

化学热力学 与 耐火材料

Chemical Thermodynamics
of Refractories

陈肇友 编著

冶金工业出版社

化学热力学与耐火材料

Chemical Thermodynamics of Refractories

陈肇友 编著
Chen Zhaoyou

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2005

内 容 提 要

本书结合耐火材料研究、开发、生产与使用阐述了化学热力学基础及其在耐火材料工业中的作用。本书内容包括:热力学基础,溶液热力学,化学平衡,电解质溶液热力学,电化学热力学,表面与界面现象热力学,耐火氧化物热力学,含碳耐火材料热力学,耐火非氧化物及其复合耐火材料热力学等。在阐述化学热力学的基础上尽量举出与耐火材料研究、开发、生产及使用中有关的例子。

本书对广大从事耐火材料及无机非金属与相关专业如冶金、水泥、玻璃、陶瓷、化工等方面的科技工作者与大专院校学生、研究生、教师在教学、理论结合实际上很有参考价值与实际用处。

图书在版编目(CIP)数据

化学热力学与耐火材料/陈肇友编著. —北京:冶金工业出版社, 2005. 4
ISBN 7-5024-3641-3

I. 化… II. 陈… III. ①化学热力学 ②耐火材料
IV. ①O642.1 ②TQ175.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 009950 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 章秀珍 美术编辑 李 心

责任校对 侯 翊 李文彦 责任印制 牛晓波

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

2005 年 4 月第 1 版, 2005 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 21.75 印张; 1 彩页; 583 千字; 670 页; 1-2500 册

66.00 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)



作者简介

陈肇友：教授，四川人，1951年毕业于北京清华大学，毕业后在东北工学院（现东北大学）从事冶金物理化学教学与研究工作，1965年后在冶金工业部洛阳耐火材料研究院从事研究、开发与指导研究生工作；享受国务院政府特殊津贴。已出版的著作有：《冶金原理》、《陈肇友耐火材料论文选》等。



前 言

热力学是以热力学第一定律与第二定律为基础而建立起来的。把热力学的基本定律与方法应用于研究化学反应体系建立了化学热力学。作为化学热力学的奠基者则是亥姆霍兹 (Helmholtz)、吉布斯 (Gibbs)、能斯特 (Nernst)、范特霍夫 (Vant Hoff) 与路易斯 (Lewis) 等。

化学工业的发展离不开化学热力学。而冶金工业的迅速发展则是化学热力学在高温工业领域应用中最为突出的范例。自从德国的申克 (Schenk)、美国的启普曼 (Chipman) 以及前苏联的萨马林 (Самарин) 等一批冶金科学家把化学热力学引入冶金领域, 用化学热力学研究有高温熔体参与的冶金反应, 才使冶金从全靠技艺和工匠的经验及技巧的生产方式发展成为一门科学, 金属的产量、质量与品种剧增, 大大促进了人类的物质文明与生活水平的提高。在现今的高新科技发展中, 化学热力学仍然是取得新材料、新进展与成就的重要途径之一。

化学热力学在高温领域之所以应用特别有效, 是因为高温时化学反应动力学因素如激活能等阻碍大为降低。最明显的例子是, 从热力学计算在室温下 H_2 与 O_2 可以自发地反应生成水, 然而由于动力学原因却从未见到在室温下 H_2 与 O_2 生成 H_2O 。但是在高温下, 由于动力学因素的阻碍消除, H_2 与 O_2 会自发地甚至爆炸式地急剧反应成 H_2O 。因此, 在高温下根据热力学判断一个化学反应是否进行及限度 (平衡), 往往是可靠的、正确的。

正是由于高温冶金工业的需要，众多的科学工作者对气相、固相、熔体以及它们之间进行的反应与标准吉布斯自由能变化进行了大量的实验测定与研究，从而积累了丰富、可靠的热力学数据。由于热力学函数只决定于状态，是状态函数，具有线性组合或加和性，因此可以利用已有的一些物质或化合物的热力学数据去计算或估计一些需要待定的、尚未进行过实验研究或实验研究困难的一些反应，判断其是否可能进行及进行的方向与限度（平衡）。这就避免了大量人力、物力与时间的浪费，并事先较快地做出评估。

