

高等学校教材

冶金过程原理

商宝禄 季玮 编

西北工业大学出版社

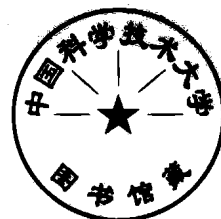
87
TF01
19
3

高等学校教材

冶金过程原理

商宝禄 季 玮 编

b45/12



西北工业大学出版社

B 411635

内 容 简 介

本书着重讲述冶金过程的基本理论,包括钢铁冶金和有色冶金的基本原理。同时,适当讲述了冶金动力学、金属液中气体及非金属夹杂物的去除和真空冶金理论基础等方面的内容。

本书可做为高等院校铸造专业的教材或参考书,也可供有关工程技术人员参考。

高等学校教材

冶 金 过 程 原 理

编 者 商宝禄 季 玮

责任编辑 杨迺成

*

西北工业大学出版社出版

(西安市友谊西路127号)

陕西省新华书店发行

西北工业大学出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 16.625 字数 402 千字

1986 年 9 月第一版 1986 年 9 月第一次印刷 印数 0001—3500 册

统一书号: 15433·027 定价: 2.75 元

前 言

本书是根据航空工业高等院校铸造专业《冶金原理》课程教学大纲编写的。本书利用物理化学的基本原理阐述和分析化学冶金过程，是铸造专业的基础理论教材。全书共分九章，前两章主要阐述冶金热力学和动力学基础知识，以及对冶金热力学具有普遍意义的各种势图，后几章则着重应用这些基础理论来讨论火法冶金的主要问题。

在内容取材方面，根据需要，兼顾黑色和有色合金。书中除了基本内容以外，根据冶金动力学的重要性及其新发展，适当加强了动力学有关内容；由于势图是冶金热力学的重要理论依据，故将势图独立为一章；考虑到铸造合金熔炼的实际需要，书中加强了金属溶液中气体及非金属夹杂物的去除，以及真空冶金理论基础这两部分内容。

以国际单位制（简称 SI）为基础，结合我国情况而制定的法定计量单位于 1984 年已在全国公布推行。本书的计量单位全部采用法定计量单位。为了便于读者查阅，与本书有关的法定计量单位及其换算列入附表 X 中。在应用法定计量单位的热力学式中，压力由大气压改用帕[斯卡]（Pa）比较复杂，本书做了一些探索。在计算气体反应的平衡常数时，应用 $P/101325$ 或 P/P^* （ P^* 为参考压力，等于 101325 Pa），使平衡常数具有原来的意义和数值。由于时间仓促，在使用法定计量单位的过程中所出现的问题尚来不及深入讨论和研究，可能有不妥之处。

本书的绪论及第三、四、六、八、九章由西北工业大学商宝禄编写，第一、二、五、七章及附表由南昌航空学院季玮编写。全书最后由商宝禄统稿，并由北京钢铁学院曲英审阅。

感谢在本书中引用了其图表和数据的一些原著作者，以及所列参考文献的作者。

由于编者水平有限，书中可能有欠妥之处，希望读者批评指正。

编 者

一九八六年四月 于西安

本书常用名词统一符号

A	面积	S	熵
a	活度	T	绝对温度
B	波尔茨曼常数	t	摄氏温度
C_p	恒压热容	τ	时间
C_v	恒容热容	u	内能
D	扩散系数	V	容积
d	直径	v	反应速度
E	活化能	W	重量
e_i^i	亨利活度相互作用系数	x	距离
f	亨利活度系数	Z	次数、个数
F	自由度	γ	拉乌尔活度系数
G	自由焓	δ	边界层厚度
g	重力加速度	e_i^i	拉乌尔活度相互作用系数
H	热函(或称焓)	η	粘度
	高度	ν	动力粘度
h	普朗克常数	ρ	密度
j	扩散通量、物质流	σ	表面张力、界面张力
J	非平衡常数	μ	化学位
k_v	化学反应速度常数	θ	接触角
k	传质系数	$C_{[A]}$	组元 A 在钢液中的浓度
K	平衡常数	$C_{[A]}^*$	平衡时组元 A 在钢液中的浓度
L	分配系数	$C_{(A)}$	组元 A 在渣液中的浓度
L_f	熔化潜热	$C'_{[A]}$	组元 A 在界面钢相侧的浓度
L_e	蒸发潜热	$C'_{(A)}$	组元 A 在界面渣相侧的浓度
l	长度	$k_{[A]}$	组元 A 在钢液中的传质系数
M	分子量、原子量; 金属元素	$k_{(A)}$	组元 A 在渣液中的传质系数
m	质量	$k'_{[A]}$	组元 A 在界面钢相侧的传质系数
N	摩尔分数; 全部组元数	$k'_{(A)}$	组元 A 在界面渣相侧的传质系数
n	摩尔数	$\delta_{[A]}$	组元 A 在界面钢相侧的边界层厚度
P	压力, 系统的总压力; 独立相数		度
p	分压力, 蒸气压	$\delta_{(A)}$	组元 A 在界面渣相侧的边界层厚度
Q	热量		度
R	通用气体常数; 独立反应数	C_L	组元在溶液内的浓度
r	半径	C'	组元在界面处的浓度

