

现代金属学讲座

(冶炼篇 IV)

冶金物理化学

冶金工业出版社

现代金属学讲座

冶炼篇 IV

冶金物理化学

日本金属学会 编

王魁汉 徐秀光 等译

梁宁元 校

冶金工业出版社

现代金属学讲座

冶炼篇 IV

冶金物理化学

日本金属学会 编

王魁汉 徐秀光 等译

梁宁元 校

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷35号)

新华书店北京发行所发行

四川新华印刷厂印刷



850×1168 1/32 印张 $7\frac{1}{8}$ 字数182千字

1988年6月第一版

1988年6月第一次印刷

印数 00,001~2,400册

ISBN 7-5024-0217-9

TG·32

定价 2.05元

译 者 序

日本《现代金属学讲座》的冶炼篇共四卷：《钢铁冶金》，《有色冶金》，《冶金热工学》，《冶金物理化学》。该讲座由日本金属学会组织各领域中的权威人士执笔撰写，取材新颖，内容全面。可供冶金工程技术人员、科研工作者及冶金院校师生参考。

本书为该讲座冶炼篇的第四卷，内容包括：物质的三态；温度与热；热力学第一定律；热力学第二定律；自由能与化学平衡；溶液；冶金反应速度；熔渣；熔盐等。

参加本书翻译的有：王魁汉（第一、二、三、四章），徐秀光（第五、六、八、九章），梁宁元（第七章）。全书由梁宁元教授校阅。

发 刊 词

日本金属学会于1954年出版发行了新编《金属讲座》，在当时象本讲座这样简明扼要的书籍还没有出版过，它对学习金属学的人起了很大的作用。为此，向各位编辑，向能在有限的篇幅中撰写出如此颇有要领的各位作者表示由衷的敬佩和感谢。

随着科学的发达及工业的发展，本讲座于1960年曾进行过修订。但由于科学和生产的进步，迫切要求再次修订，为此出版了这本《现代金属学讲座》。

本冶炼篇共分为《钢铁冶金》、《有色冶金》、《冶金热工学》、《冶金物理化学》四册。本书并非仅仅追随工业发展的步伐，尽管对工业生产实际状况的认识也是必要的，但其宗旨却在于发展上述各项技术，加深对新开拓的基础问题的理解，并运用已有的知识阐述新发生的问题，从而提高开发新技术的潜在能力。

因此，本讲座重视金属学的基础，邀请了该学术领域内权威人士执笔撰写。此外，尽量列举参考文献，力图使读者从原著中得到更深的理解。我们确信本书对许多冶金、材料工程技术人员，研究人员以及学生等是一本很好的参考书。

最后，谨向各位作者和各位编辑表示由衷的感谢。

日本金属学会会长 不破 祐

1979年10月

序

国内外已经出版了许多有关物理化学的书籍。虽不乏名著，但是，将冶金反应与操作技术结合得好的书籍却甚少。因此，冶金工程技术人员或研究人员，尤其是学生，强烈期待出版适宜的参考书。

日本金属学会应此期求，综合了这方面诸专家的意见，于1957年出版了新编金属讲座《冶金物理化学》，又于1964年进一步作了修改，迄今为止，对此领域的教育、研究和技术的发展，都作出了巨大贡献。

本书出版后至今已长达十七年之久，在此期间冶金物理化学有了很大进展，因此期望出版修订本，经编辑委员会反复讨论，决定重新修订原书内容，对复杂的冶金反应，用化学热力学或动力学方面的知识，作了浅显易懂的说明，对冶金原理及其基础知识的阐述力求简明扼要。

本书的内容，是以学习金属冶金学的大学生为对象的，但也兼顾了研究生及工程技术人员，使他们能灵活运用，并成为发挥创见的基础。对向高水平进军的人们来说，虽不能说已很完善，但是增添了有关熔融金属、熔渣及熔盐等物性和结构的内容。

另外，本书所用的单位，曾有过各种意见，最终还是采用了国际单位制，书后还附有SI单位与原单位的换算表。

由编辑负责人表和目录可知，本书均由国内冶金物理化学各领域中的权威人士执笔。对本书的原稿，由东北大学工学部江岛辰彦教授，征求了万谷志郎、阿座上竹四、菊池淳三位教授的意见，为谋求与编辑方针的一致，经他们共同努力献身，才得以出版。对这些教授，特别是对江岛教授的辛勤劳动，深表谢意。承蒙诸位执笔教授尽力丰富了本书的内容，对他们的精心创作表示由衷的敬意和感谢。

现代金属学讲座 委员长 不破 佑
冶炼篇编委会

编辑负责人

东北大学工学部 教授 工博 江島辰彦
Ph.D.

