



## 热力学平衡中的假想态浅议

陈良坦

(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

**摘要** 在热力学平衡中,假想态概念可拓展应用于稀溶液中溶质化学势等温式的推导、非均相体系中平衡常数的计算及电化学体系中电极电势的求算等。

**关键词** 热力学平衡 假想态 化学势等温式 电极电势

物理化学逻辑性强,一般的常规研究方法如对立统一的辩证方法,归纳与演绎的逻辑方法,对复杂体系引入假设并建立模型、最后上升为理论的数学物理方法等都在物理化学的研究中被普遍应用。下面谈谈假想态概念在处理热力学平衡规律中的作用。

### 1 稀溶液体系中溶质的化学势等温式

在稀溶液中,溶质 B 的化学势等温式依浓度表示形式的不同而变:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (1)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln(m_B/m^\ominus) \quad (2)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln(c_B/c^\ominus) \quad (3)$$

上述 3 式中,  $\mu_B^*(T, p)$ 、 $\mu_B^\ominus(T, p)$ 、 $\mu_B^\Delta(T, p)$  均为假想态的化学势。其中  $\mu_B^*(T, p)$  是指在  $T, p$  时,纯溶质的蒸气压等于亨利常数  $k$  时溶质所处的状态,显然,这是假想态,因为对纯溶质,  $p_B^* \neq k$ ; 而  $\mu_B^\ominus(T, p)$ 、 $\mu_B^\Delta(T, p)$  则分别表示在  $T, p$  时,当溶质浓至  $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,亨利定律仍然成立时溶质所处的状态,由于在这两个浓度下,亨利定律已不适用,故它们均为假想态。

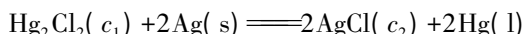
事实上,上述 3 式不但适用于挥发性溶质,而且可用于难挥发性溶质。物质的挥发性与否都是相对的,“假想态”反映的是高浓度溶质偏离亨利定律的行为,而与溶质的挥发性大小或在气相中的行为无关。因此,只要溶质在气相中存在并与液相达平衡,则通过相同的导出方法,同样可导出不挥发溶质的化学势等温式。当然,为避免引入困惑,最好将“不挥发溶质”改为“难挥发溶质”,尽管仅一字之差,但结论却截然不同。原则上,不挥发溶质并无化学势等温式可言。

在稀溶液中溶质化学势等温式的推导过程中,引入假想态概念的好处有:

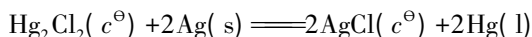
- ① 赋予化学势等温式中的各项以明确的物理意义;
- ② 等温式只与溶质的液相性质有关,而与溶质在气相中的行为无关;
- ③ 使公式简化的同时又不影响实际计算结果。

### 2 非均相反应体系中平衡常数的计算

在非均相反应体系中,引入假想态概念可方便地求得平衡常数。例如下列反应

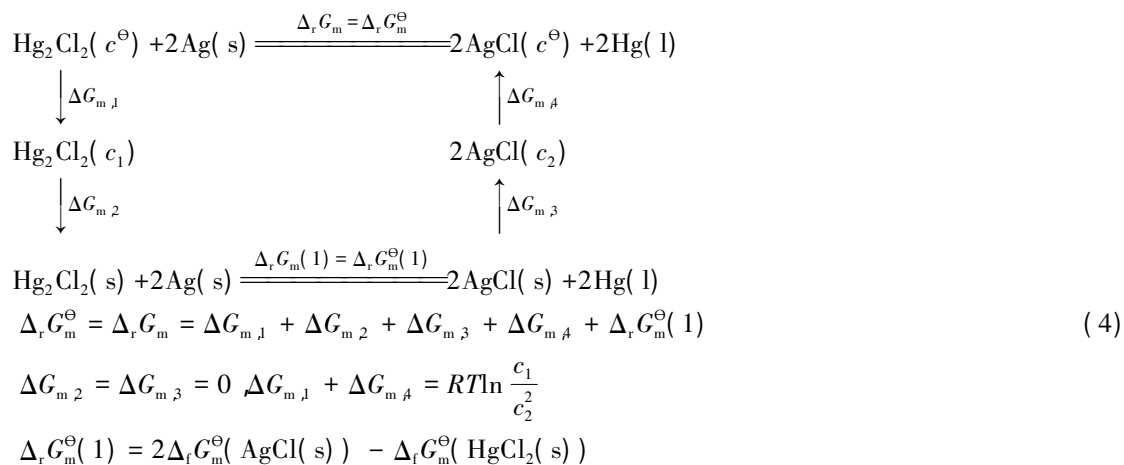


的平衡常数  $K_a^\ominus$  可从反应



的  $\Delta_r G_m^\ominus$  求得。但由于  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{AgCl}$  的饱和浓度  $c_1$ 、 $c_2$  很低(在 298K 时,  $c_1 = 6.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_2 = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相距甚远,可见  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(c^\ominus)$  和  $\text{AgCl}(c^\ominus)$  均为假想态。

