

35 电化学教学中的两个问题

在原电池热力学计算中,有两个看似十分简单的问题,但仔细追究起来,其实并不简单,只是在电化学教学中没有引起大家的关注,致使对第一个问题不知其所以然,第二个问题则错在大多数物理化学教材中的表示。

35.1 公式 $\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 是怎样导得的

一般教材都是按照这样的思路推导的:已知 $\Delta_r G_m = -zFE$, 又因 $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m$, 两式结合得 $\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 。但是,为什么系统做非体积功时,下式也成立呢?

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m \quad (35-1)$$

关于这个问题,并不是大家都知道其所以然。在《大学化学》杂志 2011 年第 3 期上,有人提出了这个问题,我们觉得是很有意义的。但是,我们并不完全同意他们的观点,认为文中有些看法是值得商榷的。下面,谈谈我们对这个问题的理解,以供大家进一步讨论。

推导①:若有一发生化学变化的封闭系统,由 K 个组分和 π 个相构成,则系统的热力学能微变可由如下热力学基本方程描述:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad (35-2)$$

式中, $\mu_i^{(\alpha)}$ 为 α 相中组分 i 的化学势; $dn_i^{(\alpha)}$ 为 α 相中组分 i 物质的量的微变。

在恒温、恒压的条件下,将热力学第一定律

$$dU = dQ - pdV + dW' \quad (35-3)$$

代入式(35-2),可得

$$dW' = TdS - dQ + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad (35-4)$$

或

$$dW' - \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} = TdS - dQ \geq 0 \quad (35-5)$$

式中, W' 为非体积功,等号代表可逆,不等号代表不可逆。式(35-5)也可表示成

$$dW' \geq \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad (35-6)$$

假如将化学变化设计成原电池,并使它可逆地放电做电功,则由式(35-6)可得

$$dW'_R = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^K \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} + \cdots + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\pi)} dn_i^{(\pi)} \quad (35-7)$$

若系统已达相平衡,则因各相中组分 i 的化学势相等, $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} = \mu_i$, 式(35-7)可以简化为

$$dW'_R = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (35-8)$$

式中, $dn_i = dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)} + \dots + dn_i^{(\pi)}$, 为系统中组分 i 物质的量的微变。对于指定的电池反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 则可表示为

$$dW'_R = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \quad (35-9)$$

式中代入了反应进度的定义式 $d\xi \stackrel{\text{def}}{=} dn_B / \nu_B$ 。

由于原电池可逆做电功时,

$$dW'_R = -zFE d\xi \quad (35-10)$$

式中, z 为反应电荷数; F 为 Faraday 常量; E 为原电池的电动势。故代入式(35-9), 可得

$$-zFE = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (35-11)$$

由于在恒温、恒压下, 系统所做的可逆电功为 Gibbs 自由能增量, 所以式(35-10)也可以表示为

$$dG = -zFE d\xi \quad (35-12)$$

故摩尔反应 Gibbs 自由能

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = -zFE = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (35-13)$$

于是, 根据热力学关系

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{ini}} \text{ 或 } x_{\text{fin}}} = -S_B \quad (35-14)$$

式中, 下标 x_{ini} 和 x_{fin} 分别为初态和终态中各相组分的摩尔分数保持不变; S_B 为组分 B 的偏摩尔熵。将式(35-13)对温度求偏导, 并代入式(35-14), 得

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = - \sum_B \nu_B S_B = - \Delta_r S_m$$

此式即式(35-1)。

推导②: 一个更为简单的推导方法是从下列电化学系统的热力学基本方程(胡英等, 2007)出发:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \tilde{\mu}_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} \quad (35-15)$$

式中, $\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + z_i F \phi^{(\alpha)}$, 为 α 相中组分 i 的电化学势, 其中 z_i 为组分 i 的电荷数, F 为 Faraday 常量, $\phi^{(\alpha)}$ 为 α 相的内电势, $\mu_i^{(\alpha)}$ 为 α 相中组分 i 的化学势。

由于电池反应初态时, 系统可视为各相组成 x_{ini} 指定的多组分封闭系统, $dn_i^{(\alpha)} = 0$, 故

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p, n_i^{(\alpha)}} = -S_1 \quad (35-16)$$

式中, 下标 1 为初态。同理, 电池反应终态时, 系统也可视为各相组成 x_{fin} 指定的多组分封闭系统, 故 $dn_i^{(\alpha)} = 0$, 则

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{p, n_i^{(a)}} = -S_2 \quad (35-17)$$

式中,下标 2 为终态。因此

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{p, n_i^{(a)}} - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_{p, n_i^{(a)}} = -(S_2 - S_1) \quad (35-18)$$

若电池反应是从 $\xi=0$ 的初态进行到 $\xi=1\text{mol}$ 的终态,则式(35-18)可表示为

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m$$

此式即式(35-1)。

综上所述,两种推导的关键在于电化学反应系统的初态和终态都应视为组成不变的多相封闭系统。反应就在这样的两态间进行,且反应进度 $\xi=1\text{mol}$ 。

35.2 原电池可逆做电功时吸收的热 Q_R 应该怎样表示

由于 $\Delta_r G_m = -zFE$,将它代入式(35-1),可得

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (35-19)$$

因此,一般物理化学教材几乎无例外地有以下表示:

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (35-20)$$

但是,这个公式是不恰当的,这可从式(35-20)中 Q_R 的单位看出。因为按照这个公式, Q_R 的单位应为 $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}$,即 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而 SI 制规定,热量的单位只能是焦耳(J)(理科化学教材编审委员会物理化学编审组,1986)。尽管式(35-20)的意思是反应进度 $\xi=1\text{mol}$ 时,原电池可逆做电功时吸收的热量,但是将热量的单位与摩尔热力学能一样表示为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,这将使系统与环境传递的热量与物质的热力学能混为一谈,从而促使人们联想起早已被推翻的“热质论”,这样的表示显然是不可接受的。

我们认为,正确的表示是将式(35-19)改写成

$$\Delta_r S_m = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

因此

$$dS = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p d\xi \quad (35-21)$$

积分后,得

$$S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \xi + S_0 \quad (35-22)$$

式中, S_0 为积分常数。

已知, $\xi=0$ 时 $S=S_0$, 所以有

$$\Delta S = S - S_0 = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \xi \quad (35-23)$$

故原电池可逆做电功时吸收的热量为

$$Q_R = T\Delta S = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \xi \quad (35-24)$$

由于 ξ 的单位为 mol, Q_R 的单位就不再是 $J \cdot mol^{-1}$, 而是 J, 符合 SI 制的规定。因此, 式(35-24)才是 Q_R 的正确表示式。

参考文献

- 胡英, 吕瑞东, 刘国杰, 等. 2007. 物理化学. 5 版. 北京: 高等教育出版社.
理科化学教材编审委员会物理化学编审组. 1986. 物理化学教学文集. 北京: 高等教育出版社.
杨喜平, 刘建平, 杨新丽, 等. 2011. 大学化学, 26(3): 38.