



北京市高等教育精品教材立项项目

# 冶金物理化学

张家芸 主编

YEJIN  
WULI HUAXUE

冶金工业出版社

北京市高等教育精品教材立项项目

# 冶金物理化学

张家芸 邢献然  
北京科技大学 宋波 郭兴敏 编  
项长祥

## 内 容 提 要

全书内容分为冶金热力学、冶金动力学和冶金电化学三篇。限于篇幅,计算冶金物理化学及材料物理化学的内容未独立成章,而是将有关的内容分散在第Ⅰ篇和第Ⅱ篇中介绍。本书在阐述基本理论的同时,还结合实例分析,启发学生的思路,力图为实际应用和后续课程的学习搭桥。各章都精选了一定量的例题和习题。

本书适用于冶金工程专业冶金物理化学课程的本科教学,还可作为材料、腐蚀、化工等专业的教学参考书,对冶金及材料领域的科技人员也有参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学/张家芸主编. —北京:冶金工业出版社,  
2004.9

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-3566-2

I. 冶… II. 张… III. 冶金—物理化学—高等学校—  
教学参考资料 IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 065943 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 宋 良 美术编辑 王耀忠

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 李玉山

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2004 年 9 月第 1 版,2004 年 9 月第 1 次印刷

185mm×230mm ; 22 印张; 487 千字; 338 页; 1—3000 册

39.00 元

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(100711) 电话:(010)65289081

(本社图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 2002 年北京市教育委员会精品教材建设规划编写的, 适用作冶金工程专业冶金物理化学课程的本科教学, 还可作为材料、腐蚀、化工等专业的教学参考书, 对冶金及材料科技人员也有参考价值。

传统的冶金学科限于金属材料制备的范围。然而, 随着工业的发展和科技的进步, 冶金学科与新兴学科的交叉, 又相继出现了生物冶金、微波冶金、等离子冶金等新领域。计算机技术的应用和普及, 推动了冶金工艺技术的进步及冶金软科学的产生和发展。这使得冶金学科所涵盖的领域不断扩大, 包括的内容也不断增加。现代冶金已经不单是生产金属产品的途径, 也是制备其他多类材料的途径。同时, 冶金物理化学已经不再局限于传统的冶金基础理论的范畴。到 20 世纪 70 年代, 出现了计算冶金物理化学及材料物理化学两个新的学科分支。冶金物理化学已经发展成为冶金及材料制备的理论基础。当前, 世界的科学技术进入飞速发展的新时期, 能源、环境和新材料成为世界科技发展的三大主题, 同时也是我国国民经济发展所面临的三大主题。新形势要求冶金材料工程与之相适应, 以节能、环保的方式和途径提供现代工农业、科技及国防建设所需的材料产品, 综合利用矿产资源和二次资源。这就要求我们掌握冶金物理化学理论, 并特别注意该理论在冶金及材料制备中的应用。

本书的编写以魏寿昆教授所编的《冶金过程热力学》、李文超教授主编的《冶金与材料物理化学》及韩其勇教授主编的《冶金过程动力学》为基础, 还参考了黄希祐教授所编的《钢铁冶金原理》、傅崇说教授主编的《有色冶金原理》等教材和专著。同时, 考虑到学科发展的现状, 还参考了近年来发表在国内外重要学术刊物上的一些冶金、材料物理化学文献, 结合近年来的教学实践和冶金工程专业冶金物理化学教学大纲的要求对内容进行了调整和增删。本书在阐述基本理论的同时, 还结

合实例分析,启发思路,力图为实际应用和为后续课程学习搭桥。本书各章都精选了一定的例题和习题,以巩固学生所学的知识。

全书共分3篇10章,第Ⅰ篇冶金热力学(第1章~第4章);第Ⅱ篇冶金动力学(第5章~第7章);第Ⅲ篇电化学(第8章~第10章)。由于本书的篇幅及本科生专业课程学时所限,计算冶金物理化学及材料物理化学的内容未编写成独立的篇章,而是将部分有关的内容分散在第Ⅰ篇和第Ⅱ篇中介绍。

本书第1章、第3章由邢献然教授编写,第2章、第4章由项长祥教授编写;第5章、第7章的第4节由张家芸教授编写,第6章、第7章第1~3节由宋波教授编写;第8章~第10章由郭兴敏教授编写;全书由张家芸任主编。

初稿完成后,承蒙东北大学车荫昌教授和北京科技大学李文超教授审阅,并提出很多宝贵意见和建议,在此表示衷心的感谢!

