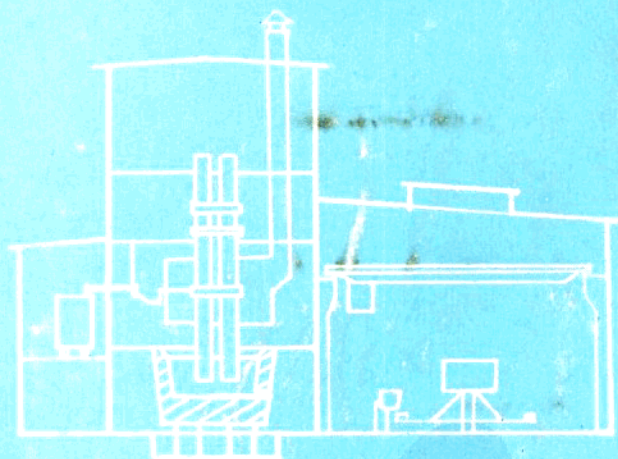


铁合金冶炼理化原理

西安冶金建筑学院 许传才 主编



Mn Cr Mo Ti W Co V Ca Ni Al B Nb Mg Ba Ta Sc Y La Ce Pr Nd Sm Eu Sr Zr Zh Cd Re

陕西人民教育出版社

陕西人

F 61

79

79

前 言

根据国家教委关于专业面要宽，适应性要强的指示精神。结合多年教学、科研和生产实践，我们编写了《铁合金冶炼理化原理》这本试用教材。本教材可作为钢铁冶金（铁合金）专业，函授、夜大、职大等成人专科及铁合金技术进修班等教学使用，也可用作技术人员和技术工人参考。各类学校根据学时多少和文化程度，内容可作适当增减。

本书在编写过程中力求理论联系实际，理论性较强，实践资料丰富，文字图表并茂，内容全面。对铁合金冶炼原理做了全面系统论述，并列有重要例题和习题。对提高铁合金的产量、质量、品种改炼、降低电耗、提高企业经济效益均有裨益。

在编写过程中得到西安冶金建筑学院成人高教处和许多单位大力支持，引用一些有关的资料，在此表示衷心感谢。

本书由我院俞景禄、鲁开崑副教授审阅，陈永高工程师对本书进行了审阅和修改，在此表示感谢。

由于时间仓促和编者水平有限，不足之处在所难免，望读者批评指正。

编者

1991年5月

目 录

第一章 热力学第一定律及其应用	(1)
第一节 基本概念.....	(1)
第二节 热力学第一定律.....	(4)
第三节 热容.....	(7)
第四节 热效应.....	(9)
第五节 热效应与温度的关系.....	(13)
第六节 铁合金生产热量计算.....	(16)
第二章 热力学第二定律及判断	(22)
第一节 自发过程的方向.....	(22)
第二节 热力学第二定律.....	(23)
第三节 自由焓和自由能.....	(28)
第四节 氧化物的稳定性.....	(34)
第三章 化学平衡及其计算	(38)
第一节 平衡常数.....	(38)
第二节 化学反应等温方程式.....	(43)
第三节 平衡常数与温度的关系.....	(44)
第四节 热力学第三定律及焓法求平衡常数.....	(47)
第五节 影响平衡常数的因素.....	(50)
第六节 平衡常数的各种计算方法.....	(53)
第四章 铁合金冶炼过程动力学	(56)
第一节 化学反应速度.....	(56)
第二节 扩散定律.....	(59)
第三节 流体中的对流扩散.....	(62)
第四节 冶金过程的动力学模型.....	(63)
第五节 铁合金冶炼过程中的传热.....	(67)
第五章 冶金熔体	(73)
第一节 炉渣概述.....	(73)
第二节 熔渣的结构理论.....	(74)

第三节	炉渣的物理化学性质·····	(76)
第四节	铁合金液的物理化学性质·····	(83)
第六章	相平衡及应用 ·····	(89)
第一节	相及其平衡条件·····	(89)
第二节	相律·····	(90)
第三节	单元系相图·····	(91)
第四节	二元系相图·····	(93)
第五节	三元系相图·····	(99)
第七章	溶液 ·····	(103)
第一节	溶液的意义及表示方法·····	(103)
第二节	溶液的分类及各类溶液的概念·····	(105)
第三节	理想溶液·····	(109)
第四节	活度·····	(110)
附录	·····	(121)

第一章 热力学第一定律及其应用

热力学是从研究热和机械功互相转化问题而产生和发展起来的一门科学。热力学的基础主要是热力学第一定律，热力学第二定律和热力学第三定律。应用这三个定律热力学函数及其公式，能够解决铁合金冶炼在各种情况下化学反应进行的可能性、方向和限度。在讨论热力学主要内容之前，首先介绍一些与热力学有关的基本概念。

