

高等学校规划教材

GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

钢铁冶金原理 习题解答

黄希祜 编



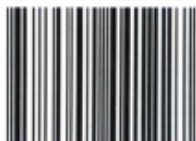
冶金工业出版社

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



GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

ISBN 978-7-5024-4122-7



9 787502 441227 >

定价 30.00 元

销售分类建议：冶金工程

高等学校规划教材

钢铁冶金原理习题解答

黄希祜 编

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2007

内 容 提 要

本书系普通高等教育“九五”国家级重点教材《钢铁冶金原理》(第3版)的配套用书,内容与教材对应分为8章,涉及钢铁冶金的物理化学原理及主要反应的热力学、动力学计算。每章又分为三个部分:一是教材所附习题及解答,二是增补习题及解答,三是思考题及解答。本书是作者多年教学成果的结晶,有助于学生巩固书本知识,培养科学的思维方法,进一步提高分析问题和解决问题的能力。

本书可作为冶金工程专业的教学或考研用书,亦可供冶金与材料工程领域的科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

钢铁冶金原理习题解答/黄希祜编. —北京:冶金工业出版社, 2007. 2

高等学校规划教材

ISBN 978-7-5024-4122-7

I. 钢… II. 黄… III. ①炼钢—高等学校—解题
②炼铁—高等学校—解题 IV. TF4-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第162225号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 宋良 李枝梅 美术编辑 李心

责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 牛晓波

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

2007年2月第1版,2007年2月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 15.25印张; 409千字; 237页; 1-3000册

30.00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

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

本书系普通高等教育“九五”国家级重点教材《钢铁冶金原理》（第3版）（以下简称“教材”）的配套用书。内容除包括了教材所附原书的习题及其解答，还增补了部分习题和思考题及其解答。

钢铁冶金原理是冶金流程工程学的基础科学部分，又是冶金工程专业的一门技术基础课。和做实验一样，做一定份量的习题是学好本课程不可缺少的一个重要实践性环节，通过演算和思考，不仅能考察对所学的基本理论、概念及公式的理解和运用程度，巩固书本知识，还能培养科学的思维方法，进一步提高分析问题和解决问题的能力。本书不少内容选自与冶金工程技术有关的问题，这不仅有利于帮助学生树立理论联系实际的学风，对冶金工程技术人员提高理论水平，应用基础理论改进工艺，提高产品质量，扩大品种，增加产量，以及探索新流程，亦有所裨益。

书中习题的内容主要涉及三个方面：

(1) 冶金热力学的计算中，等温方程式的应用是重点。由它确定反应可能进行的方向及最大限度（最大产量），得出控制反应过程的基本参数（温度、组分的分压、浓度）。所需要的基本热力学数据为：化合物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ ，组分在铁液中的标准溶解吉布斯自由能 Δ_G^\ominus ，组分的活度，包括铁液内元素的相互作用系数 e_B^k 及多元渣系活度的有关数据的计算。

(2) 冶金过程动力学的计算在于确定各基元步骤及多相串联反应过程速率的微分式及积分式，通过实验数据的计算，能确定反应过程的限制环节，并进而计算它们的速率及反应物达到一定的转化率或平衡浓度所需的时间。动力学的计算参数是界面化学反应的速率常数 k ，扩散系数 D ，传质系数 β ，流体的黏度 η 或 ν 等。这些参数中有些是在实验数据的基础上经数学处理，可得出与温度或温度及组成的函数式。此外，动力学的计算中亦涉及熔炼物料的溶解速度及时间，反应产物排出的速度等。

(3) 利用化学反应的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、组分的活度、组分的分压或体系的总压、温度等参数，可计算化合物的分解温度及分解压，绘制热力学参数状态图，计算

金属氧化物还原反应的开始温度，钢液中元素氧化的选择性温度，金属液与熔渣间的分配常数及金属液内元素的平衡浓度，钢液真空处理的真空度及真空下杂质元素的脱除量，吹氩精炼的氩气耗量，脱氧剂、合成渣及夹杂物变性剂的加入量等。

本书增补的习题是原书例题及习题所缺少类型的补充。

本书增写的复习思考题，针对易混淆的概念，力求通过分析、比较予以澄清，获得正确的认识；对一些难以理解，讲述过程又冗长的理论，力求采用言简意赅、突出重点的方式加以概括与归纳，使读者能由此得出明晰的整体概念。

建议读者在做习题之前，仔细弄清题意、所给条件及要求计算的结果；对题中涉及的基本概念及应用的计算公式要正确理解，然后考虑解题的思路，拟定解题步骤后，再进行计算。计算时，要特别注意单位的采用及换算，要衡量计算结果是否合理，再核对答案和检查计算方法是否恰当。最后，还应小结一下解题的收获。

