

冶金热力学

叶大伦 编



冶金热力学

叶大伦 编

中南工业大学出版社



冶金热力学

叶大伦 编

责任编辑：熊超

*

中南工业大学出版社出版发行
湖南省地质测绘印刷厂印装
湖南省新华书店经销

*

开本：787×1092 1/32 印张：18 字数：430千字

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数：0001—2000

*

ISBN 7-81020-078-X/TF·007

统一书号：15442·028 定价：2.95元

本书系UV68微机排版

序

众所周知,冶金生产过程是一个复杂的多元复相体系.一旦投料入炉或某种特定反应器中,即使不可能观察到物料间的化学变化和相变化,但却能预测其结果.其次,冶金过程是一个耗能很多的过程,因此,节约能耗并为不同“热质”的热能寻找回收再用的方法是冶金工厂降低产品成本的根本途径之一.上述两方面的问题正是冶金热力学所要讨论的基本问题.

为了预测结果,冶金工作者最感兴趣的问题之一是究竟要控制什么参数才能使产品质量最佳、数量最多、能耗最小.要控制产品的质量,就必须寻找这样的条件,使生成产品(例如某金属)的反应趋势很大,而使生成杂质的副反应不能进行或进行趋势甚小,这是方向问题.此外,还要求在此条件下反应达平衡时使主反应的平衡常数最大,从而提高反应物的转化率和产品的产率,这是限度问题.上述的方向和限度问题构成了通称的热力学分析.而上述最小能耗问题即为所谓能量平衡问题或一般通称的热平衡问题.至于此处所说的热平衡仅指反应体系而言,而不涉及整个工艺过程的能耗,甚至也不涉及反应器的散热即热损失问题,因此,在本书中称为理论热平衡.

用热力学解决冶金研究和生产中的问题,其主要特征是以数据表示结果.如何得到这些数据并分析这些数据,从而揭示冶金生产的宏观规律并预示可能的发展方向,这些,当然也是冶金工作者所最感兴趣的问题.要得到这些在冶金工作者看来十分活跃的数据,首先要在正确理解热力学概念的基础上灵活运用概念,其次就

是严谨的数学推演和计算。这是因为冶金化学现象十分复杂，若不如此，极易导致错误。

但是，在应用热力学去解决冶金研究和生产中的问题时，常会碰到一些困难，其原因固然很多。编者从一个教师的职责出发，总想为减少热力学使用上的困难尽力，但限于个人的学识水平，多年来也仅在如下两个方面作了些力所能及的工作。

首先，高等学校冶金类专业的课程设置中，仅就热力学而言《物理化学》课程的任务在于建立化学热力学的基础知识。《冶金原理》则又偏重于应用已有的热力学结论去解释冶金过程。而恰恰没有一门课程介绍和讨论怎样应用化学热力学基础知识去研究冶金过程。学生毕业之后，难于应用热力学分析这一有效的理论工具也就不难理解了。为此，编者多年来在昆明工学院冶金专业高年级学生中开设了《冶金热力学》选修课以弥补这个缺陷。

其次，缺乏供冶金工程师和高等学校冶金专业学生使用的参考书。这样的参考书至少应有下列特点：首先是突出实用，要尽可能结合冶金生产实际讲述冶金过程热力学分析，以使在具备必要数据时能独立完成此项任务。第二是不必拘泥于经典叙述，而要在经典叙述的基础上尽量结合生产和研究实际，用通俗易懂的语言深入浅出地、层次分明地去阐明众多的抽象概念和繁杂的手算程序，为以后编制电算程序、建立数据库和对结果进行正确分析奠定基础。第三，材料的取舍和安排应突出实用并兼顾理论体系的完整。以上也就是编者编写本书时所遵循的原则。本书从1981年起用作冶金专业高年级本科生《冶金热力学》选修课讲义，还用于冶金工程师研修班的教材已经六年，受到好评。

本书在阐述热力学第一、第二定律的基础上，讨论了化学热力学中的基本概念及其应用（概论、第一、二章），然后分别讨论了纯物质反应热力学（第三、四、五章），高温熔体热力学（第六、

七两章),热力学参数状态图(第八章),冶金过程理论热平衡(第九章).视听讲者情况的不同,学时数可在40~60间变动.本书不仅可作教材,还适于有一定实践经验的冶金工程师作自修用书,对相近专业的工程技术人员也将有所裨益.

