



主要内容

普通高等教育“十三五”规划教材

# 冶金热力学

翟玉春 编著

2018

冶金工业出版社

北京

冶金热力学是冶金工程专业的核心课程之一，也是冶金工程技术人员必须掌握的基础知识。本书系统地介绍了冶金热力学的基本概念、基本原理和基本计算方法，重点讲述了冶金热力学在冶金工程中的应用。本书可作为冶金工程及相关专业的教材，也可供冶金工程技术人员参考。

本书共分八章。第一章介绍热力学的基本概念和热力学第一定律；第二章介绍热力学第二定律和热力学第三定律；第三章介绍冶金热力学的基本原理；第四章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第五章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第六章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第七章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第八章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用。

本书由翟玉春教授编写，翟玉春教授长期从事冶金热力学教学和研究工作，具有丰富的教学经验和科研成果。本书在编写过程中参考了国内外相关文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为冶金工程及相关专业的教材，也可供冶金工程技术人员参考。

冶金热力学是研究冶金过程中能量变化和平衡规律的一门科学。它是冶金工程的基础理论之一，也是冶金工程技术人员必须掌握的基础知识。本书系统地介绍了冶金热力学的基本概念、基本原理和基本计算方法，重点讲述了冶金热力学在冶金工程中的应用。本书可作为冶金工程及相关专业的教材，也可供冶金工程技术人员参考。

本书共分八章。第一章介绍热力学的基本概念和热力学第一定律；第二章介绍热力学第二定律和热力学第三定律；第三章介绍冶金热力学的基本原理；第四章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第五章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第六章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第七章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用；第八章介绍冶金热力学在冶金工程中的应用。

本书由翟玉春教授编写，翟玉春教授长期从事冶金热力学教学和研究工作，具有丰富的教学经验和科研成果。本书在编写过程中参考了国内外相关文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为冶金工程及相关专业的教材，也可供冶金工程技术人员参考。

## 前 言

冶金物理化学是将物理化学的理论、知识、方法和手段应用于冶金过程和冶金体系建立起来的冶金理论和知识体系。物理化学在冶金中的应用使冶金由技艺发展成为科学技术。冶金物理化学是冶金的理论基础。

冶金物理化学和冶金原理都是关于冶金过程的理论。两者有共性，也有区别，有重叠的部分，也有不同的内容。作者认为，冶金物理化学更着重于冶金过程和冶金体系的共性物理化学问题，而冶金原理则侧重于对具体的冶金工艺的物理化学分析。

冶金物理化学理论建立之初，是将热力学应用于火法冶金，主要是钢铁冶金。这些开创性工作的代表人物有启普曼 (Chipman)、理查德森 (Richardson)、申克 (Schenck) 和萨马林 (Самарин) 等。他们的工作具有重大的历史意义。正是由于这些工作，把冶金从技艺发展为科学技术，使冶金由靠世代相传的经验进行生产的模式，转变为有理论指导的科学技术，深化了人们对冶金过程和冶金体系的认识，推动了冶金生产与技术的进步和发展。

我国冶金物理化学学科在 20 世纪 50 年代奠定了基础，80 年代以后蓬勃发展，现已形成了世界上最大的冶金物理化学研究群体，并在很多方面走在世界前列。魏寿昆、邹元熾、陈新民、傅崇说、冀春霖、陈念贻先生等为我国冶金物理化学学科的建立和发展做出了重要贡献。

本书是作者在东北大学为冶金物理化学专业、冶金工程专业的本科生、研究生讲授冶金物理化学课程所编写的讲义基础上完成的，其中有一些内容是作者的研究结果。

冶金物理化学包括冶金热力学、冶金动力学、冶金电化学等。本书为冶金热力学。冶金热力学是用化学热力学的理论和方法研究冶金过程和冶金体系。其主要内容是确定冶金反应的方向和限度，研究怎样调控冶金反应条件，可以使冶金反应向着人们期望的方向变化，达到期望的限度。为了能够定量地确定冶金反应的方向和限度，需要知道冶金体系的热力学量和物理化学性质。因此，冶金热力学也包括冶金过程和冶金体系热力学数据的测量方法、计算方法

和冶金体系物理化学性质的测量方法。本书内容主要有气体热力学、溶液热力学、吉布斯自由能变化、吉布斯自由能变化的应用、熔渣、熔统、相图和相变。其中第2章中同一活度法的组元相互作用系数的计算和测量方法,第3章中溶解自由能的一些内容,第5章中活度的一些电化学测量方法和一些体系组元的活度的测量,第6章中利用相图计算活度,第7章中二元系三元系熔化过程热力学、二元系三元系凝固过程热力学、固态相变等,是作者的研究成果。

我的学生申晓毅博士、王佳东博士、廖先杰博士、刘佳因博士、王乐博士,博士研究生崔富晖、刘彩玲、黄红波共同录入了全文,申晓毅博士、王佳东博士、王乐博士配置了插图。在此向他们表示衷心感谢!

