

海绵钛生产技术丛书

热力学计算在海绵钛 冶金中的应用

李大成 周大利 刘 恒 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

海绵钛生产技术

丛书

热力学计算在海绵钛 冶金中的应用

李大成 周大利 刘 恒 编著

北 京

冶金工业出版社

2009

内 容 简 介

本书从热力学角度定量地计算了海绵钛冶金过程中的反应方向、热效应及相平衡、气相平衡组成和饱和蒸气压等。本书理论性较强,并尽可能地联系生产实际。在附录中列出在计算中要用到的各种热力学数据表和计算公式,还有单位换算关系等,以方便读者查阅、使用。

本书可作为钛厂职工的培训教材,也可作为钛业相关工程技术人员的参考书。另外,还可作为高等院校及中专院校有色冶金专业的教学用书或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

热力学计算在海绵钛冶金中的应用/李大成,周大利,
刘恒编著. —北京:冶金工业出版社, 2009. 3

(海绵钛生产技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4810-3

I. 热… II. ①李… ②周… ③刘… III. 热力
计算—应用—钛—有色金属冶金 IV. TF823

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 016134 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 尚海霞 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4810-3

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2009 年 3 月第 1 版, 2009 年 3 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 17.75 印张; 426 千字; 275 页; 1-2000 册

46.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

丛书前言

钛及钛合金,由于其优良的理化性质和应用效能,在许多行业都有着广泛的用途。过去因为价格昂贵,钛很长时间主要用于国防军工,民用并不多。近年来,随着我国钛冶炼技术的进步,钛质量提高,生产成本降低,钛的应用领域不断扩大,销售量激增。在这种情况下,老钛厂不断扩产,新钛厂纷纷上马,钛工业呈现出蓬勃发展的趋势。钛行业迅速发展,钛方面的科技图书的需求明显加大。一方面,钛厂职工的培训需要教材;工程技术人员需要参考书;另一方面,很长一段时间以来,由于在高校教育中生产实习次数减少,课程设计和毕业设计取消,基本上都转向做论文,学生工程训练有所削弱,高校有色及稀有金属专业也需要这方面的教材和专著。因此,为适应社会需求和满足高校教学之需,我们编写了《镁热法海绵钛生产》、《海绵钛冶金过程工艺及设备计算》和《热力学计算在海绵钛冶金中的应用》三本书。力图从工艺原理、生产过程及设备方面,从理论和工程相结合的角度,比较全面、深入、定量地介绍和阐明海绵钛的生产。这套书的撰写资料主要来源于三个方面:一是作者长期从事教学、科研工作的经验和资料积累;二是国内外有关钛厂的生产实践;三是有关期刊文献和著作。书稿完成后,先后应邀在攀枝花钢企金沙钛业有限公司和攀钢集团钛业公司向职工、干部和工程技术人员进行了几次讲授,颇受大家欢迎和好评。现正式出版,供读者参考。

在编写这套教材过程中,得到恩师彭少方教授的鼓励 and 关心,得到攀枝花钢企金沙钛业有限公司汪智德总经理、张建安副总经理的大力支持,万仁述高级工程师也提供了一些资料,在此表示衷心的感谢。同时,对被我们引用了参考文献的著作者们谨致谢忱。这套书能顺利出版,得到了冶金工业出版社的大力支持,在此表示由衷的谢意。

由于水平所限,时间仓促,不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书除可作为钛厂职工培训教材和高等院校有色冶金专业学生教学用书外,还可供有关工程技术人员、研究设计人员参考。

编著者于四川大学

2008年9月

目 录

► 1 热力学基础	1
1.1 热力学基本定律	1
1.2 一些重要的热力学公式	3
► 2 海绵钛冶金过程中的热效应及热平衡计算	12
2.1 冶金过程中常见的热效应种类及某些特定过程的热效应	12
2.1.1 恒容过程	12
2.1.2 恒压过程	13
2.2 热容	13
2.3 摩尔相对焓 $H_T^\ominus - H_{298}^\ominus$	17
2.4 摩尔焓 $H_i^\ominus(T)$	23
2.5 化学反应的热效应	24
2.5.1 恒温恒压反应热与恒温恒容反应热之间的关系	25
2.5.2 标准反应热与标准生成热	25
2.5.3 温度对标准反应热的影响——基尔戈夫方程式	26
2.5.4 几个问题的讨论	28
2.5.5 基尔戈夫方程式的用途	31
2.6 非恒温反应热效应的计算——理论热平衡问题	31
2.6.1 实际热平衡计算与理论热平衡计算的关系	31
2.6.2 理论热平衡——物系变温热效应计算	32
2.6.3 冶金反应理论最高温度的计算——绝热反应体系的计算	36
2.7 相变过程热效应	44
► 3 吉布斯自由能计算	48
3.1 纯物质的绝对熵及过程熵变的计算	49
3.2 化合物标准生成吉布斯自由能及化学反应的标准吉布斯自由能变化	52
3.2.1 应用反应热效应算法（不定积分法）	52
3.2.2 应用反应熵和热效应算法（定积分法）	55
3.2.3 由平衡常数 K 求反应的标准吉布斯自由能变化	61
3.2.4 由电化学反应的标准电动势求反应的标准吉布斯自由能变化	62
3.2.5 自由焓函数法求化学反应的标准吉布斯自由能变化	62
3.2.6 由纯物质的摩尔吉布斯自由能 $G_i^\ominus(T)$ 计算反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta G_T^\ominus$	63

