

高等学校教学用书

# 钢铁冶金原理

冶金工业出版社

TF4  
6  
3

高等学校教学用书

# 钢铁冶金原理

重庆大学 黄希祐 主编

冶金工业出版社



A-857870

高等学校教学用书

**钢铁冶金原理**

重庆大学 黄希祜 主编

•

冶金工业出版社出版

(北京东直门北大街)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

•

787×1092 1/16 印张 19 1/2 插页 1 字数 454 千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷

印数00,001~7,000册

统一书号: 15062·3761 定价 2.05元

## 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。

本书初稿第三章部分内容由昆明工学院李振东编写，其余各章均由重庆大学黄希祐编写。

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用过。参加试用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

绪 言	1
<b>第一章 冶金的热力学基础</b>	2
第一节 自由能变化和平衡常数	2
第二节 反应的 $\Delta G^\ominus$ 和平衡常数的计算	7
第三节 活度及其计算法	18
第四节 溶质的化学势及溶解自由能变化的计算	38
习 题	43
<b>第二章 气-固相反应的热力学</b>	47
第一节 氧化物的氧势及氧势图	47
第二节 氧化物的分解压与分解	53
第三节 碳酸盐分解的热力学	58
第四节 燃烧反应的热力学	63
第五节 还原反应的热力学	76
第六节 CO和H <sub>2</sub> 还原氧化物的热力学	78
第七节 固体碳还原氧化物的热力学	85
第八节 金属热还原法	91
第九节 焙烧反应的热力学	93
习 题	99
<b>第三章 冶金熔体</b>	102
第一节 炉渣的状态图	102
第二节 熔渣的结构	111
第三节 熔渣的化学性质	119
第四节 熔渣的物理性质	121
第五节 熔渣的热力学性质——活度	131
第六节 熔渣的离子模型	136
第七节 金属熔体的结构和性质	145
习 题	148
<b>第四章 有熔体参加的反应的热力学</b>	151
第一节 溶液中化学反应的 $\Delta G$	151
第二节 高炉熔渣与金属液间物质的分配	159
第三节 铁的渗碳与熔铁的含碳量	168
第四节 氧化熔炼的热力学基础	176
第五节 炼钢反应的热力学	180
习 题	203
<b>第五章 冶金反应过程的动力学</b>	205

第一节	化学反应的速度	205
第二节	扩散	210
第三节	多相反应过程的动力学基础	225
第四节	多相反应过程动力学方程的类型	230
第五节	碳酸盐分解的动力学	245
第六节	铁等金属氧化的动力学	247
第七节	氧化物还原的动力学	252
第八节	固体碳燃烧的动力学	263
第九节	液态金属与熔渣间反应的动力学	269
第十节	钢液中气-液反应的动力学	274
第十一节	固体在液相中溶解的动力学	282
习 题		284
附录一	物质的基本热力学数据表	287
附录二	某些反应的标准自由能变化	295
附录三	用准确计算法计算 $\Delta G^\circ$ 的温度函数表	300
附录四	某些物质的自由能函数 $\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)$ 值	302
附录五	物理量的公制和国际制的转换表	303
附录六	主要的物理化学常数	303
本书引用的主要参考书		304

## 绪 言

从矿石提炼金属及合金（例如钢）是冶金过程的目的。冶金过程是多相体系中发生的物理现象和物理化学过程，其中包括高温下各种聚集态物质的流动、相变、多相间的化学反应以及热交换等复杂现象。

利用物理化学的原理及实验研究方法研究冶金过程重要反应的规律，称为冶金过程的物理化学或冶金过程理论。

总结冶金过程的规律，开展冶金过程理论基础的研究，为改进现有冶金过程及探索新的冶金过程提供研究的理论根据，是本学科的目的及任务。

在冶金工业中，原料的处理、矿石的焙烧、氧化物的还原、金属的氧化精炼和产品的处理与加工的过程都有物理化学变化发生。了解及掌握这些物理化学变化的规律，就能更好地控制冶金生产过程，用最少的的时间、劳力、能量和物料得到人们所需要的大量优质产品，实现冶金工业的现代化。

钢铁冶金是高温的多相物理化学过程，它所用的矿石常是复杂的物质，在冶金中除要把主要的金属提取外，还需要考虑哪些元素必须加以综合利用；哪些元素，特别是对产品性能有害的元素，必须在冶炼中加以除去。如果我们能了解这些反应的特性及其进行的条件，那么就能对这些反应进行选择性的控制。物理化学的热力学，特别是反应自由能变化的应用，是判断及控制反应的方向和限度的有力手段。

