

冶金物理化学 教程



郭汉杰 编著

YEJIN
WULI
HUAXUE
JIAOCHENG

冶金工业出版社

冶金物理化学教程

郭汉杰 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2004

内 容 简 介

本书共分三部分。第一部分为冶金物理化学基础(针对本科生而写),第二部分为现代冶金物理化学理论(针对研究生而写),第三部分为冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员的业务的提高而写)。

本书可供大中专院校的学生和教师阅读,也可供研究院所的科研技术人员以及实践中的企业工程技术人员作为教科参考书。

图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学教程/郭汉杰编著. —北京:冶金工业出版社,2004.8

ISBN 7-5024-3524-7

I. 冶… II. 郭… III. 冶金—物理化学—教材
IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 047628 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 杨盈园 美术编辑 王耀忠

责任校对 杨力 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 8 月第 1 版,2004 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.5 印张;387 千字;251 页;1—2000 册

30.00 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

该书是作者根据十多年来在北京科技大学冶金学院给钢铁冶金专业的本科生、硕士研究生和博士研究生讲授“冶金物理化学”课程的讲稿而编写的。在讲授过程中,作者针对学生对冶金物理化学课程学习和理解的特点,积累了一定的经验。该书突出了冶金物理化学的重点和难点。其内容分为冶金物理化学基础(针对本科生)、现代冶金物理化学理论(针对研究生)和冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员的业务提高)三部分。由于本书是教科书,因此与一般的教学参考书有所区别,强调的是基础理论,在内容上尽量简化和通俗易懂,在公式的推导上尽量详细完整,便于读者理解和自学。

必须指出,本书中的一些数学公式是由作者推导的,殷切希望读者提出宝贵意见和建议。

在本书编写过程中,得到北京科技大学冶金学院卢惠民博士、张鉴教授等的大力支持及有关老师和同仁的启发,在出版过程中得到北京科技大学教材处的资助,才使本书顺利出版,在此一并表示诚挚的谢意!

作 者

2004年6月

目 录

第一篇 冶金物理化学基础

第一章 绪论.....	3
1.1 冶金物理化学的研究范围	3
1.1.1 冶金过程与冶金过程基础理论	3
1.1.2 冶金热力学	3
1.2 冶金动力学的研究范围	4
1.2.1 冶金动力学	4
1.3 冶金动力学与冶金热力学的研究目的	4
第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 ΔG 、 ΔG^\ominus	5
2.1 几个基本公式	5
2.1.1 体系中组元 i 的自由能	5
2.1.2 ΔG 与 ΔG^\ominus ——化学反应等温方程式	6
2.1.3 Van't Hoff 等压方程式	7
2.2 用积分法计算 $\Delta_r G^\ominus$ 及 $\Delta_r G^\ominus$	8
2.2.1 定积分法	8
2.2.2 不定积分法	9
2.2.3 由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 及标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{sol} G^\ominus$, 求化学反应的 $\Delta_r G^\ominus$	11
2.2.4 由 K^\ominus 求 $\Delta_r G^\ominus$	11
2.2.5 由电化学反应的电动势求 $\Delta_r G^\ominus$	12
2.2.6 由吉布斯自由能函数求 $\Delta_r G^\ominus$	13
2.2.7 由 $\Delta_r G^\ominus$ 与 T 的多项式求二项式	15
2.3 $\Delta G^\ominus \sim T$ 图及其应用(Ellingham 图)	15
2.3.1 Ellingham 图的热力学特征	15
2.3.2 用 ΔG^\ominus 判断化学反应的方向及其局限性	19
2.3.3 Richardson 图— p_{O_2} 标尺	20
2.3.4 Jeffes 图— $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 标尺	22