3.2.7 由 $\Delta G_T^\ominus = f(T)$ 的多项式求二项式	64
3.3 非标准状态下的吉布斯自由能计算—Van't Hoff 等温方程式及其应用	65
3.4 关于冶金还原反应的热力学限制步骤	66
3.4.1 热力学原理	66
3.4.2 计算实例	66
3.5 计算实例	70
► 4 化学平衡常数与平衡组成的计算	94
4.1 平衡常数及其计算	94
4.1.1 平衡常数表达式	94
4.1.2 平衡常数 K_p 的计算	95
4.2 平衡气相组成的计算	100
4.2.1 求解平衡气相组成的方法简介	100
4.2.2 利用反应进度的概念求平衡组成	101
4.3 计算举例	103
4.3.1 单一反应平衡气相组成及平衡转化率的计算	103
4.3.2 同时反应平衡组成的计算	107
4.3.3 各种因素对平衡的影响	112
► 5 纯物质的蒸气压——双克方程式在海绵钛冶金中的应用	119
5.1 将蒸发潜热 ΔH_v 视为常数时的蒸气压	120
5.2 当 ΔH_v 是温度的函数时的蒸气压计算	121
附录	129
附录 I 国际相对原子质量表	129
附录 II 一些单位的换算关系	131
附录 III 一些物质的摩尔定压热容、相变焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔吉布斯自由能及摩尔熵数据	133
附录 IV 一些反应的 $\Delta G_T^\ominus = f(T)$ 关系的二项式和三项式	139
附录 V 一些物质的蒸气压方程式	142
附录 VI 海绵钛冶金过程中有关物质的热力学数据表 1	145
附录 VII 海绵钛冶金过程中有关物质的热力学数据表 2	219
附录 VIII 热力学位图	273
参考文献	275

1 热力学基础

冶金热力学是研究冶金过程中热和功相互转化规律的一门科学。本书利用它来定量计算海绵钛冶金过程中某些物理过程和化学反应的焓变和热平衡，计算反应的自由焓变化和平衡组成，判别反应的方向和限度，计算一些物质（如 TiCl_4 、 SiCl_4 、 VOCl_3 及 Mg 、 MgCl_2 等）在不同温度下的蒸气压，以便为精馏提纯 TiCl_4 的塔设备设计和还原—蒸馏车间还原产物的真空蒸馏提纯海绵钛提供理论基础和原始数据。

因为海绵钛冶金过程都是在恒压和（或）恒温恒压（非恒温、恒容过程）下，在敞开体系或封闭体系（非孤立体系）中进行的一些过程和反应，本书主要针对这种体系和过程，首先介绍热力学基础，而不是介绍热力学知识的全部，因为那是物理化学、化学热力学、冶金热力学等教科书和著作的任务，本书着重介绍热力学理论在海绵钛冶金各个单元过程中的实际应用。

作为开篇第 1 章，首先对四个热力学基本定律及一些重要的热力学状态函数和它们之间的关系式作一简要的概括和回顾，以便为以后几章海绵钛冶金过程的热力学计算打下理论基础。