另一方面，由于热力学仅能处理平衡态，在工业生产的有限时间内，有些反应过程是不易达到热力学所确定的平衡态的，所以还必须研究反应过程的动力学，即物料转化的速度和外界条件的影响。这是直接影响反应器生产率的影响因素。研究冶金反应过程的动力学，可以揭示反应过程的机理，确定反应过程的限制环节及速度的影响因素，从而得出强化冶金过程的措施。但在冶金反应器中，除了由化学反应发生而导致物质的转化外，对多相反应过程来说，传质也是冶金物理化学动力学研究的内容之一。

因此，冶金物理化学不仅研究冶金主要反应的热力学和动力学，而且还要研究参与反应的物质的结构和性质，例如，复杂化合物、金属及熔渣等的结构和性质，界面的物理化学性质以及对流传质等。

冶金物理化学和物理化学一样，要以实验为基础，但在高温下精确的实验工作是较为困难的，例如，高温的准确测定、避免反应体系与反应器的化学作用，高温熔体结构的确定以及界面浓度的测定等。必须指出，随着高温测定技术的不断改进和更新，冶金物理化学学科也就获得进一步的发展。特别是电子计算机的应用，使冶金动力学的数学模型有了进一步的发展，为控制冶金生产过程提供了有力的手段。

# 第一章 冶金的热力学基础

物理化学在冶金中的应用，首先是确定任一反应在一定条件下的可能性，并进而寻求达到理论上最高产量的方法。其次是研究反应的速度问题。

自由能变化 ( $\Delta G$ ) 是判断物理过程和化学反应在恒温、恒压下能否进行的热力学准则，而反应的平衡常数是用以计算反应在此条件下能够完成的程度和生成物的理论最高产量。此外，平衡常数的数学关系式又是反映各种因素与产物的组成及最高产量有关的数学式，因此是控制反应过程的数学方程。

讨论冶金反应的热力学时，需要计算反应在实际条件下自由能的变化和平衡常数，而反应的标准自由能变化及溶液组分的活度是计算的基础。本章对物理化学作一些简要的补充，为以后各章冶金反应的热力学分析奠定必要的基础。

## 第一节 自由能变化和平衡常数

### 一、理想气体的自由能变化

对于一摩尔的一个气体物质组成的体系，由自由能的定义 ( $G = H - TS$ )<sup>①</sup> 可得出不做非体积功的自由能变化：

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

另一方面，又因  $G$  是状态函数，故  $dG$  是全微分，

$$\text{即} \quad dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (1-2)$$

比较 (1-1) 和 (1-2) 式，可得

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1-3)$$

即自由能对压力的变化率可通过体积来计算，而对温度的变化率可通过熵的负值来计算。

又在恒温时，即  $dT = 0$  时，由 (1-1) 式或 (1-3) 式，可得

$$dG = VdP$$

由理想气体状态方程： $V = \frac{RT}{P}$ ，代入上式得

$$dG = RT \frac{dP}{P}$$

或

$$dG = RT d \ln P$$

积分得

$$G = RT \ln P + I$$

式中  $I$  —— 积分常数。

当  $P = 1$  大气压时， $I = G$ ，这时的  $G$  称为标准自由能，用  $G^\circ$  表示。因此，压力为  $P$  大气压的一摩尔气体在温度  $T$  的自由能为

<sup>①</sup> 本书所采用的热力学函数的符号，除特别指明的外，一般是和物理化学所采用的相同。



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

$$\text{而} \quad \Delta G = G - G^\circ = RT \ln P \quad \checkmark \quad (1-5)$$

是一摩尔气体从一大气压恒温转变到 P 大气压的自由能变化。✓

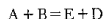
$$\text{同样} \quad \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-6)$$

是一摩尔气体在温度 T 从  $P_1$  大气压转变到  $P_2$  大气压的自由能变化。

上述诸式虽是理想气体单纯状态变化时的  $\Delta G$  和  $\Delta G$  与温度、压力的关系，但它们是讨论相变或化学变化的热力学基础。

## 二、化学反应的自由能变化——等温方程

设气体物质的下述化学反应



在恒温下完成。当 A、B、E 及 D 的分压各为一大气压时，反应的自由能变化为

$$\Delta G = \sum G_{\text{生}} - \sum G_{\text{反}}$$

式中  $G_{\text{生}}$ 、 $G_{\text{反}}$ ——生成物和反应物的自由能。

各物质的自由能为

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln P_A, \quad \text{当 } P_A = 1 \text{ 时, } G_A = G_A^\circ$$