《钢铁冶金原理》（第3版）教材的习题及附录中的习题答案少数有误，请以本书的习题及答案为准。

东北大学车荫昌教授对书中的复习思考题解答部分的修改及审定给予协助和支持，并提供部分题目和解答，在此表示衷心的感谢！

编者从事冶金教育工作已60年，亲历了我国冶金工业发展壮大的过程。尽管目前我国钢年产量超过4亿吨，稳居世界首位，但品种明显偏少，质量仍然偏低。希望本书能对献身于我国冶金事业的科教及技术工作者在“变钢铁大国为钢铁强国”的努力中有所襄助。

编者水平有限，年事已高，书中不当之处，敬请读者批评指正。

黄希祐

2007年1月

目 录

1 冶金热力学基础	1
1.1 教材习题及解答	1
1.2 增补习题及解答	18
1.3 复习思考题及解答	27
2 冶金动力学基础	39
2.1 教材习题及解答	39
2.2 增补习题及解答	48
2.3 复习思考题及解答	54
3 金属熔体	65
3.1 教材习题及解答	65
3.2 增补习题及解答	75
3.3 复习思考题及解答	78
4 冶金炉渣	83
4.1 教材习题及解答	83
4.2 增补习题及解答	102
4.3 复习思考题及解答	104
5 化合物的形成-分解及碳、氢的燃烧反应	118
5.1 教材习题及解答	118
5.2 增补习题及解答	131
5.3 复习思考题及解答	132
6 金属氧化物的还原熔炼反应	145
6.1 教材习题及解答	145
6.2 增补习题及解答	161
6.3 复习思考题及解答	165
7 氧化熔炼反应	171
7.1 教材习题及解答	171
7.2 增补习题及解答	193

7.3 复习思考题及解答	197
8 钢液的二次精炼反应	207
8.1 教材习题及解答	207
8.2 增补习题及解答	214
8.3 复习思考题及解答	217
附 录	224
附录1 本书所用符号说明	224
附录2 常用物理化学常数	225
附录3 物理量的单位及两种单位制的转换关系	225
附录4 浓度单位的换算公式	226
附录5 活度标准态的转换关系式	226
附录6 铁液中元素溶解形成 $w[\text{B}] = 1\%$ 溶液的标准溶解吉布斯自由能	227
附录7 铁溶液内元素的相互作用系数 e_{B}^{K} (1873K)	228
附录8 本书习题所用化合物的标准生成吉布斯自由能	229
附录9 钢铁是怎样炼成的	231
参考文献	237

1 冶金热力学基础

1.1 教材习题及解答

1-1-1 试计算 MgO 在 298 ~ 1388K 温度范围内的标准生成吉布斯自由能的温度式。MgO 的生成反应为 $\text{Mg}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}(\text{s})$ ，镁的熔点 $T_{\text{m}} = 947\text{K}$ ；熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Mg}, \text{s}, 947\text{K}) = 8950 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) = -601.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_{\text{f}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) = -107.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； $\Delta C_{p,m}(\text{MgO}, \text{s}) = 5.31 - 5.06 \times 10^{-3}T - 4.925 \times 10^5 T^{-2}$ （温度范围 298 ~ 947K）； $\Delta C_{p,m}(\text{MgO}, \text{s}) = 10.33 - 10.25 \times 10^{-3}T + 0.431 \times 10^5 T^{-2}$ （熔化过程比热容的变化，即 $C_{p,m(l)} - C_{p,m(s)}$ ， $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）。

解 由于 Mg (s) 在 947K 熔化，相变前后 Mg 有不同的 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 关系式，因此应利用教材式 (1-17) 进行计算：

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = [\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) \pm \sum_{j=1}^n \Delta_{\text{in}}H_{\text{m}}^{\ominus} - T(\Delta_{\text{f}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) \pm \sum_{j=1}^n \Delta_{\text{in}}S_{\text{m}}^{\ominus})] - T(\sum_{i=1}^{-2} \Delta a_i M_i + \sum_{i=1}^{-2} \sum_{j=1}^n \Delta b_{ij} \Delta M_{ij})$$

式中 $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$, $M_1 = \frac{1}{2T}(T - 298)^2 \times 10^{-3}$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)^2 \times 10^5$$

各温度的 M 及 ΔM 如下：

	M_0	M_1	M_{-2}
947K	0.4709	0.2224	0.2644
1388K	0.7532	0.4280	0.3472
$\Delta M = M(1388) - M(947)$	0.2823	0.2056	0.0828

$$298 \sim 947\text{K} \quad \Delta C_{p,m} = 5.31 - 5.06 \times 10^{-3}T - 4.925 \times 10^5 T^{-2}$$

$$947 \sim 1388\text{K} \quad \Delta C_{p,m} = 10.33 - 10.25 \times 10^{-3}T + 0.431 \times 10^5 T^{-2}$$

