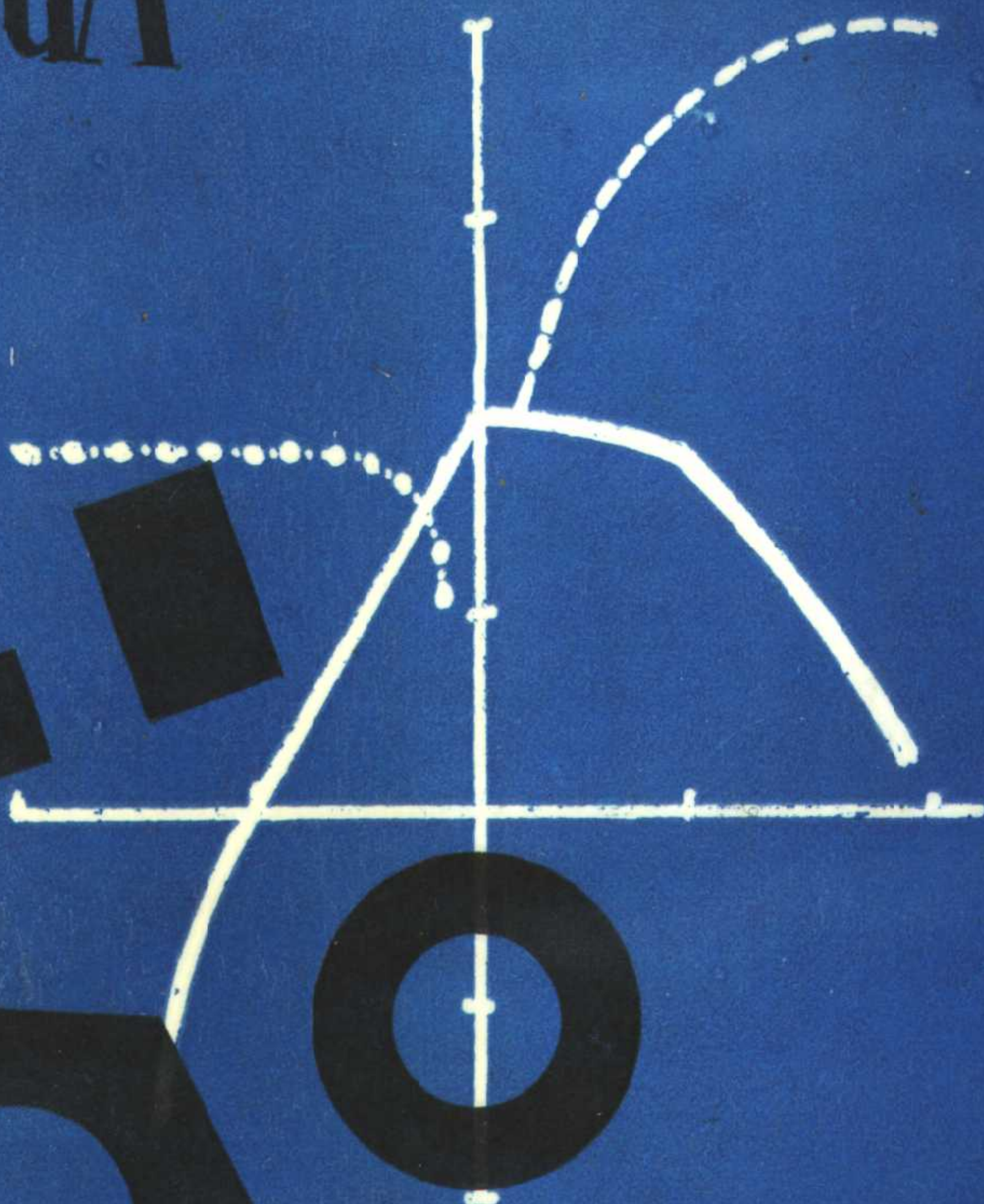


耐火材料应用热力学计算

李晓明 编著

$$dU = \sum p dA$$



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

武汉工业大学出版社

耐火材料应用热力学计算

李晓明 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉工业大学出版社

内 容 简 介

本书系统的阐述了热力学计算在耐火材料及陶瓷工业中的实际应用及实例。全书共六章，第一、二章为热力学基本概念及统计热力学简介，三至五章分别叙述了在固相、有气相参与的反应、水化反应及耐火材料与熔体间反应的热力学计算及应用，第六章介绍了热力学在相图计算中的应用与进展。

