

电炉炼钢过程理论基础

冶金工业出版社

电炉炼钢过程 理论基础

B.A. 格里戈良 等著
俞景禄 王有先 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书译自苏联冶金出版社1979年出版的《ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ》。全书共分九章，主要讲述电炉炼钢过程的物理化学基础。书中论述了冶金过程热力学和动力学的基本概念；熔渣的各种模型；介绍了金属—熔渣—气体体系中的平衡计算方法；讨论了炼钢过程中的表面现象；某些铁基和镍基熔体的热力学特性以及气体在这些熔体中的行为；阐明了某些元素和熔渣的脱氧能力以及非金属夹杂物的排除机理；分析了真空电弧重熔、等离子弧重熔和电渣重熔时金属精炼的特点；研究了一次成型锭和水冷结晶器中生产的钢锭（坯）的结晶理论。此外，书中还引用了很多热力学、动力学、表面性质和其它有关方面的数据或数据表。

本书供冶金部门的科研和工程技术人员使用，亦可作为冶金院校有关专业的参考书。

电炉炼钢过程理论基础

B. A. 格里戈良 等著

俞景禄 王有先 译

责任编辑 王华宗

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 9⁵/₈ 插页1 字数 250 千字

1985年3月第一版

1985年3月第一次印刷

印数00,001~2,600册

统一书号：15062·4105

定价2.70元

译者说明

本书系苏联著名冶金学者 В.А.格里戈良 (Григорян) 等编著的一本阐述现代电炉炼钢过程理论的专著。它于1979年出版后,即引起苏联冶金界的重视,并认为“写得很成功”。

该书不套用以往一些同类书籍的写法。它没有泛泛重复物理化学教科书中许多常见的内容,而是围绕现代电冶金过程理论这一主题着重讲述基本物理化学概念。因此,既避免了冗长赘述之通病,又不失其理论价值和现实意义。

从取材来看,对基础理论和方向性的探讨兼顾得当,叙述上主次分明。例如,用不少篇幅研究铁基和镍基熔体的热力学特性,冶金工作者对此无疑是会很感兴趣的;在讲述炼钢炉渣时,着重介绍了凝聚电子系炉渣的热力学函数;论述炼钢过程中的表面现象时,对钢—渣间的润湿和流散问题,应用现代物理化学理论进行了充分的讨论;对钢的脱氧的一般规律性,作者没有用过多笔墨予以论述,但在探讨非金属夹杂物的生成和排除机理方面却颇下功夫;冶金反应动力学虽然叙述简短,却能反映出多相反应动力学的一般规律和基本冶金过程动力学特征。值得指出的是,作者对各种重熔过程中金属的精炼特点作了较为详细的研究,并提出了自己的观点。

为了加强冶金过程定量计算方面的训练,书中介绍了许多计算方法,并提供了大量理论公式和参考数据。它们大多取自近十年来的最新研究成果,其中也有作者的试验结果。此外,每章还插进若干理论联系实际的示范性题解。

当然,本书也存在某些不足。例如,对于选择1%的溶液作标准态的条件和目的讲得不够明确;对重熔过程中诸如对流对金属液池去除非金属夹杂物和排气的影响则基本未述及;有些理论公式的应用范围亦欠交待,等等。

总而言之，本书对于进一步了解和研究现代电冶金过程理论和指导实践是颇有裨益的。

本书的序和第一、二、三、四章由俞景禄翻译；第五、六、七、八、九章由王有先翻译。

翻译过程中，承蒙曲英、李传薪二同志在百忙中抽空帮助校核了部分内容并提出宝贵意见，在此致以诚挚的谢意。

由于译者水平有限，时间仓促，缺点和错误实属难免，恳请批评指正。

序

在苏联和国外，发表了很多论述整个炼钢生产过程的理论基础或某些炼钢环节（如钢中气体，脱氧，非金属夹杂物等）的专著。本书只简要说明冶金过程的理论规律性，而着重阐述基本物理化学概念。但是，就其内容来说，本书与物理化学方面的教科书和参考书有着本质差别，因为它仅择用了讲述炼钢生产理论基础所必需的素材。

