

966485

GAODENG TG142
4443

ZHUANKE

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU



高等专科学校教学用书

钢铁冶金过程理论

冶金工业出版社

高等专科学校教学用书

钢铁冶金过程理论

重庆钢铁高等专科学校 黄希祐 编

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

高等专科学校教学用书

钢铁冶金过程理论

重庆钢铁高等专科学校 黄希祐 编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑店北巷 39 号)

新华书店总店科技发行所发行

航空工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 19.75 字数 470 千字

1993 年 6 月第一版 1993 年 6 月第一次印刷

印数 00,001~3,000 册

ISBN 7-5024-1148-8

TF·272(课) 定价 5.15 元

前 言

“钢铁冶金过程理论”是钢铁冶金专业主要的技术基础课程。它不仅有利于学生在此课程之后学习炼铁、炼钢等专业课，而且能培养学生从热力学和动力学两方面全面分析、计算冶金过程的能力，深化对冶金反应的认识，对今后的工作和学习将产生深远的影响。本书结合工程专科的特点，重视教材的针对性和实用性，对教材中的重点及难点，力求比本科同类教材有更多更详细的阐述，选用的例题和习题更具典型性及适用性，以加深学生对基本理论的理解和基本公式的应用。每章之后还以提纲挈领的方式编写了小结，以利于学生学习。

本书初稿完成后召开了审稿会。参加审稿的有重庆大学魏庆成，本溪冶金高等专科学校孙培林，成都无缝钢管厂职工大学彭哲清，重庆钢铁高等专科学校余金全、韩明荣等。他们认真地审阅了本书的初稿，提出了宝贵的修改意见，在此表示衷心的感谢。

由于编写时间紧迫及编者水平所限，对本书存在的缺点和不足之处，敬请读者批评指正。

作者

1991年10月

CA 581-4

目 录

绪言	(1)
1 冶金热力学基础	(4)
1.1 化学反应的吉布斯自由能变量及平衡常数	(4)
1.2 氧化物的标准生成吉布斯自由能—温度图	(13)
1.3 溶液	(19)
1.4 活度的测定法	(30)
1.5 多元系溶液组分活度的相互作用系数	(39)
1.6 标准溶解吉布斯自由能及有溶液参加的反应 $\Delta G^\ominus$ 的计算	(45)
总结	(54)
习题	(57)
2 冶金动力学基础	(60)
2.1 化学反应的速率	(60)
2.2 吸附化学反应的速率	(66)
2.3 扩散传质及对流传质	(69)
2.4 多相化学反应的动力学模型	(78)
2.5 新相核生成的动力学原理	(86)
总结	(90)
习题	(92)
3 金属熔体及冶金炉渣	(94)
3.1 熔铁及其合金的结构	(94)
3.2 溶解于铁中元素存在的形式	(97)
3.3 液体铁合金的物理性质	(99)
3.4 炉渣的组成及作用	(106)
3.5 钢铁冶金的主要二元渣系相图	(107)
3.6 三元渣系相图	(114)
3.7 熔渣的结构理论	(130)
3.8 熔渣的化学性质	(137)
3.9 熔渣的热力学性质	(139)
3.10 熔渣的物理性质	(148)
总结	(159)
习题	(164)
4 气体与凝聚相间的反应	(167)
4.1 化合物的分解	(167)
4.2 燃料的燃烧反应	(180)
4.3 固体金属氧化的动力学	(187)
4.4 固体氧化物间接还原的热力学	(192)
4.5 固体氧化物间接还原的动力学	(196)
4.6 固体氧化物的直接还原	(202)
4.7 铁的渗碳反应及生铁的含碳量	(209)

4.8 金属的热还原	(213)
总结	(216)
习题	(222)
5 气体与金属熔体、熔渣的反应	(224)
5.1 气体在金属中溶解的热力学	(224)
5.2 金属液中气体溶解及排出的动力学	(229)
5.3 气体在熔渣中的反应	(232)
5.4 真空中金属液中气体的反应	(237)
总结	(240)
习题	(242)
6 金属液-熔渣间的氧化-还原反应	(243)
6.1 熔渣内氧化物还原的反应	(243)
6.2 钢液中元素氧化精炼的热力学及动力学原理	(248)
6.3 脱碳反应	(254)
6.4 硅、锰、铬、钒、铌等的氧化反应	(262)
6.5 脱磷反应	(268)
6.6 脱硫反应	(272)
6.7 脱氧反应	(282)
总结	(290)
习题	(295)
附录1 化合物的标准生成吉布斯自由能表	(297)
附录2 物理量的单位及国际制-厘米克秒制的转换关系	(306)
附录3 习题答案	(307)
主要参考书目	(308)

绪 言

金属元素占周期表中元素的 75%，它们表现的三大特征是光亮的金属光泽，极高的导热、导电性及良好的延展加工性。大多数金属在自然界中以氧化物状态存在于矿石中。矿石是各种氧化物，有时是碳酸盐、硫化物及其他化合物的混合体。

