

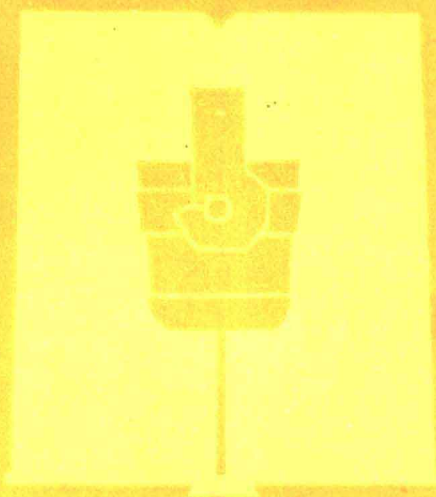
971837

• 高等学校教学用书 •

TF701.2
14764

炼钢过程 的物理化学计算

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社



高等学校教学用书

炼钢过程的物理化学计算

[苏] B. A. 格里古良 等著

曲 英 等译

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书
炼钢过程的物理化学计算
〔苏〕B.A.格里古良 等著
曲 英 等译

*

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)
新华书店总店科技发行所发行
河北香河县第二印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 12.25 字数 280 千字
1993 年 11 月第一版 1993 年 11 月第一次印刷
印数 1~1700 册

ISBN 7-5024-1220-4

TF·286(课) 定价 5.85 元

前 言

苏联共产党二十七大的决议指出，必须加快科学技术的进步。在当代不仅科学技术蓬勃地发展，而且学科的结构和分类也有所变化，形成了许多新的学科并提出了新的技术和工艺，因此就需要使用具有新性能的材料。由于化学，特别是物理化学是研制规定性能材料的基础，其重要意义也就日益明显。在炼钢学的教材和专著中，对冶金过程物理化学的定律有充分而详尽的阐述，但对这些规律的理解，以及运用它们去解决冶金实际问题，在很大程度上取决于定量计算的熟练程度。实践表明，不少人在这方面是有困难的。另外，物理化学计算在处理实验数据方面也有很大的意义。

本书作者作为高等学校的教师，认为有责任教会大学生和青年科学工作者根据现代理论求解冶金生产中的主要物理化学问题。列举的习题和章节是为了莫斯科钢与合金学院和顿涅兹工程学院两校的电冶金教研室《电炉炼钢的理论基础》课程的教学而编写的。解题要求具备大学高年级的数学和物理化学基础。书中所用资料取材于各种文献及作者们的理论和实验研究成果。由于讨论问题需要有一定的顺序和逻辑性，书中也列入了少量有关化学热力学、表面现象理论等方面的经典题目的解。

每个题目按以下方式论述：提出课题和列出原始数据；然后进行简要理论分析以导出计算所需的公式；最后是题目的求解。在必要时，题目之后加“注”，在注中对更加深入和全面理解本课题及相关问题的内容做了说明。全书共有104个题目，它实际上包括了电炉炼钢原理的各个方面。有些题目可以选择不同的求解方法，本书也给出不同的计算程序并对计算结果进行比较和讨论。例如根据不同的热力学模型（理想溶液、规则溶液、准规则溶液等）计算金属熔体的热力学性质即属于此。在书的附录中给出了解题所用的数据（热力学的、动力学的及其它）。由于使用了不同的研究工作成果，书中所给出的数据有时和附录中的数据不尽相同。书中还介绍了计算物理化学量的图解法（相互作用参数、活化能等）。由于篇幅的限制，不得不精选内容和材料，因此有些很好的和必需的题目只好割舍。本书的内容和结构都是一种尝试，必然还有不少缺点，希望广大读者进行批评指正，作者表示感谢并将欣然接受。

以技术科学博士波佩尔教授和技术科学博士阿维林教授为首的乌拉尔基洛夫工学院冶金原理教研室对本书进行了审阅，使本书得以更加完善，作者谨致以衷心的感谢。

名词、符号、量度单位

n_i	组元 <i>i</i> 的摩尔(原子、离子)数
x_i	摩尔(原子、离子)分数
C_i 或 $\%i$	质量分率, 浓度
$i(j, k)$	溶液或混合物中组元符号(溶剂 <i>i</i> = 1), 角标
M_i	相对分子量(原子量)
p	压力, Pa (atm) ①
p_i	分压力, Pa (atm) ①
V	体积, m^3
T	温度, K
G	吉布斯能, 自由焓, J
H	焓, J
S	熵, $J \cdot K^{-1}$
C	比热容, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
ϕ	自由焓函数, $J \cdot K^{-1}$
μ_i	化学位, J
Δ	变化量, 增量(例, ΔH ——焓增量)
$\bar{H}_i, \bar{G}_i$	偏摩尔焓, 偏摩尔自由焓, J
ΔH_i	相对偏摩尔焓或偏摩尔焓增量(每摩尔 <i>i</i>), J
ΔH_m	相对总摩尔焓(每摩尔溶液), J
K	反应的平衡常数
k	反应的速率常数
L_i, K_i	组元 <i>i</i> 的分配系数
a_i, γ_i	活度和活度系数(纯物质标准态)
a_i', f_i	活度和活度系数(1%浓度理想稀溶液标准态)
$^\circ$	角标, 标准态的热力学量(例 ΔG° , 标准吉布斯能)
∞	角标, 理想稀溶液状态的热力学量(例 γ_i^∞ , 该浓度服从亨利定律时的活度系数)
xs	角标, 过剩热力学量(例 ΔG_i^{xs} , 过剩吉布斯能)
ϵ_i^j, c_i^j	一阶相互作用参数
ρ_i^j, r_i^j	二阶相互作用参数
η_i^j, h_i^j	一阶焓相互作用参数
λ_i^j, l_i^j	二阶焓相互作用参数
σ_i^j, S_i^j	一阶熵相互作用参数