作者感谢东北大学、东北大学秦皇岛分校为我提供了良好的写作条件。

还要感谢那些被本书引用的有关文献的作者!

作者感谢所有支持和帮助我完成本书的人。尤其是我的妻子李桂兰女士对我的全力支持,使我能够完成本书的写作!

由于作者水平所限,书中不妥之处,诚请读者指正。

作者

2017年6月12日

于秦皇岛

# 目 录

1 气体 .....	1
1.1 理想气体 .....	1
1.1.1 纯组元理想气体的热力学性质 .....	1
1.1.2 混合理想气体的热力学性质 .....	1
1.2 真实气体 .....	2
1.2.1 真实气体的化学势 .....	2
1.2.2 纯气体逸度的计算方法 .....	3
1.3 真实混合气体 .....	5
1.3.1 真实混合气体中组元的化学势 .....	5
1.3.2 路易斯-兰德尔规则 .....	6
1.3.3 标准状态 .....	6
习题与思考题 .....	7
2 溶液 .....	8
2.1 溶液组成的表示方法 .....	8
2.1.1 物质的量浓度 .....	8
2.1.2 质量摩尔浓度 .....	8
2.1.3 物质的量分数 (又称摩尔分数) .....	9
2.1.4 质量分数 .....	9
2.1.5 质量浓度 .....	9
2.1.6 溶质 $i$ 的摩尔比 .....	9
2.2 偏摩尔热力学性质 .....	10
2.2.1 偏摩尔性质 .....	10
2.2.2 偏摩尔性质间的关系 .....	11
2.2.3 热力学性质的计算 .....	13
2.3 相对偏摩尔热力学性质 .....	17
2.3.1 相对偏摩尔性质 .....	17
2.3.2 混合热力学性质 .....	18
2.3.3 由已知组元的相对偏摩尔性质计算其他组元的相对偏摩尔性质 .....	20
2.4 理想溶液和稀溶液 .....	21
2.4.1 拉乌尔定律 .....	21
2.4.2 亨利定律 .....	21

2.4.3	西华特定律 .....	22
2.4.4	理想溶液 .....	23
2.4.5	稀溶液 .....	23
2.4.6	化学势的通用形式 .....	24
2.5	实际溶液 .....	24
2.5.1	活度 .....	24
2.5.2	标准状态 .....	25
2.5.3	活度与温度、压力的关系 .....	27
2.5.4	活度计算实例 .....	27
2.6	活度标准状态的转换 .....	29
2.6.1	$a_i^R$ 与 $a_{i(x)}^H$ 的关系 .....	29
2.6.2	$a_{i(x)}^H$ 与 $a_{i(w)}^H$ 的关系 .....	30
2.6.3	$f_{i(x)}$ 与 $f_{i(w)}$ 的关系 .....	32
2.6.4	$a_i^R$ 与 $a_{i(w)}^H$ 的关系 .....	32
2.6.5	$a_{i(x)}^H$ 与 $a_{i(b)}^H$ 和 $a_{i(c)}^H$ 的关系 .....	32
2.7	溶液中组元的活度相互作用系数 .....	33
2.7.1	组元的活度相互作用系数 .....	33
2.7.2	相互作用系数间的关系 .....	36
2.7.3	应用 .....	38
2.8	同一浓度和同一活度组元相互作用系数 .....	40
2.8.1	同一浓度法组元相互作用系数 .....	40
2.8.2	同一活度法组元相互作用系数 .....	41
2.8.3	$a_i$ 恒定条件下 $x_i$ 与其他组元的关系 .....	42
2.8.4	组元相互作用系数的测定 .....	42
2.9	超额热力学性质 .....	44
2.10	由一个组元的活度求其他组元的活度 .....	46
2.10.1	二元系 .....	46
2.10.2	三元系 .....	48
2.10.3	$n(>3)$ 元系 .....	49
2.11	活度的测定 .....	50
2.11.1	蒸气压法 .....	50
2.11.2	化学平衡法 .....	51
2.11.3	分配平衡法 .....	55
2.11.4	电动势法 .....	57
2.12	正规溶液、似正规溶液模型及亚正规溶液模型 .....	58
2.12.1	正规溶液 .....	58
2.12.2	S-正规溶液和似晶格模型 .....	59
2.12.3	似正规溶液模型 .....	69
2.12.4	亚正规溶液模型 .....	71

