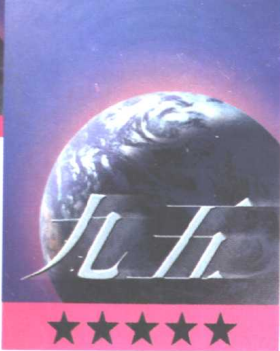


普通高等教育“九五”国家级重点教材



钢铁冶金原理

GANGTIE YEJIN YUANLI

(第3版)

黄希祐 编

冶金工业出版社



TF4
2002277

普通高等教育“九五”国家级重点教材

钢铁冶金原理

(第3版)

重庆大学 黄希祐 编

北京
冶金工业出版社
2002

内 容 简 介

本书是高等学校冶金工程专业开设的冶金热力学及动力学或冶金原理技术基础课程的教材。全书共8章：“冶金热力学基础”，“冶金动力学基础”，“金属熔体”，“冶金炉渣”，“化合物的形成-分解及碳、氢的燃烧反应”，“氧化物还原熔炼反应”，“氧化熔炼反应”，“钢液的二次精炼反应”；附录有复杂公式的导出，化合物标准生成吉布斯自由能表，习题答案等。全书注重阐述钢铁冶金的基础理论，并力求将这些基础理论应用于钢铁冶金过程反应的分析。

本书除作为钢铁冶金专业的教材外，亦可供冶金工程技术及研究人员学习冶金过程理论时参考。

图书在版编目(CIP)数据

钢铁冶金原理/黄希祜编. —3版. —北京:冶金工业出版社, 2002. 1

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2861-5

I. 钢… II. 黄… III. ①炼钢-高等学校-教材
②炼铁-高等学校-教材 IV. TF4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 063324 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 丁成勋 宋良 美术编辑 熊晓梅 责任校对 刘倩 责任印制 李玉山

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1981 年 12 月第 1 版, 1990 年 11 月第 2 版; 2002 年 1 月第 3 版, 第 8 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 28.75 印张; 694 千字; 448 页; 28101-31100 册

40.00 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

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第3版前言

本书第1版于1981年出版,第2版于1990年出版,近20年来一直为国内大多数冶金院校所采用。第2版于1997年荣获国家级教学成果一等奖。

根据国家级重点教材的要求,本着“加强基础,突出重点,拓宽专业”的原则,本书在第2版的基础上,作了增删和改写。在体系方面,将“冶金动力学基础”移前,与原来的“冶金热力学”、“金属熔体”及“冶金炉渣”组成钢铁冶金物理化学的基础篇;后四章则是利用这些基础理论对钢铁冶金过程中的主要反应进行热力学及动力学的分析,为钢铁冶金工程学及相关课程奠定必要的理论基础。这样可使全书的体系更加合理,而且对于冶金过程反应的分析更全面、系统些。另外,为了进一步适当拓宽专业面的理论基础,增写了一些有关的内容或公认为成熟的新理论。为便于读者自学,在许多地方比上一版本更注意了文字表达,使内容更加严谨、易懂。书中编入的较多例题是为使读者对所讲理论和公式获得更深入的理解与应用,是作为学生课外自学之用的,不宜在课堂上讲授。某些较深而复杂公式的推导作为附录处理,可供读者进一步参考。此次修订后,篇幅有所增加,各院校可根据本校教学要求及学时数,决定其内容的取舍。

本书初稿完成后,采用邀请专家单独审稿方式。北京科技大学曲英教授、东北大学车荫昌教授和重庆大学魏庆成教授为本书的主要审稿人,参加审稿工作的还有重庆大学的谢兵、白晨光、唐萍、董凌燕等有关课程的授课教师。他们提出了宝贵的修改意见。重庆大学及学校教务处、材料科学与工程学院的领导对本书的修订工作给予了大力的关注与支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于受编者水平所限,本教材存在缺点和不足之处,恳请同行专家及广大读者批评、指正。

黄希祐

2000年7月于重庆大学

第 2 版 前 言

本书系 1981 年 12 月初版《钢铁冶金原理》的修订本。近年来,我国已将炼铁、炼钢及电冶三个专业合并为一个范围较广、适应性较强的钢铁冶金专业,有必要按照新的教学要求编写更适用的教材,因此对原书进行了大幅度的修订。

