

高等学校教学用书

冶金物理 化学例题及习题

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金物理化学例题及习题

东北工学院 张显鹏 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金物理化学例题及习题

东北工学院 张昂麟 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街德胜门内大街39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 21 1/2 字数 516千字

1990年11月第一版 1990年11月第一次印刷

印数00,001~1,500册

ISBN 7-5024-0767-7

TF·171 (课) 定价4.20元

前 言

本书是根据冶金工业部1982年教材工作会议制定的教材计划,按照高等学校冶金物理化学专业冶金物理化学课程教学大纲要求的内容编写的。

学习《冶金物理化学例题及习题》课程的目的是为了让在学习冶金物理化学课程中通过大量习题的演算加深对基本概念的理解和体会,增强运算能力。本书加大了例题的数量,其中相当数量的例题都是应用冶金物理化学原理处理实际问题的典型实例。通过这些典型例题培养学生学会运用物理化学原理处理冶金实际问题的方法和能力。

本书内容包括黑色及有色冶金,涉及冶金过程,偏重于火法冶金。全书共六章,第一章介绍了热容、熵、焓及标准吉布斯自由能的获得和计算方法。其余各章讨论了冶金物理化学基本概念,基本公式,基本原理(如氧化、还原、活度、标准吉布斯自由能、等温方程式)在冶金反应中的运用。本书亦收集了近期国内外出版的物理化学书刊及参考文献中的有关内容,同时也将我们多年来教学中使用的习题和科研成果选择一些有代表性的内容汇集于书中。本书采用了中华人民共和国法定计量单位(GB—1986),但书中使用的数据均系由其它单位换算而来,在换算中为了便于读者使用,个别地方原有非法定单位和数值也相应保留。

全书由张显鹏主编,其中第一章由黄振奇、田彦文、徐秀光执笔;第二章由张显鹏执笔;第三章由徐秀光执笔;第四章由田彦文执笔;第五、六章由黄振奇执笔。

本书在编写过程中,冀春霖、杨祖磐、车荫昌等同志给予很多帮助,初稿完成后武汉钢铁学院李宪文、鞍山钢铁学院佟发勇等同志参加审定,提出了很多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

编写本书参考了有关专著和文献,书末引用了部分参考书和文献,有些文献未能全部列出,在此敬表歉意。

本书除供冶金物理化学专业本科生使用外,还可供钢铁及有色冶金专业本科生、研究生以及从事冶金工作的科技人员参考和使用。

参加编写《冶金物理化学例题及习题》的全体同志,因水平有限,书中难免存在某些错误和缺点,敬请读者和兄弟院校同志给予指正,我们深表谢意。

编 者

1989年5月

目 录

第一章 无机物热力学数据获得及计算	1
1.1 热容的计算	1
1.2 物质的绝对熵及过程熵变的计算	3
1.2.1 由 C_p 值计算熵	3
1.2.2 利用原电池的电动势计算电池反应的熵变	5
1.2.3 由平衡常数计算反应的熵变	6
1.3 焓及生成热的计算	7
1.3.1 量热法计算生成热	7
1.3.1.1 由燃烧热计算化合物的生成热	7
1.3.1.2 由溶解热计算化合物的生成热	7
1.3.1.3 由离子生成热计算化合物的生成热	7
1.3.2 由电化学数据计算化合物生成热	8
1.3.3 利用平衡常数与温度的关系式求反应的生成热	9
1.3.4 化学反应热效应的计算	11
1.4 化合物标准吉布斯自由能的计算	14
1.4.1 用热数据求化合物的标准生成吉布斯自由能	14
1.4.2 由平衡常数 K 求标准生成吉布斯自由能	17
1.4.3 用气相与凝聚相平衡法求标准生成吉布斯自由能	21
1.4.4 由原电池的电动势求反应的吉布斯自由能	23
1.4.5 用吉布斯自由能函数表计算标准吉布斯自由能	25
1.4.6 形成复合化合物反应的标准吉布斯自由能	27
1.5 关于贝林(Barin I.), 克那克(Knacke O.) 著《无机物热力学性质》 “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”一书的使用	28
1.6 关于热力学数据精选及数据处理方法	29
1.7 把 ΔG° 与 T 的多项式简化成二项式	30
1.7.1 最小二乘法	30
1.7.2 平均值法	31
1.8 热力学计算时误差的加合性	32
1.9 克劳修斯-克拉贝龙方程在固-液-气平衡中的应用	32
1.10 习题	33
第二章 气相与纯凝聚相反应	46
2.1 例题	46
2.2 习题	91