①在某些情况(主要是热力学计算时), 采用了非国际单位制单位1atm = 101325Pa, 这是因为大量的热力学文献中均采用1atm作为标准压力。

π_i^I, ρ_i^I	二阶熵相互作用参数
σ	表面张力, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
v	速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
D	扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
β	传质系数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
z	坐标值; 被吸附物覆盖的位置数
ρ	密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
τ	时间, s; 准规则溶液理论中的参数, K
R	通用气体常数, $8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	半径, m
F	面积, m^2 ; 力, N
k	波耳茨曼常数, $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Γ	吸附量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
W_s	粘附功, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
W_h	内聚功, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
ω	角标, 表面层的特征量
θ	润湿角, 度
η	动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ν	运动粘度, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Π, W	物质流 (通量), $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$E(\nu, \beta, D)$	活化能, 粘滞流动的 (ν)、传质的 (β)、扩散的 (D), $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

目 录

前 言	VII
名词、符号、量度单位	IX
第一章 金属熔体的热力学	1
1 偏摩尔热力学量和总热力学量	1
2 过剩热力学量	2
3 标准态的选择	4
4 不同标准态的活度和活度系数	6
5 两种标准态之间的转换	8
6 铁液中硫的活度	9
7 铁碳熔体中碳的活度	10
8 铁液中氧的活度	11
9 铁铬熔体中铬的活度系数	12
10 钢液中氧的活度	13
11 应用吉布斯-杜亥姆方程计算二元系溶液中组元活度系数	14
12 利用文献数据计算化学反应的标准自由焓和平衡常数	16
13 用规则溶液理论计算二元熔体的热力学性质	17
14 用准规则溶液理论计算二元熔体的热力学性质	19
15 用准化学模型计算二元熔体的热力学性质	21
16 用相图计算合金的热力学性质	23
17 利用组元的原子参数计算合金的生成热(米捷玛法)	25
18 图解法计算相互作用参数	26
19 利用已知的活度相互作用参数值和 e_i^1 、 e_j^1 、 e_i^j 之间的关系,估计相类似元素的相互作用参数	27
20 根据活度系数 r_i 估算自相互作用参数 e_i^1 以及由 e_i^1 估算 ρ_i^1	28
21 活度相互作用参数和温度的关系	29
第二章 冶金熔渣的热力学	31
22 应用氧化物活度图计算氧在金属和渣中的分配	31
23 应用活度图计算金属和渣间硅的分配	31
24 利用完全离子溶液理论计算锰在金属和渣间的分配	32
25 利用规则离子溶液理论计算元素在金属和渣中的分配	33
26 作为凝聚电子相的炉渣中组元的活度	34
27 酸性渣中组元的活度	37
28 钢液用渣脱硫	38
29 悬浮在钢液中的氧化物夹杂的平衡成分	40

30	MgO在渣中的溶解度	41
31	体系的氧化性对钢液被合成渣精炼程度的影响	42
32	用电脑计算渣的硫容量	43
33	用电脑计算电渣重熔时渣钢间铬的分配	48
34	炼钢过程的氧化脱磷计算	57
第三章	冶金过程的表面现象	60
35	依据西施可夫斯基公式计算溶液表面特征	60
36	依据理想溶液的茹霍维茨基等温式计算熔体的表面张力	61
37	用实际溶液的茹霍维茨基方程计算合金表面张力	62
38	根据波佩尔-巴夫洛夫方程计算合金的表面张力和组元的表面浓度	64
39	熔体中各组元的吸附	65
40	钢液表面张力的计算	66
41	粘附功和内聚功, 铺展系数	68
第四章	冶金过程动力学	69
42	硫由金属进入渣中的动力学特征	69
43	利用脱碳去除钢液中的氢	71
44	铁液吸氮的限制环节	72
45	硫在铁液中的扩散	73
46	铁液中硫的氧化反应动力学特征	74
47	钙在液态渣中的扩散	76
48	用旋转圆盘法进行动力学特征的测量	77
49	动力学特征值的测量误差	78
第五章	钢中的碳和氧, 高合金钢的脱碳	80
50	高铬熔体的脱碳反应	80
51	Fe-C熔体和氧化渣的平衡	81
52	考虑到CO和CO ₂ 同时生成的脱碳反应热力学	82
53	电弧炉吹氧熔炼后二次沸腾时的碳脱氧	84
54	脱碳过程中炼钢熔池的脱氢问题	85
55	Fe-C-O系统的平衡	86
56	氧在合金钢中的活度	86
第六章	钢和渣中的气体	88
57	气体在渣中的溶解度	88
58	在大气条件下熔炼时, 电弧炉渣层下金属中气体的含量	88
59	利用渣中氧流和氢流的相互作用从钢液中脱除氢	90
60	在电渣重熔时氢气泡的去除	91
61	钢中夹杂物形成的热力学条件	92
62	合金钢中的气体溶解度	93
63	氮在铁中的溶解热和溶解度的温度函数式	96
64	氮在铁液中溶解过程热力学函数的测量误差	99

