

由标准生成热计算含有化合物的二元系的活度

冶金物化教研室 张云 李文超 朱元凯

摘 要

本文利用已知化合物的生成热,推导出了一个在含有化合物的二元体系,由相图计算活度的新公式:

$$d \ln \gamma_A = - \frac{\Delta H_f^\circ N_B}{RT^2(xN_B - yN_A)} dT - d \ln N_A \quad (1)$$

式中: ΔH_f° 为化合物的标准生成热; x, y 分别为化合物的化学计量系数; N_A, N_B 分别为组元 A、B 的摩尔分数; γ_A, γ_B 分别为组元 A、B 在液相线温度时的活度系数。

对已知活度值的 Au—Bi 二元体系,用文献^[3]中公式及我们的公式进行了计算,其计算数值与实验数值符合较好,证实了用本公计算含有化合物的二元体系的活度是可行的。

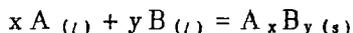
我们用本公式计算了 Al—La 二元体系的活度,对预报的结果进行了初步分析。

高温实验技术的发展,提高了实验绘制相图的可靠性和实验直接测定物质的热力学性质的精度。而计算机的发展与广泛应用,又促进了利用热力学性质计算相图和利用相图计算物质的热力学性质的的发展。

利用相图计算活度,最早从冰点下降法、熔化自由能法、斜率截距求化学位等方法求二元共晶体系组元的活度开始,而后 Hauffe 和 Wagner^[1] 邹元炳^[2]、周国治^[3] 分别从化学位、标准生成自由能,和标准生成焓入手,导出了含有中间化合物二元体系的活度计算公式,这些公式的导出,使得在含有化合物的二元体系计算活度成为可能,为由相图计算活度起到了很大的促进作用。本文从已知化合物的标准生成热入手,推导出了一个含有任意型化合物 ($A_x B_y$) 的二元系计算组元活度的公式,并对已知活度的 Au—Bi 二元系用文献^[3] 公式和本文导出的公式进行了计算,数值吻合较好,证实了用本公式计算含有化合物的二元系组元的活度是可行的。

一、公式推导

文献^[3] 利用化合物的标准生成焓:



导出了活度的计算公式:

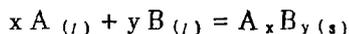
$$d\gamma_A = -\frac{1}{T_0(xN_B - yN_A)} \left[\frac{\Delta S_f^0 N_B}{R} + y(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \right] dT - d\left(\frac{T}{T_0} \ln N_A\right) \quad (2)$$

式中: T_0 为给定温度; T 为液相线温度; N_A 、 N_B 分别为 A、B 组元的摩尔分数; γ_A 、 γ_B 分别为 T_0 温度时组元 A、B 的活度系数; ΔS_f^0 为化合物 $A_x B_y$ 的标准生成熵。

这一公式, 进一步发展了含有化合物的二元系的活度计算的方法, 使由相图计算体系的热力学性质向前推动了一步。但是, 就目前实验手段来讲, 获得化合物标准生成热的数据要比得到化合物的标准生成熵容易得多, 且实验数据的精度较高。尤其对于稀土及有色金属的二元体系, 化合物的标准生成熵的数据更是难以获得。因此我们从已知化合物的标准生成热 ΔH_f^0 的数据入手, 导出了计算含有化合物的二元系组分活度的新公式。

公式推导如下:

在 A—B 二元体系中, 若在液相线上有下列平衡反应:



当液相 A—B 溶液与固体 $A_x B_y$ 达到平衡时, 其平衡常数 k 可写为:

$$\Delta G_f^0 = -RT \ln k = RT \ln a^x \cdot a^y_B$$

ΔG_f^0 为 $A_x B_{y(s)}$ 的标准生成自由能, 以液态纯 A、纯 B 为标准态。

上式又可写为:

$$\Delta G_f^0 = RT(x \ln N_A + y \ln N_B) + RT(x \ln \gamma_A + y \ln \gamma_B)$$

微分得到:

$$d\left(\frac{\Delta G_f^0}{T}\right) = R(x d \ln N_A + y d \ln N_B) + R d \ln \gamma_A^x \gamma_B^y$$

由 Gibbs—Helmholtz 方程得到:

$$R(x d \ln N_A + y d \ln N_B) + R(d \ln \gamma_A^x \gamma_B^y) = -\frac{\Delta H_f^0}{T^2} dT$$

另外, 由变通的 Gibbs—Duhem 方程^[4]得到:

$$d \ln \gamma_A^x \gamma_B^y = \frac{1}{N_B} (x N_B - y N_A) d \ln \gamma_A$$

最后整理得到:

$$d \ln \gamma_A = -\frac{\Delta H_f^0 N_B}{RT^2(x N_B - y N_A)} dT - d \ln N_A \quad (1)$$

