



冶金热力学导论

冶金工业出版社

冶金热力学导论

陈新民

编著

陈启元

冶金工业出版社

冶金热力学导论

陈新民
编著
陈启元

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39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 9.75 插页 1 字数 256 千字

1986年 2 月第一版 1986年 2 月第一次印刷

印数00,001~2,800册

统一书号: 15062·4260 定价2.80元

序 言

一般大专学生虽已学过物理化学课程，但对热力学基础理论的理解常不够深刻，运用中有时产生误解，特别是难以熟练地应用热力学及其数据解决冶金学问题。针对这种情况，编者根据近年为冶金院校物理化学师资进修班开设的冶金热力学的讲课笔记整理改编成本书。期望读者通过本书的学习，加深对热力学的理解，提高运用热力学理论解决实际问题的能力。

书中首先对热力学基础系统地给以逻辑的阐述，然后结合冶金过程，阐明热力学数据在计算化学平衡中的应用，包括气相及溶液中的应用，最后给出热力学数据与相图的关系。全书以阐明基本理论为主，力求脉络分明，使读者能获得较明确的热力学概念。但由于编者水平所限，不足和错误之处在所难免，敬希读者指正。

本书部分内容及数据采自各家专著，未能一一注明，敬希见谅。为适应国际单位制的推行，书中主要采用国际单位制，为了使用方便，仅保留了少量并用单位。

本书各章均附有习题，书末附有习题答案。本书收集了较多较新热力学数据，以便读者参考。

本书原系陈新民的讲稿，经陈启元整理补充，改用国际单位，校正数据，搜集并作了附录及习题答案。本书承胡若芬，曾庆衡两同志提出不少宝贵意见，谨此致谢。

编者

1983年4月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 热力学的研究对象	1
1.2 热力学的内容	1
1.3 几个基本概念	2
1.4 热力学第零定律与温度	3
1.5 热力学中常用的偏导数关系式	4
习题	7
第二章 热力学第一定律	8
2.1 热力学第一定律的产生和发展	8
2.2 功, W	8
2.3 热, Q	9
2.4 内能, U	9
2.5 热力学第一定律	10
2.6 W 或 Q 仅决定于始末态而与途径无关的某些 特殊过程	10
2.7 可逆过程	11
2.8 焓(热函), H	12
2.9 热容, C	14
2.10 各种物质的热容数据及升温过程中吸热量的 计算	15
2.11 C_P 与 C_V 的关系	17
习题	18
第三章 热力学第一定律的应用	20
3.1 热力学第一定律在理想气体方面的应用	20
3.2 热力学第一定律在真实气体方面的应用	23
3.3 热力学第一定律在相变及化学反应方面的应用	27

3.4	盖斯定律	29
3.5	温度对反应热效应的影响	32
3.6	相对焓表和相对焓图的应用	35
	习题	36
第四章	热力学第二定律	39
4.1	引言	39
4.2	热力学第二定律	40
4.3	卡诺原理	41
4.4	熵函数	45
4.5	隔离体系中自动过程的判断标准	47
4.6	熵变量的计算	47
4.7	热力学第一定律与第二定律的联合式——热力学状态方程	53
4.8	PV 图与 TS 图	54
4.9	热力学温标	56
4.10	热力学第二定律的统计性	56
	习题	58
第五章	自由能与自由焓	60
5.1	自由能与自由焓	60
5.2	自由能与自由焓的特性	61
5.3	ΔG 与 ΔA 的计算	63
5.4	相变及化学反应	65
5.5	化学位	68
5.6	化学位的特性	70
5.7	平衡的热力学概念	72
5.8	各状态函数间的数学关系	74
	习题	76
第六章	单元系的热力学	79
6.1	理想气体的化学位	79
6.2	气体的逸度	79

6.3	压强与温度对逸度的影响	84
6.4	固体与液体的逸度	86
6.5	单元系的复相平衡	86
6.6	克莱珀龙方程	90
6.7	液体的压强大于蒸气压时的平衡	94
	习题	95
第七章 热力学第三定律		97
7.1	引言	97
7.2	热力学第三定律	97
7.3	绝对零度时纯物质完整晶体的热力学性质	98
7.4	热力学第三定律的实验证明	99
7.5	热力学第三定律的微观说明	100
7.6	绝对熵的测定及计算	102
7.7	标准熵与标准生成熵	105
	习题	106
第八章 化学平衡		107
8.1	引言	107
8.2	恒温恒压化学反应过程自动进行的判据	107
8.3	化学反应的等温方程式	108
8.4	平衡常数	109
8.5	平衡常数的计算	112
8.6	气体的离解反应	114
8.7	有纯凝聚相参加的化学反应	115
8.8	温度对标准自由焓变量 ΔG° 及平衡常数 K 的 影响	118
8.9	吕·查德里平衡移动原理	123
	习题	124
第九章 热力学数据及其应用		127
9.1	引言	127
9.2	热化学测定	127

