 郭汉杰 编著

# 冶金物理化学

# 教程

(第2版)

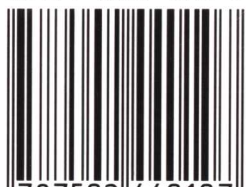


冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>



ISBN 7-5024-4010-0



9 787502 440107 >

ISBN 7-5024-4010-0  
TF·743 定价 45.00 元

销售分类建议：冶金工程 / 大学教材

# 冶金物理化学教程

(第2版)

郭汉杰 编著

北京

冶金工业出版社

2006

## 内 容 简 介

本书共分四部分。第一部分为冶金物理化学基础(针对本科生),第二部分为现代冶金物理化学理论(针对研究生),第三部分为冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员业务的提高),第四部分为冶金物理化学学习指导及习题精选。

本书可供大中专院校的学生和教师阅读,也可供研究院所的科研技术人员以及企业的工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学教程/郭汉杰编著. —2版. —北京:  
冶金工业出版社, 2006. 8

ISBN 7-5024-4010-0

I. 冶… II. 郭… III. 冶金—物理化学—高等  
学校—教材 IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 068534 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 心

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 丁小晶

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2004 年 8 月第 1 版, 2006 年 8 月第 2 版, 2006 年 8 月第 2 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 25 印张; 590 千字; 382 页; 2001—4000 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)



郭汉杰, 1957年5月出生  
于山西省河津市, 1982年11  
月毕业于北京科技大学冶金  
物理化学专业, 1993年3月  
在北京科技大学冶金系获得  
博士学位, 现工作于北京科  
技大学钢铁冶金系。长期从  
事冶金溶体热力学和动力学  
方面的研究工作, 其中重点  
研究领域是活度理论和铁溶  
液脱硫、脱磷的物理化学以  
及活性石灰的生成机理, 并  
取得一定成绩。在国内外学  
术刊物发表论文30余篇, 其  
中EI收录13篇。十多年来,  
一直工作在教学第一线, 主  
讲北京科技大学冶金工程专  
业本科生和研究生的“冶金  
物理化学”和博士生的“物  
理化学理论与应用”课程。

## 冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
物理化学	梁英教 主编	35.00
冶金与材料物理化学	李文超 主编	45.00
大学物理试验教程	张丽慧 等主编	22.00
大学物理试验	刘亚茹 等主编	21.80
现代物理测试技术	梁志德 等主编	29.00
有机化学	朱建光 等主编	20.00
化学助滤剂	胡筱敏 著	13.00
钛提取冶金物理化学	孙 康 编著	20.00
固体电解质和化学传感器	王常珍 编著	54.00
高速分析及其应用	吴 诚 主编	35.00
轻金属冶金分析	《有色金属工业分析丛书》编辑委员会 编	22.00
重金属冶金分析	《有色金属工业分析丛书》编辑委员会 编	39.80
水分析化学	聂麦茜 等编	17.00
现代日用化工产品	汪多仁 编著	45.00
冶金传输原理基础	沈颐身 等编	49.00
有色金属材料的真空冶金	戴永年 杨 斌 编著	42.00
有色冶金原理	黄兴无 主编	25.00
有色金属冶金动力学及新工艺(英文版)	刘纯鹏 著	28.00
湿法冶金	杨显万 等著	38.00
固液分离	杨守志 等编著	33.00
有色金属熔池熔炼	任鸿九 等编著	32.00
有色金属熔炼与铸锭	陈存中 主编	23.00
微生物湿法冶金	杨显万 等编著	33.00
电磁冶金学	韩至成 著	35.00
轻金属冶金学	杨重愚 主编	39.80
稀有金属冶金学	李洪桂 主编	34.80
粉末冶金学	王盘鑫 主编	20.00
粉末烧结理论	果世驹 编著	34.00
粉体成形力学原理	吴成义 等编著	32.00
化工冶金模型实验研究及其测试技术	蔡志鹏 等著	30.00



# 前 言

本书是作者根据十多年来在北京科技大学冶金与生态工程学院给冶金工程专业的本科生、硕士研究生和博士研究生讲授“冶金物理化学”课程的讲稿而编写的。针对学生学习和理解冶金物理化学课程的特点,本书突出了冶金物理化学的重点和难点。其内容分为冶金物理化学基础(针对本科生)、现代冶金物理化学理论(针对研究生)和冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员业务的提高)三部分。本书在原内容的基础上增加了冶金物理化学学习指导及习题精选以及冶金动力学基础及应用。由于本书是教科书,因此与一般的教学参考书有所区别,强调的是基础理论,在内容上尽量简化和通俗易懂,在公式的推导上尽量详细完整,便于读者理解和自学。

必须指出,本书中的一些数学公式是由作者推导的,殷切希望读者提出宝贵意见和建议。

在本书编写过程中,得到了北京科技大学冶金学院卢惠民教授、张鉴教授等的大力支持及有关老师和同仁的启发,习题部分的整理得到了研究生陈君同学的协助,在出版及再版过程中得到了北京科技大学教务处的资助,在此一并表示诚挚的谢意!

