

文章编号:1008-1534(2018)01-0018-06

van't Hoff 方程及相关问题的讨论

任聚杰

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

摘要: van't Hoff 方程是描述化学平衡常数与温度之间关系的方程,且有“化学反应等压方程”和“化学反应等容方程”之说。目前教材对于这些方程的推导不严格,甚至不正确,对于“等压”和“等容”的含义也没有解释,造成了该方程使用上存在困难,出现许多错误的结论,使得在推导活化能与反应热关系时出现混乱。针对此问题,从化学势是状态函数入手,证明了摩尔反应吉布斯函数也是状态函数,并以此为基础,利用严谨的数学和热力学概念,推出了 van't Hoff 方程。结果表明, van't Hoff 方程的 2 种形式,即所谓的“化学反应等压方程”和“化学反应等容方程”,其使用条件与等压和等容无关,只是一种习惯叫法而已。在此基础上,严格导出了理想气体化学反应的 Arrhenius 活化能和恒压反应热及恒容反应热之间的关系。研究明确了任意反应和理想气体反应 van't Hoff 方程的形式和使用条件,对人们正确认识和利用热力学领域理想气体反应活化能和反应热的关系打下了基础。

关键词: 化学热力学; van't Hoff 方程; 恒压反应; 恒容反应; 理想气体; 活化能

中图分类号: O642 **文献标志码:** A **doi:** 10.7535/hbgykj.2018yx01004

Discussion on van't Hoff equation and related problems

REN Jujie

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: van't Hoff equation is the equation describing the relationship between chemical equilibrium constant and temperature, and there is the equation so-called "chemical reaction isobaric equation" and "chemical reaction isochoric equation". In the current textbooks, the derivation of these equations is not strict, even incorrect, and there is no explanation for the meaning of "equal pressure" and "equal capacity". This makes difficulties in the use of the equation, resulting in many wrong conclusions, and leads to confusion in the derivation of the relationship between activation energy and reaction heat. Starting from the state function of the chemical potential, it is proved that the molar reaction Gibbs function is also a state function. Based on this, the van't Hoff equation is introduced using rigorous mathematical and thermodynamic concept. It is also proved that the two forms of the van't Hoff equation, the so-called "chemical reaction isobaric equations" and "chemical isometric equations", are not related to isobaric and isometric. It's just a habit name. On this basis, the relationship between Arrhenius activation energy and constant pressure reaction heat and constant volume reaction heat of the ideal gas chemical reaction is strictly derived. This study clarifies the van't Hoff equation and the use conditions of the equation of arbitrary and perfect gas reactions, and lays the foundation for the correct realization and application of the relationship between perfect gas reaction activation energy and the reaction heat in the thermodynamics field.

收稿日期:2017-10-19;修回日期:2017-11-18;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省高等教育教学改革研究项目(2012GJJG073);河北科技大学教育教学改革研究项目

作者简介:任聚杰(1963—),男,河北石家庄人,教授,博士,硕士生导师,主要从事物理化学教学和电化学分析方面的研究。

E-mail:jujieren@126.com

任聚杰.van't Hoff 方程及相关问题的讨论[J].河北工业科技,2018,35(1):18-23.

REN Jujie.Discussion on van't Hoff equation and related problems[J].Hebei Journal of Industrial Science and Technology,2018,35(1):18-23.

