



# 湿法冶金原理

Principle on Hydrometallurgy

马荣骏 编著

Ma Rongjun



冶金工业出版社

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

国家科学技术学术著作出版基金资助出版  
湖南省自然科技出版专著出版经费资助出版

# 湿法冶金原理

## Principle on Hydrometallurgy

马荣骏 编著

Ma Rongjun

北京

冶金工业出版社

Metallurgical Industry Press

2007

## 内 容 简 介

本书对湿法冶金基础理论进行了全面、系统地归纳与总结。书中包括了全部湿法冶金过程的基础理论。从化学角度分章介绍了基础热力学、热力学平衡图、化学平衡、基础动力学、溶解度等；重点阐述了预处理、浸出过程、液固分离、脱除杂质、溶剂萃取、离子萃取、膜分离、制取粉体材料、微生物冶金及电化学沉积过程的原理；最后对湿法冶金理论的应用及展望做了概况性的评述。

本书可作为高等院校有色冶金、化工、环保及新材料等专业本科生和研究生的教学用书，也适用于上述专业的教师及企业、科研及设计单位有关技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金原理/马荣骏编著. —北京: 冶金工业出版社,  
2007. 9

国家科学技术学术著作出版基金资助出版. 湖南省自然  
科技出版专著出版经费资助出版

ISBN 978-7-5024-4281-1

I. 湿… II. 马… III. 湿法冶金 IV. TF111. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 117948 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 程志宏 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4281-1

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

2007 年 9 月第 1 版, 2007 年 9 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 59 印张; 1430 千字; 927 页; 1-3000 册

160.00 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)

# 前 言

随着资源贫化、环保及一些高新技术对冶金新材料的需求，促使湿法冶金得到快速发展和广泛应用。目前，湿法冶金无论在学科上或工程技术中均占据较重要地位。国内外不但有关湿法冶金的论文增多，也出版了一些有关湿法冶金的专著，但在这些文献中尚未见到有关专门阐述湿法冶金基础理论的著作，本书正是为了弥补这一不足，根据湿法冶金发展的需要，对湿法冶金的理论进行了全面、系统地归纳与总结，其目的是为了深化理论，促进学科发展及指导生产实践，提供一些参考资料。

本书共分 15 章，包括了全部湿法冶金过程的基础理论，从化学角度分章介绍了热力学基础、热力学平衡图、化学平衡、基础动力学、溶解度等。重点阐述了预处理、浸出过程、液固分离、脱除杂质、溶剂萃取、离子交换、膜分离、制取粉体材料、微生物冶金及电化学沉积过程的原理。后记中对湿法冶金的应用及其基础理论的研究发展做了概况性的评述。

在这里需要说明：

(1) 本书内容是以化学基础理论为主，很少涉及生产工艺及设备，对生产工艺及设备，请参见后记中所引用的文献，这些文献中有关理论的内容可与本书的内容互相参考。

(2) 本书内容除了主要包含作者多年从事湿法冶金的研究成果及心得、讲座的讲稿外，也从文献上直接引入和借鉴了符合本书要求的部分内容，对于这些文献作者们的贡献，作为引用者，本书作者在此向他们致以谢意。

本书在编写中，力求以科学发展观和可持续发展为指导，全面系统地阐述了有关湿法冶金的理论问题，作者希望，本书的出版能达到促进学科发展及指导生产的目的。由于作者水平所限，可能还有很多不足及不妥之处，作者在此向同行们表示歉意，并希望得到指正。

在本书编写中，长沙矿冶研究院杨应亮副院长、黄晓燕教授级高级工程

师、许晓曙教授级高级工程师、习小明教授级高级工程师、李斯加教授级高级工程师、肖松文教授级高级工程师、李先柏教授级高级工程师、宁顺明教授级高级工程师、肖骁博士、何静硕士、廖舟硕士、胡敏艺博士、曹志群高级工程师、邱电云高级工程师及韩彦利工程师给予了很多支持与帮助，特别是中国科学院俞汝勤院士、姚守拙院士、金展鹏院士、中国工程院何继善院士及全国人大常委会、湖南省人大副主任谢佑卿教授写出了热情、中肯的推荐意见，本书责任编辑在本书编辑出版中花费了大量的心血和劳动。作者在此一并对他们致以深深的感谢。同时作者也衷心感谢国家科学技术著作出版基金委员会、湖南省自然科技出版专著出版经费及长沙矿冶研究院对本书出版给予的资助。

