



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第1讲 课程概述

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第1讲 课程概述

适用范围：

- 1、报考北科大冶金与生态工程学院冶金工程专业（080600）
- 2、报考北科大冶金与生态工程学院冶金工程专业（专业学位）（085205）
- 3、报考北科大冶金工程研究院冶金工程专业（080600）
- 4、报考北科大冶金工程研究院冶金工程专业（专业学位）（085205）

第1讲 课程概述

一、北科大冶金与生态工程学院考研形势分析

学院及专业简介：

- 冶金工程专业连续多年排名第一、师资雄厚。
- 冶金工程专业考研性价比高，是相关专业同学选择考研的不错选择。
- 学院研究生就业形势良好，是从事冶金行业同仁们深造的好去处。

2013报名情况：

冶金工程学硕招113人 其中推免24人 报考人数465人

录取比例约5:1

冶金工程专硕招87人 其中推免30人 报考人数236人

录取比例约3:1

第1讲 课程概述

初试科目：

- 学硕：数一、英一、政治、冶金物理化学
- 专硕：数二、英二、政治、冶金物理化学

2013进入复试分数线：

学硕329 (37, 56) 专硕319 (37, 56)

第1讲 课程概述

注意事项：

- 专硕比例不断扩大，呈学硕：专硕=1:1趋势
- 学硕与专硕的区别，专硕不能申请硕博连读
- 进入复试比例通常为1:1.2
- 随着钢铁行业高技术人才的需求，考研竞争逐年激烈
- 关注两个重要网站：研究生院网站： <http://gs.ustb.edu.cn/>
冶金学院网站： <http://metall.ustb.edu.cn/>

第1讲 课程概述

二、冶金物理化学考研大纲

注：大纲完全版见北科大冶金与生态工程学院网站招生就业版块

(一) 参考用书

1、郭汉杰编著，

冶金物理化学教程（第二版），

冶金工业出版社，2006年8月

（完全按考研大纲编写，只看第一篇）

2、张家芸主编 冶金物理化学，

冶金工业出版社，2004年6月



第1讲 课程概述

知识点分为三个等级：

第一等级—“**重点掌握**”；第二等级—“**掌握**”；第三等级—“**了解**”

（二）掌握的主要内容

1. 热力学基本定理及在冶金中的应用

1.1 几个基本公式

1) 体系中组元i的自由能的描述（**重点掌握**）

2) 等温方程式的导出（**重点掌握**）

3) 等压方程式与二项式：微分式；由微分式导出积分式；讨论其意义。

（**重点掌握**）

第1讲 课程概述

1.2 冶金热力学中标准自由能的计算

- 1) 用积分法计算化学反应的标准自由能变化；（掌握）
- 2) 由积分法得到的化学反应的标准自由能求化学反应标准自由能与温度的二项式；（掌握）
- 3) 由标准生成自由能和标准溶解自由能求化学反应的标准自由能（重点掌握）；
- 4) 由电化学反应的电动势求化学反应的标准自由能变化；（了解）
- 5) 由自由能函数求化学反应的标准自由能变化。（掌握）

第1讲 课程概述

2. 热力学参数状态图

2.1 Ellingham图

氧势图的形成原理；氧势图的热力学特征；（重点掌握）

2.2相图分析方法及基本规则

- 1) 相图基本定律（重点掌握）
- 2) 三元系相图的构成（重点掌握）
- 3) 三元系浓度三角形性质:杠杆规则与重心规则；（重点掌握）
- 4) 三元系相图分析: 图的构成；平面投影图；结晶过程；分析相图中三个特殊点 M_1 、 M_2 及 M_3 的冷却过程。（重点掌握）

2.3三元系相图的应用：分析,及 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_2$ 相图。（了解）

第1讲 课程概述

3. 冶金溶液

3.1 铁溶液

- 1) 两个基本定律：两个定律的联系及区别分析。（重点掌握）
- 2) 不同标准态活度及活度系数之间的相互转换：活度的定义；（重点掌握）
- 3) 标准溶解自由能（重点掌握）
- 4) 瓦格纳模型（重点掌握）

第1讲 课程概述

3.2 二元正规溶液:

混合自由能与过剩自由能; 正规溶液的定义; 正规溶液的性质。

(重点掌握)

3.3 冶金炉渣

- 1) 炉渣的性质: 碱度; 氧化还原性。(重点掌握)
- 2) 炉渣结构理论: 分子理论; 完全离子理论。(重点掌握)
- 3) 炉渣的硫容量: 硫酸盐容量; 硫容量与碱度。(重点掌握)

第1讲 课程概述

3.2 二元正规溶液:

混合自由能与过剩自由能；正规溶液的定义；正规溶液的性质。（重点掌握）

3.3 冶金炉渣

- 1) 炉渣的性质:碱度；氧化还原性。（重点掌握）
- 2) 炉渣结构理论：分子理论；完全离子理论。（重点掌握）
- 3) 炉渣的硫容量：硫酸盐容量;硫容量与碱度。（重点掌握）

4 . 冶金反应动力学基础

- 1) 化学动力学基础（重点掌握）
- 2) 扩散与传质：费克第一、第二定律；第二定律的特解（重点掌握）
- 3) 相际传质：边界层的概念；边界层理论；传质系数。（重点掌握）
- 4) 双膜理论；溶质渗透理论；表面更新理论。（重点掌握）

5. 多相反应动力学

5.1 气一固反应

- 1) 气-固反应特点与反应机理（重点掌握）
- 2) 未反应核模型（重点掌握）

5.2 气一液反应

- 1) 气泡形成机理与动力学过程（重点掌握）
- 2) 钢液中碳-氧反应动力学（重点掌握）
- 3) 吹氩脱氢过程动力学（重点掌握）

5.3 液一液反应

液-液相反应特点与动力学方程：Mn氧化动力学模型；（重点掌握）

第1讲 课程概述

三、2013《冶金物理化学》考研真题题型介绍

考试形式：闭卷，可带计算器。**考试时间**：180分钟。

简答题：9~10道题 共70分，1道；**相图题**：1道题，25分

热力学计算：1道题，25分；**动力学计算**：1道，30分

第1讲 课程概述

- 1、简要回答下列问题（第1-8小题每题7分，第9小题14分，共70分）
 - 1) 当铁液中组元i的浓度趋于零时，试推导以纯物质标准态的活度及活度系数与以1%标准态的活度及活度系数的关系。
 - 2) 对如下反应

$$(\text{SiO}_2) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO} \quad (1) \quad \Delta G_1^0 = a_1 - b_1 T$$

$$\text{SiO}_{2, (s)} + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO} \quad (2) \quad \Delta G_2^0 = a_2 - b_2 T$$
 在 $T \leq 1873\text{K}$ 时，讨论 ΔG_1^0 与 ΔG_2^0 的关系。
 - 3) 用热力学原理分析氧势图（Ellingham图）上，为什么标准状态下低位置的金属元素可以还原高位置的氧化物？
 - 4) 描述二元系规则溶液的活度系数的计算方法，并与Wagner模型计算进行对比。
 - 5) 用分子理论模型简要描述如何解决 CaO-FeO-SiO_2 三元系高碱性炉渣溶液 各组元活度的计算，并写出各组元活度的表达式？

第1讲 课程概述

- 6) 试用热力学原理证明，为什么化学反应 ΔG_0 与温度 T 的关系为线性？其意义如何？
- 7) 试推导多相反应动力学基本方程，并解释每项的物理意义。
- 8) 当用溶质渗透理论处理钢液中的脱碳反应时，假设气泡的半径为 r ，气泡在钢液中上浮速率为 u ，写出传质系数的表达式。
- 9) 在钢液深度为1米的耐火材料与钢液接触的位置有一个半径为0.001mm的气隙，试问这个气隙能否成为活性气隙？已知钢液中，气液表面张力 σ 值约为 $1.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， θ 角约为 150° ，钢液密度为 $7200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，气隙内气体的密度为 $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。如果上述气隙是活性气隙的话，初始形成的气泡的直径为多少？

第1讲 课程概述

2、（25分）对如下相图，F点表示A-B-C三元系的熔体成分，其质量为 m_F 。试分别回答以下的三个问题。

- （1）能获得多少一次结晶的A？在获得该一次结晶的A过程中体系的自由度是多少？
- （2）在二次结晶过程，液相组成由H→L变化时，达到L时，体系的组成如何？自由度是多少？获得多少固相，分别是什么？
- （3）三元共晶开始前，尚余多少液相？

图略（郭汉杰书P70—P71）

第1讲 课程概述

3、（25分）已知炼钢炉渣组成及理论光学碱度如下：

组元	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	FeO	P ₂ O ₅
w(i)	42.68%	19.34%	8.84%	14.97%	12.03%	2.15%
Λ_i	1	0.48	0.59	0.78	0.51	0.4

试计算该炉渣的光学碱度；试用完全离子溶液模型计算1600℃时炉渣中(CaO)、(MnO)、(FeO)的活度及其活度系数。在1600℃下，若此时钢液中w[O]=0.058%，试确定此渣的氧化还原性。

第1讲 课程概述

4、（30分）装有30 t钢液的电炉，钢水深度50cm，1600° C 在电炉的氧化期用含有高浓度的FeO的氧化性炉渣脱除钢液中的Mn，假设炉渣的厚度远小于钢液的深度。已知Mn在钢水中的扩散系数为 $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ，钢渣界面上金属锰含量为0.03%（质量分数），钢液原始[Mn]为0.3%（质量分数），经过30 分钟后，钢液中锰含量降至0.06%（质量分数）。

- 1) 分析此过程脱除Mn反应的机理及对可能的限制环节的确定？
- 2) 求Mn在钢液边界层中的传质系数及钢液边界层的厚度。

第1讲 课程概述

近些年出题变化趋势：

- 题目发生变化，考察内容不变，考察考生是否真正理解掌握。

例：2011年真题

试用**热力学原理**简述碳氧反应可能的产物及得到这些产物的条件？

（**流传的许多版本答案都不正确**，实际考察内容Ellingham图）

第1讲 课程概述

- 注重知识的串联性

例：2013年真题

描述二元系规则溶液的活度系数的计算方法，并与Wagner模型计算进行对比。

第1讲 课程概述

- 重点考察大纲中没考过或近五年没考过的内容：

例：2013年真题

当用溶质渗透理论处理钢液中的脱碳反应时，假设气泡的半径为 r ，气泡在钢液中上浮速率为 u ，写出传质系数的表达式。

第1讲 课程概述

复习策略：

- 1、精看**重点掌握**内容，重点看**重点内容**中还没考过的内容。
- 2、保证真题出现过的题熟练掌握，注意近三年没考过的真题内容。
- 3、注意要真正理解知识内容，对于实在不能理解的内容要**死记硬背**。
- 4、要会熟练推导不复杂的公式推导，每个公式至少推导五遍以上。
- 5、对于较复杂的公式推导，要记住推导的结论，如 K_d ，特解等。
- 6、紧跟科大本科教学内容的变化，与时俱进。

第1讲 课程概述

复习资料:

- 1) 《冶金物理化学》郭汉杰编，（只看第一篇）
《冶金物理化学》张家芸
- 2) 本科生《冶金物理化学》期末辅导PPT
- 3) 历年真题（从01年开始）
- 4) 本视频资料

复习进度:

- 1、郭汉杰版《冶金物理化学》至少复习三遍（3月~8月）
- 2、张家芸版《冶金物理化学》适当复习一遍（8月~9月）
- 3、本科生期末辅导PPT至少两遍（9月~10月）
- 4、历年真题至少复习三遍（11月~12月）

第1讲 课程概述

本教学视频课程安排

共30学时 每节课40分钟 共45节课

第一阶段：考研命题规律分析及常考知识点精讲

第一部分 考情分析、大纲解析，题型介绍，备战策略

第二部分 绪论及冶金热力学部分

第三部分 冶金动力学部分

第二阶段：冲刺串讲及模拟试卷精讲

第四部分 冲刺串讲及模拟四套卷精讲

重点章节：真实溶液、冶金反应动力学模型。



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

第二部分

绪论及冶金热力学常考知识点精讲

内容包括：

- 第一章 绪论
- 第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 $\Delta G, \Delta G^\ominus$
- 第三章 真实溶液
- 第四章 相图

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

第一章 绪论

冶金热力学研究的内容：

- 冶金过程反应的方向 ΔG
- 冶金过程反应的限度 ΔG^\ominus
- 如何调整热力学函数改变反应的方向及限度

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

第一章 绪论

冶金动力学研究的内容：

- 化学反应动力学
- 均相与对流过程传质速率与机理研究
- 几类典型冶金多相体系反应动力学模型

一般绪论不设题型，但有助于整体把握。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

第二章

冶金过程化学反应的吉布斯自由能

1. 热力学基本定理及在冶金中的应用

1.1 几个基本公式

- 1) 体系中组元i的自由能的描述 (重点掌握)
- 2) 等温方程式的导出 (重点掌握)
- 3) 等压方程式与二项式：微分式；由微分式导出积分式；讨论其意义。
(重点掌握)

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

1.2 冶金热力学中标准自由能的计算

- 1) 用积分法计算化学反应的标准自由能变化；（掌握）
- 2) 由积分法得到的化学反应的标准自由能求化学反应标准自由能与温度的二项式；（掌握）
- 3) 由标准生成自由能和标准溶解自由能求化学反应的标准自由能（重点掌握）；
- 4) 由电化学反应的电动势求化学反应的标准自由能变化；（了解）
- 5) 由自由能函数求化学反应的标准自由能变化。（掌握）

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点一：重点掌握体系中组元i的自由能表述方法

体系中组元i的自由能 (J/mol) $G_i = G_i^\ominus + RT \ln a_i$

实际上应该是组元i的化学位 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$

➤理想气体的吉布斯自由能 $G_i = G_i^\ominus + RT \ln P_i \quad P_i = \frac{P_i'}{P^\ominus}$

P_i' —i组分的实际压强, Pa; P^\ominus —标准压强, Pa $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

➤液相体系中组元i的吉布斯自由能 $G_i = G_i^\ominus + RT \ln a_i$

a_i

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点一：重点掌握体系中组元i的自由能表述方法

其中， a_i ----组元的活度，其标准态的一般确定原则是：

若i在铁液中，选1%溶液为标准态，其中的浓度为质量百分数，[%i]；

若i在熔渣中，选纯物质为标准态，其中的浓度为摩尔分数， x_i ；

若i是铁溶液中的组元铁，在其他组元浓度很小时，组元铁的活度定义为1

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

➤ 固相体系中组元的吉布斯自由能

在多元固相体系中，存在组元1, 2, ..., i, ..., 则在等温等压条件下，其中任一组元i的吉布斯自由能为：

$$G_i = G_i^{\ominus} + RT \ln a_i \quad \text{J/mol}$$

其中， a_i —固相体系中组元的活度，其确定原则是：

a. 若体系是固溶体，则i的活度选纯物质为标准态，并假设 $a_i = X_i$ ；

b. 若体系是共晶体，则i在共晶体中的活度定义为1；

c. 若体系是纯固体i，则其活度定义为1。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【真题重现】

2011冶金物理化学考研真题

3)某溶液中组元B的标准态改变时，下列热力学参数那些会随之改变，哪些不变？
(a) 组元B 的活度 a_B 。(b) 组元B的化学式 u_B 。(c) 化学反应平衡常数 K 。
(d) 化学反应标准吉布斯自由能 ΔG^φ 。(e) 吉布斯自由能 $\Delta_r G$ 。

解析：组元B 的活度 a_B 改变；
组元B的化学式 u_B 不变；
化学反应平衡常数 K 改变；
化学反应标准吉布斯自由能 ΔG^φ 改变；
吉布斯自由能 $\Delta_r G$ 不变；

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【真题重现】

2009冶金物理化学考研真题

对于有溶液参加的化学反应，组元[i]的活度以不同标准态计算时，对下列热力学参数的数值是否有影响？

- (1) 化学反应吉布斯自由能 ΔG
- (2) 化学反应的标准平衡常数
- (3) 化学反应的吉布斯自由能变化 ΔG^φ
- (4) [i]组元的化学势 u_i 。

解析：(1) 化学反应吉布斯自由能 ΔG 不变

(2) 化学反应的标准平衡常数改变

(3) 化学反应的吉布斯自由能变化 ΔG^φ 改变

(4) [i]组元的化学势 u_i 不变。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点二：重点掌握化学反应等温方程式

对以下化学反应 $aA + bB = cC + dD$

则反应前后的吉布斯自由能的变化：

掌握推导过程！

$$\begin{aligned}\Delta G &= (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \\ &= c(\mu_C^\ominus + RT \ln a_C) + d(\mu_D^\ominus + RT \ln a_D) \\ &\quad - a(\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) - b(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B) \\ &= \left[(c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus) \right] + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^\ominus + RT \ln Q\end{aligned}$$

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

ΔG 有三种情况：

- 1) $\Delta G > 0$ ，以上反应不可以自动进行；
- 2) $\Delta G < 0$ ，以上反应可以自动进行；
- 3) $\Delta G = 0$ ，以上反应达到平衡，此时 $\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta$

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln Q$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta$$

化学反应的等温方程式。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

注： $\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta$

左边的 ΔG^θ 是反应在标准态时产物的自由能与反应物的自由能的差。

ΔG^θ 的计算方法，可以通过查热力学数据表，由各组元的 $\Delta G_i^\theta = a_i - b_i T$ 求得。

右边的 $-RT \ln K^\theta$

表示的是平衡态， K^θ 是反应的平衡常数，通常亦可用 K 表示：

$$K^\theta = \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【题型预测】

一、试推导等温方程式并讨论吉布斯自由能大小与反应方向的关系。

二、试解释 $\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta$ 式中，等号两边的意义。

答案均已在前面讲过，此处不再赘述。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点三：重点掌握Van' t Hoff等压方程式

对一个化学反应，各热力学参数之间，可根据吉布斯-亥姆霍兹方程（**Gibbs-Helmholtz**）得出在等压下：

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H^\ominus}{T^2}$$

将等温方程式 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 代入上式得：

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

Van't Hoff等压方程式的微分式。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

若上式的 ΔH^θ 为常数，可以得出积分式如下：

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + B$$

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

其中，**B**是不定积分常数，**A**也是常数。上式两边同乘-RT，亦可改变为 **$-RT\ln K^\theta = \Delta H^\theta - BRT$**

其中，左边为 ΔG^θ ，右边 ΔH^θ 为常数，用**a**表示，**BR**常数用**b**表示，则得 **$\Delta G^\theta = a - bT$**

化学反应的自由能变与温度的二项式，对一般反应，可以查热力学手册得到。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【真题重现】

2009冶金物理化学考研真题

6) 试用热力学原理证明，为什么化学反应 ΔG^0 与温度 T 的关系为线性？其意义如何？

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

解析：该题考察的实质上是等压方程式的推导过程。

$$\begin{array}{ccc}
 \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H^\ominus}{T^2} & \xrightarrow{\quad} & \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \\
 & & \downarrow \\
 -RT \ln K^\ominus = \Delta H^\ominus - BRT & \xleftarrow{\quad} & \ln K^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + B
 \end{array}$$

其中，左边为 ΔG^\ominus ，右边 ΔH^\ominus 为常数，用a表示，BR常数用b表示，则得
 $\Delta G^\ominus = a - bT$

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点四：**掌握**用定积分法和不定积分计算 $\Delta_f G^\ominus$ 及 $\Delta_r G^\ominus$

由吉尔霍夫(Kirchhoff)定律 $\left[\frac{\partial(\Delta H_T^\ominus)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_P$

在等压P的情况下，有：

$$d(\Delta H_T^\ominus) = \Delta C_P dT$$

两边同除以T

$$\frac{d(\Delta H_T^\ominus)}{T} = \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

$$d(\Delta S_T^\ominus) = \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

可得： $\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_P dT$ 和 $\Delta S_T^\ominus = \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

由式 $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus$

得: $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$

其中，等压热容可查热力学数据表，表示如下:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$$

并整理得:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus + T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2})$$

其中，M0，M1，M2，M-2均可查表得出

此处一般不考具体计算题，但推导过程要掌握。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

不定积分法

由吉尔斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_T^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H_T^\ominus}{T^2}$$

可得:

$$d \left(\frac{\Delta G_T^\ominus}{T} \right) = - \frac{\Delta H_T^\ominus}{T^2} dT$$

进行不定积分得:

$$\frac{\Delta G_T^\ominus}{T} = - \int \frac{\Delta H_T^\ominus}{T^2} dT + I$$

而:

$$\Delta H_T^\ominus = \int \Delta C_p dT = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}(T)^2 + \frac{\Delta c}{3}(T)^3 - \Delta c'(T)^{-1}$$

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

$$\text{得 } \Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + IT$$

式中 ΔH_0 和 I 为积分常数，由以下方法确定：

1).用 $T=298\text{K}$ 时的已知的 ΔH_{298}° 值，可以求出 ΔH_0

2).用 $T=298\text{K}$ 时的已知的 ΔH_{298}° 值与已知的 ΔS_{298}° 值，求出 ΔG_{298}° ，然后，用1)中求出的 ΔH_0 代入，可求出 I 值。

此处一般不考具体计算题，但推导过程要掌握。

第2讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【题型预测】

一、试根据基尔霍夫定律推导出 ΔG_T^\ominus 表达式。

解析：

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

二、试根据吉尔斯-亥姆霍兹方程推导出 表达式。

解析：

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + IT$$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点五：

重点掌握由物质的标准生成吉布斯自由能 及标准溶解吉布斯自由能，求化学反应的标准吉布斯自由能

标准摩尔生成吉布斯自由能：在标准压力 P^\ominus 下，由最稳定单质生成一摩尔化合物时反应的吉布斯自由能的变化值，称为该化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能。用如下符号表示：

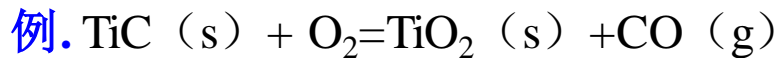
$$\Delta_f G_m^\ominus$$

对于化学反应，有：

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\ominus$$

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【牛刀小试】



$$\Delta_f G_{\text{TiO}_2}^\theta = [-943500 + 179.08(T / K)] J \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{\text{CO}}^\theta = [-116320 - 83.89(T / K)] J \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{\text{TiC}}^\theta = [-186610 + 13.22(T / K)] J \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\theta / J \cdot \text{mol}^{-1} &= \Delta_f G_{\text{TiO}_2}^\theta + \Delta_f G_{\text{CO}}^\theta - \Delta_f G_{\text{TiC}}^\theta \\ &= -873200 + 81.97(T / K) \end{aligned}$$

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

标准摩尔溶解吉布斯自由能：在标准压力 P^θ 下，某一元素 i 溶解在溶剂中形成浓度 $w(i)$ 为1%的溶液时自由能的变化，称为元素 i 在该溶剂中的标准摩尔溶解自由能。用如下符号表示：

$$\Delta_{sol} G_m^\theta$$

对于化学反应：

$$\Delta_r G^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_{sol} G_i^\theta$$

此考点最容易出简答题，考生务必熟练掌握！

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【真题重现】

2008冶金物理化学考研真题

简述标准生成自由能的定义，并举例说明？

解析：在标准压力 P_q 下，由最稳定单质生成一摩尔化合物时反应的吉布斯自由能的变化值，称为该化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能。



即在恒温下，由标准大气压下最稳定单质 C（石墨）与氧气反应生成标准大气压下 1 mol CO 反应的自由能差，即 $\Delta_f G^\theta$ 。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

2009冶金物理化学考研真题

举例说明化合物的标准生成和标准溶解吉布斯自由能。

解析：化合物的标准生成吉布斯自由能见上题。

标准溶解吉布斯自由能定义：恒温下，某一元素溶解在溶剂中，形成1%（质量）的溶液时的自由能变化。举例如下：

$$[C] = [C]_{1\%(\text{质量})} \quad \Delta_f G_2^\theta = a_2 - b_2 T$$

即在恒温下，C 元素溶解在溶剂（如铁液）中，形成 1%的溶液时自由能的变化，其值为

即为 C 溶解吉布斯自由能值。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

2010冶金物理化学考研真题

1) 对铁溶液中的组元*i*, 溶解反应 $i = [i]\%$, 试证明标准溶解自由能

$$\Delta_{sol} G^{\ominus} = RT \ln \frac{55.85}{100 A r_i} r_i^{\ominus}$$

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

解析：此题考查标准溶解吉布斯自由能公式的推导，溶液中的[i]组元以1%溶液标准态。

在铁溶液中，发生化学反应 $i = [i]_{\%}$

根据等温方程式有：
$$\Delta_{sol} G^{\ominus} = -RT \ln \frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = RT \ln \frac{a_{\%,i}}{a_{R,i}}$$

根据活度之间的关系： $\frac{a_{\%,i}}{a_{R,i}} = \frac{A_{Fe}}{100Ar_i} r_i^{\ominus}$ ，代入可得：

$$\Delta_{sol} G^{\ominus} = RT \ln \frac{55.85}{100Ar_i} r_i^{\ominus}$$

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点六：重点掌握由吉布斯自由能函数求反应的标准自由能变化

热力学中将如下表达式称为焓函数：
$$\frac{H_T^\theta - H_R^\theta}{T}$$

式中： H_R^θ 为参考温度下物质的标准焓。

H_0^θ 为对于气态物质， H_R^θ 为0K时的标准焓。

H_{298}^θ 为对于凝聚态物质， H_R^θ 为298K时的标准焓。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

$$G_T^\theta = H_T^\theta - TS_T^\theta \quad \longrightarrow \quad \frac{G_T^\theta - H_R^\theta}{T} = \frac{H_T^\theta - H_R^\theta}{T} - S_T^\theta$$

$$\frac{G_T^\theta - H_R^\theta}{T}$$

称为自由能函数，记为 fef

$$\Delta fef = \sum v_i fef_i$$

$$\Delta fef = \Delta \left(\frac{G_T^\theta - H_R^\theta}{T} \right) = \frac{\Delta G_T^\theta}{T} - \frac{\Delta H_R^\theta}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S$$

参考态与温度对应：

$$\frac{G_T^\theta - H_{298}^\theta}{T} + \frac{H_{298}^\theta - H_0^\theta}{T} = \frac{G_T^\theta - H_0^\theta}{T}$$

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【题型预测】

利用吉布斯自由能函数法计算下列反应在1000K时的标准生成吉布斯自由能。



已知1000K时的下表所列数据。

物 质	$\frac{G_T^\theta - H_{298}^\theta}{T} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H_{298}^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Mg _(l)	-47.2	0
MgO _(s)	-48.1	-601.8
物 质	$\frac{G_T^\theta - H_0^\theta}{T} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_{298}^\theta - H_0^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
O ₂	-212.12	8656.7

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

解析：先将的fef换算成298K的值

$$\begin{aligned} \left(\frac{G_T^\ominus - G_{298}^\ominus}{T} \right)_{O_2} &= \frac{G_T^\ominus - H_0^\ominus}{T} - \frac{H_{298}^\ominus - H_0^\ominus}{T} \\ &= -212.12 - \frac{8656.7}{1000} = -220.78 \end{aligned}$$

所以，反应 $Mg_{(l)} + O_{2(g)} = MgO_{(s)}$

$$\begin{aligned} \Delta fef &= fef_{MgO} - fef_{Mg} - \frac{1}{2} fef_{O_2} \\ &= -48.1 + 47.2 + \frac{1}{2} \times 220.78 = 109.49 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_T^\ominus = \Delta_r H_{298}^\ominus + T \Delta fef = -601.8 \times 1000 + 1000 \times 109.49 = -492310 J / mol$$

此处多年未出题，且计算量不大，考生应注意。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

考点七：掌握由反应自由能与温度的多项式求二项式

不管是定积分法还是不定积分法都可以求出化学反应的自由能与温度的关系的多项式，但是可以看出，事实上化学反应的自由能与温度的关系可以近似用线性关系代替，也就是二项式。

其步骤如下：

1. 对 $\Delta_r G^\ominus = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots$ 形式的多项式；
2. 在一定的温度的定义域内，合理选择n个温度点： T_1, T_2, \dots, T_n ；
3. 分别求出对应温度的自由能 $\Delta_r G_{T_1}^\ominus, \Delta_r G_{T_2}^\ominus, \dots, \Delta_r G_{T_n}^\ominus$ ；
4. 用最小二乘法，得出 $\Delta_r G^\ominus = a + bT$

由于最小二乘法涉及大量计算，此处一般不设题，考生了解便可。

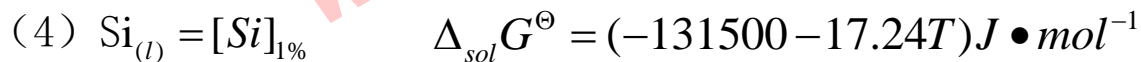
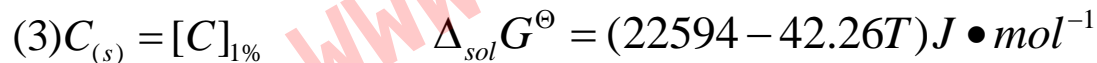
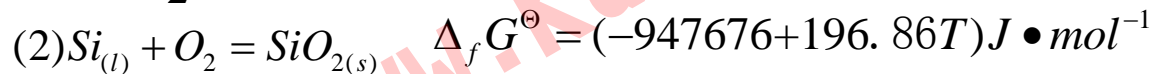
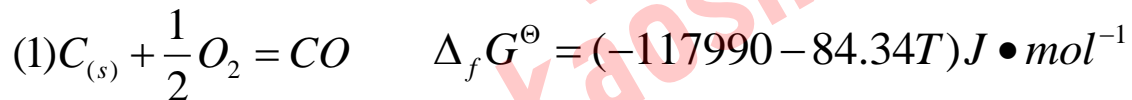
第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

【真题重现】

2010冶金物理化学考研真题

3、（25分）在转炉吹氧炼钢的某时，温度达到1400℃假定此时气体压力为100kPa，生成的SiO₂与加入的石灰形成初期渣中的活度为0.5，此时含w[C]=3.8%、w[Si]=6.0%，试问，铁水中C和Si哪个元素先氧化？

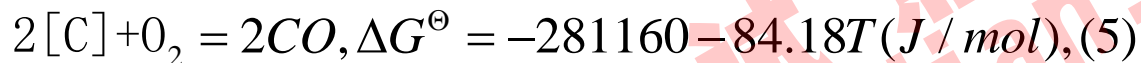
已知： $e_c^e = 0.14, e_c^{Si} = 0.08, e_{Si}^{Si} = 0.11, e_{Si}^C = 0.18$



第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

解析：分别计算CO、SiO₂生成吉布斯自由能，吉布斯自由能小先反应，但要确保氧气的系数一定。具体过程如下：

2×(式(1)-式(2)) 得到铁水中C氧化的反应如下：



$$\Delta_r G_{CO} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{(p_{CO}/p^\ominus)^2}{a_c^2 \cdot (p_{O_2}/p^\ominus)} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{(p_{CO}/p^\ominus)^2}{f_c^2 w[C]_\%^2 \cdot (p_{O_2}/p^\ominus)}$$

$p_{CO} = p_{O_2} = 101325 Pa$, 所以

此题非常典型，10年、12年均考的这题，考生务必掌握。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

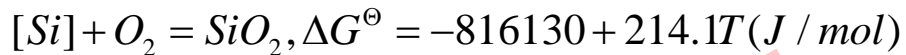
解析：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{CO} &= -281160 - 84.18 + RT \ln \frac{1}{f_c^2 w[C]_{\%}^2} \\ &= -281160 - 84.18 - 38.29 \lg f_c w[C]_{\%} \\ &= -281160 - 84.18 - 38.29 (\lg f_c + \lg w[C]_{\%}) \\ \lg f_c &= e_C^C [\%C] + e_C^{Si} [\%Si] = 0.14 \times 3.8 + 0.08 \times 0.6 = 0.58 \\ \Delta_r G_{CO} &= -281160 - 84.18 - 38.29 \times 1673 \times (0.58 + \lg 3.8) = -49628.91 (J / \text{mol})\end{aligned}$$

此题非常典型，10年、12年均考的这题，考生务必掌握。

第3讲 绪论、冶金过程化学反应的吉布斯自由能

解析： 同样，式（3）-式（4）得到铁水中Si氧化的反应如下：



$$\Delta_r G_{SiO_2} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} (p_{O_2} / p^\ominus)}$$

因为 $p = 100 Pa, a_{SiO_2} = 0.5$

$$\Delta_r G_{SiO_2} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{0.5}{a_{Si}}$$

$$\lg f_{Si} = e_{Si}^{Si} [\% Si] + e_{Si}^C [\% C] = 0.11 \times 0.6 + 0.18 \times 3.8 = 0.75$$

$$\Delta_r G_{SiO_2} = -467591.36 J / mol$$

因为 $\Delta_r G_{CO} < \Delta_r G_{SiO_2}$, 因此, 碳先氧化



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

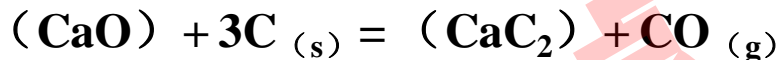
主讲：王磊

www.kaoshidian.com

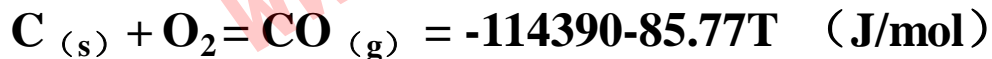
第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

2004年冶金物理化学考研真题

电炉炼钢还原期，加入渣面上的碳粉能与渣中CaO作用生成CaC₂



试计算在高炉中能否发生上述反应生成CaC₂？已知高炉炉缸温度为1523℃，高炉渣中(CaO)活度（以纯CaO为标准态）为0.01，炉缸中CO分压为1.5×10⁵Pa。假设高炉渣中(CaC₂)服从拉乌尔定律，渣中CaC₂的摩尔分数达到1.0×10⁻⁴时即可认为有CaC₂生成。已知下列热力学数据：



第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

题型预测一

指出 1000K 时,在标准状态下,下述几种氧化物哪一个最容易生成。

已知 各氧化物的标准生成吉布斯自由能如下:

$$\text{MnO} \quad \Delta_f G^\ominus = (-384930 + 76.36T) \quad \text{J/mol}$$

$$\text{Mn}_2\text{O}_3 \quad \Delta_f G^\ominus = (-969640 + 254.18T) \quad \text{J/mol}$$

$$\text{MnO}_2 \quad \Delta_f G^\ominus = (-52300 + 201.67T) \quad \text{J/mol}$$

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 \quad \Delta_f G^\ominus = (-1384900 + 350.62T) \quad \text{J/mol}$$

第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

题型预测二

计算反应 $\text{ZrO}_{2(s)} = \text{Zr}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$ 在 1727°C 时的标准平衡常数及平衡氧分压。指出 1727°C 时纯 ZrO_2 坩埚在 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 真空下能否分解，设体系中含有 21% 的 O_2 。

已知 $\text{ZrO}_{2(s)} = \text{Zr}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \quad \Delta_r G^\ominus = 1087600 + 18.12T \lg T - 247.36T \quad \text{J/mol}$

第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

题型预测三

已知在460~1200温度范围内，下列两反应的 $\Delta_f G^\ominus$ 与T的关系式如下



问：将铁放在含有CO₂20%、CO75%、其余为氮气的混合气体中，总压为202.65kPa，温度为900℃条件下，有无Fe₃C生成？若要使Fe₃C生成，总压需多少？

第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

【本章小结】

1. 热力学基本定理及在冶金中的应用

1.1 几个基本公式

1) 体系中组元i的自由能的描述 (重点掌握)

2) 等温方程式的导出 (重点掌握)

3) 等压方程式与二项式：微分式；由微分式导出积分式；讨论其意义。

(重点掌握)

第4讲 化学反应的吉布斯自由能计算

【本章小结】

1.2 冶金热力学中标准自由能的计算

- 1) 用积分法计算化学反应的标准自由能变化；（**掌握**）
- 2) 由积分法得到的化学反应的标准自由能求化学反应标准自由能与温度的二项式；（**掌握**）
- 3) 由标准生成自由能和标准溶解自由能求化学反应的标准自由能（**重点掌握**）；
- 4) 由电化学反应的电动势求化学反应的标准自由能变化；（**了解**）
- 5) 由自由能函数求化学反应的标准自由能变化。（**掌握**）

Ellingham图考点将在相图章节向大家讲解



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第5讲 冶金溶液（一）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第5讲 冶金溶液（一）

3. 冶金溶液

3.1 铁溶液

- 1) 两个基本定律：两个定律的联系及区别分析。（重点掌握）
- 2) 不同标准态活度及活度系数之间的相互转换：活度的定义；（重点掌握）
- 3) 标准溶解自由能（重点掌握）
- 4) 瓦格纳模型（重点掌握）

此章节为重点章节，存在很多必考点和常考点

第5讲 冶金溶液（一）

3.2 二元正规溶液：

混合自由能与过剩自由能；正规溶液的定义；正规溶液的性质。

（重点掌握）

3.3 冶金炉渣

- 1) 炉渣的性质:碱度；氧化还原性。（重点掌握）
- 2) 炉渣结构理论：分子理论；完全离子理论。（重点掌握）
- 3) 炉渣的硫容量：硫酸盐容量;硫容量与碱度。（重点掌握）

此章节为重点章节，存在很多必考点和常考点

第5讲 冶金溶液（一）

考点一：重点掌握拉乌尔定律、亨利定律的表述方法，实际溶液对它们的偏差的情况。

1.拉乌尔定律：

（描述稀溶液中的溶剂及理想溶液中任何一组元蒸气压规律）

对于一个二元系，在等温条件下，溶剂的蒸气压与其在溶液中该组分的摩尔分数成正比。

$$P_i = P_i^* X_i \quad (X_i' \leq X_i \leq 1)$$

其中

P_i ----组元i在气相中的蒸气压；

P_i^* ----纯组元i的蒸气压；

X_i ----组元i在液相中的摩尔分数；

$X_i' \leq X_i \leq 1$ ----组元i服从拉乌尔定律的定义域。

第5讲 冶金溶液（一）

2. 亨利定律:

（描述稀溶液中具有挥发性的固体或液体溶质蒸气压规律）

对于一个二元系，在等温条件下，溶质的浓度很小时，溶质的蒸气压与其在溶液中的浓度成正比。

$$P_i = K_{H,i} X_i \quad (0 \leq X_i \leq X_i'')$$

$$P_i = K_{\%,i} [i\%] \quad (0 \leq \%i \leq 1)$$

其中

P_i --组元i在气相中的蒸气压;

$K_{H,i}$, $K_{\%,i}$ --组元i的浓度等于1或1%时，服从亨利定律的蒸气压;

$X_{i,i\%}$ --组元i在液相中的摩尔分数或质量百分浓度;

$0 \leq X_i \leq X_i''$ --组元i服从亨利定律的定义域。

第5讲 冶金溶液（一）

R.L:
 $p_i = p_i^* x_i$

H.L:
 $p_i = K_{hi} x_i$

p_i

适用范围

适用范围

p_i^*

K_{hi}

0 x_i'' x_i x_i' 1

0 1% 100%

$K_{\infty i}$

此部分内容经常与后面知识链接起来出题，不单独设题

第5讲 冶金溶液（一）

题型预测

1、试描述拉乌尔定律和亨利定律，并说明它们满足的范围解析： $P_i = P_i^* X_i$
($X_i' \leq X_i \leq 1$)

$$P_i = K_{H,i} X_i \quad (0 \leq X_i \leq X_i'')$$

$$P_i = K_{\%,i} [i\%] \quad (0 \leq \%i \leq 1)$$

第5讲 冶金溶液（一）

题型预测

2、试在坐标系中画出组员i在气相中的蒸汽压与浓度关系，并标注拉乌尔定律和亨利定律使用范围。

解析：略，见上图。

第5讲 冶金溶液（一）

考点二:拉乌尔定律和亨利定律的区别与联系

区别:

拉乌尔定律:

- a.描述溶剂组元i在液相中浓度与其在气相中的蒸气压的线性关系
- b.在 x_i 趋近于1时,在定义域 $x_i' \leq x_i \leq 1$ 成立;
- c.线性关系的斜率是纯溶剂i的蒸气压;
- d.组元i的浓度必须用摩尔分数。

第5讲 冶金溶液（一）

亨利定律：

- a. 描述溶质组元*i*在液相中浓度与其在气相中的蒸气压的线性关系；
- b. 在 X_i 趋近0 或 $\%i$ 趋近0 时,在定义域 $0 \leq X_i \leq X_i''$ 或 $0 \leq \%i \leq \%i$ 成立；
- c. 线性关系的斜率是从服从亨利定律的线性关系延长到 $X_i=1$ 的蒸气压（当浓度用摩尔分数，实际上是假想纯溶质*i*的蒸气压）；
或从服从亨利定律的线性关系延长到 $\%i=1$ 的蒸气压（当浓度用质量百分浓度，实际上是假想1%的蒸气压）
- d. 组元*i*的浓度可以用摩尔分数，也可以用质量百分浓度。

