

doi:10.3866/pku.DXHX20150234

相对活度在物理化学课程中的应用*

宁爱民

(河南农业大学理学院 河南郑州 450002)

摘要 介绍了相对活度的概念和化学势表达式的通式在物理化学课程中的一些应用,有助于学生深刻理解和系统掌握相关知识,对提高教师的授课效率和学生的学习效率均有一定的帮助。

关键词 物理化学 相对活度 化学势 标准状态

中图分类号 O6;G64

Teaching the Application of Relative Activity in the Physical Chemistry Course*

Ning Aimin

(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract Applications of the concept of relative activity and the general formula of chemical potential were introduced in the physical chemistry course. It is helpful for students to better understand the related knowledge and for teachers to improve the teaching-learning efficiency.

Key Words Physical chemistry; Relative activity; Chemical potential; Standard state

有关活度、化学势及标准状态的概念,在20世纪80~90年代曾进行过较多的讨论^[1-4]。这些内容在大部分物理化学教材中均用了较多的篇幅进行介绍^[5-8],在本科化学专业的课程教学中一般也都占有较多的学时,但是学生普遍认为这些内容既抽象不易理解,又难于系统掌握。如果引入相对活度的概念^[9-13],将有助于学生对化学势表达式和标准状态的理解和应用,增强课程中一些内容和知识点的系统性,既有利于学生深刻理解和掌握相关知识,又可减少教材中一些不必要的重复推导和文字介绍,从而提高教学效率。

1 相对活度的概念

1.1 化学势表达式的通式

通常可以由两种方法得到化学势表达式的通式。

1) 根据国家标准^[14]和国际标准^[15]以及有关文献^[1],任意系统中组分B的绝对活度 λ_B 的定义为:

$$\lambda_B = \exp\left(\frac{\mu_B(T, p)}{RT}\right) \quad (1)$$

式中 $\mu_B(T, p)$ 为组分B在一定温度 T 和压力 p 时的化学势,与 T, p 及组成有关, R 为气体常数。组分B的标准绝对活度 λ_B^\ominus 的定义^[15]为:

$$\lambda_B^\ominus = \exp\left(\frac{\mu_B^\ominus(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

* 基金资助:2014~2015年河南农业大学教育教学改革项目

式中 $\mu_B^\ominus(T)$ 为组分 B 在一定温度 T 的标准状态时的化学势, 只与 T 有关。据此可得化学势表达式的通式为:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(\lambda_B / \lambda_B^\ominus) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B \quad (3)$$

式中 a_B 为组分 B 的相对活度。 a_B 的定义式为:

$$a_B = \lambda_B / \lambda_B^\ominus = \exp\left(\frac{\mu_B(T, p) - \mu_B^\ominus(T)}{RT}\right) \quad (4)$$

相对活度的概念在一些国外的教材^[9-12]中均有体现和应用, 但在国内的教材中应用很少^[13]。

2) 分别对不同组分的化学势表达式进行推导, 然后归纳为一个通式^[13]:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B + F_B \quad (5)$$

式中 F_B 对气体组分而言等于 0; 对非气体组分, 有:

$$F_B = \int_{p^\ominus}^p V_{m, B} dp \quad (6)$$

式中 $V_{m, B}$ 为组分 B 在特定条件(不同系统中的组分, $V_{m, B}$ 的具体含义不同^[2-3, 13])下的偏摩尔体积, p^\ominus 为标准压力(10⁵ Pa)。 F_B 是 T 和 p 的函数, 与相对活度无关。对非气体组分, 当 p 与 p^\ominus 相差不是很大时, F_B 值很小, 通常可忽略^[2-3, 13]。这样, 化学势表达式的通式就与式(3)相同了。

