



第四章

化学反应原理

无机化学

第四章 化学反应原理

✿ 4.1 化学热力学

✿ 4.2 化学平衡

✿ 4.3 化学动力学

无机化学

BACK

4.1 化学热力学

★ 4.1.1 基本概念

★ 4.1.2 热力学第一定律

★ 4.1.3 焓与反应热、盖斯定律

★ 4.1.4 熵、热力学第二和第三定律

★ 4.1.5 吉布斯自由能与反应方向

4.1.1 基本概念

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 系统和环境

1) 定义

为了研究的需要,被人为地划分出来的部分(即研究的对象)称为**系统**(又叫**体系**或**物系**),系统以外的与系统有密切联系的其它部分称为**环境**.

科学出版社

2) 系统的分类

21世纪高等院校教材

系统与环境之间是存在联系的,按照它们之间的物质与能量的交换关系,将系统分为三类:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. **敞开(开放)系统**: 系统与环境之间即有物质交换也有能量交换的体系。
2. **封闭系统**: 系统与环境无物质交换但有能量交换的体系。

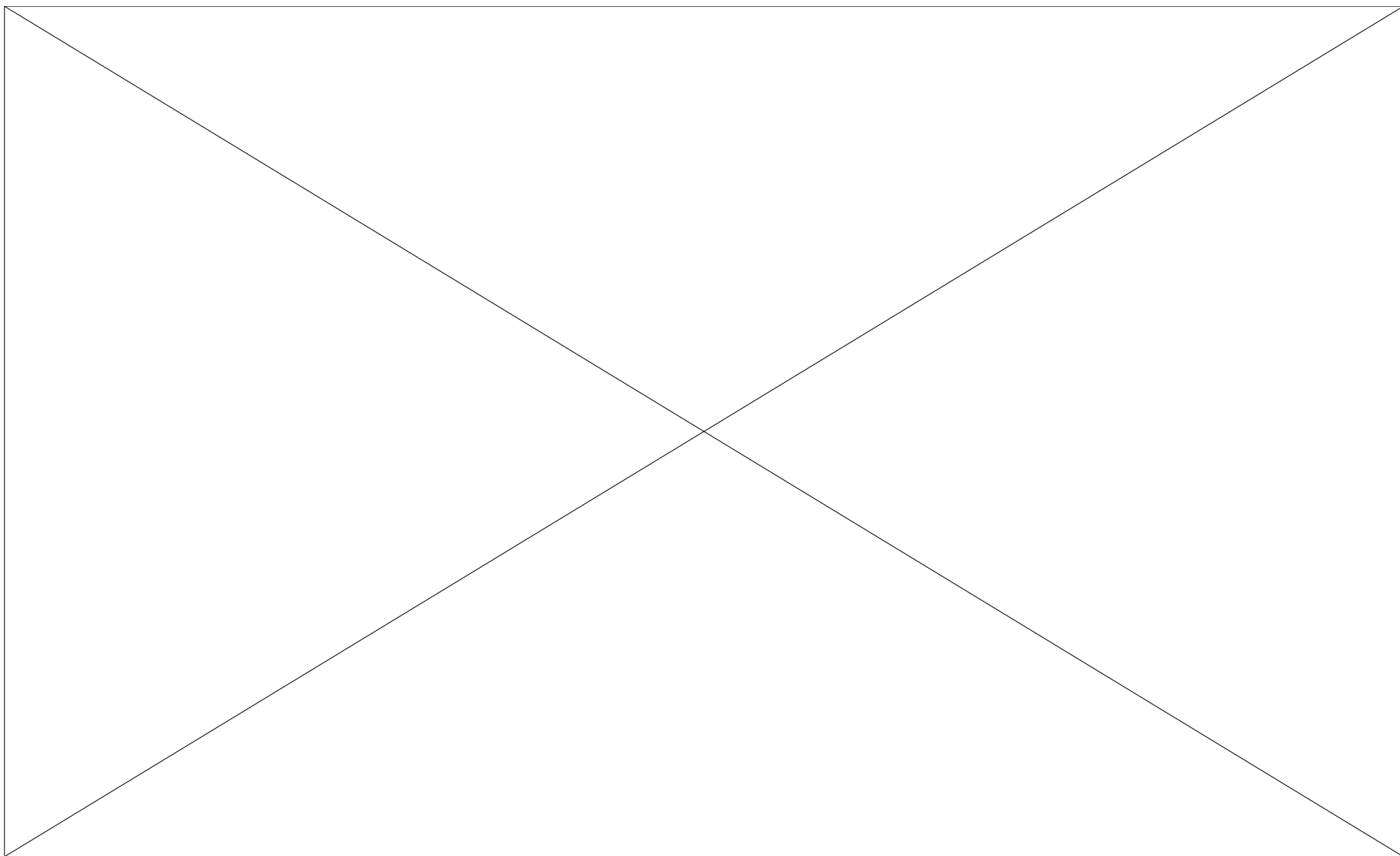
3. **隔离(孤立)系统**：系统与环境即无物质又无能量交换的体系。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

通常的化学反应是在封闭系统中发生，若不特殊声明，本书讨论的系统都是封闭系统。

体系的性质会随着研究对象的划分标准不同而发生改变。



三种体系的物质和能量交换情况示意图

2. 状态和状态函数

21世纪高等院校教材

1) 状态和状态函数定义

由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系的存在形式称为**体系的状态**；而这些决定体系状态的物理量（如体积，质量，压力，温度等）称为体系的**状态函数**。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的，**状态一定**，则体系的**各状态函数就有一个确定的值**。体系的一个状态函数或者几个状态函数发生改变，则体系的状态也就发生变化。

2) 状态函数的性质

体系发生变化前的状态称为**始态**, 变化后的状态称为**终态**. 显然, **体系的始态和终态一经确定, 各状态函数的改变量也就确定了**, 该改变量与具体的途径无关.

3) 体系性质的分类

(1) 广度性质

体系的性质(如体积, 质量等)在一定条件下具有加和性, 即其数值与体系中物质的量成正比, 是体系中各部分该性质的总和, 这种性质称为广度性质.

(2) 强度性质

体系性质的数值不随体系物质的量的变化而变, 它仅由体系本身的特征所决定, 也就是没有加和性, 这种性质称为强度性质.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.1 指出下列物理量哪些是强度性质, 哪些是广度性质?

- (1) 体积; (2) 压力; (3) 温度;
- (4) 物质的量; (5) 浓度; (6) 密度;
- (7) 粘度

3. 过程和途径

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 过程

体系的状态发生变化时, 状态变化的途径称为**过程**. 如果这一变化过程的温度恒定, 则称为**等(恒)温过程**; 体积不变, 称为**等(恒)容过程**; 压力不变, 称为**等(恒)压过程**; 体系与环境之间没有热量交换, 称为**绝热过程**.

2) 途径

体系由同一始态变到同一终态, 可以经由几种不同的方式, 我们把每一种具体的方式称为一种途径.

状态函数的改变量决定于过程的始态和终态, 与采取哪种途径来完成这个过程无关.

