

一道物理化学习题的几种解法

李云平 鞠丰阳 刘献明

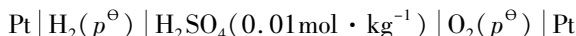
(洛阳师范学院化学化工学院 河南洛阳 471022)

摘要 从电化学、热力学以及化学势3方面讨论一道物理化学习题的几种解法。

关键词 电化学 Nernst 方程 热力学 化学势

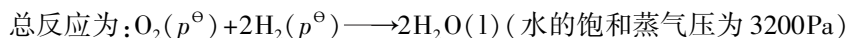
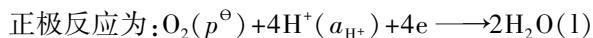
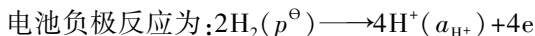
物理化学课程知识点多,公式适用条件多,知识的逻辑性和相互关联性强,对于初学者,往往会一头雾水,觉得知识点已经明白了,但在做习题时却不知从何下手。如果教师在课堂上选择一些习题精讲,寻找其中不同解法的各个知识点的联系,并进行点评,会给学生留下深刻印象,并加强头脑中对于各个知识点之间的联系,做习题时就不会无从下手。

以高等教育出版社出版的南京大学化学化工学院《物理化学》下册(第5版)第113页第25题为例。题目内容如下^[1]:“已知298K时,反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 9.7×10^{-81} ,这时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的饱和蒸气压为3200Pa,试求298K时下述电池的电动势 E 。



298K时的标准平衡常数是根据高温下的数据间接求出的。由于氧电极上的电极反应不易达到平衡,不能测出电动势 E 的精确值,所以可通过上法来计算 E 值。”

第一种解法: 电化学方法,利用电极反应 Nernst 方程。



$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2}^2}$$

$$E = \varphi_{\text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}} - \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}} = \varphi_{\text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} =$$

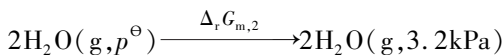
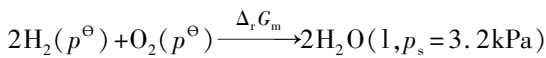
$$\frac{RT}{4F} \ln K^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{9.7 \times 10^{-81}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{100}{3.2} = 1.227\text{V}$$

式中 K^\ominus 是水汽分解反应逆反应的平衡常数,以下同。

也可以直接采用电池反应的 Nernst 方程:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{RT}{4F} \ln K^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{9.7 \times 10^{-81}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{100}{3.2} = 1.227\text{V}$$

第二种解法: 状态函数法,通过设计过程来计算 $\Delta_r G_m$ 。



$\Delta_r G_{m,1}$ 是水汽分解反应的逆反应的摩尔 Gibbs 自由能的变化值。

$$\Delta_r G_{m,1} = RT \ln K^\ominus = RT \ln (9.7 \times 10^{-81}) = -456.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2} = 2RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2RT \ln \frac{3.2\text{kPa}}{100\text{kPa}} = -17.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

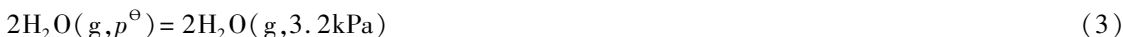
$\Delta_r G_{m,3}$ 是气液两相可逆相平衡时的 Gibbs 自由能的变化值, 所以 $\Delta_r G_{m,3} = 0$ 。

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_{m,1} + \Delta_r G_{m,2} + \Delta_r G_{m,3} = (-456.46 - 17.06) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = -\frac{-473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.227 \text{ V}$$

也可以采用方程式加减的方法:

电池反应为:

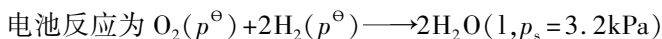


观察得, (1)+(2)=(3)+(4), 则有:

$$\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_{m,3} + \Delta_r G_{m,4} - \Delta_r G_{m,2} = 2RT \ln \frac{3.2}{100} + 0 - RT \ln K^\ominus = -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{同样得: } E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = -\frac{-473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.227 \text{ V}$$