由于水平所限,书中有疏漏、不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2004年5月

# 本书所用符号

## 物理量符号、名称

$a$	活度; 塔菲尔公式常数项	$f_{\%}$	$w[i]=1\%$ 标准态时的亨利活度系数
$A$	指前因子	$f_i^j$	$j$ 组元对 $i$ 组元活度系数影响因子
$a_H$	亨利标准态时的亨利活度	$gef$	吉布斯自由能函数, $J/(K \cdot mol)$
$a_R$	拉乌尔活度	$Gr$	格拉晓夫数
$a_{\%}$	$w[i]=1\%$ 标准态时的亨利活度	$\Delta_i G^{\ominus}$	标准生成吉布斯自由能, $J/mol$
$b$	塔菲尔公式中斜率, $J/C$	$\Delta_{fus} G^{\ominus}$	标准熔化吉布斯自由能, $J/mol$
$c$	物质的量浓度, $mol/m^3$	$\Delta_{mix} G$	体系的混合吉布斯自由能, $J$
$c$	质量热容, 比热容, $J/(K \cdot kg)$	$\Delta_{mix} G_m$	体系的摩尔混合吉布斯自由能, $J/mol$
$c^b$	本体物质的量浓度, $mol/m^3$	$G_{i,m}$	组元 $i$ 的偏摩尔吉布斯自由能, $J/mol$
$c^{\circ}$	界面物质的量浓度, $mol/m^3$	$\Delta_{mix} G_{i,m}$	组元 $i$ 的偏摩尔混合吉布斯自由能, $J/mol$
$c_e^{\circ}$	界面上平衡的物质质量浓度, $mol/m^3$	$\Delta_{mix} G_m^E$	体系的过剩摩尔混合吉布斯自由能, $J/mol$
$c_p$	质量定压热容, $J \cdot (K \cdot kg)$	$\Delta_{mix} G_{i,m}^E$	组元 $i$ 的过剩偏摩尔混合吉布斯自由能, $J/mol$
$C_p$	定压热容, $J/K$	$\Delta_{sol} G_i^{\ominus}$	组元 $i$ 的标准溶解吉布斯自由能, $J/mol$
$C_{p,m}$	摩尔定压热容, $J \cdot (K \cdot mol)$	$\Delta_r G^{\ominus}$	化学反应标准吉布斯自由能变化, $J/mol$
$d$	距离; 直径, $m$	$\Delta_r G$	化学反应吉布斯自由能变化, $J/mol$
$D$	扩散系数, $m^2/s$	$h$	普朗克常数, $6.62620 \times 10^{-34} J \cdot s$
$D_0$	扩散的指前因子, $m^2/s$	$\Delta_f H^{\ominus}$	标准生成焓, $J/mol$
$D_i$	$i$ 组元扩散系数, $m^2/s$	$\Delta_f H_{298}^{\ominus}$	298K 时标准生成焓, $J/mol$
$\tilde{D}$	互扩散系数, $m^2/s$	$\Delta_{fus} H^{\ominus}$	标准熔化焓, $J/mol$
$e$	一个质子电荷的电荷, $1.602 \times 10^{-19} C$	$\Delta_{mix} H_m^E$	体系的过剩摩尔混合焓, $J/mol$
$e^-$	电子	$\Delta_{mix} H_{i,m}^E$	组元 $i$ 的过剩偏摩尔混合焓, $J/mol$
$E$	电动势, $V$ ; 活化能, $J/mol$	$I$	电流强度, $A$ ; 离子强度
$E_a$	阿累尼乌斯活化能, $J/mol$	$I_a$	氧化反应电流, $A$
$E_D$	扩散活化能, $J/mol$	$I_c$	还原反应电流, $A$
$erf$	误差函数	$I_0$	交换电流, $A$
$e_i^j$	$w[i]=1\%$ 标准态时, $j$ 对 $i$ 的活度相互作用系数	$j$	电流密度, $A/m^2$
$F$	法拉第常数, $96500 C/mol$		
$f$	亨利活度系数		
$f_H$	亨利标准态时的亨利活度系数		