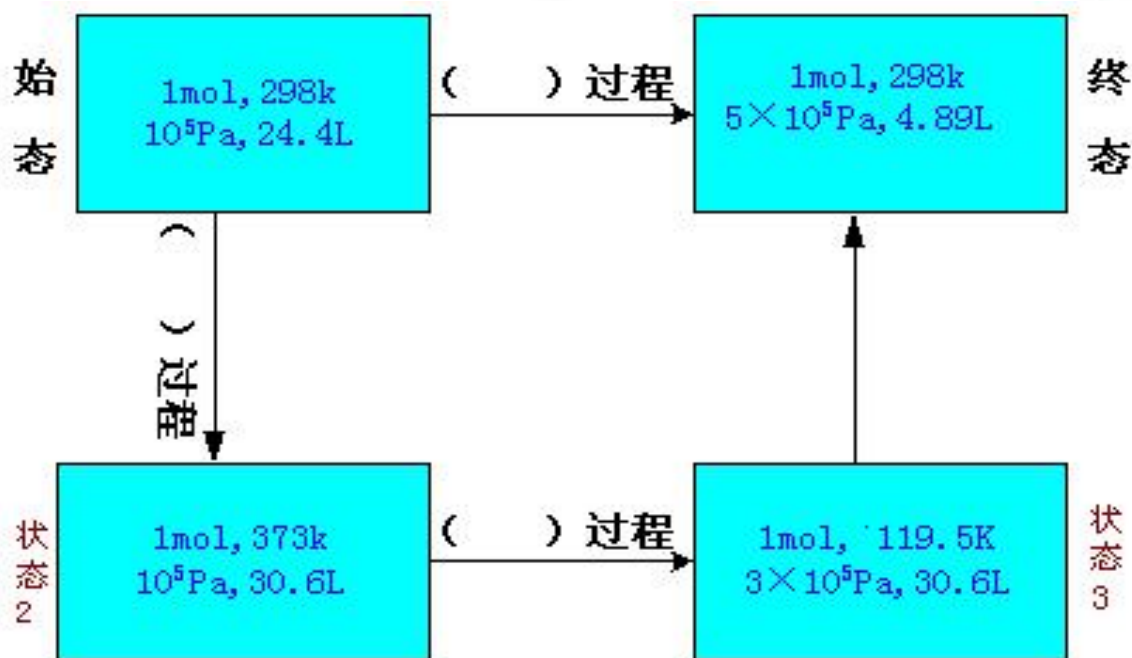
例题

21世纪高等院校教材

4.2 下图为某气体的变化流程图, 据图回答问题:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影



科学出版社



(1) 从始态到终态经历了几个途径？计算每个途径中的变化值 Δp 和 ΔV ，并由结果得出结论。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 在括号中填入正确过程名称。

(3) 描述气体的性质参数包括物质的量(mol)，温度($^{\circ}\text{C}$)，压力(Pa)和体积(L)中，哪些是状态函数？哪些是广度性质的函数，哪些是强度性质的函数？



解：(1) 共两个途径；

途径1：为等温过程。

$$\Delta p = 5 \times 10^5 - 10^5 = 4 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\Delta V = 4.89 - 24.4 = -19.51 \text{ (L)}$$

途径2：始态-状态2-状态3-终态

$$\begin{aligned} \Delta p &= (10^5 - 10^5) + (3 \times 10^5 - 10^5) + (5 \times 10^5 - 3 \times 10^5) \\ &= 4 \times 10^5 \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= (30.6 - 24.4) + (30.6 - 30.6) + (4.89 - 30.6) \\ &= -19.51 \text{ (L)} \end{aligned}$$

由上述计算结果可知：两个不同的途径所得的 Δp 和 ΔV 值相等，说明只要始态和终态确定，其状态函数的变化值就确定。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 由始态直接到终态为等温过程，始态到状态2为等压过程，状态2到状态3为等容过程。

(3) 描述气体性质的四个参数均为状态函数，其中物质的量和体积为广度性质，压力和温度为强度性质。



4. 相

21世纪高等院校教材

相是指系统中具有相同的物理和化学性质，且与其它部分有明确界面分开的任何均匀部分。按照系统中相的多少，系统可分为单相系统和多相系统。



单相

多相



单相

出版社

5. 热力学标准态

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)规定, 在 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的压力(标准压力 $p^\ominus$)和某一指定温度下纯物质的物理状态为**热力学标准态**, 简称标准态。

注意: 热力学标准态只指定压力, 不限定温度。即每一个温度都对应有一个热力学标准态。

6. 化学反应计量式和反应进度

化学反应计量式是指根据质量守恒定律，用规定的化学符号和化学式来表示化学反应的方程式。

化学式前的“系数”称为化学计量数，以 ν 表示，它是纯数，是无量纲的物理量。同时规定，对于反应物，化学计量数 ν 为负；对于产物，化学计量数 ν 为正。

对任一反应： $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$

反应进度(ξ)

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B}$$

式中， $n_B(0)$ 和 $n_B(\xi)$ 分别代表反应进度为0（反应未开始）和某一时刻反应物B的物质的量，反应进度的单位为mol。

4.1.2 热力学第一定律

纪高等院校教材

1. 热力学能

无机化学

主 编 章伟光

热力学能是系统内所有微观粒子的一切能量的总和，以符号“ U ”表示。

热力学能包括系统内物质所有分子或原子的动能、分子间的相互作用势能、电子的动能和核内部粒子间的相互作用能等多种形式。因此，热力学能的绝对值是无法测得的。

科学出版社

热力学能U是状态函数,其变化
值与途径无关。

$$\Delta U = U_{\text{终态}} - U_{\text{始态}}$$

U是一种广度性质的函数,与体
系物质的量成正比。

2. 热和功

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 热和功的定义

(1) 热：我们把由于温度不同而在体系和环境之间传递的能量叫做热，用符号“ Q ”表示，单位为焦(J)或千焦(kJ)

(2) 功：将除了热的形式以外，其它各种被传递的能量均称为功，用符号“ W ”表示，单位为焦(J)或千焦(kJ)。

2) 热和功符号的规定

(1) 当热由环境流入体系, Q 为正值 ($Q > 0$); 而热由体系流入环境, Q 为负值 ($Q < 0$).

(2) 当环境对体系作功, W 为正值; 反之体系对环境作功, W 为负值.

3) 功的类型

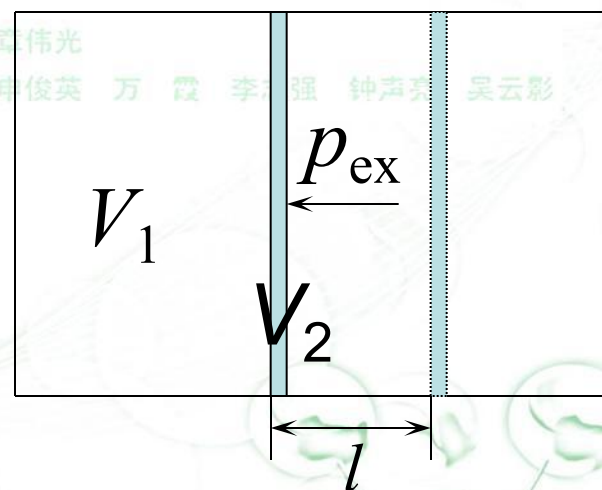
在热力学中, 功被分为两种. 一种是伴随体系的体积变化所作的功称为**体积功** (或膨胀功). 除体积功以外所有其它形式的功统称为**其它功** (或称**有用功**).