习题与思考题 .....	72
<b>3 吉布斯自由能变化及应用 .....</b>	<b>73</b>
3.1 吉布斯自由能变化 .....	73
3.2 标准吉布斯自由能变化的计算 .....	74
3.2.1 利用物质的标准生成吉布斯自由能计算 .....	74
3.2.2 利用化学反应的 $\Delta H_m^\ominus$ 和 $\Delta S_m^\ominus$ 计算 .....	74
3.2.3 利用吉布斯-亥姆霍兹公式计算 .....	75
3.2.4 二项式法 .....	76
3.2.5 利用已知化学反应的 $\Delta G_m^\ominus$ 计算 .....	76
3.2.6 自由能函数法 .....	77
3.3 溶解自由能 .....	79
3.3.1 固体溶入液体 .....	79
3.3.2 液体溶入液体 .....	82
3.3.3 气体溶入液体 .....	84
3.3.4 气体在固体中的溶解 .....	87
3.3.5 液体在固体中的溶解 .....	90
3.3.6 固体在固体中的溶解 .....	93
3.4 溶液中的组元参加的化学反应的吉布斯自由能变化 .....	96
3.5 化学反应吉布斯自由能变化的应用 .....	98
3.5.1 确定初始反应温度和体系内的压力 .....	98
3.5.2 判断化合物的稳定性 .....	99
3.5.3 氧势图及其应用 .....	102
3.5.4 化学平衡与相平衡的关系 .....	106
3.6 同时平衡 .....	110
3.6.1 化学反应的进度 .....	110
3.6.2 多个化学反应同时共存的体系 .....	111
3.7 平衡移动原理的应用 .....	113
3.7.1 改变温度 .....	113
3.7.2 改变压力 .....	114
3.7.3 改变活度 .....	114
3.8 标准吉布斯自由能变化的实验测定 .....	115
3.8.1 化学平衡法 .....	115
3.8.2 电化学方法 .....	116
习题与思考题 .....	118
<b>4 熔渣 .....</b>	<b>119</b>
4.1 熔渣结构及相关的理论模型 .....	119
4.1.1 熔渣的离子理论和碱度表示法 .....	119

4.1.2 分子理论简介及碱度表示法 .....	123
4.2 熔渣的理论模型 .....	124
4.2.1 完全离子溶液模型 .....	124
4.2.2 正规溶液模型 .....	127
4.2.3 弗路德模型 .....	131
4.2.4 麻森模型 .....	132
4.3 熔渣的氧化能力 .....	133
4.3.1 熔渣氧化能力的表示 .....	133
4.3.2 熔渣中氧化亚铁活度的测量 .....	136
4.3.3 熔渣中氧化亚铁活度的计算 .....	137
4.4 熔渣的去硫能力 .....	138
4.4.1 硫在渣中的存在形态 .....	138
4.4.2 硫化物容量和硫酸盐容量 .....	139
4.5 熔渣的去磷能力 .....	143
4.5.1 碱性渣氧化去磷 .....	143
4.5.2 还原去磷 .....	143
4.5.3 磷酸盐容量和磷化物容量 .....	144
4.5.4 去磷平衡和光学碱度 .....	146
4.6 熔渣中组元活度的实验测量 .....	147
4.6.1 $\text{SiO}_2$ 活度 .....	147
4.6.2 $\text{CaO}$ 活度 .....	149
4.6.3 $\text{MnO}$ 活度 .....	150
4.6.4 $\text{P}_2\text{O}_5$ 活度 .....	152
4.7 气体在渣中的溶解 .....	154
4.7.1 水蒸气在渣中的溶解 .....	154
4.7.2 氮在渣中的溶解 .....	155
4.8 熔渣的物理化学性质 .....	156
4.8.1 渣的熔化温度 .....	156
4.8.2 熔渣的黏度 .....	157
4.8.3 熔渣的表面和界面性质 .....	160
4.8.4 熔渣的导电、导热和密度 .....	163
4.9 渣的相图 .....	165
4.9.1 与炼钢渣相关的二元系相图 .....	165
4.9.2 与炼钢渣相关的三元系相图 .....	167
4.9.3 与炼铁渣相关的二元系相图 .....	168
4.9.4 与炼铁渣相关的三元系相图 .....	170
习题与思考题 .....	171