65	钢中气体溶解度计算值的误差	101
66	碳氮化钛在钢液中存在的条件	102
67	用氮和氮化物形成元素进行钢的微合金化	105
第七章	钢的脱氧	107
68	根据钢中氧活度求钢的脱氧曲线	107
69	液态铁、镍和钴氧化的条件	108
70	金属和真空感应炉坩埚材料的相互作用	110
第八章	钢中的非金属夹杂物	111
71	重力作用下非金属夹杂物的去除	111
72	对流对非金属夹杂去除的影响	112
73	金属液循环流动中夹杂物的行为	113
74	非金属夹杂物在熔融金属中的长大	114
75	非金属夹杂在表面活性物质浓度场中的运动	115
76	液滴在熔融渣层中过渡时钢中非金属夹杂的去除	116
77	钢中非金属夹杂的均质和非均质生核	117
78	非金属夹杂物在两相区内生成的起始温度	118
79	钢液中非金属夹杂物的分解	120
第九章	炉外精炼	123
80	吹氩-氧混合气体时含铬钢水的脱碳	123
81	硫在金属和熔渣间的分配	127
82	钢包中吹氩脱除钢水中的气体	128
83	气泡由钢水中析出的条件	129
84	用硫化物生成剂处理金属时硫的去除	129
85	硫从溶液排入气相的速度	130
86	熔渣的脱氧能力	133
87	用电脑计算金属和渣的平衡成分	133
88	应用电脑计算金属和熔渣间变价元素的分配	141
第十章	真空冶炼的物理化学基础	144
89	金属液在高真空下静置时气体在金属中的最低可能溶解度	144
90	镍铬合金液与含硅耐火材料间的平衡	145
91	脱氧合金在真空熔炼时的脱碳	146
92	真空冶炼时炉衬对碳脱氧反应的影响	149
93	真空冶炼钢中气体的最低浓度	152
94	蒸发的控制环节	153
95	杂质蒸发过程的动力学参数	154
96	真空熔炼时组元的蒸发系数	155
第十一章	重熔过程中金属的精炼	157
97	真空电弧重熔时, 金属中溶解气体的去除	157
98	等离子熔炼时要求的氢气纯度	159

99 真空重熔下金属中易挥发组元应有的初始成分.....	160
100 真空重熔时非金属夹杂物的排除.....	161
第十二章 一般钢锭和重熔钢锭的结晶及凝固.....	163
101 重熔过程中, 熔池液体深度和重熔速度间的关系.....	163
102 钢锭完全凝固所需的时间.....	164
103 重熔锭内各区组织的分布和重熔制度间的关系.....	165
104 连铸金属时钢坯内允许的液相深度和允许的最大浇注速度.....	166
附录: 文献数据.....	168
汉译人名录 (第一字笔划为序)	178
引用文献.....	179
推荐读物.....	182

第一章 金属熔体的热力学

1、偏摩尔热力学量和总热力学量

题：用量热法测得的数据求Fe-Si系熔体的焓增量和铁液中硅的偏摩尔焓及相对偏摩尔焓。

原始数据：(1) 一定重量 (m) 的硅试样和300g铁液混合的混合热 Q (表1.1)。
(2) 硅试样温度298K, 熔体温度1873K。(3) 硅在1873K时的焓 $H^\circ_{\text{Si}} = 91.1 \text{ kJ/mol}$ 。

表 1.1 硅在铁液中的偏摩尔焓 $\bar{H}_{\text{Si}}$ 和焓增量 ΔH_{Si}

所求的热力学量	加入硅的量 (g)							
	0.392	0.242	0.260	0.533	0.358	0.365	0.540	0.513
$Q \text{ (J)}$	605	392	411	780	526	573	809	780
$-\bar{H}_{\text{Si}} \text{ (kJ/mol)}$	43.2	45.4	44.3	41.0	41.1	44.0	41.9	42.6
$-\Delta H_{\text{Si}} \text{ (kJ/mol)}$	134.3	136.5	135.4	132.1	132.2	135.0	133.0	133.7

理论：在恒温恒压下，溶液中加入无限小量的组元 i ，其它各组元的摩尔数 n_i 不发生变化，溶液焓的变化称为偏摩尔焓 $\bar{H}_i$ 。

$$\bar{H}_i = (\partial H / \partial n_i)_{T, p, n_j}$$

式中 H ——溶液的总焓，等于

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \cdots + n_i \bar{H}_i + \cdots \quad (1.1)$$