第一节 基本概念

一、物质变化

在铁合金冶炼过程中，炉内物质的变化基本上可分为两类：一类是改变物质的原子、分子聚集状态的物理变化，例如升温、熔化、溶解、凝固等；另一类是改变物质的原子、分子间化合状态的化学变化，如氧化、还原、分解等等。

在铁合金冶炼过程中，加到炉内的各种物质经过上述变化而构成几个物相，冶炼中使用的主要物质和炉内各相的主要成分如图1-1所示。

各相之间是互相联系的，彼此进行着物质、热量和动量的交换。在铁合金冶炼中物质变化是在高温下多相间进行的，是物理变化和化学变化交织在一起的复杂的物理化学过程。物质发生变化时，还伴有能量的变化，即吸收热量或放出热量。

运动是物质存在的形式。尽管客观存在的物质种类繁多，运动形式千差万别，但是物质从一种形式变化到另一种形式时伴生的能量变化，可以为我们提供认识物质变化的共同基础。因此，在解决复杂的物质变化问题时，热力学是最有用途的理论基础之一，物质的热力学函数是很有用的工具。

二、体系与环境

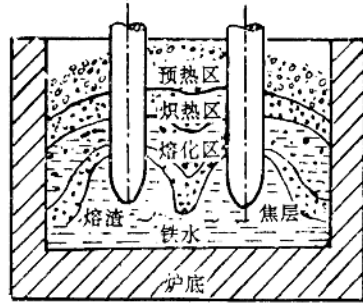
自然界中各种物质都在不停地运动和变化着，而且又是互相联系，互相制约的。为了研究问题的需要和方便，往往选择部分物质作为研究的对象，人们所选择的研究对象称为体系，体系可以由一种物质构成，也可以由几种物质构成。而体系周围的有关物质则称为环境。例如在研究渣铁平衡时，如果选择渣铁作为体系，而其他物质如炉气炉墙则为环境。

体系与环境之间有着密切的关系，它们既可以发生能量交换，又可以发生物质的交换。如果体系与环境同时有能量和物质的交换，则这种体系称为敞开体系；如果体系与环境只有能量交换，没有物质交换，则这种体系称为封闭体系；如果体系与环境既没有能量交换，又没有物质交换，则这种体系称为孤立体系。根据研究的需要和目的，可以人为的任意选择体系的范围，以达到研究的目的和要求。

三、体系的性质、状态和状态函数

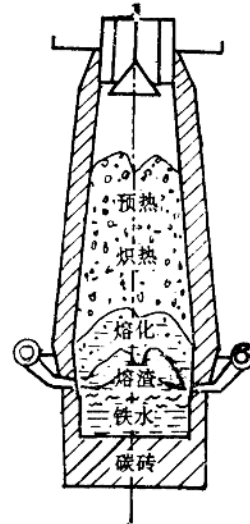
1. 体系的性质

物质名称	主要成分	炉内的相
空气、氧气	O_2 、 CO 、 N_2 、 H_2O	炉气
熔剂、氧化物	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO	炉渣
铁合金液	Fe 、 C 、 Si 、 Mn 、 Cr 、 P	金属
耐火材料	C 、 MgO	固体



(a)

物质名称	主要成分	炉内的相
空气、氧气、燃料	O_2 、 CO 、 N_2 、 H_2O	炉气
熔剂、氧化物	CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO	炉渣
铁合金液	Fe 、 C 、 Si 、 Mn 、 P	金属
耐火材料	C 、 Al_2O_3 、 MgO	固体



(b)

图1-1 电炉(a)高炉(b)炉内主要物质和各相主要成分

体系的性质包括体系的一切物理性质和化学性质。如温度、压力、体积、质量、浓度等。热力学讨论的性质都是宏观性质（即大量粒子的平均结果），是体系在宏观平衡状态时的性质。

体系的性质可分为容量性质与强度性质两种。容量性质的数值与物质的量成正比，如质量、体积、内能等；强度性质的数值与物质的量无关，如温度、压力、密度等。容量性质和强度性质可以变化，例如质量和体积都是容量性质，二者相除之比容就是强度性质了。

2. 状态和状态函数

体系的状态是体系所有性质的综合表现，当各种宏观性质都确定之后，体系就有确定的状态，反过来说，体系的状态确定后，各种宏观性质也就有了确定的数值。

因为体系的各种宏观性质是它所处状态的单值函数，所以热力学把各种宏观性质称为体系的状态函数。根据上述概念，体系的组成、温度、压力、体积等都是状态函数。

体系的宏观性质相互间是有联系的，所以描述体系的状态并不需要罗列全部性质，

只要确定几个性质就可以规定体系的状态，其他性质也就随之而定了。大量经验证明，当纯物质单相体系的量一定时，一般来说只要确定两个性质，其他性质就都可以确定。例如 1 摩尔的氧气，当温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力为 1 大气压时，由理想气体状态方程就可求得体积是 22.4 升，密度是 1.43 克/升。