在化学热力学基础这一章中，通过各种冶金溶液模型着重介绍了平衡计算的方法。第二章阐述了炉渣的理论基础，并讨论了凝聚电子系炉渣的热力学函数。对炼钢生产中表面现象的物理化学基础、某些铁基和镍基熔体的热力学特性、脱氧以及非金属夹杂物的生成和排除均给予相当的重视。

另外，研究了冶金过程动力学、重熔过程（等离子弧和真空冶炼）中金属精炼规律的现代概念，也探讨了一次成型和水冷结晶器中所得钢锭的结晶理论。

考虑到进行定量计算或估算时，把物理化学定律应用于冶金过程会遇到一些困难，所以书中每章都插进一些必要的例题。其目的在于帮助读者掌握计算方法。为此，还引用了大量参考数据和数据表。А.И.科切托夫和Ю.И.乌托奇金参加了许多例题的求解和一些数据表的编纂。本书主要实际素材取自近十年来发表的文献。

第三、五、六、七章和第四章7、8两节由B.A.格里戈良执笔；第八、九章由Л.Н.别良奇科夫执笔；第一章和第四章1~6节由A.Я.斯托马欣执笔；第二章由A.Γ.波诺马连科执笔。

作者深知，由于篇幅有限，要对选题作出详尽论述无疑会有一定困难。如蒙赐教，不胜感激。

作者

目 录

序

第一章 化学热力学基础	1
第一节 化学反应自由能.....	1
第二节 化学反应的方向和限度.....	6
第三节 溶液、浓度、热力学函数.....	8
第四节 吉布斯—杜亥姆方程.....	12
第五节 拉乌尔定律和亨利定律.....	12
第六节 完全溶液.....	14
第七节 理想稀溶液.....	15
第八节 活度.....	17
第九节 活度的实验测定.....	20
第十节 实际溶液.....	22
第十一节 标准态的转换.....	27
第十二节 正规溶液.....	28
第十三节 亚正规溶液和准正规溶液.....	34
第十四节 准化学理论.....	39
第十五节 相互作用参数.....	43
第十六节 有溶液参加的反应平衡计算.....	59
第二章 炼钢炉渣	63
第一节 炉渣的工艺作用和性质.....	64
第二节 炉渣分子理论.....	66
第三节 完全离子溶液理论.....	71
第四节 正规离子溶液理论.....	72
第五节 凝聚电子系炉渣的热力学函数.....	76
第六节 元素在金属和炉渣间的分配.....	81
第三章 炼钢过程中的表面现象	88

第一节	基本概念	88
第二节	液态金属的表面张力	90
第三节	熔体表面张力与成分的关系式	90
第四节	铁基熔体的表面张力	96
第五节	表面层浓度的计算	97
第六节	熔渣的表面张力	99
第七节	金属—炉渣的相间张力	100
第八节	润湿和流散	102
第九节	新相生成理论	108
第四章	某些铁基和镍基熔体的热力学特性	114
第一节	熔体与氧的相互作用	114
第二节	熔体与碳的相互作用	118
第三节	熔体中碳与氧的相互作用	121
第四节	含铬熔体的脱碳	125
第五节	熔体中的硫	127
第六节	熔体中的磷	134
第七节	铁、镍及其合金中的氮	138
第八节	熔体中的氢	145
第五章	钢和合金的脱氧	149
第一节	脱氧剂对铁液中氧的活度的影响	149
第二节	脱氧曲线的分析	150
第三节	铁及其合金的脱氧	152
第四节	复合脱氧剂	156
第五节	炉渣的脱氧能力	158
第六章	非金属夹杂物	159
第一节	非金属夹杂物的生成	159
第二节	非金属夹杂物的聚合长大	162
第三节	引力场中非金属夹杂物的排除	164
第四节	对流对去除非金属夹杂物的影响	168
第五节	相界面性质和夹杂物排除速度之间的关系	169