各温度的 $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ ：

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) &= \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) - T\Delta_{\text{f}}S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{s}, 298\text{K}) \\ &= -601200 - 298 \times (-107.3) = -569225 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{l}, 947\text{K}) &= -601200 - 947 \times (-107.3) - 947 \times (5.31 \times 0.4709 - \\ &\quad 5.06 \times 0.2224 - 4.925 \times 0.2644) \end{aligned}$$

$$= -499587 - 947 \times 0.0730 = -499656 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MgO}, \text{l}, 1388\text{K}) = \left[-601200 - 8950 - 1388 \times \left(107.3 - \frac{8950}{947} \right) \right] -$$

$$1388 \times (0.0730 + 10.33 \times 0.2823 - 10.25 \times 0.2056 + 0.431 \times 0.0828) \\ = -448100 - 1388 \times 0.3589 = -448600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

各温度的 $\Delta_f G_m^\ominus$ (MgO, T) 如下:

298K	-569225
947K	-499656
1388K	-448600

利用回归分析法处理上列数据, 可得出 $\Delta_f G_m^\ominus$ (MgO, T) 的二项式: $\Delta_f G_m^\ominus = A + BT$ 。计算的数值如表 1-1 所示。

表 1-1 回归分析法计算值

$-y_i$	$y_i - \bar{y}$	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
569225	-63398	298	-579.7	336052	4019306400	36751820.6
499656	6171	947	69.3	4802.5	38081241	427650.3
448600	57227	1388	510.3	260406	3274929529	29202938.1
$\Sigma y_i = 1517481$ $\bar{y} = -505827$		$\Sigma x_i = 2633$ $\bar{x} = 877.7$		$\Sigma(x_i - \bar{x}) =$ 601260.5	$\Sigma(y_i - \bar{y}) =$ 7332317170	$\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) =$ 66382409

$$B = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} = \frac{66382409}{601260.5} = 110.41$$

$$A = \bar{y} - B\bar{x} = -505827 - 110.41 \times 877.7 = -602734$$

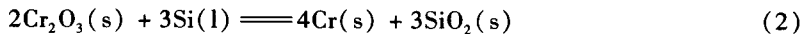
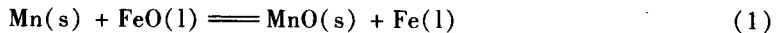
$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{MgO}, T) = -602734 + 110.41T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{相关系数 } r = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x_i - \bar{x})^2 \Sigma(y_i - \bar{y})^2}} = \frac{66382409}{\sqrt{601260.5^2 \times 7332317170^2}} = 1$$

上面是利用数理统计中的二元回归分析法化多项式为二项式。现多采用微机处理、计算 $\Delta_f G_m^\ominus$ 与 T 的多项式, 并进一步求出其二项式, 就更简易了。本题的微机处理结果为

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{MgO}, T) = -604401 + 110T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1-1-2 利用化合物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ (B, T) 计算下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及反应的平衡常数的温度式。



解 由本书附录 8 查得上列各反应中化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ (B, T), 利用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Sigma \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$ (B, T) 进行计算。

反应 (1) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $\lg K^\ominus = f(1/T)$:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}, \text{s}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{FeO}, \text{l}) \\ = (-385360 + 73.75T) - (-256060 + 53.68T) \\ = -129300 + 20.07T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / 19.147T = \frac{129300}{19.147T} - \frac{20.07}{19.147} = \frac{6753}{T} - 1.04$$

反应 (2) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $\lg K^\ominus = f(1/T)$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{SiO}_2, \text{s}) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= 3 \times (-946350 + 197.64T) - 2 \times (-1110140 + 247.32T) \\ &= -618770 + 98.28T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \lg K^\ominus &= \frac{618770}{19.147T} - \frac{98.28}{19.147} = \frac{32317}{T} - 5.13\end{aligned}$$

1-1-3 在不同温度下测得反应: $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO} = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2$ 的平衡常数值如表 1-2。试用作图法及回归法求上述反应的平衡常数及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的温度关系式。

表 1-2 反应的平衡常数测定值

温度/°C	600	700	800	900	1000	1100
K^\ominus	0.818	0.667	0.515	0.429	0.351	0.333

解 平衡常数与温度的关系式为 $\lg K^\ominus = A/T + B$ 。以测定的各温度的平衡常数的对数对温度的倒数作图, 图形为一直线。由直线的点斜式方程, 可得出上式中的常数 A 及 B 。计算的 $\lg K^\ominus$ 和 $1/T$ 如表 1-3 所示。

表 1-3 反应的 $\lg K^\ominus$ 及 $1/T$ 值

温度/K	873	973	1073	1173	1273	1373
$(1/T) \times 10^4$	11.45	10.28	9.32	8.53	7.86	7.28
$\lg K^\ominus$	-0.087	-0.176	-0.288	-0.368	-0.455	-0.478

以上表的 $\lg K^\ominus - 1/T$ 作图, 如图 1-1 所示, 由直线的斜率及直线上任一点的坐标, 构成点斜式方程, 可得出:

$$\lg K^\ominus = \frac{1000}{T} - 1.22$$

反应的

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -19.147T \left(\frac{1000}{T} - 1.22 \right)$$

$$= -19147 + 23.36T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又由回归分析法得出相应的下列关系式:

$$\lg K^\ominus = \frac{993}{T} - 1.21 \quad (r = 0.96)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -19013 + 23.17T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

