

# 活度在冶金物理化学中的应用

魏寿崑編著

中国工业出版社

# 活度在冶金物理化学中的应用

魏寿崑編著

中国工业出版社

本书从活度的概念出发，扼要地阐明在冶金过程物理化学中采用活度的必要性，系统地介绍利用实验测定活度和利用数学计算活度的各种方法。对于活度标准状态的选用，活度在冶金物理化学中的应用，均作了扼要的叙述。最后对活度的重要意义及其在冶金物理化学所起的作用，也作了较全面的分析和正确的评价。

本书可供高等工业学校冶金专业、冶金物理化学专业的教师、学生、冶金企业工程技术人员以及科学的研究机关的研究人员阅读参考。

## 活度在冶金物理化学中的应用

魏寿崑編著

\*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑  
(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版 (北京德胜门内大街10号)  
(北京市书刊出版事业局许可证字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本850×1168 1/32·印张6 3/16·插页2·字数147,000  
1964年3月北京第一版·1964年3月北京第一次印刷  
印数0001—1,760·定价(科七)1.20元

\*

统一书号: 15165·2454 (冶金-418)

## 序 言

“活度”这一名词在冶金书籍及文献中已广泛地被采用。由于国内外专门阐明活度在冶金物理化学中的应用的著作尚少，一般初学冶金的人感觉活度的概念很难掌握。有些人认为活度的理论很深奥，较难理解，甚至存有幻想，认为一經掌握活度，便可以解决冶金物理化学中理论上的任何的疑难问题。但也有另一部分人认为活度只不过是人为的概念；由于活度不能说明物理化学现象的本质，因而认为它不能解决任何问题。我们认为这两种看法都有片面性，都是不正确的。

写这本书的目的，在于使初学冶金的人对活度概念有一正确的理解，在于说明活度是从实际角度出发研究物理化学理论上的问题的得力工具。为达到此目的，本书着重说明冶金工作者所用的各种测定活度的方法，和间接利用化学热力学原理计算活度的方法，进一步联系到活度在冶金物理化学中的应用。关于计算活度的标准状态，在实际冶炼过程中采用活度的必要性以及活度所起的作用，均适当地予以强调。某些地方渗入作者个人的理解和认识。这些观点是否有当，殷切希望读者提出批评性的意见。

本书引用了较新的和必要的重要文献，但作者并不意图举出全部有关文献。限于个人的学习领域，所举例子偏重于钢铁冶金方面，特别着重于炼钢反应。为了较全面的说明问题，对某些例子有意识地选用较旧的数据。

本书是根据 1959 年春为北京钢铁学院物理化学及冶金原理教研组教师编写的专题讲稿补充写成，并在 1962 年春曾对北京钢铁学院冶金物理化学专业五年级学生进行讲授后再度修改。在编写修改过程中蒙许多同志热情关怀，并蒙北京钢铁学院高治善教授及中国科学院上海冶金研究所邹元炳副所长提出若干宝贵的意见，特向他们表示感谢。

魏寿崑 1962 年 9 月

**06968**

## 目 录

### 序言

第一节 活度的意义——逸度与活度.....	1
第二节 活度的测定和計算.....	10
第三节 蒸汽压法求活度——活度的标准状态.....	12
第四节 化学平衡法求活度——飽和溶液中溶质的 活度——溶于鉄液时不同元素的标准自由能变量.....	22
第五节 由二元系相图求活度.....	42
第六节 由分配定律求活度.....	54
第七节 出电动势求活度.....	57
第八节 利用Gibbs-Duhem 方程式 計算 活度.....	62
第九节 三元系鉄液內溶质的活度及其相互間的影响.....	73
第十节 三元系各組元的活度.....	94
第十一节 炉渣的活度 .....	113
第十二节 活度在冶金物理化学中究竟解决什么問題 .....	147
文献 .....	175
附录 .....	184
1. 重要符号表 .....	184
2. 高溫計算 $\Delta F$ 的重要公式 .....	186
3. 溶液各热力学函数的相互关系表.....	190
(1) 組元 i 的热力学函数 (偏克分子变量) .....	190
(2) 組元 i 的过剩偏克分子变量 .....	101
(3) 二元系溶液的热力学函数 .....	192
(4) 活度与溫度的关系 .....	193
(5) 活度与压力的关系 .....	193

