

⑫ 4:5 - 4:7

实际物质体系标准态及化学势的图解说明

0642.1

王绪绪¹⁾ 刘守信¹⁾ 王小芳²⁾

(陕西师范大学化学系, 710062, 西安; 2) 西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者40岁, 男, 副教授)

摘 要 对热力学中实际物质体系的标准态被定义为假想态的问题, 进行图解, 从而清楚地说明这个问题。

关键词 热力学标准态; 化学势; 图解

分类号 O642.1

实际物质体系

根据热力学原理, 物质体系的状态一定, 其各个热力学函数便有确定的数值; 体系从一个确定的状态变化到另一个确定的状态, 各个热力学函数也有确定的改变值。

在化学热力学中, 对各种体系均规定了一个标准态, 处在此状态下的物质, 它的各个热力学函数的数值必有一定值, 虽无法确知, 但可用符号代表。从而根据热力学原理, 就可以把非标准态下物质的某热力学函数的绝对数值, 用代表标准态热力学函数绝对数值的这个符号, 与从标准态到非标准态此热力学函数的改变值之和严格地表示出来。

1 实际气体

处在温度 T , 压力 p 下纯实际气体的化学势为

$$\mu(g, T, p) = \mu^\circ(g, T) + RT \ln(f/p^\circ) \quad (1)$$

根据此式, 把实际气体的标准态规定为: 温度 T , 满足 $f = p^\circ, \gamma = 1$ (或 $f = p^\circ, p = p^\circ$) 的纯态; 标准态化学势记为 $\mu^\circ(g, T) = \mu(g, T, p^\circ)$ 。此状态相当于该气体在 $p = p^\circ$ 下服从 $pV = nRT$ 的状态。

这个状态, 对实际气体是不存在的假想态。教科书和有关文章中都引用图 1 来解释这个状态。

图中的 A 点为实际气体在 $p = p^\circ$ 下的真实态, 虽然此时 $p = p^\circ$, 但 $f \neq p^\circ$ 。按规定, 标准态应为 C 点状态, 此时, 不但 $p = p^\circ$, 而且 $f = p^\circ$ (或 $\gamma = 1$), 显然 C 点对实际气体是一个不存在的状态。

此图对解释标准态与真实态的区别是清楚的, 但反映不出实际气体在非标准态下的化学势为何要用这个假想态来表示, 因而就不能对标准态的规定及化学势表达式有本质的理解。在教材中若再辅助一张图或只用一张图就能比较清楚地说明有关疑点。利用此图不但可以说明标准态的规定, 而且可以说明假想标准态化学势与非标准态化学势的关系, 同时从中体会这种规定及表达的科学与微妙之处。

由于 $f = p\gamma$, 由表达式(1)可改为

$$\begin{aligned} \mu(g, T, p) &= \mu^\circ(g, T) + RT \ln(p/p^\circ) + RT \ln \gamma \\ &= \mu^\circ(g, T) + T \ln(p/p^\circ) + RT \ln(f/p) \end{aligned} \quad (2)$$

对理想气体, $f = p$, (2) 式可写为

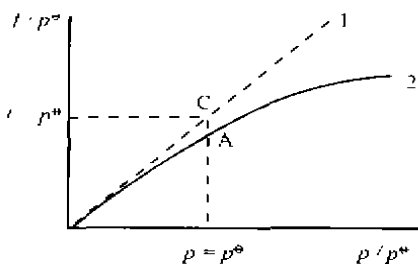


图 1 实际气体标准态
Fig. 1 Standard State of Real Gas
1 理想气体 2 实际气体

$$\mu(\text{id}, T, p) = \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(p/p^\circ). \quad (3)$$

对实际气体, $\gamma = f/p \neq 1$, 由(2), (3)式, 将(1)式写为

$$\mu(\text{g}, T, p) = \mu(\text{id}, T, p) + RT \ln(f/p). \quad (4)$$

根据(4)式, 取不同的 f/p 值, 以 $\mu(\text{g}, T, p)$ 对 p/p° 做图, 见图2。

图中, $f/p = 1$ 的曲线为理想气体的化学势曲线; 平行于此曲线的另4条曲线是假定逸度系数为不同常数且不随压力变化时实际气体的化学势曲线。真实情况是, 随着压力改变, 真实气体的逸度系数 f/p 并不是一个常数, 因此化学势曲线是不平行于理想气体化学势曲线的, 这用图中的 A 线表示。

当 $p = p^\circ$ 时, 对理想气体, $\mu(\text{g}, T, p^\circ) = \mu^\circ(\text{g}, T)$ 。

对实际气体, 若 $\gamma = f/p = 0.8$, 则其化学势

$$\begin{aligned} \mu(\text{g}, T, p) &= \mu(a_1 \text{ 点}) = \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln 0.8 \\ &= \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln 0.8 \\ &= \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(f/p) \\ &\neq \mu^\circ(\text{g}, T). \end{aligned}$$

