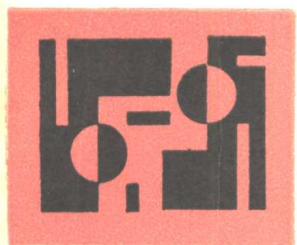


大学化学疑难辅导丛书

平衡问题



2.4

福建科学技术出版社

大学化学疑难辅导丛书

平衡问题

田昭武 周绍民 主编
黄森林 庄启星 苏文燮 编著

福建科学技术出版社

一九八八·福州

责任编辑：王大达

大学化学疑难辅导丛书

平 衡 问 题

田昭武 周绍民 主编

黄森林 庄启星 苏文煨 编著

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福建新华印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 7.5印张 162千字

1988年7月第1版

1988年7月第1次印刷

印数：1—2,950

ISBN 7-5335-0120-9/G·20

定价：1.80元

序

化学的特点是什么？它的内容广泛、现象纷纭，犹如万花筒难穷其变。初学的人，起初会觉得新奇，随后又因为记忆负担重而困于繁杂难学。问题在于他们不善于联系现象而把握规律，并进一步开动脑筋使感性知识上升为理性知识。学习化学，在增进知识的同时，首先要弄清概念。概念清楚了，才能把思维推入更深的层次，找出化学知识的内在规律。通过类比、分析、归纳等方法，把有关现象的来龙去脉，理顺关联，并以贯通知识。知识贯通了，驾驭知识的能力就相应提高，智力亦随之增强了，就是说，“从必然王国逐渐进入自由王国”。的确，化学中也有许多疑难之处，疑难的产生，或者因为规律复杂，迄今尚无全面详尽的研究结果；或者由于理论艰深，正确的抽象概念不容易建立。一方面，这需要等待科学的深入发展，以求真相大白，例如，关于非经典“阳离子”概念的学术争论，竟持续了20年之久，最近才有人出来说：“问题大致清楚，可以结案了”；另一方面，对于正在学习的人来说，那就要求广开思路、努力实践，从而达到融会贯通的目的。初学者在学会正确的运

辑思维的同时，往往希望得到某些启发性指点，避免走弯路，争取高效率。现在，福建科技出版社组织编纂《大学化学疑难辅导丛书》，旨在帮助自学，解说化学教学中的一些较不容易理解的疑难问题。在写法上，不是教科书的简单重复，但却起了引导入门的积极作用，可称是一套很有参考价值的课外辅助读物。参加撰稿的是执教多年的任课教师。以他们积累多年的教学经验，来编写这套课外参考书，相信必将受到广大读者的欢迎。

蔡启瑞

1984年9月于厦门大学

前 言

本书是第一分册“热力学原理”的继续，主要讨论热力学体系常见的各类平衡。包括化学平衡、相平衡、电化学平衡及吸附平衡等几方面内容。旨在阐明如何运用热力学原理处理上列各种特定条件下的平衡体系，澄清一些概念上比较不容易透彻理解的问题，并在解析疑点、难点的同时，适当扩充知识面。书中选辑的26个选题，大多是编纂者结合个人的教学体会写成的。

本书是在蔡启瑞、田昭武、周绍民三位教授关怀指导下完成的。由田昭武、周绍民主编。参加本书编写的有黄森林（6，8~13，20~23选题），庄启星（14~18选题），魏光（4，5选题），吴金添（24选题），苏文煊（1~3，7，19，25，26选题）等同志。限于编者学识水平，疏漏不当之处在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