溶液的摩尔焓 H_m 可由下式求得

$$H_m = H / (n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)$$

由式(1.1)可知

$$H_m = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2 + \cdots + x_i \bar{H}_i + \cdots$$

式中 x_i 为组元 i 的摩尔分数， $x_i = n_i / (n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)$

相对偏摩尔焓 ΔH_i 和溶液的相对总摩尔焓 ΔH_m 等于

$$\Delta H_i = \bar{H}_i - H_i^\circ$$

$$\Delta H_m = H_m - (x_1 H_1^\circ + x_2 H_2^\circ + \cdots + x_i H_i^\circ + \cdots)$$

$$= x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2 + \cdots + x_i \Delta H_i + \cdots$$

式中 H_i° ——纯物质 i 的摩尔焓。

相对偏摩尔焓又称 i 的溶解热，溶液的相对总摩尔焓也就是溶液的生成热。

解：在量热计中，硅试样和铁液混合时测得的热效应，包括硅由298K加热到1873K的焓变化和溶液的生成热。溶入的试样量和溶剂铁的质量相比可以忽略不计，所以测出的值近似等于硅的偏焓 (即 $Q \approx -(\partial H / \partial n_{\text{Si}})_{T, p}$)。铁溶液中硅的偏摩尔焓用下式计算：

$$\bar{H}_{\text{Si}} = [(-Q)M_{\text{Si}}] / m$$

式中 Q ——量热计测得的质量 m 的硅和铁液混合时的热效应，由于反应热效应和焓符号相反，故 Q 加负号； M ——硅的原子量，等于28。

例如, 第一组试验 $m = 0.392\text{g}$, $Q = 605\text{J}$

$$H_{\text{Si}} = -(605 \times 28 / 0.392) = -43214\text{J/mol}$$

硅的相对偏摩尔焓 ΔH_{Si} 等于

$$\Delta H_{\text{Si}} = H_{\text{Si}} - H_{\text{Si}}^{\circ}$$

第一组试验的 $\Delta H_{\text{Si}} = -43.2 - 91.1 = -134.3\text{kJ/mol}$ 。计算所得 $\overline{H}_{\text{Si}}$ 和 ΔH_{Si} 值均列入表1-1。在所研究的浓度范围, $\overline{H}_{\text{Si}}$ 和 ΔH_{Si} 均不随成分变化, 其波动值不超过实验误差。这表明, 该溶液属于稀溶液, 所求得的 $\overline{H}_{\text{Si}}$ 和 ΔH_{Si} 属于初始偏摩尔焓 $\overline{H}_{\text{Si}} = H_{\text{Si}}^{\circ}$ 和初始偏摩尔焓增量 $\Delta H_{\text{Si}} = \Delta \overline{H}_{\text{Si}}$ 。溶液的相对总摩尔焓 $\Delta H_m = x_{\text{Si}} \Delta H_{\text{Si}} + x_{\text{Fe}} \Delta H_{\text{Fe}}$, 在稀溶液范围 $\Delta H_{\text{Fe}} = 0$, 因此 $\Delta H_m = x_{\text{Si}} \Delta H_{\text{Si}}$, ΔH_{Si} 平均值为 -134kJ/mol , 所以 $\Delta H_m = -134x_{\text{Si}}$ (kJ/mol)。

注: (1) 其它偏摩尔量、增量及总热力学量可用类似方法计算。例如, 偏摩尔自由焓 G_i , 又称化学位 μ_i : $\overline{G}_i = \mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j}$, 偏摩尔熵 $\overline{S}_i$: $\overline{S}_i = (\partial S / \partial n_i)_{p, T, n_j}$, 偏摩尔体积 $\overline{V}_i$: $\overline{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{p, T, n_j}$

(2) 偏摩尔量代表溶液性质的变化特征, 其值既可能是正, 也可能为负。

(3) 如果在进行量热试验时, 溶质组元 i 的温度和溶剂温度相等, 所测得热值就是相对偏摩尔焓 ΔH_i , 因此对加入的试料进行预热是提高溶解热测量精度的措施之一。

2. 过剩热力学量

题: 利用铁镍系的溶解热和活度数据计算 Fe-Ni 熔体的过剩吉布斯能、过剩熵和过剩焓。

原始数据: 1873K 时 Fe-Ni 熔体中的 a_{Fe} 和 a_{Ni} (纯物质标准态) 和溶解热 (偏摩尔焓增量) [1] 如下:

x_{Ni}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
a_{Ni}	0.073	0.147	0.222	0.294	0.387	0.493	0.626	0.762	0.889
a_{Fe}	0.899	0.799	0.695	0.593	0.479	0.351	0.225	0.124	0.050
ΔH_{Ni} (J/mol)	-7952	-10124	-10172	-8865	-6891	-4704	-2680	-1127	-246
ΔH_{Fe} (J/mol)	218	589	592	-160	-1844	-4462	-8238	-12853	-18082