第六节	夹杂物通过金属—熔渣界面的迁移·····	172
第七节	非金属夹杂物的去除机理·····	177
第八节	真空中非金属夹杂物的行为·····	179
第七章	冶金反应动力学 ·····	182
第一节	分子扩散·····	182
第二节	对流扩散·····	185
第三节	传质系数的准数方程·····	188
第四节	多相反应过程限制性环节的特征·····	189
第五节	溶解和熔化动力学·····	191
第六节	表面活性物质对多相反应过程动力学的影响·····	193
第七节	脱碳动力学·····	195
第八节	钢液中气泡的生成和排出·····	198
第九节	渣中组元的传质·····	200
第八章	重熔过程中金属精炼的特点 ·····	204
第一节	重熔过程中金属精炼动力学的一般规律·····	204
第二节	真空电弧重熔时金属的精炼·····	211
第三节	电渣重熔时金属的精炼·····	231
第四节	电子束重熔时金属的精炼·····	250
第九章	电炉钢钢锭(坯)的结晶和成型 ·····	257
第一节	一次成型锭的凝固·····	258
第二节	连续和半连续铸坯的凝固·····	263
第三节	二相区·····	271
第四节	成分过冷·····	274
第五节	树枝状组织的弥散度和树枝状偏析·····	276
第六节	钢锭的物理不均匀性·····	280
第七节	改善镇静钢钢锭(坯)结构的途径·····	284
参考文献	·····	289

第一章 化学热力学基础

研究化学过程（其中也包括冶金过程）时，通常采用两种方法：现象法（经典热力学）和分子统计法（统计热力学）。本章着重介绍经典热力学，它是实践中常用到的大多数计算方法之基础。假定读者对物理化学教程^[1]中的热力学原理已经有所了解，所以本章的主要任务是要帮助读者掌握热力学的实际应用，以便解决炼钢方面的问题。

第一节 化学反应自由能

体系的自由能变化称为反应的标准自由能 ΔG° ，并以 ΔG° 表示；它是判断化学反应进行效果的基本特征参数。 ΔG° 的指数表明，计算 ΔG° 时，所有反应物和反应产物均取标准态。通常把1大气压下能稳定存在的聚集态中之纯物质作为标准态（如果未作专门说明）。例如，对铜来说， $\text{Cu}_{\text{固}}$ 就是1000K时的标准态，而 $\text{Cu}_{\text{液}}$ 则为1400K时的标准态。但是，假如方便的话，也可把液态（过冷态）铜作为1000K时的标准态。

ΔG° 值从各种温度下元素生成物质的标准自由能数据表中可以查出^[2]。为此，需要求出所有反应产物的总生成自由能（计算时要考虑到化学计量系数），再从中减去所有反应物的总生成自由能。有些手册中列出了元素生成物质的标准焓（ ΔH° ）和标准熵（ ΔS° ）的值，此时欲求 ΔG° ，可利用下式：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

