

高温水溶液 热力学数据 计算手册

杨显万 何蔼平 袁宝州 编著

冶金工业出版社

高温水溶液热力学 数据计算手册

杨显万 何蔼平 袁宝州 编著

冶金工业出版社

高温水溶液热力学数据计算手册

杨显万 何蔼平 袁宝州 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 23 3/4 字数 622 千字

1983年10月第一版 1983年10月第一次印刷

印数00,001~3,800册

统一书号: 15062·3923 定价2.85元

前 言

近年来,国内外借助于电子计算机编制了一些热力学数据手册〔1〕、〔2〕、〔3〕,以表格的形式列出各种物质在不同温度下(以100°C为间隔)的热力学数据。这些手册使冶金过程的热力学计算大为简化,为冶金工作者提供了很大的方便。

遗憾的是,这些手册都不能用来进行有电解质水溶液参与的各种反应的热力学计算。它们没有水溶液中各种溶解物质的热力学数据,其温度间隔也与水溶液的热力学计算不相适应。有电解质水溶液参与的各种化学反应是湿法冶金、无机化学、分析化学、腐蚀科学、生物化学以及地球化学等研究的对象,其热力学计算是上述各学科必不可少的。一本既保持已出版了的这类手册的长处又能适用于水溶液过程的热力学计算的手册无疑能为有关的科技工作者提供方便,这也正是我们编制此书的目的。

在此书的编写过程中,得到了曹蓉江、刘纯鹏、程瑞学、戴永年、鲍竞雄、黄焯枢、唐武伦等同志的支持与帮助。傅崇说同志还亲自审订并修改本书的文字说明部分。高仁禧、许松均同志对计算程序提出了宝贵意见。云南省电子计算站的杜及峰、丁志强、韩筱华等参加了电算工作。胡汉同志参加了部分数据整理。对上述以各种方式对本书的编写给予过支持与帮助的同志,我们在此表示衷心的感谢。

编 者

1980年12月

手册的编制与使用说明

本手册以表格的形式列出了1507种物质（其中有431种是水溶液中的溶解物质）在标准状态下的三种摩尔量（对于水溶液中的溶解物质为偏摩尔量，以下不再说明） H 、 G 、 L 。

对于纯物质：

H 代表 H_f° ，为物质在标准状态下的摩尔焓，其单位为千卡·摩⁻¹；

G 代表 G_f° ，为物质在标准状态下的摩尔吉布斯自由能，其单位为千卡·摩⁻¹；

$$L = -G_f^\circ / RT \ln 10$$

对于水溶液中的溶解物质（离子与中性分子）：

$$H_i = \bar{H}_i^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j}$$

为组元 i 在标准状态下的偏摩尔焓。下标 Σn_j 表示除 i 外其余组元的摩尔数均不变；

$$G_i = \bar{G}_i^\circ = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \mu_i^\circ \text{ 为各溶解物质在标准状态下的偏摩尔吉布斯自由能或化学位。}$$

手册所采用的标准状态如下：

纯固体：指定温度与一个大气压下的纯固体。

纯液体：指定温度与一个大气压下的纯液体。

气体：具有理想行为的气体，指定温度与一个大气压。

溶液中的溶剂：取纯溶剂的标准状态。

溶液中的溶质：浓度为1 m、活度为1的一个假设的理想溶液。

手册中所列各数值按下述热力学关系计算。

$$H_T^\circ = \Delta H_{298.15}^\circ + \Sigma \int_{298.15}^T C_p^\circ(T) dT + \Sigma \Delta H_i \quad (1)$$

式中 $\Delta H_{298.15}^\circ$ ——物质在25°C下的标准生成热，即在25°C与一个大气压下由单质生成1摩尔该物质过程的热效应，对于单质，其值为0；

$C_p^\circ(T)$ ——物质的摩尔热容与温度的关系函数；

ΔH_i ——物质的相变热；

Σ ——从298.15至 T 间的所有相变。

若无相变，则(1)式可写成

$$H_T^\circ = \Delta H_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T C_p^\circ(T) dT \quad (2)$$

若有相变，例如在298.15至 T 之间有两次相变，则 T 时的 H_T° 为

$$H_T^\circ = \Delta H_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^{T_{i1}} C_{p1}^\circ(T) dT + \Delta H_{i1} + \int_{T_{i1}}^{T_{i2}} C_{p2}^\circ(T) dT + \Delta H_{i2} + \int_{T_{i2}}^T C_{p3}^\circ(T) dT \quad (3)$$

