



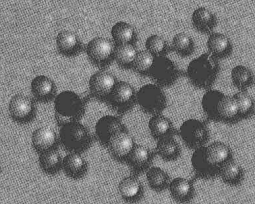
YEJIN WULI HUAXUE

冶金  
物理化学



董元箴 王海川 主编

合肥工业大学出版社



YEJIN WULI HUAXUE

# 冶金 物理化学



董元箴 王海川 主编

合肥工业大学出版社

责任编辑 陈淮民  
文字编辑 张择瑞  
封面设计 张 勇

### 图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学/董元麓主编. —合肥:合肥工业大学出版社,2011.2  
ISBN 978-7-5650-0351-6

I. ①冶… II. ①董… III. ①冶金—物理化学 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 006298 号

## 冶金物理化学

董元麓 王海川 主 编

---

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2011 年 2 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2011 年 2 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	787 毫米×1092 毫米 1/16
电 话	总编室:0551-2903038	印 张	24.25
	发行部:0551-2903198	字 数	563 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	合肥学苑印务有限公司
E-mail	press@hfutpress.com.cn	发 行	全国新华书店

---

主编信箱 which@ahut.edu.cn

责编信箱/热线 Chenhm30@163.com 13905512551

---

ISBN 978-7-5650-0351-6

定价: 43.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换

# 序 言

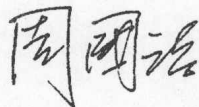
“冶金物理化学”是一门冶金类专业最重要的专业基础课程,课程内容与先修课程“物理化学”,后续课程“钢铁冶金学”密切相关。

由安徽工业大学董元箴教授、王海川教授编写的《冶金物理化学》教材是该校冶金工程国家级特色专业和安徽省教学团队的教学成果,是安徽省省级精品课程“冶金物理化学”的配套教材,是安徽省“十一五”规划教材。该教材是在安徽工业大学冶金工程专业应用近 10 年的课程讲义基础上组织编写的。将科研成果融入教学,并结合国内外冶金理论和技术的最新发展,经过不断完善和调整编写而成的。教材包括冶金热力学原理、冶金过程热力学和冶金过程动力学三大部分。教材注重理论与实践相结合,教学与科研相结合,把比较抽象的冶金物理化学理论知识与冶金生产的实际过程密切结合。注意前后课程知识的衔接。在教材编写体例上,每章均给出篇章结构、章节目录、本章导读、知识目标、能力目标、重点难点,使读者阅读本书时对篇章布局、每章内容、前后顺序、知识结构,学习每章能够获得的知识和能力,每章的重点和难点均一目了然,有益于提高读者的学习兴趣和主动性。在例题和习题安排上,每章重要内容均有相应例题和习题,有利于学生学习、理解和掌握。该教材以黑色冶金为主,兼顾有色金属冶金内容,有利于拓宽学生的知识面,拓展视野。

本教材的编写注重在培养学生分析问题、解决问题的能力以及创新性思维,充分体现了以学生学习为本,从学生的角度思考问题,从学生的立场解决问题。

教材作者均多年从事冶金物理化学教学和科研工作,对冶金物理化学课程的教学及教材内容编写把握准确,把教材编写成理论与实践相结合的教科书。

作为冶金类专业重要的专业基础课教材,该教材或许还存在着这样或那样的不足,但我相信该教材的编写出版,对于提高“冶金物理化学”课程的教学质量和效果,对于提高学生的学习能力、分析和解决问题的能力具有一定的作用。期望本书也对从事冶金工程的研究生和科研工作者有所裨益。



2010 年 4 月

# 前 言

冶金物理化学主要应用物理化学的方法研究冶金及材料制备过程,是一门以实验为基础发展起来的学科,是冶金及材料制备的理论基础。金属是从矿石中提取的,矿石在冶炼过程中主要是通过还原熔炼获得粗金属,再通过氧化熔炼去除金属中的有害杂质,该过程主要涉及火法冶金的焙烧、熔炼、精炼、蒸馏、熔析等过程,所涉及的化学反应主要有热分解、还原、氧化、硫化、卤化等。