本书可作为耐火材料及陶瓷专业技术人员继续工程教育用书，还可以供高等院校师生作参考用书。

耐 火 材 料 应 用 热 力 学 计 算

李晓明 编著

责任编辑 周建平

武汉工业大学出版社出版

新华书店湖北发行所发行

四七一印刷厂印装

开本787×1092 1/32 印张 10.2 字数 22.4千字

1991年12月第1版 1991年12月第1次印刷

印 数 1—3000

ISBN: 7-5629-0550-9/TQ·44 定价: 4.90 元

序 言

热力学虽然在各门学科中已获得广泛的应用，即使在应用热力学较晚的陶瓷和耐火材料领域，用热力学来计算、分析、预测材料的性能和相变化也日益增多。但是，由于热力学本身在概念上较为抽象，公式繁多，应用范围的扩展交代不够清楚，统计热力学又牵涉到一些较深的概念。所以，不少材料工作者，包括已应用热力学分析的工作者，对其基本概念的理解仍是不够清晰和深入的。然而，要正确地应用热力学计算，对基本概念有定性而清晰的理解是必不可少的。所以，作者在本书中以介绍陶瓷及耐火材料领域中热力学计算方法为其主要内容，仍试图定性地、概要地介绍热力学的基本原理及统计热力学的初步知识，尽量在避免冗繁的公式推导的前提下，概要而定性地说明热力学基本原理。

对于热力学计算方法，作者尽量在结合每一章节的需要时加以叙述，一般不再单独地全面叙述各种计算方法。

计算的实例主要摘自70年代后的国内外有关资料和书刊，也列入了作者本人的研究内容。

本书初稿曾作为研究生教材，历时三年，在教学期间作了大量的修改，但是，疏漏之处在所难免，欢迎指正。本书可以用作研究生教材也可以供本专业科技人员参考。

编著者

1989.8

目 录

序言.....	(1)
第一章 热力学基本概念及定律.....	(1)
§1-1 热力学基本概念.....	(2)
§1-2 热力学第一定律.....	(5)
§1-3 热力学第二定律.....	(9)
§1-4 热力学研究方法的基本计算公式.....	(16)
§1-5 热力学应用的局限性.....	(19)
第二章 统计热力学简介.....	(23)
§2-1 波尔兹曼分配律.....	(23)
§2-2 玻-爱及费-狄统计.....	(27)
§2-3 由统计力学推导热力学定律.....	(28)
§2-4 不可逆过程热力学.....	(31)
第三章 固相反应和有气态物质参加的反应热力学 计算.....	(33)
§3-1 晶型转变的热力学及其应用.....	(33)
§3-2 形成固溶体的热力学计算.....	(41)
§3-3 CaO-SiO_2 系.....	(49)
§3-4 MgO-SiO_2 系.....	(53)
§3-5 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系.....	(56)
§3-6 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系.....	(59)
§3-7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系.....	(69)
§3-8 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系.....	(81)
§3-9 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系.....	(89)
§3-10 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系.....	(94)

§3-11	BeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系	(96)
§3-12	R ₂ O ₃ -WO ₂ 系	(100)
§3-13	非氧化物陶瓷	(103)
§3-14	分解反应及耐火原料的煅烧	(110)
§3-15	还原反应	(124)
§3-16	含碳耐火材料的热力学计算	(141)
第四章	水化反应	(155)
§4-1	CaO、MgO水化反应的热力学计算	(156)
§4-2	C ₂ S、C ₃ S-H ₂ O系	(161)
§4-3	CA、CA ₂ -H ₂ O系	(167)
§4-4	MgO-SiO ₂ -H ₂ O系	(172)
§4-5	ρ-Al ₂ O ₃ 水化反应的热力学计算	(173)
第五章	耐火材料与熔体间反应的热力学	(176)
§5-1	非理想溶液与活度	(176)
§5-2	活度的测定和计算方法	(180)
§5-3	氧化物与非氧化物的ΔG _f ⁰	(214)
§5-4	耐火材料与金属熔体间的反应	(216)
§5-5	耐火材料与熔渣间的反应	(226)
§5-6	耐火材料与玻璃熔体间的反应	(240)
第六章	相图的热力学计算	(245)
§6-1	概况	(245)
§6-2	方法及原理	(246)
§6-3	C、V、D法制Si ₃ N ₄ 相图的计算	(259)
§6-4	C、V、D法制SiC相图的计算	(277)
§6-5	β-Al ₂ O ₃ 相图的计算	(288)
主要参考文献		(289)
附录 一些元素和化合物的ΔG ⁰		(292)