## 第一节 活度的意义——逸度与活度

高溫冶金过程經常存在下列七种反应：

- (一) 单相的溶液反应，表現在某一元素溶解在另一元素中，生成一种熔体合金；或溶液中某組元与另一組元或化合物有化学反应；
- (二) 二相的气体——金属液反应；
- (三) 二相的气体——炉渣液反应；
- (四) 二相的金属液——炉渣液反应；
- (五) 三相的气体——炉渣液——金属液反应；
- (六) 三相的炉渣液——金属液——炉衬反应；
- (七) 四相的气体——炉渣液——金属液——炉衬反应。

这些反应的主体是属于熔融体系的溶液。在研究这些高溫溶液反应时，必須应用若干物理化学定律。由于分子或原子間作用力的复杂关系，由实验中得到的数据往往与那些通常适用于稀水溶液或适用于理想溶液的物理化学定律不相符合。研究分析这些实验上的数据，可以采取两种途径，即：(一) 在高溫下重新研究发现新定律，把已知的現象系統的概括起来，但这样作是較困难的，同时需要較长的研究时间；(二) 仍旧采用一般适用于理想溶液的物理化学定律，而采用溶液的“有效浓度”（或“作用浓度”）以代替实际的浓度。換句話說，用一个因数把溶液的实际浓度加以校正，使它能够符合一般适用于理想溶液的物理化学定律。此一种方法是通常采用的措施。这个校正因数叫作“活度系数”，而“有效的浓度”或“实际显示作用的浓度”，叫作“活度”。

为了更好地了解活度的意义，首先介紹一下“逸度”的意义。

如所共知，1克分子的理想气体服从气体状态方程式(1-1)：

$$PV = RT。 \quad (1-1)$$

在一定的温度下，1克分子的理想气体的

$$PV = \text{常数}，$$

但真实气体的PV在一定的温度下是不守常的；只有在P很小时，或V很大时，它才服从气体状态方程式(1-1)。表1-1<sup>(1)</sup>①给出1克分子氨气在200°C时P及V的实际测定数据。可以看出，PV是不守常的；对于一个理想气体来说，在200°C时的PV值应当等于

$$82.06(200 + 273.2) = 38830 \text{ cm}^3\text{-atm}。$$

200°C时1克分子NH<sub>3</sub>气P和V的实际测定值 表1-1

P, atm	20	60	100	150	200	250	300	400
V, cm <sup>3</sup>	1866	570.8	310.9	176.7	107.4	74.18	59.60	47.68
PV, cm <sup>3</sup> -atm	37320	34248	31090	26505	21480	18545	17880	19072
$\beta$ , cm <sup>3</sup>	75.5	76.2	77.4	82.1	86.7	81.1	69.8	49.4

该氨不服从理想的气体状态方程式(1-1)，可以假定它服从另一个气体状态方程式，例如(1-2)：

$$P(V + \beta) = RT, \quad (1-2)$$

$$\therefore \beta = \frac{RT}{P} - V.$$

计算出的 $\beta$ 值也列于表1-1之内。

从热力学的观点来看，我们经常需要算出某反应或过程自由能的变量；例如，想求出上列氨气在恒温200°C时从P<sub>1</sub>=400 atm膨胀到P<sub>2</sub>=100 atm自由能的变量ΔF②。

热力学证明：

① 方括弧内数字代表引用文献号数，下同。

② “自由能”F采用Lewis-Randall的定义，它相当于欧洲文献内所指的“热力势”或“等压位”Z或G。

$$\left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V. \quad (1-3)$$

假若該氮服从理想气体状态方程式 (1-1)，則：

$$\int dF = \int V dP \quad (T = \text{常数})$$

$$\int_{F_1}^{F_2} dF = \int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P}$$

$$\therefore \Delta F = RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-4)$$

$$= 2.303 \times 82.06 \times 473.2 \lg \frac{100}{400}$$

$$= -53800 \text{ cm}^3\text{-atm},$$

$$\text{或 } \Delta F = -1305 \text{ cal.}$$

但实际上該氮不系理想气体。从式 (1-2) 得知：

$$V = \frac{RT}{P} - \beta$$

$$\therefore \int_{F_1}^{F_2} dF = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{RT}{P} - \beta \right) dP$$