从矿石提取金属或其化合物的生产过程称为提取冶金学或简称冶金学 (metallurgy)。由于这些生产过程伴有化学反应，所以又称为化学冶金学 (Chemical metallurgy)。它是利用火法冶炼、湿法冶金或电冶金的原理、流程、工艺、设备进行冶炼的，所以又称为过程冶金学 (process metallurgy)。

冶金学按照提取金属种类的不同，又分为钢铁冶金学及有色冶金学。前者系指生铁及钢的冶炼，后者系指铁及其合金以外金属的冶炼。

钢铁工业是生产生铁、钢、钢材、铁合金的工业，是世界所有工业化国家的基础工业之一。人们通常把钢产量或人平均钢产量作为衡量各国经济实力的一项重要指标。这是因为铁的资源丰富，钢铁的价格低廉，而且具有作为工程材料的种种优良性能，所以在人类生产及生活中起着极为重要的作用。在人类社会的发展史上，曾经出现过广泛使用铁制品的“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、生产量最多的物质，广泛作为建筑物、设备、机器、工具等的构成材料。

钢铁冶金是将铁矿石经过一系列物理化学变化转变成各种形态的钢铁材料的原料——钢锭或钢坯。以矿石为基本原料的钢铁冶金的生产过程可大致分为三段。

1. 炼铁 以铁矿石作为主要原料，高炉作为熔炼的主要设备。但为了提高冶炼设备的生产率及降低冶炼中能量的消耗，矿石需要预先进行选矿处理：把它破碎到小于 1mm 的粒度，再用选矿方法把有价值的矿物和脉石分离，同时为了便于顺利冶炼及防止选矿的产物以炉尘形式为炉气带出炉外，利用造块法把粉料制成烧结矿或球团矿。

烧结矿及部分矿石与焦炭、熔剂（石灰石）从高炉顶部装入，从高炉下部风口鼓入加热到 1000~1300K 的热空气。焦炭在风口附近燃烧，获得高温的 $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ 还原气体。这种上升的热煤气加热下降的固体料，达到一定温度时，炉料中的复杂化合物开始分解，氧化铁逐渐被还原。还原的铁经过渗碳及熔化，并吸收磷、硫及部分还原的硅、锰等，形成含有 4~4.6% C 的生铁，聚集于高炉下部的炉缸内，其上面形成熔渣。因此，在高炉内除风口附近的较小区外均是还原气氛，氧化铁及磷酸盐比较完全地被还原，氧化锰、二氧化硅等则部分还原，而 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 等实际上不能还原。生铁主要用来炼钢，小部分用于生产铸件。

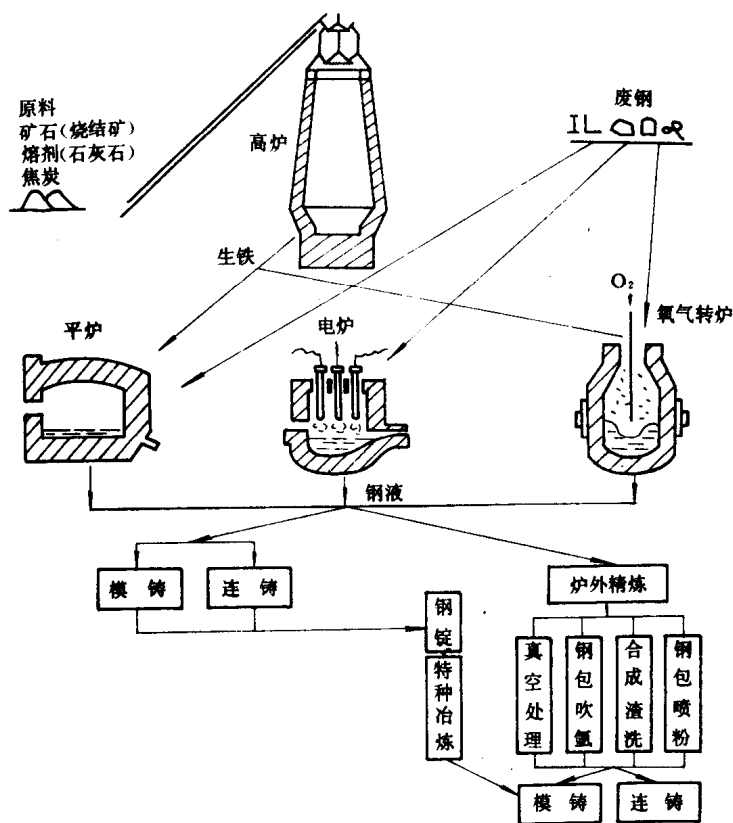
2. 炼钢 生铁熔炼成钢在于氧化其中的碳、硅、锰、磷及其他杂质，硫进入炉渣，将铁合金加入金属熔体脱氧及合金化。在转炉、平炉、电炉内进行钢的冶炼。这些炼钢炉内存在着氧化气体及氧化铁含量高的熔渣，能使金属炉料的杂质氧化而除去。加热及熔化炉料（生铁及废钢）的热能，转炉是来自硅、锰、碳、铁的氧化，平炉来自燃料的燃烧，电炉来自电能（焦耳）热的供给。金属炉料的铁及其他成分氧化，石灰溶解，在钢液表面上形成熔渣层。炉子的生产率及所炼钢的质量主要决定于适合成分的均匀熔渣的形成及熔池