C_0 组元在溶液内的初始浓度

上角标:

$\times$ 活化, 如 $S^\times$ 为活化熵

0 标准态, 纯物质

* 平衡态

R 拉乌尔, 如 a^R 为拉乌尔活度

H 亨利, 如 a^H 为亨利活度

' 边界状态, 如 C' 为界面浓度

下角标:

0 初始态

eq 平衡态

sat 饱和态

m 金属

s 渣

(s) 固态

(l) 液态

(g) 气态

目 录

绪 论	1
第一章 冶金中的热力学和动力学基础	4
第一节 冶金中的热力学	4
第二节 化学反应速度	13
第三节 传质速度	15
第四节 多相反应速度	22
第二章 化合物的 ΔG^0-T 图	27
第一节 氧化物的氧势及氧势图	27
第二节 卤化物的 ΔG^0-T 图	42
第三节 其它化合物的 ΔG^0-T 图	46
第三章 分解压和化合物的稳定性	53
第一节 分解压的热力学分析	53
第二节 氧化物的稳定性	59
第三节 碳酸盐的稳定性	63
第四节 硫化物的分解	65
第五节 金属氧化动力学	66
第四章 燃烧反应	73
第一节 C-O 系燃烧反应	74
第二节 C-H-O 系燃烧反应	82
第三节 燃烧反应动力学	87
第五章 熔渣的结构和性质	92
第一节 熔渣在冶金过程中的作用	92
第二节 熔渣的碱度及结构	92
第三节 熔渣的物理性质	94
第四节 熔渣的状态图	109
第五节 熔渣的热力学性质	117
第六节 熔渣的热力学模型	120

第六章 还原反应	126
第一节 还原反应的热力学基础	126
第二节 金属热还原法	129
第三节 气相还原金属氧化物	133
第四节 碳还原金属氧化物	138
第五节 金属氧化物的氯化	141
第六节 渗碳与脱碳	145
第七节 还原反应动力学	149
第七章 炼钢过程的基本反应	153
第一节 熔池中氧的来源和传递方式	153
第二节 硅的氧化	154
第三节 锰的氧化	155
第四节 碳的氧化	159
第五节 磷的氧化	166
第六节 硫的去除	171
第七节 铬的氧化	174
第八章 金属液中气体及非金属夹杂物的去除	178
第一节 气体在金属液中溶解和去除的规律	178
第二节 金属液中气体的去除	187
第三节 脱氧	192
第四节 非金属夹杂物的去除	201
第九章 真空冶金理论基础	215
第一节 压力对化学反应平衡的影响	215
第二节 真空脱氧	217
第三节 真空下还原反应的增强	221
第四节 真空下脱气	222
第五节 真空条件下元素的挥发	224
第六节 真空下合金元素和耐火材料的相互作用	229
附表	235
参考文献	257

绪 论

冶金过程中金属提取和精炼的方法很多，归纳起来有以下三种：

- 1 火法冶金 利用燃料燃烧所放出的热量来供给冶金反应所需要的能量，在高温下进行金属的冶炼；
- 2 湿法冶金 用溶剂从矿石中把金属浸取出来；
- 3 电冶金 利用电能进行金属冶炼，包括电热法和电解法。

从冶金过程进行的温度来看，湿法和水溶液中的电解是在常温下进行的，火法、电热法及熔盐电解是在高温下进行的。铸造生产中铸造合金的冶炼都是高温的电热法和火法冶金过程。因此，本课程所研究的内容仅限于火法冶金。

