

冶金溶液热力学 原理及应用

谢 刚 于站良 赵 群 李荣兴 编 著



科学出版社

冶金溶液热力学原理及应用

谢 刚 于站良 赵 群 李荣兴 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点阐述冶金溶液热力学的基本概念和基本理论,涉及溶液热力学、理想溶液、非理想溶液、化学平衡、电化学、湿法冶金反应、难溶电解质的溶解度等有关内容。同时考虑到不同读者的需要也适当介绍了一些与学科发展趋势有关的前沿内容。为便于读者巩固所学到的知识,提高解题能力,同时也为了便于自学,书中编入了较多的例题。

本书可供从事湿法冶金或化工生产和研究的有关人员使用,也可供大专院校有关专业教师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金溶液热力学原理及应用/谢刚等编著. —北京:科学出版社,2013. 10
ISBN 978-7-03-038761-5

I. ①冶… II. ①谢… III. ①熔融金属-热力学 IV. ①TF044

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 233162 号

责任编辑:张 析 高 微 / 责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2013 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013 年 10 月第一次印刷 印张:27 3/4

字数:544 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在有色和黑色金属冶金中,溶液是很重要的研究对象。无论在火法冶金还是在湿法冶金中都会遇到溶液。含有杂质或溶有气体的金属熔体,合金体系中的液体溶液和固溶体,熔融炉渣、熔融盐等高温冶金熔体以及湿法冶金中的浸出液、净化液和电解液等,均属于冶金溶液的范畴。因此,对溶液的热力学性质以及有溶液参加的各种冶金反应随溶液成分和外界条件变化的规律进行研究和应用,就成为冶金工作者的重要课题。

为适应我国有色金属工业的发展,我们编写了这部《冶金溶液热力学原理及应用》,供有关读者参考。本书分成七个部分进行系统的讨论,力求在每项原理阐述清楚之后,便可通过实例的计算加以具体分析和应用。

本书由昆明冶金研究院谢刚教授(第1章至第3章)、于站良高级工程师(第4章和第5章)、赵群教授级高级工程师(第6章)、李荣兴教授(第7章)编写。谢刚和于站良担任总编审。本书在撰写与出版过程中得到了陈家辉、许娜、谢天鉴、施辉献等的协助,在此特向这些同志表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限,本书的疏漏与不足在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2013年8月

目 录

前言

第 1 章 溶液热力学	1
1.1 溶液的组分	1
1.1.1 概念	1
1.1.2 溶液的组分表示法	1
1.2 偏摩尔量	3
1.2.1 概述	3
1.2.2 偏摩尔量的定义	3
1.2.3 偏摩尔量的加和公式	5
1.2.4 偏摩尔量的求法	6
1.2.5 吉布斯-杜安公式——系统中偏摩尔量之间的关系	8
1.3 化学势	9
1.3.1 化学势的定义	9
1.3.2 化学势在相平衡中的应用	11
1.3.3 化学势与温度、压力的关系	12
1.4 气体混合物中各组分的化学势	13
1.4.1 理想气体及其混合物的化学势	13
1.4.2 非理想气体混合物的化学势——逸度的概念	14
1.4.3 逸度因子的求法	15
1.5 计算问题	18
第 2 章 理想溶液	21
2.1 稀溶液中的两个经验定律	21
2.1.1 Raoult 定律	21
2.1.2 Henry 定律	22
2.2 理想溶液	23
2.2.1 理想液态混合物	23
2.2.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	23
2.3 理想溶液的热力学性质及基本关系式	24
2.3.1 体积	24
2.3.2 焓	24

