

高等学校教学用书

钢铁冶金原理

(修订版)

冶金工业出版社

TF4

6=2

3

高等学校教学用书

钢铁冶金原理

(修订版)

重庆大学 黄希祜 编

1984.12

冶金工业出版社



B 733916

高等学校教学用书
钢铁冶金原理
(修订版)

重庆大学 黄希祜 编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街黄袍胡同22号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 21 3/4 字数 519 千字

1981年12月第一版

1990年11月第二版

1990年 11月第三次印刷

印数11,301~17,300册

ISBN 7-5024-0779-0

TF·174 (课)定价4.25元

修 订 版 前 言

本书系1981年12月初版《钢铁冶金原理》的修订本。近年来，我国已将炼铁、炼钢及电冶三个专业合并为一个范围较广、适应性较强的钢铁冶金专业，有必要按照新的教学要求编写更适用的教材，因此对原书进行了大幅度的修订。

在修订本书过程中，调整了原书的章节，精选了各章的内容，舍去一些次要内容，加强了对基础内容的阐述，全面改写了本书，使修订后的教材更具系统性、完整性和先进性。并且便于读者自学。

本书包括一些加宽、加深的内容及例题，有关学校可根据本校教学要求及学时数决定取舍。

本书修订稿完成后在重庆大学召开了审稿会。东北工学院梁逸村、武汉钢铁学院王弘毅、华东冶金学院陈二保、成都无缝钢管厂职工大学彭哲清、重庆大学徐宗亮、王家荫等同志参加了审稿会，并提出了很多宝贵的修改意见。重庆大学冶金原理教研室魏庆成同志审阅了全部书稿。重庆大学冶金系领导对本书的修订给以有力的支持，北京科技大学魏寿昆教授对本书的修订予以鼓励和关怀，在此一并表示衷心的感谢。

由于本次修订时间紧迫，对于本书存在的缺点及不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

1989.9.

前 言

本书是根据冶金部教材会议制订的钢铁冶金专业教学计划和《钢铁冶金原理》课程教学大纲编写的,主要讲述钢铁冶金过程物理化学的理论基础及主要反应的物理化学原理,为学习钢铁冶金工程学科奠定必要的理论基础。本书除供钢铁冶金专业教学使用之外,也可供冶金工作者学习冶金过程理论之用。

本书第三章部分内容初稿由昆明工学院李振家编写,其余各章均由重庆大学黄希祜编写。

本书初稿完成后由上海工业大学、中南矿冶学院、东北工学院、包头钢铁学院、北京钢铁学院、合肥工业大学、昆明工学院、武汉钢铁学院、鞍山钢铁学院及重庆大学等院校部分教师共同审定,在审定中提出了许多宝贵意见,特此表示衷心的感谢。编者根据这些意见作了修改。本书完稿后曾在重庆大学冶金系钢铁冶金专业二年级试习过。参加试习的还有西安冶金建筑学院、内蒙古工学院、南京工学院、太原工学院、北京冶金机电学院等单位,以及重庆大学炼铁、炼钢和冶金原理教研室的部分教师。他们对本书的内容再次提出了修改意见,使本书的质量又得到进一步提高。但是由于编者水平有限,实践经验不足,加之成稿时间仓促,书中还会有不少缺点,甚至错误的地方,殷切希望读者提出批评与指正。

本书计量的单位未采用国际单位制,仍沿用公制。书末附有公制转换为国际单位制表,可资应用。

编 者

1980年6月

目 录

前言	1
第一章 冶金的热力学基础	2
第一节 化学反应的吉布斯能变化	2
第二节 氧化物的标准生成吉布斯能—温度图	8
第三节 溶液的热力学性质	14
第四节 溶液的热力学关系式	20
第五节 溶液组分活度的计算	24
第六节 活度标准态的选择与转换	34
第七节 标准溶解吉布斯能与溶液中反应的 ΔG° 的计算	36
习 题	42
第二章 金属熔体	45
第一节 熔铁及其合金的结构	45
第二节 铁液中元素的溶解及存在的形式	49
第三节 铁液中组分活度的相互作用系数	52
第四节 铁液中的氢和氮	58
第五节 熔铁及其合金的物理性质	61
习 题	70
第三章 冶金炉渣	72
第一节 炉渣的化学成分及主要的二元渣系的相图	72
第二节 三元系相图的基本知识及基本类型	76
第三节 三元渣系的相图	86
第四节 熔渣的结构理论	93
第五节 金属液与熔渣间的电化学反应原理	101
第六节 熔渣的离子溶液结构模型	103
第七节 熔渣组分的活度曲线图	110
第八节 熔渣的化学性质	115
第九节 熔渣的物理性质	122
第十节 金属液与熔渣界面的电毛细现象	136
习 题	139
第四章 还原熔炼反应的热力学	141
第一节 化合物的热分解反应	141
第二节 燃烧反应	149
第三节 燃烧反应的气相平衡组成的计算	154
第四节 氧化物的间接还原反应	158
第五节 氧化物的直接还原反应	165
第六节 金属热还原法	170
第七节 熔渣中氧化物的还原反应	172
第八节 铁的渗碳反应与生铁的含碳量	178

