

• 高等学校教学用书 •

火法冶金过程 物理化学

(第二版)

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

中南工业
大学
高等学校教学用书

火法冶金过程物理化学

(第二版)

中南工业大学 陈新民 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书
火法冶金过程物理化学
(第二版)

中南工业大学 **陈新民** 主编

冶金工业出版社出版

(北京志新里大街尚德院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

河北省阜城县印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张18 字数421千字

1984年11月第一版 1994年6月第二版

1994年6月第三次印刷

印数4101~5000册

ISBN 7-5024-1404-5

TF·323 (课) 定价8.45元



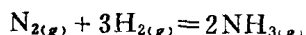
第二版前言

本书初版于1984年出版后，得到了我国各方面冶金工作者的鼓励与鞭策。近年来，自然科学迅猛的发展，冶金过程物理化学这一学科，也和其他近代科学一样，从宏观向微观发展，从静态向动态发展，从定性向定量发展，从单纯学科向边缘学科发展。与此同时，所研究的对象也由钢铁扩展到有色，由常见金属扩展到稀有金属，由金属扩展到多种材料。但是，研究领域的扩展，在许多方面尚未能形成为基础科学，而仍留在研究的前沿，因而还不能形成成熟的教材。编者在第1版的基础上做了一定的增补和删削，使其跟上科学前进的步伐。

目前，我国已全面采用了国际单位制，取代了过去常用的CGS单位。国家发布了《中华人民共和国国家标准》(1986—05—19)，规定了一些科学名词及所用符号，本书相应地在这方面作了比较大的修改。作这些技术上的改变，可能会给读者造成一定的困难，但是为了符合国标规定，这些修改都是必要的。为了便利读者，本书在附录中摘编了常用国际单位及其与过去常用单位的换算值，作为参考。

较大的改动是在有关化学平衡部分。由于采用帕 (Pa) 作为压强单位，而气体的标准状态定为101325Pa (相当于1大气压)，因而对化学平衡计算的常用公式必须作相应的改变。我们采用了南京大学物理化学教研室傅献彩等所编的《物理化学》(第四版) 一书作为参考，对化学平衡部分作了一些改动。

为了使多年积累下来的化学平衡实验数据可以继续使用，同时也为了使平衡数据与反应吉布斯自由能有较简单的换算关系，对于有气体参加的反应，例如：



我们引入了 K_p^\ominus ，称为以压强表示的热力学平衡常数 (即标准平衡常数)，并定义为：

$$K_p^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(P_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(P_{\text{N}_2}/p^\ominus)(P_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3}$$

式中 p_{NH_3} ， p_{N_2} ， p_{H_2} 分别为反应平衡时各气体的分压， p^\ominus 为各气体在标准状态的压强，各气体的分压与 p^\ominus 均采用同一压强单位，过去习惯上使用的以大气压 (atm) 为压强单位，并以1大气压的纯气体为标准状态时，所得的平衡常数为：

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2(\text{atm})}{P_{\text{N}_2}(\text{atm})P_{\text{H}_2}^3(\text{atm})}$$

按国际单位制，以101325Pa (1atm) 的气体为标准状态，并用Pa为压强单位时：

$$K_p^\ominus = \frac{(P_{\text{NH}_3}/101325)^2}{(P_{\text{N}_2}/101325) \cdot (P_{\text{H}_2}/101325)^3}$$

在数值上， K_p^\ominus 即等于 K_p ，但在概念上具有不同的含义。 K_p^\ominus 是无量纲的常数，与压强的单位无关，而 K_p 与所用的单位有关，只有在使用大气压为压强单位时，才与 K_p^\ominus 在数值

上相等。对于理想气体来说，活度 $a_i = p_i/p^\circ$ ，所以热力学平衡常数即等于以活度表示的平衡常数 K_a 。

按照反应的等温方程式：

$$\Delta_r G_m(T) = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

各反应均处于标准态时， $Q_p = 1$ ，故

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K_p^\circ$$

表明 K_p° 与 $\Delta_r G_m^\circ$ 的换算关系，跟过去所用的经验平衡常数与 $\Delta_r G_m^\circ$ 的关系相同。

本书编者努力使本书所用热力学术语和符号符合国家标准的规定，但仍难免有疏忽之处，请读者指正。

本书仍保持原书的特点，章节未作大的改变，仍由原书各章作者执笔。

参加本书审稿工作的有曾庆衡教授、李洪桂教授和莫鼎成副教授，对他们所提出的宝贵意见，编者表示衷心感谢。

编者在编写时，虽作了努力，可能仍存在错误，敬希读者批评指正。

编者

1992.8.