式中 T_{i1} ——第一次相变温度；

ΔH_{i1} ——第一次相变的相变热；

T_{i2} ——第二次相变温度；

ΔH_{i2} ——第二次相变的相变热；

C_{p1}° ——298.15至 T_{i1} 之间热容的温度函数；

C_{p2}° —— T_{i1} 至 T_{i2} 之间热容的温度函数；

C_{p3}° —— T_{i2} 至 T 之间热容的温度函数。

吉布斯自由能按下式计算：

$$G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ \quad (4)$$

$$S_T^\circ = S_{298.15}^\circ + \Sigma \int_{298.15}^T C_p^\circ(T) d(\ln T) + \Sigma \Delta H_i / T_i \quad (5)$$

式中 S_T° ——物质在 T 时的标准摩尔绝对熵；

$S_{298.15}^\circ$ ——物质在298.15时的标准摩尔绝对熵。

对于水溶液中的离子，其绝对熵值为

$$\overline{\overline{S}}_{298.15}^{\circ} = \overline{S}_{298.15}^{\circ} - 5z \quad (6)$$

式中 $\overline{S}_{298.15}^{\circ}$ ——离子的标准偏摩尔相对熵，即规定 H^{+} 离子的 $\overline{S}_{298.15}^{\circ}$ 为 0 所得各种离子的熵的相对值；

$\overline{\overline{S}}_{298.15}^{\circ}$ ——离子的标准偏摩尔绝对熵；

z ——离子的电荷数，带相应的“+”，“-”号。

上述各式中的 $C_p^{\circ}(T)$ 一律以下面的关系式来表示：

$$C_p^{\circ} = A + B \times 10^{-3} T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6} T^2 \quad (7)$$

按 C. M. Criss 与 J. W. Cobble 的离子熵对应原理 [14] 与 Dale F. Taylor 在此原理基础上建立的线性离子热容近视法 [15]，对于水溶液中的离子，公式 (7) 同样适用，只不过 $A = 0$ ， $C = 0$ ， $D = 0$ 即

$$C_p^{\circ} = B \times 10^{-3} T \quad (8)$$

$$\text{而} \quad B = a_2 + b_2 \overline{\overline{S}}_{298.15}^{\circ} \quad (9)$$

a_2 与 b_2 值按文献 [16] 列入表 1。

表 1 a_2 与 b_2 值

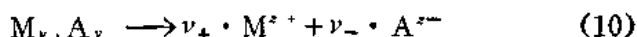
离子 类型 系 数	简单阳离子	简单阴离子与 OH^{-}	XO_m^{n-} 型阴离子	$XO_m(OH)^{n-}$ 型阴离子
a_2	1.33×10^{-1}	-1.72×10^{-1}	-3.83×10^{-1}	-4.0×10^{-1}
b_2	-1.65×10^{-3}	-1.12×10^{-4}	5.83×10^{-3}	1.12×10^{-2}

其它形式的离子可依相似的类型计算，在表中均予以注明。

用公式 (3)、(4) 与 (5) 计算水溶液中离子的高温热力学数据时均未考虑压力的影响。Cobble 认为，在 300°C 以下，压力的影响很小，可以忽略不计。

水溶液中未离解的中性分子的热力学数据按 Helgenson 的公式 [10] 计算。

假定水溶液中一未离解的中性分子 $M_{\nu+}A_{\nu-}$ ，其离解式为



式中 ν_+ 与 ν_- ——一个电解质分子电离时产生的阳离子数与阴离子数；

z_+ 与 z_- ——以质子电荷单位衡量的阳离子电荷数与阴离子电荷数。

离解反应 (10) 的标准反应自由能为：

$$\Delta G_{T(\text{离})}^\circ = -\Delta S_{298.15(\text{离})}^\circ \left\{ 298.15 - \frac{\theta}{\omega} \left\{ 1 - \exp(\exp(b-aT) - c + (T-298.15)/\theta) \right\} \right\} + \Delta H_{298.15(\text{离})}^\circ \quad (11)$$