**马荣骏**

2006年5月于长沙矿冶研究院

# 目 录

## 1 湿法冶金热力学基础

1.1 热力学的基础知识 .....	1
1.1.1 内能 .....	1
1.1.2 焓 .....	2
1.1.3 热容 .....	2
1.1.4 物质的摩尔焓和反应热 .....	2
1.1.5 熵和自由能 .....	3
1.1.6 偏摩尔量 .....	4
1.1.7 相对摩尔量 .....	5
1.1.8 混合热力学性质 .....	5
1.1.9 化学势 .....	5
1.1.10 过剩函数 .....	6
1.1.11 标准溶解自由能及相互作用系数 .....	7
1.2 水溶液热力学 .....	8
1.2.1 电解质的离解 .....	8
1.2.2 金属盐溶液 .....	11
1.2.3 溶解热和冲淡热 .....	12
1.2.4 水溶液中的反应热 .....	12
1.2.5 水溶液中离子的生成热 .....	13
1.2.6 离子的标准生成自由焓 .....	14
1.2.7 离子的标准熵及离子熵的对应原理 .....	17
1.2.8 半电池反应及电子的热力学性质 .....	20
1.2.9 在有离子参与时反应 $\Delta G_r^\ominus$ 的求法 .....	21
1.3 水溶液中溶解物质的活度系数 .....	22
1.3.1 单一电解质溶液的渗透系数及活度系数 .....	22
1.3.2 混合电解质溶液活度系数的计算 .....	33
1.3.3 单个离子的活度系数 .....	51
参考文献 .....	53

## 2 热力学平衡图

2.1 二元系的 $p$ - $T$ (压强-温度) 图 .....	55
------------------------------------	----

2.2 金属化合物的标准生成自由能与温度的关系图 .....	61
2.2.1 MgO 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ - $T$ 线 .....	62
2.2.2 氧化物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ - $T$ 图 .....	63
2.2.3 专用标尺的作用 .....	65
2.3 优势图 .....	67
2.4 电位-pH 图 .....	72
2.4.1 电位-pH 图说明 .....	72
2.4.2 电位-pH 图的结构原理与方法 .....	74
2.4.3 Cu-H <sub>2</sub> O 系电位-pH 图 .....	75
2.4.4 Cu-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O 系电位-pH 图 .....	78
2.4.5 绘制同时平衡电位-pH 图的新方法 .....	83
2.4.6 相律对电位-pH 图的应用 .....	88
2.5 高温下的电位-pH 图 .....	88
2.5.1 高温下水溶液体系热力学性质的计算 .....	89
2.5.2 高温下 Ni-H <sub>2</sub> O 系的电位-pH 图 .....	93
2.6 热力学平衡图拓扑学 .....	97
2.6.1 热力学平衡图的分类 .....	98
2.6.2 含有假二元相的三元系 .....	100
参考文献 .....	103

### 3 化 学 平 衡

3.1 化学反应的等温方程式 .....	106
3.2 质量作用定律及平衡常数 .....	107
3.3 单相化学反应平衡计算 .....	109
3.4 复杂体系的化学平衡 .....	110
3.4.1 反应进度及转化率 .....	110
3.4.2 反应条件对反应进度的影响 .....	112
3.4.3 同时平衡 .....	115
3.4.4 原子矩阵 .....	116
3.4.5 化学计量系数矩阵 .....	120
3.4.6 迭代法计算化学平衡 .....	124
3.4.7 最小自由能法计算化学平衡 .....	129
参考文献 .....	137

### 4 基 础 动 力 学

4.1 反应速度及其测定 .....	139
4.2 浓度及温度对反应速度的影响 .....	140
4.2.1 浓度对反应速度的影响 .....	140
4.2.2 温度对反应速度的影响 .....	142