$j_a$	氧化反应电流密度, A/m <sup>2</sup>	$\Delta_{\text{fus}} S^\ominus$	标准熔化熵, J/(K · mol)
$j_c$	还原反应电流密度, A/m <sup>2</sup>	$\Delta_{\text{mix}} S_m^E$	体系的过剩摩尔混合熵, J/(K · mol)
$j_0$	交换电流密度, A/m <sup>2</sup>	$\Delta_{\text{mix}} S_{i,m}^E$	组元 $i$ 的过剩偏摩尔混合熵, J/(K · mol)
$j_d$	扩散电流密度, A/m <sup>2</sup>	$t$	时间, s; 离子迁移数
$j_{\text{净}}$	净反应的电流密度, A/m <sup>2</sup>	$T$	热力学温度, K
$J$	摩尔扩散流密度, 摩尔扩散通量, mol/(m <sup>2</sup> · s)	$T_{i,i}^\circ$	纯组元 $i$ 的熔点, K
$k$	亨利常数; 反应速率常数	$u$	离子淌度, m <sup>2</sup> /(V · s); 流体的线速度, m/s
$k_B$	玻耳兹曼常数, 1.38062 × 10 <sup>-23</sup> J/K	$U$	电压, V
$K^\ominus$	标准平衡常数	$v$	化学反应速率
$K'$	化学反应平衡值	$V$	体积, m <sup>3</sup>
$k_d$	传质系数, m/s	$W$	功, J
$k_H$	亨利标准态时的亨利常数	$w[i]$	金属熔体中组元 $i$ 的质量分数浓度
$k_{\%}$	$w[i]=1\%$ 标准态时的亨利常数	$w(i)$	熔渣中组元 $i$ 的质量分数浓度
$m$	质量, kg; 质量摩尔浓度, mol/kg	$x$	摩尔分数
$M_B$	物质 B 的摩尔质量, kg/mol	$x_i^0$	$w[i]_{\%}=1$ 对应的摩尔分数
$n$	物质的量, mol	$z$	反应得失电子数或离子价数
$N$	粒子个数	$\alpha$	阿法函数
$N_A$	阿伏伽德罗常数, 6.022 × 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	$\alpha_a$	氧化反应的电子传递系数
$Nu$	努塞尔数	$\alpha_c$	还原反应的电子传递系数
$p$	蒸气压, Pa	$\gamma$	拉乌尔活度系数
$P$	功率, W	$\gamma^0$	稀溶液中溶质的拉乌尔活度系数
$p^\ominus$	标准压力, 100kPa	$\gamma_j^1$	$w[i]=1\%$ 标准态时, $j$ 对 $i$ 的二阶活度相互作用系数
$p_i^*$	纯组元 $i$ 的饱和蒸气压, Pa	$\gamma_j^{i,k}$	$w[i]=1\%$ 标准态时, $j, k$ 对 $i$ 的二阶交叉活度相互作用系数
$Pr$	普朗特数	$\gamma_{\pm}$	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	$\delta$	边界层厚度, m
$Q$	电量, C; 热量, J	$\delta_C$	浓度; 扩散边界层厚度, m
$r$	内阻, $\Omega$ ; 半径, m	$\delta_O$	氧化态物质扩散边界层厚度, m
$R$	电阻, $\Omega$ ; $R$ 摩尔气体常数, 8.314 J/(K · mol)	$\delta_R$	还原态物质扩散层厚度, m
$S$	面积, m <sup>2</sup>	$\delta_T$	热边界层厚度, m
$t$	时间, s; 离子迁移数	$\delta_u$	速度边界层厚度, m
$T$	温度, K	$\epsilon$	效率, %
$Sc$	施密特数	$\epsilon_i^*$	纯物质标准态时, $j$ 对 $i$ 的活度相互作用系数
$\Delta_f S^\ominus$	标准生成熵, J/(K · mol)	$\eta$	过电势, V; 黏度, Pa · s
$S_{298}^\ominus$	298K 时标准绝对熵, J/(K · mol)		
$Sh$	舍伍德数		

