

钢铁冶炼基础

译 者 的 话

为了实现四个现代化，要求我们努力提高教学质量。根据需要，我们翻译了日本出版的《钢铁冶炼基础》一书。本书内容主要讲述钢铁冶炼的基础科学知识，各章均有较强的概括性，有些章节的程度较深，包括一些较新的理论。本书在一定程度上反映了日本现代钢铁冶金学方面的基础理论情报和大学教材的面貌，可为我国钢铁冶金大专院校教学和广大科技人员学习参考。

参加本书翻译的有北京钢铁学院炼钢教研室下列各同志：陈襄武（第一、五章），黄晔（第二章），卢盛意（第三章），曲英（第四章），张信昭（第六章），孙富（第七章），金山同（第八章），董履仁（第九章）。

全书译稿由陈襄武、曲英、张信昭同志校对。

承蒙朱承平同志对译稿详细审阅，提供了许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

囿于译者文笔的水平，译文中的错误和缺点必定不少，热烈欢迎广大的读者批评指正。

一九七八年十一月

出版序言

钢铁居金属材料的首位，在持续跃进的日本工业发展中实际上起着重要的骨干作用。

既与钢铁的冶炼、压力加工和处理过程有关，又同钢铁材料的质量和使用有关的钢铁冶金科学也在惊人地不断向前发展。这就常常要求有关的技术人员、科研人员或是学生们要不断充实最新的钢铁冶金科学知识。

为此而计划出版了《钢铁冶金学讲座》。本讲座出版的宗旨是以青年技术人员和大学生为对象，力求把钢铁冶金方面最新的比较高深的科学知识解释得尽可能明白易懂。希望通过全书把构成工业技术基础的科学原理和定律与生产的技术紧密结合起来，使读者能切实地明白其要领。在编写中还力求使常常被认为是难以理解的理论和实际的应用联系起来。所以，如能通过本讲座使广大的读者深入地理解了最新的钢铁冶金科学知识，编者将感到十分荣幸。

《钢铁冶金学讲座》编辑委员 荒木 透
金子秀夫
三本木贡治
桥口隆吉
盛 利贞

一九六九年九月

序 言

本书是钢铁冶金学讲座的第一卷，其内容大致是理解钢铁冶炼所必需的基础知识。按书内次序，它们是：1. 钢铁冶炼，铁的化学和物理化学简史；2. 纯物质的性质和物理化学；3. 合金的物理化学和各种溶质间基本冶炼反应的平衡；4. 冶炼反应及其设备的化学工程学解释；5. 冶炼反应的动力学；6. 熔铁和炉渣的物性；7. 熔铁-炉渣间各种反应的物理化学；8. 非金属夹杂物；9. 冶金用耐火材料。本书以基础理论为主，即以编写分析、解决或观察问题的方法为重点。

从钢铁冶炼的基础，即从其理论背景来看，在第二次世界大战以后，特别是在最近十几年间，其研究成果中不仅在热力学数据上，还在熔铁和炉渣的性质、非金属夹杂物的形态、或是冶金用耐火材料特性等方面的情报均显著地充实起来了。在冶金反应的研究工作上，除了从热力学平衡方面，还从动力学和传质原理方面对反应的机构进行了探讨。这些理论是掌握冶炼反应所必需的。因此，在本书中也收集了这方面最近的发展情况。

负责编写本书的都是在各大学日常担任这方面讲课的教授。在编写中虽然都尽力以大学本科学生们所易于接受的程度为宗旨，但是也包括一些程度稍高的内容，针对当前学术水平的提高，这在某种程度上也是不可避免的。