5 熔铈 .....	173
5.1 熔铈的组成、结构和模型 .....	173
5.1.1 熔铈的组成 .....	173
5.1.2 熔铈的结构 .....	173
5.1.3 熔铈的模型 .....	173
5.2 熔铈的物理化学性质 .....	176
5.2.1 熔铈的密度 .....	176
5.2.2 熔铈的摩尔体积 .....	177
5.2.3 熔铈的电导率 .....	179
5.2.4 熔铈的表面张力和界面张力 .....	180
5.2.5 熔铈中硫的蒸气压 .....	182
5.3 熔铈的活度 .....	184
5.3.1 熔铈中组元活度的测量 .....	184
5.3.2 二元系 Ni-S 的活度 .....	188
5.3.3 三元系 Cu-Ni-S 的活度 .....	189
5.3.4 四元系 Cu-Ni-Fe-S 的活度 .....	191
5.3.5 熔铈中氧化铁的活度 .....	192
5.4 熔铈的化学反应 .....	194
5.4.1 冰铜和氧的反应 .....	194
5.4.2 冰镍和氧的反应 .....	196
5.4.3 $\text{FeS-Cu}_2\text{S-Ni}_3\text{S}_2$ 和氧的反应 .....	198
5.5 铈的相图 .....	200
5.5.1 铈的二元系相图 .....	200
5.5.2 铈三元系相图 .....	202
习题与思考题 .....	204
6 相图 .....	206
6.1 二元相图的基本类型 .....	206
6.1.1 概述 .....	206
6.1.2 二元相图的类型 .....	206
6.1.3 相变反应的类型 .....	209
6.2 几个典型的二元相图 .....	210
6.2.1 Fe-O 二元相图 .....	210
6.2.2 Fe-C 二元相图 .....	212
6.2.3 CaO-SiO <sub>2</sub> 二元系 .....	213
6.3 三元相图的一般原理 .....	215
6.3.1 概述 .....	215
6.3.2 浓度三角形 .....	217



6.3.3 浓度三角形中各组元浓度关系 .....	217
6.4 三元相图的基本类型 .....	219
6.4.1 三元相图的类型 .....	219
6.4.2 基本类型的三元相图分析 .....	220
6.5 实际相图及其应用 .....	232
6.5.1 复杂相图的分析方法 .....	232
6.5.2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图 .....	232
6.5.3 $\text{CaO}-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2$ 相图 .....	238
6.5.4 $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ 相图与冰铜熔炼 .....	242
6.6 由相图计算活度 .....	246
6.6.1 由二元相图计算活度 .....	246
6.6.2 由三元相图计算活度 .....	253
习题与思考题 .....	263
<b>7 相变</b> .....	264
7.1 熔化 .....	264
7.1.1 纯物质的熔化 .....	264
7.1.2 具有最低共熔点的二元系熔化过程的热力学 .....	266
7.1.3 具有最低共熔点的三元系熔化过程的热力学 .....	271
7.2 凝固 .....	277
7.2.1 纯物质的结晶 .....	277
7.2.2 具有最低共熔点的二元系凝固过程的热力学 .....	287
7.2.3 具有最低共熔点的三元系凝固过程的热力学 .....	291
7.3 固态相变 .....	296
7.3.1 固态相变的类型 .....	296
7.3.2 固态相变的热力学性质 .....	297
7.3.3 固态相变的热力学 .....	299
7.3.4 固相形核 .....	300
7.3.5 纯固态物质相变的热力学 .....	302
7.3.6 具有最低共晶点的二元系降温过程相变的热力学 .....	303
7.3.7 具有最低共晶点的三元系降温过程相变的热力学 .....	309
7.3.8 具有最低共晶点的二元系升温过程相变的热力学 .....	316
7.3.9 具有最低共晶点的三元系升温过程相变的热力学 .....	320
7.3.10 几种典型固态相变的热力学 .....	326
习题与思考题 .....	341
<b>8 冶金过程热力学分析范例</b> .....	342
8.1 燃烧反应 .....	342
8.1.1 $\text{C}-\text{O}$ 体系的热力学分析 .....	342