$\kappa$	电导率, S/m	$\rho_i^j$	纯物质标准态时, $j$ 对 $i$ 的二阶活度相 相互作用系数
$\Delta$	光学碱度	$\rho_i^{j,k}$	纯物质标准态时, $j, k$ 对 $i$ 的二阶交叉 活度作用系数
$\Delta_m$	摩尔电导, $S \cdot m^2/mol$	$\phi$	电极内电势, V
$\mu$	化学势, $J/mol^{-1}$	$\varphi$	电极电势, V; 体积分数
$\mu^\ominus$	标准化学势, $J/mol$	$\varphi_e$	平衡电极电势, V
$\mu_i^\ominus$	纯物质 $i$ 的化学势, $J/mol$	$\varphi_e^\ominus$	标准平衡电极电势, V
$\bar{\mu}$	电化学势, $J/mol$	$\varphi_{1/2}$	半波电势, V
$\nu_B$	参与反应物质 B 的化学计量数	$\chi$	表面电势, V
$\xi$	反应进度, mol;	$\psi$	外电势, V
$\dot{\xi}$	化学反应速率, mol/s		
$\rho$	密度, $kg/m^3$ ; 电阻率, $\Omega \cdot m$		

上下标

a	阳极, 氧化	m	摩尔
aq	水溶液	Ox	氧化态
b	沸腾	r	反应
c	阴极, 还原	Red	还原态
E	过剩	sat	饱和
eq	平衡	scr	废钢
eff	有效	sl	炉渣
f	生成	st	钢水
fr	耐火材料	tr	相变
fus	熔化	vap	蒸发
g	气态	ter	三元
l	液态	$\ominus$	标准态
s	固态	*	纯物质
$i$	溶液中的某组元		



# 目 录

本书所用符号 .....	VII
绪论 .....	1

## I 冶金热力学

<b>1 冶金反应焓变及标准自由能变化计算</b> .....	5
1.1 焓变计算方法 .....	5
1.2 热化学在冶金过程中的应用实例 .....	13
1.3 集成热化学数据库(ITD) .....	17
1.4 标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\ominus$ 的计算及其应用 .....	20
1.5 埃林汉(Ellingham)图及其应用 .....	26
<b>2 真实溶液</b> .....	35
2.1 活度与活度系数 .....	35
2.2 二元系中组元活度的实验测定与计算 .....	50
2.3 二元正规溶液模型 .....	59
2.4 熔渣的化学性质及组元活度计算 .....	64
<b>3 相图</b> .....	88
3.1 二元相图小结 .....	88
3.2 三元系相图 .....	95
3.3 相图的若干基本规则及相图正误的判定 .....	108
<b>4 热力学在冶金中应用实例</b> .....	117
4.1 选择性氧化——奥氏体不锈钢的去碳保铬及含钒铁水 吹炼的去钒保碳 .....	117

4.2 选择性还原——从红土矿中提取钴和镍 .....	123
4.3 炉渣脱硫脱磷的热力学分析 .....	127
4.4 氯化冶金热力学 .....	134

## II 冶金动力学

<b>5 化学反应动力学</b> .....	<b>144</b>
5.1 化学反应速率及反应级数 .....	144
5.2 几种典型复合反应的动力学分析 .....	149
5.3 反应速率与温度的关系 .....	154
5.4 有效碰撞理论及过渡态理论 .....	156
5.5 链反应 .....	161
<b>6 扩散及相际传质</b> .....	<b>166</b>
6.1 扩散定律 .....	166
6.2 液体和气体中的扩散 .....	174
6.3 互扩散和本征扩散 .....	182
6.4 相际传质 .....	187
<b>7 多相反应动力学</b> .....	<b>198</b>
7.1 气/固反应动力学 .....	198
7.2 气/液反应动力学 .....	214
7.3 液/液反应动力学 .....	226
7.4 固/液反应动力学 .....	233

## III 冶金电化学

<b>8 电化学概论及电解质</b> .....	<b>240</b>
8.1 电化学的研究对象 .....	240
8.2 电化学的发展简史 .....	242
8.3 电解质溶液及其性质 .....	242