第三章 溶 液	111
3.1 例题	111
3.2 习题	161
第四章 有溶液参加反应的热力学	181
4.1 例题	181
4.2 习题	233
第五章 冶金电化学	251
5.1 例题	251
5.2 习题	265
第六章 冶金动力学	272
6.1 例题	272
6.2 习题	285
附 录	293
一、重要符号表	293
二、常用计量单位换算系数	295
三、铁液和固体铁中无限稀溶液活度系数 r° 和 $i(g, l, s) = [i]$ (Henry基准, 1% (质量)) 的标准吉布斯溶解自由能变化 $\Delta G^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	296
四、铁液中的相互作用系数 $e_i(j, K)$	297
五、固体铁中的相互作用系数 $e_i(j, K)$	306
六、碳饱和铁液中的相互作用系数 e_i^f	307
七、金属氧化物标准生成吉布斯自由能与温度关系图	308
八、某些反应的 $\Delta G^\circ = A + BT \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	309
参考文献	338

第一章 无机物热力学数据获得及计算

1.1 热容的计算

例 1 (1) 计算温度为1000K时60% (mol) N_2 -40% (mol) CO 混合气体的热容。

(2) 计算组成为40% (质量) SiO_2 -40% (质量) FeO -20% (质量) Al_2O_3 的渣系在室温的比热容。

(3) 求50% (质量) Bi -30% (质量) Pb -20% (质量) Sn 合金的比热容

解 (1) 各物质的热容为

$$C_{p, N_2, g} = [27.87 + 4.27 \times 10^{-3}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p, CO, g} = [28.41 + 4.10 \times 10^{-3}(T/K) - 0.46 \times 10^5(T/K)^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$T=1000\text{K}$ 时,

$$C_{p, N_2, g} = 32.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p, CO, g} = 32.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合气体的恒压热容为

$$\begin{aligned} C_{p(\text{混})} &= \sum x_i \cdot C_{p, i} = 0.6 \times 32.14 + 0.4 \times 32.46 \\ &= 32.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 此题用诺曼-库普 (Naumann-Kopp) 近似算法进行计算。若所计算物质的分子式用 $A_aB_bC_c$ 表示, 其相对分子质量为 M_r 。设 A 、 B 、 C 的原子热容为 α 、 β 、 γ 。则这种物质的热容可用下式计算

$$C_{p, A_aB_bC_c} = \frac{a\alpha + b\beta + c\gamma}{M_r}$$

各元素的原子热容如表1-1。

表 1-1

元 素	O	Si	Fe	Al	Bi	Pb	Sn
原子热容 $C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	16.74	15.90	26.78	26.78	26.78	26.78	15.90

先按上式求出有关纯化合物的比热容

$$C_{p, SiO_2} = \frac{15.90 + 2 \times 16.74}{60} = 0.823 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p, FeO} = \frac{26.78 + 16.74}{72} = 0.604 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p, Al_2O_3} = \frac{2 \times 26.78 + 3 \times 16.74}{102} = 1.017 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

再求渣的比热容

$$C_{p(\text{渣})} = 0.4 \times 0.823 + 0.4 \times 0.604 + 0.2 \times 1.017$$

$$=0.774 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 此题可应用库普近似法来计算, 根据(2)直接得到

$$C_{p(\text{合金})} = \frac{0.5 \times 26.78 + 0.3 \times 26.78 + 0.2 \times 15.90}{\Sigma \text{相对原子质量}(A_r)}$$

$$=0.046 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 2 求组成为40% (质量) Al_2O_3 -60% (质量) SiO_2 的二元渣系由混合液态炉渣冷却至1600°C时的混合比热。

