

高等学校教材

# 冶金物理化学简明教程

田彦文 翟秀静 刘奎仁 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了溶液热力学(包括偏摩尔性质、活度、活度系数、标准态、G-D 方程及正规溶液等), Gibbs 自由能变(包括化学反应等温方程、标准 Gibbs 自由能计算与实验测定、化学反应等温方程式及平衡移动原理应用等), 相图(二元、三元相图基本类型及应用), 熔渣及渣-金反应热力学(熔渣结构、碱度、熔渣的脱硫脱磷、熔渣的氧化能力及典型冶金熔体反应等), 熔铈(造铈过程、熔铈吹炼等), 电解质水溶液(电解质水溶液热力学、电位-pH 图等), 熔盐(熔盐化学、熔盐电解)、多相反应动力学(气-固反应、液-液反应和液-固反应动力学等)。

本教材整体覆盖面宽, 内容简洁, 强调基础, 结合实际, 深入浅出, 适用于冶金工程专业以及材料学等相关学科的本科生教材, 同时也可以作为钢铁冶金、有色金属冶金及材料科学等相关专业的研究生及工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学简明教程/田彦文, 翟秀静, 刘奎仁编.  
北京: 化学工业出版社, 2007. 1  
高等学校教材  
ISBN 978-7-5025-9987-4

I. 冶… II. ①田…②翟…③刘… III. 冶金-物理化学-高等学校-教材 IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 017907 号

---

责任编辑: 窦 臻  
责任校对: 吴 静

文字编辑: 刘志茹  
装帧设计: 史利平

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司  
装 订: 三河市宇新装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 501 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

冶金物理化学是冶金工程专业重要的基础理论平台课之一，是冶金工程专业学生的必修课程。目前，冶金物理化学的内容涵盖冶金热力学、冶金动力学、有色冶金原理、钢铁冶金原理和湿法冶金及电化学等课程，但不是原有各门课程的简单合并，而是本着宽口径、厚基础、少而精、理论联系实际的原则，将原来的几门课程进行有机整合，构造全新的课程内容体系。并进一步结合冶金生产实际，加重了应用冶金物理化学理论分析、解决实际冶金问题的方法和实例的比重。为适应这样一种教学改革的需要，东北大学于2001年编写了《冶金物理化学》教材。教材以东北大学车蔭昌教授的《冶金热力学》为基础，参考了梁连科教授的《冶金热力学及动力学》、魏寿昆教授的《冶金过程热力学》、黄希祜教授的《钢铁冶金原理（第三版）》、傅崇说教授的《有色冶金原理（修订版）》和陈新民教授的《火法冶金过程物理化学》（修订版）。《冶金物理化学》教材经过在校内六年的试用，内容逐步得到完善，2005年开始筹备编写《冶金物理化学简明教程》。编写过程中参考了北京科技大学的李文超教授、张家芸教授和郭汉杰教授的相关著作，以及冶金物理化学领域国内外的重要著作和相关文献，同时结合了作者多年的教学和科研实践经验。依据《冶金工程专业冶金物理化学教学大纲》的要求，本书以适应人才培养的新形势，服务于冶金工程专业的基础理论平台课为目标。本教材力求在结构上更符合当前教学的需要，在内容上更加丰富，增加了熔盐、熔铈和水溶液热力学及电化学部分。

《冶金物理化学简明教程》为冶金工程专业本科生教材。教材针对学生对冶金物理化学课程学习的需求和理解，根据冶金工程学科的发展和需要，力求简明实用、注重基础、重点突出和通俗易懂。教材同样适用于冶金工程专业的研究生、工矿企业的工程技术人员作为参考资料。

全书共分九章，其中绪论、第5章~第7章由翟秀静教授编写，第1章~第4章由田彦文教授编写，第4章第4.7~4.9节由车蔭昌教授编写，第8章为刘奎仁教授编写。

本书在编写过程中得到车蔭昌教授、沈锋满教授和魏国、李建中博士的指导和帮助，车蔭昌教授、翟玉春教授对部分章节进行了审阅和修改，在此表示感谢。由于水平所限，书中难免会有缺点和不足，望批评指正。

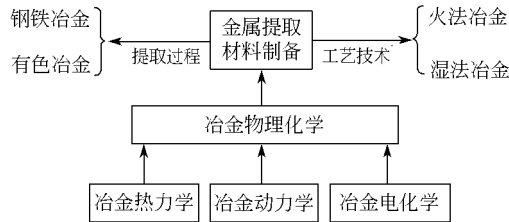
编 者

2007年1月

# 绪 论

冶金物理化学是物理化学在冶金过程中的应用，是冶金学与材料制备方面的基础理论。冶金物理化学是冶金工程专业的平台课之一。

冶金物理化学的研究范围



冶金物理化学主要包括冶金热力学、冶金动力学和冶金电化学，随着科学技术的发展和学科交叉，冶金物理化学的研究领域不断扩大，出现了材料物理化学、计算物理化学等。

冶金热力学

冶金热力学研究反应的方向和限度以及外界条件对平衡的影响。应用冶金热力学可以确定冶金体系状态变化前后热力学函数（焓、熵、Gibbs 自由能等）的变化。 $\Delta G$  判断自发反应的可能性， $\Delta G^\ominus$  判断反应过程的限度。钢铁冶炼过程中的脱磷、脱硫，有色金属冶金中的造钼、吹炼，湿法冶金中浸出、氧化还原等，都涉及应用冶金热力学基本原理判断过程的方向和限度的问题。

冶金动力学

冶金动力学研究冶金过程的机理，确定反应的速率和反应的限制性环节。冶金动力学以非均相的宏观动力学为主要内容，例如研究钢铁冶炼和有色金属冶金过程中相关反应的速率和限制性环节等。冶金动力学通过建立模型，找出症结，对症下药，提高反应速率。

冶金电化学

冶金电化学研究电化学在冶金中的应用。熔盐电解、水溶液体系的电沉积和电镀均属于冶金电化学的范畴。

冶金动力学研究冶金过程的完备性，提供反应的充分条件。例如冶金热力学计算常温常压下，金刚石将自动转化为石墨，因为  $\Delta G < 0$ ；而冶金动力学研究认为由于反应速率极慢，此反应可视为不能发生。冶金物理化学的研究是为改进冶金工艺、探索新的流程提供理论依据。

# 第 1 章 溶液热力学

## 1.1 引言

溶液是冶金过程经常遇到的重要体系，如火法冶金中的液态金属、熔渣、熔铕、熔盐，湿法冶金中的各种水溶液等，都是化学组成可以在一定范围内连续变化的均相体系，它们具有许多相同的热力学性质。冶金反应规律都直接与溶液的性质有关。对溶液热力学性质进行研究，一直是冶金工作者关心的重要课题，本章讨论的是溶液的基本热力学性质。

众所周知，溶液性质与溶液组成成函数关系，溶液热力学性质的描述常与溶液组成表示方法有关。下面介绍几种常用的溶液组成表示方法。

### 1.1.1 物质的量浓度

物质的量浓度现多简称浓度，定义式为

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (1-1-1)$$

式中， $V$  为溶液体积； $n_i$  为溶液中所含溶质  $i$  的物质的量。由此可见，物质的量浓度即单位体积中含有溶质  $i$  的物质的量。其国际单位 (SI) 为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，常用单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用此种浓度时，应指明物质  $i$  的基本单元的化学式。例如， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 1.1.2 质量摩尔浓度

