


高等学校教学用书

鋼鉄冶金原理

黄希祐 李振家 编



重庆大学印刷

前 言

本书是根据冶金部教材会议精神制定的“冶金原理”教材编写大纲编写的，主要讲述钢铁冶金过程物理化学的基础理论及主要反应的物理化学原理，为学习钢铁冶金工程学科奠定必要的基础理论。本书除供钢铁冶金专业教学用书之外，也可供冶金工作者学习冶金过程理论之用。各校选用本书作教材时，可根据教学计划规定的学时数，对本书内容作适当的选择。

本书初稿完成后，由上海工业大学，中南矿冶学院，东北工学院，包头钢铁学院，北京钢铁学院，合肥工业大学，昆明工学院，武汉钢铁学院，鞍山钢铁学院及重庆大学等十院校部分教师共同审定。在审定中提出了许多宝贵的意见，特此表示衷心感谢。定稿时根据这些意见作了修改。在定稿中，重庆大学冶金原理教研室教师参加了这一工作，谨表谢意。由于编者水平有限，实践经验不足，加之成稿时间仓促，书中还会有不少缺点，甚至错误的地方，望使用本书的同志多提出批评与指正。

再者，国务院于1977年已颁布“我国的基本计量制度是公制，逐步采用国际单位制”，但由于成书时间仓促，大量数据的换算工作量很大，所以本书仍沿用公制，书末附有公制转换为国际制表，可资应用。

编 者

1979年10月

绪 言

从矿石提炼金属及合金(例如钢)是冶金过程的目的。冶金过程是多相体系中发生的物理现象和物理化学过程。其中包括高温下各种聚集态物质的流动,相变,多相间的化学反应以及热交换等复杂现象。

利用物理化学的原理及实验研究方法来研究冶金过程重要反应的规律,称为冶金过程的物理化学或冶金过程理论。

总结冶金过程的规律,开展冶金过程理论基础的研究,为改进现有冶金过程及探索新的冶金过程提供研究的理论根据,是本学科的目的及任务。

在冶金工业中,从原料的处理,矿石的焙烧,氧化物的还原,金属的氧化精炼和产品的处理与加工过程都有物理化学变化发生,了解及掌握这些物理化学变化的规律,就能更好地控制冶金的生产过程,用最少的时间,劳动,能量和物料,得到人们所需要的大量优质产品,实现冶金工业的现代化。

钢铁冶金是高温的多相物理化学过程,它所用的矿石常是复杂的物质,在冶金中除要把主要的金属提出外,还需要考虑那些元素必须加以综合利用;那些元素,特别是对产品性能有害的元素,必须在冶炼中加以除去。如果我们能了解这些反应的特性及其进行的条件,那么就能对这些反应进行选择性的控制。物理化学的热力学,特别是反应自由能变化的运用,是判断及控制反应的方向及限度的有力手段。

另一方面,由于热力学仅能处理平衡态,在工业生产的有限时间内,有些反应过程是不易达到热力学所确定的平衡态,所以还必须研究反应的动力学,即物料转化的速度和外界条件的影响。这是直接影响反应器生产率的。研究冶金反应过程的动力学,可以揭示反应的机理,确定反应过程的限制环节及速度的影响因素,从而得出强化冶金过程的措施。但在冶金反应器中,除了由化学反应发生而导致物质的转化外,对多相反应来说,传质也是冶金物理化学动力学研究的内容之一。

因此,冶金物理化学不仅是研究冶金主要反应的热力学和动力学,而且还要研究参与反应的物质的结构和性质,例如,复杂化合物,金属及熔渣等的结构和性质,界面的物理化学性质以及对流传质等。冶金物理化学和物理化学一样,要以实验为基础。但在高温下精确的实验工作是较为困难的,例如,高温准确的测定,避免反应体系与反应器的化学作用,高温熔体结构的确定以及界面浓度的测定等。必须指出,随着高温测试技术的不断改进和更新,冶金物理化学学科也就获得进一步的发展。特别是电子计算机的应用,使冶金动力学的数学模型有了进一步的发展,为控制冶金生产过程提供了有力的手段。

