

浙江大学

雷永泉 主编

铸造过程物理化学

新时代出版社

铸造过程物理化学

浙江大学 雷永泉 主编

新时代出版社

内 容 简 介

本书比较系统地阐述了铸造过程中经常涉及的物理化学基本规律。主要包括：铸造过程的热化学；热力学第二定律及化学反应的方向；化学平衡；铸造合金溶液；铸造过程中的表面现象；铸造合金中的气体；化学动力学等问题。书中还通过大量的典型实例，对如何应用物理化学的基础理论来分析研究铸造生产中问题作了详细介绍。每章尚有一定数量的习题。在附录中，还选编有一些较新的热化学数据，并附有习题答案。本书可供铸造工作者参考，也可做为大专院校铸造专业物理化学教学的参考书。

铸造过程物理化学

浙江大学 雷永泉 主编

责任编辑 唐朝英

新时成出版社出版 新华书店北京发行所发行

河北涿中印刷厂印装

787×1092毫米 16开本 15.75印张 360千字

1982年12月第1版 1982年12月北京第1次印刷

印数：0,001—4,500册

统一书号：15241·13

定价：1.65元

序

在铸造生产过程中,包含着各种复杂的物理化学变化。随着铸造生产技术的发展,对有关物理化学基础理论知识的需要也愈来愈迫切。编写本书的目的就是为铸造工作者及铸造专业的学生提供一本便于掌握及应用物理化学基础理论的参考书。

与一般物理化学专著不同之处在于,本书力求密切结合铸造生产实践,既比较系统地阐述有关的物理化学基础理论知识,又着重介绍如何用以分析及研究铸造过程中的实际问题,以便更多的铸造工作者熟悉、掌握物理化学的基本规律,从而为促进铸造生产的发展起到应有的作用。

为此目的,本书在阐述有关的物理化学基本理论方面,既有必要的推导论证,又力求简明扼要。而在如何用以分析实际问题方面,则力求基础理论联系或阐明有关问题的内在规律,反映国内外有关基础研究的成果,以提高对铸造过程的理性认识水平。书中还选取了若干实际问题作为讨论的典型问题、例题及习题,以期体现基础理论与专业生产实际的统一与结合。

全书由浙江大学材料系雷永泉同志主编。参加编写的有上海交通大学应用化学系章燕豪、蔡钦友同志(第五章及附录十二)及上海工业大学冶金系金宗德同志(第三章§6及附录部分)。此外,何培之(西安交通大学)、高倩蕾(湖南大学)、武振国(郑州工学院)及刘传桂(甘肃工业大学)同志也参加了本书部分的编写准备工作。

本书经过了上海交通大学、浙江大学、沈阳铸造研究所、哈尔滨工业大学、北京钢铁学院、上海工业大学、合肥工业大学、湖南大学及郑州工学院等单位的铸造工作者和物理化学工作者的审定,他们为本书提出了许多宝贵意见。在此,谨表示衷心地感谢。全书由雷永泉、章燕豪、蔡钦友及金宗德同志最后定稿。

由于国内尚无这方面的参考书,编写本书又是一个新的工作,故限于编著者的水平,不足之处在所难免,敬希广大读者批评指正。

目 录

绪论	1	§ 3 合金溶液的蒸气压下降与沸点升高	94
第一章 铸造过程的热化学	2	§ 4 合金溶液的凝固点变化规律	96
§ 1 物质的热容及加热过程的热消耗 计算	2	§ 5 分配定律及其在铸造过程中的应用	100
§ 2 物质的相变热及加热、熔炼过程的热 消耗计算	6	§ 6 理想溶液及实际溶液	103
§ 3 热力学第一定律	8	§ 7 合金溶液中组元的活度计算	107
§ 4 热函	12	§ 8 实际合金溶液中化学反应的 ΔF 及 化学平衡	113
§ 5 铸造过程化学反应的热效应	15	问题与习题	122
问题与习题	24	第五章 铸造过程中的表面现象	124
第二章 热力学第二定律及化学反应的 方向	25	§ 1 表面张力与表面自由能	124
§ 1 自发过程的方向与限度——热力学 第二定律	25	§ 2 润湿现象及其在铸造过程中的作用	132
§ 2 判断自发过程方向与限度的普遍 准则	27	§ 3 弯曲液面的附加压力及其在铸造 过程中的作用	141
§ 3 自由能函数 F 及最小自由能原理	34	§ 4 微小颗粒的表面特性及新相的生成	145
§ 4 化学反应的自由能变化	38	§ 5 吸附及其在铸造过程中的作用	148
§ 5 铸造过程化学反应的 ΔF° 计算及 应用	41	问题与习题	154
§ 6 化合物的 $\Delta F_f^\circ - T$ 图及其在铸造过程 中的应用	49	第六章 铸造合金中的气体	155
问题与习题	57	§ 1 气体在金属及合金中溶解的一般 概念	155
第三章 化学平衡	59	§ 2 单质气体在金属及合金中的溶解	157
§ 1 化学平衡的基本概念	59	§ 3 化合气体在金属及合金中的溶解	164
§ 2 化学反应的平衡常数	60	§ 4 合金成分对气体溶解度的影响	169
§ 3 平衡常数的计算及应用	63	§ 5 在金属及合金凝固过程中气体的 析出	176
§ 4 外界条件对化学平衡的影响——平衡 移动的基本规律	68	§ 6 液体金属及合金的脱气	181
§ 5 分解压的概念及其在铸造过程中的 应用	74	问题与习题	187
§ 6 利用氧化物的 $\Delta F_f^\circ - T$ 图确定分解压 及平衡 CO/CO_2 比和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比	80	第七章 化学动力学	188
问题与习题	85	§ 1 化学反应速度的基本概念	188
第四章 铸造合金溶液	87	§ 2 反应速度与浓度的关系	190
§ 1 溶液的基本概念	87	§ 3 温度对反应速度的影响	196
§ 2 稀溶液的蒸气压规律	88	§ 4 催化反应的基本概念	202
		§ 5 扩散作用及其对多相反应速度的 影响	205
		问题与习题	213
		附录一 某些物质的平均比热 $\bar{c}_p$	214
		附录二 各种气体的平均比热 $\bar{c}_p$	215

