

高等学校教学用书

炼钢学原理

北京钢铁学院 曲 英 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
炼 钢 学 原 理
北京钢铁学院 曲 英 主编

★

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

★

787×1092 1/16 印张 21 3/4 字数 513 千字

1980年12月第一版 1980年12月第一次印刷

印数 00,001~6,000 册

统一书号: 15062·3647 定价 2.25 元

目 录

符号表	(1)
绪 论	(2)
第一章 热力学函数	(7)
第一节 物质的能量变化	(7)
一、物质的状态	(7)
二、物质的内能和焓	(8)
三、热力学第一定律	(8)
四、焓变的计算和热容	(9)
五、反应的热效应和标准生成热	(10)
第二节 物质变化的方向和限度	(11)
一、物质的熵和自由能	(11)
二、热力学第二定律	(12)
三、物质的绝对熵——热力学第三定律	(14)
第三节 物质自由能变化的计算和应用	(14)
一、压力和温度对自由能变化的影响	(14)
二、化学反应的平衡常数	(15)
三、自由能在相变上的应用	(17)
第四节 化合物的稳定性	(18)
一、金属氧化物的稳定性	(18)
二、金属硫化物、氮化物、碳化物的稳定性	(21)
三、熔渣中氧化物的稳定性	(22)
第二章 冶金过程动力学	(23)
第一节 化学反应动力学	(23)
一、化学反应速度	(23)
二、浓度对反应速度的影响	(25)
三、温度对反应速度的影响	(26)
四、复杂反应的反应速度	(28)
五、多相反应	(29)
六、化学反应和吸附	(31)
第二节 扩散定律	(33)
一、菲克定律	(33)
二、不稳定态扩散的积分解	(34)
三、误差函数	(36)
第三节 流体中的扩散	(38)
一、流体流动和传质	(38)
二、传输系数	(40)
三、边界层概念和传质系数	(41)

第四节 几个冶金过程的动力学模型	(46)
一、气固相反应动力学 (未反应核模型)	(46)
二、液液相反应动力学 (双膜理论)	(50)
三、气液相反应动力学 (表面更新理论)	(52)
第五节 向量分析	(54)
第三章 熔铁和熔融铁合金的物理化学性质	(59)
第一节 熔铁的结构	(59)
第二节 熔铁和熔融铁合金的物理性质	(61)
一、密度	(61)
二、粘度	(62)
三、扩散系数	(64)
四、熔点	(65)
五、表面张力	(69)
六、蒸气压	(73)
七、电阻率	(74)
第三节 各种元素在熔铁中的溶解度和相互作用	(75)
一、理想溶液和实际溶液	(75)
二、各种元素在熔铁中的溶解度和溶解过程的标准自由能变化	(80)
三、熔铁中各种元素的相互作用和相互作用系数	(83)
第四节 Fe- j 系熔体中 j 的溶解度和活度	(89)
一、Fe-Mn、Fe-Ni、Fe-Cr和Fe-Co系	(89)
二、Fe-C、Fe-Si系	(89)
三、Fe-P系	(91)
四、Fe-O、Fe-S系	(93)
五、Fe-N、Fe-H系	(96)
六、Fe-Al系	(99)
七、Fe-V、Fe-Ti系	(100)
八、钙和镁在熔铁中的溶解度	(101)
第四章 熔渣的物理化学性质	(103)
第一节 熔渣的结构	(103)
一、离子半径和离子间的吸引力	(104)
二、化合物中离子结合的分分数	(107)
三、离子晶体结构	(107)
四、熔渣的结构	(111)
第二节 熔渣的物理性质	(113)
一、熔渣的粘度	(113)
二、熔渣的密度	(116)
三、熔渣的热容和导热性	(117)
四、熔渣的导电性	(118)
五、熔渣的表面张力和界面张力	(120)
六、熔渣中组元的扩散	(122)
第三节 熔渣的热力学模型	(123)

一、熔渣的分子模型	(123)
二、熔渣的各种离子模型	(125)
三、熔渣的分子离子共存模型	(129)
第四节 熔渣的化学性质	(131)
一、熔渣的碱度	(131)
二、熔渣的氧化性	(132)
三、熔渣的还原性	(133)
四、气体在渣中的溶解	(136)
第五节 熔渣相图	(137)
一、二元系相图	(137)
二、三元系相图	(139)
第五章 炼钢基本反应	(145)
第一节 铁的氧化和熔池传氧方式	(145)
一、氧流对金属熔池的作用	(145)
二、铁的氧化和还原	(146)
三、炉渣的氧化作用	(147)
四、杂质的氧化方式——直接氧化和间接氧化	(148)
第二节 脱碳反应	(149)
一、脱碳反应的作用	(149)
二、碳在熔铁中的溶解	(150)
三、脱碳反应的热力学条件	(150)
四、脱碳反应的动力学条件	(153)
第三节 硅、锰的氧化反应	(159)
一、硅和锰在炼钢中表现的热力学性质	(159)
二、硅和锰的氧化和还原	(159)
三、锰的氧化反应动力学	(161)
第四节 脱磷反应	(162)
一、磷在钢铁冶炼过程中的还原和氧化	(162)
二、脱磷的热力学条件	(165)
三、脱磷的动力学	(168)
四、冶炼低磷钢的几个问题	(170)
第五节 脱硫反应	(173)
一、硫在炼钢中表现的热力学性质	(173)
二、碱性氧化渣与金属间的脱硫反应	(174)
三、熔渣脱硫的计算	(179)
四、碱性还原渣与金属间的脱硫反应	(181)
五、气相在脱硫中的作用	(182)
六、铁水预脱硫反应	(184)
第六节 其它元素的氧化反应	(186)
一、铬的氧化反应	(186)
二、钒的氧化反应	(189)
三、铌的氧化反应	(191)