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln P_B, \quad \text{当 } P_B = 1 \text{ 时, } G_B = G_B^\circ$$

$$G_E = G_E^\circ + RT \ln P_E, \quad \text{当 } P_E = 1 \text{ 时, } G_E = G_E^\circ$$

$$G_D = G_D^\circ + RT \ln P_D, \quad \text{当 } P_D = 1 \text{ 时, } G_D = G_D^\circ$$

$$\text{代入上式得} \quad \Delta G^\circ = (G_E^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ) \quad (1-7)$$

这时，反应的  $\Delta G$  是参加化学反应的各气体的分压分别为一大气压时反应的标准自由能变化，用  $\Delta G^\circ$  表示。其值可用参加反应的物质的热力学数据  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  求得，即

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1-7')$$

如 A、B、E、D 各物质的分压不是一大气压，那么各物质的自由能为

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln P_A, \quad (P_A \approx 1 \text{ 大气压})$$

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln P_B, \quad (P_B \approx 1 \text{ 大气压})$$

$$G_E = G_E^\circ + RT \ln P_E, \quad (P_E \approx 1 \text{ 大气压})$$

$$G_D = G_D^\circ + RT \ln P_D, \quad (P_D \approx 1 \text{ 大气压})$$

而反应的自由能变化为

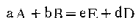
$$\Delta G = (G_D^\circ + RT \ln P_D + G_E^\circ + RT \ln P_E) - (G_A^\circ + RT \ln P_A + G_B^\circ + RT \ln P_B)$$

$$= [(G_D^\circ + G_E^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ)] + RT \ln \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

将 (1-7) 式代入上式，则

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

对于参加反应的各物质非一摩尔时，例如，对于反应



同样可得出

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P'_E \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B} \quad (1-8)$$

当反应达到平衡时,  $\Delta G = 0$ , 于是 (1-8) 变为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P'_E \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B} = -RT \ln K_p \quad (1-9)$$

式中  $P'_A$ 、 $P'_B$ 、 $P'_E$ 、 $P'_D$ ——反应达到平衡时各气体物质的分压;

$K_p$ ——用分压表示的平衡常数。

将 (1-9) 式代入 (1-8) 式得

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (1-10)$$

或 
$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln J_p \quad (1-10')$$

式中  $J_p = \frac{P_E \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$ , 称为压力商, 是反应体系在起始态的生成物和反应物的分压确定的, 但对于一定的反应, 在恒温时,  $RT \ln K_p$  是常数, 所以反应的自由能变化是与一定温度体系的初始态有关的。

(1-10) 式是讨论化学反应的最重要方程之一。它虽是从理想气体的反应导出的, 但同样适用于包括非理想气体及凝聚相参与的反应。对于前者要用气体的逸度代替分压, 对于非理想溶液的体系, 要用活度代替浓度●。

### 三、平衡常数

由 (1-9) 式可见, 平衡常数  $K_p$  表示了反应平衡时各物质分压之间的关系。它是不随物质的反应初始分压而改变的。利用 (1-9) 式

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

可得 
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}, \text{ 而 } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

即平衡常数可由反应的  $\Delta G^\circ$  求得。

必须指出,  $\Delta G^\circ$  和  $K_p$  在数值上虽有上述关系存在, 但它们有不同的物理意义。体系的标准态一般不同于其平衡态的,  $\Delta G^\circ$  是反应的各物质始终都处于标准态下进行一单位化学反应的自由能变化。而  $K_p$  则是反应处于平衡态, 即各物质都处于其平衡分压下的物理量。

$\Delta G^\circ$  既是规定各物质分压为一大气压反应的标准自由能变化, 那么  $\Delta G^\circ$  及平衡常数  $K_p$  也就与恒温时的压力无关了。但这并不意味着混合气体体系的平衡成分不受总压的影响。因为由分压定律

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = N_i P$$

式中  $n$ ——气体物质的摩尔数;

$N$ ——气体物质的摩尔分数;