第九节	高炉冶炼的脱碳反应	183
习 题		188
第五章 氧化熔炼反应的热力学		190
第一节	炼钢熔池中元素氧化的热力学原理	190
第二节	锰及硅的反应	194
第三节	碳氧化的反应	195
第四节	铝、钒、铌、钨的氧化反应	196
第五节	脱磷反应	202
第六节	脱硫反应	207
第七节	钢液的脱氧	211
第八节	碱土金属及稀土元素的反应	219
第九节	钢液真空处理的反应	221
习 题		225
第六章 冶金的动力学基础		227
第一节	化学反应的速率	227
第二节	扩散传质及对流传质的速率	232
第三节	气-凝聚相间气体吸附反应的动力学	241
第四节	液-液相反应的动力学模型——双膜理论	244
第五节	气-固相反应的动力学模型	250
第六节	新相生成的动力学	258
习 题		262
第七章 冶金反应过程的动力学		265
第一节	碳酸盐的分解反应	265
第二节	固体碳的燃烧反应	267
第三节	固体金属(铁)的氧化反应	272
第四节	固体氧化铁的间接还原反应	280
第五节	氧化物的直接还原反应	289
第六节	炼钢过程中锰、硅、磷的氧化反应	293
第七节	脱磷反应	299
第八节	钢液的脱磷反应	301
第九节	钢液中气体的吸收和排出	307
第十节	钢液炉外处理的动力学	310
习 题		317
附录一 本书中某些公式的导出		319
附录二 化合物的标准生成吉布斯能表		330
附录三 常用物理化学常数表		336
附录四 量的单位及两种制的转换关系		336
附录五 习题答案		337
主要参考书目		339

绪 言

从矿石提炼金属及其化合物的生产过程称为提取冶金。在这些物质的生产过程中，大都伴有化学反应发生，所以又称为化学冶金。一般来说，冶金过程都是复杂的多相反应，含有气、液、固三态的多种物质相互作用，形成了十分复杂的冶金过程。其中既有物理过程，如蒸发、升华、熔化、凝固、溶解，以及热的传输，物质的扩散，流体的流动等，又伴随着化学反应，如焙烧、烧结、还原、氧化等。按提取金属种类的不同，冶金过程又可区分为钢铁冶金和有色冶金；按工艺过程的不同，则可区分为火法冶金、湿法冶金及电冶金，后者包括电炉冶炼，熔盐及水溶液的电解，故也可分别包括在前两者之内。

由于冶金学和化学一样，是变革物质分子之间及分子内部原子之间的结合状态，产生新物质的科学，所以冶金学虽是多种学科应用的结合，但物理化学是其基础，而工程知识是其实现的手段。在冶金学中应用物理化学的原理和方法来研究冶金过程原理的学科，称为冶金过程物理化学或冶金过程理论。

冶金过程物理化学是研究从矿石转变成金属或其化合物产品的全部冶炼过程的物理化学原理。具体说，是研究冶炼过程中前面提到的那些物理和化学过程的原型。它包括三个部分：冶金过程热力学、冶金过程动力学及冶金熔体。

冶金过程热力学是利用化学热力学原理来研究冶金反应过程的可能性（方向）及最大的产率（限度），确定控制反应过程的参数（温度、压力、浓度、添加物的选择等）。

冶金过程动力学则是利用化学动力学的原理以及物质、热能传输的原理来研究冶金反应过程的速率和机理，确定反应过程的限制环节，从而得出提高反应速率、缩短冶炼时间，增加反应器生产率的途径。

冶金熔体是火法冶金的重要物质，它包括元素互溶的金属熔体和氧化物互溶的熔渣（在有色冶金中，还有卤化物互溶形成的熔盐，硫化物互溶形成的熔硫）。这些熔体的组成及其物理化学性质直接影响到冶金反应的进行。冶金熔体是研究体系的相平衡、性质及结构以及这些熔体之间的相互作用。根据对熔体的性质进行的实测，提出了熔体结构的模型，并用它研究和预测熔体的各种性质。