第一章 热力学基本概念及定律

热力学这一名词起源于“热的力学作用”，对它的研究始于热机做功领域。但是，到了19世纪末叶，其应用范围大大扩展，由化学、生物、地质而逐渐扩展到自然界发生的一切过程均可应用热力学进行分析。也就是说：热力学实际上适用于分析一切过程中各种形式的内能转换。近年来，一些热力学工作者指出〔1,2,3〕：热力学的实质是应用自然界所发生的过程中，各种形式的内能变化来认识过程发生的原因和判断过程进行的方向，虽然物质的内能仅是其总能量的一部分，但是它也遵循能量的一般规律——能量守恒和能量最低原理。所以，有些热力学工作者提出：热力学的规律应该统一到有关能量的规律之中去，为了名符其实，“热力学”最好改为“能学”或“能论”。名词的更动姑且不说，但是这种提法对于深入理解热力学的实质是研究过程能量的科学，其所有的规律应符合有关能量的一切规律，它能扩展而应用于宇宙间发生的所有过程是很有益的。

热力学按其发展阶段分为两个部分——经典热力学和统计热力学。经典（或称古典）热力学是从人们长期实践和观察中归纳出来的经验规律——热力学基本定律，它可以称为热力学的唯象理论，它很实用，却无法严格证明。而统计热力学则是根据物质宏观特性是其微观运动特点的反映这一原理，从组成物质的微观粒子的力学运动和相互作用的特性出发，靠严格的推理建立起来的热力学理论，也即热力学微观理论，它可以严

格地证明热力学的三条基本定律，使热力学由经验规律上升为理论上可以推导的规律，使人们从本质上更好地理解热力学的基本原理。所以，本书所采用的方法虽然大多是经典热力学的方法，但是，初步地了解统计热力学有助于更好的理解热力学原理。

§1-1 热力学基本概念

一、体系（系统）与环境

体系（或称系统）是人为划分的，在宇宙中所研究的那部分物体。这种划分是人为的，例如：随研究对象的范围大小，可以把整个炼钢厂、车间、炉子、炉内的一部分划为体系。

环境是指体系之外的一切物质。实际上应用时，环境并不是无限的，它往往只指与体系在物质交换或能量交换上关系密切的那部分有关环境。

体系可以分为均相（或单相）和多相，它们的区别主要在于：体系中各部分物理化学性质是否均匀和有无界面。

按体系与环境之间的物质和能量交换关系，可以把体系分为三类：

孤立体系 是指体系与环境之间既无能量交换，又无物质交换的体系。它可以用图1-1来简单表示：把从高山上坐雪橇滑下的人和雪橇作为体系、假定雪橇与地面无摩擦力，此时，体系可视为孤立体系。即从这个示意图我们也可以看