Keywords: chemical thermodynamics; van't Hoff equation; isobaric reaction; isochoric reaction; perfect gas; activation energy

在大多数物理化学教材中,当讲到温度对于化学平衡常数的影响时一般都会介绍 van't Hoff 方程^[1-9],其中有的教材还提到了 van't Hoff 等压方程和 van't Hoff 等容方程等说法,但对于这些方程的使用条件以及等压和等容的含义大部分教材中并没有最基本的说明,有的教材虽然有所说明但也没有说清楚^[2-3],造成理解和使用上的混乱,给后续该方程的应用带来困难。

例如,文献[1]是在讨论理想气体反应时引入如下的 van't Hoff 方程的:

$$d \ln K_p^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2, \quad (1)$$

$$d \ln K_c^\ominus / dT = \Delta_r U_m^\ominus / RT^2, \quad (2)$$

并且把方程(1)称为 van't Hoff 等压方程,把方程(2)称为 van't Hoff 等容方程,但并没有说明等压和等容的含义。文献[2]—文献[7]没有把 van't Hoff 方程只限于理想气体反应,而是作为一般论指出,对于任何化学反应,其标准平衡常数和温度间都有如下形式的 van't Hoff 方程,

$$d \ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2. \quad (3)$$

其中,文献[2—3]还将上式左边仍然写成偏微分的形式

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}, \quad (4)$$

强调左边求偏导的条件是恒压条件,然而这个压力没有写成标准压力。从该文后面的讨论可知,这个压力应该是标准压力。因为上式是由

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_{p^\ominus} = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \quad (5)$$

推导而来,而式(5)的热力学函数是标准态下的热力学函数,标准态的压力就是标准压力,因此式(5)可以去掉外界而成为

$$\frac{d \Delta_r G_m^\ominus}{dT} = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}, \quad (6)$$

将 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 代入式(6)可以推得式(4),因此式(4)的外界是没有必要的。而不是像文献[2]中说的那样,应用到理想气体才可以去掉下标。文献[2]之所以这么认为,也是由于其对于 van't Hoff 方程的推导过程不清楚造成的。

文献[4]更是对这个压力外界不知所从,先是得到了式(3)那样的式子,可是在推导气相反应的关系式时又加上了压力下标,后来又不加解释地去掉了。

文献[5]在讨论活化能与反应热的关系时,对于任意反应,引入如下形式的 van't Hoff 方程:

$$d \ln K_c / dT = \Delta U / RT^2, \quad (7)$$

并由此得到了活化能与反应热的关系为

$$E_{a,+1} - E_{a,-1} = \Delta U. \quad (8)$$

但其没有对方程(7)进行推导,也没有对其使用条件进行说明,且方程的左边和右边都没有标准态的标志,这一切都让人觉得摸不着头脑。而更多的教材中,认为活化能与反应热的关系为 $E_{a,+1} - E_{a,-1} = \Delta H_m^\ominus$ ^[10-11]。

文献[6]在其下册关于过渡态理论的讨论中指出,“根据平衡常数与温度的关系式: $\left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus}{RT^2}$ ”,这样的表达意味着将过程特别限制为恒容过程。文献[8]更是直截了当地指出所谓的化学反应等容方程 $d \ln K_c^\ominus / dT = \Delta_r U_m^\ominus / RT^2$ 就只适用于等容化学反应。然而,通过笔者接下来的讨论可知,这种认识是错误的。

由此可见,关于 van't Hoff 方程的形式和使用条件非常混乱,并由此导致了活化能和反应热关系的混乱。下面将通过具体推导,弄清任意反应和理想气体反应 van't Hoff 方程的形式和使用条件,对某些错误进行说明,对理想气体反应活化能和反应热的关系进行讨论。

1 恒压和恒容反应的方向和平衡判据

对于任意化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 系统,在恒温恒压不做非体积功的条件下,从某种状态 (T, p, ξ) 再向前进行 $d\xi$ 时,由多组分系统的热力学基本关系式可知,系统吉布斯函数的变化为 $dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$, 所以,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B. \quad (9)$$

应当注意的是,不管是在 (T, p, ξ) 这种状态还是 $(T, p, \xi + d\xi)$ 这种状态,系统(如反应釜)中反应物和产物都是共同存在的,由于化学势是状态函数,而 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 是反应系统处于 (T, p, ξ) 这个状态时系统中各物质的化学势(亦即偏摩尔吉布斯函数)乘以其计量系数的代数和,因此 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 也是状态函数,这就像系统的状态函数 U 加上系统的状态函数 pV 仍然还是一个状态函数一样。传统上将 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 记为 $\Delta_r G_m$, 它也等于系统状态不变时,比如无限大的系统中,发生 1 mol 反应时,系统状态函