因此，冶金过程物理化学利用上述三方面的理论，在改进现有冶金工艺，提高产品质量，扩大品种，增加产量，以及探索新的冶金流程，促进冶金的发展上起了重大的作用。

冶金过程物理化学的发展是从火法冶金，特别是从炼钢的热力学开始的。它从20世纪20年代中期以来有了很大的发展。特别是国际冶金过程物理化学学术会议的定期召开，对本学科的发展起了促进和推动的作用。其中，美国的J.启普曼（Chipman）、J.F.埃利奥特（Elliott），德国的H.辛克（Schenck）、Cari瓦纳格（Wagner），苏联的A.A.巴伊科夫（Байков）、A.M.沙马林（Самарин）、O.A.易新（Есин）等都作出了重要的贡献。例如，在冶金熔体中引入和发展了活度的概念及应用，测定一系列高温冶金热力学和动力学数据，提出熔体的模型，把化学动力学与物质、热能、动量的传输结合起来，扩展为宏观动力学，加深了冶金过程动力学的研究范围，建立和发展了冶金实验的研究方法。这使冶金过程物理化学的研究在改进现有的生产过程和开创新技术上起了重要的作用。

第一章 冶金的热力学基础

在冶金生产及其科学研究中,化学热力学是研究冶金反应的首要方法。它可确定一定条件下反应进行的可能性或方向,体系离平衡态的偏差,在规定的条件下相的平衡成分及外部因素对平衡(产物的最大产率)的影响。

用于研究冶金反应的热力学函数有许多种,在恒温、恒压下是用吉布斯能变化(ΔG)来判断反应的方向,而由反应的标准吉布斯能变化(ΔG°)得出的平衡常数来计算反应在此条件下能够完成的限度或产物的最大产率。

本章阐述冶金的热力学基础,包括冶金反应吉布斯能变化的计算方法,标准生成吉布斯能-温度图以及为研究有溶液参加的实际体系内反应热力学的重要参数——组分的活度。

第一节 化学反应的吉布斯能变化

一、理想气体的吉布斯能变化

对于一摩尔的理想气体,其吉布斯能变化的基本式为

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-1)$$

式中 G ——吉布斯能, J/mol ;

V ——体积, m^3 ;

p ——标准压力, $p = p'/p^\circ$, 而 p' ——气体的压力, Pa ;

p° —— $1.01325 \times 10^5 Pa$;

S ——熵, $J/(mol \cdot K)$;

T ——温度, K 。

由上式可进一步导出吉布斯能偏微商的两个重要的公式

$$(\partial G / \partial p)_T = V \quad (\partial G / \partial T)_p = -S \quad (1-2)$$

即在恒温下,吉布斯能对压力的偏微商等于气体的体积,而在恒压下,吉布斯能对温度的偏微商等于气体熵的负值。

又在恒温下,即 $dT=0$ 时,由式 (1-1) 可得

$$dG = Vdp \quad (1-3)$$

将由理想气体状态方程得出的 $V = RT/p$ 代入式 (1-3), 可得

$$dG = RTdp/p = RTd \ln p$$

再在 $p (= p'/p^\circ)$ —— $1 (= p^\circ/p^\circ)$ 的界限内积分上式

$$\int_{G^\circ}^G dG = \int_1^p RT d \ln p$$

得

$$G = G^\circ + RT \ln p \quad (1-4)$$

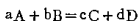
式中 G 、 G° ——分别为气体在 T 及压力 p' 、 p° 的吉布斯能和标准吉布斯能 (即一摩尔气体在 $1.01325 \times 10^5 Pa$ 及温度 T 的吉布斯能)。

上式中, $p = p'/p^\circ$, 因此,在利用上式时,要注意对数符号后的数没有量纲,而 p 等

予以《atm》计算的数值。

二、化学反应的吉布斯能变化

对于分压分别为 p'_A 、 p'_B 、 p'_C 、 p'_D 的气体物质的化学反应



吉布斯能变化为

$$\Delta G = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \quad (1-5)$$

式中 a 、 b 、 c 、 d ——参加反应的物质的量, mol;

G_A 、 G_B 、 G_C 、 G_D ——各物质的吉布斯能, J/mol。

当上反应的各物质处于标准态时, 反应的标准吉布斯能变化为

$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \quad (1-6)$$

式中 G_C° 、 G_B° 、 G_A° 、 G_D° ——各物质的标准吉布斯能, J/mol。

从式 (1-5) 减去式 (1-6), 整理后, 可得

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^\circ &= c(G_C - G_C^\circ) + d(G_D - G_D^\circ) - a(G_A - G_A^\circ) \\ &\quad - b(G_B - G_B^\circ) \end{aligned} \quad (1-7)$$

利用式 (1-4) 的关系, 可得出 $c(G_C - G_C^\circ) = cRT \ln p_C = RT \ln p_C^c$, $d(G_D - G_D^\circ) = dRT \ln p_D = RT \ln p_D^d$ ……等式, 代之入式 (1-7), 得