式中 $\Delta S_{298.15(\text{离})}^\circ$ ——离解反应 (10) 在 298.15°K 时的熵变；

$\Delta H_{298.15(\text{离})}^\circ$ ——离解反应 (10) 在 298.15°K 时的焓变；

$a=0.0187$ ；

$b=-12.741$ ；

$c=\exp(b+298.15a)$ ；

$\theta=219.0$ ；

$\omega=1+ac\theta$

离解反应 (10) 在温度 T 时之熵变

$$\Delta S_{T(\text{离})}^\circ = \Delta S_{298.15(\text{离})}^\circ \{ \exp[\exp(b+aT) - c + (T-298.15)/\theta] [1 + \phi \exp(b+aT)] / \omega \} \quad (12)$$

式中 $\phi=4.106$ 。

离解反应 (10) 在温度 T 时之焓变为：

$$\Delta H_{T(\text{离})}^\circ = \Delta G_{T(\text{离})}^\circ + T \Delta S_{T(\text{离})}^\circ \quad (13)$$

另一方面，反应 (10) 也可写成：

$$\Delta G_{T(\text{离})}^\circ = \nu_+ \bar{G}_{T(\text{M}_{z_+})}^\circ + \nu_- \bar{G}_{T(\text{A}_{z_-})}^\circ - \bar{G}_{T(\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-})}^\circ \quad (14)$$

$$\bar{G}_{T(\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-})}^\circ = \nu_+ \bar{G}_{T(\text{M}_{z_+})}^\circ + \nu_- \bar{G}_{T(\text{A}_{z_-})}^\circ - \Delta G_{T(\text{离})}^\circ \quad (15)$$

同理

$$\bar{H}_{T(\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-})}^\circ = \nu_+ \bar{H}_{T(\text{M}_{z_+})}^\circ + \nu_- \bar{H}_{T(\text{A}_{z_-})}^\circ - \Delta H_{T(\text{离})}^\circ \quad (16)$$

由于 M_{z_+} 与 A_{z_-} 均为离子，将公式 (2)、(4)、(8) 代入公式 (15)、(16) 并简化后有：

$$\bar{H}_{T(\text{M}_{\nu_+} \text{A}_{\nu_-})}^\circ = -\Delta H_{T(\text{离})}^\circ + (\nu_+ \bar{H}_{298.15(\text{M}_{z_+})}^\circ + \nu_- \bar{H}_{298.15(\text{A}_{z_-})}^\circ)$$

$$+ \frac{1}{2}(T^2 - 298.15^2)(\nu_+ B_{M_{z+}} + \nu_- B_{A_{z-}}) \times 10^{-3} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \overline{G}_T^\circ(M_{\nu_+} A_{\nu_-}) = & -\Delta G_T^\circ(M) + (\nu_+ \overline{H}_{298.15}^\circ(M_{z+}) + \nu_- \overline{H}_{298.15}^\circ(A_{z-})) \\ & - T(\nu_+ \overline{S}_{298.15}^\circ(M_{z+}) + \nu_- \overline{S}_{298.15}^\circ(A_{z-})) \\ & + \left[\frac{1}{2}(T^2 - 298.15^2) - T(T - 298.15) \right] \\ & \times (\nu_+ B_{M_{z+}} + \nu_- B_{A_{z-}}) \times 10^{-3} \quad (18) \end{aligned}$$

式中 $B_{(M_{z+})}$ ——阳离子的热容方程系数；

$B_{(A_{z-})}$ ——阴离子的热容方程系数。

手册最后有一附表，列出了另外277种溶解物质在298.15°K时的标准生成自由能、吉布斯自由能与相应的 L 值。由于数据不全，无法算出它们在其它温度下的 $\overline{G}_T^\circ$ 、 $\overline{H}_T^\circ$ 与 L_T 值，但考虑到实用中某些计算的需要，也把它们的 $\overline{G}_{298.15}^\circ$ 、 $\Delta G_{298.15}^\circ$ 与 $L_{298.15}$ 列出，以备查用，并能与手册所列其余物质在298.15°K时的热力学数据配套使用。

计算所采用的基本热力学数据引自文献〔1〕至〔12〕。

为压缩篇幅起见，表中没有列出各种物质在不同温度下的熵值。如若需要这些熵值，则可运用表中所列数据很容易推算出物质的 S_T° ，因为

$$S_T^\circ = (H_T^\circ - G_T^\circ)/T$$

二

(一) 反应自由能的计算

利用手册所列数据便很容易进行化学平衡的计算。

对一个普遍的化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (19)$$

式中 A_i ——反应物与生成物；

ν_i ——计量系数，对生成物取“+”号，对反应物取“-”号。

反应 (19) 的标准反应自由能为

$$\Delta G_T^\circ(\text{反应}) = \sum_i \nu_i G_{iT}^\circ \quad (20)$$

下标 (反应) 往往省略。利用手册中之 G 值, 按公式 (20) 很容易计算出各种温度下的标准反应自由能。必须指出的是, 现有的各种手册, 有的列出的是物质的生成自由能