的加热状态。

为了除去钢液的氧（脱氧）及使钢液合金化，需要向钢液中加入铁合金形式的脱氧剂如硅铁、锰铁及金属铝等。这些铁合金是在高炉及特殊铁合金冶炼炉内还原矿石或精矿炼制的。它们是利用固体碳及某些金属如硅、铝等作还原剂。

3. 特殊精炼 为了得到含硫、磷、氧、氮、氢量很低及不含某些有害的有色金属的优质钢，某些特殊钢都经过辅助的炉外处理（钢包内合成渣处理，真空熔炼及浇注，吹入惰性气体及喷粉料）或在特殊电炉内重熔。成品钢液利用钢锭模或连铸机分别浇注成优质钢锭或钢坯。

绪图示出近代钢铁生产的流程。



绪图 钢铁生产流程

上述生产生铁、钢及铁合金的生产过程包括物质的物理变化，如熔化、溶解、挥发、结晶、晶型转变、物质的流动及热的传输等，以及化学反应，如化合物的分解（焙烧）及还原、元素的氧化等。这些物理化学变化构成了提取冶金学的基础，而成为冶金过程理论或冶金物理化学研究的内容。它是利用物理化学的原理及方法来研究高温冶金过程的物理化学原理，与冶金热工基础及金属学构成了冶金工程的三大理论基础课程。

冶金过程理论主要包括冶金过程热力学、冶金过程动力学及冶金熔体三个部分。冶金热力学阐明各种冶金反应的原理，确定反应进行的方向，提供获得反应产物最大产率的途

径或最佳参数的选择。冶金动力学研究伴有物质及能量传输的化学反应的速率及机理，确定反应过程速率的限制环节，从而得出提高反应过程的强度，缩短冶炼时间的措施。冶金熔体则是研究金属熔体和熔渣的结构及其物化性质，它们是冶金反应过程热力学及动力学的影响因素。

因此，冶金过程理论在发展冶金技术，探索新流程及改进现有的冶金工艺，促进冶金工业的发展上起着重要的作用。

物理化学原理应用于提取冶金是在本世纪的 10~20 年代开始的。提取冶金学从技艺逐步发展为应用科学，冶金过程理论的研究起了重要的作用。现在冶金过程理论已发展成为一门学科。在提取冶金专业中开设这门课程，讲授与冶金过程有关的冶金物理化学原理是为本专业学生奠定冶金工艺的理论基础及有效地提高学生今后进行高层次学习的基础理论水平。

1 冶金热力学基础

热力学分析是研究任一冶金过程的第一步，它能确定给定条件下过程的方向、相的平衡成分以及外界因素对平衡态的影响，从而确定反应产物的最大产率。

吉布斯自由能 (G) 是热力学函数之一，用以判断恒温、恒压下冶金过程或反应的方向及平衡态的依据。对于任一冶金反应，吉布斯自由能的变量可表示为

$$\Delta G = G_{\text{产}} - G_{\text{反}}$$

即反应产物的吉布斯自由能减去反应物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，即反应正向进行的速率和逆向进行的速率达到相等的状态。因此， ΔG 的负值是反应正向进行的驱动力，此负值愈大，则该反应的驱动力就愈大，而其进行的趋势也愈大。两个同类型的反应， ΔG 负值最大的最先进行。反应的平衡态则是由标准吉布斯自由能变量得出的平衡常数确定。

因此，为对任一反应进行热力学的分析，首先要能计算出反应的吉布斯自由能变量。纯物质的吉布斯自由能与物质的化学本性及其所处的温度、压力有关，而溶解的物质则还与溶液的性质及组成有关。因此，需要了解溶液的热力学性质（溶液组分的活度）。

本章主要讲述冶金反应的吉布斯自由能变量及化学平衡常数，以及为此计算所需的溶液组分活度的有关内容。

1.1 化学反应的吉布斯自由能变量及平衡常数

1.1.1 理想气体的吉布斯自由能变量

理想气体吉布斯自由能的微分式为

$$dG = Vdp - SdT$$

式中 G ——吉布斯自由能，J/mol；

V ——摩尔体积， m^3/mol ；

p ——无量纲压力， $p = p'/p^\ominus$ ，而 p' 是气体的压力，Pa； $p^\ominus = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；

