

高等学校教学用书

钢铁冶金物理化学

冶金工业出版社

前 言

本书原是为钢铁冶金专业硕士研究生的教学而编写的教材。作者在编写中，在大学本科已有物理化学和专业基础知识的基础上，向提高和应用两个方面扩展，力求以引导学生运用物理化学原理去解决生产实践和科学实验中的问题为宗旨。在编写中作者参阅了近十余年来世界上主要冶金期刊及著作，力求吸收那些实用的分析和计算方法以及一些重要的物理化学概念的应用。期望通过本课程的学习，使学生们能巩固已有的物理化学知识，并能提高分析和解决实际问题的能力。

本书内容共分四篇，二十四章。第一篇，钢铁冶金熔体热力学性质，以介绍溶液的热力学性质及常用的模型、金属熔体的活度和熔渣的活度之计算方法为主要内容。第二篇，多相多元系平衡的热力学分析，以介绍钢铁冶金反应的热力学分析方法为主要内容。第三篇，冶金反应动力学基础，以介绍从微观上分析冶金反应机理所需要的基础知识为主要内容。第四篇，冶金反应的动力学分析，以介绍从宏观方面分析各相间反应速度为主要内容。

随着钢铁冶金生产的发展，不断地涌现出新的技术，工艺原理的分析也在不断地深入。从实质上看这些均离不开物理化学基础知识的应用。近十余年来，在国内外有关期刊上或学术会议上发表了大量的关于钢铁冶金科学的文献资料。按物理化学科学体系去系统地整理这方面文献资料是本书的一个尝试。由于资料的广泛和限于著者的水平，本书存在缺欠和片面在所难免。欢迎广大的读者批评指正。

本书如能为从事钢铁冶金专业的科技人员在学习和实际工作中提供有益的参考，编者将感到十分荣幸。

最后，向本书编写中引用文献资料的原作者表示衷心的感谢，并向对本书原稿中公式细心地进行验证的余京智同志表示衷心感谢。

陈 襄 武

一九八九年十月于北京

本书采用的主要符号一览表

专用符号

- a_i 溶液中组分 i 的活度
 B 熔渣碱度
 C 亨利常数; 熔渣吸取杂质的能力 (容量)
 c 物质的浓度
 D 扩散系数
 E 活化能
 e_{ij} j 对 i 的相互作用参数
 F 自由能; 固体转化百分率; 表面活性系数
 f 以亨利定律为基准的活度系数; 自由度; 相对穿透度
 G^f 自由焓
 \overline{G} 偏摩尔自由焓
 \overline{G}^M 混合偏摩尔自由焓
 \overline{G}^{O2} 过剩偏摩尔自由焓
 $\overline{G}_i^{(M)}$, $\overline{G}_i^{(O)}$ 以质量百分数或摩尔分数表示浓度时偏摩尔自由焓的增量
 G_S, G^0, G 体系的总自由焓, 纯物质的摩尔自由焓, 溶液的摩尔自由焓
 G^M, G^{O2} 混合摩尔自由焓, 过剩摩尔自由焓
 H 焓 (或热函)
 $h_{ij}^{(H)}$ j 对 i 的焓的相互作用系数
 J_i 物质传递时的通量
 K 平衡常数
 k, k' 正反方向化学反应速度常数
 k_L, k_G 液相, 气相的传质系数
 L 两相间分配系数
 m 平衡分配系数
 n 化学反应级数
 P 压力
 p_i 组分 i 的分压

- p 体系中相数
 Q_r 化学反应热效应
 r, r' 正反方向化学反应速度或扩散速度
 S 熵
 s 吸附位置
 $S^{(D)}$ 滴的相互作用系数
 T 绝对温度
 t 时间
 U 内能
 V 体积
 v 速度
 W 物质的分子排列方式数或几率
 Z 配位数
 A 化学亲和力
 a_{ij} 组分 i 和 j 的相互作用能
 β 滴度
 Γ_i 组分 i 的吸附量
 γ 以拉乌尔定律为基准的活度系数
 e 气孔率
 $e_{ij}^{(D)}$ j 对 i 的相互作用参数
 η 效率
 θ 表面被覆率
 I 积分常数; 正离子—氧离子吸引参数
 λ 气体的平均自由程
 μ 化学位; 粘度
 ξ 迷宫系数
 σ 表面张力
 ϕ 饱和度

计量符号

- A 面积
 A_i 原子量
 c_i 质量百分数浓度; 单位体积的摩尔数
 e 厚度
 M_i 分子量

N_i 组分 i 的分子数
 n_i 组分 i 的摩尔数
 Q 气体流量
 R, r 半径
 d 直径
 W 物质的质量
 α 直线的斜率
 θ 角度
 ρ 密度
 τ 时间
 x_i 组分 i 的摩尔分数
 ω_i 组分 i 的质量分数

下标符号

$1, 2, 3 \dots i, j$ 体系中组分
 (s), (l), (g) 反应中物质的状态为
 (固), (液), (气)
 S, L, G 物质传递的相为固, 液, 气相
 A, V 面积量, 体积量
 i, b , 界面, 体内
 e 或 * (上标) 平衡
 m 最大

Σ 或 t 总量
 D 扩散
 c 化学反应
 α, β, γ 物质存在的相
 0 原始的
 t 瞬时的
 $\%$ 质量百分数
 () 熔渣中
 [] 或 — 金属液中

常用常数 (SI单位)

气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} =$
 $1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 82.06 \text{ cm}^3 \cdot$
 $\text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2} = 1.013 \text{ Pa}$
 $= 0.1 \text{ MPa} = 760 \text{ mmHg}$
 玻耳兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 阿伏加德罗数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 法拉第常数 $F = 9.6487 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 理想气体 1 mol 的体积 $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$
 $R \ln 10 = 19.147$

