

冶金热力学与
动力学的应用计算

冶金工业出版社

冶金热力学与 动力学的应用计算

G.S.乌帕达耶 R.K.杜布 著

金宝忠 阎庆甲 译

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书结合实用例题阐述了冶金热力学及动力学研究中遇到的问题解算方法，并对有关理论做了全面的深入浅出的说明。每章后面附有一组习题（书末附有答案），以便读者进行解算练习。该书可作大专院校冶金系的教材，亦可供有关科研人员参考。

本书译自“Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics”（1977年版）一书。

冶金热力学与动力学的应用计算

G.S.乌帕达耶 R.K.杜布 著

金宝忠 阎庆甲 译

*

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

*

787×1092 1/32 印张 7 3/8 字数 159 千字

1981年5月第一版 1981年5月第一次印刷

印数 00,001~4,000 册

统一书号：15062·3635 定价0.78元

序

热力学和动力学是冶金学中重要的核心课题，并且它们总是涉及一些计算。过去讨论热力学和动力学的标准教科书多偏重于理论概念；而这些概念的实际应用内容则较少。为了克服上述缺点，所以本书作者的目标一直是对冶金热力学与动力学研究中遇到的计算提出说明。全书共分九章，每章均包括有解的数字例题（基础和应用的），并且这些例题前面都有关于该理论的全面说明。引入理论的目的不是为了详尽地阐述它，而是为了以通俗易懂和富有教益的形式加以介绍。在每章结尾都附有一组待解的数字题（书末附有答案）。这些练习题与广大范围的冶金过程有关。这样做的用意是使读者能把热力学和动力学看作是重要的核心课程，而不是额外添加的空洞的边缘学科。此外，这些习题已做了适当的分类，以使大学、理工学院和技术学院的大学生和研究生都能得到裨益。

考虑到主要用作大学课本的出版物的最大篇幅和价格，有必要对论述反应动力学的那一节加以限制。所作出的选择是详细地论述化学控制的反应动力学和简要地讨论由传递现象控制的反应动力学。

在拟定例题和习题时，作者利用了冶金热力学和动力学方面各个研究工作者的出版物。本书中未能列出大量的文献目录，但对于从中获得的帮助表示谢忱。

目前，由传统单位制到国际单位制的过渡尚属早期阶段，所以对例题和习题的数据同时用两种单位加以表示。但在解例题时则仅使用传统单位，也可用国际单位以同样的方法解这些例题。习题答案用的是传统单位；附录Ⅱ中给出的换算系数，可用来将答案换算成国际单位。

36039

符号一览表

符号	意义	传统单位	国际单位
A	阿累尼厄斯频率因数 亥姆霍茨克分子自由能	卡/克分子	焦耳/克分子
a	活度 (拉乌尔活度)		
C	浓度 热容		
C_P	恒压克分子热容	卡/°C/克分子	焦耳/ K/克分子
ΔC_P	恒压热容的变化		
C_V	恒容克分子热容	卡/°C/克分子	焦耳/ K/克分子
D	扩散系数	厘米 ² /秒	米 ² /秒
E	活化能 电动势	卡/克分子 伏	焦耳/克分子 伏
e_B^C	C 对 B 的相互作用参数, 其中活度系数与无限稀释、重量百分数标准状态有关		
F	法拉第常数 配分函数		
f	逸度 活度系数 (亨利活度系数)	大气压	牛顿/米 ²
G	克分子吉布斯自由能	卡/克分子	焦耳/克分子
ΔG	自由能变化		
H	克分子热函	卡/克分子	焦耳/克分子
ΔH	热函变化		
h	活度 (亨利活度) 普朗克常数		
K	平衡常数 亨利定律常数		
k	速度常数		
k	波尔兹曼常数		
M	分子量	克	公斤
N	阿伏伽德罗常数		
n	克原子数或克分子数		

续表

符号	意 义	传 统 单 位	国际单位
P	反应级数 压 力 或然率或位阻因数	大气压, 毫米汞柱	牛顿/米 ²
p	分 压	大气压, 毫米汞柱	牛顿/米 ²
q	所吸收的热量	卡	焦耳
R	气体常数		
S	克分子熵	卡/℃/克分子	焦耳/ K/克分子
ΔS	熵变化		
S_A	气体 A 在金属中的溶解度		
T	温 度	℃	K
t	时 间	秒、分等	秒
$t_{0.5}$	半衰期	秒、分等	秒
U	内 能	卡/克分子	焦耳/克分子
V	容 积	厘米 ³ , 升	米 ³
v	反应速度		
w	所做的功	卡	焦耳
x	克分子分数或原子分数		
Z	克分子热力学容量性质 (例如 H 、 S 、 G 等)		
\bar{Z}_i	组分 i 的偏克分子热力学性质		
ΔZ^M	积分克分子热力学混合性质		
\bar{Z}_i^M	组分 i 的偏克分子热力学混合性质(或 组分 i 的相对偏克分子热力学性质)		
Z^{xs}	溶液的过量积分克分子热力学性质		
\bar{Z}_i^{xs}	组分 i 的过量偏克分子热力学性质		
Z	电化学价		
Z_{AB}	A 和 B 之间每秒钟碰撞次数 希 腊 字 母		
γ	活度系数 (拉乌尔活度系数)		
γ^0	无限稀释溶液的拉乌尔活度系数		
ϵ_B^C	C 对 B 的相互作用参数, 其活度系数 与无限稀释、原子分数标准状态有关		