前 言

本书是根据冶金工业部1982年教材工作会议制订的教材计划，按照高等学校冶金物理化学专业火法冶金过程物理化学课程教学大纲的要求编写的。

本书除绪论外，共分八章。第一、二章扼要介绍热力学及动力学基础知识，并着重于冶金过程物理化学需要的内容。第三、四章分别对生成-离解和氧化-还原反应作了详细的论述。第五章研究冶金炉渣的本质及其各种物理化学性质。第六章讨论硫化物的火法冶金过程，包括焙烧和造钽熔炼过程。第七章介绍了卤化和碳化冶金过程。第八章讨论了常用的包括蒸馏在内的各种火法精炼过程。各章均着重基本理论的论述，不多涉及设备及操作过程。每章之末均附有一定数量的习题和思考题，供教学选用。书末附录包括部分常用数据。

本书采用国际单位(SI)制。书中很多数据系由其它单位换算而来，换算中的错误，当由编者负责，并希读者指正。少数单位，如大气压、克、厘米等，在某些场合，仍保留使用。

作为专业教材，除本书外，另编有《冶金电化学》和《湿法冶金过程物理化学》两书，已分别出版。本书除作为教材外，也可以供冶金及化学类各专业以及冶金工业技术人员参考。

冶金过程物理化学作为一门专业课程，在中南矿业学院自1963年起逐年开设，并编有教材。本书系在历年积累资料的基础上加以整理改编而成。和一切教材一样，本书是在广大科学工作者多年累积的科研成果的基础上编写的。在编写时曾广泛地参考了有关专著及文献。书末表列了参考较多的文献目录，对引用较多的部分已注明出处，但仍未能一一详细列举，在此敬表歉意。

全书由陈新民主编，由下列同志分别执笔编写：绪论由陈新民执笔；一、七章由黄克雄执笔；二、五、六、八章由梅显芝执笔；三、四章由赖传介执笔。

在本书编写过程中，曾庆衡和莫鼎成同志曾提出了宝贵意见，在此谨致谢忱。

本书系集体工作成果，虽经努力争取做到体例统一，前后衔接，使其适合于教学需要，但由于水平所限，仍难免存在不少错误和缺点，敬请读者指正。

编 者

1983 3

目 录

绪论	1
第一章 冶金溶液热力学	3
第一节 理想溶液	3
一、溶液的概念	3
二、溶液组成表示法	3
三、理想溶液与稀溶液	4
第二节 真实溶液	7
一、活度与活度系数	7
二、活度的标准状态	8
三、不同标准状态时活度值的换算	11
四、超额函数	13
五、正规溶液	13
六、亚正规溶液	15
第三节 活度的测定与计算	15
一、蒸气压法求活度	15
二、化学平衡法求活度	16
三、分配平衡法求活度	18
四、由二元相图求活度	20
五、由相对偏摩尔性质求活度	23
六、电动势法求活度	23
七、用二元吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程计算活度	24
八、用三元吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程计算活度	28
第四节 多元金属熔体中组元的活度及其相互影响	30
一、多元金属熔体中溶质的活度及其相互影响参数	30
二、 e_i^j 与 e_j^i 的关系及 e_i^j 与 e_i^i 的关系	34
三、稀溶液中溶剂的活度	35
第五节 由热力学数据计算相图	35
一、吉布斯自由能公切线法	36
二、熔化吉布斯自由能法	37
三、系统吉布斯自由能最低法	39
第二章 多相反应过程动力学	43
第一节 概述	43
一、冶金反应过程动力学	43
二、化学反应速率	43
三、传热速率对反应温度的影响	45