“冶金物理化学”是一门冶金类专业最重要的专业基础课程,课程内容与先修课程“物理化学”,后续课程“钢铁冶金学”、“有色金属冶金学”密切相关。多所原来以钢铁冶金为主的高校在冶金工程专业课程设置上以火法冶金过程为主,经过不断完善和调整,将科研成果与新技术的应用融入教学,“冶金物理化学”课程逐步形成包含冶金热力学原理、冶金过程热力学和冶金过程动力学三大部分的比较完整的教学内容体系;课程内容侧重黑色冶金原理,充实少量的有色金属冶金原理内容。教材中汲取了我们在多年的教学过程中曾经参考和选用的国内多本相关教材,如重庆大学黄希祐教授主编的《钢铁冶金原理》,西安建筑科技大学赵俊学教授主编的《冶金原理》,北京科技大学张家芸教授主编的《冶金物理化学》等的内容和经验。

因此,本教材基于“冶金物理化学”课程近30年的教学积累和最近十几年的教学改革经验,主要研究从矿石利用火法冶金方法转变成金属或其化合物产品的冶炼过程的物理化学原理,利用本教材教学和学习,教学过程容易组织,各部分内容之间的逻辑关系明确,使学生能对冶金过程重要反应进行热力学计算和动力学分析。

为了便于学习该门课程,在本教材编写过程中主要考虑以下特色:

(1)篇章之间关系明确。本教材将形成以火法冶金的黑色冶金为主,兼顾有色的特色,内容相对固定的三个模块体系,即:上篇,冶金热力学原理;中篇,冶金过程热力学;下篇,冶金过程动力学。上篇中介绍本课程研究对象“冶金熔体”的物理性质和化学性质及冶金热力学基础,中篇中利用冶金热力学基本原理分析冶金过程各类反应发生的可行性和反应限度,下篇中介绍冶金反应动力学基础及典型冶金过程的动力学特征。

(2)编写体例格式化。在编写体例上,每章开头给出“篇章结构”、“章节目录”、“本章导读”、“知识目标”、“能力目标”和“重点难点”,中间为正文部分,每章结尾都安排“思考练习题”等。这种编写体例能够让学生在每章之前就能够对该部分内容有一个基本的了解,便于进一步深入学习,最后通过“思考练习题”加深对该章内容的理解。绝大多数例题都给出详细的解题过程步骤,加深学生对解题思路的理解。

(3)正文内容条文化。教材正文部分采用4级标题结构,第4级标题下的正文内容条文化。由于本课程内容理论知识深,以往的教材存在大量较长篇幅的理论分析和叙述,学生难以把握内容要点,本教材重点在于梳理大篇幅理论分析和叙述部分的内在关系和知

识结构,尝试将内容条文化,使章节内容脉络清晰,提高学生学习的兴趣。

(4)计算与绘图软件的应用。针对本教材涉及的部分实例比较复杂,在编写过程中还注重将多种计算或绘图软件如 Mathematica、Origin、Excel 等应用于冶金过程复杂问题的分析与计算求解中,取得较好的效果。

学习“冶金物理化学”这门课程首先要理解冶金热力学和动力学基本概念,并通过例题和习题加深对概念和知识的理解;其次要与冶金过程各工艺环节相结合,将冶金物理化学的基本原理、方法应用到冶金过程中,阐明冶金过程的物理化学原理,为控制和强化冶金过程提供理论依据;同时配合实验教学环节,利用设计性和综合性实验培养分析问题和解决问题的能力,提高对课程内容的系统掌握程度。本书既可作为高等学校冶金工程专业教学用书,也可供其他院校有关专业师生和冶金企业技术人员参考。

