

• 高职高专“十二五”规划教材 •



冶金物化原理

YEJIN WUHUA YUANLI

郑溪娟 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高职高专“十二五”规划教材

冶金物化原理

郑溪娟 主编



北京冶金工业出版社 2012年1月第1版 ISBN 978-7-5024-6205-3

冶金工业出版社
（京新出图证字1010号） 合同登记号：京新出图字1010号
2012年3月第1版 2012年3月第1次印刷
开本：787×1092mm 1/16 印张：2.875 页数：253

内 容 提 要

本书是根据冶金行业高职高专“十二五”规划和冶金技术专业“冶金物化原理教学大纲”的要求编写的技术基础课程教材。全书共分9章，主要内容包括气体，化学反应热量计算，化学反应进行的方向和判据，化学平衡，溶液，相平衡，冶金反应过程的动力学，金属熔体及炉渣的物理化学性质，氧化熔炼反应等，各章均附有习题。内容注重遵循深度适当的原则，着重阐述物理化学基本原理和方法，以及这些理论在冶金生产过程中的应用，从而培养学生分析问题和解决问题的能力。

本书可作为冶金技术专业教学用书，也可供冶金专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金物化原理/郑溪娟主编. —北京：冶金工业出版社，
2012.3

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-5849-2

I. ①治… II. ①郑… III. ①冶金—物理化学—理论—
高等职业教育—教材 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 020301 号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 戈 兰 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 王永欣 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5849-2

三河市双峰印刷装订有限公司印刷；冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销
2012 年 3 月第 1 版，2012 年 3 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；15.5 印张；371 千字；233 页

33.00 元

冶金工业出版社投稿电话：(010)64027932 投稿信箱：tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100010) 电话：(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前 言

本书是根据高等职业专科学校冶金工程、冶金技术专业的技术基础课“冶金物化原理”课程教学大纲的要求，并遵循“拓宽基础、强化能力、立足应用、够用为度”的原则编写的。

本书的主要内容包括冶金热力学、冶金反应动力学和金属熔体三部分，着重介绍了热力学的三大定律、溶液、相平衡、化学平衡和基本应用；冶金反应动力学的基础知识，冶金过程中脱硫、脱氧等反应的动力学和液-液双膜理论等；金属熔体介绍熔渣的结构、物理化学性质、氧化熔炼等。各章末均有习题，一是力求引导学生学会应用基本知识分析具体冶金生产过程中的问题，培养分析问题、解决问题的能力；二是便于教师根据教学时数和教学对象，灵活选择教学内容。

全书由郑溪娟担任主编，马贺利、陈丹、周欣、代利忠担任副主编。参加本书编写的有周欣（第1章）、赵岩（第2章）、郑溪娟（第3~5章）、陈丹（第6章）、代利忠（第7章）、马贺利（第8章）、彭可武（第9章）。在编写过程中编者结合教学实践，参阅并借鉴了多种版本的物理化学、冶金原理教材和部分专著及文献内容，在此特向上述著作及文献作者表示感谢。

辽宁科技学院马贺利教授审阅了全书内容，并提出了宝贵意见和建议，本书在编写的过程中还得到了辽宁科技学院领导和同仁的大力支持，在此一并向他们表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中有疏忽和不妥之处，诚请读者批评指正。

编 者

2011年12月

目 录

0 绪论	1
------------	---

第1篇 冶金热力学

1 气体	3
------------	---

1.1 理想气体状态方程式	3
1.1.1 气体分子运动论	3
1.1.2 气体实验定律	4
1.1.3 理想气体状态方程	5
1.2 理想混合气体的分压定律	6
1.2.1 分压定律	6
1.2.2 分体积定律	7
1.3 真实气体——范德华方程	8
1.3.1 真实气体的 p 、 V 、 T 行为	8
1.3.2 范德华方程	9
习题	10