2.4 ΔG^\ominus 在冶金中的应用	24
2.4.1 高炉内还原反应的热力学分析	24
2.4.2 转炉中元素氧化的热力学	26
第三章 真实溶液	28
3.1 二元系中组元的活度	28
3.1.1 拉乌尔定律	28
3.1.2 亨利定律	28
3.1.3 拉乌尔定律和亨利定律的比较	28
3.2 活度标准态与参考态	31
3.2.1 活度选取标准态的必要性	31
3.2.2 选择活度标准态的条件	32
3.2.3 活度的参考态	32
3.3 不同标准态活度之间的关系	35
3.3.1 活度之间关系	35
3.3.2 活度系数之间关系	37
3.3.3 γ_i^\ominus 的物理意义	38
3.4 标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$	39
3.4.1 溶液中的 $[i]$ 以纯物质 i 为标准态	39
3.4.2 溶液中的 $[i]$ 的标准态为亨利标准态	39
3.4.3 溶液中的 $[i]$ 标准态为 1% 溶液标准态	40
3.5 多元系溶液中活度系数——Wagner 模型	41
3.6 正规溶液	42
3.6.1 混合过程吉布斯自由能变化	42
3.6.2 正规溶液的定义与性质	43
3.6.3 正规溶液的其他性质	44
3.6.4 三元正规溶液的热力学性质	45
3.7 冶金炉渣溶液	46
3.7.1 熔渣的化学特性	46
3.7.2 熔渣的结构理论	49
3.7.3 熔渣的等活度线	54
3.8 二元系组元活度系数的实验测定与计算	56
3.8.1 二元系组元活度的实验测定	56
3.8.2 二元系组元活度系数的计算	56
第四章 相图	61
4.1 二元系相图基本类型	61

4.1.1	几个定律	61
4.1.2	二元系相图基本类型	61
4.2	三元系相图	65
4.2.1	三元系浓度三角形的性质	65
4.2.2	简单共晶型三元系相图	69
4.2.3	具有一个稳定二元化合物的三元系相图	71
4.2.4	具有一个二元不稳定化合物的三元系相图	72
4.3	相图的基本规则	76
4.3.1	相区邻接规则	76
4.3.2	相界线构筑规则	78
4.3.3	复杂三元系二次体系副分规则	78
4.3.4	切线规则	81
4.3.5	阿尔克马德规则(罗策印规则)	82
4.3.6	零变点判断规则	82
4.4	相图正误的判断	83
4.4.1	用相律判断	83
4.4.2	用相图构造规则判断	84
4.4.3	应用热力学数据判断	85

第二篇 现代冶金物理化学理论

第一章	溶液的热力学性质	89
1.1	溶液及其热力学量	89
1.1.1	偏摩尔量与集合量	90
1.1.2	混合偏摩尔自由能与混合自由能	90
1.1.3	过剩自由能	91
1.1.4	偏摩尔自由能的增量	91
1.2	溶液偏摩尔量关系式	92
1.2.1	吉布斯—杜亥姆方程	92
1.2.2	偏摩尔量的求法	92
1.2.3	其他的偏摩尔量与摩尔量的关系式	93
1.3	各类溶液的热力学特征	94
1.3.1	理想溶液	94
1.3.2	实际溶液	95
1.3.3	稀溶液	96
1.3.4	规则溶液	98

第二章 溶液的统计热力学模型	100
2.1 混合过程基本方程与拟晶格模型	100
2.1.1 几点假设	100
2.1.2 构型能	101
2.1.3 混合过程基本方程	102
2.1.4 统计热力学常用的几种排列方式	102
2.2 拟晶态模型下的几种溶液的统计模型	103
2.2.1 理想溶液	103
2.2.2 规则溶液	104
2.2.3 稀溶液	107
2.3 溶液的拟化学模型	108
2.3.1 基本假设[古根海姆(Guggenheim)]	108
2.3.2 拟化学模型的基本方程	108
第三章 铁液中溶质的相互作用参数	113
3.1 相互作用参数	113
3.1.1 二元系和三元系活度系数的关系——Chipman 定浓度相互作用参数	113
3.1.2 瓦格纳一次相互作用参数式与 L-E 高次相互作用系数	114
3.2 相互作用系数的意义	116
3.2.1 物理化学意义	116
3.2.2 统计热力学意义	116
3.2.3 相互作用系数的几何意义	118
3.3 相互作用系数与原子序数的关系	118
3.4 温度对相互作用参数的影响	119
第四章 铁液中溶质的活度系数	121
4.1 Darken 二次型与规则溶液模型	121
4.1.1 铁系二元系的特点	121
4.1.2 区域 II 的特点	123
4.1.3 Darken 二次型	125
4.2 三元系 $\lg \gamma_i$ 的计算	125
4.3 Darken 二次型与 Wagner 方程比较	127
第五章 熔渣的热力学模型(I)——经典热力学模型	130
5.1 离子理论——Masson 模型	130
5.1.1 基本假设	130