解 由 SiO_2 - Al_2O_3 二元相图(见图1-1)看出, 该组成渣系冷却至1600°C时析出 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固态化合物和剩余液态渣。由杠杆定律可知, b 点组成为25/55的 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和30/55的液相 a , 而 a 点液相组成近似为92%(质量) SiO_2 -8%(质量) Al_2O_3 , 所以, b 点组成渣的混合比热为

$$C_p = \frac{25}{55} \left(\frac{C_{p, 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}}{Mr_{3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}} \right) + \frac{30}{55} \left(0.92 \frac{C_{p, \text{SiO}_2}}{Mr_{\text{SiO}_2}} + 0.08 \frac{C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3}}{Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)$$

式中 $C_{p, 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} = [453.006 + 105.562 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 140.356 \times 10^{-5}(T/\text{K})^{-2} - 23.376 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

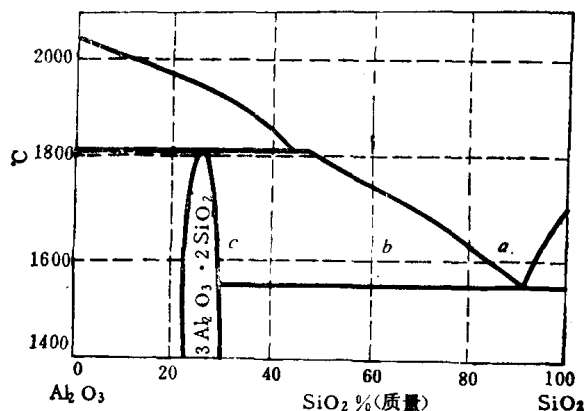


图 1-1 SiO_2 - Al_2O_3 二元相图

$T = 1873\text{K}$ 时,

$$C_{p, 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} = 564.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Mr_{3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} = 3 \times 102 + 2 \times 60 = 426$$

所以

$$\frac{25}{55} \left(\frac{C_{p, 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}}{Mr_{3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}} \right) = \frac{25}{55} \left(\frac{564.72}{426} \right) = 0.603 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3} = 144.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102$$

$$C_{p, \text{SiO}_2} = 85.772 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, Mr_{\text{SiO}_2} = 60$$

$$\frac{30}{55} \left(0.92 \frac{C_{p, \text{SiO}_2}}{Mr_{\text{SiO}_2}} + 0.08 \frac{C_{p, \text{Al}_2\text{O}_3}}{Mr_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) = \frac{30}{55} \left(0.92 \frac{85.772}{60} + 0.08 \frac{144.863}{102} \right)$$

$$= 0.78 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

故该渣系在1600°C混合比热为

$$C_p = 0.603 + 0.78 = 1.38 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.2 物质的绝对熵及过程熵变的计算

1.2.1 由 C_p 值计算熵

对某一化学反应, 从298K至某一温度, 如参加反应物质没有相变发生, 则其熵变为

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

对某一化学反应, 从298K至某一温度, 如反应物质和生成物质均有相变发生, 则其熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ = & \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T'} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{T'}}{T'} + \int_{T'}^{T''} \frac{\Delta C_p''}{T} dT \\ & + \frac{\Delta H_{T''}}{T''} + \int_{T''}^{T'''} \frac{\Delta C_p'''}{T} dT + \frac{\Delta H_{T'''}}{T'''} + \dots \end{aligned}$$

式中的 T' 、 T'' 、 T''' 表示参加反应物质的相变温度。在一定温度范围内发生相变时, 可能不只一种物质, 而其中某种物质还有可能发生几次相变。式中 ΔH_T 对产物取正号, 反应物取负号。

例 3 在298~2000K反应物及产物均发生相变, 讨论反应 $\text{SiO}_2 + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si} + 2\text{CO}_{(g)}$ 的熵变。

已知 298K时 $S_{\text{CO}}^\circ = 197.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{Si}_{(s)}}^\circ = 18.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{C}_{(s)}}^\circ = 5.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{\text{SiO}_2}^\circ = 41.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解 (1) 首先求反应 $\text{SiO}_2 (\alpha\text{-石英}) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在848K时的熵变。

