

“十一五”国家重点图书出版规划项目

陈新民文集



CHENXINMINWENJI

(下)



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

“十一五”国家重点图书出版规划项目

陈新民文集

CHENXINMINWENJI

(下)



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

《陈新民文集》编辑出版委员会

顾问 钱伟长 魏寿昆 师昌绪 黄培云

主任 徐匡迪

副主任 (按姓氏笔画为序)

尹飞舟 王柯敏 王淀佐 田红旗 左铁镛

古德生 刘夫生 刘业翔 邱冠周 何继善

周国治 周科朝 黄伯云

委员 (按姓氏笔画为序)

丁治英 方正 王龙章 尹周澜 王海东

尹爱君 叶大陆 刘 今 孙伟安 刘庆德

朱浩锡 孙铭良 李 晶 李以圭 李世丰

张平民 吴半秋 陈启元 远忠森 陈振方

李超群 李新海 张衡中 杨亚辉 林学贵

易继祖 郑晓虹 姚 渝 骆如铁 胡若芬

顾松青 莫鼎成 黄克雄 梅显芝 黄健康

曹蓉江 黄慧民 程 滨 曾文明 曾长秋

蒋汉瀛 舒余德 鲍 超 靳元富 赖传介

魏兆熊

责任编辑 邓立荣

序

在我国冶金学界，陈新民先生以其学识渊博、德高望重而受到大家尊敬，因为先生为人正直，治学严谨，平易近人，提携后进，对新中国冶金事业发展，特别是冶金物理化学学科的创立以及人才队伍的建设作出了历史性的杰出贡献。陈先生1980年当选为中国科学院学部委员（后改称科学院院士），1981年被国务院学位委员会批准为我国首批博士生导师。

我与陈先生的交往源于他和魏寿昆先生的关系。从1954到1963近10年间，我在北京钢铁学院学习和任教，是魏寿昆先生的学生。其时，陈先生在长沙筹建的中南矿冶学院已经初具规模。由于同在有色冶金和钢铁冶金领域，陈先生和魏先生交往颇多，陈先生成为我的当然老师，对我的影响很大。20世纪80年代，陈先生的清华同窗挚友钱伟长先生调任上海工业大学校长。钱校长对陈先生的学养十分赞赏，曾热情邀请他来沪讲学，并指导上海工业大学冶金系的科研和教学工作。其间，时间虽短但他的音容笑貌，至今长留在我的脑海中。今天，在《陈新民文集》即将出版之际，我把对他的怀念和了解写出来，权且作序。

陈先生1912年出生在河北省清苑县（今保定市）。祖籍安徽省望江县。他父亲是个小职员，先后在辽宁、甘肃等地供职。他因家庭四处迁徙而影响了上小学，自幼读的是私塾。但他天资聪颖，幼小的年纪已将《四书》、《五经》背得滚瓜烂熟。有幸与他交谈是一种文化的享受，总见他妙语连珠，典故迭出。直到晚年，在一些学术会议的餐饮闲暇时，只要有人谈起《滕王阁序》、《长恨歌》等古典名篇，他就信口诵来，一字不漏，使我们这些学理工的后辈们叹为观止，钦佩不已。

据陈先生介绍，他与科学结缘，是进入中学以后的事。鲤鱼跃龙门，他虽没有经过小学教育，却能直接考入久负盛名的天津南开中学。这所曾哺育过周恩来的学校，崇尚新学，民主和科学的气氛很浓。使他萌发了“教育救国”、“科学救国”的志向，勤奋学习数理化知识，终于在19岁那年，即1931年秋，成为清华大学的学生。1940年冬，他考取清华大学（已迁昆明）公派留学生，去美国麻省理工学院攻读冶金博士学位，他的博士论文研究工作“关于铬的测定”被麻省理工

学院同行称为是“经典性的工作”。1946年,中国的抗日战争取得胜利后,他负笈归来,先是在天津北洋大学任教,1948年9月后,他重回母校清华大学任教,解放后,任清华大学校务委员会委员和秘书长。1952年元月,他奉命到长沙筹建中南矿冶学院。创办这所新大学,是国家在1951年11月召开的全国工学院院长会议上决定的,校址选在有色金属之乡的湖南,定名中南矿冶学院,由陈先生负责校务筹建,并从中南地区各校抽调的部分力量作基础,在当时可以说是全国高校校系调整的先驱。