在编写本书的过程中,从陈新民、魏寿昆、徐采栋、傅崇说、刘云浦诸位教授的热力学和物理化学著作中受益非浅,在此深表感谢.由于水平所限,深盼国内诸前辈、诸同行不吝指正.

最后,编者感谢戴永年教授等在编写本书过程中所给予的帮助和鼓励.特别要感谢施恩潭同志为本书描绘插图.

仅将本书献给全国现职和未来的冶金工程师们.

编 者

一九八六年岁末

于昆明工学院

正文目录

概论	(1)
(一) 冶金热力学的研究内容、研究对象及局限性	(1)
(二) 热力学第零定律与温度	(2)
(三) 若干基本概念	(2)
第一章 热力学第一定律与焓	(12)
第一节 热力学第一定律	(12)
第二节 焓	(13)
(一) 恒容热与内能	(14)
(二) 恒压热与焓	(14)
(三) 焓是温度的函数	(16)
第三节 热容	(18)
(一) 恒压热容 C_p 与相对焓 $H_T^0 - H_{298}^0$	(19)
(二) 恒压热容与温度的关系	(24)
(三) 混合物的热容	(25)
第四节 化学反应的热效应	(28)
(一) (恒温)恒压反应热与(恒温)恒容反应热之间的关系	(29)
(二) 盖斯定律	(31)
(三) 标准生成热	(33)
(四) 标准燃烧热	(36)

(五) 反应热效应随温度的变化	——
基尔戈夫方程	····· (39)
第五节 相变过程的热效应	····· (48)
第六节 最高反应温度(绝热反应计算)	····· (51)
第二章 热力学第二定律与熵判据和自由焓判据	
由焓判据	····· (61)
第一节 热力学第二定律	····· (62)
(一) 自然过程的方向和限度	····· (62)
(二) 自发过程的共同特征	····· (63)
(三) 热力学第二定律的表述方式	····· (63)
第二节 可逆体积功的计算	····· (64)
(一) 不可逆过程中体积功的变化	····· (65)
(二) 可逆过程及最大功	····· (69)
第三节 熵概念的引入和熵判据	····· (72)
(一) 熵和熵判据	····· (72)
(二) 熵变的计算	····· (79)
第四节 热力学第三定律及化学反应的熵变	····· (92)
(一) 热力学第三定律	····· (93)
(二) 绝对熵的计算及举例	····· (94)
(三) 化学反应的标准熵变 ΔS_T^0 的计算	····· (96)
第五节 封闭体系的自由焓	····· (101)
(一) 自由焓的导出	····· (101)
(二) 自由焓判据	····· (104)
(三) 自由焓计算	····· (107)
第六节 热力学状态函数间的关系式	····· (114)

(一) 热力学状态函数间的基本关系式·····	(114)
(二) 麦克斯威关系式·····	(115)
(三) 其他重要关系式·····	(117)
第三章 纯物质反应的标准自由焓计算·····	(119)
第一节 化学反应标准自由焓的经典计算·····	(120)
(一) 自生成物和反应物的标准生成自由焓计算反应标准自由焓·····	(121)
(二) 反应自由焓与温度的关系 ——吉布斯·亥姆荷茨方程·····	(122)
(三) 应用反应熵及反应热效应计算反应标准自由焓·····	(132)
第二节 捷姆金—许华兹曼法计算反应标准自由焓·····	(136)
(一) 捷姆金—许华兹曼法的导出·····	(136)
(二) 参加反应物质有相变的捷姆金—许华兹曼方程·····	(145)
第三节 反应标准自由焓的近似计算·····	(149)
(一) 第一近似计算·····	(149)
(二) 第二近似计算·····	(150)
第四节 物质自由焓函数法计算反应标准自由焓·····	(151)
(一) 物质自由焓函数法的导出·····	(152)
(二) 物质自由焓函数计算方程的导出·····	(156)
(三) 物质自由焓函数法的应用·····	(157)
第五节 β — 函数法计算化学平衡·····	(171)
(一) 摩尔焓·····	(171)