本书第一章至第三章由董元麓教授编写,其余各章节由王海川教授编写,董元麓教授对书进行了统稿。

本书初稿完成后得到了中国科学院院士周国治教授、内蒙古科技大学安胜利教授、北京大学王习东教授、上海大学张捷宇教授、昆明理工大学谢刚教授的指导和帮助,他们对本书提出了许多宝贵意见。周国治院士欣然为本书作序。在此,编者对他们为本书所做的贡献表示衷心感谢。

安徽工业大学陈二保教授以及廖直友实验师对本教材的编写也付出了不少心血,在此一并表示感谢。

同时也向本书引用的参考文献的原著者和编撰者表示衷心感谢。

虽然编者对本书的编写作了较大努力,但限于水平,难免有叙述不清、疏忽或错误之处,敬请读者指正。

编者

2010年6月于马鞍山

# 目 录

## 上篇 冶金热力学原理

<b>第 1 章 冶金热力学基础</b> .....	(1)
1.1 化学反应的标准吉布斯自由能变化及平衡常数 .....	(2)
1.1.1 化学反应的等温方程式 .....	(2)
1.1.2 标准生成吉布斯自由能变化的温度关系式 .....	(3)
1.1.3 冶金反应标准吉布斯自由能变化的求法 .....	(7)
1.2 溶液的热力学关系式 .....	(11)
1.2.1 理想溶液 .....	(11)
1.2.2 稀溶液 .....	(12)
1.2.3 实际溶液 .....	(13)
1.3 活度的测定与计算方法 .....	(13)
1.3.1 同一体系中组元活度的计算 .....	(13)
1.3.2 利用吉布斯-杜亥姆方程计算组元活度 .....	(21)
1.3.3 多组元体系的活度系数及活度相互作用系数 .....	(22)
1.4 标准溶解吉布斯自由能变化 .....	(24)
1.4.1 不同标准态的标准溶解自由能变化 .....	(24)
1.4.2 铁液中元素的标准溶解吉布斯自由能的计算 .....	(26)
1.4.3 溶液化学反应的吉布斯自由能变化的计算 .....	(27)
<b>第 2 章 金属熔体</b> .....	(31)
2.1 金属熔体的结构 .....	(32)
2.2 金属熔体的物理性质 .....	(34)
2.2.1 密度 .....	(34)
2.2.2 粘度 .....	(36)
2.2.3 扩散系数 .....	(38)
2.2.4 熔点 .....	(39)
2.2.5 表面张力 .....	(42)
2.2.6 蒸气压 .....	(46)

2.2.7	电阻率	(47)
2.3	元素在金属熔体中的溶解和相互作用	(49)
2.3.1	实际溶液与活度	(49)
2.3.2	各种元素在熔铁中的溶解度和标准溶解吉布斯自由能变化	(51)
2.3.3	熔铁中各种元素的相互作用系数关系	(53)
<b>第3章</b>	<b>冶金熔渣</b>	<b>(56)</b>
3.1	熔渣的来源和作用	(57)
3.1.1	熔渣组分的来源	(57)
3.1.2	熔渣的主要作用与类型	(57)
3.1.3	熔渣的其他作用	(59)
3.2	主要二元渣系相图	(60)
3.2.1	相图与相变类型	(60)
3.2.2	典型二元相图	(61)
3.3	三元相图基本知识及类型	(64)
3.3.1	三元相图基本知识	(64)
3.3.2	三元系相图的表示法	(68)
3.3.3	三元相图的基本类型	(71)
3.3.4	冶金熔渣的基本渣系相图	(80)
3.4	熔渣的结构理论	(85)
3.4.1	分子结构假说	(85)
3.4.2	离子结构理论	(87)
3.4.3	金属与熔渣间电化学反应	(88)
3.5	熔渣的离子溶液模型	(90)
3.5.1	完全离子溶液模型	(90)
3.5.2	离子聚合反应模型	(93)
3.6	熔渣的活度曲线图	(94)
3.6.1	二元硅酸盐渣系组分的活度	(94)
3.6.2	CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 渣系组分的活度	(95)
3.6.3	CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO渣系组分的活度	(96)
3.6.4	含MnO渣系MnO的活度	(99)
3.7	熔渣的化学性质	(100)
3.7.1	酸—碱性	(100)
3.7.2	氧化—还原性	(103)
3.7.3	熔渣的容量性质	(103)
3.8	熔渣的物理性质	(106)
3.8.1	熔化温度	(106)