4.3 反应级数及其测定 .....	144
4.3.1 一级反应 .....	144
4.3.2 二级反应 .....	146
4.3.3 三级反应 .....	147
4.3.4 反应级数的测定 .....	148
4.3.5 复杂反应 .....	149
4.4 绝对反应速度及催化作用 .....	152
4.4.1 绝对反应速度 .....	152
4.4.2 催化作用 .....	153
4.5 宏观反应动力学模型 .....	159
4.5.1 界面反应模型 .....	160
4.5.2 区域反应模型 .....	176
4.5.3 微粒模型 .....	186
4.5.4 孔隙模型 .....	193
参考文献 .....	204

## 5 溶 解 度

5.1 溶度积 .....	206
5.1.1 溶度积常数 .....	206
5.1.2 溶度积和溶解度的换算 .....	207
5.1.3 溶度积规则 .....	208
5.2 金属化合物在水中的溶解度 .....	209
5.3 难溶电解质的溶解度 .....	274
5.3.1 难溶物质在复杂溶液中溶解度的计算方法 .....	274
5.3.2 氧化物及氢氧化物的溶解度 .....	276
5.3.3 氯化物的溶解度 .....	278
5.3.4 硫化物的溶解度 .....	284
5.3.5 磷酸盐的溶解度 .....	289
参考文献 .....	298

## 6 预处理的理论

6.1 焙烧 .....	299
6.1.1 焙烧产物与温度的关系 .....	300
6.1.2 焙烧产物与金属原子结构的关系 .....	303
6.1.3 焙烧产物与炉气成分及压力的关系 .....	305
6.2 机械活化处理 .....	306
6.2.1 概述 .....	306
6.2.2 基本原理 .....	308
6.2.3 碱法热球磨工业实践中几个问题的理论分析 .....	314



6.3 其他活化方法 .....	318
6.3.1 超声波活化 .....	318
6.3.2 热活化 .....	318
6.3.3 辐射线活化 .....	319
6.3.4 催化活化 .....	320
参考文献 .....	320

## 7 浸出过程的原理

7.1 浸出的分类及作用 .....	321
7.1.1 浸出的分类 .....	321
7.1.2 浸出的作用 .....	323
7.2 浸出过程的动力学分析 .....	325
7.2.1 浸出过程的历程及其速度的一般方程 .....	325
7.2.2 浸出化学反应控制 .....	327
7.2.3 外扩散控制 .....	331
7.2.4 内扩散控制 .....	332
7.2.5 两种浸出剂参加反应的扩散控制过程 .....	336
7.2.6 混合控制 .....	337
7.2.7 浸出过程控制步骤的判别 .....	338
7.2.8 有气体参加的浸出过程 .....	340
7.3 浸出过程的热力学分析 .....	342
7.3.1 浸出反应的标准吉布斯自由能变化 .....	342
7.3.2 浸出反应的平衡常数和表观平衡常数 .....	345
7.3.3 电势-pH图在浸出过程热力学中的作用 .....	352
7.3.4 三元体系溶解度图在浸出过程热力学分析中的作用 .....	365
7.3.5 选择性浸出 .....	367
7.4 浸出中液固反应过程的模型 .....	369
7.4.1 收缩核心模型 .....	370
7.4.2 均匀模型 .....	372
参考文献 .....	376

## 8 液固分离的原理

8.1 综述 .....	378
8.2 重力沉降 .....	379
8.2.1 单个颗粒的重力沉降 .....	380
8.2.2 流体中颗粒群的沉降运动 .....	381
8.2.3 凝聚与絮凝 .....	382
8.3 离心沉降 .....	385
8.3.1 厚液层沉降分离 .....	386

8.3.2	薄液层离心沉降分离 .....	388
8.3.3	$\Sigma$ 概念及其应用 .....	389
8.3.4	离心沉降设备 .....	392
8.3.5	旋流器 .....	397
8.4	滤饼过滤 .....	397
8.4.1	过滤推动力与过滤操作历程 .....	398
8.4.2	滤饼形成、结构与阻力 .....	399
8.4.3	滤饼过滤的理论计算 .....	400
8.4.4	滤饼洗涤 .....	403
8.4.5	滤饼的脱水 .....	405
8.4.6	滤饼过滤性能的测试及改善 .....	406
8.4.7	过滤介质与助滤剂 .....	409
8.5	深层过滤 .....	412
8.5.1	理论 .....	412
8.5.2	实际应用 .....	412
8.6	增浓过滤 .....	413
8.6.1	增浓过滤方式 .....	413
8.6.2	增浓过滤装置 .....	415
	参考文献 .....	415