四、单相反应和多相反应	45
第二节 传质过程原理	46
一、传质过程的基本概念	46
二、菲克第一定律	46
三、扩散系数	48
四、通过“静止”介质层的稳态扩散传质	50
五、非稳态扩散传质——菲克第二定律	52
六、对流传质	53
七、浓度界面层	54
八、综合传质问题	55
九、稳态和准稳态过程	57
第三节 多相反应过程动力学特征及其速率方程	58
一、相界面对多相反应过程的影响	58
二、扩散控制和化学反应控制	62
三、某些多相化学反应过程中的自动催化现象	66
四、固体产物层的致密程度对多相化学反应过程速率的影响	68
第四节 新相生成的理论基础	71
一、凝聚相晶核的生成和长大	71
二、液相中气泡的生成和上浮	76
三、上浮速度	77
第五节 多相化学反应过程控制步骤分析	78
一、假定控制步骤并导出速率方程	79
二、实验部分	82
第三章 化合物的生成-离解反应	86
第一节 热力学一般规律	86
一、离解压、吉布斯自由能变化值及反应方向	86
二、溶液中化合物生成-离解反应的离解压和吉布斯自由能变化值	87
三、影响离解压的其它因素	88
第二节 碳酸盐的生成-离解反应	90
第三节 氧化物的生成-离解反应	91
一、概述	91
二、氧化物的 $\Delta_f G^\circ - T$ 图	92
三、铁氧化物和其他多价金属氧化物的生成-离解反应	96
四、铁氧化物分解析出金属的反应	99
第四节 硫化物的生成-离解反应	100
一、概述	100
二、铁硫化物的生成-离解反应	102
第五节 氯化物的生成-离解反应	103
第四章 氧化-还原过程	107

第一节 概述	107
第二节 金属热还原	108
一、金属氧化物在常压下的热还原	109
二、金属氧化物在真空条件下的热还原	110
第三节 燃烧反应	112
一、碳-氧系燃烧反应	113
二、氢-氧系和碳-氢-氧系燃烧反应	115
第四节 一氧化碳和固体碳还原金属氧化物	115
一、热力学一般规律	115
二、铁氧化物的还原	119
三、铅氧化物的还原	121
四、氧化锌的还原	122
第五节 氢还原金属氧化物	124
一、氢还原金属氧化物的热力学特点	125
二、氢还原三氧化钨	125
第六节 氧化铅间接还原过程动力学	128
第五章 冶金炉渣	136
第一节 概述	136
一、炉渣的化学组成	136
二、炉渣在冶炼过程中的作用	136
第二节 炉渣相图	138
一、相律	138
二、二元系相图的基本类型	138
三、CaO-SiO ₂ 二元系	140
四、Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 二元系	142
五、FeO-SiO ₂ 二元系	142
六、CaO-Al ₂ O ₃ 和CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 二元系	144
七、三元系相图基础知识	144
八、三元系相图的基本类型及三角形划分法	149
九、温度降低方向的判断	151
十、共晶线和包晶线的判别方法	152
十一、熔体冷却过程分析	152
十二、CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 三元系	153
十三、CaO-FeO-SiO ₂ 三元系	155
第三节 熔渣的结构理论	158
一、离子理论	158
二、熔渣的热力学模型	162
三、炉渣的酸碱性和氧化性	166
第四节 熔渣的物理化学性质	168

一、粘度	168
二、密度	171
三、熔渣的表面现象和界面现象	172
第六章 硫化物的火法冶金	180
第一节 硫化物焙烧	180
一、焙烧反应类型	180
二、M-S-O系平衡图	181
三、硫酸化焙烧及硫酸盐的稳定性	185
四、硫化物的氧化还原焙烧	189
五、焙烧过程动力学	189
第二节 钨及造钨熔炼	192
一、熔 钨	192
二、熔 渣	195
三、造钨熔炼过程热力学分析	197
四、杂质在熔炼过程中的行为	202
第三节 熔钨吹炼	204
一、熔钨吹炼的热力学分析	204
二、镍钨实际吹炼温度的确定	206
第七章 卤化冶金与羰基化冶金	211
第一节 氯化冶金	211
一、氯化冶金的分类	211
二、金属氯化物的挥发性	211
三、金属氯化物的稳定性	212
四、金属氧化物用氯及氯化氢进行氯化	213
五、金属硫化物用氯气及氯化氢进行氯化	218
六、复杂金属化合物的氯化	219
七、金属化合物用固体氯化剂进行氯化	221
八、金属氧化物用氯气氯化的动力学	224
第二节 氟化冶金	225
一、金属氟化物的稳定性	225
二、金属氧化物用氟进行氟化	225
三、金属氧化物用氟化氢气体进行氟化	227
第三节 碘化冶金	228
第四节 羰基化冶金	230
一、羰基化合物的一般性质	230
二、金属碳化物生成和分解反应的热力学	231
第八章 粗金属的火法精炼	236
第一节 概述	236
第二节 熔析精炼	236