抗战前夕,清华大学准备南迁,曾在长沙左家垅建造了两栋楼房。因年久失修,已破烂不堪,遗置于丛林茅草之中,四周是稻田、土岗、池塘;泥路边的茅草街,既无电灯,又无自来水,附近仅几户居民,满目荒凉。经过筹建处的一番修整,又搭起了几座工棚和临时宿舍。1952年暑假,中央教育部从各省抽调来的师生陆续到达长沙,计教师100余人、学生500多人。凭着这点“资本”,陈先生雄心勃勃,他向学生勾画了一幅蓝图:要争创世界教育一流水平,办成亚洲最大的矿冶类学院。1952年暑假,学校就招了1050名学生。按学制五年计算,五年后在校学生数即超过5000人,与国内老牌学府清华、北大当时的办学规模几乎相当。此等气魄,令人刮目相看。正当陈先生雄心勃勃要实现这个蓝图时,一篇《鉴别鲜花、毒草要靠“百花齐放,百家争鸣”》的文章使一场厄运毫无兆头地降临到他头上,陈先生被错打成右派,接下来又是十年“文革”,他从此离开心爱的教育管理岗位达20年之久。但难能可贵的是,在当时的环境下,陈先生仍然克服重重阻力和难以想象的困难,承担和开展教学与科研工作。这期间,他创立了冶金物理化学学科,成为我国冶金物理化学学科的奠基人之一。他开展的“硫化物焙烧气体在不同温度下的平衡组成”、“铜的硫化物焙烧状态图”、“铅的硫化物焙烧状态图”、“硫化亚铜热力学性质的测定”等研究工作,为有色金属硫化矿火法冶金过程奠定了理论基础。1979年重新回到中南矿冶学院的领导岗位后,陈先生主动请缨主持教学科研工作,开始他人生的第二青春。他相继开展熔体性质、电位pH图、高温氧化还原平衡、反应动力学以及电化学等方面的研究工作,填补了国内的研究空白。我在上海工业大学工作期间,曾就一些学术问题和教育问题向陈先生讨教,深切感受到了陈先生的人格魅力和献身于高等教育事业的高贵品格,先生的真知灼见至今还在耳边萦绕。陈先生40余年的教学科研生涯,已是桃李满天下。

陈先生不仅是一位著名的科学家、教育家，同时也是一位卓越的社会活动家，是与党肝胆相照的诤友。他在从事教学和科研之外，还担负了繁重的社会工作，先后担任湖南省政协副主席和湖南省人大副主任，是湖南省民主党派上层知名人士，他积极参政议政，建言献策，为社会主义民主政治建设作出了积极贡献。1992年冬，他在北京参加民盟第七次全国代表大会时，因心脏病突发，于12月23日不幸逝世。现在，陈先生离开我们近20年了，他的学校——起初的“中南矿冶学院”，后来的中南工业大学，现在的“中南大学”——希望我为《陈新民文集》作序。

是为序，这也是我对陈先生的怀念。

徐匡迪

2010年5月6日

冶金热力学导论

前 言

一般大专学生虽已学过物理化学课程，但对热力学基础理论的理解常不够深刻，运用中有时产生误解，特别是难以熟练地应用热力学及其数据解决冶金学问题。针对这种情况，编者根据近年为冶金院校物理化学师资进修班开设的冶金热力学的讲课笔记整理改编成本书。期望读者通过本书的学习，加深对热力学的理解，提高运用热力学理论解决实际问题的能力。

书中首先对热力学基础系统地给以逻辑的阐述，然后结合冶金过程，阐明热力学数据在计算化学平衡中的应用，包括气相及溶液中的应用，最后给出热力学数据与相图的关系。全书以阐明基本理论为主，力求脉络分明，使读者能获得较明确的热力学概念。但由于编者水平所限，不足和错误之处在所难免，敬希读者指正。