2.3.3 热容	25
2.3.4 熵	25
2.3.5 混合 Gibbs 自由能	25
2.4 理想稀溶液中任一组分的化学势	27
2.5 理想溶液的蒸气压与沸点	29
2.5.1 蒸气压与成分的关系	29
2.5.2 沸点与成分的关系	30
2.6 金属蒸气从有不凝结气体存在的气体混合物中凝结	33
2.6.1 概述	33
2.6.2 由于蒸气凝结不完全而造成的损失	34
2.6.3 无金属氧化时金属蒸气的凝结	35
2.6.4 金属蒸气被二氧化碳氧化的作用	36
2.7 计算问题	37
第3章 非理想溶液	42
3.1 稀溶液的依数性	42
3.1.1 凝固点降低	43
3.1.2 沸点升高	46
3.1.3 渗透压	47
3.2 Duhem-Margule 公式	49
3.3 活度	54
3.3.1 活度的概念	54
3.3.2 非理想稀溶液	54
3.3.3 活度与逸度的关系	57
3.3.4 标准状态与参比溶液	57
3.3.5 活度和活度因子的求法	60
3.3.6 由一种标准状态转为另一种标准状态	62
3.3.7 用 Gibbs-Duhem 方程计算活度	65
3.3.8 三元及多元金属熔体中溶质组分的活度及其相互间的影响	71
3.4 非理想溶液的蒸气压和沸点	79
3.4.1 概述	79
3.4.2 无限互溶的二元非理想溶液	79
3.4.3 有限互溶的二元非理想溶液	86
3.5 计算问题	90
第4章 化学平衡	94
4.1 化学反应的平衡条件	94

4.1.1 化学反应的平衡条件与反应进度 ξ 的关系	94
4.1.2 化学反应的亲势	98
4.2 化学反应的平衡常数和等温方程式	99
4.2.1 气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式	99
4.2.2 溶液中反应的平衡常数	100
4.3 平衡常数的表示式	102
4.4 复向化学平衡	105
4.5 标准摩尔生成 Gibbs 自由能	106
4.5.1 标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$	106
4.5.2 标准摩尔生成 Gibbs 自由能	108
4.5.3 Ellingham 图	110
4.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	111
4.6.1 温度对化学平衡的影响	111
4.6.2 压力对化学平衡的影响	112
4.6.3 惰性气体对化学平衡的影响	114
4.7 近似计算	116
4.8 火法提取冶金反应	120
4.8.1 化合物的生成-解离反应及其热力学基础	120
4.8.2 金属的氧化精炼	124
4.8.3 溶液中发生的氧化物还原反应	129
4.8.4 溶液中发生的硫化物火法冶金反应	140
4.9 计算问题	142
第 5 章 电化学	147
5.1 电化学中的基本概念和电解定律	147
5.1.1 原电池和电解池	147
5.1.2 Faraday 电解定律	148
5.2 离子的电迁移率和迁移数	150
5.2.1 离子的电迁移现象	150
5.2.2 离子的电迁移率和迁移数	151
5.2.3 离子迁移数的测定	153
5.3 电解质溶液	155
5.3.1 电导、电导率、摩尔电导率	155
5.3.2 电导率、摩尔电导率与浓度关系	158
5.3.3 离子独立移动定律和离子的摩尔电导率	160
5.3.4 电解质的平均活度和平均活度因子	164

5.4	可逆电池的电动势及其应用	167
5.4.1	可逆电池和可逆电极	168
5.4.2	可逆电池的书写方法及电动势的取号	172
5.4.3	可逆电池的热力学	173
5.4.4	电动势产生的机理	174
5.4.5	电极电势和电池的电动势	178
5.4.6	电动势测定的应用	182
5.5	电解与极化作用	199
5.5.1	分解电压	199
5.5.2	极化作用	201
5.5.3	电解时电极上的竞争反应	211
5.5.4	金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化	213
5.5.5	化学电源	218
5.6	计算问题	225
第6章	湿法冶金反应	229
6.1	水溶液的热力学性质	229
6.1.1	水溶液中溶解物种的热力学性质	229
6.1.2	湿法冶金反应的热力学计算	238
6.2	水溶液中溶解物种的活度	243
6.2.1	单一电解质溶液	244
6.2.2	混合电解质溶液活度系数的计算	260
6.2.3	单个离子的活度系数	285
6.3	水溶液模型	287
6.3.1	概述	287
6.3.2	络合物的稳定性	287
6.3.3	简单的 Me-H ₂ O 系	288
6.3.4	含多种金属多种配位体的溶液模型	290
6.3.5	数据的选择	294
6.4	湿法冶金优势区域	307
6.4.1	概述	307
6.4.2	φ -pH 图作图原理与方法	308
6.4.3	综合平衡	316
6.4.4	lg[Me]-pH 图	318
6.4.5	悬浮电位和实用湿法冶金体系的 φ -pH 图	326
6.4.6	氧化矿的酸浸出过程	326