2 化学反应热量计算	12
------------------	----

2.1 热力学研究的对象和目的	12
2.2 热力学基本概念	13
2.2.1 体系与环境	13
2.2.2 体系的性质、状态和状态函数	13
2.2.3 过程和途径	14
2.2.4 热和功	15
2.3 热力学第一定律及其应用	16
2.3.1 第一定律的表述	16
2.3.2 热力学能	16
2.3.3 第一定律的数学表达式	17
2.3.4 恒容热、恒压热及焓	17
2.3.5 热容	19
2.3.6 可逆过程与膨胀功	21
2.3.7 热力学第一定律的应用	23

2.4 热效应与盖斯定律	25
2.4.1 化学反应的计量方程和反应进度	25
2.4.2 化学反应热效应	25
2.4.3 盖斯定律	26
2.5 生成热与燃烧热	28
2.5.1 生成热	28
2.5.2 燃烧热	28
2.5.3 溶解热	29
2.6 化学反应热效应与温度的关系	30
2.6.1 基尔戈夫定律	30
2.6.2 应用基尔戈夫公式时需注意的问题	31
习题	32
3 化学反应进行的方向和判据	34
3.1 自发过程及热力学第二定律	34
3.1.1 自发过程的方向与限度	34
3.1.2 热力学第二定律	35
3.2 自发过程的判断依据	36
3.2.1 卡诺循环	36
3.2.2 熵及其导出	37
3.2.3 不可逆过程的热温商	39
3.2.4 孤立体系中自发过程的方向和限度	41
3.3 熵变的计算	41
3.3.1 简单的状态变化过程	42
3.3.2 p 、 V 、 T 都改变的过程	43
3.3.3 相变化的熵变	44
3.3.4 化学反应的熵变	45
3.4 熵的统计意义	45
3.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	47
3.5.1 亥姆霍兹自由能 (A)	47
3.5.2 吉布斯自由能 (G)	48
3.5.3 吉布斯自由能变化与亥姆霍兹自由能变化计算	49
3.6 热力学函数间的关系及克劳修斯-克莱贝龙方程	51
3.6.1 基本关系式	51
3.6.2 克劳修斯-克莱贝龙方程式	52
习题	55
4 化学平衡	56
4.1 化学反应的方向和限度	56

4.1.1 化学反应的限度	56
4.1.2 质量作用定律	57
4.1.3 平衡常数的其他表示式	58
4.2 多相反应的平衡常数	60
4.2.1 化学反应等温方程式	60
4.2.2 多相反应的平衡常数、分解压	61
4.3 温度对平衡常数的影响	62
4.3.1 等压方程式——平衡常数与温度的关系	62
4.3.2 等压方程式的积分式	62
4.3.3 标准生成吉布斯自由能	63
4.3.4 热力学第三定律	64
4.3.5 绝对熵	64
4.3.6 熵法求 ΔG_m° 、平衡常数 K	65
4.4 化合物的热分解	66
4.4.1 分解压的热力学意义	66
4.4.2 分解压的影响因素	67
4.4.3 氧化物的分解	68
4.5 标准生成吉布斯自由能与温度关系图	71
4.5.1 氧化物的氧势	71
4.5.2 氧势图	71
4.5.3 氧势图的应用	73
4.6 冶金过程燃烧反应	74
4.6.1 C、CO、H ₂ 与 O ₂ 的反应	75
4.6.2 水煤气反应	76
4.6.3 固体碳的气化反应	76
4.6.4 固体碳和水蒸气的反应	78
4.7 气体还原剂还原氧化铁的反应	78
4.7.1 氧化物的还原热力学条件	78
4.7.2 CO 和 H ₂ 还原氧化物的热力学	79
4.7.3 CO 还原氧化铁的反应	81
4.7.4 H ₂ 还原氧化铁的反应	82
4.8 固体碳还原氧化物的还原反应	83
4.8.1 固体碳直接还原氧化物的热力学	83
4.8.2 固体碳直接还原氧化铁的反应	84
习题	86
5 溶液	87
5.1 溶液浓度的表示方法及其换算	87
5.1.1 溶液的概念	87