3.8.2	密度	(108)
3.8.3	粘度	(110)
3.8.4	电导率	(113)
3.8.5	表面性质	(113)

## 中篇 冶金过程热力学

<b>第4章</b>	<b>化合物的生成与分解反应</b>	(118)
4.1	生成-分解反应的基本概念	(119)
4.1.1	化合物的生成-分解反应	(119)
4.1.2	分解反应的热力学参数状态图	(120)
4.1.3	固相物的溶解对分解压的影响	(123)
4.2	氧化物的形成与分解反应	(124)
4.2.1	氧势	(124)
4.2.2	氧势图	(129)
4.2.3	氧势图的应用	(130)
4.2.4	氧化物生成-分解的热力学原理	(133)
4.2.5	氧化铁分解的优势区图	(136)
4.2.6	铁-氧系状态图	(137)
4.3	氯化物的相对稳定性	(140)
4.4	硫化物的相对稳定性	(142)
4.4.1	硫化物的分解压	(142)
4.4.2	硫化物的分解	(142)
4.5	碳酸盐的分解反应	(144)
4.5.1	碳酸盐分解热力学	(144)
4.5.2	主要碳酸盐的分解	(146)
4.6	燃烧反应	(147)
4.6.1	可燃气体的燃烧反应	(148)
4.6.2	固体碳的燃烧反应	(153)
4.7	燃烧反应气相平衡成分计算	(158)
<b>第5章</b>	<b>氧化物还原熔炼反应</b>	(163)
5.1	概述	(164)
5.1.1	研究还原过程的意义	(164)
5.1.2	还原过程分类	(164)
5.1.3	还原反应进行的热力学条件	(165)

(801)	5.1.4 还原剂的选择 .....	(165)
(811)	5.1.5 氧化物还原的热力学条件 .....	(166)
(811)	5.2 氧化物的间接还原反应 .....	(169)
(811)	5.2.1 气体还原氧化物的热力学 .....	(169)
	5.2.2 浮氏体的还原 .....	(173)
	5.2.3 还原剂的过剩系数及利用率 .....	(174)
	5.3 简单金属氧化物的固体碳还原 .....	(175)
	5.3.1 固体碳还原氧化物的热力学原理 .....	(175)
(811)	5.3.2 固体碳还原氧化铁的平衡图 .....	(178)
(811)	5.3.3 复杂氧化物的碳还原 .....	(181)
(811)	5.3.4 其他金属氧化物的碳还原 .....	(182)
(821)	5.4 金属热还原反应 .....	(184)
(821)	5.5 铁的渗碳及含碳量 .....	(188)
(821)	5.5.1 碳化物及碳势 .....	(188)
(821)	5.5.2 碳在固体 Fe-C 系中存在状态 .....	(189)
(821)	5.5.3 CO-CO <sub>2</sub> 气体对铁的渗碳反应 .....	(190)
(821)	5.5.4 CH <sub>4</sub> 对铁的渗碳反应 .....	(193)
(821)	5.5.5 高炉内铁的渗碳过程及生铁的含碳量 .....	(194)
(821)	5.6 熔渣中氧化物的还原反应 .....	(195)
(821)	5.6.1 还原反应的分配常数及影响因素 .....	(195)
(821)	5.6.2 SiO <sub>2</sub> 的还原 .....	(197)
(821)	5.6.3 MnO 的还原 .....	(199)
(821)	5.6.4 TiO <sub>2</sub> 的还原 .....	(201)
(821)	5.6.5 其他氧化物的还原 .....	(202)
(821)	5.7 高炉冶炼的脱硫反应 .....	(206)
(821)	5.7.1 气-固相的脱硫反应 .....	(206)
(821)	5.7.2 熔渣-铁液间的脱硫反应 .....	(206)
(821)	5.7.3 铁液的炉外脱硫 .....	(208)
(811)	.....	.....
	<b>第 6 章 火法精炼反应</b> .....	(214)
(821)	6.1 氧化熔炼反应的物理化学原理 .....	(216)
	6.1.1 熔池中氧化剂的种类及反应方式 .....	(216)
(821)	6.1.2 溶解元素氧化反应的氧势图 .....	(217)
(821)	6.1.3 氧化精炼过程的热力学分析 .....	(221)
(821)	6.2 铁液中主要元素的氧化反应 .....	(223)
(821)	6.2.1 锰氧化的热力学 .....	(223)
(821)	6.2.2 硅氧化的热力学 .....	(226)