9 电化学热力学与动力学 .....	250
9.1 电极电势 .....	250
9.2 电极反应 .....	251
9.3 平衡电极电势 .....	255
9.4 电极过程动力学 .....	261
10 电化学在冶金及相关领域的应用 .....	272
10.1 化学电源 .....	272
10.2 金属的电解提取与精炼 .....	282
10.3 化学传感器 .....	288
10.4 金属腐蚀与防护 .....	292
10.5 电化学研究中的常用实验方法 .....	297
附录 .....	307
附录 1 单位转换和有用常数表 .....	307
附录 2 一些物质的熔点、熔化焓、沸点、蒸发焓、转变点、转变焓 .....	308
附录 3 氧化物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ .....	309
附录 4 氧化物标准吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ .....	312
附录 5 某些反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G^\ominus (J) = A + BT$ .....	315
附录 6 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 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$ .....	317
附录 7 溶于铁液中 $1600^\circ\text{C}$ 时各元素的 $e_i^f$ .....	318
附录 8 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 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$ .....	321
附录 9 Cu- $i$ - $j$ 系活度相互作用系数 .....	322
附录 10 某些物质的基本热力学数据 .....	323
附录 11 铁系液态金属液中组元自扩散系数 .....	329
附录 12 非铁二元系金属液中自扩散系数 .....	332
附录 13 非金属液中的扩散系数 .....	334
附录 14 非铁合金液中组元的互扩散系数 .....	334
附录 15 熔渣、熔硫中组元的扩散系数 .....	335
参考文献 .....	336

# 绪 论

冶金物理化学应用物理化学的方法研究冶金及材料制备过程,是以实验为基础发展起来的学科,是冶金及材料制备的理论基础,是冶金及材料学科的一个重要分支。

人类在古代就先后掌握了炼铜术和冶铁术。但是,直至 20 世纪上半叶冶金物理化学成为一个独立的分支学科,冶金才从一门技艺发展成为一门科学。科技的进步、计算机技术的应用与发展以及与其他学科的交叉结合,使得冶金物理化学的研究领域不断扩大和内容不断丰富。目前,已包括冶金热力学(包括熔体理论)、冶金动力学与反应工程学、冶金及能源电化学、材料物理化学、计算冶金物理化学等分支。

冶金热力学研究反应的方向和限度,以及影响反应进行的各种因素,以期控制反应,使其向所需的方向进行,从而探索新工艺、新流程、新方法和新产品。应用冶金热力学可以确定冶金体系状态变化前后焓、熵及吉布斯自由能等热力学参数的变化。如由体系的焓变可以确知氧气转炉炼钢、铜转炉吹炼冰铜是自热过程,无需补充能量,而在铜闪速炉中进行的冰铜熔炼及在镍闪速炉中进行的铜冰镍熔炼是半自热过程。冶金热力学还应用于确定冶金反应进行的条件和方向。如冶金热力学表明,要在低于 1700℃ 下吹炼超低碳不锈钢必须采用真空或氩氧混吹。应用热力学可以确定冶金体系状态变化时,过程进行的限度和与其影响因素的关系。应用标准平衡常数  $K^\ominus$  可以计算在一定的热力学条件下(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。

冶金反应一般都包括一系列基元反应。通过添加催化剂,可以改变反应的机理,从而改变冶金反应的速率。从机理和速率的角度来研究冶金反应的规律及其影响因素属于冶金动力学的研究范畴。冶金热力学和冶金动力学两者研究内容不同,但它们相辅相成,互相补充。掌握冶金热力学与动力学对于开发冶金新工艺、新技术,对现行工艺过程的优化非常重要。

电化学在冶金中的应用属于冶金电化学的内容。电化学方法在冶金领域应用广泛,例如熔盐电解法制取金属铝、多种稀土金属及其合金;通过水溶液电解使阳极铜提纯得到电解铜。又例如,各种化学传感器、燃料电池、镍氢电池及锂离子电池的开发、研制及生产都需要应用冶金及固体电化学。

在总结冶金物理化学的发展史时,李文超教授等曾将其划分为开拓期(1925~1948)、发展期(1948~1970)和深化期(1971 年以后)三个阶段,并得到冶金物化学术界的认同。在各个时期,都有代表性的研究成果或论文、专著。例如在开拓期,美国的奇普曼(Chipman)的炼钢炉渣基本三元系  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$  中组元活度的测定结果;前苏联学者焦姆金和施瓦茨曼(Тёмкин-Шварцман)提出的炉渣完全离子溶液理论模型等对冶金物理化学起到开拓作用。

