

# 冶金热化学

O. 库巴谢夫斯基 C.B. 奥尔考克 著

邱竹贤 梁英毅 李席孟 王介淦 译

METALLURGICAL  
THERMOCHEMISTRY

冶金工业出版社

# 冶金热化学

O.库巴谢夫斯基 C.B.奥尔考克 著

邱竹贤 梁英教 李席孟 王介淦 译



冶金工业出版社

## 内 容 简 介

本书译自英国Pergamon Press 1979年出版的 O.Kubaschewski 和 C.B.Alcock 著《Metallurgical Thermochemistry》第五版。内容包括冶金热化学的理论基础、实验方法、热化学数据估算、热化学方法处理冶金问题和热化学数据表。书中收入系统的热化学数据，是一本内容比较完整的著作。本书可供冶金和化学方面科研与教学人员参考。

中译本第一章由邱竹贤译，第二章由梁英教和李席孟合译，第三章和第五章由王介淦译，第四章由李席孟译。梁英教对全书做了技术校阅工作，最后由邱竹贤校阅。

## 冶 金 热 化 学

O.库巴谢夫斯基 C.B.奥尔考克 著

邱竹贤 梁英教 李席孟 王介淦 译

责任编辑 曾广詈

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 19 1/4 字数510千字

1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷

印数00,001~3,000册

统一书号：15062·4114 定价6.00元

## 所用符号说明

本书中所用的符号体系一般与1951年英国皇家符号委员会 (Symbols Committee of the Royal Society) 推荐的一致。然而, 这并非一成不变, 每当认为需要澄清某一理论问题或避免计算上混淆时, 我们就毫不犹豫地使用新的符号或者注意推敲那些已被广泛采用的符号。为供快速查找, 已把所用的各种符号列入下表。表中第四栏列出各符号首次出现的页码, 或解释其用途时的页码。

热化学计算中常发生的混淆是各种热化学量所用的正负号。本书所用的标准是目前通行的一种, 例如把反应热  $\Delta H$  看作是该体系的热函增加, 亦即吸收的热。所以, 放热反应的热量是负值。Gibbs 能和熵的正负号, 从 Gibbs-Helmholtz 方程  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  去推导和记忆最为方便。

符 号	意 义	通用单位或数值	页码
$a$	活度 (拉乌尔)	—	
$c$	浓度	—	
$c_p$	恒压比热	卡/克·度	
$C_p$	摩尔热容	卡/摩尔·度	
$E$	电动势 ( $e, m, f$ )	伏	
$f$	活度系数 (亨利)	—	
$F$	Faraday 常数	23066 卡/伏	
$G$	自由能 (Gibbs 函数或热力学位)	卡	
$\Delta G$	生成自由能或反应自由能	卡	
$\Delta \bar{G}$	溶液偏摩尔自由能	卡	
$\gamma$	活度系数 (拉乌尔)	—	
$H$	热函, 焓	卡	

符号	意义	通用单位或数值	页码
$\Delta H$	生成热或反应热	卡	
$\Delta H_{298}$	25℃时生成热或反应热	卡	
$\Delta'H$	热函随温度的变化	卡	
$\Delta\bar{H}$	溶液偏摩尔热函	卡/摩尔	
$K_{p,c,a}$	由压力、浓度或活度表示的平衡常数(反应产物为分子)	—	—
$\kappa$	电导率	欧姆 <sup>-1</sup> 厘米 <sup>-1</sup>	—
ln	自然对数log <sub>e</sub>	—	—
log	常用对数, log <sub>10</sub>	—	—
$L_{t,f,e,s}$	相变、熔化、蒸发、升华潜热	卡/摩尔	
$m$	质量	克	—
$M$	分子量	克	—
$\mu$	化学位	卡	
$n$	摩尔数	—	—
$N_1, N_2$	摩尔分数	—	—
$N$	Avogadro数	$6.02 \times 10^{23}$	—
$p$	压力	毫米汞柱或大气压	—
$r$	半径, 原子和离子半径	厘米或Å	—
$R$	气体常数	1.986卡/度	—
$R \ln 10$	—	4.574卡/度	—
$\rho$	密度	克/厘米 <sup>3</sup>	—
$S$	熵	卡/度	—
$S_{298}^\circ$	标准熵	卡/度	—
$\Delta S$	反应熵	卡/度	—
$\Delta\bar{S}_1$	溶液偏摩尔熵	卡/度·摩尔	—
$t$	时间	秒(分, 小时)	—
$T$	绝对温度	°K	—
$\theta$	温度	℃	—
$V$	体积	厘米 <sup>3</sup> , 升	—
$W$	量热器水当量	卡/K	—
$z$	电化学价	—	—

