



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

冶金与材料热力学

(第2版)

李钊 李文超 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2017

第2版前言

冶金工业出版社根据学生和同行研究者的需求,2012年出版了《冶金与材料热力学》,并入选国家普通高等教育“十二五”规划教材。根据学科和当前应用技术的发展及一些读者的需求,在本书的第2版中增加了“电化学热力学基础”一章,并对第1版中个别叙述不够清晰的内容及字节、符号错误予以补充和修正。

电化学是冶金和材料研究中涉及的重要领域和最活跃的研究方向之一,尤其是绿色电源材料是今后发展的重要方向。电化学的核心内容是化学能与电能的相互转化问题。热力学可以解决电化学过程的平衡电势问题,而电化学可以解决一些热力学参数难以测量的难题。新增的“电化学热力学基础”这一章沿袭前几章框架,先简介电化学体系和基本概念、电化学热力学定律、电解质活度和活度系数、电动势和电池热力学;然后讨论如何通过电化学测量和计算得到相关热力学数据;并以一些二次电池为例,用热力学分析方法讨论电池电极反应和开路电压;最后,给出了一些实际研究体系的热力学参数的电化学测量的方法和过程。章节中除涉及计算、公式运用的例题外,在章节的最后仍附有例题和习题,方便读者自学和练习。

希望增加的“电化学热力学基础”内容能起抛砖引玉的作用,加深读者对电化学热力学基本原理的理解和运用。这里必须指出,电化学过程除有热力学过程外,还包括动力学过程。动力学过程因与本书热力学的主题不符,未能提及,但这并不影响它是电化学研究的重要领域和方法。

本书中列举的许多科研实例都得到国家自然科学基金委的支持;出版工作也得到北京工业大学的资助;在第2版修订过程中,夏定国、王金淑、郭敏等教授提出了诸多宝贵意见,编著者在此一并表示衷心感谢。

限于编者的水平,书中不免会有叙述不清之处,敬请读者指正。

编著者
2016年2月

第1版前言

热力学为原理性的理论，是分析和解决冶金和材料制备过程中基本问题的依据。然而，一些科技工作者和研究生在科研实际应用中，常常遇到一些问题，而在分析时也会出现某些问题，不能正确判断和解决。本书针对类似的情况，总结编者在科研和教学中的一些体会，在简要叙述热力学理论的基础上，特别突出并加强热力学计算和应用实例的分析，以供冶金和材料科学与工程专业研究生和教师深入理解原理和运用分析问题参考，也可供化学化工等相关专业师生和科技工作者参考。

随着科学技术的发展，传统的冶金学科（实际上也是材料制备的科学与技术）发展的新特点，一是与新兴学科交叉，相继出现了微生物冶金、等离子体冶金、纳米冶金等，于是冶金和材料物理化学必须在发挥已有热力学研究的优势基础上，开拓新的研究领域，探索特殊条件下物质的物理化学性质与变化规律；二是计算机技术的发展、普及与应用，推动了冶金和材料设计、制备工艺的技术进步，目前网络化的冶金和材料设计软科学已成为冶金和材料物理化学的重要内容之一；三是随着科学技术的发展，冶金和材料物理化学本身也在不断发展，20世纪70年代后出现了计算冶金和材料物理化学，目前，人们开始研究纳米材料物理化学。因此，考虑到冶金与材料物理化学发展现状，本书在经典热力学基础上增加了近年来发展较成熟的新内容，特别注意热力学理论在冶金和材料合成实践中的应用，以期对冶金和材料科学与工程领域的科技工作者有所帮助。

众所周知，材料是人类文明发展的支柱之一。材料的发展带动了产业革命和科学技术的进步，而科学技术的进步又推动了材料科学的发展。材料制备和工艺技术发展的理论基础之一是材料热力学，20世纪90年代后，随着计算机技术的发展出现了材料的物理化学设计。材料的物理化学设计的出现使新材料制备的研究实现了节省人力、物力和时间，更易获得理想的成果。热力学是材料的物理化学设计的重要基础。

本书在对原《冶金热力学》(冶金工业出版社, 1995年)认真校核的基础上, 结合本学科发展的现状, 对相关内容进行了补充、调整, 并增加了材料热力学方面的内容和有关应用实例。

对本书中一些评估、提取热力学参数方法和实例中涉及编者多年得到国家自然科学基金资助的研究工作成果, 也包括了近年来的国家自然科学基金项目(No. 51172007, No. 50974006); 以及北京市自然科学基金项目(No. 2120001, No. 2102004); 第39批教育部留学回国人员科研启动基金和绿色化学化工北京市创新团队项目(No. PHR201107104)等研究的一些新成果, 在此向所有资助单位表示衷心感谢。