溶质  $i$  的质量摩尔浓度定义为溶液中溶质  $i$  的物质的量  $n_i$  除以溶剂 A 的质量  $m_A$ ，定义式为

$$b_i = \frac{n_i}{m_A} \quad (1-1-2)$$

式中， $b_i$  的 SI 单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。应用此种组成表示时，也需注明物质  $i$  的基本单元的化学式。例如， $b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.6 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 1.1.3 摩尔分数

定义式为

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (1-1-3)$$

式中， $n_i$  为组分  $i$  的物质的量； $\sum_{i=1}^n n_i$  为溶液中各组分的物质的量的总和。 $x_i$  为量纲 1 的量，其 SI 单位为 1。用  $x_i$  表示组成时，也需注明基本单元。

### 1.1.4 质量分数

物质  $i$  的质量分数定义为物质  $i$  的质量  $m_i$  除以溶液的总质量  $\sum_{i=1}^n m_i$ ，即

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (1-1-4)$$

式中,  $\omega_i$  为量纲 1 的量, SI 单位为 1。 $\omega_i$  可表示为百分数, 也可以写成小数, 但不能写成  $i\%$  或  $\omega_i\%$ , 也不能称为  $i$  的“质量百分浓度”或为  $i$  的“质量百分数”。例如,  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9\%$  可写成  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.09$ , 但写成  $(\text{H}_2\text{SO}_4)\% = 9\%$  或  $(\text{H}_2\text{SO}_4)\% = 9$  都是错误的。

### 1.1.5 质量浓度

定义式为

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (1-1-5)$$

式中,  $m_i$  为物质  $i$  的质量;  $V$  为溶液体积。可见  $\rho_i$  是单位体积中含有物质  $i$  的质量, 也叫质量密度, 其 SI 单位为  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

## 1.2 偏摩尔性质

### 1.2.1 定义

容量性质  $\Phi$  是温度、压力及溶液中各组份物质的量的函数

$$\Phi = \Phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

其中,  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  分别为溶液中各组份物质的量, mol。

组分  $i$  的偏摩尔量 (偏摩尔性质)  $\Phi_i$  定义如下

$$\Phi_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-2-1)$$

例如

$$G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{—— 偏摩尔 Gibbs 自由能}$$

$$S_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{—— 偏摩尔熵}$$

$$H_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{—— 偏摩尔焓}$$

此处应注意:

① 只有容量性质才有  $\Phi_i$ ;

② 下脚标表示  $T$  及  $P$  恒定, 除  $i$  外其余组分的物质的量不变; 不符合此条件, 则不能

称其为偏摩尔量, 例如,  $\left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, S, n_j} \neq A_i$ ;

③  $\Phi_i$  是强度性质, 其与组分性质、温度、压力、溶液的组成有关。

### 1.2.2 集合公式和 G-D 方程

$$\text{集合公式} \quad \Phi = n_1 \Phi_1 + n_2 \Phi_2 + \dots + n_i \Phi_i = \sum_i n_i \Phi_i \quad (1-2-2)$$

$$\text{对 1mol 溶液} \quad \Phi_m = \sum_i x_i \Phi_i \quad (1-2-3)$$

$T$ 、 $P$  恒定下, Gibbs-Duhem 方程为

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 d\Phi_1 + n_2 d\Phi_2 + \cdots = \sum_i n_i d\Phi_i = 0 \\ x_1 d\Phi_1 + x_2 d\Phi_2 + \cdots = \sum_i x_i d\Phi_i = 0 \end{array} \right\} \quad (1-2-4)$$

### 1.2.3 偏摩尔量间的关系

对一定组成的溶液有

$$G = H - TS$$

恒温、恒压、其他组分含量不变的条件下, 将其对  $n_i$  求偏导得

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

依偏摩尔量定义, 上式可写作

$$G_i = H_i - TS_i \quad (1-2-5)$$

同理可得

$$H_i = U_i + PV_i \quad (1-2-6)$$

$$A_i = U_i - TS_i \quad (1-2-7)$$

综上不难看出, 对单组分体系适用的热力学公式, 也会有相应的偏摩尔量热力学公式, 例如

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left( \frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_i$$

$$dG = -SdT + VdP \quad dG_i = -S_i dT + V_i dP$$

应用这些公式时须注意, 它们仅形式一致, 而物理意义是不同的。

在组分的各种偏摩尔量中, 偏摩尔 Gibbs 自由能最为重要, 它与化学势 ( $\mu_i$ ) 的定义相同

$$\mu_i = G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-2-8)$$

$\mu_i$  是常用到的热力学量。应注意, 偏摩尔 Gibbs 自由能是化学势, 但化学势不仅仅是偏摩尔 Gibbs 自由能, 另有三个热力学量也是化学势, 不过后三个热力学量不是偏摩尔量。

$$\mu_i = G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (1-2-9)$$

## 1.3 真实溶液的处理方法

### 1.3.1 理想溶液及其热力学特征

理想溶液是一定温度和压力下, 溶液中任一组分在全部浓度范围内都遵从拉乌尔 (Raoult) 定律的溶液, 其定义式为

$$p_i = p_i^* \cdot x_i \quad (1-3-1)$$

式中,  $p_i$ 、 $p_i^*$ 、 $x_i$  分别为组分  $i$  的蒸气压、同温度下纯组分  $i$  的蒸气压和溶液中组分  $i$  的摩尔分数。

理想溶液的热力学特征:

$$\Delta V = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S_i = -R \ln x_i > 0 \quad \Delta G_i = RT \ln x_i < 0$$

理想溶液组分  $i$  的化学势表达式为

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (1-3-2)$$

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad (1-3-3)$$

### 1.3.2 稀溶液的化学势

稀溶液是指在一定温度和压力下，溶剂遵从 Raoult 定律、溶质遵从亨利（Henry）定律的溶液，可表示为

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad p_B = k_H \cdot Y_B$$

式中， $p_A$ 、 $p_B$  分别为溶液上方溶剂 A 和溶质 B 的蒸气压； $p_A^*$  为同温度下纯溶剂 A 的蒸气压； $k_H$  和  $Y_B$  分别为亨利常数和溶液中溶质 B 的浓度。

溶剂的化学势

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (1-3-4)$$

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (1-3-5)$$

溶质的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln Y_B \quad (1-3-6)$$

式中， $\mu_B^\ominus$  为溶质 B 的标准状态化学势。组成表示方法异， $\mu_B$  表达式异。例如，

(1) 组成以摩尔分数表示时

$$\mu_B = \mu_{B(x)}^\ominus + RT \ln x_B \quad \mu_{B(x)}^\ominus = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln(k_x/P^\ominus) \quad (1-3-7)$$

$$x_B = \frac{p_B}{k_x} \quad (1-3-8)$$

式中， $k_x$  为组成以摩尔分数表示的 Henry 常数，其值等于 Henry 定律延长线上  $x_B=1$  处假想状态（图 1-1 中  $b$  点状态）的蒸气压； $\mu_{B(x)}^\ominus$  为组成以摩尔分数表示时，溶质 B 的标准状态化学势，即 Henry 定律延长线上  $x_i=1$  处假想状态的化学势； $\mu_{B(g)}^\ominus$  为气态 B 的标准状态的化学势，即同温度下  $p_{B(g)}^\ominus = 100\text{kPa}$  理想气体状态的化学势。