很多实际场合中，在一定的温度范围内，可以认为化学反应

● 还会遇到其它一些名称，诸如吉布斯能，等压-等温位。除了用到苏联科学院推荐的自由能符号 G 外，尚会遇到其它一些符号，如 Z ， F 。

表 1 炼钢温度 (1800~2000K) 下某些化合物的标准生成自由能

$$\Delta G^\circ = A + BT \quad (\text{卡}) \quad (2.49) \text{ ①}$$

反 应	A	B
碳 化 物		
$4\text{Al}_{\text{液}} + 3\text{C}_{\text{固}} = \text{Al}_4\text{C}_3$	- 63550	22.81
$\text{Al}_{\text{液}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{AlC}_{\text{固}}$	157400	-37.89
$4\text{B}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{B}_4\text{C}_{\text{固}}$	- 16700	4.48
$\text{B}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{BC}_{\text{固}}$	194000	-44.10
$2\text{Be}_{\text{液}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{Be}_2\text{C}_{\text{固}}$	- 27600	6.88
$\text{Ca}_{\text{气}} + 2\text{C}_{\text{固}} = \text{CaC}_2$	- 50900	14.58
$23\text{Cr}_{\text{固}} + 6\text{C}_{\text{固}} = \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	- 98300	- 9.21
$7\text{Cr}_{\text{固}} + 3\text{C}_{\text{固}} = \text{Cr}_7\text{C}_3$	- 45100	- 4.43
$3\text{Cr}_{\text{固}} + 2\text{C}_{\text{固}} = \text{Cr}_3\text{C}_2$	- 21500	- 4.11
$2\text{Co}_{\text{液}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{Co}_2\text{C}_{\text{固}}$	- 3300	2.00
$2\text{C}_{\text{固}} + \text{H}_2\text{气} = \text{C}_2\text{H}_2\text{气}$	52700	-12.37
$\text{C}_{\text{固}} + 2\text{H}_2\text{气} = \text{CH}_4\text{气}$	- 22100	26.65
$\text{Mg}_{\text{气}} + 2\text{C}_{\text{固}} = \text{MgC}_2$	- 11900	24.45
$7\text{Mn}_{\text{液}} + 3\text{C}_{\text{固}} = \text{Mn}_7\text{C}_3$	- 15800	-13.91
$2\text{Mo}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{Mo}_2\text{C}_{\text{固}}$	15800	-26.00
$\text{Mo}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{MoC}_{\text{固}}$	9700	-14.01
$\text{Si}_{\text{液}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{SiC}_{\text{固}}$	- 24900	8.85
$2\text{Ta}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{Ta}_2\text{C}_{\text{固}}$	- 34000	1.32
$\text{Ta}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{TaC}_{\text{固}}$	- 38500	1.32
$\text{Ti}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{TiC}_{\text{固}}$	- 44400	3.41
$\text{V}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{VC}_{\text{固}}$	- 20000	1.5
$\text{Zr}_{\text{固}} + \text{C}_{\text{固}} = \text{ZrC}_{\text{固}}$	- 47800	2.88
氮 化 物		
$\text{Al}_{\text{液}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{AlN}_{\text{固}}$	- 77950	27.52
$\text{B}_{\text{固}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{BN}_{\text{固}}$	- 60600	21.80
$\text{B}_{\text{固}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{BN}_{\text{气}}$	111700	- 24.54
$3\text{Be}_{\text{液}} + \text{N}_2\text{气} = \text{Be}_3\text{N}_2$	-147300	48.58
$3\text{Ca}_{\text{气}} + \text{N}_2\text{气} = \text{Ca}_3\text{N}_2$	-219500	117.55
$\text{Ce}_{\text{液}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{CeN}_{\text{固}}$	- 80500	27.3
$2\text{Cr}_{\text{固}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{Cr}_2\text{N}_{\text{固}}$	- 23500	11.25
$\text{Cr}_{\text{固}} + 1/2\text{N}_2\text{气} = \text{CrN}_{\text{固}}$	- 24500	16.05