虽然编者作了较大的努力, 限于水平, 书中难免有不妥之处, 敬请读者指正。

编 者
2012年2月

本书主要符号

1 物理量符号和名称

a	活度; 阳极; 点阵常数
A	指前因子; 化学反应亲和势
A_r	相对原子质量
a_H	亨利标准态时的亨利活度
a_R	拉乌尔活度
$a_{\%}$	$w[i] = 1\%$ 标准态时的亨利活度
B	任意物质; 溶剂; 二组分体系中一个组分
C	库仑
C	热容; 质量热容 (比热容), $J/(kg \cdot K)$; 独立组分数
c	物质的量浓度, mol/m^3 ; 阴极
C_V	定容热容, J/K ; 质量定容热容, $J/(kg \cdot K)$
C_p	定压热容, J/K ; 质量定压热容, $J/(kg \cdot K)$
$C_{p,m}$	摩尔定压热容, $J/(mol \cdot K)$
d	距离; 直径, m
D	解理能; 体积扩散率; 扩散系数, m^2/s
D_0	扩散的指前因子, m^2/s
D_i	i 组元扩散系数, m^2/s
$\tilde{D}$	互扩散系数, m^2/s
e^-	电子
e	电子电荷; 自然对数的底
E	弹性模量; 电动势, V ; 活化能, J/mol
E_a	阿累尼乌斯活化能, J/mol
E_D	扩散活化能, J/mol
e_i^j	$w[i] = 1\%$ 标准态时, j 对 i 的活度相互作用系数
f	自由度; 逸度; 亨利活度系数; 力
f_H	亨利标准态时的亨利活度系数

$f_{\%}$	$w[i] = 1\%$ 标准态时的亨利活度系数
f_i^j	j 组元对 i 组元活度系数影响
fe_f	吉布斯自由能函数, $J/(mol \cdot K)$
G	吉布斯自由能
$\Delta_f G^\ominus$	标准生成吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{fus} G^\ominus$	标准熔化吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{mix} G$	体系的混合吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{mix} G_m$	体系的摩尔混合吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_f G^{\ominus*}$	摩尔组元标准生成吉布斯自由能, $kJ/(mol \text{ component})$
$\Delta_r G^{\ominus*}$	摩尔组元反应标准吉布斯自由能, $kJ/(mol \text{ component})$
$\Delta_{mix} G_m^E$	体系的超额摩尔混合吉布斯自由能, kJ/mol
$G_{i,m}$	组元 i 的偏摩尔吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{mix} G_{i,m}$	组元 i 的偏摩尔混合吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{mix} G_{i,m}^E$	组元 i 的超额偏摩尔混合吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_{sol} G_i^\ominus$	组元 i 的标准溶解吉布斯自由能, kJ/mol
$\Delta_r G^\ominus$	化学反应标准吉布斯自由能变化, kJ/mol
$\Delta_r G$	化学反应吉布斯自由能变化, kJ/mol
$\Delta_f H^\ominus$	标准生成焓, kJ/mol
$\Delta_f H_{298}^\ominus$	298K 时标准生成焓, kJ/mol
$\Delta_{fus} H^\ominus$	标准熔化焓, kJ/mol
$\Delta_{mix} H_m^E$	体系的超额摩尔混合焓, kJ/mol
$\Delta_{mix} H_{i,m}^E$	组元 i 的超额偏摩尔混合焓, kJ/mol
I	电流, A ; 离子强度
I_0	交换电流, A
j_0	交换电流密度, A/m^2