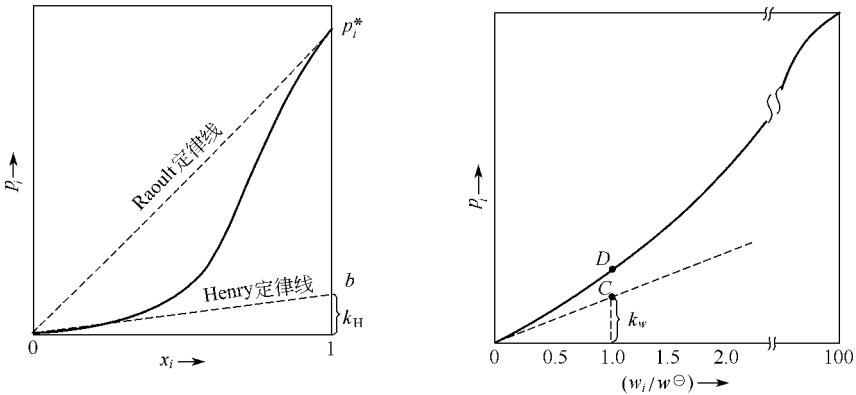


图 1-1 溶液中组分  $i$  蒸气压与  $x_i$  关系 图 1-2 溶液中组分  $i$  蒸气压与  $(w_i/w^\ominus)$  关系

(2) 当组成以质量分数表示时

$$\mu_B = \mu_{B(w)}^\ominus + RT \ln(w_B/w^\ominus) \quad \mu_{B(w)}^\ominus = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln(k_w/P^\ominus) \quad (1-3-9)$$

$$w_B/w^\ominus = p_B/k_w \quad (1-3-10)$$

式中， $k_w$  为组成以质量分数表示的 Henry 常数，其值等于 Henry 定律延长线上  $(w_B/w^\ominus)=1$  处假想状态（图 1-2 中  $C$  点状态）的蒸气压；为了保持和以前教科书中数据的一致性，此处引进了  $w^\ominus$  ( $w^\ominus = 10^{-2}$  或  $w^\ominus = \%$ )，称作标准质量分数； $\mu_{B(w)}^\ominus$  为组成以质量分数表示时组

分 B 的标准状态化学势, 即 Henry 定律延长线上 ( $w_B/w^\ominus$ )=1 处假想状态的化学势 (少数溶液此点为真实状态)。

综上可见, 组分  $i$  不论是遵守 Raoult 定律还是遵守 Henry 定律, 其化学势都具有相同的形式, 可概括为如下通式

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln Y_i \quad (1-3-11)$$

$$Y_i = \frac{p_i}{p_i^\ominus} \quad (1-3-12)$$

式中,  $\mu_i$  为组分  $i$  的化学势;  $\mu_i^\ominus$  为组分  $i$  的标准状态化学势;  $Y_i$  表示组分  $i$  的组成;  $p_i$  为组分  $i$  的实际压力;  $p_i^\ominus$  为组分  $i$  的标准状态 (实际状态或假想状态) 的压力。若气体偏离理想气体, 则压力用逸度代替。

### 1.3.3 真实溶液

#### 1.3.3.1 活度

自然界中, 除少数特殊或极稀的溶液外, 实际溶液通常不遵守 Raoult 定律或 Henry 定律, 这是由于形成实际溶液的粒子 (离子、原子或分子) 的结构、大小不同, 溶液粒子间的相互作用力不等所致。为此, 理想溶液和稀溶液组分化学势的表达式对实际溶液的组分则不适用。实际溶液中, 组分化学势和浓度的关系非常复杂, 而且因溶液组成表达式不同而异。为使实际溶液中组分化学势和浓度的关系与理想溶液或稀溶液组分化学势的表达式有相同的简单形式, 采取一种较方便的“硬凑”办法, 即在式(1-3-11) 中将浓度  $Y_i$  乘上一个校正因子  $\gamma_i$  (对 Raoult 定律) 或  $f_i$  (对 Henry 定律), 这样就可得到与式(1-3-11) 相同形式的公式来表示非理想溶液中组分的化学势。

对 Raoult 定律的修正式为

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \cdot \gamma_i = \mu_i^* + RT \ln a_i^R \quad (1-3-13)$$

$$a_i^R = x_i \cdot \gamma_i = p_i / p^* \quad (1-3-14)$$

式中,  $a_i^R$  称为组分  $i$  的活度;  $\gamma_i$  为校正系数, 称为活度系数, 它的大小表示实际溶液中组分  $i$  对 Raoult 定律的偏差程度; 活度、活度系数都是量纲为 1 的量, SI 单位为 1。

对 Henry 定律的修正式为

$$\mu_i = \mu_{i(Y)}^\ominus + RT \ln a_{i(Y)}^H \quad (1-3-15)$$

$$a_{i(Y)}^H = p_i / k_Y = f_{i(Y)} \cdot Y_i \quad (1-3-16)$$

式中,  $a_{i(Y)}^H$  亦为组分  $i$  的活度;  $f_{i(Y)}$  为组分  $i$  的活度系数, 它的大小表示实际溶液中组分  $i$  对 Henry 定律的偏差程度;  $f_{i(Y)}$  也是量纲为 1 的量, SI 单位为 1。

经过如上处理后, 保持了原有理想溶液或稀溶液组分化学势表达式的简单形式, 但内容不同。式中  $a_i$  是修正了的浓度, 亦可称为“有效浓度”。所谓“有效”, 指的是为了适合 Raoult 定律或 Henry 定律及由其导出的各种公式的形式, 而对溶液的真实浓度加以修正的结果。

综上不难理解, 引入活度后, 各种溶液组分的化学势均可用如下通式表达

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i = \mu_i^\ominus + RT \ln Y_i \cdot \Psi_i \quad (1-3-17)$$

$$a_i = p_i / p_i^\ominus \quad (1-3-18)$$

式中,  $\Psi_i$  代表活度系数;  $p_i^\ominus$  为组分  $i$  的标准状态压力。

若  $i$  组分遵守 Raoult 定律,  $\Psi_i = \gamma_i = 1$ ,  $a_i = x_i$ , 则式(1-3-17) 变为式(1-3-2); 若  $i$  组分遵守 Henry 定律,  $\Psi_i = f_{i(Y)} = 1$ , 则式(1-3-17) 变为式(1-3-7) 或式(1-3-9) 的形式。

