

泰勒展开式在物理化学中的应用

杨 嫣 张 改 陈山川*

(西安工业大学材料与化工学院, 西安 710021)

摘要: 物理化学是整个化学学科和化学工艺学的基础理论课程之一, 其主要内容包含两大部分, 一是基本理论, 二是科学方法。泰勒展开式是常用的数学公式之一, 在处理复杂问题时非常有用。本文介绍了泰勒展开式在推导克拉佩龙方程、凝固点降低公式及开尔文公式中的应用, 总结了使用泰勒展开式获得热力学函数之间关系式的基本思路, 为泰勒展开式在物理化学中的应用提供一定参考。

关键词: 泰勒展开式; 热力学函数; 物理化学

中图分类号: G64; O64

The Application of Taylor Series Expansion in Physical Chemistry

YANG Yan ZHANG Gai CHEN Shan-Chuan*

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China)

Abstract: Physical chemistry course is one of the basic theories of chemical science and chemical technology. The main contents of physical chemistry include two parts, the basic theories and scientific methods. The Taylor series expansion is one of the commonly used mathematical formulas. It is useful when dealing with complex problems. In this paper, the Taylor series expansion is introduced in the derivation of the Clapeyron equation, the freezing-point depression formula and the Kelvin formula. The basic idea of using Taylor series expansion to obtain the relationship between thermodynamic functions is summarized. This work provides a reference for the use of Taylor series expansion in physical chemistry.

Key Words: Taylor series expansion; Thermodynamic function; Physical chemistry

解决实际问题的目标函数往往是比较复杂的, 为了使问题简化, 往往希望用一些简单的函数来近似地表达目标函数。用多项式表达的函数是我们都非常熟悉的函数, 只要对自变量进行有限次加、减、乘三种算术运算, 便能求出它的函数值来。因此我们常用多项式来近似表达目标函数。如果目标函数足够平滑的话, 在已知目标函数在某一点的各阶导数值的情况下, 泰勒展开式即可以用这些导数值作系数, 构建幂级数来近似表达目标函数在这一点邻域中的值。即如果一元函数 $f(x)$ 在含有 x_0 的某个开区间 (a, b) 内具有直到 $n+1$ 阶的导数, 则对任一 $x \in (a, b)$ 有:

$$f(x) = \frac{f(x_0)}{0!} + \frac{f'(x_0)}{1!}(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x-x_0)^n + R_n(x) \quad (1)$$

式(1)称为 $f(x)$ 在含 x_0 处的泰勒展开式, 也就是用含有 $(x-x_0)$ 的多项式来近似表达函数 $f(x)$ 。其中 $f^{(n)}(x)$ 表示 $f(x)$ 的 n 阶导数, $R_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}(x-x_0)^{n+1}$ (ξ 是 x_0 与 x 之间的某个值)称为泰勒展开式的余项^[1]。

*通讯作者, Email: chem63926@126.com

基金资助: 国家自然科学基金青年基金(21501139); 西安工业大学2016年MOOC建设《无机化学》资助项目

例如, 函数 $y = \ln(1+x)$ 在 $x=0$ 的泰勒展开式如下:

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \cdots + \frac{(-1)^n}{n+1}x^{n+1} \quad (|x| < 1) \quad (2)$$

对于二元函数 $f(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 处进行泰勒展开, 有:

$$f(x, y) = f(x_0, y_0) + \left[(x-x_0)\frac{\partial}{\partial x} + (y-y_0)\frac{\partial}{\partial y} \right] f(x_0, y_0) + \frac{1}{2!} \left[(x-x_0)\frac{\partial}{\partial x} + (y-y_0)\frac{\partial}{\partial y} \right]^2 f(x_0, y_0) + \cdots \quad (3)$$

实际上, 当 x 和 x_0 非常接近时, 泰勒展开式中第三项及其以后的多项式值很小, 在误差允许范围内往往将其忽略, 只取前两项, 这使得问题变得很简单。

例如, 在统计热力学中, 计算转动配分函数 $q_v = e^{-\Theta_v/(2T)} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\Theta_v/T}$ 时 ($\Theta_v = hv/k$, 称为粒子的振动特征温度), 设 $e^{-\Theta_v/T} = x$, 则有:

$$q_v = e^{-\Theta_v/(2T)} (1 + e^{-\Theta_v/T} + e^{-2\Theta_v/T} + \cdots) = e^{-\Theta_v/(2T)} (1 + x + x^2 + \cdots)$$