8.1.2 C-H-O 体系的热力学分析 .....	344
8.2 铁液中的碳-氧反应 .....	345
8.3 钢液的脱氧反应 .....	349
8.3.1 沉淀脱氧原理 .....	349
8.3.2 脱氧产物组成 .....	351
8.3.3 脱氧反应平衡的相关系图 .....	353
8.3.4 复合脱氧 .....	354
8.4 液态 Cu-S-O 体系的等温反应 .....	356
8.5 氧化锌的碳热还原 .....	360
8.6 五氧化二铌碳热还原 .....	362
8.7 二氧化硅与碳的反应 .....	365
8.8 金属硫化物的氧化焙烧 .....	368
8.9 钢液中氢的主要来源 .....	370
8.10 铁水用 CaO 或 CaC <sub>2</sub> 炉外脱硫 .....	372
8.11 铁水中钛的浓度 .....	374
8.12 几种金属的脱氧能力 .....	376
8.12.1 铈的脱氧能力 .....	376
8.12.2 锆的脱氧能力 .....	377
8.12.3 钙的脱氧能力 .....	378
8.13 不锈钢的 Ar-O 精炼 .....	379
8.14 TiO <sub>2</sub> 加碳氯化反应的平衡气相组成 .....	382
习题与思考题 .....	385
参考文献 .....	386

# 1 气 体

## 【本章学习要点】

理想气体和实际气体状态方程，逸度。

冶金过程和冶金体系常涉及气体。例如，炭的燃烧反应、冰铜的吹炼、氧化铝的电解、氧气炼钢等。本章讨论理想气体和真实气体的热力学问题。

## 1.1 理想气体

### 1.1.1 纯组元理想气体的热力学性质

对于纯组元理想气体

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp \quad (1.1)$$

在恒温条件下

$$dG_m = V_m dp \quad (1.2)$$

将理想气体状态方程

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

代入式 (1.2)，并从压力  $p^\circ$  到  $p$  积分，得

$$G_m(p) - G_m(p^\circ) = RT \ln(p/p^\circ) \quad (1.3)$$

式中， $G_m(p)$  是压力为  $p$  的理想气体的摩尔吉布斯 (Gibbs) 自由能，即此压力的化学势  $\mu$ ； $G_m(p^\circ)$  是理想气体标准压力  $p^\circ$  (1013.25 Pa) 的摩尔吉布斯自由能，可用  $\mu^*$  表示。它仅是温度  $T$  的函数。于是，式 (1.3) 也可表示为

$$\mu = \mu^* + RT \ln(p/p^\circ) \quad (1.4)$$

式 (1.3) 和式 (1.4) 就是 1 mol 理想气体在一定温度一定压力条件下的摩尔吉布斯自由能的表达式。如果要表示恒温条件下压力变化所引起  $\mu$  的变化，则可将式 (1.2) 在  $p_1$  和  $p_2$  之间做定积分，得

$$\Delta G_m = \Delta \mu = RT \ln(p_1/p_2) \quad (1.5)$$

若理想气体有  $n$  mol，则

$$\Delta G = n \Delta \mu = nRT \ln(p_1/p_2) \quad (1.6)$$

### 1.1.2 混合理想气体的热力学性质

在混合理想气体体系中，每个气体组元的行为都与该气体单独占有混合气体总体积时

的行为相同。在混合气体中，每个气体组元的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.7)$$

式中， $p_i$  为混合气体中组元  $i$  的分压； $\mu_i^*$  为分压  $p_i = p^\ominus$  时组元  $i$  的化学势，即纯气体组元  $i$  在  $p_i = p^\ominus$  时的化学势，称为标准化学势，它仅是温度  $T$  的函数。

混合气体的总吉布斯自由能为

$$G = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^n n_i \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.8)$$

式中， $n_i$  为气体组元  $i$  的物质的量。

体系的总熵为

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_{i=1}^n n_i S_{m, i} - RT \sum_{i=1}^n n_i \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.9)$$

气体组元  $i$  的偏摩尔熵为

$$\bar{S}_{m, i} = S_{m, i} - RT \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.10)$$

混合理想气体的总焓为

$$H = G + TS = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i^* + T \sum_{i=1}^n n_i S_{m, i} = \sum_{i=1}^n n_i H_{m, i} \quad (1.11)$$