在涉及活度问题时, 须注意理解以下几点。

① 各种活度  $a_i$  均是量纲为 1 的相对值。

② 由  $\mu_i = \mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^\ominus + RT \ln(p_i/p^\ominus)$ , 可看出,  $p_i$  越大,  $\mu_i$  越高, 组分  $i$  从一相逸出的能力越强, 其与别的物质起反应的能力亦越强。由此可见, 活度代表一种相对逸出能力或相对起反应的能力 (当然是相对标准状态而言)。

③  $a_i$  与标准状态 (简称标准态) 的选择有关。

### 1.3.3.2 活度标准态的选择

由式(1-3-17)可知,  $a_i=1$  时,  $\mu_i = \mu_i^\ominus$ 。所以, 标准状态必须  $a_i=1$ ; 标准状态是人为规定的, 有多种选择方法, 基本原则是方便就行。但要考虑引入活度的宗旨, 即式(1-3-17)对各种溶液的组分都适用。

由式(1-3-17)变形,

$$\mu = \mu_i^\ominus + RT \ln Y_i + RT \ln \Psi_i$$

显而易见, 其中  $\mu_i^\ominus + RT \ln Y_i$  是理想溶液或稀溶液组分的化学势。若  $i$  组分遵守 Raoult 定律或 Henry 定律, 则

$$\lim \frac{a_i}{Y_i} = 1 \quad \text{或} \quad \lim \Psi_i = 1$$

所以, 冶金物理化学中通常选择  $\Psi_i=1$  (活度系数为 1),  $Y_i=1$  (以保证  $a_i=1$ ) 的状态为标准状态。冶金中常用的标准状态有以下几种。

(1) 以 Raoult 定律为依据 则选纯物质为标准态。此时

$$\begin{aligned} \mu_i^\ominus &= \mu_i^* & p_i^\ominus &= p_i^* \\ a_i^R &= p_i/p_i^* = \gamma_i \cdot x_i \end{aligned} \quad (1-3-19)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i^R = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i \cdot x_i \quad (1-3-20)$$

这里组分  $i$  的标准状态化学势  $\mu_i^\ominus$  就是纯组分  $i$  的化学势  $\mu_i^*$ , 即纯物质  $i$  的摩尔 Gibbs 自由能; 而活度系数  $\gamma_i$  则体现组分  $i$  对 Raoult 定律的偏差程度。显然, 在这种标准态下, 当

$x_i \rightarrow 1$ , 组元  $i$  遵守 Raoult 定律,  $a_i = \frac{p_i^* \cdot x_i}{p_i^*} = x_i$ , 式(1-3-17)对理想溶液适用。

然而, 对于浓度较低的溶液, 选择此标准状态不方便, 通常按 Henry 定律进行修正。

(2) 以 Henry 定律为依据 以 Henry 定律为依据, 选择  $\Psi_i=1, Y_i=1$  的状态为标准状态时, 由于组成表示方式不同, 又有不同的标准状态。

① 组分  $i$  的组成以摩尔分数表示, 则选遵从 Henry 定律、 $x_i=1$  的状态为标准状态 (图 1-1 中  $b$  点的状态)。此时

$$\begin{aligned} p_i^\ominus &= k_x & \mu_i &= \mu_{i(x)}^\ominus \\ a_{i(x)}^H &= p_i/k_x = f_{i(x)} \cdot x_i \end{aligned} \quad (1-3-21)$$

$$\mu_i = \mu_{i(x)}^\ominus + RT \ln a_{i(x)}^H = \mu_{i(x)}^\ominus + RT \ln f_{i(x)} \cdot x_i \quad (1-3-22)$$

$\mu_{i(x)}^\ominus$  是遵从 Henry 定律的纯溶质  $i$  的化学势。这意味着组分  $i$  的浓度  $x_i \rightarrow 1$  时, 其性质仍遵从 Henry 定律, 这显然是一种假想状态, 有人称之为“亨利假想态”。

此标准状态下, 组分  $i$  遵从 Henry 定律时,  $a_{i(x)}^H = p_i/k_x = k_x \cdot x_i/k_x = x_i$ 。可见, 式(1-3-17)对稀溶液的溶质亦适用。

② 组分  $i$  的组成以质量分数表示时, 则选遵从 Henry 定律、 $(w_i/w^\ominus)=1$  的状态为标准状态 (图 1-2 中  $C$  点状态)。有人称之为“1% 溶液标准态”。此时,

$$\begin{aligned} p_i^\ominus &= k_w & \mu_i &= \mu_{i(w)}^\ominus \\ a_{i(w)}^H &= p_i/k_w = f_{i(w)}(w/w^\ominus) \end{aligned} \quad (1-3-23)$$

$$\mu_i = \mu_{i(w)}^\ominus + RT \ln a_{i(w)}^H \quad (1-3-24)$$

式中,  $\mu_{i(w)}^\ominus$  是组分  $i$  的组成以质量分数表示的标准态化学势, 即 Henry 定律线上、 $(w_i/w^\ominus) = 1$  的状态的化学势。此种标准态存在两种情况:

- A. 有时为真实状态 (组分  $i$  的组成达 1% 时, 仍遵从 Henry 定律);
- B. 多数情况为假想状态 (组分  $i$  的组成达 1% 时, 已不遵从 Henry 定律)。

此标态下,  $w_i \rightarrow 0$  时,  $a_{i(w)}^H = p_i/k_w = \frac{k_w(w_i/w^\ominus)}{k_w} = w_i/w^\ominus$ , 表明式(1-3-17) 对稀溶液的溶质仍适用。

③ 组分  $i$  的组成以物质的量浓度表示时, 选遵从 Henry 定律、 $(c_i/c^\ominus) = 1$  的状态为标准状态, 则

$$a_{i(c)}^H = p_i/k_c = f_{i(c)}(c_i/c^\ominus) \quad (1-3-25)$$

$$\mu_i = \mu_{i(c)}^\ominus + RT \ln a_{i(c)}^H \quad (1-3-26)$$

式中,  $\mu_{i(c)}^\ominus$  是以物质的量浓度表示的标准状态的化学势;  $c^\ominus$  称作标准浓度,  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当  $(c_i/c^\ominus) \rightarrow 0$ , 组分  $i$  遵从 Henry 定律时,  $f_{i(c)} = 1$ ,  $a_{i(c)}^H = (c_i/c^\ominus)$ 。

④ 对于水溶液体系, 常以质量摩尔浓度  $b_i$  表示溶质的组成, 则有

$$a_{i(b)}^H = p_i/k_b = f_{i(b)}(b_i/b^\ominus) \quad (1-3-27)$$

$$\mu_i = \mu_{i(b)}^\ominus + RT \ln a_{i(b)}^H \quad (1-3-28)$$

式中,  $\mu_{i(b)}^\ominus$  是组分  $i$  的组成以质量摩尔浓度  $b_i$  表示的标准状态, 即 Henry 线上  $(b_i/b^\ominus) = 1$  的状态的化学势;  $b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{(A)}^{-1}$ , 称作标准质量摩尔浓度; 当  $(b_i/b^\ominus) \rightarrow 0$ , 组分  $i$  遵从 Henry 定律时,  $f_{i(b)} = 1$ ,  $a_{i(b)}^H = (b_i/b^\ominus)$ 。