对其他 f/p 值的实际气体, 情况类似。即在 T, p° 下真实态的化学势都等于标准态(假想)的化学势 $\mu^\circ(\text{g}, T)$ 加 $RT \ln \gamma$ 。

当 $p = p$ 时, 对理想气体, 其化学势为:

$$\begin{aligned} \mu(\text{id}, T, p) &= \mu(a' \text{ 点}) = \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(p/p^\circ) \\ &= \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(p/p^\circ) \end{aligned}$$

的实际气体, 例如 $f/p = \text{常数} = 0.8$ 的气体, 其在 T, p 下的化学势为:

$$\begin{aligned} \mu(\text{g}, T, p) &= \mu(\text{id}, T, p) + RT \ln(f/p) = \mu(\text{id}, T, p) + RT \ln 0.8 \\ &= \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(p/p^\circ) + RT \ln(f/p) = \mu^\circ(\text{g}, T) + RT \ln(f/p^\circ). \end{aligned}$$

f/p 为其他常数值时的情况类似。因此, 对任何压力 p 下的实际气体, 它的化学势都可严格地用假想标准态的化学势 $\mu^\circ(\text{g}, T)$ 加 $RT \ln(f/p^\circ)$ 来表示。

当实际气体的 f/p 随压力变化时, 如图中化学势曲线 A, 它在任何压力下的化学势很显然也可严格地用 $\mu^\circ(\text{g}, T)$ 加 $RT \ln(f/p^\circ)$ 两项表示。

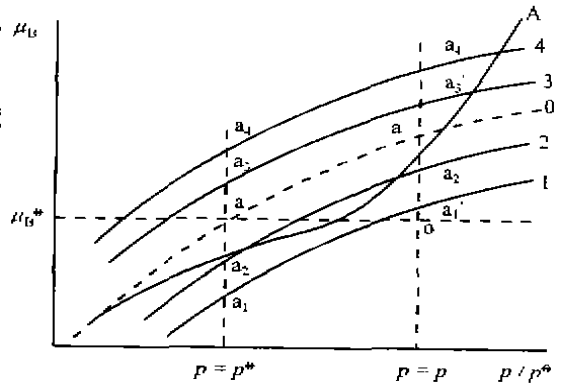


图2 $\mu(\text{g}, T, p)$ 随 p/p° 的变化

Fig. 2 $\mu(\text{g}, T, P)$ Change in p/p°

- 1 $f/p = 0.8$; 2 $f/p = 0.9$; 3 $f/p = 1.1$
4 $f/p = 1.2$; 0 $f/p = 1$

2 溶液中溶质的化学势

溶液中溶质的标准态除了限定 $p = p^\circ$ 外, 还要限定浓度为标准浓度。溶质的浓度常用质量摩尔浓度 m 或物质的量浓度 c 表示。两种浓度下, 标准态的规定及非标准态化学势与标准态化学势的关系是类似的。这里仅以质量摩尔浓度为例来说明。

对于处在温度 T , 压力 p , 浓度为 m_B 的溶液中的溶质 B, 化学势表达式为

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p, m_B) &= \mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ) + RT \ln a_{m, B} \\ &\approx \mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ) + RT \ln a_{m, B} \\ &\approx \mu_B^\circ(l, T) + RT \ln a_{m, B}. \end{aligned} \quad (5)$$

上式中, $\mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ)$ 与 $\mu_B(l, T)$ 的关系是

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ) &= \mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ) + \int V_{B, m}(m_B = m^\circ) dp \\ &\approx \mu_B(l, T, p, m_B = m^\circ) \approx \mu_B^\circ(l, T), \end{aligned}$$

因此以下讨论忽略两者的差别。

将(5)式根据 $a_{B, m} = (m_B/m^\circ)\gamma_{m, B}$ 化成

$$\mu_B(l, T, p, m_B) = \mu_B^\circ(l, T) + RT \ln(m_B/m^\circ) + RT \ln(a_{m, B} \cdot m^\circ/m_B). \quad (6)$$

据此式,将溶质的标准态规定为 $m_B = m^\ominus, \gamma_{m,B} = 1$ 或 $a_{m,B} = 1, m_B = m^\ominus$ 的溶液状态。此状态对溶液是一个假想态。标准态的化学势即为式中的 $\mu_B^\ominus(l, T)$ 。

令 $\gamma_{m,B} = \text{常数}$, 并取不同的数值, 以 $\mu = B(l, T, p, m_B)$ 对 m_B/m^\ominus 做图, 见图 3。