9.3	蒸气压测定	129
9.4	两种或多种气体参加反应的平衡测定	131
9.5	凝聚相中的反应平衡测定	132
9.6	电动势法测定	132
9.7	由热容数据和25°C的标准生成焓及标准生成 自由焓计算 ΔH° 和 ΔG°	133
9.8	ΔG_i° -T关系式	137
9.9	自由焓函数法	138
9.10	图解法及表列法	141
9.11	自由焓图	141
9.12	热化学数据库	145
9.13	热力学数据的评价与选择	145
	习题	147
第十章	溶液	148
10.1	引言	148
10.2	偏摩尔性质	150
10.3	偏摩尔性质的计算方法	154
10.4	一定组成的溶液的偏摩尔性质之间的关系	156
10.5	偏摩尔热容与偏摩尔焓	159
10.6	相对偏摩尔焓的实验测定	163
	习题	166
第十一章	理想溶液与稀溶液	167
11.1	引言	167
11.2	拉乌尔定律与理想溶液	167
11.3	理想溶液的热力学性质	168
11.4	固体溶质在液体理想溶液中的溶解度	172
11.5	亨利定律与极稀溶液	174
11.6	分配定律与溶解度	178
11.7	稀溶液的依数性质	179
	习题	183

第十二章 真实溶液与活度	185
12.1 引言	185
12.2 活度	185
12.3 标准态的选定	186
12.4 溶液中的化学平衡	192
12.5 压强对活度的影响	193
12.6 温度对活度的影响	194
12.7 组元浓度对活度的影响	195
12.8 超额函数	196
习题	197
第十三章 活度在冶金中的应用	199
13.1 引言	199
13.2 蒸气压法求活度	199
13.3 化学平衡法求活度	200
13.4 由二元相图求活度	204
13.5 利用分配定律求活度	208
13.6 电动势法求活度	210
13.7 二元溶液中由一组元的活度计算另一组元的 活度	211
13.8 活度系数的相互影响参数	215
13.9 活度及活度系数在冶金中的应用示例	218
习题	219
第十四章 热力学平衡数据与相图	220
14.1 引言	220
14.2 碳酸钙的分解反应, P - T 相图	221
14.3 Fe-O系, 二元系相图	223
14.4 硫化铜焙烧, 优势区图	223
14.5 氯化镁脱水和水解状态图	228
习题	234
参考文献	235

习题答案	236
附表一 物理化学量和单位的符号	242
附表二 一些常用的物理化学常数, 单位换算	243
附表三 热力学数据表	244
附表四 某些元素在液态铁中的标准溶解自由焓	271
附表五 某些反应的标准反应自由焓 (二项式)	272
附表六 某些化合物在炼钢温度的标准生成自由焓	282
附表七 某些物质的相对摩尔焓和 Φ' 函数	292
附表八 合金元素在1600℃铁水中的相互影响参数 e_i'	297

第一章 绪 论

1.1 热力学的研究对象

热力学研究能量相互转换过程中的普遍规律。化学热力学是应用热力学的方法和结论研究化学反应，主要研究：

- 1) 物理变化和化学变化中的能量效应；
- 2) 在一定条件下，特定过程能否自动进行以及能进行到什么限度，即判断一个反应是否可能进行，如 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能否加热脱水、 Al_2O_3 能否用碳还原等研究在怎样的条件下才能得到最大的产量，最低的损失，最好的质量。

1.2 热力学的内容

热力学的基础是三大定律，它们基于下列基本事实：

- 1) 能量不能产生，也不能消灭；
- 2) 热不能自动由低温物体流向高温物体；
- 3) 绝对零度只能逐步接近，而不能达到。

热力学定律是反复实践的总结，不能从理论上证明。和一切相对真理一样，它们的应用也有一定的局限性，限于大量质点构成的体系，是统计性的规律，不适用于微观体系，也不适用于无限的宇宙。

热力学定律不讨论物质的内部结构和反应进行的机理，只讨论各种现象的外部联系，而不涉及其内部联系。这是缺点也是优点。它可以在不了解具体过程的情况下，讨论反应的可能性、方向和限度。热力学定律不涉及时间概念，不讨论速度问题。因此，热力学的讨论有下列特点：

- 1) 能解答问题，但缺乏肯定性；
- 2) 提出反应的必要条件，不能提出充分条件；
- 3) 不能解决速度问题；
- 4) 只提可能的能量效应，或物质数量，不肯定实际产量；

