

高等学校教学用书

冶金热力学

GAODENG

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

冶金工业出版社

前 言

本书是根据冶金工业部“八五”教材出版规划和冶金物理化学专业冶金热力学课程教学大纲编写的大学本科生教材,也可供冶金、材料、腐蚀、化工等专业教学参考,对冶金和材料科技工作者也有参考价值。

随着科学技术的发展,传统的冶金学科发展有其新的特点;其一,传统的冶金学科与新兴学科交叉,诸如,与生物工程、激光物理、等离子体物理交叉,相继出现了微生物冶金、激光冶金、等离子体冶金等等。这就向冶金物理化学提出了新课题,既研究在超高压、超高温等特殊条件下物质的物理化学性质与变化规律;其二,计算机技术的普及与应用,推动了冶金工艺的技术进步,目前冶金软科学已成为冶金物理化学的重要内容之一;其三,冶金物理化学本身不断发展,70年代后出现了两个新的学科分支,即计算冶金物理化学与材料物理化学。因此,在经典热力学基础上应增加发展较成熟的新内容,特别要注意理论在冶金和材料合成实践中的应用,以期指导和推动冶金材料工程的新飞跃。

本书以中科院院士魏寿昆教授1980年编著的《冶金过程热力学》为基础,结合近几年来教学实践,并考虑到冶金物理化学学科发展的现状,对内容进行了调整与增删。全书主要内容有:冶金反应焓的计算方法及应用;吉布斯自由能的计算及其在冶金和材料合成过程中的应用;热力学参数状态图;冶金材料相图分析与计算;溶液热力学;冶金热力学分析实例等。本书重点在于阐述基本理论,且着重于应用。各章节中均有较多的冶金和材料合成热力学分析与应用实例,以启迪学生的思路,力图为应用搭桥。为扩展教材的深度与广度,各章均附有参考文献。为巩固所学知识,各章精选了一定量的习题。全书采用法定计量单位制。

本书第二章、第四章第二节和第六章由王鉴教授执笔,其余各章节均由李文超教授执笔,李文超任主编。

本书在初稿完成后,由中南工业大学黄克雄,东北大学车荫昌,北京科技大学乔芝郁、倪瑞明、张家芸、张千象、张新诸教授进行了审阅,并提出了许多宝贵意见。在此,编者对他们表示衷心感谢!

虽编者作了较大努力,限于水平,难免有叙述不清、疏忽或错误之处,敬请读者指正。

编者

1993年7月

EAC51108

目 录

绪 论	(1)
第一章 冶金反应焓的计算方法及其应用	(3)
第一节 焓变计算方法	(3)
第二节 冶金热化学在冶金过程中的应用实例	(10)
第三节 冶金热力学数据库	(18)
第二章 标准吉布斯自由能变化的计算及其在冶金过程中的应用	(26)
第一节 标准吉布斯自由能变化的温度关系式	(26)
第二节 吉布斯自由能 ΔG 在冶金过程中的应用	(39)
第三章 热力学参数状态图	(52)
第一节 热力学参数状态图的种类	(52)
第二节 热力学参数状态图的绘制	(77)
第三节 热力学参数状态图应用实例	(81)
第四章 溶液热力学	(88)
第一节 理想溶液	(88)
第二节 冶金真实溶液	(95)
第五章 冶金相图分析与计算	(131)
第一节 三元相图的基本类型	(131)
第二节 三元相图分析方法及基本规则的应用	(137)
第三节 相图的选择与判定	(142)
第四节 相图计算原理与方法	(152)
第五节 相图应用实例	(172)
第六节 活度计算及由相图提取热力学参数	(178)
第六章 冶金反应热力学分析实例	(222)
第一节 奥氏体不锈钢冶炼中脱碳保铬热力学分析	(222)
第二节 造钎和铜钎吹炼的热力学	(229)
附录	(247)
1 单位转换表及有用常数表	(247)
2 一些物质的熔点、熔化焓、沸点、蒸发焓、转变点、转变焓	(248)
3 氧化物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\circ$	(249)
4 氧化物的标准吉布斯自由能 ΔG°	(252)
5 某些反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G^\circ (J) = A + BT$	(254)
6 不同元素溶于铁液生成质量1%溶液的标准溶解吉布斯自由能 ΔG°	(255)
7 溶于铁液中1600℃时各元素的 e_i^f	(256)
8 Cu i-j系活度相互作用系数	(259)

9 某些物质的基本热力学数据	(260)
10 本书用的符号名称一览表	(264)
主要参考文献	(265)

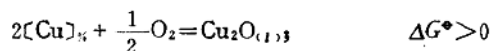
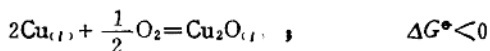
绪 论

冶金热力学是冶金物理化学的一个重要组成部分。它是运用热力学的基本原理来研究冶金和材料生产过程中，所发生的物理变化和化学反应的宏观规律的科学。

冶金热力学是以实验为基础发展起来的一门科学。它主要研究冶金体系中反应进行的方向和限度，以及影响反应进行的各种因素，其目的在于控制反应向所需要的方向进行，从而探索新工艺、新流程、新方法和新产品，并改革旧工艺，分析解决冶金和材料生产实践中的应用理论问题，为科研生产服务。为此，冶金热力学的任务：

第一，确定冶金体系状态变化前后能量变化关系，诸如，焓、熵及吉布斯自由能等热力学参数的变化。

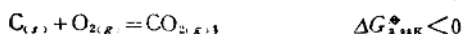
第二，确定冶金反应进行的条件和方向。例如，同在炼钢温度下（1873K）的两个反应