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (2S_{\text{CO}}^\circ + S_{\text{Si}_{(s)}}^\circ)_{298} - (2S_{\text{C}}^\circ + S_{\text{SiO}_2}^\circ)_{298} \\ &= (2 \times 197.6 + 18.82) - (2 \times 5.74 + 41.46) \\ &= 361.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{由 } \Delta S_{848}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{848} \Delta C_p \frac{1}{T} dT$$

$$\text{其中 } \Delta C_p = [-0.21 - 32.30 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 23.39 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(298~848K)

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta S_{848}^\circ &= 361.08 + \int_{298}^{848} [-0.21 - 32.30 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 23.39 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \frac{dT}{T} \\ &= 353.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 在848K石英发生相变(α -石英 $\rightarrow\beta$ -石英), 其相变熵为

$$\Delta_a S^\circ = 1.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

故反应 $\text{SiO}_2 (\beta\text{-石英}) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在848K时的熵变为351.71 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{而 } \Delta C_p = [-13.56 - 6.11 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 12.47 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(848~1700K)

所以

$$\Delta S_{1700}^\circ = 351.71 + \int_{848}^{1700} (-13.56 - 6.11 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 12.47 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= 336.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

即反应 $\text{SiO}_2(\beta\text{-石英}) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在 1700K 时的熵变为 $336.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(3) 在 1700K, $\text{Si}_{(s)} \rightarrow \text{Si}_{(l)}$, 其相变熵 $\Delta_f S^\circ = 27.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 故反应 $\text{SiO}_2(\beta\text{-石英}) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在 1700K 时的熵变为 $363.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta C_p = [3.18 - 34.56 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 27.95 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(1700~1734K)

所以

$$\Delta S_{1743}^\circ = 363.76 + \int_{1700}^{1743} (3.18 - 34.56 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 27.98 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= 363.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(4) 在 1743K, $\beta\text{-石英}$ 发生相变 ($\beta\text{-石英} \rightarrow \beta\text{-白硅石}$), 其相变熵为 $\Delta S_{(\beta\text{-石英} \rightarrow \beta\text{-白硅石})}^\circ = 3.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 故反应 $\text{SiO}_2(\beta\text{-白硅石}) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在 1743K 时的熵变为 $359.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$\Delta C_p = [-21.38 - 2.22 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 54.18 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(1743~1990K)

$$\Delta S_{1990}^\circ = 359.49 + \int_{1743}^{1990} (-21.38 - 2.22 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 54.18 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= 334.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(5) 在 1990K $\beta\text{-白硅石}$ 熔化, 其熵变为

$$\Delta_f S^\circ = 4.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

故反应 $\text{SiO}_2(l) + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}_{(g)}$ 在 1990K 时的熵变为 $330.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta C_p = [-20.92 - 0.33 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 17.15 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(1990~2000K)

$$\Delta S_{2000}^\circ = 330.12 + \int_{1990}^{2000} (-20.92 - 0.33 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 17.15 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= 329.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

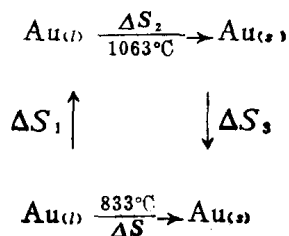
例 4 一小滴金过冷到低于熔点 230°C , 求环境熵变并计算总的熵变。

已知 $C_{p,\text{Au},s} = 20.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

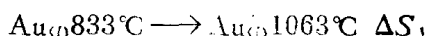
$C_{p,\text{Au},l} = 29.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

金的熔点 $T_{\text{fus}} = 1063^\circ\text{C}$, 金的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Au}} = 12761.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

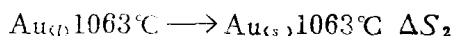
解 此例是个不可逆过程, 在 $1063^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C} = 833^\circ\text{C}$ 过冷金变为固态金的熵变 ΔS 可分成以下几个可逆阶段来计算



