

冶金原理习题解

YUJIN YUANLI XITIJIE

张羨夫 李运刚 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

新平船
PDG

序 言

一段艰深难懂的理论，往往在通过对合适例题（或习题）的演算后而使人豁然领悟。一本好的教材也会由于编入了某些恰当的例题或习题而增添光彩。在学习过程中，做习题所起到的积极作用是不可低估的，这已成为人们的共识。

本书作者张美夫老师和李运刚老师，在 20 世纪 80 年代分别来到东北工学院（现东北大学）进修冶金物理化学和毕业于东北工学院有色冶金系。两位作者在东北工学院进修和就读期间，我们常在一起相互切磋。他们在河北理工大学从事冶金原理教学和科研工作 20 余年，孜孜以求，积累了丰富经验和大量资料。他们编著的《冶金原理习题解》一书汇集了 270 多道习题，解题方法多样，步骤详细，便于自学。其中不乏精彩之处。例如 1.23 题，要求计算氧化反应 $[\text{Si}] + \text{O}_2 = \text{SiO}_{2(\text{s})}$ 的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$ 。在解此题时，对钢液中溶解的 Si，分别选取了三种不同的活度标准态，计算出的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 各不相同，但用化学反应等温方程式求出的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$ 却是相同的。通过此题的演算，让读者既熟悉了三种活度标准态及其应用，又具体地理解了选取不同的活度标准态不影响吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$ 的计算值这一基本原理，可谓一举两得！令人感到做这样的习题不是负担，而是一种乐趣。

我相信，本书的出版对冶金原理（或冶金物理化学）的教学工作和有志于研读这门学科的读者都是大有裨益的。

解题，不仅要得到正确的答案，更重要的是要学会怎样去求解，学会如何运用理论知识去分析和解决实际问题。建议读者在阅读此书时，先仔细审题，自己独立地思考，计算得到结果后，再去看题解，互相对照。这样，您的收获会更大。

李荫昌

2008 年 1 月 18 日于东北大学

前 言

做冶金原理习题,和做冶金原理实验一样,不仅是学好“冶金原理”课程的基本保证,还是培养分析实际问题能力的一个很重要的实践性环节。学生通过解答冶金原理习题,可加深和加强对“冶金原理”课程中出现的基本概念、基本理论和基本计算方法的理解、掌握和运用。

多年来,在“冶金原理”课程的教学中,普遍存在着课程内容多、授课学时少、教师课上例题讲得少、学生课下不会做习题的矛盾。为解决这一矛盾,作者力图编著一本有利于学生自学的教学参考书《冶金原理习题解》,使学生通过课下自学,学会如何解答冶金原理习题和计算实际问题,弥补课上例题演示少的不足。

在几十年的“冶金原理”课程的教学过程中,曾几易教材。每换一次教材,作者都要在备课时把教材中的习题统统解答一遍,并形成包括解答步骤和计算过程在内的“标准答案”,以备批改作业和辅导答疑时参考。此外,在考研命题及考研辅导过程中还自拟和搜集了大量考研试题,也都统统做了解答,并积累多册笔记。如今,在以往“集腋成裘”的基础上,将多年所聚习题解答手稿有选择地汇编成册,整理成书,则是“水到渠成”的事。

作为范例,本书精选了 277 道较典型的习题解,主要内容侧重于钢铁冶金,涵盖了冶金热力学、冶金动力学、金属熔体、炉渣熔体、合金相图及炉渣相图等知识领域。

本书解题的思路清晰,原理明确,方法多样,逻辑性强,过程详细,步骤连贯,计算精准,答案正确。本书对于每一道习题,不仅重视解题的结果,更重视解题的过程,所以非常适合自学。

本书所使用的量和单位,基本符合国家标准 GB 3100 ~ 3102—1993《量和单位》和 ISO 国际标准的相关规定。在采用质量分数 w_B 的同时,考虑以假想质量 1% 溶液为标准态的组元活度或活度系数的计算的特殊性,还保留了旧的

质量百分数 $w_{B\%}$ ，二者的关系为 $w_{B\%} = 100w_B$ 。

本书在编著过程中，曾得到东北大学车荫昌教授和天津大学王正烈教授的热心指导，书稿完成后，又请车荫昌教授撰写了序言，在此一并致谢。

本书参考了相关文献，并将其列于书后，在此对其作者表示衷心感谢。有些参考文献可能被遗漏而未能列出，深表歉意。

本书不仅可供冶金工程专业及冶金物理化学专业的大专生、本科生和研究生在做冶金原理习题时参考，还可供从事冶金与材料专业的科技人员参考。

由于作者水平所限，书中不妥之处，恳请读者批评指正。

作 者

2007 年 12 月 8 日

目 录

1 冶金热力学基础习题解	1
2 冶金动力学基础习题解	46
3 金属熔体习题解	90
4 冶金炉渣习题解	121
5 生成-分解反应及燃料燃烧反应习题解	159
6 还原熔炼反应习题解	194
7 氧化熔炼反应习题解	225
8 钢液的二次精炼反应习题解	278
附 录	297
附录 1 符号表	297
附录 2 附表	304
附录 3 附图	312
参考文献	318

1 冶金热力学基础习题解

1.1 氧化镁在不同温度范围的生成反应及其热容差为



试计算 $\text{MgO}_{(s)}$ 在 298 ~ 1388K 温度范围内的标准生成吉布斯自由能的温度函数式。已知 $\text{Mg}_{(s)}$ 的熔点 $T_{\text{fus}} = 947\text{K}$, $\text{Mg}_{(s)}$ 的标准熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, \text{Mg}(s)}^\ominus = 8950\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{MgO}_{(s)}$ 在 298K 时的标准生成焓和标准生成熵分别为 $\Delta_f H_{\text{m}, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus = -601.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_f S_{\text{m}, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus = -107.3\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\text{MgO}_{(s)}$ 生成反应 (i) 的热容差 $\Delta C_{p,m(1)} = (5.31 - 5.06 \times 10^{-3}T - 4.925 \times 10^5 T^{-2})\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ (298 ~ 947K), $\text{MgO}_{(s)}$ 生成反应 (ii) 的热容差为 $\Delta C_{p,m(2)}$ (947 ~ 1388K), $\text{Mg}_{(s)}$ 熔化前后 $\text{MgO}_{(s)}$ 生成反应的热容差 $\Delta C_{p,m} = \Delta C_{p,m(2)} - \Delta C_{p,m(1)} = (10.33 - 10.25 \times 10^{-3}T + 0.431 \times 10^5 T^{-2})\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

解: $\text{Mg}_{(s)}$ 熔化前后 $\text{MgO}_{(s)}$ 生成反应的热容差分别为

298 ~ 947K:

$$\Delta C_{p,m(1)} = (5.31 - 5.06 \times 10^{-3}T - 4.925 \times 10^5 T^{-2})\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