5) 不能提示过程机理。

化学热力学的应用很广泛，冶金过程的科学化、现代化就是从应用热力学开始的。

1.3 几个基本概念

热力学本身是严谨的，每一个概念都有其特定的含义，许多概念都是对立面的统一。

1.3.1 热力学体系与环境 体系（物系或系统）是讨论的对象，其它物质都是环境（外界）。体系可以按讨论的问题适当规定，但在讨论一个问题时，必须明确规定，不能混淆。体系与环境是对立统一的一对矛盾，是互相依存、互相联系的，它们也可以在一定条件下互相转化。

体系可以按不同方式分类：

按体系与环境的关系分为：开放体系（或敞开体系），与环境有物质交换；封闭体系（或关闭体系），与环境无物质交换，但有能量交换；隔离体系（或孤立体系），与环境无能量交换。本书主要研究封闭体系，以后不另行说明的都是封闭体系。

按组分数分为单元体系、二元体系、三元体系等。

按体系内相数分为单相体系、多相体系等。

体系的性质和变化只能通过其对环境的影响来进行研究，而无法直接测定。

1.3.2 热力学体系的性质与状态 热力学状态由体系的一切物理和化学性质的总和所规定。体系的一种或几种性质发生变化都是状态的改变。规定状态的这些性质就是状态函数，如温度、压强、体积、内能等。每一体系都有多种性质，但它们不是孤立的，而是互相联系、互相制约的。例如，1mol氧气在特定温度和压强下，它的体积、热容、内能和熵等都不能任意改变。另一方面，如果某一性质发生改变，其它性质必发生这样或那样的变化。只改变一种性质而不同时改变其它性质是不可能的。事实上，每一体系状态的确定并不需要确定其全部性质，而只要确定其中几个性质就行了。如处于平衡状态的一定量的单元单相体

系，只要确定两个性质就可以确定其状态。多组分体系则需要确定更多的性质才能确定其状态。在状态确定后，所有的性质就都确定了。状态函数只决定于状态，与其来源无关，状态函数的变量只决定于始末两个状态而与途径无关。

1.3.3 热力学过程与状态 事物都是在不断运动中，一切性质也在不断地变化中。状态的任何变化都构成一定的过程，而过程的每一个瞬间，体系都处于一定的状态。特定的过程指体系由一定的始态（或初态）经过一定的途径达到一定的末态（或终态）。

过程也可按不同的方式分类：按过程的性质分为物理过程，化学过程，相变过程等；按过程进行的条件分为恒温过程，恒压过程，恒容过程，绝热过程等；按过程的可逆性分为可逆过程与不可逆过程；如果过程的始态与末态相同，则称为循环过程。

1.3.4 广度性质与强度性质 与物质质量有关的性质称为广度性质，如重量、体积、内能等，它在同样条件下有加和性，即与物质质量成正比。与物质质量无关的性质称为强度性质，如温度、压强等。水在50℃和1atm下，比重为0.9881，粘度为0.506mPa·S，都是强度性质。

对于单元单相体系，通常两个强度性质可以确定其它所有的强度性质，其状态也就确定了。但对于多元体系，还要确定各组元的相对浓度。

在很多情况下，两个广度性质的比是强度性质，即与物质质量无关的性质。如体积、摩尔数是广度性质，但摩尔体积 $\frac{V}{n}$ 是强度性质。体积、质量都是广度性质，但密度（单位体积的质量）却是强度性质。

1.4 热力学第零定律与温度

热力学的第一个问题是需要给冷热程度一个科学的量度。用温度表示冷热程度，这是众所周知的。然而，为何温度可用来表示冷热程度，则不能光凭各人的感觉，而需要有一个科学的依

据，这就是热力学第零定律的内容。

热力学第零定律指出，如果两个热力学体系中的每一个都与第三个热力学体系处于热平衡，则这两个热力学体系彼此也处于热平衡。这个定律说明，互为热平衡的热力学体系具有一个数值相等的状态函数，这个状态函数可定义为温度。由此可得到温度最基本的性质是，一切互为热平衡的物体有相同的温度。这是一切温度测量方法的基本依据。

1.5 热力学中常用的偏导数关系式

1.5.1 偏导数 当独立变量（自变量）数为2或更多时，任一变量发生变化对另一变量的影响率（其它变量保持不变），称为偏导数，也称为偏微商。例如长方形的面积和周长都是长与宽的函数

$$A = f_1(l, b) \quad P = f_2(l, b)$$

使 b （或 l ）不变，则当 l （或 b ）变化时对 A 或 P 的影响率即为偏导数。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b \text{ 和 } \left(\frac{\partial P}{\partial b}\right)_l$$