火法冶金过程是高温、多相、多物质的复杂物理化学过程，一般含有气-液-固三态物质，而且其中的液态和固态物质常以两个或更多的相出现。一般来说，气态物质有大气、燃烧气体产物以及金属及其化合物的蒸气；液态物质最常见的是金属液、熔渣（熔剂）等；固态物质有矿石、熔剂、固体燃料、耐火材料等。在错综复杂的冶金过程中，既有物理的变化过程，如熔化、凝固、溶解、吸附、去气、去除非金属夹杂物，以及传质、传热和流体流动等，也有化学的变化过程，如燃烧、分解、氧化与还原、脱氧、脱碳、脱硫、脱磷等。

冶金原理就是运用物理化学的基本原理及实验研究方法和理论研究方法去研究和分析冶金过程中的一些基本理论问题，而不具体讨论各种冶炼方法、冶炼工艺和设备。由于冶金原理研究的是高温、多相的复杂冶金过程，这就给实验工作和研究方法带来一定困难，因而各个研究者所得的实验数据往往差别较大。

冶金原理是从热力学、动力学、冶金熔体及金属凝固等方面去研究冶金过程规律的。热力学是研究冶金过程进行的可能性及其进行的方向，以及反应产物得到最大收得率的热力学条件。冶金过程热力学研究得比较早，也比较成熟，对气相-熔渣-金属各相内及相间的平衡常数和标准自由焓变化等做了大量研究工作。因此，热力学是冶金原理的基本内容和主要方法。关于冶金过程是如何进行的，反应进行的度速如何，这些问题的研究就是冶金过程动力学。具体地说，冶金过程动力学要研究限制反应速度的环节，分析提高反应速度、缩短反应时间的途径。动力学的研究比热力学要薄弱些。最近几年由于电子计算机的应用，在解决繁难的动力学数学问题、建立数学模型方面提供了极为有利的条件，从而使冶金动力学的研究工作发展较快。单纯从分子理论微观地研究化学反应速度及机理的称为微观动力学，而对在伴有传质、传热及物质流动情况下研究化学反应速度和机理的则称为宏观动力学。火法冶金过程动力学属于宏观动力学。

冶金熔体包括金属熔液和熔渣两方面的结构及物理化学性质。随着特种冶金和铸造工艺的新发展，对冶金熔体的质量要求更加严格。电渣熔铸和炉外渣处理促进了熔渣的研究工作。金属定向凝固理论的研究促进了液态金属结构和性能的研究。根据铸造专业课程的分工，本课程只讨论炉渣熔体的结构和性能。有关金属熔体的结构和性能在《铸件成型理论基础》课程中讨论。

金属凝固对金属的冶金质量影响极大，已引起许多冶金工作者的重视。在金属凝固过程中，产生传质、传热和流体流动，由此而影响金属的结晶；与此同时，由于温度等条件的改变，使许多冶金反应由平衡变为非平衡状态，因而金属熔液中非金属夹杂物的生成以及金属熔液中气体的析出等都因此而产生。

自从德国申克、美国启普曼等人开始用热力学方法研究冶金反应的半个世纪以来，使冶金从技艺发展成为科学。但是应当承认，由于研究高温下的多相的复杂冶金过程存在许多困难，冶金原理还不能认为已成为一门完整的、成熟的学科。在热力学方面，许多热力学性质和实验数据还有待进一步充实和完善。在冶金熔体结构方面已引起人们的注意，对液态金属结构和熔渣离子结构等方面做了不少研究，但至今还没有一致的看法。冶金过程动力学近几年来虽然已引起普遍兴趣，各种模拟实验和数学模型的研究也进展较快，但用来对冶金过程进行全面的、科学的分析则尚欠成熟，有待进一步的开发和研究。基于这种情况，许多冶金现象的本质还没有被人们所认识，还有不少见解不一致和争论的问题。与物理化学相比较，冶金原理远远落后于物理化学已达到的水平。这些情况也必然反映到本书的一些内容中。

冶金学做为是一门科学，从广义上说，它包括金属的冶炼和金属凝固等整个金属加工过程，铸造与冶金往往是不可分割的。冶金史告诉我们，古代的冶金术与铸造是联为一体的，铸造是液态金属成型的主要手段。因此，做为冶金类型的铸造专业，冶金原理应当是本专业的重要基础理论。

