

高等学校规划教材

GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

冶金原理

韩明荣 张生芹 陈建斌 高逸峰 编



冶金工业出版社

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

高等学校规划教材

冶金原理

韩明荣 张生芹 陈建斌 高逸峰 编

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2008

内 容 提 要

本书是根据冶金行业高等学校教材出版规划和冶金工程专业“冶金原理教学大纲”的要求编写的。内容基于物理化学基础理论知识,结合冶金生产实际,阐述冶金过程的基本理论以及这些理论在冶金生产过程中的应用分析;力图引导学生学会用基本理论去分析冶金生产过程,从而培养分析问题和解决问题的能力。全书共分为10章:冶金热力学基础,冶金熔体的相图,冶金熔体的结构与性质,冶金动力学基础,化合物的生成-分解和燃料的燃烧反应,还原熔炼反应,氧化熔炼反应,硫化物的火法冶金与氯化冶金,电解过程,萃取和离子交换提纯。各章均附有思考题和习题。

本书可作为冶金工程专业教学用书,也可供从事冶金专业技术工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金原理/韩明荣等编. —北京:冶金工业出版社,
2008.9

高等学校规划教材

ISBN 978-7-5024-4618-5

I. 冶… II. 韩… III. 冶金—理论 IV. TF01

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第140998号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 杨 敏 宋 良 美术编辑 李 心 版式设计 葛新霞

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4618-5

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008年9月第1版,2008年9月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;17印张;451千字;260页;1-3000册

35.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
钢铁冶金原理习题解答(本科教材)	黄希祐 编	30.00
物理化学(第3版)(国规教材)	王淑兰 主编	35.00
热工测量仪表(国规教材)	张 华 等编	38.00
热工实验原理和技术(本科教材)	邢桂菊 等编	25.00
相图分析及应用(本科教材)	陈树江 等编	20.00
自动检测和过程控制(第3版)(本科教材)	刘元扬 主编	36.00
钢铁冶金学教程(本科教材)	包燕平 等编	估 40.00
有色冶金概论(第2版)(本科教材)	华一新 主编	30.00
炼焦学(第3版)(本科教材)	姚昭章 主编	39.00
现代冶金学——钢铁冶金卷(本科教材)	朱苗勇 主编	36.00
冶金热工基础(本科教材)	朱光俊 主编	36.00
炼铁设备及车间设计(第2版)(国规教材)	万 新 主编	29.00
炼钢设备及车间设计(第2版)(国规教材)	王令福 主编	25.00
物理化学(高职高专规划教材)	邓基芹 主编	28.00
烧结矿与球团矿生产(高职高专规划教材)	王悦祥 主编	29.00
冶金生产概论(高职高专规划教材)	王庆义 主编	28.00
炉外精炼(高职高专规划教材)	高泽平 等编	30.00
冶炼基础知识(职业技术学院教材)	马 青 主编	36.00
铁合金生产(职业技术学院教材)	刘 卫 主编	26.00
炼铁原理与工艺(职业技术学院教材)	王明海 主编	38.00
炼钢原理及工艺(职业技术学院教材)	刘根来 主编	40.00
转炉炼钢实训(职业技术学院教材)	冯 捷 主编	35.00
连续铸钢实训(职业技术学院教材)	冯 捷 主编	45.00
冶金过程检测与控制(职业技术学院教材)	郭爱民 主编	20.00
冶金通用机械与冶炼设备(职业技术学院教材)	王庆春 主编	45.00
炼焦化学产品回收技术(职业技能培训教材)	何建平 等编	59.00
铁矿粉烧结生产(职业技能培训教材)	贾 艳 主编	23.00
高炉炼铁基础知识(职业技能培训教材)	贾 艳 主编	32.00
高炉喷煤技术(职业技能培训教材)	金艳娟 主编	19.00
高炉炉前操作技术(职业技能培训教材)	胡 先 主编	25.00
高炉热风炉操作技术(职业技能培训教材)	胡 先 主编	25.00
炼钢基础知识(职业技能培训教材)	冯 捷 主编	39.00
转炉炼钢生产(职业技能培训教材)	冯 捷 主编	58.00
连续铸钢生产(职业技能培训教材)	冯 捷 主编	45.00
炼铁计算	那树人 著	38.00

前 言

冶金原理是冶金工程专业重要的专业基础课之一。我们在长期的教学实践中发现,对大多数学生来说,冶金原理是一门难学、难懂、更难综合应用的课程。这与这门课程的逻辑性强、内容较多、紧密结合生产实际、应用性强的特点是分不开的。另外,随着我国高等教育的发展和高等教育的大众化,为了满足社会发展对人才的需求,出现了多种培养人才的高等教育模式。工程应用型人才培养的课程体系改革的趋势为缩减理论学时,强化实践。因此,编写适合于当前教学改革要求的冶金原理教材,是工程应用型人才培养的迫切之需。