5.1.2 溶液浓度的表示方法及其相互转换关系式	88
5.2 偏摩尔量	89
5.2.1 偏摩尔量的定义	90
5.2.2 偏摩尔量的集合公式	90
5.3 化学势	91
5.3.1 化学势	91
5.3.2 化学势在多相平衡中的应用	92
5.3.3 化学势在化学平衡中的应用	93
5.3.4 理想气体的化学势	93
5.4 溶液的饱和蒸气压	94
5.4.1 纯物质的饱和蒸气压	94
5.4.2 拉乌尔定律	94
5.4.3 亨利定律	96
5.4.4 稀溶液各组元的化学势	97
5.5 稀溶液的依数性	98
5.5.1 沸点的升高	98
5.5.2 凝固点的下降	99
5.6 分配定律	101
5.6.1 分配定律	101
5.6.2 萃取	103
5.7 理想液态混合物	104
5.7.1 理想液态混合物的定义	104
5.7.2 形成理想液态混合物时热力学性质的变化	105
5.8 活度和标准状态	106
5.8.1 实际溶液对理想液态混合物的偏差	106
5.8.2 活度	108
5.8.3 活度的标准状态	109
5.8.4 活度标准状态的选择与转换	112
习题	113
6 相平衡	115
6.1 引言	115
6.1.1 基本概念	115
6.1.2 相律公式	117
6.2 单元系相图	118
6.3 生成简单共晶的二元系	119
6.3.1 热分析法绘制相图	119
6.3.2 Cd-Bi 系相图	121
6.3.3 杠杆规则	122

6.4 生成化合物的二元系	123
6.4.1 生成稳定化合物的二元系	123
6.4.2 生成不稳定化合物的二元系	124
6.5 有固溶体生成的固-液系统	125
6.5.1 固态部分互溶的二元系	125
6.5.2 固态完全互溶的二元系	126
6.6 液态部分互溶的二元系	128
6.7 钢铁冶金的主要二元渣系相图	129
6.7.1 CaO-SiO ₂ 系相图	129
6.7.2 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系相图	131
6.7.3 CaO-Al ₂ O ₃ 系相图	131
6.8 三元系相图的组成表示法	132
6.8.1 等含量规则	132
6.8.2 定比例规则	132
6.8.3 直线规则	133
6.8.4 重心规则	133
6.9 三元系相图的几种基本类型	133
6.9.1 简单共晶体三元系相图	133
6.9.2 具有稳定二元化合物的三元系相图	135
6.9.3 具有一个三元稳定化合物的三元系相图	136
习题	136

第2篇 冶金反应动力学

7 冶金反应过程的动力学	139
7.1 反应速率及测定方法	139
7.1.1 化学反应速率的表示方法	139
7.1.2 反应速率的实验测定方法	140
7.2 反应速率与浓度的关系	140
7.2.1 基元反应	140
7.2.2 质量作用定律	141
7.2.3 反应级数	141
7.2.4 一级反应	141
7.2.5 二级反应	143
7.2.6 零级反应	143
7.3 反应级数的测定	144
7.3.1 积分法	144
7.3.2 作图法	144