S ——摩尔熵，J/(mol·K)；

T ——温度，K。

在温度一定的条件下，即 $dT=0$ 时， $dG = Vdp$ 。将理想气体的状态方程： $pV = RT$ 代入此式，可得

$$dG = RTdp/p = RTd\ln p$$

再在一定温度 T 及无量纲压力 p_1 和 p_2 的状态之间积分上式

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} RTd\ln p$$

得

$$G_2 - G_1 = RT \ln (p_2/p_1)$$

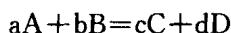
如取 $p_1 = p'/p^\ominus = p^\ominus/p^\ominus = 1$ 作为标准状态，则 $G_1 = G^\ominus$ ，称为标准吉布斯自由能，此乃是气体的压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1atm) 的吉布斯自由能。 $p_2 = p'_2/p^\ominus$ 为任意状态的无量纲压力，如用 p 表示，而其相应的吉布斯自由能用 G 表示时，则可得出下式

$$G = G^{\ominus} + RT \ln p \quad (1-1)$$

注意, 上式中 $p = p'/p^{\ominus}$, p' ——气体的压力, Pa; $p^{\ominus} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。因此, 利用上式时, 需知对数符号后的数没有量纲, 是无量纲化了的压力, 而 p 等于以《atm》计算的数值。

1.1.2 化学反应的吉布斯自由能变量及平衡常数

对于无量纲分压分别为 p_A 、 p_B 、 p_C 、 p_D 的气体物质的均相系反应



其吉布斯自由能变量是反应产物的吉布斯自由能之和减去反应物的吉布斯自由能之和的差值, 即

$$\Delta G = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \quad (I)$$

式中 a 、 b 、 c 、 d ——参加反应的气体物质的化学计量数, mol;

G_A 、 G_B 、 G_C 、 G_D ——各气体物质的吉布斯自由能, J/mol;

当上反应各气体物质处于标准态, 即压力各为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的状态时, 反应的标准吉布斯自由能变量为

$$\Delta G^{\ominus} = (cG_C^{\ominus} + dG_D^{\ominus}) - (aG_A^{\ominus} + bG_B^{\ominus}) \quad (II)$$

式中 $G_A^{\ominus}$ 、 $G_B^{\ominus}$ 、 $G_C^{\ominus}$ 、 $G_D^{\ominus}$ ——各气体物质的标准吉布斯自由能, J/mol。

从式 (I) 减去式 (II), 整理后, 得

$$\Delta G - \Delta G^{\ominus} = c(G_C - G_C^{\ominus}) + d(G_D - G_D^{\ominus}) - a(G_A - G_A^{\ominus}) - b(G_B - G_B^{\ominus}) \quad (III)$$

利用式 (1-1) 的关系, 可得 $c(G_C - G_C^{\ominus}) = cRT \ln p_C = RT \ln p_C^c$, $d(G_D - G_D^{\ominus}) = dRT \ln p_D = RT \ln p_D^d$ ……等式, 代之入式 (III), 得

$$\Delta G - \Delta G^{\ominus} = RT \ln [(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)]$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln [(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)]$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln J_p \quad (IV)$$

如果参加反应的物质是溶液中的组分, 则可用组分的活度来代替无量纲分压, 而利用上述相同处理法可得出相应的式子:

$$\Delta G - \Delta G^{\ominus} = RT \ln [(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)]$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln [(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)]$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln J_a \quad (V)$$

式中 a_C 、 a_D 、 a_A 、 a_B ——各组分的活度;

J_p 、 J_a ——相应称为反应的无量纲压力商及活度商;

$\Delta G^{\ominus}$ ——标准吉布斯自由能变量, 对于式 (IV), 它是参加反应各气体物质的压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的值; 对于式 (V), 它是各组分的活度为 1 的值。

如反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 则由式 (IV) 及式 (V) 分别得

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln [(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)] = -RT \ln K_p \quad (1-2)$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln [(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)] = -RT \ln K_a \quad (1-3)$$

上列式中, $(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)$ 及 $(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)$ 是平衡时的值, 可分别用平衡常数 K_p 及 K_a 或同样均用 K 表示。因为 $\Delta G^{\ominus}$ 仅是温度的函数, 所以 K 也仅与温度有关。将上列关系

式应用于式 (N) 及式 (V), 可分别得出:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln J_p \quad (1-4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln J_a \quad (1-5)$$

上列方程称为反应的等温方程, 在恒定的温度及压力下, 它由一个固定项 ($\Delta G^\ominus$ 或 $-RT \ln K$) 和一个可变项 (J_p 或 J_a , 代表非平衡条件下的无量纲分压比或活度比) 组成。它表示一化学反应按化学计量数在恒温、恒压下从左向右发生了一单位反应的吉布斯自由能的变量。其值视温度和 J_p 或 J_a 的不同, 可以在很大的范围内变化。当初始条件的 J_p 或 J_a 使 $\Delta G < 0$ 时, 反应能正向进行, $\Delta G = 0$ 时, 反应达到平衡, 此时的温度即为反应的平衡温度。