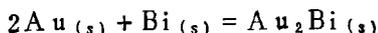
同理可得:

$$d \ln \gamma_B = +\frac{\Delta H_f^0 N_A}{RT^2(x N_B - y N_A)} dT - d \ln N_B \quad (3)$$

二、验证公式的可行性

用已知 Au—Bi 相图, 如图 1^[1], 利用文献^[3]的公式及本文公式 (1) 对体系的活度进行了计算并与 R. Hultgren^[6]给出的实验值进行了比较。

Au—Bi 体系的热力学数据由 R. Hultgren^[5]、^[6]给出:



在644℃时: $\Delta S_f^\circ (s, s) = 3.933 \text{ Cal/mol}\cdot\text{k}$; $\Delta H_f^\circ (s, s) = 1518 \text{ Cal/mol}$

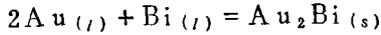
$$\text{Au}_{(s)} = \text{Au}_{(l)}$$

$$\Delta S_m^\circ = 2.245 \text{ Cal/mol}\cdot\text{k}; \quad \Delta H_m^\circ = 3000 \text{ Cal/mol}$$

$$\text{Bi}_{(s)} = \text{Bi}_{(l)}$$

$$\Delta S_m^\circ = 4.958 \text{ Cal/mol}\cdot\text{k} \quad \Delta H_m^\circ = 2700 \text{ Cal/mol}$$

忽略温度对纯金属的熔化熵及熔化热的影响, 故得644℃时 $\text{Au}_2\text{Bi}_{(s)}$ 的标准生成熵、标准生成热的数据:



$$\Delta S_f^\circ = -5.515 \text{ Cal/mol}\cdot\text{k} \quad \Delta H_f^\circ = -7182 \text{ Cal/mol}$$

用本文公式计算 Au 的活度 a_{Au} 时, 是先沿液相线积分, 求出液相线温度时的活度, 然后, 假定 $\ln \gamma$ 与 $\frac{1}{T}$ 成正比, 方可求出在给定温度时的等温活度数据。

计算结果列于表1及图2。

表1 973k时用标准生成熵 ΔS_f° 及标准生成热 ΔH_f° 计算 Au 的活度与实验值比较

X_{Au}	标准生成熵法 计算 a_{Au} [8]	标准生成热法 计算 a_{Au}	实验值 [6]	ΔS_f° 法与实验值 之相对误差	ΔH_f° 法与实验值 之相对误差
0.356	0.313*	0.313*	0.313		
0.300	0.250	0.259	0.263	4.9%	4.9%
0.20	0.160	0.163	0.169	5.3%	3.5%
0.189	0.150	0.154			