## 9 浸出液脱铁、脱硅的原理

9.1	酸性浸出液中除铁 .....	417
9.1.1	黄(钾)铁矾法除铁 .....	417
9.1.2	针铁矿法沉淀除铁 .....	428
9.1.3	赤铁矿法除铁 .....	435
9.1.4	其他沉淀法 .....	442
9.2	酸性及碱性浸出液中除硅 .....	448
9.2.1	酸性浸出液中除硅 .....	448
9.2.2	碱性浸出液中除硅 .....	453
	参考文献 .....	462

## 10 溶剂萃取

10.1	溶剂萃取原理 .....	465
10.1.1	基本概念 .....	465
10.1.2	萃取过程的物理化学 .....	472
10.1.3	影响萃取过程的因素 .....	476
10.2	常用萃取剂及其萃取原理 .....	479
10.2.1	萃取体系分类 .....	479
10.2.2	萃取剂的选择原则 .....	483

10.2.3	酸性萃取剂 .....	492
10.2.4	阴离子交换萃取剂 .....	495
10.2.5	溶剂化萃取剂 .....	497
10.3	萃取热力学 .....	499
10.3.1	萃取相平衡原理 .....	499
10.3.2	非电解质溶液的活度系数 .....	503
10.3.3	电解质溶液的活度系数 .....	516
10.4	伴有化学反应的萃取动力学 .....	516
10.4.1	伴有化学反应萃取的相平衡 .....	516
10.4.2	反应速率对萃取速率的影响 .....	518
10.4.3	混合溶剂萃取与协同萃取 .....	523
10.4.4	金属萃取的速率 .....	526
10.5	萃取过程的相间传递速率 .....	528
10.5.1	传质系数和相间传质模型 .....	529
10.5.2	界面现象及对传质的影响 .....	535
	参考文献 .....	540

## 11 离子交换

11.1	离子交换的基本原理 .....	543
11.1.1	基本概念 .....	543
11.1.2	离子交换的反应过程 .....	547
11.1.3	离子交换的理论(学说) .....	548
11.1.4	离子交换势及交换规律性 .....	551
11.2	离子交换的热力学 .....	556
11.2.1	离子交换体系的一般热力学特性 .....	556
11.2.2	交联聚电解质和水的热力学 .....	558
11.2.3	电解质在离子交换剂-溶液体系中的分布 .....	561
11.2.4	离子交换平衡方程 .....	561
11.2.5	树脂盐的活度系数和平衡常数 .....	563
11.2.6	离子交换的焓和熵 .....	568
11.2.7	非理想体系离子交换平衡的定量表述 .....	570
11.3	离子交换动力学 .....	574
11.3.1	离子交换机理的简述 .....	574
11.3.2	液-固界面的状态 .....	575
11.3.3	离子交换剂中的扩散 .....	576
11.3.4	控制速度 .....	577
11.3.5	模型和速度定律 .....	578
11.4	离子交换树脂结构与性能的关系 .....	588
11.4.1	离子交换树脂的种类 .....	588

11.4.2 树脂结构与性能的关系 .....	591
参考文献 .....	617

## 12 膜分离的理论

12.1 压力驱动膜 .....	618
12.1.1 概述 .....	618
12.1.2 压力驱动膜的分类 .....	619
12.1.3 膜分离过程的基本参数 .....	622
12.1.4 压力驱动膜的传质 .....	623
12.1.5 超滤与微滤 .....	627
12.1.6 反渗透与纳滤 .....	628
12.2 离子交换膜 .....	630
12.2.1 离子交换膜的分类 .....	630
12.2.2 特种性能离子交换膜 .....	631
12.2.3 离子交换膜的物化及电化性能 .....	633
12.2.4 离子交换膜的传递 .....	639
12.2.5 膜电解的基本原理、应用及影响因素 .....	640
12.2.6 渗析、电渗析及膜蒸馏的基本原理 .....	647
12.3 液膜分离 .....	651
12.3.1 概述 .....	651
12.3.2 液膜分离机理 .....	651
12.3.3 液膜的构造 .....	653
12.3.4 液膜分离过程的热力学 .....	657
12.3.5 液膜分离过程的动力学 .....	658
12.3.6 液膜的选择性 .....	665
12.3.7 液膜分离的实践 .....	666
参考文献 .....	668