耐火材料所用原料无论是天然矿的煅烧或人工合成，多是在高温下进行的，其制品除不定形耐火材料外，也是在高温下烧成的。而耐火材料的服务对象都是高温工业。其制品的使用都是在高温下进行的。在许多高温过程中可以接近或达到平衡，平衡时的热力学数据自然就对耐火材料的高温行为提供了非常有用的依据。因此，对耐火材料工作者来说，化学热力学的地位就显得十分重要。即使是不定形耐火材料，其所用原料也多是在高温下煅烧或人工合成的，只是在由耐火原料制作制品时不经过高温烧成。即使这样，在由原料生产制品过程中的泥浆或泥料以及各种活性添加剂的作用也是以化学热力学中的电解质水溶液、电化学以及表面或界面热力学为基础的。

我们知道化学热力学是研究化学变化体系中可能发生的化学反应。若在给定条件下，从化学热力学得出此反应是不能进行的，而仍然要去研究其速度或动力学就会是毫无用处与无意义的。如果此反应是可能进行的，再从化学动力学研究如何实现与加快其反应速度则是需要的。

耐火材料是多组元、多相、结构复杂的体系，化学热力学虽然可以确定在高温过程中可能发生什么反应，在使用条

件下选用何种材质较为合适，但这些一经确定之后，有关一些动力学因素如混合、传质、传热、液相黏度，室温与高温下的有些力学性能、显微组织与结构仍然需要做实验研究与测定。因为热力学并不涉及材料内部的微观结构与微观运动。例如熔铸耐火材料，虽然由化学热力学可以确定其在高温熔体与冷却过程中发生的一些反应及产物；但在熔体熔铸凝固过程中，由于黏度、传质、传热以及伴随的偏析与收缩，则不是热力学所能解决的。

由于耐火材料行业内的一些专家、科研与生产工作者希望、要求、鼓励作者能较系统地讲述并写出一本化学热力学在耐火材料中应用方面的书，作者根据在教学、科研中运用化学热力学的经验、积累的资料及新阅读的文献，经过考虑、分析与计算初步写成了这一拙作。考虑到行业内工作者的具体情况，以及化学热力学中一些基本概念、原理、数据与条件易发生混淆，造成误解、误引与误用，只好结合耐火材料从化学热力学的基本内容讲起。因此本书定名为“化学热力学与耐火材料”，其英文名称则应为“Chemical Thermodynamics of Refractories”。

本书首先对化学热力学基础较系统地给以逻辑的阐述，力求脉络分明，使读者获得清晰、明确的化学热力学概念。在阐述化学热力学的基础上尽量列举与耐火材料生产及使用中有关的例子。对一般化学热力学或物理化学书中不阐述或阐述较少的内容，但对耐火材料却是有用的，例如，为什么一些化学反应的标准吉布斯自由能可用来判断反应进行的方向；溶液中某一组元采用不同标准态时，其活度、活度系数及标准化学势之间的换算，弱电解质水溶液中活度与活度系数；水溶液中离子的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能与标准熵以及它们与标准电极电位的关系；用可逆电池电动势法测定耐火氧化物的标准生成吉布斯自由能、由氧化物生成

耐火复合氧化物的标准吉布斯自由能、耐火氧化物固溶体中组元的活度、氧化锆测氧探头、燃料电池等进行了论述。再如在表面与界面热力学一章增添了对不定形耐火材料及烧成耐火材料织构 (texture) 有关的内容。需要说明的是, 虽然电动电位 (ζ 电位) 不完全属于化学热力学, 但由于对不定形耐火材料、泥浆浇注及湿法制取一些耐火原料及制品有关, 为此在表面与界面热力学中也进行了较系统的阐述。此外, 相平衡图虽然属于热力学范畴, 而且对耐火材料工作者十分有用, 但这方面已有一些专著, 所以在书中只对相平衡条件、相律、应用组成——吉布斯自由能图绘制简单相图、由二元相图求组元活度及其他热力学量、一些耐火物之间的相平衡关系及在化学上是否相容等内容做了介绍。为了读者方便, 在书后附录中专门附上与耐火材料研究、开发、生产及使用有关的一些相图。

本书最后三章是: 耐火氧化物热力学、含碳耐火材料热力学以及耐火非氧化物热力学。在耐火氧化物热力学一章中, 讲述了碳酸盐、氢氧化物、耐火氧化物的分解与形成的热力学规律, 氧势 (Oxygen Potential), 耐火氧化物的蒸气压及高温真空下的热力学行为, 由氧化物生成复合氧化物的吉布斯自由能与氧化物酸碱性强弱, 耐火材料与洁净钢关系, 奥斯麦特 (Ausmelt) 铜熔炼炉炉衬保护层的形成或挂渣问题, 真空处理炼超低碳钢用耐火材料, 水泥回转窑及化工厂转化炉与气化炉用耐火材料的一些热力学分析。在含碳耐火材料热力学一章中, 讲述了碳的氧化热力学, 碳与耐火氧化物反应, 含碳耐火材料中添加剂的热力学行为, 碳势 (Carbon Potential), MgO-C 砖等中的氧压、平衡气相组成, 氧化镁致密层形成问题, 含碳耐火材料在钢铁工业中使用效果好, 而在炼铜、炼镍转炉中使用不理想的热力学原因, 含碳耐火材料的电化学侵蚀等。在耐火