* 由冰点下降法计算。

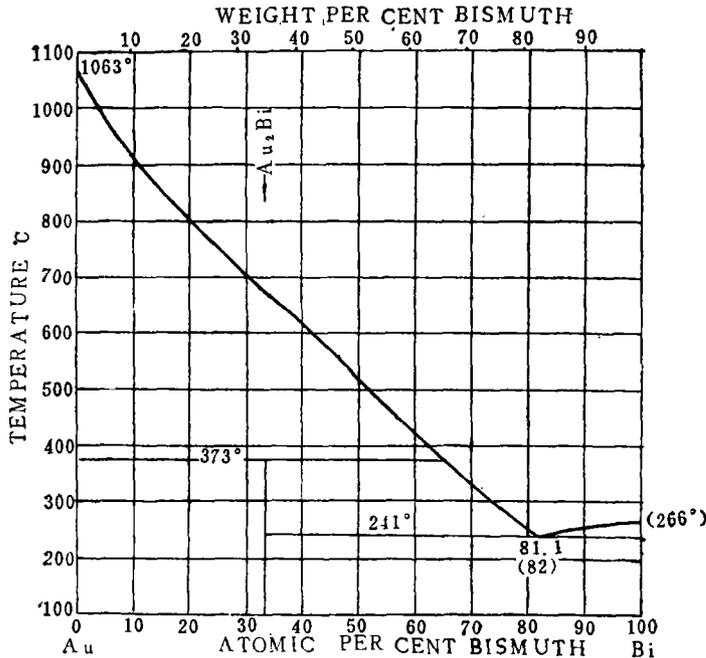


图1 Au—Bi相图

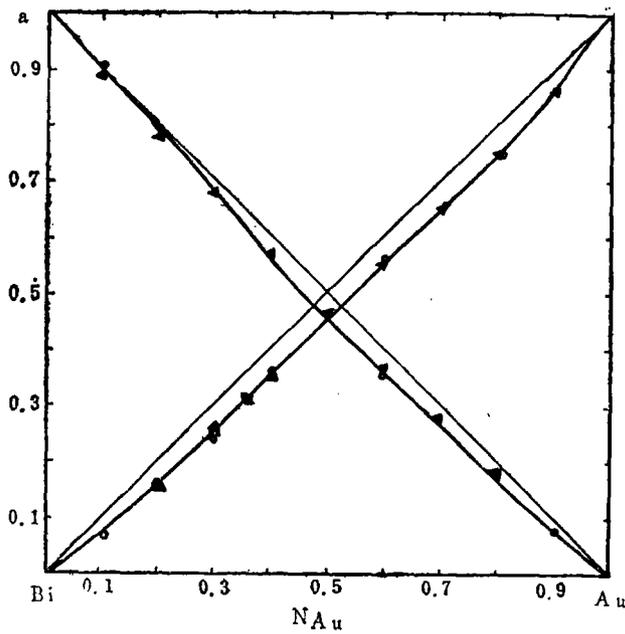


图2 Au—Bi活度图 (973k)
 ▲ 为实验点 ○ 为文献^[8]计算点 □为本文法计算点

由计算结果可以看出,用标准生成热法所计算的活度值与实验值符合较好,且与文献^[8]公式计算所得结果相符。计算值与实验值的相对误差不超过5%,由此可见,使用本公式在含有化合物的二元体系中计算组元的活度其结果是可信的。但其计算结果的准确性依赖于所取相图和有关热力学数据的准确性。

三、Al—La体系的活度计算

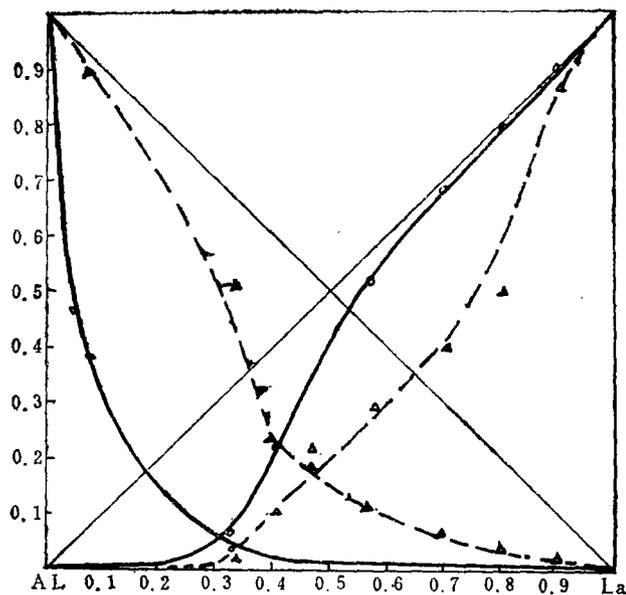
近几年来,随着稀土在有色金属及合金中的应用的广泛发展,迫切需要有色金属——稀土金属二元系活度的数据。但是,目前有些文献给出的测定值矛盾较大^{[7]、[8]},对Al—La二元体系,文献^[7]给出的数据有明显的错误,即用Gibbs—Duhem公式用一组元的活度数据计算另一组元的活度数据,计算值与测定值不符,见图3。

因此,有必要从理论上计算Al—La体系的活度。

Al—La体系相图列于图4^[6],热力学数据列于表2。

表2 Al—La系有关热力学数据^[10]

物质	$C_{P(s)}$	$C_{P(l)}$	$T_m(k)$	$\Delta H_m, \text{Cal/mol}$	$S_{298}^0, \text{Cal/mol}\cdot\text{k}$	$\Delta H_{298}^0, \text{Cal/mol}$
Al	$4.94 + 2.96 \times 10^{-3}T$	7.6	933	2580	6.769	0
La	$4.22 + 3.593 \times 10^{-3}T + 9.33 \times 10^{-4}/T^2$	8.2	1191	1480	13.6	0
Al ₂ La	$16.6 + 3.4 \times 10^{-3}T$				23.6	-36000



AL-La N_{La}
图3 Al—Ce活度图

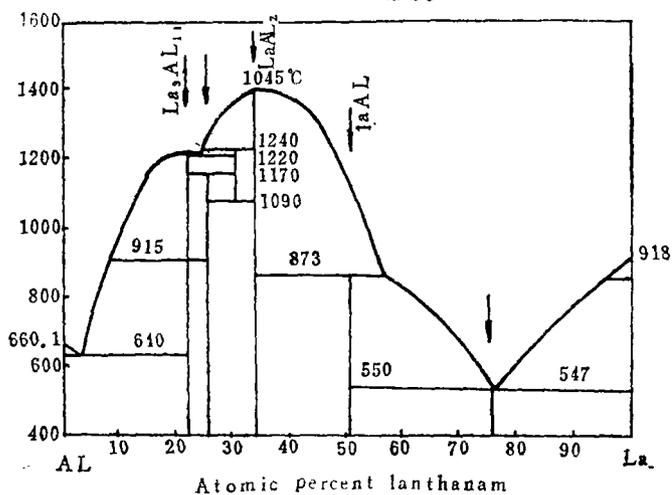


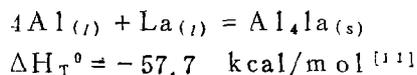
图4 AL—La 相图

计算了反应： $2Al_{(l)} + La_{(l)} = Al_2La_{(s)}$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$= -39790 + 3.5T - 3.037 \times 10^{-3}T^2 + 0.933 \times 10^5 T^{-1}$$