因此, ΔG 是决定反应方向的物理量, 而由 $\Delta G^\ominus$ 计算的 K 却是反应在该温度下能够完成的限度的量。 $\Delta G^\ominus$ 值愈负, 则 K 值愈大, 反应正向进行得很完全; 反之, $\Delta G^\ominus$ 的正值愈大, K 值就愈小, 反应进行得不完全, 或甚至不能进行。

1.1.3 标准吉布斯自由能变量及平衡常数的温度关系式

标准吉布斯自由能是温度的函数, 而反应的 $\Delta G^\ominus$ 及 K 与温度的关系可用等压方程表出。

利用 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$ 及 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus + T (\partial \Delta G^\ominus / \partial T)_p$ (吉布斯-亥姆霍兹式) 可导出下列式子

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H^\ominus}{T} \quad (1-6)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (1-7)$$

式中 $\Delta H^\ominus$ —— 反应的标准焓变量。

上式称为范特霍夫方程或等压方程, 它在处理化学平衡问题上是很重要的公式, 有下列用途。

(1) 确定温度对平衡的影响:

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

$\Delta H^\ominus < 0$ (放热反应) 时, $\partial \ln K / \partial T < 0$, K 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;

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

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

(2) 导出 $\Delta G^\ominus$ 及 K 的温度关系式, 这里有两种处理法:

1) $\Delta H^\ominus$ 与温度无关, 而视为常数。对式 (1-7) 在 $T-T_1$ 内进行积分, 可得

$$\ln K = -\Delta H^\ominus / RT + (\Delta H^\ominus / RT_1 + \ln K_1)$$

式中 K, K_1 —— 分别为温度 T, T_1 的平衡常数。

当假定 T_1 的 K_1 是已知的时, 则上式可改写成

$$\ln K = A/T + B \quad (1-8)$$

式中 $A = -\Delta H^\ominus / R, B = \Delta H^\ominus / RT_1 + \ln K_1$

$\ln K$ 或 $\lg K$ 与 $1/T$ 成直线关系, 由直线的斜率可求出 $\Delta H^\ominus$ 。此外, 当分别设在 T_1 、 T_2 两温度的平衡常数为 K_1 、 K_2 时, 则可得

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \Delta H^\ominus / R(1/T_1 - 1/T_2)$$

因此, 又可由两个温度的平衡常数测定值求出反应的 $\Delta H^\ominus$ 。

将式 (1-8) 代入式 (1-2) 或式 (1-3) 中, 可得出 $\Delta G^\ominus$ 的温度式

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus &= -RT \ln K = -RT(A/T + B) \\ &= -RA - RBT \\ &= a - bT\end{aligned}\quad (1-9)$$

式中 $a = -RA$; $b = RB$

式 (1-9) 称为 $\Delta G^\ominus$ 的二项式, 它表示 $\Delta G^\ominus$ 的直线式外推到绝对零度 (0K) 时的值可大致相当于 $\Delta H^\ominus$, 而其斜率可视为反应的熵变量: $\Delta S^\ominus$ (由 $\Delta G^\ominus$ 的微分式可得 $(\partial \Delta G^\ominus / \partial T)_p = -\Delta S^\ominus$)。因而式 (1-9) 又可表示为

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (1-9')$$

2) $\Delta H^\ominus$ 随温度改变, 这时

$$\Delta H^\ominus = \int \Delta c_p dT = \Delta H_0^\ominus + \Delta a_0 T + (\Delta a_1/2) \times 10^{-3} T^2 + \dots$$

式中 $c_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T + a_2 \times 10^5 T^{-2}$, 参加反应的各物质的摩尔热容。

将上式代入式 (1-7), 积分后, 得

$$\ln K = -\Delta H_0^\ominus / RT + (\Delta a_0/R) \ln T + (\Delta a_1 \times 10^{-3}/2R) T + \dots I \quad (1-10)$$

$$\text{或} \quad \Delta G^\ominus = \Delta H_0^\ominus - \Delta a_0 T \ln T - (\Delta a_1 \times 10^{-3}/2) T^2 \dots IT \quad (1-10')$$

式中 $\Delta H_0^\ominus$ 、 I ——常数, 可由任意两温度的 $\Delta G^\ominus$ 求出。

式 (1-10) 为典型的公式, 可用于较宽的温度范围内。但也可将式 (1-10') 简化为 $\Delta G^\ominus = A + B \lg T + CT$, 式中 A 、 B 、 C 是常数。通常的简易计算可采用如式 (1-9) 的二项式。这种二项式可用回归分析法处理式 (1-10') 得出, 本书附录的化合物的标准生成吉布斯自由能即是利用这种方法得出的。