6.2.3	铬的氧化与还原	(227)
6.2.4	钒的氧化热力学	(231)
6.2.5	铌的氧化热力学	(232)
6.2.6	钨的氧化热力学	(232)
6.3	脱碳反应	(233)
6.3.1	碳氧化反应的热力学	(233)
6.3.2	钢液的实际氧浓度	(237)
6.4	脱磷反应	(238)
6.4.1	脱磷反应的热力学	(238)
6.4.2	磷和碳、铬的选择性氧化	(244)
6.4.3	熔渣中磷酸盐的还原	(246)
6.4.4	还原脱磷	(246)
6.5	脱硫反应	(247)
6.5.1	炼钢脱硫反应的热力学	(247)
6.5.2	炼钢的气化脱硫	(252)
6.5.3	合成渣脱硫	(253)
6.6	脱氧反应	(254)
6.6.1	脱氧反应的热力学原理	(254)
6.6.2	锰、硅、铝的脱氧反应	(258)
6.6.3	复合脱氧反应	(260)
6.6.4	钢中夹杂物的变形处理	(266)
6.6.5	脱氧剂用量的计算	(269)
6.7	硫化精炼	(270)
6.8	熔析与凝析精炼	(271)
6.8.1	熔析精炼的基本原理	(271)
6.8.2	熔析精炼的基本步骤	(271)
6.8.3	熔析精炼的类型	(272)
6.8.4	熔析精炼的应用	(272)
6.8.5	熔析过程的主要影响因素	(273)

## 下篇 冶金过程动力学

第7章	冶金反应动力学基础	(276)
7.1	化学反应速度的表示方法	(277)
7.1.1	反应级数	(278)
7.1.2	温度对反应速率的影响	(278)

7.1.3	确定限制性环节的方法	(279)
7.2	反应过程动力学方程的建立	(280)
7.2.1	多相反应动力学的基本特征及分类	(280)
7.2.2	由稳定态原理建立动力学方程	(280)
7.3	冶金反应动力学模型	(282)
7.3.1	液-液相反应的动力学——双膜理论	(282)
7.3.2	气-固相反应的 kinetics——未反应核模型	(284)
<b>第8章 冶金过程动力学</b> (290)		
8.1	还原过程动力学	(291)
8.1.1	间接还原的机理	(291)
8.1.2	铁矿石还原的数学模型	(292)
8.1.3	氧化物直接还原反应的 kinetics	(301)
8.1.4	铁水熔渣脱硫的 kinetics	(302)
8.1.5	熔融还原反应的 kinetics	(303)
8.2	火法熔炼反应动力学	(307)
8.2.1	元素氧化反应的 kinetics	(307)
8.2.2	脱碳反应过程的机理	(313)
8.2.3	脱磷反应的 kinetics	(319)
8.2.4	脱硫反应的 kinetics	(320)
8.3	吸气及脱气反应	(321)
8.3.1	钢液的吸收气体	(322)
8.3.2	钢液中溶解气体的排出	(323)
8.3.3	钢液脱碳过程中溶解气体的排出	(324)
8.3.4	脱氧反应的 kinetics	(326)
8.3.5	扩散脱氧	(327)
8.4	碳酸盐分解动力学	(328)
8.4.1	碳酸盐分解的机理和组成环节	(328)
8.4.2	碳酸盐分解的速率式	(329)
8.5	金属氧化动力学	(330)
8.5.1	金属氧化过程的组成环节及电化学性质	(331)
8.5.2	氧化物层的结构和形成	(331)
8.5.3	金属氧化的速率	(332)
8.6	固体碳燃烧动力学	(334)
8.6.1	反应的组成环节	(334)
8.6.2	固体碳和氧的反应	(335)
8.6.3	固体碳气化反应	(336)

