

铸造合金熔炼原理

黄治家 编著 ▲▲▲▲▲▲▲▲

中南工业大学出版社 ▲▲▲▲▲▲▲▲

ZHUZAO HEJIN
RONGLIAN YUANLI

内 容 简 介

本书主要介绍铸造合金熔炼过程的热力学基础,化合物的生成离解反应,燃烧反应,熔渣的结构和性质,铸造合金熔炼过程中的氧化还原反应,铸造合金熔炼过程的动力学基础等内容。

本书可作为铸造专业本科生的《铸造合金熔炼原理》课程的教材,也可作铸造、冶金、材料等有关专业的师生和科技人员的参考书。

铸 造 合 金 熔 炼 原 理

黄 治 家 编著

责任编辑:肖梓高

*

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本: 787×1092/16 印张: 14.25 字数: 365千字 插页: 2

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数: 0001—1500

*

ISBN 7-81020-220-0/TG·009

定价: 2.85元

前 言

本书参考1983年11月全国机械制造（热加工）类教材编审委员会铸造分编审委员会审定的《铸造合金熔炼原理》课程的教学大纲，结合近年来该课程的教学实践和铸造专业对此课程的要求而编写的。其内容包括铸造合金熔炼的热力学基础、化合物的生成离解反应、燃烧反应、熔渣的结构和性质、金属的氧化还原反应和铸造合金熔炼的动力学基础。本书着重阐明铸造合金熔炼过程中最重要反应的物理化学规律，以便从本质上认识铸造合金熔炼过程。

本书取材于国内外公开发行的各种书刊及一些内部资料。限于条件，未能将文献一一列出，谨在此对原作者致以深切的谢意。

在编写过程中，承蒙昆明工学院冶金系领导和真空冶金研究所诸位同事的大力支持和帮助，编者深表感谢。限于编者水平和时间仓促，错误难免，敬请指正。

编 者

1988年8月于昆明

目 录

绪论	(1)
第一章 铸造合金熔炼的热力学基础	(3)
§ 1-1 过程的热计算	(3)
§ 1-2 纯物质反应标准自由焓计算	(7)
§ 1-3 化学反应的等温方程式	(8)
§ 1-4 平衡常数及计算	(10)
§ 1-5 活度及活度系数	(12)
§ 1-6 溶液中反应的自由焓和平衡常数	(23)
§ 1-7 自由度	(26)
第二章 化合物的生成与离解反应	(29)
§ 2-1 化合物的热稳定性	(29)
§ 2-2 分解压力	(43)
§ 2-3 氧化物的生成和离解	(50)
§ 2-4 硫化物、碳酸盐的生成和离解	(53)
第三章 燃烧反应	(56)
§ 3-1 C—O系的热力学	(56)
§ 3-2 C—O—N系的热力学	(61)
§ 3-3 燃烧温度的计算	(64)
第四章 熔渣的结构和性质	(67)
§ 4-1 概述	(67)
§ 4-2 熔渣的结构	(68)
§ 4-3 熔渣的化学性质	(75)
§ 4-4 熔渣的物理性质	(85)
第五章 金属的氧化还原反应	(107)
§ 5-1 纯金属氧化还原反应的热力学	(107)
§ 5-2 金属氧化物被另一种金属还原	(108)
§ 5-3 气体还原剂 (CO_2 、 H_2)还原纯金属氧化物的热力学	(109)
§ 5-4 固体碳还原纯金属氧化物的热力学	(117)
§ 5-5 有熔体参与的氧化还原反应	(119)
第六章 铸造合金熔炼的动力学基础	(142)
§ 6-1 化学反应的速率	(142)
§ 6-2 多相反应的动力学	(147)

附录一	某些物质热力学数据	(189)
附录二	某些反应的标准自由焓 (二项式)	(199)
附录三	某些化合物在炼钢温度的标准生成自由焓	(205)
附录四	铁液和铜液中元素的标准溶解自由焓	(210)
附录五	某些物质的相对摩尔焓	(211)
附录六	1,600℃ 熔铁中各元素的相互作用系数及铜液中元素的相互作用系数	(213)

绪 论

铸造合金熔炼过程包括了若干复杂的高温物理化学变化。但铸造合金的熔炼与一般的提取冶金（钢铁冶金、有色冶金）又有区别，其最大的不同点在于铸造合金熔炼处理的是金属炉料而不是矿石（多种金属矿物组成的集合体），其产品主要是浇铸成材质和性能达到要求，没有缺陷的铸件，而不是制取纯金属。铸造合金熔炼过程从本质上说并不是一个简单的金属重熔和调整合金成分的过程，而是在高温下进行的复杂的物理化学反应过程。因此，本课程着重研究铸造合金熔炼过程中的一些最重要的物理化学反应的基本规律。

本课程是工院校铸造专业的一门必修的技术基础课。它的任务是将物理化学的基本原理及实验研究方法应用于铸造合金熔炼过程，着重阐明铸造合金熔炼过程中最重要的物理化学反应的规律，从本质上认识铸造合金熔炼过程，为学好铸造合金熔炼课打下理论基础。

