

高等学校试用教材

冶金原理

重庆大学董若璟 编

机械工业出版社

高等学校试用教材

冶金原理

重庆大学董若璟 编



机械工业出版社

冶金原理

重庆大学董若璟 编

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街1号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张131/2·字数323千字

1980年7月重庆第一版·1980年7月重庆第一次印刷

印数 00,001—10,500·定价 1.40元

*

统一书号: 15033·4844



前 言

本书是根据1978年5月高等学校一机部对口铸造专业教材编审计划会议通过的《冶金原理》教材编写大纲编写的。内容包括物理化学基础、燃烧反应、分解反应、炉渣结构及其性质、氧化还原反应、脱碳、脱氧、脱磷及脱硫。着重阐明铸造合金熔炼过程中主要冶金反应的物理化学规律。

本书可作为铸造专业“冶金原理”课程的试用教材，也可供冶金专业师生及有关科技人员参考。

本书在编写过程中，承蒙重庆大学图书馆、冶金系图书室、冶金原理教研室、铸工教研室，特别是赵康皆、魏庆成、王家荫同志的大力支持；北京钢铁学院熊楚强、徐国福同志、天津大学杨永德同志审阅初稿，提出了宝贵意见，编者深表感谢。

编 者 1979年3月

目 录

绪 论	1
第一章 物理化学基础	2
§ 1-1 热效应计算	2
§ 1-2 标准自由焓变化	4
§ 1-3 等温方程的应用	10
§ 1-4 平衡常数及其计算	11
§ 1-5 体系自由度的计算	13
§ 1-6 多元系组元的活度	15
§ 1-7 化学反应速度 活化能	17
§ 1-8 传质动力学	18
§ 1-9 多相反应过程的类型	20
习 题	22
第二章 燃烧反应	24
§ 2-1 C-O系燃烧反应热力学	24
一、 $C + CO_2 = 2CO$	25
二、 $2CO + O_2 = 2CO_2$	30
三、 $C + O_2 = CO_2$ $2C + O_2 = 2CO$	35
四、C-O系平衡气相成分	36
§ 2-2 C-H-O系燃烧反应热力学	37
一、 $2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(g)}$	37
二、 $CO + H_2O_{(g)} = CO_2 + H_2$	39
三、 $C + H_2O_{(g)} = H_2 + CO$ $C + 2H_2O_{(g)} = 2H_2 + CO_2$	41
四、甲烷燃烧	42
五、C-H-O系平衡气相成分	43
§ 2-3 固体碳燃烧动力学	44
一、碳和氧一次反应机理	44
二、固体碳燃烧速度	45
习 题	47
第三章 分解反应	48
§ 3-1 分解压力	48
一、热力学意义	48
二、影响因素	49
§ 3-2 氧化物的分解与生成	53
一、氧化物的分解压力	53
二、逐级转化原则	55
三、 ΔG^0-t 图形分析	56
§ 3-3 硫化物的分解	59

VI

§ 3-4 碳酸盐的分解	62
§ 3-5 金属氧化动力学	64
习 题	67
第四章 炉渣熔体结构及其性质	69
§ 4-1 炉渣熔体结构	69
一、分子理论	69
二、离子理论	70
§ 4-2 炉渣碱度	77
§ 4-3 炉渣氧化能力	79
一、影响氧化能力的因素	80
二、铁液含氧量	82
§ 4-4 炉渣粘度	85
一、粘度的测定	85
二、炉渣组元对粘度的影响	87
三、温度对粘度的影响	89
§ 4-5 炉渣表面张力	90
一、表面张力的测定	91
二、炉渣组元对表面张力的影响	92
三、温度对表面张力的影响	96
§ 4-6 炉渣与铁液的界面张力	97
一、炉渣组元的影响	97
二、金属成分的影响	99
§ 4-7 炉渣熔点	100
习 题	102
第五章 氧化还原反应	103
§ 5-1 氧化还原热力学条件	103
§ 5-2 金属氧化物用另一金属还原	105
一、金属热熔法	105
二、合金元素被 Cu_2O 氧化	105
三、合金元素被 FeO 氧化	106
§ 5-3 金属氧化物用 CO 还原	110
一、 Cu_2O 、 PbO 、 NiO 的还原	111
二、 SnO_2 的还原	112
三、 ZnO 的还原	113
四、铁氧化物的还原	114
五、锰、硅被 CO_2 氧化	116
§ 5-4 金属氧化物用碳还原	119
一、 FeO 的还原	121
二、 MnO 、 SiO_2 的还原	123
三、铝、镁被 CO 氧化	125
§ 5-5 金属氧化物用氢还原	125
习 题	129

