



合金溶液热力学原理与计算

田 说 编 著

冶金工业出版社

冶金溶液热力学 原理与计算

傅崇说 编著

冶金工业出版社

冶金溶液热力学原理与计算

傅崇说 编著

•

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

•

850×1168 1/32 印张14 1/2 字数387千字

1979年11月第一版 1979年11月第一次印刷

印数00,001~9,600册

统一书号：15062·3455 定价1.80元

72246

前 言

在有色和黑色金属冶金中，溶液是很重要的研究对象。无论在火法冶金中或是在湿法冶金中都会遇到溶液。含有杂质或溶有气体的金属熔体，合金体系中的液体溶液和固溶体，熔融炉渣、熔融铈和熔融盐等高温冶金熔体以及湿法冶金中的浸出液、净化液和电解液等等，皆属于冶金溶液这一范畴之内。因此，对这些溶液的热力学性质以及对有溶液参与的各种冶金反应随溶液成分和外界条件变化的规律进行研究、计算和应用，就成为冶金工作者的重要课题。

以上这些问题，将在本书中分成五个部分进行系统的讨论，力求在每项原理阐述清楚之后，即通过实例的计算加以具体分析和应用，共包括计算实例百余个。为了便于自学和参考，书中还收集了近三百个习题，大部分附有答案，分别编排在每章的末尾。

编写《冶金溶液热力学原理与计算》一书的主要目的，是为冶金工厂、科研单位的有关人员和高等院校冶金专业、冶金物理化学专业的师生提供参考和自学用书。

恳切希望广大读者对本书提出批评指正意见。

编 者

一九七八年三月

34843

目 录

前言

一、溶液的组成及偏摩尔数量	1
1.1 溶液的组成	1
1.1.1 关于溶液的概念	1
1.1.2 溶液组成的表示方法	1
1.1.3 计算问题	4
1.2 偏摩尔数量	9
1.2.1 概述	9
1.2.2 偏摩尔数量的定义	10
1.2.3 各组元的偏摩尔数量之间的关系	11
1.2.4 二元系中偏摩尔数量的图解求法	14
1.2.5 组元的相对偏摩尔数量	15
1.2.6 形成溶液时体系的总性质和摩尔性质的变化	16
1.2.7 计算问题	17
1.3 习题之一	22
二、理想溶液	35
2.1 理想溶液的定义	35
2.2 理想溶液的热力学表示式	36
2.3 理想溶液的热力学性质及基本关系式	37
2.3.1 体积	37
2.3.2 焓	37
2.3.3 热容	38
2.3.4 熵	38
2.3.5 自由焓和化学位	39
2.3.6 计算问题	40
2.4 理想溶液的蒸气压与沸点	46
2.4.1 蒸气压与组成的关系	46
2.4.2 沸点与组成的关系	48

2.4.3 计算问题	51
2.5 理想溶液与固相的平衡	56
2.5.1 一般原理	56
2.5.2 稀溶液的凝固点下降	57
2.5.3 计算问题	57
2.6 金属蒸气从有不凝结气体存在的气体混合物中的凝结	63
2.6.1 概述	63
2.6.2 由于蒸气凝结不完全而造成的损失	64
2.6.3 无金属氧化时金属蒸气的凝结	66
2.6.4 金属蒸气被二氧化碳氧化的作用	67
2.6.5 计算问题	67
2.7 习题之二	68
三、非理想溶液	78
3.1 对拉乌尔定律和亨利定律的偏差	78
3.1.1 根据组元的饱和蒸气压判断偏差的性质	78
3.1.2 根据组元的凝固点下降值判断偏差的性质	78
3.1.3 根据组元的超额偏摩尔数量判断偏差的性质	81
3.1.4 计算问题	83
3.2 逸度	89
3.2.1 关于逸度的概念	90
3.2.2 逸度的求法	92
3.2.3 计算问题	95
3.3 活度	97
3.3.1 活度与逸度的关系	97
3.3.2 标准状态与参比溶液	98
3.3.3 拉乌尔定律和亨利定律的通式	102
3.3.4 活度的求法及计算问题	103
3.3.5 由一种标准状态转为另一种标准状态	127
3.3.6 用吉布斯-杜哈姆方程计算活度	144
3.3.7 三元及多元金属熔体中溶质组元的活度及其相互间的影响	153
3.4 非理想溶液的蒸气压和沸点	169
3.4.1 概述	169
3.4.2 无限互溶的二元非理想溶液	170