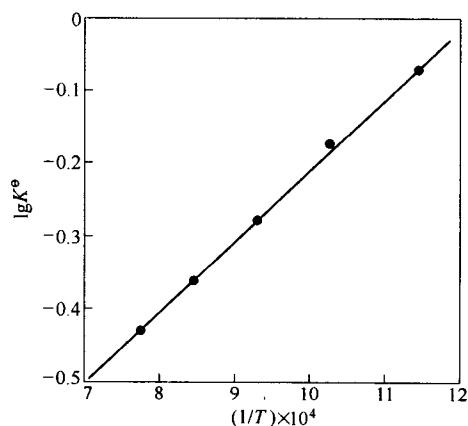
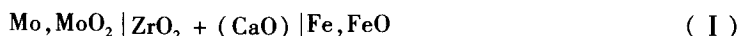


图 1-1 $\lg K^\ominus - 1/T$ 图

1-1-4 在 1073K 下, 用下列固体电解质电池



测得的电动势分别为 173mV 和 284mV。试计算下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$:

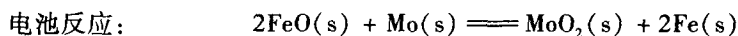
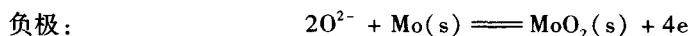


解 可由上两固体电解质电池测得的电动势分别计算出 $\text{FeO}(\text{s})$ 及 $\text{NiO}(\text{s})$ 的标准生成吉布

斯自由能的差值得出

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(\text{NiO}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{FeO})$$

第 (I) 个电池的反应及 $\Delta_r G_m^\ominus$ (I):

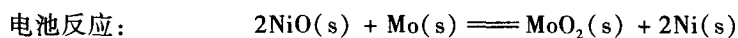
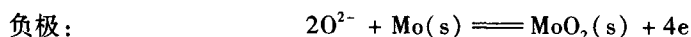


$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{I}) = \Delta_r G^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s}) - 2\Delta_r G_m^\ominus(\text{FeO}, \text{s})$$

而 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{I}) = -4\text{EF} = -4 \times 0.173 \times 96500 = -66770 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

故 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{FeO}, \text{s}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s})/2 + 33385$

第 (II) 个电池的反应及 $\Delta_r G_m^\ominus$ (II):



$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{II}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s}) - 2\Delta_r G_m^\ominus(\text{NiO}, \text{s})$$

而 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{II}) = -4\text{EF} = -4 \times 0.284 \times 96500 = -109624 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

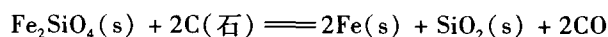
故 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{NiO}, \text{s}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s})/2 + 54812$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(\text{NiO}, \text{s}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{FeO}, \text{s}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s})/2 + 54812 -$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{MoO}_2, \text{s})/2 - 33385 = 21427 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

或 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiO}(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}), \Delta_r G_m^\ominus(1073\text{K}) = 21427 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

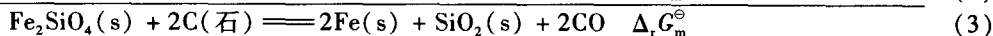
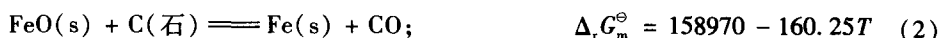
1-1-5 用线性组合法求下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$:



已知: $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{石}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}; \Delta_r G_m^\ominus = 158970 - 160.25T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$2\text{FeO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{s}); \Delta_r G_m^\ominus = -36200 + 21.09T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解 反应的组合关系为



$$\Delta_r G_m^\ominus = \pm m_1 \Delta_r G_m^\ominus(1) \pm m_2 \Delta_r G_m^\ominus(2)$$

比较反应 (3) 和 (1), 取 SiO_2 或 Fe_2SiO_4 为同类物, 它们的化学计量数之比为 1, 且居于两反应的异侧, 故 $m_1 = -1$ 。又比较反应 (3) 和 (2), 取 C 或 CO 为同类物, 它们的化学计量数之比为 2, 且居此两反应的同侧, 故 $m_2 = +2$ 。从而有

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -\Delta_r G_m^\ominus(1) + 2\Delta_r G_m^\ominus(2) = 354140 - 314.59T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而 $K_3^\ominus = (K_2^\ominus)^2 \cdot (K_1^\ominus)^{-1}$

注意: 在作线性组合时, 各反应中相同物质只有状态相同 (分压或浓度), 才可互相消去。

1-1-6 在 1800K 测得 Fe-Ni 系内, Ni 以纯液态为标准态的活度系数如表 1-4 所示。试求 Ni 在稀溶液中的 γ^0 及质量 1% 溶液标准态的活度。

表 1-4 Fe-Ni 系内 Ni 的活度系数

x (Ni)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
γ_{Ni}	0.668	0.677	0.690	0.710	0.750