947 ~ 1388K:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,m(2)} &= \Delta C_{p,m(1)} + \Delta C_{p,m} \\ &= (15.64 - 15.31 \times 10^{-3}T - 4.494 \times 10^5 T^{-2})\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \end{aligned}$$

分别计算 298K、947K 和 1388K 的 M_0 、 M_1 和 M_{-2} , 并将其列入表 1-1 中。

表 1-1 不同温度的简化积分值

T/K	$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$	$M_1 = \frac{(T - 298)^2}{2T} \times 10^{-3}$	$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2 \times 10^5$
298	0	0	0
947	0.4709	0.2224	0.2644
1388	0.7532	0.4280	0.3472

$$\Delta M_0 = M_{0(1388\text{K})} - M_{0(947\text{K})} = 0.7532 - 0.4709 = 0.2823$$

$$\Delta M_1 = M_{1(1388\text{K})} - M_{1(947\text{K})} = 0.4280 - 0.2224 = 0.2056$$

$$\Delta M_{-2} = M_{-2(1388\text{K})} - M_{-2(947\text{K})} = 0.3472 - 0.2644 = 0.0828$$

在 298 ~ 947K 温度范围内, 计算 $\text{MgO}_{(s)}$ 在温度 T 时的标准生成吉布斯自由能为

$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{MgO}(s)}^\ominus = \Delta_f H_{\text{m}, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus - T \Delta_f S_{\text{m}, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_{-2} M_{-2}) \quad (\text{iii})$$

式 (iii) 中, $\Delta a_0 = 5.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta a_1 = -5.06 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}$, $\Delta a_{-2} = -4.925 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。

用式 (iii) 计算 $\text{MgO}_{(s)}$ 在 298K 和 947K 时的标准生成吉布斯自由能分别为

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{m, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus &= -601200 + 298 \times 107.3 = -569225 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_f G_{m, \text{MgO}(s), 947\text{K}}^\ominus &= -601200 + 947 \times 107.3 - 947 \times (5.31 \times 0.4709 - 5.06 \times 0.2224 - \\ &\quad 4.925 \times 0.2644) = -499656 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 298 ~ 1388K 温度范围内, 含有一个相变温度 $T_{\text{fus}} = 947\text{K}$, 计算 $\text{MgO}_{(s)}$ 在大于 T_{fus} 的温度 T 时的标准生成吉布斯自由能为

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{m, \text{MgO}(s)}^\ominus &= \Delta_f H_{m, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus - \Delta_{\text{fus}} H_{m, \text{Mg}(s)}^\ominus - T \left[\Delta_f S_{m, \text{MgO}(s), 298\text{K}}^\ominus - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m, \text{Mg}(s)}^\ominus}{T_{\text{fus}}} \right] - \\ &\quad T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_{-2} M_{-2} + \Delta b_0 \Delta M_0 + \Delta b_1 \Delta M_1 + \Delta b_{-2} \Delta M_{-2}) \quad (\text{iv})\end{aligned}$$

式 (iv) 中, $\Delta a_0 = 5.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta a_1 = -5.06 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}$, $\Delta a_{-2} = -4.925 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$; $\Delta b_0 = 15.64 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta b_1 = -15.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^2)^{-1}$, $\Delta b_{-2} = -4.494 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ 。

用式 (iv) 计算 $\text{MgO}_{(s)}$ 在 1388K 时的标准生成吉布斯自由能为

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{m, \text{MgO}(s), 1388\text{K}}^\ominus &= -601200 - 8950 - 1388 \times (-107.3 - 8950/947) - 1388 \times \\ &\quad (5.31 \times 0.4709 - 5.06 \times 0.2224 - 4.925 \times 0.2644 + 15.64 \times \\ &\quad 0.2823 - 15.31 \times 0.2056 - 4.494 \times 0.0828) \\ &= -449444 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

下面, 利用线性回归的方法求 3 个点 (298K, $-569225 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、(947K, $-499656 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 (1388K, $-449444 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的回归直线方程。

设 $x = T$, $y = \Delta_f G_{m, \text{MgO}(s)}^\ominus$, $y = A + Bx$ 。线性回归数据见表 1-2。

表 1-2 线性回归数据

i	$\frac{x_i}{\text{K}}$	$\frac{y_i}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{x_i - \bar{x}}{\text{K}}$	$\frac{y_i - \bar{y}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\text{K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{(x_i - \bar{x})^2}{\text{K}^2}$	$\frac{(y_i - \bar{y})^2}{\text{J}^2 \cdot \text{mol}^{-2}}$
1	298	-569225	-580	-63117	36607860	336400	3983755689
2	947	-499656	69	6452	445188	4761	41628304
3	1388	-449444	510	56664	28898640	260100	3210808896
Σ	2633	-1518325			65951688	601261	7236192889
$\Sigma/3$	878	-506108					

$$\text{线性相关系数 } r = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 \Sigma(y_i - \bar{y})^2}} = \frac{65951688}{\sqrt{601261 \times 7236192889}} = 0.99986$$

$$\text{回归直线方程的斜率 } B = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} = \frac{65951688}{601261} = 109.69 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

回归直线方程的截距 $A = \bar{y} - B\bar{x} = -506108 - 109.69 \times 878 = -602416 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

回归直线方程为 $y = A + Bx = (-602416 + 109.69x) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即

$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{MgO(s)}}^\ominus = (-602416 + 109.69T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

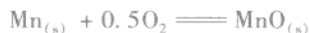
此式即为 $\text{MgO}_{(s)}$ 在 $298 \sim 1388 \text{ K}$ 温度范围内的标准生成吉布斯自由能的温度函数式。

1.2 试利用化合物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{\text{B}}^\ominus$ 计算下列两反应的标准吉布斯自由能和标准平衡常数。



解：由化合物的标准生成吉布斯自由能与温度的函数关系表，查相关各氧化物的标准生成吉布斯自由能与温度的函数关系式 $\Delta_f G_{\text{m}, \text{B}}^\ominus = A + BT$ ，然后做线性组合。

(1) 查表，得 $\text{MnO}_{(s)}$ 和 $\text{FeO}_{(l)}$ 的标准生成吉布斯自由能与温度的函数关系式分别为



$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{MnO(s)}}^\ominus = (-385360 + 73.75T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{i})$$



$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{FeO(l)}}^\ominus = (-256060 + 53.68T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{ii})$$