本书是作为钢铁冶金专业教学用书而编写的。主要是讲述钢铁冶金过程物理化学的基础理论及主要反应的物理化学原理,为学习钢铁冶金工程学科奠定必要的理论基础。

目 录

绪 言	1
第一章 冶金的热力学基础	1
§ 1 自由能变化和平衡常数	1
1. 自由能	2
2. 反应的自由能变化——等温方程	2
3. 平衡常数	3
4. 过程的判据	5
§ 2 冶金反应的 ΔG° 和平衡常数的计算	6
1. 绝对熵法：近似算法，准确算法，相变的影响	6
2. 准确计算的查表算法	9
3. 组合算法	17
4. 利用自由能函数 $\left(\frac{G_T - H^\circ}{T} \right)$ 的算法	18
§ 3 活度及其算法	21
1. 活度的概念	21
2. 活度的标准态	23
3. 活度的求法	25
4. 多组分的活度系数	41
§ 4 溶质的化学势及溶解自由能变化的计算	49
习题	56
第二章 气固相反应的热力学	59
§ 1 氧化物的氧势及氧势图	59
1. 氧势	59
2. 氧势图	61
§ 2 氧化物的分解及分解压	64
1. 分解压及其确定法	64
2. 氧化物分解的影响因素：相变，体系的压力	66
3. 氧化物的分解特性	68
4. 氧化物分解的条件：分解温度	72
§ 3 碳酸盐分解的热力学	74
1. 碳酸盐的分解压及分解温度	74
2. 碳酸盐分解的影响因素：副反应的发生，分散度，杂质的存在	79

§ 4 燃烧反应的热力学	81
1. C, CO, H_2 与 O_2 的反应	81
2. 水煤气反应	85
3. 固体碳的气化反应	86
4. 固体碳和水蒸气的反应	88
5. CH_4 的离解及燃烧反应	88
6. 燃烧反应的平衡成分及其性质的确定	90
§ 5 还原反应的热力学基础	99
1. 还原反应的热力学条件	99
2. 各种氧化物还原的一般情况	101
3. 高炉内炉气氧势的变化和氧化物的还原	101
§ 6 CO 及 H_2 还原氧化物的热力学	102
1. CO 还原氧化物的热力学特点	102
2. CO 对氧化铁的还原	104
3. H_2 对氧化铁的还原	105
4. 实际固相氧化铁的还原	106
§ 7 固体碳还原氧化物的热力学	110
1. 固体碳还原氧化物的热力学特点	110
2. 固体碳还原氧化物的平衡图	113
3. 氧化铁为固体碳还原	115
4. 其他氧化物的直接还原	116
5. 复杂化合物中氧化物的直接还原	116
§ 8 金属热还原法	118
§ 9 焙烧反应的热力学	119
1. 硫化物的氧化焙烧	119
2. 氯化焙烧的热力学	124
习题	127
第三章 冶金熔体	130
§ 1 炉渣的状态图	130
1. 二元氧化物状态图: $CaO-SiO_2$ 系, $Al_2O_3-SiO_2$ 系, $CaO-Al_2O_3$ 系, $FeO-SiO_2$ 系	130
2. 三元系状态图: 三元系相图的基本类型及特点, $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系状态图, $FeO-CaO-SiO_2$ 系状态图	134
§ 2 熔渣的结构	142
1. 分子结构模型理论	143
2. 离子结构模型理论	145
§ 3 熔渣的物理性质	151
1. 熔渣的熔化性	151