由于在一定状态下，体系的状态函数具有一定值，所以必然可以得出以下两点结论。一是当状态发生变化时，体系的某些状态函数将随之变化，变化的数值只决定于体系的最初状态和最终状态，与变化所经历的途径无关。二是无论经历多么复杂的变化，只要体系恢复原状，状态函数也必恢复原值。也就是说，当体系经一循环过程，恢复原来状态时，状态函数之值不变。利用状态函数这种特点来解决问题的方法常称为热力学的状态函数法。这是热力学解决问题常用的方法。

四、内能、热和功

1. 内能 (U)

内能是体系内部所储存的总能量，它包括体系内部分子运动的动能、分子与分子间相互作用的位能、分子内部原子与电子运动的能量以及原子核内能量等。热力学中采用符号 U 代表内能，其单位采用国际单位制的能量单位焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。有些文献资料目前还使用卡 (cal) 或千卡 (kcal) 作单位，这可以通过热功当量将其换算为焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。

内能是体系的一种性质，是状态函数，具有状态函数的特点。体系在一定状态下，内能有一定值，体系状态改变时，内能的变化 (ΔU) 只决定于初态 (U_1) 和末态 (U_2)，与途径无关。

一定状态下内能的绝对值目前还没有办法确定，但是这不妨碍对热力学的研究，因为热力学所研究的是一个过程中能量的转换关系，而过程中内能的增量 (ΔU) 是可以测定的。

2. 热 (Q)

热是体系与环境交换能量的一种形式。由于体系与环境存在温度差而发生的能量交换叫作热，热有显热、潜热和反应热等。

显热是没有化学变化和聚集状态变化，单纯升温或降温时体系所吸收或放出的热。如果体系内部有物质聚集状态的变化 (相变)，则热交换中，其温度可以维持不变，在恒定温度下，物质相变时体系所吸收或放出的热称为相变潜热，简称相变热。物质化学反应时体系所吸收或放出的热称为反应热。

热力学中常用符号 Q 代表热，并规定体系吸热时， Q 为正值；体系放热时， Q 为负值，其单位仍为焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。

3. 功 (W)

功是体系与环境交换能量的另一种形式，功分为若干种。热力学中常见的一种功是体系反抗外压，体积膨胀所作的机械功，称为膨胀功。热力学规定，体系对外做功为正，环境对体系做功为负。图 1-2 是一个气缸，内有 n 摩尔的某种气体，活塞面积为 S ，设活塞与气缸内墙无摩擦，气体所受的外压力为 $P_{\text{外}}$ 。当气体的压力大于外压时，气体就克服外压，体积膨胀而作膨胀功。如果活塞从 A 处移动到 B 处，移动的距离为

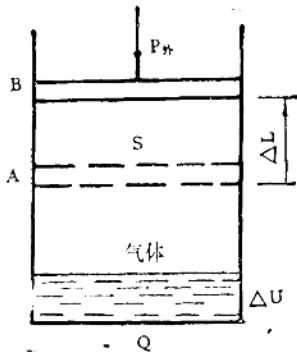


图1-2 气体膨胀做功

略脚注 e , 写成 W 。对膨胀功以外的功, 如电功、表面功等统称为非膨胀功。

应当注意, 功和热都不是体系的性质, 不能说体系在一定状态下有多少功和热, 只能说在体系状态发生变化的过程中作了多少功和吸收了多少热。

ΔL , 体积从 V_1 增加到 V_2 , 那么体系对外所作的膨胀功就等于力 (f) 和位移 (ΔL) 的乘积:

$$W_e = f \Delta L \quad (1-1)$$

因为: $f = P_{外} S$

$$\text{所以: } W_e = P_{外} S \Delta L \quad (1-2)$$

活塞面积和位移的乘积是气体体积增量 (ΔV), 所以:

$$W_e = P_{外} \Delta V \quad (1-3)$$

功的单位与内能和热单位一样, 为焦耳 (J) 或千焦耳 (kJ)。在热力学中, 功 (W) 分为膨胀功 (W_e) 和非膨胀功 (W') 两类。对膨胀功有时省略

第二节 热力学第一定律

一、热力学第一定律的意义

物质在变化过程中往往伴随着能量的转换, 即从一种形式的能量转换为另一种形式的能量。例如, 化学反应中的放热 (或吸热) 是由化学能转换为热能 (或相反)。电流通过电解质溶液引起电解质的分解, 是由电能转换为化学能。人类长期实践经验证明, 能量在转换过程中, 总是成当量关系, 能量的形式虽然变化了, 但总量不变, 这就是能量守恒定律。概括地说, 能量既不能凭空产生, 也不能自行消灭, 只能从一种形式转换为另一种形式, 在转换中保持当量关系。