在热力学中一般假设体系只做体积功。

① 体积功：由系统体积改变而产生的功叫体积功，它主要针对气体而言。

在等温等压下，体系所做的
体积功

$$\begin{aligned} W &= -F_{\text{ex}} \times l = -p_{\text{ex}} \cdot A \cdot l \\ &= -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \end{aligned}$$



② 非体积功：除了体积功之外的其他所有形式的功称为非体积功，如电功和表面功等。

4) 热和功的性质

热和功总是与状态的变化紧密联系的，若无过程发生，即体系处于定态，则不存在体系与环境之间的能量交换，也就没有功和热产生。因此，**热和功不是状态函数。当始态和终态一定时，其变化值并不恒定，还与变化的过程有关。**

例题

21世纪高等院校教材

4.3 热力学中的“热”与我们平时所说的物体冷热中的“热”是否含义相同？能否说“温度高的物体比温度低的物体有更多的热”？为什么？

4.4 “凡是体系的温度升高就一定吸热，而温度不变时体系即不吸热也不放热”这种说法对吗？

科学出版社



解:不同. 在热力学中, 把由于温度不同而在体系和环境之间传递的能量叫做热. 而平时所说的物体的“冷或热”是指物体温度的高低, 而物体的温度反映的是物体内部质点无序运动的强弱, 即温度高的物体其内部质点无序运动程度也越高. 它可以把这种无序运动产生的能量以热的形式传递给环境(如果与环境存在温度差), 也可以做功的形式把能量传递给环境, 而热和功的比例分配与具体条件有关. 因此温度高的物体不一定比温度低的物体有更多的热, 即上述说法不对.



解：不对。体系温度升高除可通过体系吸热来实现，也可通过环境对体系做功来达到。温度不变时，体系根据具体情况既可吸热也可放热，例如水在 100°C 时由液态变为气态的过程中，体系温度是不变的，但体系必须吸热才能完成此过程。



3. 热力学第一定律

21世纪高等院校教材

自然界一切物质都具有能量, 能量有不同的形式, 能够从一种形式转换成另一种形式, 从一个物质传递给另一个物质, 而在转化和传递过程中能量的总数量是不变的.

对于**封闭系统**, 热力学第一定律的数学式为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

内能的
变化值

热

功

科学出版社

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申 宇

4.5 在100kPa和298K时，水的气化热为43.98 kJ·mol⁻¹，计算1mol水完全汽化时系统热力学能的变化量 ΔU 。

科学出版社

BACK

解：1mol 液态水蒸发变成水蒸气，系统吸热 $Q = 43.98 \text{ kJ}$ 。水蒸发后，体积膨胀，相当于系统对环境做功。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\begin{aligned} W &= -p \times \Delta V \approx -\Delta nRT \\ &= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \\ &= -2.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

由热力学第一定律可知，

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W = 43.98 \text{ kJ} + (-2.48) \text{ kJ} \\ &= 41.50 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4.1.3 焓与反应热、盖斯定律

反应热的定义

在恒压或恒容而且不做其它功的条件下, 当一个化学反应发生后, 若使产物的温度回到反应物的起始温度, 这时体系放出或吸收的热量称为反应热. 化学反应热是重要的热力学数据, 可通过实验测定.

常见的反应热有恒(等)压 Q_p 和恒(等)容 Q_v 反应热.

1. 等容反应热与热力学能

21世纪高等院校教材

等容反应是指在等容条件下完成的化学反应，其热效应称为等容反应热，以 Q_v 表示。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 涂志强 钟吉亮 周元影

由热力学第一定律可知： $\Delta U = Q_v + W$

在等容条件下进行反应， $\Delta V=0$ ，不做体积功，同时也不做非体积功， $W = 0$ ，所以：

$$\Delta U = Q_v$$

即等容反应的反应热等于体系内能的变化值。

科学出版社

2. 等压反应热与焓

21世纪高等院校教材

1) 焓的定义

如果反应在封闭体系中, 等温等压, 且不作其它功的条件下进行, 则:

$$W = -p\Delta V$$

由热力学第一定律可知:

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

移项并整理得:

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

无机化学

章伟光

申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

U , p , V 都是体系的状态函数, 它们的组合 $(U+pV)$ 一定也具有状态函数的性质. 在热力学中将 $(U+pV)$ 人为地定义为新的状态函数, 叫做焓, 用 H 来表示. 其单位为 J 或 kJ.

$$H \equiv U + pV$$

2) 焓的性质

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

焓无明确的物理意义，其绝对值也无法获得。焓是状态函数，也是广度性质的函数。

焓的数值与温度和压力有关，但在温度(和压力)变化范围不大的情况下，其变化值 ΔH 可近似认为与温度(和压力)无关。

如果反应在等温等压条件下进行,且
不作其它功, 则等压热效应 Q_p 有下列关
系式:

$$\Delta H = Q_p$$

焓变

等压
热效应

3. ΔH 与 ΔU 的关系

21世纪高等院校教材

$$\Delta H^\theta = Q_p$$

$$\Delta U^\theta = Q_v$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

用 Δn 表示反应前后气体的物质的量之差

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

在热力学标准状态下，同一反应，其

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r U^\theta + \Delta nRT$$

例题

4. 6 如果体系经过一系列变化，最后又变回到初始状态，则体系的()

- (A) $Q=0$ $W=0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=0$
- (B) $Q \neq 0$ $W \neq 0$ $\Delta U=0$ $\Delta H=Q$
- (C) $Q=-W$ $\Delta U=Q+W$ $\Delta H=0$
- (D) $Q \neq W$ $\Delta H=Q$ $\Delta H=0$

4. 热化学反应方程式

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

1) 摩尔反应热

按照所给反应计量方程式中物质前面的系数进行反应后吸收或放出的热量叫做**摩尔反应热**. 单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 也是反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时的焓变. **离开了具体的反应方程式谈摩尔反应热是没有意义的.**

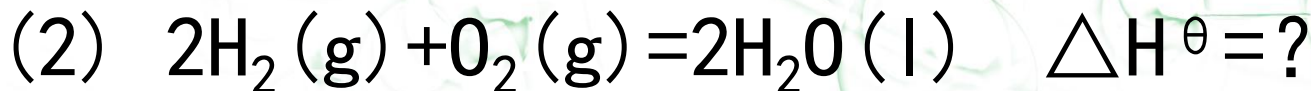
例题

21世纪高等院校教材

4.7 指出下列反应中，“反应进行了1摩尔”的含义，反应(1)和(2)的摩尔反应热是否相等？如果有2mol的 O_2 反应掉了，应放出多少热量？



$$\Delta H^\theta = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



解：对于反应(1)，“反应进行了1摩尔”是指由1mol的 H_2 气与0.5mol的 O_2 气反应生成1mol的液态 H_2O 的反应. 而对于反应(2)，“反应进行了1摩尔”是指由2mol的 H_2 气与1mol的 O_2 气反应生成2mol的液态 H_2O 的反应. 反应(2)的摩尔反应热为反应(1)的2倍. 当2mol的 O_2 反应掉, 放出的热量

$$Q = -(2 \div 0.5) \times 285.8 = -1143.2 (\text{kJ})$$



2) 热化学方程式的书写规则

21世纪高等院校教材

表示化学反应与热效应关系的方程式叫做**热化学方程式**.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

因化学反应的热效应不仅与反应进行时的条件(温度, 压力等)有关, 也与反应物和生成物的物态及物质的量有关, 所以书写热化学方程式须注意以下几点:

(1) 用 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 分别表示恒压和恒容反应的摩尔热效应. 正负号采用热力学习惯.

(2) 需标明反应的温度及压力. 采用 10^5Pa 为标准压力, 用右上标“ θ ”表示标准态. 不注明温度时, 可看作是 298.15K 的热效应.

(3) 化学式前的系数是化学计量数, 它是无量纲的, 可以是整数或简单分数.

(4) 必须在化学式的右侧注明物质的物态或浓度. 分别用小写的s, l, g表示固, 液, 气. 如果物质有几种晶型, 也应注明是哪一种.