第六章 脱氧和非金属夹杂物	(193)
第一节 钢中非金属夹杂物的种类及其形态	(193)
一、按夹杂物的化学成分分类	(193)
二、按夹杂物的形态分类	(194)
三、按夹杂物的来源分类	(196)
四、夹杂物的组成和性质	(199)
第二节 夹杂物对钢的性能的影响	(199)
一、夹杂物和裂纹的形成及应力集中	(199)
二、夹杂物对钢的塑性和韧性的影响	(200)
三、夹杂物对钢的疲劳性能的影响	(202)
四、夹杂物对钢的加工性能的影响	(205)
五、夹杂物对钢的切削性能的影响	(205)
六、夹杂物对钢的电磁性能的影响	(206)
第三节 脱氧反应的热力学	(207)
一、氧在铁中的行为	(207)
二、脱氧的任务和脱氧能力的测定	(207)
三、单独元素的脱氧	(208)
四、复合脱氧剂的脱氧	(211)
五、脱氧元素与钢中硫和氮的反应	(214)
六、扩散脱氧	(217)
第四节 沉淀脱氧的动力学	(218)
一、脱氧元素的溶解和均匀化	(218)
二、脱氧元素和氧的化学反应	(218)
三、脱氧产物的形核	(219)
四、脱氧产物的长大	(221)
五、脱氧产物的去除	(224)
第七章 真空冶金理论	(232)
第一节 真空冶金的一般规律——压力对化学平衡的影响	(232)
第二节 真空下碳还原固体金属氧化物能力的提高	(235)
第三节 金属的真空脱氧	(238)
一、真空条件下碳的脱氧能力	(238)
二、真空下碳脱氧反应的动力学因素	(239)
三、真空下碳脱氧的实际效果	(242)
四、真空下金属元素的脱氧能力	(243)
第四节 真空下钢液的脱气	(244)
一、钢中气体的来源	(245)
二、钢液与水蒸气的平衡——钢的氧化与渗氢	(246)
三、钢液与湿空气间的反应	(247)
四、钢的真空脱气	(247)
第五节 真空熔炼过程中合金元素的挥发和有害杂质的去除	(250)
一、真空下元素挥发的热力学	(250)

二、真空下元素挥发的动力学	(253)
第六节 真空下合金元素和耐火材料的相互作用	(254)
一、高纯耐火氧化物的热力学性能	(254)
二、真空下耐火材料和金属液的相互作用	(255)
第七节 吹氩精炼法的真空效果及其应用	(259)
一、钢包吹氩原理	(259)
二、钢包吹氩的实际效果	(262)
第八章 凝固理论	(263)
第一节 钢液结晶与钢锭结构	(263)
一、钢液凝固结晶	(263)
二、晶体长大	(266)
三、凝固结构	(271)
四、凝固结构控制	(273)
第二节 凝固过程传热	(276)
一、钢液凝固过程传热机构	(276)
二、影响钢液凝固传热因素	(280)
三、传热与凝固定律	(281)
四、凝固热传导方程式	(283)
第三节 凝固收缩	(290)
一、缩孔	(290)
二、收缩与裂纹	(292)
第四节 凝固偏析	(293)
一、显微偏析	(294)
二、宏观偏析	(298)
三、宏观偏析的形成	(300)
四、偏析控制	(303)
第五节 凝固过程的非金属夹杂物	(305)
一、凝固过程中的再生夹杂物	(305)
二、钢锭中夹杂物分布	(307)
三、非金属夹杂与钢的显微结构	(309)
第六节 凝固过程的气体	(310)
一、镇静钢凝固过程中溶解气体的析出	(310)
二、钢凝固过程中CO的析出	(312)
附录一 炼钢常用物质热力学数据表	(318)
附录二 炼钢常见反应的标准自由能的变化	(328)
附录三 无量纲规范数表	(334)
附录四 人名对照表	(335)