对铸造专业来说，学习冶金原理具有两方面的意义。首先，通过学习冶金原理，掌握铸造合金熔炼的基本规律。我们知道，铸造合金的种类繁多，熔炼方法也是多样的，一般是用冲天炉熔化铸铁；采用平炉、转炉、电孤炉、感应炉、真空感应炉等熔化铸钢及高温耐热合金；对于铝、镁、铜、锌等有色合金，大多是用电阻炉、油炉、煤气炉进行熔化的。总之，铸造合金是属于火法冶金的高温熔炼过程，而且金属品种和熔炼方法很多，这就使铸造工作者掌握合金熔炼的基本原理显得更加重要。获得高质量的铸造合金是保证铸件冶金质量的先决条件，为此，我们应当掌握碳的燃烧反应，碳与金属元素之间的作用，化合物的分解与金属元素的挥发，钢液的脱碳、脱氧、脱磷及脱硫，以及在合金熔炼中广泛存在的氧化、还原、去气和去除非金属夹杂物等规律。

在铸造过程中，除了铸造合金熔炼以外，在金属的浇注、凝固、冷却等过程中也存在大量的冶金问题。在这些方面冶金原理所起的作用同样重要，但往往为人们所忽视，应当引起注意。大量事实说明，如果不具备广泛的冶金知识，就很难使铸造的整个过程的冶金质量得到保证，对铸造过程中的一些物理化学现象的认识就不会深刻。研究氢在铝合金中的溶解和析出规律是解决铝铸件针孔的理论基础。镁及其合金氧化热力学和动力学的研究是铸造过程中防止镁合金氧化燃烧的理论依据。活泼的钛合金铸件的熔铸工艺的制订，则要求我们对钛合金在高温下与做为铸型模壳的耐火材料之间的相互作用，即氧化还原反应的热力学条件，必须深入掌握。我们还知道，在熔模精密铸造过程中，碳素钢铸件经常因产生表面脱碳而报废，这种脱碳现象正是气-金属两相之间的冶金反应的结果。在其它方面还有铸型所用涂料及合金精炼变质剂等的高温分解反应，熔渣的基本性能和结构理论对高温型壳材料和陶瓷过滤材料的选择具有指导意义，熔盐的物理化学性能是选用可溶性型芯时不可少的基本知识……等等，类似这样的例子还很多。实际上，冶金问题贯穿于整个铸造过程。这就是铸造专业

学生必须学习冶金原理的主要原因。

学习冶金原理应当贯彻理论联系实际的原则。首先，用物理化学中的一些定律和基本理论来分析冶金问题时，一定要注意具体的条件和状态；其次，理论分析和数学计算是必要的，但这些分析和计算仍然是以实验数据为基础的，而所得公式和数学模型又要在实践中得到验证。因此，在学习本课程时，对研究方法和实验方法应当给以重视。

第一章 冶金中的热力学和动力学基础

化学反应的热力学和动力学是发展现代冶金技术最重要的理论基础。热力学早在三十年代被引入冶金，从而使冶金由一门技艺变为科学。它的特点是普遍性和严密性。至今为止，凡热力学证明了的问题，都是无懈可击的。但是，由于热力学是基于可逆过程的，因此它只能研究化学反应进行的可能、方向和限度。反映在实际生产中，就是解决有无可能发生某冶金反应的问题。而动力学则是研究化学反应进行的速度、外界条件对反应速度的影响以及解释速度的反应机理。用于实际生产过程，就是解决化学反应进行的现实性和提高生产率的问题。

热力学是判断化学反应能否顺利进行的必要条件，也是根本条件，但并不是充分条件。只有具备热力学条件的前提下，研究动力学才有实际意义。亦即，可能发生的反应并不一定都有现实意义。因此，在实际生产过程中，要想运用冶金反应的基本规律，比较完善地解决问题，必须同时考虑热力学和动力学这样两个重要方面。

第一节 冶金的热力学

一 质量作用定律和平衡常数

1 质量作用定律

质量作用定律是对化学反应平衡计算的基础。它指出，在给定温度下，反应速度与反应物质的活化质量（浓度或气体分压）的乘积成正比。

在 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 的平衡反应中，正反应速度 $v_1 = k_{v1}[C_A]^a[C_B]^b$ ，逆反应速度 $v_2 = k_{v2}[C_C]^c[C_D]^d$ ，式中 k_{v1} 、 k_{v2} 为正、逆反应速度常数。

只要温度和压力恒定，正向和逆向反应将一直进行到二个反应速度完全相等为止。此时，反应处于动态平衡，即 $v_1 = v_2$ 。因而

$$K_c = \frac{k_{v1}}{k_{v2}} = \frac{[C_C]^c \cdot [C_D]^d}{[C_A]^a \cdot [C_B]^b} \quad (1-1)$$