5.1.2	热力学模型	131
5.1.3	Masson 模型的应用	134
5.1.4	Masson 模型的不足之处	134
5.2	共存理论模型	134
5.2.1	理论依据	134
5.2.2	共存理论模型及应用	136
第六章 熔渣的热力学模型(II)——统计热力学模型		139
6.1	Flood 模型	139
6.1.1	发展背景	139
6.1.2	基本假设	140
6.1.3	数学模型	140
6.2	柯热乌罗夫(Кожеуров)规则离子溶液模型	141
6.2.1	基本假设	141
6.2.2	二元氧化物渣系的数学模型	142
6.2.3	多元系熔渣数学模型	143
6.2.4	多元系规则溶液模型	143
6.3	Lumsden 规则分子溶液模型	145
6.3.1	基本假设	145
6.3.2	多元系的规则分子溶液模型	145
6.3.3	α'_{ij} 的求法	145
第七章 多相多元系平衡计算		149
7.1	几个基本问题	149
7.1.1	独立反应数	149
7.1.2	反应进度 ϵ_r (Extent of Reaction)	150
7.2	化学平衡法	151
7.2.1	热力学原理	151
7.2.2	Newton—Raphson 法	152
7.3	最小自由能法(White 法)	154
7.3.1	热力学原理	155
7.3.2	Lagrange 特定乘子法	155
7.3.3	RAND 法	157
第八章 冶金反应动力学的基本问题		159
8.1	反应速度常数与平衡常数的关系	159
8.2	反应的活化能与反应热的关系	159

8.3 稳态与准稳态近似原理	161
8.3.1 问题的提出	161
8.3.2 曲线 B 的形状与速率常数的关系	163
8.3.3 稳态和准稳态	164
8.3.4 稳态和准稳态的应用	164
8.4 耦合反应与局部平衡	165
8.4.1 耦合反应	165
8.4.2 局部平衡—Turkdogan 实验	166
第九章 液—液相反应动力学	167
9.1 问题的提出	167
9.2 瞬态限制性环节的确定	168
9.2.1 问题的提出	168
9.2.2 各扩散环节的最大扩散速率	168
9.3 一段时间内的限制性环节的确定——(氧化锰被 Si 还原过程)	171
9.3.1 反应机理与限制环节确定方法	171
9.3.2 理论模型	172

第三篇 冶金物理化学的应用

第一章 冶金过程气体与凝聚相间的反应	179
1.1 化合物分解	179
1.1.1 分解压	179
1.1.2 分解反应的优势区图(Predominance area diagram)	183
1.1.3 化合物的开始分解温度与沸腾温度	184
1.1.4 氧化物分解原则	185
1.2 固体氧化物的间接还原	186
1.2.1 固体还原剂对氧化物还原的热力学原理	186
1.2.2 气体(CO, H ₂)还原剂对氧化物还原的热力学	188
1.2.3 CO 还原氧化铁的平衡图(叉子曲线)	190
1.2.4 H ₂ 还原氧化铁的平衡	190
1.2.5 固体氧化物间接还原动力学——氧化铁还原的一界面模型	191
1.3 固体氧化物直接还原	194
1.3.1 直接还原热力学	194
1.3.2 直接还原反应的机理	195
1.3.3 C 的气化反应	196
1.3.4 直接还原反应的平衡图(%CO)-T	196