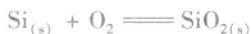
线性组合：式(i) - 式(ii)，得



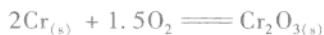
$$\Delta_r G_{\text{m}(3)}^\ominus = \Delta_f G_{\text{m}, \text{MnO(s)}}^\ominus - \Delta_f G_{\text{m}, \text{FeO(l)}}^\ominus = (-129300 + 20.07T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_3^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}(3)}^\ominus}{19.147T} = \frac{129300 - 20.07T}{19.147T} = \frac{6753}{T} - 1.05$$

(2) 查表，得 $\text{SiO}_{2(s)}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ 的标准生成吉布斯自由能与温度的函数关系式分别为

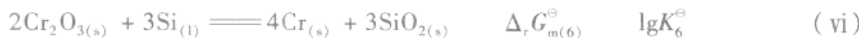


$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{SiO}_2(s)}^\ominus = (-946350 + 197.64T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{iv})$$



$$\Delta_f G_{\text{m}, \text{Cr}_2\text{O}_3(s)}^\ominus = (-1110140 + 247.32T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{v})$$

线性组合：式(iv) $\times 3$ - 式(v) $\times 2$ ，得



$$\Delta_r G_{\text{m}(6)}^\ominus = 3\Delta_f G_{\text{m}, \text{SiO}_2(s)}^\ominus - 2\Delta_f G_{\text{m}, \text{Cr}_2\text{O}_3(s)}^\ominus = (-618770 + 98.28T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_6^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}(6)}^\ominus}{19.147T} = \frac{618770 - 98.28T}{19.147T} = \frac{32317}{T} - 5.133$$

1.3 反应 $\text{FeO}_{(s)} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_2$ 在不同温度时的标准平衡常数见表 1-3。试用线性回归法计算该反应的标准平衡常数及标准吉布斯自由能的温度关系式。

表 1-3 不同温度下的标准平衡常数

$t/^{\circ}\text{C}$	600	700	800	900	1000	1100
$K^{\ominus}$	0.818	0.667	0.515	0.429	0.351	0.333

解：将表 1-3 中的摄氏温度换算成热力学温度，并取热力学温度 T 的倒数和标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的常用对数，列入表 1-4 中。

表 1-4 计算数据

$t/^{\circ}\text{C}$	600	700	800	900	1000	1100
T/K	873	973	1073	1173	1273	1373
$(1/T)/\text{K}^{-1}$	1.145×10^{-3}	1.028×10^{-3}	0.932×10^{-3}	0.853×10^{-3}	0.786×10^{-3}	0.728×10^{-3}
$\lg K^{\ominus}$	-8.725×10^{-2}	-17.587×10^{-2}	-28.819×10^{-2}	-36.754×10^{-2}	-45.469×10^{-2}	-47.756×10^{-2}

以下，利用线性回归的方法求表 1-4 中的 6 个离散点的回归直线方程。

设 $x = \frac{1}{T}$, $y = \lg K^{\ominus}$, $y = a + bx$ 。仿题 1.1 中的表 1-2 列回归数据表（此略）。根据表 1-4 中的数据可得 $\Sigma x_i = 5.472 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$; $\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{6} = 0.912 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$; $\Sigma y_i = -1.8511$; $\bar{y} = \frac{\Sigma y_i}{6} = -0.30852$; $\Sigma (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 1.20352 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$; $\Sigma (x_i - \bar{x})^2 = 12.1358 \times 10^{-8} \text{K}^{-2}$; $\Sigma (y_i - \bar{y})^2 = 12.03933 \times 10^{-2}$ 。

$$\begin{aligned} \text{线性相关系数 } r &= \frac{\Sigma (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma (x_i - \bar{x})^2 \Sigma (y_i - \bar{y})^2}} \\ &= \frac{1.20352 \times 10^{-4}}{\sqrt{12.1358 \times 10^{-8} \times 12.03933 \times 10^{-2}}} = 0.996 \end{aligned}$$

$$\text{回归直线方程的斜率 } b = \frac{\Sigma (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma (x_i - \bar{x})^2} = \frac{1.20352 \times 10^{-4}}{12.1358 \times 10^{-8}} = 991.71 \text{K}$$

$$\text{回归直线方程的截距 } a = \bar{y} - b\bar{x} = -0.30852 - 991.71 \times 0.912 \times 10^{-3} = -1.213$$

回归直线方程为 $y = a + bx = -1.213 + 991.71x$, 即

$$\lg K^{\ominus} = \frac{991.71}{T} - 1.213$$

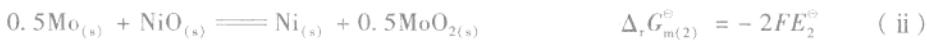
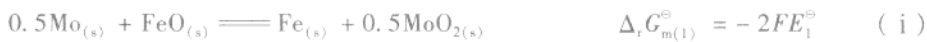
进而用上式得化学反应 $\text{FeO}_{(s)} + \text{CO} = \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_2$ 的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的温度关系式为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -19.147 T \lg K^{\ominus} = -19.147 T \left(\frac{991.71}{T} - 1.213 \right) = (-18988 + 23.225 T) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.4 在 800°C ，测得电池 $\text{Mo}, \text{MoO}_2 | \text{ZrO}_2 + (\text{CaO}) | \text{Fe}, \text{FeO}$
 $\text{Mo}, \text{MoO}_2 | \text{ZrO}_2 + (\text{CaO}) | \text{Ni}, \text{NiO}$

电动势分别为 173mV 和 284mV ，试计算化学反应 $\text{FeO}_{(s)} + \text{Ni}_{(s)} = \text{NiO}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)}$ 的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 。

解：根据给出的电池图解，写出两个电池反应及其标准吉布斯自由能分别为



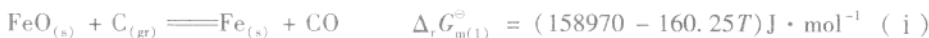
线性组合：式 (i) - 式 (ii)，得化学反应



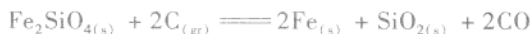
在 1023K 时的标准吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m(3)}^\ominus &= \Delta_r G_{m(1)}^\ominus - \Delta_r G_{m(2)}^\ominus = -2F(E_1^\ominus - E_2^\ominus) \\ &= -2 \times 96500 \times (0.173 - 0.284) = 21423 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.5 用线性组合法求化学反应 $\text{Fe}_2\text{SiO}_{4(s)} + 2\text{C}_{(gr)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)} + 2\text{CO}$ 的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式。已知相关化学反应及其标准吉布斯自由能与温度的关系式为



