

## 热力学在无机化学“四大平衡”教学中的应用

黄荣彬<sup>\*</sup>, 匡勤, 黄华奇

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

**摘要:** 利用化学反应吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算无机化学“四大平衡”的平衡常数, 解释诸如沉淀-溶解平衡教学中为什么要求微溶强电解质等问题, 并从化学反应等温式类推了电极反应的等温式, 推导了复杂电极的标准电极电势与其简单电极的标准电极电势之间的关系, 拓展了热力学在现行基础化学教学上的应用范围。

**关键词:** 化学平衡; 吉布斯自由能变化; 微溶强电解质; 复杂电极电势

**中图分类号:** G64; O6

## Applications of Thermodynamics in the Chemical Equilibria of General Chemistry

HUANG Rongbin<sup>\*</sup>, KUANG Qin, HUANG Huaqi

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

**Abstract:** The basic principles of chemical thermodynamics, as well as the difference of Gibb's free energy, were used to handle chemical equilibria, such as calculations of equilibrium constants and how to understand that only if the sparingly soluble strong electrolyte may keep the product of its ionic concentration constant. The potential of complicated electrode was formulated with the potential of its simple electrode.

**Key Words:** Chemical equilibria; The difference of Gibb's free energy; Sparingly soluble strong electrolyte; Potential of complicated electrode

### 1 引言

化学平衡是化学教学的重要内容。化学平衡从最初的经验认识到热力学的理论认识, 是一个大的飞跃。对化学热力学的完整学习要到大学的物理化学课程完成。但在这之前, 中学化学和大学普通化学的教学中, 已经部分地涉及到了热力学在化学平衡中的应用。现行教科书<sup>[1-4]</sup>介绍了初步的化学热力学原理, 国内高校的无机化学课程也讲授了这一部分内容, 但是它在后续的酸碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡以及配位化学平衡等应用上略显不足, 在最新版权威大学无机化学教科书<sup>[4]</sup>和有的国外教科书<sup>[5]</sup>也没有全面地应用。

笔者多年来承担无机化学教学, 在教学中发现有些学生甚至教师对热力学在基础化学的应用上理解并不到位, 由此激发笔者对化学热力学在无机化学平衡教学中的应用方面进行了积极的探索<sup>[6,7]</sup>。在引进化学势概念之前正确理解热力学对后续物理化学的学习有一定帮助作用。本文介绍了笔者在教学中的一些做法。

收稿: 2017-12-14; 录用: 2018-01-17; 网络发表: 2018-01-31

<sup>\*</sup>通讯作者, Email: rbhuang@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1310024)

## 2 热力学与化学平衡常数

化学反应平衡的概念最初由经验形成。法国化学家 Berthollet<sup>[8]</sup>在 1803 年发现化学反应的可逆性。1865 年挪威化学家 Guldberg 和 Waage<sup>[8]</sup>根据 Berthollet 的思想, 提出了反应速率的质量作用定律, 用于处理可逆化学反应的平衡问题, 提出化学平衡常数, 描绘了化学反应平衡的物理图像。但由于后来发现质量作用定律不完全适用于非基元反应, 按照质量作用定律处理化学反应平衡就缺乏普遍性了。正反应速率等于逆反应速率只是化学反应平衡的必要条件而非充分条件。国内普通化学教科书迟至 1981 年还有按照质量作用定律处理化学反应平衡的情况<sup>[9]</sup>。化学反应平衡的理论问题要到美国物理化学家吉布斯提出吉布斯自由能以后才得以完美阐述。1873 年吉布斯<sup>[8]</sup>提出, 化学反应达到平衡, 当且仅当, 反应系统的吉布斯自由能最小, 或者说, 所有生成物的吉布斯自由能之和等于所有反应物的吉布斯自由能之和,  $\Delta_r G_m = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  是化学平衡的充分必要条件:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

其中,  $\Delta_r G_m^\ominus$  是化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变化, 可以通过查热力学数据表按照下式计算:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \mu \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})$$

从这个公式可以看出, 反应物和产物并没有混合, 反应进度为 1 mol。只有  $\Delta_r G_m^\ominus$  是常数,  $K^\ominus$  才是常数。由于在大学普通化学学习阶段虽然引入了热力学但还没有学习到化学势概念, 因此, 本文试图不用化学势而仅用  $\Delta_r G_m^\ominus$  进行有关的热力学应用的推导<sup>[6]</sup>。

## 3 热力学处理无机化学“四大平衡”

### 3.1 弱酸电离反应平衡

最新版权威大学无机化学教科书<sup>[4]</sup>在氧化还原反应一章提供了水溶液中离子的热力学数据。水溶液中离子的热力学数据也是一种相对值, 其零点的规定是: “在任何温度下,  $\text{H}^+$  的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  及标准摩尔熵  $S_m^\ominus$  均为零”, 根据这条规定, 可以根据热力学原理方便地求得其他离子的这些热力学函数<sup>[8]</sup>, 这里的标准状态根据热力学规定, 不宜像教科书<sup>[4]</sup>那样规定: 浓度为  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