符 号 表

本表为书中通用符号和常见的上、下角标。其余符号和角标将在书中说明。

通用符号		t	时间
a	活度	U	内能
C	浓度	V	体积
C_P	热容、恒压热容	W	重量
D	扩散系数	u, v, w	流速, 速度
d	直径	z	原子价, 离子价
E	活化能	α	导温系数
e	电子电荷	β	膨胀系数
e_i^f	活度相互作用系数	γ_i	活度系数
F	流量	δ	边界层厚度
F	面积	e_i^f	活度相互作用系数
f	转化率	η	粘度, 粘度系数
f_i	活度系数	λ	导热系数
G	自由能	ν	动粘度
g	重力加速度	ρ	密度
H	焓	σ	表面张力, 界面张力
h	给热系数	σ_0	绝对黑体的辐射系数
J	扩散通量, 物质流	τ	切应力
K	平衡常数	Φ	热流
k	化学反应速度常数	μ	化学位
k_M	传质系数	上角标	
L	渣钢间元素分配常数, 下角标注以元素符号, 如 L_s 、 L_o	$*$	平衡态
L_f	熔化潜热	o	标准态
l	长度	i	边界量, 边界状态
M	分子量	∞	流体内部状态
N_0	亚佛加德罗常数	下角标	
N	摩尔分数	0	原始态, 初态
n	摩尔数	∞	无限、流体内部
P	压力、压强	m	金属
R	通用气体常数	s	渣
r	半径	(s)	固态
r	反应速度	(l)	液态
S	熵	(g)	气态
s	凝固层厚度, 距离	f	熔化
T	温度	b	沸腾, 气化
		i	边界状态

绪 论

人类为了与自然界斗争，必须不断改进自己的劳动工具。制造工具需要材料。随着工具的改进和发展，对材料的需要和要求也就日益扩大和逐步提高。

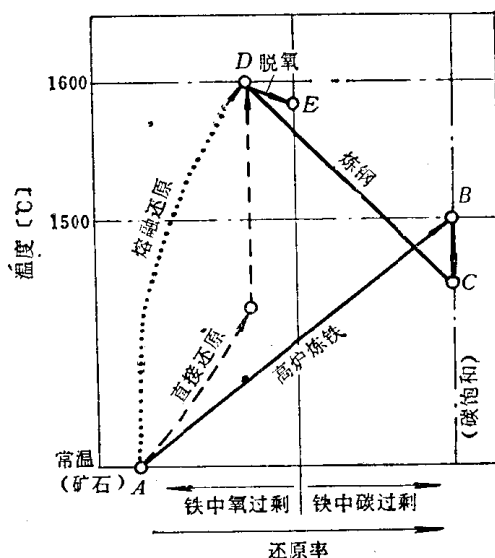
人类最早所使用的制造工具的材料是天然存在的石块，这就是历史上漫长的石器时代。以后人类学会利用金属，进入了青铜时代和铁器时代。现代人类所掌握和利用的材料大体上可概括为金属、陶瓷和高分子三大类。金属材料的品种极为众多。但是数量最大、应用最广的仍然是钢铁。

铁在地壳中有相当大的比例，多以集中的铁矿床存在。地壳中的几种主要金属元素的平均含量：铝为8.80%、铁为5.10%、钙为3.60%、镁为2.10%。铝、镁、钙大都分散存在，它们和氧的结合力比铁强，把它们还原出来比较困难。而铁多成为巨大铁矿，铁矿石的还原也不困难，因此铁的成本比其它金属要低得多。此外，铁和碳以及其它元素形成的合金具有很好的性能，能够满足现代机械、工具、仪器等提出的多种要求。因此，钢铁工业成为最重要的基础工业之一。

钢铁生产的发展历史

人类最先使用的铁是陨铁，例如埃及金字塔中发现的铁，我国出土的商代铜钺铁刀，都是陨铁，它们是纪元前1400~1500年前的遗物。人类第一个炼铁方法是块炼法，它没有固定的炉子，在土坑中用木炭在较低温度（~1000℃）把铁矿石中的铁还原出来。由于温度低，产品几乎不含碳、硅、锰、硫、磷等元素，而且结构疏松，孔隙中有矿石和渣子形成的夹杂物。块炼铁柔软可锻。我国出土的铁器证明，在春秋末期（纪元前400~500年）块炼法在我国已有相当发展。块炼法虽然粗糙简陋，但它属于一步冶炼法。如图1所示，现代钢铁冶炼法，在高炉中将铁矿石中的氧去掉后，铁又继续吸收过剩的碳，成为生铁；而在炼钢过程中，又重新把过剩的碳氧化除去。这种先增碳再脱碳的流程称为二步冶炼法。现在，高炉-转炉（平炉）二步法流程已经发展到很大的规模，可以成功地建设年产几百万吨到上千万吨的工厂，成为最主要的钢铁生产方法。但是，在现代技术的基础上实现一步冶炼——矿石直接还原炼铁，一直是一个非常受重视的研究领域，随着炼焦煤资源日益缺乏，研究直接还原（现在又提出熔融还原）的重要性就更为突出了。