学习和研究本课程的目的，就是把铸造合金熔炼过程中的重要反应的基本规律用于指导铸造合金的生产和科学研究。例如，提高铸造合金的产量、质量，提高合金的回收率，降低生产成本，改造现有的工艺流程，探索新的铸造合金熔炼工艺……本课程则为此提供了理论依据。

铸造合金熔炼过程中，其金属炉料是各种各样的，当然得到的产品是各不相同的。在确定工艺流程时，从原料到得到合乎要求的产品的每个工序必须技术上可行，有较好的经济效益。所谓技术可行指的是：

（1）每一工序即多组元的多相的复杂的物理化学反应体系必须以一定的速率按预订的方向进行到一定的程度。以达到最快、最大限度地、安全地、经济地制取合乎质量标准的铸造合金。

（2）保证单元操作顺利运行，即保证上述条件实现所必须的各项技术措施，如反应器（炉子）、电器设备、风机……设备和操作规程，这属于工程技术问题。铸造合金熔炼原理所研究的内容是（1），而不是（2）。（2）的内容属于工程技术问题，它是专业课中要解决的问题。所以本课程研究的内容是：

（一）用化学热力学方法研究铸造合金熔炼过程中反应的方向和限度（平衡） 如铸铁熔炼过程中有那么多的物理化学反应，在已知条件下，究竟哪些反应能自动进行呢？反应又能进行到什么程度呢？这是热力学要回答的问题。这个问题很重要，它决定着金属元素的走向问题。我们的任务就在于要创造条件，促使反应向我们所需要的方向发展，最大限度地制取达到质量要求的合金，最大限度地除去有害的杂质元素。

（二）用动力学方法研究反应进行的速率和机理 热力学只解决反应进行的可能性和最大限度问题，但并不解决反应进行的现实性问题。可能性并不等于现实性。任何生产过程都要讲求效益，效益的好坏离不开质量和速率（或速度）。在保证质量的前提下，速率就是现实生产中的重要问题，没有速率就谈不上效益。要提高速率，就要研究反应进行的机理，即要研究反应是怎样进行的，反应物是如何变成产物的，它们所经历的时间和空间，从而可以探索强化铸造合金熔炼的途径。

(三) 研究参与反应物质的结构和性质 如研究熔渣的结构和性质,以便了解铸造合金熔炼过程中反应的微观的内在的根本原因。它对热力学和动力学的研究都具有重要的意义。

由于高温多元的多相的物理化学反应的复杂性;和高温实验技术上的困难,目前对动力学和熔体结构的研究尚不充分,正在发展之中。

第一章 铸造合金熔炼的热力学基础

铸造合金熔炼原理的任务是应用物理化学规律及实验方法来研究铸造合金熔炼中最重要反应的规律。因此，有必要回顾物理化学中已经学过的最重要的热力学原理，在此基础上适当加深，特别是有熔体参与反应的热力学。这样，才能准确地确定铸造合金熔炼过程中反应进行的方向及其限度。

§ 1-1 过程的热计算

铸造合金熔炼过程是一个多元的多相的复杂物理化学反应体系。这个体系内的若干反应均与热效应有关，如焦炭燃烧、碳酸盐分解，金属炉料的加热和熔化，造渣和氧化还原反应……无不与热效应有关。冲天炉内焦炭燃烧为铸铁熔炼提供一定的气氛和温度条件，为保证高温物理化学反应按预定的方向进行，就必须进行热计算，以便采用恰当的焦比和风量进行熔炼。焦比的大小和鼓风量的多少不仅影响熔炼温度，而且影响气氛，影响反应的方向和限度，关系到铸造合金熔炼能否正常进行。

一、相对焓 ($H_T^0 - H_{298}^0$) 计算 ΔH

根据恒压热容的定义式：

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad (1-1)$$

定积分

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_P dT \quad (1-2)$$

($H_T^0 - H_{298}^0$) 称为相对焓，表示某一摩尔的物质由298K加热到TK没有相变发生时所吸收的热量。($H_T^0 - H_{298}^0$) 中的“0”标注表示在标准状态(1atm)下的相对焓，由于压力对热容和焓影响很小，可略而不计，故在非标准条件下的相对焓($H_T - H_{298}$)可用($H_T^0 - H_{298}^0$)代之，而不会有多大误差。同样道理， ΔH 可用 ΔH^0 代之。

如果在所研究的温度范围(298-TK)，物质有多次相变发生，则(1-2)式变成：

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{相}1}} C_{P1} dT + \sum_1^n \Delta H_{\text{相}} + \int_{T_{\text{相}1}}^{T_{\text{相}2}} C_{P2} dT + \dots \int_{T_{\text{相}n}}^T C_{P_{n+1}} dT \quad (1-3)$$