这就是说，在平衡状态下，反应产物浓度幂的乘积与反应物浓度幂的乘积之比为一常数 K_c 。在此， K_c 就是在一定温度下，反应达到平衡时，组分用浓度表示的平衡常数。(1-1) 式是质量作用定律的数学表达式。

2 平衡常数表示法

除了用 (1-1) 式表示平衡常数外，还有其它表示法。如果组分是气体，则用气体分压代替浓度，即

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \times \left(\frac{1}{101325} \right)^{c+d-(a+b)} \quad (1-2)$$

K_p 与 K_c 之间存在如下关系：

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (1-3)$$

式中的 Δn 表示气体物质摩尔数的增量。

如果化学反应同时有溶液浓度和分压存在，则采用“混合”平衡常数 K 。此时溶液中的物质通常用重量百分浓度表示；而气体则用分压表示。例如，对钢液中的碳氧反应



平衡常数为

$$K = \frac{p_{CO}/101325}{[\%C] \cdot [\%O]}$$

如果在反应体系中，合金溶液和溶渣共存，且合金熔液中溶质及溶剂均参与反应时，则溶液中的溶质用重量百分数% (wt) 表示；溶剂用摩尔分数 N 表示；溶渣中的物质用摩尔分数 N (或重量百分数) 表示。例如，钢液中的脱磷反应：



平衡常数为

$$K = \frac{N_{4CaO \cdot P_2O_5} \cdot N_{Fe}^5}{[\%P]^2 \cdot N_{FeO}^5 \cdot N_{CaO}^4}$$

钢液中铁视为纯物质，故 $N_{Fe} \approx 1$ ，可不列入上式。

如果参与反应的某物质为凝聚相纯物质，则因其摩尔分数 $N = 1$ ，也可不列入。例如，对于反应 $[Si] + 2[O] = SiO_{2(s)}$ ，由于生成物为固态纯物质。所以，

$$K_c = \frac{1}{[\%Si] \cdot [\%O]^2}$$

应当指出，在实际情况下，大多数冶金溶液并非理想溶液，二者之间存在不同程度的偏差。因此，为了更准确地运用质量作用定律，必须用活度和逸度分别代替浓度和气体分压。但是，在冶金过程中，由于通常涉及到的是低压或高温气体，所以近似地把这种气体看作理想气体。此时，可以认为气体产生的分压力等于逸度。

在恒压下，平衡常数是温度的单值函数。它满足范特荷夫等压方程式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1-4)$$

由(1-4)式知，对放热反应 ($\Delta H^0 < 0$)， K 随 T 升高而减小；对吸热反应 ($\Delta H^0 > 0$) K 随 T 升高而增大。

3 平衡常数的计算

求平衡常数的方法很多 (包括实验测定和热力学计算)，但常用而又简便的方法是热力学的计算方法。根据

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -19.147 T \lg K \quad (1-5)$$

将 $\Delta G^0 = A + BT$ 的关系式代入(1-5)式，整理后得

$$\lg K = \frac{A}{-19.147 T} + \frac{B}{-19.147}$$

式中 A 、 B 是常数，其数值大小及符号与反应的类型和温度有关。冶金过程许多基本反应的 A 、 B 值均可由附表 1 查找。对于某些由附表 1 不能直接查找到的反应，其 A 、 B 值可以通过已知的基本反应及其 $\Delta G^0 = A + BT$ 关系式，利用盖斯定律求得。请注意，如果所要计算的反应其始态和末态与数据表中的反应正好相反，只须将 A 、 B 的符号反过来即可。另外，

数据表中所有反应都是在压力为 101325 Pa 下纯物质之间的反应。 ΔG° 的单位为焦尔。

$$\text{令} \quad A' = \frac{A}{-19.147}, \quad B' = \frac{B}{-19.147}$$

则 平衡常数与温度的关系写成如下通式：

$$\lg K = \frac{A'}{T} + B' \quad (1-6)$$

式中的 A' 、 B' 对给定的某一反应来说均为常数。如果计算得到上述关系后，代入反应的温度，就可计算出该温度下该反应的平衡常数。

可以看出，(1-5)式同时涉及到了化学反应的方向和限度这样两个不同概念的重要问题。必须牢记，式中 ΔG° 只能判断反应在标准状态下（即各物质活度都为 1 时）自动进行的方向；而 K 只能衡量反应达到平衡时的限度。