称为 A 对 l 和 P 对 b 的偏导数。

采用不同的独立变量所得到的偏导数，显然是不同的。在上例中，如已知 $A = bl$ ， $P = 2b + 2l$ ，

故
$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l = l, \text{ 而 } \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b = b。$$

$$\therefore l = \frac{1}{2}(P - 2b) \quad A = bl = \frac{1}{2}bP - b^2$$

$$\therefore \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_P = \frac{1}{2}P - 2b = l - b$$

可见 $\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l$ 和 $\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b$ 不一样， $\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l$ 和 $\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_P$ 也完全不同。

状态函数的偏导数是体系的性质，随状态不同而不同。它们也是状态函数，表明在该状态下两个函数间变化趋势的大小。

1.5.2 全微分 当一切独立变量的变化都已确定时,其它任一变量的变化才是确定的数值,称为全微分。如上例,可以先使宽度增加 db , l 不变,得到面积

$$A' = A + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \cdot db$$

再使长度增加 dl , b 不变,面积增为

$$\begin{aligned} A + dA &= A' + \left\{ \frac{\partial}{\partial l} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db + A \right] \right\}_b dl \\ &= A + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db + \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b dl + \\ &\quad \left\{ \frac{\partial}{\partial l} \left[\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db \right] \right\}_b dl \end{aligned}$$

末项为二阶无穷小量,可以忽略,得全微分

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db + \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b dl$$

也可以先增加 dl (b 不变),再增加 db (l 不变),同样忽略二阶无穷小量,可得

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b dl + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db$$

若在上式中, dA 是全微分,可以证明

$$\left[\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \right]_b = \left[\frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b \right]_l$$

也可以证明当此项关系存在时,上式表示的 dA 必为全微分。

1.5.3 偏导数的关系式 当独立变数为2时,

$$1) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_l = 1$$

如上例, $\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l = l$, $\left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_l = \frac{1}{l}$,

$$\therefore \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_l = 1$$

$$2) \quad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b dl + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l db$$

当变量 P 不变时, 可得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_P = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial l}\right)_P$$

它的意义是当周长不变时, 长度增加 dl 所引起的面积的变化。可得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_P = b + l(-1) = b - l$$

表示当 $b > l$ 时, 增加 l 将增加 A , 但若 $b < l$ 时, 增加 l 将减少 A 。

3) 若上式中的 $dA = 0$, 则

$$0 = \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b + \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial l}\right)_A$$

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b = \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial l}\right)_A$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial l}\right)_A \left(\frac{\partial l}{\partial A}\right)_b = -1$$

仍用长方形为例,

$$l \cdot \left(-\frac{b}{l}\right) \cdot \left(\frac{1}{b}\right) = -1$$

4) 令 dA 对另一变量 dP 在 l (或 b) 不变时取偏导数, 可得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_l = \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l \left(\frac{\partial b}{\partial P}\right)_l$$

仍如上例,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l = l \quad \left(\frac{\partial b}{\partial P}\right)_l = \frac{1}{2}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_l = \frac{l}{2}$$

每个偏导数都是体系的性质, 表示两个变量之间的相互关系,

这些偏导数之间也是互相联系的。因此，可以利用上述这些关系式，由已知的某些偏导数求得其它偏导数，也就是其它函数间的相互关系。函数间的关系有些可以用数学式表达，如上述长方形的例子，也有很多时候，不能用数学式表达，但仍符合上述关系，这时利用这些关系式就更重要了。

习 题

1-1. 已知某体系有变量(A、b、l、P、g)，其中只有两个独立变量，部分偏导数为：

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_l = l \quad \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_b = b \quad \left(\frac{\partial g}{\partial b}\right)_l = \frac{b}{g}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial l}\right)_b = \frac{l}{g} \quad \left(\frac{\partial b}{\partial l}\right)_g = -1 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial b}\right)_l = 2$$

求下列各偏导数：

$$(a) \left(\frac{\partial A}{\partial l}\right)_g, \quad (b) \left(\frac{\partial b}{\partial A}\right)_l, \quad (c) \left(\frac{\partial b}{\partial P}\right)_g, \quad (d) \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_l,$$

$$(e) \left(\frac{\partial g}{\partial b}\right)_P, \quad (f) \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_g, \quad (g) \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_P, \quad (h) \left(\frac{\partial A}{\partial g}\right)_P,$$

1-2. 已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ ， $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$ ，式中

n 、 a 、 b 为常数，求证： $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$ 。

1-3. 已知物质的体积膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ，压力系数 $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ，

和等温压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ，求 α 、 β 、 κ 和 P 之间的关系。

1-4. 在一定的压强和温度范围内，某种气体的体积膨胀系数和等温压缩系数分别为：

$$\alpha = \frac{nR}{PV}, \quad \kappa = \frac{1}{P} + \frac{a}{V},$$

其中 n 、 R 、 a 是常数。求适用于该气体的状态方程。