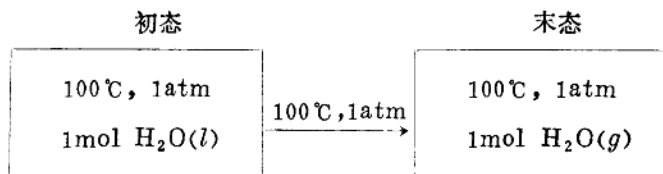
将能量守恒定律应用于热现象领域中就是热力学第一定律, 热力学定律有几种说法。一种说法是“第一种永动机是不能实现的”。历史上有些人想制造一种机器, 它既不消耗燃料或能量, 又能连续不断地做功, 这就是第一种永动机。但是, 自然规律是不以人们的意志为转移的, 所有制造第一种永动机的企图都因为违背能量守恒定律, 终究宣告失败。这一事实, 进一步表明了能量守恒定律的正确性。

另一种说法是“孤立体系的总能量 (内能) 不变”。既然孤立体系与环境没有物质交换和能量交换, 当然体系的总能量就一定保持不变了。此外, 还可以有其他说法, 但是无论哪种说法都是说明能量守恒这一规律的。

二、热力学第一定律数学式

体系内能的变化可能是由于体系对环境做功或环境对体系做功, 也可能是由于体系与环境发生热交换而引起的。下面以水变为水蒸气作为例子, 表达出第一定律数学式。

在 100°C , 1 大气压下, 将 1 摩尔水加热使之完全变为水蒸气, 体系状态的变化可以表述如下。



1 摩尔H₂O (l) 变为 1 摩尔H₂O (g) 是蒸发过程，蒸发热可以由热力学手册查到。

$$Q = 41.11 \text{ kJ} \quad (1-4)$$

水蒸发时，蒸气反抗恒定外压（1 大气压），体积由18毫升（V₁）膨胀到30.59升（V₂），所作的膨胀功W_e为：

$$W_e = P_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1-5)$$

V₁与V₂比较可以忽略，故：

$$W_e = P_{\text{外}} V_2 = 30.59 \times 1 \text{ atm} = 30.59 \times 0.1013 \text{ kJ} = 3.1 \text{ kJ}$$

体系经历了上述变化，从环境（大的热源）中吸热41.11千焦耳，对环境作功消耗3.1千焦耳，余下38.01千焦的热能，根据能量守恒原理，一定用于提高体系的内能。因此：

$$\Delta U = Q - W \quad (1-6)$$

这就是第一定律数学式。它说明内能、热和功可以互相转换，并确定了它们转换时的数学关系。其意义是，体系的状态变化时，内能的变化值等于体系从环境吸收的热减去体系对环境所做的功。内能U是基本热力学函数，解决一切能量平衡和转换问题。应用上式时，ΔU、Q和W必须取同一单位。常用各能量单位之间的换算关系如表1-1所示。

表1-1 能量单位换算

单 位	尔 格	焦 耳	卡	升×大气压	克×厘米
1卡	4.186 × 10 ⁷	4.186	1	0.04129	4.269 × 10 ⁴
1尔格	1	10 ⁻⁷	0.239 × 10 ⁻⁷	9.869 × 10 ⁻¹⁰	1.0198 × 10 ⁻³
1焦耳	10 ⁷	1	0.239	9.869 × 10 ⁻³	1.0198 × 10 ⁴
1升×大气压	1.013 × 10 ⁹	101.3	24.218	1	1.033 × 10 ⁶
1克×厘米	980.6	980.6 × 10 ⁻⁵	2.3425 × 10 ⁻⁵	9.678 × 10 ⁷	1

如果体系的状态改变一微分量时，上式可以写成：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-7)$$

式中dU是微小过程内能的增量，是内能U的全微分。而δQ和δW是过程中体系与环境交换的微量热和微量功，它们都不是全微分，应当与内能增量dU严格地加以区别。

总括上述，内能是体系的性质，是状态函数，具有状态函数的特点。功和热不是状态函数，其值的大小不仅与初态末态有关，而且决定于具体的途径。

三、恒容热、恒压热

铁合金生产时，有的过程在密封的炉中进行，体系的体积维持不变，这种过程称为恒容过程，例如真空法冶炼含碳极低的微碳铬铁等。还有许多过程是在敞口炉中进行，

压力不变，这种过程称为恒压过程，例如冶炼硅铁、工业硅的敞口炉等。在恒容及恒压过程中，如果没有非膨胀功，则过程的热分别称为恒容热和恒压热。

1. 恒容热

根据热力学第一定律：

$$\Delta U = Q - W \quad (1-8)$$

式中 W 为总功，包括膨胀功(W_e)和非膨胀功(W')。如果过程只作膨胀功，则 $W' = 0$ ，所以：

$$\Delta U = Q - W_e \quad (1-9)$$

对于恒容过程，由于 $\Delta V = 0$ ， $W_e = 0$ ，所以：

$$\Delta U = Q_v \quad (1-10)$$

式中 Q_v 表示恒容热。上式表明，对于无非膨胀功的恒容过程，体系内能变化值等于该过程的热。对于微小的恒容过程，式(1-10)可写成：

$$dU = \delta Q_v \quad (1-11)$$

由于恒容热等于体系内能的变化，故知恒容热也只决定于体系的初末态，与途径无关。

2. 恒压热和焓

对于只作膨胀功的恒压过程，由于 $W = W_e$ ， $P_1 = P_2 = P_{外}$ ，所以：

$$W = P_{外} \Delta V = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (1-12)$$

