

高等学校教材

冶金热力学及动力学

梁连科 车荫昌 编著
杨 怀 李宪文

东北工学院出版社

TF01
32
3

高等学校教材
冶金热力学及动力学

梁连科 车荫昌 杨 怀 李宪文 编著

东北工学院出版社

D713170

内 容 简 介

本书着重论述钢铁冶金过程的基本理论, 主要内容有: 冶金热力学基础, 气相-凝聚相反应热力学, 炉渣相图, 冶金炉渣, 冶金热力学在重要钢铁冶金反应中的应用, 冶金动力学基础。全书既注重基本理论、基本概念及基本方法, 也力求将冶金基础理论与钢铁冶金实际相结合, 以提高读者分析和解决问题的能力。

本书适于做高等学校钢铁冶金专业冶金热力学及动力学课程的教材, 亦可供有关科技人员学习参考。

冶 金 热 力 学 及 动 力 学

梁连科 等 编著

东北工学院出版社出版发行 东北工学院印刷厂印刷
(沈阳·南湖) (辽新出许字 89084 号)

开本: 787×1092 1/16 印张: 21 字数: 524 千字
1990 年 9 月第 1 版 1990 年 9 月第 1 次印刷
印数: 1~2 300 册

责任编辑: 刘宗工 责任校对: 郭爱民
封面设计: 唐敏智

ISBN 7-81006-237-9/TF·11 定价: 4.50 元

前 言

本书是根据冶金工业高等院校钢铁冶金专业所设“冶金热力学及动力学”课程教学大纲编写的。本书利用物理化学的基本原理和实验研究方法，分析和阐明冶金过程物理化学规律，为强化和控制冶金过程提供热力学和动力学方面的依据，为钢铁冶金工程学奠定必要的理论基础，是钢铁冶金专业的基础理论教材。本书除供钢铁冶金专业教学使用外，还可供冶金工作者学习冶金理论之用。

本书全部采用法定计量单位。在热力学公式中应用法定计量单位时，压力将由大气压改用帕〔斯卡〕Pa，为了方便，在计算气体反应平衡常数时，应用 $p/101325$ 或 p/p^* （称 p^* 为标准压力， $p^* = 101325 \text{ Pa}$ ），使平衡常数保持原来的意义和数值。

本书第1章由车荫昌编写，第2章由杨怀编写，绪论及第3、4、5章由梁连科编写，第6章由李宪文编写。全书由梁连科统稿，车荫昌审阅全书并提出了修改意见。

对书中引用的图表和数据的一些原著作者，以及所列参考文献的作者深表谢意。

由于作者水平所限，书中会有不少缺点，甚至错误之处，殷切希望读者提出批评指正。

作 者

- 1989年10月于沈阳

绪 论

钢铁冶金过程是高温、多相、多组元的复杂物理化学过程，一般而言，包括有气-液-固三相。气相有大气、燃烧气体产物以及金属及其化合物的蒸气等；液相有金属液、熔渣等；固相有矿石、固体燃料、耐火材料等。在这样复杂的过程中，既有物理的变化过程，如熔化、溶解、吸附、去气、非金属夹杂物排除、凝固等，也有化学的变化过程，如燃烧、分解、氧化、还原、脱氧、脱碳、脱硫、脱磷等。

冶金热力学及动力学运用物理化学的基本原理及实验研究方法，研究和分析冶金过程的一些基本规律，为改进现有冶金过程及探索新的冶金过程提供理论根据。

冶金热力学研究冶金过程进行的可能性及其方向，以及反应产物得到最大收得率的热力学条件。在冶金实际中，人们总是希望有的反应进行，有的反应不进行；有的反应提前进行，有的反应推迟进行等等，而对这些错综复杂的过程，可用热力学分析方法，来判别和控制化学反应的趋势、方向和达到平衡的状态。冶金热力学研究开展得比较早，对气相-熔渣-金属各相内及相间的平衡常数和标准自由能变化等做了大量的研究工作，取得了可喜的成果。

由于热力学仅能处理平衡状态的问题，而在工业生产的有限时间内，有些反应过程不易达到热力学所确定的平衡状态，所以还必须研究冶金过程动力学。冶金过程动力学是研究过程的机理，确定过程的限制性环节及影响过程进行速度的因素，从而找出强化冶金过程的措施。冶金动力学包括微观动力学和宏观动力学。所谓微观动力学是指在理想条件下(如恒温)研究化学反应进行的速度和机理。但是在冶金生产条件下，化学反应进行的条件是十分复杂的，往往有其它物理过程同时存在，使冶金反应成为非单一的过程，即若干过程的总和。宏观动力学的任务是研究工业生产条件下过程进行的速度，它与微观动力学的区别是，除有化学反应外，还要考虑其它的物理过程，即传质过程、传热过程和动量传递过程。其研究方法也不同，宏观动力学主要是应用数学模型，即对体系的反应情况加以简化，使其能用一定的数学式表示反应速度与其影响因素的关系。近年来，由于电子计算机的应用，为解决繁杂的动力学教学问题和建立数学模型提供了极为有利的条件，促进了动力学的飞速发展，但与热力学相比尚不成熟。