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln [(p_C^c p_D^d) / (p_A^a p_B^b)]$$

式中 $p_i = p_i' / p^\circ$ 。

上式左边是反应的组分位于任意状态或起始态的吉布斯能变化与位于标准态的吉布斯能变化之差, 而右边对数符号后的是位于任意态的反应产物分压的方次乘积对反应物分压的方次乘积之比, 其比值称为压力商, 用 J_p 表示。则上式又可写成

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J_p \quad (1-8)$$

如参加反应的各物质位于溶液中, 则按上述原理可得出用各物质的活度表示的 ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad (1-9)$$

或

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J_a \quad (1-10)$$

式中 a_C 、 a_D 、 a_A 、 a_B ——各物质的活度;

J_a ——活度商;

ΔG° ——各物质的活度为 1 时反应的标准吉布斯能变化。

如反应处于平衡态, 则其 $\Delta G = 0$, 于是由式 (1-9),

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

即

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

或

$$(a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b) = e^{-\Delta G^\circ / RT} = f(T)$$

对于一定的化学反应, ΔG° 仅是温度的函数, 所以 $e^{-\Delta G^\circ / RT}$ 也是仅与温度有关的常数, 上式左边的项称之为反应的平衡常数, 用 K 表示, 即

$$K = (a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)$$

从而

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1-11)$$

将式 (1-11) 代入式 (1-10) 中, 可得

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln J. \quad (1-12)$$

式(1-10)和式(1-12)均称为化学反应的等温方程。它表明化学反应按化学计量反应式从左向右发生了一单位反应的吉布斯能的变化。

但须注意,虽然 $\Delta G^* = -RT \ln K$,这仅表示 ΔG^* 与 $-RT \ln K$ 的数值相同,但它们却是一个化学反应的两种不同状态,前者为标准状态,而后者为平衡状态(因 K 是反应处于平衡状态的平衡常数数值)。又在等温方程中 J 是任意态的数值。所以式(1-11)及式(1-12)表明了反应的几种状态之间的关系。

三、化学反应的判据

由化学反应等温方程计算的吉布斯能(ΔG)是反应进行的方向和限度的判据。按 ΔG 数值的性质,反应有三种可能性:

$\Delta G < 0$, 反应正向,即向着产物方向进行;

$\Delta G > 0$, 反应逆向,即向着反应物方向进行;

$\Delta G = 0$, 反应达到平衡,亦即正反应进行的速率和逆反应进行的速率达到相等的状态。

由于 ΔG 与 K 和 J 有关,比较 J 和 K ,也就可判断给定的反应的方向和限度,并由此确定温度、压力、浓度(活度)等外界条件的影响。

应该强调, ΔG 是决定反应方向的物理量,而由 ΔG^* 计算的 K 却是计算反应在该温度下能够完成的限度的量。 ΔG^* 负值愈大,则表明 K 值愈大,反应正向进行得很完全。反之, ΔG^* 正值愈大, K 值就愈小,反应进行得不完全,或甚至不能进行。但当某反应的 $|\Delta G^*|$ 很大时,例如 $40 \sim 50 \text{ kJ}$, ΔG^* 的正、负号也就基本上决定了 ΔG 的正、负号,而可大略地估计反应的方向。但是,判断一个反应的可能性,一般还是应该用 ΔG ,而不用 ΔG^* 。

四、平衡常数及 ΔG^* 的计算法

平衡常数及 ΔG^* 与温度的关系式可由下列两种方法得出。

1. 实验法 利用等压方程,可导出平衡常数及 ΔG^* 和温度的关系式。由于 $d \ln K = (\Delta H^*/RT^2)dT$,若视 ΔH^* 为常数,在温度 $T_1 - T$ 界限内积分前式,可得

$$\ln K = -\Delta H^*/RT + (\Delta H^*/RT_1 + \ln K_1)$$

式中 K_1 , K ——分别为温度 T_1 、 T 的平衡常数。

当假定 T_1 的 K_1 是已知的,则上式可改写成下式:

$$\ln K = A/T + B \quad (1-13)$$

式中: $A = -\Delta H^*/R$, $B = \Delta H^*/RT_1 + \ln K_1$

如以不同温度下测得的反应的 K 的对数 $\ln K$ 对该温度的倒数 $1/T$ 作图,如图1-1所示,则可由直线的斜率和截距分别得出较大温度范围的常数 A 及 B ,从而可分别得出该反应的 K 及 ΔG^* 的温度关系式,即式(1-13)及下式

$$\Delta G^* = -RT \ln K = -RT(A/T + B) = -RA - RTB$$

【例题】在不同温度下测得碳酸钙的分解反应($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$)的平衡常数如表1-1。试图图解法及回归分析法^①计算反应的平衡常数的温度式和 ΔG^* 的温度式。