附录三 某些物质的真热容 C_p , 标准生成热 ΔH_{298}° , 标准熵 S_{298}° 及标准生成自由能 ΔF_{298}° 215	附录七 铁液中某些共存元素的活度相互作用系数 $e_i^{(i)}$ 值 230
附录四 某些反应的标准自由能变化和温度的关系 222	附录八 某些物质的 H_T-H_{298} 和温度的关系 232
附录五 铁液中元素的标准溶解自由能 229	附录九 某些化合物的 $\Delta F_T^\circ-T$ 图 236
附录六 铁水及钢水中某些反应的标准自由能变化和温度的关系 229	附录十 国际原子量表 240
	附录十一 书中采用的某些单位与国际单位制(SI)的关系 241
	附录十二 习题答案 241

绪 论

一、物理化学的研究对象及应用

在自然界中，物质的物理变化和化学变化总是密切联系、相互影响的。例如，进行一个化学反应，总是伴随有吸热或放热的现象，蓄电池中的化学反应能够产生电流；而在金属及合金的熔炼过程中，随着温度升高，伴随着物态的转变，又常常引起元素的氧化还原等反应。此外，压力的改变、光的照射、电场的作用，也可以引起化学反应，等等。物理化学就是研究化学现象和物理现象之间的联系，以便找出各种化学现象共同规律的一门科学。

作为一门基础理论科学，物理化学主要是研究生产实践及科学实验中向化学提出的如下基本理论问题：

1. 物态的转变与化学反应中的平衡问题

如在一定条件下，某一化学反应能否按照预期的方向自动进行，进行到何种程度为止，外界条件对反应的方向与限度（平衡位置）有什么影响，等等。这一类问题的研究，属于物理化学中的一个分支，称为化学热力学。

2. 化学反应的速度和机理问题

在一定条件下，一个化学反应的速度快慢如何？反应究竟是如何进行的（即反应机理）？外界条件（如浓度、温度及催化剂等）对反应速度有何影响，如何控制反应速度以达到预期的目的，等等。这一类问题的研究，属于物理化学中的另一个分支，称为化学动力学。

3. 物质结构

物质存在的各种形式，内部结构，组成与性质间的联系等。这是物理化学中的又一个分支，统称物质结构。

显然，物理化学所研究和解决的这些问题，对于凡是涉及化学过程的生产实践均有指导作用，它是革新工艺以及探求各种具体生产过程内在规律的重要基础。实际上，物理化学已在化学工业、石油化工以及冶金生产等许多部门中得到广泛地应用，并已推动这些部门在理论和实践上都有了巨大的发展。同样，在促进铸造生产从一门技艺转变成一门科学方面，物理化学也正在起着愈来愈大的推动作用。

二、本书的基本内容

1. 铸造过程的热化学；
2. 热力学第二定律及化学反应的方向；
3. 化学平衡；
4. 铸造合金溶液；
5. 铸造过程中的表面现象；
6. 铸造合金中的气体；
7. 化学动力学。

第一章 铸造过程的热化学

铸造生产是一种热加工的生产过程。如何有效、合理地利用热量为铸造生产服务，是铸造工作者经常面临的重要课题之一。

通常，铸造过程所消耗的热量主要是靠燃料的燃烧反应或电能来供给的。因此，计算各种加热、熔炼过程所必须消耗的热量，掌握热量与其它形式能量之间的转化关系，掌握化学反应热效应的基本规律和有关的热化学计算方法，是确定燃料或电能消耗的重要依据，也是进一步解决有关热量有效利用问题的重要基础。

§1 物质的热容及加热过程的热消耗计算

一、热容及其表示方法

由实践得知，将物质加热到某一温度时，所消耗的热量与被加热物质的种类、聚集状态、质量以及加热的温度范围等因素有关。

为了表示物质在加热时的此种性质和便于计算加热过程的热量消耗，通常把在没有发生相变（包括聚集状态的变化及晶型转变）情况下，单位质量的某物质升高温度 1°C 时所吸收的热量作为一个比较和计算的标准，并称之为物质的热容或热容量。显然，该物质温度降低 1°C 时，也将放出同样多的热量。