$P$ ——体系的总压。

● 在 (1-10) 式中代入  $P_i = c_i RT$  的关系, 同样可得到用浓度  $c$  表示的等温方程。

理想混合气体中任一组分的分压是与总压有关的。如果对于反应

$aA = bB$ , 平衡常数为

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

代入  $P_B = N_B P$ ,  $P_A = N_A P$ , 可得

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a} = \frac{N_B^b \cdot P^{b-a}}{N_A^a}$$

因此, 当  $a > b$  时, 即反应时气体的摩尔数减少, 那么平衡时总压增加,  $N_B^b / N_A^a$  比值将变大; 但如  $a < b$ , 那么总压增加,  $N_B^b / N_A^a$  比值将变小; 可是  $K_p$ , 亦即  $P_B^b / P_A^a$  的比值在恒温下始终是保持不变的, 即在这种条件下, 总压并不改变  $K_p$  值, 仅是使平衡发生移动, 亦即平衡成分改变。

虽然平衡常数与压力无关, 但它是随温度而改变的。平衡常数与温度的关系是由等压方程表示的:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1-11)$$

式中  $\Delta H^\circ$  —— 反应的焓变化。

上式表示, 当  $\Delta H^\circ > 0$  时, 即对于吸热反应, 平衡常数随温度之上升而增加; 当  $\Delta H^\circ < 0$  时, 即对于放热反应, 有相反的结果。这与吕·查德里原则是一致的。

利用上式求平衡常数时, 可将 (1-11) 式在  $T_1$ 、 $T_2$  及此温度相应的  $K_{p,1}$ 、 $K_{p,2}$  积分

$$\begin{aligned} d \ln K_p &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \\ \int_{K_{p,1}}^{K_{p,2}} d \ln K_p &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (1-12)$$

如果  $T_1$  的  $K_{p,1}$  是已知的, 那么上式变为

$$\ln K_{p,2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_{p,1}$$

或

$$\ln K_{p,2} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \left( \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \ln K_{p,1} \right)$$

以  $T$  代  $T_2$ , 改写成

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B \quad (1-13)$$

式中  $A = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$ ;  $B = \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \ln K_{p,1}$ ,  $K_p$  为温度  $T$  的平衡常数。

(1-13) 式是坐标  $\left( \ln K_p, \frac{1}{T} \right)$  的直线式。如图 1-1 所示。因此, 如用测定的反应

平衡常数的  $\ln K_p$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 亦可得出 (1-13) 式的关系式, 并能由直线的斜率求得反

应的焓变化 ( $\Delta H^\circ$ ) :

$$\Delta H^\circ = -4.575 \times (\text{斜率}), \text{ 卡/摩尔}$$

上面是把 $\Delta H^\circ$ 看作与温度无关的常数而得的结果。如果考虑 $\Delta H^\circ$ 与温度的关系, 那么将 $\Delta H^\circ = \int \Delta c_p dT$  ( $\Delta c_p$ 是反应的生成物热容和与反应物, 热容和之差)代入(1-11)式中, 积分后, 可得到下列形式的方程:

$$\lg K_F = -\frac{A}{T} + B \lg T + C \quad (\text{采用 } c_p = a_0)$$

$$\lg K_F = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + DT^{-2} + E \quad (\text{采用 } c_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3}T + a_{-2} \times 10^5 T^{-2})$$

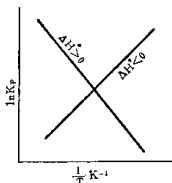


图 1-1 平衡常数与温度的关系

式中 A、B、C、D、E——常数。

#### 四、过程的判据

为了解任一物理化学过程在一定条件下可能进行的方向, 须要计算反应的自由能变化。由热力学最小自由能原理知, 当 $\Delta G < 0$ 时, 反应自发向着生成物形成的方向进行;  $\Delta G > 0$ , 反应不能向着生成物形成的方向进行, 而是朝着相反方向, 即反应物形成的方向进行。当 $\Delta G = 0$ 时, 反应即位于平衡态中。

由化学反应的等温方程

$$\Delta G = -RT \ln K_F + RT \ln J_F = RT (\ln J_F - \ln K_F)$$

知,  $\Delta G$ 的符号和数值取决于 $J_F$ 和 $K_F$ 的大小。当 $J_F = K_F$ 时,  $\Delta G = 0$ , 反应位于平衡态中, 体系内无宏观过程发生。当 $J_F \neq K_F$ 时,  $\Delta G \neq 0$ , 体系内有宏观过程发生。在这种情况下,  $\Delta G$ 的符号指示反应的方向, 而 $|\Delta G|$ 的值则确定反应正向或逆向趋势的大小,  $|\Delta G|$ 越大, 体系在一定条件下离平衡态就越远, 反应的可能性也就越大。自由能的下降 ( $-\Delta G$ ) 在可逆过程中等于体系在恒温、恒压下所做的最大有用功。可是常见的化学反应大都是不可逆过程, 不能完成这种功的。因此 $-\Delta G$ 值仅表示体系内反应可能自发进行的趋势, 它能作为物质在一定条件下彼此反应的能力, 亦即化学亲和力的测定者。