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (21)$$

有的列出的是吉布斯自由能

$$G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ \quad (22)$$

很容易证明, 无论用哪一种, 只要始终用同一种, 计算出来的同一反应的反应自由能是完全一致的。切不可把不同手册的数据不加区别地随意套用。

公式 (19) 是一个没有电子参加的普遍的化学反应。在计算电极电位时要遇到

$$\sum_i \nu_i A_i - ne = 0 \quad (23)$$

式的反应。在计算这些反应的反应自由能时, 必须把电子 e 作为一个参加物来加以考虑, 并把它的热力学性质一并计入, 否则计算所得的结果将是错误的。事实上, 电子作为一种物质, 当然有它的热力学性质。因此, 一个有电子参加的反应 (23), 其反应自由能应为

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i \nu_i G_{iT}^\circ - n \bar{G}_{e,T}^\circ \quad (24)$$

式中 $\bar{G}_{e,T}^\circ$ ——电子的吉布斯自由能。

电子在任何温度 T 下的热力学性质, 可以根据下列公认的规定确定之:

(1) 任何温度 T 时的电极电位, 是以同一温度下的标准氢电极作为参考电极而得出的相对值;

(2) 氢电极的半电池反应为:



规定标准氢电极 (SHE) 在任意温度下都是

$$a_{\text{H}^+} = 1$$

$$p_{H_2} = 1 \text{ 大气压}$$

$$\Delta G_{T(SHE)}^\circ = 0$$

$$E_{T(SHE)}^\circ = 0$$

根据吉布斯—赫姆荷茨方程

$$\Delta H_T^\circ = zF \left(T \frac{\partial E^\circ}{\partial T} - E^\circ \right)$$

$$\Delta S_T^\circ = zF \frac{\partial E^\circ}{\partial T}$$

$$\Delta C_{pT}^\circ = \left(\frac{\partial \Delta H_T^\circ}{\partial T} \right)_p$$

则得

$$\Delta H_{T(SHE)}^\circ = 0$$

$$\Delta S_{T(SHE)}^\circ = 0$$

$$\Delta C_{pT(SHE)}^\circ = 0$$

(3) 于是得出电子的热力学性质如下:

$$\text{标准生成热 } \Delta \bar{H}_{(e)T}^\circ = 0 \quad (26)$$

$$\text{热焓 } \bar{H}_{(e)T}^\circ = \frac{1}{2} H_{(H_2)T}^\circ - \bar{H}_{(H^+)T}^\circ \quad (27)$$

$$\text{标准生成自由能 } \Delta \bar{G}_{f(e)T}^\circ = 0 \quad (28)$$

$$\text{吉布斯自由能 } \bar{G}_{(e)T}^\circ = \frac{1}{2} G_{(H_2)T}^\circ - \bar{G}_{(H^+)T}^\circ \quad (29)$$

$$\text{熵 } \bar{S}_{(e)T}^\circ = \frac{1}{2} S_{(H_2)T}^\circ - \bar{S}_{(H^+)T}^\circ \quad (30)$$

$$\text{热容 } \bar{C}_{p(e)T}^\circ = \frac{1}{2} C_{p(H_2)T}^\circ - \bar{C}_{p(H^+)T}^\circ \quad (31)$$

25°C时电子的偏摩尔相对熵的值为

$$\bar{S}_{(e)298.15}^\circ = \frac{1}{2} 31.207 - 0 = 15.6035 \text{ (卡} \cdot \text{克电子}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}) \quad (32)$$

其偏摩尔绝对熵的值为

$$\overline{S}_{(e)298.15}^{\circ} = \frac{1}{2} 31.207 - (-5)$$

$$= 20.6035 \text{ (卡} \cdot \text{克电子}^{-1} \cdot \text{度}^{-1})$$

将 $G_{(H_2)T}^{\circ}$ 与 $\overline{G}_{(e)T}^{\circ}$ 代入公式 (29) 可求出电子在不同温度下的吉布斯自由能如下:

温度(°C)	$\overline{G}_{(e)T}^{\circ}$ (千卡·克电子 ⁻¹)	温度(°C)	$\overline{G}_{(e)T}^{\circ}$ (千卡·克电子 ⁻¹)
25	-6.143	175	-8.294
50	-6.633	200	-8.467
75	-7.07	225	-8.586
100	-7.455	250	-8.153
125	-7.788	275	-8.662
150	-8.068	300	-8.604

(二) 电池反应的标准电动势与半电池反应的标准电极电位的计算

电池反应的标准电动势、半电池反应的标准电极电位与反应自由能之间的关系为

$$\Delta G_T^{\circ} = -nFE_k^{\circ} \quad (33)$$

$$E_k^{\circ} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{nF} \quad (34)$$

式中 E_k° ——以标准氢电极为参考电极的标准电极电位, 伏;

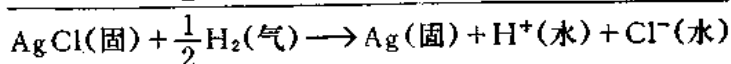
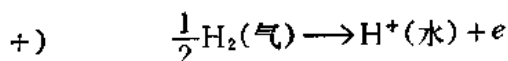
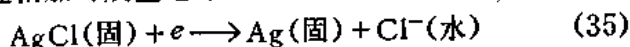
ΔG_T° ——反应的标准反应自由能, 卡·摩⁻¹;

n ——参加反应的电子数;

F ——法拉第常数, 等于 23060。

按公式 (24) 计算出半电池反应的 ΔG_T° , 代入公式 (34) 即可求出其标准电极电位 E_k° 。

有人建议, 在计算半电池反应的 E_k° 时把半电池反应与氢电极的半电池反应相加写成全电池反应。例如, 半电池反应



计算此全电池反应之 ΔG_T° ,然后按公式 (34)计算其标准电位差。因已规定标准氢电极之 $E_{T(SHE)}^\circ=0$,故此标准电动势即为半电池反应之标准电极电位。这样作可以避开电子的热力学性质,但必须改写电极反应,这会带来一定麻烦。而应用 $G_{(e)T}^\circ$ 值,按公式 (24)计算半电池反应的 ΔG_T° 更方便。例如,对半电池反应(35),先从本手册中查出 AgCl 、 Ag 、 Cl^- 的 G_T° 值与 $G_{(e)T}^\circ$ 值并一齐列入表2中,继而计算出其 ΔG_T° 与 E_h° 值,列入表2。

表2 $\text{AgCl(固)} + e \rightarrow \text{Ag(固)} + \text{Cl}^-(\text{水})$ 的 E_h° 值

温 度 ℃	G_T° (千卡·摩 ⁻¹)				E_h° (毫伏)		误 差 (%)
	AgCl(固)	e	Ag(固)	Cl^-	计算值	测定值[18]	
25	-37.227	-6.143	-3.032	-45.463	222	222	0
100	-39.062	-7.455	-3.848	-46.366	160	160	0
150	-40.399	-8.068	-4.445	-46.424	104	103	+0.97
200	-41.817	-8.467	-5.078	-46.047	36.47	40	-8.83
250	-43.31	-8.153	-5.745	-45.235	-20.94	-34	+38.4
300	-44.872	-8.604	-6.442	-43.988	-132.1	-124	-6.53

(三) 反应热力学平衡常数的计算

对一个普遍的化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其热力学平衡常数为

$$K_T = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (36)$$

式中 $\prod$ ——连乘号;

a_i ——反应物与生成物的活度;

ν_i ——计量系数,对生成物取“+”,对反应物取“-”。

反应平衡常数与标准反应自由能之间有如下的关系:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T = \sum_i \nu_i G_{iT}^\circ \quad (37)$$

$$\text{则 } \lg K_T = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT \ln 10} = -\frac{\sum_i \nu_i G_{iT}^\circ}{RT \ln 10} = \sum_i \nu_i \left(-\frac{G_{iT}^\circ}{RT \ln 10} \right) \quad (38)$$

$$\text{令 } L_{iT} = -\frac{G_{iT}^{\circ}}{RT \ln 10} \quad (39)$$

代入公式 (38) 得

$$\lg K_T = \sum_i \nu_i L_{iT} \quad (40)$$

利用本手册中各种物质的 L_{iT} 值很容易求出反应在各温度下的平衡常数。例如, 反应



$$pK_w = -\lg K_w = -\sum_i \nu_i L_i = L_{\text{H}_2\text{O}} - L_{\text{H}^+} - L_{\text{OH}^-} \quad (42)$$