作 者

2006年6月

# 目 录

## 第一篇 冶金物理化学基础

第一章 绪论	3
1.1 冶金物理化学的研究范围	3
1.1.1 冶金过程与冶金过程基础理论	3
1.1.2 冶金热力学	3
1.2 冶金动力学的研究范围	4
1.2.1 冶金动力学	4
1.3 冶金动力学与冶金热力学的研究目的	4
第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 $\Delta G$ 、 $\Delta G^\ominus$	5
2.1 几个基本公式	5
2.1.1 体系中组元 $i$ 的自由能	5
2.1.2 $\Delta G$ 与 $\Delta G^\ominus$ ——化学反应等温方程式	6
2.1.3 Van't Hoff 等压方程式	7
2.2 用积分法计算 $\Delta_f G^\ominus$ 及 $\Delta_r G^\ominus$	8
2.2.1 定积分法	8
2.2.2 不定积分法	9
2.2.3 由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 及标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{sol} G^\ominus$ , 求化学反应的 $\Delta_r G^\ominus$	11
2.2.4 由 $K^\ominus$ 求 $\Delta_r G^\ominus$	11
2.2.5 由电化学反应的电动势求 $\Delta_r G^\ominus$	12
2.2.6 由吉布斯自由能函数求 $\Delta_r G^\ominus$	13
2.2.7 由 $\Delta_r G^\ominus$ 与 $T$ 的多项式求二项式	15
2.3 $\Delta G^\ominus \sim T$ 图及其应用(Ellingham 图)	15
2.3.1 Ellingham 图的热力学特征	15
2.3.2 用 $\Delta G^\ominus$ 判断化学反应的方向及其局限性	19
2.3.3 Richardson 图— $p_{O_2}$ 标尺	20
2.3.4 Jeffes 图— $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 标尺	22



2.4 $\Delta G^\ominus$ 在冶金中的应用	24
2.4.1 高炉内还原反应的热力学分析	24
2.4.2 转炉中元素氧化的热力学	26
<b>第三章 真实溶液</b>	28
3.1 二元系中组元的活度	28
3.1.1 拉乌尔定律	28
3.1.2 亨利定律	28
3.1.3 拉乌尔定律和亨利定律的比较	28
3.2 活度标准态与参考态	31
3.2.1 活度选取标准态的必要性	31
3.2.2 选择活度标准态的条件	32
3.2.3 活度的参考态	32
3.3 不同标准态活度之间的关系	35
3.3.1 活度之间关系	35
3.3.2 活度系数之间关系	37
3.3.3 $\gamma_i^\ominus$ 的物理意义	38
3.4 标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$	39
3.4.1 溶液中的 $[i]$ 以纯物质 $i$ 为标准态	39
3.4.2 溶液中的 $[i]$ 的标准态为亨利标准态	39
3.4.3 溶液中的 $[i]$ 标准态为1%溶液标准态	40
3.5 多元系溶液中活度系数——Wagner模型	41
3.6 正规溶液	42
3.6.1 混合过程吉布斯自由能变化	42
3.6.2 正规溶液的定义与性质	43
3.6.3 正规溶液的其他性质	44
3.6.4 三元正规溶液的热力学性质	45
3.7 冶金炉渣溶液	46
3.7.1 熔渣的化学特性	46
3.7.2 熔渣的结构理论	49
3.7.3 熔渣的等活度线	54
3.8 二元系组元活度系数的实验测定与计算	56
3.8.1 二元系组元活度的实验测定	56
3.8.2 二元系组元活度系数的计算	56
<b>第四章 相图</b>	61
4.1 二元系相图基本类型	61