化学亲和力是纯热力学的概念, 仅表征由 $-\Delta G$ 确定的物质之间相互作用的趋势, 而不论及反应是否实现, 亦即不论及反应的速度和反应实现的机理。

必须指出, 上述用以估计反应可能性的 $\Delta G$ 仅是根据一定条件得到的值。可是, 反应的 $\Delta G$ 是随条件而改变的。例如, 对于 $\Delta G > 0$ 的反应, 如果使生成物不断从反应区内排走, 也可能使反应的 $\Delta G$ 变为负值。因此, 我们应根据温度、压力、浓度或添加物对 $\Delta G$ 的影响, 有目的地改变反应的 $\Delta G$ , 使反应向着需要的方向进行, 达到理论的最高产量。

冶金中常需要确定相同条件下不同元素同化合物进行反应的选择性, 以实现金属的分离和提纯。例如, 在用碳或 $\text{CO}(\text{H}_2)$ 还原复合矿石时, 需要确定哪些元素将进入产物中, 哪些元素不会或很少进入产物中。在氧化熔炼中, 则需要确定原材料的粗金属中, 哪些元素能通过氧化作用而除去或优先除去。为此, 需要计算它们反应的 $\Delta G$ , 并按它们的 $\Delta G$ 大小来排列, 这将是 $\Delta G$ 负值最大的元素进入产物或自粗金属中除去的可能性最大。所以, 冶金过程实质上是矿石或粗金属中元素成化合物的分离过程, 但是这种分离的有效与否, 在颇大程度上还要决定于所采用的冶金过程技术和经济的合理性。

## 第二节 反应的 $\Delta G^\circ$ 和平衡常数的计算

下面介绍冶金中常用的计算反应 $\Delta G^\circ$ 的方法。这些方法应用的范围取决于对计算准确度的要求。

### 一、绝对熵法

$$\text{对于} \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1-14)$$

当考虑到焓和绝对熵对温度的关系时，引入

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (1-15)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (1-16)$$

$$\text{从而} \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (1-17)$$

计算反应的 $\Delta G_T^\circ$ 时，应引入所有反应物和生成物的标准生成焓和标准熵以及这些物质的热容温度式。这些关系式如下：

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum n_i \Delta H_{(生), 298}^\circ - \sum n_i \Delta H_{(反), 298}^\circ$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum n_i S_{(生), 298}^\circ - \sum n_i S_{(反), 298}^\circ$$

式中  $n_i$  —— 生成物或反应物的摩尔数；

下标 (生)、(反) 分别指生成物或反应物。

热容的方程可选用下式之一：

$$c_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T + a_2 \times 10^{-6} T^2$$

$$c_p = a_0 + a_1 \times 10^{-3} T + a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$$

后一式适用的温度范围较大，常用于冶金热力学的计算中。

$\Delta c_p$  的方程为

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 \times 10^{-3} T + \Delta a_2 \times 10^{-6} T^2 + \Delta a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$$

式中  $\Delta a_0 = \sum n_i a_{0(生)} - \sum n_i a_{0(反)}$

$$\Delta a_1 = \sum n_i a_{1(生)} - \sum n_i a_{1(反)}$$

$$\Delta a_2 = \sum n_i a_{2(生)} - \sum n_i a_{2(反)}$$

$$\Delta a_{-2} = \sum n_i a_{-2(生)} - \sum n_i a_{-2(反)}$$

在应用 (1-17) 式时，有两种处理法，因此分别得出了近似计算法和准确计算法。

1. 近似计算法 如果认为反应进行时体系的总热容不发生变化，即  $\Delta c_p = 0$ ，则 (1-17) 式可简化为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (1-18)$$

