

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202210034

www.dxxh.pku.edu.cn

物理化学教材中各类化学反应等温式的完整导出和介绍

侯文华*

南京大学化学化工学院, 南京 210023

摘要: 本文介绍在物理化学教材中, 以化学势为主线, 籍此系统而又完整地导出各类化学反应的等温式。一方面可进一步巩固和强化学生对各类物质化学势及其表达式的理解, 另一方面还可以非常直接地明晰各类化学反应等温式的来龙去脉, 并帮助学生正确理解和计算各类化学反应标准摩尔Gibbs自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、标准平衡常数(又称热力学平衡常数) $K^\ominus$ 和反应商 Q , 从而有助于取得较好的教学效果。

关键词: 化学反应等温式; 推导; 化学势; 物理化学教材

中图分类号: G64; O642.1

A Complete Derivation and Introduction of Various Types of Chemical Reaction Isotherms in Physical Chemistry Textbooks

Wenhua Hou *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: Taking chemical potential as the main line, this paper mainly introduces the derivation of various types of chemical reaction isotherms both systematically and completely in physical chemistry textbooks. By doing so, it can further consolidate and strengthen the students' understanding and application of the chemical potentials of different kinds of substances. On the other hand, it can also make clear the origin of various types of chemical reaction isotherms rather directly and be helpful to the students for their correct understanding and calculation of standard molar Gibbs free energy change $\Delta_r G_m^\ominus$, standard equilibrium constant $K^\ominus$ (also named thermodynamic equilibrium constant) and reaction quotient Q of various types of chemical reactions. Hence, a rather good teaching effectiveness can be achieved hopefully.

Key Words: Chemical reaction isotherm; Derivation; Chemical potential; Physical chemistry textbooks

在物理化学及相关课程的教学, 化学反应等温式是化学平衡一章中的先导和核心内容。一方面, 据此可判断反应的方向和限度; 另一方面, 还有助于正确理解和计算各类化学反应的标准摩尔Gibbs自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、标准平衡常数(又称热力学平衡常数) $K^\ominus$ 和反应商 Q 。因此, 各类化学反应等温式的导出具有非常重要的作用和地位。然而, 目前国内外物理化学主要相关教材中, 对各类化学反应等温式的导出都没有给出系统而又完整的介绍^[1-12]。另一方面, 化学势是物理化学中一个较难理解但又十分重要的概念, 其在科学研究和生产实际中的应用正日趋广泛。目前, 在国内物理化学及相关课程的教材和教学中, 虽然在化学平衡一章之前有关多组分系统热力学的章节中对化学势有所介绍, 但对化学势这一概念在构建学生较完整的理论化学知识框架中的重要性还存在认识不足和重视

收稿: 2022-10-12; 录用: 2022-11-11; 网络发表: 2023-01-03

*通讯作者, Email: whou@nju.edu.cn

不够的问题; 导致学生也往往仅停留在对其了解和记忆层面, 对其深刻内涵和重要作用尚不甚明了和深入。

针对上述两个问题, 本文结合作者多年来的教学经验, 以化学势为主线, 较为系统而又完整地介绍了各类化学反应等温式的导出。需要说明的是, 文中所提到的化学反应系统, 是指等温、等压、不做非体积功的封闭系统。

1 气相反应的化学等温式

已知对于任意的封闭系统, 当系统有微小变化时, 有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (1)$$

对有化学反应的系统, 引入反应进度的概念, 即

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \text{或} \quad dn_B = \nu_B d\xi \quad (2)$$

则

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \quad (3)$$

式中B是任一参与反应的物质(反应物或产物); ν_B 是参与反应物质B的计量数(对反应物 ν_B 取负值, 对生成物 ν_B 取正值); μ_B 是参与反应的各物质的化学势。

根据式(3), 在等温等压下, 则有

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \quad (4)$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (5)$$

根据式(5), 将所有参与反应的物质B的化学势表示式代入, 就可获得对应的化学反应等温式。

1.1 理想气体混合物反应系统

对于理想气体的混合物, 其中任一组分B的化学势可写作

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad (6)$$

式中 $\mu_B^\ominus(T)$ 是理想气体的标准态化学势, 仅是温度 T 的函数; p_B 为组分B的分压, $p^\ominus$ 是标准压强(100 kPa)。