第三节 氧化精炼	239
一、氧化精炼过程的热力学分析.....	239
二、粗铜的氧化精炼.....	241
第四节 硫化精炼	244
一、硫化精炼过程的热力学分析.....	244
二、粗铅加硫除铜精炼.....	244
第五节 蒸馏精炼	245
一、金属蒸气压.....	245
二、二元溶液的蒸气压.....	247
三、化合物的挥发现象.....	252
四、与挥发-凝聚现象有关的火法冶金过程.....	253
五、金属的蒸发和凝聚.....	255
六、真空蒸馏过程.....	257
第六节 区域提纯	261
一、化学偏析和平衡分配系数.....	261
二、区域熔化.....	262
三、区域提纯.....	263
附录1 国际单位制 (SI)	270
附录2 某些基本常数(1986年国际推荐值)	271
附录3 常用的换算因数	271
附录4 用于构成十进倍数和分数单位的词头	272
附录5 本书所用符号表	272
参考文献	274

绪 论

在人类历史上，从矿石中提炼金属，是一门古老的工艺。就我国来说，早在三、四千年以前的殷商时代，已能冶炼和铸造出相当大量的精美青铜器。在我国南北各地发掘出各种礼器、兵器，都证明了当时冶铸青铜器已具有相当高的技术水平。战国时期，更进一步能冶炼包括钢铁在内的多种金属器皿和武器，能锻制锋利无比的匕首以及干将、莫邪等著名的宝剑。秦始皇兵马俑出土的兵器，如铁制箭镞，二千余年后，仍然光亮如新，有力地证明我国古代的高度文明和高超的冶金技术。但是，几千年来，人们对冶金过程知其然不知其所以然，长期停留在“是技艺而不是科学”的境地。任何一个新的发现，都必须经过长期的摸索过程，因而发展缓慢。近代自然科学的迅速发展，使人们对冶金过程，不仅要知其然，而且要知其所以然。对它进行了广泛的、有成效的科学研究和分析，逐渐认识到冶金过程的各种现象，都受物理化学规律的制约。认识到火法冶金过程实质上是物理化学原理在高温下的化学反应的应用，而湿法冶金则是水溶液化学及电化学的较大规模的一种应用。由于在冶金学中，钢铁冶炼规模大，影响广，就首先成为冶金研究的对象。在本世纪20年代至50年代，钢铁冶炼技术有了较迅速的发展，冶金物理化学这一学科首先也是在钢铁冶炼领域得到突破。1925年，法拉第学会在美国伦敦召开了炼钢物理化学学术年会。30年代，德国冶金物理化学家申克 (shenck) 完成了专著《钢铁冶金物理化学 导论》。在此期间，许多科学家对炼钢脱氧进行了深入的研究，如美国的赫蒂 (Herty)，德国的柯伯 (Korber) 和奥逊 (Olsen) 都做出了不小的贡献。美国的启普曼 (Chipman) 及其学派利用路易斯 (Lewis) 在1923年所创立的逸度和活度理论对冶金过程进行深入研究，研究了高温下活度的测定，特别是三元系活度的测定，为热力学平衡理论在既非理想溶液、也非稀溶液的金属溶体和炉渣等体系中的应用创造了前提。瓦格尔 (C. Weguer) 进一步从理论上提出了活度相互作用系数。在热力学原理应用不断前进的同时，冶金过程物理化学这一学科的领域也在不断扩大，扩大到有色冶金领域，扩大到金属材料领域，扩大到动力学和电化学在冶金领域中的应用，进而形成了独立的冶金过程物理化学这一学科，形成了火法冶金及湿法冶金的理论基础，并且积累了大量的资料和数据。

随着冶金生产实践的发展，要求对各种冶金过程提出科学的说明和论证，以便能不断地改进工艺，提高效率，从而使冶金过程物理化学这门学科得到不断地发展。

如所周知，金属冶炼主要是在高温下进行的。在电解过程出现以前，几乎可以说全部金属都必须通过高温才能取得。即使是现代，电的应用极为广泛，但很多金属，如钢、铁、铜、铅、锡、汞等等，仍然以火法冶金为主要流程。就是在一些采取湿法流程的过程中，也仍然要经过一些如焙烧等的高温过程。正如有些冶金学专家所指出的，火法冶金过去是，现在是，将来也仍然是冶炼金属的主要方法。一般来说，火法冶金的特点是反应快，流程短，设备少，占地少，因而投资省，见效快。它的缺点则是不能有效地提取复杂矿或贫矿中的金属。