目 录

本书采用的主要符号一览表

第一篇 钢铁冶金熔体热力学性质

1 溶液的热力学性质	1
1.1 溶液及其组元的热力学量	1
1.1.1 偏摩尔量和摩尔量	1
1.1.2 混合自由焓	2
1.1.3 过剩自由焓	2
1.1.4 偏摩尔自由焓增量	3
1.2 偏摩尔量和摩尔量的关系式	3
1.2.1 偏摩尔量的集合式	3
1.2.2 吉布斯-杜亥姆方程	4
1.2.3 偏摩尔量和摩尔量的关系式	4
1.2.4 其它偏摩尔量和摩尔量的关系式	5
1.3 各类溶液的热力学特征	6
1.3.1 理想溶液	7
1.3.2 实际溶液	8
1.3.3 稀溶液	8
1.3.4 规则溶液	11
参考文献	12
2 溶液的拟晶态模型	13
2.1 溶液的拟晶态模型——混合过程基本方程	13
2.1.1 几个假定	13
2.1.2 构型能	13
2.1.3 混合过程基本方程	14
2.2 各种混合情况的自由焓变化	15
2.2.1 理想混合——理想溶液	15
2.2.2 非理想混合——规则溶液	16
2.2.3 非理想混合——稀溶液	18
2.2.4 间隙型溶液	19
2.3 溶液的拟化学模型	20
参考文献	24
3 铁液中溶质的相互作用参数	25
3.1 相互作用参数式	25
3.1.1 活度相互作用系数	25
3.1.2 瓦格纳 (Wagner) 相互作用参数式	26

3.2 相互作用参数的意义	28
3.2.1 几何意义	28
3.2.2 物理化学意义	29
3.2.3 二次相互作用系数的意义	30
3.3 相互作用参数的关系式	30
3.3.1 $e_i^{(j)}$ 和 $e_j^{(i)}$ 的关系	30
3.3.2 $e_i^{(j)}$ 和 $e_j^{(i)}$ 的关系	31
3.3.3 $e_i^{(j)}$ 和 $e_j^{(i)}$, $e_i^{(j)}$ 和 $e_j^{(i)}$ 的关系	33
3.3.4 相互作用参数与原子序的关系	33
3.4 温度对相互作用参数的影响	33
3.5 相互作用参数的测定和计算方法	34
3.5.1 相互作用参数的测定方法	34
3.5.2 相互作用参数的计算方法	36
参考文献	38
4 铁液中溶质活度系数	39
4.1 达肯 (Darken) 二次式——规则溶液模型	39
4.1.1 二次式导出的根据	39
4.1.2 多元系 $\lg \gamma_i$ 的计算式	44
4.2 启普曼 (Chipman) 的间隙型溶液处理法	47
参考文献	50
5 熔渣的热力学活度 (一)	51
5.1 离子溶液的活度——特姆金 (Temkun) 理论	51
5.2 离子价的作用——弗勒德 (Flood) 理论	53
5.2.1 弗勒德理论	53
5.2.2 多元系炼钢渣 a_{FeO} 的计算式	55
5.3 复杂的阴离子的作用	57
5.3.1 引用活度系数的计算方法	57
5.3.2 引用共存理论的计算法	58
5.3.3 引用马森 (Masson) 模型的计算法	61
5.4 熔渣活度的求值法	63
5.4.1 熔渣的等活度图和实验式	63

5.4.2	熔渣活度的计算法	66
	参考文献	71
6	熔渣的热力学活度(二)	72
6.1	正规溶液模型计算法	72
6.1.1	基本依据	72
6.1.2	多元系熔渣活度系数计算式	73
6.1.3	相互作用能的求法	75
6.1.4	活度标准态的变换	78
6.1.5	应用示例	78
6.2	规则离子溶液模型计算法	79
6.2.1	熔渣活度计算式推导	79
6.2.2	碱性炼钢渣活度的计算式	81
	参考文献	83
	第二篇 钢铁冶金反应热力学分析	
7	多相多元系平衡定律及其应用	84
7.1	化学位和化学亲和力——平衡的判据	84
7.2	相律及其应用	86
7.2.1	相律	86
7.2.2	相律在高炉炼铁的应用	87
7.2.3	应用相律说明渣—钢反应	88
7.3	分配定律及其应用	89
7.3.1	分配定律	89
7.3.2	分配定律在试验研究中应用	91
7.4	质量作用定律及应用	91
7.4.1	质量作用定律	91
7.4.2	化学亲和力和氧势的应用	92
	参考文献	95
8	选择氧化—还原反应热力学分析	96
8.1	多元系中元素的选择氧化—还原	96
8.2	化合物的稳定性—— $\Delta G-T$ 图的应用	97
8.2.1	$\Delta G^\circ-T$ 图的制作基础	98
8.2.2	气相压力变化的修正	98
8.2.3	反应物和反应产物的活度变化的修正	100
8.2.4	$\Delta G-T$ 图在钢铁冶炼中应用示例	100
8.3	选择氧化还原反应热力学分析	103

8.3.1	同时平衡温度(转化温度)	103
8.3.2	气相压力的作用	107
8.3.3	反应产物活度的控制	108
8.3.4	元素的平衡余量	110
	参考文献	112
9	气相的性质和反应热力学分析	113
9.1	混合气体的氧势和碳势	113
9.1.1	CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O混合气的平衡氧压(氧势)	113
9.1.2	CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , H ₂ O混合气的平衡碳势	115
9.1.3	C-H-O系平衡成分的计算法	116
9.2	铁氧化物还原的热力学分析	117
9.3	气体溶解反应热力学分析	121
9.3.1	氧在铁液中的溶解	121
9.3.2	氮在多元系铁液中溶解度	122
9.3.3	氢在铁液中溶解度	123
9.4	CO-CO ₂ 混合气对Fe-C-O系的作用	124
9.4.1	CO-CO ₂ 混合气同铁液中[C]的关系	124
9.4.2	CO-CO ₂ 混合气同铁液中[O]的关系	125
9.4.3	[C]和[O]的乘积	126
	参考文献	128
10	渣相的性质和反应热力学分析	129
10.1	熔渣的反应性	129
10.1.1	离子—氧的吸引参数	129
10.1.2	碱度	130
10.1.3	渣相反应性其它表示法	131
10.2	气相—渣相间反应	131
10.2.1	渣中Fe ²⁺ -Fe ³⁺ 平衡	131
10.2.2	渣的硫容量	132
10.2.3	渣的磷酸盐容量	132
10.2.4	N ₂ 、C、H ₂ O和CO ₂ 的溶解反应	135
10.3	渣和金属液间的平衡	139
10.3.1	磷的分配系数 L_p ——希利(Healy)计算式	139
10.3.2	脱磷平衡和光学碱度A	142
10.3.3	硫的分配系数	142
10.3.4	金属中元素的脱除反应能	