这表明，在炼钢温度下纯铜可以被氧化，而溶解在钢液中的铜，则不可能用氧化的办法去除。

第三，确定冶金体系从一个状态到另一个状态时，过程进行的限度和影响变化大小程度的因素。平衡常数(K°)是用来计算在一定条件下（例如温度、压力恒定）反应能进行的限度和生成物的理论最高产量。

冶金热力学与冶金动力学是分析解决冶金反应问题的两个重要方面。冶金热力学只预言反应进行的可能性，并不考虑冶金反应进行的时间和速度，如反应



热力学表明，在室温下木炭氧化反应可以进行。然而，其反应速度极慢，不易被察觉。热力学只研究过程的始末态，不涉及反应进行的途径和步骤。实际上，任何一个冶金反应都是由一系列的基元反应组成的。例如，冶金大部分燃烧反应如C、CO、H₂、CH₄等的燃烧都属链锁反应。有色、稀有冶金的卤化反应也属链锁反应。这方面内容属于冶金动力学研究范畴，在此不赘述。

冶金热力学和冶金动力学两者研究内容不同，但它们是相辅相成，互相补充的。

冶金物理化学的发展包括了冶金热力学的发展。1925年法拉第协会在英国伦敦召开的炼钢物理化学学术讨论会，标志着冶金物理化学发展的起步。1932~1934年间，德国冶金物理化学家申克（Shenck）完成了世界上第一部冶金物理化学专著《钢铁冶金物理化学导论》，这标志着冶金物理化学已发展成为一门独立的学科。冶金热力学发展至今已近60年，按学科发展规律（10~20年一个周期），大致可分为三个阶段，即开拓期、发展期和深化期。

开拓期(1925~1948年)：在此阶段，虽然全世界在冶金热力学领域发表的学术论文并不多，只有几千篇，但其中确有十几篇被公认为“划时代的文献”。这些论文对冶金热力学的发展起了开拓性的作用。美国的冶金物理化学家奇普曼(Chipman)首次测定了炼钢炉渣基本三元系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 组元的活度，为炼钢炉渣中各类反应的计算，提供了重要参数。1945年前苏联学者焦姆金和施瓦茨曼(Тёмкин-Шварцман)提出的熔渣完全离子溶液理论模型，不仅揭示了熔渣的本质，而且为低 SiO_2 熔渣体系热力学参数提供了定量计算方法。

发展期(1948~1970年)，1948年法拉第协会在英国伦敦召开了第一届冶金物理化学学术会议。世界各国著名的冶金物理化学家都参加了这次会议。值得指出的是因对热力学和统计热力学做出了突出贡献而荣获诺贝尔奖的古根海姆(Guggenheim)也出席了讨论会。从此，冶金热力学进入了朝气蓬勃发展的新阶段。此时，全世界平均每年发表冶金热力学学术论文上千篇。这一时期具有代表性的论文有：埃林汉-理查森(Ellingham-Richardson)图，它是提取冶金的理论基础；达肯(Darken)的三元系活度计算，它不仅是对化学冶金的一大贡献，也是对经典热力学的重大发展。1950年达肯和超额焓的创始人斯开卡尔德(Scatchard)发表了用吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程，从已知一组元的活度求其他各组元活度的方法；此外，还有瓦格纳(Wagner)、舒曼(Schuhman)、考克森(Gokcen)、麦凯(Mekay)等人都在三元系活度计算上做了不少工作，提出了不同的计算方法。另外，瓦格纳提出的活度相互作用系数，被广泛用于冶金体系的热力学计算；希尔德布兰德(Hildebrand)提出的正规溶液模型；古根海姆提出准化学平衡模型等等，为溶液热力学的发展奠定了理论基础。

深化期(1974年以后)，1974年在原西德召开的国际炼钢学术会议上，“固体电解质快速定氧探头的应用”被誉为冶金史上三大发明之一。它开创了用固体电解质浓差电池系统地测量冶金体系热力学参数的新纪元。此后，每年发表的冶金热力学论文数千篇。冶金热力学数据库、计算相图相继出现，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阶段。

综上所述，冶金物理化学的发展指导了冶金生产实践，而冶金工艺的发展又向冶金物理化学提出了新课题。冶金热力学与冶金过程互为依靠，相互促进，共同发展。

第一章 冶金反应焓的计算方法及其应用

研究化学反应、溶液生成、物态变化（晶型转变、熔化或蒸发等），以及其他物理变化和化学过程产生热效应的内容，称之为热化学。冶金反应焓的计算实际上是冶金热化学。

冶金反应的特点是高温、多相。为了获得高温，依赖于物理热和化学热。高炉炼铁（鼓风机炼铜硫）为半自热熔炼，既有物理热，又有化学热。电炉炼钢则是电能转变为热能。转炉炼钢、吹炼铜硫、镍硫则为自热熔炼，主要是化学热。以氧气顶吹转炉炼钢为例，把1350℃的铁水升温到1650℃，主要依赖于铁水中的[Si]、[Mn]、[C]等元素氧化反应放热，即由化学能转变成热能。如何控制氧气顶吹转炉的温度？要进行冶金热化学计算（热平衡计算）。温度偏高加降温剂（废钢等），温度偏低加提温剂（如硅铁等），以达到控制冶炼过程的目的。

总之，金属的提取过程一般都伴有吸热或放热现象。因此，计算冶金反应焓变，不仅有理论意义，还有实际意义。

第一节 焓变计算方法

化学反应焓变是最基本的，在提取冶金过程中占有很重要的地位。除此以外，物态变化的焓变（相变焓）等在冶金过程中也会经常遇到。

一、物理热的计算

纯物质的焓变计算，一是利用热容；二是应用相对焓。

1. 利用恒压热容计算纯物质的焓变 一定物质的量升高一度所吸收的热量，称为热容(C)，单位为 $J \cdot K^{-1}$ 。若物质的量是1kg，则称为比热容(specific heat)，单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ 。对于一摩尔的物质的量，则称为摩尔热容，用 C_m 表示，单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。对于纯物质加上标“*”表示。对于成分不变的均相体系，在等压过程中的热容称为等压热容(C_p)，在等容过程中的热容称为等容热容(C_v)。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-1)$$