解 (1) 由题给数据, 作 x (Ni) - γ_{Ni} 图, 可得稀溶液内 Ni 以纯物质为标准态的活度系数: γ_{Ni}^0 , 即

$$\gamma_{Ni}^0 = \lim_{x[Ni] \rightarrow 0} |\gamma_{Ni}| = 0.65$$

(2) 由本书附录 5 公式, 将纯物质标准态的活度转换为以质量 1% 溶液为标准态的活度:

$$\begin{aligned} a_{Ni(\%)} &= a_{Ni(R)} / \left(\frac{M_{Fe}}{100M_{Ni}} \gamma_{Ni}^0 \right) \\ &= a_{Ni(R)} / \frac{55.85 \times 0.65}{100 \times 58.71} = 161.72 a_{Ni(R)} \end{aligned}$$

$$f_{Ni} = \frac{161.72 a_{Ni(R)}}{w[Ni]_{\%}}$$

$$\begin{aligned} \text{而 } w[Ni]_{\%} &= \frac{100}{\frac{M_{Fe}}{M_{Ni}} \times \frac{1}{x[Ni]} + \left(1 - \frac{M_{Fe}}{M_{Ni}}\right)} \\ &= \frac{100}{\frac{55.85}{58.71} \times \frac{1}{x[Ni]} + \left(1 - \frac{55.85}{58.71}\right)} = \frac{100}{\frac{0.951}{x[Ni]} + 0.049} \% \end{aligned}$$

对于 $w[Ni] = 0.1\%$, 计算值如下:

$$a_{Ni(\%)} = 161.72 a_{Ni(R)} = 161.72 \times 0.1 \times 0.668 = 10.803$$

$$w[Ni] = 100 / \left(\frac{0.951}{0.1} + 0.049 \right) = 10.46\%$$

$$f_{Ni} = \frac{a_{Ni(\%)}}{w[Ni]_{\%}} = 1.03$$

Ni 的其余浓度的相应计算见表 1-5。

表 1-5 Fe-Ni 系, Ni 的 $a_{Ni(R)}$, $a_{Ni(\%)}$, $f_{Ni(\%)}$

x [Ni]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\gamma_{Ni(R)}$	0.668	0.677	0.690	0.710	0.750
$a_{Ni(R)}$	0.0668	0.135	0.207	0.284	0.375
$a_{Ni(\%)}$	10.403	21.896	33.48	45.93	60.65
w [Ni] _%	10.46	20.82	31.07	41.21	51.26
$f_{Ni(\%)}$	1.03	1.05	1.08	1.11	1.18

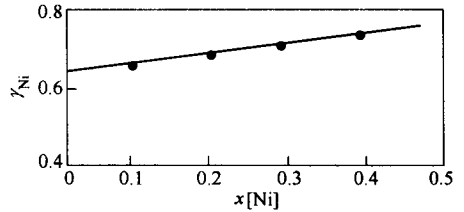


图 1-2 x [Ni] - γ_{Ni} 图

1-1-7 在一定质量的硅试样内和 300g 铁液混合, 用量热计测得加入的硅量为 0.540g 时, 混合热为 $809\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; 试样温度为 298K, 熔体温度 1873K; 硅在 1873K 时的 $H_{\text{Si}} = 91.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求硅的偏摩尔焓 H_{Si}^{\ominus} 和 $\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus}$ 。

解 在恒温、恒压下, 溶液中加入无限小量的组分 B, 而其他各组分的物质的量 n_{B} 不发生变化时, 则溶液焓的变化称为偏摩尔焓 $\partial H_{\text{B}}^{\ominus}$,

$$\partial H_{\text{B}}^{\ominus} = \left(\frac{\partial H^{\ominus}}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{K}} (\text{K} \neq \text{B})}$$

相对偏摩尔焓 $\Delta H_{\text{B}}^{\ominus}$ 则是溶液的偏摩尔焓与组分 B 的纯物质的摩尔焓 H_{B}^* 之差值:

$$\Delta H_{\text{B}}^{\ominus} = H_{\text{B}}^{\ominus} - H_{\text{B}}^*$$

相对偏摩尔焓 $\Delta H_{\text{B}}^{\ominus}$ 又称为组分 B 的溶解热, 而溶液的相对总摩尔焓即是溶液的生成热。

在量热计中, 加入的硅试样和 300g 铁混合时, 测得的热效应为 809J, 是硅由 298K 加热到 1873K 的焓变化及形成的溶液的生成热之和。由于试样的加入量 (0.540g) 远比铁溶剂的量 (300g) 小得多, 可视为加入的硅的量是无限小的, 而测出的混合热近似等于硅的偏摩尔焓, 即

$$H_{\text{Si}}^{\ominus} = - \frac{QM_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}}} = - \frac{809 \times 28}{0.540} = -41948 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus} = H_{\text{Si}}^{\ominus} - H_{\text{Si}}^* = -41948 - 91100 = -133048 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1-1-8 Fe-Si 液中, $\gamma_{\text{Si}}^0 (1600^{\circ}\text{C}) = 0.0013$, $\gamma_{\text{Si}}^0 (1420^{\circ}\text{C}) = 0.00047$ 。试求 1600°C 时硅溶于铁液中形成稀溶液的相对偏摩尔焓 $\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus}$ 。