J	摩尔扩散流密度, 摩尔扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	V	体积, m^3
k	亨利常数;	$V_{\text{m}}(\text{B})$	物质 B 的摩尔体积
K	平衡常数; 平衡分配系数	$V_{\text{B}, \text{m}}$	物质 B 的偏摩尔体积
$K^{\ominus}$	标准平衡常数	W	功, J
K'	化学反应平衡值	$w[i]$	金属熔体中组元 i 的质量分数
k_{H}	亨利标准态时的亨利常数	$w(i)$	熔渣中组元 i 的质量分数
$k_{\%}$	$w[i] = 1\%$ 标准态时的亨利常数	x	物质的量分数 (摩尔分数)
M	摩尔质量, kg/mol , $1\text{M} = 10^{-3}M_{\text{r}}$	x_{B}	物质 B 的摩尔分数
M_{r}	相对分子质量	x_i^0	$w[i]_{\%} = 1$ 对应的摩尔分数
m	质量, kg; 质量摩尔浓度, mol/kg	z	反应得失电子数或离子价数; 配位数; 溶液中原子平均最近邻配位数; 电极反应中电子的计量系数
M_{B}	物质 B 的摩尔质量, kg/mol	α	线膨胀系数; 体积膨胀系数; 转化率; 解理度; 过饱和度; 阿尔法函数
n	物质的量, mol	β	体积压缩系数
N	粒子个数; 体系中分子数	γ	拉乌尔活度系数; 表面张力
p	蒸气压; 压力, Pa	γ^0	稀溶液中溶质的拉乌尔活度系数
P	功率, W; 点阵中原子占位概率	γ_i^j	$w[i] = 1\%$ 标准态时, j 对 i 的二阶活度相互作用系数
$p^{\ominus}$	标准压力, 0.1MPa (101.325kPa)	$\gamma_i^{j,k}$	$w[i] = 1\%$ 标准态时, j 、 k 对 i 的二阶交叉活度相互作用系数
p_i^*	纯组元 i 的饱和蒸气压, Pa	$\gamma_{\pm}$	平均活度系数
Q	实际条件下参与反应物质的活度比或压力比; 电量, C; 热量, J	δ	非状态函数的微小变化量; 边界层厚度, m; 稳定化能, J
r	内阻, Ω ; 半径, m	Δ	状态函数变化量
R	电阻, Ω ; 摩尔气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	ε_i^j	纯物质标准态时, j 对 i 的活度相互作用系数
S	面积, m^2 ; 熵; 化学物种数	η	超电势, V; 黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; 有序度
S^*	有效面积	κ	电导率, S/m ; 平均表面曲率; 压缩系数
$\Delta_{\text{f}}S^{\ominus}$	标准生成熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	λ	波长
$S_{298}^{\ominus}$	298K 时标准绝对熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	λ_{ij}	组元 i 和 j 相互作用参数
$\Delta_{\text{fus}}S^{\ominus}$	标准熔化熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	Λ_{m}	摩尔电导, $\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$
$\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}^{\text{E}}$	体系的超额摩尔混合熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	μ	化学势, J/mol
$\Delta_{\text{mix}}S_{i, \text{m}}^{\text{E}}$	组元 i 的超额偏摩尔混合熵, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\mu^{\ominus}$	标准化学势, J/mol
t	时间, s; 离子迁移数; 摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$	μ_i^*	纯物质 i 的化学势, J/mol
T	热力学温度, K	ν_{B}	参与反应物质 B 的化学计量数
$T_{\text{M}, i}^*$	纯组元 i 的熔点, K		
$T_{\text{b}, i}^*$	纯组元 i 的沸点, K		
T_{tr}	相变温度, K		
U	电压, V; 内能, kJ; 晶格能, kJ		
ν	化学反应速率; 泊松比		

π	相数
ξ	反应进度, mol
$\dot{\xi}$	化学反应速率, mol/s
ρ	密度, kg/m^3 ; 电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$
ρ_i^j	纯物质标准态时, j 对 i 的二阶活度相互作用系数
$\rho_i^{j,k}$	纯物质标准态时, j 、 k 对 i 的二阶交叉活度作用系数
φ	电极电势, V; 体积分数
$\varphi^\ominus$	标准电极电势, V
σ	表面能
σ_{tw}	孪晶界面能
χ	短程有序修正因子
Ω	微观状态数; 系统状态的热力学概率
Ω_{ij}	原子间相互作用参数
ϵ	键能 (键焓)

2 上下标

aq	水溶液
abs	绝对的
b	沸腾
c	临界, 化学
ch	化学
cr	晶体
dil	膨胀; 稀释
dis(或 d)	解离
E	超额
eq	平衡
exp	实验的
f	生成
fr	凝固
fus	熔化
g	气态
id	理想
i	溶液中的某组元
in	充电; 嵌入
l	液态, 液相
m	摩尔

M	熔化
mic	微裂纹
mix	混合
mol	摩尔
out	放电, 脱出
r	化学反应
re	实际
red	氧化还原
reg	正规溶液
s	固态, 固相
sat	饱和
shr	切变
sl	熔渣
st	钢水
sln	溶液
sol	溶解
ss	固溶体
str	应变
sur	表面
sub	升华
ter	三元
tr	相变
tot	总的
tw	孪晶
vap	蒸发
$\ominus$	标准态
*	纯物质
∞	无限稀薄; 时间为无穷大
Π	连乘号
Σ	加和号
$\pm$	离子平均
+	阳离子; 正电荷
-	阴离子; 负电荷