最后，热切地期望本书对于学习钢铁冶炼的学生，研究人员和技术人员们能成一本有益的教科书或参考书。

本卷主编 盛 利贞

一九七一年五月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第 1 节 日本的炼铁史	(1)
第 2 节 铁的化学和钢铁冶炼	(2)
第 3 节 化学和物理化学的发展	(2)
第 4 节 物理化学在钢铁冶炼中的应用	(3)
第二章 纯物质的物性和物理化学	(5)
第 1 节 纯物质的物性	(5)
第 2 节 纯物质的物理化学	(18)
第三章 合金的物理化学	(45)
第 1 节 溶 液	(45)
第 2 节 各种基本反应的平衡关系	(61)
第四章 冶炼反应及冶炼设备的化学工程学	(74)
第 1 节 绪 论	(74)
第 2 节 固相反应中的传质	(74)
第 3 节 未反应核模型	(78)
第 4 节 流体的流动	(81)
第 5 节 冶炼反应操作的解析	(84)
第五章 冶金反应动力学	(92)
第 1 节 化学反应速度	(92)
第 2 节 传质速度	(98)
第 3 节 非均匀系的反应速度	(104)
第六章 熔铁及炉渣的物性	(117)
第 1 节 熔铁的结构	(117)
第 2 节 熔铁的物性	(118)
第 3 节 炉渣的组成与结构	(124)
第 4 节 熔融炉渣的物性	(130)
第七章 熔铁-炉渣间反应的物理化学	(143)
第 1 节 吸碳和脱碳	(143)
第 2 节 炼钢条件下的碳和氧的关系	(143)
第 3 节 硅的还原	(143)
第 4 节 硅的氧化	(143)
第 5 节 锰的氧化和还原	(143)
第 6 节 单独脱氧和复合脱氧	(143)
第 7 节 磷的氧化和还原	(143)
第 8 节 还原条件下的脱硫	(143)

第9节	炼钢条件下的脱硫	(157)
第10节	铬的氧化和还原	(159)
第八章	非金属夹杂物	(161)
第1节	钢中非金属夹杂物, 其种类和存在形态	(161)
第2节	钢中非金属夹杂物的产生	(165)
第3节	钢锭的凝固和非金属夹杂物	(170)
第九章	冶金用耐火材料	(174)
第1节	绪论	(174)
第2节	耐火材料的分类和名称	(174)
第3节	耐火材料各论	(178)
第4节	耐火材料损伤的原因和防止措施	(189)
第5节	耐火材料的热学性质和影响它的因素	(190)
参 考 文 献	(193)
附录一	原文的更正表	(204)
附录二	人名地名音译对照表	(205)

第一章 绪 论

第1节 日本的炼铁史

提起备前長船^①日本刀这件事，日本从事冶金工作的技术人员、研究人员，无论谁都是知道的。有关日本古代刀剑制造方法的记载中，最重要的资料是文政六年(1823年)川部正秀(又名：水心子正秀)的著作，《剑工秘传志》。这部书的第一卷记载的是炼铁的方法和刀料的锻造法；第二卷记载的是刀的制造方法和刀的形状等等；第三卷记载的是刀的热处理方法。可是从古墓中发掘出来的古直刀来看，我国制刀的历史似乎应当追溯到远古的大和(神武)时代(公元300年左右)，也就是说自我国有史以来就有了铁。当时的刀剑锻造技术是从百济(南朝鲜)、晋朝(中国)传来的，同时根据我国的原料特点建立了独特的制造日本刀的技术。不用说，那时对刀的化学成分是全然无知的，测量温度的方法除了靠刀匠的一双肉眼以外也是一无所。根据倭国一的著作，他研究了十来把古直刀的化学成分，指出刀的成分如下： $C=0.19\sim0.62\%$ ， $Mn=0.15\%\sim$ 痕迹， $P=0.003\sim0.014\%$ ， $S=0.006\%\sim$ 痕迹， $Cu=0.018\sim0.113\%$ 。这是含P、S均很低的中碳钢的成分，对此确实是令人惊奇的。不用说，当时也无从了解碳素钢的马氏体、屈氏体等显微组织。日本刀不是由高炉，而是用直接炼铁方法炼出的熟铁制造的。既然如此，那么生铁到底是什么时期炼出来的呢？关于这个问题，各文献记载的虽然略有不同，但大约是在十六世纪的初期，也就是从使用了水车、风箱开始的吧！由原始的炼铁到发明了炒熟铁和炼钢方法就大量的生产生铁，即高炉就开始有了发展。另外，回顾我国洋式高炉的历史，那是天保年间在江户、長崎等地办兰学^②。特别是南部藩的藩士大岛高任，在他学完采矿冶金的技术和洋式兵法之后，从安政四年(1857年)起在釜石地区，即现今的大桥、桥野、佐比内、栗林、砂子渡等地先后修建了十座小型高炉，这就是炼铁的开端。当时一座炉子每日产铁2吨左右，最盛的时候仅仅在桥野铁矿就号称有近1000名职工、150头牛和80匹马，还开设了银币铸造厂。关于洋式高炉的作业状况，在桥野高炉的画卷中有详细的记载^③。

当时，铁矿石(磁铁矿)是预先放在名为原料预烧窑的露天盘子上，用木柴烧以除去硫等挥发分杂质，同时破碎到15毫米左右的块度。每吨矿石大约用180公斤石灰、1.6吨木炭，收得0.5吨左右的生铁。总之，这些小型高炉就是我国最初成功地炼出生铁的洋式高炉。我国近代的钢铁工业是从林木繁茂的偏僻山地起家的，不久经过明治维新直到建立官办的炼铁厂，不难想象这中间除了以创始人高任为首的少数人外，都是些外行，只有凭经验和直觉来进行高炉操作，既不知炉渣的成分