执笔人

东北大学工学部 教授 工博 萬谷志郎

东北大学工学部 教授 工博 江島辰彦
Ph.D.

早稻田大学理工学部 教授 工博 加藤栄一

九州大学工学部 教授 工博 川合保治

名古屋大学工学部 教授 工博 森 一美

大阪大学工学部 教授 工博 森田善一郎

大阪大学工学部 教授 工博 森野和巳

名古屋大学工学部 教授 工博 坂尾 弘

北海道大学理学部 教授 理博 下地光雄

九州大学総合理工学研究科 教授 工博 柳夕瀬勉

北海道大学理学部 教授 理博 横川敏雄

目 录

第一章 物质的三态 (下地光雄)	1
第一节 气体.....	1
第二节 固体.....	4
一、键的类型	4
二、固溶体与金属间化合物	6
第三节 液体.....	8
第四节 表面与界面.....	10
第五节 液态金属的结构与物性.....	12
一、自由原子状态的能量	12
二、金属状态的键能.....	14
三、离子间电位与结构模型	19
第二章 温度与热 (横川敏雄)	21
第一节 热力学.....	21
第二节 温度.....	22
第三节 热.....	24
第四节 热平衡.....	26
第三章 热力学第一定律 (坂尾 弘)	27
第一节 热力学第一定律与内能.....	27
第二节 焓.....	28
第三节 摩尔比热.....	29
一、液体的摩尔比热	31
二、固体的摩尔比热	31
三、合金与化合物的摩尔比热.....	32
四、摩尔比热与温度的关系式.....	35
第四节 焓与温度的关系式.....	35
第五节 反应热.....	37

一、盖斯定律	37
二、基尔霍夫定律	38
第四章 热力学第二定律	(坂尾 弘) 44
第一节 热力学第二定律的概念	44
第二节 可逆变化与不可逆变化	44
第三节 熵	45
一、熵的概念	46
二、熵的物理意义	48
第四节 熵的计算	50
一、熵同 T 、 P 、 V 的关系	50
二、由气体膨胀引起的熵变	51
三、恒压条件下纯物质的熵与温度的关系	52
四、伴随反应的熵变	53
第五节 自由能	53
一、自由能的意义	53
二、吉布斯-亥姆霍兹方程式	55
第六节 热力学第三定律	56
第七节 热力学势	57
一、当 S 、 V 一定时的 U	57
二、当 S 、 P 一定时的 H	58
三、 F 与 G	58
第八节 热力学的诸关系式	58
一、诸关系式	58
二、 U 、 H 、 F 、 G 的一般关系式	62
第五章 自由能和化学平衡	65
第一节 相平衡	(萬谷志郎) 65
一、化学位	65
二、相平衡的条件	66
三、相律	67

四、状态图	68
第二节 化学平衡与自由能..... (森田善一郎)	70
一、质量作用定律和化学平衡	70
二、化学亲和力和化学平衡的条件	71
三、标准自由能	72
四、均匀系反应的自由能变化	73
五、非均相反应的自由能变化	74
六、自由能、平衡常数随温度的变化	75
第三节 求 ΔG° 的方法..... (加藤荣一)	80
一、由各种热力学数据求 ΔG° 的方法.....	80
二、由测定平衡常数值求 ΔG° 的方法	82
三、由电池电动势 (EMF) 求 ΔG° 的方法	83
第四节 自由能-温度图	(森田善一郎) 86
第五节 实际气体的自由能变化	(森田善一郎、加藤荣一) 94
第六章 溶液..... (萬谷志郎)	96
第一节 偏摩尔量.....	96
一、偏摩尔量	96
二、偏摩尔量的求法	98
三、相对偏摩尔量	99
第二节 活度.....	100
一、拉乌尔定律和亨利定律	100
二、活度	101
三、标准状态和活度系数	102
四、标准状态的转换	104
五、多元系溶液的活度系数	107
第三节 理想溶液与实际溶液.....	110
一、理想溶液	110
二、溶液的分类	111