在发展期,埃林汉—理查森图(Ellingham-Richardson)后来成为提取冶金的基础。这一时期,应用吉布斯—杜亥姆方程(Gibbs-Duhem),从已知一组元的活度求其余组元活度的方法有了较大进展;还产生了正规溶液模型、准化学平衡模型等,为溶液热力学奠定了基础。

在20世纪70年代,“固体电解质快速定氧探头的应用”被誉为冶金史上三大发明之一。固体电解质浓差电池在冶金体系热力学参数测定中的应用,成为冶金物理化学进入深化期的标志。冶金热力学数据库、计算相图相继出现,说明热力学进入了运用计算机、运用近代测试方法深化研究的新阶段。在20世纪最后30年中,日本的鞭严和美国的舍克里(Szekely)等将冶金动力学与反应工程结合并应用计算机技术建立了冶金过程计算机模拟和优化新领域。这一时期冶金物理化学发展出现新的分支,包括材料制备物理化学、计算冶金及材料物理化学。原有的传统学科分支也得到拓展,例如冶金电化学已拓展为冶金及能源电化学。

我国冶金物理化学研究起步于20世纪50年代。“文革”前,我国的冶金物理化学研究以冶金工艺理论为主,其内容逐渐由钢铁冶金工艺的相关理论拓宽到有色冶金;从以火法冶金为主扩大到火法冶金与湿法和电化学冶金并重。在经历了“文革”十年动乱造成的停滞,1979年在昆明召开的第三届全国冶金物理化学学术会议标志着我国冶金物理化学进入了新的发展时期。以后每两年召开一次的全国冶金物理化学学术会议,至今已举行了15届。我国冶金物理化学学科发展已形成了自己的特点。在多金属矿综合利用物理化学、冶金热力学、计算冶金物理化学、材料物理化学、二次资源综合利用物理化学和环境化学等分支领域都取得了可喜的成绩。

我国冶金热力学研究基础较好,学术队伍实力雄厚。1964年魏寿昆教授出版了国际上第一部活度专著《活度在冶金物理化学中的应用》;同年邹元羲研究员首次提出由化合物的二元相图提取活度的计算方法。1973年,周国治教授引入 $R$ 函数,简化了三元系的活度算法。随后,又领导其研究组提出一系列二元系活度计算的新方法。在1996年,周国治教授报道了通用的几何模型,将相图计算中的对称和非对称几何模型统一起来,解决了它们带来的在计算中人为设定积分路径的问题。近年来,非平衡态热力学理论在冶金中的应用也得到了重视和发展。

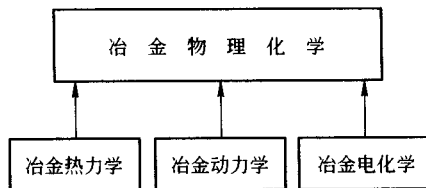
应用冶金热力学和动力学理论,指导了我国多金属矿共生矿综合提取中的工艺流程和技术路线研究,如攀西地区钒钛磁铁矿的综合利用、内蒙古白云鄂博铁矿稀土与铈的提取与利用、辽宁硼镁铁矿的综合利用等。在二次资源综合利用与环境化学领域也取得突破,我国开展了大量的实验研究和半工业试验,解决了冶金厂排出的废气、渣、烟尘,湿法冶金和电解车间排放出的废液的再利用问题。

在计算冶金物理化学方向,中科院过程工程研究所研发了为湿法冶金服务的水溶液及有机溶剂热物理性质数据库。其后,国家自然科学基金委又于20世纪90年代中期资助了智能化冶金动力学数据库的建立,为冶金新工艺的开发、现行冶金过程的优化提供必要的基本数据。此外,电磁冶金过程的计算机数值模拟也取得了突破。