4.1.1	几个定律	61
4.1.2	二元系相图基本类型	61
4.2	三元系相图	65
4.2.1	三元系浓度三角形的性质	65
4.2.2	简单共晶型三元系相图	69
4.2.3	具有一个稳定二元化合物的三元系相图	71
4.2.4	具有一个二元不稳定化合物的三元系相图	72
4.3	相图的基本规则	76
4.3.1	相区邻接规则	76
4.3.2	相界线构筑规则	78
4.3.3	复杂三元系二次体系副分规则	78
4.3.4	切线规则	81
4.3.5	阿尔克马德规则(罗策印规则)	82
4.3.6	零变点判断规则	82
4.4	相图正误的判断	83
4.4.1	用相律判断	83
4.4.2	用相图构造规则判断	84
4.4.3	应用热力学数据判断	85
<b>第五章</b>	<b>冶金过程动力学基础</b>	<b>86</b>
5.1	化学反应动力学基础	86
5.1.1	化学动力学几个基本概念	87
5.1.2	基元化学反应	88
5.1.3	复合反应	90
5.1.4	反应速率与温度的关系	93
5.2	传递过程基础	95
5.2.1	传递过程基本原理	96
5.2.2	$D$ 为常数时菲克第二定律的特解	99
5.2.3	$\bar{D}$ 与浓度有关的非稳态扩散	102
5.3	多相反应基本理论	105
5.3.1	边界层理论	105
5.3.2	双膜传质理论	109
5.3.3	溶质渗透理论与表面更新理论	110
<b>第六章</b>	<b>冶金反应动力学模型</b>	<b>114</b>
6.1	气—固反应动力学	114
6.1.1	气—固反应机理	114

6.1.2 气—固反应的未反应核模型 .....	115
6.1.3 气—固反应应用实例 .....	123
6.2 气—液反应动力学 .....	126
6.2.1 液相中气泡生成机理 .....	126
6.2.2 气泡在液体中的行为 .....	130
6.2.3 气泡冶金过程动力学模型 .....	135
6.3 液—液反应动力学 .....	141
6.3.1 金属液—熔渣反应机理 .....	142

## 第二篇 现代冶金物理化学理论

<b>第一章 溶液的热力学性质</b> .....	147
1.1 溶液及其热力学量 .....	147
1.1.1 偏摩尔量与集合量 .....	148
1.1.2 混合偏摩尔自由能与混合自由能 .....	148
1.1.3 过剩自由能(或超额自由能) .....	149
1.1.4 偏摩尔自由能的增量 .....	149
1.2 溶液偏摩尔量关系式 .....	150
1.2.1 吉布斯—杜亥姆方程 .....	150
1.2.2 偏摩尔量的求法 .....	150
1.2.3 其他的偏摩尔量与摩尔量的关系式 .....	151
1.3 各类溶液的热力学特征 .....	152
1.3.1 理想溶液 .....	152
1.3.2 实际溶液 .....	153
1.3.3 稀溶液 .....	154
1.3.4 规则溶液 .....	156
<b>第二章 溶液的统计热力学模型</b> .....	158
2.1 混合过程基本方程与拟晶格模型 .....	158
2.1.1 几点假设 .....	158
2.1.2 构型能 .....	159
2.1.3 混合过程基本方程 .....	160
2.1.4 统计热力学常用的几种排列方式 .....	160
2.2 拟晶态模型下的几种溶液的统计模型 .....	161
2.2.1 理想溶液 .....	161
2.2.2 规则溶液 .....	162
2.2.3 稀溶液 .....	165

2.3 溶液的拟化学模型 .....	166
2.3.1 基本假设[古根海姆(Guggenheim)] .....	166
2.3.2 拟化学模型的基本方程 .....	166
<b>第三章 铁液中溶质的相互作用参数</b> .....	<b>171</b>
3.1 相互作用参数 .....	171
3.1.1 二元系和三元系活度系数的关系——Chipman 定浓度相互作用参数 .....	171
3.1.2 瓦格纳一次相互作用参数式与 L—E 高次相互作用系数 .....	172
3.2 相互作用系数的意义 .....	174
3.2.1 物理化学意义 .....	174
3.2.2 统计热力学意义 .....	174
3.2.3 相互作用系数的几何意义 .....	176
3.3 相互作用系数与原子序数的关系 .....	176
3.4 温度对相互作用参数的影响 .....	177
<b>第四章 铁液中溶质的活度系数</b> .....	<b>179</b>
4.1 Darken 二次型与规则溶液模型 .....	179
4.1.1 铁系二元系的特点 .....	179
4.1.2 区域 II 的特点 .....	181
4.1.3 Darken 二次型 .....	183
4.2 三元系 $\lg \gamma_i$ 的计算 .....	183
4.3 Darken 二次型与 Wagner 方程比较 .....	185
<b>第五章 熔渣的热力学模型 (I)——经典热力学模型</b> .....	<b>188</b>
5.1 离子理论——Masson 模型 .....	188
5.1.1 基本假设 .....	188
5.1.2 热力学模型 .....	189
5.1.3 Masson 模型的应用 .....	192
5.1.4 Masson 模型的不足之处 .....	192
5.2 共存理论模型 .....	192
5.2.1 理论依据 .....	192
5.2.2 共存理论模型及应用 .....	194
<b>第六章 熔渣的热力学模型 (II)——统计热力学模型</b> .....	<b>197</b>
6.1 Flood 模型 .....	197
6.1.1 发展背景 .....	197
6.1.2 基本假设 .....	198

