

金属还原过程的热力学

一般而言，金属氧化物越稳定，其 $\Delta_r G^\ominus$ 的绝对值越大(因是负值)，金属越难被还原。因而在同一温度、压力条件下，比较同一类型金属化合物的生成自由能的大小，便可获得金属从化合物中被还原出的难易程度，从而为寻找适宜的还原剂提供参考依据。

埃林汉姆在 1944 年首先将氧化物的生成自由能对温度作图，见图 7.1 所示，是以消耗 1 mol 氧生成氧化物过程的标准自由能变对温度作图。根据 $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ 公式，因可近似认为 $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 与温度无关，则 $\Delta_r G^\ominus$ 对温度作图便得到一条直线。当 $T=0\text{ K}$ 时，直线与纵坐标的截距为 $\Delta_r H^\ominus$ ，直线的斜率为 $-\Delta_r S^\ominus$ 。当 $\Delta_r S^\ominus < 0$ 时，斜率为正值， $\Delta_r G^\ominus$ 随温度的升高而增大，几乎所有金属氧化物的生成过程都属于这种情形。当 $\Delta_r S^\ominus = 0$ 时， $\Delta_r G^\ominus$ 与温度无关， CO_2 的自由能-温度图便为一平行于横坐标的直线。当 $\Delta_r S^\ominus > 0$ 时， $\Delta_r G^\ominus$ 随温度的升高而减小， CO 的生成就是此情况。而 HgO 、 MnO 、 MgO 和 CaO 的自由能-温度图中直线的斜率发生了改变，这是因为反应物或生成物在一定温度下发生了相变，由于相变伴随明显的熵变，从而导致斜率改变。

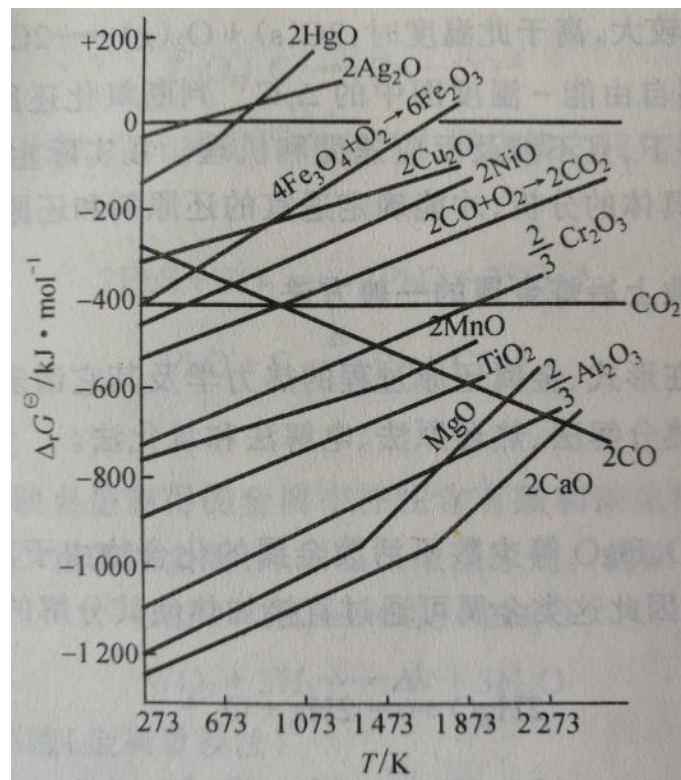


图 7.1 氧化物的自由能-温度图

图 7.1 的结果为我们找到合适的金属冶炼方法提供了理论依据。

(1) 从图中可找出某些金属氧化物分解的适宜温度。凡 $\Delta_r G^\ominus$ 为负值区域内的所有金属在标准条件下都能自动被氧氧化,而位于这个区域以上的金属氧化物会自发分解。因此,从图 7.1 可得到金属氧化物受热分解的情况。由于金属氧化物的 $\Delta_r G^\ominus$ 值随温度升高而增大,原则上每种金属氧化物都能找到其分解的温度范围。显然只有那些分解温度不是很高的反应用于冶金才有实际意义。如 HgO 只需稍加热,温度超过 773 K 就分解得到 Hg, Ag₂O 的分解温度则更低。

(2) 根据图 7.1 可寻找到适宜的还原剂。一种氧化物能被位于其下面的那些金属或其它还原剂所还原,因为这个反应的 $\Delta_r G^\ominus < 0$ 。例如,在 1073 K 时 Cr₂O₃ 能被 Al 还原。同样, Ca、Mg 也可还原许多金属。因此, Ca、Mg 和 Al 在冶金工业中常用做还原剂。从图 7.1 还可看出, C 和 CO 也可还原许多金属。直线 $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ 的斜率为负值,向下倾斜,因此在高温下该直线几乎能与所有金属氧化物的自由能-温度图相交,从而使 CO 的 $\Delta_r G^\ominus$ 低于金属氧化物的 $\Delta_r G^\ominus$,这使碳成为一种广泛使用的优良还原剂。由图可知,用碳做还原剂时,碳被氧化的程度随温度而定,低于 938K 时, $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的反映趋势较大,高于此温度时, $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ 的趋势较大。

应该指出,利用自由能-温度图中的 $\Delta_r G^\ominus$ 判断氧化还原反应的自发方向时是指在平衡条件下,且不涉及反应速度和机理。在实际生产中,情况往往很复杂,需要全面、具体地分析,才能确定适宜的还原剂和还原条件。