2. 熔渣的粘度	153
3. 熔渣的导电性	158
4. 熔渣的表面性质: 熔渣的表面张力, 界面张力与润湿性, 泡沫渣	159
§ 4 熔渣的化学性质	163
1. 熔渣的碱度	163
2. 熔渣的氧化能力及还原能力	165
3. 气体在渣中的溶解	165
§ 5 熔渣的热力学性质——活度	166
1. 二元渣系的活度	166
2. 三元渣系的活度: $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系, $FeO-CaO-SiO_2$ 系, $CaO-(FeO-MnO)-SiO_2$ 系, $CaO-MnO-SiO_2$ 系	167
§ 6 熔渣的离子模型	171
1. 完全离子溶液模型	171
2. 正规溶液模型	173
3. 马松模型 (<i>Masson's Model</i>)	174
4. 离子—分子共存模型	176
5. 离子反应的平衡商模型 (弗鲁德模型)	177
§ 7 金属熔体的结构及性质	178
1. 金属熔体的结构	178
2. 铁熔体的粘度	179
3. 铁熔体的表面张力	180
4. 元素在熔铁中的溶解	181
习题	183
第四章 有溶液参加的反应的热力学	186
§ 1 有溶液参加的反应的自由能变化	186
1. 溶液中反应的等温方程	186
2. 溶液中反应的平衡常数	189
3. 溶液中氧化物的氧势	190
4. 溶液中氧化还原反应的热力学	192
5. 两液相间物质的分配比	197
§ 2 高炉熔渣与金属液间溶解元素的分配——锰, 硅, 铬, 钛, 钒, 磷, 硫	197
1. 锰的分配	197
2. 硅的分配	198
3. 铬, 钛, 磷, 钒的分配	199
4. 硫的分配	202
§ 3 铁的渗碳及熔铁的含碳量	208
1. 碳在铁中存在的状态	208
2. CO 对铁的渗碳	209

3. CH_4 对铁的渗碳	216
4. 熔铁中碳的溶解度	217
§ 4 氧化熔炼的热力学基础	219
1. 熔渣的氧化能力	219
2. 铁液中元素氧化的氧势	220
3. 炼钢熔池中元素氧化的热力学条件	221
§ 5 炼钢反应的热力学	223
1. 硅及锰的氧化	223
2. 碳的氧化	224
3. 磷的氧化	226
4. 去硫反应	230
5. 铬的氧化	232
6. 钒与铌的氧化	234
7. 钢中气体	234
8. 钢液的脱氧	237
9. 钢液脱氧及冷却、凝固过程中夹杂的形成	242
10. 钢液真空处理的热力学	244
习题	249
第五章 冶金反应过程的动力学	252
§ 1 化学反应的速度	252
1. 化学反应的速度和速度式	252
2. 一级可逆反应的速度式	254
3. 反应级数的确定和反应速度常数的计算	255
§ 2 扩散	258
1. 扩散的理论基础	258
2. 气体中的扩散	261
3. 固相及液相内的扩散	262
4. 对流扩散: 边界层理论及表面更新理论	262
附录: 菲克第二定律的数学推导	272
§ 3 多相反应过程的动力学基础	275
1. 多相反应的动力学特征	275
2. 多相反应的速度式和速度范围	276
3. 多相反应速度的影响因素	278
4. 多相反应速度限制环节的确定	279
§ 4 多相反应(过程)速度方程的类型	281
1. 界面反应成为限制环节的速度方程	281
2. 扩散成为限制环节的速度方程	283
3. 混合限制环节的速度方程	287

4. 吸附环节的速度方程	289
5. 核生成环节的速度方程	293
§ 5 碳酸盐分解的动力学	298
1. 碳酸盐分解的机理	298
2. CO_2 在分解产物层内的扩散	300
3. 碳酸盐分解的速度及其影响因素	300
§ 6 铁等金属氧化的动力学	301
1. 铁氧化的结晶化学变化: 金属铁及其氧化物的结构, 铁氧化时晶格的重建, 氧化物层的结构, 固相内质点的扩散, 氧化物层形成的过程	301
2. 金属氧化的速度	306
§ 7 氧化物还原的动力学	307
1. 还原过程的组成环节及特点	307
2. 氧化物还原反应的机理: 自动催化特性, 吸附特性, 还原层内离子的扩散, 还原的结晶化学变化	308
3. 铁矿石为气体还原的数学模型: 一界面模型速度方程, 三界面模型速度方程	310
4. 各种因素对气体还原氧化铁的影响: 粒度和孔隙度, 温度, 还原气体的成分与压力	317
§ 8 固体碳燃烧的动力学	318
1. 固体碳与气体氧化剂反应的一般动力学特征	319
2. 固体碳和氧作用的动力学	319
3. 固体碳与 CO_2 反应的动力学	321
4. CO 分解的动力学	323
§ 9 液态金属与熔渣间反应的动力学	324
1. 金属与熔渣间脱硫反应的动力学: 脱硫的电化学反应, 脱硫反应的扩散环节, 脱硫速度的影响因素	324
2. 钢液中锰氧化的动力学	328
3. 其他元素反应的动力学	330
§ 10 钢液中气液反应的动力学	331
1. 钢液脱碳反应的动力学: CO 气泡核的生成及长大, 钢液中碳和氧的扩散, 脱碳反应的速度及其影响因素	331
2. 钢液中气体吸收和排出的动力学: 钢液表面气体的排出, 脱碳过程中气体的排出, 吹氩气的脱气	336
3. 真空下合金元素的挥发	339
习题	340
附录 一. 物质的热力学数据表	343
二. 化合物的标准生成自由能表	348
三. 计算 ΔG° 用的温度函数表	364