在古代，随着一步法的块炼炉炉身逐渐加大和鼓风的应用，炉温逐渐升高，铁被还原



出来后，在炉内吸收了过剩的碳成为液态的生铁。生铁性脆，不能锻造。在西方，人们最初是把生铁当作废物扔掉的。我国由于青铜铸造技术有高的水平，很早（战国前期）就把生铁用于铸造农具。铸铁和块炼铁同时应用，是我国古代冶铁技术发展的一个特点。

二步冶炼法出现后，还原熔炼和氧化精炼有了分工。第一步由古代的竖炉发展到现代的巨型高炉，燃料由最初的木炭和煤炭发展到现在的焦炭，但冶炼过程的原理仍然基本相同。这是因为竖炉是热效率很高的设备，所以有强大的生命力。第二步，即由生铁精炼成熟铁和钢的方法，则经历了许多变化。古代用生铁进行氧化精炼的方法称为炒熟铁或炒钢，把生铁、矿石和燃料共同放在简单的炉灶中，鼓风使生铁熔化成小滴，在落下时与矿石或空气中的氧起作用，同时工匠用力搅拌，使生铁中的碳充分氧化除去，成为可锻造的熟铁。我国古代还独创了在炒铁过程中反复多次锻打的百炼钢工艺，生铁和熟铁按一定比例配合起来冶炼的灌钢工艺以及铸铁固态脱碳成钢的工艺。所有这些方法都在固态或半固态下冶炼，劳动强度大，不可能发展成大规模的生产，有的现在已经失传了。在西欧，炒铁法曾发展为用火焰反射炉在氧化铁炉底上炒成熟铁的普德林法，具有相当的生产规模，1882年普德林熟铁产量曾达到840万吨/年。但是普德林法仍然是半固态冶炼，仍然有半固态冶炼的缺点，生产率低，劳动强度大，产品质量差。在十九世纪中叶，许多冶金工作者努力追求的目标就是如何在液态下把生铁炼成钢。事实上只要把炉子温度再提高200~300℃，就可以使过程速度和生产率提高100倍以上。液态钢冶炼方法的成功，使钢铁工业开始转变成现代生产。

现代炼钢法的发展

1855年亨利·贝塞麦发明酸性底吹转炉炼钢法，第一次解决了大规模生产液态钢的问题。贝塞麦炼钢法的出现是现代炼钢法的开始。和一般预料相反，冷空气吹入铁水后不仅没有降温，反而被加热到炼钢所必需的温度。吹炼时由于氧化剂和铁水之间有很大的接触面积，具有极高的冶炼速度。

贝塞麦炼钢法成功和锰的使用是分不开的。用锰（锰铁或锰铁）对钢水脱氧后使钢的质量有了保证，并且可以得到不同成分和硬度的钢。

贝塞麦法成功后，很快就取代了普德林法的地位。但由于它是酸性炉衬，不能造碱性渣，因而不能脱磷和脱硫。1878年托马斯发明了碱性炉衬的转炉炼钢法，解决了高磷生铁炼钢的问题。由于西欧洛林等地有巨大的高磷铁矿，直到不久前托马斯法仍是西欧诸国的重要炼钢法。

继转炉炼钢法之后，另一个现代炼钢法是平炉炼钢。最早的平炉也是酸性炉衬，酸性平炉同样不能去除硫磷。但酸性平炉钢的质量有其特殊优点，现在仍然是冶炼滚珠钢、炮钢等钢种的一种方法。碱性平炉则能适用于各种原料条件，而且生铁和废钢的比例可以在很宽的范围内变化。因此，碱性平炉作为世界上最主要的炼钢法，其地位保持了半个多世纪，绝对年产量达到2.7亿吨，相对产量达到82%。图2是几种炼钢方法的消长情况。

图2中另一个值得注意的事情，就是1952年发明的氧气顶吹转炉炼钢。用氧气吹炼，贝塞麦就曾经想过，但只是在本世纪中叶大型空气分离工业的成功，用氧炼钢才成为可能。由于氧气顶吹转炉具有反应速度快，热效率高的优点，又克服了空气吹炼时钢质量差，品种少的缺点，还可以使用和平炉炼钢水平相近的废钢（~30%），成为冶金史上发

展最迅速的新技术,短短二十几年,氧气转炉钢绝对产量由零猛增到三亿吨以上(设备能力超过四亿吨),相对产量超过了50%,而且还在继续增长。

近年来,又发展了氧气底吹转炉,它采用开口冷却(碳化氢喷入钢液后裂解吸热致冷)的喷嘴,使纯氧能从炉底吹入熔池而不致损坏炉底。氧气底吹法对熔池的搅拌最为强烈,脱碳能力强,能够冶炼超低碳钢;铁和锰的氧化损失较顶吹小;能够使用高磷生铁;吹炼过程变化曲线的重复性好,有利于实现动态控制。因此,它受到许多国家的重视。