在修订本书过程中,调整了原书的章节,精选了各章的内容,舍去一些次要内容,加强了对基础内容的阐述,全面改写了本书,使修订后的教材更具系统性、完整性和先进性。并且便于读者自学。

本书包括一些加宽、加深的内容及例题,有关学校可根据本校教学要求及学时数决定取舍。

本书修订稿完成后在重庆大学召开了审稿会。东北工学院梁连科、武汉钢铁学院王弘毅、华东冶金学院陈二保、成都无缝钢管厂职工大学彭哲清、重庆大学徐宗亮、王家荫等同志参加了审稿会,并提出了很多宝贵的修改意见。重庆大学冶金原理教研室魏庆成同志审阅了全部书稿。重庆大学冶金系领导对本书的修订给予大力的支持,北京科技大学魏寿昆教授对本书的修订予以鼓励和关怀,在此一并表示衷心的感谢。

由于本次修订时间紧迫,对于本书存在的缺点及不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

1989.9

前 言

本书是根据冶金部教材会议制订的钢铁冶金专业教学计划和《钢铁冶金原理》课程教学大纲编写的,主要讲述钢铁冶金过程物理化学的理论基础及主要反应的物理化学原理,为学习钢铁冶金工程学科奠定必要的理论基础。本书除供钢铁冶金专业教学使用之外,也可供冶金工作者学习冶金过程理论之用。

本书第三章部分内容初稿由昆明工学院李振家编写,其余各章均由重庆大学黄希祜编写。

本书初稿完成后由上海工业大学、中南矿冶学院、东北工学院、包头钢铁学院、北京钢铁学院、合肥工业大学、昆明工学院、武汉钢铁学院、鞍山钢铁学院及重庆大学等院校部分教师共同审定,在审定中提出了许多宝贵意见,特此表示衷心的感谢。编者根据这些意见作了修改。本书完稿后曾在重庆大学冶金系钢铁冶金专业两个年级试用过。参加试用的还有西安冶金建筑学院、内蒙古工学院、南京工学院、太原工学院、北京冶金机电学院等单位,以及重庆大学炼铁、炼钢和冶金原理教研室的部分教师。他们对本书的内容再次提出了修改意见,使本书的质量又得到进一步提高。但是由于编者水平有限,实践经验不足,加之成稿时间仓促,书中还会有不少缺点,甚至错误的地方,殷切希望读者提出批评与指正。

本书计量的单位未采用国际单位制,仍沿用公制。书末附有公制转换为国际单位制表,可供应用。

编 者

1980年6月



作者简介

黄希祐，四川资中人，1923年生，1946年重庆大学本科毕业，1953年东北工学院研究生班毕业，重庆大学教授。

曾任重庆大学钢铁冶金学学术带头人。长期耕耘在教学第一线，讲授过“炼钢学”、“冶金原理”等10余门课程；翻译出版《火法冶金过程物理化学》等6部译著，编著出版《钢铁冶金原理（第1版）》等5部教材，发表科研及教学论文20余篇。

曾获国家教委颁发的“从事高校科技工作40年成绩显著”荣誉证书及“老骥伏枥金马奖”，1997年国家级教学成果一等奖，冶金工业部第三届优秀教材一等奖；被重庆大学记特等功及大功各一次；享受政府特殊津贴。

目 录

绪言	1
1 冶金热力学基础	4
1.1 化学反应的标准吉布斯自由能变化及平衡常数	4
1.2 溶液的热力学性质——活度及活度系数	16
1.3 溶液的热力学关系式	27
1.4 活度的测定及计算方法	35
1.5 标准溶解吉布斯自由能及溶液中反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	45
习题	52
2 冶金动力学基础	55
2.1 化学反应的速率	56
2.2 分子扩散及对流传质	61
2.3 吸附化学反应的速率	75
2.4 反应过程动力学方程的建立	78
2.5 新相形成的动力学	91
习题	96
3 金属熔体	99
3.1 熔铁及其合金的结构	99
3.2 铁液中组分活度的相互作用系数	104
3.3 铁液中元素的溶解及存在形式	113
3.4 熔铁及其合金的物理性质	121
习题	133
4 冶金炉渣	135
4.1 钢铁冶金的主要二元渣系相图	135
4.2 三元系相图的基本知识及基本类型	141
4.3 三元渣系的相图	153
4.4 熔渣的结构理论	163
4.5 金属液与熔渣的电化学反应原理	172
4.6 熔渣的离子溶液结构模型	175
4.7 熔渣的活度曲线图	188
4.8 熔渣的化学性质	193
4.9 熔渣的物理性质	209
习题	226