四. 物质的自由能函数 $\left(\frac{G^\circ - H^\circ}{T}\right)$ 表.....	367
五. 主要反应的标准自由能变化.....	368
六. 本书有关物理量的公制和国际制 (SI 单位) 的转换表	370
七. 主要的物理化学常数.....	370
(主要参考用书)	

第一章 冶金的热力学基础

物理化学在冶金中的应用，首先是确定任一反应过程在一定条件下的可能性，并进而寻求达到理论上最高产量的方法。其次才是研究反应的速度问题。

自由能变化(ΔG)是判断物理过程和化学反应在恒温、恒压下能否进行的热力学函数，而反应的平衡常数是用以计算反应在此条件下能够完成的程度或生成物的理论最高产量。此外，平衡常数的数学关系式又是反映各种因素对产物的组成及最高产量有关的数学式，因此它是控制反应过程的数学方程。

讨论冶金反应的热力学时，需要计算反应在实际条件下自由能的变化和平衡常数，而反应的标准自由能变化及溶液组分的活度是计算的基础。本章是在读者已学过的物理化学基础上，对此再作补充讲述，为以后各章冶金反应的热力学分析奠定必要的基础。

§1 自由能变化和平衡常数

1—1 自由能

对于由一摩尔的一个气体物质组成的体系，由自由能的定义： $G = H - TS$ ，可得出恒温、恒压下不做非体积功的自由能变化：

$$dG = VdP - SdT \quad (1-1)$$

另一方面，又因 G 是恒温、恒压下的状态函数，故 dG 是全微分，即

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (1-2)$$

比较(1-1)及(1-2)式，可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1-3)$$

即自由能对压力的变化率可通过体积来计算，而对温度的变化率可通过熵的负值来计算。

又在恒温时，即 $dT = 0$ 时，由(1-1)式或(1-3)式可得

$$dG = VdP$$

由理想气体状态方程： $V = \frac{RT}{P}$ ，代入上式得

注：本书所采用的热力学函数的符号，除特别指明的外，一般是和物理化学所用的相同。

$$dG = RT \frac{dP}{P}$$

或 $dG = RT d \ln P$

积分得 $G = RT \ln P + I$

式中 I —积分常数。当 $P = 1$ 大气压时, $I = G$, 这时的 G 称为标准自由能, 用 G° 表示。因此, 压力为 P 大气压的一摩尔气体在温度为 T 时的自由能为

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad (1-4)$$

而 $\Delta G = G - G^\circ = RT \ln P \quad (1-5)$

是一摩尔气体从一大气压恒温转变到 P 大气压的自由能变化。

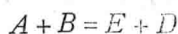
同样 $\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-6)$