根据水溶液中离子的热力学数据可以计算弱酸的电离平衡常数。以弱酸乙酸在水溶液中的电离为例,



这个过程的标准摩尔吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  可以由产物各水合离子的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  和反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  之差计算得出:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+(\text{aq})) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ac}^-(\text{aq})) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HAc}(\text{aq}))$$

$$-RT \ln K_a^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = 0 - 369.4 + 396.6 = 27.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_a^\ominus = 1.74 \times 10^{-5}$$

计算结果与查表得到的乙酸电离常数一致。由于无机化学教科书<sup>[4]</sup>关于弱酸电离平衡的内容安排在氧化还原反应一章之前, 因此也就没有能够应用化学反应等温式进行上述计算。

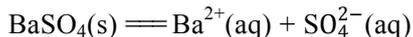
### 3.2 溶度积和溶度积常数

在介绍溶度积常数的时候, 都强调“微溶强电解质”, 也就是说, 只有微溶强电解质, 才能保证溶度积是溶度积常数。为什么要这样要求, 在中学阶段没有讲清楚是可以理解的。但是, 到了大学一年级本科化学学习阶段, 特别是初步学习了化学热力学之后, 应该可以把它讲清楚, 不要留待物理化学学习阶段。

如果要以电离的离子浓度来表示固体的饱和溶解度, 那么要求强电解质是必须的, 因为如果是弱电解质, 溶液中未电离的部分不能被计入溶解度。溶度积就是电解质固体在溶剂中饱和溶解时电

离的正负离子浓度的系数次幂之乘积。对于强电解质而言，饱和溶液中的离子的浓度可以代表饱和溶解度。

以微溶强电解质  $\text{BaSO}_4$  为例，它的溶解-电离反应式通常写成下式：



这个过程的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  由产物各水合离子的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  和反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  之差计算得出：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ba}^{2+}(\text{aq})) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{BaSO}_4(\text{aq}))$$

通过查找热力学数据表<sup>[9]</sup>，我们得出：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -561 - 744.5 + 1362 = 56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

平衡常数也就可以从下式

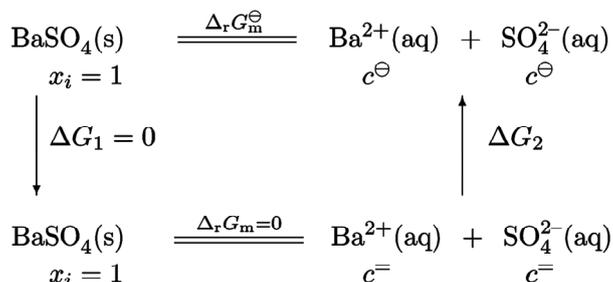
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus$$

计算得出：

$$K_{\text{sp}}^\ominus = 1.2 \times 10^{-10}$$

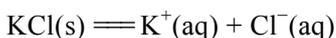
计算结果与常数表所列常数相近。虽然上述溶解-电离反应式从化学表观上并不符合物质不灭定律，反应式右边有水参与，而左边没有水。但是，从热力学来说，这个方程式只是用于表达热力学始终态的状态函数变化，正如同天平测量质量时只测两端物质的质量是否相等或其差别。

讨论一下微溶电解质电离反应的热力学标准态和平衡态之间的吉布斯自由能变化关系，我们构建如下热力学循环<sup>[5]</sup>：



从上述热力学循环可以看出，由于  $\Delta G_1 = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，平衡态  $\Delta_r G_m = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么， $\Delta G_2$  必然等于  $\Delta_r G_m^\ominus$ ，对于微溶的强电解质，其  $\Delta_r G_m^\ominus$  都是比较大的正值，因此计算得出的离子的平衡浓度  $c^\ominus$  都比较小，是微溶的，且由于浓度较稀，活度系数近似为 1，可以用离子的浓度表达饱和溶解度。

然而，对于像  $\text{KCl}$  这样的易溶强电解质，其饱和溶液虽然也存在如下的结晶-溶解平衡：



虽然道理上可以按照标准摩尔吉布斯自由能变化，

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{K}^+(\text{aq})) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{KCl}(\text{aq}))$$

计算得到平衡常数：

$$K^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = 11.7$$

但是，由于易溶电解质的  $\Delta_r G_m^\ominus$  大都为负值，计算得到的平衡常数都比较大，相应的离子浓度比较大，离子活度因素不可忽略。按照  $\text{KCl}$  的饱和溶解度 35 克/100 克水，也就是  $4.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  估算的话，其饱和溶度积为 22，平衡常数与溶度积存在较大误差。