①译注：長船是日本古代备前国的地名，也是备前刀的代称。

②译注：兰学——用荷兰语讲欧洲文化的学问。

③译注：原书此处有三张插图，因不清晰从略。

的熔点。当时果真能知道用预热的办法可以脱硫吗？！尽管如此，总算是成功地炼出了生铁，然后将生铁又进一步在反射炉中炼成了熟铁。以上所说的就是日本钢铁冶炼起步时的概况。

第2节 铁的化学和钢铁冶炼

那么铁（Fe）的化学是从什么时候开始发展的呢？十八世纪以前的化学在炼铁上还没有用处。因为那时燃素说占据统治地位，对炼铁过程基本的化学反应所作的解释是错误的。所谓燃素说是由施塔尔（1660~1734）命名的。它认为物体燃烧时其中的燃素迅速地发生旋转运动而不断地失去，还将还原说成是这种燃素同物体的结合；因此，将铁说成是含土的，而钢则是被燃素所饱和的。这种观点虽然是在全面观察的基础上来解释化学现象的最初尝试，但在本质上却是错误的。生铁和钢的区别是由什么决定的呢？对这个问题给予正确推测的是法国人利欧米赫（1683~1757）。利欧米赫认为它们的区别在于含硫量不同，也就是说生铁的含硫量最多，熟铁的含硫量最少或是完全不含硫，而钢则介于中间。当时所以叫做硫，原因是那时还没有发现碳元素（C），如将硫换成碳则同现在的铁的分类方法完全一致了。后来利欧米赫又按纯度划分铁，说生铁是最不干净的，含有某些矿石中的土，而熟铁中则没有土了，取而代之的是铁灰，并且说钢是金属性最高的铁。这里所指的土和铁灰大概可以当做是 SiO_2 和炉渣夹杂物来理解。利欧米赫又进一步把铁看成是独立的元素，并对高炉内的吸碳反应和铁的物理性质、可锻铸铁的制造方法等进行了先驱性的研究。到十八世纪的中期在英国钟表匠人亨茨曼发明了生产铸钢的方法。它起因于当时制造钟表的发条需要用优质的钢材。

另外，在高炉操作上成功地用煤代替木炭做燃料以后，使高炉不断地加大了，并且由于在1769年瓦特发明了蒸汽机使英国的炼铁业飞跃地发展起来。这就是英国的工业革命。十八世纪中叶布莱克（1728~1799）业已发表了关于石灰石的热分解的论文，所以可以推断在这以前炼铁炉里已经使用了石灰石。1781年发明了炼焦炉。随后在十八世纪末，欧洲出现了焦炭高炉，并且这个时期在英国还将反射炉用到工业上，产生了炼熟铁的搅拌法。进入十九世纪后，1855年贝氏麦发明了酸性转炉，1860年英国人西门子和法国人马丁建造了平炉，1876年英国人托马斯发展了碱性转炉，1899年法国人海劳尔特则发明了所谓的埃鲁式电弧炉。这些方法均是现代炼铁炼钢法的基础。到了二十世纪，特别是在第二次世界大战以后，需要特别指出的是：1953年在奥地利的林茨和多纳维茨研究成功的氧气顶吹转炉（LD转炉）炼钢法。在1961年以后日本用氧气转炉生产的原钢年产量已经占居世界的首位，这是众所周知的。

第3节 化学和物理化学的发展

介绍一下化学全面的发展情况。化学是在十八世纪的中叶以后才有了大的跃进。

Cr、Mn、Ni、Pt、Ti、O、H等都是在这一时期才先后被证明是元素。

（1735~1784）在分析化学领域建立了辉煌的业绩。以往的化学分析

只用了湿法定量分析，他用王水分析铁和矿石获得了很大的成

功。他进行了精确的称量，不仅使分析化学前进一步，并且还否定了以往

法国的化学家拉瓦锡（1743~1794）于1775年解释燃烧

是一种可燃物同氧相结合的现象，还证明所谓的还原无非是结合的氧又分离出来的现象。将近代化学的产生说成是起源于拉瓦锡的研究、发现或推测也不算是过份的。从那时起像化学亲和力、化学当量或化学量的理论等等基础的概念就开始提出来了。