(3) 无限稀参考态 某些文献有“选取无限稀状态作标准态”的提法, 是不确切的。 $w_i \rightarrow 0$  时,  $p_i \rightarrow 0$ , 将它作为标准态, 势必导致  $a_i \rightarrow \infty$ , 显然不妥。实际上, 这些文献并未真正将无限稀状态作标准状态, 而是以“无限稀时,  $f_i \rightarrow 1$ , 活度在数值上等于浓度这个要求来确定标准状态”的。他们所用的标准态仍然是前面所说的 [1%] 溶液假想态。为避免混淆, 通常将  $w_i \rightarrow 0$ 、 $f_i = 1$  的状态称作参考态。但应明确, 参考态的  $a_i \neq 1$ , 但  $f_i = 1$ , 即  $a_i = w_i/w^\ominus$ 。

注意: 标准状态下  $a_i$  必须等于 1, 但  $a_i = 1$  的状态并不一定都是标准态。

### 1.3.3.3 活度计算

【例 1-1】 1200°C, 液态 Cu-Zn 合金中锌的蒸气压与浓度关系如图 1-3 所示。求  $x_{Zn} =$

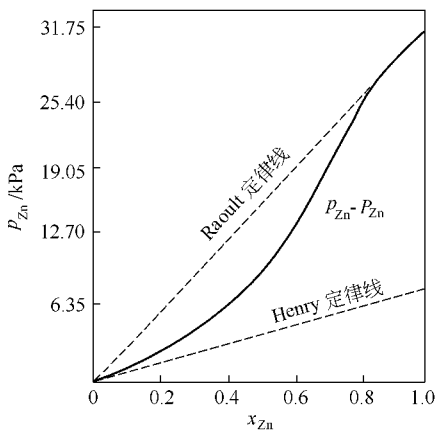


图 1-3 Cu-Zn 二元系  $p_{Zn}$  与浓度关系图

0.5 时, 不同标准态下锌的活度及活度系数。

解: ① 以纯液态锌为标准状态

由图 1-3 知,  $x_{Zn} = 1$ ,  $p_{Zn}^* = 31.75 \text{ kPa}$ ;  $x_{Zn} = 0.5$ ,  $p_{Zn} = 10.64 \text{ kPa}$ 。

所以 
$$a_{Zn}^R = \frac{p_{Zn}}{p_{Zn}^*} = \frac{10.64}{31.75} = 0.335$$

$$\gamma_{Zn} = \frac{a_{Zn}^R}{x_{Zn}} = \frac{0.335}{0.5} = 0.67 < 1$$
 此时溶液中对 Raoult 定律呈负偏差。

② 以 Henry 线上  $x_{Zn} = 1$  的状态为标准状态

由图 1-3 知, Henry 延长线上  $x_{Zn} = 1$ ,  $p_{Zn} \approx 7.30 \text{ kPa}$ , 即  $k_{(x)} = 7.30 \text{ kPa}$ , 是假想状态锌的蒸气压。

$$a_{\text{Zn}}^{\text{H}} = \frac{p_{\text{Zn}}}{k_{(x)}} = \frac{10.64}{7.30} = 1.46 \quad f_{\text{Zn}(x)} = \frac{a_{\text{Zn}}^{\text{H}}}{x_{\text{Zn}}} = \frac{1.46}{0.5} = 2.91 > 1$$

此时溶液中 Zn 对 Henry 定律呈正偏差。

③ 以 Henry 线上  $(w_{\text{Zn}}/w^{\ominus})=1$  的状态为标准状态

由图 1-3 知, Henry 直线延长至  $x_{\text{Zn}}=0.01$ ,  $p_{\text{Zn}} \approx 0.073\text{kPa}$ , 可近似认为  $(w_{\text{Zn}}/w^{\ominus}) \leq 1$  的组成范围内, 以  $x_{\text{Zn}}$  表示浓度的 Henry 定律直线与  $w_{\text{Zn}}$  表示浓度的 Henry 定律直线重合, 计算得,  $(w_{\text{Zn}}/w^{\ominus})=1$  时,  $x_{\text{Zn}}=0.00972$ , 所以

$$k_w = 0.073 \times 0.972 = 0.071\text{kPa}$$

$$a_{\text{Zn}(w)}^{\text{H}} = \frac{p_{\text{Zn}}}{k_w} = \frac{10.64}{0.071} = 149.86 \quad f_{\text{Zn}(w)} = \frac{a_{\text{Zn}(w)}^{\text{H}}}{(w_{\text{Zn}}/w^{\ominus})} = \frac{149.86}{51.3} = 2.92$$

此时溶液中 Zn 对 Henry 定律呈正偏差。

**【例 1-2】** 1600°C 时摩尔质量为 60 和 56 的两种物质形成 A-B 二元溶液。不同组成溶液中组元 B 的蒸气压如表 1-1 所示。试用三种活度标准态求出组元 B 的活度和活度系数。

表 1-1 1600°C A-B 熔体中 B 组元的蒸气压、活度及活度系数

1	$w_{\text{B}}/w^{\ominus}$	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	100
2	$x_{\text{B}} \times 10^4$	9.334	18.70	46.700	93.400	187.00	281.00	$10^4$
3	$p_{\text{B}}/\text{Pa}$	1	2	5	11	24	40	2000
4	$a_{\text{B}}^{\text{R}} \times 10^4$	5.00	10.00	25.00	55.00	120.00	200.00	$10^4$
5	$\gamma_{\text{B}}$	0.535	0.535	0.535	0.589	0.642	0.712	1
6	$(p_{\text{B}}/x_{\text{B}})/\text{mPa}$	1.07	1.07	1.07	1.18	1.28	1.42	2000
7	$a_{\text{B}(x)}^{\text{H}} \times 10^4$	9.33	18.70	46.70	103.00	224.00	373.00	$1.87 \times 10^4$
8	$f_{\text{B}(x)}$	1	1	1	1.10	1.20	1.33	1.87
9	$[p_{\text{B}}/(w_{\text{B}}/w^{\ominus})]/\text{Pa}$	10.00	10.00	10.00	10.00	12.00	13.33	20.00
10	$a_{\text{B}(w)}^{\text{H}}$	0.1	0.2	0.5	1.1	2.4	4.0	200
11	$f_{\text{B}(w)}$	1	1	1	1.10	1.20	1.33	2

解: ① 以纯 B 熔体为标准状态

$$a_{\text{B}}^{\text{R}} = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{B}}^*} \quad (\text{A})$$

$$\gamma_{\text{B}} = \frac{a_{\text{B}}^{\text{R}}}{x_{\text{B}}} \quad (\text{B})$$

将此温度纯 B 的饱和蒸气压  $p_{\text{B}}^* = 2000\text{Pa}$  及各浓度溶液中 B 组分的蒸气压值代入式 (A) 和式 (B), 得到溶液中 B 组分在各浓度以纯液态 B 为标准状态时的活度及活度系数, 列于表 1-1 中。由表可见, 各浓度下  $\gamma_{\text{B}} < 1$ , 说明此二元溶液中组分对 Raoult 定律呈负偏差。