3 常数

e	一个质子电荷的电量, $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$
π	圆周率 3.14159265359, 近似为: 3.14
ln10	2.302585, 近似为: 2.303

目 录

绪论	1
1 反应焓的计算方法及应用	3
1.1 焓变计算方法	3
1.1.1 物理热的计算	4
1.1.2 化学反应焓的计算	5
1.2 其他方法计算化合物的标准生成焓	11
1.2.1 利用溶解焓计算化合物的标准生成焓	11
1.2.2 利用电池电动势计算化合物的标准生成焓	12
1.2.3 利用离子标准生成焓计算化合物的标准生成焓	12
1.2.4 利用平衡常数与温度的关系计算反应生成物的标准生成焓	13
1.3 热容和标准生成焓的近似计算	14
1.3.1 热容 C_p 和 C_v 的近似计算	14
1.3.2 无机化合物标准生成焓的近似计算	17
1.4 热化学在冶金和材料制备过程中的应用实例	20
1.4.1 理论热平衡计算最高反应温度 (理论温度)	20
1.4.2 炼钢过程中元素氧化发热能力计算	23
1.4.3 热化学计算用于提取冶金工艺的建立与选择	24
1.4.4 Al-TiO ₂ -C-ZrO ₂ (nm) 体系燃烧合成刀具材料的绝热温度计算	30
本章例题	32
习题	36
2 标准吉布斯自由能计算及其在冶金和材料制备过程中的应用	37
2.1 标准吉布斯自由能变化的计算	37
2.1.1 定积分法计算标准吉布斯自由能 ΔG° ——焦姆金-施瓦尔兹曼方程	38
2.1.2 不定积分法计算标准吉布斯自由能 ΔG° ——吉布斯-亥姆霍兹方程	42
2.2 标准吉布斯自由能变化与温度的关系式	44
2.2.1 ΔG° 与温度 T 关系的多项式	44
2.2.2 ΔG° 与温度 T 关系的近似式	47
2.3 标准吉布斯自由能的估算方法	55
2.3.1 固态物质标准熵的估算方法	55
2.3.2 液态物质标准熵的估算方法	58
2.3.3 气态物质标准熵的近似计算方法	58

2.4 运用 $\Delta_r G^\ominus$ 时应注意的几个问题	60
2.4.1 用 $\Delta_r G^\ominus$ 判断化学反应方向的数值界限	60
2.4.2 $\Delta_r G^\ominus$ 与平衡问题	60
2.4.3 $\Delta_r G^\ominus$ 与逐级还原 (或逐级氧化) 规则	61
2.4.4 $\Delta_r G^\ominus$ 判断化学反应方向的局限性	61
2.5 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 在冶金和材料制备过程中的应用	62
2.5.1 高炉冶炼中元素还原的热力学分析	62
2.5.2 共生矿综合利用的热力学分析	64
2.5.3 坩埚反应与坩埚选择的热力学分析	73
2.5.4 氮化硅陶瓷材料的热力学稳定性分析	76
2.5.5 锆刚玉莫来石/氮化硼复合材料制备的热力学分析	80
本章例题	80
习题	82
3 热力学参数状态图及其应用	84
3.1 热力学参数状态图的种类	84
3.1.1 化合物 (或化学反应) 标准吉布斯自由能与温度的关系图	85
3.1.2 化学反应吉布斯自由能对温度图 (又称波贝克斯-埃林汉图)	98
3.1.3 化学反应吉布斯自由能 $\Delta_r G - RT \ln J$ 图 (又称极图)	100
3.1.4 化学反应的平衡常数-温度图 ($\lg K^\ominus - \frac{1}{T}$ 图)	102
3.1.5 化学反应的 $\lg K^\ominus - \lg \frac{p_{O_2}}{p^\ominus}$ 图	104
3.1.6 硫化物焙烧反应的优势区图 ($\lg \frac{p_{SO_2}}{p^\ominus} - \lg \frac{p_{O_2}}{p^\ominus}$ 图)	106
3.1.7 氧势-硫势图 ($\lg \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} - \lg \frac{p_{S_2}}{p^\ominus}$ 图)	110
3.1.8 电化学反应的电势 E -pH 图	114
3.2 热力学参数状态图的绘制	117
3.2.1 绘制热力学参数状态图的原理	117
3.2.2 热力学参数状态图绘制的方法	119
3.3 热力学参数状态图应用实例	121
3.3.1 直接利用热力学参数状态图分析汝窑天青釉呈色机理	122
3.3.2 利用热力学参数状态图结合相图选择 SO_2 传感器的固体电解质和 参比电极材料	123
3.3.3 利用热力学参数状态图的叠加分析复杂铜矿选择性氧化焙烧使铜、 铁分离的热力学条件	125
3.3.4 利用热力学参数状态图对制备 Si_3N_4 超细粉的热力学进行分析	127
3.3.5 利用多元热力学参数状态图对合成新型复合材料刚玉莫来石/ ZrB_2 的	