应该指出的是，自从德国的申克、美国的启普曼等人开始用热力学方法研究冶金反应以来，使冶金从技艺状态发展成为科学，但应该承认，由于研究高温下多相复杂的冶金过程的困难，许多热力学性质和实验数据还有待进一步充实和完善。另外，在冶金熔体结构方面已引起人们的注意，在金属熔体及熔渣结构方面做了不少研究工作，但至今尚无一致的看法。近20年来冶金动力学已引起普遍重视，各种模拟实验和数学模型的研究也进展较快，但用于对冶金过程进行全面的、科学的分析尚欠成熟，有待进一步开发和发展的。基于这种情况，许多冶金现象的本质还没有被人们所认识，还有不少见解不尽一致，这些情况必然在本书中有所反映。

在学习过程中应贯彻理论联系实际的原则，在用一些定律和理论来分析冶金问题时，一定要注意具体的条件和状态；在理论分析和数学计算时，仍然以实验数据为基础，并在实践中加以验证和修正。

目 录

前 言 绪 论

第 1 章 冶金热力学基础

1.1 化学反应等温方程式	(1)
1.2 ΔG° 的计算	(4)
1.2.1 积分法	(4)
1.2.2 线性组合法	(7)
1.2.3 自由能函数计算法	(8)
1.2.4 用相对焓和相对自由能数据计算 ΔG° ——Barin 和 Knacke 的方法	(11)
1.3 有溶液参加反应的 ΔG° 的计算	(12)
1.3.1 活度及其标准态	(13)
1.3.2 活度标准态的转换	(16)
1.3.3 标准溶解自由能变	(18)
1.3.4 活度与温度的关系	(22)
1.3.5 计算例题	(23)
1.4 活度相互作用系数	(26)
1.4.1 二元系	(26)
1.4.2 三元系	(27)
1.4.3 多元系	(28)
1.4.4 相互作用系数之间的关系	(32)
1.4.5 相互作用系数与温度的关系	(34)
1.4.6 计算例题	(35)
1.5 热力学数据的实验测定	(35)
1.5.1 ΔG° 的平衡实验测定	(36)
1.5.2 热力学数据的电化学实验测定	(38)
习 题	(41)

第 2 章 气相-凝聚相反应热力学

2.1 化合物的稳定性、氧势及氧势图	(45)
2.1.1 衡量化合物稳定性的定量标志	(45)
2.1.2 氧势图及其应用	(50)
2.2 Fe-O 体系热力学分析	(65)
2.2.1 铁的氧化物	(65)
2.2.2 Fe-O 体系反应的平衡	(68)
2.2.3 氧化物的逐级转变原则	(69)
2.3 燃烧反应热力学分析	(72)
2.3.1 C-O 体系热力学分析	(73)
2.3.2 C-H-O 体系热力学分析	(75)

2.3.3 甲烷 (CH_4) 的分解和燃烧	(76)
2.4 还原反应热力学	(80)
2.4.1 还原金属氧化物的热力学条件	(80)
2.4.2 一氧化碳和碳还原铁氧化物热力学	(86)
2.4.3 氢还原铁氧化物热力学	(88)
2.4.4 氢、一氧化碳还原浮氏体热力学	(89)
2.5 金属热还原法热力学基础	(92)
2.5.1 金属还原剂的选择	(92)
2.5.2 影响金属热还原的因素	(93)
2.6 渗碳与脱碳	(93)
2.6.1 碳在 Fe-C 体系中的存在形式	(94)
2.6.2 碳的存在形态与渗碳反应	(94)
2.6.3 CH_4 对铁的渗碳	(96)
2.6.4 高炉内铁的渗碳及生铁含碳量	(97)
2.7 复杂体系内氧化物的还原——优势区图的应用	(98)
习 题	(103)

第3章 炉渣相图

3.1 二元相图	(106)
3.1.1 二元相图的一些特点	(106)
3.1.2 典型二元相图的分析 and 讨论	(106)
3.1.3 二元相图组成规则及杠杆规则	(108)
3.1.4 二元相图应用举例	(109)
3.1.5 典型二元相图	(111)
3.2 三元相图表示方法及有关规则	(114)
3.2.1 三元系浓度三角形	(114)
3.2.2 浓度三角形的性质及规则	(115)
3.3 简单的三元共晶型相图	(123)
3.3.1 简单三元共晶相图的立体图及平面投影图	(123)
3.3.2 简单三元共晶相图冷却过程的相组成及相对量	(124)
3.3.3 简单三元共晶相图的等温线及等温截面	(125)
3.4 生成异分熔点二元化合物的三元相图	(126)
3.4.1 异分熔点二元化合物	(126)
3.4.2 生成异分熔点二元化合物的三元相图特点的分析	(126)
3.4.3 冷却过程	(127)
3.4.4 异分熔点化合物构成的三元相图的一些特殊情况	(129)
3.5 生成三元化合物和同分熔点化合物的三元相图	(130)
3.5.1 生成三元化合物的三元相图	(130)
3.5.2 生成同分熔点二元化合物的典型三元相图	(131)
3.6 钢铁冶金领域的典型相图及其应用的举例	(131)
3.6.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图及其应用	(131)