本书吸收了作者长期进行工程应用型人才培养的教学与教改实践经验,参考了大量的文献,依据工程应用型人才培养的特点,舍弃那些理论性强而实际应用较少的内容;注重阐述与冶金过程密切相关的冶金热力学基础、冶金动力学基础、熔体理论及其在冶金生产过程中的应用。在体系编排上,先阐述冶金过程的热力学基础、相平衡及冶金熔体的结构与性质、冶金动力学基础,在此基础上介绍这些基本理论在冶炼过程中的应用分析。各章末均附有思考题和习题,一是力求引导学生学会综合应用基本知识分析具体冶金生产过程中的问题,培养分析问题、解决问题的能力;二是便于教师根据教学时数和教学对象,灵活选择教学内容。

本书的第1、8、9章由重庆科技学院张生芹编写,第2、3、4章由重庆科技学院韩明荣编写,第5、6、7章由上海应用技术学院陈建斌编写,第10章和附录由重庆科技学院高逸峰编写,全书由韩明荣统稿。

在编写过程中,参考了多种版本的冶金原理教材,这些书中对有关问题的精辟阐述使我们受益很大,在此特别表示感谢。同时,向支持本书编写的邓能运及其他同事和朋友表示衷心的感谢!

由于水平有限,书中有疏漏和不妥之处,诚请读者批评指正。

编 者

2008年5月

目 录

绪言	1
1 冶金热力学基础	3
1.1 概述	3
1.2 溶液	3
1.2.1 常用的溶液组成表示方法	3
1.2.2 活度	4
1.2.3 溶液的热力学关系式	12
1.2.4 标准溶解吉布斯自由能	17
1.3 冶金反应的焓变及吉布斯自由能变化	19
1.3.1 焓变	19
1.3.2 化学反应的吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$	21
1.4 热力学数据库简介	27
1.4.1 工程化学数据库 ECDB	27
1.4.2 热力学计算数据库及 FactSage 软件	27
思考题和习题	28
2 冶金熔体的相图	30
2.1 重要的二元熔渣系相图	30
2.1.1 CaO-SiO ₂ 二元系	30
2.1.2 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 二元系	31
2.1.3 CaO-Al ₂ O ₃ 二元系	31
2.1.4 FeO-SiO ₂ 二元系	32
2.1.5 CaO-Fe ₂ O ₃ 二元系	33
2.1.6 NaF-AlF ₃ 和 Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ 二元系	33
2.1.7 Cu ₂ S-FeS 二元系	34
2.2 三元系相图的基础知识及基本类型	34
2.2.1 三元系相图的组成表示法——浓度三角形	34
2.2.2 浓度三角形的性质	35
2.2.3 三元系相图的表示方法	37
2.2.4 三元系相图的基本类型	39
2.3 冶金中三元系熔渣相图	45
2.3.1 分析复杂三元系相图的方法	45
2.3.2 CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 三元系相图	45

2.3.3	CaO-SiO ₂ -FeO 三元系相图	48
2.3.4	Na ₃ AlF ₆ -AlF ₃ -Al ₂ O ₃ 三元系相图	51
	思考题和习题	52
3	冶金熔体的结构与性质	54
3.1	概述	54
3.2	冶金熔体的结构	57
3.2.1	金属熔体的结构	57
3.2.2	熔渣的结构	60
3.2.3	熔盐的结构	65
3.3	冶金熔体的化学性质与热力学性质	66
3.3.1	熔渣的酸-碱度	66
3.3.2	熔渣的氧化-还原性	69
3.3.3	物质在冶金熔体中的溶解	71
3.3.4	熔渣与金属液的反应	79
3.3.5	熔渣组分的活度	80
3.4	冶金熔体的物理性质	87
3.4.1	熔点	87
3.4.2	密度	90
3.4.3	黏度	92
3.4.4	熔体的表面性质与界面性质	97
3.4.5	扩散	104
3.4.6	导电性	105
	思考题和习题	106
4	冶金动力学基础	109
4.1	概述	109
4.2	化学反应的速率	109
4.2.1	化学反应的速率式	109
4.2.2	可逆反应的速率式	113
4.3	扩散传质及对流传质	114
4.3.1	扩散传质	114
4.3.2	扩散系数	116
4.3.3	对流扩散	118
4.4	冶金多相反应动力学	123
4.4.1	限制性环节与稳态或准稳态原理	123
4.4.2	气/固反应的动力学	126
4.4.3	液(气)/液反应的动力学	128
4.4.4	固/液反应的动力学	130