将式(6)代入式(5), 可得

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (7)$$

令

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) \quad (8)$$

则

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (9)$$

上式等号右边对数中的项代表反应系统中气体的“压强商”, 可用 Q_p 表示, 则

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_p \quad (10)$$

其中

$$Q_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (11)$$

式(10)或式(9)就是理想气体混合物系统的化学反应等温式。式中 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 称为化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变化值,因为 $\mu_B^\ominus(T)$ 仅是温度的函数,所以 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 也仅是温度的函数,即对于指定的理想气体反应系统,当温度一定时, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 有定值。只要求得 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 值,并将反应系统中气体的压强商代入式(10),就能得到 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 值;根据所得 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 数值的正负,进而就可以判断化学反应的方向和限度。对于指定的反应系统,在一定的温度下, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 有定值,但是 Q_p 的数值是可以人为改变的。例如,通过增加反应物的压强或移去生成物以降低生成物的压强,都可以使 Q_p 变小,从而降低 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 的数值,增加正向反应的趋势。

1.2 非理想气体混合物反应系统

对于非理想气体混合物,则应将压强换成逸度,其中任一组分B的化学势可写作

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus} \quad (12)$$

式中 f_B 是非理想气体混合物中组分B的逸度($f_B = p_B \gamma_B$,其中 γ_B 是逸度因子,它是压强的校正因子,满足条件 $\lim_{p_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$)。

同理,将式(12)代入式(5),可得

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

也即

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (13)$$

上式等号右边对数中的项代表反应系统中气体的“逸度商”,可用 Q_f 表示,则

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_f \quad (14)$$

式中

$$Q_f = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (15)$$

式(14)和(13)即为非理想气体混合物系统的化学反应等温式。

2 液相反应的化学等温式

2.1 液态混合物反应系统

如果反应物和生成物能形成液体混合物,则各组分可以同等对待,按相同的方法处理,而不必有溶剂和溶质之分。

2.1.1 理想液态混合物反应系统

已知在理想液态混合物中,其中任意一个组分B的化学势可表示为

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (16)$$

式中 $\mu_B^*(T, p)$ 是纯组分B在温度 T 和压强 p 时的化学势,它不是标准态的化学势,因为其中的压强是 p 而不是标准压强 $p^\ominus$ 。如果将 p 换成 $p^\ominus$,则应加上一个校正项,即:

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p \left[\frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial p} \right] dp \quad (17)$$

或

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p V_B^* dp \quad (18)$$

由于 $p^\ominus$ 是给定的, 故式(18)中的 $\mu_B^\ominus$ 是纯组分B的标准态化学势, 仅是温度的函数; 式中 V_B^* 代表纯B组分的偏摩尔体积(此处也即B组分的摩尔体积)。将式(18)代入式(5), 可得

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B(T, p, x_B) = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B} + \int_{p^\ominus}^p \sum_B \nu_B V_B^* dp \quad (19)$$

对于在液相中进行的反应来说, 等式右边积分项的值很小, 可略去不计; 若令 $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T)$, 则

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (20)$$

上式就是理想液态混合物反应系统的化学反应等温式。式中 $\prod_B x_B^{\nu_B} = Q_x$, 为浓度商。

2.1.2 非理想液态混合物反应系统

对于非理想液态混合物, 与Raoult定律有偏差, 需进行校正。通过引入相对活度, 可得其中任意一个组分B的化学势为

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad (21)$$

式中 $a_{x,B}$ 是非理想液态混合物中组分B的相对活度($a_{x,B} = x_B \gamma_{x,B}$, 其中 $\gamma_{x,B}$ 是活度因子, 它是浓度 x_B 的校正因子, 满足条件 $\lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_{x,B} = 1$)。

采用与理想液态混合物反应系统中相同的处理方法(只需用相对活度 $a_{x,B}$ 代替浓度 x_B), 就可得到非理想液态混合物反应系统的化学反应等温式为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{x,B}^{\nu_B} \quad (22)$$

式中 $\prod_B a_{x,B}^{\nu_B} = Q_a$, 为一种活度商。

2.2 溶液反应系统

如果反应物和生成物不是形成液体混合物, 而是溶液, 则各组分之间有溶剂和溶质之分, 应区别对待。一般来说, 如果形成溶液的组分中有一种(或多种)的量很少, 可把它当作溶质。

