

冶金热力学

朱吉庆 编著

中南工业大学出版社

内 容 提 要

本书叙述了溶液的热力学性质及计算，相图与热力学性质的关系及计算，多相体系的热力学平衡图，复杂体系化学平衡的计算原理和方法，内容取材广泛，反映了冶金热力学领域若干新的研究成果。

本书可作为冶金工程、冶金物化、金属材料等专业高年级学生和研究生相应课程的教材或教学参考书，也可供从事冶金理论研究工作的专业技术人员参考。

前 言

本书是在近几年作者为研究生讲授《冶金热力学(Ⅰ)》的讲稿基础上整理而成。书中着重讨论了关于多元溶液热力学性质及计算,相图与热力学性质的关系与计算,多相平衡体系的热力学平衡图表示法,复杂多元系化学平衡的计算原理和方法等在研究各种冶金过程中涉及的热力学原理。其中一些内容是近年来随着实验手段的进步和计算机技术的广泛应用,在冶金热力学研究中比较活跃的课题。本书系统地将该领域研究的新成果介绍给我国的冶金工作者,目的在于拓宽青年读者的视野,正确地应用热力学原理去深入开展研究工作。

考虑到读者先行学过《物理化学》和《冶金原理》等课程,具有一定的冶金热力学基础知识,作者在编写本书时尽量避免乏味的重复,在文字叙述上作者着力把涉及的基本概念、原理和方法深入浅出地解释清楚。本书内容取材范围广泛,附有大量的例题和习题,有利于读者自学时独立思考和自我检查学习效果。

本书所用物理量的符号及单位,均按

国家标准局 1986 年颁布的 GB3102.8—86,《物理化学及分子物理学的量及单位》的规定执行。

本书在编写过程中曾得到本校教材建设委员会和化学系有关同志的支持和鼓励,出版之前承蒙两位博士生导师马荣骏教授和陈启元教授审阅了书稿,并提出了若干宝贵意见,在此谨对上述各位致以衷心的感谢。

限于作者水平,书中不妥甚至错误之处,在所难免,敬希各位专家学者和读者批评指正。

朱吉庆

1995 年 3 月于中南工业大学

目 录

1	溶液的热力学性质	(1)
1.1	偏摩尔性质及混合性质	(1)
1.2	化学势与活度	(10)
1.3	活度的参考态	(16)
1.4	活度的测定及计算	(28)
1.5	过剩热力学性质	(39)
1.6	过剩热力学性质与组成的关系	(45)
1.7	过剩吉布斯自由能与温度的关系	(50)
1.8	正规溶液	(54)
2	多元溶液	(65)
2.1	多元稀溶液	(65)
2.2	吉布斯-杜亥姆方程在三元系的应用	(78)
2.3	三元溶液热力学性质的解析计算	(89)
2.4	由二元系性质推算三元系性质	(99)
3	相图热力学	(110)
3.1	相平衡的条件	(110)
3.2	溶液混合自由能与组成的关系	(114)
3.3	理想二元系	(128)
3.4	固相完全不互溶的二元系	(133)
3.5	非理想固溶体二元系	(139)
3.6	二元系相图的数值计算法	(146)
3.7	根据相图计算热力学性质	(157)
3.8	简单共晶三元系	(169)
3.9	三元系相图的数值计算法	(172)

4.5.2
215

★ 热力学平衡图	(184)
4.1 二元系的 $p-T$ 图	(184)
83 4.2 金属化合物的标准生成自由能与温度的关系图 ...	(195)
4.3 优势图	(205)
4.4 电位—pH 图	(212)
4.5 高温下的电位—pH 图	(226)
4.6 热力学平衡图拓扑学	(239)
5 复杂体系的化学平衡	(255)
14.82 5.1 反应进度及转化率	(255)
5.2 反应条件对反应进度的影响	(261)
5.3 同时平衡	(265)
5.4 原子矩阵	(275)
5.5 化学计量系数矩阵	(284)
5.6 Zn-C-O 系的热力学分析及计算	(291)
5.7 迭代法计算化学平衡	(307)
5.8 最小自由能法计算化学平衡	(314)
附录	(332)
1. 某些物质的标准生成热, 标准熵和恒压热容	(332)
2. 某些反应的标准自由能变化	(338)
主要参考文献	(343)