解：线性组合：式 (i) $\times 2$ - 式 (ii)，得化学反应



的标准吉布斯自由能与温度的关系式为

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_r G_{m(1)}^\ominus - \Delta_r G_{m(2)}^\ominus = (354140 - 341.59T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.6 在 1800K，测得 Fe-Ni 二元溶液中镍的摩尔分数 $x_{[\text{Ni}]}$ 及以纯液态镍为标准态的活度系数 γ_{Ni} ，见表 1-5。试求镍在稀溶液中的 γ_{Ni}^0 、与各摩尔分数 $x_{[\text{Ni}]}$ 对应的质量百分数 $w_{[\text{Ni}]\%}$ 和质量分数 $w_{[\text{Ni}]}$ ，以假想质量 1% 溶液为标准态的活度 $a_{[\text{Ni}],\%}$ 和活度系数 $f_{\text{Ni},\%}$ 。已知 Fe 和 Ni 的摩尔质量分别为 $M_{\text{Fe}} = 55.85 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_{\text{Ni}} = 58.69 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1-5 以纯液态镍为标准态的 Ni 的活度系数

$x_{[\text{Ni}]}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
γ_{Ni}	0.668	0.677	0.690	0.710	0.750

解：对于稀溶液，因为 $\lim_{x_{[\text{Ni}] \rightarrow 0} \gamma_{\text{Ni}} = \gamma_{\text{Ni}}^0$ ，所以，以 γ_{Ni} 对 $x_{[\text{Ni}]}$ 作图，得图 1-1 所示曲线，再将图中曲线外推至 $x_{[\text{Ni}]} = 0$ ，得 $\gamma_{\text{Ni}}^0 = 0.66$ 。

分别以下列式 (i)、式 (ii)、式 (iii) 和式 (iv) 计算所给 Fe-Ni 二元溶液中 Ni 的 $w_{[\text{Ni}]\%}$ 、 $w_{[\text{Ni}]}$ 、 $a_{[\text{Ni}],\%}$ 和 $f_{\text{Ni},\%}$ ，并将计算结果列入表 1-6 中。

$$w_{[\text{Ni}]\%} = \frac{100}{\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Ni}}} \times \frac{1}{x_{[\text{Ni}]}} - \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Ni}}} + 1} \quad (\text{i})$$

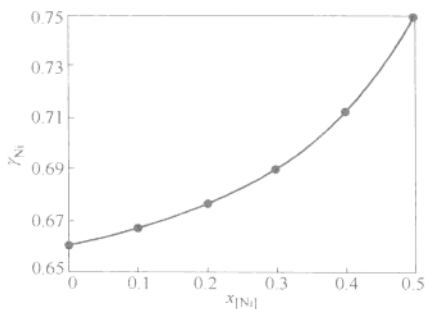


图 1-1 Fe-Ni 系 γ_{Ni} 与 $x_{[\text{Ni}]}$ 的关系

$$w_{[\text{Ni}]} = \frac{w_{[\text{Ni}]\%}}{100} \quad (\text{ii})$$

$$a_{[\text{Ni}],\%} = \frac{100M_{\text{Ni}}\gamma_{\text{Ni}}x_{[\text{Ni}]}}{M_{\text{Fe}}\gamma_{\text{Ni}}^0} \quad (\text{iii})$$

$$f_{\text{Ni},\%} = \frac{a_{[\text{Ni}],\%}}{w_{[\text{Ni}]\%}} \quad (\text{iv})$$

表 1-6 计算结果

$x_{[\text{Ni}]}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
γ_{Ni}	0.668	0.677	0.690	0.710	0.750
$w_{[\text{Ni}]\%}$	10.46	20.80	31.05	41.20	51.24
$w_{[\text{Ni}]}$	0.1046	0.2080	0.3105	0.4120	0.5124
$a_{[\text{Ni}],\%}$	10.64	21.56	32.96	45.22	59.71
$f_{\text{Ni},\%}$	1.0172	1.0365	1.0615	1.0976	1.1653

1.7 将质量 $m_{\text{Si}} = 0.54\text{g}$ 硅试样溶于 300g 铁液形成合金熔体，测得溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H = -809\text{J}$ ，硅试样温度为 298K ，熔体温度为 1873K ，纯硅在 1873K 时的摩尔焓 $H_{\text{m},\text{Si}}^* = 91.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求熔体中组元硅的偏摩尔焓 H_{Si} 和偏摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}}$ 。已知 Si 的摩尔质量为 $M_{\text{Si}} = 28\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解： $n_{\text{Si}} = m_{\text{Si}}/M_{\text{Si}} = 0.54/28 = 0.0193\text{mol}$

$$H_{\text{Si}} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H}{n_{\text{Si}}} = \frac{-809}{0.0193} = -41917\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}} = H_{\text{Si}} - H_{\text{m},\text{Si}}^* = -41917 - 91100 = -133017\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.8 在 Fe-Si 二元合金熔体中， $\gamma_{\text{Si},1873\text{K}}^0 = 0.0013$ ， $\gamma_{\text{Si},1693\text{K}}^0 = 0.00047$ 。试求在 1873K 硅溶于铁液中形成稀溶液的偏摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}}$ 。

解：
$$\ln \frac{\gamma_{\text{Si},T_2}^0}{\gamma_{\text{Si},T_1}^0} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{i})$$

把 $T_1 = 1693\text{K}$ 、 $T_2 = 1873\text{K}$ 、 $\gamma_{\text{Si},1693\text{K}}^0 = 0.00047$ 、 $\gamma_{\text{Si},1873\text{K}}^0 = 0.0013$ 代入式 (i) 中，得

$$\ln \frac{0.0013}{0.00047} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}}}{8.314} \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{1693} \right) \quad (\text{ii})$$

由式 (ii)，得

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m},\text{Si}} = \frac{8.314 \times (\ln 0.0013 - \ln 0.00047)}{\frac{1}{1873} - \frac{1}{1693}} = -149011\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.9 在 1600°C 的 Fe-Ni 二元系溶液内， $x_{[\text{Ni}]} = 0.6$ ， $\gamma_{\text{Ni}} = 0.82$ ， $x_{[\text{Fe}]} = 0.4$ ， $\gamma_{\text{Fe}} =$

0.88, 组元 Ni 和 Fe 的偏摩尔溶解焓分别为 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{Ni}} = -4704 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{Fe}} = -4462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求溶液的超额热力学函数值。