根据被加热物质所采用的质量单位不同，同一物质的热容又有以下几种表示方法：

1. 比热

1 克或 1 公斤物质升温 1°C 时所吸收的热量称为该物质的比热，以小写的符号 c 表示。比热的单位为卡/克·度或千卡/公斤·度，此种表示方法常用于固体或液体物质。以公斤为质量单位的比热也称为公斤热容。

2. 立方米热容

指 1 米³ 物质升温 1°C 时所吸收的热量，此种表示方法常用于气体物质。由于气体的体积与温度及压力有关，故气体的体积通常均以在标准状态（ 0°C ，1 大气压）下的立方米数即标米³ 来计算，相应的热容单位为千卡/标米³·度。

3. 克分子热容

1 克分子物质升温 1°C 时所吸收的热量称为该物质的克分子热容，以大写的符号 C 表示，其单位为卡/克分子·度。克分子热容与比热之间的换算关系为

$$C = Mc \quad (1-1)$$

式中 M ——物质的克分子量。

物质的热容均通过实验测定。实验表明，在恒压或恒容的不同加热条件下，同一物质升温 1°C 所吸收的热量也各不一样，故热容又有恒压热容及恒容热容之别。在铸造过程中，由于加热过程通常都是在 1 大气压的恒压条件下进行，故本书主要介绍恒压热容及其应用。

二、恒压平均比热与真热容

以上各种单位的热容在恒压及恒容条件下均有平均值与真实值之分。如对恒压热容而言, 即分为:

1. 恒压平均比热

在恒压下, 如 1 克或 1 公斤某物质 (或 1 标米³ 某气体) 自 $t_1^{\circ}\text{C}$ 升温到 $t_2^{\circ}\text{C}$ 时所吸收的热量为 Q_p , 则在 $t_1 \rightarrow t_2$ 温度范围内, 平均升温 1°C 时所吸收的热量即称为该物质的恒压平均比热 (简称平均比热), 以符号 $\bar{c}_p$ 表示。故

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{t_2 - t_1} = \frac{Q_p}{\Delta t} \quad (1-2)$$

式中, 符号 $\bar{c}_p$ 上面的一横表示平均, 而右下标 p 则表示加热过程为恒压条件, Δt 为温度差 ($^{\circ}\text{C}$)。如温度以绝对温度 $T\text{K}$ 表示, 则由于 $t_2 - t_1 = T_2 - T_1$, 故式 (1-2) 也可表示为

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{Q_p}{\Delta T} \quad (1-3)$$

根据平均比热的定义, $\bar{c}_p$ 在一定温度范围均可视为定值, 与温度无关。但物质的 $\bar{c}_p$ 通常亦随温度升高而增大, 故当所取的温度范围不同时, $\bar{c}_p$ 亦有不同的数值。此外, 对合金或造型材料等物质而言, $\bar{c}_p$ 还与其成分或组织有关。在铸造过程中, 某些常用物质的 $\bar{c}_p$ 数据见附录一及附录二。对于附录中查不到的某些合金、造型材料、炉渣或炉气等混合物, 其平均比热也可按下式近似计算:

$$\bar{c}_p = \frac{g_1 \bar{c}_{p1} + g_2 \bar{c}_{p2} + \cdots + g_n \bar{c}_{pn}}{100} \quad (1-4)$$

式中 $\bar{c}_p$ ——混合物的平均比热;

$g_1, g_2, \dots, g_n$ ——混合物中各组成部分的重量或体积百分数;

$\bar{c}_{p1}, \bar{c}_{p2}, \dots, \bar{c}_{pn}$ ——混合物中各组成部分的平均比热。

如已知 ZQA19-4 铝铁青铜的成分及各成分的固态平均比热如下:

合金成分	Al	Fe	Cu
% (重量)	9	4	87
$\bar{c}_p$ (千卡/公斤·度)	0.247	0.17	0.105

则上述铝铁青铜的固态平均比热可近似计算为

$$\bar{c}_p = \frac{9 \times 0.247 + 4 \times 0.17 + 87 \times 0.105}{100} = 0.12 \text{ (千卡/公斤·度)}$$

2. 恒压真热容

物质在某一温度时热容的真实值称为真热容。在物理化学的理论计算中, 常采用恒压克分子真热容。设在恒压下 1 克分子物质自温度 T 升温到 $T + dT$ 时所吸收的热量为 δQ_p , 则该物质在 $T + dT$ 这个极小的温度范围内, 每升温 1°C 时所吸收的热量即称为恒压克分子真热容, 以符号 C_p 表示。故