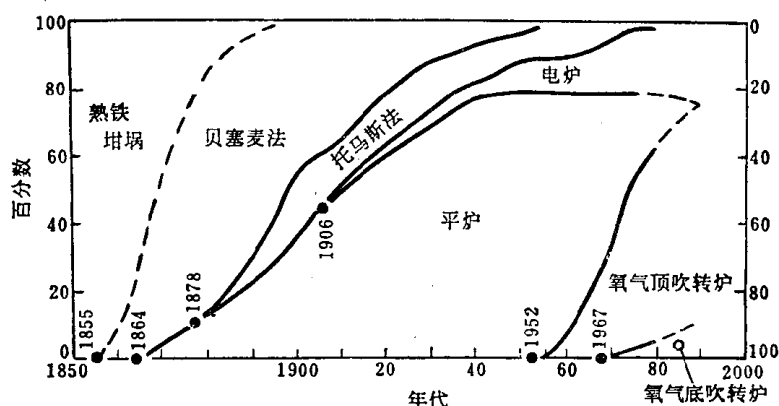


图2 不同炼钢方法相对产量的变化

电炉炼钢是另一个重要的炼钢法,它的发展速度不快,但一直在增长。长时间来电炉只作为熔炼特殊钢和高合金钢的方法,生产率较低。近年来由于超高功率电炉和炉外精炼技术的成功,电炉的面貌有很大变化,正在演变为生产碳钢的大规模炼钢方法。随着铁矿石直接还原的发展,为了寻求不用焦煤的生产方法,矿石—直接还原—电炉这种生产流程和现在的矿石—高炉—转炉流程将成为两种主要的钢铁生产流程。正在研究之中的原子能炼钢,就是利用高温反应堆提供高温裂化还原气体和电力,实现直接还原——电炉流程。

如图3所示,可以预计,未来的炼钢方法将是氧气转炉和电炉两种。连续炼钢法也是很多人在致力研究的一个方面,但由于金属液的输送和计量、耐火材料质量、检测仪表等许多技术要求高,近期内难以成为一个主要的生产方法。

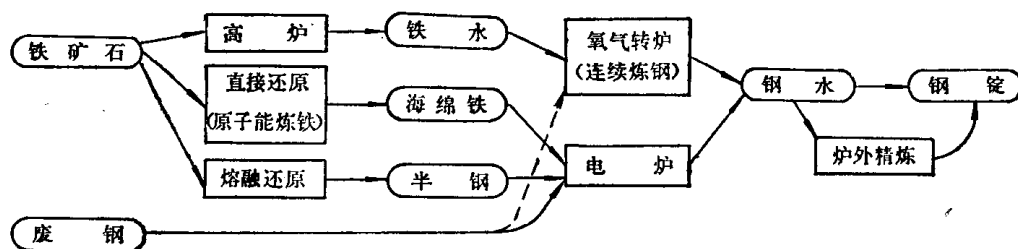


图3 现代钢铁生产的流程

钢铁冶金科学的发展

在古代,冶金是一项技艺而不是科学。古人曾经制造出质量优越的兵器和农具,但是

冶炼技术缺乏理论的说明和指导,全靠工匠的经验和技巧。不仅劳动生产率极低,而且技术的传授受到限制。直到贝塞麦的时代,这种状况仍然没有根本的变化。

冶金从技艺发展成为科学,是从本世纪三十年代德国申克、美国启普曼等人把化学热力学导入冶金领域,用热力学方法研究冶金反应开始的。半个世纪以来,国外学者对气相—熔渣—金属各相内和相间反应的平衡常数或标准自由能变化进行了大量的测定工作,积累了丰富的数据。炼钢中常见的一些反应,都有了较可靠的热力学数据。由于热力学函数具有可加和性,还可以利用它们估计一些待定反应的热力学函数。因此,直到现在,热力学仍然是冶金科学的基本内容和主要方法。炼钢反应大多数是在熔渣—金属液之间进行的反应。液相和气相、固相不同,气相内任一组元的活度正比于它的分压,亦即可以直接由浓度计算组元的活度;固相可按纯物质考虑,活度等于1。而金属液和熔渣中组元的活度,需要经过细致的实验测定,只有确定了各相中组元的活度,才能计算哪些反应能够发生,需要怎样的条件(浓度、温度、压力等),能进行到什么程度。对铁基合金溶液中组元活度,瓦格纳提出了反映溶液中原子间的相互作用的相互作用系数的理论,使计算多元系的活度有了一个系统的方法。半个世纪以来,人们对铁基溶液的热力学性质也进行过大量的实验测定。最近,埃利奥特指出,周期表中与炼铁、炼钢有密切关系的41个元素之间的相互作用系数共有861个,已测定的只有182个,即占21%;即使只考虑最重要的九个元素(C、Mn、H、N、O、Si、Ni、P、S)与该41个元素之间的相互作用,在全部可能的333个相互作用系数之中,有资料的也只有150个,占45%。与冶炼高合金钢有关的高浓度合金的热力学性质,实验数据很不充分。关于熔渣中组元活度的实验测定和计算方法,其系统性和数据比金属液更差。对于已有的理论和实验成果,我们当然要认真学习和掌握。但所缺乏的,往往也是比较难测定的系统,有不少正是对我国矿产资源有特殊意义的系统(含V、Ti、Nb、As、RE等组元),有待我们今后开展这个方面的工作。