1.1.4 $\Delta G^\ominus$ 的求法

(1) 由测定反应的平衡常数求 $\Delta G^\ominus$ 法。利用前述式 (1-8), 以不同温度下测得的反应的 $\ln K$ 或 $\lg K$ 对该温度的倒数 $1/T$ 作图, 如图 1-1 所示。可由直线的斜率及截距分别得出较宽温度范围内的常数 A 及 B 。可采用图解法及回归分析法。

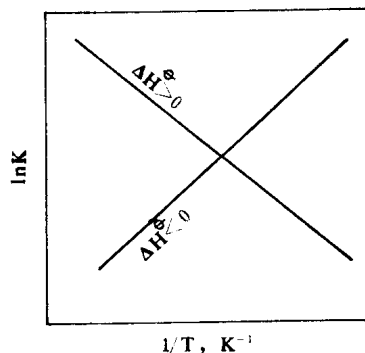


图 1-1 $\ln K - 1/T$ 的关系

【例题】 在不同温度下测得 FeO 为 CO 还原反应 ($\text{FeO}_{(s)} + \text{CO} = \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_2$)^① 的平衡常数如表 1-1。试用图解法及回归分析法计算此还原反应的平衡常数及标准吉布斯自由能变量的温度关系式。

表 1-1 还原反应的平衡常数测定值

温度 °C	1038	1092	1177	1224	1303
K	0.427	0.401	0.375	0.362	0.344

解 1) 图解法: 利用式 (1-8) 的关系可由各温度测定的反应平衡常数的 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图, 由直线的参数得到平衡常数的温度式。作图的数值如表 1-2 所示。

表 1-2 作图的数值表

温度, K	1311	1365	1450	1497	1576
$(1/T) \times 10^4$	7.63	7.33	6.90	6.68	6.35
$\lg K$	-0.370	-0.397	-0.426	-0.441	-0.464

以 $\lg K - (1/T) \times 10^4$ 坐标作图, 如图 1-2 所示, 得

$$\text{直线的斜率} = \frac{-0.385 - (-0.46)}{(7.5 - 6.5) \times 10^{-4}} = 750$$

故得

$$\lg K = 750/T + B$$

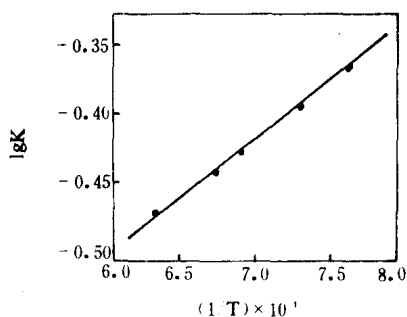


图 1-2 $\lg K - 1/T$ 关系图

将表 1-2 中各温度的 $\lg K$ 值代入上式求 B , 取平均值, $B = -0.94$, 因此, 平衡常数的温度式为

$$\lg K = 750/T - 0.94$$

反应的标准吉布斯自由能变量的温度式为

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -RT \ln K = -19.147T (750/T - 0.94) \\ &= -14360 + 18.0T \quad \text{J} \end{aligned}$$

2) 回归分析法。这是假定 n 个观测数据 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) …… (x_n, y_n) 的自变量

① 反应中物质存在的状态规定用下标 (s) 、 (l) 、 (g) 分别表示物质是固态、液态及气态, 明显的气态物质亦可不加标志。

2

x 与因变量 y 之间存在着近似直线的关系,但因观测数据绘出的点子常比较分散,因此其间可作无数根代表观测数据组的线性相关性的直线。但仅有一根直线相对 n 个观测数据是最合适的,而称之为回归直线。假定此直线的方程为 $y = Ax + B$, 则求 A 和 B 可采用最小二乘法,即要求上式中通过图中实测点子所作直线的纵坐标与各实验点子的纵坐标差值的平方和为最小:

$$\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 = Q_{\min}$$

利用求极值的方法,系数 A、B 的确定应满足下列两个方程:

$$\frac{\partial Q}{\partial B} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (Ax_i + B)] = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial A} = -2 \sum_{i=1}^n x_i [y_i - (Ax_i + B)] = 0$$

即

$$\sum_{i=1}^n (B + Ax_i - y_i) = 0, \text{ 或 } nB + \sum x_i A = \sum y_i$$

$$\sum_{i=1}^n (Bx_i + Ax_i^2 - x_i y_i) = 0, \text{ 或 } \sum x_i B + \sum x_i^2 A = \sum x_i y_i$$

解上方程组,并命 $\bar{x} = \sum x_i / n$, $\bar{y} = \sum y_i / n$, 则

$$A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}, B = \bar{y} - A\bar{x} \quad (1-11)$$