代入第一定律数学式，可得：

$$\Delta U = Q_p - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

式中 Q_p 表示恒压热。整理上式得：

$$Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \quad (1-13)$$

由于 P 、 V 、 U 都是状态函数，所以 $(U + PV)$ 也一定是状态函数。

在热力学第一定律中，内能 U 是基本的状态函数，它表示了第一定律的全部内容。但是化学过程一般是在恒压下进行的，因此在第一定律之后，导出在恒压下应用特别方便的热函(焓) H 。令：

$$H = U + PV \quad (1-14)$$

H 称为焓，它是导出的热力学函数，用它来解决有膨胀功系统的能量平衡和转换的问题。将式(1-14)代入上式，得：

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-15)$$

式(1-15)表明，只作膨胀功的恒压过程，体系焓的变化值等于过程的热。

对于微小的恒压过程，式(1-15)可写成：

$$\delta Q_p = dH \quad (1-16)$$

焓是状态函数，具有状态函数的特点，即体系在一定状态下，具有一定焓值，焓的变化值只决定于初末状态，与途径无关。其单位是焦耳或千焦耳。与内能一样，焓的绝对值不能确定，但其变化值是可以求得的。

第三节 热 容

前面已讲到过程的热 Q 有很大实际意义,它能够确定系统的 ΔU 或 ΔH ,从而解决能量平衡的定量计算问题。 Q 虽然可以直接由实验测出,但是在具体应用时常常在不同温度下运用,不可能每次每个值都从实验来解决。所以为了对 Q 进行具体计算,必须引入热容概念,并且找出 Q 与 T 的关系。

一、热容定义

热容就是使一定量物质(或系统)温度升高1度所需吸收的热,称为该物质热容量,简称热容,单位为焦耳/开或千焦/开,符号用 C 表示。

使1克物质温度升高1度时所吸收的热量,称为比热,比热的单位为焦耳/开·克。1摩尔物质温度升高1度时所吸收的热量,称为摩尔热容,单位为焦耳/开·摩尔。通常热容多是指摩尔热容。

物质由温度 T_1 升温到 T_2 ,吸收热量为 Q 时,其平均热容定义为:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1-17)$$

\bar{C} 是在 T_1 到 T_2 温度范围内,物质热容的平均值。实际上热容本身就是温度的函数,即热容是随温度而改变的,同一物质在不同温度下,升高1度所吸收的热是不同的。例如,1摩尔水从287.5K升温到288.5K时,吸热75.3焦耳,从363.5K升温到364.5K时,吸热75.6焦耳。所以在精确计算热时,不能采用平均热容,而应该用真热容(C):

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-18)$$

这个式子就是某物质在 T 温度下吸入微量热使之温度升高 dT 时真热容公式。通过多次实验,能够把某物质热容与温度的关系求出,一般来说温度升高,热容增加。

因为热与过程有关,所以热容也随过程条件而改变。按过程的条件,可以分为恒容热容和恒压热容两种。以下是就物理化学上常用的恒容热容和恒压热容一般规律进行讨论。

二、恒容热容

恒容热容是一定量物质在恒容时,温度升高1度所吸收的热,称为恒容热容,用 C_v 表示:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (1-19)$$

因为:

$$\delta Q_v = dU$$

所以:

?

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-20)$$

若 C_V 为恒容摩尔热容，则：

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-21)$$

此式表示出热容 C_V 与内能 U 的关系。由式(1-21)可以计算 n 摩尔物质恒容升温过程的内能变化(或恒容热)。

三、恒压热容

恒压热容是一定量物质在恒压时，温度升高1度所吸收的热量，称为恒压热容，用 C_P 表示：

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1-22)$$

若 C_P 是恒压摩尔热容，则：

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-23)$$

此式表示恒压热容 C_P 与焓 ΔH 的关系。由式(1-23)可以计算 n 摩尔物质恒压升温过程焓的变化(或恒压热)。因为铁合金生产一般是在恒压下进行的，所以恒压热容在铁合金生产中得到广泛的应用。

四、热容与温度的关系

上面已经讲过如果热容不是常数，则在积分中应用时就必须知道热容与温度的关系。热容与温度的关系式目前在理论上还无法求出，一般都是用实验数据归纳找出一些经验公式，或者由光谱分析求得实验数据，常用的经验公式有以下两种：

$$C_P = a + bT + cT^2 \quad (1-24)$$

$$C_P = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-25)$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' 都是经验常数，可用最小二乘法求出。这些常数也可以从热力学手册中直接查到(参见附录)，查表时要注意温度范围和单位。