本书部分内容及数据采自各家专著，未能一一注明，敬希见谅。为适应国际单位制的推行，书中主要采用国际单位制，为了使用方便，仅保留了少量并用单位。

本书各章均附有习题，并附有部分习题答案。本书收集了较多较新热力学数据，以便读者参考。

本书原系陈新民的讲稿，经陈启元整理补充，改用国际单位，校正数据，搜集并作了附录及习题答案。本书承胡若芬、曾庆衡两位同志提出不少宝贵意见，谨此感谢。

编 者

1983 年 4 月

目 录

第三卷 冶金物理化学学科与专业建设

冶金热力学导论

第1章 绪 论	(5)
1.1 热力学的研究对象	(5)
1.2 热力学的内容	(5)
1.3 几个基本概念	(5)
1.4 热力学第零定律与温度	(7)
1.5 热力学中常用的偏导数关系式	(7)
第2章 热力学第一定律	(10)
2.1 热力学第一定律的产生和发展	(10)
2.2 功, W	(10)
2.3 热, Q	(11)
2.4 内能, U	(11)
2.5 热力学第一定律	(11)
2.6 W 或 Q 仅决定于始末态而与途径无关的某些特殊过程	(12)
2.7 可逆过程	(12)
2.8 焓(热焓), H	(13)
2.9 热容, C	(14)
2.10 各种物质的热容数据及升温过程中吸热量的计算	(15)
2.11 C_p 与 C_v 的关系	(16)
第3章 热力学第一定律的应用	(19)
3.1 热力学第一定律在理想气体方面的应用	(19)

3.2	热力学第一定律在真实气体方面的应用	(21)
3.3	热力学第一定律在相变及化学反应方面的应用	(24)
3.4	盖斯定律	(26)
3.5	温度对反应热效应的影响	(28)
3.6	相对焓表和相对焓图的应用	(30)
第4章	热力学第二定律	(33)
4.1	引言	(33)
4.2	热力学第二定律	(34)
4.3	卡诺原理	(34)
4.4	熵函数	(36)
4.5	隔离体系中自动过程的判断标准	(38)
4.6	熵变量的计算	(38)
4.7	热力学第一定律与第二定律的联合式——热力学状态方程	(42)
4.8	$p-V$ 图与 $T-S$ 图	(43)
4.9	热力学温标	(44)
4.10	热力学第二定律的统计性	(44)
第5章	自由能与自由焓	(47)
5.1	自由能与自由焓	(47)
5.2	自由能与自由焓的特性	(48)
5.3	ΔG 与 ΔA 的计算	(49)
5.4	相变及化学反应	(51)
5.5	化学位	(52)
5.6	化学位的特性	(53)
5.7	平衡的热力学概念	(55)
5.8	各状态函数间的数学关系	(56)
第6章	单元系的热力学	(60)
6.1	理想气体的化学位	(60)
6.2	气体的逸度	(60)
6.3	压强与温度对逸度的影响	(63)
6.4	固体与液体的逸度	(64)
6.5	单元系的复相平衡	(64)
6.6	克莱珀龙方程	(67)
6.7	液体的压强大于蒸气压时的平衡	(69)

第7章 热力学第三定律	(72)
7.1 引 言	(72)
7.2 热力学第三定律	(72)
7.3 绝对零度时纯物质完整晶体的热力学性质	(73)
7.4 热力学第三定律的实验证明	(74)
7.5 热力学第三定律的微观说明	(75)
7.6 绝对熵的测定及计算	(75)
7.7 标准熵与标准生成熵	(78)
第8章 化学平衡	(79)
8.1 引 言	(79)
8.2 恒温恒压化学反应过程自动进行的判据	(79)
8.3 化学反应的等温方程式	(80)
8.4 平衡常数	(81)
8.5 平衡常数的计算	(83)
8.6 气体的离解反应	(84)
8.7 有纯凝聚相参加的化学反应	(85)
8.8 温度对标准自由焓变量 $\Delta G^\ominus$ 及平衡常数 K 的影响	(87)
8.9 吕·查德里平衡移动原理	(90)
第9章 热力学数据及其应用	(94)
9.1 引 言	(94)
9.2 热化学测定	(94)
9.3 蒸气压测定	(96)
9.4 两种或多种气体参加反应的平衡测定	(97)
9.5 凝聚相中的反应平衡测定	(98)
9.6 电动势法测定	(98)
9.7 由热容数据和 25℃ 的标准生成焓及标准生成自由焓计算 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta G^\ominus$	(98)
9.8 $\Delta G_r^\ominus - T$ 关系式	(101)
9.9 自由焓函数法	(102)
9.10 图解法及表列法	(104)
9.11 自由焓图	(104)
9.12 热化学数据库	(107)
9.13 热力学数据的评价与选择	(108)
第10章 溶 液	(111)
10.1 引 言	(111)