三、规则溶液	112
四、稀溶液	113
五、过剩函数	114
第四节 测定活度的方法	115
一、蒸气压法测定活度	115
二、分配平衡法测定活度	116
三、化学平衡法测定活度	118
四、电池电动势法测定活度	120
五、由吉布斯-杜亥姆方程式计算活度	122
六、由相图计算活度	123
第五节 电解质水溶液	125
一、电解质水溶液	125
二、电导率	127
三、弱电解质水溶液	130
四、强电解质水溶液	131
五、导电理论	134
第七章 冶金反应的速度	(森 一美) 136
第一节 概 说	136
一、冶金反应和反应动力学	136
二、非均相反应和界面反应	136
第二节 传质速度	138
一、传质的基本公式	138
二、气相内的扩散	140
三、固相及液相中的扩散	142
四、非均匀系的反应速度和传质	146
第三节 化学反应速度	149
一、过渡状态理论	149
二、吸附和界面反应速度	151
第四节 冶金反应速度实例	154

一、气-固间的反应	154
二、气体-熔融金属间的反应	156
三、渣-熔融金属间的反应	158
四、固体的溶解速度	159
第八章 熔渣	161
第一节 碱性氧化物及酸性氧化物.....(川合保治)	161
第二节 熔渣的结构	163
一、熔渣中的离子.....	163
二、熔渣成分的分子表现	167
第三节 熔渣的性质.....(柳夕濂 勉)	167
一、热力学性质.....	168
二、物性	170
第四节 熔渣-金属界面.....(荻野和巳)	177
一、渣-金界面的性质.....	178
二、渣与金属间的界面结构	182
三、渣-金界面性质及两相间的化学反应.....	184
第九章 熔 盐	185
第一节 周期表与离子键	185
第二节 电导率	189
第三节 熔盐的结构	191
第四节 构成熔盐的各种粒子	193
第五节 熔盐溶液	195
一、热力学讨论.....	195
二、相平衡	198
三、电 导率及其他性质	203

附 录

附表1 符号及术语的说明.....	207
附表2 单位符号及与以前单位的换算.....	208
SI词头	209
参考文献.....	210

第一章 物质的三态

从宏观看到的物质，皆为分子、原子和离子等基本粒子的集团。在常压下，如将水加热使其汽化，则变成水蒸气；如将水冷却使其凝固，则变成冰。即使是相同的 H_2O 分子聚集在一起，也与所处的条件相对应，而具有物质的三态，即有气体（水蒸气）、液体（水）及固体（冰）三种不同的状态。在本章中，论述了物质的三态是如何以分子、原子为集团构成的。

第一节 气 体

气体的压力 p 与体积 V 的变化，可用所谓的理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

近似的加以描述。

式中 n ——摩尔数；

R ——气体常数 $R = N_A k_B = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， k_B 为玻耳兹曼常数；

T ——绝对温度（参见第二章）。

在1摩尔气体中，其阿伏伽德罗数为1，即有 $N_A = 6.0220 \times 10^{23}$ 个分子。式1-1中的 p 或 T 是大量分子运动的反映。下面试用最简单的分子模型说明这个问题。

在边长为 L 的立方形（ $V = L^3$ ）容器中，放入 N 个分子，假设分子自身的体积与 V 相比很小，可忽略不计，并且分子间也不存在互相作用。还假设这些简单分子只与容器壁反复作弹性碰撞与平移运动。此时分子运动的速度，虽因同器壁碰撞，而改变其方向，但其大小不变。例如，由于同与 x 轴成直角的器壁相碰撞，在 x 轴方向的速度分量 c_x 变为 $-c_x$ （或从 $-c_x$ 变为 c_x ），只改变其符

号, 如分子的质量为 m , 分子运动的动量也从 mc_x 变为 $-mc_x$ (或从 $-mc_x$ 变为 mc_x) 而全部动量的改变为 $2mc_x$ 。速度为 c_x 的分子同与 x 轴成直角的器壁碰撞的次数为 c_x/L , 因此, 由于 N 个分子与器壁碰撞, 在单位时间内于 x 轴方向发生的动量变化为:

$$\langle 2Nmc_x \cdot c_x/L \rangle = 2Nm \langle c_x^2 \rangle /L \quad (1-2)$$

式中 $\langle c_x^2 \rangle$ —— 速度分量 c_x 的平方平均值。

对器壁施加的力, 只取决于在单位时间内的动量变化, 值得注意的是与 x 轴方向成直角的两器壁面积为 $2L^2$, 因此, 压力即为每单位面积上所受的力, 可写成

$$P = \frac{2Nm \langle c_x^2 \rangle}{L} \cdot \frac{1}{2L^2} = \frac{Nm \langle c_x^2 \rangle}{V} \quad (1-3)$$