以上讨论了当 ΔG° 与温度的函数关系为已知时计算平衡常数的方法。如果不知道 ΔG° 与温度的函数关系，该如何计算 K ？

从热力学第一和第二定律出发，导出如下简单而重要的基本关系

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1-7)$$

根据(1-7)式， $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ，可由 ΔH° 和 ΔS° 求得 K 。当温度范围不很大时， ΔH° 和 ΔS° 可视为常数。因此得如下最简形式：

$$\ln K = \frac{A}{T} + B$$

在计算平衡常数时还应注意， K 值必须与反应方程式的写法相适应；另外，当 K 中组分浓度（或分压）的单位不同时，即使在同一温度下的同一反应，所得到的 K 值也不相同。故要求单位一致。常用的单位表示方法在前面已讲过。 K 值本身是没有单位的比例常数。

二 金属蒸气的平衡

研究某一液体 $M_{(l)}$ 的蒸发， $M_{(l)} = M_{(g)}$ 。该反应的 ΔH° 就是 $M_{(l)}$ 的蒸发潜热 L_e 。平衡常数 $K_p = P_{(g)}^\circ$ 。由于液体处于标准状态， $p_{(l)}^\circ$ 是纯液体的蒸气压。根据(1-4)式得

$$\frac{d \ln(p_{(g)}^\circ / 101325)}{dT} = \frac{L_e}{RT^2} \quad (1-8)$$

事实上，这就是克劳修斯——克拉普朗方程式所表示的蒸气压和温度的近似关系。该式对真空冶金和真空铸造是很重要的。这是由于在真空条件下，某些元素具有较高的蒸气压，从而导致严重的蒸发损失。例如，利用(1-8)式的积分形式求得 Mn 在 1873K 时的蒸气压为 $p_{1873} = 48.64 \times 10^2 \text{ Pa} (36.48 \text{ mmHg})$ 。

值得注意的是， p_{Mn}° 是纯锰液的蒸气压，而不是溶解在铁中稀溶液的蒸气压。后者的数量级为 $70.93 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 。尽管如此，在真空下仍会造成相当数量的锰损。

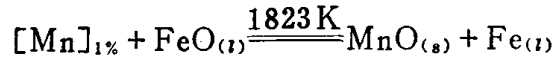
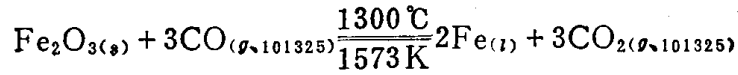
三 等温方程式

1 标准状态下自由焓的变化

有比较，才能鉴别。只有在相同条件下，才能进行相互间的比较。因此，人们规定了便于进行比较的条件——标准状态。冶金中一般规定，对有气体参加的化学反应，取气相中各成

分的分压为 $p/101325 = 1$ 时的状态；对于金属溶液，取溶解于溶液中的元素浓度等于 1% (wt) 时的状态；对于冶金熔渣、凝聚相（一般的指固体和液体）以及浓度在 90% 以上的金属液体（如钢液中的铁）都取纯物质时的状态。

以上这些状态统称为标准状态。对标准状态时的温度没有规定。例如，以下反应就是在标准状态下进行的：



值得注意的是，通常规定的标准状态是指在化学反应的全过程中，由标准状态下的反应物转变为标准状态下的产物，此时的自由焓变化，称为标准自由焓变化，用 ΔG° 表示。

ΔG° 是冶金过程中分析问题的重要函数，是判断和控制化学反应发生的趋势、方向和达到平衡的重要手段，是进行热力学计算的基础，应该熟练地掌握它。

ΔG° 可以由标准生成自由焓 $\Delta G^\circ_{\text{生}}$ 来求得（与由标准生成热计算化学反应的 ΔH° 相似）。在此，必须明确两个基本概念。一个是标准生成自由焓，另一个是标准自由焓变化。所谓标准生成自由焓，是指在标准状态下，由稳定单质生成 1 摩尔化合物的自由焓变化。例如，在如下反应式中



(1-9) 反应式的 ΔG° 为标准自由焓变化，而 (1-10) 反应式的 ΔG° 为 MnO 的标准生成自由焓。

通常规定：压力为 101325 Pa 时稳定单质的标准生成自由焓为零。对于压力为 101325 Pa 及温度在 25℃ 下各种化合物的标准生成自由焓（通常省去下标“生”直接用 ΔG°_{298} 表示）可由附表查得。已知化合物的标准生成自由焓，就可以根据如下公式计算任一化学反应的标准自由焓变化

$$\Delta G^\circ = (\sum n \Delta G^\circ_{298})_{\text{生成物}} - (\sum n \Delta G^\circ_{298})_{\text{反应物}}$$