第六章 脱碳反应	131
§ 6-1 碳氧浓度积	131
§ 6-2 CO气泡生核	134
§ 6-3 脱碳速度	138
§ 6-4 吹氧脱碳 等离子脱碳	142
§ 6-5 CO ₂ 脱碳	143
习 题	144
第七章 脱氧反应	146
§ 7-1 沉淀脱氧	146
一、最低残余氧量	147
二、脱氧产物的组成	149
三、各种元素脱氧反应热力学	149
四、脱氧产物的排除	160
§ 7-2 扩散脱氧	162
§ 7-3 真空脱氧	163
§ 7-4 铜合金脱氧	165
习 题	168
第八章 脱磷及脱硫	169
§ 8-1 脱磷热力学	169
一、脱磷原理	169
二、影响磷分配的因素	170
§ 8-2 脱磷速度	174
§ 8-3 合金元素脱硫作用	175
一、锰	176
二、镁	177
三、铜和铈	177
§ 8-4 炉渣脱硫	178
一、热力学分析	178
二、动力学分析	183
三、各种熔炼过程的脱硫条件	184
§ 8-5 炉外脱硫	184
一、石灰脱硫	185
二、苏打脱硫	185
三、碳化钙脱硫	186
§ 8-6 真空脱硫	186
习 题	187
附 表	189
1. Fe-i系、Cu-i系活度影响系数	189
2. 1600℃ Fe-i-i系活度相互作用系数	190
3. Cu-i-j系活度相互作用系数	198
习题答案	199
参考文献	201

绪 论

冶金过程包括许多复杂的物理化学变化。冶金原理的任务，就是将物理化学的基本原理用于冶金过程。所以冶金原理又称为冶金过程的物理化学。铸造合金熔炼主要是火法冶金。本书着重讨论火法冶金中一些重要反应。

研究冶金反应和研究其它反应一样，首先必须研究在给定条件下，反应进行的可能性、方向和限度；怎样创造条件使反应沿着预期的方向进行，达到预期的限度。也就是要研究冶金反应的热力学规律。

热力学只能预言反应的可能性，而不回答实现这种可能性所需的时间，即不涉及反应速度问题；热力学只注意始末态，而不管中途经历的具体步骤，即不涉及反应机理问题。所以冶金原理还需要研究冶金反应的机理、速度，以及怎样创造条件加速反应的进行，也就是要研究冶金反应的动力学规律。

事物发展的根本原因在于事物的内部。要了解冶金反应的内在原因，必须从根本上研究参加反应各物质的结构。铸造合金熔炼涉及到的物质，主要是熔融合金和熔融炉渣两大熔体。按照课程分工，本书只讨论炉渣熔体的结构和主要物理化学性质。

以上三方面，就是冶金原理的基本内容。

由于研究高温下的反应有不少困难，冶金原理还没有发展成为一门完整的、成熟的学科，并远远落后于物理化学已达到的水平。特别是在动力学、熔渣结构理论方面，有不少见解不一致、仍属争论的问题，甚至有些现象的本质还没有被人们所认识。这种情况自然也反映在本书中。

冶金原理是铸造专业的一门重要技术基础课。通过本课程的学习，掌握合金熔炼的基本规律，为学习“铸造合金熔炼”打下理论基础。

第一章 物理化学基础

绪论中已经指出,冶金原理是将物理化学的基本原理应用于冶金过程。唯有打好物理化学基础,才能掌握冶金反应的客观规律。为此有必要回顾与冶金原理密切相关的基本概念、重要定律和常用公式等物理化学主要内容。同时结合铸造合金熔炼的需要,适当地补充一些例子和数据。

§ 1-1 热 效 应 计 算

铸造合金熔炼过程有不少放热、吸热现象:冲天炉内焦炭燃烧放出大量的热,石灰石分解则需吸热。这些现象都与反应的热效应有关。要想知道焦铁比是多少,每公斤石灰石分解消耗多少焦炭等等,必须掌握热效应的计算方法。此外计算反应的自由焓变化,有时也涉及到热效应的计算。归纳起来,计算高温下反应的热效应 ΔH , 常用以下几种方法。

一、利用基尔霍夫公式 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ 积分

将产物和反应物的热容与温度的函数式

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \text{ (或其它形式)}$$

代入该公式,在温度由 298K 到 T 范围内定积分,即得任一高温下反应的热效应:

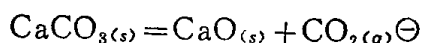
$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