8.7 钢液的真空处理 .....	(337)
8.7.1 挥发性杂质的除去 .....	(337)
8.7.2 真空脱气 .....	(341)
8.7.3 真空脱碳(氧) .....	(343)
8.8 吹氩处理 .....	(344)
8.8.1 吹氩脱气 .....	(344)
8.8.2 吹氩脱氧(AOD法).....	(345)
8.8.3 氩-氧混合气体脱碳.....	(348)
8.9 硫酸化焙烧动力学 .....	(349)
8.10 氯化反应动力学.....	(350)
<b>附 录</b> .....	(354)
<b>参考文献</b> .....	(373)

## 上篇 冶金热力学原理

### 第1章 冶金热力学基础

#### 第2章 金属熔体

#### 第3章 冶金熔渣

## 中篇 冶金过程热力学

## 下篇 冶金过程动力学

# 第1章 冶金热力学基础

### [本章导读]

研究冶金反应首先要从冶金热力学分析入手,冶金反应的吉布斯自由能变化是冶金反应发生的方向和限度的判断依据。本章基于物理化学基本原理,首先阐述化学反应的标准吉布斯自由能变化( $\Delta G^\circ$ )及其与温度的关系,平衡常数( $K$ )及其计算,进而介绍溶液中组元活度的测定与计算方法,为冶金反应的热力学分析奠定理论基础。

### [知识目标]

通过本章学习,重点掌握标准吉布斯自由能变化与温度的关系式、溶液的热力学关系式、组元活度的测定与计算、标准溶解吉布斯自由能变化的计算。

### [能力目标]

能够利用吉布斯自由能变化与温度的关系式计算冶金反应的吉布斯自由能变化,为冶金过程的热力学分析打下基础。

### [重点难点]

本章重点是标准吉布斯自由能变化的计算以及组元活度的测定与计算;难点是组元活度的计算。

冶金热力学的主要任务是研究冶金反应在一定条件下进行的可能性、方向及其限度,进而能够控制或创造一定条件,使之达到人们所要求的方向及其进行的程度(最大产率),而冶金反应的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )是判断反应在恒温、恒压下能否自发进行的依据。

(1) 当  $\Delta G < 0$ , 反应能自发正向进行;

(2) 当  $\Delta G > 0$ , 反应逆向进行;

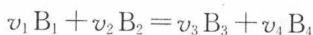
(3) 当  $\Delta G = 0$ , 反应达到平衡。

冶金化学反应的热力学性质,如温度、压力及活度等条件能改变反应的吉布斯自由能变化的性质,从而使反应向着人们需求的方向进行。利用冶金反应的标准吉布斯自由能变化( $\Delta G^0$ )可得出反应的平衡常数( $K$ ),从而计算出一定条件下反应在平衡态时产物的浓度或反应的最大转化率。

## 1.1 化学反应的标准吉布斯自由能变化及平衡常数

### 1.1.1 化学反应的等温方程式

利用理想气体的吉布斯自由能与体系分压的关系式  $G_i = G_i^0 + RT \ln p_i$ , 对于气体  $B_1, B_2, \dots$  等的化学反应:



可得出该反应的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )为

$$\sum v_B G_B = \sum v_B G_B^0 + RT \sum (v_B \ln p_B) \quad (1-1)$$

式中  $v_B$ ——参加反应的气体物质的化学计量数,对于反应物取负号,生成物取正号;