式中 n ——表示某物质在298—TK温度范围内发生的相变次数；

$\Delta H_{\text{相}1} \dots \Delta H_{\text{相}n}$ ——分别表示各次相变的热效应；

$T_{\text{相}1} \dots T_{\text{相}n}$ ——分别表示各次相变的温度；

$C_{P1} \dots C_{Pn}$ ——分别表示298— $T_{\text{相}1}$ 、 $T_{\text{相}1}$ — $T_{\text{相}2}$ …各段温度区间的恒压热容。

物质的恒压热容 C_P 与温度 T 的关系式为：

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-4)$$

$$\text{或 } C_p = a + bT + cT^2 \quad (1-4')$$

将(1-4)代入(1-2)式,或将(1-4)和 $\Delta H_{\text{相}}$ 代入(1-3)式,便可进行($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)的计算。将各物质在不同温度 T K时的($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)制成表格或图形,则使用十分方便,而避免了繁琐的积分。

附录五列出了某些物质在一定温度时的相对焓($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)供参考使用。如果表中未列所需温度的相对焓,则可用内插法估算。

由附录五查得同一物质在不同温度的相对焓,就可以计算物质在变温过程中所吸收的热量。

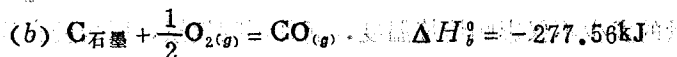
$$H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ = (H_{T_2}^\circ - H_{298}^\circ) - (H_{T_1}^\circ - H_{298}^\circ)$$

($H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ$)表示1mol某物质由 T_1 K加热到 T_2 K时所吸收的热量。

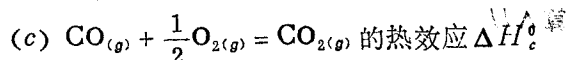
二、组合法计算反应的热效应 ΔH_T° (或 ΔH_T)

根据盖斯定律,热化学方程象代数方程一样可以进行加合运算。于是,当已知某些反应的状态函数 ΔH_T° (或 ΔH_T)时,便可以计算其他反应的状态函数 ΔH_T° (或 ΔH_T)。但应用时必须注意过程应为同一始态、同一末态,且恒温恒压。

例 已知2,000K时,常压下有反应



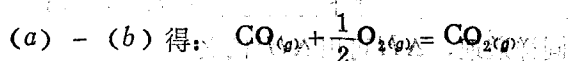
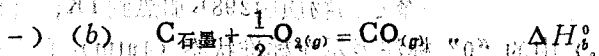
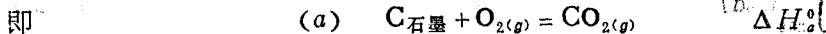
求反应



解 如图(1-1)所示,由 $\text{C}_{\text{石墨}}$ 和 O_2 生成 CO_2 有两种不同的途径。但在恒温恒压同一始末态时,其状态函数 ΔH_T° 与所经历的途径无关,即

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ$$

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_a^\circ - \Delta H_b^\circ$$



$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_a^\circ - \Delta H_b^\circ$$

$$= -395.31 - (-277.56)$$

$$= -117.75 \text{kJ}$$

此算法叫组合法,在铸造合金熔炼原理的研究中应用最多。推而广之,凡是体系的状态函数 H 、 G 、 S 及其改变量 ΔH 、 ΔG 、 ΔS 等都可使用组合法计算之。在使用此法时需要

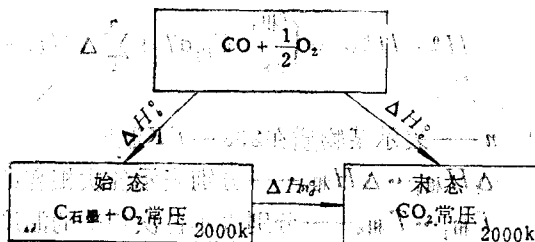


图1-1 组合法计算反应的热效应

注意的是：条件相同（如恒温）的反应和聚集状态相同的物质才能在加合运算中相消或合并；如果参与加合运算的反应乘以倍数时，则相应的状态函数也必须乘以相同的倍数才能进行加合。

三、基尔戈夫定律计算化学反应热效应 ΔH_T^0

按基尔戈夫定律

$$\left[\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right]_P = \Delta C_P \quad (1-6)$$

它表示某一物理化学反应的恒压热效应与温度的关系，即反应的恒压热效应对温度的改变率等于产物恒压热容之和减去反应物的恒压热容之和（ ΔC_P ）。铸造合金熔炼中的反应，通常是在恒压进行，（1-6）式中的脚标可略去，改写成全微分形式。

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_P \quad (1-6')$$

$$\text{定积分得 } \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (1-7)$$

式中 ΔH_T^0 ——TK时化学反应的热效应；

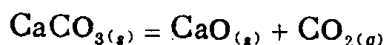
ΔH_{298}^0 ——298K时化学反应的热效应，按公式

$\Delta H_{298}^0 = \sum (\gamma_i \Delta H_{i,\text{生},298}^0)_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i \Delta H_{i,\text{生},298}^0)_{\text{反应物}}$ 计算。其 $\gamma_i \Delta H_{i,\text{生},298}^0$ 分别表示参与反应物质i摩尔数和i物质在298K时的标准生成热。