3.6.2 CaO-FeO _x -SiO ₂ 三元相图及其应用	(135)
习 题	(130)

第4章 冶金炉渣

4.1 炉渣的化学组成及其作用	(140)
4.1.1 炉渣的化学组成	(140)
4.1.2 炉渣在冶金过程中的作用	(140)
4.2 炉渣的结构	(141)
4.2.1 炉渣结构理论研究的目的、方法和现状	(141)
4.2.2 炉渣熔体结构的分子理论	(141)
4.2.3 炉渣熔体结构的离子理论	(144)
4.3 炉渣的化学性质	(148)
4.3.1 炉渣的碱度	(148)
4.3.2 炉渣的氧化性和还原性	(151)
4.3.3 熔渣中气体的反应	(156)
4.4 炉渣的物理性质	(158)
4.4.1 炉渣的熔化温度	(158)
4.4.2 熔渣的粘度	(159)
4.4.3 熔渣的表面张力及界面张力	(162)
4.4.4 炉渣的导电性	(171)
4.4.5 熔渣的密度	(173)
4.4.6 熔渣中的扩散	(175)
4.4.7 炉渣的导热性——导热系数	(176)
4.4.8 熔渣的挥发性	(178)
4.4.9 炉渣的辐射特性	(180)
4.4.10 炉渣的力化学性质	(181)
4.5 熔渣的热力学性质——组元的活度	(182)
4.5.1 查图法	(182)
4.5.2 离子结构模型计算法	(188)
习 题	(196)

第5章 冶金热力学在重要冶金反应中的应用

5.1 熔池中氧的来源及其传递方式	(197)
5.2 硅的氧化—还原反应	(197)
5.2.1 在炼钢过程中硅的行为	(197)
5.2.2 在炼铁过程中硅的行为	(199)
5.3 脱碳反应	(200)
5.4 脱硫反应	(202)
5.4.1 硫在铁液中的活度	(202)
5.4.2 固体脱硫剂的脱硫	(202)
5.4.3 炉渣脱硫——硫在渣铁间的分配	(204)
5.5 脱磷反应	(206)

5.5.1 氧化脱磷	(206)
5.5.2 还原脱磷	(207)
5.6 脱氧反应	(208)
5.6.1 铁液中氧的溶解度	(209)
5.6.2 脱氧方法	(209)
5.7 钢中气体	(213)
5.7.1 Siverits 定律	(213)
5.7.2 钢中的氮	(214)
5.7.3 钢中的氢	(215)
5.7.4 气泡除气——气泡冶金	(217)
5.8 选择性氧化——奥氏体不锈钢去碳保铬问题	(220)
5.8.1 [Cr] 的氧化	(220)
5.8.2 [C] 的氧化	(221)
5.8.3 [Cr] 和 [C] 共存时的氧化	(221)
习 题	(224)

第 6 章 冶金动力学基础

6.1 概 述	(227)
6.2 化学反应动力学基础	(227)
6.3 冶金反应动力学基础	(229)
6.3.1 冶金反应的限制环节	(230)
6.3.2 界面反应与吸附	(232)
6.3.3 扩散理论基础	(237)
6.3.4 传质理论基础	(243)
6.4 气-固相反应动力学	(256)
6.4.1 未反应核模型	(256)
6.4.2 多孔物料反应模型	(266)
6.5 液-液相反应动力学	(272)
6.5.1 液-液相反应的基本规律——双膜理论	(272)
6.5.2 熔渣与金属液间的界面反应动力学	(274)
6.5.3 液滴反应动力学	(280)
6.6 气-液相反应动力学	(285)
6.6.1 气-液反应动力学的基本规律	(285)
6.6.2 脱碳反应动力学	(288)
6.6.3 气泡冶金动力学	(293)
6.6.4 真空冶金动力学	(296)
6.7 液-固相反应动力学	(298)
6.7.1 废钢熔解过程动力学	(299)
6.7.2 钢液凝固过程动力学	(303)
6.7.3 凝固过程的化学反应	(313)

附录 1 钢液中元素的活度相互作用系数和温度的关系 (综合数据) (316)

附录 2 化合物的标准生成自由能变 $\Delta G^{\circ} = A + BT$ (318)

第1章 冶金热力学基础

冶金过程的物理化学，包括两个方面：1) 反应的热力学，即冶金反应的方向以及反应的平衡态；2) 过程动力学，即过程的速率，包括化学反应本身的速率、反应物传输到反应地带以及反应产物离开反应地带的速率。

在高温下，绝大多数冶金反应本身的速率是很快的，所以热力学研究对冶金工作者来说十分重要。由基本的热力学数据，通过分析和计算，能提供反应在一定条件（例如温度、压力、浓度等）下能否发生以及所能达到的最大限度的信息，同时这也是研究反应动力学的必要前提。在冶金过程动力学研究中经常把高温下相界面上进行的化学反应当作达到平衡的反应来处理，这就离不开热力学计算。

要判断反应的方向和确定反应的平衡态，就需要知道反应的吉布斯自由能变 ΔG （以后，吉布斯自由能均简称为自由能）和标准吉布斯自由能变 ΔG° 。本章在物理化学的基础上，介绍冶金反应 ΔG 和 ΔG° 的各种计算方法和实验测定方法，并讨论在运用 ΔG 和 ΔG° 时要注意的有关问题。