① 要是计算有溶于铁或镍中的元素参加的反应自由能 ΔG° , 可以利用表4的数据。

续表 1

反 应	A	B
$\frac{3}{2}\text{H}_2\text{气} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{NH}_3\text{气}$	- 13250	28.08
$3\text{Mg气} + \text{N}_2\text{气} = \text{Mg}_3\text{N}_2\text{-}\gamma$	-206200	120.65
$\text{Mg气} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{MgN气}$	36600	3.26
$2\text{Mo固} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{Mo}_2\text{N固}$	- 17100	13.86
$3\text{Si液} + 2\text{N}_2\text{气} = \text{Si}_3\text{N}_4\text{固}$	-209200	97.33
$\text{Ta固} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{TaN固}$	- 56150	18.87
$\text{Ti-}\beta + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{TiN固}$	- 79650	21.87
$\text{V固} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{VN固}$	- 40300	19.15
$\text{Zr-}\beta + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{气} = \text{ZrN固}$	- 86400	21.92
氧 化 物		
$2\text{Al液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Al}_2\text{O气}$	- 44100	- 9.83
$\text{Al液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{AlO气}$	13700	-13.87
$2\text{Al液} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Al}_2\text{O}_3\text{固}$	-400600	76.50
$\text{Al液} + \text{O}_2\text{气} = \text{AlO}_2\text{气}$	- 48800	2.10
$\text{Ba液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{BaO固}$	-132000	22.10
$\text{Ba气} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{BaO固}$	-167250	40.60
$2\text{Be液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Be}_2\text{O气}$	17300	-21.80
$\text{Be液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{BeO固}$	-143750	23.30
$\text{Be液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{BeO气}$	- 3050	-19.99
$2\text{B固} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{B}_2\text{O气}$	17300	-21.80
$2\text{B固} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{B}_2\text{O}_3\text{固}$	-295850	51.92
$\text{B固} + \text{O}_2\text{气} = \text{BO}_2\text{气}$	- 68750	- 4.15
$\text{Ca气} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CaO固}$	-187900	45.70
$\text{Ca气} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CaO气}$	- 24100	5.40
$\text{C固} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CO气}$	- 28600	-19.85
$\text{C固} + \text{O}_2\text{气} = \text{CO}_2\text{气}$	- 94750	0.01
$2\text{Ce液} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Ce}_2\text{O}_3\text{固}$	-436500	80.46
$\text{Ce液} + \text{O}_2\text{气} = \text{CeO}_2\text{固}$	-246000	51.20
$\text{Cr液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CrO气}$	39600	-23.20
$2\text{Cr固} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\beta$	-270550	61.35
$\text{Co液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CoO固}$	- 60500	19.53
$\text{Co液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CoO气}$	64200	-18.60
$2\text{Cu液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{Cu}_2\text{O液}$	- 34950	14.40
$\text{Cu液} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{气} = \text{CuO液}$	- 36800	21.26