第5讲 冶金溶液（一）

联系：

- 当溶液是理想溶液时，拉乌尔定律的斜率和亨利定律的斜率相等；
- 拉乌尔定律与亨利定律都有共同的形式：

-----拉乌尔定律或亨利定律第一种表达式（实验式） $P_i = k_i X_i$

当 $0 \leq X_i \leq X'_i$ 时， $k_i = k_{H,i}$ ，i服从亨利定律；

当 $X''_i \leq X_i \leq 1$ 时， $k_i = p_i^*$ ，i服从拉乌尔定律。

第5讲 冶金溶液（一）

当过程达平衡且服从拉乌尔定律或亨利定律时，有

--拉乌尔定律或亨利定律第二种表达式（平衡式）

$$k_i = \frac{P_i}{X_i}$$

另外，其共同的形式还可以表达为

--拉乌尔定律或亨利定律第三种表达式（标准态式）

$$X_i = \frac{P_i}{k_i}$$

第5讲 冶金溶液（一）

题型预测

1、试描述拉乌尔定律和亨利定律的区别与联系。

第5讲 冶金溶液（一）

题型预测

2、试写出拉乌尔定律和亨利定律的平衡式和标准态式。

第5讲 冶金溶液（一）

考点三:活度的定义

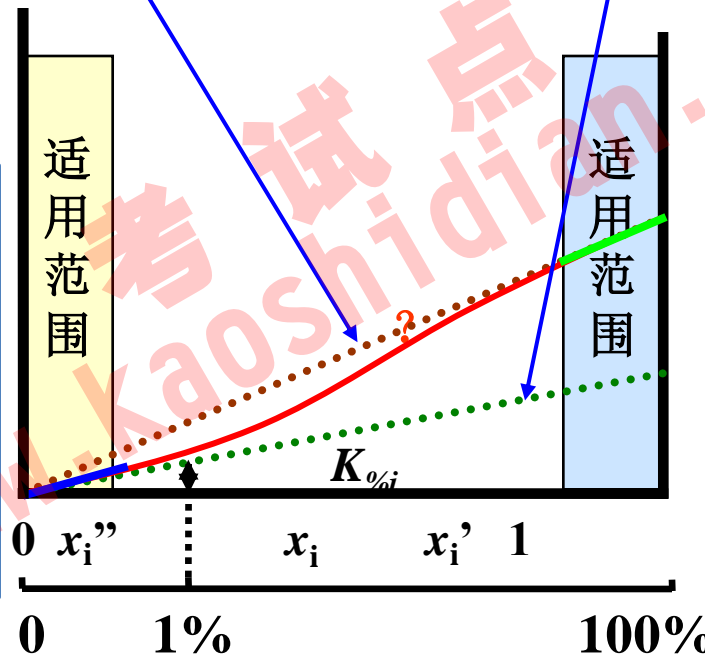
R.L:

$$p_i = p_i^* x_i$$

p_i

对组元i的浓度在
 $X_i'' \leq X_i \leq X_i'$ 区间,
组元既不服从拉乌
尔定律, 也不服从
亨利定律, P_i 与 X_i
之间的关系

适用
范围



适用
范围

H.L:

$$p_i = K_{hi} x_i$$

p_i^*

K_{hi}

第5讲 冶金溶液（一）

活度的引出

以拉乌尔定律为基础，以纯物质I
为标准态，拉乌尔定律修正为：

$$P_i = P_i^* \cdot (x_i \cdot \gamma_i) = P_i^* \cdot a_{R,i}$$

以亨利定律为基础，以假想纯物质
为标准态，亨利定律修正为：

$$P_i = k_{H,i} (f_{H,i} \cdot x_i) = k_{H,i} \cdot a_{H,i}$$

以亨利定律为基础，以1%浓度
为标准态，亨利定律修正为：

$$P_i = k_{\%,i} \cdot (f_{\%,i} \cdot [\%i]) = k_{\%,i} \cdot a_{\%,i}$$

第5讲 冶金溶液（一）

活度的三种定义

1. 以R为基础，将之推广到全浓度范围， $0 < X_i \leq 1$ ，

即：当组元以纯物质为标准态，对 X_i 进行修正：

$$\frac{p_i}{p_i^*} = X_i \gamma_i = a_{R,i}$$

$a_{R,i}$ —拉乌尔活度或纯物质标准态的活度；

γ_i —拉乌尔活度系数；

第5讲 冶金溶液（一）

活度的三种定义

2、在H基础上，将之推广到全浓度范围， $0 < X_i \leq 1$,

即：当组元以假想纯物质为标准态，对 X_i 进行修正：

$$\frac{P_i}{K_{H,i}} = X_i f_{H,i} = a_{H,i}$$

$a_{H,i}$ — 亨利活度或假想纯物质标准态的活度；

$f_{H,i}$ — 亨利活度系数

第5讲 冶金溶液（一）

活度的三种定义

3、在H基础上,将之推广到全浓度范围, $0 < i\% \leq 100$

即：当组元以假想的质量百分浓度*i*%为1做标准态，对*i*%进行修正：

$$\frac{P_i}{K_{\%,i}} = [\%i] f_{\%,i} = a_{\%,i}$$

$a_{\%,i}$ —亨利活度或假想质量百分浓度等于1为标准态的活度，

$f_{\%,i}$ —亨利活度系数

第5讲 冶金溶液（一）

真题重现:2001年冶金物理化学考研试题

简述活度的三种标准态

解析:

$$\frac{P_i}{K_{\%,i}} = [\%i] f_{\%,i} = a_{\%,i}$$

$$\frac{P_i}{P_i^*} = X_i \gamma_i = a_{R,i}$$

$$\frac{P_i}{K_{H,i}} = X_i f_{H,i} = a_{H,i}$$

第5讲 冶金溶液（一）

本讲小结

考点一：**重点掌握**拉乌尔定律、亨利定律的表述方法，实际溶液对它们的偏差的情况。

考点二：**重点掌握**拉乌尔定律和亨利定律的区别与联系

考点三：**重点掌握**活度的定义



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第6讲 冶金溶液（二）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第6讲 冶金溶液（二）

活度的标准态与参考态

对溶液中的组元，组元*i*活度标准态应满足的条件是：

- 1) 处于标准态的活度为1，浓度亦为1。
- 2) 标准态所处状态的浓度都是真实的；标准态选择的理论依据是拉乌尔定律或亨利定律，但该浓度在气相中的蒸气压是在拉乌尔定律或亨利定律的线上的值，这个值可能是真实的，也可能是虚拟的或假设的。
- 3) 标准态是温度的函数。

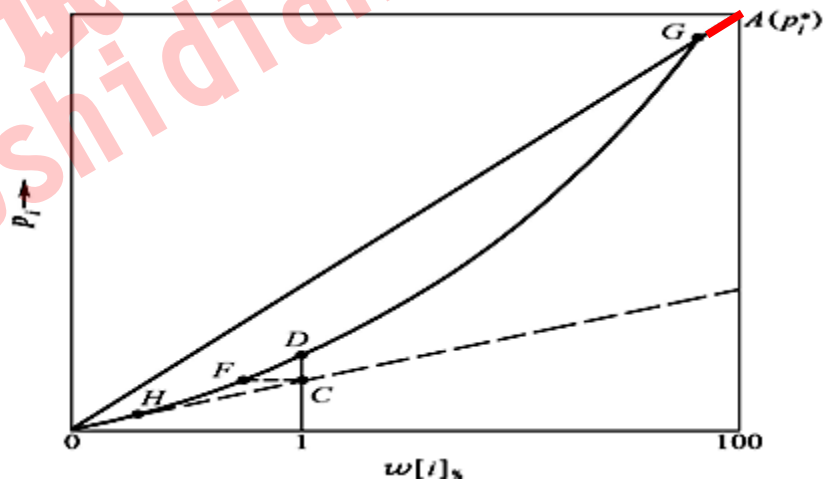
第6讲 冶金溶液（二）

冶金中，最常用的三个标准态的条件描述如下：

1) 纯物质标准态：

活度为1，摩尔分数为1，且符合拉乌尔定律。此时标准态蒸气压 $P_{\text{标}} = P_i^*$ 。
常用于稀溶液中溶剂或熔渣中组元的活度。

参考态：如图中G点以上浓度段的实际溶液已符合拉乌尔定律，这段溶液也称为参考态。

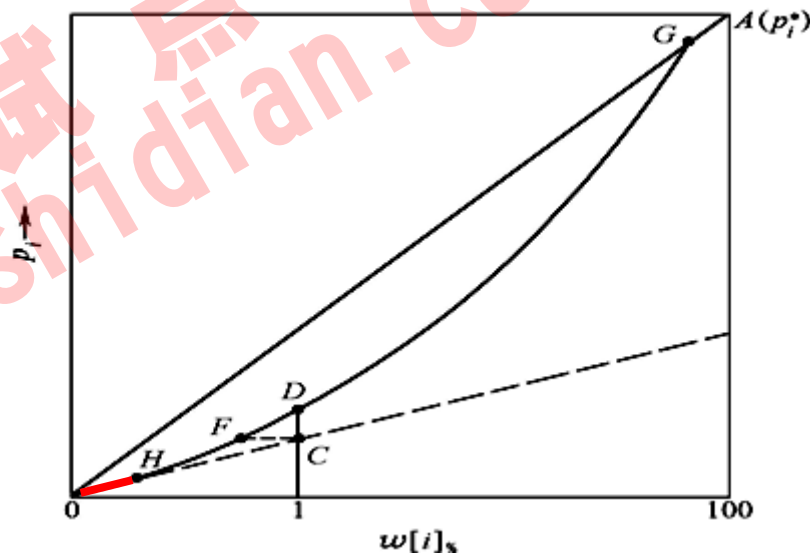


第6讲 冶金溶液（二）

2) 亨利标准态:

活度为1，摩尔分数为1，且符合亨利定律。此时标准态蒸气压 $P_{\text{标}} = K_{\text{H},i}$ 。
常用于稀溶液中溶质组元的活度。

参考态：如图中H点以下浓度段的实际溶液已符合亨利定律，这段溶液也称为参考态。



第6讲 冶金溶液（二）

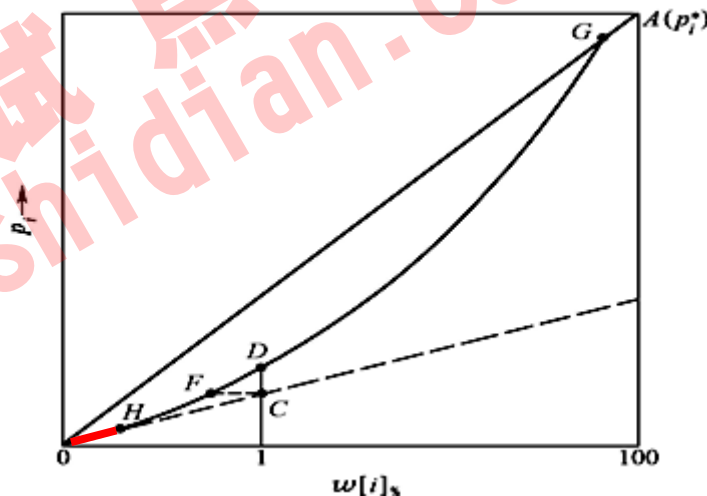
3) %1溶液标准态:

$i\%$ 活度为1，质量百分浓度亦为1，且符合亨利定律。此时标准态蒸气压

$$P_{\text{标}} = K_{\%,i}。$$

常用于稀溶液中溶质组元的活度。

参考态：如图中H点以下浓度段的实际溶液已符合亨利定律，这段溶液称为参考态（理想稀溶液为参考态）。



第6讲 冶金溶液（二）

例3-1：1600℃，A—B二元系， $M_A=60$ ， $M_B=56$ 形成熔融合金，不同浓度下,组元B的蒸气压如下表。试用三种活度标准态求B的活度及活度系数。（只求% $B=0.2$ 及% $B=100$ ）

%B	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	100
x_B	9.33 $\times 10^{-4}$	1.84 $\times 10^{-3}$	4.67 $\times 10^{-3}$	9.34 $\times 10^{-3}$	1.87 $\times 10^{-2}$	2.81 $\times 10^{-2}$	1
$P_B(\text{Pa})$	1	2	5	14	24	40	2000

解：1) 以纯组元B为标准态 $P_B^* = 2000 \text{ Pa}$ $a_{R,B} = \frac{P_B}{P_B^*}$

$$\% B = 0.2 \quad a_{R,B} = \frac{2}{2000} = 1 \times 10^{-3} \quad \gamma_B = \frac{a_{R,B}}{x_B} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1.87 \times 10^{-3}} = 0.54$$

$$\% B = 100 \quad a_{R,B} = \frac{2000}{2000} = 1 \quad \gamma_B = \frac{a_{R,B}}{x_B} = 1$$

第6讲 冶金溶液（二）

2) 亨利标准态（以假想纯物质仍符合亨利定律为标准态，以理想稀溶液为参考态）以无限稀溶液为参考态求亨利常数

取最低浓度

$$x_B = 9.33 \times 10^{-4} \quad \text{对应} \quad P_B = 1P_a \quad k_{H,B} = \frac{P_B}{x_B} = \frac{1}{9.33 \times 10^{-4}} = 1072P_a$$

$$\%B = 0.2 \quad a_{H,B} = \frac{P_B}{k_{H,B}} = \frac{2}{1072} = 1.87 \times 10^{-3} \quad f_{H,B} = \frac{a_{H,B}}{x_B} = \frac{1.87 \times 10^{-3}}{1.87 \times 10^{-3}} = 1$$

$$\%B = 100 \quad a_{H,B} = \frac{P_B}{k_{H,B}} = \frac{2000}{1072} = 1.87 \quad f_{H,B} = \frac{a_{H,B}}{x_B} = \frac{1.87}{1} = 1.87$$

注：%B=100是纯物质，并非标准态，所以 $a_{H,B} \neq 1$

此处若是计算标准态的活度，则是假想纯物质，所以蒸气压是假想的，为 $K_{H,B}$ ，而非 $P_B = 2000\text{Pa}$

第6讲 冶金溶液（二）

3) 1% 溶液标准态（以假想 $w[B]=1\%$ 时仍符合亨利定律为标准态，以理想稀溶液为参考态）

$$\%B = 1.0 \quad P_B = 14P_a \quad (\text{未必是标准态的蒸汽压})$$

$$\%B = 0.1 \quad P_B = 1P_a \quad \therefore k_{\%,B} = \frac{P_B}{0.1} = \frac{1}{0.1} = 10P_a$$

\therefore （说明1%不符合亨利定律）

$$\%B = 0.2 \quad a_{\%,B} = \frac{P_B}{k_{\%,B}} = \frac{2}{10} = 0.2 \quad \therefore f_{\%,B} = \frac{a_{\%,B}}{[\%B]} = \frac{0.2}{0.2} = 1$$

$$\%B = 100 \quad a_{\%,B} = \frac{P_B}{k_{\%,B}} = \frac{2000}{10} = 200 \quad f_{\%,B} = \frac{a_{\%,B}}{[\%B]} = \frac{200}{100} = 2$$

第6讲 冶金溶液（二）

以上例题可以看出：

①同一浓度采用不同标准态，所得活度值各不相同；

②对拉乌尔定律出现负偏差（活度系数小于1），则必然对亨利定律出现正偏差（活度系数大于1）；

③%**B**=100并非亨利标准态；亨利标准态是假想纯物质， $a_{H,B}=1$ ， $f_{H,B}=1$ 并服从亨利定律。

第6讲 冶金溶液（二）

三个标准态状态下的特征值：

纯物质标准态的特征值：浓度 $X_i=1$ ，压强 P_i^*

假想纯物质标准态的特征值：浓度 $X_i=1$ ，压强 $K_{H,i}$

1%标准态的特征值：浓度 $[\%i]=1$ ，压强 $K_{\%,i}$

第6讲 冶金溶液（二）

考点四:重点掌握不同标准态活度及活度系数之间的关系

1. 纯物质标准态活度 $a_{R,i}$ 与亨利活度 $a_{H,i}$ 之间关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} = \frac{\frac{P_i}{P_i^*}}{\frac{P_i}{k_{H,i}}} = \frac{k_{H,i}}{P_i^*} = \gamma_i^\phi$$

第6讲 冶金溶液（二）

2. 纯物质标准态活度 $a_{R,i}$ 与1%浓度标准态活度 $a_{\%,i}$ 之间关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = \frac{\frac{P_i}{P_i^*}}{\frac{P_i}{k_{\%,i}}} = \frac{k_{\%,i}}{P_i^*} = \frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} \cdot \frac{k_{H,i}}{P_i^*}$$

由相似三角形原理可得： $\frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} = \frac{x_i^{\ominus}}{1}$

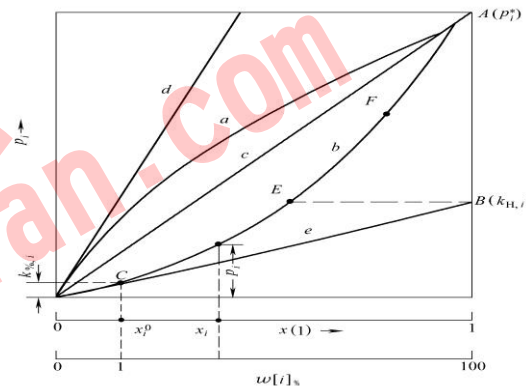
X_i 与 $[\%i]$ 之间关系：

$$x_i = \frac{\frac{[\%i]}{A_{r_i}}}{\frac{[\%i]}{A_{r_i}} + \frac{100 - [\%i]}{A_{r_j}}} = \frac{[\%i] A_{r_j}}{[\%i] (A_{r_j} - A_{r_i}) + 100 A_{r_i}} = \frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A + 100 A_{r_i}}$$

A_{r_j} — 溶剂的相对原子质量；

A_{r_i} — 组元i的相对原子质量

ΔA — 溶剂j与组元i相对原子质量之差。



第6讲 冶金溶液（二）

$$x_i = \frac{\frac{[\%i]}{A_{r_i}}}{\frac{[\%i]}{A_{r_i}} + \frac{100 - [\%i]}{A_{r_j}}} = \frac{[\%i] A_{r_j}}{[\%i] (A_{r_j} - A_{r_i}) + 100 A_{r_i}} = \frac{[\%i] A_{r_j}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}$$

推论1、当 $[\%i] \rightarrow 0$ 时 $x_i = \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}} [\%i]$

推论2、当 $[\%i] = 1$ 时 $x_i = x_i^\ominus$ $x_i^\ominus = \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}}$

$$\therefore \frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = x_i^\ominus \cdot \gamma_i^\ominus$$

第6讲 冶金溶液（二）

3. 纯物质标准态活度 $a_{H,i}$ 与1%浓度标准态活度 $a_{\%,i}$ 之间关系

$$\frac{a_{H,i}}{a_{\%,i}} = \frac{\frac{P_i}{k_{H,i}}}{\frac{P_i}{k_{\%,i}}} = \frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} = x_i^\ominus$$

$$x_i^\ominus = \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}}$$

第6讲 冶金溶液（二）

真题再现:2009、2011、2013冶金物理化学考研试题

当铁液中组元*i*的浓度趋于零时，试推导以纯物质标准态的活度与以1%标准态的活度的关系。

解析：

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = \frac{\frac{P_i}{P_i^*}}{\frac{P_i}{k_{\%,i}}} = \frac{k_{\%,i}}{P_i^*} = \frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} \cdot \frac{k_{H,i}}{P_i^*} \quad \frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} = \frac{x_i^\phi}{1} \quad x_i^\phi = \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}}$$

$$x_i = \frac{\frac{[\%i]}{A_{r_i}}}{\frac{[\%i]}{A_{r_i}} + \frac{100 - [\%i]}{A_{r_j}}} = \frac{[\%i] A_{r_j}}{[\%i](A_{r_j} - A_{r_i}) + 100 A_{r_i}} = \frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}$$

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = x_i^\phi \cdot \gamma_i^\phi$$

第6讲 冶金溶液（二）

活度系数之间的关系

1. 纯物质标准态活度系数 γ_i 与假想纯物质标准态活度系数 $f_{H,i}$ 之间关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} = \gamma_i^\ominus \quad \frac{\gamma_i x_i}{f_{H,i} x_i} = \gamma_i^\ominus \quad \therefore \gamma_i = \gamma_i^\ominus f_{H,i}$$

注：该关系式在全浓度范围内都成立，没有限制条件

第6讲 冶金溶液（二）

2. 纯物质标准态活度系数 γ_i 与1%标准态活度系数 $f_{\%,i}$ 的关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = x_i^{\ominus} \gamma_i^{\ominus} \quad \therefore \quad \gamma_i x_i = x_i^{\ominus} \gamma_i^{\ominus} \cdot [\%i] \cdot f_{\%,i}$$

将 $x_i = \frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}$ 代入上式得：

$$\frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}} \cdot \gamma_i = x_i^{\ominus} \gamma_i^{\ominus} f_{\%,i}$$

整理上式得：

$$\gamma_i = \gamma_i^{\ominus} f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{A_{r_i}}{100 A_{r_i}} = \gamma_i^{\ominus} f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}}$$

第6讲 冶金溶液（二）

$$\gamma_i = \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}}$$

讨论：

推论①当 $[\%i] \rightarrow 0$ 时 $\gamma_i \approx \gamma_i^\ominus f_{\%,i}$

推论②当 $[\%i] \rightarrow 0$ 且服从亨利定律 $\gamma_i \equiv \gamma_i^\ominus$ ，则 $f_{\%,i} = 1$

第6讲 冶金溶液（二）

推论③

$$[\%i] \rightarrow 100 \text{ 时, } \gamma_i = \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{A_{r_i}}{100 A_{r_i}} = \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}}$$

$$\gamma_i \approx \gamma_i^\ominus \frac{A_{r_j}}{A_{r_i}} f_{\%,i}$$

推论④

$[\%i] \rightarrow 100$, 且服从拉乌尔定律 $\gamma_i = 1$

$$f_{\%,i} \equiv \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} \cdot \frac{1}{\gamma_i^\ominus}$$

第6讲 冶金溶液（二）

3. 1%标准态活度系数 $f_{\%,i}$ 与假想纯物质活度系数 $f_{H,i}$ 之间关系

由 $\frac{a_{H,i}}{a_{\%,i}} = x_i^\phi$ 得 $\frac{f_{H,i} x_i}{f_{\%,i} [\%i]} = x_i^\phi$

由 $x_i = \frac{A_{r_j}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}} [\%i]$ 及 $x_i^\phi = \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}}$

得 $f_{H,i} = f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{A_{r_j}} \cdot \frac{A_{r_j}}{100 A_{r_i}}$

即: $f_{H,i} = f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}}$

第6讲 冶金溶液（二）

$$f_{H,i} = f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}}$$

讨论：

推论① $[\%i] \rightarrow 0$ ，得 $f_{H,i} \approx f_{\%,i}$

推论② $[\%i] \rightarrow 0$ 并服从亨利定律 $f_{H,i} = f_{\%,i} = 1$

推论③ $[\%i] \rightarrow 100$ ，得

推论④ $[\%i] \rightarrow 100$ 并服从拉乌尔定律

$$f_{H,i} = f_{\%,i} \cdot \frac{A_{r_j}}{A_{r_i}} = \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} \frac{1}{\gamma_i^\ominus} \cdot \frac{A_{r_j}}{A_{r_i}} = \frac{1}{\gamma_i^\ominus}$$

第6讲 冶金溶液（二）

本讲小结

冶金中，最常用的三个标准态

考点四：**重点掌握**不同标准态活度及活度系数之间的关系

- 1、纯物质标准态活度 $a_{R,i}$ 与亨利活度 $a_{H,i}$ 之间关系
- 2、纯物质标准态活度 $a_{R,i}$ 与1%浓度标准态活度 $a_{\%,i}$ 之间关系
- 3、纯物质标准态活度 $a_{H,i}$ 与1%浓度标准态活度 $a_{\%,i}$ 之间关系
- 4、纯物质标准态活度系数 γ_i 与假想纯物质标准态活度系数 $f_{H,i}$ 之间关系
- 5、纯物质标准态活度系数 γ_i 与1%标准态活度系数 $f_{\%,i}$ 的关系
- 6、1%标准态活度系数 $f_{\%,i}$ 与假想纯物质活度系数 $f_{H,i}$ 之间关系



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第7讲 冶金溶液（三）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第7讲 冶金溶液（三）

考点五:了解 r^\ominus 的物理意义

γ_i^\ominus 的物理意义

1. 活度系数与活度之间的换算与其有关

$$1) \quad \gamma_i^\ominus = \frac{K_{H,i}}{P_i^*} \quad (\text{两种标准态蒸汽压之比})$$

$$2) \quad \gamma_i^\ominus = \frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} \quad (\text{两种活度之比})$$

$$3) \quad \gamma_i^\ominus = \frac{\gamma_i}{f_{\%,i}} \quad ([\%i] \rightarrow 0)$$

$$\gamma_i^\ominus = \frac{\gamma_i}{f_{H,i}} \quad (0 < [\%i] < 100)$$

} 两种活度系数之比

第7讲 冶金溶液（三）

2.在满足R或H定律的特殊区域内活度系数均为常数，这些常数多数与其有关

1) 当 $[\%i] \rightarrow 0$ 时，且服从亨利定律

$$f_{H,i} = 1 \text{ 或 } f_{\%,i} = 1, \quad \gamma_i = \gamma_i^\emptyset$$

2) 当 $[\%i] \rightarrow 100$ ，且服从拉乌尔定律

$$\gamma_i = 1$$

$$\text{所以, } f_{\%,i} \equiv \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} \cdot \frac{1}{\gamma_i^\emptyset} \quad f_{H,i} \equiv \frac{1}{\gamma_i^\emptyset}$$

第7讲 冶金溶液（三）

3. 溶液对理想溶液的偏差由 γ_i^∞ 决定

$$\gamma_i^\infty \begin{cases} > 1 & \text{溶液对理想溶液正偏差} \\ < 1 & \text{溶液对理想溶液负偏差} \\ = 1 & \text{理想溶液} \end{cases}$$

第7讲 冶金溶液（三）

活度基础知识总结

- 三个活度定义
- 14个推导公式
- 一个曲线图

这部分知识每年必考，从这三个部分抽出1~2道题进行考察，考生务必熟练掌握！！

第7讲 冶金溶液（三）

【真题再现:2013冶金物理化学考研试题】

当铁液中组元i的浓度趋于零时，试推导以纯物质标准态活度系数与以1%标准态的活度系数的关系。

解析：

$$\begin{aligned} \frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} &= x_i^\ominus \gamma_i^\ominus \longrightarrow \gamma_i x_i = x_i^\ominus \gamma_i^\ominus \cdot [\%i] \cdot f_{\%,i} \\ x_i &= \frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}} \quad \frac{[\%i] A_{r_i}}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}} \cdot \gamma_i = x_i^\ominus \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \\ \gamma_i &= \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{A_{r_i}}{100 A_{r_i}} = \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}} \\ \gamma_i &\approx \gamma_i^\ominus f_{\%,i} \end{aligned}$$

第7讲 冶金溶液（三）

【真题再现:2010冶金物理化学考研试题】

组元*i*以纯物质为标准态，推导并讨论为什么其活度系数在组元*i*趋近于零时为常数？

答案要点：前面接上题

由推论得当 $[i\%] \rightarrow 0$ 时 $\gamma_i \approx \gamma_i^\ominus f_{\%,i}$

并服从亨利定律

$$f_{\%,i} = 1$$

$$\gamma_i \equiv \gamma_i^\ominus$$

第7讲 冶金溶液（三）

考点六:重点掌握标准溶解吉布斯自由能的定义

当组元*i*由纯物质（固、液或气态）溶解到某一熔剂（铁液、有色金属液、炉渣等）中形成标准态溶质（*a*=1）时的自由能变化，称为组元*i*的标准溶解吉布斯自由能。

$$i = [i]$$

$$\Delta_{sol} G^\theta = \mu_i^\theta - \mu_i^* \quad \text{此处是常考点!!}$$

$$\Delta_{sol} G = \Delta_{sol} G^\theta + RT \ln a_i$$

μ_i^* —纯组元*i*的化学势；

μ_i^θ —组元*i*在溶液中的标准化学势（*i*在溶液中的标准态有三种）

第7讲 冶金溶液（三）

i在铁液中以纯物质为标准态

$$i_{(l)}=[i]$$

$$\Delta_{\text{sol}} G_i^{\theta} = \mu_i^{\theta} - \mu_i^* = \mu_i^* - \mu_i^* = 0$$

讨论：① 若以[i]纯液体为i标准态，则 $\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_{i(l)}^* - \mu_{i(l)}^* = 0$

② 若以[i]纯固态为i标准态，则 $\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_{i(s)}^* - \mu_{i(l)}^* = 0$ （熔点温度）

$$\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_{i(s)}^* - \mu_{i(l)}^*$$

$\neq 0$ （任意温度）（等于该温度下的标准熔化吉布斯自由能）

第7讲 冶金溶液（三）

i在铁液中以假想纯物质为标准态（亨利标准态）

若组元i溶解到铁溶液中，组元在溶液中选亨利标准态

$$i = [i] \quad \Delta_{\text{sol}} G_{H,i}^{\ominus} = \mu_{H,i}^{\ominus} - \mu_i^*$$

当[i]不处于标准态时，其溶液中[i]的化学势为：

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_{R,i} \quad (\text{纯 } i \text{ 为标准态})$$

$$\mu_i = \mu_{H,i}^{\ominus} + RT \ln a_{H,i} \quad (\text{亨利标准态})$$

$$\mu_i^* + RT \ln a_{R,i} = \mu_{H,i}^{\ominus} + RT \ln a_{H,i}$$

$$u_{H,i}^{\ominus} - u_i^* = RT \ln \frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} = RT \ln R_i^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{sol}} G_{H,i}^{\ominus} = RT \ln \gamma_i^{\ominus}$$

第7讲 冶金溶液（三）

i在铁液中以*[i%]=1*溶液为标准态

$$i = [i]_{\%} \quad \Delta_{\text{sol}} G_{\%,i}^{\theta} = \mu_{\%,i}^{\theta} - \mu_i^{*}$$

由 $\mu_i^{*} + RT \ln a_{R,i} = \mu_{\%,i}^{\theta} + RT \ln a_{\%,i}$ 得

$$\mu_{\%,i}^{\theta} - \mu_i^{*} = RT \ln \frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = RT \ln \gamma_i^0 \cdot \frac{M_1}{100M_i}$$

此处是常考点！

$$\Delta_{\text{sol}} G_{\%,i}^{\theta} = RT \ln \gamma_i^0 \cdot \frac{M_1}{100M_i}$$

对于铁液 $M_1 = M_{\text{Fe}} = 55.85 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则

$$\Delta_{\text{sol}} G_{\%,i}^{\theta} = RT \ln \gamma_i^0 \cdot \frac{55.85 \times 10^{-3}}{100M_i}$$

第7讲 冶金溶液（三）

【真题再现:2010冶金物理化学考研试题】

1) 对铁溶液中的组元*i*, 溶解反应*i*=[*i*]_%, 试证明标准溶解自由能

$$\Delta_{sol} G_i^\phi = RT \ln \frac{55.85}{100 A_{r_i}} r_i^\phi$$

解析: $i = [i]_{\%}$

$$\Delta_{sol} G_{\%,i}^\theta = \mu_{\%,i}^\theta - \mu_i^*$$

由 $\mu_i^* + RT \ln a_{R,i} = \mu_{\%,i}^\theta + RT \ln a_{\%,i}$ 得

$$\mu_{\%,i}^\theta - \mu_i^* = RT \ln \frac{a_{R,i}}{a_{\%,i}} = RT \ln \gamma_i^0 \cdot \frac{M_1}{100 M_i}$$

$$\Delta_{sol} G_{\%,i}^\theta = RT \ln \gamma_i^0 \cdot \frac{M_1}{100 M_i}$$

$$\Delta_{sol} G_i^\phi = RT \ln \frac{55.85}{100 A_{r_i}} r_i^\phi$$

第7讲 冶金溶液（三）

【真题再现：2009冶金物理化学考研试题】

举例说明化合物的标准生成和标准溶解吉布斯自由能。

解析：当组元*i*由纯物质溶解到某一熔剂中形成标准态溶质时的自由能变化，称为组元*i*的标准溶解吉布斯自由能。

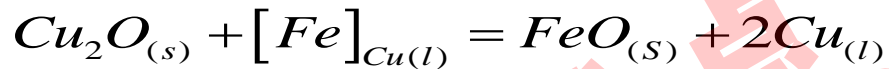
$$[C] = [C]_{1\%} \quad \Delta_f G_2^\phi = a_2 - b_2 T$$

即在恒温下，C元素溶解在溶剂（如铁液）中，形成1%的溶液时自由能的变化。

第7讲 冶金溶液（三）

【题型预测】

例：试求1473K，粗铜氧化精炼除铁限度。反应式



已知：

$$\Delta_f G_{FeO}^{\circ} = -264430 + 64.6T$$

$$\Delta_f G_{Cu_2O}^{\circ} = -180750 + 78.1T$$

$$\gamma_{Fe}^{\circ} = 19.5$$

第7讲 冶金溶液（三）

解法一：铜液中铁以纯固态铁为标准态，反应的标准自由能变化

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G_{FeO}^\ominus - \Delta_f G_{Cu_2O}^\ominus + 2\Delta_f G_{Cu}^\ominus - \Delta_{sol} G_{Fe}^\ominus$$

① $\because \text{Cu}$ 为单质, $\therefore \Delta_f G_{Cu}^\ominus = 0$

② $Fe_{(s)} = [Fe]_{Cu}$ 以纯固态铁为标准态 $\therefore \Delta_{sol} G_{Fe}^\ominus = 0$

③ Fe 在 Cu 中为稀溶液 $\therefore \gamma_{Fe} = \gamma_{Fe}^\ominus = 19.5$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G^\ominus &= \Delta_f G_{FeO}^\ominus - \Delta_f G_{Cu_2O}^\ominus \\ &= (-264430 + 64.6T) - (-180750 + 78.1T) \\ &= -83680 - 135.T \end{aligned}$$

第7讲 冶金溶液（三）

$$\because \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

令 $T=1473\text{K}$ ，得 $K^\ominus = 4.68 \times 10^3$

$$\because K^\ominus = \frac{1}{a_{[\text{Fe}]}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Fe}}^\ominus x_{\text{Fe}}^\ominus}$$

将 $K^\ominus \gamma_{\text{Fe}}$ 代入，得 $x_{\text{Fe}} = 1.1 \times 10^{-5}$

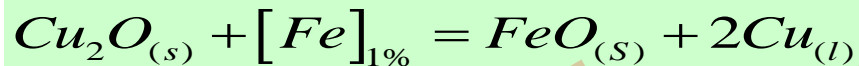
将 x_{Fe} 换算为质量百分数 $x_{\text{Fe}} = \frac{A_{r\text{Cu}}}{100 A_{r\text{Fe}}} \cdot [\% \text{Fe}]$

$$\therefore [\% \text{Fe}] = \frac{100 A_{r\text{Fe}}}{A_{r\text{Cu}}} \cdot x_{\text{Fe}} = \frac{100 \times 55.85}{63.4} \cdot 1.1 \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-3}$$

即为精炼除铁的限度。

第7讲 冶金溶液（三）

解法二：铜液中铁以1%溶液为标准态



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G_{FeO}^\ominus - \Delta_f G_{Cu_2O}^\ominus + 2\Delta_f G_{Cu}^\ominus - \Delta_{sol} G_{Fe}^\ominus$$

其中

$$2\Delta_f G_{Cu}^\ominus = 0$$

$$\Delta_{sol} G_{Fe}^\ominus = RT \ln \frac{A_{rCu}}{100 A_{rFe}} \cdot \gamma_{Fe}^\ominus$$

$$\therefore \Delta_r G^\ominus = \Delta_f G_{FeO}^\ominus - \Delta_f G_{Cu_2O}^\ominus - \Delta_{sol} G_{Fe}^\ominus$$

$$\begin{aligned} &= -83680 - 13.5T - RT \ln \frac{63.4}{100 \times 55.85} \times 19.4 \\ &= -RT \ln K^\ominus \end{aligned}$$

第7讲 冶金溶液（三）

将 $T=1473\text{K}$ 代入，得 $K^{\ominus} = 1.0 \times 10^3$

铁在铜中是稀溶液， $\therefore f_{H,Fe} = 1$

$$\text{由 } K^{\ominus} = \frac{1}{a_{[Fe]}} = \frac{1}{f_{Fe} [\% Fe]} = \frac{1}{[\% Fe]}$$

$$\therefore [\% Fe] = 1.0 \times 10^{-3}$$

两种计算结果完全一样。



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第8讲 冶金溶液（四）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第8讲 冶金溶液（四）

考点七:重点掌握计算多元系溶液中活度系数的Wagner模型

在等温、等压下，对Fe-2-3-...体系，认为多元系**组元2**的活度系数 f_2 取对数后是各组元的浓度[%2]，[%3],.....的函数，将其在浓度为零附近展开：

$$\lg f_2 = \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} [\%2] + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} [\%3] + \dots + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%n]} [\%n]$$

$$\text{令 } \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} = e_2^2 \quad \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} = e_2^3$$

... e_2^2 ... e_2^3 ... e_2^n 叫做组元2的“活度相互作用系数”。

$$\text{则 } \lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j]$$

第8讲 冶金溶液（四）

将 $\left(\frac{\partial \lg f_i^j}{\partial w[j]_{\%}}\right)_{w[i]; w[j] \rightarrow 0}$ 定义为 e_i^j

称为定浓度活度相互作用系数，以下简称活度相互作用系数。其物理意义为，当铁液中组元的浓度保持不变时， j 组元的质量分数每增加1%时，所引起组元活度系数对数值的改变。

第8讲 冶金溶液（四）

一般 $f_i = f_i^2 \cdot f_i^3 \cdots f_i^i \cdots f_i^n \cdots$

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n \lg f_i^j = \sum_{j=2}^n e_i^j [\% j]$$

$$\lg f_i^j = e_i^j [\% j]$$

当 M_i 与 M_j 相差不大时, $e_i^j = \frac{M_i}{M_j} e_j^i$

第8讲 冶金溶液（四）

例：2000K，含0.0105%Al的液态铁与氧化铝坩埚达平衡，



试计算熔体中残留氧含量。

已知：Fe—O二元系 $f_O^O = 1$

Fe—Al二元系 $f_{Al}^{Al} = 1$ $e_O^{Al} = -3.15$

解： $K^\ominus = a_{[Al]}^2 a_{[O]}^3 = f_{Al}^2 [\%Al]^2 f_O^3 [\%O]^3$

而 $f_O = f_O^O f_O^{Al}$ $f_{Al} = f_{Al}^{Al} f_{Al}^O$

$$\therefore \lg f_O = \lg f_O^O + \lg f_O^{Al} = \lg 1 + e_O^{Al} [\%Al]$$

第8讲 冶金溶液（四）

$$\lg f_{Al} = \lg f_{Al}^{Al} + \lg f_{Al}^O = 0 + e_{Al}^O [\%O] = \frac{A_{rAl}}{A_{rO}} \cdot e_O^{Al} [\%O]$$

对 K^\ominus 取对数

$$\begin{aligned}\lg K^\ominus &= 2\lg f_{Al}^O + 2\lg [\%Al] + 3\lg f_o + 3\lg [\%O] \\ &= 2 \frac{A_{rAl}}{A_{rO}} \cdot e_O^{Al} [\%O] + 2\lg [\%Al] + 3e_o^{Al} [\%Al] + 3\lg [\%O]\end{aligned}$$

将有关数据代入，整理得：

$$\lg [\%O] - 3.54 [\%O] + 2.48 = 0$$

解得： $[\%O] = 0.0034$

第8讲 冶金溶液（四）

【真题再现:2012冶金物理化学考研试题】

5) 试推导：在铁液中（等温、等压下），除铁元素之外的其他组元的浓度都趋于零时，组元以1%为标准态的活度系数的表达式（即Wagner模型）。

解析： $\lg f_2 = \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} [\%2] + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} [\%3] + \cdots + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%n]} [\%n]$

将 $\left(\frac{\partial \lg f_i^j}{\partial w[j]_{\%}} \right)_{w[i]; w[j] \rightarrow 0}$ 定义为 e_i^j $\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j]$

一般 $f_i = f_i^2 \cdot f_i^3 \cdots f_i^i \cdots f_i^n \cdots$

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n \lg f_i^j = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] \quad \lg f_i^j = e_i^j [\%j]$$

第8讲 冶金溶液（四）

【真题再现:2011冶金物理化学考研试题】

5) 试写出多元系铁溶液中组元i的相互作用系数的表达式。

解析：见上题。

$$\lg f_2 = \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} [\%2] + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} [\%3] + \cdots + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%n]} [\%n]$$

将 $\left(\frac{\partial \lg f_i^j}{\partial w[j]_{\%}} \right)_{w[i]; w[j] \rightarrow 0}$ 定义为 e_i^j $\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j]$

第8讲 冶金溶液（四）

考点八:重点掌握正规溶液的定义、性质

混合过程吉布斯自由能变化

1. 摩尔混合吉布斯自由能

$$\Delta_{mix} G_m$$

设 n_1 mol的纯组元1与 n_2 mol纯组元2混合，
混合前，体系总自由能为：

$$G^\emptyset = n_1 G_{1,m}^\emptyset + n_2 G_{2,m}^\emptyset$$

混合后，体系总自由能为： $G = n_1 G_{1,m} + n_2 G_{2,m}$

$$= n_1 (G_{1,m}^\emptyset + RT \ln a_1) + n_2 (G_{2,m}^\emptyset + RT \ln a_2)$$

第8讲 冶金溶液（四）

体系混合吉布斯自由能定义为：

$$\Delta_{mix} G = G - G^{\ominus} = RT(n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)$$

把实际溶液中体系的摩尔混合吉布斯自由能定义为

$$\Delta_{mix} G_{m,re} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$$

$$\Delta_{mix} G_{m,re}$$

第8讲 冶金溶液（四）

2. 过剩摩尔混合吉布斯自由能

$$\Delta_{mix} G_m^E$$

理想摩尔混和吉布斯自由能: $\Delta_{mix} G_{m,id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$

$\Delta_{mix} G_m^E$ 即为实际摩尔混合吉布斯自由能
与理想摩尔混和吉布斯自由能之差

$$\Delta_{mix} G_m^E = \Delta_{mix} G_{m,re} - \Delta_{mix} G_{m,id} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