② 以符合 Henry 定律的纯 B 假想态为标准状态

$$a_{\text{B}(x)}^{\text{H}} = \frac{p_{\text{B}}}{k_x} \quad (\text{C})$$

$$f_{\text{B}(x)} = \frac{a_{\text{B}(x)}^{\text{H}}}{x_{\text{B}}} \quad (\text{D})$$

式中,  $k_x$  为 Henry 定律延长线上  $x_{\text{B}}=1$  处假想态的蒸气压。当  $x_{\text{B}} \rightarrow 0$  时,  $p_{\text{B}}/x_{\text{B}}$  守常, 此即 Henry 常数  $k_x$ 。求出各浓度的  $p_{\text{B}}/x_{\text{B}}$  的比值, 列于表 1-1 中。由计算结果可知, 随着组分 B 浓度降低,  $p_{\text{B}}/x_{\text{B}}$  比值变小。 $x_{\text{B}}$  降至  $4.67 \times 10^{-3}$  以后,  $p_{\text{B}}/x_{\text{B}}$  守常, 均等于  $1070\text{Pa}$ , 故  $k_x = 1070\text{Pa}$ 。将此值及各浓度的  $p_{\text{B}}$  代入式 (C) 和式 (D), 计算出纯 B 假想态为标准状

态各浓度 B 组分的活度及活度系数值，列于表 1-1 中。

③ 以符合 Henry 定律线上  $(w_B/w^\ominus)=1$  的状态为标准状态

$$a_{B(w)}^H = \frac{p_B}{k_w} \quad (E)$$

$$f_{B(w)} = \frac{a_{B(w)}^H}{(w_B/w^\ominus)} \quad (F)$$

由式 (E) 可知，在此标准状态所谓标准状态“压力”即以质量分数表示 B 组分浓度的 Henry 常数。与②同理， $w_B \rightarrow 0$  时， $\frac{p_B}{(w_B/w^\ominus)} = k$ ，将各浓度下  $\frac{p_B}{(w_B/w^\ominus)}$  计算值列于表 1-1

中。由表 1-1 可见，当  $(w_B/w^\ominus) \leq 0.5$  时， $\frac{p_B}{(w_B/w^\ominus)}$  守常，此即  $k_w$ 。计算  $k_w = 10$ ，按式 (E) 和式 (F) 计算出各浓度 B 组分的活度及活度系数值，列于表 1-1 中。

在例题 1-1 的计算中，采用将 Henry 定律直线延长至  $x_{Zn} = 1$  和  $(w_{Zn}/w^\ominus) = 1$  的途径来计算 Henry 定律为基准的两种标准状态的活度，这种方法是不精确的，利用活度标准态间的换算公式既简单又精确。

#### 1.3.3.4 活度标准态间的换算

组分  $i$  的气态若为理想气体，由活度表达式可得

$$\begin{aligned} p_i &= p_i^* \cdot a_i^R \\ p_i &= k_x \cdot a_{i(x)}^H \\ p_i &= k_w \cdot a_{i(w)}^H \end{aligned}$$

对于确定的状态，溶液中组分  $i$  的蒸气压  $p_i$  为定值，但若选取不同的标准状态，算得组分  $i$  的活度值就不相等。但上面三个式子左边始终相等，那么， $a_i^R$ 、 $a_{i(x)}^H$ 、 $a_{i(w)}^H$  三个活度间必存在一定的关系。

(1)  $a_i^R$  与  $a_{i(x)}^H$  的关系

$$\frac{a_i^R}{a_{i(x)}^H} = \frac{p_i/p_i^*}{p_i/k_x} = \frac{k_x}{p_i^*} \quad (1-3-29)$$

又

$$\frac{a_i^R}{a_{i(x)}^H} = \frac{\gamma_i \cdot x_i}{f_{i(x)} \cdot x_i} = \frac{\gamma_i}{f_{i(x)}} \quad (1-3-30)$$

合并上二式可得

$$\frac{a_i^R}{a_{i(x)}^H} = \frac{k_x}{p_i^*} = \frac{\gamma_i}{f_{i(x)}} \quad (1-3-31)$$

对于一个确定的体系， $k_x$ 、 $p_i^*$  都是确定的常数，所以式(1-3-31)的比值必然是一个确定的常数。当组分  $i$  遵从 Henry 定律时

$$f_{i(x)} = 1, \quad \frac{\gamma_i}{f_{i(x)}} = \gamma_i = \gamma_i^0$$

即为此常数。可见，当组分  $i$  遵从 Henry 定律时，以纯组分  $i$  为标准状态，体系中组分  $i$  的活度系数  $\gamma_i$  为确定的常数，并以  $\gamma_i^0$  表示。据此有

$$\frac{a_i^R}{a_{i(x)}^H} = \frac{k_x}{p_i^*} = \frac{\gamma_i}{f_{i(x)}} = \gamma_i^0 \quad (1-3-32)$$

一般情况下，组分  $i$  在浓度非常稀时遵从 Henry 定律，即  $x_i \rightarrow 0$  时， $f_{i(x)} \rightarrow 1$ ，所以

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^0 \quad (1-3-33)$$

可见,  $\gamma_i^0$  是组分  $i$  在遵从 Henry 定律的浓度范围内, 以纯组分  $i$  为标准状态时的活度系数。

$\gamma_i^0$  是一个非常重要的热力学量, 可由试验确定。通常由试验得到  $\lg\gamma_i-x_i$  的关系曲线, 再将曲线延长至  $x_i \rightarrow 0$  处, 所对应的  $\lg\gamma_i$  值就是  $\lg\gamma_i^0$ , 进而求得  $\gamma_i^0$  的值。一些元素在铁、铜等熔体中的  $\gamma_i^0$  值已被测定, 在热力学数据表中可以查到。其大小与温度、溶质、溶剂的性质都有关系。

(2)  $a_{i(x)}^H$  与  $a_{i(w)}^H$  的关系

$$\frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(w)}^H} = \frac{p_i/k_x}{p_i/k_w} = \frac{k_w}{k_x} \quad (1-3-34)$$

由图 1-1 可以看出, 组分  $i$  的压力随浓度的变化率  $\left(\frac{dp_i}{dx_i}\right)$ , 在  $x_i \rightarrow 0$  时守常, 数值上等于  $k_x$ , 即

$$\left(\frac{dp_i}{dx_i}\right)_{x_i \rightarrow 0} = \frac{k_x}{1}$$

所以 
$$k_x = \left(\frac{dp_i}{dx_i}\right)_{x_i \rightarrow 0} \times 1 \quad (A)$$

同理 
$$\left(\frac{dp_i}{d(w_i/w^\ominus)}\right)_{[w_i] \rightarrow 0} = \frac{k_w}{1}, k_w = \left(\frac{dp_i}{d(w_i/w^\ominus)}\right)_{[w_i] \rightarrow 0} \times 1 \quad (B)$$

为把下标统一, 以 A 代溶剂  $\left\{\begin{matrix} x_i \rightarrow 0 \\ [w_i] \rightarrow 0 \end{matrix}\right\} \Rightarrow x_A \rightarrow 1$ , 以式 (B) 除以式 (A), 得

$$(k_w/k_x) = \left(\frac{dx_i}{d(w_i/w^\ominus)}\right)_{x_A \rightarrow 1} \quad (1-3-35)$$