10.2	偏摩尔性质	(112)
10.3	偏摩尔性质的计算方法	(115)
10.4	一定组成的溶液的偏摩尔性质之间的关系	(117)
10.5	偏摩尔热容与偏摩尔焓	(119)
10.6	相对偏摩尔焓的实验测定	(122)
第 11 章	理想溶液与稀溶液	(125)
11.1	引 言	(125)
11.2	拉乌尔定律与理想溶液	(125)
11.3	理想溶液的热力学性质	(126)
11.4	固体溶质在液体理想溶液中的溶解度	(129)
11.5	亨利定律与极稀溶液	(131)
11.6	分配定律与溶解度	(133)
11.7	稀溶液的依数性质	(134)
第 12 章	真实溶液与活度	(138)
12.1	引 言	(138)
12.2	活 度	(138)
12.3	标准态的选定	(139)
12.4	溶液中的化学平衡	(142)
12.5	压强对活度的影响	(143)
12.6	温度对活度的影响	(144)
12.7	组元浓度对活度的影响	(145)
12.8	超额函数	(145)
第 13 章	活度在冶金中的应用	(148)
13.1	引 言	(148)
13.2	蒸气压法求活度	(148)
13.3	化学平衡法求活度	(149)
13.4	由二元相图求活度	(151)
13.5	利用分配定律求活度	(154)
13.6	电动势法求活度	(156)
13.7	二元溶液中由一组元的活度计算另一组元的活度	(156)
13.8	活度系数的相互影响参数	(159)
13.9	活度及活度系数在冶金中的应用示例	(161)
第 14 章	热力学平衡数据与相图	(163)
14.1	引 言	(163)

14.2 碳酸钙的分解反应, $p-T$ 相图	(164)
14.3 Fe-O 系, 二元系相图	(164)
14.4 硫化铜焙烧, 优势区图	(166)
14.5 氯化镁脱水和水解状态图	(168)
参考文献	(174)
附 录	(175)
附表一 物理化学量和单位的符号	(175)
附表二 一些常用的物理化学常数	(176)
附表三 热力学数据表	(177)
附表四 某些元素在液态铁中的标准溶解自由焓	(189)
附表五 某些反应的标准反应自由焓(二项式) $\Delta G^\ominus = A + BT(\text{J})$	(190)
附表六 某些化合物在炼钢温度的标准生成自由焓	(197)
附表七 某些物质的相对摩尔焓和 Φ' 函数	(203)
附表八 合金元素在 1600℃ 铁水中的相互影响参数 e_i^j	(206)

火法冶金过程物理化学

绪 论	(213)
第 1 章 冶金溶液热力学	(215)
1.1 理想溶液	(215)
1.2 真实溶液	(219)
1.3 活度的测定与计算	(228)
1.4 多元金属熔体中组元的活度及其相互影响	(243)
1.5 由热力学数据计算相图	(248)
第 2 章 多相反应过程动力学	(256)
2.1 概 述	(256)
2.2 传质过程原理	(259)
2.3 多相反应过程动力学特征及其速率方程	(272)
2.4 新相生成的理论基础	(286)
2.5 多相化学反应过程控制步骤分析	(294)
第 3 章 化合物的生成-离解反应	(301)
3.1 热力学一般规律	(301)

3.2	碳酸盐的生成 - 离解反应	(305)
3.3	氧化物的生成 - 离解反应	(307)
3.4	硫化物的生成 - 离解反应	(316)
3.5	氯化物的生成 - 离解反应	(319)
第4章	氧化 - 还原过程	(323)
4.1	概 述	(323)
4.2	金属热还原	(324)
4.3	燃烧反应	(329)
4.4	一氧化碳和固体碳还原金属氧化物	(332)
4.5	氢还原金属氧化物	(342)
4.6	氧化铅间接还原过程动力学	(346)
第5章	冶金炉渣	(354)
5.1	概 述	(354)
5.2	炉渣相图	(356)
5.3	熔渣的结构理论	(377)
5.4	熔渣的物理化学性质	(388)
第6章	硫化物的火法冶金	(401)
6.1	硫化物焙烧	(401)
6.2	铈及造铈熔炼	(414)
6.3	熔铈吹炼	(426)
第7章	卤化冶金与羰基化冶金	(434)
7.1	氯化冶金	(434)
7.2	氟化冶金	(450)
7.3	碘化冶金	(453)
7.4	羰基化冶金	(455)
第8章	粗金属的火法精炼	(461)
8.1	概 述	(461)
8.2	熔析精炼	(461)
8.3	氧化精炼	(464)
8.4	硫化精炼	(469)
8.5	蒸馏精炼	(470)
8.6	区域提纯	(488)