1985年4月厦门大学

目 录

一、热力学基本关系式的建立及其应用条件·····	(1)
二、运用雅可俾式求导热力学偏微商·····	(11)
三、范特霍夫等温方程的普遍化·····	(23)
四、图解估算热力学性质·····	(34)
五、 K_p 、 K_r 、 K_f ·····	(44)
六、复相反应的平衡常数·····	(54)
七、CO变换触媒活性的热力学分析·····	(62)
八、相律推导要领·····	(68)
九、组分数的计算·····	(75)
十、理想溶液与正规溶液·····	(84)
十一、活度的标准态与假想态·····	(92)
十二、辨认二组分相图相区相态要诀·····	(101)
十三、二级相转变·····	(111)
十四、表面过剩和表面浓度·····	(116)
十五、吸附的等温线、等压线和等量线·····	(122)
十六、吸附等温式·····	(131)
十七、 B 、 E 、 T 公式及其应用·····	(140)
十八、吸附热的测定和计算·····	(146)
十九、表面张力与拉普拉斯方程·····	(155)
二十、化学反应与电池的对应关系·····	(160)
二十一、电池反应的 q_p 和 ΔH ·····	(167)
二十二、电动势法测定热力学函数·····	(173)

二十三、液接电势与膜电势.....	(181)
二十四、 $\varphi \sim \text{pH}$ 图及其应用.....	(191)
二十五、离子互吸理论.....	(207)
二十六、界面双电层.....	(220)

一 热力学基本关系式的建立及其应用条件

对关闭体系可逆过程，联合第一定律

$$dS = \delta q - p'dV - \delta W' \quad (1-1)$$

和第二定律

$$dS \geq \frac{\delta q}{T'} \quad (1-2)$$

即可导出：

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV - \delta W_R' \\ dH &= TdS + Vdp - \delta W_R' \\ dF &= -SdT - pdV - \delta W_R' \\ dG &= -SdT + Vdp - \delta W_R' \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

此处，分别以 T 、 p 和 T' 、 p' 代表体系的和环境的温度、压力， $\delta W'$ 和 $\delta W_R'$ 分别表示任意过程和可逆过程所作的其他功。

若过程变化仅有体积功， $\delta W_R' = 0$ ，(1-3)式即成

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

热力学原理指出，可逆过程是在平衡态附近发生的过程，或者说是一个准静态过程。任何可逆过程的发生，原则上均应满足热可逆、机械可逆和物质成分（或相态）变化可

逆等三方面要求。热可逆和机械可逆的标志是体系内部的温度、压力均匀一致并且一直保持 $T = T'$ 和 $p = p'$ 或仅相差无限小。物质成分或相态变化发生于体系内部，其可逆性要求各相组成均匀一致并且一相之内或相与相之间均达成平衡或无限接近于平衡，其标志是 $\sum \mu_i dn_i = 0$ 。可逆过程的特性既如此，所以在应用 (1—3) 及 (1—4) 式时，就必须充分注意过程的发生、进行是否处处满足这些要求。

对不可逆过程，联合 (1—1)、(1—2) 两式，也可得出：

$$\left. \begin{aligned} dU &< T'dS - p'dV - \delta W' \\ dH &< T'dS - (p' - p)dV + Vdp - \delta W' \\ dF &< (T' - T)dS - SdT - p'dV - \delta W' \\ dG &< (T' - T)dS - (p' - p)dV - SdT \\ &\quad + Vdp - \delta W' \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

如果过程进行时仍可处处满足热可逆 ($T = T'$) 及机械可逆 ($p = p'$)，但物质成分 (或相态) 的变化还是不可逆的，则 (1—5) 式变成：

$$\left. \begin{aligned} dU &< TdS - pdV - \delta W' \\ dH &< TdS + Vdp - \delta W' \\ dF &< -SdT - pdV - \delta W' \\ dG &< -SdT + Vdp - \delta W' \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

不言而喻，以上各式所包含的状态函数均代表整个体系的。推导中，(1—3)、(1—4) 两式除以可逆过程，(1—6) 式除以热可逆、机械可逆为条件外，别无其他限制。也就是说，只要过程是可逆的，或者是热可逆、机械可逆的 (仅对 1—6) 式，不论体系组成如何、物质成分及相态有否发生变化，一概成立。

另一方面，如将体系的 U 、 H 、 F 和 G 等表示为各组分

摩尔数以及另两个状态函数的函数，如 $U = U(S, V, n_1, \dots)$ ， $H = H(S, p, n_1, \dots)$ ……等，则又不难导出：