力 C_m	143	13.3 多相反应速度	182
参考文献	145	13.3.1 多相反应速度式	183
11 金属液中反应热力学分析	146	13.3.2 多相反应速度的限制步骤研 究	186
11.1 元素的脱氧能力分析	146	13.3.3 确定多相反应限制步骤的 原则	189
11.1.1 单元素脱氧	146	参考文献	192
11.1.2 脱氧曲线的分析	147	14 扩散和传质速度	193
11.2 复合脱氧	149	14.1 扩散的基本方程	193
11.2.1 复合脱氧的热力学条件	149	14.1.1 菲克(Fick)第一定律	193
11.2.2 米哈依罗夫(МИХАЙЛОВ) 的热力学分析法	151	14.1.2 菲克第二定律	194
11.3 脱氧产物形态控制反应	154	14.2 扩散系数	196
11.3.1 Al-Ca和Si-Al脱氧	154	14.2.1 扩散系数的关系式	196
11.3.2 Fe-O-Al-Ca系平衡	156	14.2.2 扩散系数与温度和粘度的关系	199
11.4 元素脱氧能力随温度的变化	159	14.2.3 冶金熔体中的扩散系数	200
参考文献	161	14.3 相界面传质模型	200
12 钢液凝固过程中反应热力学分 析	162	14.3.1 边界层模型(液-液相反应)	200
12.1 结晶的热力学基础	162	14.3.2 浸透模型和表面更新模型 (气-液相反应)	202
12.1.1 单元系和二元系	162	14.3.3 境膜浸透模型	204
12.1.2 二元系的固相线和液相线	163	参考文献	205
12.2 平衡分配系数	164	15 渣-钢反应的电化学现象	206
12.2.1 多元系平衡分配系数	164	15.1 偶合反应和局部平衡	203
12.2.2 相互作用参数对平衡分配 系数的影响	167	15.2 混成电位和界面氧分压	209
12.3 凝固过程非金属夹杂物生 成反应	168	15.2.1 混成电位	209
12.3.1 氧化物生成反应	168	15.2.2 界面氧分压	210
12.3.2 氮化物生成反应	172	15.3 电极反应速度	212
12.4 钢液凝固过程气泡生成反应	173	15.4 同时脱硫和脱磷的电化学 解释	214
参考文献	174	15.4.1 脱硫和脱磷的条件的分析	214
第三篇 冶金反应动力学基础		15.4.2 熔渣成分的选择	216
13 多相化学反应速度	175	15.4.3 反应地点分离的作用	217
13.1 化学反应速度和反应物浓度的 关系	175	参考文献	218
13.1.1 反应速度常数和平衡常数	175	16 吸附对冶金反应速度的影响	219
13.1.2 反应级数的求值方法	176	16.1 界面层的基本性质	219
13.2 化学反应速度和温度的关 系	179	16.2 吸附的基本方程	221
13.2.1 阿列纽斯(Arrhenius)式	179	16.2.1 固体表面吸附	221
13.2.2 化学反应活化能	181	16.2.2 溶液表面吸附	222
13.2.3 活化能的求值	183	16.2.3 表面活性物质	224
		16.3 吸附对反应速度的影响	226
		16.3.1 反应界面积的变化	226

(Marangoni) 效应	226	16.3.2 流体力学作用——马塞哥尼	
16.3.3 表面吸附量的作用	227	19.2.2 同球状物质的反应	263
16.3.4 表面活性物质的作用	229	19.3 气体同多孔物质的反应	265
16.4 吸附反应速度式	230	19.3.1 多孔物质内气体的浓度梯度	265
参考文献	232	19.3.2 反应物转化速度	268
17 新相的生成	233	参考文献	270
17.1 新相生成热力学	233	20 气—液相反应速度 (一)	271
17.1.1 均相生核	233	20.1 物理吸收反应模型	271
17.1.2 异相生核	235	20.2 铁液吸收或放出气体的速度	274
17.2 新相生成动力学	236	20.2.1 吸氮和脱氮	274
17.3 表面自由能对化学反应动力学的影响	237	20.2.2 吸氧	277
17.4 各种新相生成问题的分析	239	20.2.3 脱氮	278
17.4.1 脱氧反应产物的生成	239	20.3 有化合物生成时气—液相反应	280
17.4.2 钢液中生成气泡	242	20.3.1 CO的放出反应模型	280
17.4.3 钢液凝固时晶核的生成	243	20.3.2 用O ₂ /Ar或CO/CO ₂ 混合气的脱碳速度	284
参考文献	244	参考文献	286
18 冶金过程中表面张力平衡现象	245	21 气—液相反应速度 (二)	287
18.1 溶体的表面张力与组成的关系	245	21.1 气泡的形成和上浮速度	287
18.2 冶金熔体的表面张力	247	21.1.1 气泡的形成	287
18.2.1 液体金属和铁合金的表面张力	247	21.1.2 气泡上升速度	288
18.2.2 熔渣的表面张力	248	21.2 气泡—液体金属间的传质	291
18.2.3 渣—钢间的界面张力	250	21.2.1 传质系数	291
18.3 冶金中的乳化现象	251	21.2.2 铁液对吹入气体的吸收速度	292
18.4 冶金中的润湿现象	252	21.3 气体射流和液相间反应	294
18.4.1 决定润湿的因素	253	21.4 吹气搅拌对反应速度的影响	296
18.4.2 喷射冶金中粉—气接触状态分析	254	21.4.1 底吹气的搅拌力	297
参考文献	256	21.4.2 搅拌对反应动力学的作用	299
第四篇 冶金反应动力学分析		参考文献	301
19 气—固相反应速度	257	22 液—液相反应速度 (一)	302
19.1 气—固相反应基本方程	257	22.1 渣—金属间反应速度	302
19.1.1 化学反应速度	257	22.1.1 渣—金属间反应的速度式	302
19.1.2 扩散速度	258	22.1.2 特例	303
19.1.3 描述固体反应物转化进程的参数	259	22.1.3 应用	304
19.2 气体同致密的固体物质反应	259	22.2 渣—金属间电化学反应速度式	305
19.2.1 同块状物质的反应	260	22.2.1 电化学反应的总反应速度式	305
		22.2.2 硅还原反应速度	306