6.4.7 硫化矿的酸浸出过程	330
6.5 金属从水溶液中的沉积	334
6.5.1 金属从水溶液中的置换沉积	334
6.5.2 加压氢还原	337
6.5.3 湿法冶金中的电解	339
6.6 湿法冶金中电化学过程	353
6.6.1 概述	353
6.6.2 电极/溶液界面处的双电层与电极电位	355
6.6.3 电极反应的活化能	359
6.6.4 电极电位对电极反应速率的影响	360
6.6.5 混合电位	363
6.6.6 扩散控制的电极过程	364
6.6.7 置换过程	366
6.7 计算问题	369
第7章 难溶电解质的溶解度	376
7.1 难溶物质在复杂溶液中的溶解度的通用算法	376
7.2 氧化物与氢氧化物的溶解度	378
7.2.1 在水中的溶解度	378
7.2.2 在氨水中的溶解度	380
7.2.3 氯化物的溶解度	380
7.2.4 硫化物的溶解度	390
7.2.5 砷酸盐的溶解度	395
7.3 离子沉淀反应	408
7.3.1 氢氧化物及碱式盐的沉淀	408
7.3.2 硫化物的沉淀	411
7.4 计算问题	414
附录	418
参考文献	432

第 1 章 溶液热力学

1.1 溶液的组分

1.1.1 概念

混合物是指含有一种以上组分的体系,它可以是气相、液相或固相,是多组分的均匀系统。在热力学中,对混合物中的任何组分可按同样的方法来处理,不需要具体指出是哪一种组分,只需任选其中一种组分 B 作为研究对象,其结果即可用于其他组分。

溶液是指含有一种以上组分的液体相和固体相(简称液相和固相,但其中不包含气体相),将其中一种组分称为溶剂(solvent),而将其余的组分称为溶质(solute)。通常是将其中含量较多者称为溶剂,含量较少者称为溶质。在热力学上将溶剂和溶质按不同的方法来处理。例如,标准态的选择不同,化学势的表示式虽然在形式上相同,但其内涵有所不同,它们遵守的经验定律也不同(例如,溶剂遵守 Raoult 定律,溶质遵守 Henry 定律)。溶质又有电解质和非电解质之分,本章只讨论非电解质。

如果溶质的含量很少,溶质摩尔分数的总和远小于 1,则这种溶液就称为稀溶液。对于无限稀薄的稀溶液,在代表其某种性质符号的右上角加注“ ∞ ”以示区别(由于不同系统内部粒子之间的相互作用不同,所以究竟稀释到什么程度才是稀薄溶液或无限稀薄溶液,并无严格的界定)。

简而言之,有溶剂、溶质之分者称为溶液,无溶剂、溶质之分者称为混合物。多组分的气相只能称为混合物。其实,在本质上来讲,它们并没有什么不同,它们都是由多种组分的物质以分子形式混合在一起而形成的均相系统。

1.1.2 溶液的组分表示法

对于多组分系统,为描述它的状态,除使用温度、压力和体积外,还应标明各组分的浓度(相对含量),其表示的方法也有多种。对于混合物中任一组分 B 的浓度常用如下几种方法来表示。

1. B 的质量浓度(mass concentration of B) ρ_B

$$\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B/V \quad (1.1)$$

即用 B 的质量 m_B 除以混合物的体积 V , ρ_B 的单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2. B 的质量分数(mass fraction of B) ω_B

$$\omega_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A \quad (1.2)$$

即 B 的质量 m_B 与混合物的质量 $\sum_A m_A$ 之比。 ω_B 量纲为一, 单位为 1。

3. B 的浓度(concentration of B) c_B

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/V \quad (1.3)$$

即用 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积 V 。 c_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 通常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。