解 利用教材式 (1-49), 可得

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Si}}^0(T_2)}{\gamma_{\text{Si}}^0(T_1)} = \frac{\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{故 } \Delta H_{\text{Si}}^{\ominus} = R \ln \frac{\gamma_{\text{Si}}^0(T_2)}{\gamma_{\text{Si}}^0(T_1)} \left/ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right. = 19.147 \lg \frac{0.0013}{0.00047} \left/ \left(\frac{1}{1873} - \frac{1}{1673} \right) \right. = -149207 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

另外, 还可用教材式 (1-46) 求 $\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus}$

$$\Delta H_{\text{Si}}^{\ominus} = -RT_{(\bar{T})}^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Si}}^0}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{而 } \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Si}}^0}{\partial T} \right)_{\text{平均}} = \frac{\Delta \ln \gamma_{\text{Si}}^0}{\Delta T} = \frac{\ln 0.0013 - \ln 0.00047}{1873 - 1693} = 0.00246$$

$$T_{(\bar{T})} = \frac{1873 + 1693}{2} = 1783$$

$$\text{所以 } \Delta H_{\text{Si}}^{\ominus} = -19.147 \times (1783)^2 \times 0.00246 = -149740 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1-1-9 在 1873K 时, Fe-Ni 系内 $x[\text{Ni}] = 0.6$, $\gamma_{\text{Ni}} = 0.82$; $x[\text{Fe}] = 0.4$, $\gamma_{\text{Fe}} = 0.88$, 而 $\Delta H_{\text{Ni}}^{\ominus} = -4704\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{Fe}}^{\ominus} = -4462\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求溶液的超额热力学函数。

$$\text{解 } G_{\text{m}}^{\text{ex}} = \Delta G_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta G_{\text{m(R)}}^{\ominus} = RT(x_{\text{Fe}} \ln a_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}} \ln a_{\text{Ni}} - x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}} \ln x_{\text{Ni}})$$

$$= 19.147 \times 1873 \times [0.4 \lg(0.4 \times 0.88) + 0.6 \lg(0.6 \times 0.82) - 0.4 \lg 0.4 - 0.6 \lg 0.6]$$

$$= 19.147 \times 1873 \times [0.4 \times (-0.453) + 0.6 \times (-0.308) -$$

$$0.4 \times (-0.398) - 0.6 \times (-0.222)] = -2639 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_m^{\text{ex}} = \Delta H_m^{\ominus} = x_{\text{Fe}} \Delta H_{\text{Fe}}^{\ominus} + x_{\text{Ni}} \Delta H_{\text{Ni}}^{\ominus} = 0.4 \times (-4462) + 0.6 \times (-4704) \\ = -4607 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^{\text{ex}} = \frac{\Delta H_m^{\ominus} - \Delta G_m^{\text{ex}}}{T} = [-4607 - (-2639)] / 1873 = -1.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = 19.147 \times 1873 \lg 0.88 = -1991 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{\text{Ni}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{Ni}} = 19.147 \times 1873 \lg 0.82 = -3090 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{Fe}}^{\ominus} = -4462, H_{\text{Ni}}^{\text{ex}} = \Delta H_{\text{Ni}}^{\ominus} = -4704 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = \frac{H_{\text{Fe}}^{\text{ex}} - G_{\text{Fe}}^{\text{ex}}}{T} = \frac{-4462 - (-1991)}{1873} = -1.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{\text{Ni}}^{\text{ex}} = \frac{H_{\text{Ni}}^{\text{ex}} - G_{\text{Ni}}^{\text{ex}}}{T} = \frac{-4704 - (-3090)}{1873} = -0.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

1-1-10 1823K 时, Fe-Cu 系内, Cu 以纯铜为标准态的活度系数与 $x[\text{Fe}]$ 的关系为 $\lg \gamma_{\text{Cu}} = 1.45(x[\text{Fe}])^2 - 1.86(x[\text{Fe}])^3 + 1.41(x[\text{Fe}])^4$, 而 $\gamma_{\text{Cu}}^0 = 10.1$ 。试计算 $w[\text{Cu}]_{\%} = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 以质量 1% 溶液为标准态的活度 $a_{\text{Cu}(\%)}$ 。

解 这是把 $a_{\text{Cu}(\text{R})}$ 转换为 $a_{\text{Cu}(\%)}$ 的计算, 所用公式为

$$a_{\text{Cu}(\%)} = a_{\text{Cu}(\text{R})} \left/ \left(\frac{M_{\text{Fe}}}{100M_{\text{Cu}}} \times \gamma_{\text{Cu}}^0 \right) \right. \\ a_{\text{Cu}(\%)} = a_{\text{Cu}(\text{R})} \left/ \left(\frac{55.85}{100 \times 63.55} \times 10.1 \right) \right. = 11.27 a_{\text{Cu}(\text{R})}$$