## 13 净化除杂和制取金属、金属粉体材料的原理

13.1 沉淀与结晶 .....	670
13.1.1 溶度积及影响溶解度的因素 .....	671
13.1.2 过饱和溶液的沉淀或结晶 .....	678
13.1.3 沉淀法及其在湿法冶金中的作用 .....	687
13.1.4 结晶法及其在湿法冶金中的作用 .....	700
13.1.5 沉淀法制备粉体材料 .....	701
13.2 还原法制备金属及粉体材料 .....	709
13.2.1 置换法 .....	709
13.2.2 气体还原法 .....	720

13.2.3	有机物还原法 .....	728
13.2.4	用还原法制备冶金新材料的实例 .....	731
13.3	湿法制备超细(纳米)粉体材料的进展 .....	737
13.3.1	制备超细(纳米)粉体材料的方法 .....	737
13.3.2	超细(纳米)晶体粉末生长的理论 .....	742
13.3.3	超细粉体的团聚 .....	748
13.4	用药剂及其他方法除杂 .....	752
13.4.1	黄药、萘酚及亚硝酸钠除钴 .....	752
13.4.2	四氢硼酸钠还原除镍、钴 .....	754
13.4.3	除氟、氯 .....	754
13.4.4	净化除钙、镁 .....	758
	参考文献 .....	759

## 14 微生物湿法冶金原理

14.1	微生物吸附富集金属及微生物絮凝剂 .....	764
14.1.1	微生物吸附富集金属 .....	764
14.1.2	微生物吸附的机理分析 .....	768
14.1.3	微生物吸附等温线及其数学模型 .....	769
14.1.4	微生物吸附剂的固定化 .....	771
14.1.5	重金属的吸附 .....	772
14.1.6	稀贵金属的吸附 .....	780
14.1.7	放射性金属的吸附 .....	782
14.1.8	微生物絮凝剂 .....	785
14.2	细菌浸出 .....	788
14.2.1	浸矿用细菌 .....	788
14.2.2	细菌浸出的影响因素 .....	795
14.2.3	硫化矿细菌浸出机理 .....	808
14.2.4	氧化矿细菌浸出机理 .....	815
14.3	硫化矿及氧化矿细菌浸出的热力学 .....	817
14.3.1	细菌浸出硫化矿的热力学 .....	817
14.3.2	细菌浸出氧化矿的热力学 .....	819
14.4	微生物浸矿过程动力学与数学模型 .....	823
14.4.1	气体的溶解与传输 .....	823
14.4.2	细菌的繁殖 .....	824
14.4.3	细菌在矿物表面的吸附 .....	825
14.4.4	液相传质及反应 .....	828
14.4.5	动力学数学模型 .....	828
	参考文献 .....	846

## 15 湿法冶金电化学及电积过程的理论

15.1 湿法冶金电化学理论 .....	848
15.1.1 极化曲线及其应用 .....	848
15.1.2 循环伏安及阳极钝化 .....	852
15.1.3 金属电结晶成核生长机理 .....	855
15.1.4 湿法冶金电极反应机理 .....	860
15.2 电极过程的动力学 .....	880
15.2.1 电化学动力学 .....	881
15.2.2 扩散动力学 .....	887
15.2.3 各类电极过程的全极化曲线方程 .....	891
15.3 阴极过程 .....	894
15.3.1 氢在阴极上的析出 .....	895
15.3.2 金属在阴极上的析出 .....	898
15.3.3 阳离子在阴极上的共同放电 .....	902
15.4 阳极过程 .....	911
15.4.1 金属的阳极溶解 .....	912
15.4.2 合金的阳极溶解 .....	912
15.4.3 不溶阳极及其电极过程 .....	914
15.4.4 硫化物的阳极行为 .....	917
15.5 电解过程进行的分析 .....	918
15.6 槽电压、电流效率和电能效率 .....	920
15.6.1 槽电压 .....	920
15.6.2 电流效率 .....	922
15.6.3 电能效率 .....	922
参考文献 .....	923