近似计算法的优点是不需要引入热容的温度多项式，使运算工作大为简化。虽然它的计算准确度不及准确计算法高，但是在与标准温度相差不太大的温度范围内或反应自由能变化的值比较大时（每摩尔为几十或几百千卡），并由此计算的  $K_p$  又是很大（例如当平衡时反应物的转化率很高，差不多完全转变为生成物）或很小（当反应物的转化率很低）时，近似计算法的误差是比较小的。此外，近似计算法特别适用于估计反应在一定条件下的可能性。

2. 准确算法 这是计入了热容与温度关系的算法。将反应的  $\Delta c_p = \varphi(T)$  式代入 (1-15) 及 (1-16) 式, 再积分

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = & \Delta H_{298}^\circ + \Delta a_0(T-298) + \frac{\Delta a_1}{2 \times 10^3}(T^2-298^2) + \frac{\Delta a_2}{3 \times 10^6}(T^3-298^3) \\ & + \frac{\Delta a_{-2} \times 10^5}{298T}(T-298) \end{aligned} \quad (1-19)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ = & \Delta S_{298}^\circ + \Delta a_0 \ln \frac{T}{298} + \Delta a_1 \times 10^{-3}(T-298) + \frac{\Delta a_2}{2 \times 10^6}(T^2-298^2) \\ & + \frac{\Delta a_{-2} \times 10^5}{2 \times (298T)^2}(T^2-298^2) \end{aligned} \quad (1-20)$$

将上二式代入 (1-14) 式中, 可得出计算  $\Delta G_T^\circ$  的多项式。

这种算法是用于需要得到准确度的  $\Delta G_T^\circ$ 。当反应平衡时生成物和反应物的浓度都比较高及由此计算的  $\Delta G_T^\circ$  比较小, 而  $K_p$  与 1 相差不很大时, 准确算法的误差是比较小的。它特别适用于探测反应的可能性。

计算出  $\Delta G_T^\circ$  后, 就可利用  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$  的关系求出反应的平衡常数

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

例如, 对于近似算法,  $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R}$$

3. 相变的影响 在上述算法中如参加反应的物质在有关的温度范围内有相变发生, 就应计算它们的相变热和相变熵。相变一般是在恒温、恒压下进行的, 如果两相是互相平衡的, 那么相变是可逆过程。利用下式, 可由相变热得出相变熵

$$\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ}{T_m}$$

式中  $\Delta H_m^\circ$ ——相变热;

$T_m$ ——相变温度。

因此, 对于近似算法的 (1-18) 式, 可表示为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ \pm \sum_{j=1}^n \Delta H_m^\circ - T \left[ \Delta S_{298}^\circ \pm \sum_{j=1}^n \frac{\Delta H_m^\circ}{T_m} \right] \quad (1-21)$$

式中  $n$ ——相变次数。

必须指出, 在每个相变温度, 上式中有

$$\Delta H_m^\circ = T_m \times \frac{\Delta H_m^\circ}{T_m}$$

的关系存在, 即在相变温度, 上式中的  $\Delta H_m^\circ$  和  $T_m \times \frac{\Delta H_m^\circ}{T_m}$  项有不同的符号, 因此二者可以相消。所以每个相变温度的  $\Delta G_T^\circ$  不包括该温度的相变热和相变熵。仅在计算下一个相变温度或其后某温度的  $\Delta G_T^\circ$  时, 才计入前一个或前几个相变热和相变熵。

由于相变前后的物态发生了变化，它们的热容温度关系式也就不相同，因此要分段计算反应中物质在各温度段的 $\Delta c_p$ 。首先计算298K到第一个相变温度的 $\Delta c_p$ 及此温度段的 $\Delta H^\circ$ 和 $\Delta S^\circ$ 。然后再依次计算从第一个相变温度到第二个相变温度的 $\Delta c_p'$ 及此温度段的 $\Delta H^\circ$ 和 $\Delta S^\circ$ ，余类推。最后再加上 $\pm \Delta H_{m,1}^\circ$ 和 $\pm \Delta S_{m,1}^\circ$ 。当温度升高时，物质发生相变是吸热的，即 $\Delta H_{m,1}^\circ > 0$ ，故对于生成物发生相变，取正号，反应物发生相变则取负号。于是得出下列计算 $\Delta G_T^\circ$ 的多项式