符号两边的下列括号均以摩尔量表示:

- ( ) 气体
- { } 液体
- < > 固体
- [ ] 溶解的(下标表示介质)

## 热 单 位

本书中所用的热(热函)单位是卡,即一克纯水的温度从14.5°C升高到15.5°C所需的热量。

近年来,焦尔(=0.239卡)已成为国际上公认的单位,用来代替卡。但是经验表明,像这样意义深远的单位加以改动,大约需要一代人去熟悉它。因此,本书作者对本书沿用卡一事不再赘述原因。事实上,迄今几乎所有化学物质的重要热力学数据表仍保留卡这一单位。因此,这些数据严格评定者将是那些负责最后审订物理单位的人。因为他们正在处理着许许多多的数据,相形之下原版的作者只处理少量数据,所以这种改动似乎需要相当长的时间。

另一方面,本书作者在看完本书校样之后,对于保留原版本中的一些有缺陷的材料表示歉意。除了那些无法纠正而继续存在的(*gegen die kein kraut gewachsen*)\*错误之外,还有一些关系不大的前后不一致的地方,例如熵的量纲,本应该用卡/K,书中却常用“Cl”,“e.u.”,“卡/°”,“卡/度”等。在“自由能”方面,现在应该采用“Gibbs能”,但作者不一定完全修改。

如果所有这些前后不一致的地方没有更正,则请读者鉴谅。

---

\* 为德文,意思是“因已印成清样,原书中的差错未能更正”。——译注

# 目 录

所用符号说明	VI
第一章 理论基础	1
一、质量作用定律	1
二、热力学函数	3
A.平衡常数与热力学函数	3
B.热函和生成热	4
C.反应热与温度的关系	10
D.熵	15
E.Gibbs能	20
三、溶液	31
A.偏摩尔 Gibbs 能	31
B.蒸气压与偏Gibbs能	35
C.从偏摩尔热化学数据计算积分值	39
D.稀溶液	53
1. Raoult 定律	53
2. Henry 定律	55
E.原子论和溶液热力学	56
F.正规溶液	60
1.利用平衡图计算活度	61
2.调幅分解	63
3.有序-无序转变	64
G.非正规溶液	65
H.三元系溶液	70
第二章 实验方法	79
一、量热法	80
A.温度测量	82
1.水银玻璃温度计	82
2.铂电阻温度计	83

3. 热电偶	84
4. 热敏电阻	84
5. 光学高温计	84
B. 水当量的测定	84
C. 外恒温量热法	86
1. 操作原理和结果计算	86
2. 弹式量热计	90
3. 溶解热	96
4. 热函	109
5. 其它方法	113
6. 外恒温高温量热计	121
D. 恒温量热法	124
1. 冰量热计	124
2. 二苯醚量热计	126
E. 绝热量热计	127
1. 热容	127
2. 反应热	130
F. 其它量热计	132
1. 快速法	132
2. 冷却法	134
3. Tian-Calvet 量热计	134
G. 熔化热和转变热	136
H. 方法的比较	138
二、气相平衡	140
A. 测量蒸气压的静态法	142
1. 利用辐射的静态法	143
B. 封闭体系中气相与凝聚相的平衡	145
C. 动态蒸气压压力法	152
1. 输运法	154
D. 其它非均相平衡	159
1. $H_2-CH_4$	159
2. $H_2-NH_3$	160
3. $H_2-H_2O$	160