因为每个经验公式都有它的测定温度范围，如果计算的温度超出这个范围，就会产生误会，所以应用经验式时，要注意适用的温度范围。

各种热力学或物理化学书上或手册上都有类似的表，由于这些都是实验数据，因此不同书上查出的数据可能不完全相同，所以在计算时，必须采用同一表上的数据。

例1-1 将100公斤石灰(设石灰中含CaO为100%)从25℃升到1600℃，求恒压热。

解：石灰单纯升温过程的恒压热可以由式(1-23)计算。对于 n mol石灰，式(1-23)可写为：

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

由附录查得：

$$C_p = 49.62 + 4.52 \times 10^{-5} T - 6.95 \times 10^{-6} T^{-2}$$

$$n = \frac{100 \times 1000}{56} = 1785$$

代入上式则得:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1785 \int_{298}^{1873} (49.62 + 4.52 \times 10^{-5} T - 6.95 \times 10^{-6} T^{-2}) dT \\ &= 1785 \left[49.62 (1873 - 298) + \frac{1}{2} \times 4.52 \times 10^{-5} (1873^2 - 298^2) \right. \\ &\quad \left. - 6.95 \times 10^{-6} \times \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{298} \right) \right] \\ &= 1785 [73160 + 7727 - 1962] \\ &= 1.498 \times 10^8 \text{ J} \end{aligned}$$

五、理想气体的热容

如前所述,一定量的某一种气体,其内能可以表示为 T 、 V 的函数:

$$U = f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

已知理想气体内能只是温度的函数, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, 所以:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_v dT \quad (1-26)$$

将第一定律数学式用于理想气体,并将式(1-26)代入,得:

$$\delta Q = dU + PdV = C_v dT + PdV$$

对于1摩尔理想气体的恒压过程:

$$\delta Q = C_p dT \quad PdV = R dT$$

代入上式: 可得:

$$C_p dT = C_v dT + R dT \quad (1-27)$$

即

$$C_p = C_v + R \quad (1-28)$$

上式是理想气体的恒压摩尔热容与恒容摩尔热容的关系。 C_p 与 C_v 的差值等于气体常数($R = 8.314$ 焦/开·摩尔)。

第四节 热 效 应

一、热效应的意义

热效应是一个重要的热力学函数,在铁合金生产中有着广泛的应用。当炉内物质进行化学反应和物理变化时,放出和吸收的热叫这个过程的热效应,通常用 ΔH 表示。热

效应的单位为焦耳(J)或千焦(kJ)。并且规定吸热反应的热效应为正值,放热反应的热效应为负值。由于各种过程的热效应值与许多因素有关,因此在书写某过程的热效应时,必须注明物质的数量、状态、温度和压力等。

在铁合金的生产中,炉内各相是互相联系的,彼此进行着物质、热量和能量的转换,因此用热效应研究和分析反应进行的可能性和金属氧化物可还原性的顺序,对铁合金的生产具有重要的意义。

二、热效应种类

热效应的种类比较多,对铁合金冶炼来说,比较重要的热效应有下列几种。

1. 相变过程热效应

在一定温度、压力条件下,物质由一种聚集状态变到另一种聚集状态的转变过程,称为相变。物质在相变过程中,所吸收或放出的热,称为相变过程热效应。熔解热、凝固热、汽化热、晶格转变热等,都是相变过程热效应。

相变过程热效应的数值,取决于物质的种类、数量、聚集状态、温度和压力等因素,在冶金物理化学中,相变过程热效应一般是指摩尔相变热或公斤相变热,有关物质相变热的数值见附录。

2. 溶解热效应

溶质溶于溶剂中形成溶液的过程,称为溶解。物质在溶解过程中放出或吸收的热,称为溶解热效应。溶解热效应的数值与溶质和溶剂的种类、数量、温度、压力和溶液的浓度等因素有关。

在铁合金冶炼中,最简单也比较常用的一种溶解热,是指1大气压、1600℃条件下,1摩尔元素溶于铁液时的热效应,该热效应的近似值见附录。

3. 化学反应热效应

在一定温度、压力条件下,化学反应进行时,体系所放出或吸收的热,称为该化学反应的热效应。化学反应热效应同样和参与反应的各种物质的种类、数量、聚集状态、温度、压力和溶液的浓度有关。

化学反应热效应的测定通常采用量热法,量热法所用量热计的种类有许多种,其中用得较多的是弹式量热计,如图1-3所示,常用来测定燃烧反应的热效应。测量反应热效应的基本原理是能量守恒定律。

三、盖斯定律与热效应

如上所述,化学反应热效应可以用量热方法测定,但是,成千上万个化学反应热效应都测定是相当麻烦和困难的。实际上不需要对每个反应都进行实验测定,因为有许多热效应数据可以通过间接方法计算。盖斯(Гесс)定律提供这种