$0 < x < 1$, 应用泰勒展开式(2), 并舍去二次以上的高次项, 即得:

$$q_v = e^{-\Theta_v/(2T)} \frac{1}{1-x} = \frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1-e^{-\Theta_v/T}} = \frac{1}{e^{\Theta_v/(2T)} - e^{-\Theta_v/(2T)}} = \frac{1}{e^{hv/(2kT)} - e^{-hv/(2kT)}}$$

由此可见, 泰勒展开式使复杂的计算变得简单。类似的处理方法在统计热力学及量子力学中经常用到^[2,3]。

在物理化学中, 泰勒展开式在处理热力学函数时也非常有用。在低压气体和稀溶液系统中, 通常可以通过泰勒展开式将某些热力学函数表示成一些较容易测量的物理量的级数关系。如气体的压缩因子 Z 可以表示为压力 p 或摩尔体积 V_m 的级数关系, 摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 可以表示为温度 T 的级数关系:

$$\begin{aligned} Z &= 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots \\ Z &= 1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \cdots \\ C_{p,m} &= a + bT + cT^2 \end{aligned}$$

热力学函数之间的关系在生产中和物理化学的学习过程中都非常重要。我们经常会碰到求两个热力学函数之间的关系这样的问题, 初学者往往找不到切入点, 而教材中的推导并没有给出解决此类问题的普适方法, 这给初学者的学习带来很大的困难。因物理化学中涉及的热力学函数在其自变量的取值范围内都是连续的, 可将作为因变量的热力学函数摩尔吉布斯函数 G_m 和化学势 μ 在已知的自变量值处进行泰勒展开, 再利用 G_m 和 μ 的一阶偏导数, 可获得作为自变量的热力学函数之间的关系式。本文总结了使用泰勒展开式解决此类问题的普适方法, 现举例说明。

1 泰勒展开式在推导克拉佩龙方程中的应用

欲求两相平衡时系统的压力 p 与温度 T 之间的关系, 可借助下列方法。

设纯物质 B 的 α 相与 β 相在恒定温度 T 、压力 p 下处于平衡:

$$B(\alpha, T, p) \rightleftharpoons B(\beta, T, p)$$

$$G_m^\alpha(T, p) = G_m^\beta(T, p)$$

将上述平衡系统的温度 T 变为 $T + dT$, 要使系统仍维持两相平衡, 则压力 p 必须相应地随之变化, 设压力变成 $p + dp$ 。两相在新的温度 $(T + dT)$ 、新的压力 $(p + dp)$ 建立新的平衡:

$$B(\alpha, T + dT, p + dp) \rightleftharpoons B(\beta, T + dT, p + dp)$$

$$G_m^\alpha(T + dT, p + dp) = G_m^\beta(T + dT, p + dp) \quad (4)$$

应用二元函数泰勒展开式(3), 将式(4)等号两边的函数在 (T, p) 处展开, 并忽略展开式中第三项及

以后的项得：

$$G_m^\alpha(T, p) + \left[\frac{\partial G_m^\alpha(T, p)}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial G_m^\alpha(T, p)}{\partial p} \right]_T dp = G_m^\beta(T, p) + \left[\frac{\partial G_m^\beta(T, p)}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial G_m^\beta(T, p)}{\partial p} \right]_T dp \quad (5)$$

由于 $G_m^\alpha(T, p) = G_m^\beta(T, p)$, $\left[\frac{\partial G_m(T, p)}{\partial T} \right]_p = -S_m$, $\left[\frac{\partial G_m(T, p)}{\partial p} \right]_T = V_m$, 式(5)可化简为：

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad (6)$$

(此后的化简过程和教材类似^[2]。)

将式(6)整理得：

$$(S_m^\beta - S_m^\alpha) dT = (V_m^\beta - V_m^\alpha) dp$$

令 $\Delta_\alpha^\beta S_m = S_m^\beta - S_m^\alpha$, $\Delta_\alpha^\beta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha$

则有： $\Delta_\alpha^\beta S_m dT = \Delta_\alpha^\beta V_m dp$

即：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} \quad (7)$$

又因 $\Delta_\alpha^\beta S_m = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T}$, 带入式(7)得：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \quad (8)$$

式(8)为表达两相平衡时系统的压力 p 与温度 T 之间的关系式，即克拉佩龙方程。以上推导过程中，式(6)是使用泰勒展开式及 G_m 的一阶偏导数获得的，思路清晰。