4. $H_2-H_2S$ .....	165
5. $H_2-HCl$ .....	167
6. 其它平衡 .....	167
E. 基于蒸发速率的方法: 溢出法 .....	168
1. Knudsen池与质谱仪联合装置 .....	173
2. 蒸气泄漏法 .....	184
3. 溢出转矩法 .....	187
三、电动势 .....	189
A. 概述 .....	189
B. 固体电解质 .....	192
1. 氧浓差电池中的固体电极 .....	193
2. 氧浓差电池中的气体电极 .....	199
3. 液态电极 .....	201
C. 其它电池 .....	204
第三章 热化学数据的估算 .....	216
一、热容 .....	216
1. 单原子气体 .....	216
2. 双原子气体 .....	217
3. 多原子气体 .....	217
4. 固体 .....	219
5. 液体 .....	223
6. 平均值 .....	224
二、相变、熔化和蒸发的热和熵 .....	224
1. 蒸发 .....	224
2. 熔化 .....	225
三、熵和熵变 .....	230
1. 固体 .....	230
2. 气体 .....	232
四、生成热 .....	233
1. 概述 .....	235
2. 同调系列 .....	237
3. 负电性 .....	241

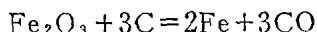
4. 体积变化和生成热 .....	241
5. 溶解热 .....	243
6. 原子的堆积效应 .....	247
7. 化合物形成时温度升高 .....	249
8. 应用实例 .....	253
<b>第四章 热化学处理冶金问题例子 .....</b>	<b>257</b>
1. 冷却系数 .....	258
2. 铝热型反应 .....	259
A. 用钙或镁还原铀的氟化物 .....	259
B. 铝热法生产锰和铬 .....	261
3. 金属氧化物的氯化 .....	262
4. 真空中陶瓷氧化物的自由蒸发 .....	263
5. 氧化镁的硅还原 .....	265
6. 碳化硅的气相迁移 .....	268
7(a). 一氧化硅标准值的估算 .....	270
7(b). 显示宽广溶解范围的体系热化学值的估算 .....	277
8. 冶金平衡相图的计算 .....	283
9. 三元系相图 .....	287
10. 铁的脱氧 .....	289
A. 用硅脱氧 .....	290
B. 用铝脱氧 .....	291
11. 铁的精炼 .....	292
12. 铅的精炼 .....	295
A. 从铅除锌 .....	298
13. 铁铬碳和铁硅碳液态合金的脱碳 .....	299
14. 金属和耐火材料的相互作用 .....	302
15. 铂合金和金合金的氧化 .....	309
16. 铁铬合金的氧化 .....	311
<b>第五章 热化学数据与数据表 .....</b>	<b>315</b>
1. 生成热、焓、熔化热 .....	315
2. 蒸气压 .....	316
3. 热容 .....	317

4.一般说明.....	317
5.Gibbs能量计算.....	320
6.金属溶体的数据.....	323
数据表.....	325
表A 生成热、标准熵和结构.....	326
表Aa 结构说明.....	408
表B 转变热和转变温度.....	412
表C1 元素的热容.....	435
表C2 化合物的热容.....	443
表D 蒸气压和蒸发常数.....	486
表E 反应的标准 Gibbs 能.....	514
表F 二元金属系的热化学数据.....	534
第一、二、三、四章参考文献.....	573
第五章参考文献.....	582

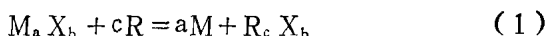
# 第一章 理论基础

## 一、质量作用定律

从事生产的冶金学家最通常遇到的问题是，如何还原金属化合物以制取纯金属。例如



或者将此式改成一种通式



式中M表示有关的金属，R为还原剂，X为待分离的基。上述反应的产量首先取决于反应物质之间的平衡状态，其次取决于到达平衡的速度。后者也许很慢，以致经过数小时、数日或数年时间产量仍远低于平衡时的产量。对于这种不完全的反应，简单的热力学原理并不适用，仅能在一定程度上影响该反应趋向平衡的动力。