思考题和习题	135
5 化合物的生成 - 分解和燃料的燃烧反应	137
5.1 化合物的稳定性及氧势图	137
5.1.1 化合物的相对稳定性	137
5.1.2 氧势图及其应用	139
5.2 化合物的形成 - 分解反应	143
5.2.1 金属氧化物生成及分解反应的热力学	143
5.2.2 Fe-O 体系状态图	145
5.2.3 碳酸盐分解的热力学	146
5.2.4 碳酸盐分解的动力学	147
5.2.5 硫化物分解的热力学	149
5.3 燃料的燃烧	151
5.3.1 燃烧反应	151
5.3.2 C-O 体系热力学及碳的气化反应	152
5.3.3 C-H-O 体系热力学及水煤气反应	155
5.3.4 燃烧反应气相平衡成分的计算	156
思考题和习题	157
6 还原熔炼反应	159
6.1 概述	159
6.1.1 研究还原过程的意义	159
6.1.2 还原过程分类	159
6.1.3 还原剂的选择	159
6.1.4 还原反应的热力学条件	160
6.2 CO/H ₂ 还原氧化物	160
6.2.1 CO/H ₂ 还原铁氧化物	160
6.2.2 浮氏体的还原	163
6.2.3 CO/H ₂ 还原铁氧化物的动力学	164
6.3 碳还原氧化物	166
6.3.1 热力学原理	166
6.3.2 碳还原铁氧化物	167
6.3.3 复杂氧化物的还原	168
6.4 熔渣中氧化物的还原	169
6.4.1 反应热力学条件的确定方法	170
6.4.2 SiO ₂ 的还原	170
6.4.3 MnO 的还原	172
6.5 金属热还原反应的热力学	173
6.6 高炉冶炼的脱硫	174

6.6.1 脱硫的热力学	175
6.6.2 铁水炉外脱硫	177
6.6.3 铁水的同时脱磷和脱硫	178
思考题和习题	179
7 氧化熔炼反应	181
7.1 氧化熔炼反应的热力学和动力学原理	182
7.1.1 铁液中元素氧化的氧势图	183
7.1.2 影响元素氧化的热力学分析	186
7.1.3 元素氧化过程的动力学原理	187
7.2 脱碳反应	191
7.2.1 脱碳反应的作用	191
7.2.2 脱碳反应的热力学条件	191
7.2.3 脱碳反应的动力学	194
7.3 脱磷反应	196
7.3.1 脱磷反应的热力学	197
7.3.2 脱磷反应的动力学	200
7.4 脱硫反应	200
7.4.1 脱硫反应的热力学	201
7.4.2 脱硫反应的动力学	202
7.5 脱氧反应	203
7.5.1 沉淀脱氧	204
7.5.2 扩散脱氧	206
7.5.3 真空脱氧	206
7.6 选择性氧化——奥氏体不锈钢去碳保铬问题	207
7.7 真空和氩气搅拌	209
7.7.1 真空和气泡冶金中的碳氧反应	210
7.7.2 真空下碳还原金属氧化物	211
7.7.3 金属液的真空去气	212
思考题和习题	212
8 硫化物的火法冶金与氯化冶金	214
8.1 铈的形成与铈的吹炼	214
8.1.1 造铈	214
8.1.2 金属硫化物氧化的吉布斯自由能图	215
8.1.3 Cu-Fe-S 的三元系状态图	216
8.1.4 冰铜的主要性质	220
8.1.5 铈吹炼的热力学	220
8.2 氯化反应的热力学	226

8.2.1 金属与氯的反应	227
8.2.2 金属氧化物与氯的反应	227
8.2.3 金属硫化物与氯的反应	229
8.2.4 金属氧化物与氯化物的反应	230
8.3 氯化反应的动力学	232
思考题和习题	232
9 电解过程	234
9.1 概述	234
9.2 熔盐电解	234
9.2.1 熔盐电解过程的阴极和阳极反应	234
9.2.2 分解电压	234
9.2.3 电极极化	235
9.2.4 熔盐电解过程的特殊现象	236
9.3 水溶液电解质电解	237
9.3.1 阴极过程	237
9.3.2 阳极过程	241
9.3.3 水溶液电解质电解过程	243
9.3.4 槽电压、电流效率和电能效率	244
思考题和习题	246
10 萃取和离子交换提纯	247
10.1 溶剂萃取	247
10.1.1 概述	247
10.1.2 萃取机理与萃取平衡	249
10.1.3 协同萃取	252
10.2 离子交换	253
10.2.1 概述	253
10.2.2 离子交换平衡	253
思考题和习题	254
附录 化合物的标准生成吉布斯自由能 ($\Delta_f G_m^\ominus(B) = A + BT \text{ J/mol}$)	255
参考文献	260

绪 言

人们的生活和生产都离不开金属材料。自然界中的金属大多以化合物的形式存在，将自然界中这种含金属化合物的岩石称为金属矿石。三四千年前人类就已经掌握了从金属矿石中提取金属的技术，如青铜冶炼技术、炼铁技术等，到了 19 世纪末可利用的金属已有 50 多种了。但在这 3000 多年中，冶金还是一种知其然而不知其所以然的技艺，冶金的方法是，以师傅带徒弟的方式传递。所以，那时的冶金技术发展非常缓慢，且每一个进步和发展都是通过长期的实践、盲目的摸索，遭到无数次失败后取得的。直到 20 世纪初，人们才认识到冶金过程实际上是物理化学的原理和研究方法在提取金属中的应用，于是人们应用物理化学的理论去研究冶金过程，诞生了冶金原理这门学科，使冶金生产过程有了科学理论作为指导，冶金技术才得到了迅速发展。