2.2.1 理想的稀溶液反应系统

在理想的稀溶液中, 溶质遵守Henry定律($p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B$)。若溶质B的浓度用摩尔分数 x_B 表示, 则相应的化学势表示式为

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (23)$$

式中 $\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B = 1$ 且服从Henry定律的那个假想状态的化学势, 是温度 T 和压强 p 的函数; 如果将压强换作 $p^\ominus$, 与之前的处理一样, 则应加上一个积分项, 即

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p \left[\frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial p} \right] dp \quad (24)$$

同理, 由于积分项值很小, 故

$$\mu_B^*(T, p) \approx \mu_B^*(T, p^\ominus) = \mu_{x,B}^*(T, p^\ominus)$$

因此

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_{x,B}^*(T, p^\ominus) + RT \ln x_B \quad (25)$$

或

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_{x,B}^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln x_B \quad (26)$$

将上式代入式(5), 可得溶剂不参与反应的、理想稀溶液反应系统的化学反应等温式, 即

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B x_B^{v_B} \quad (27)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{x,B}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B x_B^{v_B} = Q_x$, 为一种浓度商。

若溶质B的浓度用质量摩尔浓度 m_B 表示, 则在理想的稀溶液中

$$\mu_B(T, p, m_B) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus} \quad (28)$$

式中 $\mu_B^\ominus(T, p)$ 是 $m_B = m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从Henry定律的那个假想状态的化学势, 是温度 T 和压强 p 的函数。

采用与前面类似的处理方法, 可得理想稀溶液反应系统的第二种化学反应等温式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^{v_B} \quad (29)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{m,B}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^{v_B} = Q_m$, 为另一种浓度商。

若溶质B的浓度用物质的量浓度 c_B 表示, 则在理想的稀溶液中

$$\mu_B(T, p, c_B) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} \quad (30)$$

式中 $\mu_B^\ominus(T, p)$ 是 $c_B = c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 且服从Henry定律的那个假想状态的化学势, 是温度 T 和压强 p 的函数。

类似地, 可得理想稀溶液反应系统的第三种化学反应等温式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{v_B} \quad (31)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{c,B}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{v_B} = Q_c$, 为第三种浓度商。

2.2.2 非理想的稀溶液(真实溶液)反应系统

在非理想的稀溶液(真实溶液)中, 对Henry定律有偏差。当溶质B的浓度用摩尔分数 x_B 表示时, 式(23)中的 x_B 应换成对应的相对活度 $a_{x,B}$ ($a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$ 且 $\lim_{x_{B \rightarrow 0}} \gamma_{x,B} = 1$), 即

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad (32)$$

式中 $\mu_B^*(T, p)$ 是在 T 、 p 时, $x_B = 1$, $\gamma_{x,B} = 1$ 即 $a_{x,B} = 1$ (也就是说浓度一直到 $x_B = 1$ 时, 仍然服从Henry定律)的那个假想状态的化学势。

采用类似前面处理理想稀溶液反应系统的方法, 可得非理想稀溶液反应系统的第一种化学反应等温式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{x,B}^{v_B} \quad (33)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{a_{x,B}}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B a_{x,B}^{v_B} = Q_a$, 为一种活度商。

当溶质B的浓度用质量摩尔浓度 m_B 表示时, 式(28)中的 $m_B/m^\ominus$ 应换成对应的相对活度 $a_{m,B}$

($a_{m,B} = \gamma_{m,B} \frac{m_B}{m^\ominus}$ 且 $\lim_{m_{B \rightarrow 0}} \gamma_{m,B} = 1$), 即

$$\mu_B(T, p, m_B) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln a_{m,B} \quad (34)$$

式中 $\mu_B^\ominus(T, p)$ 是在 T 、 p 时, $m_B = m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{m,B} = 1$ 即 $a_{m,B} = 1$ (也就是说浓度一直到 $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 仍然服从Henry定律)的那个假想状态的化学势。

类似地, 可得非理想稀溶液反应系统的第二种化学反应等温式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{m,B}^{v_B} \quad (35)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{a_{m,B}}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B a_{m,B}^{v_B} = Q_a$, 为另一种活度商。