1 溶液的热力学性质

两种或两种以上物质组成的均匀混合物，且各部分性质均匀一致的单相体系称为溶液。冶金中遇到的溶液有浸出液、净化液、电解液、熔融炉渣、熔锍、熔盐、合金的熔体和固溶体等。溶液的热力学性质及其它物理化学性质都直接影响着有溶液相参加的冶金过程。

1.1 偏摩尔性质及混合性质

溶液的形成过程就是相态相同的各纯物质相互混合的过程，对于那些由相态不同的纯物质溶解形成的溶液，可认为这种溶液的形成实质上包含一个均相混合过程。例如固体纯物质B溶解于液体纯物质A的过程，可以看作是B先熔化，然后再与A相混合的过程。

构成溶液的各物质称为组元。溶液中每一组元质点周围相邻的质点数目及各质点间的相互作用，在形成溶液前后都发生了变化，因此一般地说溶液的容量性质，除了质量之外，都不等于混合前各纯组元同一容量性质的加和。这些容量性质包括Gibbs自由能 G ，Helmholtz自由能 A ，熵 S ，内能 U ，焓 H ，体积 V 和恒压热容 C_p 等。

1.1.1 偏摩尔性质

容量性质是温度 T ，压强 p 和溶液组成的函数，因此由物质的量分别为 $n_1, n_2, \dots, n_r$ 摩尔的物质1, 2, ..., r 相混合形成溶液，当温度、压强和组成变化时，溶液的某容量性质 y 的变化为

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} dn_i \quad (1.1)$$

定义 $\bar{y}_i = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} \quad (1.2)$

称为溶液对于组元 i 的偏摩尔性质。 $\bar{y}_i$ 数值上等于恒温恒压以及除了 n_i 之外所有其它物质的量均保持不变的条件下，向溶液加入 dn_i 摩尔的 i 物质，溶液性质 y 发生无限小变化 dy 时 dy 与 dn_i 的比值。 $\bar{y}_i$ 也可以说是恒温恒压下，在大量的体系中，除了 i 物质之外，保持其它物质的量不变，加入 1mol 物质 i 时，所引起的体系性质 y 的改变。偏摩尔性质是两个无限小的容量性质之比，所以是个强度性质，与体系的总量无关。它和 y 一样，也是温度、压强和溶液组成的函数，并且由于质点间相互作用的存在，偏摩尔性质 $\bar{y}_i$ 并不是组元 i 独有的性质，而是溶液整体的性质。

在恒温恒压下，式 (1.1) 变成

$$dy = \sum \bar{y}_i dn_i \quad (1.3)$$

如果在恒温恒压下，使各组元按照一定比例增加，即保持溶液浓度不变使体系的量增加，则体系的容量性质相应地由零增加到某定值，而各组元的偏摩尔量保持不变。这时体系的性质 y 由式 (1.3) 积分得

$$y = \int_0^y dy = \int_0^{n_1} \bar{y}_1 dn_1 + \int_0^{n_2} \bar{y}_2 dn_2 + \dots + \int_0^{n_r} \bar{y}_r dn_r$$

即 $y = \sum_{i=1}^r n_i \bar{y}_i \quad (1.4)$

式 (1.4) 称为偏摩尔性质的集合公式。

根据偏摩尔性质的定义，可以证明各热力学函数之间的关系式同样适用于偏摩尔性质之间，例如

$$H_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i \quad (1.5)$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (1.6)$$