5 化合物的形成-分解及碳、氢的燃烧反应	229
5.1 化合物形成-分解反应的热力学原理	229
5.2 碳酸盐的分解反应	235
5.3 氧化物的形成-分解反应	239
5.4 金属(铁)氧化的动力学	253
5.5 可燃气体的燃烧反应	261
5.6 固体碳的燃烧反应	268
5.7 燃烧反应体系气相平衡成分的计算	276
习题	280
6 氧化物还原熔炼反应	282
6.1 氧化物还原的热力学条件	282
6.2 氧化物的间接还原反应	284
6.3 氧化物的直接还原反应	299
6.4 金属热还原反应	308
6.5 铁的渗碳及含碳量	311
6.6 熔渣中氧化物的还原反应	318
6.7 高炉冶炼的脱硫反应	326
6.8 铁浴熔融还原反应	333
习题	336
7 氧化熔炼反应	339
7.1 氧化熔炼反应的物理化学原理	339
7.2 锰、硅、铬、钒、铌、钨的氧化反应	349
7.3 脱碳反应	360
7.4 脱磷反应	370
7.5 脱硫反应	380
7.6 吸气及脱气反应	385
7.7 脱氧反应	389
习题	402
8 钢液的二次精炼反应	405
8.1 钢液的真空处理	406
8.2 吹氩处理	412
8.3 合成渣处理	416
8.4 喷吹粉料处理	420
8.5 钢中夹杂物的变形处理	424
习题	427

附录 1 本书中某些公式的导出	429
附录 2 化合物的标准生成吉布斯自由能	436
附录 3 常用物理化学常数表	440
附录 4 物理量的单位及两种单位制的转换关系	440
附录 5 本书采用的部分符号说明	441
参考文献	443
习题答案	444

绪 言

人类社会的历史是和冶金的发展有关的。人们从事生产活动及生活中都离不开金属材料。人类早在远古时代,就开始利用了金属,不过那时是利用自然状态存在的少数几种金属,如金、银、铜及陨石铁,后来才逐渐发现了从矿石中提取金属的方法。首先得到的是铜及其合金——青铜,日后又冶炼出了铁。人类利用的金属种类日益增多,到了19世纪末叶,可利用的金属已达到了50多种。而在20世纪初及中叶,冶金获得了特别迅速的发展。现在元素周期表中有92种是金属元素,而具有工业意义的元素有75种。对于这些金属元素,各国有不同的分类方法。有的分为铁金属和非铁金属两大类,前者系指铁及其合金;后者则指除了铁及其合金以外的金属元素。有的分为黑色金属和有色金属两大类,而有色金属则是指除铁、铬、锰3种金属以外的所有金属。

铁及其合金就其生产规模和其利用数量占金属中的主导地位。它们的产量占全世界金属产量的90%以上。铁及其合金主要应用于国民经济的各个部门,不仅是因为铁的资源丰富,钢铁的价格比较低廉,而且具有作为工程材料的良好加工性能及机械性能。在人类社会的发展史上,曾经出现了广泛使用铁制品的“铁器时代”,标志着生产力的大发展。时至今日,虽然出现了种类繁多的材料,但生铁和钢仍是用途最广,生产量最多的材料。所以人们长期以来把钢和钢材的产量、品种、质量作为衡量一个国家工业、农业、国防和科学现代化的重要标志之一。

金属是从矿石中提取的。作为提取金属的矿石主要成分是金属的氧化物及硫化物(少数卤化物)。从矿石提取金属及金属化合物的生产过程称为提取冶金(extractive metallurgy),在这类物质的生产过程中,离不开化学反应,所以又称为化学冶金(chemical metallurgy)。按提取金属工艺过程的不同,区分为火法冶金、湿法冶金及电冶金。后者包括电炉冶炼、熔盐及水溶液的电解。