2 泰勒展开式在推导凝固点降低公式中的应用

在一定外压 p 下，溶剂 A 中溶有少量溶质 B 形成稀薄溶液。从溶液中析出纯溶剂 A 的温度即为稀薄溶液的凝固点(记做 T_f)，它低于纯溶剂 A 在同样外压 p 下的凝固点 T_f^* 。凝固点降低值以 ΔT_f 表示。下面从相平衡关系式出发，使用泰勒展开公式推导 ΔT_f 与溶液的组成 b_B (质量摩尔浓度)之间的定量关系。

由相平衡关系知，外压为 p 时，对于纯溶剂 A 液、固两相共存时，有：

$$\mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)}) = \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})$$

在同样外压 p 下，当加入少量溶质 B 形成稀薄溶液，此时，液固两相溶剂 A 的组成分别改变了 $dx_{A(l)}$ 和 $dx_{A(s)}$ ，凝固点变为 $T_f^* + dT$ ，在此条件下，液、固两相共存，则有：

$$\mu_{A(l)}(T_f^* + dT, x_{A(l)} + dx_{A(l)}) = \mu_{A(s)}^*(T_f^* + dT, x_{A(s)} + dx_{A(s)}) \quad (9)$$

应用多元函数泰勒展开式(3)，将式(9)等号两边的函数在 $(T_f^*, x_{A(l)})$ 处展开，并忽略展开式中第三项及以后的项，得到：

$$\begin{aligned} \mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)}) + \left[\frac{\partial \mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)})}{\partial T} \right]_{x_{A(l)}} dT + \left[\frac{\partial \mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)})}{\partial x_{A(l)}} \right]_{T_f^*} dx_{A(l)} = \\ \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)}) + \left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})}{\partial T} \right]_{x_{A(s)}} dT + \left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})}{\partial x_{A(s)}} \right]_{T_f^*} dx_{A(s)} \end{aligned} \quad (10)$$

式(10)中 $\mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)}) = \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})$ ，固相中 $x_{A(l)} = 1$ ，所以 $\left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})}{\partial x_{A(s)}} \right]_{T_f^*} dx_{A(s)} = 0$ ，又

$$\left[\frac{\partial \mu_{A(l)}(T^*, x_{A(l)})}{\partial T} \right]_{x_{A(l)}} = -S_{m,A(l)}^*, \quad \left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*(T_f^*, x_{A(s)})}{\partial T} \right]_{x_{A(s)}} = -S_{m,A(s)}^*, \quad \text{则式(10)化简为:}$$

$$-S_{m,A(l)}^* dT + \left[\frac{\partial \mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)})}{\partial x_{A(l)}} \right] dx_{A(l)} = -S_{m,A(s)}^* dT \quad (11)$$

(此后的化简过程和教材类似^[3]。)

又因为 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_{A(l)}$, 则 $\frac{\partial \mu_{A(l)}(T_f^*, x_{A(l)})}{\partial x_{A(l)}} = RT \frac{1}{x_{A(l)}}$, 带入式(11), 得:

$$-S_{m,A(l)}^* dT + RT \frac{dx_{A(l)}}{x_{A(l)}} = -S_{m,A(s)}^* dT$$

即:

$$-S_{m,A(l)}^* dT + RT d \ln x_{A(l)} = -S_{m,A(s)}^* dT$$

$$RT d \ln x_{A(l)} = (S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*) dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{T} dT$$

$$d \ln x_{A(l)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{RT^2} dT \quad (12)$$

将式(12)两边进行定积分, 即:

$$\int_1^{x_{A(l)}} d \ln x_{A(l)} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{RT^2} dT$$

$$\ln x_{A(l)} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} \right) \quad (13)$$

将 $\ln x_{A(l)} = \ln(1 - x_B)$ 应用泰勒展开式(2)得:

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_B}{n_A} = -\frac{n_B}{m_A/M_A} = -b_B M_A \quad (14)$$

将式(14)带入式(13), 令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$, 常压下 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^* \approx \Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus$, 并认为 $T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$, 式(13)可化简为:

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus} b_B$$

令 $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus}$, 称为凝固点降低系数, 则:

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (15)$$

式(15)即为凝固点降低公式。

3 泰勒展开式在推导开尔文公式中的应用

温度为 T 时, 液体 B(l) 在平面上与其饱和蒸气呈平衡, 饱和蒸气压为 p^* 。此时两相化学势相等, 即平液面:

$$B_{(l)}(p^*) \rightleftharpoons B_{(g)}(p^*)$$

$$\mu_{B(l)}(p^*) = \mu_{B(g)}(p^*)$$

同样温度 T 下, 将液体 B(l) 分散为半径为 r 的小液滴, 再次达到气液两相平衡, 饱和蒸气压为 p_r^* 。此时必须考虑小液滴所受的附加压力 $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ (γ 为液体的表面张力), 对于液相压力变为 $p_r^* + \frac{2\gamma}{r}$ 。气液两相平衡时, 两相化学势相等, 即小液滴:

$$\begin{aligned} B_{(l)}(p_r^* + \frac{2\gamma}{r}) &\rightleftharpoons B_{(g)}(p_r^*) \\ \mu_{B(l)}(p_r^* + \frac{2\gamma}{r}) &= \mu_{B(g)}(p_r^*) \end{aligned} \quad (16)$$

应用一元函数泰勒展开式(1)将式(16)在 (p^*) 处展开, 得到:

$$\mu_{B(l)}(p^*) + \left[\frac{\partial \mu_{B(l)}(p^*)}{\partial p_l} \right] dp_l = \mu_{B(g)}(p^*) + \left[\frac{\partial \mu_{B(g)}(p^*)}{\partial p_g} \right] dp_g \quad (17)$$

因 $\mu_{B(l)}(p^*) = \mu_{B(g)}(p^*)$, 所以式(17)化简为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{B(l)}(p^*)}{\partial p_l} dp_l &= \frac{\partial \mu_{B(g)}(p^*)}{\partial p_g} dp_g \\ V_{m(l)} dp_l &= V_{m(g)} dp_g \end{aligned} \quad (18)$$

(此后的化简过程参考文献中的方法^[4,5]。)

假设蒸气为理想气体, $V_{m(l)}$ 不随压力而改变。式(18)两边进行定积分得:

$$\begin{aligned} \int_{p^*}^{p_r^* + \frac{2\gamma}{r}} V_{m(l)} dp_l &= \int_{p^*}^{p_r^*} \frac{RT}{p_g} dp_g \\ V_{m(l)}(p_r^* + \frac{2\gamma}{r} - p^*) &= RT \ln \frac{p_r^*}{p^*} \end{aligned} \quad (19)$$

由于 $\frac{2\gamma}{r} \gg p_r^* + p^*$, 所以 $V_{m(l)}(p_r^* + \frac{2\gamma}{r} - p^*) \approx V_{m(l)} \frac{2\gamma}{r}$, 又 $V_{m(l)} = \frac{M}{\rho}$, 因此, 式(19)可变为:

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\gamma V_{m(l)}}{RT r} = \frac{2\gamma M}{RT p r} \quad (20)$$

式(20)为表达小液滴的饱和蒸气压 p_r^* 和水平液面液体的饱和蒸气压 p^* 的关系式, 即开尔文(Kelvin)公式。

同理, 在物理化学课程中, 还可以利用泰勒展开式推导描述二级相变平衡关系的埃伦菲斯(Ehrenfest)方程, 描述液体饱和蒸气压 $p(g)$ 与气体所受外压 $p(l)$ 之间的关系式和固体表面的吸附热力学中压力 p 和温度 T 之间的关系式。

4 结 论

本文阐述了利用泰勒展开式求热力学函数之间的关系式的方法。解决问题的基本思路可总结为:

- (1) 将 G_m 或 μ 表示为自变量的函数;
- (2) 利用相平衡关系得到联系两相 G_m 或 μ 的等式;
- (3) 将 G_m 或 μ 在已知的自变量值处进行泰勒展开;
- (4) 将 G_m 或 μ 的一阶偏导数带入展开后的等式, 进行化简, 得到表达自变量关系的式子。

此方法和教材中的方法殊途同归, 但更容易理解, 而且切入点非常明确, 思路清晰, 可作为处理该类问题的普适方法。

参 考 文 献

- [1] 同济大学数学系. 高等数学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 140.
- [2] 天津大学物理化学教研室. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 137, 186.
- [3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 236.
- [4] 刘国杰, 黑恩成. 物理化学导读. 北京: 科学出版社, 2007: 297-298.
- [5] 吕瑞东. 物理化学理解与讨论. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987: 148-152.