

热力学在冶金中的应用

Н. Н. 道伯洛豪托夫 著

科学出版社

熱力学在冶金中的应用

И. И. 道伯洛豪托夫著

李 鉄 藩 譯
姜 榮 耀 校

热力学在合金中的应用

H. H. 道伯洛豪托夫著

李 鉄 藩 譯

姜 榮 耀 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1957年12月第一版

册号: 0987 印张: 2 3/8

1958年7月第二次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 976—1.983

字数: 58,000

定价: (10) 0.48 元

И. П. ДОБРОХОТОВ
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ
В МЕТАЛЛУРГИИ

Изд. АН УССР
Киев, 1955

內 容 提 要

本書系統而簡明地敘述了热力学的基本概念与定律，並使这些基本概念融彙於冶金研究工作的实例之中而与利用热力学研究冶金反应的最新結果相联系，並对从热力学出發研究高溫冶金反应的各主要方面作了扼要的評述，且援引了最新的参考資料和数据，对冶金專業的高年級大学生、研究生及工程师和研究工作者皆有参考价值。

目 录

热力学的基本概念	1
物体的内能	3
气体的体积能	5
物体的焓	6
热与功	7
气体的状态变化	8
热力学第一定律	9
物体的熵	10
卡諾(Carnot)定理	15
热力学第二定律	17
能的降級	18
最大有用功	20
化学势	24
气体的节流或隙流	25
气体从噴嘴中噴出	27
化学反应中組元的活度	30
溶解於液体鉄中的元素的活度与自由能	37
爐渣中組元的活度	44
化学反应的热力学平衡方程式	50
物質溶解时的热过程	54
化学反应的經驗平衡方程式	57
平衡方程式的变換	59
列沙德里(LeChatelier)定律	61
分解压力	63
附表	65

热力学的基本概念

在广义上热力学是这样一种科学，它研究任一种能量从一种形态转变到另一种形态及能量从一系统转移到另一系统的规律，它研究由于热力学基本法则所得到的一些关系式。在狭义上热力学是研究热过程的科学，即研究由大量微小质点的不规则运动或辐射所传递的能量转变的规律，它研究这种能量（热）转变为有用功的条件。

热力学第一定律（能量转变与守恒定律）说明能量既不能消灭也不能产生；在自然界中只进行能量自一物体传递到另外物体或由一种形态转变为另一种形态；在隔离系统中能量的传递或从一种形态转变为另一种形态的结果，能的总量并不改变。热力学第一定律是 M. B. 罗蒙诺索夫（Ломоносов）发现的自然界普遍规律的特殊形式。

在 1760 年于“关于液体与固体的讨论”中，M. B. 罗蒙诺索夫写道：“在自然界发生的一切变化的实质是这样：一物体的某种东西消耗若干，则便有若干这种东西加到另一物体上。例如，若某处有若干数量的物质减少，则在另一处便有相同数量的物质增加。这个普遍的自然规律也可推广到运动的规律：因为物体以自己的力使另一物体运动时，在该物体本身丢失了多少运动，即有多少运动传到另一物体上，这另一物体从而获得了运动。”

根据热力学第二定律，由大量无秩序地运动着的微粒所组成的隔离系统的熵与状态混乱性可以始终不变化或者增加。在这样的系统中只有趋近于平衡状态的过程才能自发进行。

热力学第三定律是说，温度为绝对零度（ -273.16°C ）时理想

構造的晶体中原子的位置絲毫不混乱,原子的热运动也完全停止了;温度为绝对零度时,在真实物体中仍保持質点的某些混乱振动。低於绝对零度的温度是不可能获得的。

物質是客观存在的,它不为人們的意識所轉移,而具有一定的能量与質量。能量和質量是存在於自然界中物質的表現形式,是物質不可分离的根本性質(屬性)。

物体的能量表現於它能引起該物体或另外物体的状态变化。物体的質量量度为物体的惰性。自然界中所有物体皆具有惰性,惰性用作用力与受力作用的物体所具有的加速度之比来測定。取在 4°C 时 1 厘米³ 水的質量作为質量單位,这种單位称为克質量。

物体的总能正比於它的質量並等於 $E = mc^2$, 式中 c ——光速,而 m ——物体的質量。当物体能量減少时,它的質量也減少。質量增加 1 克,物質的总能量增加 2.1×10^{13} 卡 (2.5×10^7 千瓦·时)。根据爱因斯坦方程式,运动物体的質量等於