解: 溶液中组元 B 的超额偏摩尔热力学函数分别为

$$\begin{aligned} H_{\text{B}}^{\text{E}} &= H_{\text{B}} - H_{\text{B}}^{\text{id}} = H_{\text{B}} - H_{\text{m},\text{B}}^* - (H_{\text{B}}^{\text{id}} - H_{\text{m},\text{B}}^*) \\ &= \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}} - \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}}^{\text{id}} = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}} - 0 = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}} \end{aligned} \quad (\text{i})$$

$$\begin{aligned} G_{\text{B}}^{\text{E}} &= G_{\text{B}} - G_{\text{B}}^{\text{id}} = G_{\text{B}} - G_{\text{m},\text{B}}^* - (G_{\text{B}}^{\text{id}} - G_{\text{m},\text{B}}^*) \\ &= \Delta_{\text{sol}} G_{\text{m},\text{B}} - \Delta_{\text{sol}} G_{\text{m},\text{B}}^{\text{id}} = RT \ln a_{\text{B},\text{R}} - RT \ln x_{\text{B}} = RT \ln \gamma_{\text{B}} \end{aligned} \quad (\text{ii})$$

$$S_{\text{B}}^{\text{E}} = (H_{\text{B}}^{\text{E}} - G_{\text{B}}^{\text{E}})/T = (\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}} - RT \ln \gamma_{\text{B}})/T \quad (\text{iii})$$

对于 A-B 二元系溶液, 其超额摩尔热力学函数分别为

$$H_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{\text{A}} H_{\text{A}}^{\text{E}} + x_{\text{B}} H_{\text{B}}^{\text{E}} = x_{\text{A}} \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{A}} + x_{\text{B}} \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{B}} \quad (\text{iv})$$

$$G_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{\text{A}} G_{\text{A}}^{\text{E}} + x_{\text{B}} G_{\text{B}}^{\text{E}} = RT x_{\text{A}} \ln \gamma_{\text{A}} + RT x_{\text{B}} \ln \gamma_{\text{B}} \quad (\text{v})$$

$$S_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{\text{A}} S_{\text{A}}^{\text{E}} + x_{\text{B}} S_{\text{B}}^{\text{E}} \quad (\text{vi})$$

根据式 (i) ~ 式 (vi), 计算在 1600℃ Fe-Ni 二元系溶液的各超额热力学函数分别为

组元 Ni 的超额偏摩尔热力学函数为

$$H_{\text{Ni}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{Ni}} = -4704 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{\text{Ni}}^{\text{E}} = RT \ln \gamma_{\text{Ni}} = 8.314 \times 1873 \ln 0.82 = -3090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Ni}}^{\text{E}} = (H_{\text{Ni}}^{\text{E}} - G_{\text{Ni}}^{\text{E}})/T = (-4704 + 3090)/1873 = -0.8617 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

组元 Fe 的超额偏摩尔热力学函数为

$$H_{\text{Fe}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m},\text{Fe}} = -4462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{E}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = 8.314 \times 1873 \ln 0.88 = -1991 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Fe}}^{\text{E}} = (H_{\text{Fe}}^{\text{E}} - G_{\text{Fe}}^{\text{E}})/T = (-4462 + 1991)/1873 = -1.3193 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

溶液 (Fe-Ni 二元系) 的超额摩尔热力学函数为

$$H_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{[\text{Fe}]} H_{\text{Fe}}^{\text{E}} + x_{[\text{Ni}]} H_{\text{Ni}}^{\text{E}} = -0.4 \times 4462 - 0.6 \times 4704 = -4607 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{[\text{Fe}]} G_{\text{Fe}}^{\text{E}} + x_{[\text{Ni}]} G_{\text{Ni}}^{\text{E}} = -0.4 \times 1991 - 0.6 \times 3090 = -2650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{m}}^{\text{E}} = x_{[\text{Fe}]} S_{\text{Fe}}^{\text{E}} + x_{[\text{Ni}]} S_{\text{Ni}}^{\text{E}} = -0.4 \times 1.3193 - 0.6 \times 0.8617 = -1.045 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

1.10 在 1550℃, Fe-Cu 二元系溶液内铜以纯铜为标准态的活度系数 γ_{Cu} 与铁的摩尔分数 $x_{[\text{Fe}]}$ 的关系式为

$$\lg \gamma_{\text{Cu}} = 1.45 x_{[\text{Fe}]}^2 - 1.86 x_{[\text{Fe}]}^3 + 1.41 x_{[\text{Fe}]}^4$$

已知 $\gamma_{\text{Cu}}^0 = 10.1$, Fe 和 Cu 的摩尔质量分别为 $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算铜的质量分数 $w_{[\text{Cu}]}$ 分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5% 时的以假想质量 1% 溶液为标准态的铜的活度 $a_{[\text{Cu}]} \%$ 。

解: 取 100g Fe-Cu 二元系溶液为计算基准。

$$x_{[\text{Cu}]} = \frac{w_{[\text{Cu}]} / M_{\text{Cu}}}{w_{[\text{Cu}]} / M_{\text{Cu}} + (1 - w_{\text{Cu}}) / M_{\text{Fe}}} \quad (\text{i})$$

$$x_{[\text{Fe}]} = 1 - x_{[\text{Cu}]} \quad (\text{ii})$$

$$\lg \gamma_{\text{Cu}} = 1.45x_{[\text{Fe}]}^2 - 1.86x_{[\text{Fe}]}^3 + 1.41x_{[\text{Fe}]}^4 \quad (\text{iii})$$

$$a_{[\text{Cu}],\text{R}} = \gamma_{\text{Cu}} x_{[\text{Cu}]} \quad (\text{iv})$$

$$a_{[\text{Cu}],\%} = \frac{100M_{\text{Cu}}}{\gamma_{\text{Cu}}^0 M_{\text{Fe}}} a_{[\text{Cu}],\text{R}} \quad (\text{v})$$

由式 (i) 计算 $x_{[\text{Cu}]}$ ，由式 (ii) 计算 $x_{[\text{Fe}]}$ ，再把计算得到的 $x_{[\text{Fe}]}$ 代入式 (iii) 中计算 γ_{Cu} ，然后由式 (iv) 计算 $a_{[\text{Cu}],\text{R}}$ ，最后由活度换算式 (v) 计算 $a_{[\text{Cu}],\%}$ 。将一系列计算结果列入表 1-7 中。

表 1-7 计算结果

$w_{[\text{Cu}]} / \%$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$x_{[\text{Cu}]}$	0.0044	0.0088	0.0132	0.0176	0.0220
$x_{[\text{Fe}]}$	0.9956	0.9912	0.9868	0.9824	0.9780
γ_{Cu}	9.7064	9.4251	9.1553	8.8966	8.6484
$a_{[\text{Cu}],\text{R}}$	0.0427	0.0829	0.1208	0.1566	0.1903
$a_{[\text{Cu}],\%}$	0.4810	0.9339	1.3608	1.7641	2.1438