用上式计算 ΔH_T , 需要知道以下数据:

- (1) 各物质热容与温度的关系 $C_p = f(T)$, 由物理化学手册或教材查找;
- (2) 25℃ 时反应的热效应 ΔH_{298} 。如果 ΔH_{298} 没有给出,也可以从物理化学手册或教材,查出参加反应各物质 298K 时的生成热 $\Delta H_{298, \text{生}}$, 然后按下式计算:

$$\Delta H_{298} = \sum (\Delta H_{298, \text{生}})_{\text{产物}} - \sum (\Delta H_{298, \text{生}})_{\text{反应物}}$$

例 一座 3 吨冲天炉,石灰石 (含 CaCO_3 92%) 加入量为 4%。下降到预热带时, CaCO_3 在 1200K 分解:



求计每小时消耗的焦炭量。已知焦炭的发热值为 29000 千焦/公斤。

解 经查手册得, 298K 时各物质的生成热如下 [1]:

$$\Delta H_{298, \text{CaO}} = -634.29 \text{ 千焦 } (-151.6 \text{ 千卡})$$

$$\Delta H_{298, \text{CO}_2} = -393.51 \text{ 千焦 } (-94.05 \text{ 千卡})$$

$$\Delta H_{298, \text{CaCO}_3} = -1206.67 \text{ 千焦 } (-288.4 \text{ 千卡})$$

$\ominus$ s、g 分别表示固态和气态, 液态用 l 表示。

由此得298K时 CaCO_3 分解反应的热效应:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298} &= (\Delta H_{298, \text{CaO}} + \Delta H_{298, \text{CO}_2}) - \Delta H_{298, \text{CaCO}_3} \\ &= (-634.29) + (-393.51) - (-1206.67) = 178.87 \text{ 千焦}\end{aligned}$$

又查得各物质的 $C_p = f(T)$ 如下[1]:

$$\begin{aligned}C_{p, \text{CaO}} &= 49.62 + 4.52 \times 10^{-3}T - 6.95 \times 10^5 T^{-2} \text{ (焦/度·摩)} \\ &\quad (11.86 + 1.08 \times 10^{-3}T - 1.66 \times 10^5 T^{-2} \text{ 卡/度·摩})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{p, \text{CO}_2} &= 44.14 + 9.04 \times 10^{-3}T - 8.54 \times 10^5 T^{-2} \text{ (焦/度·摩)} \\ &\quad (10.55 + 2.16 \times 10^{-3}T - 6.20 \times 10^5 T^{-2} \text{ 卡/度·摩})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{p, \text{CaCO}_3} &= 104.52 + 21.92 \times 10^{-3}T - 25.94 \times 10^5 T^{-2} \text{ (焦/度·摩)} \\ &\quad (24.98 + 5.24 \times 10^{-3}T - 6.20 \times 10^5 T^{-2} \text{ 卡/度·摩})\end{aligned}$$

因而

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= C_{p, \text{CaO}} + C_{p, \text{CO}_2} - C_{p, \text{CaCO}_3} \\ &= -10.76 - 8.36 \times 10^{-3}T + 10.45 \times 10^5 T^{-2} \text{ (焦/度·摩)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{1200} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta C_p dT \\ &= 178.87 + 10^{-3} \int_{298}^{1200} (-10.76 - 8.36 \times 10^{-3}T + 10.45 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &= 160.51 \text{ (千焦)}\end{aligned}$$

这是1摩尔 CaCO_3 分解所吸的热。因为每小时加入的 CaCO_3 为

$$3 \times 0.04 \times 0.92 \text{ 吨}$$

所以每小时因 CaCO_3 分解吸收的热为

$$\frac{3 \times 0.04 \times 0.92 \times 10^6 \times 160.51}{100} = 177203 \text{ (千焦)}$$

(其中100为 CaCO_3 的分子量)

需要消耗焦炭

$$\frac{177203}{29000} = 6.11 \text{ (公斤/小时)}$$

在298K至 T 的温度范围内, 参加反应的物质如果发生了相变, 因相变前后物质的热容不同, 则应分段积分, 并考虑相变热。设 T' 为相变温度, 则

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T'} \Delta C_p dT \pm \Delta H_{\text{相}} + \int_{T'}^T \Delta C_p' dT$$

式中 $\Delta H_{\text{相}}$ ——相变热, 产物相变取“+”号, 反应物相变取“-”号;