1.3.5 氧化铁直接还原平衡图	198
第二章 气体与金属熔体、熔渣反应	200
2.1 气体在金属中溶解热力学	200
2.2 气体在熔渣中的溶解	203
第三章 金属液与熔渣间的氧化—还原反应	207
3.1 熔渣内氧化物的还原热力学	207
3.2 钢液中元素氧化精炼的热力学及动力学原理	209
3.2.1 直接氧化和间接氧化	209
3.2.2 元素氧化的热力学条件	211
3.2.3 元素氧化过程动力学	212
3.3 碳的氧化反应	216
3.3.1 碳的氧化反应热力学	216
3.3.2 碳氧反应热效应	217
3.4 Cr, V, Nb, W 的氧化	219
3.5 炼钢过程脱磷原理	221
3.6 炼钢过程脱硫热力学	225
3.7 脱氧	228
3.7.1 脱氧方法及脱氧产物	229
3.7.2 脱氧剂用量计算	232
3.7.3 钢液的碱土金属处理及真空处理	234
3.7.4 脱氧时钢液中氧的极低值	237
第四章 应用实例	240
4.1 奥氏体不锈钢冶炼过程热力学分析	240
4.1.1 奥氏体不锈钢冶炼发展的三个阶段	240
4.1.2 不锈钢冶炼过程热力学	241
4.1.3 各种新的不锈钢冶炼工艺简介	243
4.2 铁水同时脱 S 脱 P 的物理化学模型	244
参考文献	251

第一篇 冶金物理化学基础

学习冶金物理化学,必须重视冶金物理化学的基础,特别要重点注意以下两个方面:

第一是几个基本概念的理解,其中包括:

(1)标准态:1)气体的标准态与气体组元的表达方式;2)液体中组元的标准态的选择(一般地,金属熔体中的组元选1%标准态,而炉渣中组元一般选纯物质为标准态)。

(2)活度:1)准确理解三种标准态下的活度的定义;2)熟练掌握三种标准态下的活度之间的关系,活度系数之间的关系;3)特别注意在特殊情况下(如浓度趋于0和浓度趋于1或100)的活度系数之间的关系;4) γ_i° 的物理意义。

(3)等温方程式:1)等温方程式是冶金物理化学的核心,必须熟练掌握其来源;2)深刻理解 ΔG 、 ΔG° 的区别和联系。

第二是几个基本模型,其中包括:

(1)稀溶液、理想溶液、规则溶液:1)稀溶液的定义、范围;2)稀溶液中组元的活度、活度系数。

(2)多元系铁溶液中组元的活度计算方法——Wagner模型;

(3)多元系炉渣溶液中组元的活度计算方法——离子理论、分子理论。



第一章 绪 论

1.1 冶金物理化学的研究范围

1.1.1 冶金过程与冶金过程基础理论

冶金过程可以用如图 1-1-1 流程图表示。

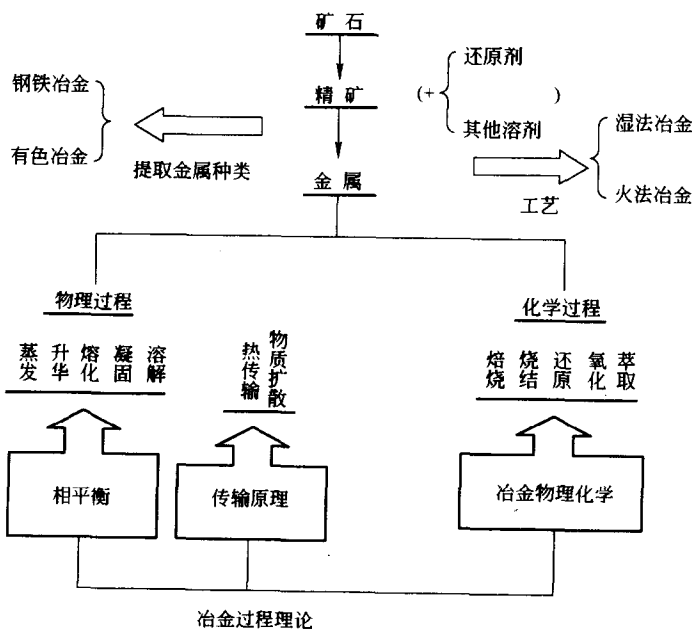


图 1-1-1 冶金过程基本流程图

可以看出,冶金过程理论是由金属学(相平衡),传输原理和冶金物理化学组成。

1.1.2 冶金热力学

利用化学热力学原理,研究冶金中反应的可能性(反应方向)(理论依据— ΔG);确定冶金反应过程的最大产率(反应限度)(理论依据— ΔG^\ominus);找出控制反应过程的基本参数(T, P, C_i)。