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ = & \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{m,1}} \Delta c_p dT \pm \Delta H_{m,1}^\circ + \int_{T_{m,1}}^{T_{m,2}} \Delta c_p' dT \pm \Delta H_{m,2}^\circ + \int_{T_{m,2}}^T c_p^\circ dT \\ & - T \left( \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{m,1}} \frac{\Delta c_p}{T} dT \pm \Delta S_{m,1}^\circ + \int_{T_{m,1}}^{T_{m,2}} \frac{\Delta c_p'}{T} dT \pm \Delta S_{m,2}^\circ \right) \\ & + \int_{T_{m,2}}^T \frac{\Delta c_p^\circ}{T} dT \end{aligned} \quad (1-22)$$

## 二、准确计算的查表计算法

由前可见，利用准确计算法的多项式(1-22)计算反应的 $\Delta G_T^\circ$ 时，需要进行烦琐的积分运算，颇为费时；但可利用分部积分法加以简化，以便能用查表法计算。

$$\text{由} \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

后二项可作如下简化

$$\left[ \Delta c_p dT - T \int \frac{\Delta c_p}{T} dT = -T \left[ -\frac{1}{T} \int \Delta c_p dT + \int \frac{\Delta c_p}{T} dT \right] \right]$$

利用分部积分公式： $\int u dv = uv - \int v du$

$$\text{设} \quad v = -\frac{1}{T}, \quad \text{且} dv = \frac{dT}{T^2}$$

$$u = \int \Delta c_p dT, \quad \text{且} du = \Delta c_p dT$$

$$\text{于是} \quad \int \Delta c_p dT - T \int \frac{\Delta c_p}{T} dT = -T \left[ -\frac{1}{T} \int \Delta c_p dT - \int \left( -\frac{1}{T} \right) \Delta c_p dT \right]$$

$$= -T \left[ \left( \int \Delta c_p dT \right) \left( \frac{dT}{T^2} \right) \right] = -T \int \frac{\Delta c_p dT}{T^2} dT = -T \int \frac{dT}{T^2} \Delta c_p dT$$

$$\text{故} \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

$$\text{代入} \quad \Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 \times 10^{-3} T + \Delta a_2 \times 10^{-6} T^2 + \Delta a_{-2} \times 10^5 T^{-2}$$

$$\text{则} \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \left( \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_0 dT + \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_1 \times 10^{-3} T dT \right)$$

$$+ \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_2 \times 10^{-6} T^2 dT + \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_{-2} \times 10^5 T^{-2} dT$$

$$\text{式中} \quad \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_0 dT = \Delta a_0 \left[ \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right]$$

$$\int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_1 \times 10^{-3} T dT = \Delta a_1 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2T} (T-298)^2$$

$$\int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_2 \times 10^{-6} T^2 dT = \Delta a_2 \times 10^{-6} \left( \frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2} \right)$$

$$\int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a_{-2} \times 10^5 T^{-2} dT = \Delta a_{-2} \times 10^5 \times \frac{1}{2} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2$$

用  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  及  $M_{-2}$  分别代表上列诸函数, 即

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_1 = -\frac{1}{2T} (T-298)^2$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2}$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2$$

于是,  $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T (\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2})$  (1-23)

显而易见,  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$  诸值都是温度的函数, 可由特制的表值查出, 见附表三。

如反应所在的温度范围内物质有相变发生,  $\Delta G_T^\circ$  的多项式 (1-23) 可改写为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ \pm \sum_{i=1}^n \Delta H_{298}^\circ - T \left( \Delta S_{298}^\circ \pm \sum_{i=1}^n \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T_{298}} + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta a_i M_i + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^n \Delta b_{ij} \Delta M_{ij} \right)$$
 (1-24)

式中  $\Delta a_i$  —— 298K 到第一相变温度反应的  $\Delta c_p = \varphi(T)$  式中各项的系数;

$\Delta b_{ij}$  —— 相变温度之间反应的  $\Delta c_p = \varphi(T)$  式中各项的系数;

$M_i$  —— 298K 到第一相变温度的  $M$  值;

$\Delta M_{ij}$  —— 相邻两相变温度之间及最后相变温度到指定温度的  $M$  之差:  $\Delta M_{ii} = M_{ij} - M_{i,j-1}$ , 因为在这种计算中, 积分下限都是 298K, 后一温度的  $M$  已将前一相邻相变温度的  $M$  计算在内了, 所以要依次加以扣除;

$n$  —— 相变次数。

由 (1-24) 式计算的  $\Delta G_T^\circ$  对温度  $T$  作图, 在各相变温度处出现折点, 可是在相变之间的温度区内, 这种关系差不多可看作直线。因此, 利用最小二乘法, 可由上述关系得出  $\Delta G_T^\circ$  的温度直线式:

$$\Delta G_T^\circ = A + BT$$
 (1-25)