续表 1

反 应	A	B
$\text{H}_2\text{气} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{H}_2\text{O气}$	- 60100	13.84
$\text{Fe液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{FeO固}$	- 67450	16.59
$\text{Fe液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{FeO液}$	- 61500	13.0
$2\text{Fe液} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{Fe}_2\text{O}_3\text{固}$	-199400	62.19
$\text{Fe液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{FeO气}$	51500	- 18.80
$3\text{Fe液} + 2\text{O}_2\text{气} = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{固}$	-271700	77.54
$\text{Mg气} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{MgO固}$	-174300	48.82
$\text{Mg气} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{MgO气}$	- 19300	6.01
$\text{Mn液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{MnO固}$	- 97550	21.22
$\text{Mn液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{MnO气}$	18000	- 13.20
$3\text{Mn液} + 2\text{O}_2\text{气} = \text{Mn}_3\text{O}_4\text{-}\beta$	-339050	89.06
$\text{Mo固} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{MoO气}$	98700	- 25.10
$\text{Mo固} + \text{O}_2\text{气} = \text{MoO}_2\text{固}$	-130800	34.17
$\text{Mo固} + \text{O}_2\text{气} = \text{MoO}_2\text{气}$	- 2400	- 7.30
$\text{Mo固} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{MoO}_3\text{固}$	- 87450	14.72
$1/2\text{N}_2\text{气} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{NO气}$	21650	- 3.04
$1/2\text{N}_2\text{气} + \text{O}_2\text{气} = \text{NO}_2\text{气}$	7900	15.05
$2\text{Na} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{Na}_2\text{O固}$	-134800	63.79
$\text{Nb固} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{NbO气}$	41000	- 23.30
$\text{Nb固} + \text{O}_2\text{气} = \text{NbO}_2\text{气}$	51000	- 3.30
$2\text{Nb固} + 2\text{O}_2\text{气} = \text{Nb}_2\text{O}_4\text{固}$	-375400	80.56
$2\text{Nb固} + 5/2\text{O}_2\text{气} = \text{Nb}_2\text{O}_5\text{固}$	-417500	81.42
$\text{Ni液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{NiO固}$	- 60350	22.61
$1/2\text{P}_2\text{气} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{PO气}$	12800	- 20.05
$2\text{P}_2\text{气} + 5\text{O}_2\text{气} = \text{P}_4\text{O}_{10}\text{气}$	-750700	203.6
$\text{Si液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{SiO气}$	- 39000	- 11.2
$\text{Si液} + \text{O}_2\text{气} = \text{SiO}_2\text{液}$	-223800	46.08
$\text{Si液} + \text{O}_2\text{气} = \text{SiO}_2\text{-}\beta$	-226050	47.17
$\text{Si液} + \text{O}_2\text{气} = \text{SiO}_2\text{气}$	87100	8.10
$\text{Ta固} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{TaO气}$	63200	- 26.20
$\text{Ta固} + \text{O}_2\text{气} = \text{TaO}_2\text{气}$	- 47300	- 3.60
$2\text{Ta固} + 5/2\text{O}_2\text{气} = \text{Ta}_2\text{O}_5\text{固}$	-475450	94.08
$\text{Sn液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{SnO固}$	- 67600	24.64
$\text{Sn液} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{SnO气}$	- 6800	- 10.39
$\text{Sn液} + \text{O}_2\text{气} = \text{SnO}_2\text{液}$	-122650	40.33

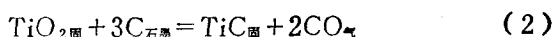
续表 1

反 应	A	B
$\text{Ti}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{TiO} \beta$	-120100	19.83
$\text{Ti}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{TiO}_{\text{气}}$	8500	-20.50
$2\text{Ti}_{\text{固}} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{Ti}_2\text{O}_3 - \beta$	-353700	58.15
$3\text{Ti}_{\text{固}} + 5/2\text{O}_2\text{气} = \text{Ti}_3\text{O}_5 - \beta$	-575650	96.84
$\text{Ti}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{TiO}_2\text{固}$	-223600	42.09
$\text{Ti}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{TiO}_{2\text{气}}$	-91900	6.20
$\text{W}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{WO}_{\text{气}}$	107300	-26.05
$\text{W}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{WO}_2\text{固}$	-134800	38.92
$\text{W}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{WO}_{2\text{气}}$	18300	-7.10
$\text{W}_{\text{固}} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{WO}_3\text{固}$	-193650	55.00
$\text{W}_{\text{固}} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{WO}_3\text{液}$	-177750	44.85
$\text{V}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{VO}_{\text{固}}$	-96000	17.78
$\text{V}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{VO}_{\text{气}}$	24100	-22.20
$2\text{V}_{\text{固}} + 3/2\text{O}_2\text{气} = \text{V}_2\text{O}_3\text{固}$	-287000	54.00
$2\text{V}_{\text{固}} + 2\text{O}_2\text{气} = \text{V}_2\text{O}_4\text{液}$	-301750	54.49
$\text{V}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{VO}_2\text{气}$	-56900	-2.9
$2\text{V}_{\text{固}} + 5/2\text{O}_2\text{气} = \text{V}_2\text{O}_5\text{液}$	-346500	75.83
$\text{Zr}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{ZrO}_{\text{气}}$	20000	-20.50
$\text{Zr}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{ZrO}_2\text{固}$	-259000	43.0
$\text{Zr}_{\text{固}} + \text{O}_2\text{气} = \text{ZrO}_2\text{气}$	-73500	-1.84
硫 化 物		
$\text{Al}_{\text{液}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{AlS}_{\text{气}}$	26100	-14.03
$\text{B}_{\text{固}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{BS}_{\text{气}}$	61800	-20.51
$\text{Ca}_{\text{液}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{CaS}_{\text{固}}$	-167900	46.21
$\text{C}_{\text{固}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{CS}_{\text{气}}$	38150	-20.72
$\text{C}_{\text{固}} + \text{S}_{2\text{气}} = \text{CS}_2\text{气}$	-2650	-1.53
$\text{C}_{\text{固}} + 1/2\text{O}_2\text{气} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{COS}_{\text{气}}$	-48550	-2.35
$\text{H}_{2\text{气}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{H}_2\text{S}_{\text{气}}$	-21550	11.74
$\text{Fe}_{\text{液}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{FeS}_{\text{液}}$	-29950	7.90
$\text{Mg}_{\text{气}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{MgS}_{\text{固}}$	-132550	47.24
$\text{Mn}_{\text{液}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{MnS}_{\text{液}}$	-63100	15.77
$\text{Mo}_{\text{固}} + \text{S}_{2\text{气}} = \text{MoS}_2\text{固}$	-86650	46.36
$2\text{Na}_{\text{气}} + 1/2\text{S}_2\text{气} = \text{Na}_2\text{S}_{\text{固}}$	-144600	65.31
$1/2\text{S}_{2\text{气}} + \text{O}_2\text{气} = \text{SO}_2\text{气}$	-86200	17.27
$1/2\text{S}_{2\text{气}} + 1/2\text{O}_2\text{气} = \text{SO}_{\text{气}}$	-15360	-1.24