(二) 摩尔绝对熵	(173)
(三) 摩尔自由焓和 β 一函数	(173)
第六节 由反应标准自由焓的多项式 求二项式	(175)
第四章 化学平衡及其计算	(181)
第一节 偏摩尔量及化学位	(182)
(一) 偏摩尔量(也称偏克分子量)	(183)
(二) 偏摩尔自由焓(化学位)	(187)
(三) 理想气体的化学位	(190)
第二节 化学反应的平衡条件和平衡常数	(192)
(一) 化学反应的平衡条件	(192)
(二) 化学反应平衡常数	(195)
(三) 含有凝聚相的化学反应平衡常数	(198)
(四) 平衡常数及平衡组成计算	(200)
第三节 化学反应的等温方程式	(212)
(一) 化学反应等温方程的导出	(212)
(二) 化学反应等温方程的应用	(216)
第四节 温度对平衡常数的影响 —— 化学反应的等压方程式	(222)
(一) 等压方程的导出	(222)
(二) 等压方程的应用举例	(225)
第五节 压力和局外气体对气相反应 平衡移动和平衡组成的影响	(232)
(一) 总压对平衡移动和平衡组成的影响	(233)
(二) 同时反应的平衡组成计算	(237)
(三) 局外气体对平衡组成的影响	(242)
第六节 吕·查德里平衡移动原理	(245)

第五章 纯物质相变平衡计算	(247)
第一节 单元系内的多相平衡	(247)
第二节 克劳修斯——克莱普朗方程	(250)
第三节 应用克劳修斯——克莱普朗方 程于相变过程	(252)
(一) 液体——蒸气(蒸发)平衡	(252)
(二) 固体——蒸气(升华)平衡	(258)
(三) 固体——液体(熔化)平衡	(258)
(四) 固体——固体(晶型转化)平衡	(262)
第四节 相变自由焓	(263)
第六章 溶液性质及活度	(267)
第一节 理想溶液	(268)
(一) 理想溶液的定义	(268)
(二) 理想溶液的化学位	(273)
(三) 理想溶液的混合性质	(276)
第二节 非理想溶液	(283)
(一) 正偏差	(283)
(二) 负偏差	(285)
第三节 活度概念及活度标准态	(285)
(一) 活度概念	(285)
(二) 活度的标准状态与参比溶液	(289)
(三) 活度标准态之间的换算	(298)
(四) 两类活度标准态的活度系数 γ 和 f 的相互关系	(303)
第四节 标准溶解自由焓	(305)
(一) 以纯物质为标准态的标准溶解自由焓	(306)
(二) 以重量 1% 溶液作标准态的标准溶解	

自由焓	(307)
(三) 以无限稀溶液为参比溶液的 标准溶解自由焓	(312)
第五节 有熔体参加的化学反应的自由焓	(315)
(一) 溶液中反应的等温方程	(316)
(二) 溶液中反应的平衡常数及平衡成分	(320)
第六节 计算举例	(322)
第七章 活度计算	(331)
第一节 实际溶液的热力学过剩函数	(331)
(一) 活度系数与偏摩尔溶解热的关系	(331)
(二) 过剩摩尔自由焓	(333)
(三) 过剩偏摩尔自由焓与过剩摩 尔自由焓的关系	(336)
(四) 过剩摩尔自由焓与其他函数的关系	(338)
(五) 计算举例	(339)
第二节 吉布斯—杜亥姆方程及其在计 算活度方面的应用	(343)
(一) 吉布斯·杜亥姆方程的导出	(343)
(二) 应用吉布斯—杜亥姆方程计算活度	(345)
(三) α -函数	(357)
(四) 应用吉布斯—杜亥姆方程证明 二元溶液中两组元之间的一些关系	(365)
第三节 规则溶液的活度计算	(369)
(一) 二元规则溶液的混合函数	(371)
(二) 二元规则溶液中组元的活度 系数与组元浓度的关系	(372)
第四节 二元系活度的其他计算方法	(379)