1.2 相对活度的定义

根据 Mortimer R G 编著的《Physical Chemistry》^[9], 化学势表达式的通式用式(3)表示时, 组分 B 相对活度的定义为“*The activity is a dimensionless quantity that is equal to unity if the substance is in its standard state*”(活度是物质在标准状态下等于 1 的无量纲的量)。对应的标准状态为:“温度为 T , 压力为 p^\ominus , $a_B = 1$ 且活度系数 $\gamma_B = 1$ 的组分 B”。若 $a_B = 1$ 且 $\gamma_B = 1$ 的组分 B 并不真实存在, 则标准状态为假想状态^[2, 4]。例如, 对于非理想气体, $a_B = f_B / p^\ominus = (\gamma_B p_B) / p^\ominus$ (f_B 为逸度, γ_B 为逸度系数或活度系数), 既要满足 $a_B = 1$ 即 $f_B = p^\ominus$, 又要满足 $\gamma_B = 1$ 即 $f_B = p_B$, 显然此状态对非理想气体并不存在, 而是具有理想气体性质的假想状态^[2, 4]。这样, 就可得到不同系统中组分相对活度的具体形式^[9-12]及标准状态^[2, 4], 如表 1 所示。

表 1 不同系统中组分的相对活度及标准状态

组分	相对活度	标准状态
纯液体或固体	$a_B = 1$	T, p^\ominus 的纯态液体或固体
理想气体	$a_B = p_B / p^\ominus$	T, p^\ominus 的纯态理想气体
非理想气体	$a_B = f_B / p^\ominus = (\gamma_B p_B) / p^\ominus$	$T, f_B = p_B = p^\ominus$ 且具有理想气体性质的假想状态
理想液态(或固态)混合物	$a_B = x_B$	T, p^\ominus 的纯态液体(或固体)
理想稀溶液	溶剂 A $a_A = x_A$	T, p^\ominus 的纯态液体溶剂
	溶质 B $a_{m, B} = m_B / m^\ominus$	$T, p^\ominus, m_B = m^\ominus$ (或 $c_B = c^\ominus$, 或 $x_B = 1$), 且具有理想稀溶液性质的假想状态
	$a_{c, B} = c_B / c^\ominus$	
	$a_{x, B} = x_B$	
非理想液态混合物	$a_{x, B} = \gamma_{x, B} x_B$	$T, p^\ominus, a_{x, B} = x_B = 1$ 的纯态液体
非理想稀溶液	溶剂 A $a_{x, A} = \gamma_{x, A} x_A$	$T, p^\ominus, a_{x, A} = x_A = 1$ 的纯态液体溶剂
	溶质 B $a_{m, B} = \gamma_{m, B} (m_B / m^\ominus)$	$T, p^\ominus, a_{m, B} = 1, m_B = m^\ominus$ (或 $a_{c, B} = 1, c_B = c^\ominus$, 或 $a_{x, B} = 1, x_B = 1$), 且具有理想稀溶液性质的假想状态
	$a_{c, B} = \gamma_{c, B} (c_B / c^\ominus)$	
	$a_{x, B} = \gamma_{x, B} x_B$	

2 相对活度概念的应用

2.1 在平衡常数表达式及化学反应等温式中的应用

大部分物理化学教材在推导化学反应等温式及平衡常数表达式时,是将化学反应分为几种不同的类型(如理想气体反应,非理想气体反应,理想稀溶液反应,复相反应等)分别推导,这样既增加了教材中不必要的重复内容,也不利于学生系统掌握相关知识。在引入相对活度的概念后,根据化学势表达式的通式进行推导,可以克服这些弊端。

对于任意类型的化学反应(用通式 $aA+dD=gG+hH$ 表示,简写为 $0 = \sum \nu_B B$, ν_B 为 B 的化学计量系数,下同),根据化学势表达式的通式(3)可推导得到化学反应等温式为^[9-13]:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B (a_B)^{\nu_B} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a \quad (7)$$

式中 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 分别为化学反应的非标准和标准摩尔 Gibbs 自由能变, a_B 为反应系统中某反应物或产物的相对活度, $Q_a = \prod_B (a_B)^{\nu_B}$ 为反应的相对活度商。平衡常数 K^\ominus 表达式的通式为:

$$K^\ominus = \prod_B (a_{eq,B})^{\nu_B} = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum \nu_B \mu_B^\ominus(T)\right) \quad (8)$$

式中 $a_{eq,B}$ 为物质 B 平衡时的相对活度。从而,还可得到:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (9)$$