而

$$a_{\text{Cu}(\text{R})} = \gamma_{\text{Cu}} x[\text{Cu}] \\ x[\text{Cu}] = \frac{55.85}{100 \times 63.55} \times w[\text{Cu}]_{\%}$$

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

对于 $w[\text{Cu}] = 0.5\%$ 的计算值如下:

$$x[\text{Cu}] = \frac{55.85 \times 0.5}{100 \times 63.55} = 4.4 \times 10^{-3}$$

$$x[\text{Fe}] = 1 - x[\text{Cu}] = 1 - 0.0044 = 0.9956$$

$$\lg \gamma_{\text{Cu}} = 1.45 \times 0.9956^2 - 1.86 \times 0.9956^3 + 1.41 \times 0.9956^4 = 0.987, \quad \gamma_{\text{Cu}} = 9.70$$

$$a_{\text{Cu}(\%)} = 11.27 \times 9.70 \times 4.4 \times 10^{-3} = 0.48$$

其余 $w[\text{Cu}]_{\%}$ 的 $a_{\text{Cu}(\%)}$ 值见表 1-6。

表 1-6 铜的活度

$w[\text{Cu}] / \%$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$x[\text{Cu}]$	4.4×10^{-5}	8.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.2×10^{-2}
$x[\text{Fe}]$	0.9956	0.9912	0.987	0.982	0.978
γ_{Cu}	9.70	9.43	9.17	8.87	8.65
$a_{\text{Cu}(\%)}$	0.48	0.94	1.34	1.80	2.14

1-1-11 在 1873K 时, Fe-Cu 系内铜的蒸气压的测定值见表 1-7。纯铜蒸气压的温度关系式为 $\lg p_{\text{Cu}}^{\circ} = 15919/T - 6.636$ 。 p_{Cu}° 的单位为 Pa。(1) 给出 $x[\text{Cu}] = 0 \sim 1$ 范围内的饱和蒸气压曲线, 并标示亨利定律及拉乌尔定律; (2) 计算铜以纯铜, 假想纯铜及质量 1% 溶液为标准态的活度及活度系数。

表 1-7 Fe-Cu 系内 Cu 的蒸气压

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

解 (1) 由表值绘出 1873K 时, Fe-Cu 系的 $p'_{\text{Cu}} - x[\text{Cu}]$ 关系图 (图 1-3)。实际溶液的蒸气压对拉乌尔定律成正偏差, 对亨利定律成负偏差。

(2) 1873K 时, 纯铜的蒸气压为

$$\lg p_{\text{Cu}}^{\circ} = \frac{15919}{1873} - 6.636 = 1.863, p_{\text{Cu}}^{\circ} = 72.94 \text{ Pa}$$

1) 纯物质标准态: $p_{\text{Cu}}^{\circ} = 72.94$ 。

2) 假想纯物质标准态: $K_{\text{H}(x)}$ 。由于难以作出从 $x[\text{Cu}] = 0$ 处曲线的切线在 $x[\text{Cu}] = 1$ 处的截距, 就难以由此得出 $K_{\text{H}(x)}$ 。现由溶液的 $a_{\text{Cu}(R)} - x[\text{Cu}]$ 图或 $\gamma_{\text{Cu}} - x[\text{Cu}]$ 图, 用外推法求得 $\gamma_{\text{Cu}}^{\circ} = 7.93$, 而

$$K_{\text{H}(x)} = \gamma_{\text{Cu}}^{\circ} p_{\text{Cu}}^{\circ} = 7.93 \times 72.94 = 578.41$$

3) 质量 1% 溶液标准态: $K_{\text{H}(\%)}$ 。

$$\begin{aligned} K_{\text{H}(\%)} &= K_{\text{H}(x)} \times \frac{M_{\text{Fe}}}{100M_{\text{Cu}}} \\ &= 578.41 \times \frac{55.85}{100 \times 63.55} = 5.08 \end{aligned}$$