1. 是体系的偏摩尔性质。
2. 只对有物理意义。

1.1.2 混合热力学性质

设 y_i^* 为 1mol 纯 i 物质的某容量性质, 则 r 种物质在恒温恒压下混合之前, 该容量性质的总和应为

$$y^* = \sum n_i y_i^* \quad , \quad V^* = \sum n_i \bar{V}_i^* \quad (1.7)$$

形成溶液前后该容量性质的变化为

$$\Delta_{\text{mix}} y = y - y^* \quad (1.8)$$

$\Delta_{\text{mix}} y$ 称为溶液的混合热力学性质, 把式 (1.4), (1.7) 代入式 (1.8), 则

$$\Delta_{\text{mix}} y = \sum n_i \Delta_{\text{mix}} \bar{y}_i \quad (1.9)$$

式中 $\Delta_{\text{mix}} \bar{y}_i = \bar{y}_i - y_i^*$ 称为组元 i 的偏摩尔混合热力学性质。由于 U, H, G 等热力学性质还无法得知其绝对数值, 常取某参考态的相对值, 所以 $\Delta_{\text{mix}} y$ 和 $\Delta_{\text{mix}} \bar{y}_i$ 又分别称为相对热力学性质和相对偏摩尔热力学性质。式 (1.8) 给出的就是以纯物质为参考态的相对热力学性质。

恒温恒压下二元溶液的混合焓, 按式 (1.9)

$$\Delta_{\text{mix}} H = n_1 \Delta_{\text{mix}} \bar{H}_1 + n_2 \Delta_{\text{mix}} \bar{H}_2 \quad (1.10)$$

取 1mol 溶质溶于一定量的溶剂中形成一定浓度的溶液, 该溶解过程的热效应称为该浓度溶液的积分溶解热, 用 $\Delta_{\text{mix}} H'$ 表示, 则

$$\Delta_{\text{mix}} H' = \Delta_{\text{mix}} H / n_2 \quad (1.11)$$

可见溶液的混合焓并不是积分溶解热, 只有当溶质摩尔数为 1 时, 两者才相等。而溶液的摩尔混合焓为

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_m = \Delta_{\text{mix}} H / n = x_1 \Delta_{\text{mix}} \bar{H}_1 + x_2 \Delta_{\text{mix}} \bar{H}_2 \quad (1.12)$$

式中 $n = n_1 + n_2$, x_i 为量分数, 又称摩尔分数。在溶液热力学研究中, $\Delta_{\text{mix}} \bar{H}_i$ 又称为微分溶解热。

溶液各混合热力学性质之间的关系可由热力学基本关系式导出如下

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S \quad (1.13)$$

1 mol 溶质溶于大量溶剂中形成一定浓度的溶液, 其热效应称为积分溶解热。



$$\Delta_{\text{mix}}S = -(\partial \Delta_{\text{mix}}G / \partial T)_p \quad (1.14)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = \left[\frac{\partial (\Delta_{\text{mix}}G/T)}{\partial (1/T)} \right]_p \quad (1.15)$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = (\partial \Delta_{\text{mix}}G / \partial p)_T \quad (1.16)$$

同时,式(1.13)至式(1.16)中的混合热力学性质改写成*i*组元的偏摩尔混合热力学性质,各式仍然成立。

[例1] 恒压下在 291.15K 时用水稀释硫酸,每摩尔 H_2SO_4 与 n_0 摩尔 H_2O 相混合的热效应在 $n_0 < 20$ 时,

$$\Delta_{\text{mix}}H = -74726n_0 / (n_0 + 1.7983) \text{ J}$$

如果将 1mol H_2SO_4 与 1mol H_2O 相混合,计算该溶液硫酸和水的相对偏摩尔焓。

解:假设 n_1 摩尔 H_2SO_4 与 n_2 摩尔 H_2O 相混合,则混合热

$$\Delta_{\text{mix}}H = n_1 \Delta_{\text{mix}}H_1 + n_2 \Delta_{\text{mix}}H_2$$