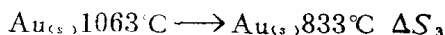
(1) 过冷的液态金从833℃加热到1063℃,



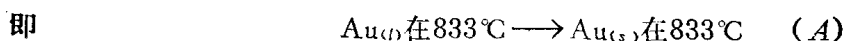
(2) 在1063℃液态金可逆转变为固态金,



(3) 固态金从1063℃降到833℃,



(1)、(2)、(3)相加得到所要求的相变反应,



$$\text{其熵变} \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\text{式中} \quad \Delta S_1 = \int_{1106}^{1336} \frac{C_{p(l)}}{T} dT = \int_{1106}^{1336} \frac{29.29}{T} dT = 5.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_{\text{fus}}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{1336} = -\frac{12761.2}{1336} = -9.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{1336}^{1106} \frac{C_{p(s)}}{T} dT = \int_{1336}^{1106} \frac{20.92}{T} dT = -3.95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{所以} \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 5.52 - 9.55 - 3.95 = -7.98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

假定金在833℃过冷时环境温度也保持833℃, 则环境的熵变为

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{\text{环境吸收热}}{\text{环境温度}}$$

体系释放总的热 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ 。

式中 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 是反应 (1)、(2)、(3) 的反应热, 可用以下形式计算

$$\Delta H_1 = \int_{1106}^{1336} C_{p(l)} dT = \int_{1106}^{1336} 29.29 dT = 6736.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -\Delta_{\text{fus}} H = -12761.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \int_{1336}^{1106} C_{p(s)} dT = \int_{1336}^{1106} 20.92 dT = -4811.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故 $\Delta H = 6736.7 - 12761.2 - 4811.6 = -10836 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 体系总的放热量等于环境的吸热量, 故环境吸热量为 $10836 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{则} \quad \Delta S_{\text{环境}} = \frac{10836}{1106} = 9.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以 总的熵变 = $\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}$

$$= -7.98 + 9.80 = 1.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1.2.2 利用原电池的电动势计算电池反应的熵变

$$\text{由} \quad \Delta G = -zFE \quad (1)$$

$$\text{而} \quad -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

$$\text{所以} \quad \Delta S = zF \frac{dE}{dT} \quad (3)$$

式中 z ——电池反应的电荷数；

F ——法拉第常数 $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

$\frac{dE}{dT}$ ——电池电动势的温度系数， $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

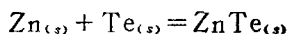
在一定温度范围内

$$\Delta S = zF \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}$$

例 5 确定反应 $\text{Zn}_{(s)} + \text{Te}_{(s)} = \text{ZnTe}_{(s)}$ ，在 387°C 的熵变 ΔS 。在 $355 \sim 418^\circ\text{C}$ 间构成以下 Te-Zn 电池：

$\text{Zn}_{(s)} | \text{ZnCl}_2, \text{LiCl}, \text{KCl}_{(l)} | \text{Te}_{(s)} + \text{ZnTe}_{(s)}$ ，在 387°C 时电池的电动势 $E = 0.5703 \text{ V}$ ， $dE/dT = -0.617 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 电池反应



的熵变 $\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ ，其中 $z = 2$

即 $\Delta S = 2 \times 96500 \times 0.0000617 = -11.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1.2.3 由平衡常数计算反应的熵变

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3)$$

式 (1)、式 (2)、式 (3) 联立求解得

$$\Delta S^\circ = R \left(T \frac{d \ln K_p}{dT} + \ln K_p \right) \quad (4)$$

如果 K_{p1} 和 K_{p2} 分别是 T_1 和 T_2 的平衡常数，且 T_1 和 T_2 相距不大时，则式 (4) 变成

$$\Delta S^\circ = 19.147 \left(T \frac{\log K_{p2} - \log K_{p1}}{T_2 - T_1} + \log K_p \right) \quad (5)$$

例 6 求反应 $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ，在 1298 K 时的 ΔS° 。

已知 $\log K = \frac{1350}{T/\text{K}} + 1.36$

解 在 1350 K $\log K_2 = 0.36$

1298 K $\log K = 0.32$

1250 K $\log K_1 = 0.28$

$$\Delta S^\circ = 19.147 \left(T \frac{\log K_{p2} - \log K_{p1}}{T_2 - T_1} + \log K \right)$$

代入后得

$$\begin{aligned} \Delta S_{1298}^\circ &= 19147 \times \left(1298 \times \frac{0.36 - 0.28}{1350 - 1250} + 0.32 \right) \\ &= 26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