自然界中的金属矿石大多以氧化物、硫化物、卤化物等形式存在，将金属从这些矿石或二次原料中提取的过程称为提取冶金。提取冶金过程是复杂的多相反应，含有气态、液态和固态的多种物质的相互作用，其中既有物理过程，如蒸发、升华、熔化、凝固、溶解、结晶、熔析、萃取以及传热、传质、流体的流动等；又有化学过程，如烧结、还原、氧化、硫化、氯化、离子交换、电解等。

根据矿石的种类和性质不同，金属的提取需采用不同的复杂过程来完成。通常将冶金过程分为三类：火法冶金、湿法冶金及电冶金。火法冶金是在高温下进行的提取金属过程，其反应主要包括焙烧、氧化熔炼、还原熔炼、高温精炼、真空精炼等。湿法冶金是在水溶液中进行的冶金过程，包括浸出、液固分离等。电冶金是利用电热和电化学反应进行的冶金过程，分为电热冶金（如电弧炉炼钢）和电化学冶金（如水溶液电解和熔盐电解）。

冶金原理是关于提取冶金过程的基本原理，是用物理化学的方法研究冶金过程，是以实验为基础发展起来的学科。当前，科学技术飞速发展，能源、环境和新材料成为世界科技发展的三大主题，要求冶金工程必须以节能、环保的方式和途径提供现代各行业所需的材料产品，综合利用矿产资源和二次资源，现代提取冶金已不仅是由原料制备化学成分合格的金属锭或化合物，也包括用提取冶金的方法研制与开发一些以金属或其化合物为基的新材料，如能源材料、功能材料、生物材料等。所以冶金原理涉及的内容和应用范围在不断地扩大。

冶金原理的研究内容主要包括：冶金过程的热力学、冶金过程的动力学、冶金溶液（包括高温熔体和水溶液）。

冶金过程的热力学主要是利用化学热力学的原理研究冶金反应过程的可能性及方向，达到反应平衡的条件，以及产物的最大产出率、各种参数（如温度、压力、浓度（活度）及添加剂）对反应的影响，从而查明促使反应向有利方向进行、提高产品转化率的可能途径或措施。同时为新工艺、新产品的开发指明方向。

冶金过程的动力学主要是运用宏观化学动力学的原理研究冶金反应进行的机理，揭示冶金过程的反应步骤和限制环节，确定反应速率及其影响因素，从而找出控制或提高反应速率、缩短冶炼时间、充分提高反应器效率的有效措施。同时动力学的研究为改进反应器的结构或开发高产低能耗的反应器指明方向。

冶金溶液是许多冶金反应进行的介质。冶金熔体是火法冶金反应的直接参加者，如金属互溶的金属熔体，氧化物互溶的炉渣，硫化物互溶的熔铋等，所以熔体的相平衡、结构及性质直接控制着反应的进行。因此，对冶金熔体的结构、物理化学性质、相平衡条件、溶解性质深入研究，才能正确地选择冶炼参数、设备的结构等。

当前，冶金原理学科的研究方向主要包括冶金过程的热力学、冶金过程的动力学、资源综合利用的物理化学、材料制备的物理化学、计算物理化学等。随着热力学、动力学数据库的建立，计算热力学、计算相图的出现，标志着冶金原理进入了运用计算机及近代测试技术深入研究的新领域。

1 冶金热力学基础

1.1 概述

将热力学基本原理用于研究冶金过程即为冶金热力学。冶金热力学的基础是热力学的三大定律，主要是热力学第一定律和热力学第二定律。热力学第一定律用于研究状态变化、化学变化和相变化中的能量守恒和能量转化问题。热力学第二定律用于研究上述变化的方向和限度，即将热力学第二定律应用于冶金过程，研究冶金反应在一定条件下进行的可能性，进而能够控制或创造一定条件，使之按照人们所希望的方向进行，并达到最大的程度(最大产率)。

冶金过程涉及多种溶液。在火法冶金中，高温冶金过程是在熔融的反应介质中进行，如炼钢、铝电解、粗铜的火法精炼等；冶金产物或中间产品为熔融状态物质，如高炉炼铁、硫化铜精矿的造钼熔炼等。湿法冶金中，电解液是各种电解质的水溶液。

本章主要介绍与冶金相关的溶液的热力学性质和热力学关系式，冶金反应中的吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$ 和平衡常数 $K^\ominus$ ，并讨论冶金过程中的热力学性质，如温度、压力及活度等条件对冶金反应的影响。