参考文献	(497)
附 录	(499)
附录一 国际单位制(SI)	(499)
附录二 某些基本常数	(500)
附录三 常用的换算因数	(501)
附录四 用于构成十进倍数和分数单位的词头	(502)
附录五 本书所用符号表	(502)

物理化学

0 绪 论	(509)
0.1 物理化学的研究对象和内容	(509)
0.2 物理化学的意义	(510)
0.3 物理化学的研究方法	(511)
第1章 热力学第一定律	(514)
1.1 引 言	(514)
1.2 热力学的基本概念	(515)
1.3 理想气体	(518)
1.4 可逆过程与最大功	(521)
1.5 热力学第一定律	(523)
1.6 焓	(525)
1.7 热 容	(525)
1.8 热容与温度的关系	(528)
1.9 热力学第一定律对理想气体简单状态变化的应用	(530)
第2章 热化学	(537)
2.1 引 言	(537)
2.2 相变热与反应热	(538)
2.3 盖斯定律	(540)
2.4 生成热与燃烧热	(541)
2.5 热效应与温度的关系	(544)
第3章 热力学第二定律	(550)
3.1 引 言	(550)

3.2	热力学第二定律	(550)
3.3	卡诺循环和卡诺原理	(551)
3.4	熵	(554)
3.5	熵的物理意义	(557)
3.6	熵变量的计算	(560)
3.7	自由焓与自由能	(563)
3.8	自由焓变量计算	(565)
3.9	热力学平衡状态	(567)
3.10	重要的热力学函数关系式	(569)
3.11	吉布斯-亥姆荷茨方程	(571)
3.12	克劳修斯-克莱普朗公式	(572)
第4章	溶 液	(578)
4.1	引 言	(578)
4.2	偏摩尔性质	(578)
4.3	化学位	(582)
4.4	液相与气相的平衡	(584)
4.5	理想溶液和稀溶液	(586)
4.6	稀溶液的依数性质	(588)
4.7	二元溶液的蒸气压、真实溶液对理想溶液的偏差	(591)
4.8	逸度、活度及活度系数	(593)
4.9	二元溶液蒸气的组成、分馏原理	(600)
第5章	化学平衡	(607)
5.1	引 言	(607)
5.2	化学反应的等温方程式	(608)
5.3	质量作用定律及平衡常数	(610)
5.4	单相化学反应平衡的计算	(613)
5.5	多相反应的化学平衡	(617)
5.6	几种特殊反应	(620)
5.7	化学反应的标准自由焓变化、化学亲和力、化合物的标准生成自由焓	(622)
5.8	温度对 ΔG 、 $\Delta G^\ominus$ 及 K 的影响	(623)
5.9	热力学第三定律与绝对熵	(628)
5.10	平衡常数的近似计算	(632)
*5.11	自由焓数据的表列法	(635)
5.12	自由焓图及其应用	(637)
第6章	相律与相图	(643)
6.1	引 言	(643)

6.2	相 律	(643)
6.3	相律的热力学推导	(645)
6.4	相 图	(646)
6.5	单元系相图	(647)
6.6	二元系相图、杠杆规则	(650)
6.7	生成简单共晶(低共熔物)的二元系	(652)
6.8	生成连续固溶体的二元系	(654)
6.9	生成化合物的二元系	(656)
6.10	生成有限固溶体的二元系	(659)
6.11	液态不完全互溶的二元系	(661)
第7章	电解质溶液	(666)
7.1	引 言	(666)
7.2	电解现象	(666)
7.3	电的迁移现象	(668)
7.4	比电导、当量电导及其测定	(671)
7.5	影响当量电导的各种因素	(673)
7.6	电导测定的应用	(676)
7.7	电解质溶液的离子互吸理论	(677)
7.8	电解质的活度与活度系数	(679)
7.9	德拜-尤格尔活度系数极限公式	(682)
第8章	原电池的电动势	(686)
8.1	引 言	(686)
8.2	原电池的热力学、可逆电池	(687)
8.3	电池电动势的测定与标准电池	(690)
8.4	浓度对电动势的影响、涅恩斯特公式	(691)
8.5	电极电位、标准氢电极、甘汞电极	(693)
8.6	标准还原电位与电位顺序表	(696)
8.7	浓差电池	(699)
8.8	液体接界电位	(701)
8.9	对氢离子可逆的电极和 pH 值的测定	(703)
8.10	电动势测定的某些应用	(706)
8.11	电位-pH 图	(707)
第9章	表面化学与胶体化学	(713)
9.1	引 言	(713)
9.2	表面自由焓和表面张力	(713)