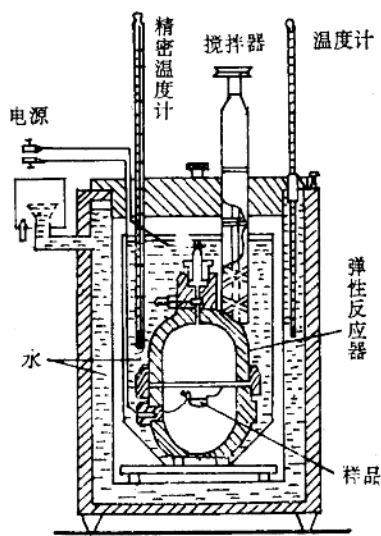


图1-3 弹式量热计

计算法。早在1840年，盖斯就从实验中发现：化学反应的热效应只决定于反应的初末状态，与过程的途径无关，这就是盖斯定律。

盖斯定律所指的热效应实际上就是恒压热效应和恒容热效应。根据热力学第一定律得知，恒压热效应 Q_p 与恒容热效应 Q_v 分别等于过程的 ΔH 与 ΔU 。由于焓和内能都是状态函数，其变化值只决定于初末状态，与过程途径无关，所以热效应也只决定于初末状态。盖斯定律实质上是热力学第一定律的推论，如图 1-4 所示，碳完全燃烧生成 CO_2 的反应，可以通过两条不同途径实现：

途径 I：一步完成，碳完全燃烧生成 CO_2 ，热效应为 ΔH_1 。

途径 II：两步完成，碳不完全燃烧生成 CO ，然后 CO 继续燃烧生成 CO_2 ，热效应分别为 ΔH_2 和 ΔH_3 。按盖斯定律：

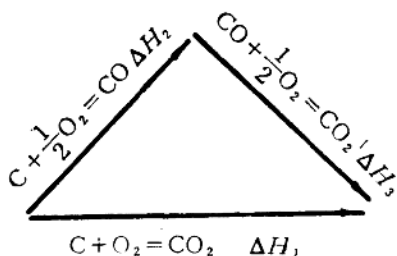
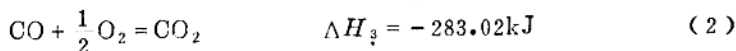
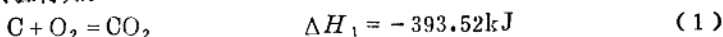


图 1-4 碳完全燃烧生成 CO_2 途径

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1-29)$$

知道其中任何两个反应的热效应，就可以确定第三个反应的热效应。由此看来，根据盖斯定律就可以由部分反应热效应的实验数据计算出一系列反应热效应。这种间接计算的方法，对于确定那些由实验很难测定，或无法测定的反应热效应来说尤其重要。例如，碳不完全燃烧生成 CO 的反应热效应 ΔH_2 ，是无法直接测定的，因为碳燃烧时不可能单纯生成 CO ，必定有 CO_2 产生。但是由实验能够测得 ΔH_1 和 ΔH_3 ，所以 ΔH_2 就可以间接计算出来。实验得知：



根据盖斯定律，则：

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = (-393.52) - (-283.02) = -110.50 \text{ kJ}$$

如同 (1) 式和 (2) 式那样，注明反应热效应的化学方程式，称为热化学方程式。必要时，热化学方程式要注明反应温度、物质聚集状态和压力。应用盖斯定律必须注意以下几点：

1. 同种物质的温度、聚集状态和分压都相同时，才可以合并或相消。
2. 热化学方程式乘（或除）某一系数，则热效应也应乘（或除）上这一系数。

四、生成热

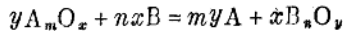
大量实验分析表明，自然界常见的数十万个化学反应，实际上是由数千个化合物的生成反应在一定条件下组合而成的，在冶金过程中常见的化学反应，则只要数十种化合物的生成反应就能组合而成。这就告诉我们，完全可以利用这些化合物生成反应的热效应，根据盖斯定律来求解所有化学反应的热效应。

在热化学中，通常将由最稳定最常见单质生成1 mol化合物时的反应热效应，称为该化合物的生成热。所谓最稳定最常见的单质，是指单质在常温常压条件下最稳定最常见的那种形态。例如对于石墨和金刚石这两种不同形态的碳来说，在常温常压条件下，石墨比金刚石更稳定更常见，因此，碳的最稳定最常见的形态是指石墨。

一个反应的热效应值，是随反应温度和压力的变化而变化的，为了使各种化合物的生成热力学数据能够相互比较，便于进行有效的热化学计算，必须规定一个统一的温度压力条件作为标准状态。

在热化学中，一般规定温度为25℃，压力为1大气压的状态，作为标准状态。同时，将25℃ 1大气压条件下，实验测定的生成热，称为标准生成热。例如，在25℃，1大气压条件下，由稳定单质石墨和氧生成1摩尔二氧化碳气体时所测得的反应热393.52 kJ，就称为二氧化碳气体的标准生成热。化合物的标准生成热用 ΔH_{298}° 表示，其中“O”指反应压力为1大气压，“298”指反应温度为298K，有关化合物的标准生成热值见附录。