在恒压下加热某物质，温度由 T_1 升高到 T_2 ，对式(1-1)积分即得到该物质加热过程中所吸收的物理热

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-2)$$

当物质在加热过程中发生相变时，必须考虑相变焓($\Delta_{tr}H$)，在恒压下相变温度为恒定值。此外，相变前后同一物质的恒压热容不同。因此，物理的计算公式需在式(1-2)的基础上改写成

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_1'} C_{p(T_1')} dT + \Delta_{tr}H + \int_{T_1'}^{T_2} C_{p(T_2)} dT \quad (1-3)$$

式中, T_{tr} 、 $\Delta_{tr}H$ 分别为纯物质的相变温度和相变焓; C_p 、 C'_p 分别为相变前后纯物质的热容。

一定量的物质在恒温、恒压下发生相变化时与环境交换的热称为相变焓。相变焓有: 固态物质由一种晶型转变成另一种晶型, 称为晶型转化焓(固相转化焓); 固体变为液体, 或液体变为固体, 称为熔化焓或凝固焓, 它们的数值相同, 但符号相反; 由液体变为气体, 或气体变为液体, 称为蒸发焓(气化焓) $\Delta^g H$ ($\Delta_v H$), 或冷凝焓; 由固体直接变成气体, 或由气体直接变为固体, 称为升华焓 $\Delta^s H$, 或凝华焓。

由此可见, 将固态的纯物质在恒压下加热, 经液体变为气体, 其全部热量的计算式为

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & \int_{T_{tr}}^{T_{tr}'} C_{p,m(s)} dT + \Delta_{tr} H_m + \int_{T_{tr}'}^{T_M} C'_{p,m(s)} dT + \Delta^l H_m \\ & + \int_{T_M}^{T_B} C_{p,m(l)} dT + \Delta^g H_m + \int_{T_B}^T C_{p,m(g)} dT \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中, T_{tr} 、 T_M 、 T_B 分别为晶型转变温度、熔点和沸点; $\Delta_{tr} H_m$ 、 $\Delta^l H_m$ ($\Delta_{tr} H_m$)、 $\Delta^g H_m$ 分别为摩尔晶型转变焓、摩尔熔化焓和摩尔蒸发焓, $C_{p,m(s)}$ 、 $C_{p,m(l)}$ 和 $C_{p,m(g)}$ 分别为固、液、气状态下物质的恒压摩尔热容。

2. 利用摩尔标准相对焓 ($H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$) 计算纯物质的焓变 在绝大多数情况下, 量热给出了纯物质在298K时的热化学常数, 所以式(1-2)中的积分下限 T_1 常定为298.15K, 为简化本书均写为298K, 于是

$$H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ = \int_{298}^T C_{p,m} dT \quad (1-5)$$

上式中, $H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ$ 称为摩尔标准相对焓, 即一摩尔物质在常压下从298K加热到TK时所吸收的热量。焓是物质的容量性质, 而相对焓却是强度性质。若物质的量为 n 个摩尔, 其相对焓为

$$n(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ) = n \int_{298}^T C_{p,m} dT \quad (1-6)$$

若该物质在常温下为固体, 且有固态相变, 则相对焓

$$H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ = \int_{298}^{T_{tr}'} C_{p,m(s)} dT + \Delta_{tr} H_m + \int_{T_{tr}'}^T C'_{p,m(s)} dT \quad (1-7)$$

若在所研究温度下该物质为液态, 则相对焓

$$\begin{aligned} H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ = & \int_{298}^{T_{tr}'} C_{p,m(s)} dT + \Delta_{tr} H_m + \int_{T_{tr}'}^{T_M} C'_{p,m(s)} dT + \Delta^l H_m \\ & + \int_{T_M}^T C_{p,m(l)} dT \end{aligned} \quad (1-8)$$

若在所研究温度下该物质为气态, 则相对焓为

$$H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ = \int_{298}^{T_{tr}'} C_{p,m(s)} dT + \Delta_{tr} H_m + \int_{T_{tr}'}^{T_M} C'_{p,m(s)} dT + \Delta^l H_m$$

$$+ \int_{T_M}^{T_B} C_{p,m(s)} dT + \Delta_f H_m + \int_{T_B}^T C_{p,m(g)} dT \quad (1-9a)$$

由物质的热容计算相对焓，可直接从热力学数据手册查阅。

二、化学反应焓变的计算

化学反应进行时，往往有放热和吸热现象，化学反应所吸收和放出的热量，称为过程的焓变，又称化学反应焓变 $\Delta_r H$ 。一个化学反应的焓变决定于反应的进度(ξ)，定义 $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$ 为反应的摩尔焓变。对于纯固体或纯液体处于标准压力($P^* = 101.325 \text{ kPa}$)

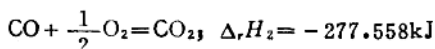
和温度下的状态为标准态，此时反应焓变就称为标准焓变记为 $\Delta_r H^\circ$ 。

化学反应焓变可以用量热法，测量平衡常数与温度关系，测量原电池电动势与温度关系等方法进行实验测定。然而，化学反应数量极多，不可能一一测量，且有些化学反应或反应速度极慢，或反应温度太高，或伴有副反应等等，使测量难以实现。因此，要利用已知化合物的热力学数据进行计算。