22.3 渣—金属间反应动力学模型	307	23.2 非均匀成分的微粒在上浮 中同金属的反应速度	321
22.3.1 渣—金属反应模型	307	23.3 喷吹粉剂的反应进行度	323
22.3.2 渣—金属反应模型的数学 处理	309	参考文献	325
22.3.3 应用实例	311	24 固—液相反应速度	326
参考文献	313	24.1 金属料的熔化	326
23 液—液相反应速度 (二)	314	24.1.1 废钢的熔化	326
23.1 液—液相接触方式与反应进 行程度的关系	314	24.1.2 铁合金的熔化	330
23.1.1 分批式操作	315	24.2 渣料的熔化	331
23.1.2 半分批渣流通式操作	316	24.3 金属液的凝固速度	332
23.1.3 半分批金属流通式操作	317	24.3.1 凝固速度式	332
23.1.4 连续管型逆流式操作	319	24.3.2 偏析速度	333
		24.4 伴有化学反应的凝固速度	334
		参考文献	336

第一篇 钢铁冶金熔体

热力学性质

1 溶液的热力学性质

在冶炼中所指的气体、液体和固体物质几乎均不是纯物质，而是广义上的溶液（或熔体）。由于物质在溶液中的热力学性质与其在纯态时有很大差别，所以必须对溶液及其组元的热力学性质进行专门研究，以便找出溶液的热力学性质和溶液组成的关系。

本章的任务是阐明表达溶液及其组元的热力学性质之热力学量及各类溶液热力学性质的一般规律。

1.1 溶液及其组元的热力学量^[1, 2]

在热力学上通常用状态函数描述物质系的热力学性质，依状态函数与物质系质量（或摩尔数）的关系，分为广延函数（或变量）和强度函数（或变量），如：

强度函数：温度 T ，压力 P ，摩尔分数 x_i ($x_i = n_i / \sum n_i$)；

广延函数：体积 V ，内能 U ，热函 H ，自由焓 G ，自由能 F 。

溶液及其组元的广延函数不仅与它们的质量有关，还随溶液的组成而变化。为了表达溶液及其组元的热力学性质，须知摩尔量、偏摩尔量、混合（或相对）量、过剩量和超额量等热力学函数的数量变化。

溶液及其组元的热力学量中最重要的是自由焓 G 。下面以自由焓 G 为例，说明溶液及其组元的热力学量的意义。

1.1.1 偏摩尔量和摩尔量

一定量的多元系溶液，如包含 $n_1, n_2, \dots, n_i, n_j$ 摩尔的组元 1, 2, \dots, i, j ，其总自由焓 G_x 随体系的温度 T ，压力 P 及组元的摩尔数而变化，即：

$$G_x = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j) \quad (1.1-1)$$

当加入微量的 δn_i 时（在 T, P 和组元 i 以外的其它组元的摩尔数不变时），如溶液的自由焓变化为 δG_x ，则组元 i 的偏摩尔自由焓的定义如下：

$$\bar{G}_i = \lim_{\delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\delta G_x}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} = \left(\frac{\partial G_x}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} \quad (1.1-2)$$

此时，溶液的总自由焓的微分式在 T, P 一定时为：

$$\begin{aligned} dG_x &= \left(\frac{\partial G_x}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G_x}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial G_x}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \\ &= \sum \bar{G}_i dn_i \end{aligned} \quad (1.1-3)$$

$$\text{溶液的总自由焓} \quad G_x = \sum n_i \bar{G}_i \quad (1.1-4)$$

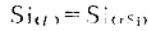
对 1 mol 溶液, 它的自由焓为 G , 由 $G = G_2 / \sum n_i$, $x_i = n_i / \sum n_i$, 得出

$$G = \sum x_i \bar{G}_i \quad (1.1-5)$$

1.1.2 混合自由焓

实际应用上很难求得溶液中组元热力学函数的偏摩尔量及溶液热力学函数的摩尔量。一般取同样的压力和温度下与溶液具有同样状态的纯物质为标准状态。

例如, 在压力和温度一定时使液态 Fe 和 Si 相混合, 成为具有组成为 x_{Si} 的溶液, 其过程如下:



如混合后 Si 在 Fe-Si 溶液中的偏摩尔自由焓为 \bar{G}_{Si} , 纯液体 Si 的自由焓为 G_{Si}^* , 则混合前后 Si 的自由焓变化是:

$$\Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^*$$

将溶液中的 Si 和作为标准态的纯液体 Si 之间自由焓之差, 定义为 Si 的混合偏摩尔自由焓, 通常用 \bar{G}_{Si}^M 符号表示, 即:

$$\bar{G}_{Si}^M = \Delta \bar{G}_{Si} = \bar{G}_{Si} - G_{Si}^* \quad (1.1-6)$$

于是, 由 i 个组元形成溶液时, 混合前各纯物质自由焓的总和为:

$$G_{\Sigma}^* = n_1 G_1^* + n_2 G_2^* + \dots = \sum n_i G_i^* \quad (1.1-7)$$

对总量为 1 mol 的各纯物质自由焓的总和为

$$G^{\circ} = x_1 G_1^* + x_2 G_2^* + \dots = \sum x_i G_i^* \quad (1.1-8)$$

混合后溶液的自由焓总和为:

$$G_2 = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots = \sum n_i \bar{G}_i \quad (1.1-9)$$

对 1 mol 溶液, 其为:

$$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \dots = \sum x_i \bar{G}_i \quad (1.1-10)$$

因此, 形成溶液时体系自由焓总和的变化为:

$$\begin{aligned} \Delta G_2 = G_2 - G_{\Sigma}^* &= (n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots) - (n_1 G_1^* + n_2 G_2^* + \dots) \\ &= n_1 (\bar{G}_1 - G_1^*) + n_2 (\bar{G}_2 - G_2^*) + \dots \\ &= n_1 \Delta \bar{G}_1 + n_2 \Delta \bar{G}_2 + \dots \\ &= \sum n_i \Delta \bar{G}_i \end{aligned} \quad (1.1-11)$$

或

$$\begin{aligned} \Delta G = G - G^{\circ} &= (x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \dots) - (x_1 G_1^* + x_2 G_2^* + \dots) \\ &= x_1 (\bar{G}_1 - G_1^*) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^*) + \dots \\ &= x_1 \Delta \bar{G}_1 + x_2 \Delta \bar{G}_2 + \dots \\ &= \sum x_i \Delta \bar{G}_i \end{aligned} \quad (1.1-12)$$

式 (1.1-11) 和式 (1.1-12) 表示由 i 个纯物质形成溶液时体系的广延函数——自由焓的变化。通常以 1 mol 为单位, ΔG 表示溶液的摩尔性质, 定义为溶液的混合摩尔自由焓, 用符号 G^M 表示。

$$G^M = \Delta G = G - G^{\circ} = \sum x_i \Delta \bar{G}_i = \sum x_i \bar{G}_i^M$$

如此看来, 应注意组元的混合自由焓的偏摩尔量 \bar{G}_i^M 和溶液的混合自由焓的摩尔量 G^M 的区别和联系。

1.1.3 过剩自由焓

对实际溶液如以假想的同它具有同样组成的理想溶液为标准并进行比较, 可简便地表示出实际溶液的热力学性质偏离理想行为的程度。例如, 对二元系溶液, 组元 i 的偏摩尔自由焓 \bar{G}_i 可写成

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\text{id}} + \bar{G}_i^{\text{ex}} \quad (1.1-13)$$

上式中, \bar{G}_i 为实际溶液中组元 i 的偏摩尔自由焓; \bar{G}_i^{id} 为假想该溶液为理想溶液时组元 i 的偏摩尔自由焓; \bar{G}_i^{ex} 为上述二者之差, 在讨论实际溶液时常常用到它。

从式 (1.1-13) 两边各减去纯组元 i 的摩尔自由焓, 可得到

$$\bar{G}_i^{\text{ex}} = \bar{G}_i^{\text{M}} - \bar{G}_i^{\text{M,id}} \quad (1.1-14)$$

上式中, \bar{G}_i^{M} 为实际溶液中组元 i 的混合偏摩尔自由焓; $\bar{G}_i^{\text{M,id}}$ 为假定该溶液为理想溶液时组元 i 的混合偏摩尔自由焓。

同样道理, 可得到溶液的过剩摩尔自由焓如下:

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{M}} - G^{\text{M,id}} = \sum x_i \bar{G}_i^{\text{M}} - \sum x_i \bar{G}_i^{\text{M,id}} \quad (1.1-15)$$

1.1.4 偏摩尔自由焓增量

对溶液进行研究时须知组元间的相互作用。在温度和压力一定时往 1-2 二元系稀溶液 (1——溶媒, 2——溶质) 中加入另外一个组元 3, 构成 1-2-3 三元系溶液。因组元 3 和组元 2 之间相互作用的结果, 使组元 2 在原来的二元系溶液中的偏摩尔自由焓发生变化, 即:

$$\Delta \bar{G}_2^{(3)} = \bar{G}_2^{(3)} - \bar{G}_2^{(2)} \quad (1.1-16)$$

上式中 $\bar{G}_2^{(2)}$ 和 $\bar{G}_2^{(3)}$ 各为组元 2 在二元系和三元系中偏摩尔自由焓。

在稀溶液中组元的浓度可用摩尔分数 (x) 或质量百分数 (%) 表示, 式 (1.1-16) 可写成

$$\Delta \bar{G}_2^{(3)} = \bar{G}_2^{(3)} - \bar{G}_2^{(2)} \quad (1.1-17)$$

或

$$\Delta \bar{G}_2^{(3)} = \bar{G}_2^{(3)} - \bar{G}_2^{(2)} \quad (1.1-18)$$

在这里, 定义 $\Delta \bar{G}_2^{(3)}$ 或 $\Delta \bar{G}_2^{(3)}$ 为偏摩尔自由焓增量, 通常用 $G_2^{(3)}$ 或 $G_2^{(3)}$ 表示, 在讨论溶质间相互作用系数与温度的关系以及用电动势法测活度时常常用到它。

1.2 偏摩尔量和摩尔量的关系式^[3]

1.2.1 偏摩尔量的集合式

一个溶液的广延性热力学函数为温度 T , 压力 P , 摩尔数 $n_1, n_2 \dots n_i$ 的函数。如以自由焓为例, 用数学表达方法可写成

$$G_x = f(T, P, n_1, n_2 \dots) \quad \text{同 (1.1-1)}$$

在 T, P 一定时, G_x 只随溶液的组成而变化, 用 n 对 G_x 微分, 得到

$$dG_x = \left(\frac{\partial G_x}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3 \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G_x}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3 \dots} dn_2 + \dots \quad (1.2-1)$$