非氧化物及其复合耐火材料中，介绍了耐火非氧化物的应用领域及研究方向，耐火非氧化物的制备热力学，M-N-O系、M-C-N-O系（M代表金属元素）的热力学参数图（凝聚相稳定存在区域图）及叠加图，SiAlON及其复合材料热力学，AlON、MgAlON及其复合耐火材料热力学，SiC、Si₃N₄活化氧化与钝化氧化热力学等。

写此书的目的是使耐火材料工作者了解化学热力学在耐火材料工业中的作用与意义，从而促进对其产生兴趣，并运用化学热力学科学地、更有预见性地确定在不同环境与条件（温度、压力、腐蚀介质）下，采用何种耐火材料或新材质，以及科学地设计生产这些材质的工艺方案，从而满足日益增长的新技术、新领域对高温材料的需要。

根据国家标准规范科学术语及物理量的表示方法，采用了法定计量单位。例如过去 Enthalpy (H) 译为热函或热含，现在用焓 (H)；Gibbs free energy 过去称为自由能或等压位 (Z)，书中皆用 Gibbs (或吉布斯) 自由能 (G)；能量单位一律采用焦耳 (J)；压力单位过去为大气压 (atm)，现在为 kPa、Pa 等。

书后列有本书的一些内容与数据的来源文献，但难免有所遗漏，敬希见谅。其次，有些计算由于是不同时期及依据的不同资料，前后可能不全相同，而有差异；一般来说对结论影响不大。

本书书稿初步完成时，正值洛阳耐火材料研究院 40 周年院庆，就以此作为庆祝纪念。

本书在编著过程中曾得到李楠、洪彦若、李红霞、蒋明学、李柳生、田守信、李勇、陈开献、徐延庆、柴俊兰、王玺堂、黄朝辉、张晔等专家、教授在各方面的鼓励，提供资料等；出版本书时得到了洛阳耐火材料研究院、洛阳耐火材

料集团公司及锦州长城耐火材料公司的大力支持，在此衷心地感谢！特别要提出的是夫人薛庆都教授的支持，才得以有足够的时间与精力完成此书。

最后，由于水平所限，不足和错误之处在所难免，敬希读者指正。

陈肇友

2005 年 1 月 2 日

目 录

1 热力学基础

1.1 概述	1
1.2 热力学的一些基本概念与术语	2
1.2.1 体系与环境	2
1.2.2 体系的性质	2
1.2.3 状态及状态函数	3
1.2.4 热力学平衡态	3
1.3 热力学第一定律, 热和功	4
1.4 焓 (H)	6
1.5 热容 (C)	8
1.5.1 热容	8
1.5.2 C_p 与 C_v 的关系	9
1.5.3 理想气体的热容	10
1.5.4 晶体的热容	11
1.6 化学反应的热效应 (或反应热), 赫斯定律	12
1.6.1 化学反应的热效应	12
1.6.2 赫斯定律	14
1.6.3 反应进度	15
1.7 标准生成热、燃烧热、溶解热、水化热及相变热	17
1.7.1 标准态 (Standard state)	17
1.7.2 标准生成热	18
1.7.3 燃烧热	19
1.7.4 溶解热	20
1.7.5 水化热	22

1.7.6 相变热	22
1.8 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	23
1.9 热力学第二定律	28
1.10 可逆过程	30
1.11 卡诺循环	33
1.12 熵 (S)	37
1.12.1 熵的导出	37
1.12.2 熵变与不可逆过程的热熵	39
1.12.3 孤立 (隔离) 体系中自发过程的判据	41
1.13 熵变的计算	42
1.13.1 相变过程的熵变	42
1.13.2 理想气体恒温过程熵变及理想气体混合熵变	44
1.14 亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能 (F) 与 吉布斯 (Gibbs) 自由能 (G)	46
1.14.1 亥姆霍兹自由能	46
1.14.1.1 亥姆霍兹自由能的导出	46
1.14.1.2 ΔF 作为恒温恒容过程自发与平衡的判据	47
1.14.2 吉布斯自由能	48
1.14.2.1 吉布斯自由能的导出	48
1.14.2.2 ΔG 作为恒温、恒压过程自发与平衡的判据	49
1.15 热力学函数间的关系式, 麦克斯威关系式	51
1.15.1 热力学函数间的关系式	51
1.15.2 麦克斯威 (Maxwell) 关系式	52
1.16 理想气体恒温过程及理想气体混合时 的 $\Delta_{\text{mix}} G$ 与 $\Delta_{\text{mix}} F$	53
1.17 相变温度与压力的关系	55
1.17.1 温度、压力与通常相变的关系	55
1.17.1.1 温度对蒸气压的影响——克劳修斯-克拉贝龙 方程式	55
1.17.1.2 外压 (或总压) 对蒸气压的影响	59