当 $n_1 = 1 \text{ mol}$, $n_2 = n_0 \text{ mol}$ 时

$$\Delta_{\text{mix}}H = -74726n_0 / (n_0 + 1.7983)$$

根据偏摩尔性质的定义

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H_2 &= (\partial \Delta_{\text{mix}}H / \partial n_2)_{T, p, n_1} \\ &= -74726 \times 1.7983 / (n_0 + 1.7983)^2 \end{aligned}$$

因而 $\Delta_{\text{mix}}H_1 = (\Delta_{\text{mix}}H - n_2 \Delta_{\text{mix}}H_2) / n_1$

$$\begin{aligned} &= \Delta_{\text{mix}}H - n_0 \Delta_{\text{mix}}H_2 \\ &= -74726n_0^2 / (n_0 + 1.7983)^2 \end{aligned}$$

故在 $n_1 = n_2 = 1 \text{ mol}$ 时, H_2SO_4 的偏摩尔焓

$$\Delta_{\text{mix}}H_1 = -9543 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

H_2O 的偏摩尔焓

$$\Delta_{\text{mix}}H_2 = -17161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.3 偏摩尔性质的计算

偏摩尔性质可通过实验测定算出。以体积为例,若在恒温恒压及 n_1 固定的条件下,测定不同浓度的溶液体积 V ,将数据用最

小二乘法拟合出 V 对 n_2 的函数式, 求函数的微分 $\partial V / \partial n_2$, 得组元 2 的偏摩尔体积 $\bar{V}_2$ 与 n_2 的关系式。将一定浓度时的 n_2 代入式中即可得该浓度的 $\bar{V}_2$ 值。

用作图法也可以求 $\bar{V}_2$ 。把实验数据以 V 对 n_2 作图, 所得曲线上任一组成对应点的切线斜率就是该组成的 $\bar{V}_2$ 。如果应用下面说的截距法则可同时通过作图求出 $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 。

二元溶液的体积 V 与溶液的摩尔体积 V_m 之间的关系为

$$V = (n_1 + n_2) V_m$$

根据定义式(1.2)微分上式

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = V_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}$$

$$\begin{aligned} \text{由于} \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} &= \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T, p, n_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \\ &= \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T, p, n_1} \left(-\frac{x_1}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{因而} \quad \bar{V}_2 = V_m - x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T, p, n_1} \quad (1.17)$$

在恒温恒压下 V_m 只是 n_1, x_1 的函数, 故

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{n_1} dx_1 + \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{x_1} dn_1$$

然而当 T, p, x_1 都恒定时, V_m 不会随组元 1 的摩尔数 n_1 的变化而变化, 即 $(\partial V_m / \partial n_1)_{x_1} = 0$ 。

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{n_1} dx_1$$

式(1.17)则因此改写成

$$\bar{V}_2 = V_m - x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \quad (1.18)$$

同理可证

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (1.19)$$

根据式(1.18)和(1.19), 若以 V_m 实测值对 x_2 作图, 于图

中对应某组成 x'_2 处的曲线上作一条切线 (图 1.1), 则组成 x'_2 的溶液两组元的偏摩尔体积 $\bar{V}_1$ 等于切线在 $x_1=1$ 处的截距, $\bar{V}_2$ 等于切线在 $x_2=1$ 处的截距。

应当指出, 二元溶液的任何偏摩尔性质和偏摩尔混合性质, 皆有式 (1.18) 和 (1.19) 形式的关系式。例如关于吉布斯自由能则有

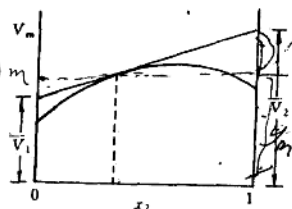


图 1.1 截距法求二元系偏摩尔量示意图

$$\bar{G}_1 = G_m - x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (1.20)$$

$$\bar{G}_2 = G_m - x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \quad (1.21)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_1 = \Delta_{\text{mix}} G_m - x_2 \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} \quad (1.22)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_2 = \Delta_{\text{mix}} G_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \quad (1.23)$$