续表

符 号	意 义	传统单位	国际单位
κ	迁移系数		
μ	化学势	卡/克分子	焦耳/克分子
Σ	求和算符		
	上 标		
O	热力学性质的标准值 (例如 H° 、 S° 、 G° 等)		
\ddagger	与反应时活化络合物的生成有关的热力学性质(例如 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger 、 ΔG^\ddagger 等)		
	下 标		
A	X_A = 组分A的克分子分数		
f	ΔH_f = 熔化热		
S	ΔH_S = 升华热		
T	绝对温度 (例如 ΔH_T^0 = 在绝对温度T下的标准热函变化)		
V	ΔH_V = 蒸发热		
	其 他		
< >	固 体		
{ }	液 体		
()	气 体		
$(x)_{\text{渣}}$	溶解于渣相中的 x		
$[x]$	溶解于金属相中的 x , x 的标准状态为纯物质		
$[x]$ 金属, 重量%	溶解在金属相中的 x , x 的标准状态为 x 在指定金属中的 1(重量)% 溶液的无限稀释状态		

目 录

序

符号一览表	(V)
第一章 热力学第一定律	(1)
1.1 热函	(1)
1.2 热容	(2)
1.3 热化学及其在冶金中的应用	(4)
1.4 盖斯定律	(7)
1.5 热函变化与温度的关系	(8)
1.6 最高反应温度：火焰温度	(14)
练习	(17)
第二章 热力学第二定律：熵和自由能	(29)
2.1 熵	(29)
2.2 可逆过程的熵变	(30)
2.3 不可逆过程的熵变	(30)
2.4 化学反应的熵变	(30)
2.5 熵变与温度的关系	(32)
2.6 以熵为依据的反应自发性判断标准	(33)
2.7 自由能	(39)
2.8 以自由能为依据的反应自发性判断标准	(40)
2.9 自由能变化的计算	(41)
2.10 高温下的标准自由能变化的计算	(46)
2.11 吉布斯自由能和热力学函数	(53)
2.12 吉布斯-亥姆霍茨方程	(54)

练习	(58)
第三章 热力学第三定律	(64)
3.1 第三定律的说法	(64)
3.2 应用	(64)
练习	(68)
第四章 克劳修斯—克萊普朗方程	(70)
4.1 引言	(70)
4.2 克劳修斯—克萊普朗方程对相变的应用	(70)
4.2.1 液体—蒸气(蒸发)平衡	(70)
4.2.2 固体—蒸气(升华)平衡	(73)
4.2.3 固体—液体(熔化)平衡	(73)
4.2.4 固〔体〕—固〔体〕平衡	(75)
4.3 特鲁顿法则	(75)
练习	(77)
第五章 逸度、活度和平衡常数	(80)
5.1 逸度	(80)
5.2 活度	(80)
5.3 平衡常数	(81)
5.4 范托夫方程	(91)
5.4.1 范托夫方程的积分	(91)
练习	(95)
第六章 溶液(I)	(101)
6.1 引言	(101)
6.2 偏克分子量	(103)
6.3 吉布斯—杜亥姆方程	(105)
6.4 从克分子量求偏克分子量	(105)
6.5 拉乌尔定律: 理想溶液	(108)

6.6	非理想溶液：活度系数的概念	(113)
6.7	亨利定律：稀溶液	(114)
6.8	可选择两种标准状态	(115)
6.8.1	无限稀释、原子分数标准状态	(116)
6.8.2	无限稀释、重量百分数标准状态	(116)
	练习	(121)
第七章 溶液(II)		(126)
7.1	西维特定律	(126)
7.2	混合函数	(128)
7.3	过量函数	(130)
7.4	正规溶液	(131)
7.5	吉布斯—杜亥姆方程的应用	(135)
7.5.1	偏克分子量的测定	(135)
7.5.2	活度的测定	(138)
7.6	多元溶液	(149)
	参考文献	(154)
	练习	(154)
第八章 电化学电池的热力学		(160)
8.1	引言	(160)
8.1.1	电池符号	(160)
8.2	用可逆电化学电池测定热力学量	(161)
8.3	采用固体电解质的电化学电池	(168)
	参考文献	(171)
	练习	(171)
第九章 动力学		(174)
9.1	引言	(174)
9.2	浓度对反应速度的影响	(174)