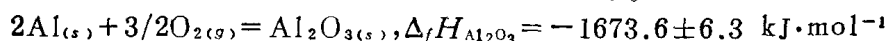
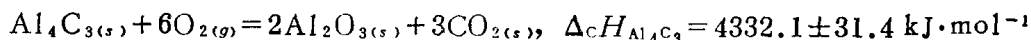
1.3 焓及生成热的计算

1.3.1 量热法计算生成热

1.3.1.1 由燃烧热计算化合物的生成热

氧化物、氯化物和某些氮化物合成速度甚快,可以直接在量热计中合成而测定其生成热;而硫化物、碳化物合成速度甚慢,不能直接在量热计中准确地测定其生成热,而是用燃烧法来间接地测定。即先测定燃烧热,然后通过盖斯定律算出生成热。

例 7 已知 Al_4C_3 的燃烧热 $\Delta_c H_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 和 Al_2O_3 、 CO_2 的生成热



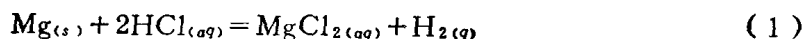
求 Al_4C_3 的生成热。

解 因为 $\Delta_c H_{\text{Al}_4\text{C}_3} = (2\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2}) - \Delta_f H_{\text{Al}_4\text{C}_3}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta_f H_{\text{Al}_4\text{C}_3} &= 2\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2} - \Delta_c H_{\text{Al}_4\text{C}_3} \\ &= 2 \times (-1673.6 \pm 6.3) + 3 \times (-393.5 \pm 0.42) - (-4332.1 \pm 31.4) \\ &= -195.6 \pm 38.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3.1.2 由溶解热计算化合物的生成热

例 8 MgCl_2 的生成热 $\Delta_f H_{\text{MgCl}_2}$ 可通过反应热和溶解热数据算出。已知在 25°C 、 101.325kPa 压力下



$$\Delta H_1 = -465.77 \pm 0.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -152.99 \pm 0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_3 = -328.28 \pm 0.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求 MgCl_2 的生成热 $\Delta_f H_{\text{MgCl}_2}$

解 (1)-(2)+(3)得

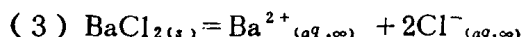


于是

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{MgCl}_2} &= \Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -641.06 \pm 0.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3.1.3 由离子生成热计算化合物的生成热

例 9 已知在 298K 时离子的生成热数据如下



$$\Delta H_3 = -13.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求 BaCl_2 的生成热 $\Delta_f H_{\text{BaCl}_2}$

解 式(1)+式(2)-式(3)得



于是 $\Delta H_{\text{BaCl}_2} = \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$
 $= -538.06 - 334.72 + 13.22 = -859.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

例 10 利用表1-2和表1-3计算 MgSO_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成热。

(1) 离子在无限稀溶液中的标准生成热;

表 1-2

离 子	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	OH^-
$\Delta_f H_{298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-461.9	-542.7	-524.7	-87.9	-64.0	-64.4	-167.4	-907.5	-676.1	-229.9

(2) 某些物质在水中溶解热

表 1-3

物 质	MgSO_4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCl_2	NiSO_4	FeSO_4	FeCl_2
$\Delta H_{298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-91.2	-16.2	-82.9	-80.3	-64.9	-81.6

解 (1) 计算 MgSO_4 的生成热。由表1-2和表1-3

$$\text{Mg}_{(s)} = \text{Mg}^{2+}_{(aq, \infty)} \quad (1), \quad \Delta H_1 = -461.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2} \text{S}_{2(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{SO}_4^{2-}_{(aq, \infty)} \quad (2), \quad \Delta H_2 = -907.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{MgSO}_{4(s)} = \text{Mg}^{2+}_{(aq, \infty)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq, \infty)} \quad (3), \quad \Delta H_3 = -91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式 (1) + 式 (2) - 式 (3) 得

$$\text{Mg}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{S}_{2(g)} + 2\text{O}_2 = \text{MgSO}_{4(s)}, \quad (4)$$