热力学第一定律，即能量不灭定律是在1798年发现的。朗福德（1753~1814）从炮身上打洞时产生热这件事，察觉到力学上做的功和产生的热之间有密切的联系。他是创建“能”这个概念的先驱者。1824年法国的卡诺（1776~1832）发表了用来说明热力学第二定律的卡诺循环，这时离发明蒸汽机已有50多年了。在导出热力学^①或热化学中各项基本定律和定理上起着重要作用的一些科学家主要是在十九世纪以后才相继出现的。这就是说，在1850~1870年汤姆逊（1826~1909）和伯塞劳特（1827~1907）研究了化学反应热；克希霍夫（1824~1887），范霍夫（1852~1911）等分别发现了化学反应的平衡常数与温度和自由能之间的关系。在二十世纪的起初，1904年涅斯特（1864~1941）发表了热定理（即热力学第三定律）。

另一方面，统计力学是在十八世纪的前期（1738年）由伯努利提出的气体分子运动论产生的。麦克斯韦尔（1831~1879）、波尔茨曼（1844~1906）、吉布斯（1839~1903）等大体上完成了古典统计力学的创建工作。可是将古典统计力学应用到辐射的理论上却与实验的事实明显地不一致。普朗克（1857~1947）引用量子的假说解释了这种现象，从而建立了著名的普朗克辐射定律。用统计力学的方法研究热力学的知识是统计热力学，用它可以根椐原子构造的理论计算物质的各种热力学数据，应用于多成分系固体溶液和液体溶液的活度、活度系数等的计算。

第4节 物理化学在钢铁冶炼中的应用

从二十世纪起，物理化学的概念开始应用到炼铁和炼钢方法上。奥伯霍夫在1920年左右研究了钢液中锰和氧的平衡。当时奥伯霍夫教授的助手是申克（1900~），申克的父亲是热力学的权威教授。申克在德国的克虏伯及其它的钢铁公司和研究所全面协力下，收集了有关的炼钢资料并进行了分析，完成了著名的著作——《炼钢过程物理化学》第一卷（1932）和第二卷（1934）。此外，1925年法拉第协会在英国召开了有关炼钢物理化学的国际会议，1926年在美国赫尔蒂发表了研究平炉炼钢中C、Si、Mn、S等变化的论文。后来在1922年在美国出版了刘易斯和兰道尔的名著《热力学》。在炼钢物理化学上占头把交椅的应当是启普曼（1897~）。

启普曼于1926年在加利福尼亚大学取得物理学博士学位。他在密西根大学担任研究工程师时（1932年）发表了题为“ H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 的自由能及其在冶金学上的意义”的论文。从那以后他精力充沛地连续发表了大量的重要论文，并于1937年受任麻省理工学院的教授。他后来的业绩就更不用说了。把近乎所有的各种热力学数据^①成是启普曼和他的同事们一起测定或确定的也不算过分。美国矿业、冶金和石^②学会出版的《碱性平炉炼钢》一书（1951年第一版，1964年改订第三版）^③章就是启普曼的不朽名著，业已成为世界各国的这一领域的技术人员们的教科书。除此以外，德国的瓦格纳，英国的理查逊等人也^④”

①原注：热力学也可叫做物理化学，严格讲二者之间虽然有“

格纳的名著《合金的热力学》(1952)一书虽然现已绝版,但在这一领域内一直受到高度的评价。

日本对炼钢物理化学的研究起始于的场幸雄“钢液中的碳和氧间的平衡”的论文(1935年)。还有1934年创立起来的日本学术振兴会第19小委员会,以首任代理委员长倭国一为中心开始了官民共同研究(战后成为企业与学校共同研究),致力于改进和提高特殊钢的制造技术。在该委员会中大约在1936年前后,还有柴田善一等着手进行了炼钢的化学热力学研究。将电化学和化学工程学的方法用到炼铁炼钢的研究则主要是在第二次世界大战以后,近来在这方面有日趋活跃的势头。计算机的应用也是在第二次大战以后出现的,特别值得提出的变化。

以往热力学的研究主要是用来证明炼钢的理论,换句话说就是现象在前,理论在后,缺少从理论上进行预测,然后再在实验上予以验证的事例。不锈钢的氧气炼钢法可称得上是这方面少有的优秀范例。另外,如能应用计算机在化学工程学或热力学的基础上进行精细的程序控制,则对那些在实验上有困难的各种现象,也有可能进行一定程度的预测了。在钢铁冶金上应用这种技术是一项在今后发展中值得探索的途径。

(盛 利贞)

第二章 纯物质的物性和物理化学

物质是原子、分子构成的聚集体。为了认识它的物性而有許多物理化学上的解释。本章从纯物质的气、固、液三态的原子、分子的结合状态和结构出发讨论纯物质的物性，接着，讲解纯物质的热力学性质。