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (1-5)$$

经由实验测定, 某些物质的恒压克分子真热容及灰铸铁的恒压比热与温度的关系如图

1-1 及图 1-2 所示。由之可以看出, 物质的真热容在晶型转变或聚集状态变化前后将发生突变。

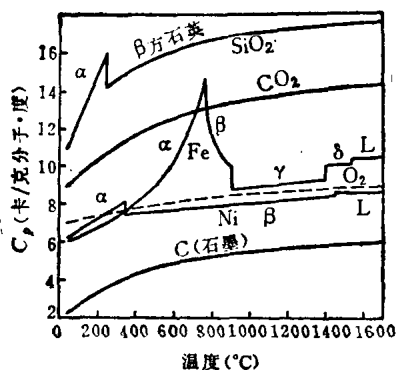


图1-1 某些物质的恒压克分子真热容与温度的关系

α 、 β 、 γ 、 δ —表示物质的不同晶型; L —表示液态。

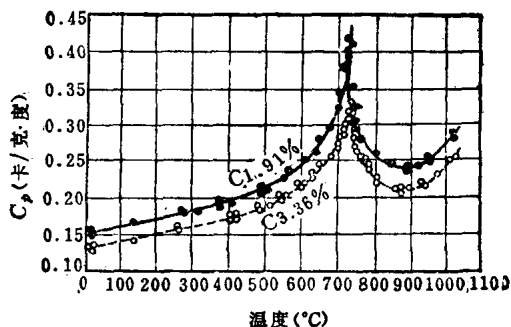


图1-2 灰铸铁的恒压比热与温度的关系

通常还将各种物质的 C_p 与温度的关系归纳成一些经验公式。常用的形式之一为:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (1-6)$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 是常数。对不同的物质, 或同一物质在不同的温度范围内时, a 、 b 、 c 、 d 均有不同的数值, 抑或只有其中的三项、二项乃至一项 (见附录三)。 T 为绝对温度 K , 与摄氏温度的换算关系为 $K = ^\circ C + 273.16$ (一般可近似为 $K = ^\circ C + 273$)。故由附录三即可查出物质在某一温度范围内 C_p 与温度 T 的关系式, 并由之计算出该物质在给定范围内任一温度 T 时的 C_p 值。

例 1 计算 $727^\circ C$ 时 Al_2O_3 的 C_p 值。

解: 由附录三, 查得 Al_2O_3 在 $298 \sim 1000K$ 之间 C_p 与 T 的关系为:

$$C_p = 27.43 + 3.06 \times 10^{-3} T - 8.47 \times 10^{-5} T^{-2}$$

将 $T = 727 + 273 = 1000K$ 代入上式即得:

$$\begin{aligned} C_p &= 27.43 + 3.06 \times 10^{-3} \times 1000 - 8.47 \times 10^{-5} \times (1000)^{-2} \\ &= 27.43 + 3.06 - 0.847 \\ &= 29.643 (\text{卡/克分子} \cdot \text{度}) \end{aligned}$$

三、加热过程的热消耗计算

1. 利用平均比热进行计算

在铸造过程中进行一般的热消耗计算时, 利用平均比热计算最为简便。如已知某物质的平均比热为 $\bar{c}_p$, 质量为 m 公斤或体积为 m 标米³, 在加热过程中使其自 $t_1^\circ C$ 升温到 $t_2^\circ C$, 则该物质在加热过程中所吸收的热量为:

$$Q_p = m \bar{c}_p (t_2 - t_1) \quad (1-7)$$

由于 $\bar{c}_p$ 通常随温度升高而增大, 因此在计算时应尽可能选用与加热温度范围相近的 $\bar{c}_p$ 数据, 避免过大的误差。

例 2 某铸造厂将冷风冲天炉改造为热风冲天炉。如原来冷风的平均风温为 $25^\circ C$, 热

风温度为 250°C ，供风量为 $2000\text{标米}^3/\text{小时}$ 。试计算每小时由于热风带入炉内的热量是多少？它相当于多少焦炭完全燃烧时发出的热量（设铸造用焦的发热量为 7000千卡/公斤 ）？

解：由附录二，用内插法计算出 $0\sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围内空气的平均比热为 $\bar{c}_p=0.314\text{千卡/标米}^3\cdot\text{度}$ 。则在每小时内，将 2000标米^3 的空气从 25°C 升温到 250°C 时所吸收的热量（亦即热风带入炉内的热量）为：

$$\begin{aligned} Q_p &= m\bar{c}_p(t_2-t_1) = 2000 \times 0.314 \times (250-25) \\ &= 161300(\text{千卡}) \end{aligned}$$

此即相当于 $(161300/7000) \approx 23$ 公斤焦炭的发热量。生产实践表明，采用热风后可使焦炭消耗降低或铁水温度升高。

例3 在工频电炉中熔炼灰铸铁，欲使铁水自 1300°C 升温到 1450°C ，问需吸热多少？

解：由附录一，查得液态铸铁的平均比热 $\bar{c}_p=0.21\text{千卡/公斤}\cdot\text{度}$ 。则

$$\begin{aligned} Q_p &= m\bar{c}_{p(\text{液})}(t_2-t_1) = 1.5 \times 10^3 \times 0.21 \times (1450-1300) \\ &= 47250(\text{千卡}) \end{aligned}$$