## 后 记

参考文献 .....	926
------------	-----

# 1 湿法冶金热力学基础

## 主要符号表

$U$ ——内能	$T$ ——温度
$H$ ——焓	$\gamma$ ——活度系数
$C$ ——热容	$\gamma_{\pm}$ ——平均活度系数
$S$ ——熵	$p$ ——蒸气压
$S^{\circ}$ ——标准熵	$\gamma_{+}$ 和 $\gamma_{-}$ ——电离时产生的阳离子数和阴离子数
$G$ 或 $F$ ——吉布斯自由能或亥姆霍兹自由能	$m$ ——电解质的摩尔量
$G^{\circ}$ 或 $F^{\circ}$ ——标准自由能	$H_{\Delta}$ ——反应的生成热
$K$ ——平衡常数	$\varepsilon$ ——电极电位 (有时写成 $E$ 或 $\Phi$ )
$K^{\circ}$ ——标准平衡常数 (或写成 $K_a$ 或 $K_p^{\circ}$ )	$A$ 、 $B$ ——特定温度与压力下的溶剂特征常数
$a$ ——活度	$I$ ——离子强度
$r$ ——组元的偏摩尔量	$\phi$ ——渗透系数
$\mu_i$ ——化学势 (或称偏摩尔吉布斯自由能)	$\Gamma^{\circ}$ ——对比活度系数
$\mu^{\circ}$ ——标准化学势	$M$ ——质量摩尔浓度
$R$ ——气体常数	

## 1.1 热力学的基础知识

### 1.1.1 内能

体系的总能量称为内能, 符号用  $U$  表示, 单位是 J 或 kJ。按热力学第一定律, 内能的变化为:

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

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

式中  $Q$ ——体系吸收的热, J 或 kJ;

$W$ ——体系对外所作的功, J 或 kJ。

热力学通常遇到的是膨胀功 (或称体积功)

$$\delta W = p dV$$

其中,  $dV$  为体系体积  $V$  的微分;  $p$  为压力。

当  $\Delta V=0$ ，即在恒容的条件下，如没有膨胀功以外的功，则  $W=0$ ，那么

$$\Delta U = Q_v \quad (1-3)$$

式中  $Q_v$ ——没有膨胀功以外的功时，恒容下体系所吸的热，亦即化学反应所称的恒容热效应或恒容反应热，所以反应恒容热效应可由内能变化来计算。

### 1.1.2 焓

焓  $H$  的定义是

$$H = U + pV \quad (1-4)$$

当  $\Delta p=0$ ，即在恒压的条件下，如没有膨胀功以外的功，则因  $W=p\Delta V$ ，按式 (1-1) 可知：

$$\Delta H = Q_p \quad (1-5)$$

式中  $Q_p$ ——没有膨胀功以外的功时，恒压下体系所吸的热，亦即化学反应所称的恒压热效应或（恒压）反应热。通常所指出的反应热都是这一种，可由  $\Delta H$  计算出来。式 (1-5) 是计算反应热的基础。

### 1.1.3 热容

热容  $C$  是在没有化学反应和相变的条件下，物质温度升高 1K 所吸收的热量。物质的量为 1mol 时称为摩尔热容。热容与升温时的条件有关。升温时保持体积不变称为恒容摩尔热容  $C_v$  (J/(K·mol))；保持压力不变，称为恒压摩尔热容  $C_p$  (J/(K·mol))，一般简单称为恒压热容或恒容热容。由于吸收的热量分别等于内能或焓的变化 [见式 (1-3)、式 (1-5)]，所以：

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-6)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-7)$$

对凝聚相（固、液相）， $C_v$  和  $C_p$  基本相等；对气相则不相同，热化学计算常用  $C_p$ 。 $C_p$  是温度的函数，通常由实验数据拟合成下列形式：

$$C_p = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^{-5}T^{-2} + d \times 10^{-6}T^{-3} \quad (1-8)$$