ΔC_P ——按公式 $\Delta C_P = \sum (\gamma_i C_{Pi})_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i C_{Pi})_{\text{反应物}}$ 计算

利用（1-7）式，只要知道参与反应各物质的 C_{Pi} 和在298K时生成热，便可计算任何温度时该化学反应的热效应 ΔH_T^0 。

例 一座3t冲天炉，石灰石（含 CaCO_3 92%）加入量为4%，当石灰石下降到预热带温度为1,200K时发生分解：



求石灰石分解时每小时消耗的焦炭量。已知焦炭的发热值为2,900kJ/kg。

解

（1）查阅附录表一得到298K时参与反应的各物质的生成热为：

$$\Delta H_{298\text{CaO}} = -634.29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298\text{CO}_2} = 393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298\text{CaCO}_3} = -1,206.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则298K时 CaCO_3 分解反应的热效应为：

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \sum (\gamma_i \Delta H_{i,f,298})_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i \Delta H_{i,f,298})_{\text{反应物}} \\ &= (\Delta H_{\text{CaO},f,298} + \Delta H_{\text{CO}_2,f,298}) - \Delta H_{\text{CaCO}_3,f,298} \\ &= (-634.29 - 393.51) - (-1206.67) = 178.87\text{kJ} \end{aligned}$$

（2）又查附录一得到参与反应的各物质的 C_P 与 T 的关系为：

$$C_{P\text{CaO}} = 49.62 + 4.52 \times 10^{-3}T - 6.95 \times 10^5 T^{-2} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{P\text{CO}_2} = 44.14 + 9.04 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^5 T^{-2} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{P\text{CaCO}_3} = 104.52 + 21.92 \times 10^{-3}T - 25.94 \times 10^5 T^{-2} \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= \sum (\gamma_i C_{pi})_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i C_{pi})_{\text{反应物}} = (C_{p,\text{CaO}} + C_{p,\text{CO}_2}) - C_{p,\text{CaCO}_3} \\ &= -10.76 - 8.36 \times 10^{-3} + 10.45 \times 10^{-3} T^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 按公式 (1-7) 得:

$$\begin{aligned}\Delta H_{1200} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta C_p dT \\ &= 178.87 + 10^{-3} \int_{298}^{1200} (-10.76 - 8.36 \times 10^{-3} T + 10.45 \times 10^{-5} T^{-2}) dT \approx 160.51 \text{ kJ}\end{aligned}$$

这是在 1,200K 时 1mol CaCO_3 分解时所吸收的热量。

(4) 一座 3t 的冲天炉, 指的是每小时熔化金属炉料的量, 即 3t/h, 则每小时加入的 CaCO_3 量为:

$$3 \times 4\% \times 92\% = 0.1104 \text{ (t/h)} = 110.4 \times 10^3 \text{ (g/h)}$$

则每小时 $110.4 \times 10^3 \text{ g CaCO}_3$ 分解吸收的热量为:

$$160.51 \times \frac{110.4 \times 10^3}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{110.4 \times 10^3}{100} \times 160.51 = 177203.04 \text{ (kJ)}$$

(5) 所需的焦耗为:

$$\frac{177,203.04}{29,000} = 6.11 \text{ (kg/h)}$$

此例仅石灰石分解时的焦耗, 而未考虑其他物理化学反应的热效应。实际焦耗的计算, 还必须考虑冲天炉内所有的其他物理化学反应的热效应以及热损失的情况。

如果参与反应的物质在 298—TK 范围内有相变发生, 则相变前后物质的结构性质不同, 恒压热容与温度的关系中的系数 a 、 b 、 c' 也不相同, 应分段积分计算并考虑相变热。计算公式为:

$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{相}1}} \Delta C_{p1} dT + \sum_i \pm \Delta H_{\text{相}i}^0 + \int_{T_{\text{相}1}}^{T_{\text{相}2}} \Delta C_{p2} dT + \dots + \int_{T_{\text{相}n-1}}^{T_{\text{相}n}} \Delta C_{pn} dT \\ &\quad + \int_{T_{\text{相}n}}^T \Delta C_{p_{n+1}} dT\end{aligned} \quad (1-8)$$

(1-8) 式中, $\Delta H_{\text{相}}^0$ 表示在 $T_{\text{相}}$ 温度时的相变热。物质由低温稳定相转变为高温稳定相时发生吸热, $\Delta H_{\text{相}}^0 > 0$ 。如果产物发生相变, 在公式中 $\Delta H_{\text{相}}^0$ 项前取 “+” 号; 当反应物发生相变时 $\Delta H_{\text{相}}^0$ 项前取 “-” 号。

由上可见, 无论利用 (1-7) 或 (1-8) 式计算所需温度 TK 的化学反应热效应, 都必须进行繁琐的积分。为了避免积分的麻烦, 可利用相对焓 $(H_T^0 - H_{298}^0)$ 计算某温度下化学反应的热效应 ΔH_T^0 。根据基尔戈夫定律 (1-7) 或 (1-8) 和 (1-2) 或 (1-3) 式有