B 的浓度也称 B 的物质的量浓度(amount of substance concentration of B), c_B 也可以用符号 $[B]$ 表示, 这在化学动力学中用得较多。

在式(1.3)中, 分母用的是混合物的体积。如果系统的温度有定值, 或体积保持不变, 或准确度要求不高时, 分母也可用溶液的体积来代替, 这时 c_B 就是习惯上常用的溶质 B 的浓度。

4. B 的摩尔分数(mole fraction of B) x_B (或 y_B)

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A \quad (1.4)$$

即 B 的物质的量 n_B 与混合物的物质的量 $\sum_A n_A$ 之比, x_B 量纲为一, 单位为 1。 x_B 称为 B 的摩尔分数或 B 的物质的量分数(amount of substance fraction of B)。在气态混合物中, B 的摩尔分数用 y_B 表示。

由于溶液在热力学上处理的方法有别于混合物(前者有溶质和溶剂之分), 所以溶液组分表示法也略有不同。

5. 溶质 B 的质量摩尔浓度(molality of solute B) m_B (或 b_B)

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/m_A \quad (1.5)$$

即溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 m_A , m_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。符号 m_B 和 b_B 是等效的, 本书仍采用 m_B 表示溶质 B 的质量摩尔浓度。为了与 B 的质量表示法有所区别, 本书将 B 的质量用 m_B 表示, A 的质量用 m_A 表示。由于 B 的质量摩尔

浓度与温度无关,在热力学处理中也比较方便。在电化学中也主要采用该浓度表示电解质的浓度。

6. 溶质 B 的摩尔比(mole ratio of solute B) r_B

$$r_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / n_A \quad (1.6)$$

溶质 B 的摩尔比是指溶质 B 的物质的量 n_B 与溶质 A 的物质的量 n_A 之比。 r_B 量纲为一,单位为 1。

1.2 偏摩尔量

1.2.1 概述

在以上的章节中,我们主要讨论的是单组分系统,或组分不变的系统,只需用两个变量就可以描述系统的状态。

对于多组分系统(包括敞开或组成发生变化的多组分系统),由于不止一种物质,所以物质的量 n_B 也是决定系统状态的变量。一个封闭系统,若其中不止一相,在相与相间有物质的交流,各相的组成将发生变化,则每一相都可以作为一个敞开体系来处理。总之,对于内部组成可变的多组分系统,在热力学函数的表示式中都应该包含各组分的物质的量 n_B 作为变量。

对于多组分系统,有两个概念很重要,一是偏摩尔量(partial molar quantity),二是化学势(chemical potential),化学势在研究溶液的性质以及相平衡中是一个非常重要的物理量。根据偏摩尔量的定义,在均匀的多相系统中,系统的某种容量性质不等于各个纯组分的该种容量性质之和。例如,由 1,2 两种物质所形成的溶液,通常

$$\begin{aligned} V &\neq n_1 V_{m,1}^* + n_2 V_{m,2}^* \\ H &\neq n_1 H_{m,1}^* + n_2 H_{m,2}^* \\ &\vdots \end{aligned}$$

但是各组分广度性质的偏摩尔量与其物质的量的乘积具有加和性。

1.2.2 偏摩尔量的定义

在任何系统中,质量都是具有加和性的,即系统的质量等于构成该系统的各个部分的质量总和。但是除了质量以外,其他容量性质一般都不具有加和性。以体积为例,如果把 1mol 水加到浓度为 c 的 100mL NaCl 溶液中,则总体积并不等于 (100+18)mL,而是 (100+ a)mL,若加入同浓度的 1000mL NaCl 溶液中,则总体积变为 (1000+ a')mL, $a \neq a' \neq 18$ mL。又如,将 1mol 水分别加入等体积但浓度互