例题

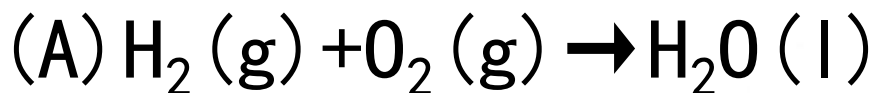
21世纪高等院校教材

无机化学

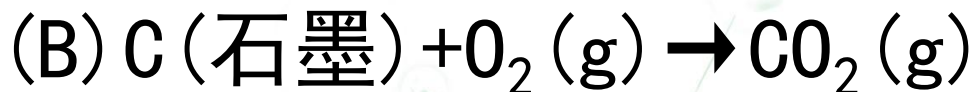
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.8 判断下列热化学方程式的正误, 并改正.



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



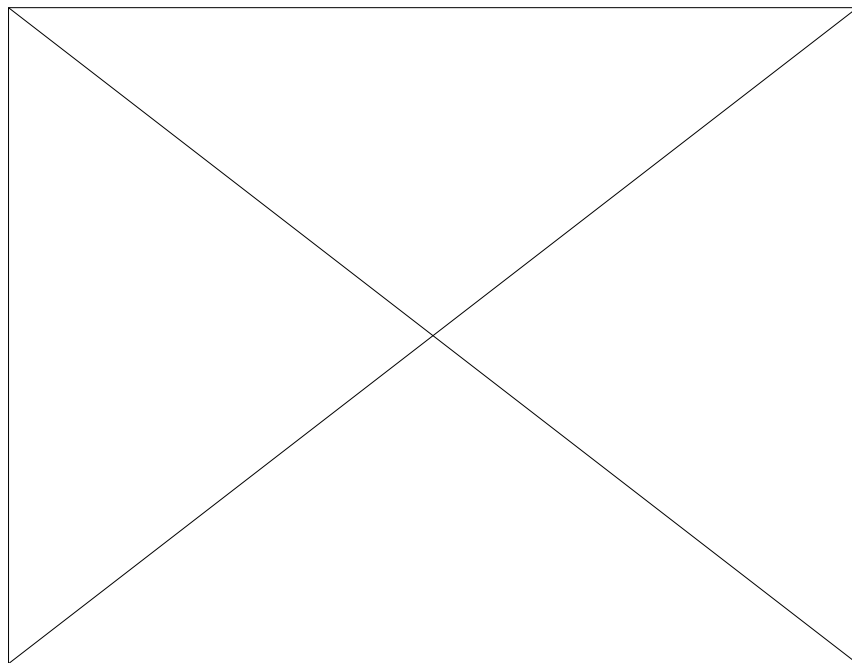
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -238.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

科学出版社

5. 盖斯定律及其应用



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},2}^{\ominus}$$

或
$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = \sum \Delta_{\text{r}} H_{\text{m},i}^{\ominus}$$

化学反应不管是一步完成还是分几步完成，其反应热总是相同的。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 申俊英 万 露 李志强 钟南亮 吴云影

4.9 在热力学标准态下:



$$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

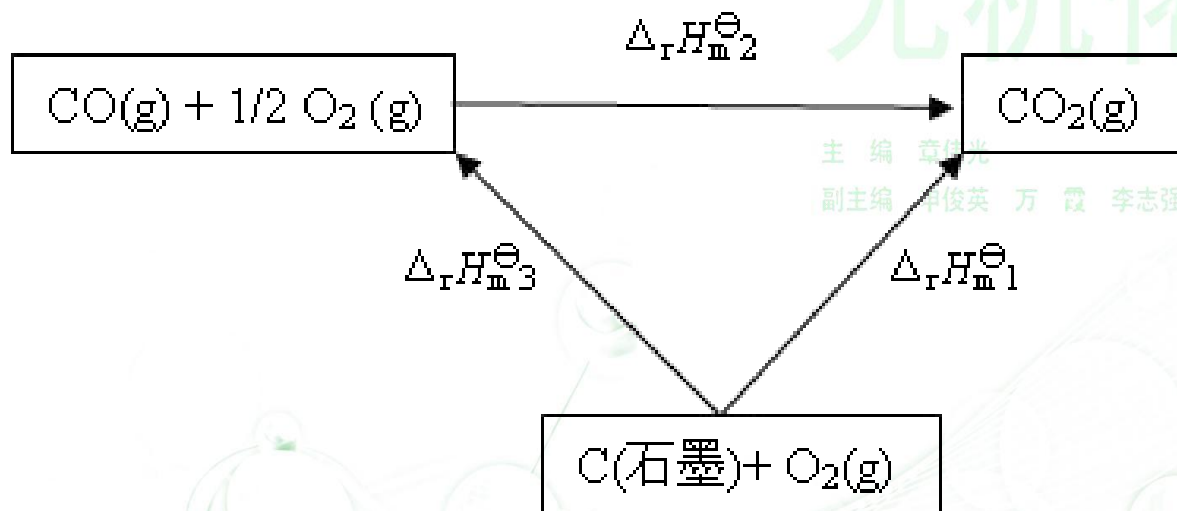


$$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = -282.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算反应: $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) == \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 。



解：首先设计如下的一个热力学循环步骤，
通过两条途径来实现从始态到终态的转变。



由盖斯定律知：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(1) &= \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3) \\ \Delta_r H_m^\ominus(3) &= \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2) \\ &= (-393.509) - (-282.98) \\ &= -110.53 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$



6. 标准摩尔生成焓

21世纪高等院校教材

1) 标准摩尔生成热(焓)的定义

一种物质的**标准摩尔生成热(焓)**是指:在热力学标准态和指定温度下,由**参考(稳定)单质**生成1mol该物质时反应的**等压热效应**. 用符号 $\Delta_f H_m^\theta$ (物质, 状态) 表示, 简称生成热(焓). 如 $\Delta_f H_m^\theta (\text{CO}_2, \text{g})$ 为 $-393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

按照上述定义, **参考单质的标准摩尔生成焓都等于零**.

离子生成热是指从标准状态的参考(稳定)单质生成1摩尔溶于足够大量水(即无限稀溶液)中的离子时所产生的热效应。

因实验无法测得离子生成热的绝对值,则规定以 $\text{H}^+ \cdot \infty \text{aq}$ 为基础而指定其生成热为零。由此可利用热化学的结果求得其他离子的生成热。

例题

21世纪高等院校教材

4.10 什么是热力学上的“参考态单质”？
“单质的标准摩尔生成焓都等于零”这种说法对吗？为什么？

练习题

4.11 指出下列哪些物质的 $\Delta_f H_m^\theta$ 为零？

$O_3(g)$; $I_2(g)$; P(红磷) ; P(白磷) ; 石墨 ; 金刚石 ; $O_2(aq)$; $I_2(aq)$



解：热力学上的“参考态”是指在常温常压下由同一元素形成的自然单质状态，而并非是其最稳定的单质形态。

例如，磷的单质有白磷，红磷和黑磷，它们的稳定性依次增强，但热力学上磷的“参考态单质”是白磷而非黑磷，因白磷是常温常压下磷单质的自然形态，而黑磷是将白磷在1200MPa高压或常压下用Hg做催化剂并以少量黑磷做晶种，在493~643K温度加热8天得到。



无机化学

主 编 章伟光

副 编 钟声亮 吴云影

单质的标准摩尔生成焓都等于零的说法是不对的, 因为根据规定, 只有参考态单质才成立. 例如, 只有固态的 I_2 单质其 $\Delta_f H^\theta(I_2, s) = 0$, 而气态的 $\Delta_f H^\theta(I_2, g) \neq 0$.