化合物的标准生成热是一个极为重要的热力学数据，在一个化学反应中，只要参与反应的各种物质的标准生成热都已知，则这个化学反应的反应热也就可以求出来。通常用还原剂还原的方法制取铁合金反应的通式为：



式中： A_mO_x ——表示矿石中合金元素的氧化物

B ——表示所用的还原剂；

A ——表示提取的合金元素；

B_nO_y ——表示还原剂被氧化后生成的氧化物。

这个式子意味着，还原剂 B 对氧的亲合力大于被还原的金属对氧的亲合力，这就是金属氧化物还原的热力学条件。大量实例证明，在温度为298K（25℃）时，上式反应的热效应可用下式计算：

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} (\text{生成物}) - \sum \Delta H_{298}^{\circ} (\text{反应物}) \quad (1-30)$$

由此可见一个化学反应的热效应，实际上就等于各反应产物的标准生成热之和减去各反应物的标准生成热之和。

根据化合物标准生成热的定义规定，在25℃，1大气压条件下，常见稳定单质的标准生成热为0，即稳定单质的 $\Delta H_{298}^{\circ} = 0$ ，所以上式可简化为：

$$\Delta H_{298}^{\circ} = x\Delta H_{298}^{\circ} (B_nO_y) - y\Delta H_{298}^{\circ} (A_mO_x) \quad (1-31)$$

式(1-31)是利用标准生成热计算反应热效应的基本公式。

例1-2 求反应 $2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$ 的热效应。

解：由附录查得： $\Delta H_{298}^{\circ} (SiO_2) = -875.93 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (Cr_2O_3) = -1129.69 \text{ kJ/mol}$$

按上式计算得反应的热效应为：

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= x\Delta H_{298}^{\circ} (B_nO_y) - y\Delta H_{298}^{\circ} (A_mO_x) \\ &= 3 \times \Delta H_{298}^{\circ} (SiO_2) - 2\Delta H_{298}^{\circ} (Cr_2O_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 3 \times (-875.93) - 2 \times (-1129.68) \\
 &= -2629.79 + 2259.36 \\
 &= -368.43 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

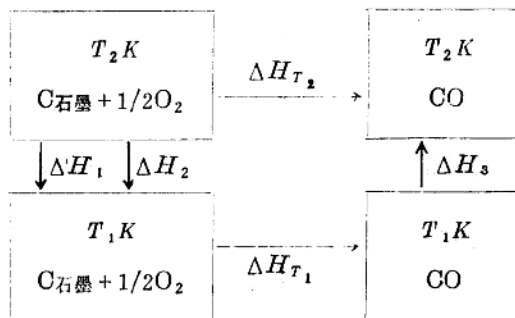
计算结果表明, 这个反应的热效应为负值, 是吸热反应, 需外面供应热量。

利用化合物的标准生成热不仅可以计算化学反应的热效应, 而且还能近似地判断一个化合物的相对稳定性。对氧化物来说, 各氧化物的相对稳定性取决于各氧化物标准生成热的数值, 氧化物的标准生成热负值越大, 氧化物就越稳定; 反之, 氧化物的标准生成热负值越小, 这种氧化物就不稳定。

第五节 热效应与温度的关系

利用化合物标准生成热数据, 可以计算出许多化学反应的热效应 $\Delta H_{T_0}^{\circ}$ 值, 但是, 这只是在 25°C 和 1 大气压下 (标准状态下) 化学反应的热效应值。考虑到冶金反应大多数是在高温条件下进行的, 因而, 光靠标准状态下化学反应的热效应不能解决实际问题, 所以要找出热效应与温度的关系, 才能算出其他较高温度的热效应。

高温条件下过程热效应的研究, 远比标准状态下过程热效应的研究复杂和困难, 因而, 高温条件下过程热效应的研究, 一般都是借助于数学工具, 用热力学推理的方法进行的。热效应与温度的关系式是根据状态函数的特点而推得的, 以碳的不完全燃烧反应作为例子。设 $T_1\text{K}$ 时反应 $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$ 的热效应是 ΔH_{T_1} , 在 $T_2\text{K}$ 时反应的热效应 ΔH_{T_2} 。设反应经两条不同途径实现, 如下图所示。



途径 I: $T_2\text{K}$ 下碳不完全燃烧生成 CO 的反应, 热效应为 ΔH_{T_2} 。

途径 II: 由三个步骤完成。

(1) 将原始物碳和氧, 由温度 $T_2\text{K}$ 改变到 $T_1\text{K}$, 热效应分别为 ΔH_1 和 ΔH_2 :

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,\text{C}} dT \quad \Delta H_2 = \frac{1}{2} \int_{T_2}^{T_1} C_{p,\text{O}_2} dT$$

(2) $T_1\text{K}$ 下碳不完全燃烧生成 CO 的反应, 热效应为 ΔH_{T_1} 。

(3) 产物 CO 由温度 $T_1\text{K}$ 改变到 $T_2\text{K}$, 热效应为 ΔH_3 :

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{CO}} dT$$