7.3.3 半衰期法	144
7.3.4 微分法	145
7.3.5 反应速率与温度的关系	145
7.4 物质移动的速率	147
7.4.1 多相反应的基本步骤	147
7.4.2 吸附化学反应的速率	147
7.4.3 物质移动速率	148
7.5 液-液相反应和气-固相反应的动力学模型	151
7.5.1 液-液相反应的动力学模型——双膜理论	152
7.5.2 气-固相反应的动力学模型	154
7.5.3 速率限制环节的确定	155
7.6 炼钢过程中的脱硫反应	156
7.6.1 硫在渣、钢中的存在形式	156
7.6.2 硫对钢质量的影响	156
7.6.3 脱硫反应	156
7.6.4 脱硫反应的传质动力学	158
7.7 氧化物的直接还原的动力学	159
7.7.1 固体氧化物直接还原反应机理	159
7.7.2 固体氧化物直接还原的速率式	160
7.7.3 熔渣中氧化物的直接还原	161
7.8 炼钢过程中锰、硅、磷反应的动力学	161
7.8.1 元素反应的速率式	161
7.8.2 锰的氧化	162
7.8.3 硅的氧化	163
7.8.4 磷的氧化	164
7.9 脱氧反应及其动力学	164
7.9.1 氧对钢质量的影响	164
7.9.2 脱氧的原理和分类	165
7.9.3 元素的脱氧能力	166
7.9.4 常用脱氧剂的特性	166
7.9.5 钢液脱氧过程的动力学	169
7.10 钢液脱碳反应的动力学	172
7.10.1 脱碳反应动力学分析	172
7.10.2 脱碳速率方程	172
7.10.3 CO 气泡新相产生条件、长大及排除	173
习题	175

第3篇 金属熔体

8 金属熔体及炉渣的物理化学性质	177
8.1 金属熔体的结构	177
8.1.1 离子晶体	178
8.1.2 原子晶体	178
8.1.3 分子晶体	178
8.1.4 金属晶体	178
8.1.5 金属熔体的结构	179
8.1.6 金属熔体的结构模型	179
8.2 液体铁合金的物理性质	180
8.2.1 密度	180
8.2.2 黏度	181
8.2.3 表面张力	183
8.3 炉渣的来源、成分及其作用	186
8.3.1 炉渣的来源和成分	186
8.3.2 炉渣在冶金过程中的作用	187
8.4 炉渣的结构	187
8.4.1 分子理论	187
8.4.2 离子理论	189
8.5 炉渣的碱度及氧化性	193
8.5.1 炉渣的碱度	193
8.5.2 炉渣的氧化性	194
8.6 炉渣的热力学性质——三元渣系组元的活度	196
8.6.1 CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 渣系的活度	196
8.6.2 CaO-SiO ₂ -FeO 渣系的活度	197
8.7 炉渣的黏度及熔化性	199
8.7.1 炉渣的黏度	199
8.7.2 炉渣的熔化性	200
8.8 炉渣的表面性质及导电性	201
8.8.1 表面性质	201
8.8.2 炉渣的导电性	203
习题	205
9 氧化熔炼反应	206
9.1 钢液中元素氧化精炼的热力学条件	206
9.1.1 氧化反应的类型	206

9.1.2 铁液中元素氧化的氧势图	207
9.1.3 元素氧化的热力学条件	209
9.2 钢液中锰及硅的氧化反应	210
9.2.1 硅的氧化反应	210
9.2.2 锰的氧化反应	210
9.3 钢液的脱磷	211
9.3.1 脱磷的热力学分析	212
9.3.2 钢液的还原法脱磷	214
9.4 钢液的脱碳	215
9.4.1 脱碳反应的热力学分析	215
9.4.2 碳氧乘积 m	216
9.4.3 碳氧化的热效应	217
习题	218
附表 1 各种能量单位之间的关系	220
附表 2 某些物质的基本热力学数据	220
附表 3 一些物质的熔点、熔化热、沸点、蒸发热、转变点、转变热	226
附表 4 某些反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta G^\ominus = A + BT$	227
附表 5 元素的相对原子质量表	231
参考文献	233

0 絮 论

金属元素占周期表中元素的 75%，它们表现的三大特征是具有光亮的金属光泽，极高的导热、导电性及良好的延展加工性。大多数金属在自然界中以氧化物状态存在于矿石中。矿石是各种氧化物（有时是碳酸盐、硫化物及其他化合物）的混合体。

从矿石提取金属或其化合物的生产过程称为提取冶金学或简称冶金学。由于在这些生产过程包括许多复杂的物理变化和化学变化，因此在解决这些问题时，必须要用到化学的基础知识，即大学化学为物理化学打基础，物理化学为冶金原理打基础，冶金原理为专业课打基础。也就是将大学化学、物理化学的基本原理用于冶金过程，解决实际问题。