令 $(\partial G_x / \partial n_1)_{T, P, n_2, n_3 \dots} = \bar{G}_1$, 余类推, 代入上式, 得

$$dG_x = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \quad (1.2-2)$$

可见, \bar{G}_i 是具有强度性质的变量, 与 n_i 无关, 积分后得出:

$$\begin{aligned}
 G_x &= \bar{G}_1 \int_0^{n_1} dn + \bar{G}_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots \\
 &= \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \cdots \\
 &= \sum \bar{G}_i n_i
 \end{aligned}
 \tag{1.1-4}$$

对 1 mol 溶液, $\sum n_i = 1$

$$\begin{aligned}
 G &= x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \cdots \\
 &= \sum x_i \bar{G}_i
 \end{aligned}
 \tag{1.1-5}$$

上式表明溶液的广延性质决定于各个组元的摩尔数量和偏摩尔量, 如溶液的组成改变了, 则各组元的偏摩尔量也将随之而改变。 \bar{G}_i 仅仅决定于溶液的组成, 如同时往溶液中加入同样多的各个组元而保持溶液的组成不变, 则偏摩尔量也不变。

因自由焐 G 为广延性变量 (正比于组元的摩尔数), 而 \bar{G}_i 是强度性变量, 故具有下列性质:

$$\left. \begin{aligned}
 G(\nu n_i) &= \nu G(n_i) \text{ (广延性质)} \\
 \bar{G}_i(\nu n_i) &= \bar{G}_i(n_i) \text{ (强度性质)}
 \end{aligned} \right\}
 \tag{1.2-3}$$

此处 ν 是溶液中组元 i 的摩尔数为 n_i 时增加的倍数, 在特殊的情况下, 如 $\nu = 1/\sum n_i$, 则

$$\bar{G}_i(n_i) = \bar{G}_i(x_i)
 \tag{1.2-4}$$

1.2.2 吉布斯-杜亥姆方程

对式 (1.1-4) 进行微分, 得

$$dG_x = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \cdots + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \cdots
 \tag{1.2-5}$$

比较式 (1.2-5) 和式 (1.1-3), 在 T 、 P 一定时:

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \cdots = 0
 \tag{1.2-6}$$

同理 $x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 + \cdots = 0$ (1.2-7)

或写出 $\sum n_i d\bar{G}_i = \sum x_i d\bar{G}_i = 0$ (1.2-8)

式 (1.2-8) 为吉布斯-杜亥姆方程的一种形式, 为了使用上方便, 通常变换为另一形式。

如对二元系溶液, 按式 (1.2-8)

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0
 \tag{1.2-9}$$

用 $(n_1 + n_2)$ 除式 (1.2-9) 两边可得

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0
 \tag{1.2-10}$$

再用 dx_1 除上式, 因二元系 $dx_1 = -dx_2$, 故得出:

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}
 \tag{1.2-11}$$

可见, 利用式 (1.2-11) 可由已知的一个组元的偏摩尔量确定二元溶液中另一个组元的偏摩尔量。

1.2.3 偏摩尔量和摩尔量的关系式

对二元溶液, 由

$$\begin{aligned}
 G &= x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 & (1.2-12) \\
 dG &= x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_1 dx_1 + \bar{G}_2 dx_2
 \end{aligned}$$

因 $dx_1 = -dx_2$, 故 $dG/dx_1 = \bar{G}_1 - \bar{G}_2$

$$x_2 \left(\frac{dG}{dx_1} \right) = x_2 \bar{G}_1 - x_2 \bar{G}_2 \quad (1.2-13)$$

式 (1.2-12) 和式 (1.2-13) 相加, 得到

$$G + x_2 \left(\frac{dG}{dx_1} \right) = \bar{G}_1 (x_2 + x_1) = \bar{G}_1 \quad (1.2-14)$$

因此得到

$$\bar{G}_1 = G + x_2 \left(\frac{dG}{dx_1} \right) = G + (1 - x_1) \left(\frac{dG}{dx_1} \right) \quad (1.2-15)$$

$$\bar{G}_2 = G + x_1 \left(\frac{dG}{dx_2} \right) = G + (1 - x_2) \left(\frac{dG}{dx_2} \right) \quad (1.2-16)$$

由上二式可以看出, \bar{G}_1 和 \bar{G}_2 各为 $x_2=1$ 和 $x_1=1$ 时的 G 。当二元溶液的摩尔量 $G=f(x_i)$ 的关系式为已知时, 可用图解法求出偏摩尔量 \bar{G}_i 。如图(1-1)所示。

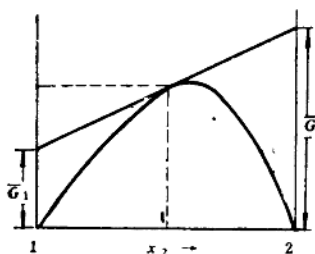


图 1-1 由溶液的摩尔量求组元的偏摩尔量^[3]

式 (1.2-15) 和式 (1.2-16) 是图(1-1)中曲线在 x_2 处的切线方程, 其斜率为 dG/dx_2 , 偏摩尔量 \bar{G}_1 和 \bar{G}_2 各为切线在 $x_1=1$ 和 $x_2=1$ 处的纵坐标。

1.2.4 其它偏摩尔量和摩尔量的关系式

上述以自由焓为例得出的结果, 可以推广到其它任一广延性函数 H 、 S 、 V 、 F 、 U …。在 T 和 P 一定时, 任一广延性函数 X 与组元 i 的摩尔分数的关系, 按式 (1.1-3)

$$dX = \sum \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_{x_i, T, P} dx_i \quad (1.2-17)$$