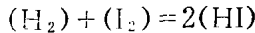
在冶金生产通常采用的高温下，反应速度往往是如此之快，以致可以认为反应过程已经达到平衡。

质量作用定律给出反应平衡状态的数值，此定律首先是由Guldberg和Waage (1867) 从动力学研究中推导出的。van't Hoff 根据他的众所周知的假想平衡箱实验 (1883) 而作的热力学推导指出，在反应各组元当中，需要考虑的只是气态中或溶液中的那些组元。当然，纯凝聚相也有一定的蒸气压，但是在任一给定温度下为常数，因而在质量作用关系式中不予考虑。

所以，用符号来表示任何反应中各组元的聚集状态是适宜的。我们在本书中采用各种形式的括号。例如，尖括号表示固态， $\langle \text{NaCl} \rangle$ ；大括号表示液态， $\{ \text{H}_2\text{O} \}$ ；圆括号表示气态， $(\text{O}_2)$ ；稀溶液用方括号表示， $[\text{NaCl}]_s$ ，下标表示溶剂。

进行质量作用计算时，必须分清多相反应与单相反应。单相

反应是全部在同一相里发生的反应，例如



或  $[CuSO_4] = [Cu^{2+}] + [SO_4^{2-}]$

在这些例子中，质量作用定律可写成

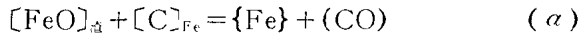
$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}} \quad (2a)$$

$$K_c = \frac{c_{Cu^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{CuSO_4}} \quad (2b)$$

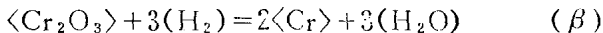
$K_p$  和  $K_c$  是某温度下的质量作用常数， $p$  表示压力（大气压）， $c$  表示摩尔浓度\*。

在热化学计算中，数量的单位一般是克分子或摩尔，因此，符号  $(H_2)$  表示一摩尔气态氢。参与反应的物质的摩尔数，在质量作用式中以分压或浓度的幂数表示。

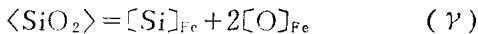
在多相反应中，除了气相或溶液相以外，还出现一种或多种凝聚相。其间的质量作用关系可用下列三个例子来说明



$$K_{p,c} = p_{CO} / c_C \cdot c_{FeO}$$



$$K_p = \frac{p_{H_2O}^3}{p_{H_2}^3}$$



$$K_c = c_{Si} \cdot c_O^2$$

化学家当然很熟悉这些问题，因此本书不打算详细说明质量作用定律的准确推导以及实验证明。

\* 本书中浓度表示为：重量摩尔浓度  $C_i$  = 每1000克溶液中溶质  $i$  的摩尔数（克原子、克离子等）；摩尔分数， $N_i$  = 溶质  $i$  在总摩尔数中的摩尔数  $\frac{n_i}{(n_1 + n_2 + \dots)}$ ；原子百分数 = 摩尔分数  $\times 100$ ；重量百分数 = 每100克总溶液中的克数，即  $C_i = (m_i / (m_1 + m_2 + \dots)) \times 100$ 。

本书中，在表示质量作用常数时，我们按照常规写法，把化学反应式右侧物质（反应产物）的作用质量当作分子，把左侧物质（反应物）的作用质量当作分母。所有反应式当然都可以写成反应往左方或右方进行，但是实际上总是把生成的金属或其他物质写在右方。因此， $K_p$  或  $K_c$  值大就表示反应条件最佳，而这两个数值远低于 1 则反应条件不适合生成所需的物质。在后一种情况，只要采取大家熟悉的排除一种反应产物的办法，特别是把生成的气体排除，便能使该体系连续偏离平衡，仍能提高产量。例如，在上述的反应（ $\beta$ ）中，如果把生成的水排除，那么不断供氢气就能使铬的产量增加。