理论: 过剩热力学量代表真实溶液对理想溶液的偏差。在生成完全理想溶液时, 组元的焓不改变, 所以二元完全溶液的摩尔焓等于

$$H_m^{\text{理}} = x_1 H_1^{\circ} + x_2 H_2^{\circ}$$

式中 H_i° —— 纯组元 i 的焓。

相对总焓和各组元的偏摩尔焓增量均等于零

$$\Delta H_m^{\text{理}} = \Delta H_1^{\text{理}} = \Delta H_2^{\text{理}} = 0 \quad (1.2)$$

生成完全溶液时熵增大, 因为其热力学概率增加了

$$\Delta S_m^{\text{理}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (1.3)$$

完全溶液的组元偏摩尔熵变化

$$\Delta S_i^{\text{理}} = -R \ln x_i \quad (1.4)$$

由式(1.2)~(1.4)可知

$$\Delta G_m^{\text{理}} = \Delta H_m^{\text{理}} - T \Delta S_m^{\text{理}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\Delta G_i^{\text{理}} = RT \ln x_i$$

真实溶液的偏摩尔自由焓和总自由焓等于

$$\Delta G_i = RT \ln a_i$$

$$\Delta G_m = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$$

式中 $a_i = \gamma_i x_i$; a_i 为组元 i 的活度; γ_i 为其活度系数。

过剩热力学量是真实溶液和理想溶液的各种热力学函数或其偏摩尔增量的差值。

过剩偏摩尔自由焓

$$\Delta G_i^{*s} = \Delta G_i - \Delta G_i^{\text{理}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i$$

过剩偏摩尔焓

$$\Delta H_i^{*s} = \Delta H_i - \Delta H_i^{\text{理}} = \Delta H_i$$

过剩偏摩尔熵 $\Delta S_i^{*s} = \Delta S_i - \Delta S_i^{\text{理}} = \Delta S_i + R \ln x_i$

与之类似, 过剩热力学总量为:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{*s} &= \Delta G_m - \Delta G_m^{\text{理}} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2 \\ &\quad - x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2) = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\Delta H_m^{*s} = \Delta H_m - \Delta H_m^{\text{理}} = \Delta H_m$$

$$\Delta S_m^{*s} = \Delta S_m - \Delta S_m^{\text{理}} = \Delta S_m + R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

解: 计算等原子比的 Fe-Ni 熔体 ($x_{\text{Fe}} = x_{\text{Ni}} = 0.5$) 的过剩热力学函数。过剩自由焓可由式(1.5) 求出:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{*s} &= RT(x_{\text{Fe}} \ln a_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}} \ln a_{\text{Ni}} - x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}} \ln x_{\text{Ni}}) \\ &= 8.314 \cdot 1873(0.5 \ln 0.479 + 0.5 \ln 0.387 - 0.5 \ln 0.5 - 0.5 \ln 0.5) \\ &= -2320 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

过剩溶液生成热等于相对摩尔总焓, 或简单地等于生成热

$$\Delta H_m^{*s} = \Delta H_m = x_{\text{Fe}} \Delta H_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}} \Delta H_{\text{Ni}} = -0.5 \cdot 1844 - 0.5 \cdot 6891 = -4368 \text{ J/mol}$$

$T = 1873 \text{ K}$ 时的过剩熵按下式计算

$$\Delta S_m^{*s} = (\Delta H_m - \Delta G_m^{*s}) / T = [-4368 - (-2320)] / 1873 = -1.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

各种组成的 Fe-Ni 熔体过剩热力学函数计算值随组成的变化如图 1.1 所示。

注: (1) 在 $\gamma_i < 1$ ($\Delta G_i^{*s} < 0$) 时, 对拉乌尔定律呈负偏差; 在 $\gamma_i > 1$ ($\Delta G_i^{*s} > 0$) 时, 对拉乌尔定律呈正偏差。Fe-Ni 熔体特征是对拉乌尔定律呈负偏差。

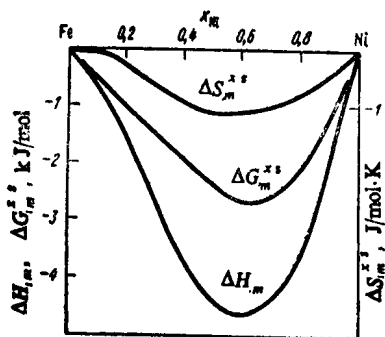


图1.1 Fe-Ni系1873K时的过剩焓、熵和自由焓

(2) 上述过剩热力学量是相对于完全溶液的。服从亨利定律的稀溶液也是一种理想溶液模型。对亨利定律的偏差用活度系数 f_i 表示，这时， $\Delta G_m^{xs} = RT \ln f_i$ 。对拉乌尔定律呈负偏差正好对应于对亨利定律呈正偏差，反之亦然。