的 ΔH° 和 ΔS° 值与温度无关。这时，可把式 1 作为 ΔG° 的温度关系式。与炼钢生产有关的某些化合物的标准生成自由能列于表1。

表 1 中这些数据是按式 1 形式的等式①表示的。在给定的温度范围内，式中的系数就认为是常数。对于比较精确的计算，则需考虑 ΔH° 和 ΔS° 随温度的变化，不过很少要求这么做。

例如，我们可以借助表 1 求出二氧化钛被石墨还原成碳化钛的反应自由能 ΔG° ：



把表 1 中生成相应化合物的反应自由能 ΔG° 的表示式相加，便可得到：

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G^\circ_{\text{CO}} + \Delta G^\circ_{\text{TiC}} - \Delta G^\circ_{\text{TiO}_2} \\ &= 4.187[2 \times (-28600 - 19.85T) \\ &\quad + (-44400 + 3.41T) - (-223500 + 42.09T)] \\ &= 510800 - 328.2T \quad (\text{焦耳}) \end{aligned}$$

第二节 化学反应的方向和限度

从热力学第二定律可知，不可逆过程的自由能只会减小。由此可见， ΔG° 值是判断标准状态下诸物质之间反应进行的方向和限度的准则。反应只能朝着 ΔG° 为负值的方向进行。换句话说，反应总是朝着体系自由能减小的方向进行。 $\Delta G^\circ = 0$ 的情况表示标准状态下反应物和反应产物之间达到平衡，这时反应就不再进行了。

反应进行的限度可用平衡常数值 K 来判断。 K 与 ΔG° 的关系为一等温方程式：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

利用式 3，根据已知的 ΔG° 值，便可确定反应平衡常数，进而求出实践中必不可少的平衡浓度和其它主要特征值。例如，对

① 即表示成 $\Delta G^\circ = A + BT$ ，式中系数 A 相当于 ΔH° ， B 相当于 $-(\Delta S^\circ)$ 。——译者

于反应 2，由式 3 和已求得的 ΔG_T° 与温度的关系，可以导出下面的平衡常数式：

$$\begin{aligned}\lg K = \lg (p_{\text{CO}})^2 &= -\frac{\Delta G_T^\circ}{2.303RT} \\ &= -\frac{511800}{19.155T} + \frac{328.2T}{19.155T} = -\frac{26700}{T} + 17.1\end{aligned}$$