从手册中查出相应的 L 值, 所计算出各温度下的 pK_w 值如表3。

表2与表3所列的计算数据表明, 在温度低于 200°C 下计算结果与测定结果甚为吻合。

表3 水离解反应平衡常数的计算

温度 ($^\circ\text{C}$)	L_T			pK_w		误差 (%)
	H^+	OH^-	H_2O	计算值	测定值 [19]	
25	-1.093	40.837	53.725	13.981	13.993 ± 0.009	-0.085
50	-1.073	37.682	49.861	13.252	13.272 ± 0.006	-0.15
75	-1.019	34.912	46.570	12.677	12.709 ± 0.006	-0.25
100	-0.939	32.451	43.736	12.224	12.264 ± 0.009	-0.32
125	-0.836	30.240	41.272	11.868	11.914 ± 0.009	-0.39
150	-0.715	28.234	39.112	11.593	11.642 ± 0.012	-0.42
175	-0.580	26.400	37.205	11.385	11.441 ± 0.012	-0.49
200	-0.431	24.710	35.511	11.232	11.302 ± 0.012	-0.62
225	-0.272	23.143	33.997	11.126	11.222 ± 0.012	-0.86
250	-0.104	21.680	32.636	11.060	11.196 ± 0.015	-1.23
275	0.072	20.308	31.408	11.028	11.224 ± 0.027	-1.78
300	0.255	19.015	30.296	11.026	11.301 ± 0.045	-2.49

(四) 活度与活度系数

公式 (36) 为平衡常数与活度的关系表达式。在应用中常常需要把活度换成浓度或反之。这一内容已超出了本手册的范围, 但为方便读者起见, 此处仅作一概略说明并提供与此有关的一些

线索。

纯的固体与液体在任何温度与一个大气压下的活度都等于1。由于压力对纯固体与液体自由能的影响不大，故可以近似地认为，在较大的压力范围内纯固体与液体的活度均为1。

1. 气体的活度

气体的活度定义为

$$a = f / f^\circ \quad (43)$$

式中 f ——气体在给定状态下的逸度；

f° ——气体在标准状态下的逸度。

由于 $f^\circ = 1$ ，故 $a = f$ ，即气体的活度等于其逸度。理想气体的逸度等于其压力。多数纯气体在压力 $p \leq 1$ 个大气压时，其行为接近于理想气体，故而在低压下纯气体的活度可以近似地认为等于其压力，即

$$a \approx p \quad (44)$$

在湿法冶金过程所遇到的多数温度下，于压力 ≤ 1 个大气压时，气体混合物的行为也接近于理想气体。因此，其每一组元的活度可以近似地认为等于其分压。

公式 (44) 适用的压力上限取决于气体的性质、温度以及计算所要求的精确度，很难统一划定。对于纯的非极性气体或其混合物，有专门的计算逸度的方法[20]、[21]、[23]

2. 电解质水溶液中溶质的活度[22]、[23]

设电解质的化学式为 $M_{\nu+}A_{\nu-}$ ，按反应式 (10) 电离。对于水溶液中的溶质 $M_{\nu+}A_{\nu-}$ 的化学位（偏摩尔自由能），可以证明[22]、[25]为

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + RT \ln a \quad (45)$$

$$a = \gamma m \quad (46)$$

式中 a ——溶质的活度；

m ——溶质的重量摩尔浓度；

γ ——活度系数。

$$a = a_+^{\nu+} a_-^{\nu-} \quad (47)$$

式中 $a_{\pm}$ ——溶质的平均活度；

a_{+} ——正离子的活度；

a_{-} ——负离子的活度。

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-} \quad (48)$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (49)$$

$$a_{+} = \gamma_{+} m_{+} \quad (50)$$

$$a_{-} = \gamma_{-} m_{-} \quad (51)$$

式中 $\gamma_{\pm}$ ——溶质的平均活度系数；

γ_{+} ——正离子的活度系数；

γ_{-} ——负离子的活度系数；

$m_{\pm}$ ——溶质的平均重量摩尔浓度；

m_{+} ——正离子的重量摩尔浓度；

m_{-} ——负离子的重量摩尔浓度。

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}} \quad (52)$$

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}} \quad (53)$$

$$\bar{G} = \bar{G}^{\circ} + RT \ln a = \bar{G}^{\circ} + \nu RT \ln a_{\pm} = \bar{G}^{\circ} + \nu RT \ln \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (54)$$