6.1.3 数学模型 .....	198
6.2 柯热乌罗夫(Кожеуров)规则离子溶液模型 .....	199
6.2.1 基本假设 .....	199
6.2.2 二元氧化物渣系的数学模型 .....	200
6.2.3 多元系熔渣数学模型 .....	201
6.2.4 多元系规则溶液模型 .....	201
6.3 Lumsden 规则分子溶液模型 .....	203
6.3.1 基本假设 .....	203
6.3.2 多元系的规则分子溶液模型 .....	203
6.3.3 $\alpha'_{ij}$ 的求法 .....	203
<b>第七章 多相多元系平衡计算</b> .....	<b>207</b>
7.1 几个基本问题 .....	207
7.1.1 独立反应数 .....	207
7.1.2 反应进度 $\epsilon_j$ (Extent of Reaction) .....	208
7.2 化学平衡法 .....	209
7.2.1 热力学原理 .....	209
7.2.2 Newton—Raphson 法 .....	210
7.3 最小自由能法(White 法) .....	212
7.3.1 热力学原理 .....	213
7.3.2 Lagrange 待定乘子法 .....	213
7.3.3 RAND 法 .....	215
<b>第八章 冶金反应动力学的基本问题</b> .....	<b>217</b>
8.1 反应速度常数与平衡常数的关系 .....	217
8.2 反应的活化能与反应热的关系 .....	217
8.3 稳态与准稳态近似原理 .....	219
8.3.1 问题的提出 .....	219
8.3.2 曲线 B 的形状与速率常数的关系 .....	221
8.3.3 稳态和准稳态 .....	222
8.3.4 稳态和准稳态的应用 .....	222
8.4 耦合反应与局部平衡 .....	223
8.4.1 耦合反应 .....	223
8.4.2 局部平衡—Turkdogan 实验 .....	224
<b>第九章 液—液相反应动力学</b> .....	<b>225</b>
9.1 问题的提出 .....	225

9.2 瞬态限制性环节的确定 .....	226
9.2.1 问题的提出 .....	226
9.2.2 各扩散环节的最大扩散速率 .....	226
9.3 一段时间内的限制性环节的确定——氧化锰被硅还原过程 .....	229
9.3.1 反应机理与限制环节确定方法 .....	229
9.3.2 理论模型 .....	230
<b>第三篇 冶金物理化学的应用</b>	
<b>第一章 冶金过程气体与凝聚相间的反应</b> .....	237
1.1 化合物分解 .....	237
1.1.1 分解压 .....	237
1.1.2 分解反应的优势区图(Predominance area diagram) .....	241
1.1.3 化合物的开始分解温度与沸腾温度 .....	242
1.1.4 氧化物分解原则 .....	243
1.2 固体氧化物的间接还原 .....	244
1.2.1 固体还原剂对氧化物还原的热力学原理 .....	244
1.2.2 气体(CO, H <sub>2</sub> )还原剂对氧化物还原的热力学 .....	246
1.2.3 CO还原氧化铁的平衡图(叉子曲线) .....	248
1.2.4 H <sub>2</sub> 还原氧化铁的平衡 .....	248
1.2.5 固体氧化物间接还原动力学——氧化铁还原的一界面模型 .....	249
1.3 固体氧化物直接还原 .....	252
1.3.1 直接还原热力学 .....	252
1.3.2 直接还原反应的机理 .....	253
1.3.3 C的气化反应 .....	254
1.3.4 直接还原反应的平衡图(%CO)—T .....	254
1.3.5 氧化铁直接还原平衡图 .....	256
<b>第二章 气体与金属熔体、熔渣反应</b> .....	258
2.1 气体在金属中溶解热力学 .....	258
2.2 气体在熔渣中的溶解 .....	261
<b>第三章 金属液与熔渣间的氧化—还原反应</b> .....	265
3.1 熔渣内氧化物的还原热力学 .....	265
3.2 钢液中元素氧化精炼的热力学及动力学原理 .....	267
3.2.1 直接氧化和间接氧化 .....	267
3.2.2 元素氧化的热力学条件 .....	270