不相同的 100mL NaCl 溶液中,则其总体积分别为 $(100+b)$ mL 及 $(100+b')$ mL, $b \neq b' \neq 18$ mL。这个例子说明当 NaCl 溶液的浓度一定时,加入一定量水后,总体积的改变和溶液的原始数量有关。下面是一个具体实例。293.15K 时 1g 乙醇的体积是 1.267mL, 1g 水的体积是 1.004mL。若将乙醇与水以不同的比例混合,溶液的总量为 100g。试验所得结果见表 1.1。

表 1.1 298.15K 时乙醇与水混合液的体积与浓度的关系

乙醇的 质量分数	$V_{\text{乙醇}}/\text{mL}$	$V_{\text{水}}/\text{mL}$	混合前溶液的体积 (相加值)/mL	混合后溶液的体积 (实验值)/mL	$\Delta V/\text{mL}$
0.10	12.67	90.36	103.03	101.84	1.19
0.20	25.34	80.32	105.66	103.24	2.42
0.30	38.01	70.28	108.29	104.84	3.45
0.40	50.68	60.24	110.92	106.93	3.99
0.50	63.35	50.20	113.55	109.43	4.12
0.60	76.02	40.16	116.18	112.22	3.96
0.70	88.69	36.12	118.81	115.25	3.56
0.80	101.36	20.08	121.44	118.56	2.88
0.90	114.03	10.04	124.07	122.25	1.82

从表 1.1 中最后一栏可以看出,溶液的体积并不等于各组分在纯态时的体积之和。由此可见,在讨论两种或两种以上物质所构成的均相系统时,必须引用新的概念来代替对纯物质所用的摩尔量的概念。

设有一个均相系统是由组分 1, 2, 3, $\dots$, k 所组成的,系统的任一种容量性质 Z (如 V 、 G 、 S 、 U 、 H 等)除了与温度、压力有关外,还与系统中各组分的数量即物质的量 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ 有关,函数的形式为

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

如果温度、压力以及组成有微小的变化,则 Z 也相应地有微小变化

$$\begin{aligned} dZ = & \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1 \\ & + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{k-1}} dn_k \end{aligned}$$

在等温等压下,上式可写为

$$dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} dn_B \quad (1.7)$$

定义

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \quad (1.8)$$

则式(1.7)可写作

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \quad (1.9)$$

式中, Z_B 称为物质 B 的某种容量性质 Z 的偏摩尔量。它的物理意义是在等温、等压条件下, 在大量的系统中, 保持除 B 以外的其他组分的数量不变(n_C 等不变, C 代表除 B 以外的其他组分)加入 1mol B 时所引起该系统容量性质 Z 的改变; 或者是在有限量的系统中加入 dn_B 后, 系统容量性质改变了 dZ , dZ 与 dn_B 的比值就是 Z_B (由于只加入 dn_B , 所以实际上系统的浓度可视为不变)。常见的偏摩尔量有偏摩尔体积 V_B 、偏摩尔热力学能 U_B 、偏摩尔焓 H_B 、偏摩尔熵 S_B 、偏摩尔 Helmholtz 自由能 A_B 和偏摩尔 Gibbs 自由能 G_B 等, 它们相应的定义式为

$$\begin{aligned} V_B &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} & U_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \\ H_B &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} & S_B &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \\ A_B &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} & G_B &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \end{aligned} \quad (1.10)$$

如果系统中只有一种组分(纯组分), 则偏摩尔量 Z_B 就是偏摩尔量 $Z_{m,B}$ (右上角星号代表纯组分)。

使用偏摩尔量时必须注意: 只有具有广度性质才有偏摩尔量, 偏微商括号外的下角标均为 $T, p, n_C (C \neq B)$, 即只有在等温、等压、除 B 以外的其他组分的量保持不变时, 某广度性质对组分 B 的物质的量的偏微分才称为偏摩尔量。偏摩尔 Gibbs 自由能称为化学势, 并用符号 μ_B 表示。