冶金科学的另一方面是金属液和熔渣的物理性质和结构。熔体的物理性质实用性很强,国内外关于这方面的实验测定工作近年来发展很快。由于炉外精炼、特殊冶炼以及铸造工艺的需要,使用了组成多样化的渣系,而且还有继续扩大的趋势。这方面的实验测定工作必将进一步发展,而且要求将实测数据加以整理总结。日本钢铁协会最近整理出版了熔铁和熔渣的物理性质数据手册,积累了较好的资料,但要从现有测定值推断各种成分和温度的物理性质,由于对熔体结构认识的落后,理论计算困难较多。就物质三态而言,固体结构是带有各类缺陷的晶体。气体是自由运动的分子,能够用统计规律处理。只有液体的结构最不清楚。这方面研究工作也有不少,但进展比较缓慢。苏联叶新学派在阐明液态熔渣的离子结构方面做了较多的工作。但由于液态渣的构造非常复杂,还不能说对它已经认识清楚。

冶金科学的另一环节是过程的动力学。热力学是个严谨的科学,但它只讨论过程的始态和终态。过程如何进行的问题,则属于动力学的研究范围。冶金过程动力学的研究开始得比热力学晚,五十年代关于冶金反应动力学的知识还是不多的,但近年来配合电子计算机的应用,动力学的研究发展较快。一方面在实验室内测定许多气液、气固和渣钢反应的控制环节、活化能及导出描述反应速度的方程式,这就是“微观动力学”理论。另一方面,分析反应器内流动、混合、扩散、传热等对反应速度的影响,亦即“宏观动力学”的理论。它们对于指导实际操作,改进工艺,控制过程具有很大的意义。

铸锭是炼钢生产的一个重要环节。钢液在模子内或结晶器内凝固的短促时间里，同时发生结晶、偏析、化学反应、传热、流动、收缩等过程，是极为复杂的。早期只限于研究钢锭的结构，定性地估计工艺因素对它的影响，对于改进钢的质量已有很大的意义。近年来，对其中某些过程已能进行定量的计算，这就可能更好地控制凝固过程，提高钢锭质量。与此有关，对于从熔点到1300°C范围的高温固体铁基合金的物理性质和热力学性质，也需要更多的进行测定。

可见，人们还需要做大量的研究工作，才能较完善地认识和掌握冶金生产过程的所有环节，更自觉地控制它们。

第一章 热力学函数

物质在炼钢过程中的变化基本上可分为两类：一为改变物质的原子、分子聚集状态的物理变化，如升高温度、熔化、溶解、汽化、凝固等等；另一为改变物质的原子、分子间化合状态的化学变化，如氧化、还原、分解等等。

加到炼钢炉内的各种物质经过上述变化而构成几个物相。炼钢中使用的主要物质和炉内各相的主要成分，如图1-1所示。各相之间是互相联系的，彼此进行着物质、热量和动量的交换。

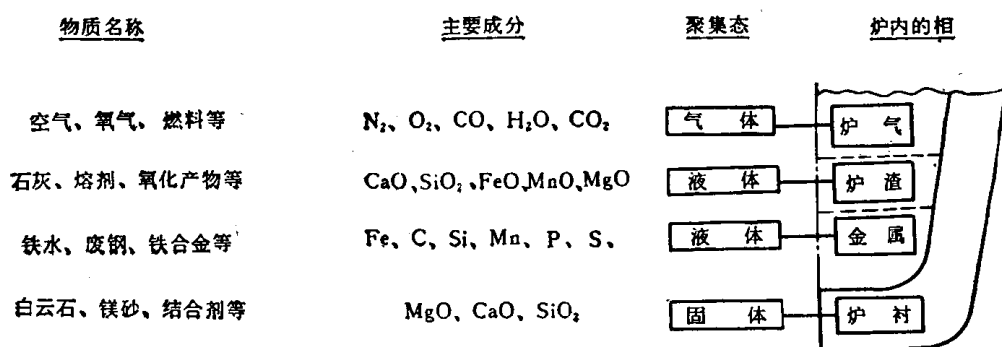


图 1-1 炼钢的主要物质和各相主要成分

炼钢中物质变化是在高温下多相间进行的，是物理变化与化学变化交织在一起的复杂的物理化学过程。物质发生变化时，还伴有能量的变化——吸收热量或放出热量。

运动是物质存在的形式。尽管客观存在的物质种类繁杂，运动形式千差万别，但是物质从一种形式变化到另外一种形式时伴生的能量变化，可以为我们提供认识物质变化的共同基础。

因此，在解决复杂的物质变化问题时，热力学是最有用处的理论基础之一，物质的热力学函数是很有用的工具。本章简要地叙述热力学的定律和各项基本的热力学函数——内能、焓、熵和自由能的概念，并应用它们来讨论几种化合物的稳定性。