数 G 的改变量,但这种等值关系也改变不了 $\Delta_r G_m$ 是状态函数的性质。就像 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m}$ 那样,它是状态函数,等于 1 mol 组成不变的系统在恒容无非体积功条件下温度升高一个无穷小的单位温度时热力学能的改变,但它仍然还是状态函数。在一般物理化学教材中都会提及,如果用反应系统的 G 对反应进度作图, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m$ 是曲线上某一点的斜率,即它是反应系统某一状态 (T, p, ξ) 的性质,因此是状态函数。

根据热力学第二定律,在一定温度和压力下,没有非体积功参与时,反应系统由 (T, p, ξ) 这种状态变为 $(T, p, \xi + d\xi)$ 这种状态,该过程在给定条件下能否进行的方向判据为 $dG \leq 0$,亦即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m \leq 0. \quad (10)$$

在恒温恒容不做非体积功的条件下,化学反应系统从某种状态 (T, p, ξ) 再向前进行 $d\xi$ 时,由多组分系统的热力学基本关系式可知,系统的亥姆霍兹函数的变化为 $dA = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$,所以,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_B \nu_B \mu_B. \quad (11)$$

根据热力学第二定律,该过程的方向判据为

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0. \quad (12)$$

应该注意,对于恒温恒容过程, $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_B \nu_B \mu_B$ 并不是反应系统处于某状态 (T, p, ξ) 时,系统中各物质的偏摩尔亥姆霍兹函数乘以其计量系数的代数和;

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_B \nu_B \mu_B \neq \sum_B \nu_B A_B = \Delta_r A_m,$$

而是系统中各物质的偏摩尔吉布斯函数乘以其计量系数的代数和:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B G_B = \Delta_r G_m,$$

因此,不要把 $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)$ 写成 $\Delta_r A_m$,如果这样写,容易使推导误入歧途,文献[12—13]就是因此导致了错误的结论。

2 van't Hoff 方程的推导

许多教科书在讨论温度对于化学平衡的影响时,是从 Gibbs-Helmholtz 方程推出了 van't Hoff 方程,推导过程大致如下。

“由 Gibbs-Helmholtz 方程可知 $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$,将其用于标准压力下的化学反应可得

$$\frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}。”$$

叙述中“将其用于标准压力下的化学反应”这句话容易引起歧义。因为,如果理解成整个反应系统处在标准压力下时,各个物质的分压并不处在标准压力,各物质也就不处于标准态。但是,如果说将 Gibbs-Helmholtz 方程用于化学反应中某一物质 B 的 (T, p^\ominus) 标准态时,必然有

$$\left[\frac{\partial(G_B^\ominus(T, p^\ominus)/T)}{\partial T}\right]_{p^\ominus} = -\frac{H_B^\ominus(T, p^\ominus)}{T^2},$$

注意式中偏微分的外界只能是 (T, p^\ominus) 这个标准态对应的压力 p^\ominus ,因为上式是对标准态进行的运算,也正由于标准态的压力是不变的,才有上式服从 Gibbs-Helmholtz 方程而成立。由此也很容易得到:

$$\left[\frac{\partial \Delta_r(G_B^\ominus(T, p^\ominus)/T)}{\partial T}\right]_{p^\ominus} = \frac{d\Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus)/T}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T, p^\ominus)}{T^2}. \quad (13)$$

从这样的推导并结合本文第 1 部分的结论可知,只要参与反应的物质采用的是 (T, p^\ominus) 这样的标准态,式(13)就可以成立,和反应到底是恒压还是恒容无关。根据标准平衡常数的定义: $\Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus) = -RT \ln K^\ominus(T, p^\ominus)$,代入式(13)就可以得到普遍意义的 van't Hoff 方程:

$$\frac{d \ln K^\ominus(T, p^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T, p^\ominus)}{RT^2}. \quad (14)$$