研究冶金反应与研究其他化学反应一样，首先必须研究在给定条件下，反应进行的可能性、方向和限度；怎样创造条件使反应沿着预期的方向进行，达到预期的限度。也就是要研究冶金反应的热力学规律。

热力学只能预测反应的可能性，不回答实现这种可能性所需的时间，即不涉及反应速度问题；热力学只注意始末态，而不管中间经历的具体步骤，即不涉及反应机理问题、速度等，因此怎样创造条件加速反应的进行，就必须要研究冶金反应的动力学规律。

事物发展的根本原因在于事物的内部。要了解冶金反应的内在原因，必须从根本上研究参加反应各物质的结构。本书教学内容包括化学反应热量的计算、化学反应进行方向的判断、转化规律、溶液、氧化还原反应、相平衡、冶金反应过程的热力学、动力学、金属熔体和炉渣的结构和主要物理化学性质。

由于研究高温下的冶金反应有不少困难，特别是在动力学、熔渣结构理论方面，仍有不少见解不一致、属有争议的问题，甚至有些现象的本质还没有被人们所认识。这种情况自然也反映在本书中。

冶金物化原理是炼钢及铁合金专业的一门重要技术基础课。通过本课程的学习，学生可掌握合金熔炼的基本规律，并为学习电炉炼钢、转炉炼钢及铁合金等专业课打下理论基础。

(1) 气体分子不断地作不规则的运动，均匀分布在那个容器之中。

(2) 分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的（即在碰撞过程中没有能量损失）。倘若不是这样，碰撞后能撞击器壁的形式消失，则结果必然将使运动速度逐渐“冻结”，而不继续保持原来的运动状态。

气体分子之间的距离比较大，故它们间的引力很小，分子可以自由地运动起来。因此气体的基本特征是无固定性和压缩性。当气体受到任何压力时，所有的分子都向各个方向扩散，即使极少量的气体也能像风一样在一个很大的空间里流动。虽然气体分子被压缩，但其距离缩小，因此气体的体积变小，但其分子的大小却是不变的。所以气体都是被压缩的，此气体是既无固定的体积，又无固定的形状。

冶金热力学

1 气体

【本章学习要求】

- (1) 了解气体分子运动论，熟练掌握气体三大定律和理想气体状态方程的公式及其计算和应用，明确通用气体常数的确定方法。
- (2) 了解道尔顿分压定律和分体积定律，掌握分压定律和分体积定律的计算公式及应用。
- (3) 了解真实气体的 p 、 V 、 T 行为，掌握范德华方程及其应用，理解压力修正项和体积修正项的含义。

1.1 理想气体状态方程式

1.1.1 气体分子运动论

(1) 气体是大量分子的集合体。相对于分子与分子间的距离以及整个容器的体积来说，气体分子本身的体积是很小的，可忽略不计，因此常可以将气体分子当作质点来处理。

(2) 气体分子不断地作无规则的运动，均匀分布在整个容器之中。

(3) 分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的（即在碰撞前后总动量不损失。倘若不是这样，碰撞后能量能以热的形式散失，则结果必然将使运动减缓甚至“冻结”，而不能保持原来的稳定状态）。

气体分子之间的距离比较大，致使分子间的引力甚小，分子可以自由地高速运动。因此气体的基本特征是扩散性和压缩性。将气体放入任一容器，它的分子立即向各个方向扩散，即使极少量的气体，也能够均匀地充满一个很大的容器。压缩气体时，使气体分子间距离缩小，因此其体积变小。装在钢桶里的氧、氮、二氧化碳等气体都是被压缩了的。因此气体是既无固定的体积，又无固定的形状的一种聚集状态。温度和压力对于气体的体积

有着显著的影响。利用排水集气法很容易观察某些气体温度、压力和体积之间的关系。由此曾经发现了气体性质的一些经验定律。这些实验大都是在17世纪到19世纪初进行的。在化学史上，称之为“水槽时期”。这些气体定律，对于科学的研究和生产技术都有一定的重要意义。