1.1 热力学基本定律

表 1-1 扼要地列出了四个热力学基本定律的内容表述、数学表达式及它们的重要意义和用途。

表 1-1 热力学基本定律的内容表述及数学表达式

热力学定律	内 容 表 述	数学表达式	重要意义及用途
第零定律	说法 1： 当一个体系达到热平衡时，体系中一切物体的温度都应该相等。 说法 2： 倘若两个热力学体系 B 和 C 都与第三个热力学体系 A 处于热平衡，则这两个热力学体系 B 和 C 也呈热平衡	$\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = \theta_2 - \theta_1$ 或 $\oint d\theta = 0$ 式中， θ_1 和 θ_2 分别表示状态 1 和状态 2 时的温度	为温度的科学测量奠定了理论基础
第一定律	说法 1： 第一类永动机是不存在的。所谓第一类永动机，是指这样一种机器，不供给它任何能量，它却可持续不断地对外做功。 说法 2： 当一个体系从环境吸收热量 Q 后，一部分热量用以提高体系的内能 U ，另一部分热量转换为体系对环境做功 W ，其总能量守恒	对于封闭体系： $\Delta U = Q - W$ 当体系状态只发生一个无限小量变化时： $dU = \delta Q - \delta W$	以此定律为基础，可以引申定义出另一个新函数焓 H 。 U 和 ΔU ，辅助函数 H 和 ΔH 分别为恒温恒容、恒温恒压过程中的能量变化和热平衡计算提供了理论基础

续表 1-1

热力学定律	内 容 表 述	数学表达式	重要意义及用途
第二定律	说法 1: 热不能自发地从低温物体流向高温物体。 这种表述相当于热传导过程的不可逆性。 说法 2: 第二类永动机是不存在的。所谓第二类永动机,是指这样一种机器,它能循环不断地仅从单一热源吸收热量完全转变为功,而不引起任何其他变化。 这种表述相当于摩擦生热过程的不可逆性。 说法 3: 功能够自发地全部转换为热,但热却不能全部转换为功而不引起任何其他变化。 说法 4: 孤立体系中的过程总是自发地向熵值增加的方向进行	$\Delta S > \frac{Q}{T}$, 不可逆过程 $\Delta S = \frac{Q}{T}$, 可逆过程 当状态发生微小可逆变化时: $dS > \frac{\delta Q}{T}$, 不可逆过程 $dS = \frac{\delta Q}{T}$, 可逆过程 对于孤立体系: $\Delta S > 0$, 自发过程 $\Delta S = 0$, 平衡 对于非孤立体系: $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}$ $\begin{cases} > 0, \text{自发过程} \\ = 0, \text{平衡} \end{cases}$	第二定律及熵变是判断过程方向性及限度的基本依据。由此定律引申出来的辅助函数 ΔF 和 ΔG 分别是计算恒温恒容过程和恒温恒压过程能量变化的重要而方便的热力学函数
第三定律	说法 1: 在 0K 时,具有完整晶体的纯物质,绝对熵值为零。 说法 2: 绝对零度是不可能达到的	$S_0 = 0$	借助于热力学第三定律,可以计算各种纯物质在不同温度时的绝对熵。由此可方便地计算化学反应的熵变 ΔS ,进而可计算反应的吉布斯自由能变化 ΔG 及平衡常数 K_p

要强调的是,每个热力学定律的说法可能不止一种,但这些说法都是等价的,可以从逻辑上推理证明,其本质是相同的,只是表述方法不同而已。可以证明,每一个定律,当一种说法成立时,另一种说法也必然成立。

第一、第二、第三这三个定律的一种表述方式是“无效原理”或者“不可能”、“达不到”原理。如“第一类永动机是不可能的”,“第二类永动机是不存在的”“绝对零度是达不到的”等。这种表述方式具有普遍意义,但不便于计算。

现对表 1-1 中所列内容做进一步说明。

热力学第零定律是关于温度的经验定律。温度不能靠感觉去衡量,而必须用测温仪器(如水银温度计、酒精温度计、电阻温度仪及其他测温仪表)科学地测量。按照热力学第零定律,可以把温度计和被测物体看成一个体系中的两个物体,当它们达到热平衡时,温度计所显示的温度就代表了被测物体的温度;显然,如果它们之间没有达到热平衡,温度计所显示的温度就不能代表被测物体的温度。在海绵钛冶金过程中,电炉熔炼钛渣、沸腾氯化、冷却收尘、淋洗塔、精馏塔设备,还原和真空蒸馏等作业及设备,处处离不开温度的测量。测温是否准确可靠,关键是被测对象与测量仪器是否处于同一体系,并且是否达

到热平衡，这是测温的两个关键点。温度是体系的一个热力学状态函数，它最基本的性质是，所有互为热平衡的物体必定具有相同的温度。

四个热力学基本定律中，以第一定律和第二定律最为重要。

热力学第一定律的本质就是能量守恒与转换定律。能量守恒定律是说，能量可以在不同物体之间相互传递，不同形式的能量也可以相互转换，但它不能凭空产生，也不会自行消灭。如果第一类永动机能够存在，就表明这种机器不供给它任何能量却能创造出能量，这显然是违反能量守恒原理的。