是一摩尔气体在恒温 T 从 P_1 大气压转变到 P_2 大气压的自由能变化。

上述诸式虽是理想气体单纯状态变化时的 ΔG 和 ΔG 跟温度、压力的关系, 但它们是讨论相变或化学变化的热力学基础。

1-2 反应的自由能变化方程——等温方程

设气体物质的下述化学反应



在恒温下完成。当 A 、 B 、 E 及 D 的分压各为 1 大气压时, 反应的自由能变化为

$$\Delta G = \sum G_{\text{生}} - \sum G_{\text{反}}$$

式中 $G_{\text{生}}$ 、 $G_{\text{反}}$ ——生成物和反应物的自由能。

各物质的自由能为

$$G_A = G^\circ_A + RT \ln P_A, \text{ 当 } P_A = 1 \text{ 时, } G_A = G^\circ_A$$

$$G_B = G^\circ_B + RT \ln P_B, \text{ 当 } P_B = 1 \text{ 时, } G_B = G^\circ_B$$

$$G_E = G^\circ_E + RT \ln P_E, \text{ 当 } P_E = 1 \text{ 时, } G_E = G^\circ_E$$

$$G_D = G^\circ_D + RT \ln P_D, \text{ 当 } P_D = 1 \text{ 时, } G_D = G^\circ_D$$

代入上式, 得 $\Delta G^\circ = (G^\circ_E + G^\circ_D) - (G^\circ_A + G^\circ_B) \quad (1-7)$

这时反应的 ΔG 是参加化学反应的各气体的分压分别为一大气压时反应的标准自由能变化, 用 ΔG° 表示。其值可根据参加反应的物质的热力学数据 ΔH° 和 ΔS° 求得, 即

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1-7)$$

如 A 、 B 、 E 、 D 各物质的分压不是 1 大气压, 那么各物质的自由能为

$$G_A = G^\circ_A + RT \ln P_A, \text{ (} P_A \neq 1 \text{ 大气压)}$$

$$G_B = G^\circ_B + RT \ln P_B, \text{ (} P_B \neq 1 \text{ 大气压)}$$

$$G_E = G^\circ_E + RT \ln P_E, \quad (P_E \approx 1 \text{ 大气压})$$

$$G_D = G^\circ_D + RT \ln P_D, \quad (P_D \approx 1 \text{ 大气压})$$

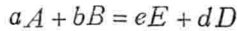
而反应的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G^\circ_D + RT \ln P_D + G^\circ_E + RT \ln P_E) - (G^\circ_A + RT \ln P^\circ_A + G^\circ_B + RT \ln P_B) \\ &= [(G^\circ_D + G^\circ_E) - (G^\circ_A + G^\circ_B)] + RT \ln \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \end{aligned}$$

将(1-7)式代入上式, 则

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

对于参加反应各物质非一摩尔时, 例如, 对于反应



同样可得出

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1-8)$$

反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 于是(1-8)式变为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_E'^e \cdot P_D'^d}{P_A'^a \cdot P_B'^b} = -RT \ln K_P \quad (1-9)$$

式中 P'_A, P'_B, P'_E, P'_D 是反应达到平衡时各气体物质的分压, 即平衡分压; K_P 用分压表示的平衡常数。

将(1-9)式代入(1-8)式, 则得

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1-10)$$

或
$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln J_P \quad (1-10')$$

式中 $J_P = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$, 称为压力商, 是反应体系在起始态中的生成物分压与反应物分压确定的, 但对于一定的反应在恒温时, $RT \ln K_P$ 是常数, 所以反应的自由能变化是与一定温度体系的初始态有关的。

(1-10) 式是讨论化学反应的最重要方程之一, 它虽是从理想气体的反应导出的, 但同样适用于包括非理想气体及凝聚相参与的反应。对于前者要用气体的逸度代替分压, 对于非理想溶液的体系, 要用活度代替浓度。

1-3 平衡常数

由(1-9)式可见, 平衡常数 K_P 表示了反应平衡时各物质分压之间的关系, 它是不随物质的反应初始分压而改变的。利用(1-9)式

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P,$$

故
$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

而
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

即平衡常数可由反应的标准自由能变化 ΔG° 求得。

必须指出, ΔG° 和 K_P 在数值上虽有上述关系存在, 但它们有不同的物理意义。体系的标准态一般不同于其平衡态的, ΔG° 是反应的各物质始终都处于标准态下进行一单位化学反应的自由能变化。而 K_P 则是反应处于平衡态, 即各物质都处于其平衡分压下的物理量。