2 冶金反应的 ΔG° 与 T 的关系

冶金反应是在高温下进行的，为了计算任一温度 T 的 ΔG° ，必须找出 ΔG° 和 T 的关系。

根据已学过的物理化学知识，可以得到标准状态下 ΔG° 和 T 关系的不定积分式。

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta b T^2 - I_0 T \quad (1-11)$$

式中的 ΔH_0 为基尔霍夫公式中的积分常数， I_0 为吉-亥方程的积分常数。用一个已知的 ΔG° 代入 (1-11) 式，就可得到 I_0 值。该式是 ΔG° 和 T 的多项关系式。计算实践证明，如果用它来计算任一温度下的 ΔG° 是很麻烦的，在冶金高温的条件下，往往由于原始数据实测误差较大，因此采用如此精确而又麻烦的方法实无必要。实际生产中习惯于用简单、直观的图解方法来研究分析问题。为此，人们将 ΔG° 与 T 关系的多项式用数理统计的回归分析方法，简化为两项式 $\Delta G^\circ = A + BT$ 。这种直线关系不仅作图简便，而且分析问题明了清晰。现在已制成氧化物、硫化物、氮化物、氯化物、氟化物、和碳化物等的 $\Delta G^\circ - T$ 图，也称为艾林汉图。详细内容参看第二章。

3 溶于金属液中元素氧化的 ΔG^0

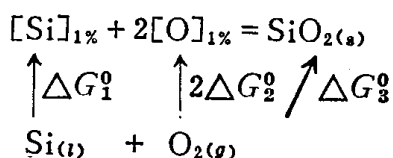
通常在物理化学教科书中给出的 ΔG^0 ，不论元素或化合物都是纯物质反应的标准自由焓，除了对某些还原反应(如冲天炉中)基本适用外；对于大多数溶解在金属溶液中的元素的反应则不适用。为此，必须考虑元素溶解自由焓的问题。关于这方面的数据可由附表Ⅲ查得。通常取浓度为 1 % (wt) 为标准态，即 $M(\text{纯}) \longrightarrow [M]_{(1\%)}。$ 例如， $\text{Cr}_{(s)} \longrightarrow [\text{Cr}]_{(1\%)} \Delta G^0 = 20920 - 47.32T$, J/mol，这就是 1 摩尔固态纯 Cr 溶于铁液内，生成含 1 % (wt) [Cr] 溶液时的标准溶解自由焓 ΔG^0 。

唯有综合考虑化合物生成反应标准自由焓的变化和标准溶解自由焓，才能比较准确地计算实际冶金过程中化学反应的 ΔG^0 ，从而判断反应的方向和平衡态。

在冶金条件下，计算 ΔG^0 的方法很多，但文献中广泛采用的是代数和法，例如：

试求钢脱氧反应 $[\text{Si}]_{1\%} + 2[\text{O}]_{1\%} = \text{SiO}_{2(s)}$ 的 ΔG^0 和 T 的关系式。

解：



查表Ⅲ得

$$\Delta G_1^0 = -131500 - 17.24T, \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_2^0 = -117110 - 3.39T, \text{ J/mol}$$

查表Ⅰ得

$$\Delta G_3^0 = -900000 + 170T, \text{ J/mol}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G_3^0 - (\Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0) \\ &= -651390 + 190.63T \text{ J/mol} \end{aligned}$$

4 等温方程式及其应用

前面所讨论的 ΔG^0 的意义、作用及计算，在特定的标准状态条件下是正确的。但实际的冶金反应往往不是标准状态。因此，用 ΔG^0 判断在任何条件下冶金反应进行的方向就显得依据不足，甚至会得出错误的结论。例如，反应 $[\text{Si}] + 2\text{MnO}_{(s)} = 2[\text{Mn}] + \text{SiO}_{2(s)}$ ，其 $\Delta G^0 = 8284.32 - 37.91T$ 。经过计算得知，在室温以上的任何温度下，MnO 都能被 [Si] 还原。但是，如果将粘土砖浸在 1600℃ 的钢水中，停留一定的时间之后，发现粘土砖中的 SiO_2 能被 [Mn] 还原。这一事实说明了 ΔG^0 的局限性。为此，必须借助于等温方程式来判断在非标准状态下冶金反应进行的方向。多相反应等温方程式的一般形式为