第三种解法: 通过化学势来计算。



$$\Delta_r G_m = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - (2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}) = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(l) - (2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}) =$$

$$2\left(\mu_{\text{H}_2\text{O},g}^\ominus + RT \ln \frac{p_s}{p^\ominus}\right) - 2\left(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}\right) - \left(\mu_{\text{O}_2}^\ominus + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right) =$$

$$(2\mu_{\text{H}_2\text{O},g}^\ominus - 2\mu_{\text{H}_2}^\ominus - \mu_{\text{O}_2}^\ominus) + 2RT \ln \frac{p_s}{p^\ominus} = \Delta_r G_m^\ominus + 2RT \ln \frac{p_s}{p^\ominus} = RT \ln K^\ominus + 2RT \ln \frac{p_s}{p^\ominus} = -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = -\frac{-473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.227 \text{ V}$$

根据计算结果可知, 用不同的方法得到的结果是相同的。比较不同的解题方法, 可得如下结论:

① 电化学方法是最直接的解题方法, 根据题意很容易想到用 Nernst 方程解题; 从测定角度来说, 用电化学方法测得的结果与量热法测得的结果相比较, 一般来说, 电动势法更为准确可靠, 这些是电化学法的优点; 只是在计算过程中, 容易在计算水的活度时出现问题。对于溶液方面的计算, 水一般作为溶剂往往是大量存在的, 此时水的活度等于 1; 但本题不是溶液系统, 题中的水是一种挥发性物质, 其活度为 p_s/p^\ominus , 由于思维定式, 在此处很容易出错。

② 状态函数法是利用了系统的状态函数的改变量只与始终态有关,而与途径无关。根据这一特点提炼出状态函数法,即在相同的始终态间,能动地设计可进行计算的过程来解决问题。状态函数法几乎贯穿于整个平衡态热力学的推理及解决问题之中,既是物理化学科学思想的体现,又是解决问题的重要方法^[2]。一般来说,用状态函数法需要设计过程比较复杂且稍显繁琐。但状态函数法是物理化学中一个非常基础和重要的解决问题的方法,所以大家对此很熟悉。此法首先要确定系统的始末态,并设计具有相同始末态的不同途径,所以本法中水的活度是最容易确定的。

③ 化学势也是系统的状态函数,是物理化学中一个非常重要的概念,较抽象难懂。与状态函数法相比,化学势法只需要确定系统的始终态,并且知道不同系统对应的化学势表达式即可以进行计算,不需要设计过程,所以方法更为简单直接。但一般来说,更常用的是化学势推导得到的结果,比如:理想液态混合物的通性、稀溶液的依数性、化学反应等温方程式等,而较少直接采用化学势来解题。缺少练习,就会比较陌生。如高等教育出版社出版的南京大学化学化工学院《物理化学》上册(第5版)第390页第11题的内容为^[3]:“298K时有0.01kg的 $N_2O_4(g)$,压力为202.6kPa,若把它全部分解为 $NO_2(g)$,压力为30.4kPa。试求该过程的Gibbs自由能变化值 $\Delta_r G$ 。”此题既可以用状态函数法设计过程来计算,也可以用化学势法来计算。显然用化学势法更为简单。

④ 无论使用何种解法,首先都要引导学生正确理解题意,并作出正确的分析,这是做对习题的前提。如对于本文前面举例的习题,首先要理解题中所给的分解反应平衡常数是指各物质均处于气态和标准压力下所具有的平衡常数,而电池反应因为是在常温下进行,所以电池产物中的水是液态,饱和蒸气压为3200Pa。

⑤ 在解题过程中一定要注意一些细节,比如一个电极反应中电子前的系数为2,就要注意计算时其中的平衡常数应为 $\sqrt{K^\ominus}$ 。对于初学者,很容易忽略这点。

总之,物理化学公式多,解题方法多样,技巧性强,这对于培养学生思维的灵活性和创新性很有好处。从不同途径出发得到问题的答案,可以综合运用所学的知识,这对于理解、掌握概念和活用公式很有帮助。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学(下册).北京:高等教育出版社,2006
- [2] 高盘良.中国大学教学,2006(5):13
- [3] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学(上册).北京:高等教育出版社,2006