必须注意, 不能混淆 $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_i = (\partial \Delta_{\text{mix}} G / \partial n_i)_{T, p, n_j}$ 与 $(\partial \Delta_{\text{mix}} G_m / \partial x_i)_{T, p}$ 这两个不同的偏导数, 也不能错误地认为两者之间存在一定的比例关系, 因为恒温恒压下 $\Delta_{\text{mix}} G_m$ 对 x_i 的偏导数不可能同时存在着维持其它各组元的摩尔数 n_j 恒定的条件。

[例 2] 摩尔质量 M_1 的组元 1 与摩尔质量 M_2 的组元 2 相混合成溶液, 摩尔数分别为 n_1 和 n_2 ,

(a) 导出 $\bar{V}_2$ 与 n_1, n_2, M_1, M_2, ρ 和 $(\partial \rho / \partial n_2)_{T, p, n_1}$ 之间的关系式, ρ 为溶液的密度。

(b) 证明 $\bar{V}_2$ 与摩尔分数 x_1, x_2 的关系式为

$$\bar{V}_2 = M_2 / \rho - (M_1 x_1 + M_2 x_2) (x_1 / \rho^2) (d\rho / dx_2)$$

(c) 298K 时水—甲醇溶液的 ρ 与甲醇摩尔分数 x_2 的关系式为

$$\rho = 0.9971 - 0.28930x_2 + 0.29907x_2^2 - 0.60876x_2^3 \\ + 0.59438x_2^4 - 0.20581x_2^5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

计算 $x_2=0.2$ 该溶液的 $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 。

解: (a) 该溶液的质量等于 $M_1n_1 + M_2n_2$,

其体积 $V = (M_1n_1 + M_2n_2)/\rho$

因此 $\bar{V}_2 = (\partial V / \partial n_2)_{T, p, n_1}$
 $= (M_2/\rho) - [(M_1n_1 + M_2n_2)/\rho^2](\partial \rho / \partial n_2)_{T, p, n_1}$

(b) $V_m = V/(n_1 + n_2) = (M_1x_1 + M_2x_2)/\rho$

$dV_m/dx_2 = (-M_1 + M_2)/\rho - [(M_1x_1 + M_2x_2)/\rho^2](d\rho/dx_2)$

所以 $\bar{V}_2 = V_m + x_1(\partial V / \partial x_2)_{T, p}$
 $= (M_2/\rho) - (M_1x_1 + M_2x_2)(x_1/\rho^2)(d\rho/dx_2)$

(c) 微分密度表示式得

$$d\rho/dx_2 = -0.2893 + 0.59814x_2 - 1.82628x_2^2 \\ + 2.37752x_2^3 - 1.02905x_2^4$$

当 $x_2=0.2$ 时, $\rho = 0.94721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$d\rho/dx_2 = -0.22535 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

与 $M_1=18.016, M_2=32.043$ 一起代入 $\bar{V}_2$ 的表达式, 则

$$\bar{V}_2 = 38.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

这时 $V_m = 21.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

故 $\bar{V}_1 = (V_m - \bar{V}_2x_2)/x_1 = 17.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

[例 3] 623K 时 Bi-Tl 溶液的混合焓和混合熵如下表所示, 计算 623K 时该溶液的混合 Gibbs 自由能, 并计算 $x_{\text{Tl}}=0.2$ 和 0.6 时两组元的偏摩尔混合吉布斯自由能。

解: 用表 1.1 数据按 $\Delta_{\text{mix}}G_m = \Delta_{\text{mix}}H_m - T\Delta_{\text{mix}}S_m$ 计算得到下列结果

x_{Tl}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\Delta_{\text{mix}}G_m/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0	-2795	-4642	-6039	-7067
x_{Tl}	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