1.11 在 1600℃，测定 Fe-Cu 二元系溶液中铜的蒸气压值见表 1-8。已知 Fe 和 Cu 的摩尔质量分别为 $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，纯铜的蒸气压的温度关系式为

$$\lg(p_{\text{Cu}}^* / \text{Pa}) = \frac{15919}{T} - 6.63$$

要求：(1) 试绘出溶液中铜在全部浓度区间 ($x_{[\text{Cu}]} = 0 \sim 1$) 内的蒸气压曲线，并绘出亨利定律直线和拉乌尔定律直线；(2) 试分别计算溶液中铜以纯铜、假想纯铜及假想质量 1% 溶液为标准态的活度及活度系数。

表 1-8 测定的 Fe-Cu 二元溶液中铜的蒸气压值

$x_{[\text{Cu}]}$	0.015	0.023	0.061	0.217	0.467	0.626	0.792	0.883
$p_{\text{Cu}} / \text{Pa}$	8.7	13.3	30.9	53.2	59.8	63.4	64.7	67.2

解：将 $T = 1873 \text{ K}$ 代入纯铜的蒸气压的温度关系式中，计算纯铜的蒸气压为

$$\lg(p_{\text{Cu}}^* / \text{Pa}) = \frac{15919}{1873} - 6.63 = 1.8632 \quad p_{\text{Cu}}^* = 72.98 \text{ Pa}$$

将 $p_{\text{Cu}}^* = 72.98 \text{ Pa}$ 代入式 (i) 中计算 $a_{[\text{Cu}],\text{R}}$ ，再将 $a_{[\text{Cu}],\text{R}}$ 和 $x_{[\text{Cu}]}$ 代入式 (ii) 中计算 γ_{Cu} ，然后由式 (iii) 将 $x_{[\text{Cu}]}$ 换算成质量百分数 $w_{[\text{Cu}]\%}$ ，最后将计算结果列入表 1-9 中。

$$a_{[\text{Cu}],\text{R}} = p_{\text{Cu}} / p_{\text{Cu}}^* \quad (\text{i})$$

$$\gamma_{\text{Cu}} = a_{[\text{Cu}],\text{R}} / x_{[\text{Cu}]} \quad (\text{ii})$$

$$w_{[Cu]} \% = \frac{100}{\frac{M_{Fe}}{M_{Cu}} \times \frac{1}{x_{[Cu]}} - \frac{M_{Fe}}{M_{Cu}} + 1} \quad (\text{iii})$$

表 1-9 计算结果

$x_{[Cu]}$	0.015	0.023	0.061	0.217	0.467	0.626	0.792	0.883	1.000
p_{Cu}/Pa	8.7	13.3	30.9	53.2	59.8	63.4	64.7	67.2	72.98
$a_{[Cu],R}$	0.1192	0.1822	0.4234	0.7290	0.8194	0.8687	0.8865	0.9208	1.0000
γ_{Cu}	7.947	7.924	6.941	3.360	1.755	1.388	1.119	1.043	1.000
$a_{[Cu],H}$	0.0142	0.0216	0.0502	0.0865	0.0972	0.1031	0.1052	0.1093	0.1187
$f_{Cu,H}$	0.947	0.939	0.823	0.399	0.208	0.165	0.133	0.124	0.1187
$w_{[Cu]} \%$	1.703	2.609	6.883	23.973	49.923	65.570	81.247	89.569	100.000
$a_{[Cu]}, \%$	1.6075	2.4575	5.7095	9.8300	11.0495	11.7147	11.9549	12.4169	13.4848
$f_{Cu}, \%$	0.944	0.942	0.830	0.410	0.221	0.179	0.147	0.139	0.1348

以 p_{Cu} 对 $x_{[Cu]}$ 作图, 得图 1-2。在图 1-2 中, 连接原点 (0, 0) 和点 (1, p_{Cu}^*), 得拉乌尔 (Raoult) 定律直线; 过坐标原点 (0, 0) 作曲线的切线, 即为亨利 (Henry) 定律直线。

在亨利定律直线上找一点 (0.1, 61.5Pa), 由此可得亨利定律直线的斜率, 即亨利定律常数

$$K_{H(x)} = 61.5/0.1 = 615Pa$$

根据摩尔分数与质量分数的换算式

$$x_{[Cu]} = \frac{w_{[Cu]}/M_{Cu}}{w_{[Cu]}/M_{Cu} + (1 - w_{[Cu]})/M_{Fe}}$$

将 $w_{[Cu]} = 1\%$ 换算成摩尔分数为

$$x_{[Cu]1\%} = \frac{0.01/63.546}{0.01/63.546 + (1 - 0.01)/55.85} = 0.0088$$

由活度标准态的转换式

$$K_{H(\%)} / K_{H(x)} = x_{[Cu]1\%}$$

得假想质量 1% 溶液的蒸气压为

$$K_{H(\%)} = x_{[Cu]1\%} K_{H(x)} = 0.0088 \times 615 = 5.412Pa$$

再分别由以下二式

$$a_{[Cu],H} = p_{Cu} / K_{H(x)}$$

$$a_{[Cu]}, \% = p_{Cu} / K_{H(\%)}$$

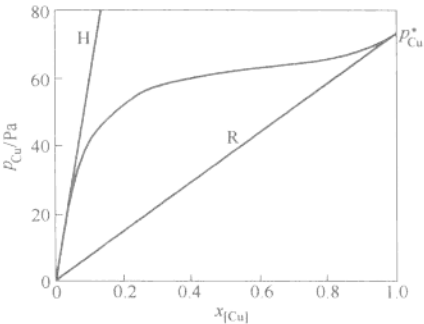


图 1-2 Fe-Cu 系中 Cu 的蒸气压曲线

计算 $a_{[\text{Cu}],\text{H}}$ 和 $a_{[\text{Cu}],\%}$ ，并将计算结果列入表 1-9 中。

最后，以表 1-9 中的 γ_{Cu} 对 $x_{[\text{Cu}]}$ 作图，得如图 1-3 所示曲线，并将曲线外推至 $x_{[\text{Cu}]}=0$ ，得

$$\gamma_{\text{Cu}}^0 = \lim_{x_{[\text{Cu}]} \rightarrow 0} \gamma_{\text{Cu}} = 8.4$$