定义: $\Delta_{mix} G_{1,m}^E = RT \ln \gamma_1$ 组元1的过剩偏摩尔混合吉布斯自由能

$\Delta_{mix} G_{2,m}^E = RT \ln \gamma_2$ 组元2的过剩偏摩尔混合吉布斯自由能

$$\therefore \Delta_{mix} G_m^E = x_1 \Delta_{mix} G_{1,m}^E + x_2 \Delta_{mix} G_{2,m}^E$$

$$\Delta_{mix} G_{i,m}^E = RT \ln \gamma_i$$

第8讲 冶金溶液（四）

3. 无热溶液与规则溶液

对于实际溶液，由于 γ_1 和 γ_2 分别不为1，所以 $\Delta_{mix} G_m^E \neq 0$

$$\text{而 } \Delta_{mix} G_m^E = \Delta_{mix} H_m^E - T \Delta_{mix} S_m^E$$

所以 $\Delta_{mix} G_m^E \neq 0$ 有两种可能

① $\Delta_{mix} H_m^E = 0$ 而 $\Delta_{mix} S_m^E \neq 0$ — 无热溶液

② $\Delta_{mix} H_m^E \neq 0$ 而 $\Delta_{mix} S_m^E = 0$ — 规则溶液
或正规溶液

第8讲 冶金溶液（四）

正规溶液的定义与性质：

1. 定义：过剩混合热（其实为混合热）不为零，混合熵与理想溶液的混合熵相同的溶液叫做正规溶液。

$$\because \Delta_{mix} H_{m,id} = 0$$

即

$$\Delta_{mix} H_{m,re} \neq \Delta_{mix} H_{m,id} = 0$$

考研重点！！

$$\Delta_{mix} S_{m,re} = \Delta_{mix} S_{m,id}$$

2. 摩尔混合吉布斯自由能

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G_{m,正规} &= RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \\ &= x_1 \Delta_{mix} G_{1,m} + x_2 \Delta_{mix} G_{2,m} \end{aligned}$$

第8讲 冶金溶液（四）

3. 摩尔混合熵:正规溶液的混合熵与理想溶液的混合熵相同.

$$\begin{aligned}\Delta_{mix} S_{m,正规} &= \Delta_{mix} S_{m,id} = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G_{m,id}}{\partial T} \right)_P \\ &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= x_1 \Delta_{mix} S_{1,m} + x_2 \Delta_{mix} S_{2,m}\end{aligned}$$

其中 $\Delta_{mix} S_{i,m} = -R \ln x_i$

(注: 实际溶液 $\Delta_{mix} S_{i,m} = -R \ln a_i$)

第8讲 冶金溶液（四）

4. 摩尔混合焓

$$\therefore \Delta_{mix} G_{m, \text{正规}} = \Delta_{mix} H_{m, \text{正规}} - T \Delta_{mix} S_{m, \text{正规}}$$

$$\therefore \Delta_{mix} H_{m, \text{正规}} = \Delta_{mix} G_{m, \text{正规}} + T \Delta_{mix} S_{m, \text{正规}}$$

$$= RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$= RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

$$= x_1 \Delta_{mix} H_{1, m} + x_2 \Delta_{mix} H_{2, m}$$

$$\Delta_{mix} H_{i, m} = RT \ln \gamma_i$$

第8讲 冶金溶液（四）

5. 过剩函数

1) 过剩偏摩尔混合吉布斯自由能 $\Delta_{mix} G_{i,m}^E$

$$\begin{aligned}\Delta_{mix} G_{i,m}^E &= \Delta_{mix} H_{i,m}^E = \Delta_{mix} H_{i,m,re} - \Delta_{mix} H_{i,m,id} \\ &= \Delta_{mix} H_{i,m,re} = RT \ln \gamma_i\end{aligned}$$

2) 过剩混合自由能 $\Delta_{mix} G_m^E$

$$\therefore \Delta_{mix} S_m^E = 0$$

$$\therefore \Delta_{mix} G_m^E = \Delta_{mix} H_m^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

第8讲 冶金溶液（四）

正规溶液的其它性质

1) $\Delta_{mix} G_m^E$ 与 $RT \ln \gamma_i$ 不随温度变化

$$\therefore \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G_m^E}{\partial T} \right)_P = -\Delta_{mix} S_m^E = 0$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mix} G_{i,m}^E}{\partial T} \right)_P = -\Delta_{mix} S_{i,m}^E = 0$$

$\therefore \Delta_{mix} G_m^E$ 与 $\Delta_{mix} G_{i,m}^E$ 均与温度无关

$$\text{又 } \Delta_{mix} G_{i,m}^E = RT \ln \gamma_i$$

$\therefore RT \ln \gamma_i$ 亦与温度无关，是一常数。或 $\ln \gamma_i$ 与 T 成反比。

第8讲 冶金溶液（四）

2) $\Delta_{mix}H_m^E$ 与 $\Delta_{mix}H_{i,m}^E$ 与温度无关

$$\because \Delta_{mix}H_m^E = \Delta_{mix}G_m^E \quad \Delta_{mix}H_{i,m}^E = \Delta_{mix}G_{i,m}^E$$

$\therefore \Delta_{mix}H_m^E$ 与 $\Delta_{mix}H_{i,m}^E$ 皆与温度无关

（注：若从实验测得其一温度下 γ_i 的值或 $\Delta_{mix}H_{i,m}$ 值，即可知道其它温度下的 γ_i 的值或 $\Delta_{mix}H_{i,m}$

第8讲 冶金溶液（四）

3) 二元正规溶液的 α 值不随浓度变化

对实际溶液，为计算组元活度，引入一个 α 函数

定义：
$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2}$$

最重要的性质！！

对二元系，
$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2}, \text{ 或 } \alpha_2 = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2},$$

$$\ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2$$

对正规溶液 $\alpha_1 = \alpha_2$

$$\therefore \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha x_1^2$$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第9讲 冶金溶液（五）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第9讲 冶金溶液（五）

考点八: **重点掌握** 正规溶液的定义、性质（计算）

二元正规溶液的 α 值不随浓度变化

对实际溶液，为计算组元活度，引入一个 α 函数

定义:
$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2}$$

最重要的性质！！

对二元系,
$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2}, \text{ 或 } \alpha_2 = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2},$$

第9讲 冶金溶液（五）

$Au - Ag$ 为正规溶液, $x_{Ag} = 0.7$, 在 $T=1350K$ 时,

$$\Delta_{mix} G_{Ag,m} = -5188 J/mol \quad \text{求该溶液的过剩摩尔混合自由能 } \Delta_{mix} G_m^E$$

解:

第9讲 冶金溶液（五）

【真题再现:2009、2012冶金物理化学考研试题】

6) 试推导正规溶液的过剩摩尔自由能 $\Delta_{mix} H_m^E$ 、 $\Delta_{mix} G_m^E$
过剩摩尔熵 $\Delta_{mix} S_m^E$ 和过剩摩尔焓

第9讲 冶金溶液（五）

【真题再现：2010、2011冶金物理化学考研试题】

写出规则溶液的定义式。

解析：定义：过剩混合热（其实为混合热）不为零，混合熵与理想溶液的混合熵相同的溶液叫做正规溶液。

第9讲 冶金溶液（五）

【题型预测】

若铁钒溶液与固态VO平衡，其平衡氧分压为 $6.7 \times 10^{-6} \text{Pa}$ ，试计算以下不同标准态时铁液中钒的活度。

- (1) 纯固态钒为标准态
- (2) 纯液态钒为标准态
- (3) 亨利标准态
- (4) $w[\%i]=1\%$ 溶液标准态

已知 $V(s)=[V]$ $\Delta_{\text{sol}} G_{V(s)}^{\theta} = (-15480 - 45.6 T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$2 V(s) + O_2(g) = 2 VO(s)$

$\Delta_r G^{\theta} = (-861490 + 150.2 T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

钒的熔点为 2188K ，标准熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_v^{\theta} = 17573 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$M_{\text{Fe}} = 55.85 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_v = 50.94 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

第9讲 冶金溶液（五）

【题型预测】

溶于铁液中的钒与气相中氮的反应为 $[V] + \frac{1}{2} N_2 (g) = VN (s)$

在 1600°C 及 $p_{N_2}=1 p^{\theta}$ 下，铁液中平衡的钒含量为 $w[V]=32.4\%$ 。已知 $\gamma_V^0=0.18$ 且设 Fe-V 为二元正规溶液。试分别求上述反应在两种标准态（纯固态钒及 1% 溶液）下的 $\Delta_r G_{1873K}^{\theta}$ 。

解：



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第10讲 冶金溶液(六)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第10讲 冶金溶液（六）

考点九：重点掌握掌握熔渣的化学特性
炉渣的来源

- （1）矿石或精矿石中的脉石。这类炉渣通常称为冶炼渣或还原渣。
- （2）粗金属在精炼过程中形成的氧化物。这类炉渣称为精炼渣或氧化渣。
- （3）被熔融的金属及炉渣侵蚀冲刷而掉下的炉衬。
- （4）冶炼过程中加入的熔剂。

第10讲 冶金溶液（六）

冶金熔渣

冶金过程中形成的以氧化物为主要成分的熔体，称为冶金炉渣，主要有以下四类：

1. 还原渣

以矿石或精矿为原料，焦炭为燃料和还原剂，配加溶剂（ CaO ）进行还原，得到粗金属的同时，形成的渣，叫高炉渣或称还原渣。

2. 氧化渣

在炼钢过程中，给粗金属（一般为生铁）中吹氧和加入溶剂，在得到所需品质的钢的同时形成的渣叫氧化渣。

第10讲 冶金溶液（六）

3. 富集渣

将精矿中某些有用的成分通过物理化学方法富集于炉渣中，便于下道工序将它们回收利用的渣叫富集渣。

4. 合成渣

根据冶金过程的不同目的，配制的所需成分的渣为合成渣。

第10讲 冶金溶液（六）

炉渣的有益作用

炉渣在冶炼过程中主要起分离杂质，富集有用金属及完成氧化精炼等作用。

- （1）炉渣可以容纳炉料中全部脉石及大部分杂质。
- （2）覆盖在金属表面的炉渣可以保护金属熔体不被氧化性气氛氧化。

第10讲 冶金溶液（六）

炉渣的有益作用

（3）在某些冶炼炉，如电渣重熔炉中，炉渣作为发热体为冶炼或精炼提供所需热源。

（4）在某些冶金过程中，炉渣是冶炼的主要产品。如在含Cu、Pb、As及其它金属杂质较多的Sn矿中，首先是使90%以上的Sn造渣，炼出含杂质较少的Sn渣。然后再从含Sn渣中提炼出粗Sn。

（5）炉渣作为固体废弃物本身还有很多用途。

第10讲 冶金溶液（六）

炉渣的不利作用

- （1）炉渣可以侵蚀和冲刷炉衬。
- （2）炉渣可带走大量的热。
- （3）炉渣可带走一些有用金属，降低金属的回收率。如炼钢炉渣中含有20%~30%的 FeO 及 Fe_2O_3 以及少量的V、Ti等有用金属。

第10讲 冶金溶液（六）

对冶金炉渣的要求

炉渣的性质对保证冶炼过程的顺利进行及保证金属产品的质量起十分重要的作用。

在冶炼过程中，应根据不同的冶炼目的选用不同成分的炉渣。

为了在冶炼过程中，充分利用炉渣的有利作用而尽量抑制其不利作用，应保证炉渣具有所需要的一些物理性质。

第10讲 冶金溶液（六）

熔渣的化学性质（重点掌握）

1 碱度

1. 将熔渣中的氧化物分为三类：

1) 碱性氧化物：

2) 酸性氧化物：

3) 两性氧化物：

第10讲 冶金溶液（六）

CaO是硅酸盐渣系中碱性最强的氧化物，

SiO₂是最强的酸性氧化物。

因此CaO是最易献出 O²⁻的氧化物，

而SiO₂ 是最易吸收O²⁻ 的氧化物。

第10讲 冶金溶液（六）

2. 碱度的三种定义

(1) 过剩碱

根据分子理论，假设炉渣中有 $2R\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ， $4R\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $R\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ， $3R\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等复杂化合物存在。炉渣中碱性氧化物的浓度就要降低。

实际的碱性氧化物数量：

n_B 叫超额碱或过剩碱，单位：mol或摩尔分数。

第10讲 冶金溶液（六）

注：在炼钢过程中，脱S、P所用的炉渣实际是应用渣中自由的碱性氧化物，亦是用超额碱 n_B ，如果酸性氧化物增多时，由于复杂化合物 $2R_2O \cdot SiO_2$ ， $4R_2O \cdot Fe_2O_3$ ， $R_2O \cdot P_2O_5$ ， $3R_2O \cdot Al_2O_3$ 的形成，会消耗掉大量的碱性氧化物，使实际有用的自由的碱性氧化物（即过剩碱）降低，所以用超额碱来衡量炉渣的脱S、P能力是很科学的。

第10讲 冶金溶液（六）

（2）碱度

用过剩碱表示炉渣的酸碱性虽然很科学，但在工程中有时很不方便。工程人员通常用以下比值，即碱性氧化物含量与酸性氧化物含量的比值定义的碱度来表示炉渣的酸碱性。常用以下表示法：

第10讲 冶金溶液（六）

（3）光学碱度

在频率为 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 的光谱线中测定氧化物的氧释放电子的能力与CaO中的氧释放电子的能力之比, 称为该氧化物的理论光学碱度 (Optical Basicity) .

第10讲 冶金溶液（六）

炉渣的光学碱度

由多种氧化物或其它化合物组成的炉渣，其碱度则和渣中的 $a_{O^{2-}}$ 有关。在这种情况下， $a_{O^{2-}}$ 应由渣中各化合物施放电子能力的总和来表示炉渣的光学碱度。即可用下式计算炉渣的光学碱度：

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n N_i \Lambda_i$$

其中， N_i 为氧化物 i 中阳离子的当量分数， Λ_i 为组元的光学碱度

$$N_i = \frac{m_i x_i}{\sum m_i x_i}$$

第10讲 冶金溶液（六）

题型预测

例题 2-10 试计算成分为 $w(\text{CaO}) = 44.05\%$ ， $w(\text{SiO}_2) = 48.95\%$ ， $w(\text{MgO}) = 2.0\%$ ， $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.0\%$ 的炉渣的光学碱度。

解：首先应计算渣中各氧化物的摩尔分数 x_i



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第11讲 冶金溶液（七）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第11讲 冶金溶液（七）

【真题再现：2008年冶金物理化学考研试题】

简述熔渣 CaO-SiO_2 的光学碱度表达式。

考试点
www.kaoshidian.com

第11讲 冶金溶液（七）

熔渣的氧化还原性

定义 $\Sigma\%FeO$ 表示渣的氧化性。认为渣中只有 FeO 提供的氧才能进入钢液，对钢液中的元素进行氧化。渣中 Fe_2O_3 和 FeO 的量是不断变化的，所以讨论渣的氧化性，有必要将 Fe_2O_3 也折算成 FeO ，就有两种算法：

（1）全氧法



即1kg的 Fe_2O_3 可以折合1.35kg的 FeO

第11讲 冶金溶液（七）

（2）全铁法



即1kg的 Fe_2O_3 可以折合0.9kg的FeO

第11讲 冶金溶液（七）

【真题再现：2002冶金物理化学考研试题】

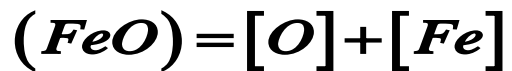
4) 如何将 Fe_2O_3 折算成 FeO ?

解析：



第11讲 冶金溶液（七）

决定熔渣的氧化还原反应(重点掌握)



$$K^{\phi} = \frac{[\%O]}{a_{FeO}}$$

或 $L_o = \frac{[\%O]}{a_{FeO}}$

氧在熔渣-金属
液间的分配常数

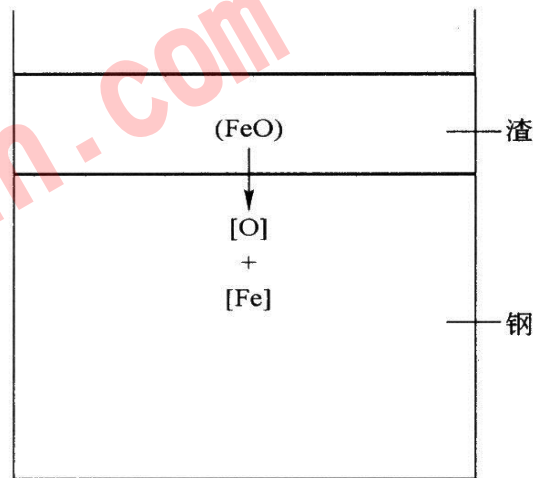


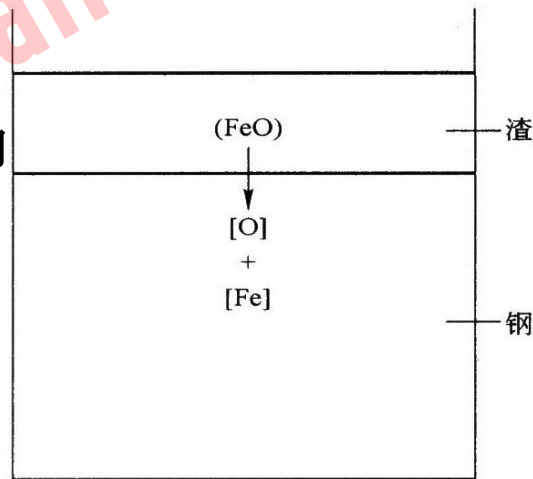
图 1-3-4 FeO 向钢液中传递氧的过程

第11讲 冶金溶液（七）

令 $L'_0 = \frac{[\%O]}{a_{FeO}}$ — 代表实际熔渣中的值。

当 $L'_0 > L_0$ 时，反应逆向进行，钢液中的氧向熔渣传递。

当 $L'_0 < L_0$ 时，反应正向进行，熔渣中的氧向钢液传递。



第11讲 冶金溶液（七）

【真题再现：2007年冶金物理化学考研试题】

6) 用热力学原理简要描述熔渣的氧化还原能力。

解析：

05年（4）题与之类似

第11讲 冶金溶液（七）

考点十：重点掌握熔渣的两种结构理论模型，用模型计算熔渣体系中碱性组元的活度

1. 分子模型假设：

（1）熔渣是由各种电中性的简单氧化物分子 FeO ， CaO ， MgO ， Al_2O_3 ， SiO_2 和 P_2O_5 及它们之间形成的复杂氧化物分子等组成的理想溶液；

第11讲 冶金溶液（七）

（2）简单氧化物分子与复杂氧化物分子之间存在着化学平衡，平衡时的简单氧化物的摩尔分数叫该氧化物的活度。以简单氧化物存在的氧化物叫自由氧化物；以复杂氧化物存在的氧化物叫结合氧化物。

第11讲 冶金溶液（七）

在假定炉渣是理想溶液时，自由氧化物的浓度就等于其活度。自由氧化物的浓度等于化学分析所测定的氧化物总浓度与该氧化物结合浓度之差，即

$$n_{i(\text{自})} = n_{i(\text{总})} - n_{i(\text{结})}$$

第11讲 冶金溶液（七）

（3）炉渣中只有自由氧化物才能参与金属液间的反应。已经结合为复杂化合物的氧化物不再参与反应。

炉渣和金属液间的化学反应常用物质的分子式表出，它能简单、直观地说明炉渣组成对反应平衡移动的作用。

第11讲 冶金溶液（七）

题型预测

例：熔渣组成为 15% FeO 40% CaO 10% MnO 10% MgO 20% SiO_2 5% P_2O_5
在1600℃，计算熔渣中 FeO 的活度。实验测得与此渣平衡的钢液中
 $[\%O] = 0.075$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第12讲 冶金溶液（八）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第12讲 冶金溶液（八）

完全离子理论模型

离子结构理论是Herasymenko在1938年首先提出的。离子结构理论认为，熔渣是由简单阳离子和复杂络阴离子组成。阳离子和阴离子所带电荷相等，熔渣总体不带电。离子结构理论认为的离子种类有：

第12讲 冶金溶液（八）

完全离子溶液模型要点

完全离子溶液模型是焦姆金在1946年提出的

- （1）熔渣完全由离子构成，且正、负离子电荷总数相等，熔渣总体不带电；
- （2）离子周围均与异号离子相邻，等电荷的同号离子与周围异号离子的作用等价，因此它们在熔渣中的分布完全是统计无序状态；
- （3）完全离子溶液形成时其混合焓为零。阳离子与阳离子、阴离子与阴离子分别形成理想溶液；
- （4）碱性氧化物以简单阳离子存在，酸性氧化物以复杂阴离子存在。

第12讲 冶金溶液（八）

完全离子溶液 = 理想阳离子溶液+理想阴离子溶液

www.kaoshidian.com

第12讲 冶金溶液（八）

2. 焦姆金完全离子溶液模型计算炉渣组分活度公式

对于熔渣中的氧化物（MO）有 $x_{M^{2+}} = \frac{n_{M^{2+}}}{\sum n^{+}}$ $x_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{\sum n^{-}}$

根据完全离子溶液模型可推导出（MO）的活度为

第12讲 冶金溶液（八）

熔渣的组成氧化物的电离情况如下：



第12讲 冶金溶液（八）

【题型预测】

熔渣的组成为12.3%FeO、8.84%MnO、42.68%CaO、14.97%MgO、19.34%SiO₂、2.15%P₂O₅。试用完全离子溶液模型计算FeO、CaO、MnO的活度及活度系数。在1873K测得与此渣平衡的钢液中[O]=0.058%。试确定计算FeO活度的正确性。

第12讲 冶金溶液（八）

可见，Temkin模型计算的FeO活度与实验数据计算的比较，差别很大，模型计算偏低，原因是此时熔渣中SiO₂含量很高，渣中复合阴离子不仅有SiO₄(4-), 还有更高聚合的SiO₇(6-)等等，但其量确定比较困难。因此引入修正式，如下：当熔渣%SiO₂>11时，对以上模型计算的 $a(\text{FeO})$ 、 $a(\text{FeS})$ 要引入活度系数进行修正

第12讲 冶金溶液（八）

$$\lg r_{Fe^{2+}} r_{O^{2-}} = 1.53 \sum x_{SiO_4^{4-}} - 0.17$$

$$\lg r_{Fe^{2+}} r_{S^{2-}} = 1.53 \sum x_{SiO_4^{4-}} - 0.17$$

注： $\sum x_{SiO_4^{4-}}$ —所有复合阴离子分数之和。

第12讲 冶金溶液（八）

【真题重现:2012年冶金物理化学考研真题】

简述熔渣完全离子结构理论模型的假设条件。

解析：

第12讲 冶金溶液（八）

【真题重现:09、10、11、13年冶金物理化学考研真题】

简述熔渣完全分子结构理论模型。

解析：



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第13讲 冶金溶液（九）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第13讲 冶金溶液（九）

考点十一：重点掌握两个不同条件下硫容量的概念

炉渣对有害气体杂质的吸收能力称为渣容量。例如， S_2 、 P_2 、 N_2 、 H_2 及 H_2O 气等，均能在渣中溶解，并保留在渣中。渣容量定义是建立在渣-气平衡的热力学基础上的，最早是由芬恰姆（C. J. B. Fincham）和瑞恰森（F. D. Richardson）分析渣气两相的硫分配比而建立的。

第13讲 冶金溶液（九）

1 硫化物容量

硫化物容量: 气相中氧分压低于0.1Pa的条件下, 此时硫以硫化物形式存在于渣中。



反应的平衡常数为

$$K^\theta = \frac{a(\text{S}^{2-})}{a(\text{O}^{2-})} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2} / p^\theta}{p_{\text{S}_2} / p^\theta} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma(\text{S}^{2-}) \cdot x(\text{S}^{2-})}{a(\text{O}^{2-})} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

第13讲 冶金溶液（九）

若 Σn 为渣中所有组元物质的量，则有

考试点
www.kaoshidian.com

第13讲 冶金溶液（九）

硫化物容量 C_s 是渣中硫的质量分数与脱硫反应中氧分压和硫分压平衡的关系式，它能表示出熔渣容纳或吸收硫化物的能力。

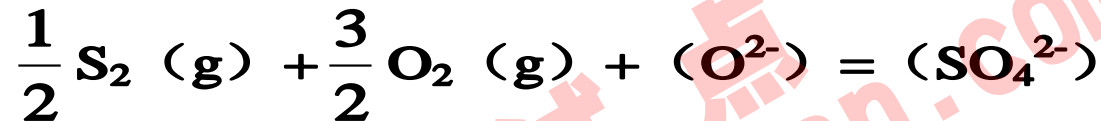
在一定温度下，硫化物容量随渣中氧离子的活度 $a_{(O^{2-})}$ ，即熔渣的碱度增加及渣中硫离子活度系数 $r_{(S^{2-})}$ 的减小（或硫在渣中浓度的增大）而增大。

硫化物容量与炉渣组成，特别是炉渣碱度有很大的关系。

第13讲 冶金溶液（九）

2. 硫酸盐容量

当体系的氧分压大于**0.1Pa**时，渣中硫以硫酸盐形式存在，其反应为



定义硫酸盐容量为：

$$C_s = \frac{w(\text{S})\%}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{p_{\text{S}_2}}{p^\theta}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

第13讲 冶金溶液（九）

由此得到两个参数： C_S 称为熔渣的硫化物容量

（**Sulphide capacity**）；

C_{SO_4} 称为硫酸盐容量

（**Sulphate capacity**），它们分别表示熔渣在不同氧分压下溶解的能力，统称硫容量。

第13讲 冶金溶液（九）

硫化物容量取决于渣-气间反应平衡，它表示熔渣的脱硫能力。可以用来估算熔渣组成尤其是碱度对脱硫的影响。直接计算熔渣-金属液间硫的分配比。

考试点
www.kaoshidian.com

第13讲 冶金溶液（九）

硫的分配比与硫化物容量之间的关系为：

$$\frac{w(S)\%}{w[S]\%} = C_s \cdot \frac{f_s}{a_{[O]}} \cdot \frac{K_O^\theta}{K_S^\theta}$$

利用下列两种反应式可以导出由硫化物容量求硫分配比的公式。

第13讲 冶金溶液（九）

$$\frac{K_S^\theta}{K_C^\theta} = \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot w[S]_{\%} \cdot \left(\frac{f_S \cdot a_C}{p_{CO} / p^\theta} \right) = C_S \cdot \frac{w[S]_{\%}}{w(S)_{\%}} \cdot \left(\frac{f_S \cdot a_C}{p_{CO} / p^\theta} \right)$$

硫的分配比与硫化物容量之间的关系为：

对于一定的高炉操作，由于已知 C_S 与炉渣碱度的关系，可根据上式计算高炉在该操作条件下的硫分配比。

第13讲 冶金溶液（九）

真题重现：02、09、11冶金物理化学考研真题

试写出硫容量的一种表达式。

考试点
www.kaoshidian.com

第13讲 冶金溶液（九）

【本章小结】

3. 冶金溶液

3.1 铁溶液

- 1) 两个基本定律：两个定律的联系及区别分析。（重点掌握）
- 2) 不同标准态活度及活度系数之间的相互转换：活度的定义；（重点掌握）
- 3) 标准溶解自由能（重点掌握）
- 4) 瓦格纳模型（重点掌握）

3.2 二元正规溶液：

混合自由能、过剩自由能；正规溶液的定义、性质。（重点掌握）

3.3 冶金炉渣

- 1) 炉渣的性质：碱度；氧化还原性。（重点掌握）
- 2) 炉渣结构理论：分子理论；完全离子理论。（重点掌握）
- 3) 硫容量（重点掌握）

第13讲 冶金溶液（九）

真题重现：2002冶金物理化学期末真题

炼钢炉渣组成如下（质量百分数）：

组元	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
浓度	31.52	4.36	8.14	1.71	40.25	8.78	5.24
Mr	56.1	40.3	60.0	70.9	71.9	159.8	151.0

试用分子理论计算1600℃时，炉渣中FeO的活度。

假定炉渣中存在的自由氧化物为：CaO、FeO、MgO、MnO

复合氧化物为：4CaO·SiO₂、CaO·Fe₂O₃、FeO·Cr₂O₃



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第14讲 热力学计算常考题型（一）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第14讲 热力学计算常考题型（一）

常考题型一

实验测得Fe-C熔体中碳的活度 a_c (以纯石墨为标准态)与温度T及浓度 X_c 的关系如下

$$\lg a_c = \lg((X_c/(1-2X_c)) + (1180/T) - 0.87 + (0.72 + (3400/T))(X_c/(1-X_c)))$$

- (1)求 $\lg \gamma_c$ 与温度T及浓度 X_c 的关系式;
- (2)求 $\lg \gamma_c^0$ 与温度T的关系式及1600℃时的 γ_c^0 ;
- (3)求反应C（石墨）=[C]_{1%}的 $\Delta_{\text{sol}}G$ 与温度T的二项式关系表达式;
- (4)当1600℃铁液含碳量为 $w[C]=0.24\%$ 时，碳的活度（以 $w[C]=1\%$ 溶液为标准态）是多少？

第14讲 热力学计算常考题型（一）

常考题型二

Fe-Si溶液与纯固态 SiO_2 平衡，平衡氧分压 $P_{\text{O}_2}=8.26 \times 10^{-9} \text{Pa}$ 。试求 1600°C 时[Si]在以下不同标准态时的活度：

（1）纯固态硅；（2）纯液态硅；（3）亨利标准态；（4） $w[\text{Si}]=1\%$ 溶液标准态。

已知 $\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)} \quad \Delta_f G^\ominus = (-902070 + 173.61T) \text{ J/mol}$

$T_{f, \text{Si}}^* = 1410^\circ\text{C}$, $\Delta_{fus} H_{\text{Si}}^\ominus = 50626 \text{ J/mol}$, $r_{\text{Si}}^\ominus = 0.00116$, $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ kg/mol}$, $M_{\text{Si}} = 28.09 \text{ kg/mol}$

第14讲 热力学计算常考题型（一）

解： (1)以纯固态硅为标准态

考试点
www.kaoshidian.com

第14讲 热力学计算常考题型（一）

(2) 以纯液态硅为标准态

考试点
www.kaoshidian.com

第14讲 热力学计算常考题型（一）

(3) 亨利标准态

(4) 以 $w[\text{Si}]_{\%}=1$ 为标准态

考试点
www.kaoshidian.com

第14讲 热力学计算常考题型（一）

常考题型三

在500℃的铅液中加入锌提银，其反应为： $2[\text{Ag}]+3[\text{Zn}]=\text{Ag}_2\text{Zn}_{3(\text{s})}$

当铅液中Ag与Zn均以纯物质为标准态时，

500℃下，上述反应的 $\Delta_r G^\ominus = -128 \text{ kJ/mol}$ 。

已知铅液中锌及银均服从亨利定律， $r_{\text{Zn}}^\ominus = 11$, $r_{\text{Ag}}^\ominus = 2.3$ 。

加锌后锌含量为 $w[\text{Zn}] = 0.32\%$ 。

$M_{\text{Pb}} = 207.2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $M_{\text{Zn}} = 65.38 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $M_{\text{Ag}} = 107.87 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$,

试计算残留在铅中的银含量 $w[\text{Ag}]$ 。



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第15讲 热力学计算常考题型（二）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第15讲 热力学计算常考题型（二）

常考题型四

根据铝在铁、银间的分配平衡试验，得到Fe-Al合金（ $0 < x_{\text{Al}} < 0.25$ ）中铝的活度系数在 1600°C 时 $\ln r_{\text{Al}} = 1.20x_{\text{Al}} - 0.65$ ，求铁的摩尔分数 $x_{\text{Fe}} = 0.85$ 的合金中在 1600°C 时铁的活度。

第15讲 热力学计算常考题型（二）

常考题型五

已知炼钢炉渣组成如下：

组元	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
w (i)	27.60%	17.50%	7.90%	9.80%	29.30%	5.20%	2.70%

应用分子理论计算1600℃时炉渣中（CaO）和（FeO）的活度

假设渣中复杂氧化物为

4CaO·2SiO₂、CaO·Fe₂O₃、4CaO·P₂O₅、

简单氧化物为 CaO、MgO、MnO、FeO

第15讲 热力学计算常考题型（二）

常考题型六

设Fe-Al液态合金为正规溶液，合金中铝的过剩摩尔混合吉布斯自由能在1600℃时可用下式表示：

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{Al, m}}^E = -53974 + 93094x_{\text{Al}} \quad (\text{J/mol})$$

纯液态铁的蒸汽压与温度的关系如下式表示：

$$\lg\left(\frac{p^*}{p^\ominus}\right) = -\frac{20150}{T} - 1.27 \lg T + 13.98 - \lg 760$$

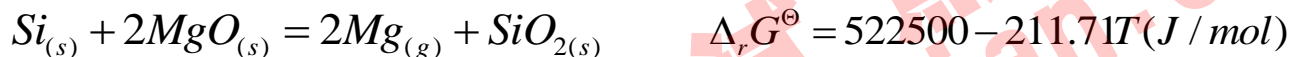
试求1600℃时铁的摩尔分数 $x_{\text{Fe}}=0.6$ 的合金中铁的蒸汽压。

第15讲 热力学计算常考题型（二）

常考题型七

生产中用硅热法还原氧化镁来制取金属镁。

试问（1）在标准状态下，下面反应的还原温度为多少



（2）当加入添加剂CaO后，还原温度下降到多少



（3）在加入CaO的基础上，若想使还原温度继续下降到1473K，应采取什么措施？



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第16讲 热力学状态图(一)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第16讲 热力学状态图(一)

热力学参数状态图

1. 埃林汉姆 (Ellingham) 图及其应用
2. 相图分析方法及基本规则

考试点
www.kaoshidian.com

第16讲 热力学状态图(一)

热力学参数状态图

1. Ellingham图

氧势图的形成原理；氧势图的热力学特征；（重点掌握）

2. 相图分析方法及基本规则

1) 相图基本定律（重点掌握）

2) 三元系相图的构成（重点掌握）

3) 三元系浓度三角形性质：杠杆规则与重心规则；（重点掌握）

4) 三元系相图分析： 图的构成；平面投影图；结晶过程；分析相图中三个特殊点 M_1 、 M_2 及 M_3 的冷却过程。（重点掌握）

3. 三元系相图的应用：分析，及 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_2$ 相图。（了解）

第16讲 热力学状态图(一)

考点一、重点掌握 Ellingham 图的热力学特征

1. 氧势图的形成原理;
2. 氧势图的热力学特征; (特殊的线; 直线斜率; 直线位置)

第16讲 热力学状态图(一)

1 埃林汉姆 (Ellingham) 图及其应用

1 氧势图的形成原理

埃林汉将氧化物的标准生成吉布斯自由能数值折合成元素与1mol氧气反应的标准吉布斯自由能变化即，将反应：

把上式的 $\Delta_r G^\theta$ 与温度 T 的二项式关系绘制成图。该图又称为氧势图，或称为埃林汉姆图。

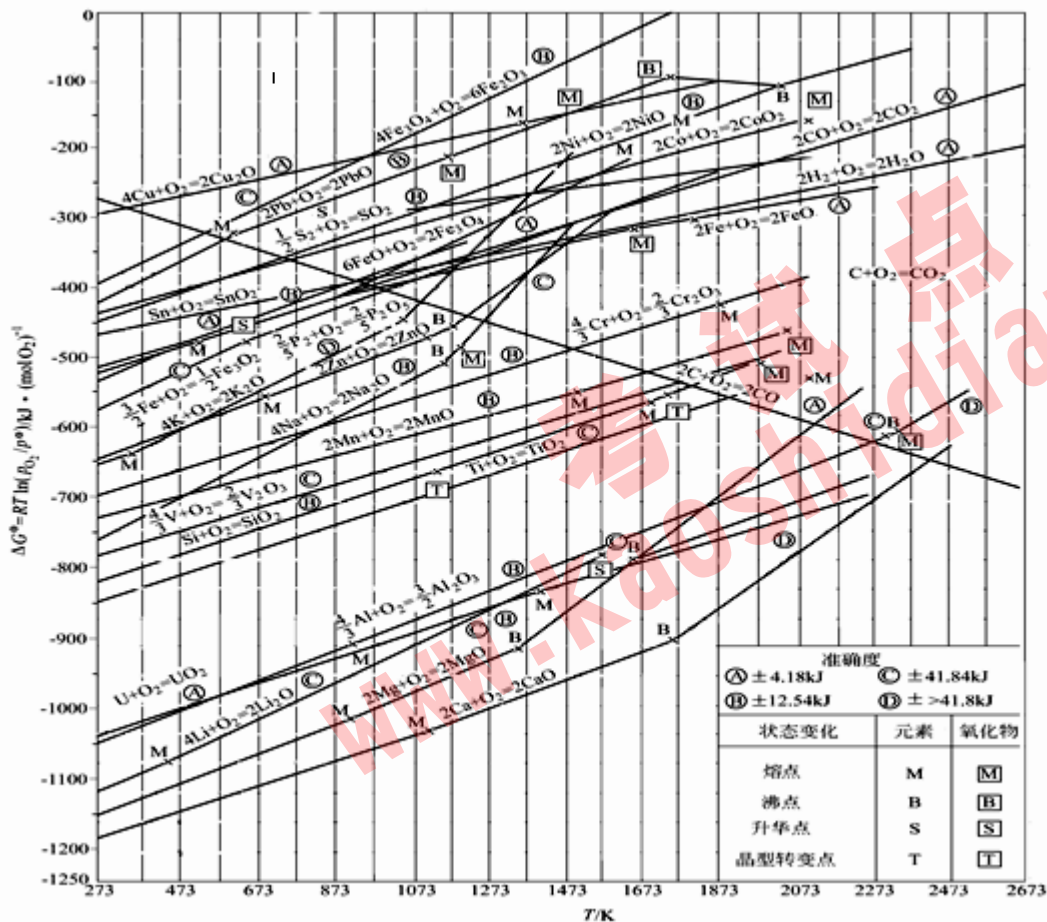
第16讲 热力学状态图(一)

注：1) 关于 $\Delta_f G^\ominus$ 与 $\Delta_r G^\ominus$

要注意标准生成自由能（最稳定的单质生成1mol的化合物）与该反应标准自由能的关系

2) Ellingham图不仅是氧化反应的标准自由能 $\Delta_r G^\ominus$ 与T的关系图，也是反应平衡的氧分压 P_{O_2} 与温度的关系图。

第16讲 热力学状态图(一)



第16讲 热力学状态图(一)

氧势图的热力学特征——“斜率”与“位置”

关于斜率

热力学数据中化合物的标准生成自由能都以如下形式列出：

因此化学反应自由能变化最常见的形式如下：

第16讲 热力学状态图(一)

直线的斜率??