可见，体系的总焓与组元的分压无关。将式 (1.11) 与集合公式

$$H = \sum_{i=1}^n n_i \bar{H}_{m, i}$$

相比较，得

$$\bar{H}_{m, i} = H_{m, i} \quad (1.12)$$

可见，理想气体组元  $i$  的偏摩尔焓就等于标准焓，与组元  $i$  的分压无关。

由式 (1.8)、式 (1.9)、式 (1.12) 得  $n$  种纯气体混合的  $\Delta G_{\text{混合}}$ 、 $\Delta S_{\text{混合}}$ 、 $\Delta H_{\text{混合}}$  分别为

$$\Delta G_{\text{混合}} = RT \sum_{i=1}^n n_i \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.13)$$

$$\Delta S_{\text{混合}} = -R \sum_{i=1}^n n_i \ln(p_i/p^\ominus) \quad (1.14)$$

$$\Delta H_{\text{混合}} = 0 \quad (1.15)$$

## 1.2 真实气体

### 1.2.1 真实气体的化学势

#### 1.2.1.1 状态方程

真实气体只有当压力趋近于零时才服从理想气体的状态方程

$$pV = nRT$$

在通常压力下，描写真实气体的压力、温度和摩尔体积之间的关系有范德华 (Van

der Waals) 方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.16)$$

式中,  $a$ 、 $b$  为常数;  $V_m$  表示摩尔体积。

还有昂斯 (Onnes) 方程

$$\frac{p}{p^\ominus} V_m = RT [1 + B(p/p^\ominus) + C(p/p^\ominus)^2 + D(p/p^\ominus)^3 + \dots] \quad (1.17)$$

式中,  $B$ 、 $C$ 、 $D$ ... 为经验常数, 也称第二、第三、第四... 维利系数。方程 (1.16)、方程 (1.17) 都是近似公式, 式 (1.17) 更为精确。

### 1.2.1.2 真实气体的化学势和逸度

将式 (1.17) 代入式 (1.2) 后做积分, 得

$$\mu = \mu^\ominus + RT [\ln(p/p^\ominus) + B(p/p^\ominus) + \frac{1}{2}C(p/p^\ominus)^2 + \frac{1}{3}D(p/p^\ominus)^3 + \dots] \quad (1.18)$$

与理想气体化学势表达式 (1.3) 比较, 式 (1.18) 又长又复杂, 很不方便。为了保持式 (1.3) 的简便形式, 又适用于真实气体, 路易斯 (Lewis) 提出以逸度  $f$  代替压力, 这样纯组分真实气体的化学势表达式可以写做

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(f/f^\ominus) \quad (1.19)$$

式中,  $\mu^\ominus$  为  $f = 1$  时的化学势, 它仅是温度  $T$  的函数。不同逸度化学势差为

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln(f_2/f_1) \quad (1.20)$$

逸度  $f$  与真实气体压力  $p$  之比称为逸度系数, 用  $r$  表示

$$r = \frac{f}{p} \quad (1.21)$$

其数值不仅与气体特性有关, 还与气体所处的温度和压力有关。在温度一定时, 若压力较小, 逸度系数  $r < 1$ ; 若压力很大, 逸度系数  $r > 1$ ; 当压力趋于零时, 真实气体的行为就接近于理想气体, 逸度的数值就趋近于压力的数值, 即

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (1.22)$$

可以用  $1 - r$  衡量气体的不理想程度。

若知道真实气体的化学势, 必须知道在压力  $p$  时气体的逸度  $f$  值。下面介绍几种计算逸度的方法。

## 1.2.2 纯气体逸度的计算方法

### 1.2.2.1 解析法

在恒温条件下, 微分式 (1.19) 得

$$d\mu = RT d \ln(f/p^\ominus) \quad (1.23)$$

将上式与式 (1.2) 比较, 得

$$d \ln \frac{f}{p^\ominus} = \frac{V_m}{RT} dp \quad (1.24)$$

式 (1.24) 就是解析法计算逸度的基本公式。将真实气体的状态方程代入式 (1.24) 中, 积分就可得到逸度与压力的关系, 进而计算出不同压力的逸度。

例 1.1  $0^{\circ}\text{C}$  时  $\text{N}_2$  的状态方程为

$$\frac{p}{p^{\ominus}} V_m = RT - 22.405 \times \left[ 0.46144 \times 10^{-3} \times \frac{p}{p^{\ominus}} + 3.1225 \times 10^{-6} \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^2 \right]$$

求压力为标准压力  $p^{\ominus}$  的 50、100、150、200、300、400、500 倍时气体的逸度。

解: 将  $\text{N}_2$  的状态方程代入式

$$d \ln \frac{f}{p^{\ominus}} = \frac{V_m}{RT} dp$$

中积分, 得

$$\ln \frac{f}{p^{\ominus}} = \ln \frac{p}{p^{\ominus}} - \frac{1}{T} \left[ 1.2608 \times 10^{-1} \times \frac{p}{p^{\ominus}} - 4.2658 \times 10^4 \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^2 \right]$$