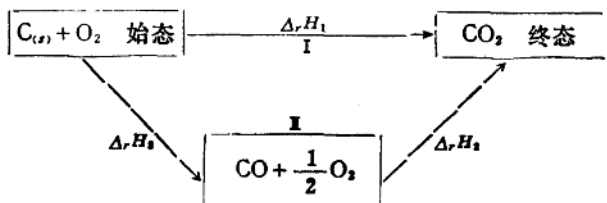
1. 利用赫斯定律计算化学反应焓变 1840年赫斯(Hess)总结了大量的实验结果，提出了一条定律，“在恒温恒压或恒温恒容下，化学反应焓变只取决于反应的始末态，而与过程的具体途径无关。亦即，化学反应不管是一步完成或分几步完成，其反应焓变相同。”

赫斯定律奠定了热化学的基础，它使热化学方程式可以象代数方程式那样进行运算。从而，可以根据已经准确测定的反应焓变来计算难于测定，甚至是不能测定的反应焓变。例如

已知2000K时，反应



求反应 $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ 的焓变 ($\Delta_r H_3$)。



根据赫斯定律，在恒温、恒压下，途径 I 和 II 的反应焓变相同，于是

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

$$\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 = -117.755 \text{ kJ}$$

众所周知，碳燃烧总是同时产生CO和CO₂，很难控制只生成CO，而不继续氧化生成CO₂。然而，利用赫斯定律，通过已准确测定的反应焓变，算出了不能由实验测定的生成CO反应的焓变。

另外，还可利用1919年哈伯-波恩（Haber Born）提出的热化学循环法计算生成焓。实际上，这也是赫斯定律的直接应用。例如，离子晶体 LaOF_3 的生成焓可由下述过程能量变化算出（参见图1-1）。

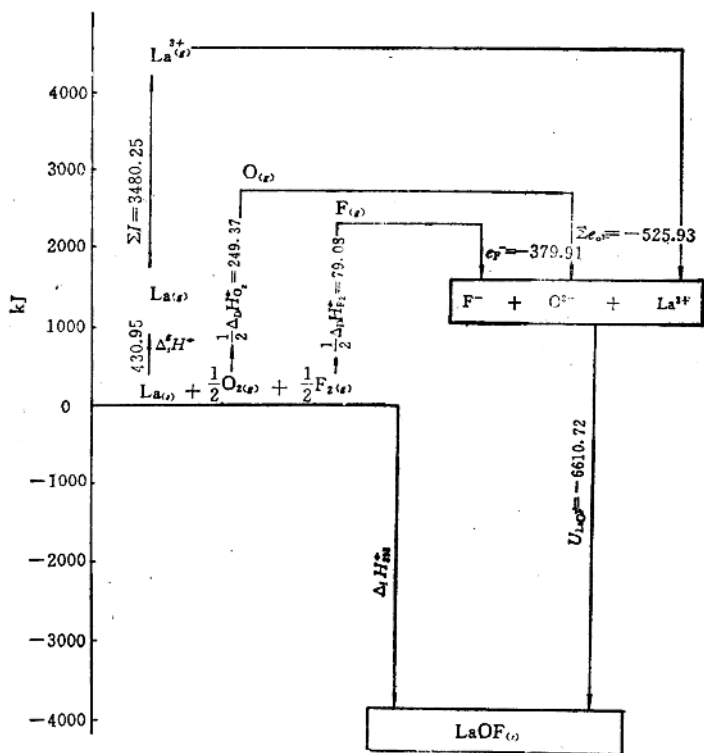


图 1-1 哈伯-波恩循环计算离子晶体 LaOF_3 的生成焓

(1) 使金属 La 升华成为气体，所需升华焓 $\Delta_s^*H^\circ = 430.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(2) 使气态金属 La 原子变成气态 La^{3+} 离子所需电离能为第一、二、三级电离能相加（打掉第一个电子所需能量称为第一电离能，打掉第二个电子所需能量称为第二电离能，依次类推），得到的总电离能 $\Sigma I = I_1 + I_2 + I_3 = 3480.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(3) 使双原子氧、双原子氟解离成原子氧、原子氟的解离焓 $\frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{F}_2} = 249.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；
 $\frac{1}{2} \Delta_D H_{\text{O}_2} = 79.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(4) 使原子氧、原子氟变成气体负离子，放出的电子亲和能（即气态原子得到一个电子放出的能量） $e_{\text{F}^-} = -379.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\Sigma e_{\text{O}^{2-}} = e_1 + e_2 = -525.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

(5) 使气态镧正离子 La^{3+} ，气态氧负离子 O^{2-} 、气态氟负离子 F^- ，从无穷远聚集分布在一个晶体的晶格位置上，形成 LaOF_3 晶体，放出晶格能 $U = -6610.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其计算公式为

$$U = 1201.64 \times \frac{z_+ z_- \sum n}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1-9b)$$

式中, 1201.64 为马德隆常数, r_+ 、 r_- 分别为阳离子、阴离子半径 ($r_{\text{La}^{3+}} = 0.115 \text{ nm}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 0.167 \text{ nm}$); z_+ 、 z_- 分别为阳离子与阴离子的电价; $\sum n$ 为阳离子与阴离子数的总和。由图 1-2 可以看出, 当完成一个循环后, 可以求出 $\text{LaOF}_{(s)}$ 的标准生成焓

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{m}, \text{LaOF}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{La}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta_n H_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \Delta_n H_{\text{F}_2} + \sum I_{\text{La}^{3+}} + \sum e_{\text{O}^{2-}} + e_{\text{F}^-} + U_{\text{LaOF}} \\ &= -3319.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. 利用基尔霍夫 (Kirchhoff) 公式积分计算化学反应的焓变 基尔霍夫公式为