可行性分析	128
本章例题	129
习题	132
4 溶液（固溶体）热力学	133
4.1 理想溶液	133
4.1.1 冶金和材料制备过程中遇到的理想溶液	134
4.1.2 理想溶液的依数性及其在冶金和材料中的应用	135
4.2 冶金和材料制备过程中常见的真实溶液	141
4.2.1 活度的热力学定义和标准态	141
4.2.2 活度的测量方法	152
4.2.3 活度的相互作用系数	157
4.3 金属溶液（含固溶体）模型及其应用	165
4.3.1 理想溶液模型	165
4.3.2 正规溶液模型	166
4.3.3 溶液的准化学模型	172
4.4 熔渣（适用于熔融玻璃）模型及活度计算	175
4.4.1 焦姆金完全离子溶液理论	175
4.4.2 熔渣的马森模型	179
4.5 活度计算与应用实例——稀土处理钢液的热力学计算与分析	182
本章例题	187
习题	191
5 相图分析与计算	193
5.1 二元相图概述	193
5.1.1 简单低共熔（共晶）型二元系	194
5.1.2 含有中间化合物型二元系	196
5.1.3 含固溶体型二元系	198
5.1.4 液态部分互溶——形成偏晶（又称偏熔）型二元系	202
5.2 三元相图的基本类型	204
5.2.1 共熔（共晶）型三元系	205
5.2.2 生成化合物的三元系	206
5.2.3 完全互溶型三元系	208
5.2.4 有液相分层的三元系	209
5.3 三元相图分析方法及基本规则的运用	210
5.3.1 三元系内任意一点成分的确定方法	210
5.3.2 确定三元系混合物的组成方法	211
5.3.3 确定相界线上温度变化的方向	212
5.3.4 判断相界线的性质	213

5.3.5 划分二次体系规则	214
5.3.6 零变点的判定	214
5.4 相图的构筑与判定	215
5.4.1 相图构筑的基本原则	215
5.4.2 相图正误判定	218
5.5 相图计算原理与方法	237
5.5.1 二元相图计算	237
5.5.2 三元相图计算简介	247
5.6 相图应用实例	257
5.6.1 利用二元相图分析钇铁石榴石 ($Y_3Fe_5O_{12}$) 单晶制备	257
5.6.2 依据相图选择高炉渣利用的科研技术路线	258
5.6.3 利用相图分析高温陶瓷赛隆的合成条件	260
5.6.4 利用相图选择氧气顶吹转炉造渣路线	262
5.7 活度计算及由相图提取热力学参数	264
5.7.1 由二元相图提取活度	264
5.7.2 三元系各组元活度的计算	280
本章例题	292
习题	297
6 相变热力学	309
6.1 一级和二级相变	309
6.1.1 一级相变	309
6.1.2 二级相变	310
6.2 稳定相与亚稳相	313
6.2.1 新相生成热力学	313
6.2.2 亚稳相生成热力学	316
6.2.3 亚稳相的溶解度定律	317
6.3 凝固热力学	318
6.3.1 固相表面曲率对熔点的影响	318
6.3.2 压力对凝固过程的影响	319
6.4 失稳 (Spinodal) 分解 (调幅分解) 热力学	320
6.4.1 二元系失稳分解 (调幅分解) 热力学条件	320
6.4.2 三元系失稳分解 (调幅分解) 热力学条件	324
6.5 马氏体相变热力学	326
6.5.1 马氏体相变热力学概述	326
6.5.2 金属和陶瓷材料的马氏体相变	327
6.6 有序-无序转变热力学	330
6.6.1 有序-无序相变概述	330
6.6.2 有序-无序相变驱动力计算	332