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

式中 m_0 ——靜止状态物体的質量; v ——物体的运动速度。

物体中所含能量的数量为物体特定的状态函数,不依賴於該状态下它的获得历史,即不依賴於物体自一状态到另外状态的轉移方法。工程热力学是研究有机械功和热的放出或吸收伴随产生的能量轉換問題。

工程热力学問題之一是關於完成一定数量的功所需的最低热消耗量。为了能利用热力学定律解决实际工程任务,首先需要掌握热力学基本概念。

热力学基本概念

採用的符号

物体的內能

U

气态物体的体积能

pV

焓

I 或 H

热量	Q
功	W 或 L
物体的熵	S
束缚能	TS
恆容时物体的热力势	A
恆压时物体的热力势	F, G, Φ, Z
物質的化学势	μ
系統运动的动能	$E_{动}$
系統的势能	$E_{位}$

除上述者外,尚有其他热力学概念(温度、压力、热容等)。

物体的内能

物体的内能不包括使整个物体运动的动能及物体在某种外力場(地心引力、电与磁場等)中而引起的位能。

任何物体的内能等於

$$U = U_0 + U_{动} + U_{势},$$

式中 U_0 ——温度为绝对零度时该物体的内能; $U_{动}$ ——物体内部所有微粒运动的动能总和; $U_{势}$ ——微粒间相互作用的势能。

零点能 U_0 是由原子内部的电子运动能(称为光谱级能)、原子核内的能量(原子能)及温度为绝对零度时质点的振动能所組成。在所有的温度下,包括绝对零度,电子均在原子内运动。 $U_{动}$ ——微粒(分子与原子)的动能,是由微粒的移动、旋轉与振动的动能所組成。 $U_{势}$ ——微粒相互作用的势能,主要是由於外層电子(价电子)使物体内各个微粒(各分子和各原子)間發生相互作用与联系而产生的。

温度升高时物体的内能增加。

物体的热容等於在該条件下为使物体升高 1°C 所需供給物体的热量,或者更准确些,为 $C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_s$ 。

在恆容而不作功时,热量仅仅用於使物体的内能升高,即

$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, 因此物体的热容等於 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, 即物体的內能對於温度的偏微分。因此, 恆容时物体的內能等於

$$U_T = U_0 + \int_0^T C_v dT.$$

因为在理想气体分子之間沒有吸引力的作用, 它的內能不依賴於气体体积或者压力, 仅为其温度的函数 (在 1845 年發現的焦耳定律)。單原子理想气体的內能不決定於温度, 因而它的热容几乎为常数。近似地等於 $C_v = 3$ 卡/克分子·度。真实气体的热容既決定於气体的温度又取決於压力。

對於解决一般热力学問題不需要內能的絕對值; 一般仅需知道当物体从一状态轉变为另一状态时物体内能的变化。

随着温度的升高, 物質的热容增加。在不大的温度变化範圍內物体热容可以認為是常数; 物体内能的增量可按下列方程計算:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_v \Delta T.$$

物質內能的变化与热容可用三种方法測定:

- 1) 測定量热器(卡計)中温度变化的量热器法;
- 2) 測定物質光譜並进行适当計算的光譜法¹⁾;
- 3) 在可逆原电池中測定电动势及电动势随温度的变化的电化学法。

当加热 1 千克分子物質时, 分子的原子数目愈多, 其能量增量也愈大; 这可以比較气体的恆容热容看出:

單原子气体的热容約为 3 卡/克分子·度;

双原子气体的热容約为 5 卡/克分子·度;

三原子气体的热容約为 7 卡/克分子·度。

根据度朗-柏蒂 (Dulong-Petit) 定律 (1819 年), 在室温时液体与固体的热容相近, 使 1 克原子的物質温度增加 1°C 約为 6 卡/

1) М. П. Вакулович, В. А. Кириллин и др., Термодинамические свойства газов, Машгиз, 1953.

克分子·度。相同温度下呈蒸汽状态物质的热容小于液体状态的热容。关于物体热容更准确的数据列在相应的参考表内(例如圖1和表5)。

气体的体积能

为使物体体积在压力为 p 的空间内由零增大到 V ，必需消耗 pV 的能量以给予周围的空間；这种能我們称之为体积能。因此，当1千克比容为 v 和密度为 $\gamma = \frac{1}{v}$ 的气体形成时，需要给予周围空間的体积能等於 $\frac{p}{\gamma}$ 。相当於1千克气体的这种能称为气体的压缩压力。