9.2.1	一级反应	(174)
9.2.2	二级反应	(175)
9.3	温度对反应速度的影响	(178)
9.4	反应级数的确定	(179)
9.4.1	积分法	(179)
9.4.2	半衰期法	(180)
9.4.3	范托夫微分法	(182)
9.5	反应动力学理论	(186)
9.5.1	碰撞理论	(186)
9.5.2	绝对反应速度理论	(186)
9.6	多相反应速度	(189)
	参考文献	(192)
	练习	(193)
附录 I	国际单位制	(198)
附录 II	常数和换算系数	(200)
附录 III	数学运算	(202)
	参考书目	(207)
	练习答案	(208)
	索引	(215)

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律有许多表述法。大多数定义都是关于“能量”及其守恒性的不同说法。该定律可写作：

在质量恒定的体系中，虽然能量可以从一种形式转变成另一种形式，但它既不能创造，又不能消失。

设想一种气体物质装在安设有无摩擦活塞的气缸中，并以 U 表示该气态体系的内能。假定对体系供给某种热能或其他能量形式的外能 q ，而该体系在吸收了这个外能的同时做了量值为 w 的功，则

$$\Delta U = q - w \quad (1.1)$$

式中， ΔU 是该体系内能的增加量。上述等式可以看作是热力学第一定律的数学表示式。

内能是状态函数或状态性质。因此，内能的变化只与体系的初态和终态有关，而与中间的过程无关。

1.1 热 函

如果上述体系的容积保持不变，则该体系没有做功，等式1.1变成

$$\Delta U = q \quad (1.2)$$

对于无限小的状态变化，等式1.2可以写成

$$dU = \delta q \quad (1.3)$$

如果压力 P 保持不变，则等式1.1变成

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad (1.4)$$

式中， ΔV 是该体系容积的变化。如果上述气态体系的

初态和终态分别用 A 和 B 表示，则等式1.4可以写成

$$U_B - U_A = q - P(V_B - V_A)$$

或 $q = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$ (1.5)

$(U + PV)$ 项称作热函或焓 H ，因此，

$$(U_B + PV_B) = H_B$$

和 $(U_A + PV_A) = H_A$

所以，从等式1.5可得出

$$q = H_B - H_A$$

或 $q = \Delta H$ (1.6)

对于无限小的状态变化，等式1.6变成

$$\delta q = dH \textcircled{1}$$
 (1.7)

从等式1.4和1.6得出，在恒压下，

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$
 (1.8)

热函是体系的一种容量性质，它取决于体系中存在的物质质量。如果反应是放热的，则 ΔH 为负；如果反应是吸热的，则 ΔH 为正。本书沿用了这种符号惯例。此外，像内能那样，热函也是状态函数。

1.2 热 容

一个体系的热容 C 可以表示为：

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

式中， q 是发生温度变化 ΔT 时，该体系得到或放出的热量。如果温度变化无限小，则

①“ d ”表示一种状态函数的微分元件，而“ δ ”表示不是状态函数某个量的微分元件。

$$C = \frac{\delta q}{dT} \quad (1.9)$$

在恒容下，等式1.9变成：

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V \quad (1.10)$$

式中， C_V 为恒容热容。

从等式1.3和1.10得出

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.11)$$

在恒压下，等式1.9变成：

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P \quad (1.12)$$

式中， C_P 为恒压热容。

从等式1.7和1.12得出

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (1.13)$$

上列等式称作基尔霍夫方程。

在这里，我们必须把整个体系的容量性质和体系的每克分子的容量性质区分开来。对于含有 n 克分子的体系而言，整个体系的容量性质 Z （例如 H 、 C 等）的值将用 Z' 加以表示，而1克分子的容量性质则用 Z 加以表示。因而，

$$Z' = nZ$$

而且等式1.11和1.13可以改写为：

$$C'_V = \left(\frac{dU'}{dT} \right)_V$$

或

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (1.14)$$

和
$$C'_p = \left(\frac{dH'}{dT} \right)_p$$

或
$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (1.15)$$

热容也是体系一种容量性质，同样取决于体系中存在的物质质量。通常，使用克分子热容较为方便。

1.3 热化学及其在冶金中的应用

热化学的研究对象是伴随着化学反应、溶液生成、物质状态变化（如熔化或蒸发）及其他物理化学过程的热效应。

(1) 反应热

反应热指的是反应物完全反应生成产物时所放出或吸收的热量。它可以用任一反应物或任一产物的每1个克分子的热量为单位来表示。

(2) 生成热

每克分子化合物的生成热指的是由其组成元素生成1克分子化合物时所放出或吸收的热量（即热函变化）。其数值取决于温度、压力以及反应物和产物的化学状态。因此，一般用“标准生成热”加以表示。