第1节 纯物质的物性

1. 气体

气体的结构最简单。表示气体性质的物性可分为外延性质和内含性质，并且外延性质具有加和性。譬如，气体的性质可表示为温度、压力这样的内含性质与体积这种外延性质的函数。温度 T 可表示为：

$$T = f(P, V)$$

此式叫做气体的状态方程式。对于1摩尔的理想气体而言，

$$PV = P'V' = RT \quad (2-1)$$

R 称为气体常数，取如下数值：

$$R = 82.057 \text{ 厘米}^3 \cdot \text{大气压/度} = 8.3144 \text{ 焦/度} \cdot \text{摩} = 1.9872 \text{ 卡/度} \cdot \text{摩}$$

大部分真实气体在1大气压的条件下使用式(2-1)也没什么问题，因其误差在百分之几以下。

对理想气体来说，气体分子之间既无斥力又无引力作用，所以其体积 V 是分子热运动所必需的空间。但在真实气体的场合，分子间的距离一靠近便有斥力作用，故在绝对零度时气体的体积不会为0而具有容积 b 。又因为分子间存在引力作用，故在气体分子碰撞器壁时施于器壁上的力（即压力）较理想气体的小。因此，式(2-1)应改写成：

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2-2)$$

此式称为范特瓦尔方程式。此外，还有很多研究工作者提出过状态方程式。若已知真实气体临界状态的状态参量 (P_c, V_c, T_c)，便可将 ($P/P_c, V/V_c, T/T_c$) 规定为简化量 (P_R, V_R, T_R)。譬如，在一定的温度、压力下来比较某气体的物性，若就液化来分析， $T_R = 1$ ；若 T_R 的值大于1，气体就不会液化。用这样的简化量就可以很好地表示物质的状态。又若用图表示 P_R 和气体的压缩系数（设真实气体的摩尔体积为 V ，与其处于同一温度和压力的理想气体的摩尔体积为 $V_{理}$ ，则

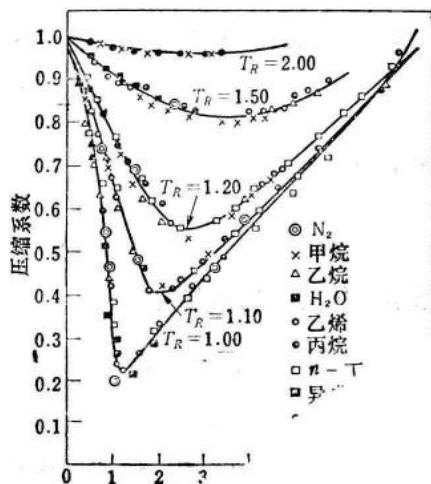


图2-

真实气体的压缩系数表示为 $Z = V/V_{\text{理}}$ 的关系, 则如图 2-1。很多气体的数值都落在同一条曲线之上。若用这些简化量来表示范特瓦耳方程式, 则可得到适应一切气体的简化状态方程式:

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right)\left(V_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_R$$

(1) 气体的分子运动 与液体、固体相比, 气体的体积非常大(水蒸气的体积为水的体积的1500倍), 而且不论哪种气体, 其摩尔体积都相同, 分子本身占有的体积都很小, 大部分都是分子的运动空间。因此, 气体的体积随温度和压力的变化而有显著变化。若设 n 个质量为 m 的气体分子运动的均方速度为 \bar{u}^2 , 则

$$PV = \frac{1}{3} nm\bar{u}^2$$

设阿佛伽德罗数为 N , 该气体的分子量为 M , 则

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2 = \frac{1}{3} M\bar{u}^2 = RT \quad (2-3)$$

由于 1 个气体分子的动能 ϵ 为 $\frac{1}{2} m\bar{u}^2$, 故由式 (2-3) 得到

$$\epsilon = \frac{1}{2} m\bar{u}^2 = \frac{3}{2N}RT = \frac{3}{2}kT \quad (2-4)$$

因为气体做三维运动, 所以一个气体分子的一个自由度的动能为 $\frac{1}{2} kT$ 。又由统计热力学, 一摩尔气体平动时的能量应当如下: 在边长为 l 的箱子内, 一个分子做一个自由度的平动时, 其分布函数:

$$f' = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}$$

以三个自由度运动时, 设 $l^3 = V$, 则一个分子的分布函数:

$$f' = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \quad (2-5)$$

摩尔分布函数:

$$Z_\epsilon = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right)^N \quad (2-6)$$