而相关系数:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1-12)$$

r 介于 0~1 之间,愈接近于 1,则变量间的相关程度就愈高。

对于本题,计算公式 $y = Ax + B$ 中的 $y = \lg K$, $x = 1/T$ 。 x_i 、 y_i 分别为各测定值的 $1/T$ 及 $\lg K$, 而 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 分别为它们的平均值。现将计算值列成表 1-3。

表 1-3 回归分析法的计算数值

$x_i \times 10^4$	y_i	$(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
7.63	-0.370	0.652	0.05	0.425×10^{-8}	2.5×10^{-3}	3.26×10^{-6}
7.33	-0.397	0.352	0.023	0.124×10^{-8}	0.529×10^{-3}	0.810×10^{-6}
6.90	-0.426	-0.078	-0.006	0.0061×10^{-8}	0.036×10^{-3}	0.047×10^{-6}
6.68	-0.441	-0.298	-0.021	0.089×10^{-8}	0.441×10^{-3}	0.626×10^{-6}
6.35	-0.464	-0.628	-0.044	0.394×10^{-8}	1.936×10^{-3}	2.76×10^{-6}
$\bar{x} =$ 6.978×10^{-4}	$\bar{y} =$ -0.420			$\sum (x_i - \bar{x})^2$ $= 1.038 \times 10^{-8}$	$\sum (y_i - \bar{y})^2$ $= 5.442 \times 10^{-3}$	$\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ $= 7.503 \times 10^{-6}$

$$A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{7.503 \times 10^{-6}}{1.038 \times 10^{-8}} = 723$$

$$B = \bar{y} - A\bar{x} = -0.420 - 723 \times 6.978 \times 10^{-4} = -0.925$$

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{7.503 \times 10^{-6}}{\sqrt{1.038 \times 5.442 \times 10^{-11}}} \approx 1$$

相关系数接近于 1, 表明变量之间的相关程度很高。故得

$$\lg K = 723/T - 0.93$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K = -19.147T (723/T - 0.93) \\ = -13843 + 17.81T \quad \text{J}$$

(2) 由热力学数据直接计算 $\Delta G^{\ominus}$ 的方法。可利用式 (1-10') 获得的方法由参加反应的物质的热容温度关系及相变温度、相变焓的数值来计算反应的 $\Delta G^{\ominus}$ 。但在冶金中多采用如式 (1-9') 所示的二项式表出的化合物的标准生成吉布斯自由能变量, 由下关系式来计算反应的 $\Delta G^{\ominus}$:

$$\Delta G^{\ominus} = \sum \nu_B \Delta_f G_{B(\text{产})}^{\ominus} - \sum \nu_B \Delta_f G_{B(\text{反})}^{\ominus} \quad (1-13)$$

式中 $\Delta_f G_{B(\text{产})}^{\ominus}$ 、 $\Delta_f G_{B(\text{反})}^{\ominus}$ ——分别为反应中产物化合物及反应物化合物的标准生成吉布斯自由能, J/mol;

ν_B ——参加反应的化合物的化学计量数, mol。

但反应中单质的 $\Delta_f G_B^{\ominus}$ 为零。本书附录 1 中列出了化合物的标准生成吉布斯自由能, 可资利用。

【例題】利用附录 1 的 $\Delta_f G_B^{\ominus}$ 值计算 $\text{FeO}_{(\text{s})}$ 为 CO 还原反应: $\text{FeO}_{(\text{s})} + \text{CO} = \text{Fe}_{(\text{s})} + \text{CO}_2$ 的 $\Delta G^{\ominus}$ 及 K 的温度关系式。

解 利用式 (1-13) 及附录 1 的表值, 可得

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta_f G_{\text{CO}_2}^{\ominus} - \Delta_f G_{\text{FeO}}^{\ominus} - \Delta_f G_{\text{CO}}^{\ominus} \\ = -394762 - 0.84T - (-264002 + 64.59T) - \\ (-112877 - 86.52T) \\ = -17883 + 21.09T$$

$$\lg K = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{19.147T} = \frac{17883}{19.147T} - \frac{21.09}{19.147} = \frac{934}{T} - 1.10$$

(3) 由电动势求 $\Delta G^{\ominus}$ 的方法。利用下列的固体电解质电池

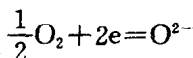
A. AO | 固体电解质 | B. BO

可以测定元素 A 还原某氧化物如 BO 反应 ($\text{BO} + \text{A} = \text{B} + \text{AO}$) 的标准吉布斯自由能变量或参加反应的氧化物的标准生成吉布斯自由能。常用的固体电解质是用 CaO 稳定的 ZrO_2 , 两极分别是 $\text{A} + \text{AO}$ 及 $\text{B} + \text{BO}$ 混合物反应形成的氧分压 ($\text{AO}_{(\text{s})} = \text{A}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, $\text{BO}_{(\text{s})} = \text{B}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) 构成的氧电极。如测 $\Delta_f G_{\text{BO}}^{\ominus}$ 时, $\text{B} + \text{BO}$ 是参比电极。含有 CaO (4~7.4%) 的固体 ZrO_2 具有与 CaF_2 相类似的晶型结构。因为 Ca^{2+} 和 Zr^{4+} 离子的价数不同, 用 CaO 去代替部分 ZrO_2 时, Ca^{2+} 带入的 O^{2-} 数只有 ZrO_2 的 O^{2-} 数的一半, 所以 ZrO_2 晶格中有较多的 O^{2-} 离子空位 (晶格上未为 O^{2-} 占据的结点)。在较高的温度下, 由氧分压较高的氧电极产生的 O^{2-} 离子能沿着这些空位向氧分压较低的氧电极迁移。