应当特别注意:由以上讨论可知,式(14)也与反应过程无关,无论是恒压还是恒容反应,只要参与反应的物质采用的是 (T, p^\ominus) 这样的标准态,式(14)就可以成立。

对于溶液中的反应,组分的标准态有 $(T, p^\ominus, c^\ominus)$, $(T, p^\ominus, b^\ominus)$, $(T, p^\ominus, x = 1)$ 等,但由于都带有 p^\ominus ,因此式(14)仍然适用。

对于气相反应,当各组分也是选用 (T, p^\ominus) 的理想气体作为标准态时式(14)适用。另外,由于标准态是理想气体,而理想气体的焓只是温度的函数,因此对于气体反应式(14)又可写成:

$$\frac{d \ln K^\ominus(T, p^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T, p^\ominus)}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2}.$$

(15)

由以上推导过程可知,认为任意化学反应在恒

容条件下存在如下关系式: $d \ln K_c^\ominus(T, p^\ominus)/dT = \Delta_r U_m^\ominus(T, p^\ominus)/RT^2$ 的观点是错误的。无论恒容还是恒压, 式(14)都成立。只不过对于溶液反应, $\Delta_r H_m^\ominus(T, p^\ominus)$ 与 $\Delta_r U_m^\ominus(T, p^\ominus)$ 通常相差不大, 而组分的标准态选 $(T, p^\ominus, c^\ominus)$ 时, 近似有

$$d \ln K_c^\ominus(T, p^\ominus)/dT = \Delta_r U_m^\ominus(T, p^\ominus)/RT^2。$$

3 理想气体的2种标准态

对于某状态的理想气体 B, 不管其处于何种过程, 总有

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}。 \quad (16)$$

严格地, $\mu_B^\ominus(T, p^\ominus)$ 是温度为 T 、压力为 p^\ominus 的理想气体 B 的化学势。对应的状态即“温度为 T 、压力为 p^\ominus 的纯 B”是气体 B 常用的标准态的定义。将

$p_B = \frac{n_B}{V}RT = c_B RT$ 代入式(13)可得:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{c_B RT}{p^\ominus} = \\ &= \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} = \\ &= \mu_B^\ominus(T, c^\ominus) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}。 \end{aligned} \quad (17)$$

该式也适用于任何过程中理想气体 B 的化学势的计算, 式中

$$\mu_B^\ominus(T, c^\ominus) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}。 \quad (18)$$

显然, $\mu_B^\ominus(T, c^\ominus)$ 是温度为 T 、浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ 、压力 $p_B = c^\ominus RT$ 的理想气体 B 的化学势。对应的状态即“温度为 T 、浓度为 $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ 的理想气体 B”有时也看作是理想气体 B 的另一种标准态^[6], 注意这种标准态的压力不是 p^\ominus , 且是可变的。虽然这个标准态的压力没有规定, 但因为规定了浓度, 使得温度一定时, 压力也一定。由式(18)可以看出, 温度一定时, 这个状态的化学势 $\mu_B^\ominus(T, c^\ominus)$ 有定值。

有作者认为这个标准态是“温度为 T 、浓度为 $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$ 、压力为 p^\ominus 的理想气体 B”^[14], 但由以上讨论可知, 这种认识显然是不正确的; 并且, 如果真是这样, 这个标准态的温度就是不可变的了。

尽管理想气体的化学势既可以用式(16)表示, 也可以用式(17)表示, 但对于某状态的理想气体, 不管其处于何种过程, 也不管用哪种标准态, 其化学势是一定的。

4 理想气体反应的平衡常数

在本文的第1部分已经述及, 不管是恒压还是恒容条件下的化学反应, 其方向和平衡判据都是 $\sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m \leq 0$, 这一点对于理想气体反应当然也适用。