3.4.3 有限互溶的二元非理想溶液	177
3.4.4 计算问题	182
3.5 习题之三	186
四、火法冶金反应	210
4.1 化学平衡的一般原理	210
4.1.1 化学平衡的条件	210
4.1.2 平衡常数	211
4.1.3 化学反应等温方程	213
4.1.4 平衡常数与温度的关系	214
4.1.5 计算问题	216
4.2 火法提取冶金反应	229
4.2.1 化合物的生成-离解反应及其热力学基础	230
4.2.2 金属的氧化精炼	237
4.2.3 溶液中发生的氧化物还原反应	254
4.2.4 溶液中发生的硫化物火法冶金反应	270
4.3 气体在金属中的溶解	283
4.3.1 气体在金属中的溶解度及西华特定律	283
4.3.2 计算问题	285
4.4 熔体电池的电动势	293
4.4.1 概述	293
4.4.2 电动势与电池反应的 ΔG 、 ΔS 和 ΔH 的关系	295
4.4.3 计算问题	295
4.5 习题之四	305
五、湿法冶金反应	320
5.1 水溶液的热力学	320
5.1.1 离子和电解质的活度	320
5.1.2 金属盐溶液	324
5.1.3 溶解热和冲淡热	325
5.1.4 水溶液中的反应热	326
5.1.5 水溶液中离子的生成热	327
5.1.6 离子的标准生成自由焓	329
5.1.7 离子的标准焓及离子焓的对应原理	332

5.1.8 半电池反应及电子的热力学性质	338
5.1.9 在有离子参与时反应的 ΔG° 的求法	339
5.1.10 计算问题	340
5.2 电位-pH图及矿物的浸出	353
5.2.1 水的热力学稳定区	353
5.2.2 电位-pH图的结构原理和方法	356
5.2.3 Cu-H ₂ O系的电位-pH图	357
5.2.4 Cu-NH ₃ -H ₂ O系的电位-pH图	363
5.2.5 氧化矿的酸浸出过程	368
5.2.6 硫化矿的酸浸出过程	373
5.2.7 计算问题	378
5.3 离子沉淀反应	381
5.3.1 氢氧化物及碱式盐的沉淀	381
5.3.2 硫化物的沉淀	386
5.3.3 计算问题	390
5.4 金属从水溶液中的沉积	396
5.4.1 金属从水溶液中的置换沉积	397
5.4.2 加压氢还原	400
5.4.3 湿法冶金中的电解	403
5.4.4 计算问题	421
5.5 习题之五	438
附录	445
附表1 某些原质及化合物的热容、标准生成热、自由焓及熵	445
附表2 水溶液中的某些离子的标准生成热、自由焓和熵	448
附表3 氧化物生成反应的 ΔG° 与 T 的关系数据	450
附表4 硫化物生成反应的 ΔG° 与 T 的关系数据	453
附表5 25°C下氢在不同电极材料上的超电位与电流密度的关系	456
附表6 25°C下氧在不同电极材料上的超电位与电流密度的关系	457
附表7 常数及换算因数	457
附表8 重要符号表	458
主要参考文献	461

一、溶液的成分及偏摩尔数量

1.1 溶液的成分

1.1.1 关于溶液的概念

由两种或两种以上的物质组成而且浓度可在一定范围内连续改变的均匀体系，都叫做溶液。所谓均匀，是指体系中各部分的物理性质和化学性质都相同的意思。

符合上述要求的溶液，概括起来可分为三类：气态溶液、液态溶液和固态溶液。通常所谓溶液是指液态溶液而言。在热力学研究中，溶液又有理想溶液和非理想溶液之分。

组成溶液的物质，常被分别叫做溶剂和溶质。习惯上把含量较多的组元称为溶剂，而数量较少的组元则叫做溶质。例如，在火法冶金中，对由少量的锌和多量的铜组成的二元溶液来说，锌就被认为是溶质而铜则为溶剂；而在由少量的铜和多量的锌组成的合金熔体中，铜就被认为是溶质而锌则成为溶剂。

在冶金中，溶液是很重要的研究对象。无论是在火法冶金中或是在湿法冶金中都遇到溶液。含有杂质或溶有气体的金属熔体，合金体系中的液体溶液和固溶体，熔渣、熔铋和熔盐等火法冶金熔体以及湿法冶金中的浸出液、净化液、电解液等等全包括在溶液这一范围之内。因此，对这些溶液的热力学性质以及对有溶液参与的各种冶金反应随溶液成分和外界条件变化的规律进行研究、计算和应用，就成为冶金工作者的重要课题。