从理论方面来说,火法冶金(pyrometallurgy)过程是物理化学原理在高温化学反应中的应用,湿法冶金(hydro-metallurgy)则是水溶液化学及电化学原理的应用。虽然冶金过程大体分为火法和湿法,但火法是主要的。因为大多数的金属主要是通过高温冶金反应取得的。即使某些采用湿法的有色金属提取中,也仍然要经过某些火法冶炼过程,如焙烧,作为原料的初步处理。这是因为火法冶金生产率高,流程短,设备简单及投资省,但却不利于处理成分结构复杂或贫矿。

矿石在进入冶炼过程之前,要经过矿石的处理,包括分级、均分、破碎、选矿、球团、烧结等。其中一些是属于物理-机械的处理,另一些则是物理化学的处理。在冶炼中则主要是通过还原熔炼获得粗金属,而后再通过氧化熔炼,以除去粗金属中的有害杂质,同时要求能取得所谓无废物的工艺,以保证物质的有效利用,提取矿石中的有价金属及充分利用生产中伴生的废物。

因此,火法冶金过程包括焙烧、熔炼、精炼、蒸馏、离析等过程,其内进行的化学反应则有热分解、还原、氧化、硫化、卤化、蒸馏等。

钢铁冶金多采用火法过程,一般分为3个工序:

(1) 炼铁:从矿石或精矿中提取粗金属,主要是用焦炭作燃料及还原剂,在高炉内的还原条件下,矿石被还原得到粗金属——生铁,其中溶解有来自还原剂中的碳(4%~5%)及矿石、脉石中的杂质,如硅、锰、硫、磷等元素。

(2) 炼钢:将生铁中过多的元素(C、Si、Mn)及杂质(S、P)通过氧化作用及熔渣参与的化学反应去除,达到无害于钢种性能的限度,同时还要除去由氧化作用引入钢液中的氧(脱氧),并调整钢液的成分,最后把成分合格的钢液浇铸成钢锭或钢坯,便于轧制成材。

(3) 二次精炼:为了提高一般炼钢方法的生产率及钢液的质量(进一步降低杂质和气体的含量),而将炼钢过程的某些精炼工序转移到炉外盛钢桶或特殊反应炉中继续完成或深度完成。

上述的钢铁生产过程是复杂的多相反应,含有气、液、固三态的多种物质的相互作用,形成了十分复杂的冶金过程。其中既有物理过程,如蒸发、升华、熔化、凝固、溶解,以及热的传递、物质的扩散、流体的流动等;又伴随有化学反应,如焙烧、烧结、还原、氧化等。

因此,冶金和化学一样,是改变物质分子之间及分子内部原子之间的结合状态,产生新物质的科学。而冶金学是多种学科应用的结合,但物理化学是其基础,工程知识是其实现的手段。在冶金中,应用物理化学的原理和方法来研究冶金过程原理的科学称为冶金过程物理化学(physical chemistry of process metallurgy)或冶金过程理论。它研究从矿石转变成金属或其化合物产品的全部冶炼过程中的物理化学原理。

冶金过程物理化学的学科内容包括冶金过程热力学、冶金过程动力学及冶金熔体3部分。

冶金过程热力学(thermodynamics of process metallurgy)是利用化学热力学的原理研究冶金反应过程的可能性(方向)及反应达到平衡的条件,以及在该条件下反应物能达到的最大产出率,确定控制反应过程的参数(温度、压力、浓度及添加剂的选择)。

冶金过程动力学(kinetics of process metallurgy)是利用化学动力学的原理及物质、热能、动量传输的原理来研究冶金过程的速率和机理,确定反应过程速率的限制环节,从而得出控制或提高反应的速率,缩短冶炼时间,增加生产率的途径。

冶金熔体(metallurgical melt)是火法冶金反应中参加的具体物质,包括金属互溶的金属熔体、氧化物互溶的熔渣及硫化物互溶的熔锍(matte)等。它研究熔体的相平衡、结构及其物理和化学性质,而熔体的组分是反应的直接参加者,熔体的结构及性质则直接控制着反应的进行。

因此,冶金过程物理化学利用上述3方面的理论,对冶金过程中的反应进行热力学及动力学的分析。它在改进现有的冶金工艺,提高产品质量,扩大品种,增加产量,以及探索新的冶金流程,促进冶金的发展起了重大的推进作用。