一摩尔气体的平动动能为:

$$E = NkT^2 \frac{\partial \ln f'}{\partial T} = RT^2 \frac{3}{2} \times \frac{1}{T} = \frac{3}{2}RT \quad (2-7)$$

(2-4) 的解。

转动、振动等运动时具有各不相同的自由度。一摩尔气体具有的动能, 因只有平动而为 $3/2 RT$; 在双原子分子的情况, 还伴有转动也要考虑在内, 故为 $7/2 RT$ 。将此能量对于温度微分,

便可得到气体的恒容摩尔比热。

(2) 气体分子的平均自由程 气体分子一面在其空间里运动, 一面相互碰撞。由于这种碰撞, 可能有发生反应的分子, 但不一定都发生反应。然而, 反应速度与分子的碰撞次数成正比。分子在两次连续碰撞之间运动的距离叫做自由程, 其平均值为 λ 时

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} \quad (2-8)$$

式中, n : 单位体积内的分子数 (若为理想气体, 就用 $n = PV/RT$ 计算); z : 同一个分子在一秒钟内的碰撞次数; \bar{u} : 分子的平均速度; d : 分子的直径。

根据上式, 气体分子的密度越小, 即压力越是降低, λ 值就越大 (参照表 2-1)。这种情况表明, 真空度越高, λ 值就越大, 因而当加大管径而且采用直线管路时, 就可顺利进行排气。

表2-1 空气的平均自由程的大小

压力 (毫米汞柱)	760	5	5×10^{-3}	5×10^{-4}	5×10^{-5}	5×10^{-8}
平均自由程 (厘米)	0.7×10^{-5}	10^{-3}	1	10	100	10^5

(3) 气体的粘性 根据流体理论, 流体在某一直径的管内流动时, 紧贴管壁的流速为 0, 而在中心部位流速最大。如流体是气体, 并如图 2-2 那样, 研究只相距平均自由程 λ 的平面 a 、 b , b 面的分子以 v , a 面的分子以 $v + \lambda (dv/dx)$ 的速度流动。因为 a 、 b 面的距离是 λ , 所以自 a 面往 b 面的分子与 b 面或 ab 之间的其它分子相碰撞并交换动量。此时, 一个分子的速度变化是 $\lambda (dv/dx)$ 。若在 1 毫升中有 n 个质量为 m 的分子, 则在 1 秒钟内自 a 面到达 b 面的分子数为 $\frac{1}{6} n \bar{u}$,

1 秒钟内的动量变化为 $\frac{1}{6} n m \bar{u} (dv/dx) \lambda$ 。如认为

这种气体分子的流动是遵循牛顿定律的粘性流动, 那么这一动量变化就等于 ab 两平面间的分子之间的摩擦力 f 。

$$f = \eta \frac{dv}{dx} = \frac{1}{6} n m \bar{u} \lambda \frac{dv}{dx}$$

$$\eta = \frac{1}{6} n m \bar{u} \lambda = \frac{1}{6} \rho \bar{u} \lambda \quad (2-9)$$

ρ 是气体密度, η 是气体的粘性系数。

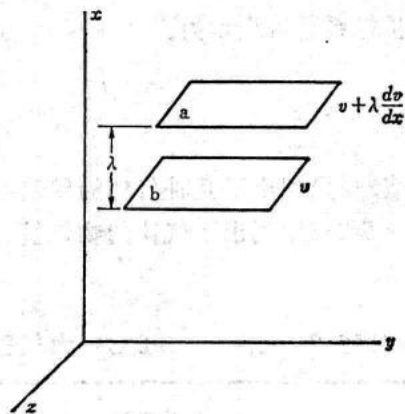


图2-2 气体的粘性

将 λ 的关系式 (2-8) 和 $\bar{u} = \sqrt{8kT/\pi m}$ 代入式 (2-9) 得到:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \quad (2-10)$$

由式 (2-10) 可见, η 与分子浓度 n 无关。

若考虑真空容器内的排气阻力, 那么真空度低时 λ 小, 分子容易发生碰撞。但是, 真空度一提高, λ 就变大, 分子迁移时便不受别的分子的妨碍。前者叫做粘性流, 后者叫做分子流。为了区别二者, 采用努森数 (平均自由程 λ 与管子的直径之比)。则:

$$\text{分子流时} \quad \frac{\lambda}{R} > 1$$

$$\text{粘性流和分子流混合时} \quad 1 > \frac{\lambda}{R} > 0.01$$

$$\text{粘性流时} \quad \frac{\lambda}{R} < 0.01$$

再者, 粘性是因在气体内存在动量梯度, 根据动量的传递算出的, 就热与物质的传递而言, 也应能同样处理。同时根据分子运动论的观点, 导热系数可表示为:

$$\kappa = \frac{1}{2} n C_v m \lambda \quad (C_v \text{ 是比热})$$

自扩散系数可表示为:

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda$$

在表2-2里列出了几种气体的导热系数和自扩散系数。

表2-3中列出了气体的物性值。

表2-2 0°C一大气压下气体的导热系数和自扩散系数

气体名称	导热系数 $\kappa \times 10^{-5}$ (卡/ 厘米·秒·度)	自扩散系数 (厘米 ² /秒)	气体名称	导热系数 $\kappa \times 10^{-5}$ (卡/ 厘米·秒·度)	自扩散系数 (厘米 ² /秒)
H ₂	41.3	1.31	O ₂	5.83	0.189
He	34.3		Ar	3.82	
Ne	11.12		CO ₂	3.43	0.109
CO	5.37	0.174	N ₂ O	3.61	
气	5.76				

表2-3 25°C 时的 气 体 分 子 的 性 质

气体名称	分子量 M	平均速度 $u \times 10^4$ (厘米/秒)	平均自由程 λ 厘米		气体名称	分子直径 $2r \times 10^{-8}$ (厘米)	1大气压 下的碰撞 频率 $\omega \times 10^{-9}$ (秒 ⁻¹)	粘性系数 $\eta \times 10^{-5}$ (达因/秒 ·厘米 ²) (泊)	C_p (卡/摩 ·度)
			1毫米汞 柱($\times 10^{-3}$)	1大气压 ($\times 10^{-6}$)					
H ₂	2.016	17.70	9.31	12.26	H ₂	2.75	11.45	8.92	6.89
He	4.003	12.56	14.72	19.36	He	2.18	7.16	19.86	4.97
Ne	20.18	5.594	10.45	13.75	Ne	2.60	1.68	31.66	4.97
空气	28.98	4.668	5.09	6.69	空气	3.74	6.98	18.45	6.83
O ₂	32.00	4.442	5.40	7.10	O ₂	3.64	6.26	20.59	6.41
Ar	39.94	3.976	5.31	6.67	Ar	3.67	5.70	22.61	4.97
CO ₂	44.01	3.787	3.34	4.40	CO ₂	4.65	8.61	14.96	8.89
Kr	83.7	2.747	4.06	5.34	Kr	4.15	6.48	25.02	4.97
Xe	131.3	2.193	2.98	3.93	Xe	4.91	5.71	23.08	4.97

2. 固 体

固体一般呈结晶状态，因而经 X 射线衍射后会显示出若干根强的衍射线，但也有显现弱模糊线（晕线）的玻璃一类的固体。固体的物性因其构成原子间的作用能、结合方式等的不同而不同。构成固体的原子，在核的周围有装着电子的几层外壳，因而根据其原子量和电子的排列方式可列出周期表。起因于原子结构的固体和液体的物性大多具有周期性。原子的最外层电子数要达到和惰性气体的同样数目，有接受电子和放出电子的两种情况。前一种原子称为阴性原子，后一种原子称为阳性原子。

(1) 晶体的结合 晶体中的原子呈静电结合状态。它们的结合方式有离子键、共价键（原子价键、化学键）、金属键、范特瓦尔键、氢键等。

①离子键：原子由于得失电子而成为阴离子或阳离子并借静电引力而结合。离子键的结合力很强。构成离子键的倾向，可以根据吸引电子的引力（叫做负电性，列于表2-4）来判断。

②共价键：原子彼此之间借共有电子使最外电子层即原子价电层饱和，结合很牢固，没有导电性。

③金属键：对于那些只由金属原子聚集而组成的晶体，不能视为离子键结合。这时原子放出电子而成为饱和了电子外层的阳离子，在晶格结点处依引力和斥力的平衡而按某一原子间距排列着。此一斥力乃是静电斥力。因此，电子形成电子云并在晶格间自由活动，从而显示导电性。

④范特瓦尔键：电子外层被填满了的惰性原子（例如 Ar 和 Ne 等）是以范特瓦尔力相结合的。范特瓦尔力将在液体一节里再予说明。

⑤氢键：一般来讲，H 具有的原子体积最小，所以它与电负性大的 O、F、N 等之间易于构键。H 原子的价电子和别的原子形成共价键时，由于质子造成的静电场强，所以能和别的原子构成键。也就是说与分子键相似。不过在此种程度的质子的静电场强

