\ominus = 0.119$, 与式(9)所得结果一致。另外可知, $\epsilon_O^\ominus = -4.99$, 由相互作用系数之间的互换式^[18]得到 $e_O^\ominus = -0.086$ 。

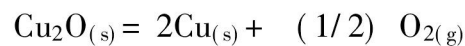
作为近似处理, 按规则溶液模型得到氧的自相互作用系数与温度的关系式为

$$\epsilon_O^\ominus = -7350/T \quad (16)$$

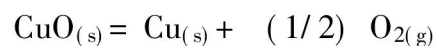
$$e_O^\ominus = -127/T \quad (17)$$

3.5 铜液中氧的溶解平衡

铜有两种稳定存在的氧化物, Cu_2O 和 CuO 。下面通过热力学计算来确定铜液中的氧与哪一种氧化物平衡共存。



$$\Delta G_{18}^\ominus = 168249 - 71.19T \text{ J/mol}^{[16]} \quad (18)$$



$$\Delta G_{19}^\ominus = 152110 - 85.27T \text{ J/mol}^{[16]} \quad (19)$$

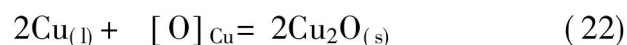
经变换式(5) - (18) + 2(19)得到:



$$\Delta G_{20}^\ominus(1\%) = 109907 - 126.17T \text{ J/mol} \quad (20)$$

$$\Delta G_{20} = \Delta G_{20}^\ominus(1\%) + RT \ln a_O \quad (21)$$

由于 $a_O < 1$, $\ln a_O < 0$, 从而 $\Delta G_{20} < \Delta G_{20}^\ominus(1\%)$, 在 1100 ~ 1200 °C时, $\Delta G_{20} < \Delta G_{20}^\ominus(1\%) = -63324 \sim -75941 \text{ J/mol} < 0$, 因此铜液中的氧与 Cu_2O 平衡共存, 即按下式达到溶解平衡。



3 结论

采用 $ZrO_2(MgO)$ 固体电解质浓差电池定氧活度法测定了 1200 °C时铜液中氧的活度。

(1) Cu-O 二元系对 Raoult 定律存在负偏

差, 1 200 °C时无限稀铜液中氧的活度系数为 $\gamma_{\text{O}}^{\ominus} = 0.119$, 其与温度的关系式为 $\ln \gamma_{\text{O}}^{\ominus} = -3135/T$;

(2) 1 200 °C铜液中氧的标准吉布斯溶解自由能为 $\Delta G_{\text{s}}^{\ominus} (1\%) = -65574 \text{ J/mol}$, 与温度的关系式为 $\Delta G_{\text{s}}^{\ominus} (1\%) = -26068 - 26.82T \text{ J/mol}$;

(3) 1 200 °C铜液中氧的的自相互作用系数为: $\varepsilon_{\text{O}}^{\ominus} = -4.99$, $e_{\text{O}}^{\ominus} = -0.086$, 它们与温度的关系式为: $\varepsilon_{\text{O}}^{\ominus} = -7350/T$, $e_{\text{O}}^{\ominus} = -127/T$ 。

REFERENCES

- 1 Li Guodong and Du Ting. *Acta Metallurgica Sinica*, 1992, 5B (1): 68–71.
- 2 Li Guodong and Du Ting. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1992, 2 (4): 30–33.
- 3 Du Ting and Li Guodong. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1994, 4 (3): 17–20.
- 4 Du Ting and Li Guodong. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1994, 4 (4): 16–19.
- 5 Du Ting and Li Guodong. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1995, 5 (3): 16–20.
- 6 Du Ting and Li Guodong. *J Iron & Steel Res Ins*, 1995, 2 (2): 10–14.
- 7 Du Ting and Li Guodong. In: *Selected Papers of Engineering Chemistry & Metallurgy (China)*, 1995. New York: Science Press, 1996, 9–17.
- 8 Du Ting (杜挺). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 1996, 6 (2): 13–18.
- 9 Du Ting (杜挺). *Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*, 1997, 33 (1): 69–77.
- 10 Du Ting *et al.* *J Iron & Steel Res Ins*, 1997, 4 (1): 13–17.
- 11 Du Ting and Li Guodong (李国栋). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 1997, 7 (4): 49–52.
- 12 Fisher W A, Janke D and Ackermann W. *Arch Eisenhüttenw*, 1970, 41: 361.
- 13 Sigworth G K and Elliott J F. *Can Metall Quart*, 1974, 13 (3): 455.
- 14 Otsuka S and Kozuka Z. *Metall Trans B*, 1981, 12B: 501.
- 15 Anik S and Froberg M G. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1984, 88: 707.
- 16 Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. New York: Academic Press, 1980: 8–40.
- 17 Hildebrand J H. *Proc Nat Acad Sci*, 1927, (3): 267.
- 18 Lupis C H P and Elliott J F. *Acta Met*, 1966, (14): 529.

THERMODYNAMICS OF Cu-O LIQUID SYSTEM

Du Ting and Sun Yunyong

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China

ABSTRACT The oxygen activities in Cu-O liquid system were measured with $\text{ZrO}_2 (\text{MgO})$ sensors. The form of cell is $\text{Mo} | \text{Ni}, \text{NiO} || \text{ZrO}_2 (\text{MgO}) || [\text{O}]_{\text{Cu}} | \text{Mo}$. The equilibrium reaction is $2\text{Cu}_{(\text{l})} + [\text{O}]_{\text{Cu}} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$. The activity coefficient of oxygen, the Gibbs standard free energy of solution of $[1\% \text{O}]$, the self-interaction coefficient of oxygen as a function of temperature in Cu-O liquid solution were given as follows: $\ln \gamma_{\text{O}}^{\ominus} = -3135/T$; $\Delta G_{\text{s}}^{\ominus} (1\%) = -26068 - 26.82T \text{ J/mol}$; $\varepsilon_{\text{O}}^{\ominus} = -7350/T$; $e_{\text{O}}^{\ominus} = -127/T$.

Key words Cu-O liquid system equilibrium thermodynamic

(编辑 袁赛前)