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

此式成立的唯一条件是不存在外加力场，根本不受可逆过程限制。其中， $\sum_i \mu_i dn_i$ 常称为化学功，它相当于在给定条件下，由于物质成分变化而引起的体系内能（恒熵恒容）、焓（恒熵恒压）、功函（恒温恒容）及自由能（恒温恒压）的改变。有两种情况值得注意：（1）如体系物质成分（或相态）变化是在可逆条件下发生的，则 $\sum_i \mu_i dn_i = 0$ ，（1—7）式成立条件便和（1—4）式完全一致；（2）对组成（或相态）不变的体系， $dn_i = 0$ ，结果虽使（1—7）、（1—4）两式具有相同表达形式，但其成立必须满足的条件仍各行其是。

进一步，将（1—7）式与（1—3）、（1—6）或（1—4）、（1—6）式比较，消去同类项，可得

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq -\delta W' \quad (\text{或} 0) \quad (1-8)$$

仅在恒温恒压下，方能有

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq -\delta W' \quad (\text{或} 0) \quad (1-9)$$

参照（1—3）、（1—4）、（1—6）三式的给定条件，（1—8）、（1—9）两式至少必须满足热可逆、机械可逆。这意味着，其有关过程的可逆性完全决定于物质成分（或相态）变化是否可逆，即 $\sum_i \mu_i dn_i$ 是否为零（不作其他功时）。

（1—8）、（1—9）两式之差别在于：对前者，体系和环境

的温度、压力可以同时升降,但必须一直保持 $T = T'$ 及 $p = p'$;而后者,则明确规定体系和环境的 T 、 p 始终相等且不变。

以上, (1—3)、(1—4)、(1—7) 统称热力学基本关系式,是处理各类关闭体系的主要依据。从推导步骤看,其必须满足的条件各不相同。(1—3) 式系以体系和环境的功、热交换来确定体系的状态函数改变值。如与(1—6) 式联合,可用于判别过程的方向。(1—7) 式的出处则是状态函数全微分特性,它表示了体系从一个平衡(始)态变到另一个平衡(终)态时,各状态函数改变量之间的必然关系,与实现过程所取的途径方式无关。或许有人会指出,(1—7) 式仍应以热可逆、机械可逆为其成立条件。因为,对于 U 、 H ...等状态函数全改变量,例如

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \Sigma n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} dn_i \quad (1-10)$$

只有按照对应项系数相等原则,把它和(1—3) 式进行比较后,方能得出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \Sigma n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \Sigma n_i} = -p,$$

依此类推,并构成如(1—7) 表示的一组公式。这样做固然不错,但欠全面。事实上,只要利用统计力学熵函数关系式 $S = \frac{U}{T} + k \ln \varphi^{(1)}$,便可直接导出(1—7) 式而不必附加什么热可逆、机械可逆条件。

实际应用中,(1—4) 式最为常见。但它有双重身分,易使人迷惑:既是(1—3) 式的 $-\delta W_R' = 0$,又可看作是(1—7) 式的 $dn_i = 0$ 或 $\sum \mu_i dn_i = 0$ 。在许多的教科书甚至专著中,往往强调指出,“此类公式仅适用于纯物质或组成不

变体系”，理由大致是“式中仅包含两个独立变数…”。乍看之下，似也入情入理，细加推敲，便觉与原先条件不合，热力学公式最讲究条件，稍有失严，便生混乱。况且公式的成立条件就是实际应用的前提。因此，如能在应用中同时注意(1—4)式的双重身分，不仅可以扩大该式的应用范围，而且澄清了一些容易混淆的概念。以下，举例说明如何根据给定条件正确运用由(1—4)式表示的一组热力学基本关系式。

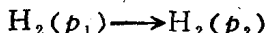
(一) 单纯状态变化

过程发生时，体系内部组成及相态皆不变。若只是计算过程的有关状态函数改变量，从(1—7)式出发并令所有的 $dn_i=0$ 最为简捷。这时不仅可以不管过程是否可逆，并且还可解除变化中没有其他功的限制。

例 1 下列浓差电池($p_1 > p_2$)



