

溶液系统中挥发性溶质间化学反应的摩尔吉布斯函数

王新平^{1,2,*}, 吕洋¹, 尹婷婷¹, 贾颖萍¹, 李艳华¹, 钟和香¹

¹ 大连大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622

² 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024

摘要: 对于溶液反应系统中挥发性溶质间的化学反应, 其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的求算与其他反应系统存在本质的不同。本文对此进行讨论, 并建议物理化学教材对此给出说明, 以避免可能的应用错误。

关键词: 化学反应标准摩尔吉布斯函数; 溶液系统; 挥发性溶质; 计算

中图分类号: G64; O6

Molar Gibbs Function for the Chemical Reaction of Volatile Solutes in a Solution System

Xinping Wang^{1,2,*}, Yang Lv¹, Tingting Yin¹, Yingping Jia¹, Yanhua Li¹, Hexiang Zhong¹

¹ College of Environment and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning Province, China.

² School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.

Abstract: For a reaction occurring between volatile solutes in a solution system, the calculation of the Gibbs function is fundamentally different from that of other reaction systems. This paper discusses the calculation of the Gibbs function and suggests that the significant difference in the calculation should be indicated in physical chemistry textbooks to avoid possible errors in teaching and application.

Key Words: Standard molar Gibbs function of chemical reaction; Solution system; Volatile solute; Calculation

对于工业化学反应过程, 液相反应占有非常高的比重。目前国内多数经典物理化学教材, 其化学热力学内容较多地讨论气相反应, 而对于液相化学反应讨论较少。对于挥发性溶质的溶液系统, 止于给出溶质B化学势的表述, 而不对其化学反应的标准摩尔吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算进行讨论^[1-8]。但是, 对于这样的溶液系统而言, 其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算方法实际上与气相系统、液态混合物完全不同。如该特殊点不在教材或教学中明确指出, 则学习者便非常容易在应用中走向错误, 并最终导致标准平衡常数 $K^\ominus$ 的错误求算。因此, 从学以致用角度看, 物理化学教材在此内容上还有待前行一步。

从实际需要出发, 本文由讨论稀溶液系统挥发性溶质化学势表述的参考态开始, 说明应该如何计算稀溶液系统中挥发性溶质之间化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 为物理化学教材建设和物理化学教学给出参考。

1 稀溶液系统为什么用一个实际不存在的假想态作为溶质化学势表述的参考态?

在多组分理想气体混合物系统中, 任一组分B的化学势, 都等于B以同一分压单独存在时的化学

势, 即

$$\mu_B(\text{理想气体混合物}, T, p, y_B) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad (1)$$

对于理想稀溶液系统中的挥发性溶质B, 其化学势的表述, 需要借助其在等温、等压下液、气两相的平衡条件 $\mu_B(\text{理想稀溶液}, x_B, T, p) = \mu_B(\text{理想气体混合物}, y_B, T, p)$ 与式(1)结合才能得到表述。此外, 还需要该平衡条件下它在液、气两相中浓度(x_B 和 y_B)之间的关系。亨利定律 $p_B = p \cdot y_B = K_{x,B} \cdot x_B$ 刚好为后者给出了支持。这样, 在理想稀溶液系统中挥发性溶质B的化学势就是:

$$\begin{aligned} \mu_B(\text{理想稀溶液}, x_B, T, p) &= \mu_B(\text{理想气体混合物}, T, p_B) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{K_{x,B} \cdot x_B}{p^\ominus} \end{aligned}$$

将上式整理为:

$$\mu_B(\text{理想稀溶液}, x_B, T, p) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{K_{x,B}}{p^\ominus} + RT \ln x_B \quad (2)$$

在此需要说明的是, 在严格的意义上, 亨利常数 $K_{x,B}$ (以及后面的 $K_{b,B}$)其实并不仅仅是温度的函数, 也是压强的函数^[7], 只是因通常查得的亨利常数为常压测得的结果以及相应数据受压强影响较小, 而忽略受压强的影响, 粗略地只将其视为温度的函数。这样, 当B在液相的组成 $x_B = 1$ 时, 该式等号右侧第3项的值为0, 若假定此时组分B还遵守亨利定律, 即 $p_B = K_{x,B} \times 1$, 则等号右侧前两项之和 $\mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{K_{x,B}}{p^\ominus}$ 就是温度 T 下, B在组成 $x_B = 1$ 的纯B液相中与气相中分压为 p_B 平衡的B的化学势。因此, 该加和的值可以理解为B在下述“假想溶液”中的化学势。该“假想溶液”的特点是, 液相组成为 $x_B = 1$, 但符合亨利定律。把B在这个“假想溶液”中的化学势表述为 $\mu_{x,B}^\ominus(T, p)$, 则

$$\mu_{x,B}^\ominus(T, p) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{K_{x,B}}{p^\ominus} \quad (3)$$

虽然符合上述特点的“假想溶液”宏观态实际上并不存在, 但利用式(3)表示B在这个“假想溶液”中的化学势 $\mu_{x,B}^\ominus(T, p)$, 式(2)就变得如下非常简明的式(4)了。

$$\mu_B(\text{理想稀溶液}, x_B, T, p) = \mu_{x,B}^\ominus(T, p) + RT \ln x_B \quad (4)$$