(一) 由蒸气压数据求活度	379
(二) 根据二元相图数据求活度	382
(三) 由溶液摩尔混合自由焓的截距求活度	388
(四) 根据化学平衡数据求活度	395
(五) 根据分配定律求活度	402
第五节 三元系铁液内溶质的活度	407
(一) 活度相互作用系数	408
(二) 活度相互作用系数之间的换算	412
第八章 热力学参数状态图	417
第一节 反应标准自由焓与温度的关	
系图($\Delta G_T^0 - T$ 图)	418
(一) 氧化物的标准生成自由焓和生	
成反应的标准自由焓	419
(二) 氧化物生成反应的氧势图	423
(三) 氧势及金属氧化物的分解压	
力(p_{O_2} 标尺)	432
(四) $\frac{CO}{CO_2}$ 比值标尺	438
(五) 氧势图的应用	442
(六) 铁液中元素氧化的氧势图	445
第二节 化学反应的平衡常数——温度	
($\lg K - \frac{1}{T}$) 图	455
(一) 化合物分解与生成反应的	
$\lg K - \frac{1}{T}$ 图	456
(二) 交互反应的 $\lg K - \frac{1}{T}$ 图	459

第三节	硫化物焙烧反应的优势区图 ($\lg p_{\text{SO}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$)图 (462)
(一)	硫化锌精矿焙烧的优势区图 (463)
(二)	铜镍钴硫化矿选择硫酸化焙 烧的优势区图 (472)
第四节	氧势——硫势 ($\lg p_{\text{O}_2} - \lg p_{\text{S}_2}$)图 (478)
(一)	简单的氧势——硫势图绘制法 (479)
(二)	1300℃时 Cu—S—O 系的 氧势——硫势图 (486)
(三)	在铜稳定区内的网状结构图 (489)
第九章	冶金过程理论热平衡 (500)
第一节	热平衡的一般概念 (501)
第二节	冰铜吹炼的理论热平衡 (509)
(一)	冰铜吹炼料平衡计算 (510)
(二)	冰铜吹炼第一期的热平衡 (514)
(三)	冰铜吹炼第二期的热平衡 (524)
(四)	冰铜吹炼过程的总热平衡 (526)

附 录 目 录

- 附录一 铁液中元素的标准溶解自由焓(531)
- 附录二 铜液中元素的标准溶解自由焓(535)
- 附录三 Fe—i系、Cu—i系活度影响系数.....(537)
- 附录四 1600℃时 Fe—i—j系活度相互作用
系数 (539)
- 附录五 Cu—i—j系活度相互作用系数 (545)
- 附录六 氧化物的标准生成自由焓 (547)
- 附录七 氧化物生成反应的标准自由焓 (550)

插图目录

概 论

- 图 0—1 体积功示意图…………… (7)
图 0—2 不同途径的体积功…………… (9)

第一章

无插图

第二章

- 图 2—1 恒温膨胀示意图…………… (65)
图 2—2 恒温膨胀 p — V 图…………… (66)
图 2—3 在内能和体积不变时, 反应
 $A + B = C + D$ 进行程度的图解…………… (76)
图 2—4 过冷液态铅(590K)冷凝为同温
固态铅的过程设计…………… (90)

第三章

无插图

第四章

- 图 4—1 本例图解…………… (208)
图 4—2 本例图解…………… (243)

第五章

- 图 5—1 p — T 相图*…………… (248)
图 5—2 α, β 两相的 μ — T 曲线
与相变点…………… (249)
图 5—3 α, β, γ 三相的 μ — T 曲线
与三相点…………… (249)

图 5—4	$\lg p$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系	(254)
-------	-----------------------------	-------

第六章

图 6—1	溶液中组元 i 的蒸气压与浓度的关系	(270)
图 6—2	饱和蒸气压与成分的关系	(284)
图 6—3	拉乌尔定律和亨利定律以及从不同标准态求活度的图解表示	(293)
图 6—4	各种活度标准态的换算三角形(来自图 6—3)	(301)

第七章

图 7—1	辛卜生公式的解释	(346)
图 7—2	二元系内吉布斯—杜亥姆方程(方程 7—30)的图解法	(349)
图 7—3	二元系内吉布斯—杜亥姆方程(方程 7—32)的图解法	(351)
图 7—4	1823K 时 Fe—C 系的 $\frac{N_{Fe}}{N_c}$ 与 $\lg \gamma_{Fe}$ 的关系	(354)
图 7—5	1823K 时 Fe—C 系内碳的活度(据吉布斯—杜亥姆方程)	(357)
图 7—6	方程(7—40)右端第二项的图解积分值计算	(361)
图 7—7	Cd—Pb 系中镉和铅的活度(500℃)	(365)
图 7—8	M—i 相图靠近 $N_M = 1$ 的部分	(383)
图 7—9	切线法求化学位的图解	(389)