1.2.3 偏摩尔量的加和公式

偏摩尔量是强度性质, 与混合物的浓度有关, 而与混合物的总量无关。如果我们按照原始系统中各物质的比例, 同时加入物质 1, 2, $\cdots$, k , 由于是按原比例同时加入的, 所以过程中系统的浓度保持不变, 因此各组分的偏摩尔量 Z_B 的数值也不改变。根据偏摩尔量定义及式(1.7)在定温下应有

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$$

对上式积分, 当加入 $n_1, n_2, \cdots, n_k$ 后, 系统的总 Z 为

$$Z = Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k = \sum_{B=1}^k n_B Z_B \quad (1.11)$$

式(1.11)称为偏摩尔量的加和公式。若系统只含有两个组分, 以体积为例, 则有

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

此式表明系统的总体积等于各组分偏摩尔体积 V_1 和 V_2 与其物质的量的乘积之和。单从这个式子似乎可以把 $n_1 V_1$ 看作组分 1 在系统中所贡献的部分体积。但是这种看法,严格地讲是不恰当的。因为在某些例子中 V_B 可以为负值。例如,在大量无限稀释的 MgSO_4 溶液中,继续加入 1mol MgSO_4 时,溶液的体积缩小了 1.4mL ,此时溶质 MgSO_4 的 V_B 为负值,即 $V_{\text{MgSO}_4} = 1.4\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而实际上 MgSO_4 在溶液中的部分体积当然绝不可能是负值。因此最好只用式(1.8)作为偏摩尔量的定义,并根据这个式子来理解它的意义。实际上,在处理热力学问题时,也无须知道在系统中各组分所占有的体积(或其他容量性质)的绝对值,只要知道当物质溶入溶液时这些量的改变值。

Z 代表系统的任何容量性质,因此应有

$$\begin{aligned} V &= \sum_{B=1}^k n_B V_B & U &= \sum_{B=1}^k n_B U_B \\ H &= \sum_{B=1}^k n_B H_B & S &= \sum_{B=1}^k n_B S_B \\ A &= \sum_{B=1}^k n_B A_B & G &= \sum_{B=1}^k n_B G_B = \sum_{B=1}^k n_B \mu_B \end{aligned} \quad (1.12)$$

其中,以 Gibbs 自由能的表示式用得最多。上述公式表明在多组分系统中,各组分的偏摩尔量并不是彼此无关的,它们必须满足偏摩尔量的加和公式。

1.2.4 偏摩尔量的求法

以二组分系统的偏摩尔体积为例,介绍下列几种方法。

1. 分析法

若能用公式来表示体积与组成的关系,则直接从公式求偏微商,就可以得到偏摩尔体积。

例题 1 在常温常压下, 1.0kg $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ 中加入 $\text{NaBr}(\text{B})$, 水溶液的体积(以 mL 表示)与溶质 B 的质量摩尔浓度 m_B 的关系可用下式表示。

$$V = 1002.93 + 23.189m_B + 2.197m_B^{\frac{3}{2}} - 0.178m_B^2$$

求:当 $m_B = 0.25\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $m_B = 0.50\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,在溶液中 $\text{NaBr}(\text{B})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ 的偏摩尔体积。

$$\text{解: } V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial m_B} \right)_{T, p, n_A} = 23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197m_B^{\frac{1}{2}} - 0.178m_B$$

将 $m_B = 0.25\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $m_B = 0.50\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 代入,分别得到两种浓度下, NaBr 的偏摩尔体积

$$V_B = 24.668\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}, V_B = 25.350\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据偏摩尔量加和公式 $V = n_A V_A + n_B V_B$, 得

$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A}$$

由此可得, 在两种溶液中 $H_2O(A)$ 的偏摩尔体积分别为

$$V_A = 18.067 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad V_A = 18.045 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这个例子也进一步说明, 在不同浓度中偏摩尔体积是不同的。

采用这种方法首先必须要有很多准确的数据, 才能整理出 m_B 与 V 的经验方程式。

2. 图解法

若已知溶液的性质与组成的关系, 已知在某一定量的溶剂(A)中含有不同数量的溶质(B)时的体积, 则可构成 $V-n_B$ 图, 得到一条试验曲线, 曲线上某点的正切 $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_A}$ 为该浓度的 V_B 。例如, 在例题 1 中, 以 V 对 m_B 作图, 然后在 $m_B = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $m_B = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 求曲线的正切, 即可得到该浓度时 NaBr 的偏摩尔体积 V_B 。