要确定  $(k_w/k_x)$  的比值, 需知两种组成表达式中  $x_i$  与  $w_i$  的关系:

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{w_i/M_i}{w_i/M_i + (1-w_i)/M_A} = \frac{w_i M_A}{w_i(M_A - M_i) + M_i} \\ &= \frac{M_A}{(w_i/w^\ominus)(M_A - M_i) + 100M_i} (w_i/w^\ominus) \end{aligned} \quad (1-3-36)$$

式中,  $M_i$ 、 $M_A$  分别代表组分  $i$  和溶剂 A 的摩尔质量。由式 (1-3-36) 可看出,  $x_i$  与  $w_i$  并非线性关系。所以图 1-1 和图 1-2 中 Henry 定律直线并不完全一致。而在  $x_A \rightarrow 1$  时, 即组分  $i$  无限稀  $w_i \rightarrow 0$  或  $M_i \approx M_A$  时,  $(w_i/w^\ominus)(M_A - M_i) \ll 100M_i$ , 式 (1-3-36) 可简化为

$$x_i \approx \frac{M_A}{M_i} w_i \quad \text{或} \quad x_i \approx \frac{M_A}{100M_i} (w_i/w^\ominus) \quad (1-3-37)$$

这样,  $x_i$  与  $w_i$  则呈线性关系。但应注意, 式 (1-3-36)、式 (1-3-37) 两式仅适用于二元系, 且式 (1-3-37) 需满足  $w_i \rightarrow 0$  或  $M_i \approx M_A$  的条件。

将式 (1-3-37) 微分得

$$\frac{dx_i}{d(w_i/w^\ominus)} = \frac{M_A}{100M_i}$$

将其代入式 (1-3-35) 中, 得

$$\frac{k_w}{k_x} = \frac{M_A}{100M_i} \quad (1-3-38)$$

比较式 (1-3-34) 和式 (1-3-38) 可得

$$\frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(w)}^H} = \frac{k_w}{k_x} = \frac{M_A}{100M_i} \quad (1-3-39)$$

(3)  $f_{i(x)}$  和  $f_{i(w)}$  的关系

$$\frac{f_{i(x)}}{f_{i(w)}} = \frac{a_{i(x)}^H/x_i}{a_{i(w)}^H/[\omega_i/\omega^\ominus]} = \frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(w)}^H} \times \frac{[\omega_i/\omega^\ominus]}{x_i} = \frac{M_A}{100M_i} \times \frac{[\omega_i/\omega^\ominus]}{x_i} \quad (1-3-40)$$

上式适用于任何浓度范围。当  $\omega_i \rightarrow 0$ ，将式(1-3-37)代入上式得

$$\frac{f_{i(x)}}{f_{i(w)}} = 1$$

即当  $\omega_i \rightarrow 0$  时，

$$f_{i(x)} = f_{i(w)} = f_i \quad (1-3-41)$$

也可表示为

$$\lim_{\omega_i \rightarrow 0} \frac{f_{i(x)}}{f_{i(w)}} = 1$$

式(1-3-41)适用于  $\omega_i \rightarrow 0$  时。因此，当组分浓度很低时，对以 Henry 定律为基准的两种标准状态的活度系数  $f_{i(x)}$  和  $f_{i(w)}$  不再加以区别，而统一用  $f_i$  表示。又因为  $\frac{\gamma_i}{f_{i(x)}} = \gamma_i^0$ ，而在  $\omega_i \rightarrow 0$  时， $f_{i(x)} = f_{i(w)} = f_i$ ，所以，

$$\gamma_i = \gamma_i^0 \cdot f_i \quad (1-3-42)$$

注意上式的适用条件亦为  $\omega_i \rightarrow 0$ 。

(4)  $a_i^R$  与  $a_{i(w)}^H$  的关系

利用式(1-3-27)和式(1-3-34)很容易得到

$$\frac{a_i^R}{a_{i(w)}^H} = \frac{M_A}{100M_i} \cdot \gamma_i^0 \quad (1-3-43)$$

(5)  $a_{i(x)}^H$  与  $a_{i(b)}^H$ 、 $a_{i(c)}^H$  的关系

$$\frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(b)}^H} = \frac{p_i/k_x}{p_i/k_b} = \frac{k_b}{k_x} \quad (1-3-44)$$

由图 1-4 得

$$\left(\frac{dp_i}{db_i}\right)_{b_i \rightarrow 0} = \frac{k_b}{1}$$

$$k_b = \left(\frac{dp_i}{db_i}\right)_{b_i \rightarrow 0} \times 1 = \left(\frac{dp_i}{db_i}\right)_{x_i \rightarrow 1}$$

$$\frac{k_b}{k_x} = \left(\frac{dx_i}{db_i}\right)_{x_i \rightarrow 1} \quad (1-3-45)$$

$$x_i = \frac{b_i}{\frac{1000}{M_A} + b_i} = \frac{M_A b_i}{1000 + M_A b_i} \quad (1-3-46)$$

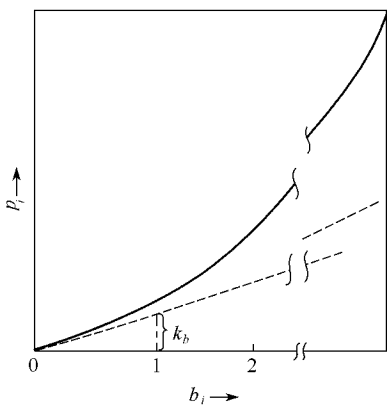


图 1-4  $b_i$  与  $p_i$  的关系图

当  $x_i \rightarrow 1$  时， $b_i \rightarrow 0$ ，式(1-3-46)可简化为

$$x_i = \frac{M_A b_i}{1000} \quad (1-3-47)$$

故 
$$\left(\frac{dx_i}{db_i}\right)_{x_i \rightarrow 1} = \frac{M_A}{1000} \quad (1-3-48)$$

比较式(1-3-44)与式(1-3-45)/式(1-3-48)，可得

$$\frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(b)}^H} = \frac{k_b}{k_x} = \frac{M_A}{1000} \quad (1-3-49)$$

同理可得

$$\frac{a_{i(x)}^H}{a_{i(c)}^H} = \frac{k_c}{k_x} = \frac{M_A}{1000\rho_A} \quad (1-3-50)$$

式中， $M_A$  为溶剂的摩尔质量； $\rho_A$  为溶剂的密度。推

导过程中利用了当  $x_A \rightarrow 1$  时,  $b_i \rightarrow 0$

$$x_i = \frac{b_i}{\frac{1000\rho_A}{M_A} + b_i} \approx \frac{M_A b_i}{1000\rho_A + M_A b_i} \quad (1-3-51)$$

利用式(1-3-50)、式(1-3-51)及前面得到的标准状态间相互转换的关系式, 还可推得其他两标准状态间相互转换的公式, 这里就不一一推导了。

有了上面这些关系式, 就可以进行不同标准状态间活度的换算。下面举例说明。

**【例 1-3】** 例 1-1 中已求出  $x_{Zn} = 0.5$ , 以纯锌为标准状态时的活度  $a_{Zn}^R = 0.335$ ,  $\gamma_{Zn} = 0.67$ ,  $f_{Zn}^H = 2.91$ , 求  $a_{Zn(w)}^H$ 。