$$\Delta F = RT \ln \frac{P_2}{P_1} - \int_{P_1}^{P_2} \beta dP, \quad (1-5)$$

$$= RT \ln \frac{100}{400} - \int_{400}^{100} \beta dP.$$

式 (1-5) 右边第二項可用图解积分法求出 (参阅图1-1)。

$$\int_{400}^{100} \beta dP = \int_0^{100} \beta dP - \int_0^{400} \beta dP$$

$$= 7590 - 29550$$

$$= -21950 \text{ cm}^3\text{-atm}$$

$$\Delta F = -53800 + 21950$$

$$= -31850 \text{ cm}^3\text{-atm}.$$

也就是說，真實氣體氮在恒溫  $200^{\circ}\text{C}$  時，從  $P_1 = 400\text{ atm}$  膨脹到  $P_2 = 100\text{ atm}$ ， $\Delta F$  值是  $-31850 \text{ cm}^3\text{-atm}$ ，而不是  $-53800 \text{ cm}^3\text{-atm}$ 。

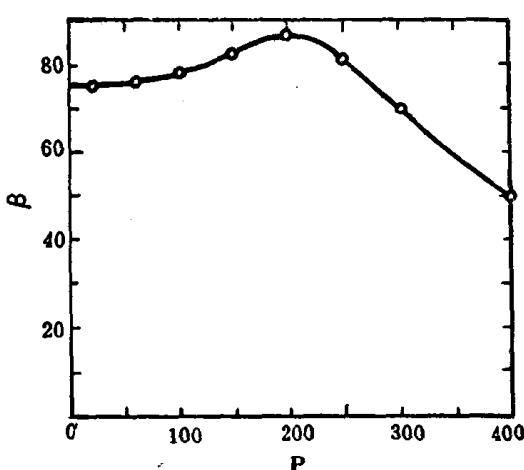


图 1-1  $200^{\circ}\text{C}$  时  $\text{NH}_3$  的  $P$  和  $\beta$  的关系

可以看出，使真實氣體符合理想氣體定律，使真實氣體在熱力學上和理想氣體有同样的作用，在計算上我們不能采用實際的壓力  $P$ 。我們必需采用“修正的压力”或“有效压力”。此有效压力叫做逸度  $f$ 。換句話說，與理想氣體有同样作用的自由能變量  $\Delta F$  应為：

$$\Delta F = -31850 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}。 \quad (1-6)$$

當  $P$  极小时或  $V$  极大时，真實氣體接近于理想氣體而服从理想氣體状态方程式。

$$\therefore \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1,$$

$$\text{或 } \lim_{V \rightarrow \infty} \left( \frac{f}{P} \right) = 1.$$

但如何計算上列氮在  $200^{\circ}\text{C}$  時，相當於  $P_2 = 100 \text{ atm}$  和  $P_1 = 400 \text{ atm}$  的逸度  $f_2$  和  $f_1$  呢？我們不能用

$$fV = RT$$

以求  $f$ ；此乃因  $V$  也系变量，隨着  $f \neq P$ ， $V$  也相應地在改變而不能等於該  $P$  值時的實測的體積  $V$ 。

根據式 (1-4)，式 (1-6) 可改寫為式 (1-7)：

$$dF = RT d \ln f. \quad (1-7)$$

$$\therefore \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\therefore \left( \frac{RT \partial \ln f}{\partial P} \right)_T = V$$

或  $d \ln f = \frac{V}{RT} dP (T = \text{常数})$

$$\begin{aligned} \therefore d \ln f &= \frac{1}{RT} \left( \frac{RT}{P} - \beta \right) dP \\ &= \frac{dP}{P} - \frac{\beta}{RT} dP \end{aligned}$$

$$\therefore \ln \frac{f}{f^\circ} = \ln \frac{P}{P^\circ} - \frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P \beta dP, \quad (1-8)$$

式 (1-8) 中  $f^\circ$  及  $P^\circ$  分别代表标准状态时的逸度及压力。当  $P^\circ \rightarrow 0$  时,  $P^\circ = f^\circ$ 。因之, 式 (1-8) 可换写如下:

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \beta dP. \quad (1-9)$$

氨在  $P_1 = 400$  atm 时,  $f_1$  应为:

$$\ln f_1 = \ln 400 - \frac{1}{RT} \int_0^{400} \beta dP$$

$$\lg f_1 = \lg 400 - \frac{1}{2.303 \times 82.06 \times 473.2} \times 29550$$

$$\therefore f_1 = 187 \text{ atm.}$$

氨在  $P_2 = 100$  atm 时,  $f_2$  应为:

$$\ln f_2 = \ln 100 - \frac{1}{RT} \int_0^{100} \beta dP$$

$$\lg f_2 = \lg 100 - \frac{1}{2.303 \times 82.06 \times 473.2} \times 7590$$

$$\therefore f_2 = 82.2 \text{ atm.}$$

可以看出, 真实气体氨在恒温  $200^\circ\text{C}$  和理想气体在热力学上

有同样作用时，当  $P_2 = 100 \text{ atm}$ ，实际的有效压力  $f_2$  只等于  $82.2 \text{ atm}$ ；当  $P_1 = 400 \text{ atm}$ ，实际的有效压力  $f_1$  只等于  $187 \text{ atm}$ 。

式 (1-9) 是当真实气体状态方程式为 (1-2) 时，计算逸度  $f$  的方程式。

当真实气体服从范德华(Van der Waals) 方程式时，逸度  $f$  可用同样方法求出。

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1-10)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$dP = [-RT(V-b)^{-2} + 2aV^{-3}]dV$$

$$d\ln f = \frac{V}{RT} dP$$

$$\therefore \int_{f^\circ}^f d\ln f = \int_{V^\circ}^V \left[ -(V-b)^{-2}V + \frac{2a}{RT} V^{-2} \right] dV$$

$$\ln \frac{f}{f^\circ} = \left[ -\ln(V-b) + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \right]_{V^\circ}^V$$

$$= -\ln(V-b) + \ln(V^\circ-b) + \frac{b}{V-b}$$

$$-\frac{b}{V^\circ-b} - \frac{2a}{RTV} + \frac{2a}{RTV^\circ}.$$

当  $P \rightarrow 0, V \rightarrow \infty$ , 而  $f^\circ = P^\circ$ ;

$$\therefore V^\circ - b = \frac{RT}{P^\circ + \frac{a}{(V^\circ)^2}},$$

$$\text{或 } V^\circ - b = \frac{RT}{P^\circ}.$$

$$\therefore \ln \frac{f}{f^\circ} = -\ln(V-b) + \ln \frac{RT}{P^\circ} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

$$\therefore \ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}. \quad (1-11)$$

用式(1-11)計算  $f$ : 氨在  $200^{\circ}\text{C}$  时,  $a = 4.192 \times 10^6 \text{ atm} \cdot \text{cm}^{-6}$ ,  $b = 37.3 \text{ cm}^3$ ,  $V = 310.9 \text{ cm}^3$ ,  $P = 100 \text{ atm}$ , 求出的  $f = 81.2 \text{ atm}$ 。

同样地, 当真实气体服从Berthelot方程式时, 逸度  $f$  的求法如下:

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{9PT_c}{128TP_c} \left( 1 - \frac{6T_c^2}{T^2} \right) \right], \quad (1-12)$$

式(1-12)中  $T_c$  及  $P_c$  分别代表气体的临界温度及临界压力。

設令  $x$  代表  $\frac{9}{128} \cdot \frac{T_c}{TP_c} \left( 1 - \frac{6T_c^2}{T^2} \right)$ , 則:

$$PV = RT(1 + xP)$$

$$V = \frac{RT}{P} (1 + xP)$$

$$\therefore d\ln f = \frac{V}{RT} dP$$

$$\therefore \int_{f^\circ}^f d\ln f = \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P} (1 + xP)$$

$$\ln \frac{f}{f^\circ} = \ln \frac{P}{P^\circ} + xP - xP^\circ,$$

当  $P \rightarrow 0$ ,  $f^\circ = P^\circ$ ,

$$\therefore \ln f = \ln P + xP$$

$$\text{或 } \ln f = \ln P + \frac{9T_c}{128P_c T} \left( 1 - \frac{6T_c^2}{T^2} \right) P. \quad (1-13)$$

用式(1-13)計算  $f$ : 氨的  $t_c = 132.4^{\circ}\text{C}$ ,  $P_c = 111.5 \text{ atm}$ , 在  $200^{\circ}\text{C}$  及  $P = 100 \text{ atm}$  时, 求出的  $f = 83.2 \text{ atm}$ 。

