

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201509005

www.dxhx.pku.edu.cn

普遍化的热力学方程

杨 奇¹ 陈三平^{1,*} 薛永强² 高胜利¹(¹西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127; ²太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)**摘要:** 叙述了建立一个普遍化热力学方程的过程。**关键词:** 普遍化; 热力学方程**中图分类号:** O6; G64

Generalized Thermodynamic Equation

YANG Qi¹ CHEN San-Ping^{1,*} XUE Yong-Qiang² GAO Sheng-Li¹(¹College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, P. R. China;²College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)**Abstract:** A generalized thermodynamic equation is presented in this paper.**Key Words:** Generalization; Thermodynamic equation

动力学研究需要测定不同时间反应物或产物的瞬时浓度, 但大部分反应的瞬时浓度用一般化学方法是很难测定的。借助于量热技术, 几乎可以测定任何反应的反应物或产物的瞬时浓度, 进而得到动力学参数。

高胜利等^[1]曾从热导式热量计热力学曲线的获得, 推导出等温等压条件下不可逆化学反应的热力学研究方程, 并以实验说明其使用方便、有效。随后, 该热力学理论在解决化学反应的动力学问题中发挥了非常重要的作用^[2], 但这些方程仅能用于等温等压下的不可逆反应。大部分反应在不同程度上均是可逆反应, 并且其中一些反应是在等温等容条件下进行的。因此, 有必要建立一个普遍化的热力学方程。

1 热力学曲线

对于一个化学反应, 在等温等压或等温等容条件下, 其反应的瞬时热效应正比于反应进度, 热量随时间的变化率正比于反应速率。图1为从RD496-III型热导式微热量计^[1]上读出的放热热谱曲线(吸热热谱曲线向下)。该变化过程的总热效应就是曲线下的积分面积:

$$\int_0^t \frac{dH_t}{dt} dt \quad (1)$$

dH_t/dt 是热焓变率, 与时间有关, 因此它又称为“热力学曲线”。

*通讯作者, Email: sanpingchen@126.com

基金资助: 第三批国家级精品资源共享课(教高函[2013]132号); 国家级教学团队“无机化学和分析化学基础课教学团队”(教高函[2007]23号); 国家基础科学人才培养基金(J1210057)

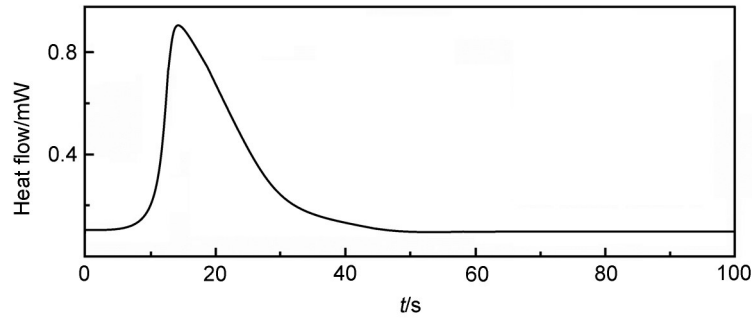


图1 放热反应热动力学曲线

2 普遍化热力学方程

一般反应(可逆或不可逆)的表达通式为:



式中, C 前为若干种反应物, C 及其后面为若干种产物, ν 为化学计量数。

对于等温液相反应, 因为反应前后溶液体积几乎不变, 因此不论是等温等压还是等温等容的反应条件, 其每个反应组分的量(物质的量)正比于相应的量浓度。反应过程中各组分的量浓度和反应热随时间的变化为:

	$a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$				热量(Q)
$t = 0$	c_{A0}	c_{B0}	$c_{C0} = 0$	$c_{D0} = 0$	0
$t = t$	c_A	c_B	c_C	c_D	Q_t
$t = \infty$	$c_{A\infty}$	$c_{B\infty}$	$c_{C\infty}$	$c_{D\infty}$	Q_∞

这里, $t = \infty$ 为可逆反应的平衡状态或非可逆反应中的某一反应物已经完全反应的状态(因为初始反应物的浓度之比不一定等于其化学计量数之比, 所以反应结束后, 各个反应物不一定都反应完全!)。