ΔG° 既是规定各物质分压为 1 大气压反应的标准自由能变化, 那么 ΔG° , 从而平衡常数 K_P 也就与恒温时的压力无关了。但是这并不意味着混合气体体系的平衡成分不受总压的影响。因为由分压定律

$$P_A = \frac{n_A}{\sum n} P_\Sigma = N_A P_\Sigma$$

(式中 n ——气体物质的摩尔数; N ——气体物质的摩尔分数; P_Σ ——体系的总压) 表明, 理想混合气体中任一组分的分压是与总压有关的。如是对于反应 $aA = bB$, 平衡常数为

$$K_P = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

代入 $P_B = N_B P_\Sigma$, $P_A = N_A P_\Sigma$, 则

$$K_P = \frac{P_B^b}{P_A^a} = \frac{N_B^b \cdot P_\Sigma^{b-a}}{N_A^a}$$

因此, 当 $a > b$ 时, 即反应时气体的摩尔数减少, 那么平衡时总压增加, N_B^b/N_A^a 比值将变大; 但如 $a < b$, 则总压增加, N_B^b/N_A^a 比值将变小; 可是 K_P , 亦即 P_B^b/P_A^a 的比值在恒温下始终是保持不变的, 即在这种情况下, 总压并不改变 K_P 值, 仅是使平衡发生移动, 亦即平衡成分改变。

虽然平衡常数与压力无关, 但它是随温度而改变的。平衡常数与温度的关系可由下述的等压方程表出:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1-11)$$

式中 ΔH° ——反应的焓变化。

上式表出, 当 $\Delta H^\circ > 0$ 时, 即对于吸热反应, 平衡常数随温度之上升而增加; 当 $\Delta H^\circ < 0$ 时, 即对于放热反应, 有相反的结果。这与吕·查德里原则是一致的。

利用上式求平衡常数时, 可将上式在 T_1 —— T_2 及此温度相应的 $K_{P,1}$ —— $K_{P,2}$ 积分

$$d \ln K_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\int_{K_{P,1}}^{K_{P,2}} d \ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-12)$$

如果 T_1 的 $K_{P,1}$ 是已知的, 则上式变为

$$\ln K_{P,2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_{P,1}$$

或

$$\ln K_{P,2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \ln K_{P,1} \right)$$

以 T 代 T_2 , K_P 代替 $K_{P,2}$, 并写成

$$\ln K_P = \frac{A}{T} + B = (A+BT) \text{ 直线式} \quad (1-13)$$

式中 $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$; $B = \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \ln K_{P,1}$; K_P 为温度 T 的平衡常数。

(1-13) 式是坐标 $\left(\ln K_P, \frac{1}{T} \right)$ 的直线式,

如图 1-1 所示。因此, 如用测定的反应平衡常数的 $\ln K_P$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 亦可得出(1-13)式的关系, 并能

由直线的斜率求得反应的焓变化(ΔH°):

$$\Delta H^\circ = -4.575 \times (\text{斜率}), \text{ 卡/摩尔}$$

上面是把 ΔH° 看作与温度无关的常数而得的结果。如果考虑 ΔH° 与温度的关系, 则将 $\Delta H^\circ =$

$\int \Delta C_p dT$ (式中 ΔC_p 为生成物热容与反应物热容之差, 详见后面 2-1 节) 带入(1-11)式中, 积分后, 可得到下列形式的方程:

$$\lg K_P = \frac{A}{T} + B \lg T + C \quad (\text{采用 } C_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T \text{ 二项式})$$

$$\lg K_P = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + DT^{-2} + E \quad (\text{采用 } C_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T + a_2 \times 10^5 T^{-2} \text{ 三项式})$$

式中 A, B, C, D, E ——常数。

1-4 过程的判据

为要了解任一物理化学过程在一定条件可能的方向, 须要计算反应的自由能变化。由热力学最小自由能原理知, $\Delta G < 0$ 是反应自发向着生成物形成的方向进行; $\Delta G > 0$ 是反