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p \quad (1-10)$$

式中, $\Delta_r C_p$ 称为反应的热容差, 即生成物的热容总和减去反应物的热容总和

$$\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,i} \quad (1-11)$$

式中, ν_i 为化学反应计算数, 反应物取负号, 生成物取正号。基尔霍夫公式表示某一化学反应焓随温度变化是由生成物和反应物的热容不同所引起的, 即反应焓随温度的变化率等于反应的热容差。与此类似, 对前面讨论过对纯物质来说, 焓随温度的变化率等于该纯物质的恒压热容, 也可以称为基尔霍夫公式, 见式 (1-1)。由

$$\begin{aligned} C_p &= a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} \\ \Delta_r C_p &= A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^{-3} \end{aligned} \quad (1-12)$$

式中, $A = \sum \nu_i a_i$; $B = \sum \nu_i b_i$; C, D, E 依次类推。

若反应物及生成物从 298K 变到 T K 时, 各物质均无相变, 式 (1-10) 定积分得

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \quad (1-13)$$

式中, $\Delta_r H_{298}^\circ$ 为标准反应焓, 可由纯物质的标准生成焓计算。

在标准压力 P° 下, 对于进行反应的温度时, 由稳定相态的单质元素生成一摩尔化合物的反应焓称为该化合物的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 。化学反应是分子间键的重排。因此, 任何化学反应中的生成物和反应物都应含有相同种类和相同数量的原子, 即都可以认为由相同种类和数量的单质元素生成的。例如, 当温度大于 843K 时, $\text{Fe}_3\text{O}_{(s)} + \text{CO} = 3\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_2$ 反应中, Fe_3O_4 可视为由 $3\text{Fe}_{(s)} + 2\text{O}_2$ 生成; CO 由 $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 生成; FeO 由 $\text{Fe}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 生成; CO_2 由 $\text{C}_{(s)} + \text{O}_2$ 生成。因此, 该反应的标准焓变可由赫斯定律推出

$$\Delta_r H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ = \Delta_f H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{FeO}}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}}^\circ$$

由此可见, 对任意化学反应的标准焓变可写成

$$\Delta_r H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ \quad (1-14)$$

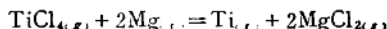
若参与反应的各物质中有一个或几个发生相变, 则在 T (K) 温度时该反应的焓变应考虑相变焓和相变前后物质的恒压热容不同。因此,

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT + \Delta_r H + \int_{T_{\text{tr}}}^T \Delta_r C_p dT + \Delta_{\text{tr}} H$$

$$+ \int_{T_M}^{T_s} \Delta C_p^{\circ} dT + \Delta_b H + \int_{T_b}^{T_s} \Delta C_p^{\circ} dT \quad (1-15)$$

式中, ΔC_p° 为从 298K 到参与反应的某物质的固相相变温度 (T_{tr}) 范围内的热容差, ΔC_p° 为从 T_{tr} 到参与反应的某物质的熔点 (T_M) 范围内的热容差, ΔC_p° 为从 T_M 到参与反应的某物质的沸点 (T_b) 范围内的热容差; $\Delta_{tr}H$ 、 $\Delta_{fu,s}H$ 、 $\Delta_b H$ 分别为固态晶型转变焓、熔化焓和蒸发焓。生成物质发生相变取正号, 反应物发生相变取负号。

例题 四氯化钛镁热还原法制取金属钛



试计算 TiCl_4 和 Mg 在 1000K 反应时的焓变。已知下列数据

物质	$\Delta_f H_{m,298}^{\circ}$ kJ·mol ⁻¹	相变点 K	相变焓 kJ·mol ⁻¹	恒压热容 $C_{p,m}$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	适用温度 K
$\alpha\text{Ti}_{(s)}$		$T_{tr}=1155$	4.14	$22.13+10.25 \times 10^{-3}T$	298~1155
$\beta\text{Ti}_{(s)}$		$T_M=1933$	18.62	$19.83+7.91 \times 10^{-3}T$	1155~1933
$\text{Ti}_{(l)}$				35.56	1933~3575
$\text{MgCl}_{2(s)}$	-641.4	$T_M=987$	43.10	$79.10+5.94 \times 10^{-3}T$ $-8.62 \times 10^5 T^{-2}$	298~987
$\text{MgCl}_{2(l)}$		$T_b=1691$	156.23	92.47	987~1691
$\text{MgCl}_{2(g)}$				$57.61+0.29 \times 10^{-3}T$ $-5.31 \times 10^6 T^{-2}$	298~2000
$\text{TiCl}_{4(g)}$	-763.2			$107.15+0.46 \times 10^{-3}T$ $-10.54 \times 10^5 T^{-2}$	298~2000
$\text{Mg}_{(s)}$		$T_M=923$	8.95	$22.30+10.25 \times 10^{-3}T$ $-0.42 \times 10^5 T^{-2}$	298~923
$\text{Mg}_{(l)}$		$T_b=1378$	127.61	31.80	923~1378
$\text{Mg}_{(g)}$				20.75	298~2000

解 根据已知数据, 在 1000K 以前经过了两个相变点, 即 923K 镁熔化, 987K MgCl_2 熔化。因此, 相应的热容差有: ΔC_{p1} (298~923K), ΔC_{p2} (923~987K), ΔC_{p3} (987~1155K)。首先计算上述三个热容差:

$$\Delta C_{p1} = 28.53 + 1.17 \times 10^{-3}T - 5.86 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta C_{p2} = 9.54 + 21.67 \times 10^{-3}T - 6.69 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta C_{p3} = 36.32 + 9.79 \times 10^{-3}T + 10.54 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该反应在常温下的焓变 $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= 2 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{MgCl}_2) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{TiCl}_4) \\ &= -519.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第二步计算 $\Delta_r H_T^{\circ}$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{1000} \Delta C_{p1} dT - 2\Delta_{fu,s} H_{(Mg)} + \int_{923}^{1000} \Delta C_{p2} dT \\ &\quad + 2\Delta_{fu,s} H_{(MgCl_2)} + \int_{987}^{1000} \Delta C_{p3} dT \end{aligned}$$