要注意的是：

(1) 内能是状态函数，只与体系的始终态有关，与过程途径无关；而 Q 和 W 不是状态函数，它们是随过程途径的变化而变化的两个物理量，当体系始终态一定时，不同的过程会有不同的数值。因此，内能 U 有全微分，表中公式用全微分符号 d 表示； Q 和 W 没有全微分，不能用微分符号 dQ 、 dW 表示，而只能用变分符号 δQ 、 δW 表示。

(2) Q 和 W 的符号，按多数习惯，规定体系吸热为正，放热为负；体系对环境做功为正，环境对体系做功为负。

关于热力学第二定律，要注意的是：

(1) 第二类永动机并不违反能量守恒原理，但它违反热力学第二定律，它是不可能存在的。

(2) 关于不能只从单一热源取出热量转变为功而不引起任何其他变化的说法，要注意的是，不是说热不能变成功，而是说不能全部变成功。一部热机必须在高温和低温两个热源之间工作，从高温热源吸取热量，把一部分热量转变为功，另一部分热量传给低温热源。由此推论，任何热机的效率不可能是 1 (100%)。因为效率为 1 就意味着仅从单一热源吸取热量将其全部转变成了功而不引起任何其他变化，这是违反热力学第二定律的。

热力学第二定律也是对能量转换的一种限制。它和热力学第一定律一样，不能从任何更普遍的定律中导出，它是大量实验事实和经验的概括和总结。

热力学第三定律是在低温实验的基础上，结合统计理论提出来的。熵是一个热力学状态函数，是体系内部混乱度大小的量度。随着温度降低，分子运动逐渐减弱，分子排布逐渐有序，混乱度逐渐减小。到 0K 时最终形成有规律的点阵结构，质点都处在最低能级。

第三定律为计算不同温度下纯物质的绝对熵，进而计算自由焓和平衡常数提供了理论依据和计算方法。

1.2 一些重要的热力学公式

以下的讨论，全部是针对封闭体系进行的。

(1) 热力学第一定律的数学表达式：

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

式中 ΔU ——体系内能的变化值；

Q ——过程的热效应，规定体系吸热为正值，放热为负值；

W ——功，规定体系对环境做功为正值，环境对体系做功为负值。

对于一个十分微小的能量转换过程：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-2)$$

式中 d ——全微分符号；

δ ——变分符号。

需要注意的是：只有与过程途径无关的状态函数才有全微分，才能用全微分符号“ d ”；而与过程有关的非状态函数没有全微分，不能用全微分符号“ d ”，只能用变分符号“ δ ”。

(2) 根据热力学第一定律，计算等压条件下过程的热效应时，定义了一个新的热力学函数——焓：

$$H = U + pV \quad (1-3)$$

当用辅助函数焓来计算化学反应的热效应和过程的物理热时，将很方便。

(3) 热力学第二定律的数学表达式。倘若体系的状态由 A 变到 B，则熵的变化：

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1-4)$$

当状态发生微小可逆变化时，熵的微小变化为：

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1-5)$$

热力学第二定律的数学表达式为：

$$dS \begin{cases} > \frac{\delta Q}{T}, \text{不可逆过程} \\ = \frac{\delta Q}{T}, \text{可逆过程} \end{cases} \quad (1-6)$$

或

$$\Delta S \begin{cases} > \frac{Q}{T}, \text{不可逆过程} \\ = \frac{Q}{T}, \text{可逆过程} \end{cases} \quad (1-7)$$

用式 1-6 或式 1-7 来判断孤立体系中过程的方向时，便有：

$$\Delta S \begin{cases} > 0, \text{自发过程} \\ = 0, \text{平衡状态} \end{cases} \quad (1-8)$$

对于非孤立体系，其熵变应为：

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} \begin{cases} > 0, \text{自发过程} \\ = 0, \text{平衡状态} \end{cases} \quad (1-9)$$

(4) 热力学第二定律的辅助函数——亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的引入。用熵来判断过程的方向及限度只有对孤立体系（又叫隔离体系）才比较方便，而海绵钛冶金过程中的各种化学反应都不是在孤立体系中进行的，而是在恒温恒压下的敞开体系或封闭体系中进行的，用熵来判断各个冶金反应的方向及限度就很不方便，因为在非孤立体系的情况下，还需考虑环境的熵变。因此，有必要引入另外两个重要的辅助函数——亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能。