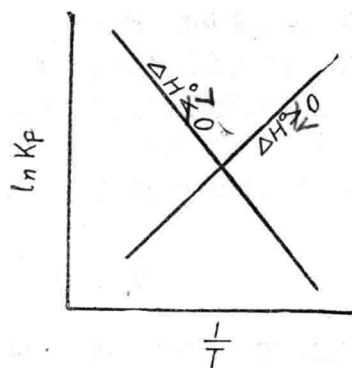


图1-1 平衡常数的温度关系

应不能向着生成物形成的方向进行,而是向着相反方向,即向着反应物形成的方向进行的。当 $\Delta G = 0$ 时,反应即位于平衡态中。

由化学反应的等温方程: $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln J_p = RT (\ln J_p - \ln K_p)$ 知, ΔG 的符号和数值取决于 J_p 与 K_p 的大小。当 $J_p = K_p$ 时, $\Delta G = 0$, 反应位于平衡态中, 体系内无宏观过程发生。当 $J_p < K_p$ 时, $\Delta G < 0$, 体系内有宏观过程发生。在这种情况下, ΔG 的符号指示反应的方向, 而 $|\Delta G|$ 的值则确定反应正向或逆向趋势的大小, $|\Delta G|$ 越大, 体系在一定条件下离平衡态就越远。自由能的下降 ($-\Delta G$) 在可逆过程中等于体系在恒温、恒压所做的最大有用功。可是常见的化学反应大都是不可逆过程, 不能完成这种功的。因此 $-\Delta G$ 的值仅表示体系内反应可能自发进行的趋势, 即它能作为物质在一定条件下彼此进行反应的能力, 亦即化学亲和力的测定者。

化学亲和力是纯热力学概念, 仅表征由 $-\Delta G$ 确定的物质之间相互作用的趋势, 而不论及反应是否实现, 亦即不论及反应的速度及反应实现的步骤 (反应机理)。

必须指出, 上述用以估计反应可能性的 ΔG 仅是根据一定条件得到的值。可是反应的 ΔG 是随条件而改变的。例如, 对于 $\Delta G > 0$ 的反应, 如果使生成物不断从反应区内排走, 也可能使反应的 ΔG 变为负值。因此, 我们应根据温度、压力、浓度或添加物对 ΔG 的影响, 有目的地改变反应的 ΔG , 使反应向需要方向进行, 达到理论的最高产量。

冶金中常需要确定相同条件下不同元素及化合物进行反应的选择性, 以实现金属的分离和提纯。例如, 在用碳或 $\text{CO}(\text{H}_2)$ 还原复合矿石时, 需要确定那些元素将进入产物中, 那些元素将不会或很少进入产物中。在氧化熔炼中则需要确定原材料的粗金属中, 那些元素能通过氧化作用而除去或优先除去。为此, 需要计算它们反应的 ΔG , 并按他们的 ΔG 大小来排列, 这将是 ΔG 负值最大的元素进入产物或自粗金属中除去的可能性最大。所以, 冶金过程实质上是矿石或粗金属中元素或化合物的分离过程, 但是这种分离的有效与否, 在颇大程度上还要决定于所采用的冶金过程技术和经济的合理性。

§2 反应的 ΔG° 和平衡常数的计算

下面介绍了冶金中常用的计算反应 ΔG° 的方法。这些方法应用的范围取决于对计算准确度的要求。

2-1 绝对熵法

$$\text{由} \quad \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T \quad (1-14)$$

当考虑到焓和绝对熵对温度的关系时, 引入

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1-15)$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-16)$$

$$\text{从而} \quad \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-17)$$

计算反应的 ΔG_T° 时, 应引入所有反应物和生成物的标准生成焓和标准熵以及这些物质的热容温度式。这些关系式如下:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum n_i \Delta H_{(生), 298}^\circ - \sum n_i \Delta H_{(反), 298}^\circ$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum n_i S_{(生), 298}^\circ - \sum n_i S_{(反), 298}^\circ$$

式中 n_i ——生成物或反应物的摩尔数。下标〈生〉, 〈反〉分别指生成物或反应物。

热容的方程可选用下式之一:

$$C_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3}T + a_2 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3}T + a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$$