- (1) 斜率是反应的熵变的负值
- (2) 转折点一定是在该温度有反应物或产物的相变
- (3) C_0 的特殊斜率具有重要的意义

第16讲 热力学状态图(一)

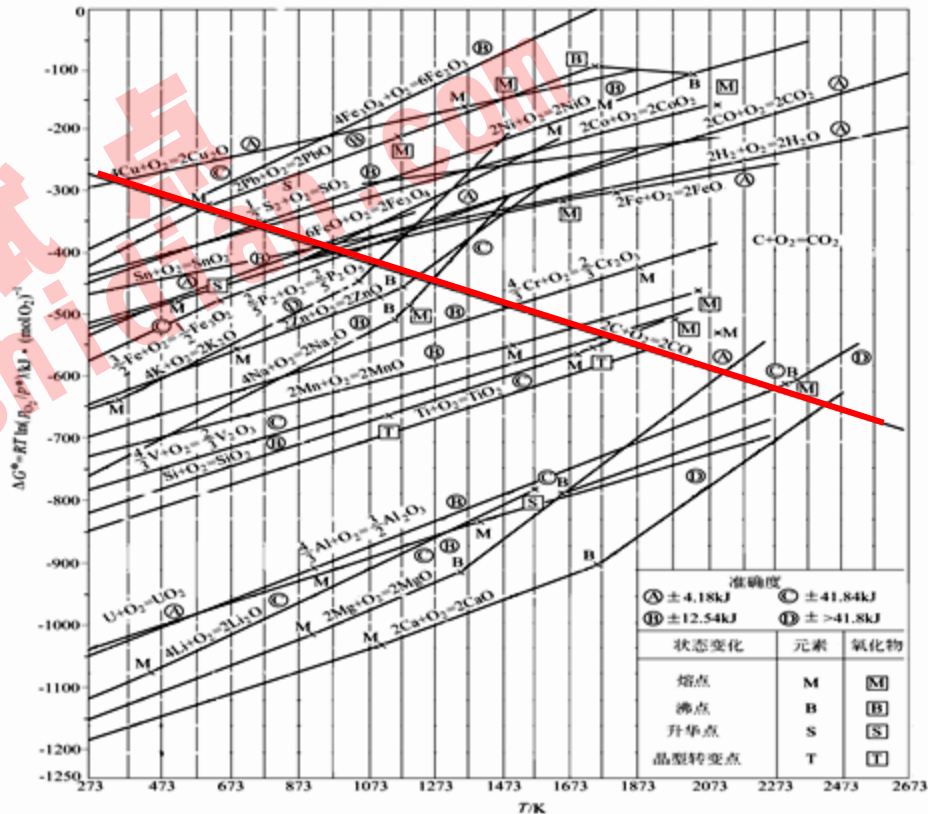
热力学公理

- 处于相同体系中的凝聚态（固，液）的熵值远小于气态熵值。即

第16讲 热力学状态图(一)

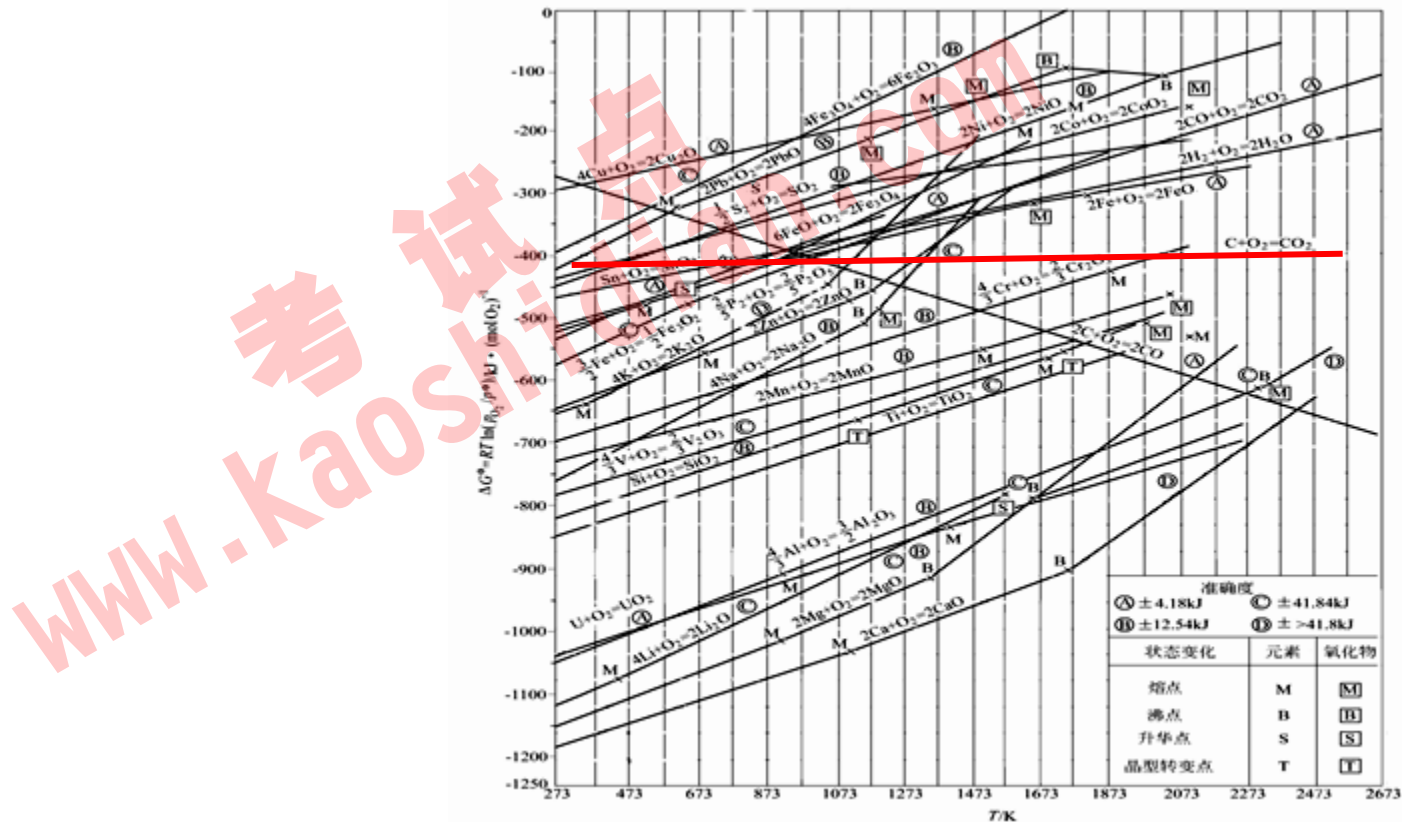
易考点：几个典型的曲线的斜率

1) 曲线的斜率小于零反应，如



第16讲 热力学状态图(一)

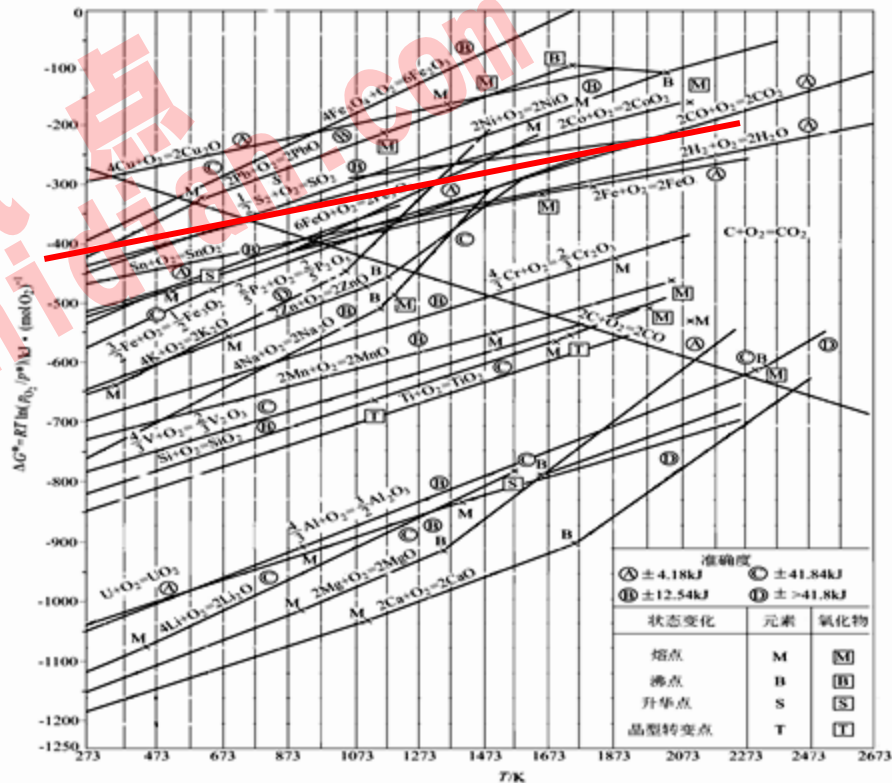
易考点：曲线的斜率等于零



第16讲 热力学状态图(一)

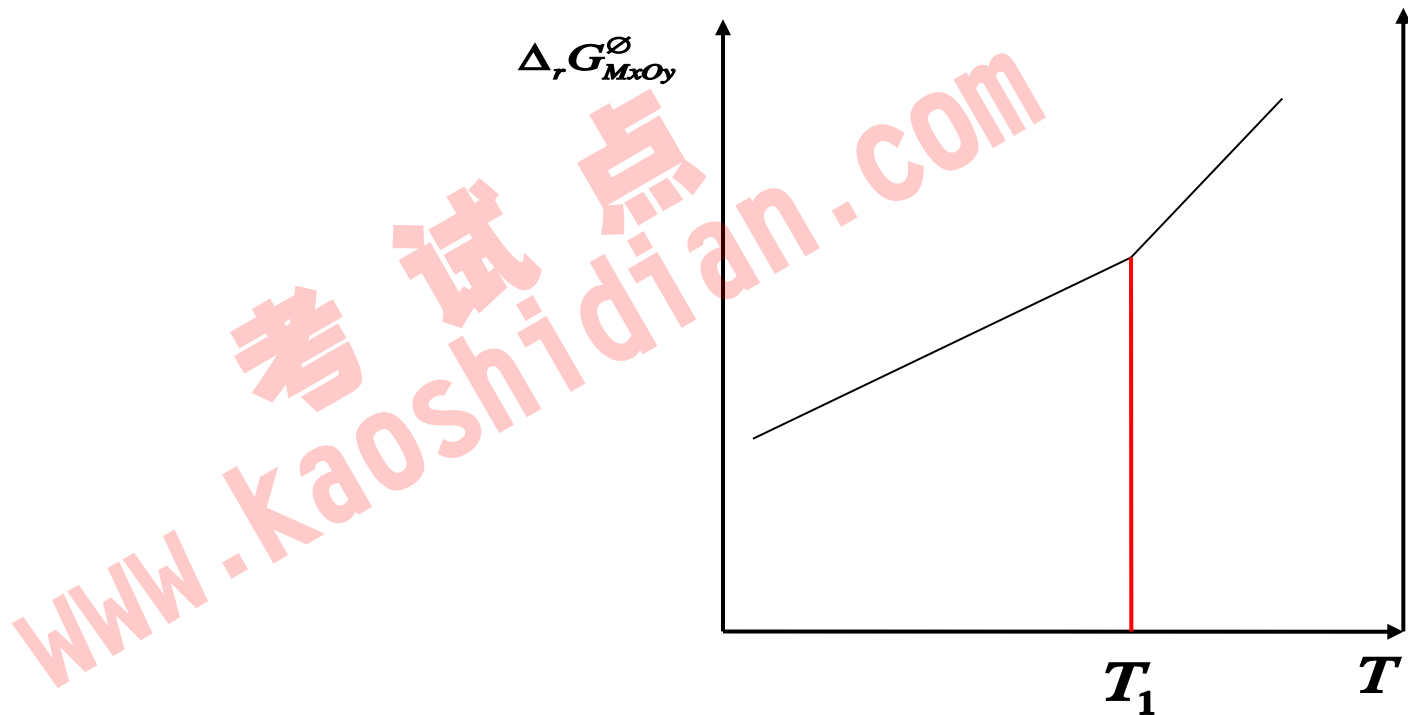
kaoshidian.com

易考点：曲线的斜率大于零



第16讲 热力学状态图(一)

易考点：某一温度斜率发生突变（变大或变小）



第16讲 热力学状态图(一)

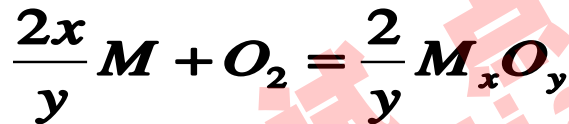
溶化过程，吸热为正

也就是说，T点以后（M发生固态变为液态的相变后）曲线的斜率比相变前增大了。

第16讲 热力学状态图(一)

结论:

- 对于反应



第16讲 热力学状态图(一)

易考点：CO直线的斜率及其意义

- 1) 斜率是反应的熵变的负值。
- 2) 从统计意义上，物质的熵是物质体系的混乱度 决定的。
- 3) 通常情况下，气态物质的混乱度比凝聚态物质的混乱度大得多，因此，气态物质的熵值比凝聚态物质的熵值也大得多。

第16讲 热力学状态图(一)

易考点：直线的位置的热力学原理

(1) 位置越低，标准自由能负值越大，在标准状态下所生成的氧化物越稳定，越难被其他元素还原。

考试点
www.kaoshidian.com

第16讲 热力学状态图(一)

(2) 在同一温度下，若几种元素同时与氧相遇，则位置低的元素最先氧化。如1673K时，元素Si、Mn、Ca、Al、Mg同时与氧相遇时，最先氧化的是金属Ca，然后依次为Mg、Al、Si、Mn。

——注意：先氧化是指同样条件，氧化所需的最低氧分压低

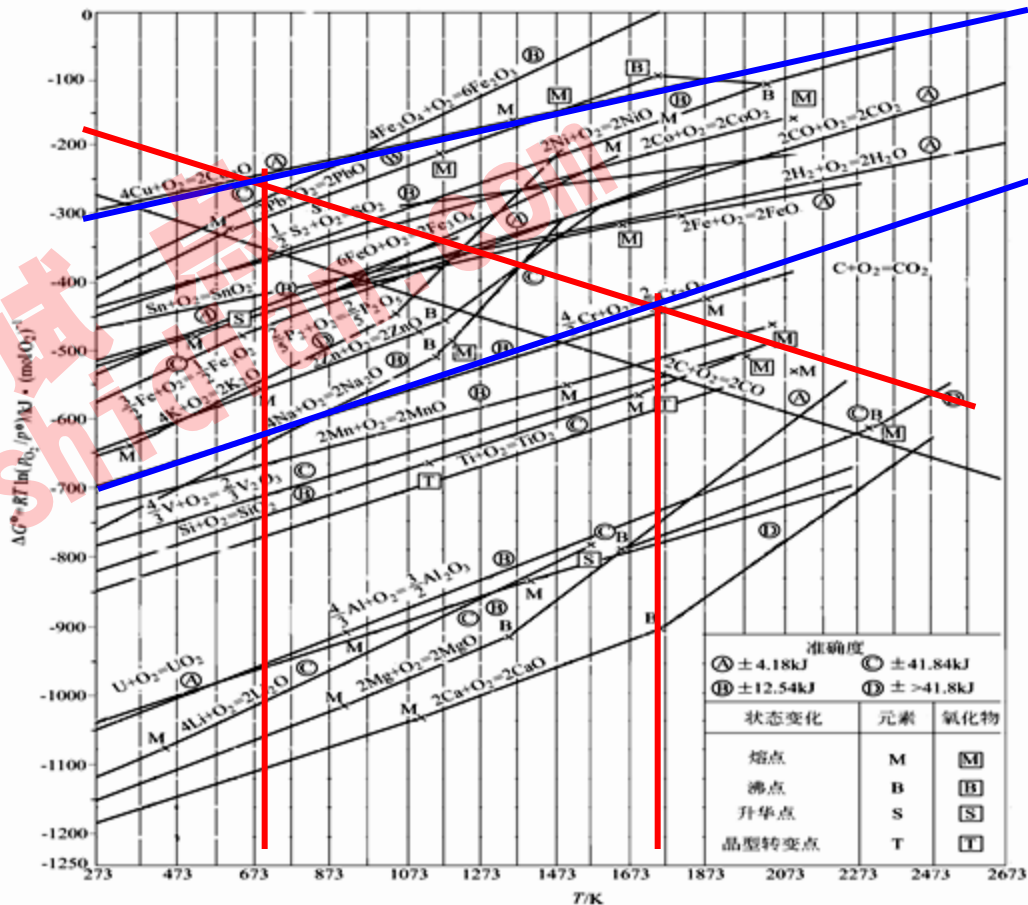
(3) 位置低的元素在标准状态下可以将位置高的氧化物还原。如1600℃时，Mg可以还原 SiO_2 得到液态硅。

第16讲 热力学状态图(一)

(4) (973-1873K) 范围,
C0线将图分成三个区域。

在C0线上的区域

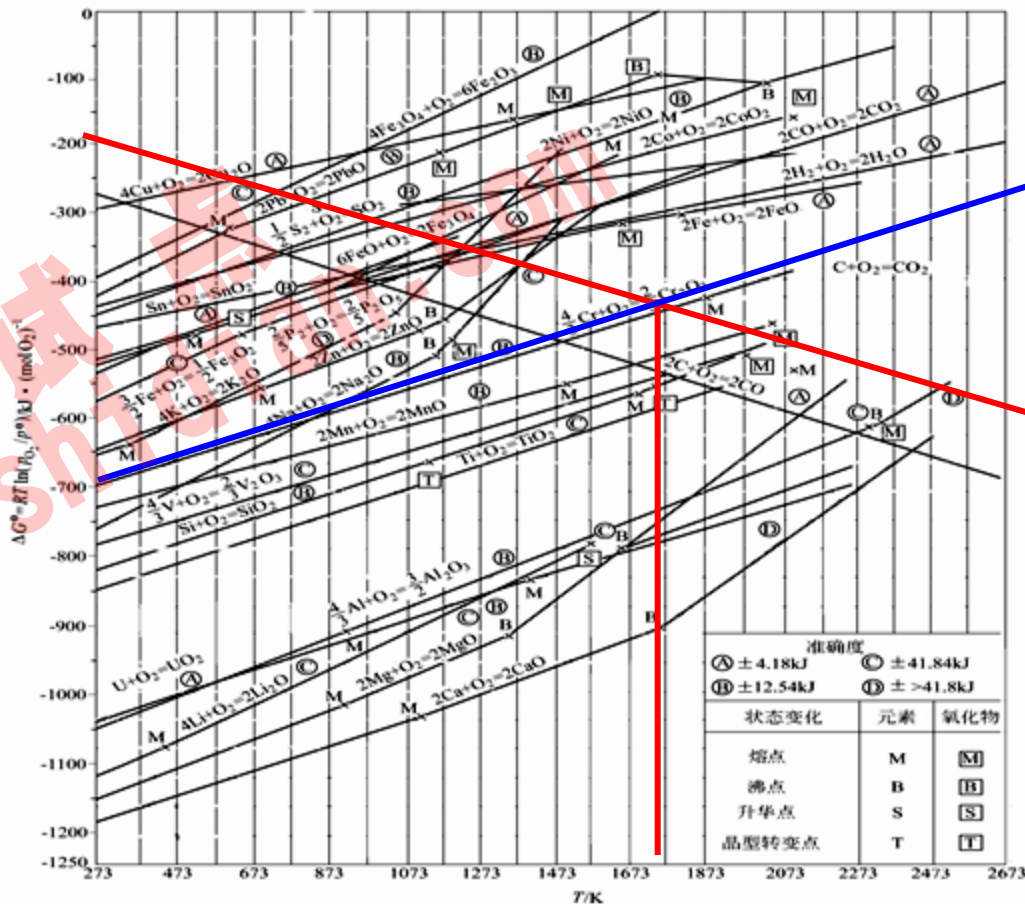
元素Fe、W、Pb、Mo、Sn、
Ni、Co、As及Cu等的氧化物
均可以被C还原。



第16讲 热力学状态图(一)

在C0线以下区域 元素Al、Ba、Mg、Ca以及稀土元素等氧化物不能被C还原。

在冶炼中它们以氧化物形式进入炉渣。



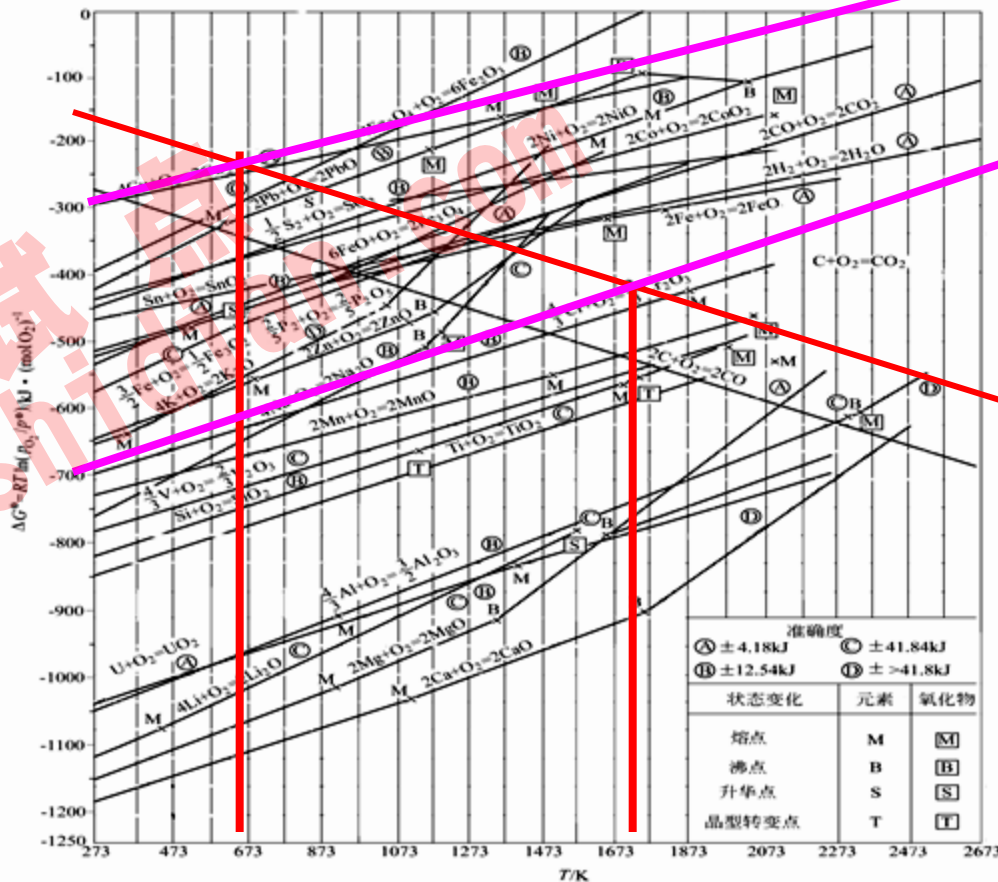
第16讲 热力学状态图(一)

中间区域----

C0线与其他线相交

当温度高于交点温度时，元素C氧化，低于交点温度时，其他元素氧化。

交点温度称为碳和相交元素的氧化转化温度。

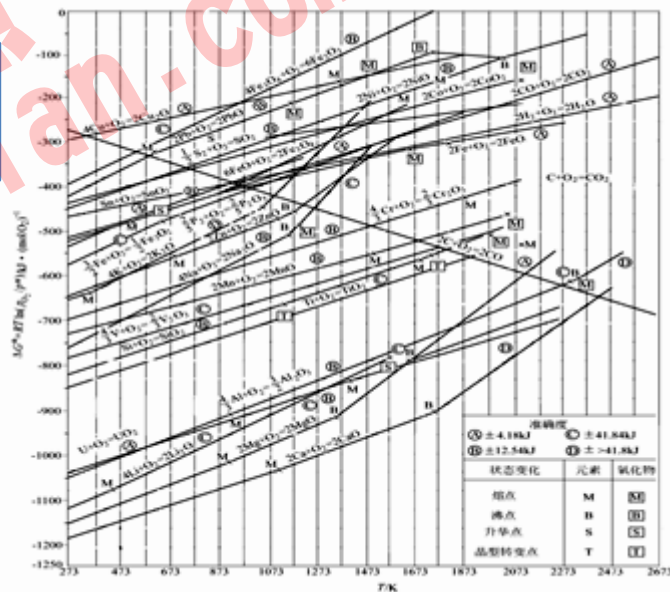


第16讲 热力学状态图(一)

真题重现:2012北科大冶金物理化学考研真题

1) 试用热力学原理简述碳氧反应可能的产物及得到这些产物的条件?

解析: 此题应从艾琳汉姆图入手, 关键在于图中位置靠下的反应先反应.

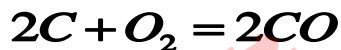


第16讲 热力学状态图(一)

真题重现：2012北科大冶金物理化学考研真题

3) 氧势图上, 解释形成 ΔG (标准) 与 T 的关系曲线的斜率为什么多数为正, 而极少数为负? 其意义如何?

解析: 斜率为负

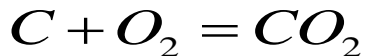


$$\begin{aligned}\Delta S^\ominus &= 2S_{CO}^\ominus - S_{O_2}^\ominus - 2S_C^\ominus \\ &= 2S_{CO}^\ominus - S_{O_2}^\ominus > 0\end{aligned}$$

$$-\Delta S^\ominus < 0$$

第16讲 热力学状态图(一)

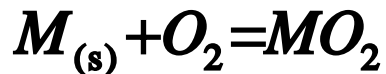
2) 约为零的情况



$$\Delta S^\ominus = S_{CO_2}^\ominus - S_{O_2}^\ominus - S_C^\ominus$$

$$\approx S_{CO_2}^\ominus - S_{O_2}^\ominus \approx 0$$

3) 约为正的情况



$$\Delta S^\ominus = \Delta S_{MO}^\ominus - \Delta S_{O_2}^\ominus - \Delta S_M^\ominus = -\Delta S_{O_2}^\ominus < 0$$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第17讲 热力学状态图(二)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第17讲 热力学状态图(二)

真题重现: 2011北科大冶金物理化学考研真题

1) 试用热力学原理简述氧势图中各直线位置的意义。

考试点
www.kaoshidian.com

第17讲 热力学状态图(二)

真题重现:2013北科大冶金物理化学考研真题

3) 用热力学原理分析氧势图 (Ellingham图) 上, 为什么标准状态下低位置的金属元素可以还原高位置的氧化物?

解析:

第17讲 热力学状态图(二)

真题重现: 2008北科大冶金物理化学考研真题

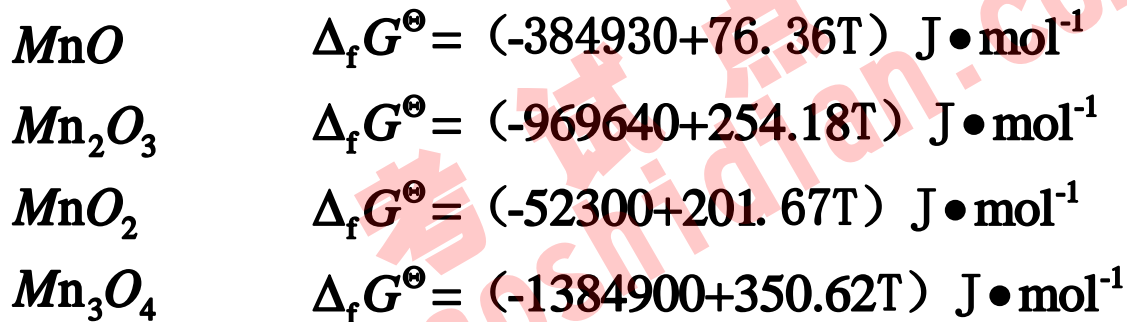
2. 氧势图中, 为什么CO的曲线的斜率小于零, 其意义如何?

解析:

第17讲 热力学状态图(二)

真题重现:2008北科大冶金物理化学考研真题

4. 指出1000K时，在标准状态下，下述几种氧化物哪个最容易生成。已知各氧化物的标准生成吉布斯自由能如下：



第17讲 热力学状态图(二)

考点二：重点掌握相图的几个定律

相律

热力学平衡体系中的独立组元数 C 、相数 P 和自由度 F 之间的关系

考试点
www.kaoshidian.com

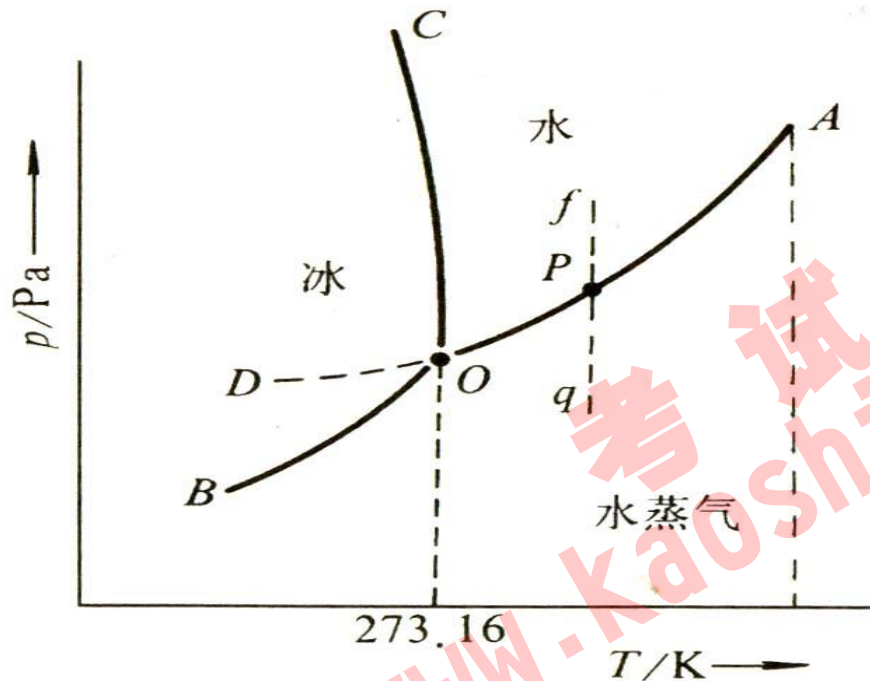
第17讲 热力学状态图(二)

单元相图的基本类型与特点

对于单元系, $C=1$

$$F = 3 - P$$

第17讲 热力学状态图(二)



0点称为三相点，现在国际单位
规定水的三相点为
(273.16K, 610.62Pa)

通常我们说的水的冰点温度0 °C
(273.15K) , 压力为
101.325KPa, 被空气饱和的水。

第17讲 热力学状态图(二)

二元系相图

对于二元系， $C=2$ ；则有：

$$F = 4 - P$$

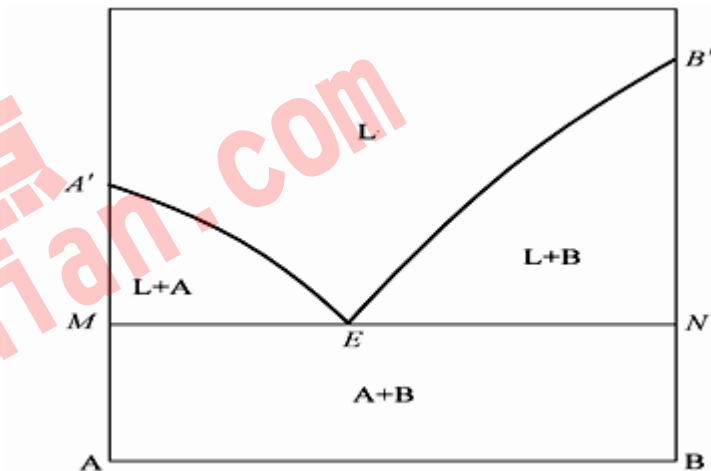
考试点
www.kaoshidian.com

第17讲 热力学状态图(二)

对于等压条件下的二元系， $C=2$ ；则有：

$$F = C - P + 1$$

$$F = 3 - P$$

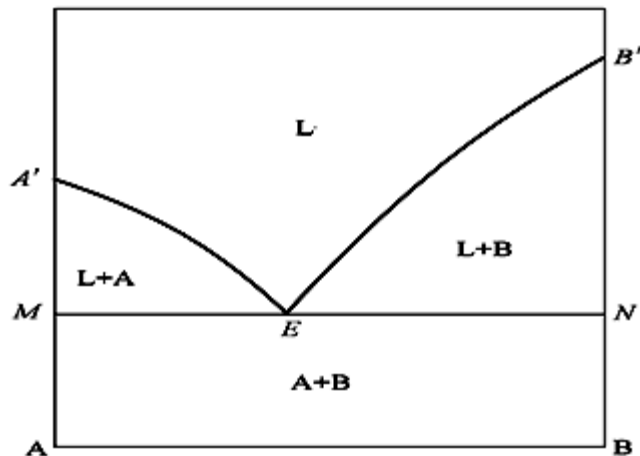


第17讲 热力学状态图(二)

相图的基本原理与规则

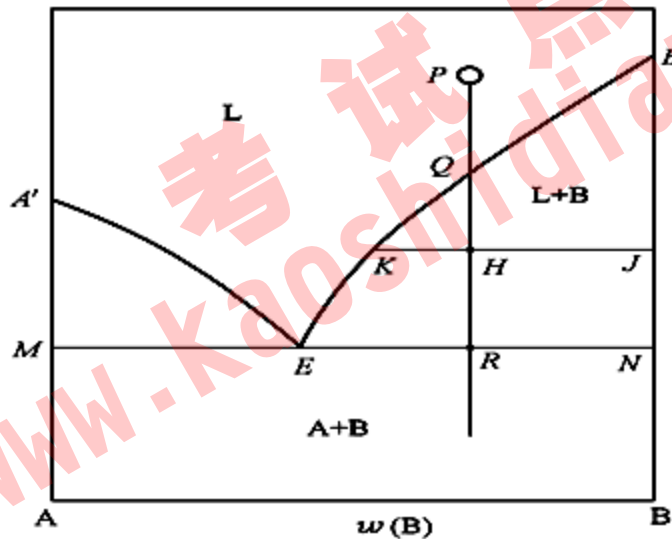
1) **连续原理**：当决定体系状态的参数连续发生变化时，在新相不出现、旧相不消失的情况下，体系中各相的性质以及整个体系的性质也连续变化。如果体系的相数发生变化，自由度变了，体系各相的性质以及整个体系的性质都要发生跃变。

2) **相应原理**：在一给定的热力学体系中，任何互成平衡的相或相组成在相图中都有一定的几何元素(点、线、面、体)与之对应。



第17讲 热力学状态图(二)

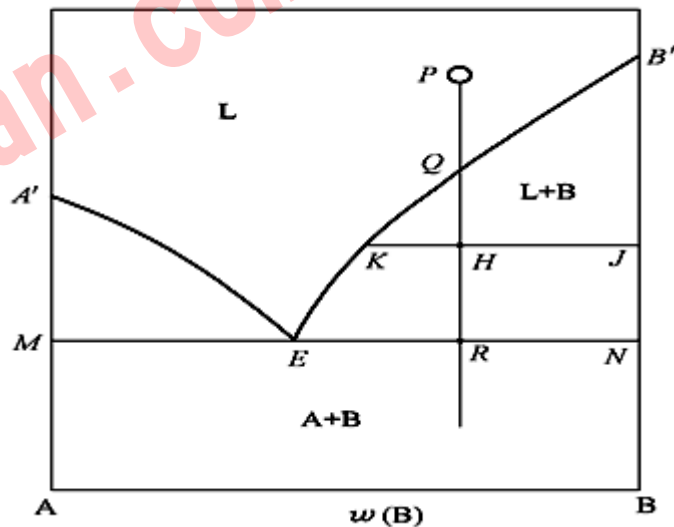
3) 组成规则：两相共存区内某一确定点，其各平衡相的组成由其“联结线”所指示的两相组成决定。



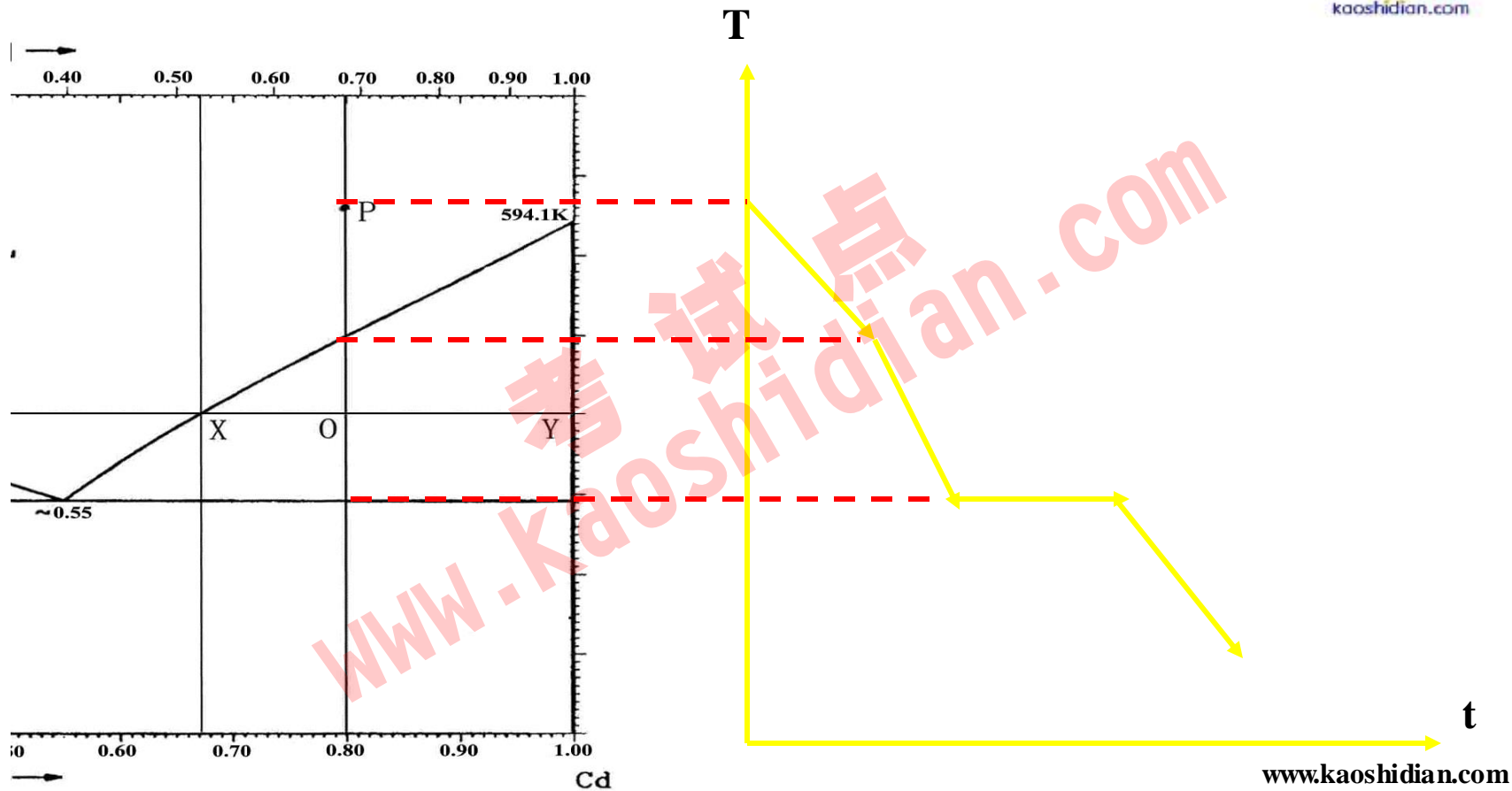
第17讲 热力学状态图(二)

4) **杠杆规则**：两相共存区内某一确定点，其两平衡相的量的比例与其结线被该点所截的线段的比例相等，并满足杠杆规则。

如：当温度开始下降到 H 点时是固液两相平衡，液相的组成在 K 点所对应的坐标，液相的质量为 m_l ，对应的固体为纯固体 B ，纯 B 的质量为 m_B ，固、液质量满足如下关系式



第17讲 热力学状态图(二)



第17讲 热力学状态图(二)

简述相图中的连续原理、相应原理、组成规则、杠杆规则。

解析：略

此处一般不单独设题，经常与三元相图一起设题。

第17讲 热力学状态图(二)

考点三：重点考察三元系相图浓度三角形及其性质

独立组元数为3，所以

$$F=C-P+1=4-P$$

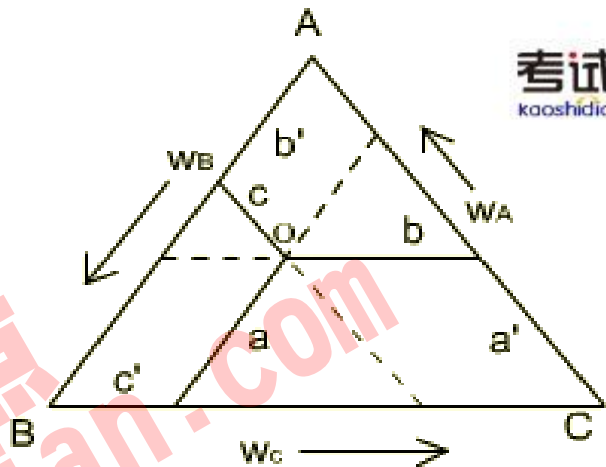
考试点
www.kaoshidian.com

第17讲 热力学状态图(二)

三元系浓度三角形的性质

浓度三角形的构成：

在图中，各字母及线的意义如下：

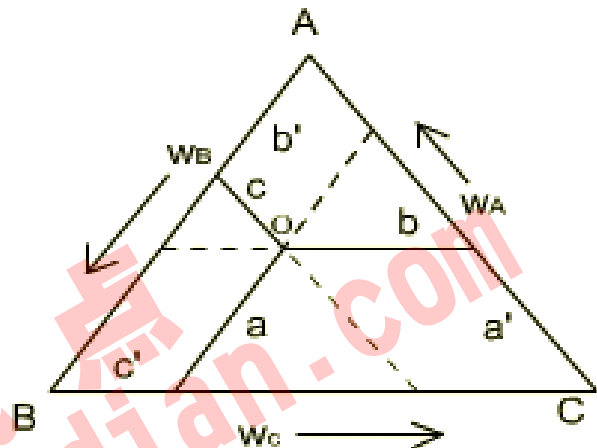


三组分体系的成分表示法

在等边三角形上，沿反时针方向标出三个顶点，三个顶点表示纯组分A，B和C；三条边上的点表示相应两个组分的质量分数。三角形内任一点都代表三组分体系。

第17讲 热力学状态图(二)

三元系中任一组成点如何在浓度三角形中表示



三组分体系的成分表示法

通过三角形内任一点 O , 引平行于各边的平行线, 在各边上的截距就代表对应顶点组分的含量, 即 a' 代表 A 在 O 中的含量, 同理 b' , c' 分别代表 B 和 C 在 O 点代表的物系中的含量。显然

第17讲 热力学状态图(二)

三元系浓度三角形的性质

1. 垂线、平行线定理

从等边三角形ABC内任一点P向三个边画三条垂线，
这三条垂线之和等于三角形的高度

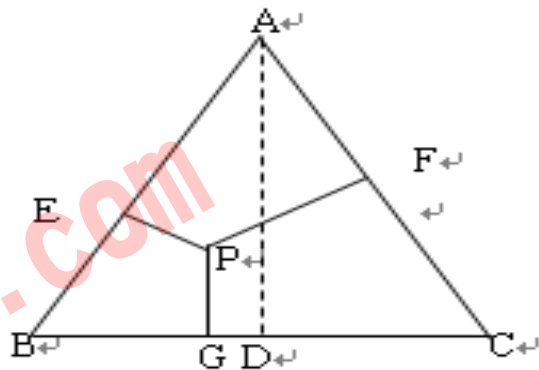


图 4-10 垂线定理示意

从等边三角形ABC内任一点P画三个边的平行线，
则三条平行线之和等于任一边长

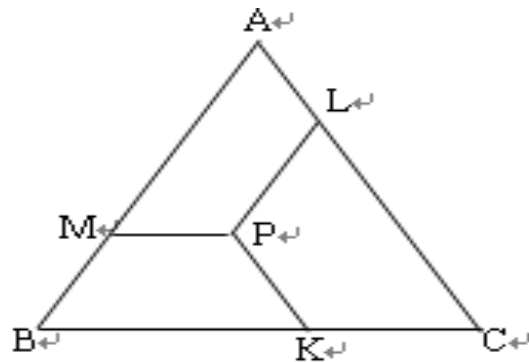


图 4-11 平行线定理示意图

第17讲 热力学状态图(二)

2. 等含量规则

在等边三角形中画一条平行于任一边的线，则该条线任何一点有一个组元的成分是不变的，这个组元就是对应这个边的顶点的物质

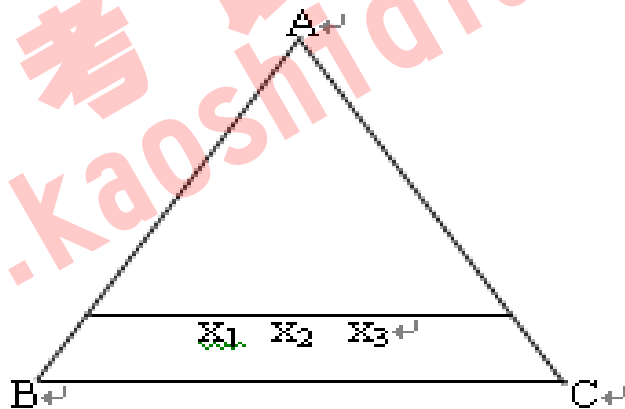


图 4-12 等含量规则示意图



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第18讲 热力学状态图(三)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第18讲 热力学状态图(三)