第一节 物质的能量变化

一、物质的状态

无论哪一种物质在一个特定的状态下均储有一定数量的能量。物质的特定状态是由一些规定物质状态的参变量决定的。它们可分为和物质质量有关联的具有外延性质的参变量，如：体积，组元1、2、3…… i 的摩尔数 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ 等，以及和物质质量无关联的具有内含性质的参变量，如：温度，压力，摩尔分数 $n_i / \sum n_i$ ($\sum n_i$ = 总摩尔数) 等。物质的状态随它本身的这些参变量的变化而改变，用数学表示，可写做：

$$X = f(P, V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (1-1)$$

式中 X 代表物质的状态。

在讨论物质的状态变化时，除上述各参量外，还要用内能、焓、熵和自由能等热力学

函数。状态一定，表示状态的热力学函数的数值也一定。因此，这些热力学函数称为状态函数。

无论物质发生哪一种变化，即由某一个特定的状态变化到另一个特定的状态，均伴有能量的变化，物质的这种能量变化可由变化过程中放出或吸收的热、接受或作出的功来加以衡量。例如，一个充满氧气的氧气瓶放气时，瓶壁温度降低，放气阀甚至会结冰，当一个空的氧气瓶在充气，则瓶壁温度升高；石灰石因受热而分解；铁水中杂质氧化而变成炉渣并加热熔池。可见，无论物质发生什么样的状态变化，均与外界（环境）发生能量的交换。因此，外界条件发生变化也势必影响或推动物质状态的变化。

以热力学函数来讨论物质状态变化规律的热力学方法，其特点之一就是只讨论变化过程的初始状态和终止状态。热力学不多涉及变化过程的进行情况，仅把过程区分为可逆过程和不可逆过程两类。以可逆过程为基础，发展成为一个描述自然过程的方向和平衡位置的严密的定量化的理论体系。热力学的优点是它的严密性和普遍性，即对一切物质都适用。但热力学不讨论物质结构，也不讨论过程的速度，这是它的局限性。

二、物质的内能和焓

构成一种物质的原子、分子等全部粒子所具有的能量之总和为其内能，以符号 U 表示，单位为 $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 或 $[\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 。它包括所有粒子之间相互作用的位能和粒子的平动、转动和振动所决定的动能。但是，我们并不需要用每一个粒子的位置和速度来求出物质的内能，而仅仅知道物质内能的相对大小就可以了。

物质变化中有气体产生和消失时，常伴有大的体积变化。因气体分子可以自由运动而充满其所占的空间，气体分子运动碰撞于器壁而具有压力，所以气体体积增大时要克服外力而做功。反之，气体体积收缩，外力对系统作功。物质的体积和压力之乘积统称为膨胀功(PV)。膨胀功和内能之和称为物质的焓，以 H 表示，单位为 $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 或 $[\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 。

$$H=U+PV \quad (1-2)$$

对固体和液体物质，因 PV 项比 U 相对小得多，所以其内能与焓大致相同。气体物质在恒容的条件下发生变化时，因 $\Delta V=0$ ，故其焓和内能的变化相同，但它的焓与内能在数量上并不相同。

上面指出了物质的内能和焓的意义与内容，但是测定其绝对值却是很困难的，实际上为解决生产问题，也没有必要知道物质的内能和焓的绝对值，知道它们的变化量就可以了。

物质从初始状态1，变化到终止状态2时，其内能与焓的变化量（或增量）可写做：

$$\Delta U=U_2-U_1 \quad (1-3)$$

$$\Delta H=H_2-H_1 \quad (1-4)$$

三、热力学第一定律

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，它可以从一种形式转化为另一种形式，但转化过程中能量不可能产生或消灭。

通常物质从一个状态变化到另一个状态时，同外界交换的能量有功和热两种形式。因此，若是一个物质从初始状态1变化到终止状态2，在变化过程中和外界交换了热量 Q 和功 W ，则热力学第一定律可以写为

$$\Delta U=U_2-U_1=Q+W \quad (1-5)$$

关于热和功的正负号在不同书刊有不同表示法^①。根据较新资料，本书统一规定为：系统对外界作功为负，由外界对系统作功为正。系统向外界传出热量为负，由外界吸收热量为正。这样由式(1-5)可得出结论：外界对物质所作的功和传给物质的热量的总和，等于物质内能的增加；或物质内能的减少全部用于对外界作功和向外界放出热。这就是说能量既不能产生也不能消灭。

由此可见，通过物质状态变化时同外界交换的热和功的数量可以测知物质内能的变化。

在炼钢过程中，除了因体积变化作膨胀功外，很少遇到其它种类的功。如上所说，物质体积增大时对外作功为负，所以 $W = -P\Delta V$ 。

在物质状态变化前后体积不变的情况下， $\Delta V = 0$ ，即恒容过程

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V \quad (1-6)$$

在压力不变的情况下（即恒压过程）， $P = \text{const}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - P\Delta V \text{ 或 } \Delta H = Q_P \quad (1-7)$$