此外, 利用式(1-9)可以求出計算逸度簡化的公式。

設式(1-9)的  $\beta$  为常数, 則:

$$\ln f = \ln P - \frac{\beta P}{RT}$$

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{\beta P}{RT}$$

$$\frac{f}{P} = e^{-\frac{\beta P}{RT}}.$$

当  $-\frac{\beta P}{RT}$  值小时,

$$e^{-\frac{\beta P}{RT}} = 1 - \frac{\beta P}{RT}$$

$$\therefore \frac{f}{P} = 1 - \frac{\beta P}{RT},$$

或

$$\frac{f}{P} = \frac{PV}{RT}$$

也即

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_{理}}. \quad (1-14)$$

式 (1-14) 中的  $P_{理}$  系根据气体的实际温度  $T$  及体积  $V$ , 如若服从气体状态方程式 (1-1) 时的理想压力。200°C 时,  $NH_3$  在 100 atm 的  $V=310.9 \text{ cm}^3$  (见表 1-1), 由式 (1-14) 計算出的  $f=80.1 \text{ atm}$ 。式 (1-14) 即通常計算逸度的近似公式。

冶金过程中气体的压力通常在 0—3 atm 范围之内; 例如, 托馬斯轉炉鼓风机风压为 2.5—3.5 atm。所以該情况下的气体一般均服从理想气体定律, 不需要引用逸度, 因之对逸度不再进一步地討論。

逸度与活度有什么关系呢?

式 (1-7) 可換写为:

$$F - F^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ}, \quad (1-15)$$

其中  $f^\circ$  及  $F^\circ$  分別代表标准状态下的逸度及自由能。

活度  $a$  的定义可认为:

$$a = \frac{f}{f^\circ}; \quad (1-16)$$

也即是說，活度等於相對的逸度。由於活度通常用於溶液，所以溶液內某組元  $i$  的活度  $a_i$ ，更準確地用式 (1-17) 表示：

$$\bar{F}_i - F_i^{\circ} = RT \ln a_i. \quad (1-17)$$

式 (1-17) 中的  $\bar{F}_i$  代表組元  $i$  的“偏微分克分子自由能”或“化學位”。當活度  $a_i = 1$  時，也即在標準狀態下， $F_i^{\circ} = \bar{F}_i$ 。

對二元的溶液來說，

$$\bar{F}_1 - F_1^{\circ} = RT \ln a_1;$$

$$\bar{F}_2 - F_2^{\circ} = RT \ln a_2.$$

溶液的總自由能  $F_{\text{總}}$  用式 (1-18) 來表示：

$$F_{\text{總}} = n_1 \bar{F}_1 + n_2 \bar{F}_2, \quad (1-18)$$

而  $\bar{F}_1 = \left( \frac{\partial F_{\text{總}}}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T}; \quad (1-19)$

$$\bar{F}_2 = \left( \frac{\partial F_{\text{總}}}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T}. \quad (1-20)$$

式 (1-18)、(1-19) 及 (1-20) 的  $n_1$  及  $n_2$  分別代表組元 1 及 2 的克分子數目。

若令  $F$  代表每克分子溶液的自由能，也即溶液的克分子自由能，而令  $N_1$  及  $N_2$  分別代表組元 1 及 2 的克分子分數，從式 (1-18) 可以看出：

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{總}}}{n_1 + n_2} &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{F}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{F}_2 \\ \therefore F &= N_1 \bar{F}_1 + N_2 \bar{F}_2. \end{aligned} \quad (1-21)$$

必須注意的是：

$$\bar{F}_1 \neq \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T};$$

同樣地，

$$\bar{F}_2 \neq \left( \frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{n_1, P, T}.$$

$\bar{F}_1$  和  $\bar{F}_2$  正確的關係是由式 (1-19) 及 (1-20) 指出。

对二元的溶液通常以組元 1 指明溶剂，而以組元 2 指明溶质。随着組元相对量的变化，溶剂和溶质的称謂可以互换。

在冶金过程中气体压力通常不大，式 (1-16) 內的逸度可換用压力：

$$a = \frac{P}{P^\circ},$$

或

$$P_1 = P^\circ a_1. \quad (1-22)$$

式 (1-22) 实际上是拉烏尔 (Raoult) 定律应用于真实溶液的計算式，在第三节将对該式进一步地討論。

## 第二节 活度的測定和計算、

第一节已經提到，高溫冶金反应用某些物理化学定律时，通常須以活度代替浓度。这些物理化学定律是哪些呢？它們是：

- (一) 拉烏尔 (Raoult) 定律；
- (二) 亨利 (Henry) 定律；
- (三) 质量作用定律；
- (四) 涅斯特—西洛夫 (Nernst—Цилюв) 分配定律；
- (五) 冰点下降定律。