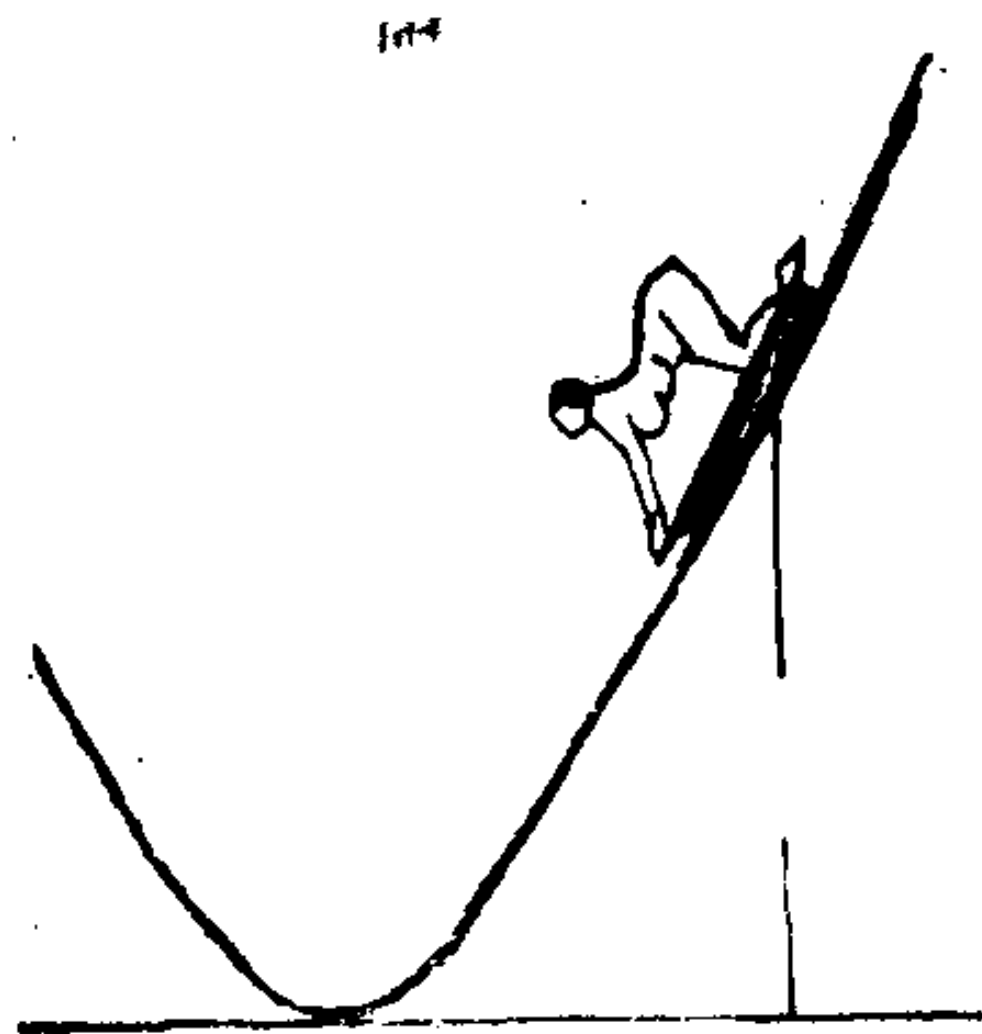


图1-1 孤立体系示意图

出：孤立体系是一种实际上并不存在的理想状态，然而，热力学中却常常会用到这种很有用的简化处理方法。

封闭和开放体系 封闭体系是指体系与环境之间只有能量交换、而无物质交换的体系，开放体系则是体系与环境之间既有能量交换、又有物质交换的体系。如图1-2所示：在划定的

所研究的体系中，如果没有物质的进出，则仅有与体系外通过滑轮联系的重物之间有能量交换，为封闭体系。如果体系与系统外再加物质交换（例如从雪橇上向系统外抛出一些物体等等），则成为开放体系。开放体系是自然界实际存在的最普遍