2) 反应热 ($\Delta_r H_m^\ominus$) 的求算

21世纪高等院校教材

对于任意反应: $aA + bB = dD + eE$

主 编 章伟光

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_j \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物, 物态}) \\ - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物, 物态})$$

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数 (正值)

恒压
反应热

B物质的标准
摩尔生成焓

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B, \text{物态})$$



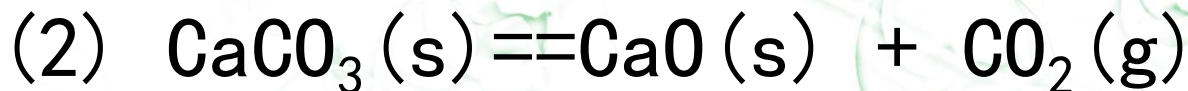
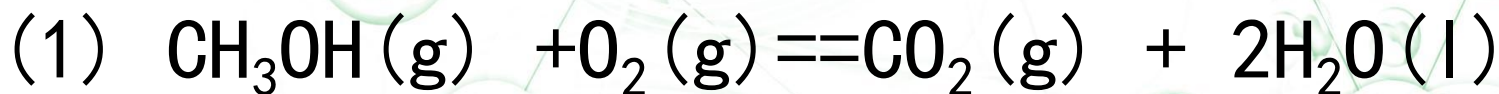
代表物质B在方程式中的化学计量数，
对于产物是正值，对于反应物是负值。

练习题

21世纪高等院校教材

4.12 碳酸钙的标准摩尔生成焓等于反应：
 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s})$ 的反应焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ ，
此说法对吗？为什么？

4.13 查教材附表中的 $\Delta_f H_m^\theta$ 数据，计算下列反应式的（等压）反应热 $\Delta_r H_m^\theta$



7. 标准摩尔燃烧焓

21世纪高等院校教材

在温度T下，1mol物质B完全氧化成指定产物时的标准摩尔焓变，称为物质B的**标准摩尔燃烧焓**。其符号和单位是：

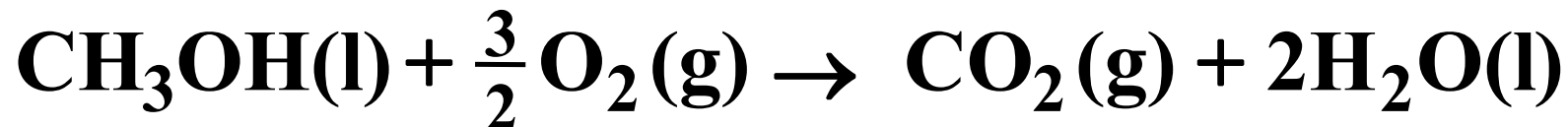
$$\Delta_c H_m^\ominus (\text{B, 物态, T}), \text{单位是} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

完全氧化的标准：

C和H元素完全氧化的指定产物是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；其他元素一般数据表上会注明。



例如：



$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -440.68 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}, \text{T}) = 0$$

$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, \text{T}) = 0$$



对于任意反应： $aA + bB = dD + eE$

21世纪高等院校教材

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus (\text{反应物, 物态}) \\ - \sum \nu_j \Delta_c H_m^\ominus (\text{生成物, 物态})$$

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数(正值)。或者用

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (B, \text{物态})$$

该方法比较适合于有机化合物，因它们的标准摩尔生成焓难以准确测量。

高等教育出版社

8. 从键能估算反应焓变

21世纪高等院校教材

反应热近似等于各反应物键能总和减去各生成物键能总和. 其数学表达式

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \varepsilon(\text{反应物}) - \sum \nu_j \varepsilon(\text{生成物})$$

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数

化学键的键焓 (ε): 是在标准状态和指定温度下, 气态物质断开1.0 mol键并使之成为气态原子时的焓变。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 编 李 方 斌

4.14 已知键能: C-H 为 $414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cl-Cl 为 $244 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C-Cl 为 $326 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H-Cl 为 $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算反应:

$\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CCl}_4(\text{l}) + 4\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热.

科学出版社

无机化学

主 编 章伟光

副 编 申俊良 万 志 钟声亮 吴云影

解: 反应: $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CCl}_4(\text{l}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta H = (4C-H+4Cl-Cl) - (4C-Cl+4H-Cl)$$

$$= (4 \times 414 + 4 \times 244) - (4 \times 326 + 4 \times 431)$$

$$= -396 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

4.1.4 熵、热力学第二和第三定律

1. 自发变化(过程)

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

自然界发生的过程都具有一定的方向性. 这种在一定条件下不需任何外力作用就能自动进行的变化, 我们称它为**自发变化**. 而它们的逆过程, 即需在外力作用下才能自动进行的变化叫**非自发变化**.

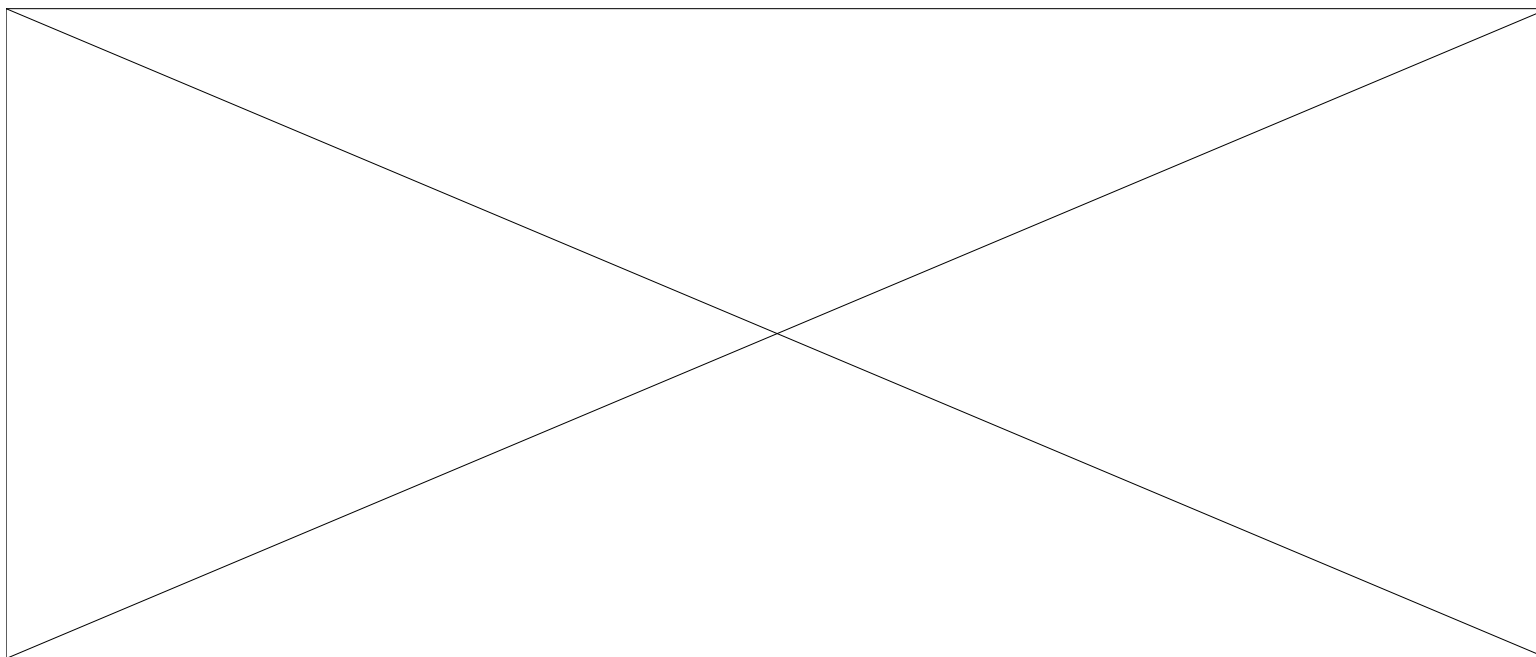
自发过程的特点

1. 自发变化有一定的方向, 可被利用来完成有用功.
2. 自发变化不一定是迅速的.