对于理想气体化学反应, 当化学势用式(16)表示时, 有

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln Q_p, \quad (19)$$

式中 Q_p 为该化学反应的压力商。

$$\text{令 } \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) = \Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus), \text{ 则有}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln Q_p。 \quad (20)$$

特别值得注意的是 $\Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus)$ 的物理意义正如它的定义式所表达的那样, 是各物质都处在标准态时的化学势与其反应计量系数乘积的代数和, 不具有“整个反应系统处在标准压力下”这样的意义。因为如果参与反应的物质(反应物和产物)不止一种气态物质时, 整个反应系统的总压为标准压力时并不能保证每一个参与反应的物质“反应物或生成物”都处在标准状态下, 即使是无限大的系统也不行。当然可以创造条件使得各物质都处于标准状态下来进行反应, 例如将反应安排成电池反应, 但即使这样, 也不能使整个反应系统(总压)处于标准压力下, 而是使各个物质处在标准压力下。当反应达到平衡时 $\Delta_r G_m = 0$,

$$\Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus) = -RT \ln K_p^\ominus, \quad (21)$$

此式也是理想气体反应以压力表示的标准平衡常数 K_p^\ominus 的定义式。

当化学势由式(17)表示时,

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, c^\ominus) + RT \ln Q_c, \quad (22)$$

式中 Q_c 为该化学反应的浓度商。

$$\text{令 } \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, c^\ominus) = \Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus), \text{ 则有}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus) + RT \ln Q_c。 \quad (23)$$

式中 $\Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus)$ 是各物质都处在标准态 (T, c^\ominus) 时的化学势与其反应计量系数乘积的代数和。当反应达平衡时,

$$\Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus) = -RT \ln K_c^\ominus, \quad (24)$$

此式也是理想气体反应以浓度表示的标准平衡常数 K_c^\ominus 的定义式。

也就是说, 对于一定温度下理想气体间的反应, 不管是恒压过程还是恒容过程, 其平衡常数既可以用压力表示也可以用浓度表示, 并且, 用压力表示的

平衡常数都相同,即都为式(21),用浓度表示的平衡常数也相同,即都为式(24)。

5 理想气体反应的 van't Hoff 方程

对于理想气体间的反应,当各组分选用 (T, p^\ominus) 的理想气体作为标准态时式(14)适用。但是,对于理想气体间的反应(也只有理想气体间的反应),各组分还可以选用 (T, c^\ominus) 的理想气体作为标准态,这时, $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$ 形式的 Gibbs-Helmholtz 方程就不能用于此标准态下的物质。因为这样的标准态的压力随着温度的变化而变化,因此式(14)不能适用。这时平衡常数和化学反应热力学函数间的关系可用如下方法获得。

对于以 (T, c^\ominus) 为标准态的理想气体B,如果维持标准态,当温度发生变化时,为了维持其浓度为 c^\ominus ,体积应不变,压力要发生变化,则有

$$\begin{aligned} dG_m^\ominus(T, c^\ominus) = & \\ & -S_m^\ominus(T, c^\ominus)dT + V_m^\ominus(T, c^\ominus)dp = \\ & -S_m^\ominus(T, c^\ominus)dT + \frac{1}{c^\ominus}d(c^\ominus RT) = \\ & [-S_m^\ominus(T, c^\ominus) + R]dT, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{dG_m^\ominus(T, c^\ominus)}{dT} = -S_m^\ominus(T, c^\ominus) + R, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(G_m^\ominus(T, c^\ominus)/T)}{dT} = & \\ \frac{1}{T} \frac{dG_m^\ominus(T, c^\ominus)}{dT} - \frac{G_m^\ominus(T, c^\ominus)}{T^2} = & \\ -\frac{TS_m^\ominus(T, c^\ominus) - RT}{T^2} - \frac{G_m^\ominus(T, c^\ominus)}{T^2} = & \\ -\frac{TS_m^\ominus(T, c^\ominus) - RT + G_m^\ominus(T, c^\ominus)}{T^2} = & \\ -\frac{H_m^\ominus(T, c^\ominus) - RT}{T^2} = & \\ -\frac{H_m^\ominus(T, c^\ominus) - pV}{T^2} = -\frac{U_m^\ominus(T, c^\ominus)}{T^2}, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\frac{d\Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus)}{dT} = -\frac{\Delta_r U_m^\ominus(T, c^\ominus)}{T^2}, \quad (28)$$