解: 在例 1-1 中作了某种近似才求出  $a_{Zn(w)}^H$ , 而此处就不用近似计算了。由

$$\gamma_{Zn}^0 = \frac{\gamma_{Zn}}{f_{Zn(w)}} = \frac{0.67}{2.91} = 0.23$$

和

$$\frac{a_{Zn}^R}{a_{Zn(w)}^H} = \frac{M_{Cu}}{100M_{Zn}} \cdot \gamma_{Zn}^0$$

得

$$a_{Zn(w)}^H = \frac{100M_{Zn}a_{Zn}^R}{M_{Cu}\gamma_{Zn}^0} = \frac{100 \times 65.38}{63.55 \times 0.23} \times 0.335 = 149.85$$

由上计算可看出例 1-1 中的近似是合理的 [ $a_{Zn(w)}^H = 149.86$ ]。

### 1.3.3.5 活度与温度、压力的关系

#### (1) 活度与温度的关系

由式

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i^R$$

得

$$\ln a_i^R = \frac{\mu_i - \mu_i^\ominus}{RT}$$

对温度求导, 得

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^R}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^\ominus}{T}\right) \right]_P = -\frac{H_i - H_i^\ominus}{RT^2} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad (1-3-52)$$

上式表明温度对活度的影响与组分  $i$  的溶解焓有关。若溶解是放热,  $\Delta H_i$  为负值,  $\frac{\partial \ln a_i^R}{\partial T}$  为正值, 温度升高使  $a_i^R$  增大; 若溶解是吸热,  $\Delta H_i$  为正值,  $\frac{\partial \ln a_i^R}{\partial T}$  为负值, 温度升高使  $a_i^R$  减小; 若溶液  $\Delta H_i$  为零, 温度对活度没有影响。

#### (2) 活度与压力的关系

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^R}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left[ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \mu_i^\ominus}{\partial P}\right)_T \right] = \frac{1}{RT} (V_i - V_i^\ominus) = \frac{\Delta V_i}{RT} \quad (1-3-53)$$

一般情况下,  $\Delta V_i$  很小, 可以认为活度或活度系数与压力无关。

与其他标准状态相应的活度有与上述相类似的公式。

## 1.4 活度相互作用系数

### 1.4.1 多元金属熔体中组分的活度相互作用系数

1600℃时, 含硫  $w_S = 0.25\%$  的铁液,  $f_S = 0.98$ ; 但当溶液中不仅含硫  $w_S = 0.25\%$ , 且含

磷  $w_P=0.2\%$  时,  $f_S=0.997$ 。这表明, 第三组分磷的存在对硫的活度系数有影响。其原因是铁液中  $[P]$  和  $[S]$  之间存在着相互作用。组分  $i$  的活度系数可表示为各组分组成的函数

$$\ln\gamma_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

恒  $T$ 、 $P$  及  $x_A \rightarrow 1$  (所有溶质  $x_i \rightarrow 0$ ), 对上式作泰勒展开得

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + x_1 \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_2} + \dots + \frac{1}{2} \left( x_1^2 \frac{\partial^2 \ln\gamma_i}{\partial x_1^2} + x_1 x_2 \frac{\partial^2 \ln\gamma_i}{\partial x_1 \partial x_2} + \dots \right) + \dots \quad (1-4-1)$$

因为  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  均很小, 二阶以上的项可略。所以, 上式可近似简化为

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + x_1 \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_2} + \dots$$

式中,  $\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_j}$  为组分  $i$  的活度系数的自然对数随  $x_j$  的变化率。实践中发现, 在  $x_A \rightarrow 1$  (或  $x_j \rightarrow 0$ ), 其守常, 用  $\epsilon_i^j$  表示, 称作组分  $j$  对组分  $i$  的活度相互作用系数, 定义式为

$$\epsilon_i^j = \left( \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_j} \right)_{\substack{x_j \rightarrow 0 \\ x_A \rightarrow 1}} \quad (1-4-2)$$

则有

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + x_i \epsilon_i^i + \sum_{j \neq i} x_j \epsilon_i^j \quad (1-4-3)$$

对 A-i 二元系

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + x_i \epsilon_i^i \quad (1-4-4)$$

式中

$$\epsilon_i^i = \left( \frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0} \quad (1-4-5)$$

$\epsilon_i^i$  称作组分  $i$  的自身交互作用系数。其为  $x_i \rightarrow 0$  时, 组分  $i$  的  $\ln\gamma_i$  随组分  $i$  自身浓度  $x_i$  的变化率。

由式(1-4-4) 可看出,  $x_i \rightarrow 0$ , 若  $\epsilon_i^i \neq 0$ ,  $\ln\gamma_i \neq \ln\gamma_i^0$ ,  $\gamma_i \neq \gamma_i^0$ 。故而,  $\epsilon_i^i$  也体现了组分  $i$  对 Henry 定律的偏差程度,  $\epsilon_i^i > 0$ , 组分  $i$  对 Henry 定律呈正偏差;  $\epsilon_i^i < 1$ , 呈负偏差。

若选“亨利假想态”为标准状态, 同样有

$$\ln f_i = \ln f_i^0 + x_i \epsilon_i^i + \sum_{j \neq i} x_j \epsilon_i^j$$

由于

$$f_i^0 = 1 \quad \ln f_i^0 = 0$$

故

$$\ln f_i = x_i \epsilon_i^i + \sum_{j \neq i} x_j \epsilon_i^j \quad (1-4-6)$$

式中

$$\epsilon_i^j = \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_j} \right)_{x_j \rightarrow 0} \quad \epsilon_i^i = \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_i} \right)_{x_i \rightarrow 0}$$

若选遵从 Henry 定律、 $(w_i/w^\ominus) = 1$  的状态为标准态, 则有

$$\lg f_i = e_i^i (w_i/w^\ominus) + \sum_{i \neq j} e_i^j (w_j/w^\ominus) = \sum_{j=1}^n \lg f_i^j \quad (1-4-7)$$

对 A-i 二元系有

$$\lg f_i = e_i^i (w_i/w^\ominus) \quad (1-4-8)$$

式中,  $e_i^j = \left( \frac{\partial \lg f_i}{\partial [w_j/w^\ominus]} \right)_{\substack{[w_j] \rightarrow 0 \\ \text{或 } w_A \rightarrow 1}}$ 、 $e_i^i = \left( \frac{\partial \lg f_i}{\partial [w_i/w^\ominus]} \right)_{\substack{[w_i] \rightarrow 0 \\ \text{或 } w_A \rightarrow 1}}$  亦分别称作组分  $j$  对组分  $i$  的活度

相互作用系数和组分  $i$  的自身交互作用系数。

由式(1-4-7) 可见, 即便  $w_i \rightarrow 0$ , 若  $e_i^i \neq 0$ , 则  $\lg f_i \neq 0$ ,  $f_i \neq 1$ , 组分  $i$  的此无限稀状态