1. 17. 2 温度、压力对二级相变的影响	60
------------------------------	----

2 溶液热力学

2. 1 溶液组成表示法	61
2. 1. 1 摩尔分数 (Mole fraction)	61
2. 1. 2 质量分数 (Mass fraction)	61
2. 1. 3 质量摩尔浓度 (Molality)	62
2. 1. 4 物质的量浓度 (Molarity)	62
2. 2 偏摩尔量	62
2. 2. 1 偏摩尔量的定义	63
2. 2. 2 偏摩尔量的集合公式	64
2. 2. 3 吉布斯-杜亥姆方程式	66
2. 3 化学势	67
2. 3. 1 化学势	67
2. 3. 2 化学势的物理意义及特性	70
2. 3. 3 化学势与温度、压力的关系	71
2. 3. 4 纯物质 i 的化学势 μ_i^0	72
2. 3. 5 理想气体混合物中组元的化学势	72
2. 3. 6 非理想气体的化学势——逸度	73
2. 4 多相系平衡条件	76
2. 5 稀溶液的基本定律及化学势	77
2. 5. 1 拉乌尔定律 (Raoult's law)	77
2. 5. 2 亨利定律 (Henry's law)	77
2. 5. 3 理想稀溶液 (无限稀释溶液) 中组元的化学势 ...	79
2. 5. 3. 1 理想稀溶液中溶剂的化学势	79
2. 5. 3. 2 理想稀溶液中溶质的化学势	80
2. 6 理想溶液及形成时的热力学函数变化	83
2. 6. 1 理想溶液及组元的化学势	83
2. 6. 2 形成理想溶液时的热力学函数变化	84
2. 6. 2. 1 形成理想溶液时的体积变化	84

2.6.2.2	形成理想溶液时的焓变化	85
2.6.2.3	形成理想溶液时内能与热容的变化	86
2.6.2.4	形成理想溶液时吉布斯自由能变化	87
2.6.2.5	形成理想溶液时的熵变化	88
2.7	实际溶液, 活度, 活度的标准态及不同标准态	
	活度之间的关系与转换	88
2.7.1	活度与活度系数	89
2.7.2	活度的标准态及其选择	91
2.7.2.1	以拉乌尔定律为基础选择标准态	92
2.7.2.2	以亨利定律为基础选择标准态	93
2.7.3	不同标准态的活度值及标准化学势之间 的关系与换算	95
2.7.3.1	两类不同标准态的活度及标准化学势之间 的关系与换算	95
2.7.3.2	都以亨利定律为基础, 不同标准态活度之间的换算 ..	98
2.7.3.3	溶液中同一物质采用纯液态与采用纯固态 作标准态时, 其活度值之间的换算	100
2.8	标准溶解吉布斯自由能及不同标准态的标准溶解 吉布斯自由能之间的换算	103
2.9	多元系稀溶液中溶质活度系数的计算——相互 作用系数	106
2.10	过剩函数及正规溶液	107
2.10.1	过剩函数与过剩偏摩尔量	107
2.10.2	正规溶液	109
2.11	从二元系相图求组元活度及其他热力学量	112
2.11.1	由二元系相图求组元的活度	112
2.11.2	由二元系相图求组元的熔化热	114
2.11.3	由二元系相图求溶解热与溶解熵	115
2.12	由热力学数据绘制二元系相图	117
2.12.1	利用吉布斯自由能—组成曲线预测相图	117

2.12.1.1	简单低共熔点二元系的吉布斯自由能与组成曲线	117
2.12.1.2	完全互溶二元相图的吉布斯自由能与组成曲线	120
2.12.1.3	由吉布斯自由能—组成曲线预测部分互溶 二元相图	123
2.12.2	二元相图的计算绘出	123
2.12.2.1	完全互溶二元相图的绘出	123
2.12.2.2	简单低共熔点二元相图的绘出	125
2.13	从溶液中一个组元的活度计算另一组元的活度	126
2.14	温度对活度的影响	128