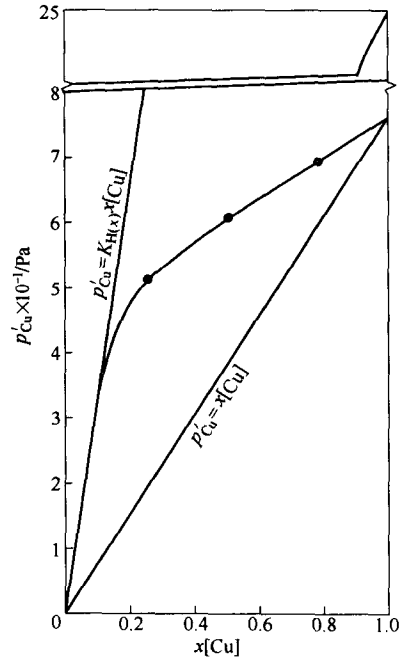


图 1-3 $p'_{\text{Cu}} - x[\text{Cu}]$ 关系

3 种标准态的活度及活度系数的计算式为

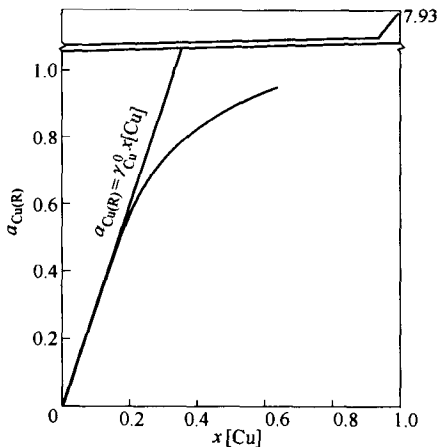


图 1-4 $a_{\text{Cu}(R)} - x[\text{Cu}]$ 关系

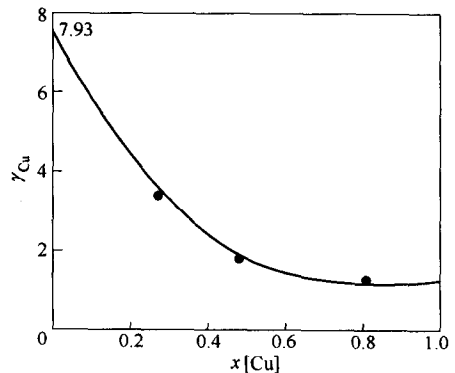


图 1-5 $\gamma_{\text{Cu}} - x[\text{Cu}]$ 关系

$$a_{\text{Cu(R)}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{p_{\text{Cu}}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{72.94}; \gamma_{\text{Cu}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{72.94x[\text{Cu}]}$$

$$a_{\text{Cu(H)}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{K_{\text{H(x)}}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{578.41}; f_{\text{Cu}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{578.41x[\text{Cu}]}$$

$$a_{\text{Cu(%)}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{K_{\text{H(%)}}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{5.08}; f_{\text{Cu}} = \frac{p'_{\text{Cu}}}{5.08w[\text{Cu}]_{\%}}$$

而 $w[\text{Cu}]_{\%}$ 可用下式得出:

$$w[\text{Cu}]_{\%} = \frac{100}{\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}} \times \frac{1}{x[\text{Cu}]} + \left(1 - \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}}\right)} = \frac{100}{0.879/x[\text{Cu}] + 0.121}$$

各项计算值见表 1-8。

表 1-8 3 种标准态下铜的活度及活度系数

$x[\text{Cu}]$	0.015	0.023	0.061	0.217	0.467	0.626	0.792	0.883
p'_{Cu}/Pa	8.7	13.3	30.9	53.2	59.8	63.4	64.7	67.2
$a_{\text{Cu(R)}}$	0.119	0.182	0.424	0.729	0.820	0.869	0.887	0.92
γ_{Cu}	7.95	7.91	6.95	3.36	1.76	1.39	1.12	1.04
$a_{\text{Cu(H)}}$	0.0165	0.025	0.058	0.101	0.113	0.120	0.122	0.127
$f_{\text{Cu(H)}}$	1.09	1.094	0.951	0.464	0.242	0.192	0.155	0.144
$a_{\text{Cu(%)}}$	1.71	2.618	6.08	10.47	11.77	12.48	12.74	13.23
$w[\text{Cu}]_{\%}$	1.70	2.61	6.88	23.98	50.0	65.57	81.24	89.56
$f_{\text{Cu(%)}}$	1.01	1.00	0.88	0.44	0.24	0.19	0.16	0.15

1-1-12 实验测得 1873K 时, 铬在铁及银液中的分配浓度如表 1-9 所示, 试求铁液中铬的活度。

表 1-9 Fe-Ag 系内铬的平衡分配浓度

$x(\text{Cr}[\text{Fe}]) \times 10^2$	1.87	3.93	7.76	9.82	14.79	15.97	19.56	24.18	30.25	49.30
$x(\text{Cr}[\text{Ag}]) \times 10^2$	0.010	0.029	0.059	0.110	0.140	0.170	0.280	0.370	0.410	0.510

解 由分配定律得

$$a_{\text{Cr}[\text{Fe}]} = a_{\text{Cr}[\text{Ag}]} / L_{\text{Cr}}$$

由表 1-9 可见, 银液中 Cr 的平衡浓度很低, 位于稀溶液浓度范围内, 故可认为 $a_{\text{Cr}[\text{Ag}]} = x(\text{Cr}[\text{Ag}])$, 因而有

$$a_{\text{Cr}[\text{Fe}]} = \frac{x(\text{Cr}[\text{Ag}])}{L_{\text{Cr}}}$$

L_{Cr} 分配常数可由 $[\text{Cr}]$ 位于两者的稀溶液内的平衡浓度求得。即