式中， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  为物质的特性常数，称为物质的热容温度系数， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  的单位分别为 J/(K·mol)、J/(K<sup>2</sup>·mol)、J·K/mol 和 J/(K<sup>3</sup>·mol)。不同的相， $C_p$  不同，故热容温度系数也不同。另外，由于热容温度系数为实验数据的拟合值，有一定的适用温度范围，所以有时虽未达到相变温度，热容温度系数也会改变。例如 Co 在 700 ~ 1000K 与 1000 ~ 1394K 的热容温度系数不同。以 200K 的温度间隔按式 (1-8) 算出了相应温度的  $C_p$  值。

### 1.1.4 物质的摩尔焓和反应热

对某一纯物质  $B_i$ ，在标准状态下，如 298.15K 至  $T$  的范围内没有相变和化学变化，则

$$H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + \int_{298}^T C_{p,i} dT \quad (1-9)$$



式中,  $\Delta_f H_i^\ominus$  为纯物质  $B_i$  在 298K 时的标准生成热, 即由稳定单质生成 1mol 纯物质  $B_i$  的热效应;  $H_i^\ominus(T)$  也不是  $B_i$  的焓的绝对值, 而是规定稳定单质在 298K 时焓为零所算得的相对值。

$C_{p,i}$  以式 (1-8) 代入, 积分可得:

$$H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + a_i(T - 298) + \frac{1}{2}b_i \times 10^{-3}(T^2 - 298^2) - c_i \times 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{1}{3}d_i \times 10^{-6}(T^3 - 298^3) \quad (1-10)$$

如果 298K 至  $T$  之间有相变, 就应加上相变热, 并且分段积分。所以一般公式为

$$H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + \int_{298}^T C_{p,i} dT + \sum \Delta H_i^\ominus \quad (1-11)$$

式中,  $\Delta H_i^\ominus$  为  $B_i$  的摩尔相变热, 对 298K 至  $T$  范围内的所有相变求和。在一些无机物热力学手册中按上式计算出各种物质的摩尔焓, 以  $H$  表示, 单位为 kJ/mol, 每隔 200K 列出一个数值, 在相变点还列出相应的相变热。应当注意, 除 298K 外, 其他温度的  $H_i^\ominus(T)$  与  $\Delta_f H_i^\ominus(T)$  是不相等的。

应用热力学手册上的数据可求化学反应在不同温度下的焓变 (即反应热)  $\Delta H^\ominus$ 。设反应为

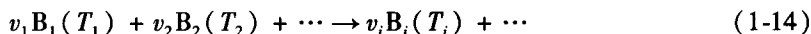


式中,  $v_j$  为单质或化合物  $B_j$  的计量系数。如参加反应各物质反应前后都在同一温度  $T$ , 就是说在恒温条件下进行, 则

$$\Delta H_T^\ominus = \sum v_i H_i^\ominus(T) \quad (1-13)$$

式中,  $H_i^\ominus(T)$  可由无机物热力学手册中物质  $B_i$  相应温度  $T$  中的  $H$  查得, 如表中没有所要求温度的  $H$ , 也可用内插法求得, 如要求准确, 也可将数据代入式 (1-11) 求得。

在实际的反应中, 往往参加反应的物质温度各异, 此时运用计算过程的  $\Delta H^\ominus$  也很方便。设反应为



则过程的焓变, 即所吸之热为

$$\Delta H^\ominus = \sum v_i H_i^\ominus(T_i) \quad (1-15)$$

查  $H_i$  的数据时, 分别按该物质  $B_i$  温度  $T_i$  查找, 然后求和即可。由此可见, 利用无机物热力学手册数据和计算方法, 对非恒温过程的反应热计算十分简捷。

### 1.1.5 焓和自由能

热力学利用熵 ( $S$ ) 和自由能 ( $G$  或  $F$ ) 状态函数来判断过程自发进行的方向和平衡状态。过程焓变的基本公式是

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1-16)$$

式中, 下标 R 表示可逆过程, 由热力学第二定律的原理可以推出, 对孤立体系