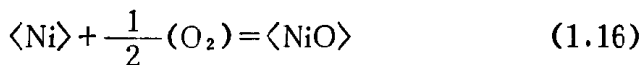
由其处于标准状态的组成元素形成的化合物的生成热，称为“标准生成热”。元素的标准状态是在所选定的标准温度和压力条件下最稳定的形态。因此，在特定的温度下，固体、液体和气体最常用的标准状态如下：

固体：在1大气压（101325牛顿/米²）下的最稳定形态。

液体：在1大气压（101325牛顿/米²）下的最稳定形态。

气体：在1大气压（101325牛顿/米²）下。

在表示化合物的标准生成热时，通常取其25°C(298K)时的值。对于MO这样的化合物，在25°C(298K)下的生成热可用 $\Delta H_{298,MO}^0$ 表示。如元素M在25°C下的标准生成热 $\Delta H_{298,M}^0$ ，可以看作元素M在25°C下的标准热函，即 $H_{298,Mo}^0$ 。习惯把元素在25°C下的标准热函值取为零。如化合物NiO在25°C下的标准生成热为-57500卡/克分子。这意味着，在25°C和1大气压压力下的1克分子Ni同 在25°C和1大气压压力下的 $\frac{1}{2}$ 克分子O₂按下列反应式发生反应，并生成处于25°C和1大气压压力下的1克分子NiO时，放出57500卡的热量：



反应1.16的标准热函变化可以写成：

$$\Delta H_{298,(1.16)}^0 = H_{298,(NiO)}^0 - H_{298,(Ni)}^0 - \frac{1}{2} H_{298,(O_2)}^0$$

因为 $H_{298,(Ni)}^0$ 和 $H_{298,(O_2)}^0$ 等于零，所以可得出：

$$\Delta H_{298,(1.16)}^0 = H_{298,(NiO)}^0$$

因为反应1.16的热函变化也等于1克分子NiO的生成热，所以可得出

$$\Delta H_{298,(NiO)}^0 = H_{298,(NiO)}^0 \quad (1.17)$$

可见，标准状态下化合物或合金的热函等于它的标准生成热。

(3) 燃烧热

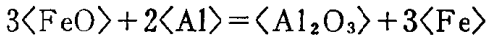
物质的燃烧热是1克分子物质在氧气中完全燃烧时的热函变化。

(4) 溶解热

当一种物质溶解在另一种物质中时，会产生热函变化，这就叫做溶解热。溶解热的大小取决于该溶液的浓度。

例 1.A

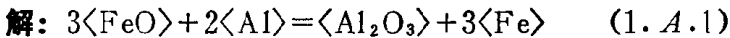
对下列反应计算出以所生成的每克分子 Al_2O_3 及每克分子Fe、参加反应的每克分子FeO及每克分子Al和所生成的每克Fe表示的，在 25°C 和1大气压力下的标准反应热：



已知： $\Delta H_{298, (\text{FeO})}^0 = -63.3$ 千卡/克分子（ -264.84 千焦耳/克分子）

$\Delta H_{298, (\text{Al}_2\text{O}_3)}^0 = -400.0$ 千卡/克分子（ -1673.6 千焦耳/克分子）

Fe的原子量 = 56



在 25°C 和1大气压压力下反应式1.A.1的标准热 $\Delta H_{298, (1.A.1)}^0$ 可以写成：

$$\begin{aligned}\Delta H_{298, (1.A.1)}^0 &= \sum H_{298, \text{产物}}^0 - \sum H_{298, \text{反应物}}^0 \\ &= H_{298, (\text{Al}_2\text{O}_3)}^0 + 3H_{298, (\text{Fe})}^0 \\ &\quad - 3H_{298, (\text{FeO})}^0 - 2H_{298, (\text{Al})}^0\end{aligned}$$

因为纯元素的标准热函为零，而化合物的标准热函等于它的生成热，所以可得出：

$$\begin{aligned}\Delta H_{298, (1.A.1)}^0 &= \Delta H_{298, (\text{Al}_2\text{O}_3)}^0 - 3\Delta H_{298, (\text{FeO})}^0 \\ &= -400.0 - 3 \times (-63.3) \\ &= -210.1 \text{千卡}\end{aligned}$$

因此，反应式1.A.1的标准生成热为 -210.1 千卡。换言之，当3克分子处在 25°C 和1大气压压力下的固体FeO与2克分子处在 25°C 和1大气压压力下的固体Al反应，而生成处在 25°C 和1大气压压力下的1克分子固体 Al_2O_3 和3克分子固体Fe时，反应热为 -210.1 千卡。因为生成了3克分子Fe，所