其电极反应净变化为



设恒温放电时，净变化有 n 摩尔的氢从阳极部分(p_1)迁移到阴极部分(p_2)，不论过程可逆与否，其自由能变化均可据 $dG = -SdT + Vdp$ 积分($dT=0$)算得。设为理想气体，则

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1-11)$$

如为可逆放电，因有

$$\Delta G = -2nFE_{\text{平}}$$

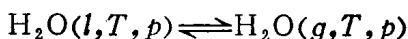
故可得出电池的平衡电动势为

$$E_{\text{平}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-12)$$

(二) 物质组成或相态的可逆变化

此类过程的主要标志是 $\sum \mu_i dn_i = 0$ 。从而, (1-7) 式的表达及其成立条件便和 (1-4) 式完全一致。也就是说, 可以直接采用 (1-4) 式计算有关过程状态函数 (A) 改变量。但应注意, 其值 (ΔA) 仅代表在可逆变化中始态 A_1 和终态 A_2 之间的差值。

例 2 下列是一典型的可逆相变

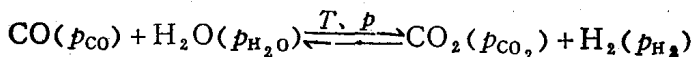


T, p 是汽液两相平衡时的温度、压力, 据 $dH = TdS + Vdp$, 则此恒温过程的熵变为

$$\Delta S(T, p) = \frac{\int_1^2 dH}{T} = \frac{\Delta H(T, p)}{T} \quad (1-13)$$

此处, $\Delta S(T, p)$ 当然是在两相平衡下, 一定量的水 (T, p) 变为同温同压下的蒸汽的熵变。而 $\Delta H(T, p)$ 则为该过程的焓变。多相平衡时, T 和 p 是严格对应的, 因此, $\Delta S(T, p)$ 所代表的状态十分明确, 比如 $\Delta S(373\text{K}, 1\text{atm}) = 108.75$; $\Delta S(298\text{K}, 23.76\text{mmHg}) = 147.59\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 3 设下列气相反应在给定的 T, p 下已达平衡



式中, p_{CO} 等均系平衡分压, 作为理想气体, 则总压 p 等于各组分的分压之和。如果要求以上反应继续在可逆的条件下变化, 就必须始终维持体系的 T, p 以及各组分的分压均处于其平衡分压不变。若想象有单元反应物量在此指定的条件

下完成了变化, 引用 (1-4) 式即得

$$\Delta G = 0$$

及

$$\Delta S(T, p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{CO}_2}, p_{\text{H}_2}) = \frac{\Delta H(T, p)}{T} \quad (1-14)$$

这里的 $\Delta S(T, p_{\text{CO}} \cdots)$ 无疑是在给定的温度 (T)、压力 (p) 下, $1\text{mol CO}(p_{\text{CO}})$ 和 $1\text{mol H}_2\text{O}(p_{\text{H}_2\text{O}})$ 转变为 $1\text{mol CO}_2(p_{\text{CO}_2})$ 和 $1\text{mol H}_2(p_{\text{H}_2})$ 的反应熵变, 而 ΔH 即该反应的焓变。十分清楚, $\Delta S(T, p_{\text{CO}} \cdots)$ 所代表的状态变化和通常的标准熵变 ΔS° 不同, 反应的标准熵变是指在于 298K 及各反应物、各产物的压力均等于 1atm 时完成单元反应物量的熵变。

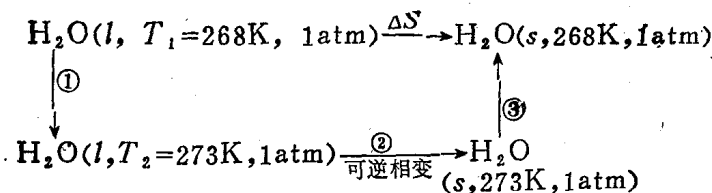
(三) 物质成分及相态的不可逆变化

此类过程 (1-7) 式仍然成立, 但却不满足 (1-3) 或 (1-4) 式要求。因此, 原则上应当根据 (1-7) 式去确定有关过程的状态函数改变量。但在满足热可逆、机械可逆前提下, 仍可运用 (1-4) 式达到同样计算目的。关键在于需要设计一条始、终态相同的可逆途径与原不可逆过程对应。这条虚拟的可逆途径一般都要由几个连续的可逆步骤组合而成。