这样,只要把不同组分相对活度的具体形式代入式(7)~式(9),就可得到任意类型化学反应的等温式和平衡常数表达式,包括弱酸和弱碱的电离常数、难溶电解质的溶度积常数、水的离子积常数以及分配定律表达式等。同时,由式(8)可以看出, K^\ominus 与标准状态对应,仅是温度的函数。所以,其他的实验平衡常数(如 K_m 、 K_c 、 K_p 、 K_x 、 K_n 等)都不遵守式(9),均不能根据式(9)由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 直接计算。

2.2 在化学反应等压方程式中的应用

温度对化学反应平衡常数影响的等压方程式的定积分式可写为:

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

式中 $K^\ominus(T_1)$ 和 $K^\ominus(T_2)$ 分别为化学反应在温度 T_1 和 T_2 时的标准平衡常数, ΔH_m 为化学反应的摩尔焓变。该公式与溶液凝固点、沸点的计算公式以及温度对液体或固体饱和蒸气压影响的 Clausius-Clapeyron 公式的实质可以认为是一样的,它们之间的内在联系可通过平衡常数及相对活度的概念进行解释。

2.2.1 溶液凝固点的计算公式

当纯液体溶剂(A)在正常凝固点 T_f^* (压力为 p^\ominus) 时与纯固体溶剂达到两相平衡,即:

$$A(l, T_f^*, p^\ominus) = A(s, T_f^*, p^\ominus)$$

$K^\ominus(T_f^*) = 1$, $\Delta H_m = -\Delta_{fus} H_m(A)$, $\Delta_{fus} H_m(A)$ 为固体溶剂的摩尔融化焓。溶液(简称为 sln)中的溶剂在凝固点 T_f 与纯固体溶剂达到两相平衡,即:

$$A(\text{sln}, T_f, p^\ominus, a_A) = A(s, T_f, p^\ominus)$$

$K^\ominus(T_f) = 1/a_A$ 。将 T_f^* 和 T_f 两个温度时的 K^\ominus 代入式(10)即可得到稀溶液凝固点的计算公式为:

$$\ln a_A = -\frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) \quad (11)$$

若为理想稀溶液,由于 $a_A = x_A$,代入式(11)即可。若理想稀溶液中溶剂凝固时形成固溶体(固态混合物,用 sln' 表示, A 的物质的量分数为 x'_A),即:

$$A(\text{sln}, T_f, p^\ominus, x_A) = A(\text{sln}', T_f, p^\ominus, x'_A)$$

$K^\ominus(T_f) = x_A'/x_A$ 。代入式(10)即可。

2.2.2 溶液沸点的计算公式

当纯液体溶剂(A)在正常沸点 T_b^* (压力为 p^\ominus) 时与纯气体(近似为理想气体,下同)达到两相平衡,即:

$$A(l, T_b^*, p^\ominus) = A(g, T_b^*, p^\ominus)$$

$K^\ominus(T_b^*) = 1$, $\Delta H_m = \Delta_{\text{vap}} H_m(A)$, $\Delta_{\text{vap}} H_m(A)$ 为液体溶剂的摩尔蒸发焓。对于非挥发溶质形成的溶液,溶液中的溶剂在沸点 T_b 时蒸发为纯气体,溶液中溶剂与纯气体达到两相平衡,即:

$$A(\text{sln}, T_b, p^\ominus, a_A) = A(g, T_b, p^\ominus)$$

$K^\ominus(T_b) = 1/a_A$ 。将 T_b^* 和 T_b 两个温度时的 K^\ominus 代入式(10)即可得到溶液沸点的计算公式为:

$$\ln \frac{1}{a_A} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad (12)$$

若为理想稀溶液,由于 $a_A = x_A$,代入式(12)即可。若是挥发性溶质形成的理想稀溶液,稀溶液中溶剂在沸点 T_b 时蒸发为混合气体中的气体溶剂,稀溶液中溶剂与混合气体中的气体溶剂(其物质的量分数为 y_A) 达到两相平衡,即:

$$A(\text{sln}, T_b, p^\ominus, x_A) = A(g, T_b, y_A, p_{\text{总}} = p^\ominus)$$