亥姆霍兹（Helmholtz）自由能 F ，又叫亥氏函数、功函、等温等容位，其定义式为：

$$F = U - TS \quad (1-10)$$

它只能用于恒温恒容的特定条件。

吉布斯（Gibbs）自由能 G ，又名自由焓、吉氏自由能、等温等压位，其定义式为：

$$G = H - TS \quad (1-11)$$

(5) 恒温恒压下化学反应方向性的判据为 ΔG ;

$$\Delta G \begin{cases} < 0, \text{能自发进行} \\ = 0, \text{平衡态} \\ > 0, \text{不能自发进行} \end{cases} \quad (1-12)$$

ΔG 可按式 1-13 计算:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-13)$$

式中, ΔH 为恒温恒压下化学反应的热效应, 其值可由实验测定, 或通过基尔戈夫(Kirchhoff)方程式计算; ΔS 根据热力学第三定律进行计算。在恒压条件下:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad (1-14)$$

根据此式, 要计算物质在任意温度下的绝对熵 S_T , 必须知道 0K 时的绝对熵 S_0 。而据热力学第三定律, $S_0 = 0$, 所以:

$$\begin{aligned} S_T &= \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT = \int_0^T C_{p,m} d\ln T = \int_0^{298} \frac{C_{p,m}}{T} dT + \int_{298}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \\ &= S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \end{aligned} \quad (1-15)$$

式 1-15 仅适用于计算没有发生相变的物质之绝对熵值。而当物质有晶型转变和固、液、气状态变化时, 物质的摩尔绝对熵应按式 1-16 计算:

$$\begin{aligned} S_T &= \int_0^{T_1} \frac{C_{p1,m}}{T} dT + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p2,m}}{T} dT + \cdots + \frac{\Delta H_{i-1}}{T_{i-1}} + \int_{T_{i-1}}^T \frac{C_{pi,m}}{T} dT \\ &= S_{298}^\ominus + \int_{298}^{T_1} \frac{C_{p1,m}}{T} dT + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p2,m}}{T} dT + \cdots + \frac{\Delta H_{i-1}}{T_{i-1}} + \int_{T_{i-1}}^T \frac{C_{pi,m}}{T} dT \end{aligned} \quad (1-16)$$

式中 $T_1, \dots, T_{i-1}$ ——各个相变点温度;

$\Delta H_1, \dots, \Delta H_{i-1}$ ——各种摩尔相变焓;

$C_{p1,m}, C_{p2,m}, \dots, C_{pi,m}$ ——物质在各个相温度段内的摩尔定压热容。

物质在接近 0K 的极低温条件下, $C_{p,m}$ ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 很难用实验测定, 在 10K 或 20K 以下, 可根据德拜(Debye)的理论公式计算:

$$C_{p,m} = C_{v,m} = 1943.47 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (1-17)$$

式中, Θ 为德拜温度, 是晶体物质的特性常数。 Θ 值可根据热容的实测数据由式 1-17 计算确定, 也可按式 1-18 计算:

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k} \quad (1-18)$$

式中 $\nu_{\max}$ ——固体振动的最大频率;

k ——玻耳兹曼常量, $k = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$;

h ——普朗克常量, $h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

将式 1-18 代入式 1-17, 再代入式 1-15, 可计算接近 0K 时, 物质的摩尔绝对熵 ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$):

$$S_T = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT = \int_0^T 1943.47 \left(\frac{T^2}{\Theta^3} \right) dT = 647.82 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (1-19)$$

(6) 热力学状态函数之间的一些重要关系式:

1) 热力学性质的基本方程式。八个热力学性质(或称热力学函数、状态函数) p 、 V 、 T 、 U 、 H 、 S 、 F 、 G 中, p 和 T 两个是强度性质,其余六个是容量性质。又因 p 、 V 、 T 三个易于测量,通常将它们作为参变量,而将其余五个作为这些参变量的状态函数。通过第一、第二两个热力学基本定律把它们联系起来,构成以下的关系式:

$$H = U + pV \quad (1-20)$$

$$F = U - TS \quad (1-21)$$

$$G = F + pV = U - TS + pV = H - TS \quad (1-22)$$

这些关系,可用图 1-1 表示,以便记忆。

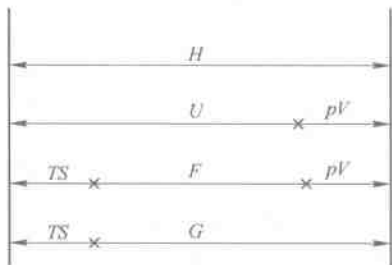


图 1-1 热力学状态函数间的关系

当体系只做膨胀功不做其他功(即由于有电场、磁场或表面张力等力的作用而做的功,如电功、表面功、伸长功等)时, $\delta W' = 0$ ($\delta W'$ 表示非膨胀功),封闭体系中热力学第一、第二定律的联合表达式有四个,它们是热力学的四个基本公式:

$$dU = TdS - pdV \quad (1-23)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (1-24)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (1-25)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1-26)$$