2. 利用恒压克分子真热容进行计算

利用恒压克分子真热容 C_p 可以精确地计算加热过程的热消耗。根据式(1-5)

$$\delta Q_p = C_p dT$$

如欲计算 n 克分子物质从 T_1 升温到 T_2 时所吸收的热量，则将上式积分可得

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-8)$$

设 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ，则将之代入上式积分可得

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (1-9)$$

例4 计算 $11.2\text{标米}^3\text{CO}_2$ 从 25°C 升温到 727°C 时所吸收的热量。

解：已知，在标准状态下气体的克分子体积近似为 22.4升 ，而 $1\text{标米}^3=1000\text{升}$ ，故 $11.2\text{标米}^3\text{CO}_2$ 的克分子数为：

$$n = \frac{11.2 \times 1000}{22.4} = 500(\text{克分子})$$

由附录三，查出 CO_2 的 C_p 与温度 T 的关系式为：

$$C_p = 10.55 + 2.16 \times 10^{-3}T - 2.04 \times 10^{-6}T^{-2}$$

将式中的常数 a 、 b 、 c 以及 $T_1=25+273=298\text{K}$ ， $T_2=727+273=1000\text{K}$ 代入式(1-10) 即得

$$\begin{aligned} Q_p &= 500 \left[10.55(1000-298) + \frac{1}{2} \times 2.16 \times 10^{-3}(1000^2 - 298^2) \right. \\ &\quad \left. - 2.04 \times 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right) \right] = 500(7406 + 984 - 481) = 3954.5 \times 10^3(\text{卡}) \end{aligned}$$

显然，利用恒压克分子真热容计算出某物质从 T_1 升温到 T_2 所吸收的热量后，即可按式(1-3) 换算出该物质在 $T_1 \sim T_2$ 温度范围内的恒压平均比热。故恒压平均比热与真热容的关系为：

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} \quad (1-10)$$

§ 2 物质的相变热及加热、熔炼过程的热消耗计算

一、相变及相变热

一般说来,物质的聚集状态有固态、液态及气态三种。此外,某些物质在固态时还有不同的晶型。它们均称为同一物质的几种不同的相,如固相、液相、气相或 α 相及 β 相等。在同一相内,物质的物理性质和化学性质都是均匀的,而在相与相之间则有分界面,并可用机械的方法把它们分开。在一定条件下,同一物质的各种相之间也可以相互转化。如,在铸件成型过程中,固体金属及合金将发生多种晶型之间的转变,见图1-3。物质的各种聚集状态及晶型转变均统称为相变。

实验表明,在一定压力下,任何纯物质发生相变时其温度都是恒定不变的,物质发生相变时的温度即称为相变温度。例如,在1大气压下,水与水蒸汽的相变温度为 100°C , $\gamma\text{-Fe}$ 与 $\delta\text{-Fe}$ 的相变温度为 1400°C ,等等。在物质的不同相内,由于原子、分子间的结合力各不相同,因此在发生相变过程中,为了克服此种结合力的差值,物质将要吸收热量或放出热量,物质的此种热效应即称为相变热。物质的相变温度及相变热均随压力而变化,通常所指均为1大气压下的相变温度(如熔点、沸点等)及相变热。根据相变的不同类型,物质的相变热有熔化热、蒸发热及晶型转变热等。由于物质在发生相变过程中吸收(或放出)热量而温度不变,故相变热也称为潜热,如熔化潜热、结晶潜热等等。

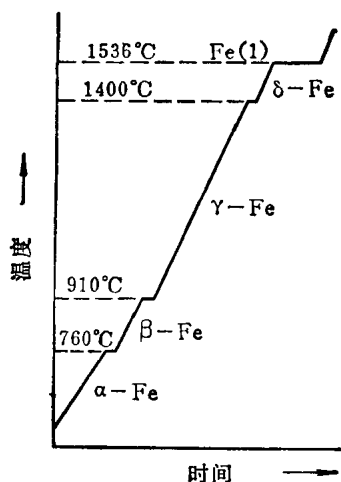


图1-3 纯铁的晶型转变

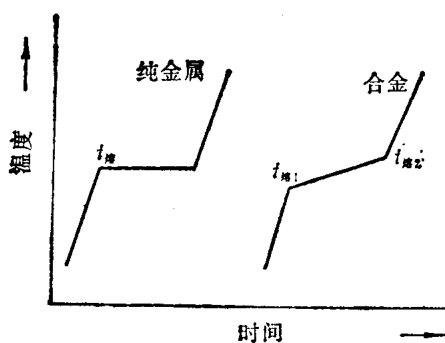


图1-4 金属及合金的加热曲线

与纯金属的熔化过程不同,对合金而言,除了某些特定组成的合金(如共晶合金)具有固定的熔点而外,绝大多数的合金都是在某一特定的温度范围内进行熔化的。如图1-4所示,合金升温至 $t_1^{\circ}\text{C}$ 时开始熔化,到 $t_2^{\circ}\text{C}$ 时熔化完毕。在熔化过程中,合金的温度也随