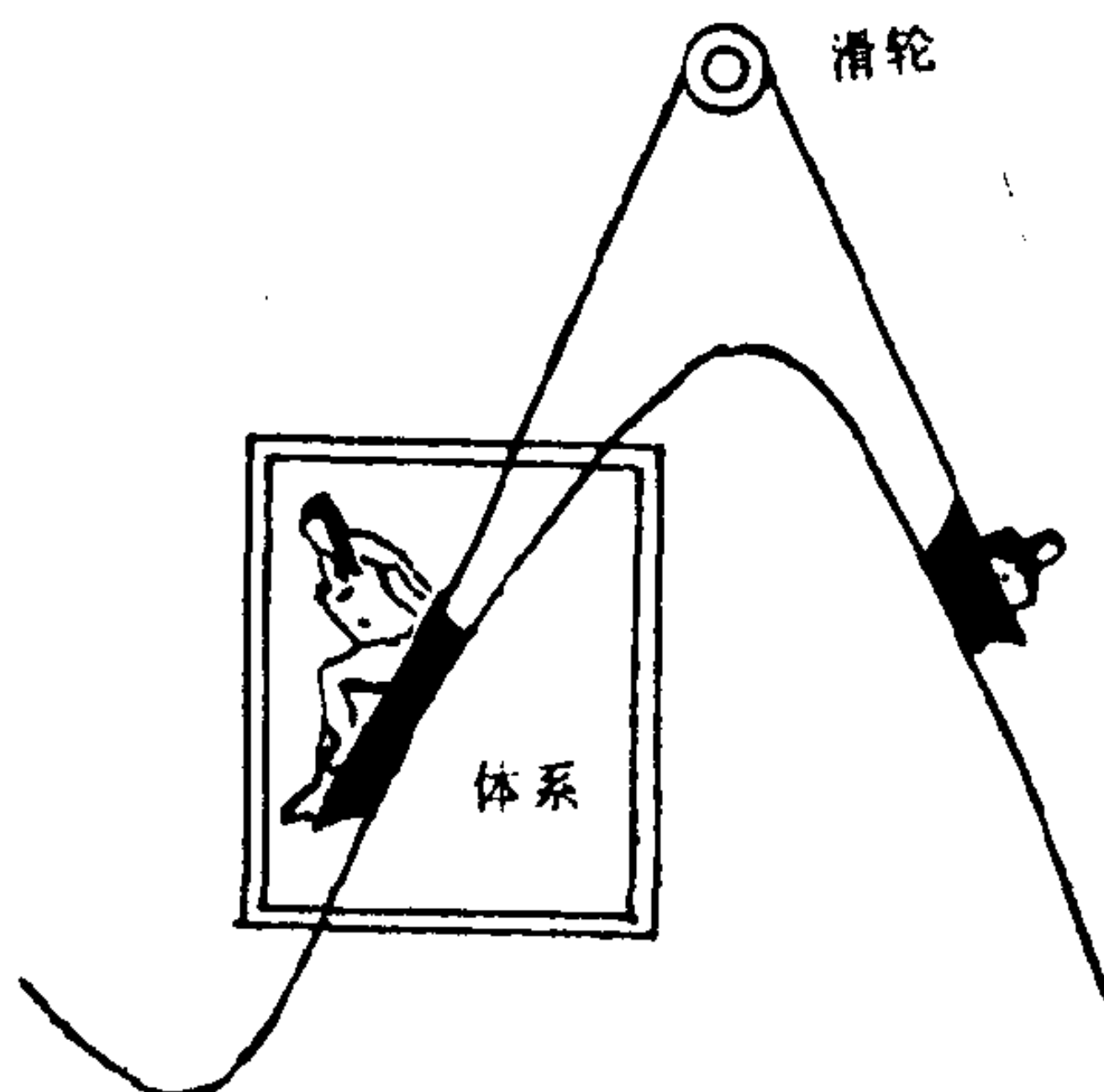


图1-2 封闭和开放体系示意图

的体系，但研究起来颇不方便，应用极限观念往往将封闭和开放体系简化成孤立体系进行研究，简化方法如后所述的热力学平衡态。

二、体系的状态

体系状态的标志是能量，热力学主要研究内能。内能就是体系除了在外力场作用下的动能和势能之外的一切能量。内能往往又通过一系列描述体系特征物理化学性质的状态参量（或状态变数）来描述。状态参量通常分为两类：

强度参量（又称力学参量、推动力或位） 这类状态参量

的特征是与物质的量无关、无加和性，例如：温度、压力、化学位、电位等等。强度参量的差值引起体系状态的变化。

容量参量（又称状态坐标、广延量）容量参量都与体系中物质的量有关，有加和性。例如：熵、体积、物质质量、电量等等。

体系与环境之间的能量交换（或称相互作用量）可以用强度参量与容量参量的乘积来表示，如 TS 、 pV 、 μn 、 Ee 等等。〔2〕

三、热力学过程、组分

系统中的状态参量变化必然导致内能变化，这种过程称为热力学过程。系统中的组分一般指能在系统外独立存在的成分。按这种观点，在 CaSO_4 水溶液中则只有水、石膏和硬石膏三种组分，而离解后的离子则不作为组分。实际上这种选择往往带有任意性，在不少书籍中，也选用离子作为组分。但是，有时还应用独立组分这一概念，这就是指其存在的量不由其他组分的量而规定。例如在 CaO 、 CaCO_3 、 CO_2 存在的系统中，则独立组分数为2。

四、热力学平衡态

这是热力学中较难理解的一个概念，其目的是使热力学在研究系统时，系统又有处于确定的稳定态（平衡态）才便于研究。热力学平衡态的特征在于：只要系统不产生自发过程，系统的状态就不随时间变化。无自发过程的体系在自然界是不存在的，所以热力学平衡态也是简化的理想状态。有的书上则称其为“稳态”或“准静态”。

与热力学平衡态目的相近的有可逆过程，可逆过程是指体系从初始状态开始，经一系列转变又回到初始状态时，体系和环境不发生任何变化的过程。这显然也是一种简化的理想过

程。与此相反的则为不可逆过程，自然界所有的实际过程都是不可逆过程。

热力学平衡态、可逆过程、孤立体系均为理想状态，然而通过它们的简化处理，则能使我们在易于确定和分析的理想状态下研究过程，并在实验误差允许的情况下，将结果用于实际过程。因此，热力学实际上并不研究整个过程的变化，它仅研究过程的一个平衡态与另一平衡态的状态差异。

§1-2 热力学第一定律——能量守恒

热力学第一定律与能量守恒之间的统一关系，从热力学研究一开始就是比较明确的：热力学第一定律即能量守恒原理在热力学中的应用。然而，目前一般采用的在热机领域中应用的公式为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1)$$

并规定 δW 为体积功。这个公式按此解释，则仅适用于热机，也即仅包含热量和体积功（机械能）两种形式的转变，这对扩展到其他领域的热力学第一定律，是显然不够的。对于扩展后，包括各种能量形式在内的热力学第一定律，则应写成[2]：

$$dU = \sum \delta A \quad (1-2)$$

（1-2）式中， δA 表示过程发生时，体系与环境之间的各种能量转换形式（或称相互作用量）。该式的含义是很明确的：体系中所发生过程的内能变化等于体系与环境之间所有形式能量交换（相互作用量）的总和。