$\Delta C_p, \Delta C_p'$ ——分别为相变前后热容的代数和。

由上可见, 运算过程中必须积分。为了避免积分的麻烦, 可按下式利用相对热函($H_T - H_{298}$)计算某温度下反应的热效应:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \sum (H_T - H_{298})_{\text{产物}} - \sum (H_T - H_{298})_{\text{反应物}}$$

相对热函已将相变的影响考虑在内。用上式计算热效应只需要以下数据:

- (1) 25℃时反应的热效应, 或各物质的生成热;
- (2) 各物质的相对热函。

查表找到以上数据, 很快地就可以算出任意温度下反应的热效应。

二、根据盖斯定律

下面用具体例子说明。

已知2000K时, 反应

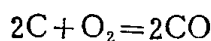


的热效应分别为[2]:

$$\Delta H_1 = -395.31 \text{ 千焦 } (-94.482 \text{ 千卡})$$

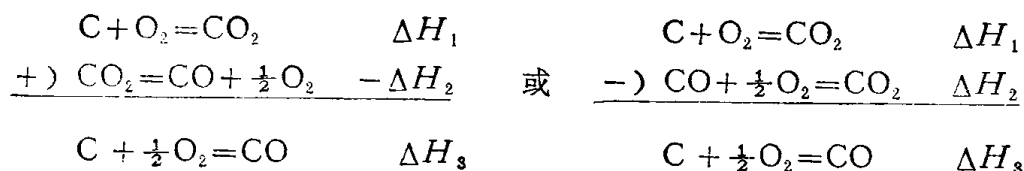
$$\Delta H_2 = -277.56 \text{ 千焦 } (-66.338 \text{ 千卡})$$

求反应



的热效应。

根据盖斯定律, C燃烧成CO, 和C首先燃烧成CO₂, 然后CO₂再按反应(1-1-2)的逆反应生成CO, 这两个过程的热效应相同。因此



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + (-\Delta H_2) = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

故所求反应热效应为

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\Delta H_3 = 2(\Delta H_1 - \Delta H_2) = 2[(-395.31) - (-277.56)] \\ &= -235.5 \text{ (千焦)} \end{aligned}$$

通过本例可见, 化学方程式可以像代数方程式一样运算。这种运算方法叫代数和法或间接法。用这种方法求热效应, 必须知道所求温度下有关反应的热效应。

§ 1-2 标准自由焓变化

研究冶金反应热力学, 经常需要知道高温下反应的标准自由焓变化 ΔG° 。概括起来, ΔG° 有三方面用处: 首先根据 ΔG° 的符号, 判断标准状态下反应的方向; 其次由 ΔG° 和给定条件, 根据式

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J$$

求反应的自由焓变化 ΔG ; 第三利用下式

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

即可由 ΔG° 求反应的平衡常数 K 。

一、标准状态与标准自由焓变化

关于标准状态，通常作如下规定：

(1) 气体：各气体的分压为 1 大气压；

(2) 固体、液体：纯物质；

(3) 金属溶液中溶质 i ：重量百分浓度 $[\% i]$ 为 1，即 1% 的溶液。作为溶剂的金属，例如钢液中的 Fe，因其浓度较大，近似地看成是纯物质，按第 (2) 条选标准状态；

(4) 渣中化合物：纯物质。

同一种物质，如果所处的状态不同，由于各有自己的标准状态，反应的标准自由焓变化 ΔG° 也不同，举例说明如下：



以上四个反应都是硅的氧化反应。但是硅、氧所处的状态不同，反应的含意也就不一样。反应 (1-2-1) 为 SiO_2 的生成反应；反应 (1-2-2) 是向熔池吹氧时，钢水中硅的直接氧化反应；反应 (1-2-3) 是硅的间接氧化反应；反应 (1-2-4) 则代表用硅脱氧反应。更重要的、往往容易疏忽的是它们的 ΔG° 不一样，例如反应 (1-2-1) 和 (1-2-4) 的 ΔG° 与 T (温度) 的函数关系分别为 [3]：

$$\Delta G_1^\circ = -938700 + 199.5T \quad (\text{焦})$$

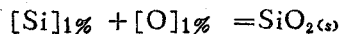
$$\Delta G_4^\circ = -583400 + 228.6T \quad (\text{焦})$$

硅在反应 (1-2-1) 中是纯液体，按照上述规定，以纯物质为标准状态；但在反应 (1-2-4) 中，处于溶液状态，按规定，以它的 1% 溶液作标准状态。同理氧在反应 (1-2-1) 中为气态，以 1 大气压为标准状态；在反应 (1-2-4) 中处于溶液状态，以 1% 溶液为标准状态。所以这两个反应尽管都属于硅的氧化反应，但是由于硅和氧所处的状态不同， ΔG_1° 和 ΔG_4° 不一样。