冶金过程物理化学的发展是从火法冶金,特别是从炼钢热力学开始的,现在已经有了很大的发展,从钢铁冶炼扩展到有色金属冶炼及金属材料领域中。特别是国际冶金过程物理化学会议的定期召开,对本学科的发展起了促进和推动的作用。其中美国的奇普曼(J. Chipman)、埃利奥特(J. F. Elliott),德国的辛克(H. Schenck)、瓦格纳(Carl Wagner),以及其他国家的冶金学家,如埃林汉(H. J. Ellingham)、理查森(F. D. Richardson)、达肯(L. S. Darken)、希尔德布德(J. H. Hildebrand)、沙马林(A. M. Самарин)、易新(O. A. Есин)等都

做出了重大的贡献。例如,在冶金热力学中引入了活度的概念及其应用,测定了绝大多数高温热力学的数据,建立了金属熔体及熔渣的结构模型,引入及发展了新相形核理论及传输原理,发展了宏观动力学,加深了冶金过程动力学的研究范围等。此外,冶金热力学数据库的建立,计算相图的出现,冶金热力学进入了运用计算机,运用近代测试方法,深化研究的新领域。

在提取冶金中开设这门课程,主要是介绍钢铁冶金的物理化学原理及对主要的有关冶金反应进行热力学及动力学的分析,为钢铁冶金学等课程奠定冶金工艺的基础理论,以及有效地提高学生今后进行高层次学习的理论水平。

1 冶金热力学基础

热力学三大定律,特别是热力学第二定律是冶金热力学的基础。它研究冶金反应在一定条件下进行的可能性、方向及限度,进而能够控制或创造一定条件,使之达到人们所要求的方向及其进行的程度(最大产率)。

化学反应的吉布斯自由能变化(ΔG)是判断反应在恒温、恒压下能否自发进行的依据。对于任一冶金反应,其吉布斯自由能的变化可表示为

$$G = G_{(\text{产})} - G_{(\text{反})}$$

即它等于反应产物与反应物的吉布斯自由能的差值。 $\Delta G < 0$,反应能自发正向进行; $\Delta G > 0$,反应逆向进行; $\Delta G = 0$,反应达到平衡。因此, ΔG 的负值是反应正向进行的驱动力。此负值愈大,则该反应正向进行的趋势也愈大。化学反应的热力学性质,如温度、压力及活度等条件能改变反应的吉布斯自由能变化的特征,从而使反应向希求的方向进行。利用反应的标准吉布斯自由能变化(ΔG^\ominus)可得出反应的平衡常数(K^\ominus),它是反应达到平衡时,温度、压力、活度之间的数学关系式。由此可计算出一定条件下反应在平衡态时产物的浓度或反应的最大转化率(反应物在某时刻已反应了的分数)。

本章阐述反应的吉布斯自由能变化(ΔG)、标准吉布斯自由能变化(ΔG^\ominus)、平衡常数(K^\ominus)及与此有关的溶液中活度的计算方法和实验方法,为钢铁冶金反应的热力学分析奠定理论基础。

1.1 化学反应的标准吉布斯自由能变化及平衡常数

1.1.1 理想气体的吉布斯自由能变化

理想气体的吉布斯自由能变化的基本式为

$$dG = Vdp' - SdT \quad (1-1)$$

式中 G ——吉布斯自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;

V ——体积, m^3 ;

p' ——气体的压力, Pa ;

S ——熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

T ——温度, K 。

由上式可进一步导出吉布斯自由能偏微商的两个重要的公式

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial p')_T &= V \\ (\partial G / \partial T)_p &= -S \end{aligned} \quad (1-2)$$

即在恒温下,吉布斯自由能对压力的偏微商等于气体的体积;而在恒压下,吉布斯自由能对温度的偏微商等于气体熵的负值。

又在恒温下,即 $dT = 0$ 时,由式(1-1)可得

$$dG = Vdp' \quad (1-3)$$

将由理想气体状态方程得出的 $V = RT/p'$ 代入式(1-3),可得 $dG = RTdp'/p' = RT\ln p'$ 。

将上式积分,下限是标准态(p^\ominus),上限是给定的状态(p'):

$$\int_{G^\ominus}^G dG = \int_{p^\ominus}^{p'} RT \ln p'$$

得
$$G = G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p'}{p^\ominus} \right) = G^\ominus + RT \ln p \quad (1-4)$$