冶金热力学的局限性:所确定的冶金过程的条件是必要的,但不是充分的。

1.2 冶金动力学的研究范围

1.2.1 冶金动力学

利用化学动力学与传输原理,研究冶金过程的机理;确定各基元过程及总过程的速率;找出反应过程的限制环节。

冶金动力学的作用:提供了冶金反应过程研究内容的完备性,提供了反应的充分性条件。

1.3 冶金动力学与冶金热力学的研究目的

冶金动力学与冶金热力学的研究目的为:

- (1)改进冶金工艺,提高产品质量,扩大品种,增加产量。
- (2)探索新的流程,提供理论依据。

第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 ΔG 、 ΔG^\ominus

2.1 几个基本公式

2.1.1 体系中组元 i 的自由能

2.1.1.1 理想气体的吉布斯自由能

在一个封闭的多元理想气体组成的气相体系中,存在组元 $1, 2, \dots, i, \dots$, 则其中任一组元 i 的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (1-2-1)$$

此式可由 $dG = VdP - SdT$ 方程式在等温下证明。

式中 p_i ——无量纲压强(注:冶金物理化学中对数里边的压强 p_i 都是无量纲压强,例如平衡常数 K^\ominus 中出现的压强):

$$p_i = \frac{p'_i}{p^\ominus} \quad (1-2-2)$$

式中 p'_i —— i 组分气体的实际压强, Pa;

p^\ominus ——标准压强, Pa, 也即 1.01325×10^5 Pa。

应该注意的是,高温冶金过程中的气体由于压强比较低,都可以近似看作理想气体。

2.1.1.2 液相体系中组元 i 的吉布斯自由能

在多元液相体系中,存在组元 $1, 2, \dots, i, \dots$, 则其中任一组元 i 的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln a_i$$

式中 a_i ——组元的活度,其标准态的确定原则是:

若 i 在铁液中,选 1% 溶液为标准态,其中的浓度为质量分数, %;

若 i 在熔渣中,选纯物质为标准态,其中的浓度为摩尔分数, x_i ;

若 i 是铁溶液中的组元铁,在其他组元浓度很小时,组元铁的活度定义为 1。

2.1.1.3 固相体系中组元 i 的吉布斯自由能

在多元固相体系中,存在组元 $1, 2, \dots, i, \dots$, 则其中任一组元 i 的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i$$

式中 a_i ——固相体系中组元的活度,其确定原则是:

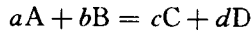
若体系是固溶体,则 i 在固溶体中的活度选纯物质为标准态,其中的浓度为摩尔分数, x_i ;

若体系是共晶体,则 i 在共晶体中的活度定义为 1;

若体系是纯固体 i ,则其活度定义为 1。

2.1.2 ΔG 与 ΔG° ——化学反应等温方程式

对以下化学反应



则反应前后的吉布斯自由能的变化

$$\begin{aligned} \Delta G &= (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \\ &= c(G_C^\circ + RT \ln a_C) + d(G_D^\circ + RT \ln a_D) \\ &\quad - a(G_A^\circ + RT \ln a_A) - b(G_B^\circ + RT \ln a_B) \\ &= [(cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)] + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \end{aligned} \quad (1-2-3)$$

ΔG 有三种情况:

- (1) $\Delta G > 0$, 以上反应不可以自动进行;
- (2) $\Delta G < 0$, 以上反应可以自动进行;
- (3) $\Delta G = 0$, 以上反应达到平衡, 此时

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1-2-4)$$

式(1-2-3)、式(1-2-4)叫化学反应的等温方程式。

上述三种情况中的第一、二种情况可解释为: ΔG 是反应产物与反应物的自由能的差, 表示反应的方向, 或反应能否发生的判据:

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

表示任意时刻(不平衡状态)的压强商或活度商。

第三种情况可解释为: ΔG° 是反应产物与反应物处于标准态时自由能的差, 表示反应的限度, 是反应平衡态的度量;

在 $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ 中, 左边的 ΔG° 是反应在标准态时产物的自由能与反应物的自由能的差。 ΔG° 的计算方法, 可以通过查热力学数据表, 由各组元的 $\Delta G_i^\circ = a_i - b_i T$ 求得;