在某一时刻 t , 各物质浓度之间的关系:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{-\nu_A} = \frac{c_{B0} - c_B}{-\nu_B} = \dots = \frac{c_C}{\nu_C} = \frac{c_D}{\nu_D} = \dots = \xi \propto Q \quad (3)$$

式中 ξ 为反应进度。

由式(3)可得各组分的浓度与反应热间的关系:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} - c_{A\infty}} = \frac{c_{B0} - c_B}{c_{B0} - c_{B\infty}} = \frac{c_C}{c_{C\infty}} = \frac{c_D}{c_{D\infty}} = \dots = \frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{Q}{Q_\infty} \quad (4)$$

只要测定 t 时刻的 Q 以及 $t = \infty$ 时的 Q_∞ 和 $t = \infty$ 时某一组分的浓度(例如 $c_{D\infty}$), 就可计算出 t 时刻每个组分的瞬时浓度, 例如 c_D 的瞬时浓度为:

$$c_D = \frac{c_{D\infty} Q}{Q_\infty} \quad (5)$$

将式(5)代入式(3), 可得每个组分的瞬时浓度:

$$c_A = c_{A0} + \frac{\nu_A c_{D\infty}}{\nu_D Q_\infty} Q \quad (6a)$$

$$c_B = c_{B0} + \frac{\nu_B c_{D\infty}}{\nu_D Q_\infty} Q \quad (6b)$$

$$c_C = \frac{\nu_C c_{D\infty}}{\nu_D Q_\infty} Q \quad (6c)$$

由式(6)或式(5)可得反应速率:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{v_A c_{D\infty}}{v_D Q_\infty} \frac{dQ}{dt} \quad (7a)$$

$$r_D = \frac{dc_D}{dt} = \frac{c_{D\infty}}{Q_\infty} \frac{dQ}{dt} \quad (7b)$$

式中, r_A 和 r_D 分别为以反应物A和产物D表示的反应速率, 二者之比等于其化学计量数的绝对值之比:

$$\frac{r_A}{|v_A|} = \frac{r_D}{v_D} \quad (8)$$

在恒定某一温度的条件下, 其微分速率方程的一般形式为:

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\delta \quad (9)$$

式中, α 、 β 、 γ 、 δ ...为相应组分反应的分级数, 则反应的总级数为:

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \dots \quad (10)$$

对于以产物D表示的微分速率方程为:

$$r = \frac{dc_D}{dt} = \frac{c_{D\infty}}{Q_\infty} \frac{dQ}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\delta \dots \quad (11)$$

取对数:

$$\ln r = \ln \left(\frac{c_{D\infty}}{Q_\infty} \frac{dQ}{dt} \right) = \ln k + \alpha \ln c_A + \beta \ln c_B + \gamma \ln c_C + \delta \ln c_D + \dots \quad (12)$$

对式(12)进行多元线性回归, 如果线性相关性很好, 说明该反应为有级数的反应, 根据线性回归系数, 可得反应速率常数的对数 $\ln k$ 和反应级数($n = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \dots$); 如果线性相关性不好, 则为无级数反应, 也就不存在表观活化能和指前因子。

对于有级数的反应, 测定出不同温度的反应热, 由式(3)–式(12)可计算出不同温度的 $\ln k$ 。然后, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 如果线性关系不好, 说明该反应为非阿累尼乌斯型反应, 不存在表观活化能和指前因子; 如果存在线性关系, 说明该反应为阿累尼乌斯型反应, 即该反应服从阿累尼乌斯型公式:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

由 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图的斜率和截距可得表观活化能和指前因子。

3 结 论

通过增加测定 $t = \infty$ 时某一组分的浓度(例如 $c_{D\infty}$), 则可将文献[1]的热力学方程应用于一般化学反应(可逆或不可逆反应)。

参 考 文 献

- [1] 高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 李焕勇, 史启祯. 无机化学学报, **2002**, 18 (4), 362.
- [2] 杨 奇, 陈三平, 谢 钢, 刘向荣, 刘明艳, 朱之轮, 贾青生, 高胜利. 中国科学: 化学, **2014**, 44 (6), 889.