图 1-3 为此种固体电解质电池的示意图及其结构图。

设 $\text{B} + \text{BO}$ 电极的氧分压大于 $\text{A} + \text{AO}$ 电极的氧分压, 电极及电池的反应如下:

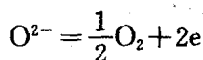
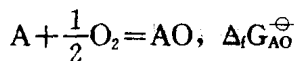
正极 (右) $\text{BO} = \text{B} + \frac{1}{2} \text{O}_2, -\Delta_f G_{\text{BO}}^{\ominus}$



即



负极 (左)



即



电池反应为 (I)、(II) 两式之和: $BO + A = AO + B, \Delta G^\ominus$

而

$$\Delta G^\ominus = \Delta_f G_{AO}^\ominus - \Delta_f G_{BO}^\ominus \quad (II)$$

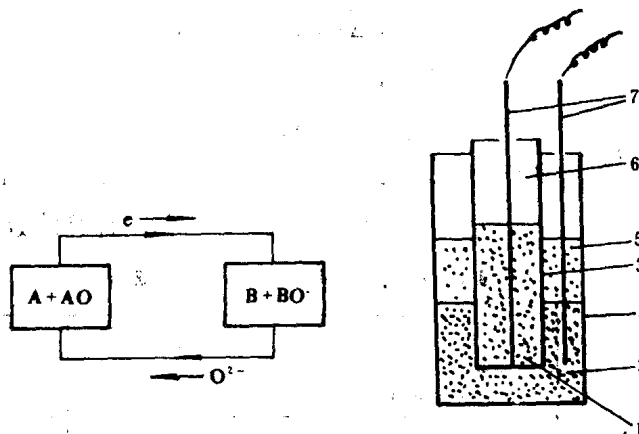


图 1-3 $ZrO_2 + (CaO)$ 固体电解质电池装置

1—B+BO 构成的氧电极; 2—A+AO 构成的氧电极; 3— ZrO_2 管;
4—刚玉管; 5—刚玉粉填料; 6—耐火纤维棉; 7—不锈钢导线

即正极的 O_2 吸收电子, 产生的 O^{2-} 在氧化学势的驱动下沿着固体电解质内的空位移动, 达到负极时, 放出电子, 转变为 O_2 , 而电子则沿外电路流至正极, 为正极的 O_2 所吸收, 形成 O^{2-} , 后者再沿电解质内的空位流动。

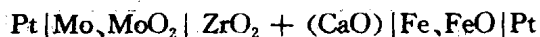
上述电池反应进行时, 两电极间的电压称为电池的电动势, 可用一方向相反但数值相同的电压来测定这种电动势 (对消法)。在这种可逆条件下, 电动势所作的电功等于上化学反应标准吉布斯自由能的减小: $W'_{\text{电}} = -\Delta G^\ominus$ 。而电功等于电池的电动势 E 与电量的乘积。电量等于 $nF(C)$, n 为反应时电子转移数, F 为法拉第常数 ($96500 \text{ J/V} \cdot \text{克当量}$), 故 $W'_{\text{电}} = nFE$ 。而 $\Delta G^\ominus = -nFE$ 。代入式 (II), 得

$$\Delta G^\ominus = \Delta_f G_{AO}^\ominus - \Delta_f G_{BO}^\ominus = -nFE$$

如已知 $\Delta_f G_{BO}^\ominus$, 则可求 $\Delta_f G_{AO}^\ominus = \Delta_f G_{BO}^\ominus - nFE$ (1-14)

因此, 测定某一温度下电池的电动势 E , 利用已知的 $\Delta_f G_{BO}^\ominus$ 值即可计算出 $\Delta_f G_{AO}^\ominus$ 。再利用不同温度下测定的电动势可算出 $\Delta_f G_{AO}^\ominus$ 的温度关系式。

【例题】利用下列固体电解质电池:



测得不同温度下电池的电动势如表 1-4。FeO 的标准生成吉布斯自由能为 $\Delta_f G_{\text{FeO}}^\ominus$

表 1-4 电池反应测定的电动势

温度, $^\circ\text{C}$	750	800	850	900	950	1000	1050
E, mV	22.1	17.8	13.2	8.8	3.8	-1.3	-6.9