3.2.3 元素氧化过程动力学 .....	270
3.3 碳的氧化反应 .....	274
3.3.1 碳的氧化反应热力学 .....	274
3.3.2 碳氧反应热效应 .....	275
3.4 Cr, V, Nb, W 的氧化 .....	277
3.5 炼钢过程脱磷原理 .....	279
3.6 炼钢过程脱硫热力学 .....	283
3.7 脱氧 .....	286
3.7.1 脱氧方法及脱氧产物 .....	287
3.7.2 脱氧剂用量计算 .....	290
3.7.3 钢液的碱土金属处理及真空处理 .....	292
3.7.4 脱氧时钢液中氧的极低值 .....	295
<b>第四章 应用实例</b> .....	298
4.1 奥氏体不锈钢冶炼过程热力学分析 .....	298
4.1.1 奥氏体不锈钢冶炼发展的三个阶段 .....	298
4.1.2 不锈钢冶炼过程热力学 .....	299
4.1.3 各种新的不锈钢冶炼工艺简介 .....	301
4.2 铁水同时脱 S 脱 P 的物理化学模型 .....	302
<b>第四篇 冶金物理化学学习指导及习题精选</b>	
<b>第一章 冶金热力学基础辅导及练习题</b> .....	311
1.1 冶金热力学基础 .....	311
1.1.1 重点掌握体系中组元 i 的自由能表述方法(包括理想气体、液体、固体) .....	311
1.1.2 重点掌握化学反应等温方程式 .....	312
1.1.3 重点掌握 Van't Hoff 等压方程式 .....	312
1.1.4 掌握用定积分法和不定积分计算 $\Delta_f G^\ominus$ 及 $\Delta_r G^\ominus$ .....	313
1.1.5 掌握由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 及标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{sol} G^\ominus$ , 求化学反应的 $\Delta_r G^\ominus$ .....	313
1.1.6 掌握由吉布斯自由能函数求 $\Delta_r G^\ominus$ .....	313
1.1.7 掌握由 $\Delta_r G^\ominus$ 与 T 的多项式求二项式 .....	314
1.1.8 重点掌握 Ellingham 图的热力学特征 .....	314
1.2 例题 .....	314
1.3 习题 .....	315
<b>第二章 冶金熔体及冶金热力学应用</b> .....	320
2.1 概述 .....	320

---

2.1.1 金属熔体 .....	320
2.1.2 炉渣熔体 .....	326
2.2 例题 .....	327
2.3 习题 .....	329
<b>第三章 相图</b> .....	<b>342</b>
3.1 相图总结 .....	342
3.2 习题 .....	344
<b>第四章 冶金过程动力学</b> .....	<b>347</b>
4.1 概述 .....	347
4.1.1 化学反应动力学基础的知识点 .....	347
4.1.2 传递过程 .....	351
4.1.3 冶金动力学过程多相反应基本理论 .....	354
4.1.4 几种典型的冶金动力学模型 .....	357
4.2 习题 .....	365
<b>附录</b> .....	<b>373</b>
附录 1 1995 年北京科技大学冶金系 94 级硕士研究生冶金物理 化学期末考试试题 .....	373
附录 2 北京科技大学 2003 年硕士研究生入学考试冶金物理化学试题 .....	374
附录 3 北京科技大学 2004 年博士学位研究生入学试题 .....	376
附录 4 北京科技大学 2004 年冶金学院硕士研究生冶金物理化学期末考试试题 .....	377
附录 5 北京科技大学 2005 年硕士学位研究生入学试题 .....	378
<b>参考文献</b> .....	<b>382</b>



# 第一篇 冶金物理化学基础

学习冶金物理化学,必须重视冶金物理化学的基础,特别要重点注意两个方面。

第一是几个基本概念的理解,其中包括:

(1)标准态。1)气体的标准态与气体组元的表达方式;2)液体中组元的标准态的选择(一般地,金属熔体中的组元选1%标准态,而炉渣中组元一般选纯物质为标准态)。

(2)活度。1)准确理解三种标准态下的活度的定义;2)熟练掌握三种标准态下的活度之间的关系,活度系数之间的关系;3)特别注意在特殊情况下(如浓度趋于0和浓度趋于1或100)的活度系数之间的关系;4) $\gamma_i^\ominus$ 的物理意义。

(3)等温方程式。1)等温方程式是冶金物理化学的核心,必须熟练掌握其来源;2)深刻理解 $\Delta G$ 、 $\Delta G^\ominus$ 的区别和联系。

第二是几个基本模型,其中包括:

(1)稀溶液、理想溶液、规则溶液。1)稀溶液的定义、范围;2)稀溶液中组元的活度、活度系数。

(2)多元系铁溶液中组元的活度计算方法——Wagner模型。

(3)多元系炉渣溶液中组元的活度计算方法——离子理论、分子理论。