用符号 X_i 表示组元 i 的任一偏摩尔量时:

$$dX = \sum \bar{X}_i dx_i \quad (1.2-18)$$

于是, 对 1 mol 溶液的任一摩尔量:

$$X = \sum \bar{X}_i x_i \quad (1.2-19)$$

对任一混合偏摩尔量:

$$\bar{X}_i^M = \bar{X}_i - X_i^0 \quad (1.2-20)$$

混合摩尔量:

$$X^M = \sum \bar{X}_i x_i = \sum \bar{X}_i x_i - \sum X_i^0 x_i \quad (1.2-21)$$

对任一广延性函数均保持上述形式，例如二元系溶液 1-2 的混合摩尔体积，可直接写出：

$$V^M = x_1 \bar{V}_1^M + x_2 \bar{V}_2^M \quad (1.2-22)$$

或
$$V^M = (x_1 \bar{V}_1^0 + x_2 \bar{V}_2^0) - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) \quad (1.2-23)$$

式 (1.2-23) 右边第一项表示溶液的体积，第二项表示纯组元 1 和 2 的体积。

任一广延性函数不仅有上述形式，而且保持纯物质热力学函数间的关系式，例如由 $G = H - TS$ 的关系式可写出

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_i &= \bar{G}_i^{id} + \bar{G}_i^{ex} \\ \bar{H}_i &= \bar{H}_i^{id} + \bar{H}_i^{ex} \\ \bar{S}_i &= \bar{S}_i^{id} + \bar{S}_i^{ex} \end{aligned} \right\} \quad (1.2-24)$$

$$\left. \begin{aligned} G &= G^{id} + G^{ex} \\ H &= H^{id} + H^{ex} \\ S &= S^{id} + S^{ex} \end{aligned} \right\} \quad (1.2-25)$$

$$\left. \begin{aligned} G^{id} &= H^{id} - TS^{id} \\ \bar{G}_i^{id} &= \bar{H}_i^{id} - T\bar{S}_i^{id} \end{aligned} \right\} \quad (1.2-26)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_i^M &= \bar{H}_i^M - T\bar{S}_i^M \\ G^M &= H^M - TS^M \end{aligned} \right\} \quad (1.2-27)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_i^{ex} &= \bar{H}_i^{ex} - T\bar{S}_i^{ex} \\ G^{ex} &= H^{ex} - TS^{ex} \end{aligned} \right\} \quad (1.2-28)$$

混合偏摩尔自由焓随温度和压力的变化

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^M}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -\bar{S}_i^M \quad (1.2-29)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^M}{\partial P}\right)_{T, x_i} = \bar{V}_i^M \quad (1.2-30)$$

克劳修斯-克拉珀龙定律

$$\frac{\partial(\bar{G}_i^M/T)_{P, x_i}}{\partial(1/T)} = \bar{H}_i^M \quad (1.2-31)$$

1.3 各类溶液的热力学特征^[3]

决定溶液热力学特征的最重要的热力学量是混合自由焓 ΔG^M ，它可以分为混合焓和混合熵两项，如下式：

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (\text{积分量}) \quad (1.3-1)$$

$$\Delta \bar{G}_i^M = \Delta \bar{H}_i^M - T\Delta \bar{S}_i^M \quad (\text{微分量}) \quad (1.3-2)$$

若是将溶液按混合焓和混合熵的变化情况进行分类，可得出下列四个类型：

- | | | | |
|-----|---------------------|---------------------------------|------|
| (I) | $\Delta H^M = 0$ | $\Delta S^M = \Delta S^{id}$ | 理想溶液 |
| (E) | $\Delta H^M \neq 0$ | $\Delta S^M = \Delta S^{id}$ | 规则溶液 |
| (H) | $\Delta H^M = 0$ | $\Delta S^M \neq \Delta S^{id}$ | 无热溶液 |
| (R) | $\Delta H^M \neq 0$ | $\Delta S^M \neq \Delta S^{id}$ | 实际溶液 |

在溶液的热力学量中，热焓与构成溶液的分子或原子间的作用力有关，熵与分子或原子的排列方式有关。

如溶液中各组元分子间的相互作用力相等, 则混合时 $\Delta H^M = 0$, 分子半径相等而可无秩序地排列, $\Delta S^M = \Delta S^{id}$, 则构成理想溶液。

如溶液中各组元分子间的相互作用力不等, 混合时 $\Delta H^M \neq 0$, 但它们的差别不大而且分子半径相近似, 仍可无秩序地排列, 因而 $\Delta S^M = \Delta S^{id}$, 则构成规则溶液。

在无热溶液中虽然各分子间的相互作用相等而使 $\Delta H^M = 0$, 但因分子的半径差别很大, 不能无秩序地排列而使 $\Delta S^M \neq \Delta S^{id}$ 。

实际溶液不存在上述那样简单的关系, 因分子间相互作用, 分子半径, 排列方法等等因素的作用, 使 $\Delta H^M \neq 0$, $\Delta S^M \neq \Delta S^{id}$ 。不过依实际情况可近似地按上述各类溶液的规律性处理。无热溶液实际上是不存在的。

下面阐明理想溶液和实际溶液, 以及在冶金上常见的稀溶液和规则溶液等热力学量变化的一般规律。

1.3.1 理想溶液

在溶液整个组成范围内遵守拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。与溶液平衡的蒸汽相中组元 i 的分压 p_i 和纯液体 i 蒸汽压 p_i^* 之比, 按拉乌尔定律应等于 i 的摩尔分数, 也就是说溶液中组元 i 的活度在全部组成组成范围内等于它的摩尔分数, 活度系数 γ_i 等于 1。

$$a_i = p_i / p_i^* = x_i \quad (1.3-3)$$

$$\gamma_i = a_i / x_i = 1 \quad (1.3-4)$$

对多元系理想溶液, 其中组元 i 和溶液的热力学量如下:

混合偏摩尔自由焓和混合摩尔自由焓

$$\overline{G}_i^M = \overline{G}_i - G_i^* = RT \ln(p_i / p_i^*) = RT \ln x_i \quad (1.3-5)$$

$$\begin{aligned} G^M &= G^{id} - (x_1 G_1^* + x_2 G_2^* + \dots) \\ &= \sum x_i (\overline{G}_i - G_i^*) = RT \sum x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (1.3-6)$$

混合偏摩尔热焓和混合摩尔热焓

$$\begin{aligned} \Delta \overline{H}_i^M &= \left[\frac{\partial (\Delta \overline{G}_i^M / T)}{\partial (1/T)} \right]_{P, x_i} = \left[\frac{\partial (R \ln x_i)}{\partial (1/T)} \right]_{P, x_i} \\ &= R \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial (1/T)} \right]_{P, x_i} = 0 \end{aligned} \quad (1.3-7)$$

因为 $\ln x_i$ 不是温度的函数, 故 $\Delta \overline{H}_i^M = 0$

同理 $H^M = \sum x_i \overline{H}_i^M = 0 \quad (1.3-8)$

混合偏摩尔体积和混合摩尔体积

$$\begin{aligned} \Delta \overline{V}_i^M &= (\partial \Delta \overline{G}_i^M / \partial P)_{T, x_i} = (\partial RT \ln x_i / \partial P)_{T, x_i} \\ &= RT (\partial \ln x_i / \partial P)_{T, x_i} = 0 \end{aligned} \quad (1.3-9)$$

因为 $\ln x_i$ 与压力无关, 故 $\Delta \overline{V}_i^M = 0$

$$V^M = \sum x_i \overline{V}_i^M = 0 \quad (1.3-10)$$

混合偏摩尔熵和混合摩尔熵

$$\Delta \overline{S}_i^M = -\partial \overline{G}_i^M / \partial T = -\partial RT \ln x_i / \partial T = -R \ln x_i \quad (1.3-11)$$

$$S^M = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1.3-12)$$

理想溶液在其组元的分子间可无规则地排列这一点类似于理想气体。实际上只有少数

溶液在整个组成范围是理想的，如通常在溶媒的浓度很高时（最低限度在0.85摩尔分数左右，即溶质的最大浓度为0.15摩尔分数），溶媒的活度才符合拉乌尔定律。在冶金中FeO-MnO溶体可以说是理想的，然而也只有当溶液中组元的摩尔分数接近于1时，才趋向于遵从拉乌尔定律。

1.3.2 实际溶液

实际溶液的热力学量不存在理想溶液那样简单的规律性。由于各组元的原子间相互作用，分子半径和排列方式等不同，使混合时 $\Delta H^M \neq 0$ ， $\Delta S^M \neq \Delta S^{id}$ 。因此，实际溶液混合时伴有吸热或放热现象，与拉乌尔定律发生正的或负的偏差。因同实际溶液平衡的气相中组元*i*的分压和溶液中组元*i*的摩尔分数不成正比，从而使 $a_i \neq x_i$ ，通常引用活度系数 γ_i 表示这样差别。

$$a_i = p_i / p_i^0 = \gamma_i x_i \quad (1.3-13)$$

γ_i 是大于1，或是小于1，决定于气相中*i*的分压是大于或小于与假想的同样组成的理想溶液平衡的气相中*i*的分压。

实际溶液中组元*i*的偏摩尔自由焓

$$\Delta \bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (1.3-14)$$

可以看出，理想溶液的 $RT \ln \gamma_i$ 项等于零， $RT \ln x_i$ 项表示在同样温度和压力下，与实际溶液具有同样组成的假想理想溶液的 $\Delta \bar{G}_i^M$ ，即相当于理想的混合偏摩尔自由焓 \bar{G}_i^{id} ， $RT \ln \gamma_i$ 相当于实际溶液的过剩偏摩尔自由焓 \bar{G}_i^{ex} 。

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_i^{ex} &= \bar{G}_i^M - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \gamma_i \\ G^{ex} &= \sum x_i \bar{G}_i^{ex} \end{aligned} \right\} \quad (1.3-15)$$

由 $(\partial G / \partial T) = -S$ 可得出

$$\left. \begin{aligned} \bar{S}_i^{ex} &= \bar{S}_i - \bar{S}_i^{id} = -R \ln \gamma_i \\ S^{ex} &= \sum x_i \bar{S}_i^{ex} = -\sum x_i R \ln \gamma_i \end{aligned} \right\} \quad (1.3-16)$$

ΔG_i^{ex} 表示实际溶液同理想溶液相比较时偏差的程度，和活度系数相当的部分为过剩量。

因为理想溶液的混合偏摩尔和混合摩尔的热焓和体积均等于零，故实际溶液的

$$\Delta \bar{V}_i^M = \bar{V}_i^{ex} \quad V^M = V^{ex} \quad (1.3-17)$$

$$\Delta \bar{H}_i^M = \bar{H}_i^{ex} \quad H^M = H^{ex} \quad (1.3-18)$$

1.3.3 稀溶液

如溶媒1和溶质*i*组成稀溶液，即 $x_i \ll x_1$ ，则组元*i*的分子可能完全被组元1包围。这时组元*i*的分子受到其周围的组元1的分子均匀的作用，则可忽略组元*i*分子之间的相互作用。在溶液的组成范围内如溶质*i*服从亨利定律，称这种溶液为理想稀溶液，此时

$$p_i = kx_i \text{ 或 } p_i = k'c_i \quad (1.3-19)$$

上式中 x_i ， c_i 各为溶质的摩尔分数和质量百分数浓度， k ， k' 各为常数。

对理想稀溶液可用类似处理理想溶液的方法得出它的热力学量。实际上通常所谓的稀溶液并不是理想的，仍然要按处理实际溶液的方法而引用活度。