由式(24)可知:

$$\frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus(T, c^\ominus)}{RT^2}. \quad (29)$$

由于理想气体的热力学能只是温度的函数,则式(29)又可写成

$$\frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus(T, c^\ominus)}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}. \quad (30)$$

由推导过程可知,该式也和反应过程无关,即不管是恒容理想气体反应还是恒压理想气体反应,只

要各物质都选用 (T, c^\ominus) 标准态,则式(30)都成立。

对于理想气体间的化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 因为 $k_p^\ominus = (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} K_p, K_c^\ominus = (c^\ominus)^{-\sum \nu_B} K_c$, 而 $(p^\ominus)^{-\sum \nu_B}$ 和 $(c^\ominus)^{-\sum \nu_B}$ 是与温度无关的常数,所以式(15)和式(30)可写为

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2}, \quad (31)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}. \quad (32)$$

由上述推导过程可知,式(31)和式(32)既适用于恒压也适用于恒容下的理想气体反应,这就是严格意义的理想气体化学反应的 van't Hoff 方程。一些教科书将式(31)和式(32)分别称为化学反应等压方程和等容方程,显然是不合适的。因为式(31)和式(32)只和选用的标准态有关,和过程无关。

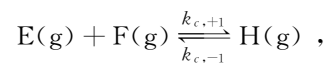
长期以来,教科书和研究者都没有像本文那样对任意反应和理想气体反应的 van't Hoff 方程从最基本的概念出发进行详细严格的推导,大多数物理化学教科书中,只是对其泛泛介绍,并且多不严格。在这些不严格概念的影响下,对于理想气体反应,某些文献甚至得出了用状态函数法很容易证明是错误的如下结果^[12-13]:

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^\ominus(T, c^\ominus) &= \Delta_r H_m^\ominus(T, c^\ominus), \\ \Delta_r A_m^\ominus(T, c^\ominus) &= \Delta_r G_m^\ominus(T, c^\ominus), \\ \Delta_r U_m^\ominus(T, p^\ominus) &= \Delta_r H_m^\ominus(T, p^\ominus), \\ \Delta_r A_m^\ominus(T, p^\ominus) &= \Delta_r G_m^\ominus(T, p^\ominus). \end{aligned}$$

6 理想气体反应 Arrhenius 活化能与反应热的关系

在传统的物理化学教科书中,在化学动力学一章,为了便于表示反应速率,一般强调过程是恒容过程,而反应物的浓度则多以物质的量浓度表示。

设有如下理想气体化学反应,



正逆反应为基元反应,其中 $k_{c,+1}$ 和 $k_{c,-1}$ 是正反应和逆反应速率常数,即 $v_+ = k_{c,+1} c_E c_F, v_- = k_{c,-1} c_H$ 。反应达平衡时 $v_+ = v_-$,即 $k_{c,+1} c_E^e c_F^e = k_{c,-1} c_H^e$,则

$$\frac{c_H^e}{c_E^e c_F^e} = \frac{k_{c,+1}}{k_{c,-1}} = K_c.$$

由 Arrhenius 方程(也是活化能的定义式)可得:

$$\frac{d \ln k_{c,+1}}{dT} = \frac{E_{a,+1}}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k_{c,-1}}{dT} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}。$$