之逐渐升高。对于合金的晶型转变过程,情况也基本类似。此外,研究表明,合金的相变温度范围及相变热还与其成分有关。例如,铸铁的熔化温度即随其含碳量增高而降低,而熔化热则随其含碳量增高而增大。不同成分铸铁的晶型转变热及熔化热变化于如下范围:

相 变	相变热(千卡/公斤)
$\alpha \rightarrow \gamma$	8 ~ 20
白口铸铁熔化	46 ~ 59
灰口铸铁熔化	58 ~ 78

故通常所指合金的熔点及熔化热等,均是为了实用方便而规定出的近似平均值。

在铸造过程中,某些常用金属及合金的熔点与熔化热、沸点与蒸发热如表 1-1 所示。更多物质的各种相变温度及相变热数据见附录三。

表 1-1 某些金属及合金的熔化热与蒸发热

金属及合金	熔 点 (°C)	熔化热(千卡/公斤)	沸 点 (°C)	蒸发热(千卡/公斤)
Fe	1536	59.1	2875	1504
碳 素 钢	1500	65	—	—
灰 铸 铁	1150	65	—	—
白口铸铁	1240	60	—	—
硅铁(Si45)	1350	100	—	—
锰铁(Mn75)	1250	64	—	—
Al	659	96.3	2450	2576
Mg	650	88	1105	1254.6
Cu	1084	49.1	2573	1142.5
Zn	420	27	911	434.4
Sn	232	14	2623	596.3
Si	1412	427	—	—
Ni	1455	70.7	2920	1526
Ti	1660	92.9	3302	2127.3
Ce	804	9.2	3810	680

二、有相变时加热、熔炼过程的热消耗计算

在加热、熔炼过程中,当物质有相变发生时,过程的热消耗应包括相变热。在生产过程中进行较粗略的计算时,加热熔炼过程的热消耗仍采用平均比热计算,且物质的晶型转变热多已计算归入其固态平均比热之中,故相变热一般只考虑熔化热和蒸发热。整个加热熔炼过程的热消耗计算可采用分段计算再累加的方法进行。

例 5 在球墨铸铁生产中,可采用纯镁作球化剂。设铁水温度为 1400°C,试计算当铁水中加入 1%(重量)的纯镁时,由于镁在铁水中被加热、熔化、蒸发吸热,使铁水温度降低多少?(以 100 公斤铁水为基准进行计算)

解:为便于计算,设铁水中的镁全部蒸发并过热到 1400°C。故当铁水中加入 1 公斤纯镁时,总的热量消耗由以下几个项目累加而成:

(1) 纯镁从 25°C 加热到熔点时所消耗的热量

$$Q_1 = m \bar{c}_{p(\text{固})} (t_{\text{熔}} - 25) = 1 \times 0.28(650 - 25) \\ = 175(\text{千卡})$$

(2) 纯镁的熔化热

$$Q_{\text{熔}} = 88 (\text{千卡})$$

(3) 液体镁从熔点温度加热到沸点温度时的热量消耗

$$\begin{aligned} Q_2 &= m\bar{c}_{p(\text{液})}(t_{\text{沸}} - t_{\text{熔}}) \\ &= 1 \times 0.333(1105 - 650) \\ &= 152 (\text{千卡}) \end{aligned}$$

(4) 液体镁的蒸发热

$$Q_{\text{蒸}} = 1254.6 (\text{千卡})$$

(5) 镁蒸气过热到1400°C的热量消耗

$$\begin{aligned} Q_3 &= m\bar{c}_{p(\text{气})}(1400 - t_{\text{沸}}) \\ &= 1 \times 0.205(1400 - 1105) \\ &= 60.5 (\text{千卡}) \end{aligned}$$

因此, 在铁水中加入1%的纯镁时, 从铁水中吸收的总热量为:

$$Q_{\text{总}} = Q_1 + Q_{\text{熔}} + Q_2 + Q_{\text{蒸}} + Q_3 = 1730.1 (\text{千卡})$$

已知铁水的 $\bar{c}_p = 0.21$ 千卡/公斤·度, 故铁水中加入1%的纯镁时, 铁水的温度降低为:

$$\frac{1730.1}{0.21 \times 100} \approx 82 (^\circ\text{C})$$

随着球铁生产工艺的发展, 目前我国已普遍采用稀土硅铁镁合金代替纯镁作为球化剂。合金球化剂中的含镁量通常为8% (重量) 左右, 如在铁水中的添加量为1.6%, 则在铁水中的加镁量可减少到 $1.6\% \times 0.08 = 0.128\%$, 从而可以减少由于镁的蒸发吸热所带走的热量, 提高浇注温度及铸件质量。在生产过程中, 由于经球化处理后的铁水在转包、运输及二次孕育等过程中温度还会降低。因此, 为满足对浇注温度的需要, 通常除要求有较高的出铁温度 ($< 1400^\circ\text{C}$) 而外, 还采取了预热球化剂及补加铁水等减少热损失、提高铁水温度的措施。