1.12 实验测得 1600℃ 时铬在银液及铁液两相中的平衡分配浓度见表 1-10，试求铁液中铬的活度。已知 Ag-Cr 二元系在所测铬浓度范围内为稀溶液。

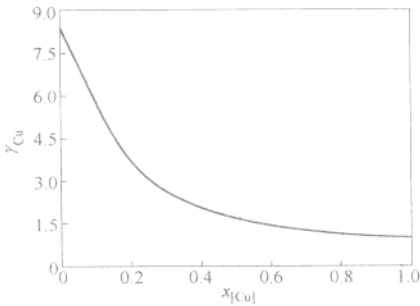


图 1-3 Fe-Cu 系中 γ_{Cu} 与 $x_{[\text{Cu}]}$ 的关系

表 1-10 铬在铁液及银液两相中的平衡分配浓度（摩尔分数）

$x_{[\text{Cr}]\text{Ag}}$	1.400 $\times 10^{-4}$	2.943 $\times 10^{-4}$	5.964 $\times 10^{-4}$	7.868 $\times 10^{-4}$	14.432 $\times 10^{-4}$	17.000 $\times 10^{-4}$	27.413 $\times 10^{-4}$	37.000 $\times 10^{-4}$	44.416 $\times 10^{-4}$	51.001 $\times 10^{-4}$
$x_{[\text{Cr}]\text{Fe}}$	1.870 $\times 10^{-2}$	3.930 $\times 10^{-2}$	7.760 $\times 10^{-2}$	9.820 $\times 10^{-2}$	14.790 $\times 10^{-2}$	15.970 $\times 10^{-2}$	19.560 $\times 10^{-2}$	24.180 $\times 10^{-2}$	30.250 $\times 10^{-2}$	49.300 $\times 10^{-2}$

解：设铬在银液中的摩尔分数 $x_{[\text{Cr}]\text{Ag}}$ 与铬在铁液中的摩尔分数 $x_{[\text{Cr}]\text{Fe}}$ 之比为

$$L'_{\text{Cr}} = \frac{x_{[\text{Cr}]\text{Ag}}}{x_{[\text{Cr}]\text{Fe}}} \tag{i}$$

将表 1-10 中的数据代入式（i）中计算各摩尔分数比 L'_{Cr} ，并将计算结果列入表 1-11 中。

表 1-11 铬在银液和铁液两相中的平衡分配浓度（摩尔分数）及其比值

$x_{[\text{Cr}]\text{Ag}}$	1.400 $\times 10^{-4}$	2.943 $\times 10^{-4}$	5.964 $\times 10^{-4}$	7.868 $\times 10^{-4}$	14.432 $\times 10^{-4}$	17.000 $\times 10^{-4}$	27.413 $\times 10^{-4}$	37.000 $\times 10^{-4}$	44.416 $\times 10^{-4}$	51.001 $\times 10^{-4}$
$x_{[\text{Cr}]\text{Fe}}$	1.870 $\times 10^{-2}$	3.930 $\times 10^{-2}$	7.760 $\times 10^{-2}$	9.820 $\times 10^{-2}$	14.790 $\times 10^{-2}$	15.970 $\times 10^{-2}$	19.560 $\times 10^{-2}$	24.180 $\times 10^{-2}$	30.250 $\times 10^{-2}$	49.300 $\times 10^{-2}$
L'_{Cr}	7.487 $\times 10^{-3}$	7.489 $\times 10^{-3}$	7.686 $\times 10^{-3}$	8.012 $\times 10^{-3}$	9.758 $\times 10^{-3}$	10.645 $\times 10^{-3}$	14.015 $\times 10^{-3}$	15.302 $\times 10^{-3}$	14.683 $\times 10^{-3}$	10.345 $\times 10^{-3}$

铬在银液和铁液两相间的分配比 L_{Cr} 在一定温度下是一常数，其值可以用该温度下两相中的平衡铬活度计算，计算式为

$$L_{\text{Cr}} = \frac{a_{[\text{Cr}]\text{Ag}}}{a_{[\text{Cr}]\text{Fe}}} \tag{ii}$$

因为稀溶液中组元的活度等于摩尔分数，即

$$\begin{aligned} \lim_{x_{[\text{Cr}]\text{Ag}} \rightarrow 0} a_{[\text{Cr}]\text{Ag}} &= x_{[\text{Cr}]\text{Ag}} \\ \lim_{x_{[\text{Cr}]\text{Fe}} \rightarrow 0} a_{[\text{Cr}]\text{Fe}} &= x_{[\text{Cr}]\text{Fe}} \end{aligned}$$

所以可以用稀溶液中铬的摩尔分数代替式 (ii) 中的活度计算分配比 (分配常数) L_{Cr} , 亦即

$$L_{Cr} = \lim_{x_{[Cr]_{Fe}} \rightarrow 0} (x_{[Cr]_{Ag}}/x_{[Cr]_{Fe}})$$

另由根据表 1-11 中的数据绘出的图 1-4 可见, 当 $x_{[Cr]_{Fe}}$ 趋于 0 时, L'_{Cr} 趋于常数, 此常数即为分配比 (分配常数) L_{Cr} , 其值为

$$L_{Cr} = \lim_{x_{[Cr]_{Fe}} \rightarrow 0} L'_{Cr} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.87 \times 10^{-2}} = 7.487 \times 10^{-3}$$

因为在给定银中铬的摩尔分数 $x_{[Cr]_{Ag}}$ 的范围内, Ag-Cr 二元系为稀溶液, 银中铬的活度 $a_{[Cr]_{Ag}}$ 等于银中铬的摩尔分数 $x_{[Cr]_{Ag}}$, 因此

$$L_{Cr} = \frac{a_{[Cr]_{Ag}}}{a_{[Cr]_{Fe}}} = \frac{x_{[Cr]_{Ag}}}{a_{[Cr]_{Fe}}} \quad (iii)$$

$$a_{[Cr]_{Fe}} = \frac{x_{[Cr]_{Ag}}}{L_{Cr}}$$

将表 1-10 中的相关数据和分配比 (分配常数) $L_{Cr} = 7.487 \times 10^{-3}$ 代入式 (iii) 中, 计算铁液中铬的活度 $a_{[Cr]_{Fe}}$, 并将其列入表 1-12 中。

表 1-12 铁液中铬活度 $a_{[Cr]_{Fe}}$ 的计算结果

$x_{[Cr]_{Ag}}$	1.400 $\times 10^{-4}$	2.943 $\times 10^{-4}$	5.964 $\times 10^{-4}$	7.868 $\times 10^{-4}$	14.432 $\times 10^{-4}$	17.000 $\times 10^{-4}$	27.413 $\times 10^{-4}$	37.000 $\times 10^{-4}$	44.416 $\times 10^{-4}$	51.001 $\times 10^{-4}$
$x_{[Cr]_{Fe}}$	1.870 $\times 10^{-2}$	3.930 $\times 10^{-2}$	7.760 $\times 10^{-2}$	9.820 $\times 10^{-2}$	14.790 $\times 10^{-2}$	15.970 $\times 10^{-2}$	19.560 $\times 10^{-2}$	24.180 $\times 10^{-2}$	30.250 $\times 10^{-2}$	49.300 $\times 10^{-2}$
$a_{[Cr]_{Fe}}$	0.0187	0.0393	0.0797	0.1051	0.1928	0.2271	0.3661	0.4942	0.5932	0.6812