解:利用式(1-13)的关系,可由各温度测定的反应的平衡常数的 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图,

①参见附录一、1

由直线的参数得到平衡常数的温度关系式。作图的数值如表1-2所示。

表 1-1 碳酸钙在不同温度的平衡常数

温度, °C	K	温度, °C	K
800	0.153	860	0.435
820	0.220	880	0.690
840	0.315		

表 1-2 计算的数值表

t, °C	T, K	$(1/T) \times 10^4$	$\lg K$
800	1073	9.32	-0.80
820	1093	9.15	-0.65
840	1113	8.98	-0.50
860	1133	8.83	-0.36
880	1153	8.67	-0.16

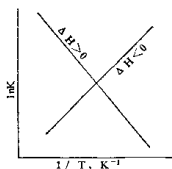


图 1-1 平衡常数与温度的关系

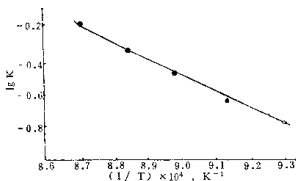


图 1-2 CaCO_3 分解反应的 $\lg K - 1/T$ 关系

利用计算数值作出的 $\lg K - 1/T$ 的关系如图1-2所示。直线的斜率为

$$\frac{-0.7 - (-0.3)}{(9.2 - 8.8) \times 10^{-4}} = -10000$$

代入式 (1-13) 中, 得

$$\lg K = -10000/T + B$$

再代各温度的 $\lg K$ 值入上式, 取平均值, 得 $B = 8.51$ 。于是

$$\lg K = -10000/T + 8.51$$

又

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -RT \ln K = -19.147T(-10000/T + 8.51) \\ &= 191470 - 162.94T \quad \text{J} \end{aligned}$$

回归分析法计算的公式为 $y = Ax + B$ 。对于本题, $y = \lg K$, $x = 1/T$, 而

$$A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad B = \bar{y} - A\bar{x}$$

式中 x_i, y_i ——分别为各测定值的 $1/T$ 及 $\lg K$;

$\bar{x}, \bar{y}$ ——分别为它们的平均值。将各计算值列表1-3。

表 1-3 回归分析法的计算表值

$x_i \times 10^4$	y_i	$(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
9.32	-0.80	0.33	-0.30	10.9×10^{-10}	9.0×10^{-2}	-9.9×10^{-8}
9.15	-0.66	0.16	-0.16	2.56×10^{-10}	2.56×10^{-2}	-2.56×10^{-8}
8.98	-0.50	-0.01	-0.00	0.00	0.00	0.00
8.83	-0.36	-0.16	0.14	2.56×10^{-10}	1.96×10^{-2}	-2.24×10^{-8}
8.67	-0.16	-0.32	0.34	10.2×10^{-10}	11.56×10^{-2}	-10.88×10^{-8}
$\bar{x} = 8.99 \times 10^{-4}$	$\bar{y} = -0.50$			$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 26.2 \times 10^{-10}$	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2 = 25.1 \times 10^{-2}$	$\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = -2.56 \times 10^{-8}$

$$A = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} = \frac{-2.56 \times 10^{-8}}{26.2 \times 10^{-10}} = -9771$$

$$B = \bar{y} - A\bar{x} = -0.50 - (-9771) \times 8.99 \times 10^{-4} = 8.28$$

$$\text{相关系数 } r = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 \Sigma(y_i - \bar{y})^2}} = \frac{-2.56 \times 10^{-8}}{\sqrt{26.2 \times 10^{-10} \times 25.1 \times 10^{-2}}} = 0.999$$

故得

$$\lg K = -9771/T + 8.28$$

$$\Delta G^\circ = -19.147T(-9771/T + 8.28) = 187085 - 158.54T \quad \text{J}$$

两种方法计算的数值比较相近，但这未计入实验的偶然误差。与文献值 ($\lg K = -8920/T + 7.54$) 略有差别。

2. 计算法 这是利用物质的热力学数据，求出反应的 ΔG° ，再由 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 求得 K 。 ΔG° 的二项式为

$$\Delta G^\circ = a - bT \quad \text{J/mol}$$

式中 a, b ——常数。

$$\text{故可得} \quad \ln K = -\Delta G^\circ/RT = -a/RT + b/R$$

$$\text{或} \quad \ln K = A/T + B$$

$$\text{式中} \quad A = -a/R, \quad B = b/R$$

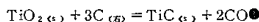
反应的 ΔG° 的二项式可用绝对熵法得出。但较方便的是用参加反应的化合物的标准生成吉布斯能法得出。即利用下列关系式进行计算：

$$\Delta G^\circ = \Sigma \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ(\text{生}) - \Sigma \nu_j \Delta G_{f,j}^\circ(\text{生})$$