2) 马克斯威尔关系式。在高等数学中,若多元函数 $Z = f(x, y)$ 有全微分,则:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1-27)$$

令 $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$; $N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$, 则:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1-28)$$

这是全微分的主要性质,也是判断全微分是否存在的标志。

热力学函数 U 、 H 、 F 和 G 是状态函数,其微分是全微分。如将全微分的上述性质用于热力学基本方程式,则有:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (1-29)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (1-30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1-31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1-32)$$

这四个公式称为马克斯威尔关系式,它们是联系热力学量 p 、 V 、 T 和 S 等在不同条件

下的偏导数的方程组。

马克斯威尔关系式的主要作用是用易于测量的状态性质的偏导数来代替不易测量的状态性质的偏导数。如熵是不能直接测量的,但 S 随 T 、 p 、 V 的变化可以通过马克斯威尔关系式由易测的物理量 p 、 V 、 T 进行计算。 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 可用易测的 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 来代替, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 可用 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 来代替。从而马克斯威尔关系式可以方便地将 S 随 p 、 V 的变化关系表示出来。

但迄今尚无法表达 S 随 T 的变化关系。不过当系统的 p 或 V 一定时(即恒压或恒容时), S 与 T 的关系可以表示成热容的关系式。

$$\begin{aligned} \text{由定压热容的定义式 } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \text{ 和方程 } dH = TdS + Vdp \text{ 便可将 } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ 表示成 } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} C_p. \end{aligned}$$

3) 对应系数关系式。对于均相定组成封闭体系,热力学性质都可表示为两个独立变量的函数。如 $U = f(S, V)$, $H = f(S, p)$, $F = f(T, V)$, $G = f(T, p)$ 。

它们相应的全微分为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1-33)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (1-34)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (1-35)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (1-36)$$

将它们分别与热力学基本方程式 1-23 ~ 式 1-26 对比,因相同微分项对应系数相等,所以有:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (1-37)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1-38)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1-39)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (1-40)$$

这四个等式称为对应系数关系式。它们在推导热力学函数关系时起着重要的作用。例如,将式 1-39 和 F 、 G 的定义式结合,使得 $F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ 和 $G = H - TS = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$, 这两个式子可进一步写成:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

这两种表达式就是吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程式的微分式。

现将以上关系式汇总在表 1-2 中。

表 1-2 各种热力学关系式汇总

函 数	微 分 式	独 立 变 数
$\Delta U = Q - W$	$dU = TdS - pdV$	$U = f(S, V)$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$H = f(S, p)$
$F = U - TS$	$dF = -pdV - SdT$	$F = f(V, T)$
$G = H - TS$	$dG = Vdp - SdT$	$G = f(p, T)$
函 数	马克斯威尔关系式	对应系数关系
$\Delta U = Q - W$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$
$H = U + pV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V, \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$
$F = U - TS$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
$G = H - TS$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

(7) 几个重要的热力学方程式:

1) 反应热与温度的关系——基尔戈夫方程式。

对于化学反应:



在 298K 时, 反应的标准热效应为产物的标准生成焓(热)之和与反应物的标准生成焓(热)之和的差值:

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\ominus} = \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\ominus} \right)_{\text{产物}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\ominus} \right)_{\text{反应物}} \quad (1-41)$$

式中 ν_i ——反应式中物质 i 的化学计量数;

$\Delta H_{f,298,i}^{\ominus}$ ——物质 i 在 298K 时的标准生成焓(热)(查热力学数据表)。

在 $T(K)$ 时的反应热效应, 由基尔戈夫方程式计算:

$$\Delta H_T^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1-42)$$

式中 $\Delta H_{298}^{\ominus}$ ——反应在 298K 时的标准反应焓(热), 按式 1-41 计算;

ΔC_p ——反应的热容变化, 它等于反应式中各物质摩尔定压热容的代数和(产物取正号, 反应物取负号), 即:

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i,m}$$

如果能查到物质在 $T(K)$ 时的生成焓(热)数据(有这种热力学数据表, 在参考文献 [12] 中称为摩尔焓 $H_i(T)$), 可按式 1-43 计算 $T(K)$ 时的反应焓(热)效应:

$$\Delta H_T^{\ominus} = \sum \nu_i \Delta H_{f,T,i}^{\ominus} \quad (1-43)$$

式中 $\Delta H_{f,T,i}^{\ominus}$ ——物质 i 在 $T(K)$ 时的标准生成焓(热), 它可由式 1-44 求得:

$$\Delta H_{f,T,i}^{\ominus} = \Delta H_{f,298,i}^{\ominus} + \int_{298}^T C_{p,i} dT = H_i^{\ominus}(T) \quad (1-44)$$

式 1-44 与式 1-42 是等价的, 计算结果完全一样。式 1-44 就是在第 2 章中要讲到的摩尔焓 $H_i^\ominus(T)$ 。

2) 吉布斯-亥姆霍兹方程式。

较之 ΔS , 应用 ΔF 或 ΔG 判断化学反应或相变的方向最为方便。但从热力学数据表中, 常常只能查出各种物质在 $T = 298\text{K}$ 温度时的标准生成亥姆霍兹自由能 $\Delta F_{f,298}^\ominus$ 或标准生成吉布斯自由能 $\Delta G_{f,298}^\ominus$ 数值, 而过程是在 $T(\text{K})$ 温度下进行, 这就需要根据 ΔF 或 ΔG 随温度变化的关系式来求 $T(\text{K})$ 温度下的 ΔF_T 及 ΔG_T 之值。吉布斯-亥姆霍兹方程式就为解决此问题提供了方便。

先看 ΔG 随温度 T 的变化关系。

因为 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, 将其应用于化学反应或相变时, 则有

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

又因为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 将 $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ 代入此式, 于是有:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

等式两边乘以 $-\frac{1}{T^2}$, 便得:

$$-\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

即

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

由于压力对 ΔG 的影响可忽略不计, 因此可写成微分式:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (1-45)$$

此式表明, 在恒压条件下, $\frac{\Delta G}{T}$ 随温度的变化只与 ΔH 和 T 有关。

将基尔戈夫方程式的不定积公式 1-42 代入式 1-45, 作不定积分, 得 $\Delta G_T = f(T)$ 的不定积分式:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT \quad (1-46)$$

如在 $298 \sim T(\text{K})$ 温度区间作定积分, 便得定积分式:

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-47)$$

以上各式中, ΔG 称为吉布斯自由能或自由焓。

对于亥氏自由能变化 ΔF 与温度的关系, 可用同样的推导方法得到:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad (1-48)$$

式 1-48 说明, 在恒容条件下, $\frac{\Delta F}{T}$ 随温度的变化只与 ΔU 及 T 有关。同样, 对此式作积分, 可相应得到不定积分式和定积分式。

3) 克拉贝龙 (Clapeyron)-克劳修斯 (Clausius) 方程式。

克拉贝龙-克劳修斯方程式简称为克-克方程或双克方程式。在一定温度和压力下, 在单组元 i 两相 (α 相和 β 相) 平衡体系中, 化学位相等, 即 $\mu_{i(\alpha)} = \mu_{i(\beta)}$ 。当体系的温度发生微小变化时, 组元 i 由一相 (如 α 相) 向另一相 (如 β 相) 发生一微小的转移, 体系的压力也相应的发生微小的变化, 但两相依旧保持平衡。即

$$\begin{aligned} d\mu_{i(\alpha)}(T, p) &= d\mu_{i(\beta)}(T, p) \\ \left(\frac{\partial \mu_{i(\alpha)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_{i(\alpha)}}{\partial p}\right)_T dp &= \left(\frac{\partial \mu_{i(\beta)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_{i(\beta)}}{\partial p}\right)_T dp \\ -S_{i(\alpha)}dT + V_{i(\alpha)}dp &= -S_{i(\beta)}dT + V_{i(\beta)}dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S_{i(\beta)} - S_{i(\alpha)}}{V_{i(\beta)} - V_{i(\alpha)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned} \quad (1-49)$$

式中 ΔS ——组元 i 由 α 相转移到 β 相的熵变, $\Delta S = S_{i(\beta)} - S_{i(\alpha)}$;

ΔV ——组元 i 由 α 相转移到 β 相的体积变化, $\Delta V = V_{i(\beta)} - V_{i(\alpha)}$ 。

如果有 1mol 的物质 i 由 α 相转移到 β 相的相变焓 (热) 为 ΔH , 因 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, 所以:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1-50)$$