$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T [\sum (\gamma_i C_{pi})_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i C_{pi})_{\text{反应物}}] dT\end{aligned}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum \nu_i (H_{iT}^0 - H_{i,298}^0)_{\text{产物}} - \sum \nu_i (H_{iT}^0 - H_{i,298}^0)_{\text{反应物}} \quad (1-9)$$

由相对焓计算某温度下化学反应的热效应十分简单和方便。只要已知 ΔH_{298}^0 和某温度下参与化学反应各物质的 $(H_{iT}^0 - H_{i,298}^0)$, 便可用四则运算法求解 ΔH_T^0 。

§ 1-2 纯物质反应标准自由焓计算

为确定化学反应在恒温恒压下能否自动进行及趋势的大小, 必须对化学反应的自由焓变化 ΔG 进行计算。为了比较不同的化学反应在相同的恒温恒压下反应进行的方向及趋势的大小, 必须有一个共同的比较标准。通常规定参与反应的各气体物质分压始终为 1atm, 凝聚相物质为纯固体或纯液体物质作为比较的标准, 称为标准状态。在标准状态下反应的自由焓变化叫做反应的标准自由焓变化 (简称反应的标准自由焓) 以 ΔG° 表示。

研究铸造合金熔炼过程的热力学, 经常需要知道高温下纯物质反应的标准自由焓 ΔG° , 这是极为重要的热力学状态函数。利用它按化学反应的等温方程可计算非标准状态下 (即实际条件下) 反应的自由焓 ΔG 。利用它与标准溶解自由焓和标准熔化自由焓相结合; 从而可以计算有溶液参与反应的标准自由焓。利用它与平衡常数的关系式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, 可计算平衡常数, 从而可以确定反应进行的限度和最大产量。

一、绝对熵法

根据热力学第二定律, 反应的标准自由焓为:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (1-10)$$

这就是计算反应的标准自由焓的基本公式。式中 ΔG_T° 、 ΔH_T° 、 ΔS_T° 分别表示反应在 TK 时反应的标准自由焓, 反应的标准焓变和反应的标准熵变。如果已知 ΔH_T° 和 ΔS_T° , 便可计算 ΔG_T° 。 ΔH_T° 按 (1-7) 或 (1-8) 式计算, 而 ΔS_T° 按 (1-11) 式计算:

$$\Delta S_T^\circ = \sum (\nu_i S_{i,T}^\circ)_{\text{产物}} - \sum (\nu_i S_{i,T}^\circ)_{\text{反应物}} \quad (1-11)$$

式中 $S_{i,T}^\circ$ 表示参与化学反应各物质在 TK 时的绝对熵。只要知道各物质的 S_T° , 便可对 ΔS_T° 进行计算。许多物质在 298K 时的 S_{298}° 已经求得, 并列成标准熵表, 可由附录一和有关热力学手册查得, 于是根据 (1-11) 式便可计算 ΔS_{298}° 。这样就可以由下式计算高温 TK 时的标准熵变 ΔS_T° :

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-12)$$

(1-12) 式适用于 298—TK 间无相变的情况。如果在 298—TK 间有相变发生, 必须考虑相变熵 $\Delta S_{\text{相}}^\circ$ 。而相变过程是恒温下进行的可逆过程, 即在相变温度 $T_{\text{相}}$ 时两相处于平衡状态, 其 $S_{\text{相}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}}$ 。同时由于相变前后, 物质的结构性质不同, 它们的 $C_p = f(T)$ 式中的

系数也不相同, 必须分段进行积分, (1-12) 式改写为类似于 (1-8) 式的形式:

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{相}1}} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \sum \left(\pm \frac{\Delta H_{\text{相}}^\circ}{T_{\text{相}}} \right) + \int_{T_{\text{相}1}}^{T_{\text{相}2}} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT \\ + \dots \int_{T_{\text{相}n-1}}^{T_{\text{相}n}} \frac{\Delta C_{pn}}{T} dT \end{aligned} \quad (1-13)$$

将 (1-7) 和 (1-12) 式代入 (1-10) 式, 得:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left[\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right] \quad (1-14)$$

(1-14) 式适用于298—TK间参与化学反应的各物质无相变的情况。

将(1-8)和(1-13)式代入(1-10)式,得:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{相}1}} \Delta C_{p1} dT + \sum_1^n \left(\pm \Delta H_{\text{相}}^0 \right) + \int_{T_{\text{相}1}}^{T_{\text{相}2}} \Delta C_{p2} dT \\ & + \dots \int_{T_{\text{相}n-1}}^{T_{\text{相}n}} \Delta C_{pn} dT + \int_{T_{\text{相}n}}^T \Delta C_{p_{n+1}} dT - T \left[\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{相}1}} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT \right. \\ & \left. + \sum_1^n \left(\pm \frac{\Delta H_{\text{相}}^0}{T_{\text{相}}} \right) + \dots \int_{T_{\text{相}n-1}}^{T_{\text{相}n}} \frac{\Delta C_{pn}}{T} dT + \int_{T_{\text{相}n}}^T \frac{\Delta C_{p_{n+1}}}{T} dT \right] \quad (1-15) \end{aligned}$$