1.13 在 1600℃, 与纯氧化铁渣平衡的铁液中饱和氧的质量分数 $w_{[O]_{sat}} = 0.229\%$, 与组成为 $w_{(CaO)} = 39.18\%$ 、 $w_{(MgO)} = 2.56\%$ 、 $w_{(SiO_2)} = 39.76\%$ 、 $w_{(FeO)} = 18.57\%$ 的熔渣平衡的铁液中氧的质量分数 $w_{[O]} = 0.048\%$ 。试计算熔渣中 FeO 的活度及活度系数。已知 CaO、MgO、SiO₂ 和 FeO 的摩尔质量分别为 $M_{CaO} = 56\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $M_{MgO} = 40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $M_{SiO_2} = 60\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $M_{FeO} = 72\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) 计算熔渣中 FeO 的活度 $a_{(FeO),R}$ 与熔渣平衡的铁液中氧的质量分数为

$$w_{[O]} = w_{[O]_{sat}} a_{(FeO),R}$$

由上式可计算熔渣中 FeO 的活度为

$$a_{(FeO),R} = w_{[O]}/w_{[O]_{sat}} = 0.048\%/0.229\% = 0.2096$$

(2) 计算熔渣中 FeO 的摩尔分数 $x_{(FeO)}$ 。取 100g 熔渣, 计算其中各组元的物质的量分别为

$$n_{(CaO)} = 100w_{(CaO)}/M_{CaO} = 39.18/56 = 0.700\text{mol}$$

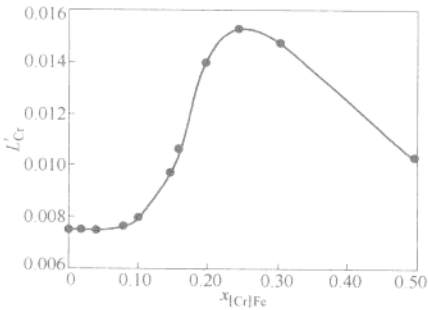


图 1-4 L'_{Cr} 与 $x_{[Cr]_{Fe}}$ 的关系

$$\begin{aligned}
n_{(\text{MgO})} &= 100w_{(\text{MgO})}/M_{\text{MgO}} = 2.56/40 = 0.064\text{mol} \\
n_{(\text{SiO}_2)} &= 100w_{(\text{SiO}_2)}/M_{\text{SiO}_2} = 39.76/60 = 0.663\text{mol} \\
n_{(\text{FeO})} &= 100w_{(\text{FeO})}/M_{\text{FeO}} = 18.57/72 = 0.258\text{mol}
\end{aligned}$$

所取 100 g 熔渣的总物质的量 $\Sigma n_{(\text{B})}$ 及 FeO 的摩尔分数 $x_{(\text{FeO})}$ 分别为

$$\begin{aligned}
\Sigma n_{(\text{B})} &= n_{(\text{CaO})} + n_{(\text{MgO})} + n_{(\text{SiO}_2)} + n_{(\text{FeO})} = 1.685\text{mol} \\
x_{(\text{FeO})} &= n_{(\text{FeO})}/\Sigma n_{(\text{B})} = 0.258/1.685 = 0.153
\end{aligned}$$

(3) 计算熔渣中 FeO 的活度系数为

$$\gamma_{\text{FeO}} = a_{(\text{FeO}),\text{R}}/x_{(\text{FeO})} = 0.2096/0.153 = 1.370$$

1.14 化学反应 $\text{H}_2 + [\text{S}] = \text{H}_2\text{S}$ 在 1600℃ 的平衡分压比 $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ 及平衡硫的质量分数 $w_{[\text{S}]}$ 见表 1-13。试计算铁液中硫以假想质量 1% 溶液为标准态的活度 $a_{[\text{S}],\%}$ 及活度系数 $f_{\text{S},\%}$ 。

表 1-13 反应 $\text{H}_2 + [\text{S}] = \text{H}_2\text{S}$ 在 1600℃ 的平衡分压比及平衡硫的质量分数

$w_{[\text{S}]}/\%$	0.455	0.681	0.995	1.357	1.797
$p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$	1.180×10^{-3}	1.748×10^{-3}	2.520×10^{-3}	3.373×10^{-3}	4.400×10^{-3}

解：设反应 $\text{H}_2 + [\text{S}] = \text{H}_2\text{S}$ 在 1600℃ 的标准平衡常数为 $K^\ominus$ ，设 $(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})/w_{[\text{S}]\%} = K'$ 。

根据表 1-13 中的数据，计算各平衡硫的质量分数下的平衡常数 K' ，并将计算值列入表 1-14 中。

表 1-14 计算各平衡硫的质量分数下的 K' 值

$w_{[\text{S}]\%}$	0.455	0.681	0.995	1.357	1.797
K'	2.5934×10^{-3}	2.5668×10^{-3}	2.5327×10^{-3}	2.4856×10^{-3}	2.4485×10^{-3}

因为 $\lim_{w_{[\text{S}]\% \rightarrow 0} a_{[\text{S}],\%} = w_{[\text{S}]\%}$ ，所以

$$\lim_{w_{[\text{S}]\% \rightarrow 0} [(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})/a_{[\text{S}],\%}] = \lim_{w_{[\text{S}]\% \rightarrow 0} [(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})/w_{[\text{S}]\%}] = \lim_{w_{[\text{S}]\% \rightarrow 0} K' = K^\ominus$$

以表 1-14 中的 K' 对 $w_{[\text{S}]\%}$ 作图，得图 1-5 中的 5 个离散点。对图 1-5 中的 5 个离散点作线性回归（线性回归过程略），得图 1-5 所示的回归直线及如下所示的回归直线方程式为

$$K' = 2.6415 \times 10^{-3} - 0.1098 \times 10^{-3} w_{[\text{S}]\%}$$

将 $w_{[\text{S}]\%} = 0$ 代入以上回归直线方程式，或将图 1-5 中的回归直线外推至 $w_{[\text{S}]\%} = 0$ ，得标准平衡常数为

$$K^\ominus = 2.6415 \times 10^{-3}$$

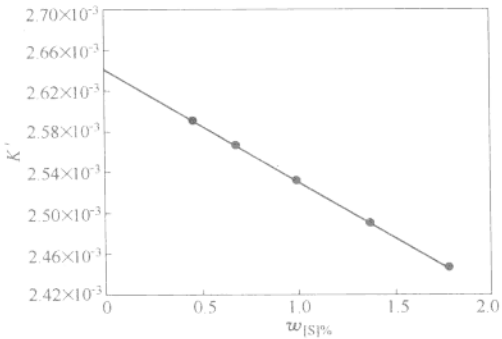


图 1-5 K' 与 $w_{[\text{S}]\%}$ 的关系