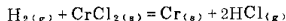
1.1 化学反应等温方程式

在一些物理化学教科书中都认为，化学反应等温方程式

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

中，如果标准自由能变 ΔG° 的绝对值很大（一般认为当 $|\Delta G^\circ| > 41.8 \text{ kJ/mol}$ 时）， ΔG° 的符号（是正或是负）基本上决定了 ΔG 的符号，很难通过改变 J_p 的数值（是小于1或是大于1）来改变 ΔG 的符号。例如， $\Delta G^\circ > 41.8 \text{ kJ/mol}$ ，则 ΔG 为正值；若 $\Delta G^\circ < -41.8 \text{ kJ/mol}$ ，则 ΔG 为负值。这个界限值（41.8 kJ/mol）对常温下的许多反应大体上是可用的，但对高温下的冶金反应就不适用了。

例如，用氢气还原 CrCl_2 制取金属铬的反应



在 800°C 时， $\Delta G^\circ = 61.7 \text{ kJ/mol}$ ，此值远超过 41.8 kJ/mol ，似乎 ΔG 亦应为正值，但由 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 式可算出平衡常数 $K = 9.92 \times 10^{-4}$ ，即

$$K = \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^\circ} \right)^2 / \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \right) = 9.92 \times 10^{-4}$$

式中， p° 代表标准压力，一般选取 p° 为 101.325 kPa 。若总压与大气压力相等，则

$$p_{\text{H}_2} + p_{\text{HCl}} = 101.3 \text{ kPa}$$

由以上二式可解出平衡分压为：

$$\begin{cases} p_{\text{H}_2} = 98.2 \text{ kPa} \\ p_{\text{HCl}} = 3.1 \text{ kPa} \end{cases}$$

在 800°C ，若气相中实际控制的氢分压大于 98.2 kPa ， HCl 的分压小于 3.1 kPa （即保

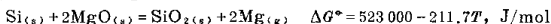
持气相中 $\%H_2 > 97$, $\%HCl < 3$), 就可算出 $\Delta G < 0$ 。尽管 $\Delta G^* > 41.8 \text{ kJ/mol}$, 但反应仍可向右进行。

这个问题还可以进一步讨论如下。

设某反应在常温(25°C)下的 ΔG^* 为 41.8 kJ/mol , 要想使其 ΔG 值为负值, 根据等温方程式可以算出, J_p 必须小于 4.7×10^{-8} , 此值如此小, 确实难以办到。但在高温下, 例如在 800°C , 反应的 ΔG^* 仍为 41.8 kJ/mol , 则只要 J_p 小于 0.00092 , 就可以使 ΔG 变为负值, 这就不难办到了。可见, 不能把常温下“当 ΔG^* 的绝对值大于 41.8 kJ/mol 时, ΔG 的正负号大体上由 ΔG^* 的符号来决定”这个说法生搬硬套地用于高温下的反应, 必须对具体的情况作具体地分析。在高温下, 尽管反应的 ΔG^* 的绝对值已超过 41.8 kJ/mol , 但往往可以通过改变 J_p 的值得使 ΔG 的符号与 ΔG^* 的相反。这种情况, 在冶金反应中是不鲜见的。

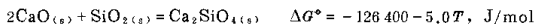
下面举例说明之。

例 1 用硅还原 MgO 以制取金属镁的反应



这个反应在 $T = 1500 \text{ K}$ 时, $\Delta G^* = 205 \text{ kJ/mol}$, 说明在标准态下, 此反应不能发生。

如果加入添加剂 CaO , 则



将以上两个反应相加, 得



$$\Delta G^* = 396\,600 - 216.7T, \text{ J/mol}$$

此反应在 1500 K 时, $\Delta G^* = 71.6 \text{ kJ/mol}$, 与不添加 CaO 相比, ΔG^* 明显降低, 但在标准态下, 该反应仍然不能进行。

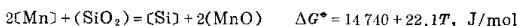
在生产实际中, 不仅加入 CaO , 还抽真空, 使反应在低压下进行。若压力降至大气压力的 $1/100$, 即在 $p_{\text{Mg}} = 1.013 \text{ kPa}$ 下, 则

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^* + RT \ln J = 396\,600 - 216.7T + 8.314T \ln(1.013/p^*)^2 \\ &= 396\,600 - 293.3T, \text{ J/mol} \end{aligned}$$

在 $T = 1500 \text{ K}$ 时, $\Delta G = -43.4 \text{ kJ/mol}$, 反应可以向右进行。实际工业生产中, 是在 1200°C 左右, 用硅铁粉还原白云石(白云石主要含 MgO 和 CaO), 在压力为 $(1.3 \sim 13) \text{ Pa}$ 的真空下, 可以制得气态镁, 然后再将镁蒸气迅速冷凝为固态镁。此法称为皮江(Pidgeon)法。

此例说明, 尽管 ΔG^* 已超过 41.8 kJ/mol , 但采用真空方法, 降低了 J_p 值(即 p_{Mg}/p^* 值), 则 ΔG 变为负值而使反应能向右进行。