拉烏尔定律可用式 (2-1) 表示：

$$P_1 = P_1^\circ N_1, \quad (2-1)$$

式中  $P_1$  及  $N_1$  分別代表溶剂的分蒸汽压及克分子分数， $P_1^\circ$  代表純溶剂的蒸汽压，它在一定溫度下系一常数。在真实高溫溶液里，通常

$$\frac{P_1}{N_1} \neq \text{常数} \neq P_1^\circ;$$

換用活度  $a_1$  后，则  $\frac{P_1}{a_1}$  即为常数，而

$$\frac{P_1}{a_1} = P_1^{\circ}, \\ P_1 = P_1^{\circ} a_1. \quad (2-2)$$

亨利定律适用于溶质；它指出：在一定的溫度下溶液內的溶质浓度 $c_2$ 和溶质本身的分蒸汽压 $P_2$ 成正比 也即是：

$$P_2 = kc_2. \quad (2-3)$$

但对真实高溫溶液來說，通常

$$\frac{P_2}{c_2} \neq \text{常数};$$

当以溶质活度 $a_2$ 代浓度 $c_2$ 后， $\frac{P_2}{a_2}$ 方守常，而

$$P_2 = ka_2. \quad (2-4)$$

同样地，对高溫冶金反应來說，质量作用定律的平衡常数和分配定律的分配常数一般地均不守常。当参加反应的物质浓度换以活度时，这两个定律方能适用。

溶液冰点下降定律可用式 (2-5) 表示：

$$\ln N_1 = -\frac{\rho}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{TT_0}, \quad (2-5)$$

式中： $\rho$ ——純溶剂的熔化热；

$T_0$ ——純溶剂的冰点；

$T_0 - T$ ——溶液冰点下降值。

对某一定組成的溶液言，在一定溫度下， $-\frac{\rho}{R} \cdot \frac{1}{TT_0}$  系一常数；換句話說，

$$\Delta T = T_0 - T = -k \ln N_1.$$

对高溫冶金溶液來說，一般将  $N_1$  换以  $a_1$ ， $k$  值方能守常；也即

$$\ln a_1 = -\frac{\rho}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{TT_0}. \quad (2-6)$$

利用上列五个物理化学定律可以測定活度。

此外，还可以利用溶解度及电动势測定活度，也可利用示踪

同位素来测定活度。

知道活度与自由能变量的关系，也可以利用相图计算出活度。这里除上面提出的冰点下降法外，尚有两个方法：（1）熔化自由能法；（2）斜率截距求化学位法。

二元系溶液的某一組元的活度如已知，则可利用 Gibbs—Duhem 方程式計算第二組元的活度。同样地，在已知二元系溶液各組元的活度条件下，运用数学計算可求出三元系溶液各組元的活度。

以下各节将分述活度測定及計算的不同方法，并討論活度在冶金物理化学中的应用。

### 第三节 蒸汽压法求活度— 活度的标准状态

以蒸汽压法測定活度曾广泛地被冶金工作者采用；它最适宜应用于揮发性强的有色金属的溶液。文献中〔2〕、〔3〕、〔4〕載有不同測量蒸汽压的方法。由于示踪同位素日漸在冶金工业及研究方面推广应用，利用同位素測定蒸汽压已由应用于有色金属〔5〕推广到蒸汽压很小的鋼鐵溶液 Fe—S、Fe—Si 〔6〕 及 Fe—Cr 〔7〕 等二元系了。本文对各种實驗測定方法不拟介紹和討論；下面将对蒸汽压法求活度的基本理論加以分析。

与以蒸汽压求活度有关的物理化学定律是拉烏尔定律及亨利定律。

表3—1示800°C时  $\alpha$  和  $\beta$  黃銅內 Zn 的分汽压的測定值〔8〕， $\alpha$  和  $\beta$  相均系固溶体。

可以看出，不同成分的黃銅的  $\frac{P_{Zn}}{N_{Zn}}$  值并非常数，而不同成分黃銅內 Zn 的蒸汽压都小于純鋅的蒸汽压  $P_{Zn}^{\circ}$ 。所以 Zn 在 Zn—Cu 系