引入假想态后,可方便地从以下过程求  $\Delta_r G_m^\ominus$ :



将有关结论代入式(4)并整理可得:

$$\Delta_r G_m^\ominus = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + 2\Delta_r G_m^\ominus(\text{AgCl}(s)) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s))$$

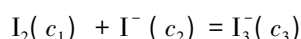
$$K_a^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}}$$

由于  $c_1$  和  $c_2$  可从实验测得,而  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{AgCl}(s))$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s))$  可从有关手册查到,因此可求得  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K_a^\ominus$  (298K 时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 11.672\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_a^\ominus = 9.0 \times 10^{-3}$ )。

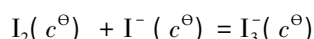
以上结论说明,对非均相反应的平衡常数,既不能从直接测量平衡浓度而得到,也无法间接由  $\Delta_r G_m^\ominus$  的数据求得(因缺乏  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{AgCl}(c^\ominus))$  和  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(c^\ominus))$  数据);但借助于假想态,此问题便可迎刃而解。

### 3 在电化学平衡体系中的应用

可利用假想态的引入求得无法从实验上测定的标准电极电势值。如对下列反应:



可从实验上测得各物质的平衡浓度并求得相应的平衡常数  $K_a^\ominus(1)$ ,从而求得以下电池反应



的标准电动势  $E_1^\ominus$ 。即:

$$E_1^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K_a^\ominus(1) \quad (5)$$

由于碘的饱和浓度很低(298K 时  $c_s = 1.320 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 因此  $\text{I}_2(c^\ominus)$  是假想态,这说明  $E^\ominus$  无法从实验上直接测量得到。

可借助下列过程求  $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ :



不难证明  $K_a^\ominus(2) = K_a^\ominus(1) \cdot c_s/c^\ominus$  因此有:

$$E_2^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K_a^\ominus(2) = \frac{RT}{nF} \ln( K_a^\ominus(1) \cdot c_s/c^\ominus) \quad (6)$$

由于 A、B 两电池反应的阳极反应相同 ( $3I^- - 2e \longrightarrow I_3^-$ ) 因此有:

$$E^\ominus(I_2/I^-) - E^\ominus(I_2(s)/I^-) = E_1^\ominus - E_2^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln(c^\ominus/c_s)$$

$$E^\ominus(I_2/I^-) = E^\ominus(I_2(s)/I^-) + \frac{RT}{nF} \ln c^\ominus/c_s \quad (7)$$

式(7)中的  $c_s = 1.320 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $E^\ominus(I_2(s)/I^-) = 0.540 \text{ V}$ , 代入可求得  $E^\ominus(I_2/I^-) = 0.625 \text{ V}$ 。

综上所述, 在物理化学的教学和计算中, 合适地引入假想态, 可方便公式的推导、引导和拓展学生的思路; 也有利于学生分析能力和创新能力的培养。

#### 参 考 文 献

- [1] 高盘良. 物理化学学习指南. 北京: 高等教育出版社, 2002  
 [2] 孙世刚. 物理化学(上). 厦门: 厦门大学出版社, 2008

(上接第47页)

(3) 查阅有关托品酮还原反应的文献, 分析以不同比例选择性生成  $\alpha$ 、 $\beta$  型产物的原因。

(4) 写出 Robinson-Schopf 环合反应的机理。

(5) 本实验制备 1,3-丙酮二羧酸使用了 20% 发烟硫酸, 如使用 50% 发烟硫酸是否可行? 请查阅有关数据进行分析。

感谢自 2007 年本实验开设以来参加实验教学的梁勇、叶思宇、张慧君、李茜、马子玥、余达刚、张云舒、周焱、郭子豪、李亦舟、王恒等研究生助教和 05~09 级选课同学的参与合作。

#### 参 考 文 献

- [1] Willstätter R. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1903, 326: 23  
 [2] Robinson R. *J Chem Soc*, 1917, 762  
 [3] Schopf C. *Angew Chem*, 1937, 50: 779  
 [4] Koichi M, Hirofumi O. *Chem Commun*, 2002, 38(22): 2626  
 [5] Nicolaou K C, Montagnon T, Baran P S *et al.* *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2245  
 [6] Burks J E, Espinosa L, LaBell E S *et al.* *Org Process Res Dev*, 1997(1): 198  
 [7] O'Neil M J, Smith A, Heckelman P E *et al.* *The Merck Index*, 13rd ed. Whitehouse Station, NJ: MERCK & CO, INC, 2001  
 [8] Adams R, Gilman H. *Acetonedicarboxylic Acid*//*Organic Syntheses*, Coll. 1941(1): 10  
 [9] Maksay G, Nemes P, Bro T. *J Med Chem*, 2004, 47: 6384