这就是现有物理化学教材^[1-11]给出的理想稀溶液中挥发性溶质B化学势的表述式。在式(4)中之所以用一个根本不存在的假想宏观态(温度 T 、压强 $p^\ominus$ 下 $x_B = 1$ 、符合亨利定律的纯液体B)作为参考态, 其实仅是为了简便描述 $\mu_{x,B}^\ominus(T, p)$ 值的需要。

对于挥发性溶质浓度用 b_B 标度的理想稀溶液, 溶质B的化学势表述以假想宏观态(温度 T 、 $p^\ominus$ 下浓度为 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 但符合亨利定律的溶液)作为参考态的原因, 也是如此。

对于由B在温度 T 、压强 p 下气液两相平衡导出的下式

$$\mu_B(\text{理想稀溶液}, b_B, T, p) = \mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{K_{b,B} \cdot b_B}{p^\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b_B^\ominus} \quad (5)$$

由于 $\mu_B^\ominus(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ 为理想气体混合物中分压为 p_B 的B的化学势, 因此等式(5)右侧前两项和的值刚好就是浓度为 $b_B^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、且符合亨利定律“假想溶液”中挥发性溶质B的化学势。将这个化学势表示为 $\mu_{b,B}^\ominus(T, p)$, 即

$$\mu_{b,B}^{\ominus}(T, p) = \mu_B^{\ominus}(g, T) + RT \ln \frac{K_{b,B} \cdot b_B^{\ominus}}{p^{\ominus}} \quad (6)$$

则(5)式就变成了形式非常简单的式(7):

$$\mu_B(\text{理想稀溶液}, b_B, T, p) = \mu_{b,B}^{\ominus}(T, p) + RT \ln \frac{b_B}{b^{\ominus}} \quad (7)$$

这样, 式(7)中参考态的化学势 $\mu_{b,B}^{\ominus}(T, p)$ 就是浓度 $x_B = 1$ 和 $b_B^{\ominus}$, 且符合亨利定律的“假想溶液”中挥发性溶质B的化学势。

2 溶液反应系统的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

对于挥发性溶质、浓度用 x_B 标度的溶液, 虽然其参考态为纯B, 但如果像气态系统、液态混合物系统那样计算化学反应的标准摩尔吉布斯函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$, 即依化学反应计量数对各纯反应参与物的摩尔吉布斯函数进行加权加和^[9,11], 那就大错而特错了。这是因为, 式(4)中的 $\mu_{x,B}^{\ominus}(T, p)$ 对应的标准态并不是实际存在的B纯液态, 而是一个假想的、带有附加条件的“纯液态”。因此, $\mu_{x,B}^{\ominus}(T, p)$ 不能取值 $G_m^{\ominus}(B, l, T)$, 而应按照(3)式取值 $G_m^{\ominus}(B, g, T) + RT \ln \frac{K_{x,B}}{p^{\ominus}}$ 。其中 $G_m^{\ominus}(B, g, T)$ 是纯气体B在温度 T 的标准摩尔吉布斯函数, $K_{x,B}(T)$ 是溶液中挥发性溶质B在温度 T 的常压亨利常数。在这里应该注意的是, 如果 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算出现错误, 必将导致最终要求的 $K^{\ominus}$ 值“谬误千里”。对于大量惰性溶剂存在的反应系统, 若反应参与物均为挥发性溶质, 则 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算应按下式进行:

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B G_m^{\ominus}(B, g, T) + RT \sum_B \nu_B \ln \frac{K_{x,B}}{p^{\ominus}} \quad (8)$$

其中 $K_{x,B}$ 为B在相应溶剂、温度 T 、常压、B的浓度以摩尔分数标度的亨利常数。

同理, 对于浓度用 b_B 标度的稀溶液系统, 由(6)式可知, $\mu_{b,B}^{\ominus}(T, p)$ 不能取值 $G_m^{\ominus}(B, b_B^{\ominus}, T)$, 而应取值 $G_m^{\ominus}(B, g, T) + RT \ln \frac{K_{b,B} \cdot b^{\ominus}}{p^{\ominus}}$ 。对于大量惰性溶剂存在的反应系统, 若反应参与物均为挥发性溶质, 则 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 应按下式进行计算:

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B G_m^{\ominus}(B, g, T) + RT \sum_B \nu_B \ln \frac{K_{b,B} \cdot b^{\ominus}}{p^{\ominus}} \quad (9)$$

其中 $b^{\ominus} = 1 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$, $K_{b,B}$ 为B在相应溶剂、温度 T 、常压、B的浓度以质量摩尔浓度标度的亨利常数。

3 结语

稀溶液系统中挥发性溶质间的反应, 其 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算完全不同于气相系统及液态混合物系统。建议物理化学教材明确指出相应不同点, 以避免学习者应用错误。

参 考 文 献

- [1] 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: 251–252.
- [2] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 180–181.
- [3] 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: 100–101.
- [4] 范康年. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 565–570.
- [5] 胡英. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 189–191.

-
- [6] 陈六平, 童叶翔. 物理化学. 北京: 科学出版社, 2011: 139–142.
- [7] 周鲁. 物理化学教程. 第4版. 北京: 科学出版社, 2017: 108.
- [8] 武汉大学物理化学教研组. 物理化学(上册). 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2009: 365–397.
- [9] 孙世刚. 物理化学. 厦门: 厦门大学出版社, 2008: 370–371.
- [10] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 科学出版社, 2018: 292.
- [11] 杨永华. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 317–320.