而
$$p = p' / p^\ominus$$

式中 G, G^\ominus ——分别为气体在温度 T 及压力 p', p^\ominus 的吉布斯自由能和标准吉布斯自由能(即 1mol 气体在 100kPa 及温度 T 的吉布斯自由能);

p^\ominus ——标准态压力, 100kPa。

上式中, $p = p' / p^\ominus$, 称为量纲一的压力。因此,在利用上式时,要注意对数符号后的量均需除以其单位(p^\ominus),化作纯数,而 $p = (p' / p^\ominus)$ 等于以“atm”(大气压)计算的数值。

根据理想混合气体的道尔顿分压定律,并利用式(1-4),理想混合气体中任一组成气体 B 的吉布斯自由能则可表示为:

$$G_B = G_B^\ominus + RT \ln p_B \quad (1-5)$$

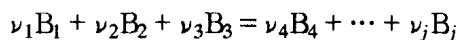
式中 p_B ——混合气体中组分 B 的量纲一的分压, $p_B = p'_B / p^\ominus$;

p'_B ——组分 B 的分压, Pa。

注意:上列诸式仅适用于温度较高,而压力不高的冶金反应中的气体。对于高压、低温的气体,应在式中以气体的逸度 f 代替压力 p 。

1.1.2 化学反应的等温方程式

对于气体 B_1, B_2, \dots 等的化学反应:



利用式(1-5),可得出其吉布斯自由能变化(ΔG):

$$\sum \nu_B G_B = \sum \nu_B G_B^\ominus + RT \sum \nu_B \ln p_B \quad (1-6)$$

式中 ν_B ——参加反应的气体物质的化学计量数,对于反应物取负号,生成物取正号;

p_B ——气体物质的量纲一的分压。

式(1-6)可简写成
$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \sum \ln p_B^{\nu_B}$$

由于分压的对数和等于分压积的对数,并采用乘积的符号: $\prod_{B=1}^n p_B = p_{B_1} p_{B_2} \dots p_{B_n}$, 则

上式可写成
$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \prod_B p_B^{\nu_B} \quad (1-7)$$

式中 ΔG^\ominus ——各气体压力的量纲为一时反应的标准吉布斯自由能变化。

当反应处于平衡态时,其 $\Delta G = 0$,则由上式可得

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \prod_B p_B^{\nu_B} \quad (1-8)$$

上式右边对数符号后的乘积用 K 表示,称之为反应的平衡常数,即 $K = \prod_B p_B^{\nu_B}$

而式(1-8)改写成
$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

或
$$K = e^{-\Delta G^\ominus / (RT)} \quad (1-9)$$

对于一定的化学反应, ΔG^\ominus 仅是温度的函数, 所以 K 也仅与温度有关。如参加反应的各种物质溶解于溶液中, 则按上述原理, 可得出用各物质的活度 a_B 表示的 ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (1-10)$$

式中 ΔG^\ominus ——各物质的活度为 1 时反应的标准吉布斯自由能变化。

式(1-7)和式(1-10)均称为化学反应的等温方程, 它表示化学反应按化学计量方程式从左向右每单位反应进度的吉布斯自由能变化:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum \nu_B G_B = \Delta_r G_m \quad (1-11)$$

式中 ξ ——化学反应的进度, mol。

故以下化学反应的热力学变化符号均注以下标 m , 如 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, 等, 其单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 。

上述的平衡常数是用量纲一的压力或活度表示的, 是个量纲一的量, 在标准状态规定之后, 它仅是温度的函数, 而称之为标准平衡常数, 可用 K^\ominus 表示(也可写成 K_p^\ominus 或 K_a^\ominus)。

上述的等温方程中, 右边的第 2 项 $RT \ln \prod_B p_B^{\nu_B}$ 或 $RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$ 分别称为压力商或活度商, 它们的值使反应的 $\Delta_r G_m < 0$ 时, 反应能正向进行; $\Delta_r G_m = 0$ 时, 反应达到平衡, 此时的温度即为反应在非标准态下的平衡温度。因此, 改变压力商或活度商常是冶金中采用的实现反应的手段。