3. 截距法

设有 1、2 两种组分形成的混合物, 它们的物质的量分别用 n_1 和 n_2 表示, 摩尔分数分别用 x_1 和 x_2 表示。定义

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \text{ 或 } V = (n_1 + n_2) V_m \quad (1.13)$$

V_m 是混合物的平均摩尔体积或混合物的摩尔体积。从实验可以求得不同 x_2 时的 V_m 。然后以 V_m 对 x_2 作图(图 1.1)。在曲线上任何一点 P 作曲线的切线(QR), 该线在 $x_2=0$ 的轴上的截距 OQ 为该浓度时的偏摩尔体积 V_1 , 在 $x_2=1$ 的轴上的截距 OR, 即为该浓度时的偏摩尔体积 V_2 。用这种方法在一次作图中同时可获得两种组分 1、2 的偏摩尔体积, 证明如下。

如图 1.1 所示

$$OQ = OC - QC, \quad OC = V_m, \quad QC = x_2 \frac{\partial V_m}{\partial x_2}$$

因此

$$OQ = V_m - x_2 \frac{\partial V_m}{\partial x_2}$$

只要能证明式(1.14)成立

$$V'_1 = V_m - x_2 \frac{\partial V_m}{\partial x_2} \quad (1.14)$$

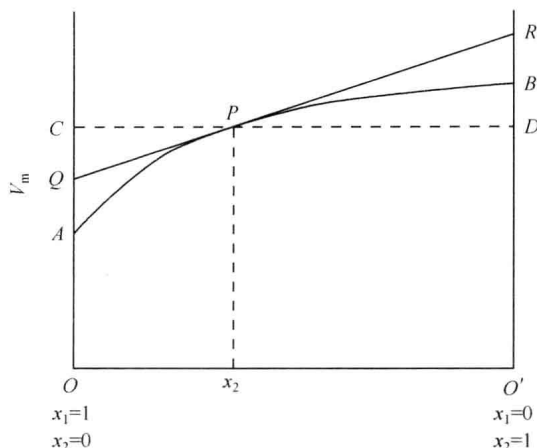


图 1.1 截距法求偏摩尔量

也就证明截距 $OQ = V_1'$ 。我们知道,改变 n_1 或 n_2 都可以使 x_2 的数值改变。为了简便,假定 n_2 保持常量, x_2 的变化完全是由 n_1 的改变引起的 (T, p 也保持不变)。根据 V_m 的定义

$$dV_m = \frac{dV}{(n_1 + n_2)} - V \frac{dn_1}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1.15)$$

已知 $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, 所以

$$dx_2 = \frac{-n_2 dn_1}{(n_1 + n_2)^2} = -x_2 \frac{dn_1}{(n_1 + n_2)} \quad (1.16)$$

从式(1.15)和式(1.16),可得

$$x_2 \frac{\partial V_m}{\partial x_2} = -\frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{V}{n_1 + n_2} = -V_1 + V_m \quad (1.17)$$

移项后就是式(1.14)。同法可以证明

$$V_2 = V_m - x_1 \frac{\partial V_m}{\partial x_1} \quad (1.18)$$

1.2.5 吉布斯-杜安公式——系统中偏摩尔量之间的关系

在均相系统中,各组分的偏摩尔量除了遵从偏摩尔量的加和公式外,偏摩尔量之间还有一个重要的关系式,即吉布斯-杜安(Gibbs-Duhem)关系式。

倘若在系统中不是按比例地同时添加各组分,而是分批地依次加入 $n_1, n_2, \dots, n_k$, 则在这个过程中系统的浓度将有所改变。此时不但 $n_1, n_2, \dots, n_k$ 等改变,系统的任何一个容量性质的偏摩尔量 $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ 等也同时改变。在等温、等压下,对式(1.11)微分,得