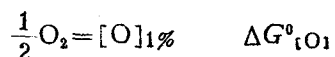
以上四个反应的标准自由焓变化都用 ΔG° 表示，彼此容易混淆。因此每当遇到 ΔG° 值或 ΔG° 与 T 的函数式，必须注意它前面的反应式；注意反应物质所处的状态。通常在有关手册或教材附表中给的 ΔG° 或 $\Delta G^\circ = a + bT$ (本书略)，都是纯物质反应的标准自由焓变化。例如反应 (1-2-1) 的 ΔG_1° 。绝不能张冠李戴，将 ΔG_1° 当作是其它三个反应的 ΔG° 。标准状态不同， ΔG° 也不一样，这个道理本来十分简单，但是稍不留意，也会弄错，应重视。

下面进一步分析怎样由 ΔG_1° 求 ΔG_4° 。

既然讨论的是标准自由焓变化，那么反应 (1-2-4) 中的 $[\text{Si}]$ 和 $[\text{O}]$ ，在整个反应过程中，浓度分别应为 1%，所以下式更确切地表示了这个反应：



和反应 (1-2-1) 相比，它们的差别仅在于



⊕方括号 [] 表示溶于金属中；圆括号 () 表示溶于炉渣之中。

显然, ΔG_{Si}^0 、 ΔG_{O}^0 分别是硅和氧的标准溶解自由焓。因此反应 (1—2—1) 可以看成分两步进行: 首先液态纯硅和气态氧溶于金属, 生成含 Si 1%、含 O 1% 的溶液, 然后再按反应 (1—2—4) 生成 SiO_2 。由于自由焓 G 或 G^0 是状态函数, 它的变化 ΔG^0 只取决于体系的始末态, 而与经历的过程无关, 因而

$$\Delta G_1^0 = (\Delta G_{\text{Si}}^0 + 2\Delta G_{\text{O}}^0) + \Delta G_4^0$$

$$\text{即 } \Delta G_4^0 = \Delta G_1^0 - (\Delta G_{\text{Si}}^0 + 2\Delta G_{\text{O}}^0)$$

明了了这个道理, 可直接用以下方法求 ΔG_4^0 :

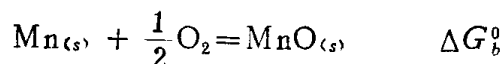
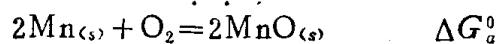


$$\Delta G_{\text{Si}}^0 \quad 2\Delta G_{\text{O}}^0 \quad \Delta G_{\text{SiO}_2}^0$$

式中 ΔG_{Si}^0 、 ΔG_{O}^0 分别是硅和氧的标准溶解自由焓, $\Delta G_{\text{SiO}_2}^0$ 则为 SiO_2 的标准生成自由焓, 即 ΔG_f^0 , 因此反应 (1—2—4) 的标准自由焓变化

$$\begin{aligned} \Delta G_4^0 &= \Sigma(\Delta G_{\text{生}}^0)_{\text{产物}} - \Sigma(\Delta G_{\text{生}}^0)_{\text{反应物}} \\ &= \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 - (\Delta G_{\text{Si}}^0 + 2\Delta G_{\text{O}}^0) \end{aligned}$$

需要指出, $\Delta G_{\text{SiO}_2}^0$ 必须是 SiO_2 的标准生成自由焓。所谓化合物的标准生成自由焓, 就是在标准状态下, 由稳定单质生成 1 摩尔化合物的自由焓变化, 例如



ΔG_a^0 是该反应的标准自由焓变化, 不是 MnO 的标准生成自由焓。因为第一个反应生成了 2 摩尔 MnO ; ΔG_b^0 才是 MnO 的标准生成自由焓, 它的值只有 ΔG_a^0 的一半:

$$\Delta G_b^0 = \frac{1}{2}\Delta G_a^0$$

所以当你找到的 ΔG^0 是 ΔG_a^0 时, 应当除以 2 才是 MnO 的标准生成自由焓。

综上所述, 有了化合物的标准生成自由焓或化合物生成反应的标准自由焓变化, 和标准溶解自由焓 (见表 1-1 和表 1-2) 以后, 与 (1—2—4) 类似的任何反应的标准自由焓变化都可以求出。