计算结果为

$p/p^{\ominus}$	50	100	150	200	300	400	500
$f/p^{\ominus}$	49.05	96.99	144.91	194.12	300.63	426.00	586.59

### 1.2.2.2 图解法

在某一温度测试了某种气体的  $p$ 、 $V$  数据, 则可以利用这些数据求出气体的逸度。以  $\alpha$  表示理想气体与真实气体的体积之差

$$\alpha = V_{m, \text{理}} - V_{m, \text{实}} = \frac{RT}{p} - V_{m, \text{实}} \quad (1.25)$$

即

$$V_{m, \text{实}} = \frac{RT}{p} - \alpha$$

代入式 (1.24) 并积分, 得

$$\ln \frac{f}{p^{\ominus}} = \ln \frac{p}{p^{\ominus}} - \frac{1}{RT} \int_{p=0}^p \alpha dp \quad (1.26)$$

式中第二项可以用图解积分法求出, 然后利用式 (1.26) 计算  $f$  值。

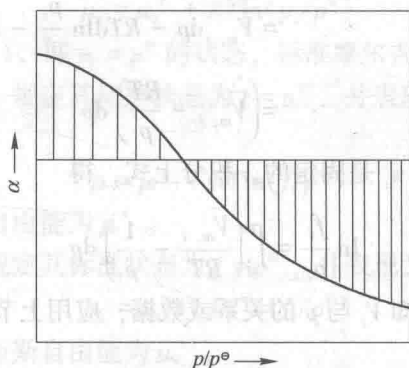
例 1.2  $0^{\circ}\text{C}$  时, 测得  $\text{N}_2$  的压力  $p$  及摩尔体积  $V_m$  的数据如下, 计算不同压力的逸度。

$p/p^{\ominus}$	50	100	200	400	800	1000
$V_m \times 10^3 / \text{m}^3$	0.4408	0.2204	0.1160	0.07027	0.05025	0.04621

解: 按式 (1.25) 计算  $\alpha$  值, 再以  $\alpha$  对  $p$  作图, 得曲线如图 1.1 所示。用图解法求曲线与过原点的横轴间的面积。计算时需注意, 在轴线上方的面积取正号, 下方的面积取负号。因此, 总面积不是算术和而是代数和。计算结果为

$p/p^{\ominus}$	50	100	200	400	800	1000
$f/p^{\ominus}$	49.11	97.10	194.48	422.08	1109.7	1796.4

计算逸度还可用近似计算法和对比状态法等, 但都没有解析法和图解法精确。

图 1.1 0°C 时 N<sub>2</sub> 的  $\alpha$  和  $p$  的关系曲线

## 1.3 真实混合气体

### 1.3.1 真实混合气体中组元的化学势

真实混合气体中各组元的化学势与混合理想气体中各组元的化学势的表示式在形式上是一样的, 只是以逸度代替分压, 即

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(f_i/p^\ominus) \quad (1.27)$$

和

$$f_i = r_i p_i \quad (1.28)$$

式中,  $f_i$  是组元  $i$  的逸度;  $r_i$  是组元  $i$  的逸度系数;  $p_i$  是组元  $i$  的分压。还有

$$p \rightarrow 0, \quad \frac{f_i}{p_i} \rightarrow 1 \quad (1.29)$$

注意这里的条件是总压  $p \rightarrow 0$ , 而不是分压  $p_i \rightarrow 0$ 。这是因为  $\mu_i$  和  $f_i$  与体系中其他组元有关。

在恒温恒组成时, 由式 (1.27) 得

$$d\mu_i = RT \ln(f_i/p^\ominus) \quad (1.30)$$

由式

$$d\mu_i = -\bar{S}_{m,i} dT + \bar{V}_{m,i} dp + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j$$

得

$$d\mu_i = \bar{V}_{m,i} dp \quad (1.31)$$

所以

$$RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} = \bar{V}_{m,i} dp$$

左右两边减去  $RT \ln(p_i/p^\ominus)$ , 得

$$RT \ln \frac{f_i}{p_i} = \bar{V}_{m,i} dp - RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

$$\begin{aligned}
 &= \bar{V}_{m,i} dp - RT d \ln \frac{p_i}{p^\ominus} - RT d \ln x_i \\
 &= \left( \bar{V}_{m,i} - \frac{RT}{p} \right) dp
 \end{aligned}$$