1.2 溶液

1.2.1 常用的溶液组成表示方法

凡是由两种或两种以上的纯物质所组成的均相体系，即以分子级程度相互分散的均相混合体系称为溶液。

常用的溶液组成表示方法有以下四种：

$$(1) \text{ 物质的量浓度}(c_B): c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中， n_B 为 B 物质的物质的量，mol； V 为溶液的体积， m^3 。

$$(2) \text{ 质量摩尔浓度}(m_B): m_B = \frac{m'_B/M_B}{m'_A} = \frac{n_B}{m'_A} \quad (1-2)$$

式中， n_B 为 B 物质的物质的量，mol； m'_B 、 m'_A 分别为 B 物质的质量和溶剂 A 的质量，kg； M_B 为溶液中 B 物质的摩尔质量。

$$(3) \text{ 摩尔分数}(x_B): x_B = \frac{n_B}{\sum n} = \frac{m'_B/M_B}{\sum m'} \quad (1-3)$$

式中， $\sum n$ 为溶液中所有物质的物质的量之和。

$$(4) \text{ 质量分数}(w_B): w_B = \frac{m'_B}{\sum m'} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中， $\sum m'$ 为溶液中所有物质的质量之和。

需要指出的是，为了沿用已有的热力学数据与公式，同时又使用质量分数这一概念，本教材中引入质量百分数 $w_{B\%}$ ，其值等于 100 倍的 w_B 。例如，生铁中碳的质量分数为 3%，即 $w_{[C]} = 3\%$ ，则 $w_{[C]\%} = 3$ 。同理，本教材中 $\varphi_{B\%}$ 也是 φ_B 的 100 倍。

在二元系 A-B 极稀溶液中溶质 B 的摩尔分数与质量百分数之间换算关系为：

$$x_B = \frac{M_A}{100M_B} \cdot w_{B\%}$$

式中, M_B 、 M_A 分别为溶质 B 和溶剂 A 的摩尔质量。

上述几种常见溶液组成可以进行换算, 换算的纽带为溶液的密度 ρ 。

1.2.2 活度

大量实验研究发现, 加入不挥发性溶质形成稀溶液后可使溶剂的蒸气压降低, 且蒸气压降低量只与溶质的多少有关, 而与溶质的种类无关, 溶剂的蒸气压与其含量的关系服从拉乌尔定律; 稀溶液上方溶质 B 的蒸气压与溶液中溶质 B 的 x_B 成正比, 即服从亨利定律。对于非稀溶液, 体系中组分 B 既不服从拉乌尔定律, 也不服从亨利定律, 则将这种溶液称为实际溶液。对溶液中的溶质而言, 当其不是足够稀时, 实际蒸气压与按亨利定律计算的蒸气压有偏差。同理, 溶剂的实际蒸气压与按拉乌尔定律计算的蒸气压也有偏差。

当系统对拉乌尔定律产生负偏差时, 一定温度下实际溶液中 B 组分的蒸气压与其摩尔分数 x_B 的关系如图 1-1 中的曲线 2 和图 1-2 中的实线所示, $p_B < p_B^* \cdot x_B$ 。而系统对拉乌尔定律产生正偏差时, 如图 1-1 中的曲线 1 所示, $p_B > p_B^* \cdot x_B$ 。

图 1-2 中的 I 区: x_B 接近 1 时, B 物质相当于溶剂, 服从拉乌尔定律, 其蒸气压为:

$$p_B = p_B^* \cdot x_B$$

II 区: x_B 趋近于零, 实际蒸气压服从亨利定律(图中 OH 线), 在 H 点($x_B = 1$), B 的蒸气压为:

$$p_B = K_{H(x)} x_B$$

III 区: 组分 B 的蒸气压既不服从拉乌尔定律, 也不服从亨利定律, 即拉乌尔定律和亨利定律不适用于实际溶液。

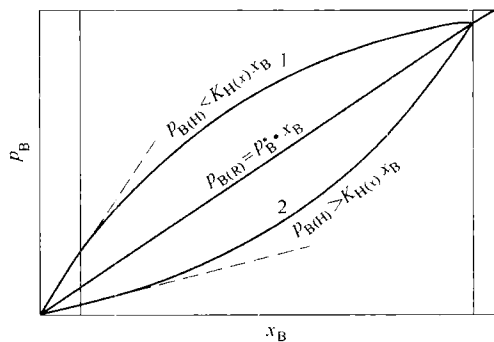


图 1-1 实际溶液的蒸气压曲线

1—正偏差; 2—负偏差

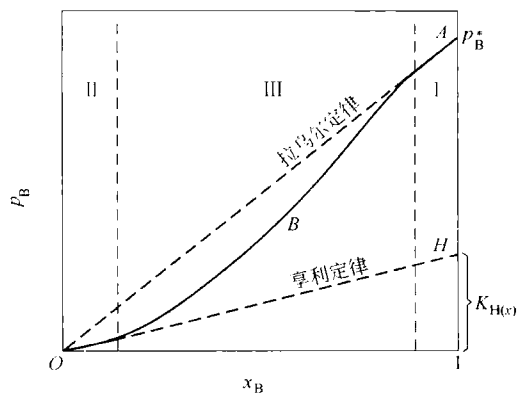


图 1-2 溶液中组分的蒸气压与 x_B 的关系

路易斯提出对实际溶液的浓度进行校正, 使之仍然符合拉乌尔定律的形式。即引入校正因子 γ_B :