以上列出了电解质水溶液中溶质的活度、平均活度、离子活度、浓度、活度系数、平均活度系数与离子活度系数间的关系式。

纯电解质水溶液中溶质的平均活度系数可从文献[24]、[25]中查得。离子的活度系数在离子强度 <0.1 时可用德拜-休克方程计算，在文献[25]中有按此方程计算出的各种离子在各种离子强度下的活度系数。在离子强度 >0.1 时，有各种计算活度系数的公式，读者可参阅文献[26]。七十年代出现的Pitzer公式是相当成功的，其形式简明，还可以用于浓溶液（离子强度至6M）[28]。而在文献[25]中有按戴维斯经验公式计算出的活度系数。用“平均盐法”可以用平均活度系数计算离子的活度系数[27]。这一方法的要点是：对于一种 $\gamma_{+} = \gamma_{-}$ 的电解质， $\gamma_{+} = \gamma_{-} = \gamma_{\pm}$ 。有关研究工作表明：只有在纯的KCl水溶液中才近似存在 $\gamma_{K^{+}} = \gamma_{Cl^{-}} = \gamma_{\pm KCl}$ 关系。利用文献中已有的 $\gamma_{\pm KCl}$ 可以求出各种不同离子强度

下的 γ_{K^+} 与 γ_{Cl^-} 。由 γ_{K^+} 与 γ_{Cl^-} 可以求出其余各种离子的活度系数。

(1) 含 Cl^- 的电解质

$$MCl \text{ 型 } \gamma_{\pm MCl} = (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^{1/2} = (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{\pm KCl})^{1/2}$$

$$\text{则 } \gamma_{M^+} = \gamma_{\pm MCl}^2 / \gamma_{\pm KCl} \quad (55)$$

$$MCl_n \text{ 型 } \gamma_{\pm MCl_n} = (\gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^n)^{1/(n+1)} = (\gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{\pm KCl}^n)^{1/(n+1)}$$

$$\text{则 } \gamma_{M^{n+}} = \gamma_{\pm MCl_n}^{(n+1)} / \gamma_{\pm KCl}^n \quad (56)$$

(2) 含 K^+ 的 K_nX 型电解质

同理可以得出

$$\gamma_{X^{n-}} = \gamma_{\pm K_nX}^n / \gamma_{\pm KCl} \quad (57)$$

(3) 既不含 K^+ 也不含 Cl^- 的电解质

例如 $CuSO_4$ ，先求出

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = \gamma_{\pm K_2SO_4}^2 / \gamma_{\pm KCl}^2 \quad (58)$$

$$\gamma_{\pm CuSO_4}^2 = \gamma_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \quad (59)$$

$$= \gamma_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{\pm K_2SO_4}^2 / \gamma_{\pm KCl}^2$$

$$\text{则得 } \gamma_{Cu^{2+}} = \gamma_{\pm CuSO_4}^2 \cdot \gamma_{\pm KCl}^2 / \gamma_{\pm K_2SO_4}^2 \quad (60)$$

必须注意的是，在上面推算中所用的 $\gamma_{\pm KCl}$ 、 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$ 等均为与所求电解质离子强度相同的纯 KCl 与 K_2SO_4 水溶液中的平均活度系数。

含一种以上电解质的水溶液中溶质的活度系数有别于纯的电解质水溶液，即使是在离子强度相同时亦然。这种复杂体系中各种溶解物种的活度系数的确定请参阅有关专论[26]、[29]、[34]。

当电解质水溶液的浓度很低时，可以近似地把溶剂-水的活度看作1。当浓度增大后就必须考虑水的活度系数了。

$$a_{H_2O} = f_{H_2O} / f_{H_2O}^\circ \quad (61)$$

式中 $f_{H_2O}^\circ$ ——纯水的逸度；

f_{H_2O} ——溶液中水的逸度。

当压力不大时，可以用压力代替逸度

$$a_{H_2O} = p_{H_2O} / p_{H_2O}^\circ = x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O} \quad (62)$$

式中 $p_{H_2O}^\circ$ ——纯水的蒸气压；