本章例题	334
习题	336
7 电化学热力学基础	337
7.1 电化学体系	337
7.1.1 电化学体系及基本概念	337
7.1.2 电化学热力学	338
7.1.3 电化学热力学定律	342
7.1.4 电解质活度和活度系数	343
7.1.5 电动势和电池热力学	355
7.2 电化学热力学在热力学性质测定中的应用	374
7.2.1 气相平衡分压的测定	375
7.2.2 化合物标准生成吉布斯自由能的测定	376
7.2.3 合金与金属间化合物的活度测定	377
7.2.4 金属熔体中氧活度及第三组元对氧活度相互作用系数的测定	377
7.3 几种化学电池电极反应及相关热力学分析	378
7.3.1 镍-镉电池的电极反应与充放电过程	379
7.3.2 镍-金属氢化物电池的电极反应与充放电过程	380
7.3.3 锂离子电池的热力学原理	381
7.4 电化学热力学应用实例	388
7.4.1 测定二元氧化物的标准生成吉布斯自由能与温度关系	388
7.4.2 测定三元复合氧化物的标准生成吉布斯自由能	391
本章例题	394
习题	398
8 无机热化学数据库及其应用	400
8.1 无机热化学数据库简介	401
8.1.1 数据库	401
8.1.2 应用程序库	402
8.1.3 计算机操作系统	405
8.2 无机热化学数据库的应用	406
8.2.1 国内外主要无机热化学数据库	407
8.2.2 无机热化学数据库在冶金和材料制备领域的运用实例	408
本章例题	416
习题	418
9 冶金和材料热力学分析实例	419
9.1 热力学在冶金过程中的应用实例	419
9.1.1 选择性氧化(还原)理论在冶金过程中的应用	419

9.1.2 选择性还原——从红土镍矿中提取钴和镍	429
9.1.3 炼钢过程脱硫脱磷的热力学分析	432
9.1.4 铜铈吹炼热力学	440
9.1.5 氯化冶金原理	451
9.1.6 金属中夹杂物形成的热力学分析	459
9.2 热力学在材料制备过程中应用实例	467
9.2.1 资源高效利用热力学分析	467
9.2.2 陶瓷刀具和磨具材料 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-ZrO}_2$ (nm) 制备的热力学分析	478
9.2.3 Ti-ZrO_2 梯度功能材料制备热力学分析	487
9.2.4 汽车尾气传感材料制备的热力学	495
9.2.5 联氨还原化学镀镍热力学分析	502
本章例题	509
习题	515
附 录	516
附录1 单位转化表	516
附录2 常用常数表	517
附录3 键焓	517
附录4 离子半径	518
附录5 一些物质的熔点、熔化焓、沸点、蒸发焓、转变点、转变焓	519
附录6 某些物质的基本热力学数据	521
附录7 氧化物的标准吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$	529
附录8 1500K 以上氧化物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$	531
附录9 某些化合物的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G^\ominus (\text{kJ}) = A + BT$	533
附录10 不同元素溶于铁液生成 $w[i] = 1\%$ 溶液的标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$	535
附录11 溶于铁液中 1873K (1600℃) 时各元素的 e_i^j	537
附录12 不同元素溶于铜液生成 $w[i] = 1\%$ 溶液的标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$	539
附录13 Cu- i - j 系活度相互作用系数	540
附录14 标准电极电势	541
参考文献	554

绪 论

经典热力学是以实验总结出的热力学三个定律为基础逐渐发展起来的原理性的理论。回顾热力学发展史,对其做出了突出贡献的学者有:1840年,俄国科学院士赫斯(Гесс)根据能量守恒原理提出了焓的概念及其计算方式;1842年,英国科学家焦耳(Joule)提出了热功当量的转换与计算;1847年,德国科学家亥姆霍兹(Helmholtz)在赫斯和焦耳等研究成果的基础上,提出了热力学第一定律;在法国科学家卡诺(Carnot)和克拉贝龙(Clapeyron)研究热机的可逆循环过程,得到卡诺循环的结论后,1850年,德国物理学家克劳修斯(Clausius)和英国的开尔文(Kelvin)共同提出了热力学第二定律;1906年,能斯特(Nernst)提出了热力学第三定律;1901年,英国化学家亨利(Henry)和1885年法国化学家拉乌尔(Raoult)分别提出了稀溶液的基本定律,从而奠定了溶液的理论基础;1873年美国科学家吉布斯(Gibbs)和1887年荷兰化学家鲁泽布姆(Roozeboom)提出了相平衡和相律。直到1930年,德国科学家普朗克(Planck)系统总结了前人的研究工作,出版了热力学专著。这标志着热力学已经发展成为物理化学中重要的学科分支。

冶金和材料热力学是材料物理化学的一个重要组成部分。它是运用热力学的基本原理来研究冶金和材料制备过程中所发生的物理变化和化学反应宏观规律的科学。

冶金和材料热力学是以实验为基础发展起来的一门科学。它主要研究冶金和材料制备体系中反应进行的方向和限度,以及影响反应进行的各种因素,其目的在于控制反应向所需要的方向进行,从而探索新工艺、新流程、新方法和新产品,并改革旧的材料制备工艺,分析解决冶金和材料研制中的应用理论问题,为科研和生产服务。