例 4 下列相变是不可逆过程



在 1atm 下, 冰-水的平衡温度是 0°C 而非 -5°C , 欲求此过程的 ΔS , 可设计以下可逆途径与原过程对应

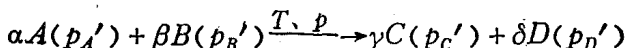


如图，①、②、③变化都是可逆的，设水及冰的热容均与温度无关，应用 $dH = TdS + Vdp$ ($dp=0$) 便可算出

$$\begin{aligned}
 \Delta S(268, 1\text{atm}) &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
 &= \frac{\Delta H_{273}}{T_0} + \Delta C_p \ln \frac{T_1}{T_0} \\
 &= \Delta S_{273} + \Delta C_p \ln \frac{T_1}{T_0} > \frac{\Delta H_{268}}{T_1} \quad (1-15)
 \end{aligned}$$

此处， $\Delta C_p = C_p(s) - C_p(l)$ 是冰和水的热容差， ΔH_{273} 为 0°C 、 1atm 时水的凝固热，而 ΔH_{268} 则系 -5°C 、 1atm 过冷水结成冰的热效应。最后的不等式 ($>$) 验证了 (1-6) 式所示结论。

例 5 气相反应普遍方程一般表示为



各 p' 均系任意指定的分压。直接从 (1-7) 式的 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$ 出发 ($dT=0$, $dp=0$)，即可导出上列反应的等温方程。但如果利用范特霍夫平衡箱而设计一条可逆的变化途径与原不可逆过程对应，也可方便地通过 (1-4) 式建立等温方程⁽²⁾，即

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= -RT \ln \frac{(p_C^0)^\gamma (p_D^0)^\delta}{(p_A^0)^\alpha (p_B^0)^\beta} + RT \ln \frac{(p_C')^\gamma (p_D')^\delta}{(p_A')^\alpha (p_B')^\beta} \\
 &= -RT \ln K_p + RT \ln J_p \quad (1-16)
 \end{aligned}$$

式中， K_p 是反应的平衡常数，而 J_p 一般叫分压商。按照这样的推导，还不能确定 $-RT \ln K_p$ 应该等于什么？只有借助

(1—7) 式并利用恒温恒压的平衡条件 ($\Delta G = 0$) 才能导出
 $-RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 = \Delta G^0$ 。

(四) 混合及扩散过程

气体或溶液的混合扩散本是天然的不可逆过程。虽然，在等温混合过程中（即混合体系温度不变，且总压力等于各组分单独存在时的压力），体系的物种数及其摩尔数都不发生变化，但却伴随有熵的增加和自由能减少。混合熵和混合自由能定义如下：

$$\Delta S_{\text{mix}} = S'' - \sum_i S_i' \quad (1-17)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = G'' - \sum_i G_i' \quad (1-18)$$

S'' 、 G'' 和 S_i' 、 G_i' 分别表示混合后整个体系的和混合前纯的熵和自由能。

简单地说，混合熵的起因可归咎于不同组分混合后体系内部微观状态数的额外增加。在理想场合下，其值仅决定于各组分的百分含量 (x_i) 而与混合物所处的温度、压力无关。现在要问，既然 (1—7) 式对任意过程都成立，能否就用它去建立混合熵和混合自由能的计算公式？问题在于，推导 (1—7) 式时，系以各组分 n_i 及其他两个状态函数作为某状态函数的独立变数。而在等温混合中，引起变化的仅是各组分的 x_i ，在此特殊场合下，选择 n_i 作为变数已不合适，例如，对

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

μ_i 本身就是 T 、 P 、 x_i 的函数。有鉴于此，试以 dx_i 代替 dn_i ，并将上式改写为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \sum_a n_i^a \mu_i^a dx_i^a \quad (1-19)$$