图中 $\gamma_{m,B} = a_{m,B}/(m_B/m^\ominus) = 1$ 的曲线是溶质在服从亨利定律的理想状态的化学势曲线。平行于此线的上下两条曲线为分别假定 $\gamma_{m,B} > 1$ 和 $\gamma_{m,B} < 1$, 且都不随浓度变化时对应溶质的化学势曲线。A 曲线为溶液中溶质 B 的真实化学势曲线 ($\gamma_{m,B}$ 随浓度变化而变化)。

当 $m_B = m^\ominus$ 时, $\gamma_{m,B} = 1$ 曲线上的 α 点, 即为标准态。化学势为标准态化学势 $\mu_B^\ominus(l, T)$, 对实际溶液, $\gamma_{m,B} > 1$ 或 $\gamma_{m,B} < 1$, 溶质 B 的化学势不等于 $\mu_B^\ominus(l, T)$, 而分别对应于 a_2 点和 a_1 点的化学势, 即

$$\mu(a_2 \text{ 点}) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln(\gamma_{m,B})_2,$$

$$\mu(a_1 \text{ 点}) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln(\gamma_{m,B})_1。$$

当 $m_B = m_B$ 时, 如果溶液中溶质 B 仍处于理想状态, 即 $\gamma_{m,B} = 1$, 则化学势相应于 a' 点的化学势

$$\mu_B(a' \text{ 点}) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln(m_B/m^\ominus)。$$

如果溶液中溶质处在非理想状态, 例如 $\gamma_{m,B} = \text{常数} < 1$, 则化学势相应于 a_1' 点的化学势

$$\mu_B(a_1') = \mu_B(a') - \overline{a'a_1'} = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln(m_B/m^\ominus) + RT \ln \gamma_{m,B} = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln a_{m,B}。$$

同理, 若 $\gamma_{m,B} = \text{常数} > 1$, 化学势相应于 a_2' 点, 同样可用标准态化学势 $\mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln a_{m,B}$ 表示。

对真实溶液中的溶质 B, 由其化学势曲线 A 与 $\gamma_{m,B} = 1$ 理想化学势曲线之间的关系, 同样可得出溶质 B 在任意浓度 m_B 时的化学势等于这个假想的标准态的化学势 $\mu_B^\ominus(l, T)$ 与 $RT \ln a_{m,B}$ 之和。

最后, 值得强调的是, 对不同的实际气体, 假想标准态都是温度 T , 压力 p 下服从理想气体性质的那个状态, 但标准态的化学势的数值由于物质特性的不同是不同的。这一点常被误解。对于溶液中的溶质, 情况是完全相同的。反映在图 2 中, 对不同的实际气体, 假想服从理想气体性质时的化学势曲线(虚线), 形状完全相同, 而上下位置是不相同的。反映在图 3 中, 对不同的溶质, 服从亨利定律的理想的化学势曲线, 也是形状相同, 而上下位置不同。

参 考 文 献

- 1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 混合气体中各组分的化学势. 物理化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 249~256
- 2 上海师范大学, 河北师范大学, 华中师范大学等校编. 物理化学第3版. 北京: 高等教育出版社, 1991
- 3 朱志昂. 热力学标准态及化学反应的标准热力学函数. 物理化学教学文集. 北京: 高等教育出版社, 1991. 65~89

责任编辑 时亚丽

Explanation of the Standard State and Chemical Potential of Real Substances Systems through Diagrams

Wang Xuxu¹⁾ Liu Shouxin¹⁾ Wang Xiaofang²⁾

(1) Department of Chemistry, Shaanxi Teachers University, 710062, Xian;

2) Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an

Abstract In thermodynamics, the standard state of real substance systems is stipulated usually for the hypothetical state. This stipulation is a difficult point in teaching and studying, but this question can be explained clearly by using the graphic method.

Key words thermodynamics standard state; chemical potential; graphic method

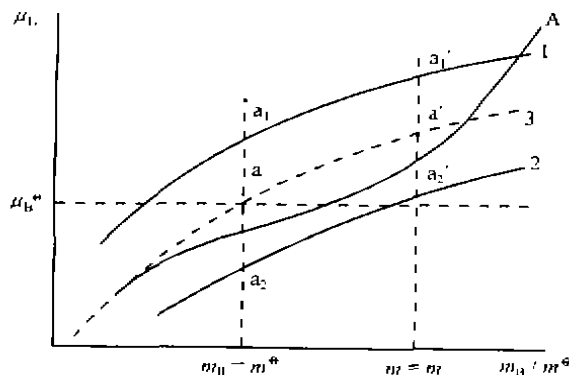


图 3 $\mu_B(l, T, p, m_B)$ 随 m_B/m^\ominus 的变化

Fig. 3 $\mu_B(l, T, P, m_B)$ Change in m_B/m^\ominus

1 $\gamma_{m,B} > 1$; 2 $\gamma_{m,B} < 1$; 3 $\gamma_{m,B} = 1$