以上这些问题，将在本书中分成五章进行分析和讨论。下面首先讨论关于溶液成分表示方法。

1.1.2 溶液成分的表示方法

在冶金溶液的理论研究和生产实践中，必然要涉及到溶液成

分或浓度的问题，因为溶液的性质与其组元的浓度有密切的关系。表示溶液成分的方法主要有以下六种：

(1) 重量分数和重量百分数

重量分数：

$$y_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^h w_i}, \quad \sum_{i=1}^h y_i = 1 \quad (1-1a)$$

式中 w_i ——溶液中组元 i 的重量，克；

$\sum_{i=1}^h w_i$ ——溶液的总重量，克。

重量百分数：

$$Y_i = y_i \times 100; \quad \sum_{i=1}^h Y_i = 100 \quad (1-1b)$$

(2) 摩尔分数和摩尔百分数 在这里，摩尔分数可用来表示分子溶液、原子溶液和离子溶液的成分，是分子摩尔分数、原子摩尔分数和离子摩尔分数的总称。对第一种和第二种情况来说，摩尔分数：

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^h n_i} = \frac{w_i/M_i}{\sum_{i=1}^h w_i/M_i}; \quad \sum_{i=1}^h x_i = 1 \quad (1-2a)$$

式中 n_i ——溶液中组元 i 的摩尔量，摩；

M_i ——组元 i 的摩尔重量，克·摩⁻¹。

摩尔百分数：

$$X_i = x_i \times 100; \quad \sum_{i=1}^h X_i = 100 \quad (1-2b)$$

至于离子摩尔分数，在冶金中多用于表示诸如冶金炉渣等高温熔体的成分。在此情况下，摩尔分数是指阳离子 i 的摩尔量对熔体中所有阳离子的总摩尔量之比值而言，并等于：

$$x_i = \frac{\nu_i n_i}{\sum_{i=1}^h \nu_i n_i} \quad (1-2c)$$

式中 ν_i ——组元分子中的阳离子数；

n_i ——组元的摩尔量。

在引用式(1-2c)时，离子的电荷数往往不表示出来，而离子用相应原子的符号表示。这是因为按照化学键理论的现代概念，在离子晶体中离子电荷数精确地说并不等于而是稍微小于离子键的缘故。只有在一种情况下，亦即当炉渣中同时有氧化亚铁和氧化铁存在时，为了要使由这些组元带入的阳离子区别开来，才采用对其中一种阳离子加上电荷+2而对另一种阳离子加上电荷+3的表示方法。在此情况下，两价铁离子和三价铁离子的摩尔分数则分别表示为 $x_{Fe^{2+}}$ 和 $x_{Fe^{3+}}$ 。

在冶金炉渣体系中，如果只把氧离子作为阴离子计算，则在此情况下氧离子的摩尔分数 $x_o=1$ 。

此外，关于用特姆金方程计算熔体中的阳离子摩尔分数和阴离子摩尔分数的方法，将在后面“火法冶金反应”章节中讨论。

(3) 体积摩尔浓度 也叫做升-摩尔浓度，是溶质在1升溶液中的摩尔量：

$$c_i = \frac{n_i}{v} = \frac{w_i/M_i}{\sum_{i=1}^k w_i/1000\rho} = \frac{1000\rho w_i}{M_i \sum_{i=1}^k w_i} = 1000\rho y_i/M_i \text{ 摩} \cdot \text{升}^{-1} \quad (1-3)$$

式中 ρ ——溶液的密度，克·厘米⁻³；

$\sum_{i=1}^k w_i$ ——溶液的总重量，克；

v ——溶液的体积，升。

(4) 质量摩尔浓度 也叫做千克·摩尔浓度，是溶质在1000克溶剂中的摩尔量：

$$m_i = \frac{w_i/M_i}{w/1000} = \frac{w_i \times 1000}{M_i w} \text{ 摩} \cdot \text{千克}^{-1} \quad (1-4)$$

式中 w ——溶剂的质量，克。

以上(3)和(4)两种表示溶液成分的方法，通常是用在湿法冶金的水溶液，其用法见“湿法冶金反应”章节的叙述。

(5) 溶解于金属中的气体，其溶解度可用标厘米³·100克金属⁻¹表示如下：

$$V = \frac{v}{w} \times 100 \quad (1-5)$$

式中 v ——溶解于 w 克金属中的气体体积。

(6) 体积分数：

$$\varphi_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^h v_i}, \quad \sum_{i=1}^h \varphi_i = 1 \quad (1-6)$$