(1-15) 式适用于298—TK间参与化学反应的各物质发生多次相变的情况。式中 n 表示在298—TK间发生的相变次数; ΔC_{p1} 表示相变前温度为298— $T_{\text{相}1}$ K间的恒压热容差; ΔC_{p2} , $\Delta C_{p3} \dots \Delta C_{pn}$ 分别表示 $T_{\text{相}1}$ — $T_{\text{相}2}$ K... $T_{\text{相}n-1}$ — $T_{\text{相}n}$ K 各段温度范围的恒压热容差; $\Delta C_{p_{n+1}}$ 表示 $T_{\text{相}n}$ —TK间的恒压热容差。

(1-14) 和 (1-15) 就是计算 ΔG_T^0 的精确公式, 但计算太繁琐, 应用极不方便。通常将精确计算的不同温度的 ΔG_T^0 , 用回归法整理成二项式如:

$$\Delta G_T^0 = A + BT$$

或

$$\Delta G_T^0 = A + BT \lg T + CT$$

形式。一些热力学手册中均有这类数据表, 本书附录二给出了某些反应的 $\Delta G_T^0 = A + BT$ 式中的 A 、 B 值, 并给出了适用的温度范围。

按 $\Delta G_T^0 = A + BT$ 式计算 ΔG_T^0 当然十分简便, 但有时数据不完备, 也难于进行计算。这时可采用近似计算方法。

根据(1-14)和(1-15)式, 设 $\Delta C_p = 0$, 即假设反应物热容之和与产物的热容之和相等, 则(1-4)和(1-15)简化为

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (1-16)$$

$$\text{和} \quad \Delta G_T^0 = \left[\Delta H_{298}^0 + \sum_1^n (\pm \Delta H_{\text{相}}^0) \right] - T \left[\Delta S_{298}^0 + \sum_1^n \left(\pm \frac{\Delta H_{\text{相}}^0}{T_{\text{相}}} \right) \right] \quad (1-17)$$

此法计算简单, 但不够准确。常作为粗略估算未知反应的 ΔG_T^0 。

二、组合法计算 ΔG_T^0

前面已述及, 于此不再重述

§ 1-3 化学反应的等温方程式

化学反应的自由焓 ΔG 是判断化学反应在恒温恒压下能否自动进行的热力学判据。凡是

$\Delta G < 0$, 反应能自动进行

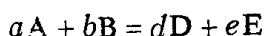
$\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态

$\Delta G > 0$, 反应不能自动进行。

对于能自动进行的反应来说 ($\Delta G < 0$), 其 $|\Delta G|$ 愈大, 则反应在该条件进行的趋势就愈大。对任何确定的反应而言, 内因决定于物质的本性, 外因则是反应的条件。条件包括温

度、总压以及各物质的浓度或气体的分压等。我们的任务就是创造条件，促使反应向所需要的方向进行。

对任一理想气体反应



而言，反应的自由焓为：

$$\Delta G = \sum (\gamma_i \mu_i)_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i \mu_i)_{\text{反应物}} \quad (1-18)$$

(1-18) 式中 μ_i 表示参与化学反应的理想气体 i 的摩尔自由焓（或化学位）。而理想气体的化学位 μ_i 为：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (1-19)$$

(1-19) 式中 P_i 为参与化学反应的 i 物质的分压， μ_i^0 为参与化学反应的 i 物质在标准态（气体物质选择 1 atm 为标准态）时的化学位，称为标准化学位。 μ_i^0 决定于物质的本性和温度，对确定物质而言， μ_i^0 仅是温度的函数，而与物质的分压的大小无关。 μ_i 不仅决定于物质的本性和温度，而且与 i 物质的分压有关。对确定物质 μ_i 是温度和压力的函数。

在恒温条件下，设某一瞬间上述反应的各物质的实际分压分别为 P_A 、 P_B 、 P_D 和 P_E ，则各物的化学位为：

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln P_A, & \mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln P_B, \\ \mu_D &= \mu_D^0 + RT \ln P_D, & \mu_E &= \mu_E^0 + RT \ln P_E. \end{aligned}$$

按 (1-18) 式，其反应的自由焓 ΔG 为：

$$\Delta G = [(d\mu_D^0 + e\mu_E^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)] + RT \ln \left(\frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} \right)$$

当各物质均处于标准态，即各物质的分压均为 1 atm 时，反应的自由焓，就是反应的标准自由焓 ΔG^0 。于是：

$$\Delta G^0 = \sum (\gamma_i \mu_i^0)_{\text{产物}} - \sum (\gamma_i \mu_i^0)_{\text{反应物}} \quad (1-20)$$

(1-20) 式中 ΔG^0 为按所给上述反应式进行反应的标准自由焓。对确定的反应来说， ΔG^0 仅是温度的函数，而与各物质的实际分压大小无关。于是有：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{实际}} \quad (1-21)$$