火法冶金过程包括冶金中经常使用的一切高温下进行的物理和化学反应过程，包括焙烧 (焙解)、熔炼、精炼、高温蒸馏、离析等过程。其中进行的反应包括还原、氧化、分

解、硫化、卤化、蒸馏、分配等反应。熔盐和熔盐电解也是高温过程，但由于与电性质关系密切，通常不作为火法冶金过程。这些高温反应都是物理化学反应，都适用一切物理化学规律，所以也就是高温物理化学。但由于本书所讨论的内容主要是冶金过程中常见的反应，而不涉及其他高温工艺（如水泥、陶瓷、玻璃、焦化等），故本书称为“火法冶金过程物理化学”。

研究这些反应的主要目的是研究这些反应在哪些客观条件下可能实现；如能实现，利用哪些条件的改变来控制其反应速率。在此基础上，可以选择反应条件以实现我们希望进行的反应，同时阻止或减少其它不希望进行的反应。热力学和动力学是解决这些问题的基础。冶金过程物理化学实际上也就是热力学和动力学在冶金过程中的应用。火法冶金研究的对象是高温多相反应，因此火法冶金过程物理化学重点研究温度变化以及界面存在对多相反应过程的反应倾向和速率的影响。冶金反应中，熔体（包括金属熔体、熔渣、熔铈等）起着重要的作用，这也是本学科讨论的对象。

第一章 冶金溶液热力学

第一节 理想溶液

一、溶液的概念

由两种或两种以上的物质所构成，其浓度在一定范围内可以连续改变的单相均匀体系，称为溶液。广义的溶液包括气体混合物、液体溶液和固溶体。通常所谓的溶液是指液体溶液。

组成溶液的物质，习惯上常将量多的称为溶剂，将其它物质称为溶质。对于固体或气体溶于液体中所形成的溶液，一般皆将液体称为溶剂，而将固体或气体称为溶质。但从热力学的观点来看，它们之间并没有本质上的差异。因此，无论是溶剂还是溶质，统称为组元。

在形成溶液的过程中，既有物理作用，也有化学作用。组成溶液的物质，其原子或分子在空间的相互混合是物理作用。溶质在溶剂内可能发生的电离、溶剂化、缔合或离解等则是化学作用。某些物质在溶解时有较大的热效应，明显地说明有化学作用存在。

二、溶液组成表示法

溶液的性质及其变化规律都与溶液的组成有密切关系，在火法冶金的理论研究和生产实践中常用的溶液组成表示方法有：

1. 物质的量分数 (x_i) (又称为摩尔分数) 溶液中某组元*i*的物质的量与溶液中各组元总物质的量之比，称为组元*i*的量分数。因物质质量的单位是摩尔，故又称为摩尔分数，物质的量分数是没有单位的纯数。对于由*k*个组元组成的溶液，其*i*组元的量分数为：

$$x_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}, \quad \sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (1-1)$$

式中 n_i —— 溶液中组元*i*的物质的量，mol；

$\sum_{i=1}^k n_i$ —— 溶液中*k*个组元物质的总量，mol。

2. 物质的量百分数 [(mol)%*i*] (又称摩尔百分数) 溶液中组元*i*的量分数乘以100，称为*i*组元的量百分数，即：

$$(\text{mol})\%, \quad i \stackrel{\text{def}}{=} x_i \times 100; \quad \sum_{i=1}^k (\text{mol})\%, \quad i = 100 \quad (1-2)$$

3. 物质的质量分数 (w_i) 溶液中组元*i*的质量与各组元总的质量之比，称为*i*组元的质量分数，即：

$$w_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i}, \quad \sum_{i=1}^k w_i = 1 \quad (1-3)$$

式中 m_i —— 溶液中 i 组元的质量;

$\sum_{i=1}^k m_i$ —— 溶液的总质量。

4. 质量百分数 (%) 溶液中 i 组元的质量分数乘以 100, 称为组元 i 的质量百分数, 即:

$$\% \stackrel{\text{def}}{=} \omega_i \times 100; \quad \sum_{i=1}^k \% = 100 \quad (1-4)$$

5. 气体在金属中的溶解度 (c_i) 用 100g 金属中溶解该种气体的标准立方厘米来表示:

$$c_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{v_i}{m} \times 100 \quad (1-5)$$