例 2 炼钢过程中, 钢液内的 $[\text{Mn}]$ 还原渣中 (SiO_2) 的反应



在炼钢温度(取 1600°C)下, $\Delta G^* = 56.1 \text{ kJ/mol}$ 。试问, 在钢中含有 $0.3\% \text{ Mn}$ 和 $0.1\% \text{ Si}$ 的情况下, 上述反应能否进行? 下面分别在碱性渣和酸性渣的条件下进行讨论。

根据等温方程式

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{MnO}}^2}{a_{\text{Mn}}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}} \right)$$

设钢液中的 $[Mn]$ 和 $[Si]$ 遵从亨利定律, 则

$$a_{Mn} = [\%Mn] = 0.3$$

$$a_{Si} = [\%Si] = 0.1$$

在碱性渣中, a_{SiO_2} 很小, 可以取 $a_{SiO_2} = 0.05$, $a_{MnO} = 0.2$, 则 $J_p = 0.1 \times 0.2^2 / (0.3^2 \times 0.05) = 0.89$ 。由等温方程式算出 $\Delta G = 51.3 \text{ kJ/mol}$, 这表明在碱性渣下, 上述反应不能向右进行。

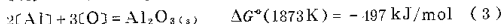
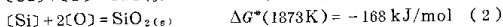
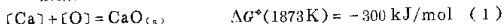
但在酸性渣中, 由于含 SiO_2 接近饱和, 可以取 $a_{SiO_2} \approx 1$; 酸性渣中 MnO 的活度较小, 若取 $a_{MnO} = 0.1$, 则 $J_p = 0.1 \times 0.1^2 / (0.3^2 \times 1) = 0.011$ 。由等温方程式算出 $\Delta G = -14.1 \text{ kJ/mol}$, 这表明在酸性渣下, $[Mn]$ 还原 (SiO_2) 的反应可能发生。

这个例子说明, 由于酸性渣中 SiO_2 活度比碱性渣中 SiO_2 活度大得多, 使反应的 J_p 值大幅度降低, 从而使在碱性渣下不能发生的反应在酸性渣下能够进行。实际情况也正是如此。

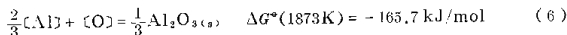
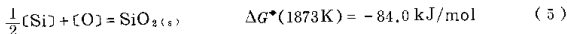
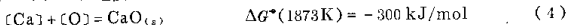
降低 J_p , 会使某些 $\Delta G^\circ > 0$ 的反应得以发生; 或者反过来, 增大 J_p , 会使某些 $\Delta G^\circ < 0$ 的反应不能进行。这种改变 J_p 的方法正是高温冶金中常用的手段, 也是我们在运用等温方程式来分析研究高温冶金反应时要注意的一个问题。

ΔG 是反应 (在恒温恒压下) 方向的判据。在若干个反应同时进行的体系中, ΔG 较负的反应也较易进行 (若不考虑动力学条件)。但要计算 ΔG , 必须知道 ΔG° 和 J_p 。 ΔG° 可以由基本的热力学数据算得, 其求算方法将在下一节中详细介绍。而 J_p 却与反应进行的实际条件 (分压、浓度或活度等) 有关。许多反应进行的具体条件, 往往不易准确知道, 有时甚至不知道, 从而给 ΔG 的计算带来困难。故在诸多反应中, 要比较哪些反应较易进行, 也可以用同类型反应的 ΔG° 来比较。这不仅是因为 ΔG° 可以作为标准态下反应进行方向的判据或反应推动力的标志, 还因为 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, ΔG° 负得越多, 则平衡常数 K 值越大, 表示反应能达到的完全程度越大。 ΔG° 是表示反应完全程度的物理量, 这也是在运用等温方程式时应注意的一个问题。

例如, 在 1600°C 的钢液中, 用 Ca , Si , Al 均可脱氧。要比较脱氧能力, 可以根据它们的脱氧反应的 ΔG° 数据:



换算为与 $1 \text{ mol}[O]$ 起反应的 ΔG° :



比较 (4)、(5)、(6) 三个反应的 ΔG° , 可知 $[Ca]$ 的脱氧能力最强, $[Al]$ 次之, $[Si]$ 又次之。

必须指出, 在比较时, 都是以同 $1 \text{ mol}[O]$ 起反应的 ΔG° (即反应 (4)、(5)、(6)) 来进行的; 而不用产生 1 mol 氧化物的 ΔG° (即反应 (1)、(2)、(3)) 来作比较。例

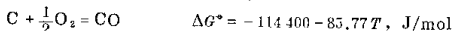
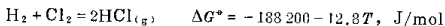
如, 对反应 (6) 和 (5), 由于在 [O] 前面的化学计量数相同, 二者相减后, 即可把 [O] 消掉而得到

$$\frac{2}{3}[\text{Al}] + \frac{1}{2}\text{SiO}_2(\text{s}) = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}[\text{Si}] \quad \Delta G^* = -81.7 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

此反应的 ΔG^* 远小于零, 表明 [Si] 的脱氧产物 SiO_2 进一步被 [Al] 还原的反应能够进行得较完全。也就是说, 在标准态 (在这里, 钢液中 [Si] 和 [Al] 的标准态都是 1% 溶液标准态, 详见本章 1.3 节) 下, [Al] 可以将 [Si] 的脱氧产物 SiO_2 还原。所以 [Al] 的脱氧能力比 [Si] 强。