对反应：



用生成热法的公式(1)及冰点下降法分段计算了La的活度，然后用Gibbs—Duhem方程计算了另一组元的活度。计算结果列于图5。计算结果与文献^[7]实验值差别较大，我们用文献^[12]中介绍的方法对Al—La相图进行了分析，由相图计算的Al、La的熔化热与实验值吻合较好，因此相图是可信的，计算的主要误差来源于热力学数据的测量准确性。

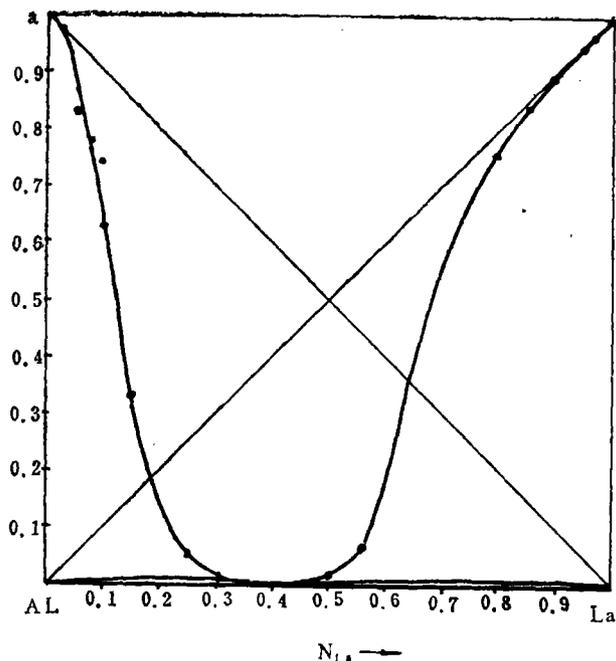


图5 Al—La活度图 (1123k)

四、结 论

1. 本文推导了用化合物的标准生成热计算含有化合物的二元系组分活度的新公式，经验证公式是可信的。
2. 用标准生成热法计算了文献中实验数据矛盾较大的Al—La含有化合物的二元系活度。

参 考 文 献

- (1) Hauffe & C. Wagner, Z. Elektrchem. 1940, V. 46. 16
- (2) 邹元炳, 金属学报, 1964, V. 7 №2., 123
- (3) 周国治, 待发表文章。
- (4) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 1958.
- (5) R. Hultgren, Selected Values of the Thermodynamic properties of Binary Alloys, 1973.
- (6) R. Hultgren, Selected Values of the Thermodynamic properties of elements. 1973.
- (7) В. Н. Кононенко, ИЗВ. Акад. Наук СССР Мет. 1978, №.1, 67.
- (8) В. Н. Кобер, ИЗВ. В. У. З. ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ 1977 №5. 33.
- (9) R. P. Elliott et al, Bull. Alloy Phase Diagram Vol. 2 №2. 1981.
- (10) I. Barin, Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 1977.
- (11) А. П. Баянов, Успехи. Химии №2, 1975, 236.
- (12) 李文超、周国治 稀有金属 (国外版) 待发表。

Activity Calculation in Binary System containing Compounds from Standard Heat of Formation of Compounds

Chang Yun, Li Wenchao, Zhu Yunkai

Abstract

According to the method of activity calculation in binary system containing compounds from standard entropy of formation of compounds^[1], further using the standard heat of formation of compounds, we deduced the new formula which was also for the compound system. The new formula is

$$d \ln \gamma_A = - \frac{\Delta H_f^\circ \cdot N_B}{RT^2(xN_B - yN_A)} dT - d \ln N_A \quad (1)$$

here ΔH_f° is standard heat of formation of compounds; x, y is stoichiometric factors of the component A, B respectively; N_A, N_B is mole fraction of the components A, B respectively; γ_A, γ_B is activity coefficient of components A, B at liquidus temperature.

In the binary system Au-B, the activity values calculated by our formula and by Chou's formula are compared with the measured values. They were very well in agreement on the values.

In this paper the values of the binary system Al-La is calculated using our new formula. The results are discussed briefly.