### 3.3 氧化还原反应平衡

无机化学教科书<sup>[4]</sup>在标准态电池反应中很好地应用了热力学，建立了标准吉布斯自由能变化、

反应平衡常数与标准电动势的数学关系。但是，大部分教科书没有讨论热力学在非标准态的电池反应的应用情况以及用于推导能斯特方程式。

化学反应等温式同样适用于处理非标准态电池反应。任何一个电池反应式都可以分解为两个电极反应式，任何电极反应都可以和氢电极构成电池。假定一个电极反应(作为正极)和标准氢电极(作为负极)组成电池：



这里的 $\Delta G(\text{ox/red})$ 表示电极反应(半反应)过程的吉布斯自由能变化，因为电极反应是半反应式，不是完整的反应式，其吉布斯自由能变化的物理意义也就不完整。完整的电池反应是正极反应减去负极反应(配平到电子数相等)，上述完整的电池反应的吉布斯自由能变化与电动势的关系：

$$\Delta_r G_m = -nF\varepsilon = -(nF\varphi(\text{ox/red}) - nF\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2))$$

已知 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$ ，令

$$-(nF\varphi(\text{ox/red}) - nF\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)) = \Delta G(\text{ox/red}) - \Delta G^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

由于 $\Delta G^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  并且  $-nF\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，可以得到：

$$\Delta G(\text{ox/red}) = -nF\varphi(\text{ox/red})$$

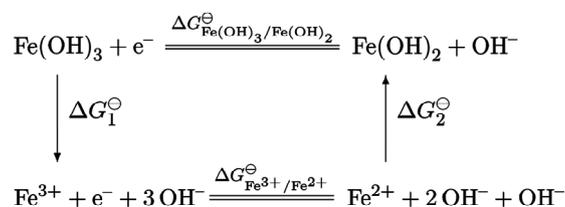
如果是标准态电极反应，则：

$$\Delta G^\ominus(\text{ox/red}) = -nF\varphi^\ominus(\text{ox/red})$$

类似化学反应等温式推导，我们得出：

$$\varphi(\text{ox/red}) = \varphi^\ominus(\text{ox/red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

这就是能斯特方程式。应用上述数学关系式，我们可以推出一些复杂的标准电极电势与其简单的标准电极电势之间的关系式，以 $\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$ 与 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 的关系为例，我们构建下列标准态过程的热力学循环：



根据盖斯定律，得出：

$$\Delta G^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = \Delta G_1^\ominus + \Delta G^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \Delta G_2^\ominus$$

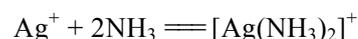
其中， $\Delta G_1^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ ， $\Delta G_2^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ ，再应用 $\Delta G^\ominus(\text{ox/red}) = -nF\varphi^\ominus(\text{ox/red})$ 公式，这里的 $n = 1$ ，代入上式，得出：

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$$

其他例子可以照样推导。

### 3.4 配位反应平衡

热力学在配位反应平衡的应用处理和前面所述一样，但是需要完备的热力学数据。这里仅举例说明，



从兰氏化学手册<sup>[9]</sup>查得相关物种的热力学数据, 计算上述配位反应的标准摩尔吉布斯自由能变化:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3) = -41.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_f^\ominus = e^{\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = 1.65 \times 10^7$$

计算结果与常数表所列常数相近。大部分的无机化学教科书没有进行类似的计算。

#### 4 结语

现行大学无机化学教学引进了热力学理论, 但又还没有引入化学势概念。本文仅利用化学反应标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算无机化学“四大平衡”的平衡常数, 解释诸如沉淀-溶解平衡教学中为什么要求微溶强电解质等问题, 并从化学反应等温式类推了电极反应的等温式, 推导了复杂电极的标准电极电势与其简单电极的标准电极电势之间的关系, 拓展了热力学在现行基础化学教学上的应用范围, 对大学无机化学教学具有价值, 对学生后续的物理化学学习具有一定的帮助作用。

#### 参 考 文 献

- [1] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [2] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [3] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔, 徐家宁. 无机化学(上册). 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [4] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [5] Oxtoby, D. W.; Gillis, H. P.; Nachtrieb, N. H. *Principle of Modern Chemistry*, 5th ed.; Thomson W. H. Freeman and Company: New York, 2010.
- [6] 黄华奇, 黄荣彬. 大学化学, **2016**, *31* (9), 68.
- [7] Huang, H.; Huang, R. *J. Sci. Edu.* **2017**, *18* (1), 37.
- [8] Chemical Equilibrium. [2017-11-12]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_equilibrium](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_equilibrium).
- [9] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册). 北京: 人民教育出版社, 1981.
- [10] 印永嘉, 奚正楷, 张树永, 等编. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [11] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed.; McGraw-Hill: New York, 1999.