抄了一层皮

$$\Delta_{\text{mix}} G_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -7682 \quad -7869 \quad -7311 \quad -5932 \quad -3622$$

表 1.1 623K 时 Bi-Tl 溶液的混合热力学性质

x_{Tl}	$\Delta_{\text{mix}} H_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{mix}} S_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.0	0.0	0.0
0.1	-1113	2.70
0.2	-2063	4.14
0.3	-2887	5.06
0.4	-3703	5.40
0.5	-4268	5.48
0.6	-4561	5.31
0.7	-4289	4.85
0.8	-3452	3.98
0.9	-2008	2.59
1.0	0.0	0.0

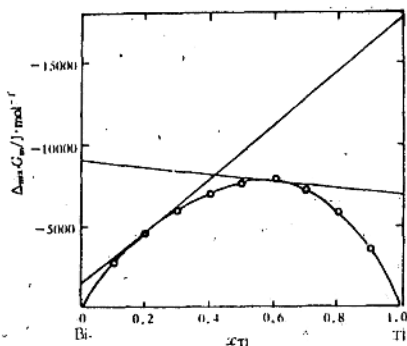


图 1.2 623K 时 Bi-Tl 溶液的 $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_m$ 与 x_{Tl} 的关系

以 $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_m$ 对 x_{Tl} 作图得图 1.2, 在图中曲线上分别在 $x_{\text{Tl}}=0.2$ 和 0.6 处作切线, 由切线两端量出截距, 结果是

$$x_{\text{Tl}}=0.2 \text{ 时, } \Delta_{\text{mix}} \bar{G}_{\text{Bi}} = -1400, \Delta_{\text{mix}} \bar{G}_{\text{Tl}} = -17670 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{\text{Tl}}=0.6 \text{ 时, } \Delta_{\text{mix}}\bar{G}_{\text{Bi}}=-9100, \Delta_{\text{mix}}\bar{G}_{\text{Tl}}=-7000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.4 由偏摩尔混合性质计算溶液的混合性质

当溶液各组元偏摩尔混合热力学性质已知时,按式(1.9)即可算出溶液的混合热力学性质。如果已知一个组元的偏摩尔混合热力学性质,如何计算二元溶液的混合热力学性质呢?

在恒温恒压下根据式(1.22)得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}\bar{G}_1 dx_2 &= \Delta_{\text{mix}}G_m dx_2 - x_2 d\Delta_{\text{mix}}G_m \\ \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{G}_1 dx_2}{x_2^2} &= \frac{x_2 d\Delta_{\text{mix}}G_m - \Delta_{\text{mix}}G_m dx_2}{x_2^2} \\ \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{G}_1}{x_2^2} dx_1 &= d\left(\frac{\Delta_{\text{mix}}G_m}{x_2}\right) \end{aligned}$$

当 $x_1=0$ 时 $\Delta_{\text{mix}}G_m=0$, 故上式积分为

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = x_2 \int_0^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{G}_1}{x_2^2} dx_1 \quad (1.24)$$

同理可得

$$\Delta_{\text{mix}}H_m = x_2 \int_0^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_1}{x_2^2} dx_1 \quad (1.25)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S_m = x_2 \int_0^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_1}{x_2^2} dx_1 \quad (1.26)$$

如果根据式(1.23)进行上述推导,则

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = -x_1 \int_1^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{G}_2}{x_1^2} dx_1 \quad (1.27)$$

$$\text{同理} \quad \Delta_{\text{mix}}H_m = -x_1 \int_1^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{H}_2}{x_1^2} dx_1 \quad (1.28)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S_m = -x_1 \int_1^{x_1} \frac{\Delta_{\text{mix}}\bar{S}_2}{x_1^2} dx_1 \quad (1.29)$$