3. 标准态的选择

题：应用活度理论进行热力学计算，试选择1873K溶于铁液的碳、镍和氮的标准态。

理论：溶液中组元 i 的活度 a_i 和标准态有关

$$a_i = p_i / p_i^{\text{标}} \quad (1.6)$$

式中 p_i 为组元 i 在溶液上方的分压， $p_i^{\text{标}}$ 为同一组元在标准状态时的分压。

可以选用许多种标准态，但大多数都选用纯组元（液态或固态）或服从亨利定律的1%理想溶液作为标准态。对于溶剂，标准态一定选纯物质；而对于溶质，标准态既可以选纯物质，也可以选1%理想溶液。当溶液的特征用对亨利定律的偏差来表示较方便时，如铁中气体，钢中含量低的元素硫、磷、硅、锰等，则溶质的标准态选用1%溶液。如果溶液中组元的热力学行为适于用对拉乌尔定律偏差表示时，标准态最好选用纯物质（如镍（10%）铬（18%）不锈钢）。选作标准态的纯物质，在该温度下应该是热力学稳定的。有不少情况对于溶液的同一组元既可以选纯物质做标准态，也可以选1%理想溶液做标准态。例如不锈钢中的钛，标准态常选用铁中含1%钛的理想溶液；但也可以选用固态（或液态）纯钛。用计算方法可以将一种标准态转换为另一种（参见习题4和5）。选1%理想溶液作标准态时，有两点需要注意：

(1) 对于铬、镍、钴、钼、钨、钒等在铁中的溶液，亨利定律在相当大的浓度范围（几个百分点）有效。这时实际的1%溶液是理想溶液，所以1%溶液上方的组元 i 的蒸气分压就是 $p_i^{\text{标}}$ （图1.2a）。另外一些体系如铁中的硫、磷等，在浓度<1%时就对理想溶液存在偏差，1%溶液服从亨利定律是一种假设（因为没有这种特性的实际溶液），这时 $p_i^{\text{标}}$ 是指1%假想溶液上方的蒸气压（图1.2b）。

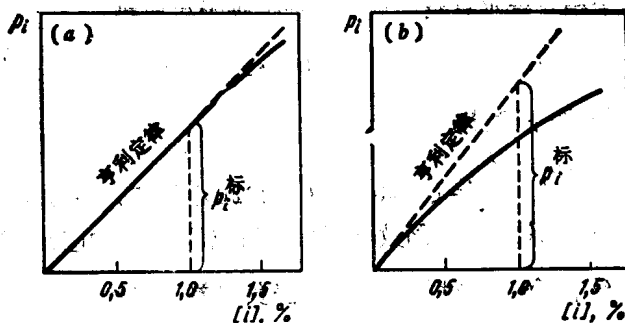
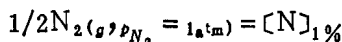


图1.2 标准状态时组元 i 的蒸气压

(2) 有一些体系如铁液中的气体、钙、稀土等, 1%溶液根本不存在, 1873K溶质的蒸气压达到一个大气压, 其在铁液中的溶解度低于1%浓度。如, 在上述温度和压力下, 铁液中氮的溶解度为0.044%, 氢为0.0027%, 氧为0.24%, 钙为0.032%。

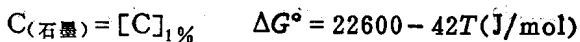
解: (1) 氮的标准态选择。溶于铁液中的氮, 其标准态选用服从亨利定律的假想的1%溶液。选择这一标准态的原因有二: 第一, 钢或合金中的氮含量一般只有几十个ppm, 也就是说溶液中氮是无限稀释的; 第二, 含氮溶液对亨利定律的偏差, 合金元素对氮溶解度的影响容易用活度系数法求得。亦可以选 $p_{N_2} = 1\text{atm}$ 的气态氮作为标准态, 由于很多实践中常用气态氮, 选这一标准态也是很自然的。但对溶于铁液中的氮来说, 选用该标准态不方便。我们知道, 理想溶液中活度等于浓度, 并且服从理想溶液定律; 稀溶液活度转变为 C_i 并服从亨利定律, 完全溶液活度等于摩尔分数 x_i 并服从拉乌尔定律。如选用 $p_{N_2} = 1\text{atm}$ 的气体作为标准态, 仍然不能确定溶解氮的状态。因此, 对于铁液中的氮最好选1%理想溶液作标准态。另外, 确定溶解氮和气态压力间的函数关系也是极为重要的。为此, 应按下述反应



求得1atm的气态氮的标准态向1%溶液标准态的转换。上述反应的标准自由焓增量为 $\Delta G^\circ = 10500 + 20.37T(\text{J/mol})$, 在1873K温度下, $\Delta G^\circ = 48650\text{J/mol}$, 它就是1atm气态氮标准态转换为1%理想溶液标准态的自由焓的变化。1%理想溶液标准态的铁中氮的活度和平衡氮分压的关系式 $a_N = K\sqrt{p_{N_2}}$, 式中 K 为反应 $1/2N_{2(g)}(p_{N_2}) = [N]_{1\%}$ 的平衡常数, 由公式 $\ln K = -\Delta G^\circ/RT = (-1263/T) - 2.45$ 确定。在 $T = 1873\text{K}$ 时, $\ln K = -3.12$, $K = 0.044$; $a_N = 0.044\sqrt{p_{N_2}}$ 。在某些研究中, 有人选液态氮作为标准态, 但应用这一标准态的极少。

(2) 镍的标准态选择。纯镍可以选作标准态, 在要求温度(1873K)下镍为液态(镍的熔点1725K), 因此标准态可选液态纯镍。在1873K $p_{Ni}^\circ = p_{Ni}^\circ = 6.88 \times 10^{-6}\text{atm}$ (6.98Pa)。