3. 定比例规则

从一顶点画一条斜线到对边，则该条斜线上的任何点，由其它二顶点所代表的二组分成分之比是不变的。

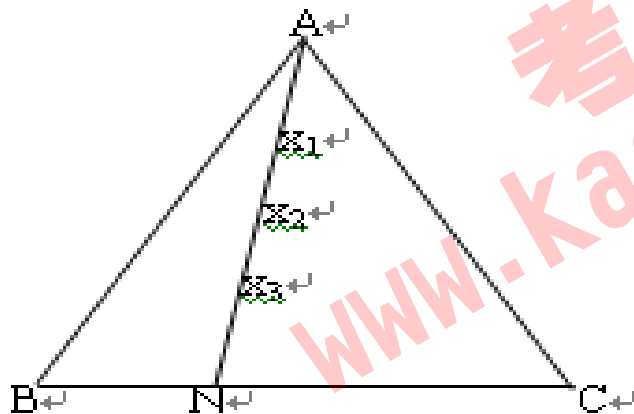
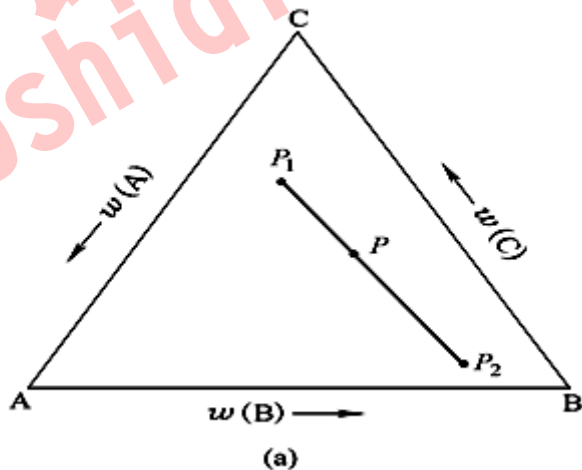


图 4-13 定比例规则示意图

第18讲 热力学状态图(三)

4. 杠杆规则（直线规则）

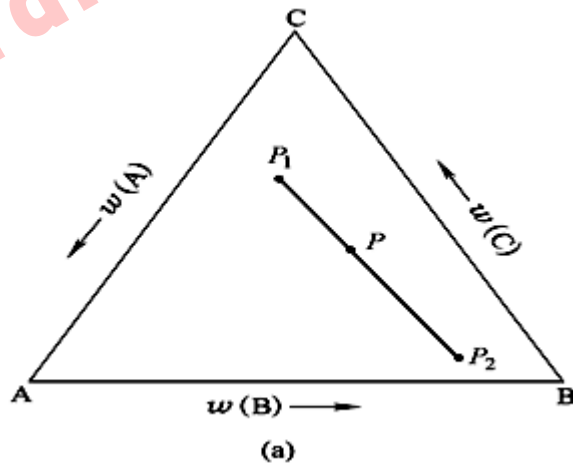
若三元系中有两个组成点 P_1 和 P_2 构成一个新的三元系点 P ，则在浓度三角形内新成分点 P 必在原始组成点 P_1 和 P_2 的连线上， P 点的组成由 P_1 和 P_2 的质量按杠杆规则确定，即



第18讲 热力学状态图(三)

4. 杠杆规则（直线规则）

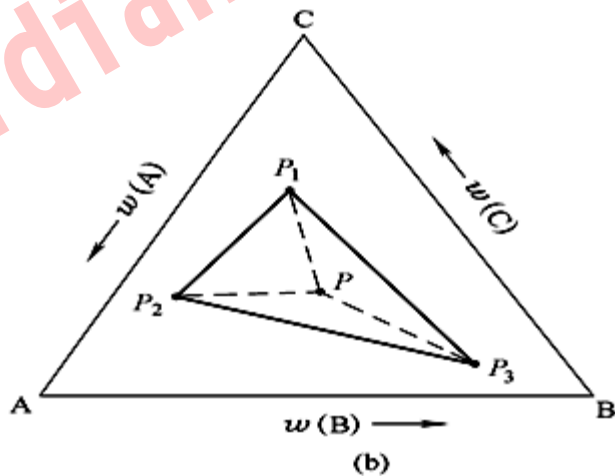
反之，当一个已知成分和质量 m_P 的三元系点 P ，分解出两个相互平衡的相 P_1 和 P_2 ，则此两相的组成代表点 P_1 和 P_2 必在通过 P 点的直线上，分解出的两相质量 m_{P_1} 和 m_{P_2} 可按杠杆规则计算，即



第18讲 热力学状态图(三)

5. 重心规则

P_1 、 P_2 和 P_3 为三元系A-B-C中三个已知成分点，假设这三个三元物系的质量分别为 m_1 、 m_2 、 m_3 。将它们混合，形成的新体系对应于成分点为 P 。可以证明 P 点必定位于此三角形的重心位置。并且，有下列关系式成立。

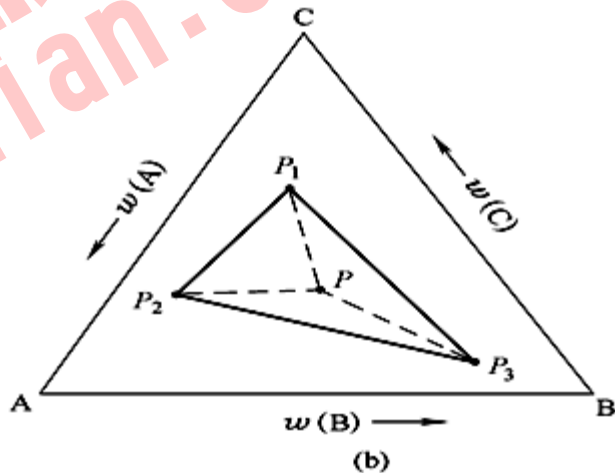


第18讲 热力学状态图(三)

真题重现:2008北科大冶金物理化学考研真题

简述三元相图中的重心规则。

解析： P_1 、 P_2 和 P_3 为三元系A-B-C中三个已知成分点，假设这三个三元物系的质量分别为 m_1 、 m_2 、 m_3 。将它们混合，形成的新体系对应于成分点为 P 。可以证明 P 点必定位于此三角形的重心位置。并且，有下列关系式成立。



第18讲 热力学状态图(三)

题型预测

简述三元相图中的垂线、平行线定理、等含量规则、定比例规则、杠杆规则（直线规则）、重心规则。

解析：略

此处一般不单独设题，经常与三元相图一起设题。

第18讲 热力学状态图(三)

考点四：重点掌握共晶型三元系相图的构成、冷却过程分析

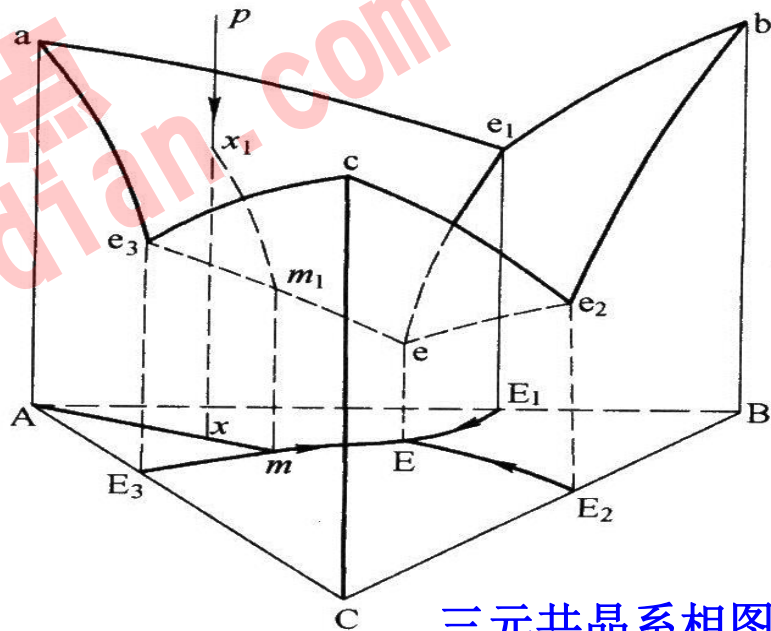
三元系实际是由三个二元系组成：

A-B二元系：

液相线 ae_1 、 be_1

加入组元C，共晶点 e_1 将沿 e_1e 下降到 e

液相线 ae_1 下降为液相面 ae_1ee_3 。



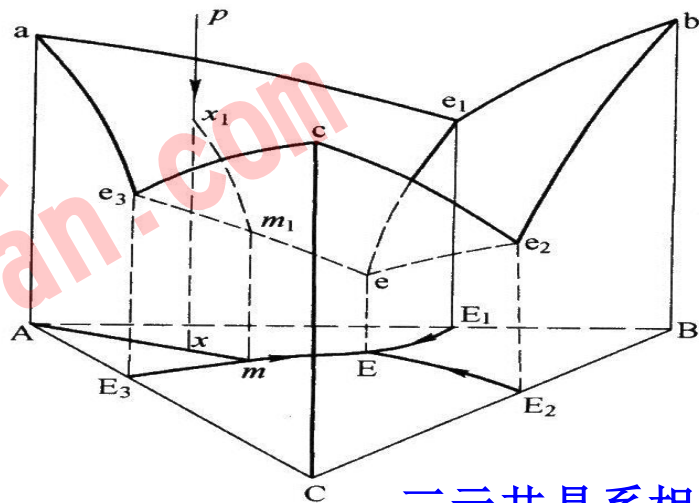
三元共晶系相图

第18讲 热力学状态图(三)

三元系相图构成特点:

- 1) 三条共晶线,
- 2) 三个液相面,
三个液相面上分别是三个固相纯组元与一个液相平衡。
- 3) 一个四相共晶点e

将空间结构的三元系投影到三元系的浓度三角形上, 三个二元系的共晶点分别为 E_1 、 E_2 、 E_3 , 三元共晶点e的投影是E, 三条二元共晶线的投影分别是 E_1E , E_2E , E_3E 。

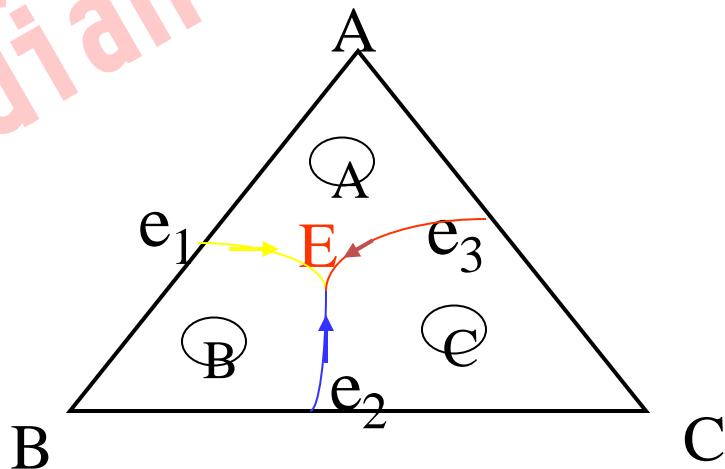
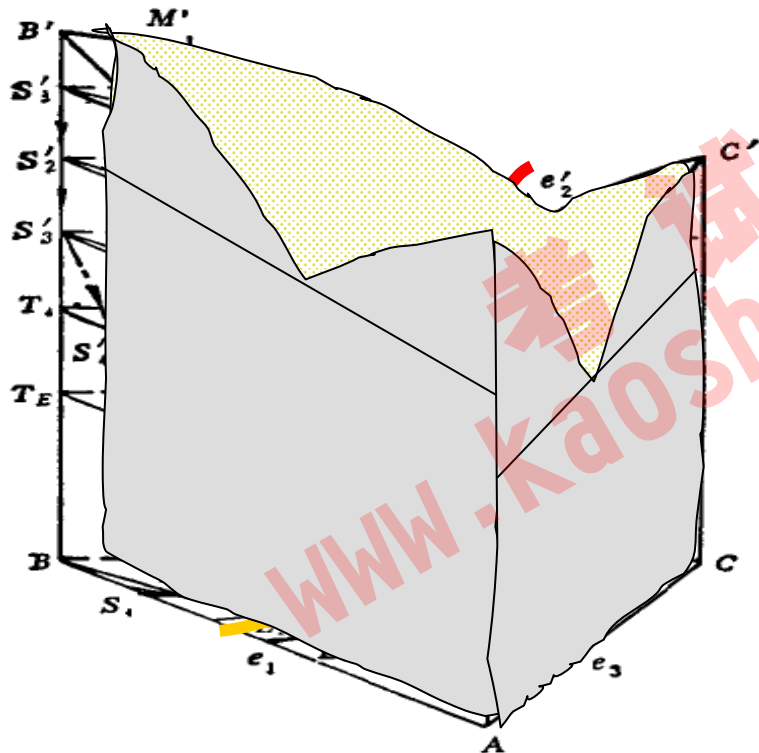


三元共晶系相图

第18讲 热力学状态图(三)

投影平面图

把立体图中所有的点、线、面都垂直投射到浓度三角形上，即得下图所示的投影图。



第18讲 热力学状态图(三)

三元系相图冷却过程分析

假设在三元系液相中一体系P点，分析其冷却过程：

首先将P点投影到浓度三角形中，得x点
(一相，三组元，自由度为3)。

1) P点冷却到液相面上，析出A；(二相，三组元，自由度为2)

2) 随着A的析出，液相成分变化沿Ax方向进行(背向规则)，到 E_3E 线上的m点时，发生二元共晶反应

纯A、C共同析出(三相，自由度为1)

在C即将析出但还没有析出的时刻，纯A与液相m的量可由杠杆定律求出：

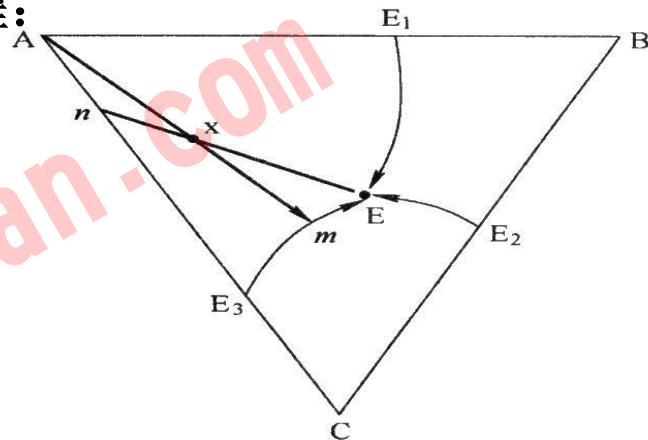


图 1-4-17 P 点的冷却过程

第18讲 热力学状态图(三)

3) 继续冷却……

液相成份沿二元共晶线 mE 移动，直至 E 。

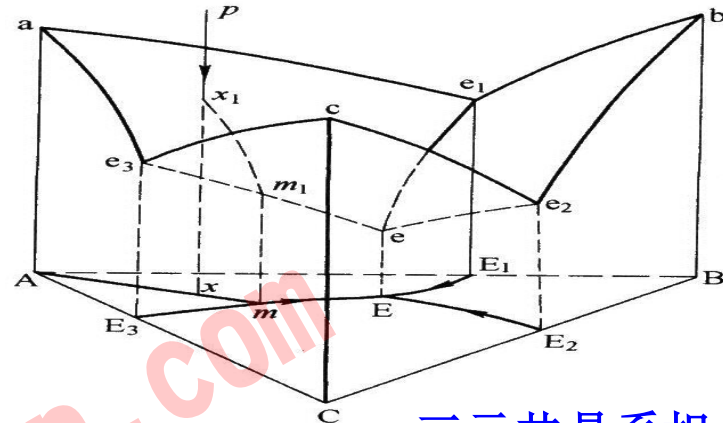
固相 A 、 C 同时析出，其组成沿 $A \rightarrow C$ 方向移动，液相成分到 E 点时，固相成分到 n 点。

液相到 E 点发生三元共晶反应，其成分不变，但量在减少



固相在 n 点的成分由 n 点向 x 点移动，量增加，成分变化。

液相初至 E 点时，固相 B 即将析出但还没有析出，纯固相 A 、 C 的量与液相的量可由直线规则求出：



三元共晶系相图

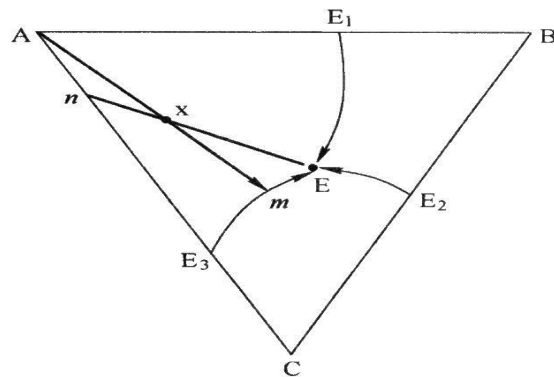
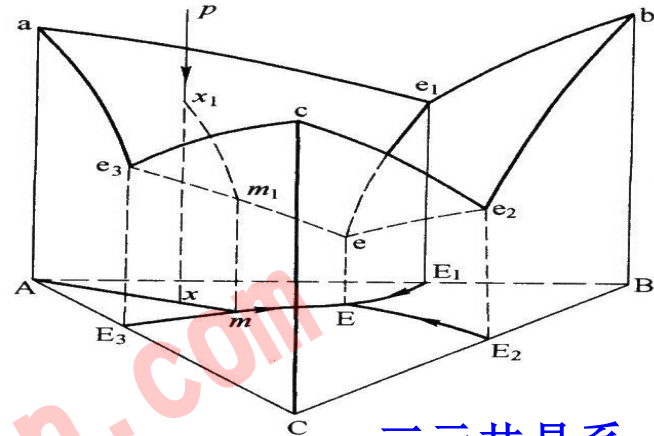


图 1-4-17 P 点的冷却过程

第18讲 热力学状态图(三)

4) 发生三元共晶反应的任意时刻，都可以由杠杆原理求出液相与固相的量



三元共晶系
相图

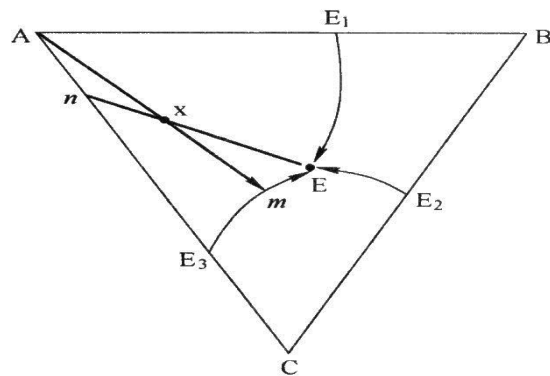


图 1-4-17 P 点的冷却过程

第18讲 热力学状态图(三)

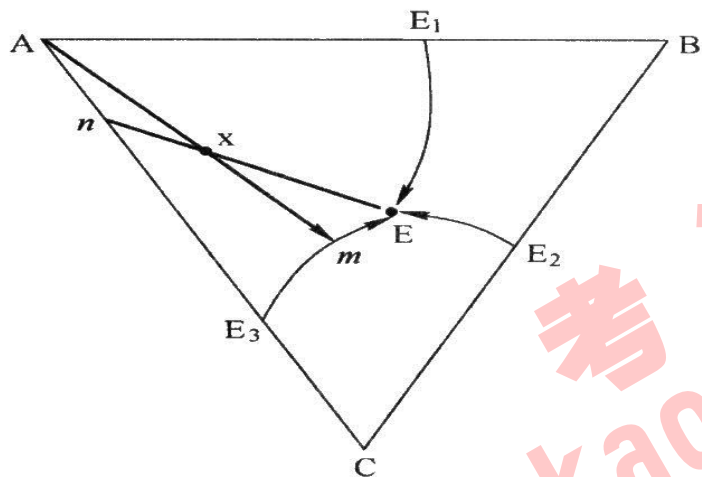


图 1-4-17 P 点的冷却过程

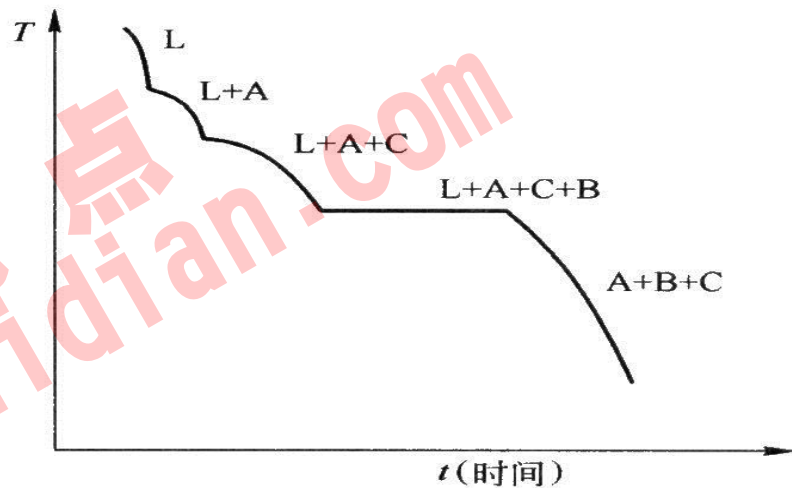


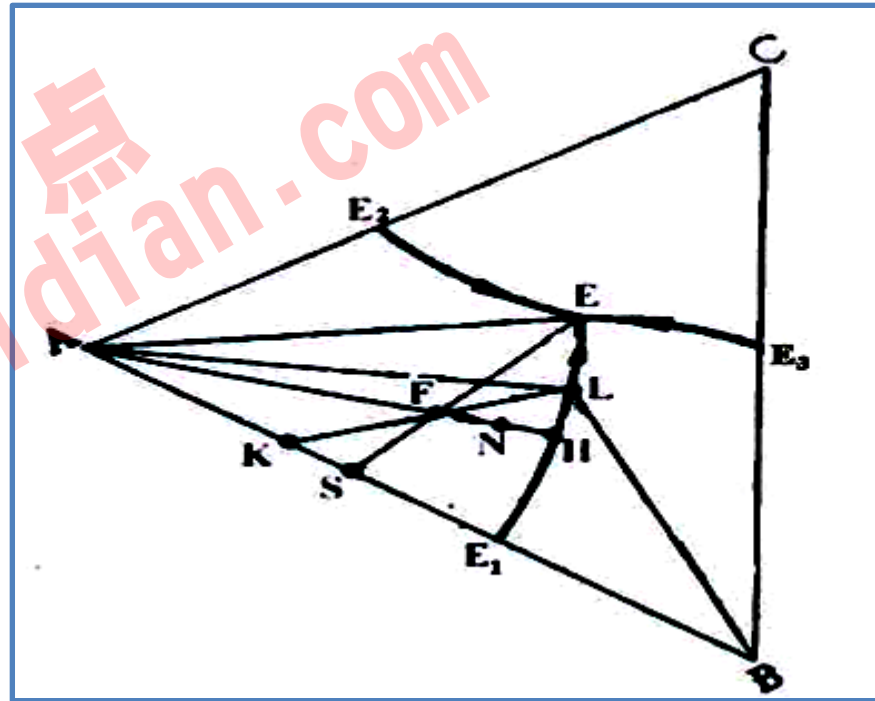
图 1-4-18 P 点的冷却曲线

第18讲 热力学状态图(三)

真题重现:2009、2010、2013冶金物理化学考研真题

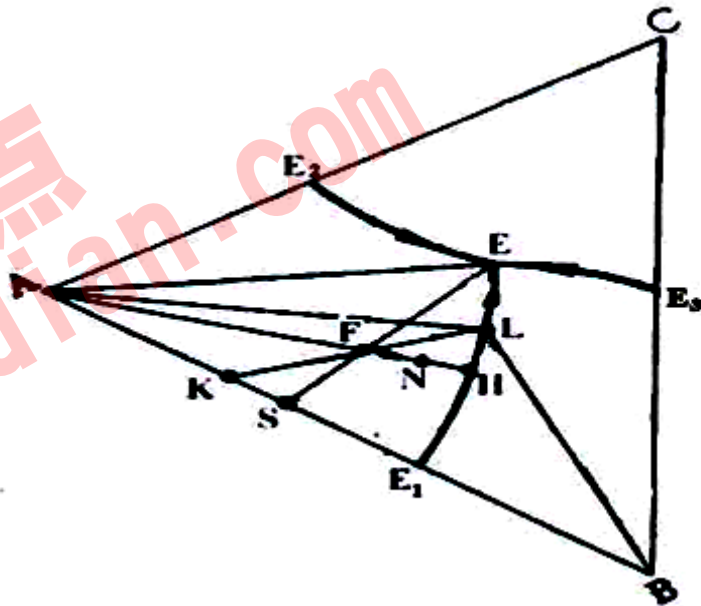
已知如图3-12中 F 点表示A-B-C三元的熔体质量为 m_F 。试分别回答以下的三个问题。

(1) 能获得多少一次结晶的A? (2) 在二次结晶过程, 液相组成由 $H \rightarrow L$ 变化时, 达到L时, 获得多少固相, 分别是什么? (3) 三元共晶开始前, 尚余多少液相?



第18讲 热力学状态图(三)

解：（1）当液相组成点由 $F \rightarrow H$ 变化时，析出的全部是固态A，到H点时，所得A的量即为可能得到的全部初晶A量。依据杠杆规则，所得A的质量 m_A 为：



第18讲 热力学状态图(三)

(2) 当液相成分变化到H点，固相B开始从液相中结晶出来，这就是所谓的二次结晶过程，之后液相组成沿 $H \rightarrow L$ 变化。当液相组成达到L时，得到的全部固相的量为

注意：这时的固相为A(s)和B(s)（其中既有初晶A，又有A+B的二元共晶），此时，固相的组成同样可以用杠杆原理求得

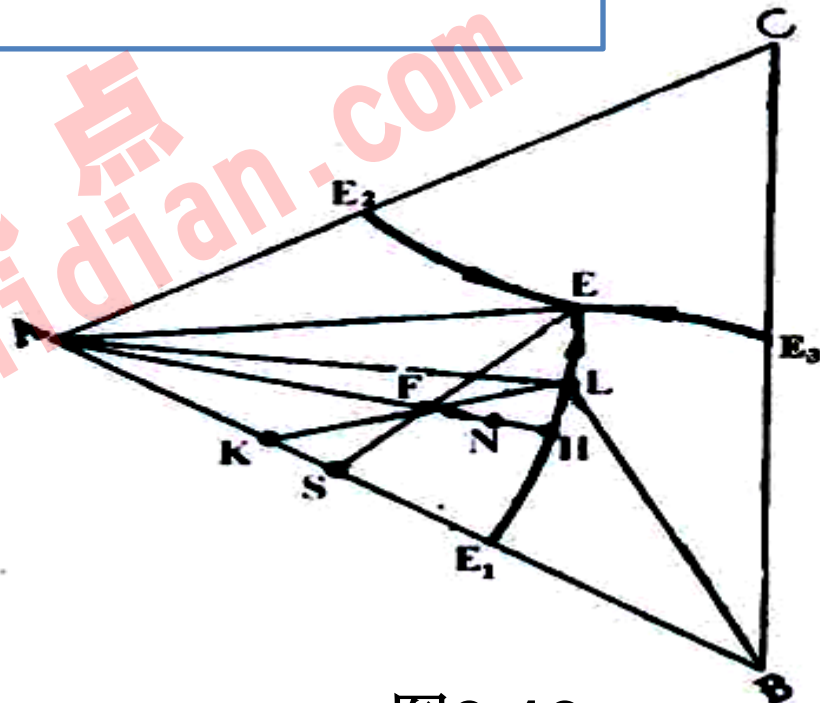
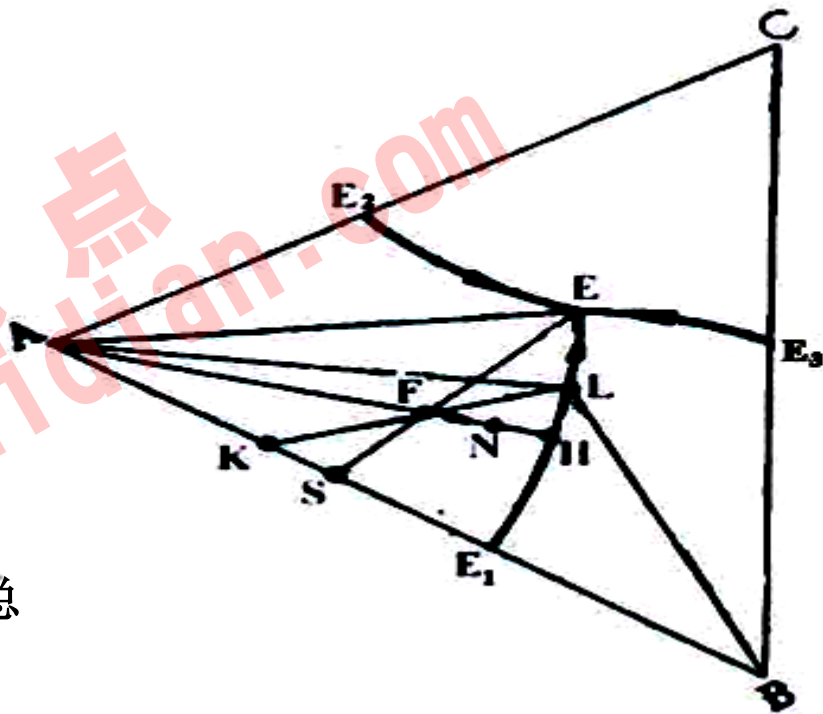


图3-12 www.kaoshidian.com

第18讲 热力学状态图(三)

(3) 三元共晶开始前，液相的量为

此 m_{LE} 即是该熔体所能获得的三元共晶总质量。





北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第19讲 热力学状态图(四)

主讲：王磊

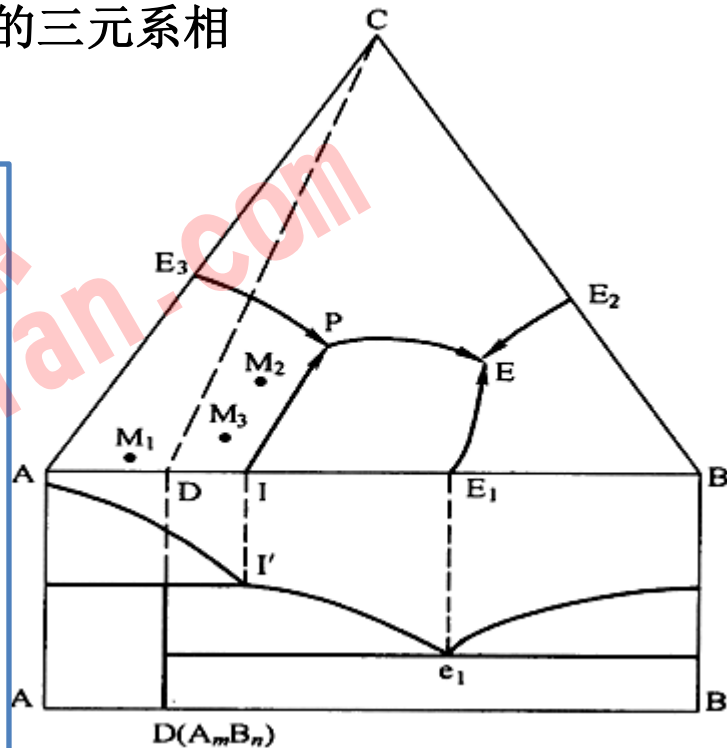
www.kaoshidian.com

第19讲 热力学状态图(四)

考点五：重点掌握具有一个二元不稳定化合物的三元系相图中几个特殊点的冷却曲线（每年必考）

M_1 点的冷却过程：

分析之前必须明白以下两点：



第19讲 热力学状态图(四)

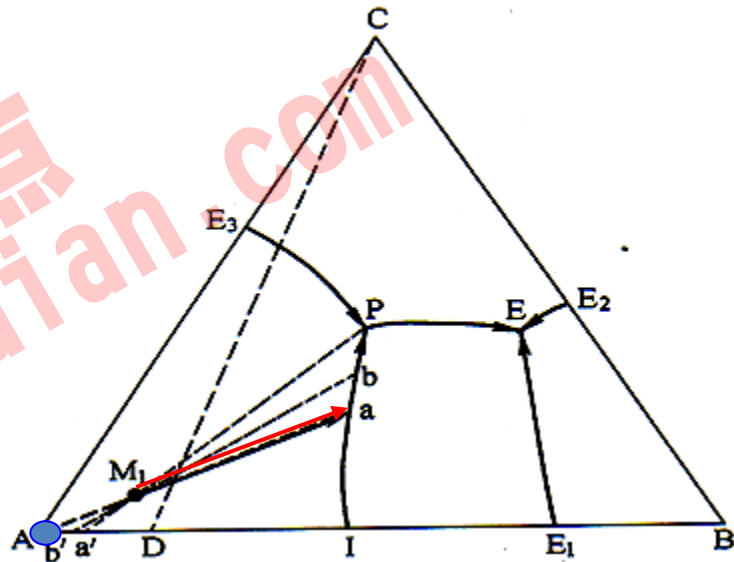
M_1 点的冷却过程:

(1) 连接 AM_1 , 当组成为 M_1 的液相冷却到液相面上时, 体系中析出固相A。

①随着体系中固相A的不断析出, 液相组分沿着 AM_1 延长线方向变化, 直至液相组成变化到二元包晶线IP上的a点; 同时固相成分点不变(纯A), 但其量在不断增加。

②液相量 W_L 与固态量 W_S 遵守杠杆原理。例如, 液态组分刚到a点时,

③



第19讲 热力学状态图(四)

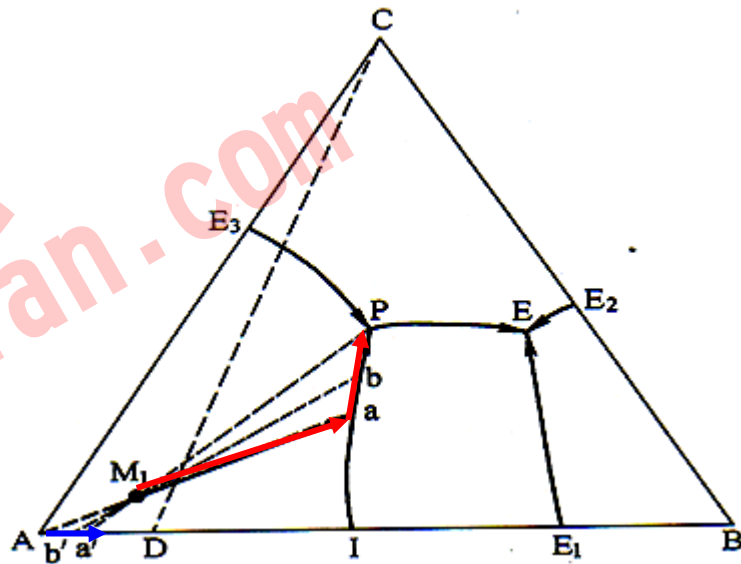
(2) 液相变化到a点时, 发生包晶反应,
 $L + A = D$

①随着包晶反应的进行, 固相A不断减少,
化合物D不断增加。液相成分点沿着 $a \rightarrow p$
方向变化; 固相成分点沿着 $A \rightarrow a'$ 方向变
化。当液相变化到p点时, 固相变化到
 a' 点。

②液态量 W_L 与固态量 W_S 遵守杠杆原理。例
如, 液相进行到b点, 则固相组成变化到
 b' 点, 液相与固相的含量为

固相中A与D的含量为

③



第19讲 热力学状态图(四)

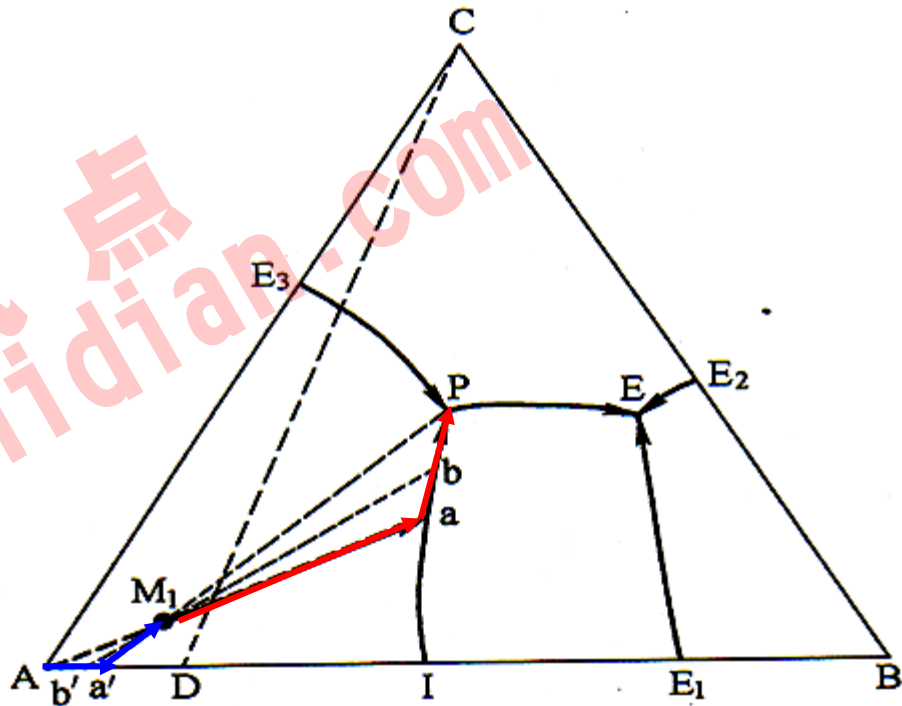
(3) 冷却继续进行，液相在p点发生三元包晶反应

①随着包晶反应的进行，固相A不断减少，化合物D不断增加。液相 L_p ，成分不变，但其量越来越少，直至消失；

固相，成分由 a' 点向 M_1 点变化。当液相 L_p 消失时，固相的组分变化到 M_1 点。此时冷却过程结束。

② 构成 M_1 点的三个固相A、D、C的比例由浓度 $\triangle ADC$ 中 M_1 点的A、C、D的含量决定。

③



第19讲 热力学状态图(四)

M2点的冷却过程分析

(1) 连接 AM_2 ，当组成为 M_2 的液相冷却到液相面上时，体系中析出固相A。

①随着体系中固相A的不断析出，

液相：组分沿着 AM_2 延长线方向变化，直至液相组成变化到二元包晶线IP上的a点；

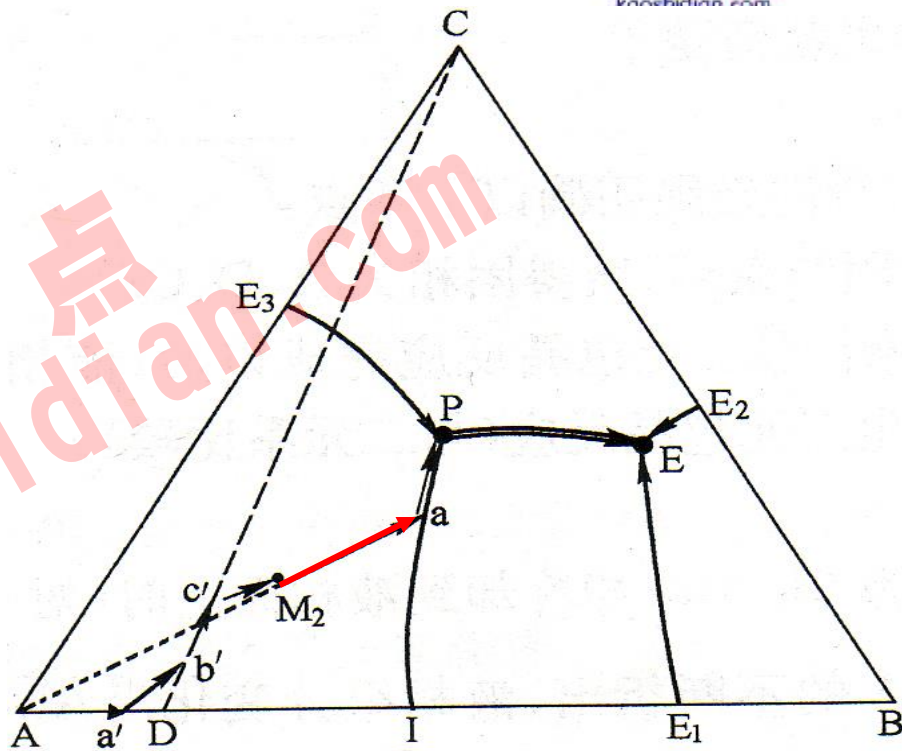
固相：成分点不变，但其量在增加。

②液态量 W_L 与固态量 W_S 遵守杠杆原理。

例如，液态组分刚到a点时，

$$W_L \bullet M_2a = W_A \bullet AM_2。$$

③ 自由度 $F=C-P+1=3-2+1=2$



第19讲 热力学状态图(四)