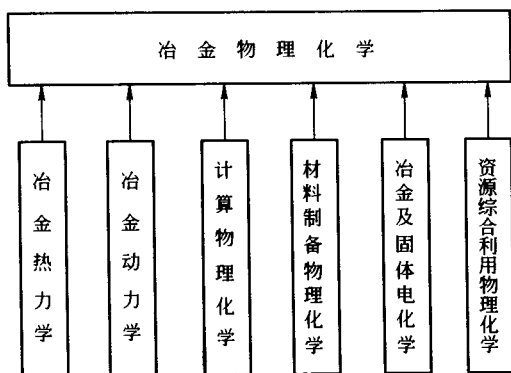
在材料物理化学方向,我国科技工作者近年来应用物理化学、量子化学、近代数学理论,结

合计算机统计模式识别、人工神经网络、遗传算法及分形研制了一系列新型氧化物与非氧化物复合材料。其中,具有典型性的有赛隆系列复合材料、功能梯度材料、氮化硼基复合材料等,实现了以化学为基础的材料设计。

从国内外冶金物理化学的发展可以看出,冶金物理化学的发展促进了冶金工艺的发展,指导了冶金工程和材料制备的实践,也拓展了自身的内容和研究领域。以下两图说明了冶金物理化学的基本内容以及经过 20 世纪末以来的拓宽所形成的几个主要研究方向。



冶金物理化学的基本内容



当前冶金物理化学的主要研究方向

当前,人类面对能源、资源与环境三大挑战。要实现国民经济可持续发展,应实行循环经济战略,即以资源利用最大化和污染排放最小化为主线,逐渐将清洁生产、资源综合利用、生态设计和可持续消费融为一体的战略。这就要求施行“3R”原则,一是要从源头节约资源及能量的消耗和排放(reduce);二是要要求产品及包装材料多次使用(reuse),减少一次用品的污染;三是“再循环”,要求在产品使用后能够变成再生资源(recycle)。中科院过程工程研究所张懿院士提出的用铬铁矿清洁生产铬盐的新工艺是应用物理化学指导“3R”清洁设计工艺生产流程设计的范例。

当前,形势的发展对我国冶金物理化学学科提出了新要求、新课题。首先,在“贫、杂、难”分离金属矿综合利用和二次金属资源再利用物理化学方向,要实现更深入的发展。为了节约

资源、能源,要加强采选—冶金—材料一体化新工艺、新流程的应用理论研究;还应加强计算冶金与材料物理化学研究,为开发国民经济和科技发展所需的新材料和现行冶金、材料制备工艺优化进行基础方面的铺垫。

综上所述,一方面可以看到冶金物理化学对于冶金和材料制备工程实践的指导作用,同时,还可看到冶金工程和材料工程的发展又对冶金物理化学发展提出了新课题。这些都清楚地表明理论和实践之间互为依存、互相促进的关系。同样,在冶金物理化学的学习与研究中,也要坚持理论与实际相结合的方法,既要掌握基本概念、基本理论,同时还要与冶金、材料制备工艺相结合,用理论指导实践。还要从实践中提出新问题、新课题,以促进冶金物理化学的发展。

# I 冶金热力学

## 1 冶金反应焓变及标准自由能变化计算

研究化学反应、溶液生成、物态变化(如晶型转变、熔化或蒸发等)以及其他物理变化和化学过程产生热效应的内容,称为热化学。冶金反应焓变的计算实际上是冶金热化学的主要内容。

冶金反应的特点是高温、多相。为了获得高温,依赖于物理热和化学热。高炉炼铁以及电炉、闪速炉熔炼铜钨为半自热熔炼,其热量来源既有物理热,又有化学热;电炉炼钢则需要电能转变为热能,而转炉炼钢、吹炼铜钨、镍钨则为自热熔炼,主要的热源是化学热。以氧气顶吹转炉炼钢为例,把 1350℃ 的铁水升温到 1650℃,主要依赖于铁水中的 Si、Mn、C 等元素氧化反应放热;即由化学能转变成热能。要控制氧气顶吹转炉的温度,需要进行冶金热化学计算(热平衡计算),温度偏高加降温剂,如废钢等;温度偏低则要加入提温剂,如硅铁等,以达到控制冶炼过程的目的。总之,金属的提取过程一般都伴有吸热或放热现象。因此,计算冶金反应焓变,不仅有理论意义,还有实际意义。