按照 Le Chatelier 原理（1855），如果化学反应式两侧的气体分子数相等，则体系的总压力并不影响平衡。如果分子数不相等，则增加总压力将会使平衡移向分子数较少的一侧，反之亦然。

必须着重指出，上述形式的质量作用定律只适用于理想状态，这时气体或溶质的分子粒子之间不发生作用。对于气态反应只要总压力不太高于 1 大气压，那么这种假设一般是正确的。一般说来，它不适用于溶液相中的反应，除非是很稀的溶液。在较浓的溶液中，已溶组分同溶剂的作用会影响平衡状态，从而  $K_c$  不再是常数。然而，如果用活度  $a$  来代替浓度  $c$ ，则能求得平衡常数。活度的概念在下文讨论。

## 二、热力学函数

### A. 平衡常数与热力学函数

一般说来，在冶金中，任何一种热化学计算的目的是为了求出有关的平衡常数值。直接法是在某些选定温度下测定这些物质本身的相对浓度，然后用内插法推算出另外一些温度下的浓度值或平衡常数值。然而，直接测定常数的方法通常是不采取的，或者确切地说正是化学家力图避免采取的。因为需要研究的反应数目十分繁多，所以必须有一种比较简单的方法。热化学计算的

优点在于，冶金过程中遇到的平衡反应为数甚多，用少数几个表征参与反应的各化合物或元素特点的函数计算即可，这些函数往往比平衡常数容易测定。

为了阐明这些函数与平衡常数之间的简单关系，我们先把下文要讨论的内容提前讲述一下：一般数据表中列出的函数不是平衡常数，而是给定反应的标准Gibbs能的变化 $\Delta G^\circ$ 。它与 $K_p$ 的关系可用下式表示

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

或 
$$\Delta G^\circ = -4.575T \log K_p \quad (3a)$$

在一定条件下，Gibbs能变化是一个加合的函数，不用平衡常数，可用简化的Gibbs-Helmholtz方程同热函变化和熵变化联系起来

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

在下面几节里要讲到各种温度下热函变化( $\Delta H$ )和熵变化( $\Delta S$ )的测定，还讲述Gibbs能的推导与计算。

反应中的热函变化可定义为：反应产物热函之和减去反应物热函之和。反应中的熵变化也可以下类似的定义。

## B. 热函和生成热

可从热力学第一定律和第二定律推导得出，在某一温度处于某种状态的各种物质都有固定的 $H$ 和 $S$ 特征值。如果 $H$ 值没有这种固定性，那么可以设想有一种凭空产生热的循环过程，但这种过程从来不曾有过。物质的热函以其原子和分子的动能和位能（平动能、转动能和振动能）形式存在。无论这些组成能的相对量各占多少，对于某一状态某一给定量的物质而言，它们的总和保持恒定。

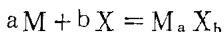
热函的定义是，体系\*在恒压下变化时释出或吸收的热等于其热函的变化。如果在式(1)的一般反应中化学反应式左侧的反应物完全生成右侧的生成物，反应物的热函分别为 $H_{M_a}x_b$ ， $H_R$ ， $H_M$ 和 $H_{R_c}x_b$ ，那么其总和等于产生的热量

---

\* 体系可定义为跟其周围环境分开的任何数目和数量的化学物质。

$$(aH_M + H_{R_c X_b}) - (H_{M_a X_b} + cH_R) = \Delta H_T \quad (5)$$

其差值 $\Delta H_T$ 称为反应热或反应焓，能用量热器测定。在从元素生成单一化合物的比较简单的情形下



(例如,  $\langle \text{Pb} \rangle + (\text{O}_2) = \langle \text{PbO}_2 \rangle$ ), 热函的差值

$$H_{M_a X_b} - (aH_M + bH_X) = \Delta H_T$$

就称为生成热。一般把化学物质的生成热记录下来, 取标准温度 $25^\circ\text{C}$  ( $=298.15^\circ\text{K}$ ) 时的数值编成表, 写成 $\Delta H_{298}$ 。