式中 v_i ——纯组元 i 在溶液温度和压力下的体积；

$\sum_{i=1}^h v_i$ ——所有组元在混合前的总体积（这个体积一般说来与溶液的体积不同）。

1.1.3 计算问题

(1) 设有 5 克冶金炉渣的试样，其中含 SiO_2 2 克、 FeO 1.8 克、 MnO 0.25 克、 CaO 0.5 克、 MgO 0.25 克以及 Al_2O_3 0.2 克。试用重量百分数、分子摩尔分数和离子摩尔分数三种方法表示炉渣的成分。

解：a) 在用重量百分数表示法时，依题意， $\sum_{i=1}^6 w_i = 5$ 克。

将各组元的重量代入方程 (1-1a) 中的分子而将总重量代入分母，求得 y_i 后，再根据方程 (1-1b) 便可求得题示炉渣的重量百分组成如下：

$$Y_{\text{SiO}_2} = \frac{2}{5} \times 100 = 40\%; \quad Y_{\text{FeO}} = \frac{1.8}{5} \times 100 = 36\%;$$

$$Y_{\text{MnO}} = \frac{0.25}{5} \times 100 = 5\%; \quad Y_{\text{CaO}} = \frac{0.5}{5} \times 100 = 10\%;$$

$$Y_{\text{MgO}} = \frac{0.25}{5} \times 100 = 5\%; \quad Y_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.2}{5} \times 100 = 4\%.$$

b) 由 (a) 的结果, 可算出100克炉渣中每个组元的摩尔量如下:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{Y_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{40}{60} = 0.667; \quad n_{\text{FeO}} = \frac{36}{71.8} = 0.501;$$

$$n_{\text{MnO}} = 0.070; \quad n_{\text{CaO}} = 0.178; \quad n_{\text{MgO}} = 0.125; \quad n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.039 \text{ 摩}。$$

因此, 在100克炉渣中, 各组元的总摩尔量 = $\sum_{i=1}^6 n_i = n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{FeO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.667 + 0.501 + 0.070 + 0.178 + 0.125 + 0.039 = 1.580 \text{ 摩}。$

从而, 根据方程 (1-2a) 得到第二种表示方法的结果如下:

$$x_{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{1.580} = \frac{0.667}{1.580} = 0.422; \quad x_{\text{FeO}} = \frac{0.501}{1.580} = 0.316;$$

$$x_{\text{MnO}} = \frac{0.070}{1.580} = 0.045; \quad x_{\text{CaO}} = \frac{0.178}{1.580} = 0.113;$$

$$x_{\text{MgO}} = \frac{0.125}{1.580} = 0.079; \quad x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.039}{1.580} = 0.025。$$

c) 阳离子的摩尔分数按方程 (1-2c) 计算。除铝离子外, 每种阳离子的摩尔量在数值上都等于将这种阳离子带入溶液中的该氧化物分子的摩尔量。但是, 每个分子的 Al_2O_3 将两个铝的阳离子带入溶液, 故铝的阳离子在溶液中的摩尔量 $n_{\text{Al}} = 2 n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。

因此, 100克炉渣中各种阳离子的总摩尔量将等于:

$$\sum_{i=1}^6 \nu_i n_i = \sum_{i=1}^6 n_i + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.580 + 0.039 = 1.619 \text{ 摩}$$

从而, 可算出各种阳离子的摩尔分数如下:

$$x_{\text{Si}} = \frac{0.667}{1.619} = 0.412; \quad x_{\text{Fe}} = \frac{0.501}{1.619} = 0.310;$$

$$x_{\text{Mn}} = \frac{0.070}{1.619} = 0.043; \quad x_{\text{Ca}} = \frac{0.178}{1.619} = 0.110;$$

$$x_{\text{Mg}} = \frac{0.125}{1.619} = 0.077; \quad x_{\text{Al}} = \frac{2 \times 0.039}{1.619} = 0.048。$$

(2) 浮氏体是由 FeO 和 Fe_2O_3 组成的固溶体。如果已知浮氏体中的含氧量 $Y_o=24.0\%$ ，则其中三价铁离子的摩尔量对二价铁离子的摩尔量之比值应为若干？