于是

$$\Delta H_{\text{MgSO}_4} = \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$= -1278.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 计算 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成热。查表知

$$\text{Ca}_{(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq, \infty)} \quad (1), \quad \Delta H_1 = -542.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{O}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = 2(\text{OH})^{-}_{(aq, \infty)} \quad (2), \quad \Delta H_2 = -459.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq, \infty)} + 2(\text{OH})^{-}_{(aq, \infty)} \quad (3), \quad \Delta H_3 = -16.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式 (1) + 式 (2) - 式 (3) 得

$$\text{Ca}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}, \quad (4)$$

则

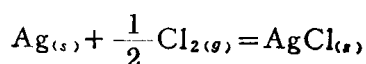
$$\Delta H_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$= -986.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3.2 由电化学数据计算化合物生成热

例 11 求 $\text{AgCl}_{(s)}$ 在350℃时的标准生成热 ΔH° 和标准生成吉布斯自由能 ΔG° 。

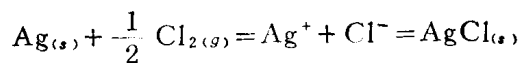
解 AgCl 的生成反应为



可构成下列电池



电池反应为



$$\Delta H^* = -zFE^* + zFT \frac{dE^*}{dT} = zF \left(T \frac{dE^*}{dT} - E^* \right)$$

式中 F ——法拉第常数, $96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

E^* ——标准电池电动势, V ;

z ——电池反应的得失电子数。

实验测得该原电池的电动势与温度的关系为

$$E^* = [0.977 + 5.7 \times 10^{-4} (350 - t/^{\circ}\text{C}) - 4.8 \times 10^{-7} (350 - t/^{\circ}\text{C})^2] \text{ V} \quad (1)$$

(120~450 $^{\circ}\text{C}$)

则,

$$\Delta H_{350}^* = zF \left(T \frac{dE^*}{dT} - E^* \right), \quad z=1, \quad T=623\text{K}$$

对式 (1)

$$\frac{dE^*}{dT} \approx -5.7 \times 10^{-4}$$

$t=350^{\circ}\text{C}$ 代入式 (1), 则 $E^*=0.977\text{V}$

所以

$$\begin{aligned} \Delta H_{350}^* &= 1 \times 96500 [623(-5.7 \times 10^{-4}) - 0.977] \\ &= -128.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{350}^* &= -zFE^* = -1 \times 96500 \times 0.977 \\ &= -94.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3.3 利用平衡常数与温度的关系式求反应的生成热

由

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$$

得

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\Delta H^*}{19.147(T/\text{K})^2} \quad (1)$$

当温度间隔不太大时, ΔH^* 可近似看作常数, 则式 (1) 由

$$T_1(K_1) \longrightarrow T_2(K_2)$$

定积分得

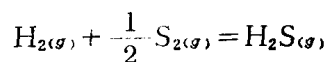
$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{\Delta H^*}{19.147} \left(\frac{1}{T_2/\text{K}} - \frac{1}{T_1/\text{K}} \right)$$

若对式 (1) 作不定积分, 得

$$\log K = -\frac{\Delta H^*}{19.147 T/\text{K}} + C$$

作 $\log K \sim \frac{1}{T/\text{K}}$ 直线 (见图1-2), 由直线斜率可求得 ΔH^* , 而 ΔH^* 正负值与直线走向有关, 如图1-2所示。

例 12 用作图法求以下反应的 ΔH° ，并求 ΔG° 与 T 的关系



实验测得反应数据如表1-4。

表 1-4

T/K	1023	1218	1362	1479	1667
$(\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}) \times 10^3$	0.9774	0.8212	0.7343	0.6789	0.5999
K	178	201	7.98	4.40	1.83
$\log K$	2.250	1.305	0.902	0.643	0.262