1.1.2 气体实验定律

在标准状况（273K及100kPa）下，1mol任何气体所占的体积都是22.4L（即22.4dm³），这个体积称为气体的摩尔体积。但是在冶金生产和科学实验中，实际遇到的温度和压力往往不是273K和100kPa，因此研究一定量气体的温度、体积和压力的关系十分重要。这些关系已经被总结成一些实验定律，现分述如下。

1.1.2.1 波义耳（Boyle）定律

在温度不变时，一定量气体的体积（V）和它的压力（p）成反比

即 $V \propto \frac{1}{p}$ （在恒定温度下）

或 $p_1 V_1 = p_2 V_2$

(1-1)

1.1.2.2 查理（Charles）和盖-吕萨克（Gay-Lussac）定律

在压力不变时，一定量气体的体积（V）和它的热力学温度（T）成正比。

$V \propto T$ （在恒定压力下）

或 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

(1-2)

1.1.2.3 阿伏伽德罗（Avogadro）定律

在等温等压下，气体的体积（V）和气体的分子数成正比，也就是和气体的物质的量（n）成正比。

即 $V \propto n$ （当温度、压力一定时）

或 $\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$

(1-3)

表1-1中列出了某些气体在273K和100kPa时的摩尔体积的数据。

表1-1 某些气体在273K和100kPa时的摩尔体积

气 体	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
V/L · mol ⁻¹	22.425	22.405	22.394	22.264	22.084

从表1-1中数据可以看出，在273K和100kPa的标准状况下，难液化的气体如H₂、N₂、O₂等的摩尔体积都接近22.4L，只有容易液化的气体如CO₂和NH₃等的摩尔体积与22.4L相差比较大些。

1.1.3 理想气体状态方程

1.1.3.1 理想气体的 p - V - T 关系-状态方程式

将上述几条适用于理想气体的实验定律合并成一个方程式，叫做理想气体方程式，简称气体方程式。描述一定量理想气体在某一状态时 p - V - T 之间的关系。

根据三条定律，得：

$$V \propto \left(\frac{1}{p}\right)(T)(n)$$

如以 R 为比例常数，可以写成等式，得：

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式中， n 为气体的物质的量 (mol)， p 、 T 分别是气体的压力和绝对温度， V 就是 n 摩尔气体在压力 p 、温度 T 时的体积， R 是一个常数。显然，常数 R 的大小与 p 、 V 和 T 的数值无关。实验证明其值与气体的种类无关，故称为通用气体常数， $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

理想气体状态方程的另一种表达式为

$$pV_m = RT \quad (1-5)$$

式中， V_m 为气体的摩尔体积。与 V 的关系为

$$V = nV_m \quad (1-6)$$

由于热力学温度 T 和摄氏温度 t 不成正比关系，所以在式 1-4 和式 1-5 中的温度只能用热力学温度，不允许直接用摄氏温度代入。

将 $n = \frac{m}{M}$ 代入式 1-4 中，可得

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-7)$$

式 1-7 是理想气体 p - V - T 关系的又一种表达方式，式中， m 是气体的质量，单位为 kg； M 是气体的摩尔质量，单位为 kg/mol。

【例 1-1】 当温度为 15°C，压力为 253kPa 时，问在 200L 的容器中，能容纳多少摩尔的 CO 气体？

解：已知 $p = 253 \text{ kPa} = 253 \times 10^3 \text{ Pa}$ ； $V = 200 \text{ L} = 200 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$T = 273.15 + 15 = 288.15 \text{ K}$$

$$\text{所以 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{253 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-3}}{8.314 \times 288.15} = 21.12 \text{ mol}$$

【例 1-2】 16g 的氧气，在 278K 与 97.272kPa 的状态下，作为理想气体，应占体积多少升？

解：已知 $T = 278 \text{ K}$ ； $p = 97.272 \text{ kPa} = 97.272 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{16}{32} = 0.5 \text{ mol}$$