(3) 碳的标准态选择。对于铁中的碳, 除1%理想溶液标准态外, 还常用固态石墨作标准态。碳在铁液中的溶解有限定值, 如1873K时 $[C]_{\text{饱}} = 5.4\%$ ($x_{C(\text{饱})} = 0.21$), 在饱和状态下碳的活度, 如选纯石墨作标准态, 其活度值等于1。纯石墨标准态转换为1%理想溶液标准态, 可利用以下反应的标准自由焓变化值



1873K的 $\Delta G^\circ = -56060\text{J/mol}$, 代表由纯石墨标准态转换为1%理想溶液标准态的自由焓变化。也可以选液态石墨作标准态, 但这不合理, 故也没有得到应用。液态石墨作标准态便于考虑对理想溶液的偏差(参见注)。

注: (1) 对于高熔点金属, 其熔点 $T_{\text{熔}}$ 高于给定温度 T 时, 可以选以下三种标准态: a) 1%理想溶液; b) 纯物质固态; c) 过冷液体。由过冷液体标准态($i_{(\text{液})}$)转换为固体物质标准态($i_{(\text{固})}$), 可按反应 $i_{(\text{液})} = i_{(\text{固})}$ 及物质 i 的熔化温度和熔化热数值求得

$$\Delta G^\circ = G_{i(\text{固})}^\circ - G_{i(\text{液})}^\circ = -(G_{i(\text{液})}^\circ - G_{i(\text{固})}^\circ) = -\Delta G_{\text{熔}, i}^\circ$$

$$= -(\Delta H_{\text{熔},i} - T\Delta S_{\text{熔},i}) = -\Delta H_{\text{熔},i} [1 - (T/T_{\text{熔},i})]$$

过冷液体标准态转换为1%理想溶液标准态自由焓的变化,按反应 $i_{(\text{液})} = i_{(1\%)}$ 及自由焓的代数和

$$\begin{array}{rcl} i_{(\text{固})} = i_{(1\%)} & & \Delta G_{(\text{固})}^{\circ} \\ i_{(\text{液})} = i_{(\text{固})} & & -\Delta G_{\text{熔},i}^{\circ} \\ \hline i_{(\text{液})} = i_{(1\%)} & & \Delta G_{(\text{液})}^{\circ} = \Delta G_{(\text{固})}^{\circ} - \Delta G_{\text{熔},i}^{\circ} \end{array}$$

例如,溶于铁液中的钛,在1873K由过冷钛标准态转换为固体钛标准态时,自由焓的变化($\Delta H_{\text{熔},\text{Ti}} = 18640\text{J/mol}$, $T_{\text{熔},\text{Ti}} = 1940\text{K}$):

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Ti}}^{\circ} &= -\Delta G_{\text{熔},\text{Ti}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{熔},\text{Ti}} [1 - (T/T_{\text{熔},\text{Ti}})] \\ &= -18640[1 - (1873/1940)] = -640\text{J/mol} \end{aligned}$$

反应 $\text{Ti}_{(\text{固})} = \text{Ti}_{(1\%)}$ 的自由焓变化由 $\Delta G_{\text{Ti}(\text{固})}^{\circ} = -50860 - 36.89T(\text{J/mol})$

计算。1873K时 $\Delta G_{\text{Ti}(\text{固})}^{\circ} = -120000\text{J/mol}$,它代表1873K时由固体钛标准态转换为1%理想溶液标准态的自由焓变化。由过冷液体钛标准态转换为1%理想溶液标准态的自由焓增量,在1873K时等于

$$\Delta G_{\text{Ti}(\text{液})}^{\circ} = \Delta G_{\text{Ti}(\text{固})}^{\circ} - \Delta G_{\text{熔},\text{Ti}}^{\circ} = -120000 - 640 = -120640\text{J/mol}$$

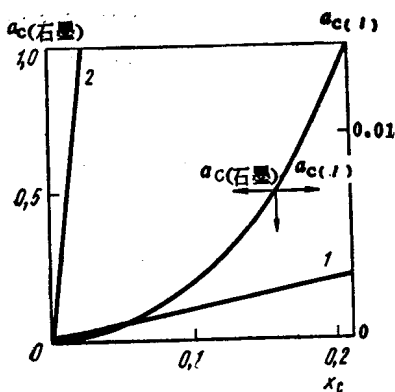


图1.3 1873K时铁液中碳的活度^[3]

$a_{\text{C}}(\text{石墨})$ —石墨标准态;
 $a_{\text{C}}(l)$ —过冷液体碳标准态;
 1,2—相应的完全溶液中的 a_{C}
 (石墨)和 $a_{\text{C}}(l)$

(2) 选固态石墨作为碳的标准态,除了上述优点外,也有一些缺点。如图1.3曲线1所示,当选固态石墨标准态时,不同浓度时的 $a_{\text{C}}(\text{石墨})$ 对完全溶液($a_{\text{C}}(\text{石墨}) = x_{\text{C}}$)的偏差有正有负。这里并不是因为熔体性质随浓度不同而有什么根本性的变化,而仅仅是由于标准状态选择造成的。如果以过冷液态石墨为标准态,不同浓度下的 $a_{\text{C}}(l)$ 在所有浓度都低于曲线 $a_{\text{C}}(l) = x_{\text{C}}$,如图1.3中的曲线2。