式中 $\Delta G_{f,i}^\circ(\text{生})$ 、 $\Delta G_{f,j}^\circ(\text{生})$ ——分别为参加反应的产物的化合物及反应物的化合物的标准生成吉布斯能变化，J/mol，

ν_i ——参加反应的化合物的摩尔量。但反应中单质的 $\Delta G_{f,i}^\circ$ 为零。

〔例题〕 试计算下列反应的标准吉布斯能的变化及平衡常数的温度关系式。



● 反应中物质存在的状态规定用下标 (s)、(l)、(g) 分别表示物质是固态、液态及气态。明显的气态物质亦不用标示。下标 (石) 表示碳是石墨状态。

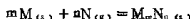
解：由附录二取上反应中各化合物的 ΔG_f° ，可得

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2\Delta G_{\text{HCO}_3}^\circ + \Delta G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta G_{\text{O}_2}^\circ \\ &= 2(-112877 - 86.52T) + (-184765 + 12.55T) \\ &\quad - (-940982 + 177.57T) \\ &= 530463 - 388.06T \quad \text{J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{又} \quad \lg K &= -\Delta G^\circ/RT = -530463/19.147T + 388.06/19.147 \\ &= -27705/T + 20.27\end{aligned}$$

对于有溶解态物质参加的反应，还应在上述纯物质参加的反应的 ΔG° 上增补上固体或液体物质的标准溶解吉布斯能。详见本章第七节。

纯化合物的标准生成吉布斯能可由绝对熵法得出。例如，对于化合物 $M_mN_n(g)$ 的生成：



其标准生成吉布斯能为

$$\begin{aligned}\Delta G_{M_mN_n}^\circ &= \Delta H_{M_mN_n}^\circ - m\Delta H_M^\circ - n\Delta H_N^\circ \\ &\quad - T(S_{M_mN_n}^\circ - mS_M^\circ - nS_N^\circ)\end{aligned} \quad (1-14)$$

当考虑到 $M(g)$ 和 $M_mN_n(g)$ ，在298K—TK温度范围内发生相变时，它们的焓和熵可用下式计算：

$$\begin{aligned}H_T^\circ &= H_{298}^\circ + \int_{298}^T c_p' dT + \Delta H_1^\circ + \int_{T_1}^T c_p'' dT + \Delta H_2^\circ + \int_{T_2}^T c_p''' dT \\ S_T^\circ &= S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_1} \frac{c_p'}{T} dT + \frac{\Delta H_1^\circ}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p''}{T} dT + \frac{\Delta H_2^\circ}{T_2} + \int_{T_2}^T \frac{c_p'''}{T} dT\end{aligned}$$

式中 ΔH_1° 、 ΔH_2° ——相应为相变温度 T_1 、 T_2 的相变焓；

$\Delta H_1^\circ/T_1$ 、 $\Delta H_2^\circ/T_2$ ——相应为 T_1 、 T_2 的相变熵；

ΔS_1° 、 ΔS_2° ； c_p' 、 c_p'' 、 c_p''' 分别为物质在298— T_1 ， T_1 — T_2 ， T_2 —T温度段内的热容： $c_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3}T + a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$ ，J/(mol·K)。

$N(g)$ 是气体物质，无相变发生。其

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^T c_p dT, \quad S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT$$

式中 c_p ——气体 $N(g)$ 的热容，J/(mol·K)。

将各物质的 H_T° 、 S_T° 代入式(1-14)，可得

$$\begin{aligned}\Delta G_{M_mN_n}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_1} \Delta c_p' dT \pm \Delta H_1^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p'' dT \pm \Delta H_2^\circ + \int_{T_2}^T \Delta c_p''' dT - \\ &\quad - T \left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_1} \frac{\Delta c_p'}{T} dT \pm \Delta S_1^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p''}{T} dT \pm \Delta S_2^\circ + \int_{T_2}^T \frac{\Delta c_p'''}{T} dT \right)\end{aligned}$$

上式是包含有 $T \ln T$ 、 T^2 、 T^{-1} 等项的多项式。如由此式计算出温度298、 T_1 、 T_2 ……T的 ΔG_T° ，再将这些数据作 $\Delta G^\circ \sim T$ 图，用图解法或回归分析法处理，可得到温度298—T范围内的二项式： $\Delta G^\circ = a - bT$ 。本书附录二的化合物的标准生成吉布斯能即是利用上述方法得出的。