式中 v_i 为溶解于 m g 金属中该种气体的标准体积 (cm^3)。

三、理想溶液与稀溶液

由于形成溶液时, 各物质的原子或分子之间存在的物理作用或化学作用, 使得各种不同的溶液具有不同的特点。为了便于研究溶液的规律性, 通常选择某些类型的溶液作为典型进行探讨, 然后将实际溶液与它们进行比较, 研究其偏离的程度。理想溶液和稀溶液就是这样的两种典型溶液。理想溶液的规律性比较简单, 而真实溶液则往往是多种多样的, 其规律也是很复杂的。在某些情况下, 可以假设溶液是理想的, 从而可以近似地解决某些真实溶液的计算问题。当然, 所得结果也只能是近似的, 并且对不同的溶液, 其近似的程度也不一样。

1. 拉乌尔定律与理想溶液 拉乌尔 (Raoult) 通过实验总结出某些溶液存在以下的规律: 在定温下, 与溶液平衡的气相中 i 组元的蒸气压 p_i , 不仅与溶液中该组元的摩尔分数 x_i 成正比, 而且其比例常数就是纯组元 i 的蒸气压 P_i^* , 即:

$$P_i = P_i^* x_i \quad (1-6)$$

这就是拉乌尔定律。

拉乌尔定律实际上包括两部分内容:

(1) 气体是理想气体的混合物, 其逸度 f_i 可以用压力 p_i 代替, 即 $f_{i(g)} = p_{i(g)}$, $f_{i(g)}^* = P_{i(g)}^*$ ①

(2) 溶液中 i 组元的逸度 $f_{i(l)}$ 遵循 $f_{i(l)} = f_{i(l)}^* x_i$ 的关系, 式中 $f_{i(l)}^*$ 是纯物质的逸度。由于体系平衡时, i 组元在液相与气相中的逸度相等, 即 $f_{i(l)} = f_{i(g)}$ 及 $f_{i(l)}^* = f_{i(g)}^*$, 从而得出 $P_i = P_i^* x_i$ 的关系。

因此, 在研究溶液的性质时, 严格说来, 应将拉乌尔定律写成 $f_i = f_i^* x_i$ 的形式。当蒸气压不太高, 气体中各物质间不发生化学反应时, 例如在火法冶金的一般情况下, 温度比较高, 总压不超过 $(2 \sim 3) \times 10^5 \text{ Pa}$, $f_{i(g)} = p_{i(g)}$ 的关系是可以成立的。因此, 在以后的讨论中, 在一般情况下, 都直接用压力代替逸度。

在任意温度下和整个浓度范围内组成溶液的各组元都符合拉乌尔定律的溶液, 称为理

① 在本书中用下标 (g)、(l) 和 (s) 分别表示物质的聚集状态: 气态、液态和固态, (c) 表示凝聚态。

想溶液。

根据拉乌尔定律和热力学关系式，可推导出理想溶液的热力学性质如下：

i 组元的偏摩尔容积 $V_{i,m}$ ，等于该纯组元的摩尔容积 V_i^* ：

$$V_{i,m} = V_i^* \quad (1-7)$$

形成溶液时体系的总容积不变， $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ 。

i 组元的偏摩尔焓 $H_{i,m}$ ，等于纯组元的摩尔焓 H_i^* ：

$$H_{i,m} = H_i^* \quad (1-8)$$

形成溶液时体系的总焓不变，即混合热为零：

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

i 组元的偏摩尔热容 $c_{P,i,m}$ ，等于纯组元的摩尔热容 $c_{P,i}^*$ ：

$$c_{P,i,m} = c_{P,i}^* \quad (1-9)$$

i 组元的偏摩尔熵 $S_{i,m}$ 与纯组元的摩尔熵 S_i^* 之关系为：

$$S_{i,m} = S_i^* - R \ln x_i \quad (1-10)$$

形成溶液时体系的熵变化值 $\Delta_{\text{mix}}S$ 为：

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \quad (1-11)$$

形成一摩尔理想溶液的熵变化值 $\Delta_{\text{mix}}S_m$ 为：

$$\Delta_{\text{mix}}S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (1-12)$$

形成溶液时体系的吉布斯自由能变化值 $\Delta_{\text{mix}}G$ 为：

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \quad (1-13)$$

溶液中 i 组元的偏摩尔吉布斯自由能 $G_{i,m}$ 或化学势 μ_i 为：

$$G_{i,m} = G_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad (1-14)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad (1-15)$$