$$p_B = p_B^* x_B \gamma_B \quad (1-5)$$

令

$$a_{B(R)} = \gamma_B x_B \quad (1-6)$$

则有

$$p_B = p_B^* a_{B(R)} \text{ 或 } a_{B(R)} = \frac{p_B}{p_B^*} \quad (1-7)$$

式中, $a_{B(R)}$ 为组分 B 的活度; γ_B 是以拉乌尔定律为基础的活度系数, γ_B 的大小反映组分 B 对拉乌尔定律的偏差程度。所以活度可理解为经校正后的浓度或“有效浓度”。所谓“有效”是指对拉乌尔定律有效。

对理想溶液 $\gamma_B = 1$, $a_{B(R)} = x_B$, $p_B = p_B^* \cdot x_B$; 实际溶液, 当对拉乌尔定律为正偏差时 $\gamma_B > 1$, $a_{B(R)} > x_B$, $p_B > p_B^* \cdot x_B$; 当对拉乌尔定律为负偏差时, $\gamma_B < 1$, $a_{B(R)} < x_B$, $p_B < p_B^* \cdot x_B$ 。

同理, 以亨利定律为基础引入校正因子, 对浓度进行校正, 得

$$p_B = K_{H(x)} \cdot f_B \cdot x_B = K_{H(x)} a_{B(H)} \text{ 或 } a_{B(H)} = \frac{p_B}{K_{H(x)}} \quad (1-8)$$

式中, $a_{B(H)}$ 为组分 B 的浓度以摩尔分数表示时的活度; f_B 是以亨利定律为基础的活度系数, f_B 的大小反映了实际溶液对亨利定律的偏差程度。

对以亨利定律为基础的标态, 可采用不同的表示方法。当用质量分数表示时, 有

$$p_B = K_{H(\%)} \cdot f_B \cdot w_{B\%} = K_{H(\%)} a_{B(\%)} \text{, 或 } a_{B(\%)} = \frac{p_B}{K_{H(\%)}} \quad (1-9)$$

1.2.2.1 活度的标准态

活度是一个相对值, 需要指定一个标准状态, 以衡量组分在给定状态下的活度。选取标准态是人为的, 主要由应用上的方便决定。

通常采用的活度的标准态有三种形式:

(1) 以拉乌尔定律为基础, 以纯物质为标准态(简称为“纯物质标准态”)。此标准态对应于图 1-2 中 A 点表示的状态, 采用此标准态时, $p_B^{\text{标}} = p_B^*$ (p_B^* 为标准态溶液的蒸气压), 组分活度用式(1-7)求出。纯物质标准态主要适用于稀溶液中的溶剂和浓溶液。

当 $x_B \rightarrow 1$ 时, 符合拉乌尔定律, 此时有 $a_{B(R)} = x_B$, $\gamma_B = 1$ 。如在冶金过程中, 熔渣中的主要组分因为其含量都比较高, 通常活度选用纯物质为标准态; 作为溶剂的铁, 如果其中元素的溶解量不高, 而铁的含量很高时, 则可视 $w_{[\text{Fe}]} = 100\%$, $x_{[\text{Fe}]} = 1$, 以纯物质为标准态时, $a_{\text{Fe}} = x_{[\text{Fe}]} = 1$, 而 $\gamma_{\text{Fe}} = 1$ 。

特别指出: 溶解达饱和的组分, 选纯物质为标准态时, 其活度为 1。

(2) 以纯物质而又服从亨利定律的假想状态作为标准态(简称“假想纯物质标准态”)。此标准态对应于图 1-2 中 H 点的状态, H 点所表示的状态是根据亨利定律计算出来的纯物质的假想状态。采用此标准态, $p_B^{\text{标}} = K_{H(x)}$, 组分活度的表示用式(1-8)。当 $x_B \rightarrow 0$ 时, 符合亨利定律, 此时有 $a_{B(H)} = x_B$, $f_B = 1$ 。

(3) 以质量分数为 1% 而又服从亨利定律的状态为标准态(简称 1% 标准态)。此标准态对应于图 1-3 中 C 点的状态, 采用此标准态时, $p_B^{\text{标}} = K_{H(\%)}$, 组分活度的表示用式(1-9)。