对于可逆过程，将常见的热相互作用、机械相互作用、化学相互作用、电相互作用……等代入，则（1-2）式可写成：

$$dU = dQ + dA_{机} + dA_{化} + dA_{电} + \dots \quad (1-3)$$

或写成：

$$dU = TdS + (-pdV) + \mu dn + Ede + \dots \quad (1-4)$$

(1-4) 式中： T 、 p 、 μ 、 E 分别表示温度、压力、化学位、电位。 S 、 V 、 n 、 e 分别表示熵、体积、物质的量（摩尔数）、电量。式中 pdV 项定义为体系对外做功，故取负值。

由 (1-4) 式即可分别写出在不同的领域中的热力学第一定律的表达式。

对于热机，则 (1-4) 式可写成：

$$dU = TdS - pdV \quad (1-5)$$

对于化学热力学，则为：

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (1-6)$$

对于电过程热力学，则写成：

$$dU = TdS - pdV + Ede \quad (1-7)$$

对于同时具有多种能量转换形式的综合过程，则可按 (1-4) 式进行取舍。式中的 TdS 、 pdV 项，对其他过程均保留其形式，其实也是可以按实际情况取舍的。

由 (1-4) 式可以看到：它已经完成了热力学第一定律广义的表达式与能量守恒原理的统一，不仅如此，这个表达式还使我们可以简化热力学第二定律的推导，并使自由焓概念更为清晰。

由热力学第一定律，我们引入了一个极有用的热力学函数——热焓。

一、热焓

热焓这一概念是在热机领域中引入的，我们知道：对热机领域，热力学第一定律可以应用 (1-5) 式：

$$dU = TdS - pdV$$

对恒压可逆过程，则：

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad (1-8)$$

将 $T\Delta S$ (热相互作用量)用 Q_p (恒压过程焓变)表示，并移项：

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \end{aligned} \quad (1-9)$$

我们定义：热焓 $H = U + pV$ ，则上式变为：

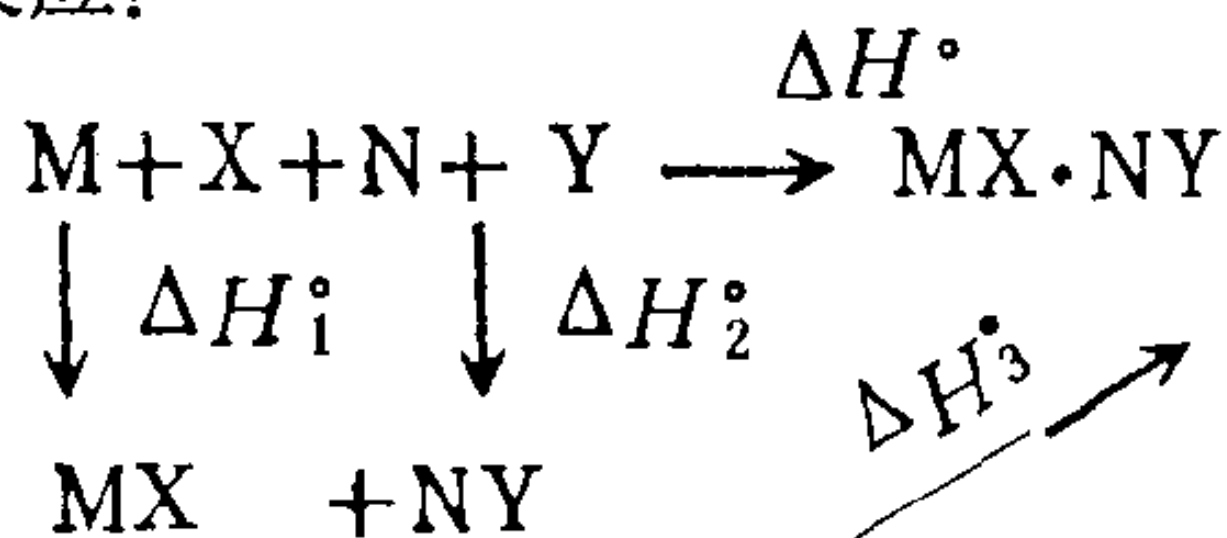
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-10)$$

由(1-10)式可见：在恒压可逆过程中，当不做非体积功时， $\Delta H = Q_p$ 。但在其他领域内，虽然同样应用 ΔH ，但此时 $\Delta H \neq Q_p$ ，这一点是必须特别注意的。