如果直接用反应 (1)、(2)、(3) 的 ΔG^* 来作比较, 由于这三个反应中 [O] 前面的化学计量数不同, 就不能得到像反应 (7) 那样能够说明何者脱氧能力较强的反应式, 甚至于会得出错误的结论。这是在比较一系列同类型反应的 ΔG^* 时应注意的一个问题。

对同一个反应, 若温度升高, 其 ΔG^* (或 ΔG) 变得更负, 并不意味着该反应在高温下比低温下更易进行。因为以 ΔG^* (或 ΔG) 来作判据只有在恒温恒压条件下才能用。例如:



这两个反应的 ΔG^* 都随温度升高而变得更负, 但却不能因此得出“氯和氢 (或碳与氧) 在高温下比在低温下更容易结合成氯化氢 (或一氧化碳)”的推论, 也不能得出“氯对氢的亲合力 (或碳对氧的亲合力) 在高温时比低温时更强”的推论。事实正好相反: 这两个反应都是放热的, 温度升高, 平衡向左移动, HCl 和 CO 会变得更加不稳定。上述推论是在不同温度下比较反应的 ΔG^* 而得到的, 它违背了 ΔG^* 只能在恒温恒压条件下作判据这个基本前提, 所以是错误的。这种错误在一般初学者中时有发生, 亦应引起注意。

1.2 ΔG^* 的计算

在等温方程式中, J_p 是由反应进行的实际条件来决定的。要计算 ΔG , 首先必须计算 ΔG^* 。此外, 由 ΔG^* 还可根据 $\Delta G^* = -RT \ln K$ 求出反应的平衡常数。 ΔG^* 的计算是冶金热力学计算的一个重要内容。本节介绍 ΔG^* 的各种计算方法。

1.2.1 积分法

积分法是一种基本方法。由 Gibbs-Helmholtz 方程式

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (1-1)$$

根据 Kirchhoff 定律

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p = \Delta C_p$$

式中 $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$

积分后得

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (1-2)$$

ΔH_0 是积分常数, 其值可通过将 $T = 298.15$, $\Delta H = \Delta H^*(298)$ 代入式 (1-2) 求得。将式 (1-2) 代入式 (1-1), 积分后得

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 - \frac{\Delta c'}{2T^2} + I$$

或

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + IT \quad (1-3)$$

式中 I 为积分常数, 其值可将 $T = 298.15$, $\Delta G = \Delta G^*(298)$ 代入式 (1-3) 而求得。

式 (1-3) 即为 ΔG^* 与 T 的关系式。如果已知反应的 ΔC_p , $\Delta H^*(298)$ 和 $\Delta S^*(298)$, 即可由式 (1-3) 求得 ΔG^* 与 T 的关系式。

以上计算用的是不定积分法。若采用定积分来计算, 亦应得到相同的结果:

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \Delta H^* - T\Delta S^* = \Delta H^*(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left[\Delta S^*(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right] \\ &= \Delta H^*(298) - T\Delta S_{298}^* - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \end{aligned} \quad (1-4)$$

式 (1-1) 算出的结果和式 (1-3) 的结果应该是相同的。上式中的两个积分项 $\int_{298}^T \Delta C_p dT$ 和 $-T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$ 合并为一个二重积分项。这是根据分部积分公式 $\int u dv = uv - \int v du$ 而得到的。若命 $u = \frac{1}{T}$, $v = \int \Delta C_p dT$, 由分部积分公式, 可得

$$\int \frac{\Delta C_p}{T} dT = \int u dv = -\frac{1}{T} \cdot \int \Delta C_p dT + \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT$$

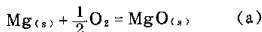
将上下限代入, 即可得到式 (1-4) 的结果。

必须指出, 上述计算只有在 298K 至 T 之间反应物和产物均不发生相变的情况下才是正确的。如果在积分上下限的温度区间有相变, 就要考虑相变引起的自由能变。下面用例题来说明这个问题。

例 求反应 $\text{Mg}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}_{(s)}$ 的 ΔG^* 与 T 的关系式。已知 $\Delta H^*(298) = -601.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^*(298) = -107.3 \text{ kJ/(K}\cdot\text{mol)}$, $\Delta C_p = 5.31 - 3.06 \times 10^{-5}T - 4.925 \times 10^{-9}T^2$ (温度范围是 298~923K)。Mg 的熔点是 923K, 熔化热为 $\Delta_{\text{fus}}H^* = 8790 \text{ J/mol}$ 。熔化过程的摩尔热容变化为:

$$\Delta C_p = C_{p(l)} - C_{p(s)} = 10.33 - 10.25 \times 10^{-5}T + 0.431 \times 10^{-9}T^2$$

解 根据式 (1-3) 可以求出在温度低于镁的熔点 (923K) 时下列反应的 ΔG^* :



$$\Delta G_{\text{a}}^* = -604300 - 5.31T \ln T + 2.53 \times 10^{-3} + 2.463 \times 10^5 T^{-1} + 144T \quad (\text{a}')$$