如图 1-3 所示, 当 $w_B = 1\%$ 时, 实际状态为 D 点, 对应的蒸气压为 p_D ; 而符合亨利定律的假想状态为 C 点, 对应的蒸气压值为 $K_{H(\%)}$ 。所以, 采用 1% 标准状态时, 对于实际的质量分数为 1% 的溶

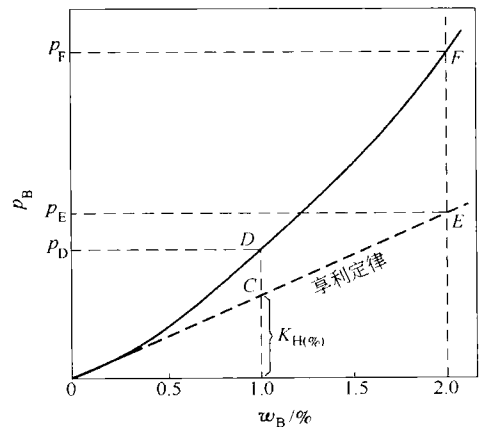


图 1-3 说明 1% 标准态的示意图

液, 其活度不一定为 1。1% 标准态也不一定是真实状态的溶液, 只有当 1% 溶液服从亨利定律时才是真实状态的溶液。

此种标准状态下, 当 $w_{B\%} \rightarrow 0$ 时, 符合亨利定律, 此时有 $a_{B(\%)} = w_{B\%}$, $f_B = 1$ 。

由上讨论再综合式(1-7) ~ 式(1-9)得溶液组分活度表示式的通式为:

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^{\text{标}}} \quad (1-10)$$

式中, $p_B^{\text{标}}$ 为组分 B 在任一标准态的蒸气压。

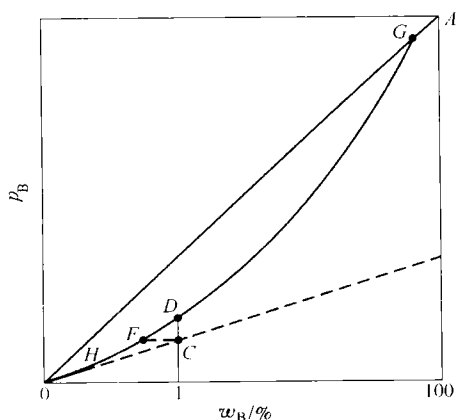


图 1-4 真实溶液中组元蒸气压与其质量分数的关系

对以亨利定律为基础的活度, 为了求标准态蒸气压, 需以理想稀溶液作为参考, 即在 $w_{B\%} \rightarrow 0$ 时, $\lim_{w_{B\%} \rightarrow 0} \frac{a_{B(\%)}}{w_{B\%}} = 1$, 也就是说真实溶液的活度系数 $f_B = 1$, 如图 1-4 中 H 点以下的溶液, 以这段溶液的质量分数与蒸气压关系为参考, 求出亨利常数, 外推到 $w_{B\%} = 1$, 即可求出标准态蒸气压 $K_{H(\%)}$ 。H 点以下的这段溶液, 也就是实际溶液已符合亨利定律这段溶液称为参比溶液, 或者称为参考态。参考态就是实际溶液活度系数为 1 的状态。因为亨利定律的适用条件是稀溶液的溶质, 即 $w_{B\%} \rightarrow 0$, 故纯溶质的蒸气压肯定不符合亨利定律, 而质量分数为 1% 时也往往不符合亨利定律。因此, 必须以理想稀溶液(图 1-4 中的 HC 线)为参考,

求出 $x_B = 1$ 或 $w_B = 1\%$ 时的亨利常数 $K_{H(x)}$ 或 $K_{H(\%)}$ 。

对于以拉乌尔定律为基础的活度也有参考态。如图 1-4 中 G 点以上的实际溶液已符合拉乌尔定律, 也就是说, 当 $x_B \rightarrow 1$ 时, $\lim_{x_B \rightarrow 1} \frac{a_{B(R)}}{x_B} = 1$ 。即实际溶液的活度系数 $\gamma_B = 1$, 这段溶液也称为参考态。

参考态是实际溶液的活度系数为 1 时的状态, 参考态是线状态, 如图 1-4 中 H 点以下及 G 点以上。而标准态是点状态, 如图 1-2 中 A、H 及图 1-3 中 C 点的状态。理想稀溶液只是参考态而不是标准态。

【例题】1600℃, A-B 二元系形成熔融合金, 不同含量时, 组元 B 的蒸气压见表 1-1。试用三种活度标准态求 B 的活度及活度系数(只求 $w_{[B]} = 0.2\%$ 及 $w_{[B]} = 100\%$)。

表 1-1 组元 B 的含量及其在气相中的蒸气压

$w_{[B]}/\%$	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	100
x_B	9.33×10^{-4}	1.87×10^{-3}	4.67×10^{-3}	9.34×10^{-3}	1.87×10^{-2}	2.81×10^{-2}	1
p_B/Pa	1	2	5	14	24	40	2000