$K^\ominus(T_b) = y_A/x_A$ 。代入式(10)即可。

2.2.3 Clausius-Clapeyron 公式

若纯液体(或固体)B在温度 T_1 时的蒸气压为 p_1 ,纯液体(或固体)与纯气体(压力为 p_1) 达到两相平衡,即:

$$B(l \text{ or } s, T_1, p_1) = B(g, T_1, p_1)$$

$K^\ominus(T_1) = p_1/p^\ominus$, ΔH_m 为液体(或固体)的摩尔蒸发(或升华)焓。同理,若纯液体(或固体)在温度 T_2 时的蒸气压为 p_2 ,则 $K^\ominus(T_2) = p_2/p^\ominus$ 。代入式(10)即可得到 Clausius-Clapeyron 公式:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13)$$

由前面的分析知,有了相对活度的概念和平衡常数表达式的通式后,式(10)~式(13)就具有一定的内在联系,只要有了式(10),就可得到其他几个公式。

2.3 在稀溶液定律中的应用

根据相对活度的定义,稀溶液的拉乌尔定律和亨利定律可用如下通式表示:

$$p_B = k_a a_B \quad (14)$$

式中 p_B 为组分 B 在溶液液面上方气相中的分压, a_B 为该组分在溶液中的相对活度, k_a 为常数。对理想稀溶液中的溶剂 A, k_a 为同温度下纯溶剂的饱和蒸气压 p_A^* , 因此 $p_A = p_A^* x_A$, 即拉乌尔定律。对理想稀溶液中的溶质 B, k_a 为亨利系数。因理想稀溶液中溶质 B 的活度有 m_B/m^\ominus 、 c_B/c^\ominus 、 x_B 3 种形式, 所以 $p_B = k_m(m_B/m^\ominus) = k_c(c_B/c^\ominus) = k_x x_B$, 即亨利定律。

稀溶液定律的公式用通式(14)表示后, 具有以下几个优点: ① 对理想稀溶液和非理想稀溶液均成立; ② 对稀溶液中溶剂和溶质都适用; ③ 亨利系数 k_m 、 k_c 、 k_x 的单位均统一为压力单位 Pa; ④ 在根据亨利定律推理想稀溶液中溶质化学势表达式时, 不需要人为地通过式子变换引入 c^\ominus 或 m^\ominus 的项^[13], 避免了学生对一些公式推导产生的误解, 有利于学生对标准状态的理解。

3 结语

综上所述, 在引入相对活度的概念后, 任意组分的化学势均可用一个通式来表示, 组分标准状态的

含义相对容易理解,热力学中一些重要知识的系统性更强,一些公式之间的内在联系更为清晰,同时还可减少相关知识点在物理化学教材中的简单重复,有利于学生深刻理解和系统掌握相关知识,对提高教师的授课效率和学生的学习效率均有一定的帮助。

参 考 文 献

- [1] 许海涵. 化学通报,1987(4):51
- [2] 姚允斌. 大学化学,1988,3(4):40
- [3] 刘晓地,童汝婷. 化学通报,1991(5):40
- [4] 姚天扬. 大学化学,1995,10(2):18
- [5] 韩德刚,高执棣,高盘良. 物理化学. 第2版. 北京:高等教育出版社,2009
- [6] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学(上册). 第5版. 北京:高等教育出版社,2005
- [7] 刘俊吉,周亚军,李松林. 物理化学(上册). 第5版. 北京:高等教育出版社,2009
- [8] 胡英,吕瑞东,刘国杰,等. 物理化学. 第5版. 北京:高等教育出版社,2007
- [9] Mortimer R G. Physical Chemistry. 3rd ed. New York:Elsevier Academic Press,2008
- [10] Atkins P, Paula J. Physical Chemistry. 8th ed. New York:W. H. Freeman & Company,2006
- [11] Ott J B,Boerio-Goates J. Chemical Thermodynamics:Principles and Applications. New York:Elsevier Academic Press,2000
- [12] Kaufman M. Principles of Thermodynamics (Undergraduate Chemistry:A Series of Textbooks). New York:Marcel Dekker,2002
- [13] 朱文涛. 基础物理化学(上册). 北京:清华大学出版社,2011
- [14] GB 3102. 8—1993,物理化学和分子物理学的量和单位. 北京:中国标准出版社,1994
- [15] ISO 80000—9:2009,Quantities and Units-Part 9:Physical Chemistry and Molecular Physics. Geneva,2009