上式只适用于 298~923K 范围。当温度超过 923K, 就必须考虑镁熔化而引起的自由能变, 其值亦可仿照式(1-4)的方法来计算:

$$\Delta_{f,us}G^{\circ} = \Delta_{f,us}H^{\circ} - T \frac{\Delta_{f,us}H^{\circ}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T \Delta_{f,us}C_p dT - T \int_{T_{fus}}^T \frac{\Delta_{f,us}C_p}{T} dT \quad (1-4a)$$

式中 $\Delta_{f,us}H^{\circ}$ —— 熔化热;

T_{fus} —— 熔化温度;

$\Delta_{f,us}C_p$ —— 液态和固态的摩尔热容之差。

$\Delta_{f,us}G^{\circ}$ 亦可用式(1-3)来计算, 结果如下:

$$Mg_{(s)} = Mg_{(l)} \quad (b)$$

$$\Delta_{f,us}G^{\circ} = -693 - 10.33T \ln T + 5.125 \times 10^{-3}T^2 - 0.216 \times 10^{-5}T^3 + 66.55T$$

将 (a), (b) 两式相减得

$$Mg_{(l)} + \frac{1}{2}O_2 = MgO_{(s)} \quad (c)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_c - \Delta_{f,us}G^{\circ}$$

$$= -603600 + 5.02T \ln T - 2.595 \times 10^{-3}T^2 + 2.68 \times 10^{-5}T^3 + 77.45T$$

ΔG° 适用于 923~1393K 范围。1393K 是镁的沸点。超过此温度, 又需要计入由液态镁转变为气态镁的自由能变 $\Delta_{vap}G^{\circ}$ 。 $\Delta_{vap}G^{\circ}$ 的求法与 $\Delta_{f,us}G^{\circ}$ 的求法相似, 不再赘述。

总之, 只要反应式中某种物质 (不管是反应物或是产物) 发生相变, 就要计入其相变引起的 ΔG° 值。

由式(1-3)、(1-4)算出的 ΔG° 与 T 的关系式是多项式, 用起来不甚方便。实际上, 这种多项式很接近直线关系。以前面算出的 ΔG°_c 为例, 按此多项式 (a') 算出不同温度下的 ΔG°_c 值如下所示:

T, K	300	500	700	900
ΔG°_c , J/mol	-569 140	-547 670	-526 260	-504 890

可以看到, 上述 ΔG°_c 与 T 之间十分接近直线关系。可用下列二项式来近似地表示 ΔG°_c 与 T 的关系。

$$\Delta G^{\circ}_c = -601250 + 107.1T$$

用这个二项式算出以上四个温度下的 ΔG°_c 值与按多项式 (a') 算出的 ΔG°_c 值相差不到 100 J/mol。就热力学计算来说, ΔG°_c 的计算误差在 800 J/mol 以内就堪称精确。因此, 为便于运算, 通常都把 ΔG° 与 T 的多项式简化为二项式。简化的办法是: 选取若干个不同的温度, 按多项式算出相应于这些温度下的 ΔG° 值, 然后用最小二乘法将这些 ΔG° 值对温度作直线回归, 求出二项式。

用二项式 $\Delta G^{\circ} = A + BT$ [其中 A, B 均为常数, A 的单位是 J/mol, B 的单位是 J/(K·mol)] 代替多项式来表达 ΔG° 与 T 的关系虽然在精度上要差一些, 但影响不大。所以, 目前大多数的热力学数据手册都采用二项式来表达 ΔG° 与 T 的关系 (见附录 2)。倘若用二项式引起的误差太大, 可采用三项式 $\Delta G^{\circ} = A + BT \lg T + CT$ 。

需要说明的是, 在一些文献中, 常把二项式写成 $\Delta G^{\circ} = \Delta \bar{H}^{\circ} - T \Delta \bar{S}^{\circ}$ 的形式。这里的 $\Delta \bar{H}^{\circ}$ 和 $-\Delta \bar{S}^{\circ}$ 就是将多项式简化后得到的二项式中的 A 和 B 。不要把这里的 $\Delta \bar{H}^{\circ}$ 理解

为反应在该温度下的标准焓变。因为标准焓变是温度的函数，而这里的 $\Delta \bar{H}^{\circ}$ （即 A 值）是一个常数，它相当于在此二项式适用的温度区间内反应标准焓变的平均近似值（但不是该温度下的真值）。同理， $\Delta \bar{S}^{\circ}$ （即 $-B$ ）也相当于在此二项式适用的温度范围内反应熵变的平均近似值。

1.2.2 线性组合法

这是冶金中最常用的一种计算 ΔG° 的方法。在物理化学中已经介绍过：一个反应的 $\Delta H^{\circ}(298)$ 等于该反应所有各产物的生成热之和减去所有各反应物的生成热之和，即

$$\Delta H^{\circ}(298) = \sum v_i \cdot \Delta_f H_i^{\circ}(298)$$

式中 $\Delta_f H_i^{\circ}(298)$ ——物质 i 的标准生成热；

v_i ——物质 i 的化学计量数，对反应物 v_i 取负号，对产物 v_i 取正号。

这个公式不仅适用于反应热 $\Delta H^{\circ}(298)$ 的计算，对反应的其它热力学函数亦适用。对吉布斯自由能，亦有类似的公式：

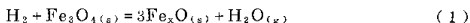
$$\Delta G^{\circ} = \sum v_i \times \Delta_f G_i^{\circ} \quad (1-5)$$