由此可见，1873K时，所研究的体系中CO的平衡压力约为 25 大气压。

必须指出， ΔG° 值只是给定温度下的反应方向和限度的单一特征值。为了估算反应限度与温度的关系，利用另一特征值——反应热较为方便。方法不正确可能导致严重的错误。例如，根据碳的氧化反应 $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_g$ 的 ΔG° 温度关系式： $\Delta G^\circ = -22400 - 39.7T$ (焦耳)⁽²⁾，有时会得出这样的结论：高温下，反应应当比较充分地进行，因为此时 ΔG° 的负值较大。实际上，在较低的温度下反应才进行得比较充分。利用范霍夫 (Вантгофф) 等压方程式

$$d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (4)$$

可以得出正确的结论。

由式 4 可见，平衡常数温度关系式的符号与 ΔH° 的符号一致。上例中的 $\Delta H = -22400$ 焦耳，即小于零，因此温度升高时，平衡常数减小，反应不能充分进行。利用吕·查德里 (Лешателье) 原理也可得出这种结论。如果温度升高，体系中将伴有吸热过程发生。在上例中，这种情况与过程向反方向进行，即反应充分性的降低是一致的。

由热力学第二定律得知，在孤立体系内，所有的不可逆过程均伴随着熵的增加。因此，用 ΔS° 值也可以判断反应方向，但只能是在孤立体系内。不过，通常不能把实际工程当作孤立体系，所以，要估算反应方向和限度，一般还是用 ΔG° 值。

● 通常按 $\Delta H^\circ \cong \Delta H$ 计算，误差不大。——译者

第三节 溶液、浓度、热力学函数

冶金生产中一般都用重量百分数表示溶液的成分。在理论研究方面也广泛采用摩尔（原子）分数和摩尔（原子）百分数。各种浓度单位之间的关系可用下式表示：

$$N_j = \frac{n_j}{n_i + n_j + n_k + \dots} = \frac{c_j / M_j}{c_i / M_i + c_j / M_j + c_k / M_k + \dots} = \frac{c_{\text{原子}j}}{100} \quad (5)$$

式中 N_j ——组元 j 的摩尔分数；

n_i, n_j, n_k ——组元 i, j, k 的摩尔数；

c_i, c_j, c_k ——组元 i, j, k 的重量百分浓度，%；

M_i, M_j, M_k ——组元 i, j, k 的分子（原子）量^①；

$c_{\text{原子}j}$ ——组元 j 的摩尔百分浓度，%（摩尔）。

对稀溶液来说，由于 $n_j, n_k \dots$ 比溶剂的摩尔数 n_i 小得多，故可利用下面简化式：

$$N_j = n_j / n_i = (c_j M_i) / (M_i 100) = c_{\text{原子}j} / 100 \quad (6)$$

由式 6 可见，在稀溶液中，摩尔分数与百分浓度成正比。这也是稀溶液浓度的另外一种表示法。

为了对溶液中组元的状态进行热力学描述，要利用偏摩尔特征值 $\bar{g}_i$ 。 $\bar{g}_i$ 可以理解为温度、压力和其它组元的摩尔数恒定时，溶液的相应广义特征值^②对该组元摩尔数的偏导数：

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (i \neq j)}$$

因此， $\bar{g}_i$ 乃是加入 1 摩尔 i 组元时无限量溶液^③特征值的增

① 元素的原子量见附于书前的周期表。

② 与物质数量有关的特征值，如 V, H, S, G 等，叫做广义特征值（又称容量特征值。——译者）；与物质数量无关的那些特征值，如温度和压力，则称狭义特征值（又称强度特征值。——译者）。

③ 在这种情况下，溶液的浓度实际上不变，而且溶质性质的变化就是所加组元的偏摩尔特征值。——译者