冶金和材料热力学的任务有三:

第一,确定冶金和材料制备体系状态变化前后能量变化关系,诸如焓、熵及吉布斯自由能等热力学参数的变化。

第二,确定冶金和材料制备过程中各种反应进行的条件和方向。

第三,确定冶金和材料制备体系从一个状态到另一个状态时,过程进行的限度和影响变化大小程度的因素。标准平衡常数($K^\ominus$)是用来计算在一定条件下(如温度、压力恒定)反应能进行的限度和生成物的理论最高产量。

冶金和材料热力学与冶金和材料动力学是分析解决冶金和材料制备过程中化学反应问题的两个重要理论基础。冶金和材料热力学只研究化学反应的始末态,预言反应进行的可能性,并不涉及反应进行的途径和步骤,即不考虑冶金和材料制备过程中反应的时间和速度问题。关于制备过程中化学反应的时间和速度方面的内容,属于冶金和材料动力学研究的范畴,在此不赘述。

冶金和材料热力学与冶金和材料动力学两者研究内容不同,但它们是相辅相成、相互补充的。

冶金和材料热力学的发展,从1925年至今已有80多年的历史,按学科发展规律10~

20 年为一个发展周期，大致分为开拓期、发展期和深化期三个阶段。

1925~1948 年为开拓期。在此阶段，有十几篇公认为“划时代的文献”问世。这些论文对冶金和材料热力学的发展起到了开拓性的作用。其中，美国的著名学者奇普曼 (Chipman) 测定了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 三元系中组元的活度，为炼钢炉渣中各类反应的计算提供了重要参数；前苏联学者焦姆金和施瓦茨曼 (Тёмкин-Шварцман) 提出的熔渣完全离子溶液理论，不仅揭示了熔渣的本质，也为定量计算低 SiO_2 熔渣体系热力学参数提供了方法。

1948~1970 年为发展期。1948 年，法拉第协会在英国伦敦召开了第一届冶金物理化学学术会议，世界各国著名的物理化学专家都参加了这次会议。值得指出的是，对热力学和统计热力学做出了突出贡献的古根海姆 (Guggenheim) 也出席了讨论会。从此冶金和材料热力学进入了朝气蓬勃发展的新阶段。这一时期具有代表性的成果有：埃林汉-理查森 (Ellingham-Richardson) 图，它是提取冶金的理论基础；达肯 (Darken) 的三元系活度计算，这不仅是对冶金和材料热力学的重大贡献，也为经典热力学的发展做出了突出贡献。1950 年发表的吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程，使从已知一组元的活度求其他各组元活度有方法可依。此外，还有希尔德布兰德 (Hildebrand) 提出的正规溶液模型，古根海姆提出的准化学平衡模型等，为溶液热力学的发展奠定了理论基础。

1974 年以后为深化期。“固体电解质的应用”被誉为冶金和材料制备发展史上的三大发明之一。它开创了用固体电解质浓差电池系统地测量冶金和材料制备体系热力学参数的新纪元。此后，热力学数据评估和预测，相图计算，智能化冶金和材料热力学数据库、知识库、专家系统等相继出现，冶金和材料热力学进入了运用计算机技术和近代物理和化学测试方法深化研究的新阶段，进而出现了计算物理化学、材料物理化学等学科新分支。

综上所述，冶金和材料热力学的发展，指导了冶金和材料制备工艺的设计和实验；而制备工艺的发展，又向冶金和材料热力学提出了新课题。冶金和材料热力学与冶金和材料制备过程的发展是互为依靠、相互促进、共同发展的。

本章学习要点

计算冶金和材料制备过程中的化学反应焓变，对掌握、控制过程中的变化，以及设计制备工艺有着实际意义。

本章核心问题是热化学。介绍了焓变、化合物标准生成焓的计算方法，热容和标准生成焓的近似计算方法，焓与温度关系，以及热化学在冶金和材料制备过程中的一些应用实例。通过计算例题和应用实例，帮助学生掌握焓变的各种计算方法和技巧，引导学生学会在科学实验中运用它们解决遇到的问题。

研究化学反应、溶液生成、物态变化（晶体转变、熔化或蒸发等），以及其他物理和化学变化过程产生热效应的分支，称为热化学。冶金与材料制备过程化学反应焓的计算实际上是热化学的组成部分。