$p_B$ ——气体物质的无量纲分压。

式(1-1)可简写成

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \sum \ln p_B^{v_B} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{B_3}^{v_3} p_{B_4}^{v_4}}{p_{B_1}^{v_1} p_{B_2}^{v_2}} \quad (1-2)$$

而  $\Delta G = 0$  时,  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , 令  $J = \frac{p_{B_3}^{v_3} p_{B_4}^{v_4}}{p_{B_1}^{v_1} p_{B_2}^{v_2}}$ ,  $J$  称为压力商(用溶质的活度时称为活度商), 则

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J = -RT \ln K + RT \ln J \quad (1-3)$$

对于一定的化学反应,  $\Delta G^0$  仅是温度的函数, 所以  $K$  也仅与温度有关。如参加反应的各物质溶解于溶液中, 则按上述原理, 可得出用各物质的活度  $a_B$  表示的  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{B_3}^{v_3} a_{B_4}^{v_4}}{a_{B_1}^{v_1} a_{B_2}^{v_2}} \quad (1-4)$$

式(1-2)和式(1-4)均称为化学反应的等温方程, 它表示化学反应按化学计量方程

式从左向右每单位反应进度的吉布斯自由能变化。上述的等温方程中,压力商或活度商的值能够使反应的  $\Delta_r G_m < 0$  时,反应能正向进行; $\Delta_r G_m = 0$  时,反应达到平衡,此时的温度即为反应在非标准态下的平衡温度。因此,改变压力商或活度商常是冶金中采用的实现反应的手段。

$\Delta_r G_m$  是决定恒温、恒压下反应方向的物理量,而由  $\Delta_r G_m^0$  计算的  $K$  却是决定反应在该温度能够完成的最大产率或反应的平衡浓度的物理量。 $\Delta_r G_m^0$  的大小对反应方向的影响有以下几种情况:

- (1)  $\Delta_r G_m^0$  值愈负,则  $K$  值愈大,反应正向进行得愈完全;
- (2)  $\Delta_r G_m^0$  的正值愈大, $K$  值就愈小,反应进行得愈不完全,或甚至不能进行;
- (3) 当反应的  $|\Delta_r G_m^0|$  很大时,例如,40~50kJ/mol, $\Delta_r G_m^0$  的正、负号也就基本上决定了  $\Delta_r G_m$  的正、负号,而可估计反应的方向。但是,判断高温反应的可能性,一般还是应该用  $\Delta_r G_m$ ,而不用  $\Delta_r G_m^0$ 。

### 1.1.2 标准生成吉布斯自由能变化的温度关系式

化合物的标准吉布斯生成自由能变化  $\Delta_f G_m^0(B)$  可由其形成反应的  $\Delta_r G_m^0$  求出。

#### 1.1.2.1 标准吉布斯自由能变化与 $T$ 的多项式

标准吉布斯自由能变化与温度的关系式有两种形式:

##### (1) 多项式法

该式由吉布斯-亥姆霍兹方程导出:

$$d\left(\frac{\Delta_r G_m^0}{T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H_m^0}{T^2} dT, \quad \Delta_r G_m^0 = \int \frac{\Delta_r H_m^0}{T^2} dT + I \quad (1-5)$$

按基尔霍夫定律,  $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^0}{\partial T}\right)_p = \Delta C_{p,m}$ , 式中  $\Delta C_{p,m}$  为化学反应生成物热容与反应物热容的差值。而

$$\Delta C_{p,m} = \Delta a + \Delta b \times 10^{-3} T + \Delta c' \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})) \quad (1-6)$$

积分上式后得

$$\Delta_r H_m^0 = \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} T^2 - \Delta c' \times 10^5 T^{-1} \quad (1-7)$$

将式(1-7)代入式(1-5),积分后得

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' \times 10^5 T^{-1} - IT \quad (1-8)$$

式中  $\Delta H_0$ ——积分常数,可由  $T=298\text{K}$  及  $\Delta H^0(298\text{K})$  求得;