而 
$$B = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
 (1-26)

$$A = \bar{y} - B\bar{x}$$
 (1-27)

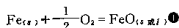
式中  $x_i, y_i$  —— 分别代表各温度及由多项式计算的该温度的  $\Delta G^\circ$ ;

$\bar{x}, \bar{y}$  —— 分别为温度和其  $\Delta G^\circ$  的平均值。



这种把由准确计算法的多项式转变为二项式计算出来的  $\Delta G^\circ$ ，要比前述的近似二项式，即 (1-18) 式得来的结果准确得多。附表二即为用这种方法计算的某些化合物的标准生成自由能变化的二项式。

【例】 计算 298~1773K 温度范围内金属铁氧化成氧化亚铁的标准自由能变化。化学反应式为



计算所需热力学数据取自附表一，列成下表。

物 质	聚集态	$-\Delta H_{298}^\circ$ (千卡/摩尔)	$S_{298}^\circ$ (卡/摩尔)	相变温度		相变热 (卡/摩尔)	$c_p$ (卡/摩尔·度)
				C	K		
Fe	$\alpha$	0	6.49	760	1033	1200	$4.18 + 5.92 \times 10^{-3} T$
	$\beta$		6.49	910	1183	215	9.0
	$\gamma$		6.49	1400	1673	165	$1.84 + 4.66 \times 10^{-3} T$
FeO	$s$	63.2	14.05	1377	1650	7400	$11.66 + 2.0 \times 10^{-3} T - 0.67 \times 10^5 T^{-1}$
	$l$	63.2	14.05				16.3
O <sub>2</sub>	$g$	0	49.02				$7.16 + 1.0 \times 10^{-3} T - 0.4 \times 10^5 T^{-2}$

解：参加反应的铁和 FeO 在 298~1773K 内出现下列相变，需要分段计算  $\Delta G^\circ$ 。

温度 (K)	298	1033	1183	1650	1673	1773	1800
相变		$\text{Fe}_{(\alpha)} = \text{Fe}_{(\beta)}$	$\text{Fe}_{(\beta)} = \text{Fe}_{(\gamma)}$	$\text{FeO}_{(s)} = \text{FeO}_{(l)}$	$\text{Fe}_{(\gamma)} = \text{Fe}_{(l)}$		$\text{Fe}_{(l)} = \text{Fe}_{(g)}$

(1) 用近似嫡法计算

计算公式如下

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ \pm \sum_{j=1}^n \Delta H_{T_j}^\circ - T \left[ \Delta S_{298}^\circ \pm \sum_{j=1}^n \frac{\Delta H_{T_j}^\circ}{T_{j1}} \right]$$

由于  $\Delta H_{298}^\circ = -63200$  卡,  $\Delta S_{298}^\circ = 14.05 - \left( 6.49 + \frac{1}{2} \times 49.02 \right) = -16.95$  卡

故

$$\Delta G_{298}^\circ = -63200 - 298 \times (-16.95) = -58150 \text{ 卡}$$

$$\Delta G_{1033}^\circ = -63200 - 1033 \times (-16.95) = -45690 \text{ 卡}$$

$$\Delta G_{1183}^\circ = -63200 - 1200 - 1183 \times \left( -16.95 - \frac{1200}{1033} \right)$$

$$= -63200 - 1200 - 1183 \times (-18.11) = -42973 \text{ 卡}$$

$$\Delta G_{1650}^\circ = -63200 - 1200 - 215 - 1650 \times \left( -18.11 - \frac{215}{1183} \right)$$

$$= -63200 - 1415 - 1650 \times (-18.29) = -34434 \text{ 卡}$$

$$\Delta G_{1673}^\circ = -63200 - 1200 - 215 + 7400 - 1673 \times \left( -18.29 + \frac{7400}{1650} \right)$$

$$= -63200 + 5985 - 1673 \times (-13.81) = -34111 \text{ 卡}$$

$$\Delta G_{1773}^\circ = -63200 - 1200 - 215 + 7400 - 165 - 1773 \times \left( -13.81 - \frac{165}{1673} \right)$$

$$= -63200 + 5820 - 1773 \times (-13.91) = -32720 \text{ 卡}$$

① 下标 (s); (l); (g) 分别表示反应式中的物质为固态、液态及气态。明显的气态物质亦不用下标注明。