結合波义耳 (Boyle)-馬略奥特 (Mariott)、盖吕薩克 (Gay-Lussac) 和阿佛伽德罗 (Avogadro) 定律得到理想气体的克拉普隆-門捷列夫 (Clapeyron-Менделеев) 方程式(根据門捷列夫 1874 年的資料)

$$pV = RT,$$

式中 R ——气体常数，等於 848 千卡·米/千克分子·度 = 1.986 千卡/千克分子·度； V ——千克分子气体体积，米³； p ——压力，千克/米²。

对真实气体

$$pV = cRT,$$

式中 c ——該气体与理想气体的定律偏差系数，有时称为气体的压缩系数，为变数。

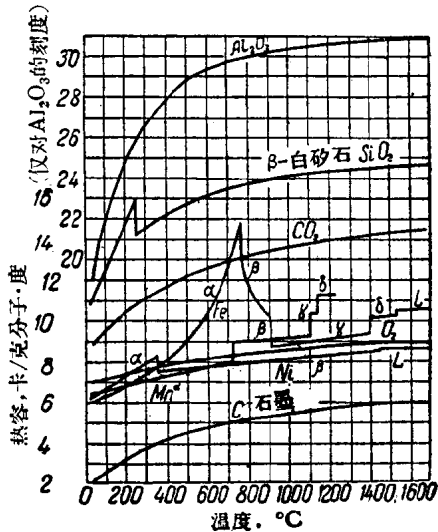


圖1. 几种物質的克分子热容

c 与气体成分、压力 p 和温度 T 的关系通常以圖形的方式表示。

真实气体的状态也可用范德华(Van der Warr) (1873年) 方程式表示:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

式中 a 和 b 为常数, 是气体临界温度与临界压力的函数。

尚有其他比較复杂但較准确的真实气体状态方程式 [伏卡洛維奇 (Вукалович) 和諾維考夫 (Новиков), 別尔特洛 (Бергло) 等等]。

pV 乘积为状态函数, 在理想气体条件下它仅决定於温度。气体的 pV 乘积具有較大的数值, 因此對於涉及气体的热力学計算应当考虑这个数值。

在恆压下进行的过程, pV 乘积的差

$$p_2V_2 - p_1V_1 = p(V_2 - V_1)$$

等於使气体体积增加 $\Delta V = V_2 - V_1$ 数值时所消耗的能量。

物体的焓

能量总和 $H = U + pV$ 称为物体的焓, 式中 U ——物体的內能, pV ——給予周圍环境的体积能。如物体处於气体状态, 或液体及固体处在較大压力下, 則其体积能的数值將相当大。处於較小压力下的液体及固体的 pV 值很小, 因此对它們而言, $H = U$, 即焓与內能实际上相等。

焓的增量等於

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp.$$

工程热力学中通常以字母 I 表示焓, 而在化学热力学中以 H 表示。大写字母表示1千克分子的焓, 而小写字母表示1千克的焓。有时焓称为热含, 但这称呼並不正确, 關於这点將於下面敘述。

在恆压下物体加热时所消耗的能: 用於使物体内能增加, 用於

使物体膨胀时抵抗外压力所作的功和物体所作的其他功。

在个别情况下,当恒压($Vdp=0$)加热理想气体时,除抵抗恒压的膨胀功外,没有任何其他的功($dW=0$),这时焓的增量等于加热气体的热量,同时

$$dH = dU + d(pV);$$

$$dU = C_v dT; \quad d(pV) = d(RT) = R dT;$$

$$dH = C_v dT + R dT = (C_v + R) dT = C_p dT.$$

因此,恒压时理想气体的热容等于

$$C_p = C_v + R,$$

式中 R ——气体常数。

假如物体在恒压下加热时还产生某种有用功 W ,则以热的形式给予物体的能量用于增加它的焓($U + pV$)及所作的有用功 W 。

因而,物体焓的增量等于在恒压下加热物体的热量,这时除了物体体积变化之外,没有产生任何其他功。

理想气体的内能、焓与热容(C_v 和 C_p)不依赖于气体的压力或体积,而仅仅取决于气体的成分和它的温度。相同温度下蒸汽的焓大于液体的焓,其焓的差等于液体的蒸发热。

热 与 功

热与功不是能的特殊形式,而是能的传递或转变的形式¹⁾。

热是利用原子和分子的不规则运动以及辐射所传递的能量。功是利用物体抵抗外力作用而有秩序地运动时所传递的能量。太阳与炉内火焰发射的能量不能称为热能。由太阳和火焰放出的热射线或与加热物体相接触的无序运动分子的能均可作为物体接收;因此该物体被加热,其内能也增加了。

可以说热或功为被传递的能量,而不能认为热或功是以热或

1) К. А. Пугилов, Лекции по термодинамике, Всесоюзное хим. об-во им. Менделеева, М., 1939.