在冶金热力学中,另一个重要内容是冶金反应的标准吉布斯自由能变化计算,它是判断和控制反应发生的趋势、方向及达到平衡的重要参数。较之冶金热化学的计算,更能揭示冶金反应的实质,提供更多关键性的信息。

### 1.1 焓变计算方法

化学反应焓变是最基本的热化学计算,在提取冶金过程中占有很重要的地位。除此以外,物态变化的焓变即相变焓等在冶金过程中也会经常遇到。

#### 1.1.1 物理热的计算

纯物质的焓变计算,一是利用热容;二是应用相对焓。

##### 1.1.1.1 用恒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  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若物质的量以  $\text{kg}$  计,则所吸收的热量称为质量热容,用  $c$  表示。若质量是  $1\text{kg}$ ,则称为比质量热容(specific heat),单位是  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若物质的量为  $1\text{mol}$ ,则称为摩尔热容,用  $c_m$  表示,单位是  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于纯物质,则加上标“\*”表示。对于成分不变的均相体系,在等压过程



中的热容称为定压热容( $c_p$ ),在等容过程中的热容称为定容热容( $c_V$ )。

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-1)$$

在恒压下加热某物质,温度由  $T_1$  升高到  $T_2$ ,对式(1-1)积分即得到该物质加热过程中所吸收的物理热

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

当物质在加热过程中发生相变时,必须考虑相变焓( $\Delta_{tr}H$ ),在恒压下相变温度为恒定值。此外,相变前后同一物质的定压热容不同。因此,计算公式需在式(1-2)的基础上改写为

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

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。

一定量的物质在恒温、恒压下发生相变化时与环境交换的热称为相变焓。固态物质由一种晶型转变成另一种晶型,称为晶型转化焓,即固相转化焓;固体变为液体,或液体变为固体,称为熔化焓或凝固焓,二者数值相同,符号相反;由液体变为气体,或气体变为液体的焓变,称为蒸发焓(气化焓) $\Delta^g H$ ( $\Delta_i H$ ),或冷凝焓;而由固体直接变成气体,或由气体直接变为固体的焓变,称为升华焓。

由此可见,将固态 1mol 某纯物质在恒压下由 298K 加热到温度  $T$  时,经液态变为气态,其所需的全部热量的计算式为

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & \int_{298}^{T_{tr}} c_{p,m(s)} dT + \Delta_{tr}H_m + \int_{T_{tr}}^{T_M} c'_{p,m(s)} dT + \Delta'_s H_m \\ & + \int_{T_M}^{T_B} c_{p,m(l)} dT + \Delta^g H_m + \int_{T_B}^T c_{p,m(g)} dT \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中  $T_{tr}$ 、 $T_M$ 、 $T_B$ ——分别为晶型转变温度、熔点和沸点;

$\Delta_{tr}H_m$ 、 $\Delta'_s H_m$ 、 $\Delta^g H_m$ ——分别为摩尔晶型转变焓、摩尔熔化焓和摩尔蒸发焓;

$c_{p,m(s)}$ 、 $c_{p,m(l)}$ 、 $c_{p,m(g)}$ ——分别为固、液、气态下物质的恒压摩尔热容。

### 1.1.1.2 利用摩尔标准相对焓( $H_{m,T}^\ominus - H_{m,298}^\ominus$ )计算纯物质的焓变

在绝大多数情况下,量热给出了纯物质在 298K 时的热化学常数,所以,式(1-2)中的积分下限  $T_1$  常一般规定为 298.15K,为简化起见,本书均写为 298K,于是

$$H_{m,T}^\ominus - H_{m,298}^\ominus = \int_{298}^T c_{p,m} dT \quad (1-5)$$

式中, $H_{m,T}^\ominus - H_{m,298}^\ominus$  称为摩尔标准相对焓,即 1mol 物质在常压下从 298K 加热到  $T$ K 时所吸收的热量。焓是物质的容量性质,而相对焓却是强度性质。若物质的量为  $n$ mol,其相对焓为

$$n(H_{m,T}^\ominus - H_{m,298}^\ominus) = n \int_{298}^T c_{p,m} dT \quad (1-6)$$

若该物质在所研究的温度下为固体,且有固态相变,则相对焓