解：令 n_1 和 n_2 各为100克浮氏体中 FeO 和 Fe_2O_3 的分子摩尔量。那末 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔量将各为：

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_1; \quad n_{\text{Fe}^{3+}} = 2n_2 \quad (a)$$

从而，得到：

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{2n_2}{n_1} \quad (b)$$

为了求得 FeO 和 Fe_2O_3 的分子摩尔量，令浮氏体中铁的总量和氧的量各为 n_{Fe} 和 n_o ，从而

$$n_{\text{Fe}} = n_1 + 2n_2 \text{ 和 } n_o = n_1 + 3n_2 \quad (c)$$

另一方面， n_{Fe} 和 n_o 又各有以下的关系：

$$n_{\text{Fe}} = \frac{Y_{\text{Fe}}}{56} \text{ 和 } n_o = \frac{Y_o}{16} \quad (d)$$

联立解方程(c)和(d)，即得到：

$$n_2 = \frac{Y_o}{16} - \frac{Y_{\text{Fe}}}{56} = \frac{24}{16} - \frac{76}{56} = 0.143 \text{ 摩}$$

$$n_1 = 3 \times \frac{Y_{\text{Fe}}}{56} - 2 \times \frac{Y_o}{16} = 3 \times \frac{76}{56} - 2 \times \frac{24}{16} = 1.071 \text{ 摩}$$

根据求得的 n_1 和 n_2 ，就可算出(b)式的比值如下：

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{2 \times 0.143}{1.071} = 0.267$$

(3) 有两种含铅各为35和60%的 Pb-Sn 溶液。若要用这两种溶液配制一种含50% Pb 的溶液，则所取份量应各为若干？

解：令第一种含35% Pb 的溶液量为 a ，第二种含60% Pb 的溶液量为 b 。根据方程(1-1)， Pb 和 Sn 在所配制的溶液中的重量百分数应为：

$$50 = \frac{w_{\text{Pb}}}{w_{\text{Pb}} + w_{\text{Sn}}} \times 100; \quad 50 = \frac{w_{\text{Sa}}}{w_{\text{Pb}} + w_{\text{Sa}}} \times 100 \quad (a)$$

式中 w_{Pb} 和 w_{Sn} ——配制溶液时由原溶液加入的 Pb 和 Sn 的量。

依题意，显然有以下的关系存在：

$$w_{Pb} = a \times \frac{35}{100} + b \times \frac{60}{100}; \quad w_{Sn} = a \times \frac{65}{100} + b \times \frac{40}{100} \quad (b)$$

将 (b) 式中的 w_{Pb} 和 w_{Sn} 代入方程 (a)，便得到：

$$50 = \frac{35a + 60b}{a + b}; \quad 50 = \frac{65a + 40b}{a + b} \quad (c)$$

解方程 (c) 中的任一方程，都可以求得第二种溶液重量对第一种溶液重量之比为：

$$\frac{b}{a} = 1.5$$

由此可见，为了配制含 50% Pb 的溶液，第二种溶液的量应为第一种溶液的量的一倍半。

(4) 当 1 公斤 Co-S 溶液由 1673K 冷却到 1373K 时，溶液中的硫量由 6% 增大到 23%。计算已结晶的钴量。

解：冷却到 1373K 时已结晶的钴量 (w_{Co}) 应等于溶液在 1673K 时的含钴量 (w'_{Co}) 减去溶液在 1373K 时的含钴量 (w_{Co})，亦即：

$$w_{Co} = w'_{Co} - w_{Co} \quad (a)$$

为了确定 w'_{Co} 和 w_{Co} ，要利用方程 (1-1)。在本例中，方程 (1-1) 可写成以下的形式：

$$Y'_{Co} = \frac{w'_{Co}}{\Sigma w'} \times 100; \quad Y_{Co} = \frac{w_{Co}}{\Sigma w' - w_{Co}} \times 100 \quad (b)$$

式中 Y'_{Co} 和 $\Sigma w'$ ——1673K 时钴的重量百分数和溶液的
重量；

Y_{Co} 和 $\Sigma w' - w_{Co} = \Sigma w''$ ——1373K 时钴的重量百分数和溶液的
重量。

将从方程 (b) 求得的 w'_{Co} 和 w_{Co} 代入方程 (a)，便得到：

$$w_{Co} = \Sigma w' \times \frac{Y'_{Co}}{100} - (\Sigma w' - w_{Co}) \times \frac{Y_{Co}}{100} \quad (c)$$