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad (1-12)$$

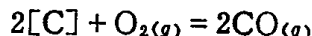
如果将 $\Delta G^0 = -RT \ln K$ 代入上式，则得另一形式：

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln J = RT \ln (J/K)$$

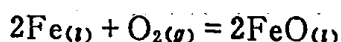
式中 K 是温度 T 时反应的平衡常数， J 是温度 T 时任一给定条件下反应产物的浓度（或分压）积与反应物的浓度（分压）积之比，同时考虑了物质摩尔数目的系数变成指数，即浓度的适当方次问题。

比较 K 与 J 的差值，即可反映出任一给定条件下的状态偏离平衡态的程度，并确定当时反应进行的方向和限度。

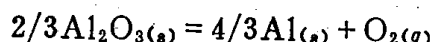
对任何一个化学反应都可以写出它的等温方程式，所不同的是最后一项分式，例如



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{O}_2} [\% \text{C}]^2 \times 101325}$$

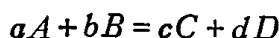


$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{N_{\text{FeO}}^2}{p_{\text{O}_2}/101325}$$



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(p_{\text{O}_2}/101325)$$

(因为 Al_2O_3 和 Al 互不溶解, 且是纯物质) 所以, 对任意一个化学反应的通式为



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b} \quad (1-13)$$

四 溶液的热力学

1 偏摩尔量和化学位

冶金过程中的金属溶液, 通常包含两种或两种以上的物质。在形成溶液时, 溶液中物质的热力学性质(如内能、熵、自由焓等)均与其在纯态时不同, 它们除受温度、压力的影响外, 还受溶液中各物质相对含量的影响。为了区别一个物质处在溶液和纯态时的热力学性质, 在溶液中都用偏摩尔量表示, 如偏摩尔内能 $\bar{u}$, 偏摩尔自由焓 $\bar{G}$ 等。而这样的溶液通常是假定将 1 摩尔的物质溶解到非常大量的溶剂中。当压力由 P^0 (标准态) 变到 P^* (平衡压力) 时, 气相的自由焓变化为

$$G_{(g)} = G_{(g)}^0 + RT \ln(p^*/p^0) \quad (1-14)$$

这就是说, 如果用溶剂中的物质 i 在稀溶液上的分压 p_i 代替 p^* , 而用在同一温度下纯物质 i 的蒸气压 p_i^0 代替 p^0 , 那么溶液的自由焓就等于一种物质溶解于另一种物质时所释放的溶液的偏摩尔自由焓。对于 1 摩尔的溶解物质, 其偏摩尔量为:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln(p_i/p_i^0) = RT \ln a_i^R \quad (1-15)$$

式中的 p_i/p_i^0 表示物质 i 在溶液中的拉乌尔活度 a_i^R , 它与溶解物质 i 的化学位 μ_i 有如下关系:

$$RT \ln a_i^R = \mu_i - \mu_i^0$$

式中的 μ_i^0 表示标准状态(纯物质)的化学位。

如果用 N_i 表示溶液中物质 i 的摩尔分数, 则 N_i 与其活度 a_i^R 的关系为: $a_i^R = \gamma_i \cdot N_i$ 。式中的 γ_i 表示物质 i 的活度系数。将其代入(1-15)式得:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i \quad (1-16)$$

当 $\gamma_i = 1$, $a_i^R = N_i$ 时, 就成为各物质之间不存在相互作用的理想溶液状态。这样的溶液毫无疑问是服从拉乌尔定律的。

当 $\gamma_i \neq 1$, 对于稀溶液, 在一定浓度范围内 γ_i 也往往是常数。但对于拉乌尔定律是正偏差还是负偏差, 可以根据 γ_i 是大于 1 还是小于 1 来确定。当 $\gamma_i > 1$, 溶剂和溶质就有分离的趋势; 当 $\gamma_i < 1$, 则有生成化合物的趋势。

若物质 i 在熔体中的分压一定, 当 $\gamma_i > 1$ 时, 其溶解度就会降低; 当 $\gamma_i < 1$ 时, 则物质 i 将比理想溶液有较高的溶解度。

稀溶液中活度系数为恒定值, 可用 γ^0 表示。由 $p_i = p_i^0 a_i^R$ 和 $a_i^R = \gamma_i^0 N_i$ ($N_i \rightarrow 0$), 可得

$$p_i = p_i^0 \gamma_i^0 N_i = K_H N_i$$