式中 ΔV 为 1mol 物质 i 发生相变时的体积变化。

此即双克方程式, 对于单组元的一切两相平衡 (固-液、液-气、固-气平衡以及固相中的晶型转变) 都是适用的。

4) 化学反应变化方向的判据——范特荷甫 (Van't Hoff) 等温方程式。

假设有一理想气体的化学反应:



在恒温恒压下进行。其中, 实际分压 p'_A 、 p'_B 、 p'_G 和 p'_H 是任意选定的, 不是平衡状态时的分压。这里所谓恒温恒压的条件, 可以作这样的理解: 假定反应体系为无限大, 参加反应的各个物质的数量也均为无限大。因此, 当有 ν_A (mol) 的 A 和 ν_B (mol) 的 B 转变为 ν_G (mol) 的 G 和 ν_H (mol) 的 H 时, 各物质在反应体系中的分压可以保持不变, 当然反应体系的总压也保持不变。显然, 在发生此反应时, 反应体系的吉布斯自由能变化应为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= (\nu_G \mu_G + \nu_H \mu_H) - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) \\ &= (\nu_G \mu_G^\ominus + \nu_G RT \ln p'_G + \nu_H \mu_H^\ominus + \nu_H RT \ln p'_H) - (\nu_A \mu_A^\ominus + \nu_A RT \ln p'_A + \nu_B \mu_B^\ominus + \nu_B RT \ln p'_B) \\ &= (\nu_G \mu_G^\ominus + \nu_H \mu_H^\ominus - \nu_A \mu_A^\ominus - \nu_B \mu_B^\ominus) + RT \ln \frac{(p'_G)^{\nu_G} (p'_H)^{\nu_H}}{(p'_A)^{\nu_A} (p'_B)^{\nu_B}} \\ \text{令} \quad \nu_G \mu_G^\ominus + \nu_H \mu_H^\ominus - \nu_A \mu_A^\ominus - \nu_B \mu_B^\ominus &= \Delta G^\ominus \\ \text{则} \quad \Delta G &= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{(p'_G)^{\nu_G} (p'_H)^{\nu_H}}{(p'_A)^{\nu_A} (p'_B)^{\nu_B}} \end{aligned} \quad (1-51)$$

$$\text{因为} \quad \Delta G^\ominus = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{(p_G)^{\nu_G} (p_H)^{\nu_H}}{(p_A)^{\nu_A} (p_B)^{\nu_B}}$$

$$\text{令} \quad \frac{(p'_G)^{v_G} (p'_H)^{v_H}}{(p'_A)^{v_A} (p'_B)^{v_B}} = Q_p$$

$$\text{则} \quad \Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (1-52)$$

这就是著名的范特荷甫等温方程式。

要注意，式中 p 和 p' 的含义是不同的， p 是指平衡时的分压， p' 是指任意状态时的实际分压。因此， K_p 与 Q_p 的含义也是不同的， K_p 是平衡压力之比， Q_p 不是平衡压力比，而只代表产物与反应物的任意的实际分压之比，其形式与平衡常数的表示式相同。为区别，常称 Q_p 为“实际分压比”，而 K_p 为“平衡分压比”。

如果反应进行时的压力较大，气体行为不遵守理想气体定律，则应用逸度 f 代替压力 p 。此时的等温方程式便有如下的形式：

$$\Delta G = -RT \ln K_f + RT \ln Q_f \quad (1-53)$$

范特荷甫等温方程式对化学反应具有重要意义。用它可判别化学反应能否自发进行及进行到什么限度：

当 $Q_p < K_p$ 时， $\Delta G < 0$ ，正反应能自发进行；

当 $Q_p > K_p$ 时， $\Delta G > 0$ ，正反应不能自发进行；

当 $Q_p = K_p$ 时， $\Delta G = 0$ ，反应达到平衡。

应指出的是，在 $Q_p > K_p$ 时，正反应不能自发进行，这只是说在此特定条件下，此反应不能进行。但如果采取措施，改变反应条件，调节 Q_p ，使 $Q_p < K_p$ ，还是可以使正反应自发进行的。方法是：

第一，降低产物的分压（如抽真空）或浓度（即时移去反应产物，如钛渣熔炼时，被还原出来的少量 Ti、Si 等金属溶解到铁液中，使平衡发生移动，又如管道反应器中的流动状态下反应及沸腾炉中的氯化反应）；

第二，增加反应物的分压或浓度（在化工、冶金生产中，使其中一种价值较低的反应物过量是常用的一种方法）；

第三，如果不能采取上面两种方法，还可升高或降低反应温度，使 K_p 值增加到大于 Q_p ，这样仍可使反应的 $\Delta G < 0$ ，从而使正反应自发进行。