3 化 学 平 衡

3.1	化学反应等温方程式	130
3.1.1	作用物皆为理相气体	130
3.1.2	作用物中有凝聚相纯固体或纯液体参加	132
3.1.3	作用物中有溶液中的组元参加	133
3.2	化学反应标准吉布斯自由能变化与化合物标准 生成吉布斯自由能	138
3.2.1	化学反应的 $\Delta G^\ominus$ 能否判断反应进行的方向问题	138
3.2.2	化合物的标准生成吉布斯自由能	139
3.2.3	温度对化学反应 $\Delta G^\ominus$ 的影响	141
3.2.4	化合物标准生成吉布斯自由能： $\Delta_f G_i^\ominus = A + BT$ 应用举例	145
3.2.4.1	造成电熔刚玉中含 Al_4C_3 的热力学分析	145
3.2.4.2	连续铸钢用熔融石英陶瓷浸入式水口浇铸锰钢 蚀损严重的热力学分析	146
3.3	平衡常数与温度关系	148
3.4	热力学第三定律	151
3.4.1	热力学第三定律	152
3.4.2	热力学第三定律的微观说明——熵的统计意义	154
3.4.3	标准摩尔熵	156

3.5	熵法求平衡常数——捷姆金-施瓦尔茨曼法	157
3.6	由吉布斯自由能函数求化学反应的 $\Delta G^\ominus$	161
3.7	几个反应同时平衡共存	163
3.7.1	复杂体系中的独立反应数	163
3.7.2	几个反应同时平衡共存的组成计算	166
3.7.3	耦合反应 (Coupling reactions)	172
3.8	相律及其应用举例	173
3.8.1	相律 (Phase rule) 推导	173
3.8.2	相律应用举例: 零变量点, 三元系相图内子 三元系划分连线规则	174
3.8.2.1	以单元系 H_2O 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 为例	174
3.8.2.2	以碳的气化反应: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 为例	176
3.8.2.3	三元系相图内子三元系划分——连线规则, 或四边形对角线不相容规则	177

4 电解质溶液热力学

4.1	电解质水溶液、离子迁移数、法拉第定律	180
4.1.1	电解质水溶液	180
4.1.2	离子迁移数	182
4.1.3	法拉第定律	183
4.2	强电解质溶液的活度与活度系数	184
4.3	难溶盐的溶度积	187
4.4	弱电解质溶液的活度与活度系数	189
4.5	pH 值与缓冲溶液	192
4.5.1	水的电离平衡与 pH 值	192
4.5.2	缓冲溶液	192
4.6	电解质水溶液中离子的热力学性质	194
4.6.1	离子的标准生成焓	194
4.6.2	离子的标准生成吉布斯自由能	196
4.6.3	离子的标准熵	198

4.6.3.1	根据 $\Delta_f H_{\text{H}^+}^\ominus = 0, \Delta_f G_{\text{H}^+}^\ominus = 0$ 导出的离子标准熵	198
4.6.3.2	根据 $S_{\text{H}^+}^\ominus = 0$ 导出的离子标准熵	200
4.6.4	离子热容	201
4.7	CaO-H ₂ O 系与 MgO-H ₂ O 系热力学	203
4.7.1	CaO-H ₂ O 系热力学	203
4.7.1.1	CaO 与水蒸气反应	203
4.7.1.2	CaO 与液态水反应	204
4.7.2	MgO-H ₂ O 系热力学	207
4.7.2.1	MgO 与水蒸气反应	207
4.7.2.2	MgO 与液态水反应	208
4.7.3	从盐湖卤水提取 MgO	209
4.8	CaO · Al ₂ O ₃ -H ₂ O 系热力学	210
4.9	熔渣中组元的活度	216
4.9.1	熔渣中组元活度的实验测定方法	218
4.9.2	熔渣的离子结构	219
4.9.3	完全离子溶液模型	225
4.9.4	离子聚合反应模型——马森模型	228
4.10	固体电解质	235

5 电化学热力学

5.1	原电池——化学能转换为电能, 电池的书写方法	241
5.1.1	电池的书写方法	243
5.2	可逆电池, 电池反应的吉布斯自由能与电动势的关系	244
5.2.1	可逆电池 (Reversible cell)	244
5.2.2	电池反应的吉布斯自由能与电动势的关系	245
5.3	可逆电池电动势测量	246
5.3.1	可逆电池电动势测量	246
5.3.2	标准电池 (Standard cell)	247
5.4	可逆电池的热力学	248