为方便处理热化学问题，热力学上把物质的焓定义为 $U + pV$ ，并用 H 表示（参见公式 1-1a）。其数值由体系的状态决定，具有能量的量纲，但没有确切的物理意义。定义中， U 是热力学能（内能），指体系内以原子和分子的动能（平动能、转动能和振动能）和位能以及电子和核的能量的形式存在的能量总和； pV 是压强与体积的乘积项。根据能量守恒和合理的近似（凝聚态中 pV 项的差可忽略），无论构成热力学能的各项的相对量各占多少比例，对某一状态某一给定量的物质，它们焓的总和保持恒定。因此，体系在等压下变化时放出或吸收的热等于其焓变。在研究冶金和材料制备的过程中，除核反应（已不属经典热力学范畴）外，不但需要在各种条件下（高温、高压、低温）精确地测定物质的焓数据，还必须计算过程的焓变。

冶金和材料制备反应的特点往往是高温、多相和过程复杂。为了获得高温，需依赖于物理热和化学热，以及电能和化学能转变为热能等。金属的提取和材料的制备过程的化学变化一般都伴随有吸热或放热现象。因此，为掌握、控制过程中的变化以及设计制备工艺，计算冶金和材料制备过程中的化学反应焓变，不仅有理论意义，更有实际意义。

1.1 焓变计算方法

由于人们不能确定体系热力学能的绝对值，因此也不能确定焓的绝对值。但通过在等压或等容条件下对过程热的测量，可以获得一系列重要的基础热数据（如热容、相变焓等）。有了这些热数据，才能计算过程的焓变，并应用其解决相关的热力学问题。

化学反应焓变是最基本的热力学参数,由它可以计算出化学反应的其他热力学参数。在提取冶金与材料制备过程中占有很重要的地位。除此以外,物态变化的焓变(相变焓)等在冶金与材料制备过程中也会经常遇到。

1.1.1 物理热的计算

通常纯物质的焓变计算,一要利用热容;二要应用相对焓。

1.1.1.1 利用定压热容计算纯物质的焓变

一定量的物质升高一度所吸收的热量,称为热容(C),单位为 J/K 或 kJ/K 。 1kg 物质的热容称为质量热容(比热容)(specific heat),单位是 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。 1mol 物质的热容,则称为摩尔热容,用 C_m 表示,单位是 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。若加上标“*”表示是纯物质(不是特别强调时,通常省略*)。对于成分不变的均相体系,在等压过程中的热容称为定压(等压)热容(C_p),在等容过程中的热容称为定容(等容)热容(C_v)。通常有关热容的数据表给出的是摩尔定压热容,符号中也省略了下标“m”,除特别强调外,行文中一般也省略“定压”二字。热容的计算式为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{此} \frac{\delta Q}{dT} \text{不是导数})$$

$$H = U + pV \quad (1-1a)$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-1b)$$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (dV = 0, \text{非体积功 } W' = 0) \quad (1-1c)$$

式中, H 为焓, J ; U 为热力学能(旧称内能), J ; p 为压力, Pa ; V 为体积, m^3 。

在等压下加热某物质,温度由 T_1 升高到 T_2 ,积分式(1-1a),即得到该物质加热过程中所吸收的物理热

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-2)$$

当物质在加热过程中发生相变时,必须考虑相变焓($\Delta_{tr}H$)。在等压条件下,纯物质的相变温度为恒定值。此外,相变前后同一物质的定压热容不同。因此,物理热的计算公式需在式(1-2)的基础上改写成

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_{tr}} C_{p(s)} dT + \Delta_{tr}H + \int_{T_{tr}}^{T_2} C'_{p(s)} dT \quad (1-3)$$

式中, T_{tr} 、 $\Delta_{tr}H$ 分别为纯物质的相变温度和相变焓; C_p 、 C'_p 分别为相变前后纯物质的定压热容。

一定量的物质在等温、等压下发生相变时与环境交换的热,称为相变焓。相变焓有:固态物质由一种晶型转变成另一种晶型,称为晶型转变焓(固相转化焓);固体变为液体,或液体变为固体,称为熔化焓或凝固焓,它们的数值相同,但符号相反;由液体变为气体,或气体变为液体,称为蒸发焓(气化焓) $\Delta_1^g H$ ($\Delta_l H$),或冷凝焓;由固体直接变成气体,或由气体直接变为固体,称为升华焓 $\Delta_1^g H$,或凝华焓。

由此可见,在等压条件下将固态的 1mol 纯物质,由室温加热经液体变为 TK 气体时,其全部热量的计算式为