反应 (1—2—3) 和 (1—2—4) 略有差别。即 SiO_2 在后者中是纯固体, 而在前者处于溶

表1-1 铁液中元素的标准溶解自由焓

元 素	$\gamma_i^0, 1600^\circ\text{C}$	标准溶解 ($i=[i]_{1\%}$) 自由焓 $\Delta G_{\text{溶}}^0$ 焦/摩尔原子	文献
Ag	209	$111713 - 59.41T (26700 - 14.2T)^\text{①}$	4
Al _(O)	0.063	$-43095 - 32.26T (-10300 - 7.71T)$	8
Al	0.049	$-62760 - 23.85T (-15000 - 5.7T)$	4
Al	0.049, 0.043, 0.031, 0.061, 0.024		6
B	0.040	$-73220 - 12.30T (-17500 - 2.94T)$	4
C (石墨)		$21338 - 41.84T (5100 - 10.00T)$	8
C (石墨)	0.57	$22594 - 42.26T (5400 - 10.1T)$	4
Ca	2270	$163176 - 58.58T (39000 - 14.0T)$	4

(续)

元 素 i	$\nu_i^0, 1600^\circ\text{C}$	标准溶解($i=[i]_1\%$)自由焓 $\Delta G_{\text{溶}}^0$ 焦/摩尔原子	文献
Ce _(l)		$-20502-66.94T(-4900-16.0T)$	5
Ce _(l)		$-38T$	7
Co _(l)	1	$-38.95T(-9.31T)$	5
Co _(l)	1	$-38.74T(-9.26T)$	8
Co	1.07	$1423-38.91T(340-9.3T)$	4
Cr _(s)	1	$20920-47.32T(5000-11.31T)$	8
Cr	1	$-37.66T(-9.0T)$	4
Cu _(l)	8.5	$33472-39.33T(8000-9.40T)$	8
Cu	8.6	$47154-46.65T(11270-11.15T)$	4
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$		$36485+30.46T(8720+7.28T)$	5
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$		$31966+32.13T(7640+7.68T)$	8
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}=[\text{H}]_{\text{ppm}}$		$36485-46.11T(8720-11.02T)$	5
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}=[\text{H}]_{\text{ppm}}$		$31966-44.43T(7640-10.62T)$	9
Hf	0.0043	$-115060-31.38T(-27500-7.5T)$	4
Ge	0.034	$-71965-30.21T(-17200-7.22T)$	4
La _(l)		$-23T$	7
La	9.2	$125938-94.56T(30100-22.6T)$	10
Mn _(l)	1	$-38.12T(-9.11T)$	8
Mn _(l)		$-81.5T$	3
Mn _(s)		$-174.4T$	3
Mn	0.3	$5523-39.12T(1320-9.35T)$	5
Mo	1	$24267-55.65T(5800-13.3T)$	8
Mo	1.0	$-42.80T(-10.23T)$	4
$\frac{1}{2}\text{N}_{2(g)}$		$3598+23.89T(860+5.71T)$	8
$\frac{1}{2}\text{N}_{2(g)}$		$10460+20.38T(2500+4.87T)$	4
Ni _(l)	0.66	$-20920-31.05T(-5000-7.42T)$	8
Ni	0.66	$-17991-32.64T(-4300-7.80T)$	4
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		$-117152-2.89T(-28000-0.69T)$	8
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		$-115583-14.41T(-27625-3.445T)$	11
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		$-116300-3.3T$	3
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		$-118000-2.4T$	3
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		$-117600-3.6T$	3
$\text{FeO}_{(l)}=[\text{O}]+\text{Fe}_{(l)}$		$120918-52.34T(28900-12.51T)$	8
$\frac{1}{2}\text{P}_{2(g)}$		$-122173-19.25T(-29200-4.6T)$	8
$\frac{1}{2}\text{P}_{2(g)}$		$-122500-19.5T$	3
$\frac{1}{2}\text{P}_{2(g)}$		$-140164-9.62T(-33500-2.3T)$	4
Pb	850	$212547-106.27T(50800-25.4T)$	4
Pd	2.8	$21966-46.44T(5250-11.1T)$	4
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)}$		$-131880+22.05T(-31520+5.27T)$	8
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)}$		$-143553+28.41T(-34310+6.79T)$	5
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)}$		$-135100+23.4T$	3

(续)