后一式适用的温度范围较大, 常用于冶金热力学的计算中。

ΔC_p 的方程为

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 \times 10^{-3}T + \Delta a_2 \times 10^{-6}T^2 + \Delta a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$$

式中

$$\Delta a_0 = \sum n_i a_0(生) - \sum n_i a_0(反)$$

$$\Delta a_1 = \sum n_i a_1(生) - \sum n_i a_1(反)$$

$$\Delta a_2 = \sum n_i a_2(生) - \sum n_i a_2(反)$$

$$\Delta a_{-2} = \sum n_i a_{-2}(生) - \sum n_i a_{-2}(反)$$

在应用(1—17)式时, 有两种处理法, 分别得出了近似计算法和准确计算法。

(一)近似算法: 如果认为反应进行时体系的总热容不发生变化, 即 $\Delta C_p = 0$, 则(1—17)式可简化为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (1-18)$$

近似算法的优点是不需要引入热容的温度多项式, 使运算工作大为简易。虽然它的计算准确度不及准确算法的高, 但是在与标准温度相差不太大的温度范围内或如反应自由能变化的值比较大时(每摩尔物质为几十或几百大卡), 并由此计算的平衡常数又是很大(例如, 当平衡时反应物的转化率很高, 差不多完全转变为生成物), 或很小(当反应物的转化率很低)时, 近似算法的误差是比较小的。此外, 近似算法特别适用于估计反应在一定条件下的可能性。

(二)准确算法: 这是计入了热容与温度关系的算法。将反应的 $\Delta C_p = \varphi(T)$ 式代入(1—15)及(1—16)式, 再积分, 得

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a_0(T - 298) + \frac{\Delta a_1}{2 \times 10^3}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta a_2}{3 \times 10^6}(T^3 - 298^3) \\ + \frac{\Delta a_{-2} \times 10^5}{298T}(T - 298) \end{aligned} \quad (1-19)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a_0 \ln \frac{T}{298} + \Delta a_1 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{\Delta a_2}{2 \times 10^6} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta a_{-2} \times 10^5}{2 \times 298 T^2} (T^2 - 298^2) \quad (1-20)$$

再将上二式代入(1-14)式,可得出计算 ΔG°_T 的多项式。

这种计算法是由于需要得到准确度高的 ΔG°_T 。当反应平衡时生成物和反应物的浓度都比较高及由此计算的 ΔG° 比较小,而 K_p 与 1 相差不很大时,准确计算法的误差是比较小的。它特别适用于探测反应的可能性。

计算出 ΔG°_T 后,就可利用 $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ 的关系式求得反应的平衡常数

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}$$

例如,对于近似计算法: $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R}$$

(三)相变的影响:在上述计算法中如参加反应的物质在有关的温度范围内有相变发生,就应计算它们的相变热和相变熵。相变一般是在恒温、恒压下进行的,如果两相是互相平衡的,则相变是可逆过程。利用下式,由相变热可得出相变熵:

$$\Delta S_{\text{相}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}}$$

式中 $\Delta H_{\text{相}}^\circ$ ——相变热; $T_{\text{相}}$ ——相变温度。

因此,对于近似计算法的(1-18)式,可表示为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ \pm \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{相}}^\circ - T \left[\Delta S_{298}^\circ \pm \sum_{i=1}^n \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}} \right] \quad (1-21)$$

式中 n ——相变次数。

必须指出,在每个相变温度,上式中有

$$\Delta H_{\text{相}}^\circ = T_{\text{相}} \times \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}}$$

的关系存在,即在相变温度时,上式中的 $\Delta H_{\text{相}}^\circ$ 和 $T_{\text{相}} \times \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}}$ 项有不同的符号,因此二者

可以相消。所以每个相变温度的 ΔG_T° 不包括该温度的相变热和相变熵。仅在计算下一个相变温度或其后某温度的 ΔG_T° ,才计入前一个或前几个相变热和相变熵。

由于相变前后的物态发生了变化,它们的热容与温度的关系式也就不相同,因此要分段计算反应中物质在各温度段的 ΔC_p 。首先计算 298K 到第 1 个相变温度的 ΔC_p 及积分此温