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad (1-21')$$

(1-21) 式或 (1-21') 式称为化学反应的等温方程式。式中

$$Q_p = \left(\frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{实际}}$$

称为压力商，表示在一定状态下参与化学反应的产物实际分压乘积与反应物实际分压乘积的比值，它随参与反应的物质实际分压变化而变化。

利用等温方程式可以很方便地判断反应进行的方向及其趋势的大小。当

$$RT \ln Q_p > (-\Delta G^0) \text{ 时, } \Delta G > 0, \text{ 反应不能自动进行}$$

$$RT \ln Q_p = (-\Delta G^0) \text{ 时, } \Delta G = 0, \text{ 反应处于平衡状态}$$

$$RT \ln Q_p < (-\Delta G^0) \text{ 时, } \Delta G < 0, \text{ 反应能自动进行}$$

根据以上分析，对确定的反应来说，在恒温条件下 ΔG^0 为定值， Q_p 则表示反应的条件，改变 Q_p 就可以控制反应的方向。

铸造合金熔炼过程一般是在高温常压下进行的，其真实气体的反应可视为理想气体的反应，上述等温方程式可直接应用。

对于有凝聚相物质参与的化学反应，在应用等温方程式计算 ΔG 时不必考虑凝聚相的分压，用参与反应的凝聚相物质的活度代替分压即可（这将在 § 1-6 中还要专门讨论）。显然，对纯凝聚相物质参与的化学反应，因纯凝聚相物质活度等于 1，应用等温方程式时，只需考虑有关参与反应的气相物质的压力商就行了。

在应用等温方程式时，方程式中的 ΔG 和 ΔG^0 的数值与反应式的写法有关，即与反应式的计量系数有关。若反应式中各物质的分子数增大 n 倍，则 ΔG 和 ΔG^0 值也相应增大 n 倍，其 Q_p 值增大为原来的 n 次方。

§ 1-4 平衡常数及计算

ΔG^0 和 ΔG 是判断反应在标准状态和非标准状态下能否进行的热力学判据，但它们不能判断反应完成的程度和计算最大产量以及杂质除去的限度。只有平衡常数才能确定反应完成的程度，计算最大产量和杂质除去的限度。

一、平衡常数

根据化学反应的等温方程式（1-21），当 $\Delta G = 0$ 时，化学反应处于平衡状态，则有

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{平}} = 0$$

$$\text{即} \quad \Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{平}} = -RT \ln K_p \quad (1-22)$$

对于上述确定的理想气体反应来说， ΔG^0 仅是温度的函数。在恒温条件下， ΔG^0 为定值，故（1-22）式中

$$\left[\frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right]_{\text{平}} = K_p = \text{常数} \quad (1-23)$$

K_p 称为平衡常数，它仅是温度的函数。式（1-23）是化学反应质量作用定律的数学表达式，它表明在恒温条件下化学反应达到平衡时的压力商为一常数。也就是说，在恒温条件下处于平衡体系内的各物质的量可以不同，分压可以不同，但 K_p 的值却不变。若反应体系内各物质的实际压力不等于平衡常数，反应必定将正向或逆向进行，直到压力商等于平衡常数为止，反应才处于平衡状态。由（1-23）可见， K_p 值愈大，则产物的平衡分压愈大，而反应物的平衡分压愈小，即化学反应完成的程度愈高。反之亦然。当温度恒定时， K_p 恒定，若已知反应物的实际分压，便可以从理论上计算产物的最大产量和反应物的最低残留量。

对于有凝聚相参与化学反应的平衡常数，则不必考虑凝聚相物质的分压，而用反应平衡时凝聚相物质的活度代替分压就行了。

注意：平衡常数 K_p 和前面所讨论的 Q_p ，其形式相同，而两者表示的意义完全不同。 K_p 表示的是平衡时压力商，而 Q_p 表示是反应未达到平衡时实际的压力商。在恒温条件下 K_p 为定值，而 Q_p 随反应的进行是不断地变化，一直到反应达到平衡为止，此时 Q_p 变成等于 K_p 。另外，如前所述 ΔG^0 与反应方程的写法有关一样， K_p 的数值同样与反应方程的写法有关。

必须与相应的化学反应方程相对应。

二、平衡常数的计算

(一) 根据反应的标准自由焓 ΔG° 计算 K_p 。由前面导出的公式 (1-22) 是极其重要的方程, 它把化学反应的标准自由焓 ΔG° 和化学反应的平衡常数 K_p 联系起来了。虽然 ΔG° 和 K_p 的物理意义完全不同, 但利用该公式

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

便可以在恒温条件下由已知反应的 ΔG° , 计算该温度下化学反应的 K_p 。

(二) 范特荷夫等压方程计算 K_p 。由 (1-22) 式对 T 微分, 根据吉-赫方程式可以导出范特荷夫等压方程式

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1-24)$$

该方程式表明在恒压条件下平衡常数与温度的关系。由等压方程可见, 平衡常数随温度的变化与反应的热效应有关, 当 $\Delta H^\circ < 0$ 时 (放热), 平衡常数随温度升高而减小; 当 $\Delta H^\circ > 0$ 时 (吸热), 平衡常数随温度升高而增大。