采用同样的方法, 也可以计算出各种金属及合金在加热、熔炼过程的热消耗, 从而计算出相应的燃料或电能消耗, 供设计熔炼炉子时参考。

金属、铸造合金及造型材料的比热与相变热, 除用于计算加热熔炼过程的热消耗而外, 作为一种重要的热物理性质, 它们对于铸件的凝固过程 (如合金与铸型的热交换、冷却速度及铸件组织等) 也有重要作用。此外, 利用金属及合金在加热或冷却过程中由于发生相变而要吸收或放出热量, 以致在加热或冷却曲线上会出现折点或平坦部分的特点, 还可以建立并绘制出合金的状态图, 以进一步研究掌握合金的性能与其成分及温度之间的关系, 这就是金属学中广泛采用的一种物理化学分析方法——热分析法的基本原理。

§ 3 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量的转化及守恒定律, 它是解决一切有关能量转化及平衡问题的依据。

一、基本概念

1. 体系与环境

在生产斗争及科学实验的过程中,为了便于研究和处理问题,常常要把一部分物体人为地与其余部分物体分开,作为我们研究的对象(或称研究的重点)。在热力学中,即通常把这种划定的研究对象概括地称之为体系,而体系以外的其余部分物体,则统称之为环境。由于体系是人为划分的,因此,体系中可以只有一种物质,也可以包含多种物质;此外,体系与环境也不是一成不变的,而是随研究问题的重点不同而异。例如,在铸铁冶炼过程中,如重点研究铁水的过热过程,以铁水为体系,则炉气、炉渣及炉膛等即为环境;而当重点研究铁水与炉气、炉渣之间的化学反应(如氧化、还原、脱硫及脱磷等)时,则铁水、炉气及炉渣均为体系,而炉膛即为环境,等等。

在体系和环境之间,往往进行着物质或能量的交换,或两者都有交换。在热力学中,还假定存在一种与环境之间既无物质交换也无能量交换的特殊体系,称为孤立体系(或隔离体系)。孤立体系是一种科学的抽象,其目的在于简化问题的研究,以便从复杂的事物联系中导出符合实际的普遍规律。

2. 体系的性质、状态及状态函数

体系的温度(T)、压力(P)、体积(V)、质量(m)……等物理量,统称为体系的热力学性质(简称性质)。体系的性质,视其与体系中物质数量的关系,又可分为两类:

(1) 容量性质:其数值与体系中物质的数量成正比,具有加和性。体系的体积、质量等均为容量性质,如一炉钢水的总体积是炉内各部分钢水体积的加和等;

(2) 强度性质:其数值仅由体系中物质本身的特性所决定,与体系中物质的数量无关。体系的温度、压力、密度、浓度等均属强度性质,如一炉钢水的温度为 1600°C ,则其中一部分钢水的温度也为 1600°C ,它没有加和性。

体系的状态是体系各种性质的综合表现。当体系所有的性质都具有一定的数值时,即说明体系处在一定的状态。而当体系的任何一种性质发生变化时,体系的状态也就随之改变。体系发生变化之前的状态,通常称为起始状态(始态);而发生变化后的状态,则称为最终状态(终态)。

体系的各种性质之间存在着一定的联系,因此,通常只要确定其中几个性质的数值,其余的性质以及体系的状态也就随之而定。例如,对于理想气体,体系的状态可以用理想气体的状态方程式来表示,即

$$PV = nRT \quad (1-11)$$

故对于一定量的气体(n 一定),只要确定 P 、 V 、 T 中的任意两个性质,第三个性质以及体系的状态也就随之确定。

由于体系的性质与状态之间存在着一定的依从关系,通常又把体系的性质称为体系的状态函数。状态函数是物理化学中的一个十分重要的基本概念,它具有如下两个特点:

(1) 当体系的状态一定时,状态函数的数值恒定。

(2) 当体系由一个状态(始态)变化到另一个状态时(终态)时,状态函数的数值也随之改变。但状态函数的改变值(通常称为状态函数的增量)只决定于体系的始态和终态,

而与变化所经历的具体途径无关。这是因为：当状态一定时，状态函数就有一个相应的确定数值；始态和终态一定，状态函数的增量，即由终态的状态函数值减去始态的状态函数值，就只有唯一的数值，不再随具体途径的不同而改变。例如，当送入冲天炉中的空气由冷风状态改变为热风状态时，状态函数的增量（如 ΔT 、 ΔP 、 ΔV ）只决定于冷风（始态）和热风（终态）所处的状态，而与具体预热空气的途径（如采用炉胆热风、顶帽热风或是炉外预热等）无关。

在自然界中，实际发生的变化过程往往是很复杂的。在研究其内在规律时，如根据上述状态函数的特点，在一定条件下利用一些特定的状态函数的增量来解决问题，就可以不管过程的途径细节，从而使复杂的问题得到简化。这也就是热力学的研究方法及其简便之所在。