当溶质B的浓度用物质的量浓度 c_B 表示时, 式(30)中的 $c_B/c^\ominus$ 应换成对应的相对活度 $a_{c,B}$

($a_{c,B} = \gamma_{c,B} \frac{c_B}{c^\ominus}$ 且 $\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_{c,B} = 1$), 即

$$\mu_B(T, p, c_B) = \mu_B^\Lambda(T, p) + RT \ln a_{c,B} \quad (36)$$

式中 $\mu_B^\Lambda(T, p)$ 是在 T 、 p 时, $c_B = c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\gamma_{c,B} = 1$ 即 $a_{c,B} = 1$ (也就是说浓度一直到 $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 仍然服从Henry定律)的那个假想状态的化学势。

类似地, 可得非理想稀溶液反应系统的第三种化学反应等温式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{c,B}^{v_B} \quad (37)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B v_B \mu_{a_{c,B}}^\ominus(T, p^\ominus)$; $\prod_B a_{c,B}^{v_B} = Q_a$, 为第三种活度商。

3 复相反应系统

如果在一个反应系统中, 既有液态或固态物质又有气态物质参与, 则称这种反应为复相(又称多相或非均相)化学反应。有了上面介绍的各类化学反应等温式作为铺垫之后, 则容易获得复相反应系统的化学等温式。具体来说, 其形式与其他化学反应等温式类似, 即可将 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 分成两项, 其中, 第一项是 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 由参与反应的各物质的标准态化学势按照化学计量数进行加和获得, 即 $\sum_B v_B \mu_B^\ominus(T)$; 第二项则是反应商 Q , 由压强(或逸度)商和浓度(或活度)商依据化学计量数以一定的方式组合而成, 它可以是压强(或逸度)商, 也可以是浓度(或活度)商, 也可以是压强(或逸度)商和浓度(或活度)商的组合, 视具体情况而定。

以纯凝聚态(固态或液态)物质和气体共同参与的复相化学反应为例, 在常压下, 压强对凝聚态的影响可忽略不计, 可认为纯凝聚态物质的化学势就等于其标准态化学势, 相对活度为1。因此, 这类复相反应的化学等温式中的反应商 Q 中只包括了气体的分压(或逸度), 即此时的反应商 Q 即为压强(或逸度)商, 但在 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 中则应把凝聚态考虑进去, 即包含了所有参加反应的物质的 $\mu_B^\ominus(T)$ 。另外, 上述讨论只限于各凝聚相处于纯态者, 倘若有固溶体或溶液生成, 则其 μ_B 不仅与 T 、 p 有关, 而且还需要考虑到所形成固溶体或溶液的浓度(或相对活度)因素。

4 结语

各类物质的化学势和各类化学反应的等温式是物理化学课程中两块十分重要的内容, 也是其他一些物理化学知识(点)的源头和核心, 具有广泛的应用和特殊的地位。另外, 化学反应等温式和化学势两者之间有着十分紧密的联系, 相辅相成。作者认为, 在物理化学及相关课程的教材和教学过程中, 应进一步重视和加强以化学势为主线, 清晰明确而又系统完整地导出各类化学反应的等温式, 籍此可进一步加深对化学势的理解和应用, 明晰各类化学反应标准摩尔Gibbs自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、标准平衡常数(又称热力学平衡常数) $K^\ominus$ 和反应商 Q 的具体内涵, 从而起到“一箭双雕”“牵牛要牵牛鼻子”和“纲举目张”的教学成效。另外, 在教材和教学内容中的编排方面, 作者已在修订的教材中将化学平衡一章内容适当前移^[13], 以便与多组分系统热力学中介绍的化学势更为紧密衔接。

参 考 文 献

- [1] Atkins, P.; Paula, J.; Keeler, J. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2018. 侯文华, 等译. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [2] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; Mc Graw Hill: Boston, USA, 2009.
- [3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [4] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [5] 范康年, 周鸣飞. 物理化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [6] 胡英. 物理化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [7] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 科学出版社, 2018.
- [8] 韩得刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [9] 孙世刚. 物理化学(上册). 厦门: 厦门大学出版社, 2008.
- [10] 杨永华. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [11] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [12] 王新平. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2022.
- [13] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022.