自发过程





将Zn片放入CuSO₄溶液

练习题

21世纪高等院校教材

4.15 在室温下,把氢气和氧气点燃即可自发生成水,因此将水分解为氢气和氧气的反应是不可能自发进行的.这种说法对吗?为什么?

4.16 反应: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 经计算在室温下是一个自发向右进行的反应,但当把氢气和氧气混合在反应器中后,长时间内也未观察到水的生成,是否判断有错,说明原因.

2. 熵与混乱度

21世纪高等院校教材

系统的有序程度的高低用混乱度来描述。

系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度增大有利于反应自发地进行。

熵是系统微观状态的混乱度的度量。熵越大，系统越混乱。熵与内能，焓等一样，也是系统的一个重要热力学性质，为广度性质的状态函数，用符号" S "表示。

3. 热力学第三定律和标准熵

1) 热力学第三定律

在0K时, 任何物质的完美晶体, 其熵值为零. 因在0K下, 任何完美晶体只有唯一的一种微观状态, 所以其熵值为0. 也就是说, 在298K下, 所有物质的熵值一定为正值.

2) 标准熵

(1) 定义

根据热力学第三定律的规定, 在标准压力下一摩尔纯物质的熵值叫标准熵, 用符号 S^θ 表示, 其单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

水溶液中单个离子的标准熵是相对于指定水合氢离子的标准熵为零而求得的.

(2) 熵的特点

21世纪高等院校教材

把熵与焓进行比较, 发现它们既有相同点又有不同点.

主 编 章伟光

(1) 相同点: 都是状态函数, 并皆为广度性质.

(2) 不同点:

- a. 纯单质的标准熵不等于零, 而参考单质的标准摩尔生成焓为零.
- b. 熵有明确的物理意义, 而焓却没有.

科学出版社

c. 熵不是个能量项, 而焓却具有能量的量纲(即单位). 因此熵的单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 必须乘上绝对温度才是能量量纲.

d. 熵在数值上比其体系的焓值或内能值要小得多.

(3) 熵的性质

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- ① 对同一物质, 其 $S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$
- ② 对不同的物质, 其分子量越大, 分子组成越复杂, 分子构象越丰富, 熵值就越大.
- ③ 体系的 n 值越大, 其熵值越大.
- ④ 熵随着体系温度的升高而增大.
- ⑤ 随着体系压力的加大, 熵值减小.

4. 化学反应的熵变和热力学第二定律

21世纪高等院校教材

1) 热力学第二定律

对于孤立体系, 自发过程的方向一定是熵增的方向, 即 $\Delta S_{\text{孤}} > 0$, 这就是热力学第二定律.

对于孤立系统, 当系统由状态I变化到状态II时:

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}$$

$$\Delta S_{\text{总}} > 0$$

自发变化

$$\Delta S_{\text{总}} < 0$$

非自发变化

$$\Delta S_{\text{总}} = 0$$

平衡状态

对于可逆过程, 有:

$$\Delta S_{\text{孤}} = \frac{Q_R}{T}$$

恒温可逆过程的热效应

绝对温度

某一过程进行之后, 若体系恢复原状的同时, 环境也恢复到原状而未留下永久性的变化, 则该过程称为**热力学可逆过程**。它是一种理想过程, 实际过程只能无限地趋近于它。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4. 17 -10°C 的过冷水自发结成 -10°C 的冰，其 $\Delta S < 0$ ，与熵增加原理相矛盾吗？是否自发过程一定是熵增过程？为什么？



解： -10°C 的过冷的水结成 -10°C 的冰，其 $\Delta S < 0$ ，这与熵增加原理并不矛盾。因该体系并非孤立体系，所以熵减的过程也可自发进行，因为这时环境的熵增更大，使得 $\Delta S_{\text{总}} > 0$ ，所以 -10°C 的过冷水可自发结成 -10°C 的冰。对于封闭体系，自发过程不一定是熵增的过程，但对于孤立体系，自发过程一定是熵增过程。



2) 标准摩尔反应熵变 ($\Delta_r S_m^\ominus$) 的计算

21世纪高等院校教材

对于任何一个反应: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

其熵变 ($\Delta_r S_m^\ominus$)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_j S_m^\ominus (\text{生成物, 物态}) \\ - \sum \nu_i S_m^\ominus (\text{反应物, 物态})$$

ν_i 和 ν_j 分别表示反应物和生成物前的系数 (正值)

反应的
熵变

物质B的标
准摩尔熵

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus (B, \text{物态})$$

方程中各物质的化学计量系数，
对生成物为正，反应物为负

化学反应熵变大小的定性判断

2019年高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 与体系中反应前后物质的量的变化值 Δn 有关:

a. 对有气体参加的反应:

主要看反应前后气体“物质的量”的变化值即 $\Delta n(g)$, $\Delta n(g)$ 正值越大, 反应后熵增加越大; $\Delta n(g)$ 负值越大, 反应后熵减越多.

b. 对没有气体参加的反应：

主要看各物质总的“物质的量”的变化值即 $\Delta n(\text{总})$ ， $\Delta n(\text{总})$ 正值越大，熵增越大；但总的来说熵变在数值上都不是特别大。

(2) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 值随温度的改变变化不大，一般可不考虑温度对反应熵变的影响。

(3) 熵变 ($\Delta_r S^\theta$) 值随压力的改变变化也不大，所以可不考虑压力对反应熵变的影响。

练习题

21世纪高等院校教材

4.18 下列物质 S_m^θ 最大的是()

(A) $\text{Br}_2(\text{l})$ (B) $\text{NaCl}(\text{s})$ (C) $\text{H}_2(\text{g})$ (D) $\text{Cl}_2(\text{g})$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

4.19 下列过程的熵变的正负号分别是：

(1) 溶解少量食盐于水中， $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号；

(2) 纯碳和氧气反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ ， $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号

(3) 液态水蒸发变成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ， $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号；

(4) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 加热分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的
 $\Delta_r S_m^\theta$ 是__号。

科学出版社

4.1.5 吉布斯自由能与反应方向

1. 吉布斯自由能

人们最早认为放热反应都能自发进行，后来发现某些吸热反应也是自发反应，什么反应能自发进行？即判断自发反应的标准是什么？

吉布斯提出了一个函数，称为吉布斯自由能，用符号 G 表示，它与焓和熵有以下关系：

熵

$$G \equiv H - TS$$

吉布斯
自由能

焓

绝对温度

因H, S和T均是状态函数, 则G也是状态函数, 且是广度性质的状态函数. ΔG 值只取决于始态和终态, 另外不同温度下的 ΔG 值是不同的, 绝对不能忽略温度对 ΔG 的影响。

自由能变可理解为体系做最大有用功的本领大小, 即有: $-W_{\max} = \Delta G$, 由此推出

反应自发进行的判据:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

在等温等压不做非体积功条件下:

1. 如果 $\Delta G < 0$, 过程为自发的;
2. 如果 $\Delta G > 0$, 过程为非自发的;
3. 如果 $\Delta G = 0$, 体系处于平衡态.