元 素 i	γ_i^0 , 1600℃	标准溶解($i=[i]_{1\%}$)自由焓 $\Delta G_{\text{溶}}^0$ 焦/摩尔原子	文献
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)}$		$-71965-10.25T(-17200-2.45T)$	4
$\text{Si}_{(l)}$	0.0011	$-119244-25.48T(-28500-6.09T)$	8
$\text{Si}_{(l)}$		$-119200-28.2T$	3
$\text{Si}_{(l)}$		$-119300-24.3T$	3
Si	0.0013	$-131796-17.32T(-31500-4.14T)$	4
Sn	2.15	$18828-48.53T(4500-11.67)$	4
$\text{Ti}_{(s)}$	0.011	$-54810-44.77T(-13100-10.7T)$	8
$\text{Ti}_{(s)}$	0.050	$-31129-44.98T(-7440-10.75T)$	5
$\text{Ti}_{(s)}$		$-52200-46.8T$	3
$\text{Ti}_{(s)}$	0.018, 0.033, 0.007, 0.038, 0.016		12
$\text{Ti}_{(l)}$	0.017		12
$\text{Ti}_{(l)}$		$-71200-37.0T$	3
Ti	0.037	$-63454-27.28T(-16600-6.52T)$	4
U	0.027	$-78659-39.41T(-18800-9.42T)$	4
$\text{V}_{(s)}$	0.18	$-15481-31.38T(-3700-7.5T)$	5
$\text{V}_{(s)}$		$-25522-40.21T(-6100-9.61T)$	5
$\text{V}_{(s)}$	0.12	$-15481-45.61T(-3700-10.9T)$	8
V	0.08	$-42258-36.02T(-10100-8.61T)$	4
$\text{W}_{(s)}$	1	$33472-56.07T(8000-13.4T)$	8
W	1.0	$-48.12T(-11.5T)$	4
$\text{Zr}_{(s)}$	0.011	$-53555-50.21T(-12800-12.0T)$	8
Zr	0.022	$-80333-31.38T(19200-7.5T)$	4

① 括号内单位为 卡/摩尔原子。

表 1-2 铜液中元素的标准溶解自由焓

元 素 i	γ_i^0 , 1200℃	标准溶解($i=[i]_{1\%}$)自由焓 $\Delta G_{\text{溶}}^0$ 焦/摩尔原子	文献①
$\text{Ag}_{(l)}$	3.23	$16318-44.02T(3900-10.52T)$ ②	
$\text{Al}_{(l)}$	0.0028	$-36108-57.91T(-8630-13.84T)$	
$\text{As}_{(v)}$ ③	4.8×10^{-4}	$-93512-39.50T(-22350-9.44T)$	
$\text{Au}_{(l)}$	0.14	$-19372-50.59T(-4630-12.09T)$	
$\text{Bi}_{(l)}$	1.25	$24937-63.18T(5960-15.1T)$	
C(石墨)	1.4×10^5	$35773+50.21T(8550+12.0T)$	
$\text{Ca}_{(l)}$	5.1×10^{-4}	$-92885-34.31T(-22200-8.2T)$	
$\text{Cd}_{(v)}$	15.6	$-107529+53.14T(-25700+12.7T)$	
$\text{Cd}_{(l)}$	0.53	$-7782-42.68T(-1860-10.2T)$	
$\text{Co}_{(s)}$	15.4	$33472-37.66T(8000-9.0T)$	
$\text{Cr}_{(s)}$	43	$46024-36.49T(11000-8.72T)$	
$\text{Fe}_{(s)}$	24.1	$54267-47.45T(12970-11.34T)$	
$\text{Fe}_{(l)}$	19.5	$38411-38.79T(9300-9.27T)$	

(续)

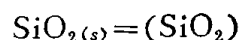
元 素 i	γ_i^0 , 1200℃	标准溶解($i=[i]_1$)自由焓 $\Delta G_{\text{溶}}^0$ 焦/摩尔原子	文献①
Ga _(l)	0.034	-45187-36.32T(-10800-8.68T)	11
Ge _(l)	0.009	-66944-32.89T(-16000-7.86T)	
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$		43514+31.38T(10400+7.5T)	
In _(l)	0.41	-39957-23.35T(-9550-5.58T)	
Mg _(v)	0.08	-168197+63.18T(-40200+15.1T)	
Mg _(l)	0.044	-36275-31.51T(-8670-7.53T)	
Mn _(l)	0.51	-8159-36.95T(-1950-8.83T)	
Mn _(s)	0.53	6485-46.61T(1550-11.14T)	
Ni _(l)	2.22	9791-37.66T(2340-9.0T)	
Ni _(s)	2.66	27405-48.12T(6550-11.5T)	
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$		-85354+18.54T(-20400+4.43T)	
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(s)}$		-86651+7.2T(-20710+1.72T)	
Pb _(l)	5.27	36066-58.62T(8620-14.01T)	
Pd _(s)	1.3	3347-42.26T(800-10.1T)	
Pt _(s)	0.05	-42677-43.81T(10200-10.47T)	
$\frac{1}{2}\text{S}_{2(g)}$		-119662+25.23T(-28600+6.03T)	
Sb _(l)	0.014	-52300-43.51T(-12500-10.4T)	
Se _(v)	0.002	-76149-40.08T(-18200-9.58T)	
Si _(l)	0.006	-62760-31.38T(-15000-7.5T)	
Si _(s)	0.01	-12134-61.42T(2900-14.68T)	
Sn _(l)	0.048	-37238-43.51T(-8900-10.4T)	
Te _(v)	0.0328	-41840-44.06T(-10000-10.53T)	
Tl _(l)	8.5	28158-49.12T(6730-11.74T)	
V _(s)	130	117570-75.73T(28100-18.1T)	
Zn _(l)	0.146	-23598-38.37T(-5640-9.17T)	