由上述可见，物质状态变化时同外界进行热和功的交换与物质变化的条件有关，只有在特定的条件（恒容或恒压）下，方可用物质变化时吸收或放出的热量，来量度状态变化时的内能或焓的增量。

四、焓变的计算和热容

1. 热容 热容是物质的一种性质，定义为单位数量的物质在加热（或冷却）过程时升高（或降低）一度所吸收（或放出）的热量。热容随温度的变化不是线性关系，如物质从温度 T_1 升高到 T_2 时所吸收的热量为 Q ，则其平均热容 $\bar{C}$ 为

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1-8)$$

对一无限小的温度变化，则真热容 C 为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad (1-9)$$

由(1-6)、(1-7)式，得出

在恒容下： $Q_V = \Delta U$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-10)$$

在恒压下： $Q_P = \Delta H$

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1-11)$$

因为热容是一定量的物质在温度升高一度时的热量变化，所以物质的热容随着所讨论物质的量的单位不同而各异。通常对固体和液体物质可按公斤计算，对气体可以按立方米计算。在理论上一般均按摩尔计算。 C_V 表示恒容热容， C_P 表示恒压热容，单位是 $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ 或 $[\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}]$ 。在炼钢上最常用的是 C_P 。

物质的热容是温度的函数，即 $C_P = f(T)$ 。由于物质吸收（或放出）的热和温度变化

① 有些书刊规定，系统对外界作功为正，因此热力学第一定律数学式写为 $\Delta U = Q - W$ 。

之间是复杂的非线性关系，一般多由实验确定的实验式来表达热容随温度的变化。常用的实验式如下：

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (1-12)$$

式中 a, b, c 为系数，对炼钢常用物质可由附录一查出。

当物质在温度变化中有相变（晶型转变，熔化，蒸发等）时，因物质结构的变化，其热容发生突变，如图1-2所示。

因此，在计算物质的焓变时，应注意选取热容的单位，适用的温度范围和条件，以及在所研究的温度区间有无相变。

2. 焓变的计算 在恒压下加热某物质，使其温度从298K达到TK，所需要的热量可由(1-11)式的积分计算。

$$\Delta H = H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (a + bT + cT^{-2}) dT \quad (1-13)$$

式中 H_T 和 H_{298} 代表在相同压力下物质在T和298K时的焓。

当物质在加热中间有相变时，因纯物质在恒压下的相变温度亦为恒定值，如以 T_i 表示，此温度下相变的焓 ΔH_i 为一常数。此时，

$$\Delta H = \int_{298}^{T_i} C_{p(1)} dT + \Delta H_i + \int_{T_i}^T C_{p(2)} dT \quad (1-14)$$

式中 $C_{p(1)}, C_{p(2)}$ 代表物质相变前、后的热容，并且 $T > T_i > 298K$ 。

如果T高于物质的沸点，则将物质从常温加热到温度T时所需全部热量应为

$$\begin{aligned} \Delta H = & \int_{298}^{T_i} C_{p(s_1)} dT + \Delta H_i + \int_{T_i}^{T_f} C_{p(s_2)} dT + \Delta H_f \\ & + \int_{T_f}^{T_b} C_{p(l)} dT + \Delta H_b + \int_{T_b}^T C_{p(g)} dT \end{aligned} \quad (1-15)$$

炼钢常用物质热力学数据表见附录。

五、反应的热效应和标准生成热

1. 反应热效应 恒温恒压下一个化学反应的热效应，可由反应物和生成物的焓进行计算。按热力学第一定律，反应物焓的总和同生成物焓的总和之差应等于反应的热效应。

$$\Delta H = \sum H_f(\text{生成物}) - \sum H_f(\text{反应物}) \quad (1-16)$$

ΔH 的正负号用图1-3表示。在过去，用热化学方式表示反应的热效应，规定放热反应 $Q > 0$ ，吸热反应 $Q < 0$ 。这套符号和用焓变表示热效应的符号恰好相反。现在用热化学方程式表示热效应的已逐渐减少。

由(1-13)和(1-16)式可见，温度T时的热效应可按下式计算

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1-17)$$

式中 $\Delta C_p = \sum C_{p \text{ 生成物}} - \sum C_{p \text{ 反应物}}$ ， $\Delta H_{298} = \sum \Delta H_{298 \text{ 生成物}} - \sum \Delta H_{298 \text{ 反应物}}$

2. 标准生成热 生成热是指由单质生成1摩尔化合物的反应的热效应。由于物质的焓的绝对值无法确定，习惯上把298K并且在标准状态下稳定存在的一切单质的焓规定为零。所谓标准状态是指参加化学反应的物质为气体时，压力1atm为标准状态；反应物质