2. 标准摩尔生成自由能及应用

1) 标准摩尔生成自由能

在热力学标准态下, 由参考态单质生成 1.0mol 某纯物质时反应的吉布斯自由能变化, 即为该物质的**标准摩尔生成(吉布斯)自由能**, 用化学符号 $\Delta_f G_m^\theta$ 表示, 其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据定义可知:**参考态单质的标准摩尔生成自由能等于零**. 如:

$$\Delta_f G_m^\theta(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

水合离子的标准摩尔生成自由能是指从标准状态下的参考态单质生成1.0mol溶于足够大量水中的离子时的吉布斯自由能变化值。

与离子生成焓一样,规定 $\text{H}^+(\infty\text{aq})$ 的标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 为零。依据此值,再求出其他离子的标准摩尔生成自由能。

2) 反应自由能变 ($\Delta_r G_m^\ominus$) 的求算

21世纪高等院校教材

对于化学反应: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B, \text{物态})$$

方程中各物质的化学计量系数,
生成物为正, 反应物为负

物质B的标准摩尔生成自由能

3. 吉布斯-亥姆霍兹公式及应用

21世纪高等院校教材

无机化学

当体系处在恒温恒压状态时, 体系的自由能变化 ΔG 满足下式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

强 钟声亮 吴云影

熵变

自由能变

焓变

绝对温度

该公式称为吉布斯-亥姆霍兹公式.

当温度改变不是很大时, ΔH 和 ΔS 随温度的变化其差值改变不是很大, 可忽略不计. 但 ΔG 则不同, T 改变, ΔG 值变化很大, 不能忽略.

既然近似认为温度变化, 反应的焓变和熵变基本不变, 则可用298K时的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 来代替, 则上式变为:

主 编 章伟光

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(298K) - T\Delta_r S(298K)$$

如果在标准状态下反应, 则:

$$\Delta_r G^\theta(T) = \Delta_r H^\theta(298K) - T\Delta_r S^\theta(298K)$$

$\Delta_r G^\theta(T)$ 表示标准状态, 任意温度 (T) 下的自由能变化值.

$\Delta_r H^\theta$ 、 $\Delta_r S^\theta$ 和 T 对反应自发性的影响

反应的 $\Delta_r H^\theta$ 和 $\Delta_r S^\theta$ 的正负号不同, 对反应的自发方向是有影响的, 它可将反应分成四类:

类型	$\Delta_r H^\theta$	$\Delta_r S^\theta$	$\Delta_r G^\theta$	反应的自发性
1	-	+	永远是-	任何温度下都是自发
2	+	-	永远是+	任何温度下都是非自发
3	-	-	温度改变可能导致符号改变	反应自发性会因温度变化而改变
4	+	+		

注意: 以上关系仅适用于热力学标准态。而对于非标准态, 只能使用范特霍夫等温方程通过计算来判断自发的方向。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4. 20 已知, 某反应的 $\Delta_r H^\theta (298\text{K}) = -122\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\theta (298\text{K}) = -231\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 问:

(1) 反应在298K下的 $\Delta_r G^\theta$ 为多少? 此条件下是否自发?

(2) 反应在598K下的 $\Delta_r G^\theta$ 为多少? 自发方向如何?



解：(1) $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$
 $= -122 - 298 \times (-231) \times 10^{-3}$
 $= -53.16 \text{ (kJ/mol)} < 0$

主编 章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

∴ 反应在298K下是自发的。

(2) $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$
 $= -122 - 598 \times (-231) \times 10^{-3}$
 $= 16.14 \text{ (kJ/mol)} > 0$

∴ 反应在598K下是非自发的。



练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 曹志国 钟声亮 吴云影

4. 21 判断下列叙述是否正确, 并简述原因

(A) 恒温条件下 $\Delta_r G = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$

(B) 在T温度下可逆反应达平衡时,

$$\Delta_r G^\theta = 0, \quad \Delta_r H^\theta = 0, \quad \Delta_r S^\theta = 0$$

(C) 当温度为0K时, 所有放热反应都将是自发反应.

科学出版社



无机化学

主 编 袁伟光
主 编 申俊英 副主编 姜志强 吴云影

解: (A) 错误. 公式应为 $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$

(B) 错误. 可逆反应达平衡时, $\Delta_r G^\theta = 0$, 但 $\Delta_r H^\theta$ 和 $\Delta_r S^\theta$ 不为0, 而是满足:

$$\Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta = 0.$$

(C) 对. 因0K时, $T \Delta_r S = 0$, 则 $\Delta_r G = \Delta_r H$, 如果 $\Delta_r H < 0$, 即 $\Delta_r G < 0$, 反应为自发反应.



热力学分解温度的求算

21世纪高等院校教材

利用吉布斯-亥姆霍兹公式可估算反应自发进行的温度。

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

要使反应自发向右进行, 则 $\Delta_r G_m^\theta < 0$,
以平衡态来计算, 则

$$\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 0$$

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta}$$

科学出版社



例题

21世纪高等院校教材

无机化学

4.22 根据热力学近似计算，判断氯化铵的升华分解反应在什么温度下能自发进行？



在25°C, 100kPa下	$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	$\text{NH}_3\text{(g)}$	HCl(g)
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-314.4	-46.1	-92.3
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	94.56	192.34	186.82



解: 反应: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

21世纪高等院校教材

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_3, \text{g}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) -$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -46.1 - 92.3 + 314.4 \\ = 176 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\Delta_r S_m^\theta = S_m^\theta(\text{NH}_3, \text{g}) + S_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) -$$

$$S_m^\theta(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = 192.34 + 186.82 - 94.56 \\ = 284.6 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

要使反应自发向右进行, 则 $\Delta_r G_m^\theta < 0$, 即

$$\Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta < 0$$

$$\therefore T > \Delta_r H_m^\theta / \Delta_r S_m^\theta$$

$$= 176 \times 10^3 / 284.6 = 618.4 (\text{K})$$



4. 范特霍夫等温方程

21世纪高等院校教材

用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只能判断标准状态下反应的方向, 但大部分反应都是在非标准状态下进行, 则非标准状态下的 ΔG 的计算式:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln J$$

绝对温度

反应商

非标态下
自由能变

标态下自
由能变

气体常数

$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于气体反应： $bB + dD \rightleftharpoons gG + hH$

$$J = \frac{(p_G / p^\ominus)^g (p_H / p^\ominus)^h}{(p_B / p^\ominus)^b (p_D / p^\ominus)^d}$$

方程式
系数

非标态下
分压商

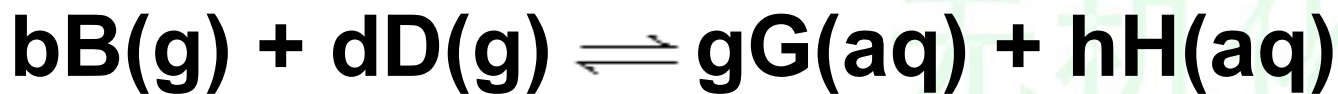
组分气
体分压

标准压
力

10^5Pa

若反应为：

21世纪高等院校教材



浓度

标准浓度

→ 1.0 mol·L⁻¹

$$J = \frac{(C_{\text{G}} / C^{\ominus})^g \cdot (C_{\text{H}} / C^{\ominus})^h}{(p_{\text{B}} / p^{\ominus})^b \cdot (p_{\text{D}} / p^{\ominus})^d}$$

方程式
系数

非标态下
浓度商

分压

标准压力

因此, 在等温等压条件下, 判断化学反应自发进行方向的判据是:

$\Delta_r G < 0$ 反应可自发向右进行

$\Delta_r G = 0$ 反应处于平衡状态

$\Delta_r G > 0$ 反应可自发向左进行

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 方 霞 李忠强 钟声亮 吴云影

4. 23 室温下, 锌粒放置在空气中表面易被氧化, 生成ZnO膜. 如将锌放在真空度为 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 空气氛的密封器中, 试通过计算说明其表面是否还会被氧化?