后一步利用了恒组成的条件,  $x_i$  是固定的。积分上式, 得

$$\ln \frac{f_i}{p_i} = \int_0^p \left( \frac{\bar{V}_{m,i}}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (1.32)$$

欲利用式 (1.32) 求  $f_i$ , 需知  $V_i$  与  $p$  的关系或数据, 应用上节的方法计算。

### 1.3.2 路易斯-兰德尔规则

对于理想气体

$$\begin{aligned}
 \mu_i &= \mu_i^* + RT \ln(p_i/p^\ominus) \\
 &= \mu_i^* + RT \ln p + RT \ln x_i \\
 &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i
 \end{aligned} \quad (1.33)$$

而有些真实混合气体的化学势可表示为

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i \quad (1.34)$$

$\mu_i$  也是  $T$ 、 $p$  的函数, 但

$$\mu_i^*(T, p) \neq \mu_i^\ominus(T, p)$$

式 (1.34) 表明: 在一定的温度和总压力下组元  $i$  的化学势只是由它自己的摩尔分数所决定, 与其他组元的摩尔分数无关。式 (1.27) 减去式 (1.34) 得

$$RT \ln \left( \frac{f_i/p^\ominus}{x_i} \right) = \mu_i^\ominus(T, p) - \mu_i^*(T, p)$$

等式右边与组成无关, 所以  $\frac{f_i/p^\ominus}{x_i}$  也不受组成影响, 在  $x_i = 1$  即纯组元  $i$  时此比值仍不变。

令  $f_i^\ominus$  代表在温度  $T$ , 压力等于混合气体总压力时纯组元  $i$  的逸度, 则

$$f_i = f_i^\ominus x_i \quad (1.35)$$

此即路易斯-兰德尔 (Lewis-Randall) 规则。虽然此规则只适用于符合式 (1.34) 的气体, 但对于一般气体均可用式 (1.35) 做近似计算。

注意式 (1.35) 与道尔顿 (Dalton) 的分压公式

$$p_i = p x_i$$

不同。道尔顿公式中的  $p$  是体系的总压, 而式 (1.35) 中的  $f_i^\ominus$  不是混合气体的总逸度, 而是纯组元  $i$  的压力等于体系总压力时的逸度。

### 1.3.3 标准状态

对于纯组元理想气体, 由式

$$\mu = \mu^* + RT \ln(p/p^\ominus)$$

可知, 标准状态为  $p/p^\ominus = 1$ , 即  $p = p^\ominus$  的状态, 标准摩尔吉布斯自由能为  $\mu^*$ 。

对于混合理想气体, 由式



$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(p_i/p^\ominus)$$

可知, 标准状态为  $p_i/p^\ominus = 1$ , 即  $p_i = p^\ominus$  的状态, 标准摩尔吉布斯自由能为  $\mu_i^*$ 。

对于纯组元真实气体, 规定其标准状态为  $f = p^\ominus$ , 并表现为理想气体性质的状态。

由式

$$\mu = \mu^* + RT \ln(f/p^\ominus)$$

可知, 在标准状态吉布斯自由能为  $\mu^*$ 。

对于混合真实气体, 规定其标准状态为  $f = p^\ominus$ , 并表现为理想气体性质的状态。由式

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(f_i/p^\ominus)$$

可知, 在标准状态摩尔吉布斯自由能为  $\mu_i^*$ 。

由上可见, 不管是纯物质, 还是混合物, 气体的标准状态均为在标准压力下表现为理想气体性质的状态。对于理想气体是真实状态, 对于真实气体则为假想状态。

冶金体系通常处于高温、常压状态, 冶金体系中的气体可以看做理想气体。因此, 冶金体系可以以一个标准压力的真实气体为标准状态。对于纯气体, 有

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$

在标准状态,  $p/p^\ominus = 1$ , 标准摩尔吉布斯自由能为  $\mu^\ominus$ 。

对于混合气体, 有

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(p_i/p^\ominus)$$

在标准状态,  $p_i/p^\ominus = 1$ , 标准摩尔吉布斯自由能为  $\mu_i^\ominus$ 。

### 习题与思考题

- 1.1 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$ , 其中  $\alpha$  为常数, 求该气体的逸度表达式及吉布斯自由能表达式。
- 1.2 某气体的状态方程为  $pV_m = RT + B/V_m$ , 其中  $B$  为常数, 试导出该气体的逸度表达式及吉布斯自由能表达式。