(1-24) 式是微分形式, 如果已知温度 T_1 的平衡常数, 求算另一温度 T_2 的平衡常数, 必须进行积分。

(1) 等压方程的不定积分式。当 $\Delta C_p = 0$ 时, 则 $\Delta H^\circ = \text{常数}$, 即一般化学反应在温度变化范围不大, 或进行粗略计算时, 可以认为在该温度范围内 ΔH° 变化不大, 视为常数时, 则积分 (1-24) 式得:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + I \quad (1-25)$$

式中 I 为积分常数。若已知某温度下反应的 ΔH° 和 K_p , 便可求得积分常数 I , 从而计算其他温度时的 K_p 。若已知两个不同温度的平衡常数, 便可联解求 ΔH° 和 I , 当然就可计算其他温度时的 K_p 。

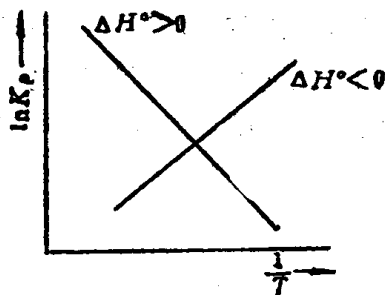


图1-2 平衡常数与 T 的关系

由 (1-25) 式可见, $\ln K_p - \frac{1}{T}$ 呈直线关系。如图

1-2 所示。

已知不同温度的平衡常数, 用作图法, 直接量取直线的斜率, 同样可以近似计算 ΔH° 和其他温度的平衡常数。

(2) 等压方程的定积分式。将 (1-24) 式进行定积分得:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-26)$$

由式可见, 如果已知反应在某一温度下的平衡常数及热效应, 便可计算其他温度下的平衡常数。

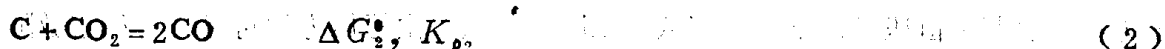
为了对平衡常数进行精确计算, 上述(1-24)式中的 ΔH° , 必须按基尔戈夫方程导出的(1-7)或(1-8)式代入进行积分。

上述等压方程是计算平衡常数的重要公式。因为热力学手册所列的有关数据, 多为25℃时的数值, 按等压方程就能由25℃的热力学数据计算其他温度下反应的平衡常数。

(三)组合法计算 K 用组合法计算状态函数已如前述。那么, 在恒温下已知某些反应的平衡常数如何求未知反应的平衡常数呢? 根据反应的标准自由焓 ΔG° 与平衡常数的关系式(1-22):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

则在同温条件下, K_p 在上述关系式的对数项之中, 按组合法 ΔG° 的加合, 即对数的加合, 就变成了平衡常数(真数)的乘除。例如,



(1) $\times 2 + (2) \times 2$ 得



$$\Delta G_3^\circ = 2\Delta G_1^\circ + 2\Delta G_2^\circ$$

$$-RT \ln K_{p_3} = -2RT \ln K_{p_1} - 2RT \ln K_{p_2}$$

$$\ln K_{p_3} = \ln (K_{p_1}^2 K_{p_2}^2)$$

$$K_{p_3} = K_{p_1}^2 K_{p_2}^2$$

§ 1-5 活度及活度系数

铸造合金熔炼过程中的反应, 绝大多数是有溶液参加的反应, 如合金溶液中的反应, 熔渣中的反应, 熔渣与金属间的反应等。而这些溶液是真实的溶液(非理想溶液), 研究反应的热力学时, 必须用活度代替浓度。活度是研究高温熔体反应的最重要的热力学性质之一, 有了活度数据后, 就可把理想溶液和极稀溶液的规律应用于真实溶液, 就可以计算有溶液参与化学反应的自由焓和平衡常数等。

一、活度的概念

实际溶液中组元的蒸气压与浓度的关系如图1-3中的实线所示。除了极浓溶液和极稀溶液两种极端情况以外, 在广阔的浓度范围内, 溶液中*i*组元的蒸气压 P_i 与溶液的浓度 N_i 为非直线关系。它们既不遵守拉乌尔定律($P_i = P_i^\circ \cdot N_i$), 也不遵守亨利定律($P_i = K_H \cdot N_i$)。即真实溶液既不是理想溶液, 也不是极稀溶液。为了使实际溶液中组元蒸气压计算与拉乌尔定律或亨利定律的数学表达式统一起来, 我们把实际溶液对理想溶液(或极稀溶液)的偏差, 完全放在浓度项中进行校正, 以保留原来的比例系数(P_i° 或 K_H)不变, 使理想溶液或极稀溶液的规律适用于真实溶液, 从而使理想溶液和极稀溶液的热力学规律应用于真实溶液。校正后的浓度叫做活度或校正浓度或有效浓度。