形成一摩尔理想溶液时的吉布斯自由能变化值 $\Delta_{\text{mix}}G_m$ 为：

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (1-16)$$

理想溶液的物理意义是，当几种物质混合形成均匀的溶液时，不同的原子或分子互相接近，它们之间不发生任何化学反应，即分子的结构不发生任何变化。并且，各分子或原子的大小相近，它们之间的物理作用又相差不多。因此每个分子或原子在混合前后所受的作用力基本上没有变化，所占的体积基本上不变，因而 $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ ，其势能基本不变，因而 $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ 。它的混合熵和混合吉布斯自由能与不同气体形成理想气体混合物时相同，也就是说，其变化原因是由于每一组元分布的容积变大，因而热力学几率增大所致。显然，只有化学性质和物理性质极其相似的物质才能形成理想溶液。例如，某元素同位素的混合物，有机物中某些异构物的混合物，以及某些相邻同系物的混合物等。实际上，大多数溶液都与理想溶液有不同程度的偏差。

在火法冶金中，有一些由性质很相近的物质所形成的二元体系，例如，Au-Ag、Ni-

Cu、Pb-Bi、FeO-MnO、MgO-NiO及AgCl-PbCl₂等熔体，可以认为是理想溶液，或者在计算时可以当作理想溶液处理。

2. 亨利定律与稀溶液 由于许多溶液中溶质的蒸气压不符合拉乌尔定律，所以必须进一步选择其他更能近似地表示这些溶液性质的规律。亨利 (Henry) 研究挥发性溶质在液体中的溶解度时，发现在一定温度下，挥发性溶质在极稀溶液上方的平衡蒸气压 P_i 与该溶质在溶液中的浓度 c_i 成正比，即：

$$P_i = k_i c_i (c_i \rightarrow 0) \quad (1-17)$$

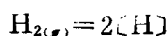
这就是亨利定律。其比例系数 k_i 称为亨利系数，其物理意义是，在一定温度下，当溶质的浓度为一单位时，该溶质的蒸气压。显然，当浓度的表示方法不同时， k_i 有不同的数值。从形式上看，亨利定律与拉乌尔定律相似，但亨利系数 k_i 不是纯溶质的蒸气压，而仅仅是，当 $c_i \rightarrow 0$ 时， p_i 与 c_i 的一个比例系数。

亨利定律一般只适应于极稀溶液，而且溶液愈稀亨利定律愈与实际符合。因此，可以利用亨利定律作出极稀溶液的定义，即溶质符合亨利定律的溶液称为极稀溶液，简称稀溶液。

可以证明，在一定浓度范围内，二元溶液的溶质若符合亨利定律，则在同一浓度范围内，其溶剂也必然符合拉乌尔定律。

亨利定律的物理意义是，在极稀溶液中，每个溶剂分子周围基本上都是其他溶剂分子，每个溶剂分子所处的地位（所受的作用力）与在纯溶剂中的地位没有多大的差别，其每个分子的逸出趋势与纯溶剂基本相同，故溶剂的蒸气压符合拉乌尔定律。但是溶质分子则基本上为溶剂分子所包围，它受环境作用的力与纯溶质时差别很大，故不符合拉乌尔定律。但在溶液不太浓的情况下，每个溶质分子所处的条件又基本相同，因而其蒸气压与浓度成正比，其比例系数由各种分子间力的综合作用所决定。

亨利定律只适合于挥发性组元在液相中溶解时不发生其他反应（如离解成原子或者与其他组元形成化合物）的情况，若多原子分子气体组元在溶解时离解成单原子，如 H_2 、 N_2 等双原子分子气体溶解于金属中，则将发生如下离解反应，以 H_2 为例，



当溶解平衡时，

$$K = \frac{c_{[H]}^2}{p_{H_2}}$$

或

$$p_{H_2} = \frac{1}{K} c_{[H]}^2$$

即溶液中该气体组元的蒸气压与其在溶液中浓度的平方成正比。上式又可写为，

$$c_{[H]} = K \sqrt{p_{H_2}} \quad (1-18)$$

式中 $c_{[H]}$ —— 金属中H的浓度，

p_{H_2} —— 与液相平衡的气相中 H_2 的分压，

K —— 溶解系数。

式 (1-18) 表示该气体在金属中的溶解度与其在平衡气相中分压的平方根成正比，称为西