将第一步得到的数据代入上式得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -51965 + \int_{298}^{987} (28.53 + 1.17 \times 10^{-3}T - 5.86 \times 10^5 T^{-2}) dT - 2 \times 8950 \\ &\quad + \int_{987}^{1000} (9.54 + 21.67 \times 10^{-3}T - 6.69 \times 10^5 T^{-2}) dT + 2 \times 43100 \\ &\quad + \int_{1000}^T (36.32 + 9.79 \times 10^{-3}T + 10.54 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &= -472090 + 36.32T + 4.96 \times 10^{-3}T^2 - 10.54 \times 10^5 T^{-1} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

该式适用于987~1155K范围内，计算任一温度下镁热还原TiCl₄反应焓变。

将T=1000K代入上式，即可求出1000K的反应焓变， $\Delta_r H_{1000}^\circ = -431.93 \text{ kJ}$ 。

总之，式(1-15)十分重要。但是，计算时要灵活运用。

3. 利用相对焓 ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) 计算化学反应焓变 焓变的计算比较繁琐，利用相对焓进行计算，简化了计算过程。目前已有的热力学数据手册，已列出1233种物质的相对焓 ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)。表1-1给出一些物质的相对焓。利用相对焓计算某温度下反应的焓变公式为

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \sum \nu_i (H_T^\circ - H_{298}^\circ) \quad (1-16)$$

表 1-1 不同温度下某些物质的相对焓 ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)，kJ·mol⁻¹

温度	C(s)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	HCl(g)
298	0	0	0	0	0	0	0
500	2.39	6.00	8.49	6.17	5.85	6.97	5.88
800	7.66	15.29	22.86	15.84	14.71	18.08	14.82
1000	11.82	21.70	33.10	22.55	19.63	26.02	20.98
1200	16.23	28.28	43.77	29.43	26.94	34.38	27.31
1500	23.20	38.46	60.53	40.09	36.46	47.73	37.15
1800	30.39	49.00	78.16	51.12	46.26	62.03	47.40
2000	35.26	56.24	90.37	58.70	52.96	72.10	54.46
2500	47.63	75.05	122.52	78.37	70.28	99.16	

温度	TiCl ₄ (g)	Ti(s)	Mg	MgCl ₂	W(s)	WO ₂ (s)	WO ₃ (s)
298	0	0	0	0	0	0	0
500	20.26	5.30	5.28	15.28	5.00	12.86	16.64
800	51.71	13.94	13.94	39.52	12.78	34.48	44.78
1000	72.96	20.21	29.16	99.39	18.20	49.68	64.78
1200	94.31	30.81	35.52	117.88	23.81	65.46	86.25
1500	126.47	39.96	171.32	145.62	32.58	90.41	117.18
1800	158.72	49.83	177.55		41.76	117.23	
2000	180.27	75.42			48.12		
2500					64.84		

例题 用氢还原三氧化钨制取钨粉反应为



已知各物质在1100K时的相对焓（见表1-2），试计算1100K时各反应的焓变。

表 1-2 1100K时各物质的相对焓

相对焓和标准生成焓	WO _{3(s)}	WO _{2(s)}	W _(s)	H _{2(g)}	H ₂ O _(g)
$H_{1100}^{\circ} - H_{298}^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	76280	57490	20990	23840	30150
$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-842910	-589690	0	0	-242460

解 根据式 (1-16) 得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1100}^{\circ} &= \Delta_f H_{1100}^{\circ} + \sum (H_{1100}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{生成物}(i)} - \sum (H_{1100}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{反应物}(j)} \\ &= [(-589690 - 242460) - (-842910)] + (57490 + 30150) \\ &\quad - (76280 + 23840) \\ &= -1720 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1100}^{\circ} &= (-242460 \times 2 + 589690) + (2 \times 30150 + 20990) - (57490 + 2 \times 23840) \\ &= 80890 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由上述计算结果不难看出，用氢还原钨的氧化物制取钨粉为吸热反应。因此，在还原工艺过程中必须采取必要的供热措施。

第二节 冶金热化学在冶金过程中的应用实例

冶金过程的物理变化和化学反应错综复杂，故各类反应的焓变的计算也比较复杂。因此，往往需要把条件进行简化才能进行运算。

一、最高反应温度（理论温度）计算

利用基尔霍夫公式计算化学反应焓变，前提是反应物与生成物的温度相同，为了使化学反应温度保持恒定，过程放出的热要及时散出，对吸热反应则必须及时供给热量。

如果化学反应在绝热条件下进行，或因反应进行得快，过程所放出的热量不能及时传出，此时也可视为绝热过程。在类似的体系中，温度将发生变化。对于吸热反应，生成物将吸收过程放出的热，使自身温度高于反应温度。如果已知反应的焓变，以及生成物热容随温度变化的规律，即可计算该体系的最终温度，该温度称为最高反应温度（又叫理论最高温度）。对燃烧反应，就称为理论燃烧温度。绝热过程是理想过程，实际上和环境发生能量交换总是不可避免的。因此，反应所能达到的实际温度总是低于理论最高温度。

计算放热反应的理论最高温度，实际上是非等温过程焓变的计算。一般假定反应按化学计量比发生，反应结束时反应器中不再有反应物。因此，可认为反应热全部用于加热生成物，使生成物温度升高。实际上，反应结束时总还残留未反应的反应物。因此，也证实了实际能达到的温度比理论最高温度要低。