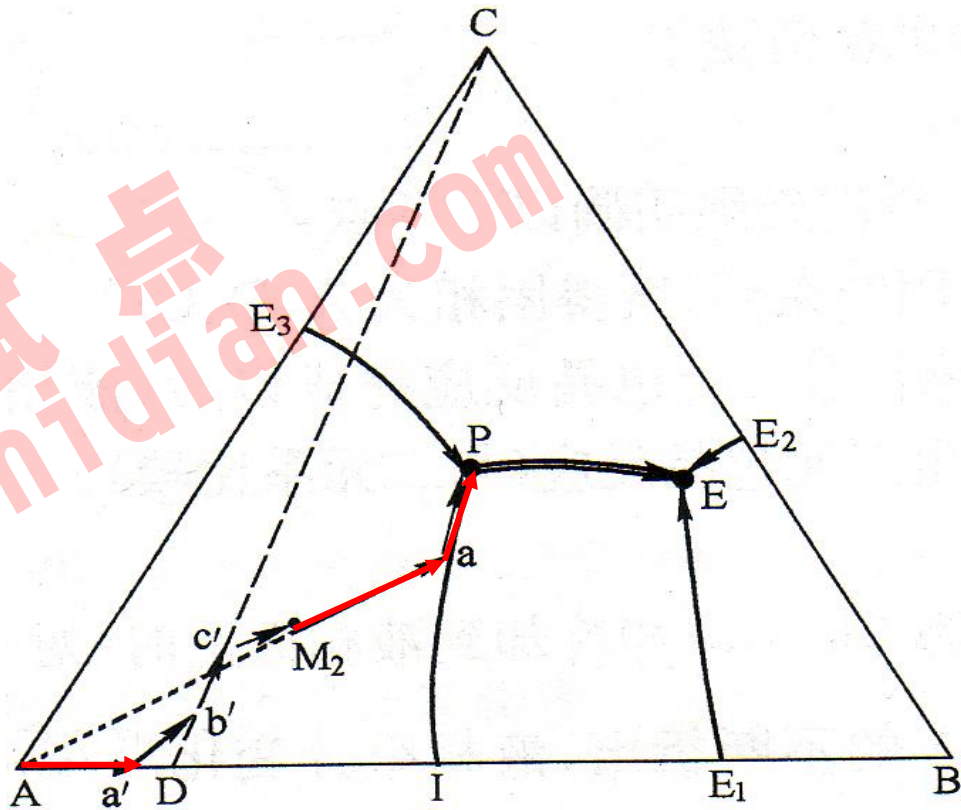
(2) 液相变化到a点时，在a发生包晶反应。 $La+A=D$

①随着包晶反应的进行，固相A不断减少，化合物D不断增加。**液相：**成分点沿着 $a \rightarrow p$ 方向变化；

固相：成分点沿着 $A \rightarrow D$ 方向变化。当液相变化到p点时，固相变化到 a' 点。

②液相与固相的含量以及固相中A与D的含量分别由杠杆原理给出。

③ $F=C-P+1=3-3+1=1$



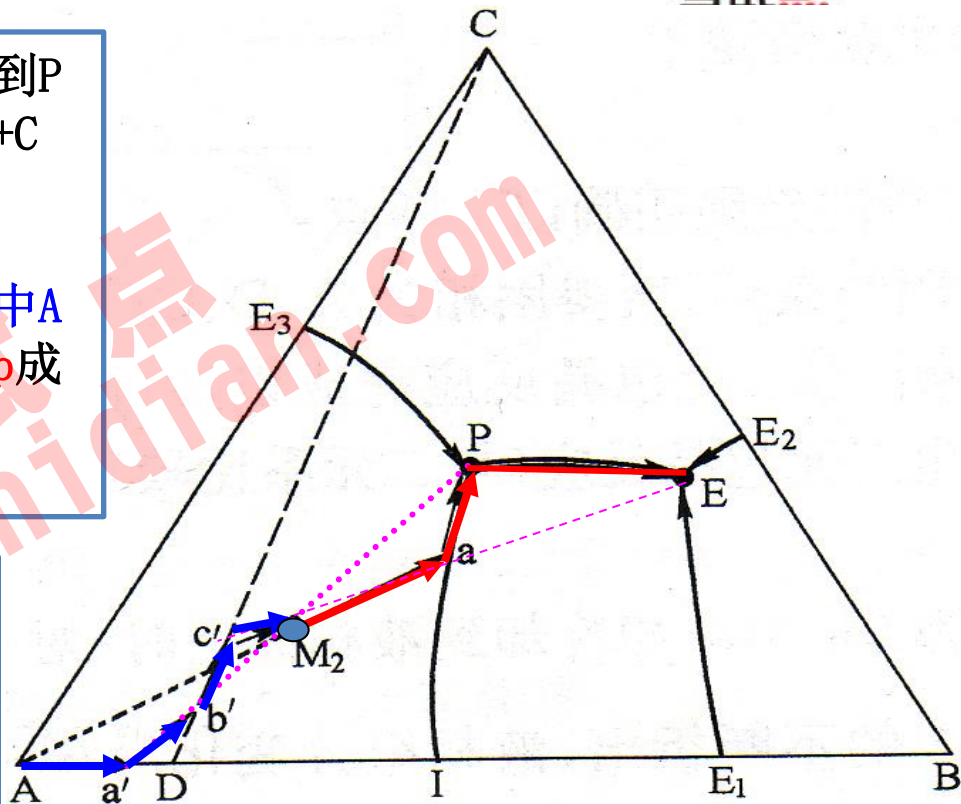
考点

①三元包晶反应进行

固相C：组成由a' 点变化到b' 点，其中A不断减少，**固态C与D**不断增加。**液相L_p**成分不变；**固相A，D**。

$$\textcircled{2} \quad F = C - P + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$$

(4) 在p点发生的三元包晶反应最终以固相A的消失而结束，此时，液相组分由P点向E点移动，与此同时发生二元共晶反应， $L_{P \rightarrow E} = D + C$ 。固相组分由b'点变化到c'点。



第19讲 热力学状态图(四)

(5) 液相组分变化到E点，在E点发生三元共晶反应。 $L_E = C + D + B$

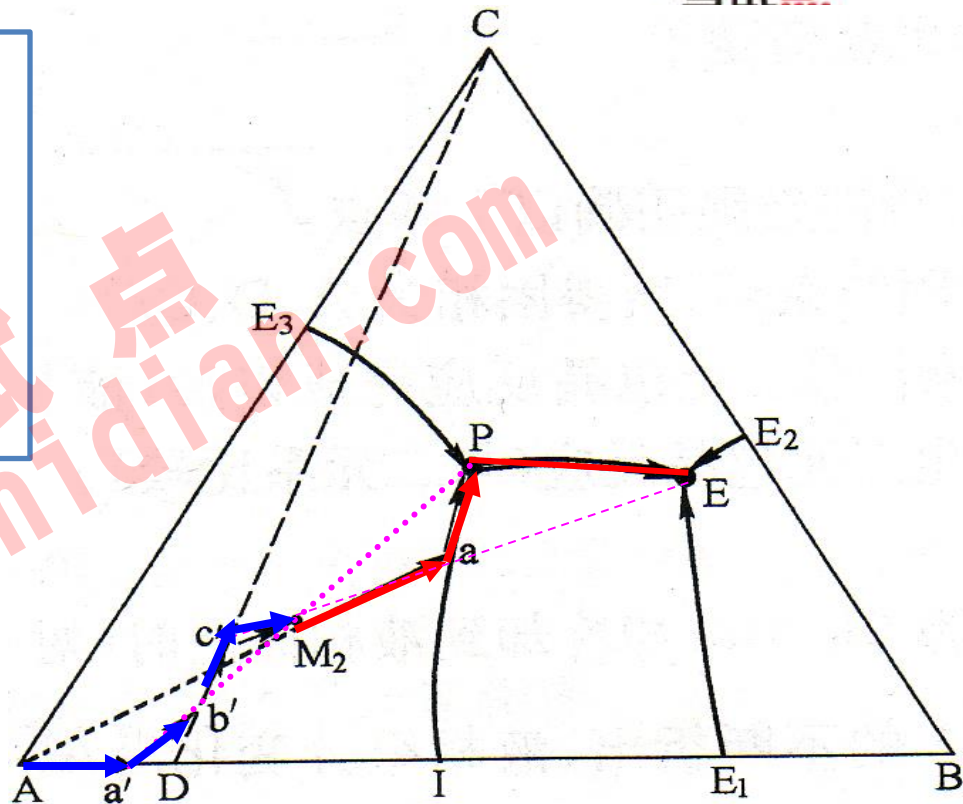
① 随着共晶反应的进行，液相LE成分不变，液相的量不断减少，直至完全消失；固相在 c' 点，由于B的生成，其组成由 c' 点变化到 M_2 点。

② $F = C - P + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$

(6) 液相在E点消失后，固相组分移动到 M_2 点。

M_2 是由C、D、B组成的共晶体，其总量与冷却前的液相量相当，三固相的分量由浓度 $\triangle DCB$ 确定。再继续冷却，

自由度 $F = 3 - 3 + 1 = 1$

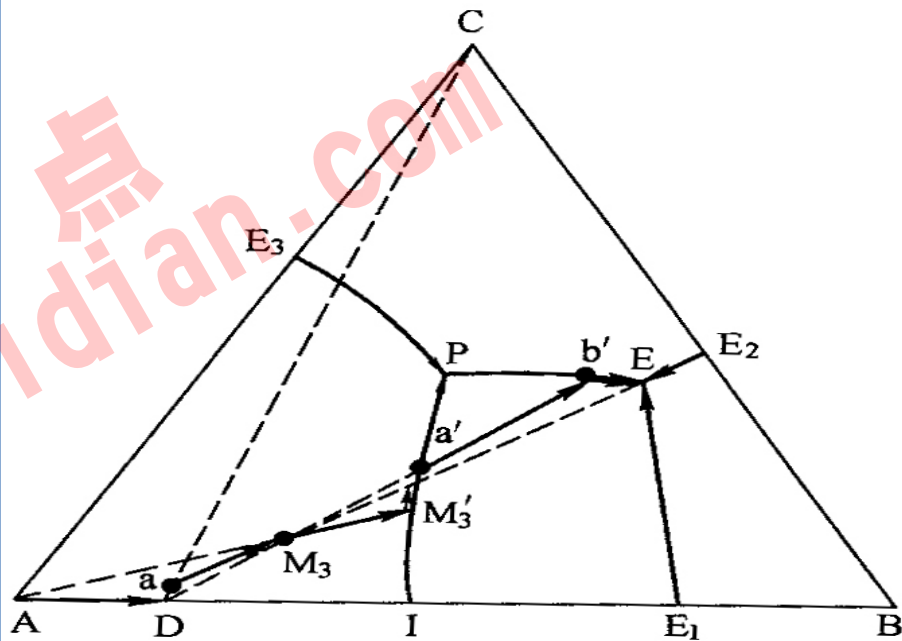


第19讲 热力学状态图(四)

M_3 点的冷却过程:

必须明白以下三点:

- (1) M_3 在 $\triangle DCB$ 中, 冷凝结束后, 所得固相为B、C、D;
- (2) M_3 点位于CD线的右下侧, 首先发生二元包晶反应, 是液相与先结晶出的固相A反应生成D, 当液相组分没有变化到P点时, 由于固相A的提前消失, 二元包晶反应结束, 不会发生三元包晶反应。
- (3) 随着冷却的进行, 过剩的液相组分沿着 $a' \rightarrow b'$ 方向变化, 同时析出固相D; 当液相组分变化到 b' 点时, 发生二元共晶反应, $L_{b'} \rightarrow E = D + C$, 移动至E, 发生三元共晶反应 $L_E = C + D + B$, 得D、C、B三元共晶体结束。



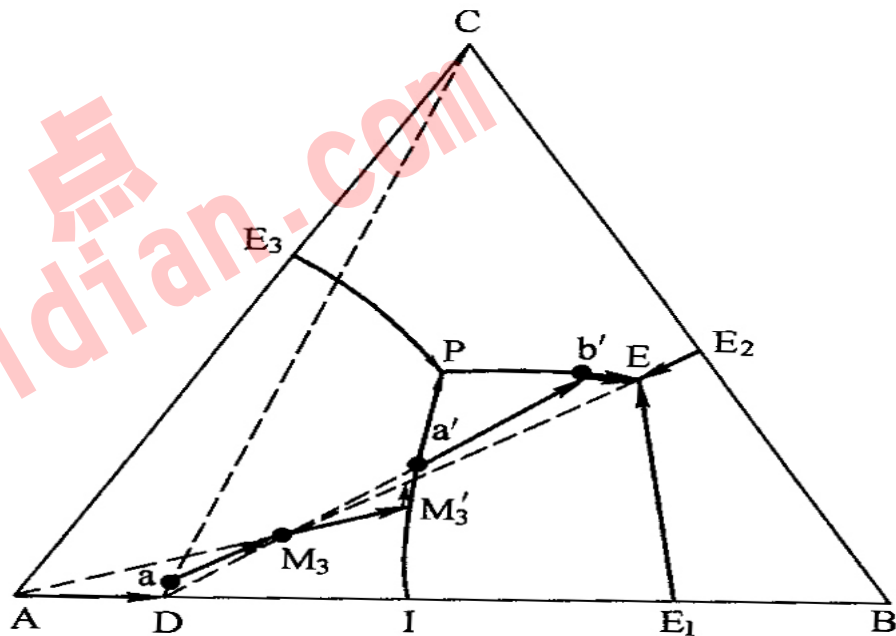
第19讲 热力学状态图(四)

M_3 点的冷却过程:

(1) 连接 AM_3 , 当组成为 M_3 的液相冷却到液相面上时, 体系中首先析出固相A。液相组分沿着 AM_3 延长线方向变化; 固相A不断析出。

(2) 液相变化到 M_3' 点时, 发生二元包晶反应 $L_{M_3'} + A = D$ 。液相组成由 $M_3' \rightarrow p$ 方向变化; 固相组成沿着 $A \rightarrow D$ 方向变化。

(3) 当液相变化到 a' 点时, 固相变化到D点。此时, 固相A在包晶反应中消耗完, 二元包晶反应结束, 不会发生三元包晶反应。



第19讲 热力学状态图(四)

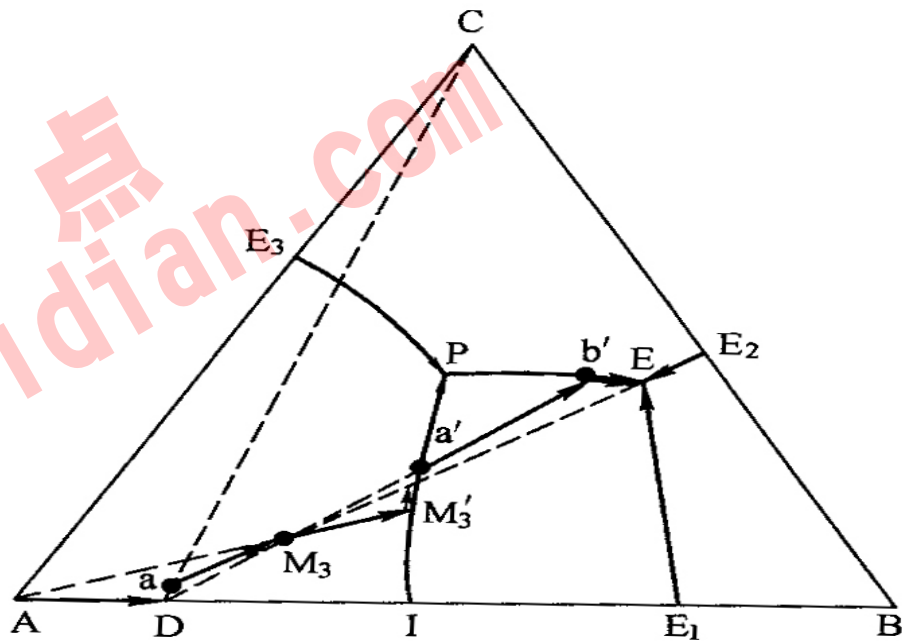
(7) 液相组分变化到E点，在E点由二元共晶转变为三元共晶反应。

$$L_E = C + D + B。$$

① 液相组分不变，固相组分变化到a，其中由于B的不断析出，固相组成由a点向M₃点变化。

② 当液相在E点消失时，三元共晶反应结束，固相组成由a变化至M₃点，冷却过程结束。M₃是由C、D、B组成的共晶体，三固相的分量由浓度 ΔDCB 确定。

$$\textcircled{3} F = C - P + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$$

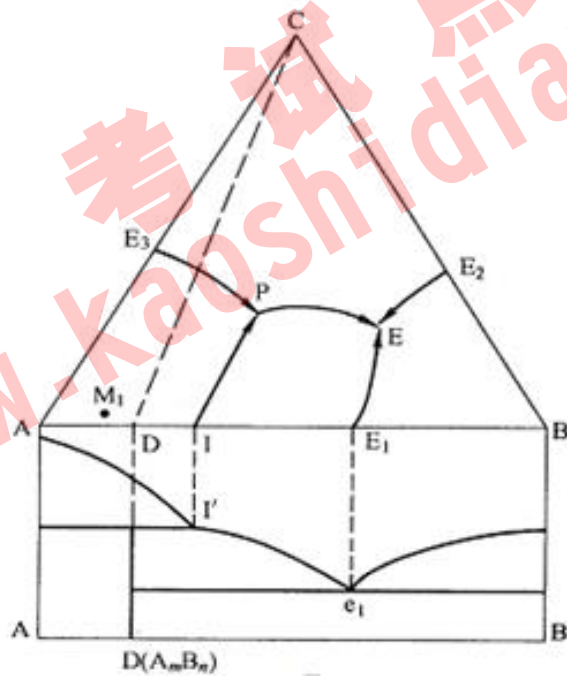


第19讲 热力学状态图(四)

真题重现：2011北科大冶金物理化学考研真题

三、（25分）对于如下三元系相图，成分为M1点的液相，用相图的相关原理分析其冷却过程，并划出冷却曲线。

解析：略



第19讲 热力学状态图(四)

考点五：了解相图的几个基本规则

相区邻接规则：

对n元相图，某区域内相的总数与邻接区域内相的总数之间有如下关系：

$$R_1 = R - D^- - D^+ \geq 0$$

其中： R_1 -邻接两D个相区边界的维数；

R -相图的维数

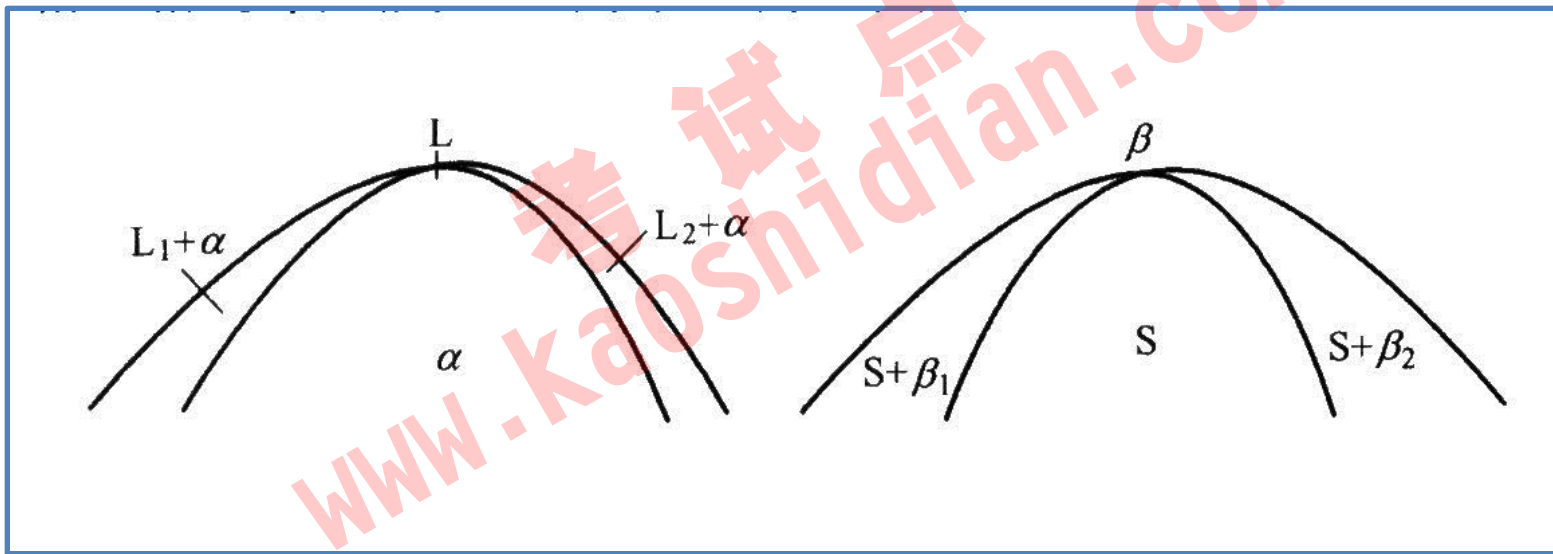
D^- —从一个相区进入邻接相区后消失的相数；

D^+ ？

第19讲 热力学状态图(四)

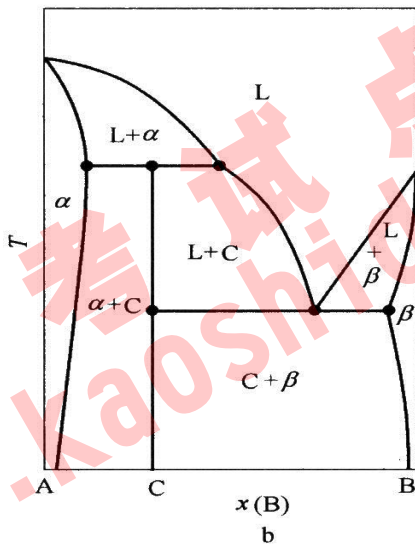
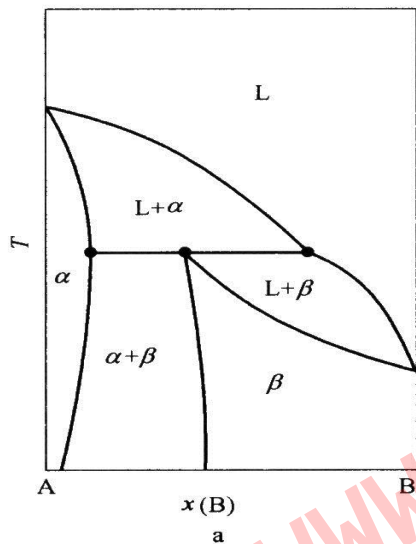
相区邻接规则的三个推论：

1、两个单相区相邻只能是一个点，且为极点。



第19讲 热力学状态图(四)

2、两个两相区不能直接相邻，或被单相区隔开或被零变线隔开。



3、单相区与零变线只能相交于特殊组成的点，两个零变线必然被它们所共有的两个的两相区分开。

第19讲 热力学状态图(四)

复杂三元系二次体系副分规则

对构筑含有二元或三元化合物的复杂的三元系相图，一般是将这个三元系分为若干个简单的三元系。

含有一个化合物的三元系二次体系副分规则

- 1) 若体系中只有一个二元化合物，副分规则规定，将这个二元化合物与其对面的顶点连接起来，形成两个三元系相图；
- 2) 若体系中存在一个三元化合物，则将这个三元化合物与相图的三个顶点连起来，形成三个三元系相图。

第19讲 热力学状态图(四)

含有两个以上化合物的三元系二次体系副分规则

(1) 连线规则：

连接固相成分代表点的直线，彼此不能相交。

(2) 四边形对角线不相容原理：

三元系中任意四个固相代表点构成的四边形，只有一条对角线上的两个固相可平衡共存。

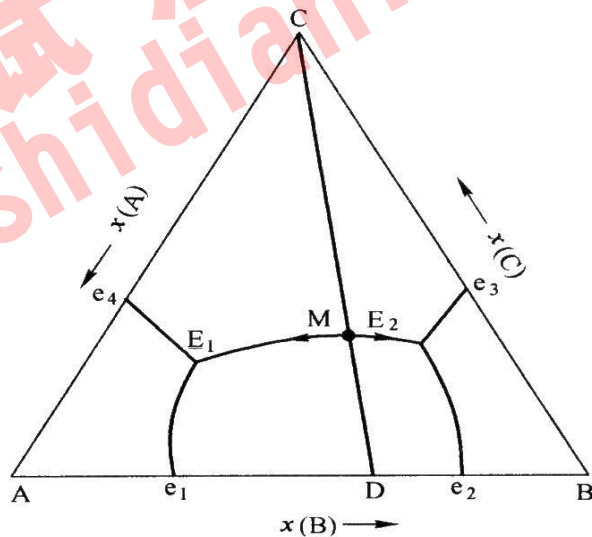
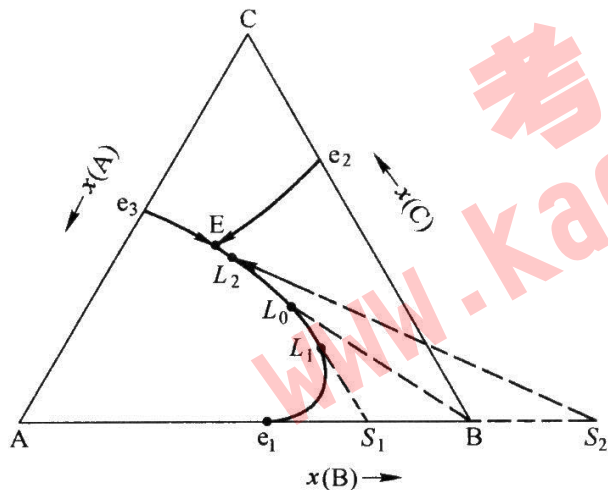
其判定有两种方法。①实验法； ②计算法

第19讲 热力学状态图(四)

切线规则

相分界线上任意一熔体，在结晶时析出的固相成分，由该点与相成分点（析出相浓度三角形之边）的连线之交点表示。

- 1、当交点位于浓度三角形边上，则这段分界线是低共熔线；
- 2、当交点位于浓度三角形边的延长线上，则这段分界线是转熔线。



第19讲 热力学状态图(四)

阿拉克马德规则（罗策印规则）

在三元系中，若平衡共存的两个相成分点的连线（或其延长线）与划分这两个相的分界线（或延长线）相交，则交点是分界线的最高温度点。

零变点判断规则

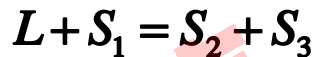
零变点—复杂三元系中，三条相界线的交点，由于其自由度为零，称为零变点。零变点判断规则：

- 1、若降温矢量的方向指向同一点，则此点为三元共晶点。
- 2、若降温矢量不全指向三条界线的交点，则此点为三元转熔点。

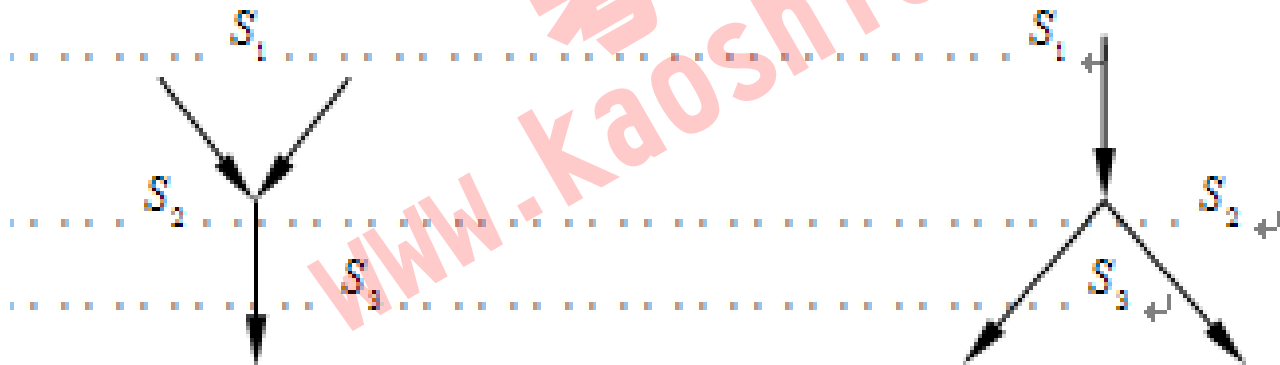
第19讲 热力学状态图(四)

转熔点可分两类：

①第一类转熔点：一条相界线的降温矢量背离交点
(单降点)，反应为：



②第二类转熔点：二条相界线的降温矢量背离交点
(双降点)，反应为：

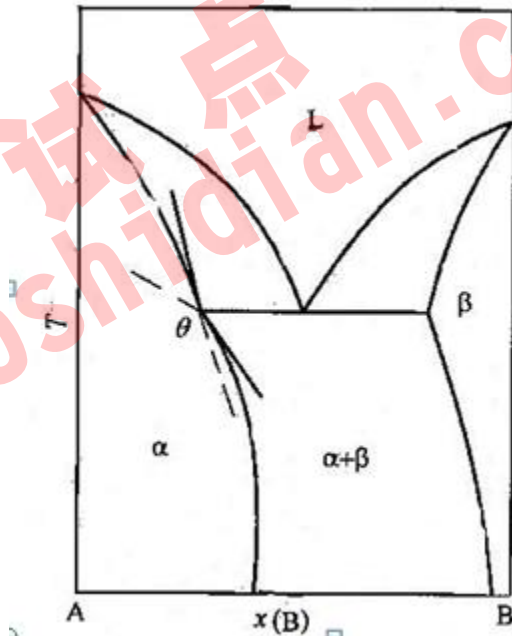


第19讲 热力学状态图(四)

真题重现：2006北科大冶金物理化学考研真题

1. 试用相图的基本规则说明以下相图的错误所在。

解析：



第19讲 热力学状态图(四)

本章小结

2. 热力学参数状态图

2.1 Ellingham图

氧势图的形成原理；氧势图的热力学特征；（重点掌握）

2.2 相图分析方法及基本规则

1) 相图基本定律（重点掌握）

2) 三元系相图的构成（重点掌握）

3) 三元系浓度三角形性质：杠杆规则与重心规则；（重点掌握）

4) 三元系相图分析：图的构成；平面投影图；结晶过程；分析相图中三个特殊点 M_1 、 M_2 及 M_3 的冷却过程。（重点掌握）

2.3 三元系相图的应用：分析，及 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_2$ 相图。（了解）



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第20讲 冶金过程动力学基础(一)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

主要内容:

冶金动力学基础: ●动力学方程的写法; ●三个级别的基元反应 (⊙微分、
⊙积分式及其曲线、⊙半衰期; ⊙ k 的量纲); ●复合反应 (⊙平行; ⊙可
逆一级; ⊙串联)

冶金动力学多相反应基本理论: ●菲克的两个定律 (⊙单相, ⊙三个特解);
●边界层的概念-多相反应理论; ●边界层理论 (注意: 数学模型、图、 k_d 与
 Re 及 Sc 的关系); ●双膜理论; ●溶质渗透与●表面更新理论); ⊙模型
的叙述及三个传质系数

考点一：重点掌握化学动力学基础

化学反应进度

反应进度 ξ 的定义为：

化学反应速率的定义：

对于恒容反应的速率：

对反应过程体积发生变化的情况：

化学反应速率

一个化学反应方程式仅仅表示反应的初态和末态，即只表明反应的原始物是什么，产物是什么以及反应的计量系数。至于反应的机理如何，由反应物变为产物的过程中，要经过什么步骤，这从反应式是看不出来的。

1) 基元反应：

如果反应物分子在相互作用或碰撞时一步就直接转化成产物，则该反应称为基元反应。

如反应物分子要经过两个或两个以上步骤才能转化为产物，则为非基元反应(复合反应)。

化学反应速率

非基元反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$

考试点
www.kaoshidian.com

化学反应速率

对一般反应
可写成通式



$$v = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

α 、 β : 由实验确定

冶金中常见的几种类型

1) 零级反应 $A \xrightarrow{k} B$

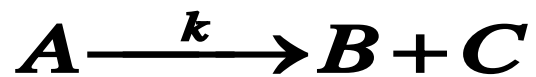
半衰期：反应物由初始浓度消耗一半时所需的时间， $t_{1/2}$ 。

零级反应半衰期：

零级反应的特征:

- 1) 与 t 作图是一条直线, 表明速率与浓度无关, 直线斜率为负值, 即是 k 。
- 2) k 具有浓度/时间的量纲。
- 3) 半衰期与初始浓度成正比, 与 k 成反比。

一级反应



$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

考试点
www.kaoshidian.com

一级反应的特征：

- 1) 与 t 作图是一条直线，直线斜率为负值，即是 k 。
- 2) k 具有 $1/\text{时间}$ 的量纲，与浓度无关。
- 3) 半衰期与初始浓度无关，与 k 成反比。

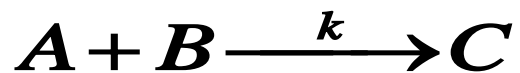
二级反应（分两种情况讨论）

A



$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

B



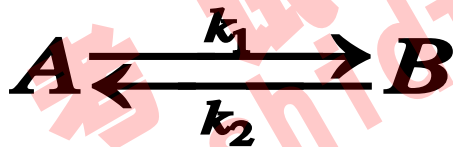
$$t=0 \quad C_{A0} \quad C_{B0} \quad 0$$

$$t=t \quad C_{A0}-x \quad C_{B0}-x \quad x$$

几种典型复杂反应

1) 可逆反应

正向和逆向反应同时进行的反应称为可逆反应。
以最简单的一级可逆反应为例



几种典型复杂反应的动力学分析

正反应速率

逆反应速率

净（消耗）速率

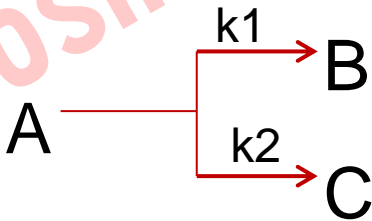
几种典型复杂反应

2) 平行反应

同样的反应物，同时进行着两个或更多个不同反应，生成不同的产物——**平行反应**。

平行反应中，通常把其中速度较快的或产物较多的反应称为**主反应**，其余的为**副反应**。

讨论最简单的平行反应



几种典型复杂反应

3) 串联反应

一个反应的产物成为另一个反应的反应物，继续反应而得最终产物，这样连续的两个或两个以上的反应—**串联反应**。

讨论最简单情况（两个一级反应串联）



串联反应中，各步骤的速率常数如果相差很大，则总速率要受最慢的步骤所控制。

考试点
www.kaoshidian.com

稳态或准稳态原理

稳态或准稳态原理是动力学研究的重要方法，用于复杂串联反应的动力学分析。

对串联反应



反应开始时，上式右方第一项为 $k_1 C_{A0}$ ，第二项为零；随着反应的进行，第一项逐渐减小，第二项逐渐增大，到某一时刻两项相等，即

稳态或准稳态原理

假定此后生成和消耗B的速率完全相等， $\frac{dc_B}{dt}$ 自动地保持为零，则认为反应达到了稳态。

假定 $\frac{dc_B}{dt}$ 达到零以后，B物质在反应进行中的消耗很小，在一段时间内其浓度接近于一极大值 $c_B \approx (c_B)_{\max}$ ，即



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第21讲 冶金过程动力学基础(二)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

阿累尼乌斯公式与活化能

阿累尼乌斯（Arrhenius）从实验得到化学反应速率常数与温度的关系

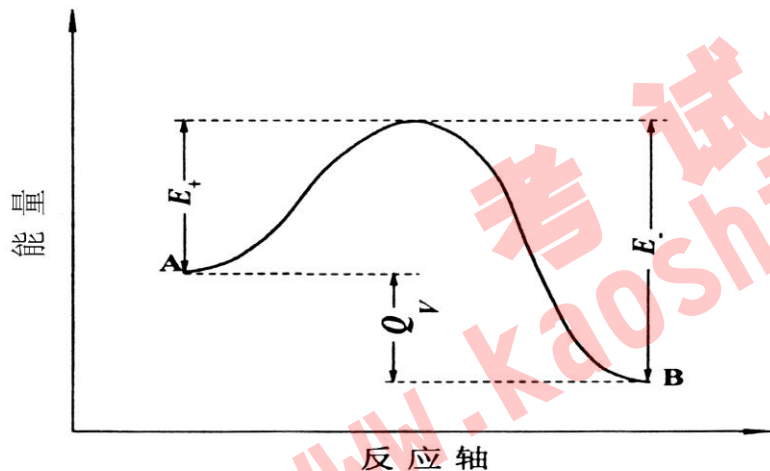
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

阿累尼乌斯公式的其他形式

对数形式 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

微分形式 $\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$

活化能与热力学函数变化的关系



活化能：

活化分子的平均能量与普通分子的平均能量之差；
化学反应发生必须克服的最小能量

活化能与热力学函数变化的关系

- 1) E_a 越大, 同样其他条件下 k 值越小;
- 2) E_a 越大, 温度 T 对速率常数 k 的影响越显著;
- 3) E_a 一般在50—500kJ/mol之间。

真题重现：02、03、05、06年北科大冶金物理化学真题

10、简述准稳态原理。

考试点
www.kaoshidian.com

真题重现：2005年北科大冶金物理化学真题

9、对基元反应 $A \rightarrow P$ ，写出动力学微分式、积分式及半衰期的表达式。

解析：

考点二：重点掌握传递过程基础

扩散 — 由于热运动导致体系中任何一种物质的质点(原子、分子或离子等)由化学势高的区域向化学势低的区域转移的运动。

对流 — 由于流体的体运动造成的物质迁移

在**固体**中只存在分子或原子等质点的扩散；

在**流体**（液体及气体）中的传质

Fick第一定律

- ◆ 物质流密度 — 在单位时间内，通过垂直于传质方向单位截面的某物质的量。
- ◆ 若组元A的传质是以扩散方式进行时，则该物质的物质流密度又称为摩尔扩散流密度，简称扩散流密度，

Fick第一定律

菲克在1856年总结大量实验结果得出，在稳态扩散条件下，扩散流密度与扩散组元浓度梯度间存在如下关系：

- ◆ 一维扩散比例常数 D_A 称为扩散系数
- ◆ D_A 物理意义 — 在恒定的外界条件(如恒温及恒压)下某一扩散组元在扩散介质中的浓度梯度等于1时的扩散流密度。

Fick第一定律

- ◆ 菲克第一定律是一个普遍的表象经验定律

Fick第二定律

- ◆ 稳态扩散情况下，通过实验很容易由菲克第一定律确定出扩散系数。
- ◆ 在物质的浓度随时间变化的体系中发生的是非稳态扩散，在实际生产和科学实验中的扩散现象为非稳态扩散。

Fick第二定律

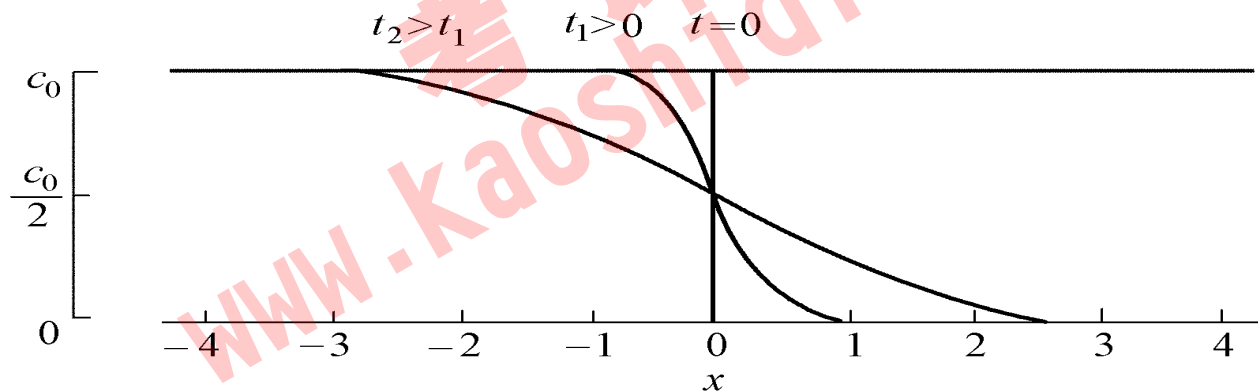
菲克第二定律的表示式：

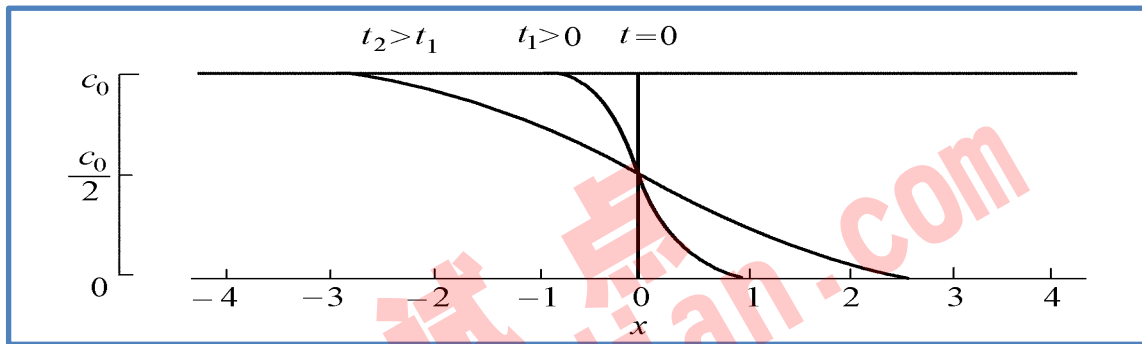
考试点
www.kaoshidian.com

1) D为常数时费克第二定律的特解

扩散偶法

【问题】两根等截面的细杆(或液体柱)对接, 其中一根杆(或液柱)中扩散组元A的浓度 $c=c_0$, 而另一根中其浓度 $c=0$ 。





【现象】

(a) $t > 0$ 的全部时间内，在两杆相接处（设 $x=0$ ），当 D 与组元浓度无关时，A 的浓度 $c_{x=0} = 0.5c_0$ ，而 $x < 0$ 和 $x > 0$ 这两侧得到以 $x=0$ 为中心对称的浓度变化曲线；

(b) 当两杆足够长时，在整个扩散时间范围，两端的浓度保持其初始值，不发生变化。

(c) 由于 $x < 0$ 及 $x > 0$ 两侧浓度分布曲线的对称性，可只讨论一侧，如 $x > 0$ 时，方程的解。

【数学模型】

考试点
www.kaoshidian.com

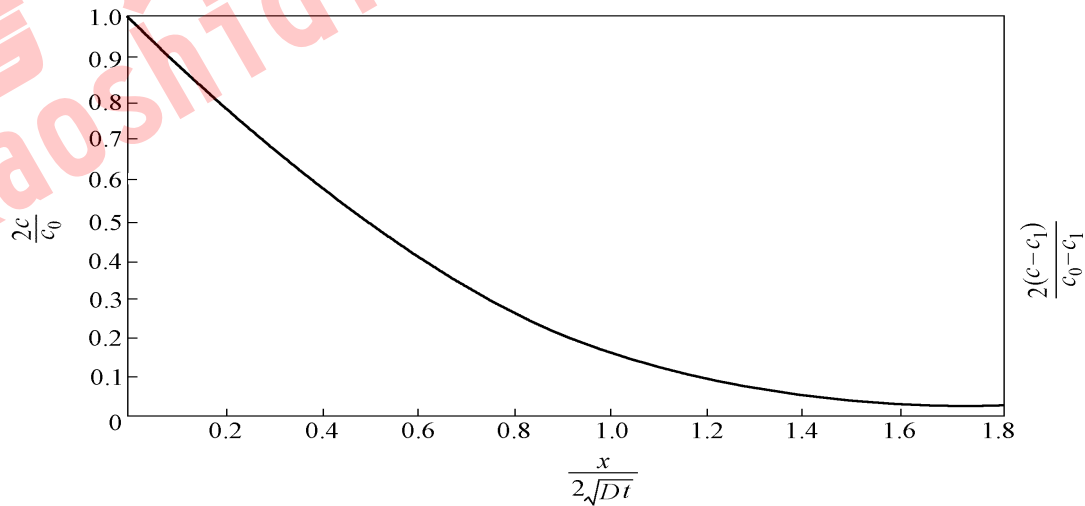
$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \right)$$