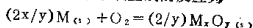
第二节 氧化物的标准生成吉布斯能—温度图

氧化物的标准生成吉布斯能—温度图又称为氧势图，它表示一系列单质与一摩尔氧结合成氧化物的标准吉布斯能与温度的关系。由此图可直接给出氧化物在某温度的 ΔG°_f , J/mol O_2 ，能对不同氧化物的还原或元素氧化的可能性作出判断，并且可计算氧化物为CO及 H_2 还原的平衡常数或平衡气相组成。

这种图首先(1944年)由H.J.埃林汉(Ellingham)提出，所以称为埃林汉图(Ellingham diagram)，后来F.D.里恰森(Richardson)等人在此图上增绘了 PO_2 、 CO/CO_2 、 H_2/H_2O 标尺，扩大了氧势图的应用范围。

一、氧化物的氧势

由于各种氧化物中元素的价数不同，为了相互比较各氧化物的稳定性，故将氧化物的标准生成吉布斯能按一摩尔氧，而不按一摩尔氧化物或一摩尔单质来计算。如用 M_xO_y 表示氧化物的分子式，则此氧化物由一摩尔氧生成的反应为



此反应的 ΔG° 是指所有参加反应的物质均在标准态，即 $M_{(s)}$ 及 $M_xO_{y(s)}$ 是纯物质，而 O_2 为 1.01325×10^5 Pa。又由于 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ，故可由反应的平衡常数求出 ΔG° 。上反应的平衡常数为

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{p_{O_2} \times a_M^{2x/y}}$$

由于 $a_M = 1$, $a_{M_xO_y} = 1$ ，故 $K = 1/p_{O_2}$

从而 $\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln p_{O_2}$ J/mol O_2 (1-15)

式中 p_{O_2} ——反应的标准平衡氧分压数： $p_{O_2} = p'_{O_2}/p^\circ$ ；

p'_{O_2} ——氧的平衡分压，Pa。

而 $p^\circ = 1.01325 \times 10^5$ Pa。

上式是由氧化物生成反应的平衡氧分压来计算反应处于标准态时吉布斯能变化的公式。 $RT \ln p_{O_2}$ 称为氧化物的氧势(oxygen potential)，它表示氧化物中氧逸出的趋势。例如，当气相的氧分压 $p'_{O_2(g)}$ 小于氧化物的平衡氧分压 $p'_{O_2(w)}$ 时，气相的氧势($RT \ln p_{O_2(g)}$)就小于氧化物的氧势($RT \ln p_{O_2(w)}$)。此氧化物不稳定，将发生分解；反之，气相的氧势大于氧化物的氧势，氧化物将稳定存在，或单质M将继续被氧化成氧化物。

二、氧势图(ΔG° —T图)

图1-3为氧化物的氧势图。这是利用附录二中的一摩尔 M_xO_y 的标准生成吉布斯能($xM_{(s)} + (y/2)O_2 = M_xO_{y(s)}$)转变成一摩尔氧生成 $2/y$ 摩尔 $M_xO_{y(s)}$ 的标准生成吉布斯能($(2x/y)M_{(s)} + O_2 = (2/y)M_xO_{y(s)}$)的 $\Delta G^\circ = a' - b'T$ 式绘制的。图中纵坐标是 $\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$, kJ/mol O_2 ，横坐标是T, K或 $t^\circ C$ 。

ΔG° —T的关系是直线。直线的斜率是氧化物生成反应熵的负值： $-\Delta S^\circ_{\text{生}}$ ，截距是 ΔH° ，如图1-4所示。

由于 $(\partial \Delta G^\circ / \partial T)_p = -\Delta S^\circ_{\text{生}}$ ，所以氧化物的稳定性(用 ΔG° 确定)随着温度的改变取决于氧化物生成反应的 $\Delta S^\circ_{\text{生}}$ 的数值和符号。图中氧化物的 $\Delta S^\circ_{\text{生}}$ 有三种特性：

1. 反应的 $\Delta S^\circ_{\text{生}}$ 为负值时，直线的斜率则为正，表明氧化物的稳定性随温度的升高而

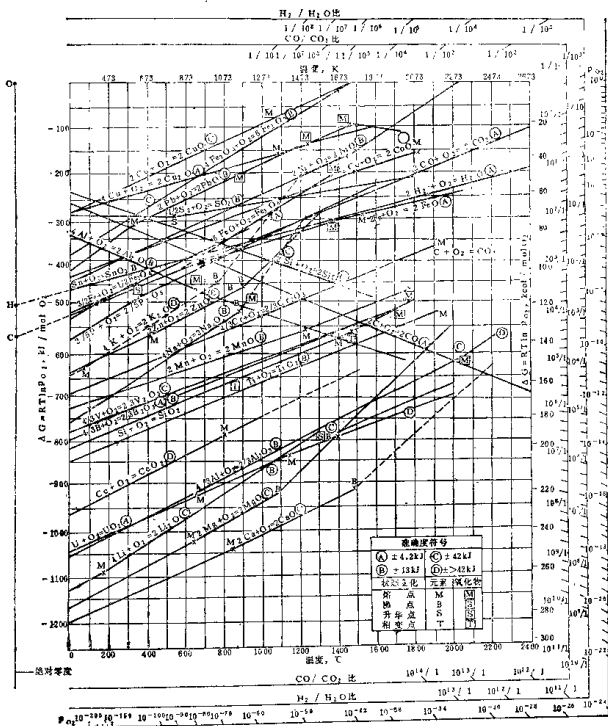


图 1-3 氧化物标准生成吉布斯能图(氧势图)