热焓的计算，在热力学中是经常应用的，涉及其计算主要有盖斯定律和基尔霍夫定律。

二、盖斯定律

它表明了 ΔH 是状态函数这一特征，因此可以用加和法间接求难以测定的物质的 ΔH 值。一般对一个大气压下的 ΔH 值称标准热焓，并记以上标 ΔH° ，而温度则标在右下角，例如 ΔH_{298}° 。加和法求热焓的原理很简单：即只要始态与终态相同，通过任一途径所计算得此过程的 ΔH° 是一致的，因此，只要具有这些途径之一的数据则可以用加和法求得其他途径的 ΔH° 。例如，对反应：

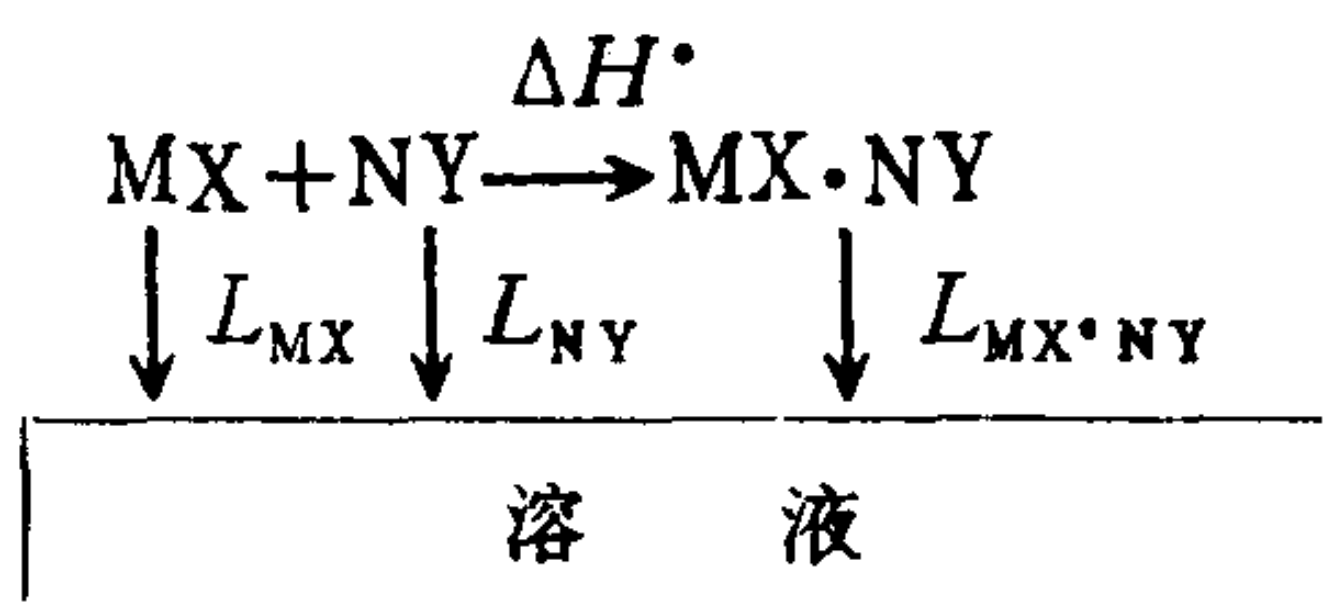


当 ΔH° 很难测定时，我们可以采用已知的 ΔH_1° 、 ΔH_2° 和

ΔH_3 加合而得，按盖斯定律：

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

陶瓷和耐火材料的反应常常在高温下进行，用实验往往难以测定，但溶解热则往往较容易测定，为此，也常用加和法来间接求这些高温反应的 ΔH° 。例如，对难以测定的反应，



图中 L 表示物质在同种溶剂中的溶解热。溶解在同一溶剂中的反应物和产物可以视为同一状态，则按盖斯定律：

$$\Delta H^\circ = L_{\text{MX}} + L_{\text{NY}} - L_{\text{MX} \cdot \text{NY}}$$

用此方法，同样可以用溶解热间接计算水化反应或晶型转变的 ΔH° 。

三、基尔霍夫定律

该定律用于计算热焓与温度的关系式，它采用热容与热焓的关系式，在恒压下，

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

则，

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H_T = \int C_p dT + c \quad (1-11)$$

取积分常数 c 为 ΔH° ，则

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int C_p dT \quad (1-12)$$

因为,

$$C_p = a + cTbT + -^2 \quad (1-13)$$

将 (1-13) 式代入 (1-12) 并积分得:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} \quad (1-14)$$

利用 (1-14) 式, 则可以用 ΔH_{298}° 值求得任意温度下的 ΔH_T° .