度下, H 原子和体积大的非金属原子不可能构键。

表2-4 25°C 时 元 素 的 电 负 性

元 素	电负性	元 素	电负性	元 素	电负性	元 素	电负性
Ag	1.8	Fe ^{II}	1.7	Nb	1.7	Si	1.8
Al	1.5	Ga	1.5	Ni	1.8	Sn ^{II} , Sn ^{IV}	1.7; 1.8
As	2.0	Ge	1.8	Os	2.0	Sr	1.0
Au	2.3	Hf	1.4	Pb ^{II} , Pb ^{IV}	1.6; 1.8	Ta	1.3
Ba	0.9	Hg	1.8	Pd	2.0	Te	2.1
Be	1.5	In	1.5	Pr	1.1	Th ^{II}	1.0
Bi	1.8	Ir	2.1	Pt	2.1	Ti	1.6
Ca	1.0	K	0.8	Rb	0.8	Tl ^I ; Tl ^{III}	1.5; 1.9
Cd	1.5	La	1.1	Re ^V	1.8	U ^{IV}	1.4
Ce	1.1	Li	0.95	Rh	2.1	V ^V	1.9
Co	1.7	Mg	1.2	Ru	2.0	W ^{IV}	1.6
Cr ^{II}	1.4	Mn ^{II}	1.4	Sb ^{III} , Sb ^V	1.8; 2.1	Y	1.2
Cs	0.75	Mo ^{IV}	1.6	Sc	1.3	Zn	1.5
Cu ^I ; Cu ^{II}	1.8; 2.0	Na	0.9	Se	2.4	Zr	1.5

现将这些结合方式总括表示如表 2-5。

表2-5 晶 体 的 分 类 及 特 征

结 合 类 型	性 质	实 例	结 合 能 (千卡/摩)
金 属 键	1. 导电、导热率高 2. 电阻温度系数为正值 3. 有可塑性 4. 有金属光泽	Na	26
		Fe	94
离 子 键	1. 导电率低 2. 电阻温度系数为负值 3. 质硬、有可解理性 4. 红外线吸收力强	NaCl	180
		LiF	240
共 价 键	1. 低温下导电率低 2. 电阻温度系数为负值 3. 质硬	金刚石	~170
		SiC	283
分 子 键	1. 导电率小 2. 沸点、熔点低 3. 质软 4. 在气体状态下稳定	Ar	1.8
		CH ₄	2.4

(2) 晶体内的离子原子的大小 在晶体内部原子或离子排列成某种晶格，其原子间距可用 X 射线测定，所以如设想原子、离子为球体，则可知其大小。它在理解固体和液体的性质上很有用。表 2-6 列出了离子晶体的离子半径，核外电子的排列无多大变化的离子的半径差不多是和原子半径相同的。

表 2-6 离子晶体的离子半径

			H ⁻	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺
			2.08	0.60	0.31	0.20	0.15	0.11	0.09	0.07
C ⁴⁻	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺
2.60	1.71	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41	0.34	0.29	0.26
Si ⁴⁻	P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺
2.71	2.12	1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.46
				Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	As ⁵⁺	Se ⁶⁺	Br ⁷⁺
				0.96	0.74	0.62	0.53	0.47	0.42	0.39
Ge ⁴⁻	As ³⁻	Se ²⁻	Br ⁻	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺	
2.72	2.22	1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80	0.70	0.62	
				Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺	Sb ⁵⁺	Te ⁶⁺	I ⁷⁺
				1.26	0.97	0.81	0.71	0.62	0.56	0.50
Sn ⁴⁻	Sb ³⁻	Te ²⁻	I ⁻	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ge ⁴⁺			
2.94	2.45	2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01			
				Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺		
				1.37	1.10	0.95	0.84	0.74		

(3) 晶体结构 晶体是原子以各种力结合而成的。从几何学的观点，欲使原子垒成的空隙容积最小，那么晶体有两种排列方式。一种是面心立方晶格，另一种是密排六方晶格，二者空隙容积均为 26%。图 2-3 表示了这两种排列情况。此外没有比这两种排列更为稠密的排列方式。金属大多数是体心立方晶格。如果拿存在於结点上的一个原子来看，则同它邻接最近的原子数，即最邻近原子数（配位数）在面心立方晶格是 12 个；在体心立方晶格是 8 个；在密排六方晶格是 6 个，并且次邻近原子数也是 6 个，合计为 12 个。关于配位数，根据休姆·罗塞里的学说，

$$\text{配位数} = (8 - N)$$

N 是周期表上的族数。它根据晶体结构将元素分类如表 2-7 所列：(I) 是像面心、体心、密排六方晶格具有对称性的一类；(III) 是适合休姆·罗塞里的 $(8 - N)$ 定则的一类，此类大多是共价结合；(II) 是不属于 (I)、(III) 的一类。