相对 w_{Co} 解方程 (c)，即得到：

$$w_{c_0} = \sum w' \times \frac{Y'_{c_0} - Y''_{c_0}}{100 - Y''_{c_0}} \quad (d)$$

将已知各有关数值代入方程 (d), 便可求得:

$$w_{c_0} = 1000 \times \frac{94 - 77}{100 - 77} = 739 \text{ 克}.$$

(5) 如果已知铝和银在293K时的密度各为2.7和10.5克·厘米⁻³, 而它们的线膨胀系数随温度变化的关系以方程 $\alpha_{Al} = 1.534 \times 10^{-5} + 2.40 \times 10^{-8} T$ 和 $\alpha_{Ag} = 1.778 \times 10^{-5} + 0.59 \times 10^{-8} T$ 表示, 那末873K时铝在含银85% (原子) 的Ag-Al溶液中的体积分数为若干?

解: 根据方程 (1-6), 铝的体积分数应为:

$$\varphi_{Al} = \frac{V_{Al}}{V_{Al} + V_{Ag}} \quad (a)$$

如果计算是基于1原子摩尔溶液进行, 则 V_{Al} 就是0.15原子摩尔铝的体积, 而 V_{Ag} 是0.85原子摩尔银的体积 (在873K时)。为了求得这些数量, 要依题意利用线膨胀方程。

已知体积膨胀系数等于线膨胀系数的三倍:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 3\alpha_l \quad (b)$$

式中 $V_0 = \frac{A}{\rho} x$ (A —原子量, 克; ρ —密度, 克·厘米⁻³; x —原子摩尔分数)——在一定温度 (譬如说在293K) 下的体积, 厘米³。

若在恒压下积分方程 (b), 就可求得物质在温度 T 时的体积:

$$V_T = V_0 + V_0 \int_{293}^T 3\alpha_l dT \quad (c)$$

在将 V_0 和 α_l 代入方程 (c) 并经过积分以后, 便得到:

$$V_{Al} = \frac{27}{2.7} \times 0.15 + 3 \times \frac{27}{2.7} \times 0.15 [1.534 \times 10^{-5} \times 580 + \frac{1}{2} \times$$

$$2.40 \times 10^{-8}(873^2 - 293^2)] = 1.577 \text{ 厘米}^3$$

$$V_{\text{Ag}} = \frac{108}{10.5} \times 0.85 + 3 \times \frac{108}{10.5} \times 0.85 [1.778 \times 10^{-5} \times 580 + \frac{1}{2} \times$$

$$0.590 \times 10^{-8}(873^2 - 293^2)] = 9.062 \text{ 厘米}^3$$

将以上结果代入方程 (a), 即可求出铝的体积分数如下:

$$\varphi_{\text{Al}} = \frac{1.577}{1.577 + 9.062} = 0.148$$

1.2 偏摩尔数量

1.2.1 概 述

在溶液的热力学研究中, 有一个非常重要的基本概念, 这就是偏摩尔数量。下面讨论这个问题。

我们知道, 任何物质的体积、内能、焓、熵、自由焓等等都是它的广度性质, 与其数量成比例, 并且与温度及压力有关。例如, 对自由焓来说, 若把 1 大气压的压力和 298K 的温度当作标准状态, 那末在此条件下 1 摩尔的物质 1 就有一个自由焓的定值, 亦即所谓的标准摩尔自由焓 G_1° 。因此, n 摩尔的物质 1 就有一个等于 nG_1° 的自由焓值。然而, 假若上述条件改变了, G_1 显然也要随着条件的改变而变成一个比标准值更高的或者更低的数值。一个不均匀体系的自由焓等于它各部分的自由焓之和。因此, 如果有一个由纯相 1、2、3……组成的不均匀体系, 并且这些纯相的摩尔量各为 n_1 、 n_2 、 n_3 ……, 那末这个不均匀体系的总自由焓便是 $G = n_1G_1 + n_2G_2 + n_3G_3 + \dots$ 。

前面说过, 在冶金中, 我们经常遇到固态、液态和气态的均匀体系。气态体系还可能比较容易处理, 因为它们在冶金过程的通常压力和高温度下一般可当作理想气体混合物。在这些条件下, 根据道尔顿的分压定律就可得出满意的或者至少是近似的结果。如果有 n_1 摩尔的气体 1、 n_2 摩尔的气体 2……, 其分压各为 P_1 、 P_2 ……, 并且这些气体组成一个均匀的混合物, 则体系的