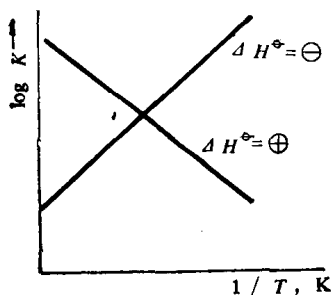


图 1-2 $\log K$ 与 $\frac{1}{T/\text{K}}$ 关系

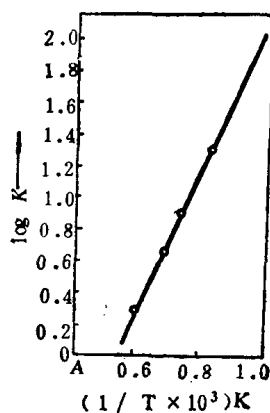


图 1-3 $\log K$ 与 $\frac{1}{T/\text{K}}$ 关系

以 $\log K$ 对 $\frac{1}{T/\text{K}}$ 作图见图1-3，得一直线，求得直线斜率为 4.667×10^3 即

$$-\frac{\Delta H^\circ}{19.147} = 4.667 \times 10^3$$

所以

$$\Delta H^\circ = -89359 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 $\Delta H^\circ = -89359 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 代入

$$\log K = \frac{\Delta H^\circ}{19.147 (T/\text{K})} + C$$

得

$$\log K = \frac{89359}{19.147 (T/\text{K})} + C$$

当 $T = 1362\text{K}$ ， $\log K = 0.902$

代入上式得到

$$C = \log K - \frac{89359}{19.147 (T/\text{K})} = -2.5$$

即

$$\log K = \frac{89359}{19.147 (T/K)} - 2.5$$

所以

$$\Delta G^\circ = -19.147 (T/K) \log K = -89359 + 48.25 (T/K) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3.4 化学反应热效应的计算

对某一化学反应, 从298K至某一温度, 如反应物质和生成物质有相变发生, 则热效应为

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = & \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T'} \Delta C_p^\circ dT + \Delta H_{T'} + \int_{T'}^{T''} \Delta C_p^\circ dT + \Delta H_{T''} \\ & + \int_{T''}^{T'''} \Delta C_p^\circ dT + \Delta H_{T'''} + \dots \end{aligned}$$

式中 ΔH_T 对产物相变取正号, 反应物相变取负号。

例 13 参照本章例 3 在298~2000K, 讨论 $\text{SiO}_2 + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si} + 2\text{CO}$ 的热效应 ΔH°

解 (1) $\text{SiO}_{2(\alpha\text{-石英})} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$

$$\Delta H_{298}^\circ = 650612 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = -0.21 - 32.3 \times 10^{-3} (T/K) + 23.39 \times 10^5 (T/K)^{-2} \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

(298~848K)

$$\begin{aligned} \Delta H_{848}^\circ = & 650612 + \left[-0.21 (T/K) - \frac{1}{2} \times 32.30 \times 10^{-3} (T/K)^2 \right. \\ & \left. - 23.39 \times 10^5 (T/K)^{-1} \right]_{298}^{848} \\ = & 645408 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 在848K α -石英转变 β -石英, 其相变热 $\Delta_a^\circ H^\circ = 1213 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{SiO}_{2(\alpha\text{-石英})} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}, \quad \Delta H_{848}^\circ = 645408 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$+) \quad \text{SiO}_{2(\beta\text{-石英})} = \text{SiO}_{2(\alpha\text{-石英})} \quad \Delta_a^\circ H = -1213 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{SiO}_{2(\beta\text{-石英})} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}, \quad \Delta H_{848}^\circ = 639776 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = [-13.56 - 6.11 \times 10^{-3} (T/K) + 12.47 \times 10^5 (T/K)^{-2}] \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(848~1700K)

$$\begin{aligned} \Delta H_{1700}^\circ = & 639776 + [-13.56 (T/K) - 3.05 \times 10^{-3} (T/K)^2 \\ & - 12.47 \times 10^5 (T/K)^{-1}]_{848}^{1700} \\ = & 622339 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 在1700K, Si熔化, 其熔化热为

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 46442 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{SiO}_{2(\beta\text{-石英})} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}, \quad \Delta H_{1700}^\circ = 622339 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$+) \quad \text{Si}_{(s)} = \text{Si}_{(l)}, \quad \Delta_{\text{fus}} H^\circ = 46442 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{SiO}_{2(\beta\text{-石英})} + 2\text{C}_{(s)} = \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}_{(g)}, \quad \Delta H_{1700}^\circ = 668781 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = [3.18 - 34.56 \times 10^{-3} (T/K) + 27.95$$