反应放热, 则生成热或反应热的数值为负。这在图 1 用图解表明, 不再赘述。

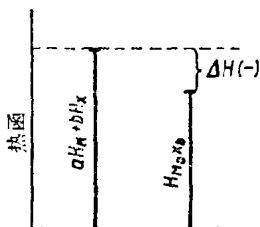


图 1 化合物的生成热

如果物质从高温 $T$ 冷却到室温, 则其热函减小, 热量便由体系散发到周围环境中。用下式表示 $M_T \rightarrow M_{298}$  (例如  $\langle \text{Fe} \rangle_{1773} \rightarrow \langle \text{Fe} \rangle_{298}$ ) 反应中热变化, 反应为放热

$$H_T - H_{298} = \Delta' H_{298}^T \quad (6)$$

反之, 还可以表示体系热函增加, 即 $-\Delta' H_{298}^T$  (符号 $\Delta'$ 的采用在第10页的页末注中说明)。

如果已知所有物质的总热函, 那么就可以列成表, 于计算反应的热函时加合使用。这些总热函值包括从基本组成粒子(质子、中子、电子等)形成原子的热函。由于在任何化学反应中, 原子的核能与内层电子结构能总是不会改变的, 这些能量保持恒定, 所以在热化学研究中可以不加考虑。此外, 我们主要研究由于化学反应或物质温度变化引起的热函变化, 因此可以在不丧失严密



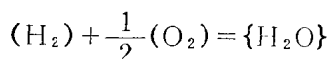
性的条件下选择物质热函依定义为零时的任意参比态，全部计算便以此参比态或标准态为基准。

这样，我们可知，用下列关系式能将物质在绝对零度的摩尔热函跟25°C的摩尔热函联系起来

$$H_{298} = H_0 + \int_0^{T=298} C_p dT$$

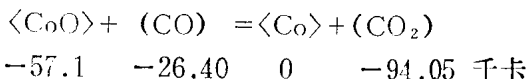
式中 $C_p$ 是物质在恒压下的摩尔热容，我们可以规定单质在25°C的 $H_{298}$ 值为零。以25°C的单质作标准态，由于 $C_p$ 必定是正的，所以 $H_0$ 为负量。

因此，化合物在25°C的热函依惯例等于该温度下由元素生成这些化合物的生成热。例如在25°C由气态氧和氢生成液态水



的生成热，经测定 $\Delta H_{298} = -68.31$ 千卡，此值便是水的热函，因为在该温度下氢和氧的热函为零。因此，表列为25°C时化合物的生成热。

利用这些数值计算反应热举例如下

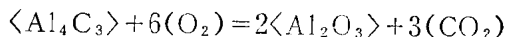


相应的生成热值（表A）标在每种反应物下面。其差值

$$\Delta H_{298} = -94.05 - (-57.1 - 26.40) = -10.55 \text{ 千卡}$$

即为反应热。早就知道反应热的加合性质，称为Hess原理（1840）。另一种做法是把各有关反应热合并，以计算化合物的生成热。这种方法常在有机化学中应用，也用于许多无机物质。举一例便足以说明。

Roth按下式测定了 $\langle Al_4C_3 \rangle$ 的燃烧热



并得出 $-1035.4$ 千卡/摩尔（概差为 $\pm 7.5$ 千卡）。 $\langle Al_2O_3 \rangle$ 的生成热为 $-400.0 \pm 1.5$ 千卡/摩尔（等容）。 $\langle CO_2 \rangle$ 的生成热为 $-94.05 \pm 0.1$ 千卡/摩尔。于是可算出 $\langle Al_4C_3 \rangle$ 的生成热