4. 不同标准态的活度和活度系数

题: 根据1800K的 γ_{Ti} 数据(纯液体钛标

准态)计算Ni-Ti系中钛的活度系数 $f_{\text{Ti}}(1\% \text{溶液标准态})$ 。

原始数据: 1800K时Ni-Ti熔体中的活度系数 γ_{Ti} 如表1-2所示。

理论: 含有组元 i 的溶液其百分浓度为 $[\%i]$,摩尔分数为 x_i 。当选服从亨利定律的1%理想溶液作为标准态时,组元 i 的活度等于 a_i^H

表 1.2 1800K Ni-Ti 系中钛活度系数^[2]

钛活度系数	钛 的 摩 尔 分 数										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
γ_{Ti}	0.00238	0.0104	0.0351	0.0935	0.202	0.364	0.560	0.748	0.896	0.976	1.0
f_{Ti}	1.0	4.29	14.2	37.1	78.6	138.9	209.4	273.8	321.2	342.0	342.9
φ_{Ti}	1.0	4.37	14.8	39.3	84.9	152.9	235.9	314.3	376.5	410.1	420.2

$$a_i^H = f_i [\%i] \quad (1.7)$$

式中 f_i 为组元 i 的活度系数。

如选纯组元 i 作为标准态, 则

$$a_i^R = \gamma_i x_i \quad (1.8)$$

式中活度符号用 a_i^R 表示, 因为活度系数 γ_i 代表对拉乌尔定律的偏差程度。

按浓度定义, 应有

$$[\%i] = (x_i M_i \cdot 100) / (x_1 M_1 + x_i M_i)$$

式中 M_i 和 M_1 分别是溶质 i 和溶剂的原子量。由式(1.7)和(1.8)可知

$$\frac{a_i^H}{a_i^R} = \frac{f_i [\%i]}{\gamma_i x_i} = \frac{f_i M_i \cdot 100}{\gamma_i (x_1 M_1 + x_i M_i)} \quad (1.9)$$

式(1.9)与组成无关。对于稀溶液 ($[\%i] \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$, $f_i = 1$, $\gamma_i = \gamma_i^\infty$), 该式可写为

$$\frac{a_i^H}{a_i^R} = \frac{f_i M_i \cdot 100}{\gamma_i (x_1 M_1 + x_i M_i)} = \frac{M_i \cdot 100}{\gamma_i^\infty M_1}$$

由此可得

$$f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_i M_i}{M_1} \quad (1.10)$$

解: 先计算 Ni-Ti 熔体中, 等原子组成 ($x_{Ti} = x_{Ni} = 0.5$) 时钛的活度和活度系数。

$$f_{Ti} = \frac{\gamma_{Ti}}{\gamma_{Ti}^\infty} \frac{x_{Ni} M_{Ni} + x_{Ti} M_{Ti}}{M_{Ti}} = \frac{0.364}{0.00238} \frac{58.7 \times 0.5 + 47.9 \times 0.5}{58.7} = 138.9$$

摩尔分数 $x_{Ti} = 0.5$ 相当于 $[\%Ti] = 44.9$, 因此, $a_{Ti}^H = f_{Ti} [\%Ti] = 138.9 \times 44.9 = 6237$ 。

活度值如此之大, 说明该系统对亨利定律有很大的正偏差。计算所得 f_{Ti} 值列入表 1.2, a_i^R 绘在图 1.4 上。

注: (1) 由图 1.4 可知, 钛在镍溶液中对拉乌尔定律呈负偏差 ($\gamma_{Ti} < 1$), 对亨利定律呈正偏差 ($f_{Ti} > 1$)。还可看出, a_{Ti}^R 值不超过 1, 而 a_{Ti}^H 比 1 大得多。因为溶液上方组元的蒸气压 p_i 总是比纯组元的蒸气压 p_i° 低, 所以 a_i^R 不可能超过 1。而 a_i^H 既可能小于 1 也可能大于 1, 因为 $a_i^H = p_i / \Gamma$, 式中 Γ 为亨利定律常数。

(2) 可以设想有一种理想溶液, 在整个浓度范围均服从亨利定律。如果此溶液的浓

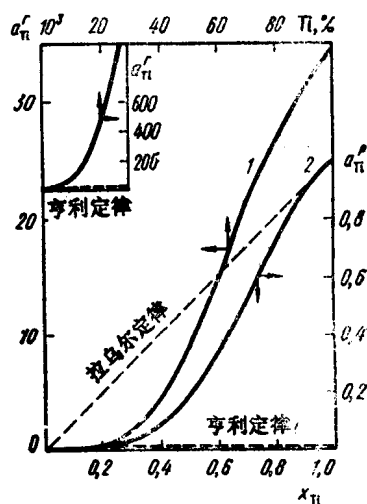


图 1.4 1800K 时 Ni-Ti 熔体中的活度