$\Delta_r G_m$ 是决定恒温、恒压下反应方向的物理量, 而由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算的 K^\ominus 却是决定反应在该温度能够完成的最大产率或反应的平衡浓度的物理量。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值愈负, 则 K^\ominus 值愈大, 反应正向进行得很完全; 反之, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的正值愈大, K^\ominus 值就愈小, 反应进行得愈不完全, 或甚至不能进行。当反应的 $|\Delta_r G_m^\ominus|$ 很大时, 例如, $40 \sim 50 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的正、负号也就基本上决定了 $\Delta_r G_m$ 的正、负号, 而可大略地估计反应的方向。但是, 判断高温反应的可能性, 一般还是应该用 $\Delta_r G_m$, 而不用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

如前所述, 对于一定的化学反应, $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 是温度的函数。它们的温度关系式可用等压方程表出。利用 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + T(\partial \Delta_r G_m^\ominus / \partial T)_p$ (Gibbs-Helmholtz 式)可导出下列式子:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus / T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \quad (1-12)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (1-13)$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ ——反应的标准焓变量, $J \cdot mol^{-1}$ 。

上式称为范特霍夫方程式或等压方程。它可确定温度对平衡移动的影响:

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$ (吸热反应) 时, $\partial \ln K^\ominus / \partial T > 0$, K^\ominus 随温度的上升而增大, 即平衡向吸热方面移动;

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ (放热反应) 时, $\partial \ln K^\ominus / \partial T < 0$, K^\ominus 值随温度的上升而减小, 即平衡向相反方向, 亦即向吸热方面移动;

$\Delta_r H_m^\ominus = 0$ (无热交换的反应体系) 时, $\partial \ln K^\ominus / \partial T = 0$, K^\ominus 与温度无关即温度不能改变平衡状态。

因此, 通过反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的特性, 可确定温度对反应限度 (K^\ominus) 的影响——提高温度, 平衡都向吸热方面移动。

此外, 利用等压方程还可导出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 的温度关系式。

1.1.3 标准生成吉布斯自由能 ($\Delta_f G_m^\ominus$) 的温度关系式

化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus(B)$, 可由其形成反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求出, 其导出如下。

1.1.3.1 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的多项式

有两种导出法:

(1) 由 Gibbs-Helmholtz 方程导出:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right) &= -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} dT \\ \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} &= -\int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} dT \end{aligned} \quad (1)$$

按 Kirchhoff 定律

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r H_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_{p,m}$$

式中 $\Delta C_{p,m}$ ——化学反应生成物热容与反应物热容的差值。

而 $C_{p,m} = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T + a_{-2} \times 10^5 T^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

积分上式后得 $\Delta_r H_m^\ominus = \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + (\Delta a_1 \times 10^{-3} / 2) T^2 + \dots$ (2)

将式(2)代入式(1), 积分后得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta H_0 - \Delta a_0 T \ln T - (\Delta a_1 \times 10^{-3} / 2) T^2 - (\Delta a_{-2} \times 10^5) T^{-1} - \dots - IT \quad (1-14)$$

式中 ΔH_0 ——积分常数, 可由 $T = 298\text{K}$ 及 $\Delta H^\ominus(298\text{K})$ 求得;

I ——积分常数, 可由 $T = 298\text{K}$ 及 $\Delta G^\ominus(298\text{K})$ 求得。

(2) 由吉布斯自由能的定义: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 导出

由于 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT$ $\Delta_r S_m^\ominus = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT$

得 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT - T \left[\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT \right]$

或 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) - T \int_{298}^T \frac{1}{T^2} dT \int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT$ (1-15)

上式右边第 3 项为前式中 $\int_{298}^T \Delta C_{p,m} dT$ 及 $T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT$ 两项, 利用分部积分公式得出的

二重积分项。即利用 $\int u dv = uv - \int v du$, 而设 $u = -1/T$, 则 $du = dT/T^2$, $v = \int \Delta C_{p,m} dT$, 则 $dv = \Delta C_{p,m} dT$, 即可得。

再代入 $\Delta C_{p,m}$ 之式, 即可简化为

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_{-2} M_{-2}) \quad (1-16)$$

式中 $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$, $M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298)^2 \times 10^{-3}$, $M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2 \times 10^5$ 。