计算理论最高温度的方法是理论热平衡。

例题 镁还原制钛的总反应为



(1) 当反应在298K、恒压下发生；

(2) 当反应物TiCl₄和Mg均预热至1000K，再使它们接触发生反应。试用第一节的

数据表, 用试算法计算最高反应温度。

解 (1) 计算反应 $\text{TiCl}_{4(g)} + 2\text{Mg}_{(s)} = \text{Ti}_{(s)} + 2\text{MgCl}_{2(s)}$, 在298K发生反应时, 所能达到的最高反应温度。

该反应在298K时的反应焓为 $\Delta_r H_{298}^\circ = -519.65 \text{ kJ}$ 。此反应焓全部用于加热生成物Ti和 MgCl_2 , 使其温度升至TK。运用理论热平衡方程得

$$\int_{298}^T C_{p,m(\text{Ti})} dT + 2 \int_{298}^T C_{p,m(\text{MgCl}_2)} dT = 519650$$

由相对焓定义式 (1-5) 积分可得到各纯物质的相对焓。

钛的相对焓计算如下:

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\alpha\text{Ti}} = 22.13T + 5.15 \times 10^{-3}T^2 - 7050 \quad (298 \sim 1155\text{K})$$

当 $T = 1155\text{K}$ 时, αTi 转变成 βTi , $\Delta_f H_m = 4140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$H_{m,1155}^\circ - H_{m,298}^\circ = 25360 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\beta\text{Ti}} = 1320 + 19.83T + 3.95 \times 10^{-3}T^2 \quad (1155 \sim 1933\text{K})$$

当 $T = 1933\text{K}$ 时, βTi 熔化, $\Delta_f H_m = 18620 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$H_{m,1933}^\circ - H_{m,298}^\circ = 54430 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Ti}(l)} = 4300 + 35.56T \quad (1933 \sim 3575\text{K})$$

MgCl_2 的相对焓计算如下:

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_{2(s)}} = -26720 + 79.10T + 2.97 \times 10^{-3}T^2 + 8.62 \times 10^5 T^{-1} \quad (298 \sim 987\text{K})$$

当 $T = 987\text{K}$ 时,

$$H_{m,987}^\circ - H_{m,298}^\circ = 55100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_{2(l)}} = 6930 + 92.47T \quad (984 \sim 1691\text{K})$$

当 $T = 1691\text{K}$ 时,

$$H_{m,1691}^\circ - H_{m,298}^\circ = 163290 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_{2(g)}} = 221360 + 57.61T + 0.15 \times 10^{-3}T^2 + 5.31 \times 10^5 T^{-1} \quad (1691 \sim 2000\text{K})$$

计算生成物相对焓之和

$$\Sigma \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Ti}} + 2(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_2}$$

298~987K

$$\Sigma \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = -60480 + 180.29T + 11.07 \times 10^{-3}T^2 + 17.24 \times 10^5 T^{-1}$$

当 $T = 987\text{K}$ 时, $\Sigma \nu_i (H_{m,987}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 129980 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

987~1155K

$$\Sigma \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 6800 + 207.07T + 5.13 \times 10^{-3}T^2$$

当 $T = 1155\text{K}$ 时, $\Sigma \nu_i (H_{m,1155}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 252800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

1155~1691K

$$\Sigma \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 15170 + 204.77T + 3.95 \times 10^{-3}T^2$$

当 $T = 1691\text{K}$ 时, $\Sigma \nu_i (H_{m,1691}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 372730 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

1691~1933K

$$\Sigma \nu_i (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{生成物}} = 444040 + 135.06T + 4.25 \times 10^{-3}T^2 + 10.63 \times 10^5 T^{-1}$$

当 $T=1691\text{K}$ 时, $\Sigma v_i(H_{m,i,1691}^\circ - H_{m,i,298}^\circ)_{i\text{生成物}} = 685190\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由上述计算可以看出, 298K时 $\text{Mg}_{(s)}$ 还原 $\text{TiCl}_{4(g)}$, 反应放出的热量 (-519.65kJ) 大于加热生成物 $2\text{MgCl}_{2(l)}$ 和 βTi 到1691K所吸收的热量 (372.73kJ), 但小于加热生成物 βTi 和 $2\text{MgCl}_{2(g)}$ 到1691K气化所需吸收的热量 (685.19kJ)。因此, 最高反应温度介于 MgCl_2 液态与气化温度之间, 即生成焓的最终温度为1691K。现用内插法说明

$$T_{\text{max}} = \frac{1691 - 1691}{685.19 - 372.73} (519.65 - 372.73) + 1691$$

$$= 1691\text{K}$$

(2) 计算当 $\text{TiCl}_{4(g)}$ 和 Mg 均预热到1000K, 再使其接触引发反应, 所能达到的最高反应温度

在此条件下, 热平衡方程为

$$\Sigma v_i(H_{m,i,T}^\circ - H_{m,i,298}^\circ)_{i\text{生成物}} = \Sigma v_i(H_{m,i,T}^\circ - H_{m,i,298}^\circ)_{i\text{反应物}} - \Delta H_{1-98}^\circ$$

$$\Sigma v_i(H_{m,i,1000}^\circ - H_{m,i,298}^\circ)_{i\text{反应物}} = (H_{m,1000}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{TiCl}_4} + 2(H_{m,1000}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Mg}}$$

$$= 131.27\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Sigma v_i(H_{m,i,T}^\circ - H_{m,i,298}^\circ)_{i\text{生成物}} = (H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Ti}} + 2(H_{m,T}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_2}$$

$$= 131.27 + 519.65$$

$$= 650.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

用试算法计算最高反应温度。

若生成物加热至 $T=1600\text{K}$ 时, 则 $(H_{m,1600}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Ti}} + 2(H_{m,1600}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_2} = 353.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此值小于 $650.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若生成物加热至 $T=1700\text{K}$ 时, 则 $(H_{m,1700}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{Ti}} + 2(H_{m,1700}^\circ - H_{m,298}^\circ)_{\text{MgCl}_2} = 686.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此值大于 $650.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 生成物的最高反应温度必定在1600~1700K之间, 用线性内插法计算此温度