$I$ ——积分常数,可由  $T=298\text{K}$  及  $\Delta G^0(298\text{K})$  求得。

#### 【例 1-1】

求反应  $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(s)}$  的  $\Delta_r G^0$  与  $T$  的关系式。



已知:  $C_{p, \text{FeO}} = 50.80 + 8.614 \times 10^{-3} T - 3.309 \times 10^5 T^{-2}$ , J/(K · mol), (298~1650K)

$C_{p, \text{O}_2} = 29.96 + 4.184 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}$ , J/(K · mol), (298~3000K)

$C_{p, \text{Fe}} = 17.49 + 24.77 \times 10^{-3} T$ , J/(K · mol), (298~1033K)

$\Delta_f H_{298, \text{FeO}}^0 = -272.04 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H_{298, \text{Fe}}^0 = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H_{298, \text{O}_2}^0 = 0 \text{ kJ/mol}$

$S_{298, \text{FeO}}^0 = 60.75 \text{ J/(K · mol)}$ ,  $S_{298, \text{Fe}}^0 = 27.15 \text{ J/(K · mol)}$ ,  $S_{298, \text{O}_2}^0$

$$= 205.04 \text{ J/(K · mol)}$$

**题意分析** 本题主要考查利用物质热化学性质:如热容  $C_{p,i}$ 、标准生成焓  $\Delta_f H_{298,i}^0$  和标准熵  $S_{298,i}^0$  等计算  $\Delta_r G^0$  与温度  $T$  的积分关系式。

**解** 第一步:利用热化学性质数据计算该反应的  $\Delta_r H_{298}^0$ 、 $\Delta_r S_{298}^0$ 、 $\Delta_r G_{298}^0$  以及  $\Delta c_p$  值

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{298,i}^0 = -544.08 \text{ kJ/mol} = -544080 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum v_i S_{298,i}^0 = -137.48 \text{ J/(K · mol)}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \times \Delta_r S_{298}^0 = -544080 + 298 \times 137.48 = -502983 \text{ J/mol}$$

$$\Delta C_p = 36.66 - 36.496 \times 10^{-3} T - 4.948 \times 10^5 T^{-2}, \text{ J/(K · mol)}$$

$$\Delta a = 36.66 \text{ J/(K · mol)}, \Delta b = -36.496 \times 10^{-3} \text{ J/(K}^2 \cdot \text{mol)},$$

$$\Delta c' = -4.948 \times 10^5 \text{ J · K/mol}$$

第二步:求积分常数  $\Delta H_0$

将第一步求得的各个函数值代入代入式(1-7)

$$-544080 = \Delta H_0 + 36.66 \times 298 + \frac{-36.496 \times 10^{-3}}{2} \times 298^2 - \frac{-4.948 \times 10^5}{298}$$

由此得到  $\Delta H_0 = -555045 \text{ J/mol}$

第三步:求积分常数  $I$

将  $\Delta_r G_{298}^0$ 、 $\Delta H_0$ 、及  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c'$  代入式(1-8)

$$-502983 = -555045 - 36.66 \times 298 \ln 298 - \frac{-36.496 \times 10^{-3}}{2} \times 298^2 -$$

$$\frac{-4.948 \times 10^5}{2 \times 298} - 298I$$

故  $I = -375 \text{ J/K · mol}$

第四步:求  $\Delta G^0$  与温度  $T$  的关系式

利用两个积分常数  $\Delta H_0$ 、 $I$  及  $\Delta C_p$  得到  $\Delta_r G^0$  与  $T$  的关系式

$$\Delta_r G_T^0 = -555045 - 36.66 T \ln T + 18.25 \times 10^{-3} T^2 + 2.47 \times 10^5 T^{-1} + 375 T$$

用积分法求得的一般是  $\Delta_r G^0$  与  $T$  的多项式,对于实际系统常用二项式代替多项式,由多项式化为二项式常用的方法是数理统计中的最小二乘法。目前多采用计算机处理计算  $\Delta_r G^0$  与  $T$  的多项式并进一步求出二项式。