式中 $\Delta_f G_i^{\circ}$ ——物质 i 的标准生成自由能；

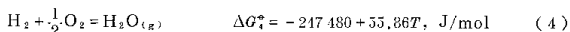
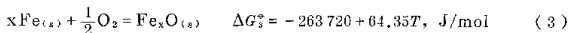
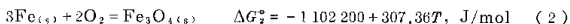
v_i ——物质 i 的化学计量数，对反应物取负号，对产物取正号。

只要知道参加反应各物质（包括反应物和产物）的 $\Delta_f G^{\circ}$ ，即可用上式求出反应的 ΔG° 。在冶金中常遇到的物质的 $\Delta_f G^{\circ}$ ，在附录中可以查到。

例如，欲求反应



的 ΔG° ，需要知道下列各物质的 $\Delta_f G^{\circ}$ ：



根据式 (1-5)，得

$$\Delta G_1^{\circ} = \sum v_i \times \Delta_f G_i^{\circ} = 3 \times \Delta G_3^{\circ} + \Delta G_4^{\circ} - \Delta G_2^{\circ} = 63560 - 58.45T, \text{ J/mol}$$

若从线性组合的角度来看，在此例中进行了下列线性组合：将反应 (3) 乘以 3，加上反应 (4)，再减去反应 (2)，便可得到反应 (1)。相应地，对状态函数 ΔG 亦有下列关系：

$$\Delta G_1^{\circ} = 3 \times \Delta G_3^{\circ} + \Delta G_4^{\circ} - \Delta G_2^{\circ}$$

据此，我们就可以将热力学数据已知的若干反应，经过线性组合，得到其它反应。同时，由这些已知的 ΔG° ，经过线性组合，求得其它反应的 ΔG° 。

必须指出，在进行线性组合时，同一个物质在各个反应式中的状态必须相同，才能互相加减。否则就会得出错误的结果。在上例中，反应 (2)，(3)，(4) 中的 O_2 ，不仅温度相同，而且压力都相同（都处于标准态， p_{O_2} 均为 101325 Pa），在相加时才能合并，相减时才能消去；反应 (2) 和反应 (3) 中的 Fe 均为固态，所以在相减时才能消去。

有些反应，直接由实验测定其热力学数据有困难，可以自其它反应通过线性组合的办法

而求得其热力学数据。

用线性组合法求反应 ΔG° 的例子很多，在本书中比比皆是，兹不赘述。

1.2.3 自由能函数计算法

根据 $G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ$ ，可得

$$\frac{G_T^\circ - H_T^\circ}{T} = -S_T^\circ$$

设 $H_{T_0}^\circ$ 代表所选取的某一参考温度下的标准焓（通常选取绝对零度或 298.15K 作参考温度），将上式两边各加上 $(H_T^\circ - H_{T_0}^\circ)/T$ ，得

$$\frac{G_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} = -S_T^\circ + \frac{H_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T}$$

$(G_T^\circ - H_{T_0}^\circ)/T$ 称为自由能函数（free energy function），并用符号 f_{ef} 表示之。

对气体，通常选取绝对零度（0K）作参考温度，则其自由能函数写为：

$$f_{ef} = \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$$

由统计热力学可以导出下式：

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{3}{2}R \ln M - \frac{5}{2}R \ln T - R \ln Q_{in} + 30.464$$

式中 M ——气体的相对分子质量；

R ——气体常数， $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ；

Q_{in} ——气体分子的内配分函数。

Q_{in} 可以由分子光谱数据（分子的转动惯量，对称数，分子中原子的振动频率等）算得。这些数据都很精确，由分子光谱数据算出的气体的自由能函数是相当准确的。所以，一般气体的热力学数据都比较可靠。

对凝聚态物质，通常选取 298.15K 作参考温度，其自由能函数可由该物质的 C_p 、 S_{298}° 等数据求得：

$$\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = -S_T^\circ + \frac{H_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = -\left(S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT\right) + \frac{1}{T} \int_{298}^T C_p dT$$

某些物质在不同温度下的 f_{ef} 值见表 1-1 和表 1-2。由于 f_{ef} 的值随温度变化不大，在列表时每隔 500K 列一个数值，中间温度的 f_{ef} 值可以用直线内插求得。

两种参考温度下的 f_{ef} 值的换算公式为

$$\left(\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}\right) + \left(\frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) \quad (1-6)$$

式中的 $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ 值在自由能函数表中也能查到。

下面介绍如何利用 f_{ef} 来计算反应的 ΔG° 。

在恒温下发生化学反应，反应物和产物的温度均为 T ，则此反应的 Δf_{ef} 等于所有各产物的 f_{ef} 减去各反应物的 f_{ef} ，即

$$\Delta f_{ef} = \sum \nu_i (f_{ef})_i \quad (1-7)$$

式中 ν_i 是化学计量数，对反应物取负号，对产物取正号； $(f_{ef})_i$ 是 i 物质的自由能函数。

如果各物质的参考温度均为 298.15K，则