$$T_{\text{max}} = \frac{650.93 - 353.06}{686.54 - 353.06} (1700 - 1600) + 1600$$

$$= 1689(\text{K})$$

由上述计算可以看出, 镁热还原 TiCl_4 制取海绵钛的反应, 若不排出余热, 反应所能达到的最高理论温度已接近 MgCl_2 的沸点 (1691K), 远超过了 Mg 的沸点。因此, 反应开始后, 排出余热是控制工艺过程的重要条件之一。在生产实践中, 镁热还原 TiCl_4 工艺通常控制在 900°C 左右, 防止了镁的蒸发和高温下 Ti 与反应器作用生成 Fe-Ti 合金。

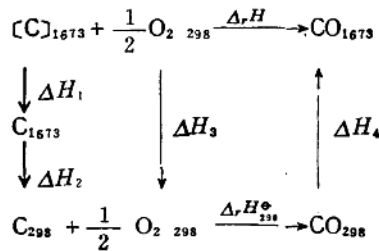
二、炼钢过程中元素氧化发热能力计算

氧气转炉炼钢过程所需的热量来源, 一是加入转炉内 1350°C 左右的铁水带来的物理热, 但主要还是在吹炼过程中, 铁水中各元素 $[\text{C}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{P}]$ 、 $[\text{Fe}]$ 等氧化反应放出的化学热。虽然炉渣、炉气、炉衬等升温消耗一定热量, 但过程产生的化学热仍过剩。因此, 在氧气转炉炼钢过程中要加入冷却剂, 借以消耗多余的热量。

要计算铁水的总化学热, 必须了解各元素氧化发热能力。当转炉开吹后, 吹入298K的氧, 溶解在铁水中的 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 优先氧化, 并释放化学热, 使铁水温度升高。当炉温达到 1400°C 左右时, 大量溶解在铁水当中的 $[\text{C}]$ 开始氧化, 约90%的 $[\text{C}]$ 被氧化成 CO , 10%被氧化成 CO_2 。现以 $[\text{C}]$ 氧化成 CO 为例, 计算当铁水中含1% $[\text{C}]$, 氧化0.1% $[\text{C}]$ 将使炼钢熔池温度升高多少度? 并计算添加废钢的冷却效果。

解 这属非等温条件下焓变的计算。

(1) 计算[C]氧化放出的热量



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta H_4$$

由热力学数据表查得, $\Delta H_1 = -21.34 \text{ kJ}$, 用表中1400K、1800K的数据, 以线性内插求出 $\Delta H_2 = -27.57 \text{ kJ}$, $\Delta H_3 = 0$, $\Delta_r H_{298}^\circ = -110.46 \text{ kJ}$, 用线性内插法求出 $\Delta H_4 = 45.06 \text{ kJ}$ 。将这些数据代入上式计算得 $\Delta_r H = -114.31 \text{ kJ}$ 。将1mol[C]氧化放热量折合成1kg[C]的放热量

$$\Delta H' = -114.31 \times \frac{1000}{12} = -9539.52 \text{ kJ}$$

(2) 计算氧化1%C时, 炼钢熔池温升值 碳氧化所产生的化学热不仅使钢水升温, 而且也使炉渣、炉衬同时升温, 通常, 渣量 (Q_{il}) 约为钢水量 (Q_{Fe}) 的15%, 被熔池加热部分炉衬 (Q_{lr}) 约为钢水量的10%, 并忽略其他的热损失。

已知, 钢水比热 $C_{p, \text{钢}} = 0.84 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$, 渣与炉衬比热 $C_{p, \text{渣, 衬}} = 1.23 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ 热平衡方程为

$$\Delta H' = Q_{Fe} \cdot C_{p, \text{钢}} \Delta T + (Q_{il} + Q_{lr}) C_{p, \text{渣, 衬}} \Delta T$$

将有关数据代入上式得: $\Delta T = 84 \text{ K}$ 。即氧化1%C可使炼钢熔池的温度升高84度。因此, 氧化0.1%C, 可使熔池温度升高8.4度。

同理可以计算[Si]、[Mn]等元素氧化的发热能力及对炼钢熔池的提温作用。

(3) 计算冷却剂的冷却效应 冷却剂通常有废钢、矿石、氧化铁皮等。冷却效应是指加入1kg冷却剂后, 在熔池内能吸收的热量。下面计算加入1kg、298K的废钢升温到炼钢温度1873K所吸收的热量 ($\Delta H''$)。

已知: 废钢比热 $C_{p, \text{废}} = 0.699 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$, 钢水比热 $C_{p, \text{钢}} = 0.837 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$, 废钢在1773K熔化, 其熔化焓 $\Delta_{f, \text{M}} H_{\text{M}} = 271.96 \text{ kJ}$ 。

$$\text{吸收热量 } \Delta H'' = C_{p, \text{废}}(T_{\text{M}} - 298) + \Delta H_{\text{M}} + C_{p, \text{钢}}(T - T_{\text{M}})$$

$$\text{计算结果 } \Delta H'' = 1384.90 \text{ kJ}$$

三、冶金热化学计算有利于提取冶金工艺的建立与选择

1. 返回料吹氧法冶炼铬不锈钢热化学计算 不锈钢发展史中, 第二阶段是返回吹氧法的建立。为什么用返回料冶炼不锈钢必须吹氧氧化, 而不能用矿石氧化呢? 现根据已知热力学数据 (见下表1-3) 进行冶金热力学计算, 来回答这个问题。

解 (1) 首先计算用矿石氧化溶解于钢水中1%C时, 钢水温度变化