功的形式所集中或聚結的能量。热与功不是物体的状态函数，它取决于能的傳遞方法。

如物体获得热的同时要作功，則物体所得到的热量不是定值，这热量取决于达到該物体状态的过程。因此不能說在該状态或者該物体內含有热量。

当气态物体加热时，它的焓增加，即物体的內能与傳遞到环境的能增加，而不是指它的热含量增加。被傳遞的热可以用于使物体的內能增加，也可以通过作功物体而轉变为外功(在理想气体等温膨胀时可以完成)。“在燃料中含有热能”或者“碳为燃料的热能来源”等等，这样的說法同样是不正确的。燃料本身或者燃料与惰性气体(例如氮气)相混合时并不具有化学势能。仅仅当燃料与氧化剂(例如氧气)相混合时才具有化学势能(焓)。

如燃烧时不做任何有用的功、热不被帶走和反应产物仍留在該封閉系統时，則燃烧产物的焓等于原始物質的焓。为了使燃烧产物冷却到最初温度，应当自燃烧产物中取出能量，这能即称为燃料燃烧的热效应。在相等温度下形成时放热的物質具有比原始物質較小的能量(焓)。

气体的状态变化

在气体中进行的过程可以分为下列类型：

- 1) 气体在恆压下的等压过程；
- 2) 气体在恆温下的等温过程，对理想气体 $pv = \text{常数}$ ；
- 3) 不傳热也不自外界取得热，即当 $pv^k = \text{常数}$ (式中 $k = \frac{C_p}{C_v}$)

时的絕热过程；

- 4) 气体在恆容下的等容过程；
- 5) 当 $pv^n = \text{常数}$ 时 (式中 n 可以为常数或者变数) 的多型过程。

在恆压下物体体积增加，表明在周圍空間力的作用下物体做

功,即將自己的能傳給空間。

如理想气体等温膨胀,即在恆温下膨胀,则气体压力的降低与它体积的增加成反比;为了保持温度,需要自外界以热傳遞的方式向气体加入能量。当气体等温可逆膨胀时加入的热可以完全轉变为功。等温膨胀时气体借助於被加入的热而作功。

当理想气体等温膨胀时,它的內能 U , 体积能 $pV = RT$, 也就是它的焓 $(U + pV)$ 都保持不变,而加入气体中的热以膨胀功的形式完全傳給周圍空間。

在过程可逆的条件下,理想气体等温膨胀所作的功等於

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

因为 $p_1 V_1 = p_2 V_2 = RT = \text{常数}$, 故对 1 千克分子理想气体,

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 1.986 \times 2.3 T \lg \frac{p_1}{p_2} = 4.575 T \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

当理想气体等温压缩时,加入的能以热的形式完全傳給周圍空間。

热力学第一定律

根据热力学第一定律,能量既不能产生也不能消灭,而只可能从一种形态轉变为另一形态;因此由於热交換帶給物体的能可以轉变为另外的形态或某种外功。热力学第一定律可以方程式表示之:

$$dQ = dU + pdV + dW,$$

式中 dW —— 除气体膨胀功外物体所进行的其他功,或者除內能与体积能外物体其他能的增量。

根据热力学第一定律,在一种形态消耗的能与另外形态获得的能之間有严格地正比的关系;例如,1 千卡相当於 427 千克·米的机械功或 1/860 千瓦·小时的电能。

假如当加热时物体不进行任何附加的功 ($dW = 0$) 及作用於物

体上的外压力不变时($dp=0$), 則加入的热仅仅用於升高物体的焓, 即仅仅用於增加物体的内能和物体抵抗外压力的膨胀功,

$$dQ = dU + pdV = dH.$$

因之, 恆容量热器中所获得的热用於使物体的内能升高, 而於恆压量热器中所得的热用於使物体的焓升高。

对理想气体在等温过程中 $dU=0$, 因此, $dQ = pdV + dW$, 即在等温可逆膨胀时所有加入到理想气体中的热全轉变为功; 真实气体則將加入的热的某些(不大的)部分消耗於增加气体的内能。