注：①除文献[11]外，其余均引自文献[13]；

②括号内单位为卡/摩尔原子；

③v表示蒸气。

液之中，涉及到SiO₂溶解：



可以证明，以纯物质为标准状态时，标准溶解自由焓均为零[14]。所以推导反应(1-2-2)和(1-2-3)的 ΔG^0 时，用不着考虑SiO₂的标准溶解自由焓。

二、标准自由焓变化的计算

冶金文献中，计算某一高温下反应的标准自由焓变化有不少方法，常用的有以下几种：

(一) 绝对熵法 因为

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

所以查到各物质在温度 T 时的绝对熵 S_T^0 ，就可以计算反应的 ΔS_T^0 ，进而求得 ΔG_T^0 。如果查不到 S_T^0 ，只能查到 S_{298}^0 ，那么 ΔS_T^0 按下式计算：

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

在 298~TK 范围内 如有相变, 则

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \pm \Delta S_{\text{相}} + \int_{T'}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

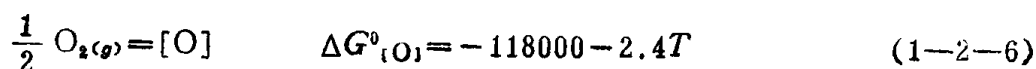
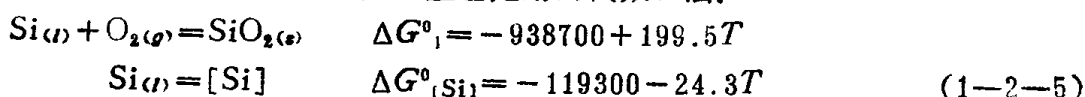
式中 $\Delta S_{\text{相}}$ ——反应物或产物相变时的熵变, 正负号的取舍同 $\Delta H_{\text{相}}$ 。

如果不考虑温度对 ΔH 和 ΔS 的影响, 而以 ΔH_{298}^0 和 ΔS_{298}^0 分别代替 ΔH_T^0 和 ΔS_T^0 , 则上式简化为

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

这是一种近似算法, 叫近似熵法。计算时, 只需要查表找到 25℃ 时各物质的生成热和绝对熵, 很快地就能算出 ΔG_T^0 , 当然严格说, 结果不够精确。

(二) 代数和法 前面计算 ΔG^0 , 实际上也是用的代数和法:



(1) 式 - (5) 式 - 2 × (6) 式即得



所以

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{反应}}^0 &= \Delta G_1^0 - \Delta G_{[\text{Si}]}^0 - 2\Delta G_{[\text{O}]}^0 \\ &= -938700 + 199.5T - (-119300 - 24.3T) - 2 \times (-118000 - 2.4T) \\ &= -583400 + 228.6T \end{aligned}$$

有了上式, 即可求任何温度下反应 (1-2-4) 的标准自由焓变化。

代数和法在冶金文献中广泛采用, 应当熟练掌握。

§ 1-3 等温方程的应用

用 ΔG^0 只能判别标准状态下反应的方向, 欲判断任意态 (非标准状态) 的方向, 必须应用等温方程:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J$$

ΔG^0 按上节讲的方法计算, 再将给定条件代入上式即可算出 ΔG 。如果 $\Delta G < 0$, 反应自发进行, 否则沿逆方向进行。

判别反应方向, 有时只根据 ΔG 的正负号, 不用计算 ΔG 值。因为

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln J$$

$K > J$ 时, $\Delta G < 0$, 反应沿正方向进行;

$K < J$ 时, 反应方向相反。

在 K 值已知的情况下, 只需要比较 K 与 J 值, 就能判别方向。