解: (1) 以拉乌尔定律为基础, 以纯组元 B 为标准态:

$$p_B^* = 2000\text{Pa}, a_B = p_B/p_B^*, \gamma_B = a_B/x_B$$

当 $w_{[B]} = 0.2\%$ 时, $a_B = 10^{-3}$, $\gamma_B = 0.54$;

当 $w_{[B]} = 100\%$ 时, $a_B = 1$, $\gamma_B = 1$ 。

(2) 以亨利定律为基础, 以假想纯组元 B 为标准态: 整个组成范围内, 溶液最稀时溶液中

溶质应服从亨利定律,即以理想稀溶液为参考态可求出亨利系数:

$$K_{H(x)} = p_B/x_B = 1/(9.33 \times 10^{-4}) = 1072 \text{ Pa}, a_B = p_B/K_{H(x)}, f_B = a_B/x_B$$

当 $w_{[B]} = 0.2\%$ 时, $a_B = 1.87 \times 10^{-3}$, $f_B = 1$;

当 $w_{[B]} = 100\%$ 时, $a_B = 1.87$, $f_B = 1.87$ 。

(3) 以亨利定律为基础,以 1% 为标准态。

当 $w_{[B]} = 1\%$ 时,有的溶液其溶质服从亨利定律,有的溶液其溶质不服从亨利定律。对于本题而言, $w_{[B]} = 0.1\%$ 时: $K_{H(\%)} = p_B/w_{[B]\%} = 1/0.1 = 10 \text{ Pa}$

$w_{[B]} = 1\%$ 时: $K'_{H(\%)} = p_B/w_{[B]\%} = 14/1 = 14 \text{ Pa}$

$K_{H(\%)} \neq K'_{H(\%)}$, 溶质在 $w_{[B]} = 1\%$ 时已经不服从亨利定律了,故标准态蒸气压为 $K_{H(\%)}$ $= 10 \text{ Pa}$, $a_B = p_B/K_{H(\%)}$, $f_B = a_B/w_{[B]\%}$ 。

当 $w_{[B]} = 0.2\%$ 时, $a_B = 0.2$, $f_B = 1$;

当 $w_{[B]} = 100\%$ 时, $a_B = 200$, $f_B = 2$ 。

可以看出,对于同一体系同一质量分数的组元 B,当采用不同的标准态计算活度时,其值是不相同的。

当 $x_B \rightarrow 1$ 时, $\gamma_B \rightarrow 1$,即实际溶液已经符合拉乌尔定律;当组元 B 的含量降低时, $\gamma_B < 1$,即实际溶液对拉乌尔定律产生负偏差;

当 x_B (或 $w_{[B]}$) $\rightarrow 0$ 时, $f_B \rightarrow 1$,即实际溶液已经符合亨利定律;当组元 B 的含量增大时, $f_B > 1$,即实际溶液对亨利定律产生正偏差。

1.2.2.2 不同标准态活度的关系

在热力学计算中,常常涉及不同标准态活度之间的转换问题,不同标准态活度之间有下列几种关系:

(1) 纯物质标准态活度 $a_{B(R)}$ 与假想纯物质标准态活度 $a_{B(H)}$ 之间的关系。

根据活度的定义,对于组分 B 蒸气压为 p_B 的溶液:

$$\frac{a_{B(R)}}{a_{B(H)}} = \frac{p_B/p_B^*}{p_B/K_{H(x)}} = \frac{K_{H(x)}}{p_B^*} = \gamma_B^0 \quad (1-11)$$

故 $a_{B(R)}$ 与 $a_{B(H)}$ 的关系为:

$$a_{B(R)} = \gamma_B^0 \cdot a_{B(H)} \quad (1-12)$$

也有

$$\gamma_B^0 = \frac{a_{B(R)}}{a_{B(H)}} = \frac{K_{H(x)}}{p_B^*} \quad (1-13)$$

式中, γ_B^0 是两种标准态蒸气压之比,在一定的温度下是常数。

γ_B^0 也可以理解为稀溶液内组分 B 以纯物质为标准态时的活度系数:

$$a_{B(R)} = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{K_{H(x)} \cdot x_B}{p_B^*} = \frac{K_{H(x)}}{p_B^*} \cdot x_B = \gamma_B^0 \cdot x_B$$

故 γ_B^0 又表示稀溶液对理想溶液的偏差。

(2) 纯物质标准态活度 $a_{B(R)}$ 与 1% 标准态活度 $a_{B(\%)}$ 之间的关系。

$$\frac{a_{B(R)}}{a_{B(\%)}} = \frac{p_B/p_B^*}{p_B/K_{H(\%)}} = \frac{K_{H(\%)}}{p_B^*} = \frac{M_A}{100M_B} \cdot \frac{K_{H(x)}}{p_B^*} = \frac{M_A}{100M_B} \cdot \gamma_B^0 \quad (1-14)$$