3. 热和功

能量自高温物体传递给低温物体，此种能量传递的形式称之为热。在热力学中，热用符号 Q 表示。通常还规定体系从环境吸收的热量为正值，而体系放出的热量为负值。

功的概念始自力学，当一个物体因受力作用而产生位移时，功的大小即等于力 f 与位移 dl 的乘积。在热力学中，将功的意义扩大了，凡是除热以外的各种能量传递形式均统称为功。因此，功的种类繁多，如有机械功、膨胀功、电功、表面功等。膨胀功是指物质体积膨胀时因克服外部阻力所作的功，如在加热过程中金属体积的膨胀、浇注时铸型的水分蒸发、以及一切产生气体的化学反应等等，都要反抗外压（大气压）作膨胀功。在热力学中，膨胀功具有重要的意义，故于此还要进一步给予说明。

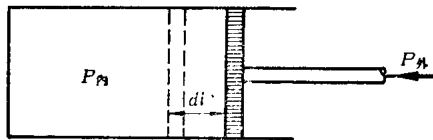


图1-5 气体膨胀时做膨胀功

如图1-5所示，设气体在气缸中膨胀，反抗外压 P_h （包括活塞的重量在内）推动面积为 A 的活塞移动了微小的距离 dl ，则此时由于活塞施于气体的力也就是气体施于活塞的力 $f = P_h A$ ，故气体所作的膨胀功为

$$\delta W_{\text{膨}} = P_h A dl = P_h dV \quad (1-12)$$

式中， $dV = A dl$ 为气体膨胀时所增加的微小体积。如在外压保持不变的条件下气体体积从 V_1 膨胀到 V_2 ，则气体所作的膨胀功为

$$W_{\text{膨}} = \int_{V_1}^{V_2} P_h dV = P_h (V_2 - V_1) = P_h \Delta V \quad (1-13)$$

式中， $\Delta V = V_2 - V_1$ 为膨胀过程所增加的体积。如压力以大气压为单位，体积以升为单位，则膨胀功的单位为升·大气压。

显然，当物质的体积膨胀时，体系对环境做膨胀功；而当外压大于体系的压力时，则体系将被压缩，此时是环境对体系做功称为压缩功。在热力学中规定，体系对环境做功为正值，而环境对体系做功为负值。此外，除了膨胀功以外的其它功又统称为非膨胀功或有功，以符号 $W_{\text{非}}$ 表示。

4. 内能

体系内部的能量称为内能。它包括体系内部各种物质的分子移动动能、分子间位能、

分子的转动能及振动能、电子运动能、核能等等。但涉及该体系作为一个整体运动的动能和体系在重力场作用下所具有的位能都不包括在内。

显然，内能是体系本身的一种性质（容量性质）。体系在任何状态下都具有其相应的内能，状态一定，内能就有一定的数值。如以 U 表示内能， U_1 和 U_2 分别表示体系在某一始态和终态时的内能，则当体系的状态发生变化时，内能的改变 ΔU 为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1-14)$$

这就是说，内能的增量只决定于体系的始态和终态，而与变化所经历的途径无关。因此，内能是体系的状态函数。

由于物质内部结构和运动形式的复杂性，目前尚不能用实验方法测定出内能的绝对值。但这对于研究问题并无妨碍，因为在热力学中需要知道和讨论的只是，在经历一个变化过程后体系内能的改变。根据热力学第一定律，体系内能的增量可由变化过程中热和功的数值计算出来。

二、热力学第一定律

通过人类长期的生产实践和科学实验证明：能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而在转化及传递过程中能量的数量保持不变。这就是热力学第一定律，亦即能量的转化及守恒定律。根据长期的实践积累，各种能量相互转化时的当量关系如表1-2所示。

表1-2 各种能量单位的换算关系

单 位	焦 耳	卡	千瓦·小时	升·大气压	公斤·米
1 焦耳 =	1	0.2390	2.778×10^{-7}	9.869×10^{-3}	0.1020
1 卡 =	4.184	1	1.162×10^{-6}	4.131×10^{-2}	0.4269
1 千瓦·小时 =	3.600×10^6	8.604×10^5	1	3.553×10^4	3.671×10^5
1 升·大气压 =	101.33	24.22	2.815×10^{-5}	1	10.33
1 公斤·米 =	9.807	2.344	2.724×10^{-6}	9.678×10^{-2}	1

热力学第一定律是解决能量转化及平衡问题的重要依据。它可以指出，在体系的任一变化过程中，体系内能的增量及其与环境交换的热和功量三者之间的定量关系。设有一个体系从具有内能 U_1 的某一状态，变化到具有内能 U_2 的另一状态。根据第一定律，当体系的内能发生变化时，必然有热和功的传递。此外，体系内能的增量 $\Delta U = U_2 - U_1$ 必须等于体系和环境交换的总能量，即热与功之和。体系从环境吸收的热量 Q 使体系的内能增加，而体系对环境作的功 W 使体系的内能减少，故它们各自以正号和负号与体系内能的增量相联系。于是可得

$$\Delta U = Q - W \quad (1-15)$$

此即为热力学第一定律的数学表达式。式(1-15)表明，当体系的状态发生变化时，体系内能的增量等于体系所吸收的热量减去对外所作的功。

如果体系只发生了一个极微小的变化，即吸收了极微量的热 δQ 和对外作了极微量的