减小。大多数金属氧化物的 ΔG° -T直线都有这种特性。这是由于气体物的摩尔熵比凝聚物的摩尔熵大得多, 而金属单质与一摩尔氧气反应生成固态(或液态)氧化物(例如, $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(s)}$)时, 气体物的摩尔量减小了, 所以 $\Delta S^\circ < 0$ 。

2. 反应的 ΔS° 为正值时, 直线的斜率为负, 表明氧化物的稳定性随着温度的升高而增大。碳氧化成CO的反应有此特性, 即温度升高, CO的稳定性增加。这是由于碳与一摩尔 O_2 反应, 生成了2摩尔CO($2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$), 气体物的摩尔量增加了, 所以 $\Delta S^\circ > 0$ 。

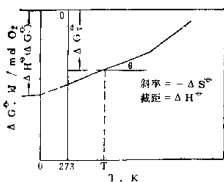


图 1-4 氧势图中 ΔG° -T直线的斜率和截距

3. 反应的 ΔS° 接近于零时, 直线的斜率差不多为零, ΔG° -T直线成水平线, 表明这种氧化物的稳定性不随温度而改变。碳与一摩尔 O_2 反应, 生成一摩尔 CO_2 ($C + O_2 = CO_2$) 时, 反应前后气体物的摩尔量没有变化, 所以 $\Delta S^\circ \approx 0$ 。

图中的直线在物质的相变温度处出现了转折, 即直线的斜率发生了改变。这表明氧化物的稳定性有突变。物质被加热发生相变 (熔化, 升华、气化) 时, 要吸收热能 ($\Delta H^\circ_m > 0$), 而液相或气相的焓相应地要比固相或液相的焓高出 ΔH°_m (J/mol), 所以物质被加热到相变温度时, 它的焓值比以前增大了 ΔS°_m J/mol ($= \Delta H^\circ_m / T_m$), 因而直线在相变温度出现了转折。通过此转折点后, 直线的斜率则决定于 ΔS° 的数值和符号。

例如, 对于反应 $M_{(s)} + O_2 = MO_{2(s)}$

$$(\partial \Delta G^\circ / \partial T)_p = -\Delta S^\circ = -(S^\circ_{MO_{2(s)}} - S^\circ_{M(s)} - S^\circ_{O_2})$$

$$= S^\circ_{M(s)} + S^\circ_{O_2} - S^\circ_{MO_{2(s)}}$$

当有相变发生时, $(\partial \Delta G^\circ / \partial T)_p = S^\circ_{M(l, g)} + S^\circ_{O_2} - S^\circ_{MO_{2(l, g)}}$

如果M发生相变: $M_{(s)} = M_{(l)}$ (M熔化), 则 $S_{M(s)}$ 项的值增加为 $S^\circ_{M(s)} + \Delta S^\circ_{M(s \rightarrow l)}$, 从而 ΔS° 项增大, 直线的斜率在相变温度后变大, 见图1-5 (a)。又如 MO_2 发生相变: $MO_{2(s)} = MO_{2(l)}$, 则 $S^\circ_{MO_{2(s)}}$ 项的值增加为 $S^\circ_{MO_{2(s)}} + \Delta S^\circ_{MO_{2(s \rightarrow l)}}$ 而 ΔS° 项减小或成为负值, 直线的

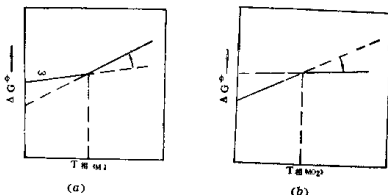


图 1-5 相变对氧化物 ΔG° -T直线的影响

(a) 金属单质 (M) 发生相变; (b) 氧化物 (MO_2) 发生相变

的斜率在相变温度后减小或反向, 见图1-5(2)。可是, 物质的气化焓远大于熔化焓, 所以直线的斜率在沸点后比在熔点后的变化率大得多。如图1-3中镁和钙生成氧化物的 ΔG° -T直线。因此, 物质的相变能改变氧化物的稳定性。