§1-3 热力学第二定律 ——能量最低原理

热力学第二定律是热力学研究的核心内容, 因为热力学第一定律提供了过程的能量平衡. 只有热力学第二定律才能指明实现过程的可能性和方向. 热力学第二定律的叙述是比较困难的, 而且也是比较费解的. 以前的学者在各自研究的领域中作了一些叙述, 例如: 1850年, R. Clausius^[14]就提出热力学第二定律的一种叙述: 在体系和环境无任何变化时, 热能不可能由低温物体自发的传输到高温物体. 1851年, Lord Kelvin则提出: 在一个等温的贮热库内, 使热能完全作功, 是不可能的. Ostwald^[14]则提出: 当没有其他变化时, 仅吸收热能转变为功的第二类永动机是不可能的. 这几种叙述的共同特点是: 经验定律式, 仅适用于热机范围内. 内容叙述上也比较费解.

既然热力学研究范围已大大扩展, 而且它是研究过程的能量变化的, 因此, 研究自发过程发生的方向的热力学第二定律应该能统一到自然界关于能量变化方向的普遍原理——能量最低原理之中去. 采用这种统一并用上述热力学第一定律的普遍式来推导热力学第二定律的公式, 就可以使热力学第二定律的推导和叙述就清楚而易于理解了.

热机领域中,热力学第二定律的推导中引入了自由焓(也称吉布斯自由能、吉布斯函数)这一概念,其推导过程不再叙述了。

先从化学领域,即化学热力学说起,按(1-6)式,

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

在恒温恒压条件下,对化学反应而言

$$\mu dn = dG$$

则

$$dU = TdS - pdV + dG \quad (1-15)$$

因为

$$dH = dU + pdV$$

则

$$dG = dH - TdS \quad (1-16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-17)$$

这样,不仅很方便的推导出了自由焓的表达式,而且,自由焓的含义也就非常清楚了。由(1-15)式可见:自由焓 dG 是因化学反应而引入体系,并使体系内能发生变化的那部分能量,所以 dG 能反映化学过程导致体系总内能的变化。按能量最低原理:化学反应在恒温恒压过程中只有在自由焓的变化为负值时(此时,化学反应进行所引入体系的能量使体系总内能降低),才能自发进行。

如果扩展到其他任意过程,则按(1-4)式:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn + Ede + \dots$$

对这些过程之一,则可按(1-4)式取舍后,按(1-15)式推导。如果对于综合过程,则可将(1-4)式写成:

$$dU = TdS - pdV + \Sigma dA' \quad (1-18)$$

(1-18)式中的 $\Sigma dA'$ 表示在综合过程中,体系与环境间各种能量交换形式(除去热能和体积功)之和。一般书籍中对综合过程的 $\Sigma dA'$ 也称为自由焓并记以 dG' ,则可推得与(1-16)

式同样的结果：

$$dG' = dH - TdS$$

这样，综合过程的自由焓仍是：因综合过程而引入体系，并使体系总内能发生变化的几种能量形式之和。按能量最低原理，该综合过程仍是在自由焓变化为负值时，才能自发进行。

由上述可知：不论在那一种范围内，自由焓都是因过程而引入体系，并导致体系总内能变化的能量，而且表达式均相同。但不同过程中，自由焓所表示的能量形式是不同的。

这样，扩展以后，适用于自然界一切过程的热力学第二定律则可以简单的叙述为：任何过程都自发的向着降低自由焓（也即降低体系总内能）的方向推行。很明显，这仅是能量最低原理的一种叙述方式。

在统计热力学中，还有对热力学第二定律更为本质的叙述，这将在下一节中谈到。

一、熵和自由焓的计算

熵是热力学第二定律中引入的另一个较为费解的概念，它可以作为孤立体系中，判断自发过程变化方向的判据。对它的定性理解，直到1877年，波尔兹曼研究了分子运动的统计现象后，才显得比较清楚了，在波尔兹曼公式中：

$$S = K \ln W \quad (\text{或} S = K \ln \Omega) \quad (1-19)$$

式中 W 或 Ω 称混乱度或热力学几率，它表示可识别微观粒子波函数 ψ 的总数，或说是这些微观粒子在空间排布方式的总数。所以，熵可以看作体系中，质点分布混乱程序的表征。用一个简单的计算例子可以说明这个问题，按波尔兹曼统计，

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_n!} \quad (1-20)$$