絕热过程中不加入热也不放出热, 即 $dQ=0$, 热力学第一定律的方程式可以採用下面的形式

$$dU + pdV + dW = 0.$$

因此, 气体絕热膨胀所作的功是靠由於温度的降低而引起的内能的减少来进行的, 而不是由於热含量的改变。这一点再一次地証实了焓不是热含量。

物体所傳出来的功称为外部有用功。例如, 蒸汽克服蒸汽机負荷部分的膨胀功为有用功。物体抵抗周圍大气压力的膨胀功(例如液体蒸發时)不能在循环动作的机器上利用。內燃机排出的廢气所进行的抵抗大气压力的膨胀功不是有用功。

將固体与液体分割为細小部分所作的功, 用於增加所形成的細小部分的表面能及使質点变形与破坏。用於使質点变形和破坏的功以后不能利用, 而分散系統的自由表面能可部分地用来得到外部有用功。

因而, 功可以是有用的也可以是無用的。

物体的焓

在物体由一状态轉变到另一状态时, 如果物体作功, 則以輻射、对流和热傳导的方式傳給物体的热量(能)不是物体的状态参变数。因为这个热量决定於作功物体轉变的性質。

加入物体的热量与物体的绝对温度之比 $\frac{dQ}{T}$ 称为热温商。当物体自第一状态改变到第二状态时，热温商之代数和为积分 $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ 。积分 $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ 不依赖于过程的性质而完全取决于物体的最初与最终状态。因此 $\frac{dQ}{T}$ 值是某一函数的全微分。这个状态函数称为熵。在可逆加热之后物体的熵等於

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{dQ}{T},$$

式中 S_0 ——物体在绝对零度时的熵。

可逆过程的微分式为

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

熵是物体的状态函数，即它不依赖于物体到达该状态的途径，因此在任何可逆循环过程中，当做功物体回到最初状态时，总的熵变等於零。

熵变的数学表示式不是加入的热量被加热的最后温度去除所得的分数，熵为多项式（积分）。为了计算熵值，需要将全部加热过程分为许多过程，在这些过程中，物体的温度可认为是常数。之后，加入到每个过程中的热量除以该部分的绝对温度，并加合（积分）所有这样得到的值及加上绝对零度时的熵值。

测定物质的熵正像测定热容或内能与焓的变化那样，有三种方法：量热器法；研究物质光谱与用量子物理公式计算的分光镜法；电化学法——测定用该物质配制的可逆原电池的电动势。

在绝对零度时物质的熵一般不等于零，但接近于零。仅仅理想结构的晶体在绝对零度时的熵等于零。这是热力学第三定律的结论。

任意温度下物体的熵可以用量热器法计算如下：

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_{\text{相变}}} \frac{C_p' \text{固} dT}{T} + \frac{Q_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}} + \int_{T_{\text{相变}}}^{T_{\text{熔}}} \frac{C_p'' dT}{T} + \\ + \frac{Q_{\text{熔}}}{T_{\text{熔}}} + \int_{T_{\text{熔}}}^{T_{\text{沸}}} \frac{C_p \text{液} dT}{T} + \frac{Q_{\text{沸}}}{T_{\text{沸}}} + \int_{T_{\text{沸}}}^T \frac{C_p \text{气} dT}{T},$$

式中 $T_{\text{相变}}$ ——温度； $Q_{\text{相变}}$ ——物质由一形态变到另一形态的轉變热； S_{T_0} ——温度为 T_0 时熵的值。

总之，任意物体在任意状态时的熵可以测定与计算。熵与热容一样以千卡/千克·度表示。

已知在 0°C 或者在室温下物质的熵，便可以计算在任何其他温度下的熵。假如从绝对零度计算熵，则可以得到熵的绝对值；但也可以计算给定温度时与在任何情况下所选择的零度之间熵值的差——此即熵的相对值。例如，工程热力学中为了计算方便起见，以在 0°C 时液态水的熵值为零。於 -193°C 时液态空气的熵值条件地作为零。

在标准状况（压力为 1 大气压和温度 $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$ 时）下各种物质熵的绝对值列於参考表 6 内。

现已制定了关于工程方面物质的各种重要热力学性质的详细与准确数据的专门的表。为了热力学计算简便起见，除表外，还编制了热力学图解，利用图解可以容易与迅速地对过程进行分析与计算。

最通用的 $I-S$ 图中其横坐标为物质的熵值，沿纵坐标为该物质的焓值，而曲线表示在各种温度与压力下该物质熵与焓的关系。关于空气与燃烧产物的 $I-S$ 曲线可供内燃机参考。

已知物质的任意二参变数，由热力学表可以求得其余数值以及决定在某些过程中物体获得（或者消耗）的热与功。

在圖 2 与 3 中标明了在各种温度下純鉄的熵及焓的数值以及它們之間的关系。