对其它互成直角的 y 、 z 两方向, 也可以得到相同的系, 即各方向的速度分量 c_x 、 c_y 、 c_z 的平方平均值相等, 并可认为是速度 C 平均值的 $\frac{1}{3}$, 则式 1-3 还可写成

$$PV = \frac{1}{3}Nm \langle c^2 \rangle \quad (1-4)$$

一个分子的动能为 $(1/2)mc^2$, 因此, N 个分子的平均动能 E_k 为

$$E_k = \frac{1}{2}Nm \langle c^2 \rangle \quad (1-5)$$

如将此式代入式 1-4, 则得

$$PV = \frac{2}{3}E_k \quad (1-6)$$

若将此式与理想气体状态方程式 1-1 比较, 可得

$$E_k = \frac{3}{2}nRT \quad (1-7)$$

由此可见, 温度与分子的平均动能成正比, 气体的绝对温度是分子平均动能的度量。

实际气体并不严格遵循理想气体定律（式1—1）。正如范德瓦尔斯（Van der Waals）指出的那样，如应用理想气体状态方程，必须进一步修改模型，而且，还应考虑到气体分子的大小及分子间的引力等。如考虑分子本身的有限大小，则分子自由运动的空间，对于每1摩尔将从 V/n 减少到 $V/n-b$ 。 b 为每1摩尔气体分子所占据的体积。并且，如果分子间有引力，则由于同容器壁碰撞而产生的压力，将比式1—3所示的值小。如果注意到在容器中发现分子的几率 $N/V = nN_A/V$ ，那么，两个分子间的引力，可认为与 $(n/V)^2$ 成比例（其比例常数为 a ），而压力的减少部分与 V^2 成反比。因此，考虑这些因素后经修正求得的压力应为：

$$P = \frac{N_A m \langle c^2 \rangle / 3}{V/n-b} - \frac{an^2}{V^2} \quad (1-8)$$

该式可代替式1—3和1—4。如对比式1—5及1—7，那么，范德瓦尔斯方程式则变成如下形式：

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \quad (1-9)$$

对于实际气体的 P 、 V 、 T 间的关系，上式虽是大致的描述，但却是有有效的。在表1—1中给出了若干种气体的 a 、 b 值。

对气体加压、降低温度，那么，在适当条件下，将变成液体状态。这种液化作用，无论怎样加大压力，不达到某一温度以下，是不会发生的。通常把该温度称为临界温度 T_c 。将此时的压力称为临界压力 P_c 。在 T_c 、 P_c 确定的临界点，气液两相的体积均表示临界体积 V_c ，虽然增加压力，可使体积发生变化，但由于液化，其压力不变。因此，在临界点下， P 、 V 应满足下列关系：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (1-10)$$

如将式1—9代入式1—10，并用 P_c 、 V_c 、 T_c 表示 a 、 b ，那么，范德瓦尔斯式1—9可写成：

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{3}{(V/V_c)^2} \right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} - \frac{T}{T_c} \quad (1-11)$$

该式不包括物质常数 a 、 b ，使用时与气体种类无关。如与物质的种类无关，书写的状态方程式通常称为对应态方程。对该方程适用的某些气体，用下式定义的 Z_c 几乎为常数：

$$Z_c = P_c V_c / RT_c \quad (1-12)$$

如表1—1所示，对惰性气体原子或非极性分子，由实验求得 Z_c 近似为0.29。但是，对于 H_2O 或 Hg 蒸气与此值差异甚大，说明不是同一对应状态。

表 1—1 范德瓦尔斯方程式中的常数及 T_c 、 P_c 、 Z_c 值 [1][2]

$a, \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	T_c, K	$P_c, 10^5 \text{Pa}$	Z_c	
Ar	137	0.0322	150.7	48.7	0.29
H ₂	24.7	0.0266	33.3	13.0	0.33
N ₂	141	0.0391	126.1	33.9	0.29
O ₂	138	0.0318	153.4	50.4	0.29
CO	151	0.0399	134.0	35.5	0.29
CO ₂	364	0.0427	304.3	74.0	0.28
H ₂ O	553	0.0305	647.2	220.5	0.18
Hg	1030	0.016	1760	1520	0.50

遵守范德瓦尔斯方程式的气体，在式1—9、1—10中的 a 、 b 可由下式给出：

$$a = 3 P_c V_c^2, \quad b = V_c / 3$$

可是，在上表中的 a 、 b 值，除 Hg 以外，在偏离临界点很远的区域内，将 P 、 V 、 T 关系的实验结果，代入近似的范德瓦尔斯式所得的值，未必能满足上述有关 a 、 b 值的关系式。

第二节 固 体

一、键的类型

实际固体的结合形式是复杂的。有时往往难以严格进行分类，但在一般情况下，通常按其特殊的键型，可分成如下四种主要类型。

1. 离子键