结合推导出的式(32)可知,

$$E_{a,+1} - E_{a,-1} = \Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r U_m。 \quad (33)$$

尽管在导出式(33)时,用了一个理想气体基元反应的个例,但依据这样的推导方式,不难得知,式(33)对于任意理想气体基元反应都适用。如果是恒容没有非体积功的反应 $\Delta_r U_m$,便是摩尔反应热,如果不是该条件,式(33)照样成立,但 $\Delta_r U_m$ 就不一定是摩尔反应热了。

如果速率用压力表示,即 $v_+ = k_{p,+1} p_E p_F, v_- = k_{p,-1} p_H$,这时,由 Arrhenius 方程可知:

$$\frac{d \ln k_{p,+1}}{dT} = \frac{E'_{a,+1}}{RT^2},$$

$$\frac{d \ln k_{p,-1}}{dT} = \frac{E'_{a,-1}}{RT^2},$$

即由 Arrhenius 方程所定义的活化能发生了变化,同时,由式(31)不难推得:

$$E'_{a,+1} - E'_{a,-1} = \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m。 \quad (34)$$

如果是恒压没有非体积功的反应, $\Delta_r H_m$ 便是摩尔反应热;如果不是该条件,式(34)照样成立,但 $\Delta_r H_m$ 就不一定是摩尔反应热了。

7 结 论

van't Hoff 方程的形式与过程无关,只和标准态的选取有关。由于除理想气体外,所有物质的标准态都处在标准压力,因此对应的 van't Hoff 方程为

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}。$$

对于理想气体间的反应,当组分选用 (T, p^\ominus) 下的理想气体为标准态时,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2};$$

当组分选用 (T, c^\ominus) 下的理想气体为标准态时,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}。$$

对于理想气体间的反应,当以浓度表示反应速

率时, Arrhenius 活化能和反应热的关系为

$$E_{a,+1} - E_{a,-1} = \Delta_r U_m^\ominus(T) = \Delta_r U_m(T);$$

当以压力表示反应速率时, Arrhenius 活化能和反应热的关系为

$$E'_{a,+1} - E'_{a,-1} = \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m(T)。$$

参考文献/References:

- [1] 朱志昂, 阮文娟. 近代物理化学[M]. 4版. 北京: 科学出版社, 2008: 29.
- [2] 孙世刚, 陈良坦, 李海燕, 等. 物理化学[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2008: 389-392.
- [3] 杨永华, 杨桦, 吴凤清, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012: 337.
- [4] 陈六平, 童叶翔. 物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 154-155.
- [5] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 207-208.
- [6] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(下册)[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [7] ATKINS P, de PAULA J. Physical Chemistry[M]. 9th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010: 223.
- [8] 周鲁. 物理化学教程[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 104-105.
- [9] 郭子成, 罗青枝, 任聚杰. 物理化学(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [10] 刘幸平. 物理化学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2012: 173-174.
- [11] 郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 217-218.
- [12] 郭子成, 任杰. 关于 $-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(c^\ominus)$ 的讨论[J]. 化学通报, 2010, 73(1): 93-96.
GUO Zicheng, REN Jie. A discussion on $-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(c^\ominus)$ [J]. Chemistry, 2010, 73(1): 93-96.
- [13] 郭子成, 任杰, 任聚杰. 理想气体反应不同标准态时热力学函数间关系式的补充[J]. 河北工业科技, 2011, 28(6): 347-350.
GUO Zicheng, REN Jie, REN Jujie. Relationships of thermodynamic functions of chemical reactions in perfect gases at different standard states: A complementary discussion[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2011, 28(6): 347-350.
- [14] 张志红, 赵秀峰. 等压和等容条件下的化学平衡原理[J]. 昌吉学院学报, 2012(4): 81-85.
ZHANG Zhihong, ZHAO Xiufeng. The principle of chemical equilibrium under isobaric and constant volume conditions[J]. Journal of Changji University, 2012(4): 81-85.