可用图解积分法应用上列六式计算溶液的全摩尔混合热力学性质。如果令 $\beta_i = \Delta_{\text{mix}}\bar{H}_i / (1-x_i)^2$, 则作 β_2 对 x_1 关系图, 即可由式(1.28)求 $\Delta_{\text{mix}}H_m$ 。例如 973K 时 Au-Tl 溶液的 β_{Tl} 对 x_{Au} 的关系如图 1.3 所示, 图中阴影区为式(1.28)中的 $x_1 = x_{\text{Au}} = 0.5$ 时的定积分值, 即

$$\int_{x_{Au}=1}^{x_{Au}=0.5} \beta_{Ti} dx_{Au} = -254.7$$

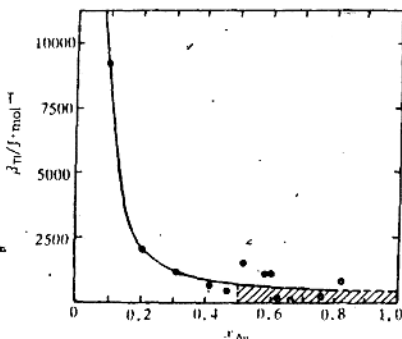


图 1.3 图解积分法求 Au-Ti 系的 $\Delta_{mix}H_{Au}$ 和 $\Delta_{mix}H_m$

从图上读出 $x_{Au}=0.5$ 时, $\beta_{Ti}=725 J \cdot mol^{-1}$, 因此,

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}H_m &= -x_{Au} \int_1^{x_{Au}} \frac{\Delta_{mix}H_{Ti}}{x_{Au}^2} dx_{Au} \\ &= 0.5(254.7) = 127.4 J \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

因 $\Delta_{mix}H_{Ti} = \beta_{Ti} x_{Au}^2 = 181.25 J \cdot mol^{-1}$

故 $\begin{aligned} \Delta_{mix}H_{Au} &= (\Delta_{mix}H_m - x_{Ti} \Delta_{mix}H_{Ti}) / x_{Au} \\ &= 73.55 J \cdot mol^{-1} \end{aligned}$

1.2 化学势与活度

当体系和环境有物质交换, 或体系内不同的相间有不可逆的物质转移时, 或体系内有不可逆化学反应发生时都会引起体系组成的变化。对于这类情形热力学给出下列基本方程:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1.20)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.31)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1.32)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.33)$$

其中 μ_i 称为化学势, 同时

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (1.34)$$

显然化学势是偏摩尔吉布斯自由能 G_i , 但不是偏摩尔量 $U_i, H_i, \bar{A}_i$ 。

根据恒温恒压下平衡体系的吉布斯自由能取最小值的原理, 可以证明封闭体系内 k 个组元 φ 个相在一定温度和压强下相平衡的条件是

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\varphi)} \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1.35)$$

热力学原理还证明: 对于封闭体系内的任一化学反应

$$0 = \sum \nu_B B \quad (1.36)$$

在恒温恒压下达化学平衡时,

$$\sum \nu_B \mu_B = 0 \quad (1.37)$$

因此必须给出化学势的表达式, 解决化学势的计算问题, 才能深入研究多相平衡和化学平衡的热力学问题。

1.2.1 气体的化学势

理想气体中分子大小可以忽略, 而分子间作用力也可以忽略, 因而每种气体的热力学性质都不因其它种类分子的存在而有所改变。因此理想气体混合物中 i 气体的偏摩尔体积也就等于 i 气体在相同的温度和压强下单独存在时的摩尔体积。由于 $(\partial G / \partial p)_{T, n_i} = V$, 对理想气体

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i = V_{m,i} = \frac{RT}{p}$$

偏摩尔体积等于摩尔体积

根据道尔顿分压定律, 一定温度下的理想气体混合物, $p_i = y_i p$, $dp_i = y_i dp$, 因此