考试点
www.kaoshidian.com

【讨论】

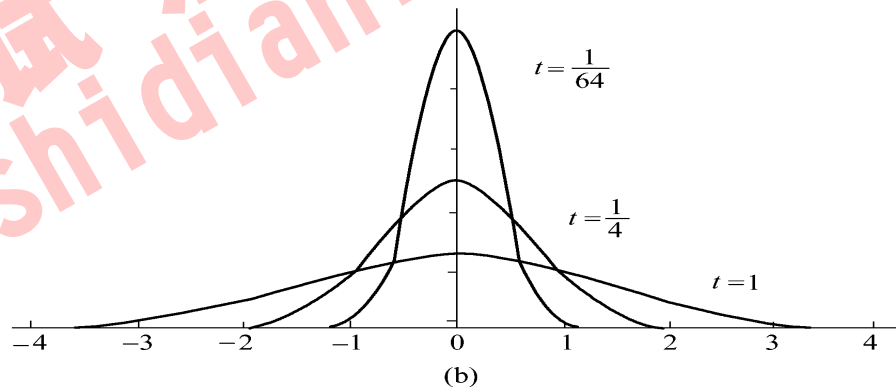
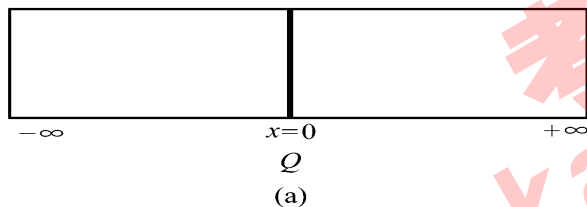
1) 若右边的杆的初始浓度不为零, 而为 c_1 , 则解为

$$c(x, t) = c_1 + \frac{c_0 - c_1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$



◆ 几何面源法

【现象】若在初始时刻，仅在两杆接触处(即 $x=0$)有扩散物质存在，其余各处扩散物质浓度皆为零，就属于几何面源、全无限长一维扩散。



◆ 几何面源法

【数学模型】

考试点
www.kaoshidian.com



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第22讲 冶金过程动力学基础(三)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

◆ 几何面源法

【讨论】

如果含扩散源的薄片镀在试杆的一端，而不是夹在两杆之间，随后进行的扩散退火就是半无限长一维扩散。

所得菲克第二定律的解为：

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

考试点
www.kaoshidian.com

题型预测

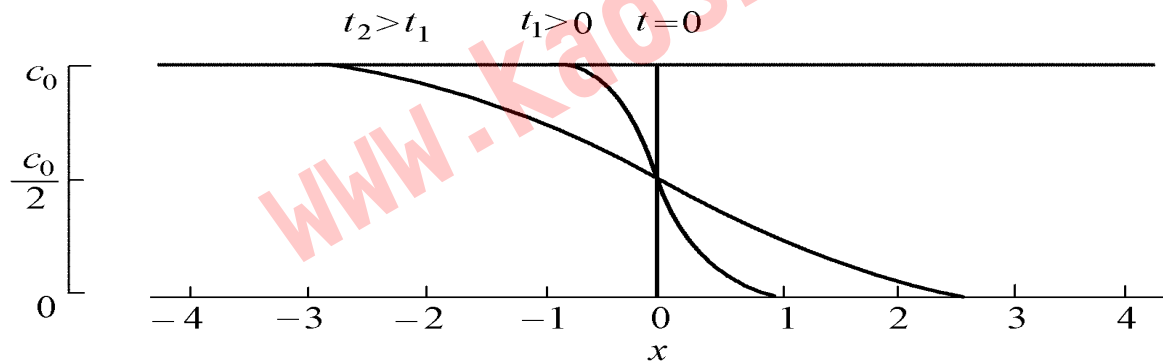
1、简述菲克第一定律、菲克第二定律。

解析：

考试点
www.kaoshidian.com

题型预测

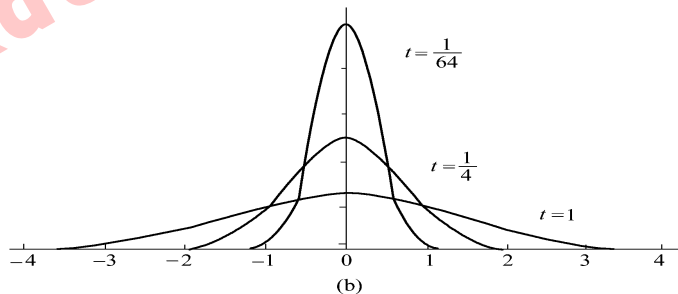
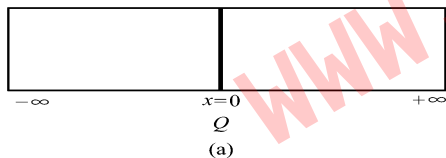
2、两根等截面的细杆(或液体柱)对接，其中一根杆(或液柱)中扩散组元A的浓度 $c=c_0$ ，而另一根中其浓度 $c=0$ 。试用扩散偶法，写出边界条件、初始条件及特解。



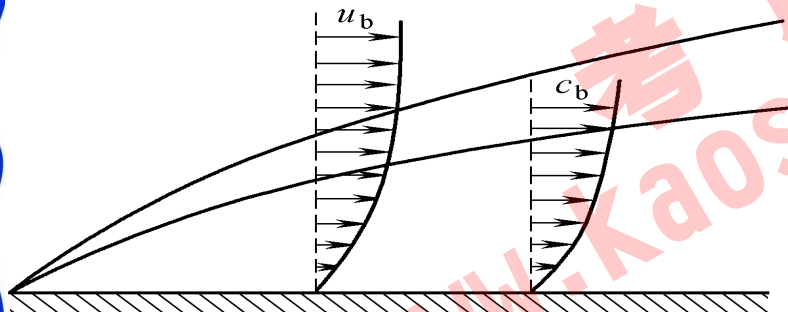
题型预测

3、若在初始时刻，仅在两杆接触处(即 $x=0$)有扩散物质存在，其余各处扩散物质浓度皆为零。试用几何面源法，写出边界条件、初始条件及特解。

解析：



考点三：重点掌握边界层的定义



流体沿着固体壁面的流动可以分为两个区域：

1) 紧贴固体壁表面的区域，即边界层，因为在其中每层流体间有速度差 Δu ，此时流体的内摩擦力是非常重要的。

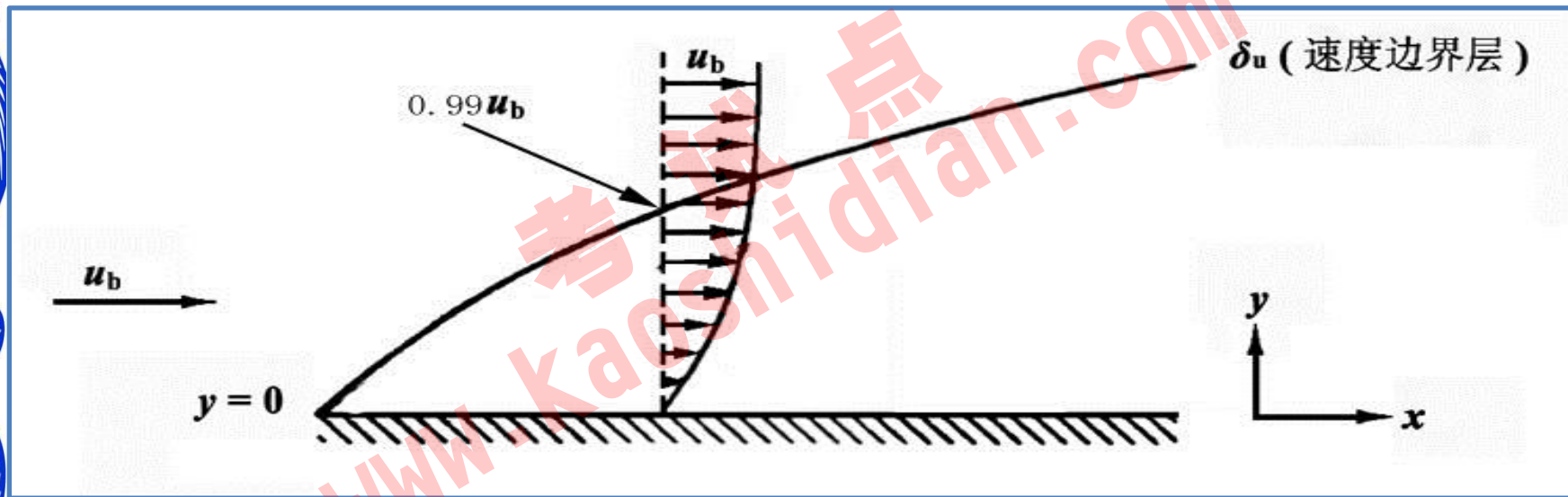
2) 边界层以外的区域，在这个区域中，没有速度差，故流体内摩擦力不重要，可以视作理想流体。

边界层概念

假设：

- 1) 不可压缩流体在外力作用下流过平板。
- 2) 在流体内部流速较小，平板的长度也不大。流体内部的速度为 u_b ，由于流体的黏滞作用，在靠近板面处，存在一个速度和浓度逐渐降低的区域，直到流体与板面交界处的速度降低为零，成为一层不动的液膜。
- 3) 流体内部某组元的浓度为 c_b ，而平板上该组元的浓度为 c_s 。流体内部和板面之间也存在一个速度逐渐变化区域。

速度边界层厚度的定义



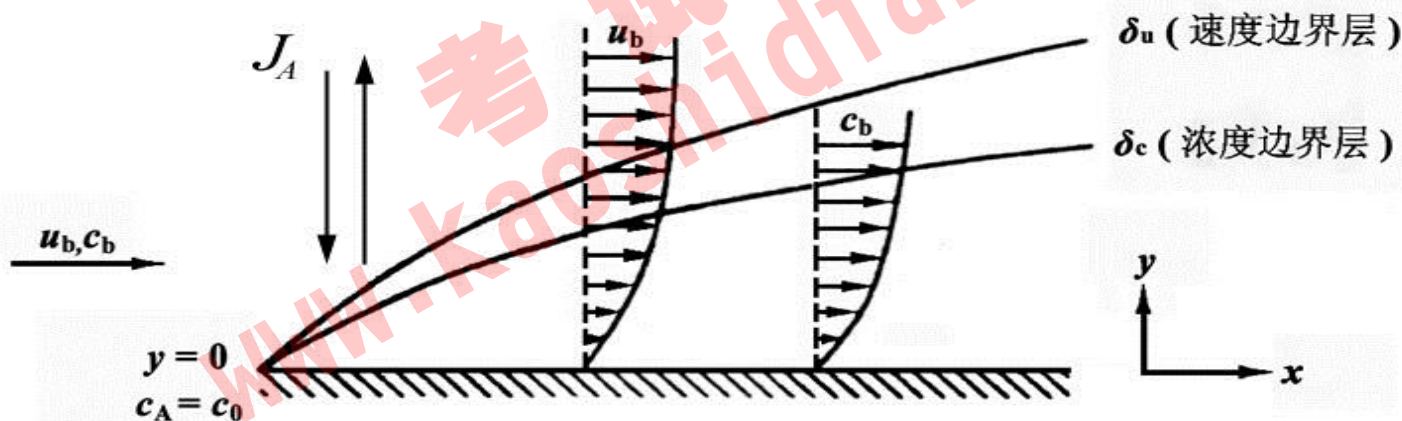
速度边界层的厚度

$$\frac{\delta_u}{x} = \frac{4.64}{\sqrt{\text{Re}_x}}$$

www.kaoshidian.com

浓度边界层概念

由于速度边界层的存在，传质阻力也集中在界面附近。使得扩散组元在主体和板面间存在一个浓度逐渐变化的区域，该区域称为浓度边界层或扩散边界层。



浓度边界层概念

若扩散组元在流体内部的浓度为 c_b ，而在板面上的浓度为 c_0 ，则在流体内部和板面之间存在一个浓度逐渐变化的区域，把被传递物质的浓度由界面浓度 c_0 变化到为流体内部浓度 c_b 的99%时的厚度所对应的厚度称为浓度边界层 δ_c ，或称为扩散边界层。在浓度边界层处的浓度的数学表达式为

速度边界层与浓度边界层的关系

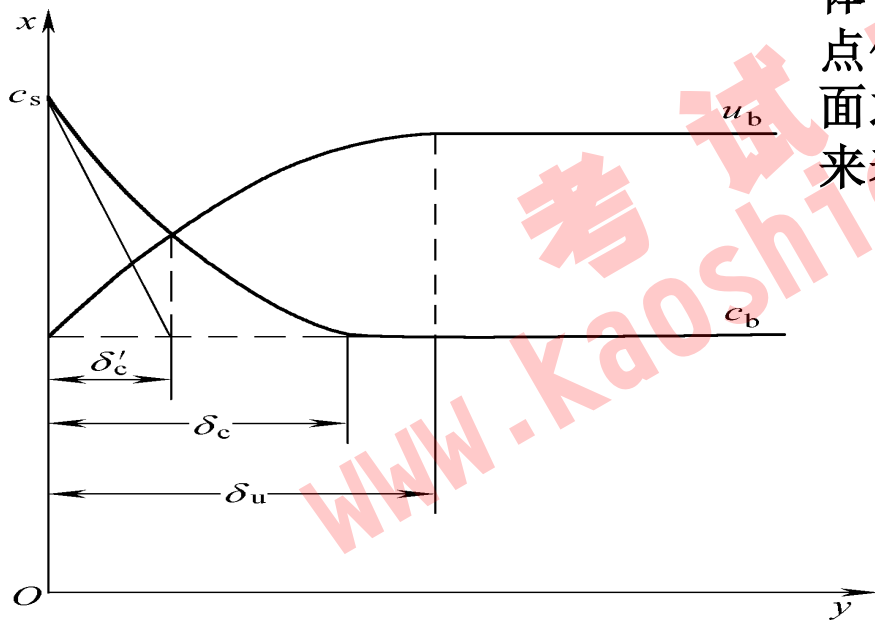
层流强制对流通通过平板表面形成速度边界层及扩散边界层厚度的关系： Sc
施密特数

代入 δ_u 与 Re 关系式得 δ_c 的准数方程

按准数定义展开：

有效边界层

在界面处（即 $y=0$ ）的浓度分布曲线引一切线，此切线与浓度边界层外流体内部的浓度 c_b 的延长线相交，通过交点作一条与界面平行的平面，此平面与界面之间的区域叫做有效边界层，用 δ_c' 来表示。



有效边界层

在界面处 ($y=0$), 液体流速 $u_{y=0}=0$, 假设在浓度边界层内传质是以分子扩散一种方式进行, 稳态下, 服从菲克第一定律, 则垂直于界面方向上的物质流密度

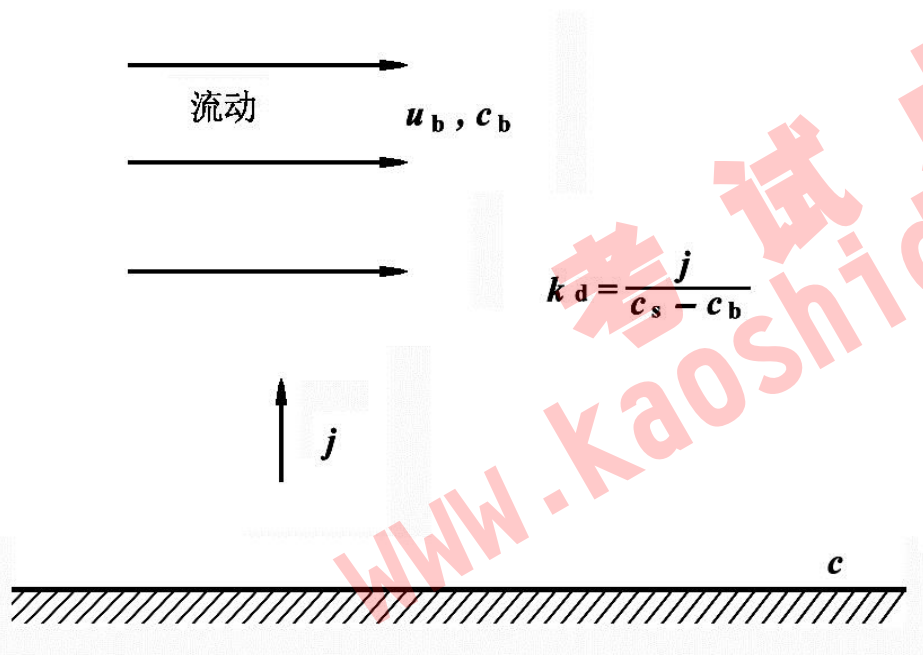
传质系数

$$k_d = \frac{D}{\delta'_c}$$

考试点
www.kaoshidian.com

传质系数

- 传质系数是处理固体和流体界面附近的传质问题引入的概念；



传质系数与有效边界层厚度的关系

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{D}{\delta_c'} (c_s - c_b)$$

真题重现: 12、11、2007年北科大冶金物理化学真题

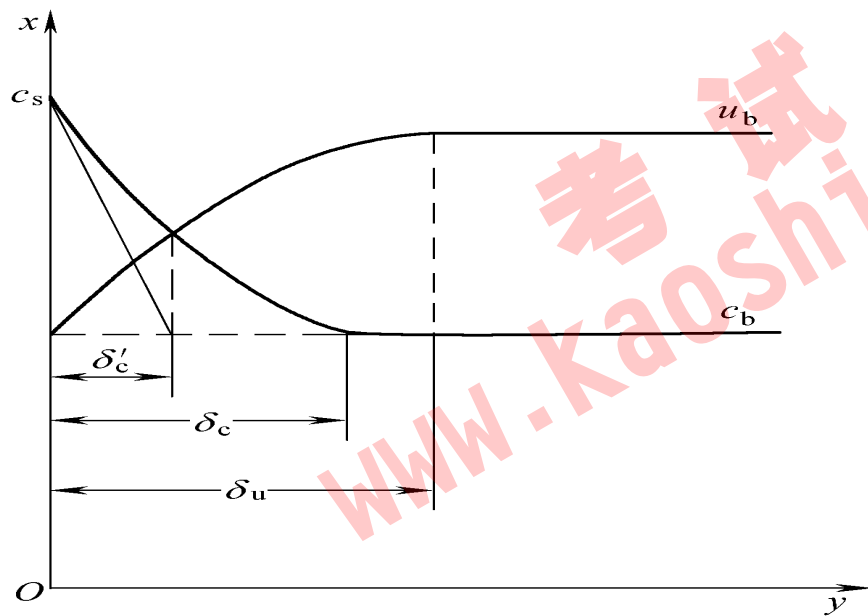
7) 试讨论: 为什么由有效边界层的概念得到的多相反应动力学基本方程总是 $J = k_d (c_s - c_b)$ 而不是 $J = k_d (c_b - c_s)$ 。

解析:



真题重现：09、10、13年北科大冶金物理化学真题

6) 简述有效边界层的定义。



真题重现：09、08年北科大冶金物理化学真题

8) 试写出多相反应动力学的基本表达式，并解释每项的物理意义。

解析：



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第23讲 冶金过程动力学基础(四)

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

考点四：重点掌握几个模型

- ◆ 传质系数是冶金过程中最重要的动力学参数。
- ◆ 有人从更为基本的原理或从简化的假设出发，提出几个描述两个流体间或一个流体和一个固体间传质过程的预测模型。

一、双膜传质理论

双膜传质理论是刘易斯(W. K. Lewis)和惠特曼(W. Whitman)于1924年提出的。薄膜理论在两个流体相界面两侧的传质中应用，是最经典的传质理论之一，有四个基本要点。

1. 在两个流动相（气体/液体、蒸汽/液体、液体/液体）的相界面两侧，每个相都有一个边界薄膜（气膜、液膜等）。物质从一个相进入另一个相的传质过程的阻力也集中在界面两侧膜内。
2. 在界面上，物质的交换处于动态平衡。

一、双膜传质理论

3. 在每相的区域内，组元的物质流密度（ J ），对液体来说与该组元在液体内部和界面处的浓度差（ $c_1 - c_i$ ）成正比；对于气体来说，与该组元在气体界面处及气体体内分压差（ $p_i - p_g$ ）成正比。若传质方向是由一个液相进入另一个气相，则 J 可以表示为

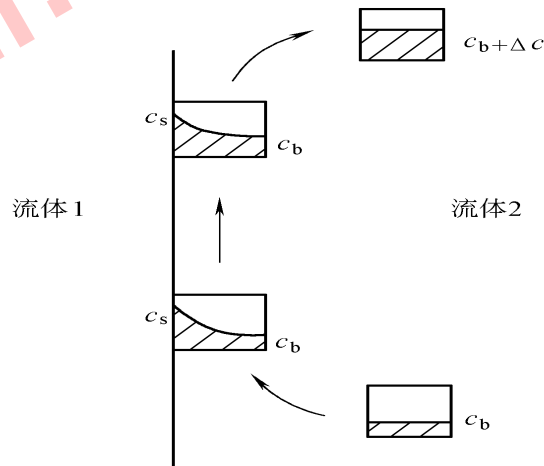
4. 在实际的流体1/流体2组成的体系中，通常每相中的流动都处于湍流状态。但双膜理论认为薄膜中流体是静止不动的，不受流体内部流动状态的影响。各相中的传质被看作是独立进行的，互不影响

评价：经典的双膜理论有诸多不足之处，但在两流体间反应过程动力学研究中，界面两侧有双重传质阻力的概念至今仍有一定的应用价值；同时双膜理论比较简单、应用方便。

二、溶质渗透理论

渗透理论认为，相间的传质是由流体中的微元完成的。流体可看作由许多微元组成。

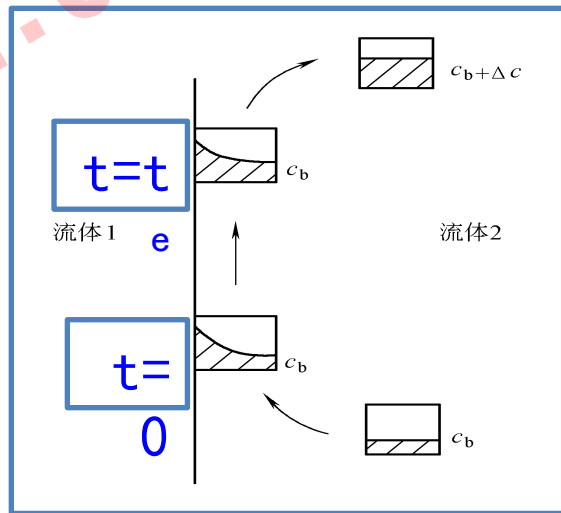
1. 流体2的体内每个微元内某组元的浓度为 c_b
2. 由于自然流动或湍流，若某微元被带到界面与另一流体（流体1）相接触，如流体1中某组元的浓度大于流体2相平衡的浓度则该组元从流体1向流体2微元中迁移



二、溶质渗透理论

渗透理论认为，相间的传质是由流体中的微元完成的。流体可看作由许多微元组成。

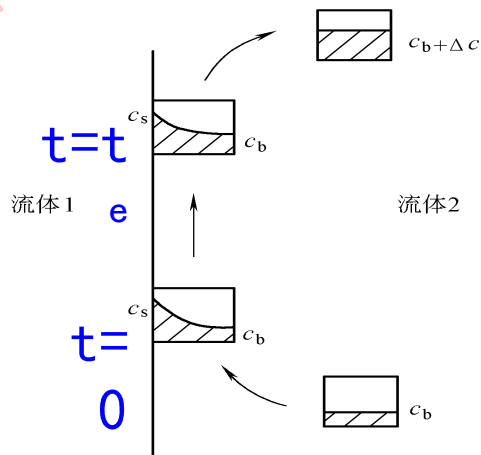
- 微元在界面停留的时间很短，（有人估计约为0.01-0.1s），停留时间叫做微元的寿命，以 t_e 表示。经 t_e 时间后，微元又进入流体2内。此时，微元内的浓度已增加到 $c_b + \Delta c$
- 总体看，流体2中不断有新鲜的微元到达界面，经时间 t_e 完成与流体1的传质后，再回到流体2内，形成一个循环。



二、溶质渗透理论

由于微元在界面处的寿命很短，组元渗透到微元中的深度小于微元的厚度，这一传质过程可看作**非稳态的一维半无限体扩散**过程。

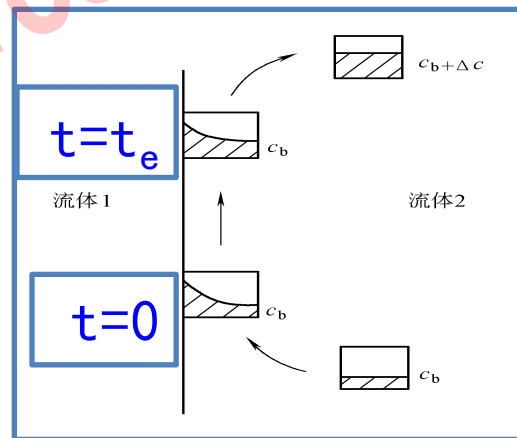
- ✓ 与扩散偶传质的初始条件边界条件相同
- ✓ 菲克第二定律的解为：



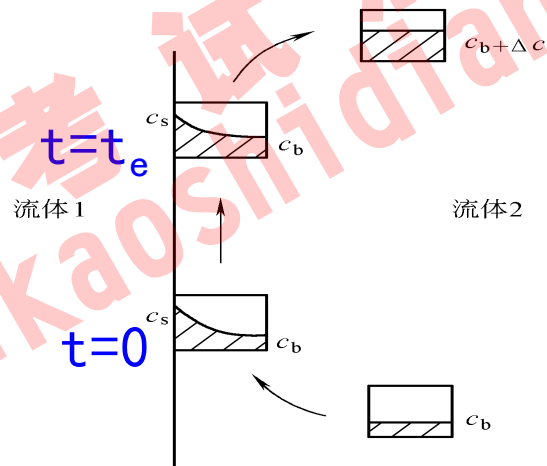
二、溶质渗透理论

- ✓ 在 $0 \sim t_e$ 间的任意时刻，在 $x=0$ 处，组元的扩散流密度为：

- ✓ 在寿命 t_e 时间内的平均扩散流密度：

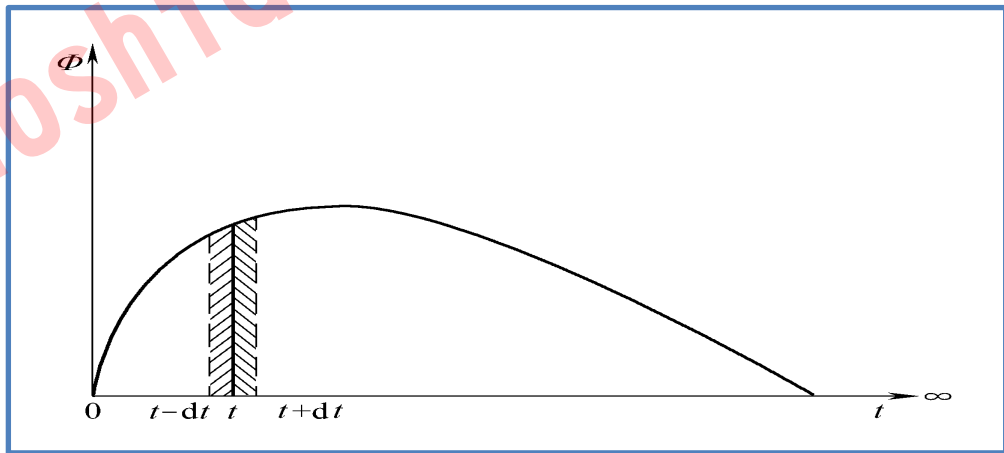


二、溶质渗透理论



三、表面更新理论

- ✓ 丹克沃茨 (P. V. Danckwerts) 认为流体2的各微元与流体1接触时间即寿命各不相同，而是按 $0-\infty$ 分布，服从统计分布规律。
- ✓ 设 ϕ 表示流体微元在界面上的寿命分布函数，其单位 $[s^{-1}]$ ，则 ϕ 与微元寿命的关系可用图表示。



三、表面更新理论

S—表面更新率，即在单位时间内更新的表面积与在界面上总表面积的比例。

- ✓ 在 $(t-dt)$ 到 t 的时间间隔内，在界面上微元的面积为 $\Phi_t dt$ ，
- ✓ 在 t 到 $t+dt$ 这个寿命时间间隔内更新的微元面积为 $\Phi_t dt (Sdt)$ ；
- ✓ 因此，在 t 至 $t+dt$ 时间间隔内，未被更新的面积为 $\Phi_t dt (1-Sdt)$ ，此数值应等于寿命为 $t+dt$ 的微元面积 $\Phi_{t+dt} dt$ ，

三、表面更新理论

$$\int_0^{\infty} A e^{-st} dt = 1$$



故 $A=S$ $\Phi(t) = S e^{-St}$

对于构成全部表面积所有各种寿命微元的总物质流密度为

真题重现：2012年北科大冶金物理化学真题

9) 试讨论溶质渗透理论和表面更新理论的传质系数 K_d 的形式，哪一个更准确？

解析：

溶质渗透理论

表面更新理论

表面更新理论认为流体2的各微元与流体1接触时间即寿命各不相同，而是按 $0-\infty$ 分布，服从统计分布规律，由于溶质渗透理论。

真题重现：2009、2005年北科大冶金物理化学真题

7) 试用双模理论描述反应 $2[\text{Mn}] + (\text{SiO}_2) = 2(\text{MnO}) + [\text{Si}]$ 的动力学机理

解析：

真题重现：08、10年北科大冶金物理化学真题

7) 简述溶质渗透理论的假设条件。

考试点
www.kaoshidian.com

真题重现：2011年北科大冶金物理化学真题

8) 简述表面更新理论如何在溶质渗透理论的基础上建立起来的？

考试点
www.kaoshidian.com

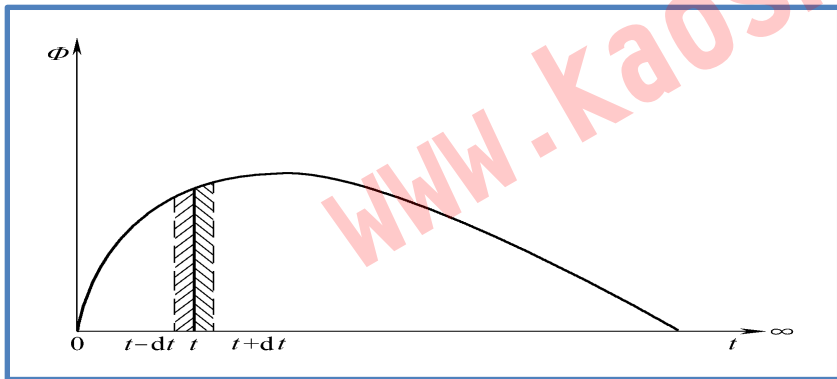
真题重现：2007年北科大冶金物理化学真题

10) 简述双膜传质理论？

考试点
www.kaoshidian.com

真题重现：2001年北科大冶金物理化学真题

3) 简述表面理论的要点？



小结:

冶金动力学基础: ●动力学方程的写法; ●三个级别的基元反应 (⊙微分、
⊙积分式及其曲线、⊙半衰期; ⊙ k 的量纲); ●复合反应 (⊙平行; ⊙可
逆一级; ⊙串联)

冶金动力学多相反应基本理论: ●菲克的两个定律 (⊙单相, ⊙三个特解);
●边界层的概念-多相反应理论; ●边界层理论 (注意: 数学模型、图、 k_d 与
 Re 及 Sc 的关系); ●双膜理论; ●溶质渗透与●表面更新理论); ⊙模型
的叙述及三个传质系数



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第24讲 冶金动力学模型（一）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

第24讲 冶金动力学模型（一）

主要内容：

- 未反应核模型：⊙ 假设条件 ⊙ 外扩散、⊙ 内扩散、⊙ 界面化学反应及联合控速、⊙ 图；
- 气液相反应模型：⊙ 单相中生成气泡的不可能性；⊙ 复相中生成气泡的条件、大小、上浮时间；⊙ **C-O**反应的模型（低碳、高碳）
- 液液相反应（机理；⊙ 如何简化机理；⊙ 最大速率法确定限制环节；⊙ 计算反应所需要的时间）

冶金中的多相反应动力学

1. 气/固反应动力学
2. 气/液反应动力学
3. 液/液反应动力学
4. 固/液反应动力学

多相反应与复杂电路的类比

■ 类比：

• 多相反应各环节的阻力：

考点一：重点掌握气固相反应的未反应核模型

- 控速环节法

仅考虑阻力大的控速环节对总阻力贡献的简化处理方法称为控速环节法。

控速环节法是冶金动力学中的主要处理方法。

气/固反应动力学的处理方法

- 两个或更多步骤串联组成的反应过程达稳态时，各步骤速率相等(或近似相等)，等于总推动力除以总阻力。
- 真正的稳态不存在，各个反应步骤速率近似相等
- 可推广到其他多相反应过程

气/固反应动力学

- 冶金中的气/固反应:

- 材料制备及使用过程中的气/固反应:

气/固反应的类型

- 典型气/固反应的一般反应式：

例如： $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

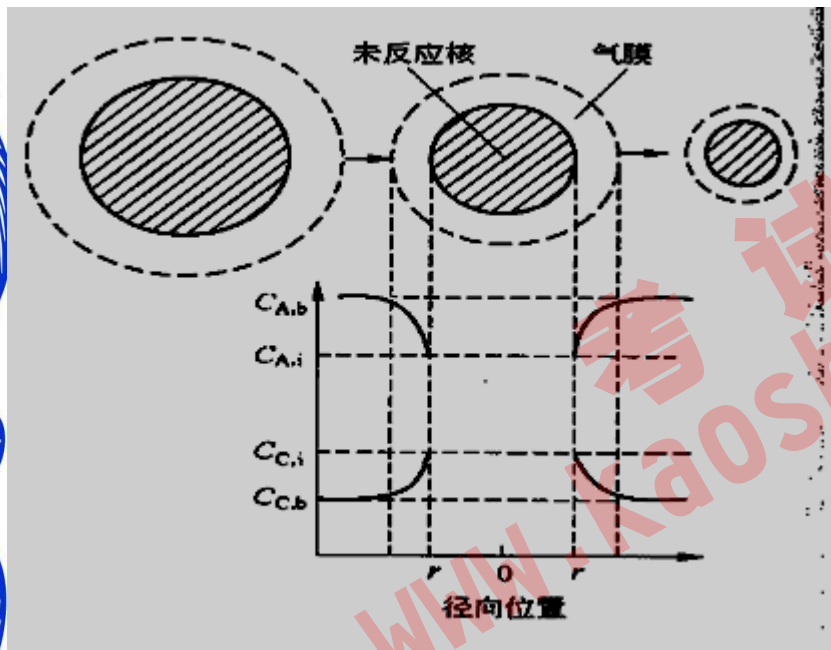
- 几种简单情况

无气体产物生成（如金属氧化、气相沉积）：

无固相生成（如燃烧反应）：

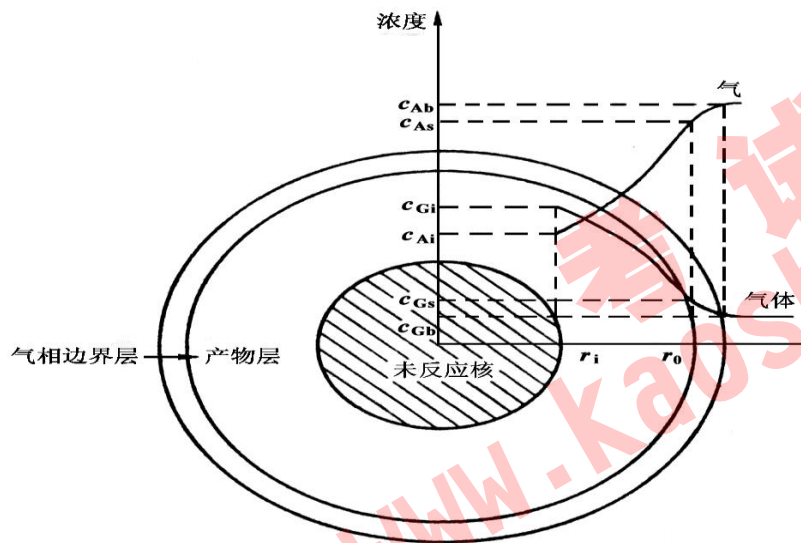
无气体反应物时（如碳酸盐分解）：

碳燃烧反应:



动力学步骤:

气/固反应机理分析



未反应核模型示意图

气/固反应的组成步骤

- ① A(g) 在固体颗粒表面外气体膜中的外部传质 (外扩散);
- ② A(g) 通过多孔固体产物层的内扩散; 还可能有固态离子通过固体产物层的扩散
- ③ A(g) 在多孔产物层与未反应核界面与 B(s) 的界面化学反应;
- ④ G(g) 通过多孔固体产物层的内扩散;
- ⑤ G(g) 在固体颗粒表面外气膜中的外部传质。

气体与致密固体反应的动力学描述

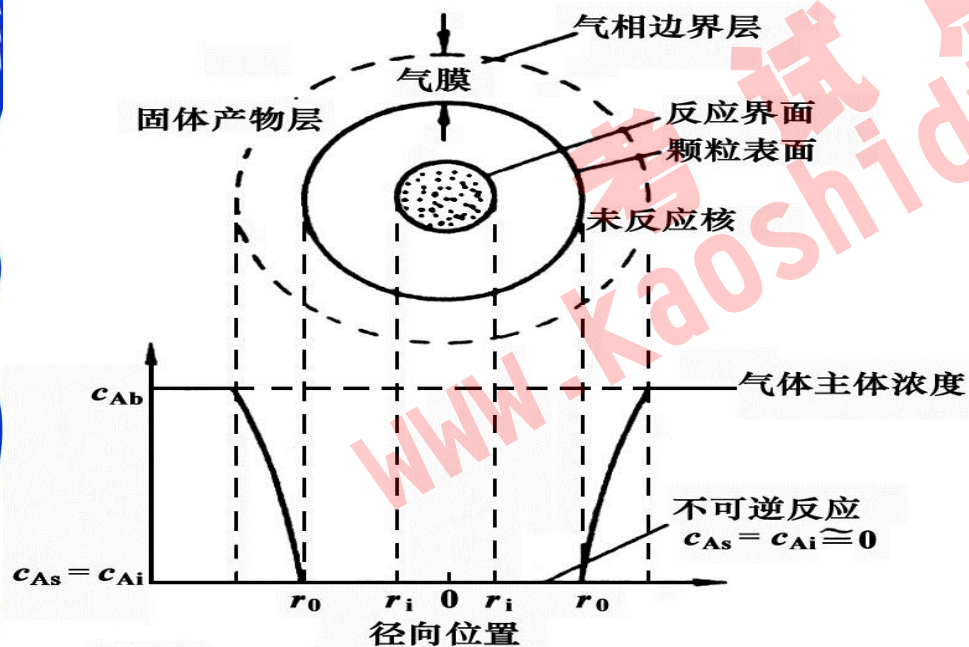
——未反应核模型

气/固反应 $A(g) + bB(s) = gG(g) + sS(s)$ 的机理及未反应核模型的基本假设

- 固体反应物致密或无孔隙，反应发生在气/固相界面，具有界面化学反应特征；
- 固体产物层多孔，界面化学反应发生在多孔固体产物层和未反应的固体反应核之间；
- 随着反应进行，未反应的固体反应核逐渐缩小。

(I) 外扩散控速

- 设球形颗粒的半径为 r_0 ，气体反应物通过球形颗粒外气相边界层的传质通量



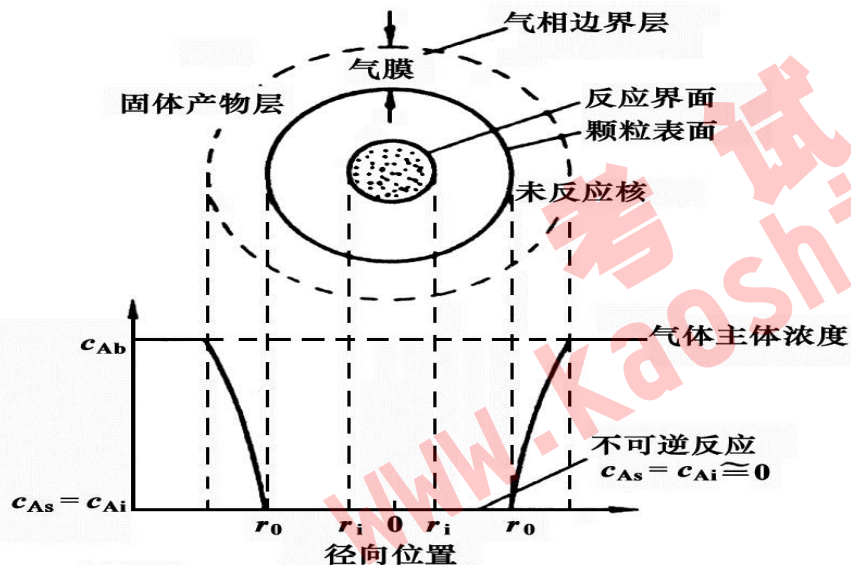
(I) 外扩散控速

传质速率 r_g 可以表示为

www.kaoshidian.com

(I) 外扩散控速

- 气体反应物A的外部传质阻力 \gg 其他步骤阻力, 所以:



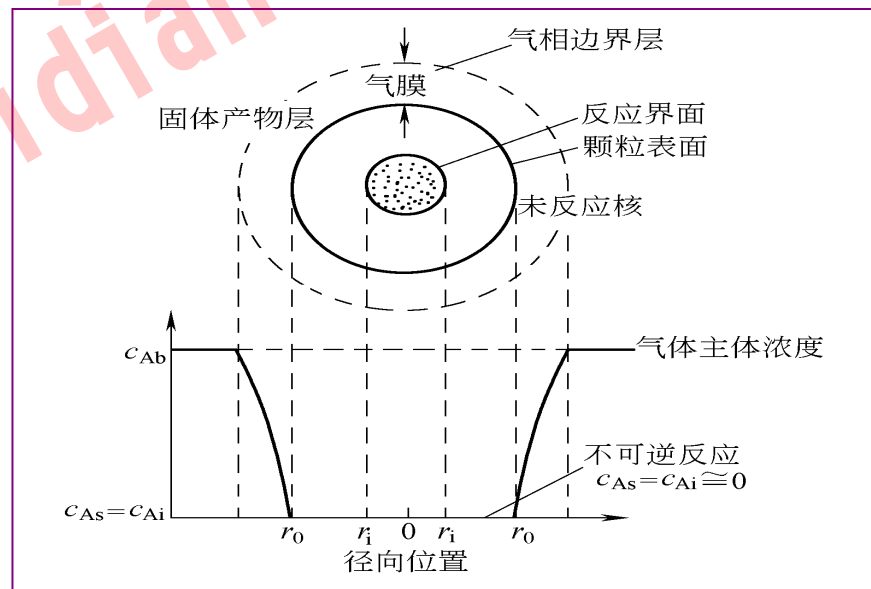
外部传质控速时气相边界层浓度分布

(I) 外扩散控速

当外扩散阻力大于其它各步阻力时，颗粒外表面的浓度 c_{As} 等于未反应核界面上的浓度 c_{Ai} 。此时出现两种情况：

1) 若反应为可逆反应

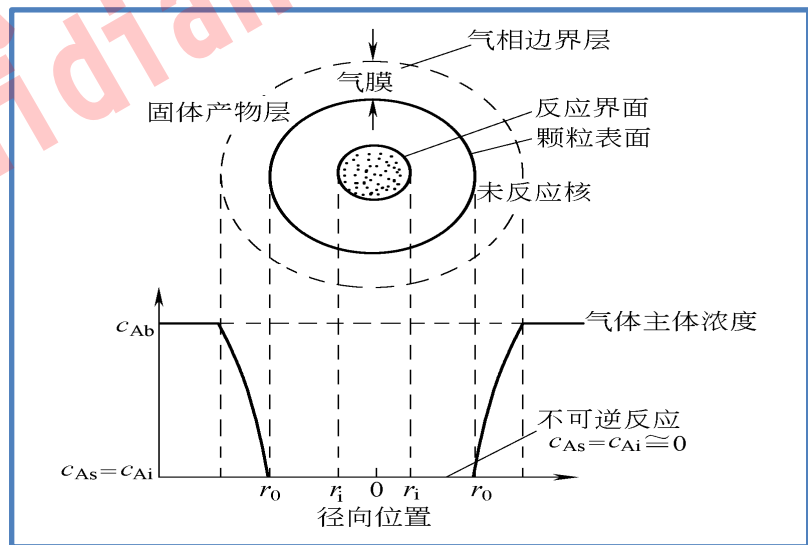
则未反应核界面浓度 c_{Ai} 等于化学反应的平衡浓度 c_{Ae} 。因此



(I) 外扩散控速

2) 若界面上化学反应是不可逆的

由于外扩散是限制环节，可以认为通过产物的反应物气体物质扩散到未反应核界面上**立即和固体反应**，可以认为 $c_{Ai} \approx 0$ 。因此得到，



(I) 外扩散控速

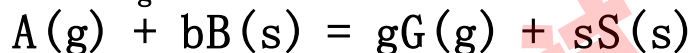
r_g - A(g)通过球形颗粒外气相边界层的速率

$$r_g = -dn_A/dt = 4\pi r_0^2 J_g = 4\pi r_0^2 k_g (c_{Ab} - c_{As})$$

(I) 外扩散控速

等量关系

在一定的时间 t ，若此时未反应核的半径为 r_i ，反应物气体A通过气相边界层的扩散速度 v_g 应等于未反应核界面上化学反应消耗B的速率 v_c 。



则未反应核体积内反应物B的摩尔数为：

(I) 外扩散控速

稳态下: $r_g = v_c$

分离变量积分后, 得反应时间 t 与未反应核半径的关系式

反应物B完全反应时, $r_i=0$, 则完全反应时间 t_f 为

(I) 外扩散控速

定义反应消耗的反应物B的量与其原始量之比为反应分数或转化率，并以 x_B 表示，可以得出

由上式得

(I) 外扩散控速

对片状颗粒用类似方法可推导出：

$$t = t_f X_B$$

- 已有球形颗粒的公式：

$$t = t_f X_B$$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

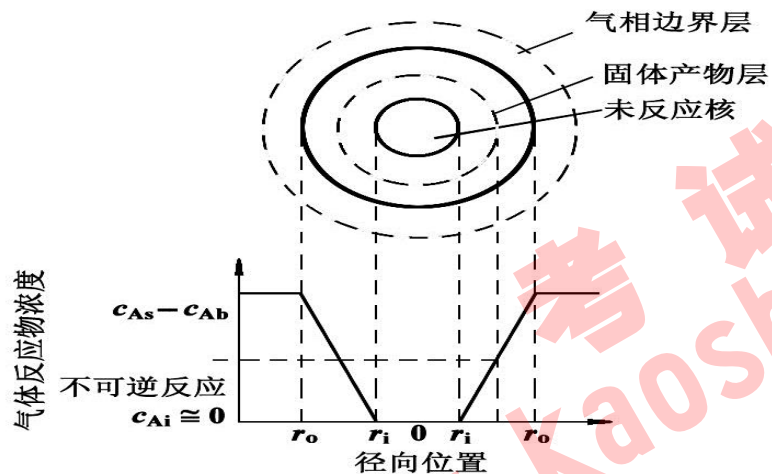
第25讲 冶金动力学模型（二）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

(II) 内扩散控速

稳态或准稳态下:



内扩散控速的示意图

(II) 内扩散控速

- 内扩散速率表示式:

www.kaoshidian.com

(II) 内扩散控速

$$r_D = -\frac{dn_A}{dt} = 4\pi D_{\text{eff}} \frac{r_0 r_i}{r_0 - r_i} (c_{As} - c_{Ai})$$

内扩散控速时, $c_{As}=c_{Ab}>c_{Ai}$

可逆反应: $c_{Ai}=c_{Ae}$, 不可逆反应: $c_{Ai}\approx 0$

内扩散控速的不可逆反应, 可改写为:

(II) 内扩散控速

内扩散控速时, $r_D = r_C$, 以上两式联立:

考试点
www.kaoshidian.com

(II) 内扩散控速

球形颗粒完全反应时间：

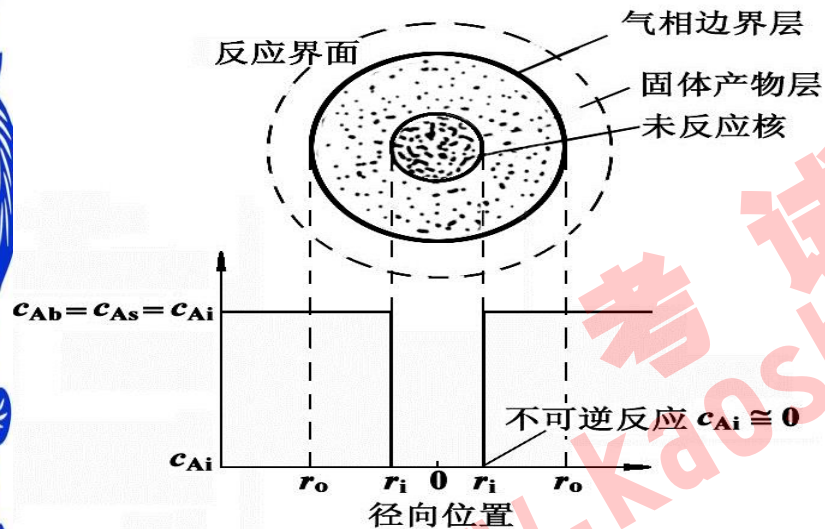
考试点
www.kaoshidian.com

内扩散与外扩散控速时动力学分析的不同

- 速率表达式

考试点
www.kaoshidian.com

(III) 界面化学反应控速



- 界面化学反应阻力 \gg 其它步骤阻力，则界面化学反应控速；
- 界面化学反应控速时： $c_{Ab} = c_{As} = c_{Ai}$ ，
- 界面化学反应的速率：

界面化学反应控速的示意图

(III) 界面化学反应控速

A的消耗速率= $b \times$ B的消耗速率:

考试点
www.kaoshidian.com

(III) 界面化学反应控速

考试点
www.kaoshidian.com

控速环节法分析气/固反应小结

控速步骤	速率表达式	动力学方程（球型颗粒）	动力学方程（片状颗粒）
外扩散			
内扩散			
界面化学反应控速			

界面化学反应为一级可逆气/固反应时的动力学分析（界面化学反应控速）

界面化学反应为一级不可逆反应时的速率：

若界面化学反应为一级可逆反应时

界面化学反应为一级可逆气/固反应时的动力学分析(界面化学反应控速续)

若反应前后气体分子数不变, 即:

$$a=g$$

则反应前后气相的总浓度不变, 即有:

界面化学反应为一级可逆气/固反应时的动力学分析(界面化学反应控速续)

界面化学反应动力学方程:

考试点
www.kaoshidian.com

A(g) 内扩散与界面反应混合控速

$$c_{As} = c_{Ab}$$

A通过固体产物层的扩散：

www.kaoshidian.com

一级不可逆反应:

$$N_{A,r} = 4\pi r_i^2 k_r c_{Ai}$$

反应过程达到稳态时:

$$N_{A,d} = N_{A,r}$$

反应速率

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r_i^2 k_r c_{Ai}$$

www.kaoshidian.com

$$-\frac{\rho_B}{bM_B} \frac{dr_i}{dt} = \frac{D_{\text{eff}} c_{\text{Ab}} r_0 k_r}{k_r (r_0 r_i - r_i^2) + r_0 D_{\text{eff}}}$$

$$\frac{k_r D_{\text{eff}} r_0 c_{\text{Ab}} b}{\rho_B} t = \frac{1}{6} k_r (r_0^3 - 3r_0 r_i^2 + 2r_i^3) - r_0 r_i D_{\text{eff}} + r_0^2 D_{\text{eff}}$$

www.kaoshidian.com

$$t = \frac{r_0^2 \rho_B}{6bD_{\text{eff}} c_{Ab}} [1 + 2(1 - X_B) - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}}] +$$

$$\frac{r_0 \rho_B}{bk_r c_{Ab}} [1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}]$$



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第26讲 冶金动力学模型（三）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

真题重现：2009北科大冶金物理化学考研真题

4、（30分）对于气固反应 $A(g) + bB(s) = gG(s) + sS(s)$

1) 写出未反应核模型的反应机理

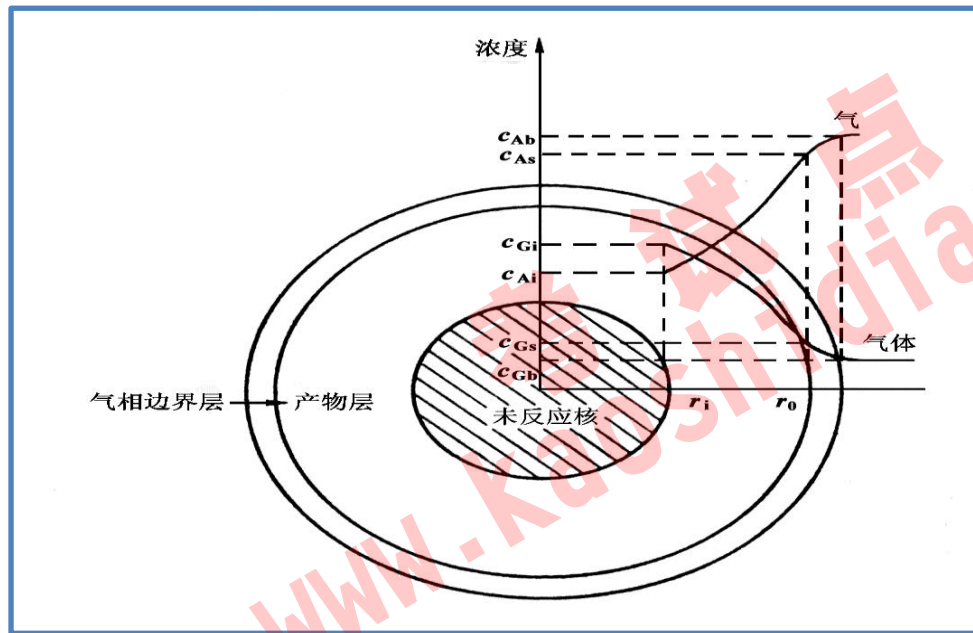
2) 并推导在“外扩散为限制环节”时的速率方程

真题重现：2010北科大冶金物理化学考研真题

4、（30分）对于气固反应 $A(g) + bB(s) = gG(s) + sS(s)$

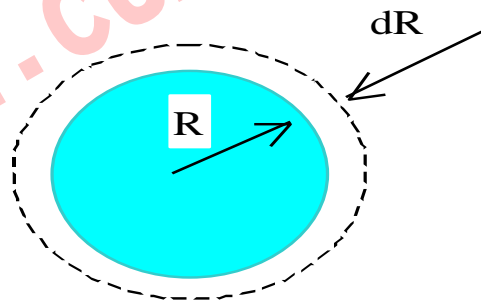
- 1) 画出未反应核模型的示意图，并描述反应步骤；
- 2) 并推导在“内扩散为限制环节”时的速率方程。

解析:



考点二：重点掌握均相中气泡生成机理

$$\begin{aligned} dG &= 4\pi\sigma[(R + dR)^2 - R^2] \\ &= 8\pi\sigma R \bullet dR + 4\pi\sigma \bullet dR^2 \end{aligned}$$



均相气泡长大

$$p_{co} = p_g + \rho_l g(h-x) + \frac{2\sigma}{R}$$

考试点
www.kaoshidian.com

真题重现：2009北科大冶金物理化学考研真题

9) 为什么在单一的铁溶液相中碳氧反应很难形成CO气泡

解析：

考试点
www.kaoshidian.com

题型预测

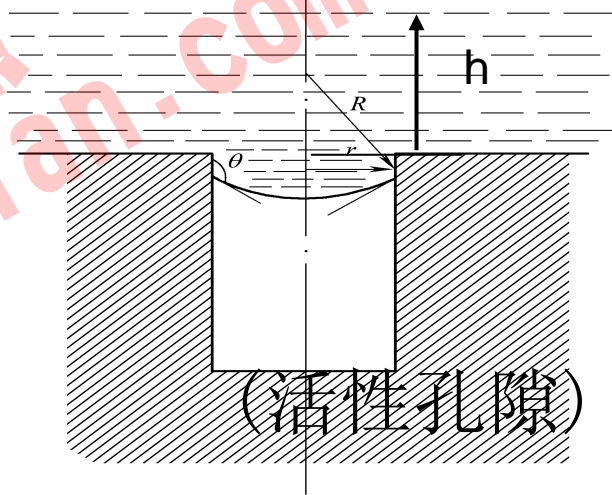
1) 试推导均相中气泡生成所需附加压力 P 的大小。(半径 R , 表面张力 δ)

www.kaoshidian.com

考点三：重点掌握均相中气泡生成机理

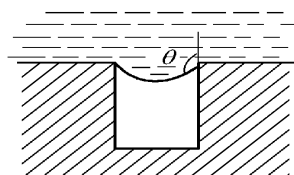
$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos(180 - \theta)}{r}$$

$$= - \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

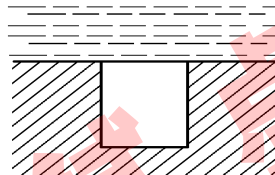


气泡形成过程

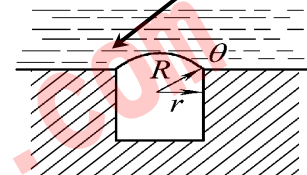
$p_{\text{附}}, p_{\text{静}}$ 方向一致



(a)

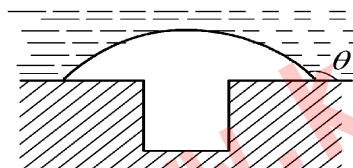


(b)

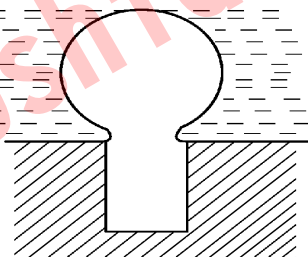


(c)

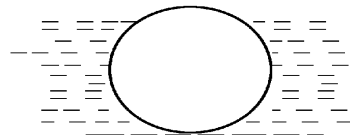
$$p_{\text{co}} > p_{\text{max}}$$



(d)



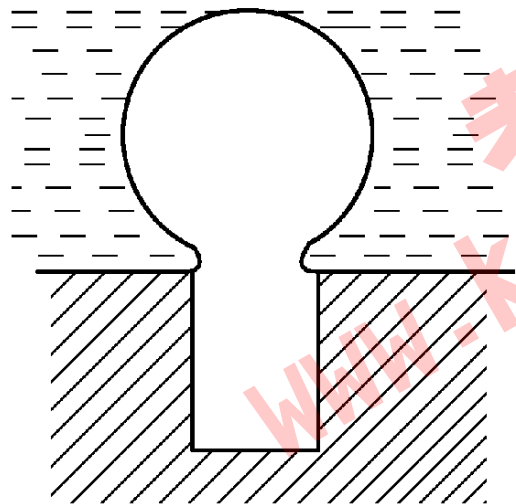
(e)




(f)

当活性孔隙内气相扩展到一定程度时，由于浮力的作用，气泡脱离孔隙面而形成球形。气泡浮力与活性孔隙接触处的表面张力平衡时，气泡达最大值。

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_B}{2}\right)^3 g(\rho_l - \rho_g) = 2\pi r\sigma$$



气泡形成压力变化



$$p_{Co} = p_g + \rho_i gh - \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

$$p_{Co} = p_g + \rho_i gh$$

$$p_{Co} = p_{\max} = p_g + \rho_i gh + \frac{2\sigma \sin \theta}{r}$$

$$p_{Co} = p_g + \rho_i gh + \frac{2\sigma}{R}$$

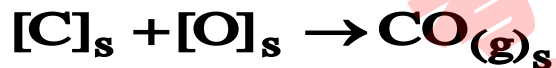
脱碳反应动力学步骤

考试点
www.kaoshidian.com

控速环节 / Rate controlling step

- (1) 碳和氧扩散到CO气泡表面; ←

- (2) 在CO气泡表面发生反应: ←



- (3) 生成的CO气体扩散到气泡内部, ←
使气泡长大并上浮。

真题重现：2010、11、12、13北科大冶金物理化学考研真题

10) 推导在铁溶液深度 H 的耐火材料的器壁上，所以可能的活性气隙的孔径上能产生的最大气泡体积（刚要脱离活性气隙的哪一刻）是多少

解析：



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第27讲 冶金动力学模型（四）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

考点四：重点掌握炼钢过程中一氧化碳气泡的上浮与长大

反应机理：

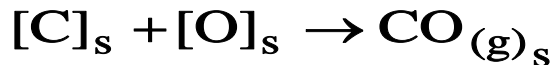
(1)

(2)

(3)

(4)

控速环节



- 1) 一氧化碳气泡的形成和长大过程由上述4个步骤中2、3、4步骤组成。
 - 2) 由于气体的扩散系数比液体扩散系数约大5个数量级，第4步骤进行很快，可以近似认为气泡表面处的一氧化碳压力等于气泡内部一氧化碳压力(第4步不是限制环节)。
 - 3) 在炼钢温度1600℃下化学反应速率很快，第3步可以认为达到局部平衡，满足通常的平衡常数关系(第3步不是限制环节)。
 - 4) 限制环节集中在第2步(钢液中碳和氧的扩散)！对中、高含碳量的钢液，碳的浓度远大于氧的浓度。
- 通过以上4点分析，可以近似地认为氧的扩散是限制性环节。

气泡冶金过程动力学模型

--吹氩脱碳过程动力学（超低碳不锈钢的冶炼）

单一气泡吹氩脱碳

钢液中鼓入氩气脱碳的机理：

- 1) 溶解在钢液中的氧和碳通过钢液边界层扩散到气泡的表面, 即:
- 2) 在氩气泡表面上发生化学反应
- 3) 生成的一氧化碳从气泡表面扩散到气泡内部, 并随气泡上浮排出。

分析简化

- 1) 由于气体的扩散系数比液体扩散系数约大5个数量级, 第3步骤进行很快, 可以近似认为气泡表面处的一氧化碳压力等于气泡内部一氧化碳压力;
- 2) 在炼钢温度 1600°C 下化学反应速率很快, 第2步可以认为达到局部平衡。
- 3) 气泡长大的控速环节为第1步, 即碳和氧通过边界层的传质;

对超低碳含量的钢液, 氧的浓度远大于碳的浓度, 可以近似地认为碳的扩散是限制

性环节。因此

数学模型

$$\frac{dn_c}{dt} = Ak_d (C_{[C],s} - C_{[C]})$$



根据传质理论, 碳的传质速率

推导得
$$\ln \frac{1}{1 - \frac{p'_{\text{CO}} / p^\theta}{500 w[\text{O}]_\% w[\text{C}]_\%}} = 12 \times \frac{RT}{p^\theta V} A k_d \frac{t}{w[\text{O}]_\%}$$

式中, p'_{CO} — 气泡在钢液中停留时间 t 秒后, 其中的一氧化碳分压力。式中的 A 、 k_d 可根据气泡的尺寸计算。

由黑碧的溶质渗透理论可以得出

其中气泡与钢液的接触时间 t_e 可按下式计算出

式中, r — 气泡的半径; u_t — 气泡的上浮速度

对于直径大于 1cm 的球冠形气泡, ut 与气泡半径间的关系为

气泡冶金过程动力学模型（2） ---吹氩脱氢过程动力学

➤ 机理

钢液吹氩脱氢包括三个主要步骤：

- 1)
- 2)
- 3)

脱气动力学步骤

- (1) 氧、碳、氢等穿过钢液边界层扩散到气泡表面：
- (2) 在Ar气泡表面上发生化学反应：
- (3) 生成的气体从气泡表面扩散到气泡内部，并随气泡上浮排出。

钢液中脱氧与脱碳

- 吹氩冶炼超低碳钢

- 吹氩冶炼中、高碳钢 ($\omega[\text{C}] > 0.2\%$)

真空脱气

- 气体原子在钢液表面，由原子态变成分子态后逸出。

脱气步骤

(1)

(2)

(3)

真题重现：2012北科大冶金物理化学考研真题

8) 在真空吹氩脱碳是冶炼超低碳钢的主要方法，用冶金动力学原理简述真空钢包底吹氩过程钢液中溶解的碳和氧反应机理？对钢液中碳的浓度很低时，讨论可能的限制环节是哪一步？

解析：

钢液中鼓入氩气脱碳的机理：

考试点
www.kaoshidian.com

真题重现：2013北科大冶金物理化学考研真题

8) 当用溶质渗透理论处理钢液中的脱碳反应时，假设气泡的半径为 r ，气泡在钢液中上浮速率为 u ，写出传质系数的表达式。

解析：

真题重现：2008北科大冶金物理化学考研真题

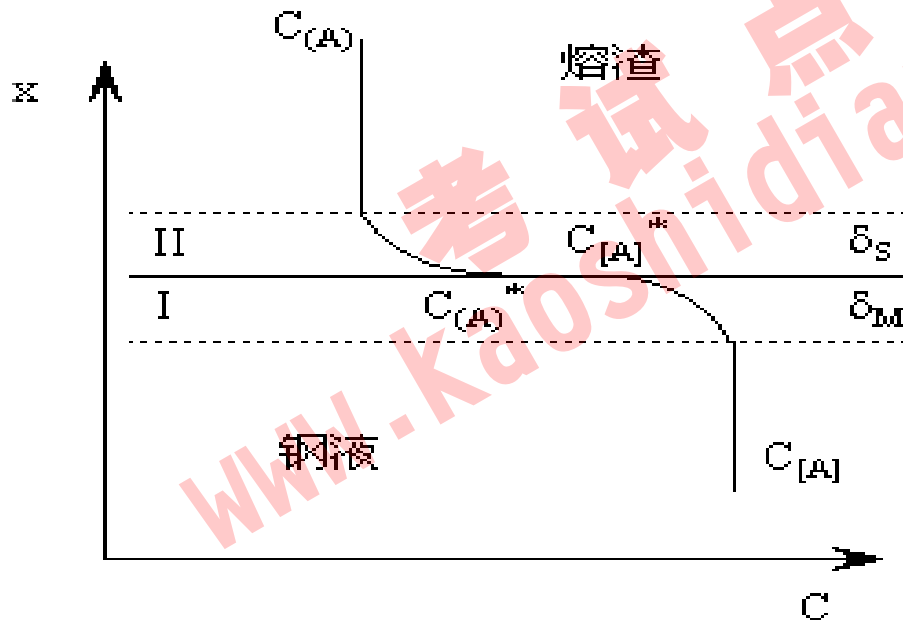
8. 简述炼钢过程碳-氧反应的动力学机理；。

解析：

反应机理：

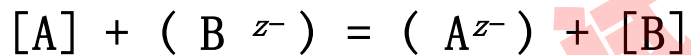
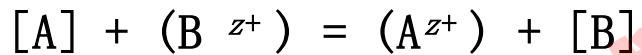
考点五：重点掌握金属液-熔渣反应机理和反应的数学模型及如何简化渣-金反应示意图

组元A在熔渣与钢液中浓度分布示意图



金属-熔渣反应

- 金属液-熔渣反应主要以两种反应进行：



渣-金反应步骤

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第28讲 冶金动力学模型（五）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

典型例子： $[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$

- 计算27t电炉炼钢过程中正常沸腾的条件下Mn的氧化速率。
- 设炉温为1600℃，渣的成分为： $w(\text{FeO}) = 20\%$ ； $w(\text{MnO}) = 5\%$ ，而 $w[\text{Mn}] = 0.2\%$ ，钢的密度 $\rho_{\text{st}} = 7.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，渣的密度 $\rho_{\text{s}} = 3.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。渣钢界面积为15m²，Mn、Mn²⁺、Fe、Fe²⁺的扩散系数 D 以及它们在钢渣界面扩散时边界层厚度 δ 已由实验求得。

钢中Mn氧化步骤

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)

是否存在唯一的限制性环节？

如果存在，是哪个环节？

液液反应限制性环节判定及处理方法

1) 液/液反应的限制性环节一般分为两类。

一类以扩散为限制性环节;

另一类是以界面化学反应为限制性环节。

对这两类不同的反应过程,温度、浓度、搅拌速度等外界条件对速度的影响也是不同的,借此可用来判断限制性环节。

2) 在高温冶金过程中发生的液/液反应中,大部分限制性环节处于扩散范围,只有一小部分反应属于界面化学反应类型。尽管后者代表的反应不多,但其机理研究却很重要,一般说来,处理的难度也较前者大。

如果A在铁液中的扩散是限制环节
则只考虑 $[A] \rightarrow [A]^*$
由多相反应动力学基本方程

考试点
www.kaoshidian.com

对于反应 $[A] = (A_z +)$ 一般问题的处理

对于一般情况, 若组元A在钢液和在渣中的扩散及在界面化学反应速率差不多, 每一步的物质流密度如下: 在金属液边界层的物质流密度

若界面化学反应为一级反应, 则正反应的速率为

逆反应的速率为

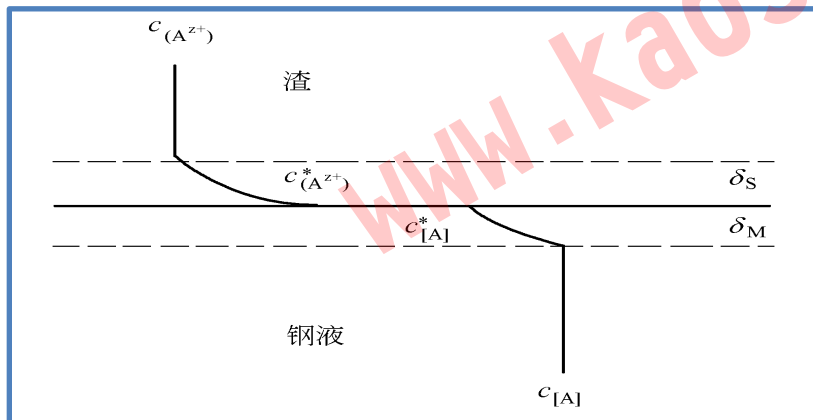
动态平衡时,

当正、逆反应速率不相等时, 则化学反应净速率为

若总反应过程认为是稳态，则

$$-J_A = \frac{(c_{[A]} - c_{[A]}^*)}{\frac{1}{k_{[A]}}} = \frac{(\frac{c_{(A^{z+})}^*}{K} - \frac{c_{(A^{z+})}}{K})}{\frac{1}{K \cdot k_{(A^{z+})}}} = \frac{(c_{[A]}^* - \frac{c_{(A^{z+})}}{K})}{\frac{1}{k_{\text{rea+}}}}$$

$$-J_A = \frac{c_{[A]} - \frac{c_{(A^{z+})}}{K}}{\frac{1}{k_{[A]}} + \frac{1}{k_{(A^{z+})}K} + \frac{1}{k_{\text{rea+}}}}$$



真题重现：2007、2008北科大冶金物理化学考研真题

对渣钢反应 $[A] + (B^{z+}) = (A^{z+}) + [B]$

- 1) 分析该反应有几个步骤组成
- 2) 画出组元A在熔渣和金属中的浓度分布示意图。

解析：

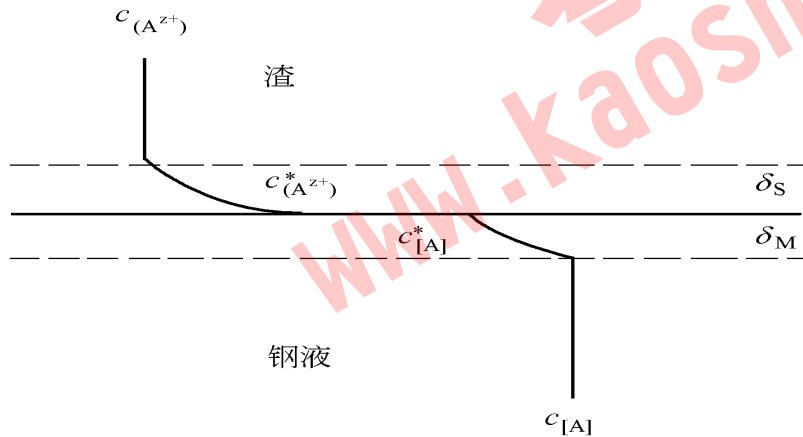
(1)

(2)

(3)

(4)

(5)



真题重现：2001北科大冶金物理化学考研真题

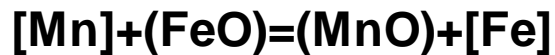
对渣钢反应 $[A] + (B^{z+}) = (A^{z+}) + [B]$

- 1) 分析该反应有几个步骤组成
- 2) 如改变搅拌条件能引起速度变化，试问界面反应和传质步骤哪个控速。

解析：

考点六：重点掌握钢液中锰氧化的动力学模型及计算Mn的氧化反应速率

钢渣反应



反应机理

考试点
www.kaoshidian.com

典型例子： $[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$

- 计算27t电炉炼钢过程中正常沸腾的条件下Mn的氧化速率。
- 设炉温为1600℃，渣的成分为： $w(\text{FeO}) = 20\%$ ； $w(\text{MnO}) = 5\%$ ，而 $w[\text{Mn}] = 0.2\%$ ，钢的密度 $\rho_{\text{st}} = 7.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，渣的密度 $\rho_{\text{s}} = 3.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。渣钢界面积为15m²，Mn、Mn²⁺、Fe、Fe²⁺的扩散系数 D 以及它们在钢渣界面扩散时边界层厚度 δ 已由实验求得。

是否存在唯一的限制性环节？如果存在，是哪个环节？

首先，确定！

- 第3步，即渣钢界面的化学反应，可以不必考虑，因在1600℃高温下，化学反应非常迅速，界面化学反应处于局部平衡，不是限制性环节。
- 1、2、4、5 步骤中，哪一步为限制性环节？可以通过对各步骤的最大速度的计算来确定，即计算某一步骤时假设其它步骤阻力非常小。

$$N_{[Mn]} = 15 \times \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-5}} \times 255 \times (1 - 0.415) = 0.74 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$N_{(\text{Fe}^{2+})} = 15 \times \frac{10^{-10}}{1.2 \times 10^{-4}} \times 0.97 \times 10^4 \times (1 - 0.415) = 0.071 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$N_{(\text{Mn}^{2+})} = 15 \times \frac{10^{-10}}{1.2 \times 10^{-4}} \times 2.45 \times 10^3 (2.4 - 1) = 0.043 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$N_{[\text{Fe}]} = 15 \times \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-5}} \times 1.25 \times 10^5 (2.4 - 1) = 880 \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

第5步很快，不是限制性环节。第1、2、4步的最大速率虽然不一样，但差别不大，区别不出速率特别慢环节。

改变反应条件

- 反应开始时，渣内不存在MnO，即 $c_{(\text{Mn}^{2+})} = 0$ ， $Q=0$ ：
第4步将大为加速，第1、2步速率虽有增加但不明显。最慢的步骤将落在第1、2步上，尤其是第2步，即 Fe^{2+} 的传递将是主要障碍。
- 吹氧或加矿(氧化铁)：
 Fe^{2+} 的迁移将大大加速，在此情况下，第1步是限制性环节，Mn的氧化速率可近似地以第一步的速率表示。

由于第1步是限制性环节，可以由此计算氧化去除Mn的速率为

www.kaoshidian.com

假设 $t=0$ 时, Mn 的浓度为 $w[\text{Mn}]_i$, 反应进行到 t 时, Mn 的浓度为 $w[\text{Mn}]_f$, 积分上式得到

计算 Mn 被去除掉 90% 时所需要的时间 (忽略 $w[\text{Mn}]_{\text{eq}}$), 即

式中钢液体积 $V_{\text{st}} = 27 \times 10^3 / 7000 \text{ m}^3 = 3.87 \text{ m}^3$, 其余各系数表中已给出, 由此算出所需的时间 t 为

小结

- 未反应核模型：⊙ 假设条件 ⊙ 外扩散、⊙ 内扩散、⊙ 界面化学反应及联合控速、⊙ 图；
- 气液相反应模型：⊙ 单相中生成气泡的不可能性；⊙ 复相中生成气泡的条件、大小、上浮时间；⊙ **C-O**反应的模型（低碳、高碳）
- 液液相反应（机理；⊙ 如何简化机理；⊙ 最大速率法确定限制环节；⊙ 计算反应所需要的时间）

真题重现：2006北科大冶金物理化学考研真题

三、动力学与电化学部分计算题（共25分）

1. （15分）一个30吨电炉，钢水深度50cm，1600℃时钢-渣界面上与钢渣相平衡钢水中金属锰含量为0.03%（质量分数），氧化期加矿石沸腾时锰氧化属于钢液边界层内传质控速。

已知钢液原始[Mn] 0.3（质量分数），经过30分钟钢液中锰含量降至0.06%（质量分数），钢渣界面积等于钢液静止时的2倍。

- （1）写出锰氧化的反应步骤；
- （2）求Mn在钢液边界层中的传质系数。

解析：

- (1) 钢中锰原子向钢渣界面迁移，在界面的浓度
- (2) 渣中 Fe^{2+} 向渣钢界面迁移，在界面的浓度
- (3) 钢渣界面上发生化学反应
- (4) 生成的 Mn^{2+} 从界面向渣中扩散；
- (5) 生成的 Fe 原子从界面向钢液内扩散。

真题重现：2012北科大冶金物理化学考研真题

四、（30 分）在石墨坩埚内进行高炉渣中 CaO 对铁水的脱硫实验，温度为 1500

℃。试求：1) 写出脱硫反应，并分析高炉渣脱硫反应的机理；

2) 铁水中的 [s] 含量从 0.80% 降至 0.023% 所需的时间。

已知：1) 渣-铁界面上 S 的平衡浓度为 0.013%；

2) S 在铁水中的扩散是脱 S 反应的限制环节；

3)

$$\frac{A_{m-s}}{V_m} = 0.43 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}, D_{(s)} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \delta_m = 0.03 \text{ m}$$

其中， V_m 和 A_{m-s} 分别为铁水体积和铁-渣界面积， δ_m 和 $D(s)$ 分别为铁渣界面铁水一侧有效边界层厚度和硫在铁水中扩散系数。



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第29讲 冶金动力学计算常考题型（一）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

常考题型一

一厚0.01的薄铁板，其一面暴露于925℃的渗碳性气氛中，因而保持为 $w[C]=1.2\%$ C的表面浓度，另一方面保持为 $w[C]=0.1\%$ 。试计算稳态扩散情况下，穿过该薄铁板的碳的扩散流密度。假定扩散系数为一常数与浓度无关。

已知 $D=2\times 10^{-11}m^2/s$, 铁的密度 $\rho=7\times 10^3kg/m$

常考题型二

还原性气体以**0.50m/s**速度流过直径**2mm**的球团，还原反应速度的控制环节是还原气体在气相边界层中的扩散。实验测定气体的动粘度为 **$2.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$** ，扩散系数为 **$2.0 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$** ，试求传质系数及边界层厚度。可查得气体通过球体具有下列关系：

$$Sh = 0.54 Re^{1/2} (Re > 200)$$

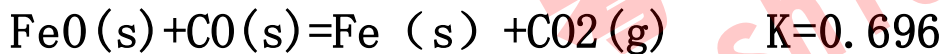
$$Sh = 2.0 + 0.16 Re^{2/3} (Re < 200)$$

常考题型三

已知20t的电炉的钢渣界面积为 15m^2 ，钢液密度为 7000kg/m^3 ，锰在钢液中的扩散系数 $1.0 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ ，边界层厚度 0.003cm 。假定锰在钢渣中的分配系数很大，钢液中锰氧化速度的限制性环节是金属液中的扩散。试计算锰氧化90%所需的时间。

常考题型四

四、（30分）直径为1.2cm的FeO球团，在800℃、0.1MPa的气流内进行还原，还原产物是多孔结构铁。已知还原反应属于CO气体在产物层内扩散控速，球团密度 $4.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ， $M(\text{FeO}) = 72 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ，产物层内CO有效扩散系数 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ，还原反应：



假设还原前后球团直径不变，试推导并计算完全还原所需时间。

常考题型五

已知钢液对炉壁耐火材料的接触角为 $\theta=120^\circ$ ，钢液表面的张力为 1.45N/m ，试计算位于钢液熔池中深度为 0.6m 处，不为钢液进入的炉底耐火材料内微空隙的半径。

常考题型六

钢液在 1600°C 含有 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 氢，熔池的脱碳速率为 0.01% （碳质量分数）/min，计算氢能被去除的最大速率。

www.kaoshidian.com



北京科技大学

考试点
kaoshidian.com

809 冶金物理化学

考研命题规律分析及常考知识点精讲

第30讲 冶金动力学计算常考题型（二）

主讲：王磊

www.kaoshidian.com

常考题型七

常压下温度为 1600°C 时的钢液 $w[\text{H}]$ 为 7×10^{-4} ，为使钢液的 $w[\text{H}]$ 下降到 $1 \times 10^{-4}\%$ ，需吹入多少氩气（标态） t_{st}^{-1} 。

www.kaoshidian.com

常考题型八

装有30t钢液的电炉，钢水深度50cm，1600℃时Mn在钢水中的扩散系数为

1.1×10^{-8} ，钢渣界面上金属锰含量为0.03%（质量分数），钢液原始[Mn]为0.3%（质量分数），经过30分钟钢液锰含量降低至0.06%（质量分数）。若氧化期加矿石沸腾时，钢渣界面积等于钢液静止时的2倍，求Mn在钢液边界层中的传质系数及钢液边界层的厚度。

常考题型九

含碳0.2%C的低碳钢板置于928℃时的渗碳性气氛中，以发生反应
 $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ CO-CO₂气氛与钢板表面层中1%C达到平衡、设钢板内部扩散为控速环节，试计算经2、4、10h后碳的浓度分布。已知碳在钢中的扩散系数
 $D=2.0\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ 。

常考题型十

- (1) 比较、总结零级、一级和二级反应的动力学特征，并用列表形式表示。
- (2) 某二级反应的反应物起始浓度为 $0.4 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ 。该反应在80分钟内完成30%。计算其反应速率常数及完成反应的80%所需的时间。

解:

常考题型十一

已知A、B两个反应的频率因子相同，活化能之差： $E_A -$

$E_B = 16.628 \text{ kJ/mol}$

求（1）1000K时的反应的速率尝试之比 $k_A/k_B = ?$

（2）1500K时的反应的速率常数之比 k_A/k_B 有何变化？

常考题型十二

已知Au-Cu固体合金为正规溶液，在500℃， $x_{\text{Cu}}=0.3$ ，Cu与Au的偏摩尔混合焓分别为 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m,Cu}}=-10880\text{J/mol}$ 及 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m,Au}}=-837\text{J/mol}$ ，试求

- (1) 500℃， $x_{\text{Cu}}=0.3$ ，合金的摩尔混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}$ 及摩尔混合吉布斯自由能 $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}$ ；
- (2) 500℃， $x_{\text{Cu}}=0.3$ ，合金中Cu和Au的拉乌尔活度及活度系数 a_{Cu} ， a_{Au} ， r_{Cu} ， r_{Au} ；