已知反应: $\text{Zn}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s})$

$$\Delta_r G_m^\theta = -318.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



解: 已知反应: $\text{Zn(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO(s)}$ 的 $\Delta_r G^\theta = -318.3 < 0$. 说明在标态下锌可被氧化. 但在非标态下:

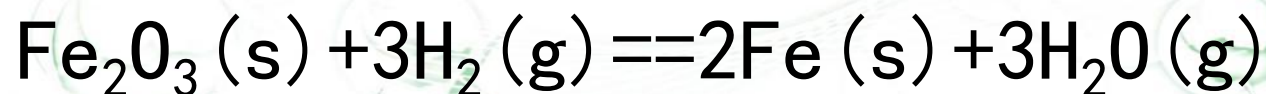
$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\theta + RT \ln J = \Delta_r G^\theta + RT \ln (p_{\text{O}_2}/p^\theta)^{-0.5} \\ &= -318.3 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \\ &\quad \ln (1.3 \times 10^{-4} \times 0.21 \div 1 \times 10^5)^{-1/2} \\ &= -318.3 + 27.28 = -291.0 < 0\end{aligned}$$

$\therefore$ 锌在此条件下仍会被氧化.



4. 24 已知下列热力学数据和反应方程式：

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-822.1	90.0
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	130.59
$\text{Fe}(\text{s})$	0.0	27.2
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.83	188.72



判断在1000K, 用压力为101.3kPa含有饱和
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.17\text{kPa}$) 的 H_2 气能否将 Fe_2O_3 还
 原为金属铁.



解: $\Delta_r H_m^\ominus = 2 \times 0 + 3 \times (-241.83) - (-822.1) - 3 \times 0$
 $= 96.61 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$\Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 27.2 + 3 \times 188.72 - 90.0 - 3 \times 130.59$
 $= 138.79 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 96.61 - 1000 \times$
 $138.79 \times 10^{-3} = -42.18 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

由范特霍夫等温方程得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\ominus}{p_{\text{H}_2} / p^\ominus} \right)^3$$

$$\begin{aligned} &= -42.18 + 8.314 \times 10^{-3} \times 1000 \times \ln\left(\frac{3.17}{101.3 - 3.17}\right)^3 \\ &= -128.1(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\therefore \Delta_r G_m < 0,$$

$\therefore$ 在此条件下 H_2 气能将 Fe_2O_3 还原为金属铁。

化学热力学小结

21世纪高等院校教材

1. 重点掌握几个重要的热力学函数的定义及性质, 如热 (Q), 功 (W), 内能 (U), 焓 (H), 熵 (S), 自由能 (G), 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$), 标准熵 (S_m^θ), 标准摩尔生成自由能 ($\Delta_f G_m^\theta$) 等.
2. 重点掌握一个化学反应的 $\Delta_r H^\theta$, $\Delta_r S^\theta$ 和 $\Delta_r G^\theta$ 的计算, 并判断在此条件下反应是否自发进行.
3. 掌握反应分解温度的求算.
4. 掌握非标态下反应的自发方向的判断.

科学出版社

4.2 化学平衡

★ 4.2.1 化学反应的可逆性和化学平衡

★ 4.2.2 标准平衡常数 (K^θ)

★ 4.2.3 化学平衡的移动

无机化学

BACK

4.2.1 化学反应的可逆性和化学平衡

1. 化学反应的可逆性

在同一条件下, 即能向正反应方向又能向逆反应方向进行的反应称为可逆反应。

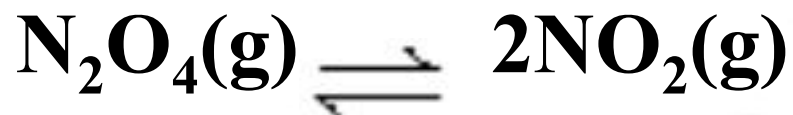
习惯上, 把按反应方程式从左到右进行的反应叫做正反应, 从右到左进行的反应叫做逆反应. 可逆反应用符号“ $\rightleftharpoons$ ”表示。

热力学上假设在封闭体系中进行的化学反应都是可逆的。

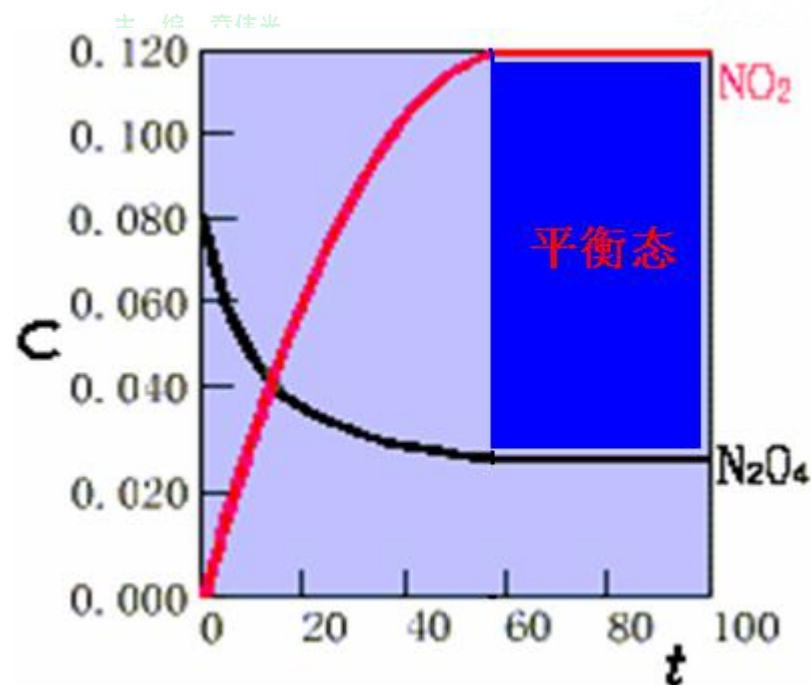
2. 化学平衡

21世纪高等院校教材

373K时, 将一定量无色 N_2O_4 气体放入1L密闭容器中, 立刻出现红棕色, 即有下面反应发生



在一定条件下(指等温下, 封闭体系中的可逆反应), 当反应向正, 逆两个方向进行的“推动力”都等于零时的状态称为**化学平衡**.



N_2O_4 - NO_2 体系平衡的建立

3. 化学平衡的特点

21世纪高等院校教材

1. 只有在恒温下, 封闭体系中进行的可逆反应才能建立化学平衡, 这是建立平衡的前提.
2. 正, 逆反应的“推动力”都为零是平衡建立的条件.
3. 平衡状态下各物质浓度均不再随时间而改变 (这时 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$), 这是平衡建立的标志.
4. 化学平衡是动态平衡. 当外界因素改变时, 原有平衡将受到破坏, 直到建立新的平衡为止. 平衡状态是封闭体系中可逆反应进行的最大限度

科学出版社

例题

21世纪高等院校教材

4. 25 给定条件下, 某反应已达到平衡, 判断下列说法是否正确, 并简述原因.

(A) 反应已停止

主 编 章伟光

(B) 正反应仍在进行, 逆反应已停止

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(C) 正反应已停止, 逆反应仍在进行

(D) 正逆反应都在进行, 但正逆反应速度相等

(E) 平衡混合物中各种物质的浓度都相等

(F) 正反应和逆反应速率都是零

(G) 反应混合物的组成不随时间而改变

(H) 反应的焓变是零

科学出版社

4.2.2 标准平衡常数 (K^θ)

1. 标准平衡常数的表达式

对于一个可逆反应



如果均为气体, 则

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_D}{p^\theta}\right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p^\theta}\right)^e}{\left(\frac{p_A}{p^\theta}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^b}$$

标准平衡常数

气体分压

方程式系数

标准压力

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

21世纪高等院校教材

无机化学

如果为溶液相反应, 则

溶液
浓度

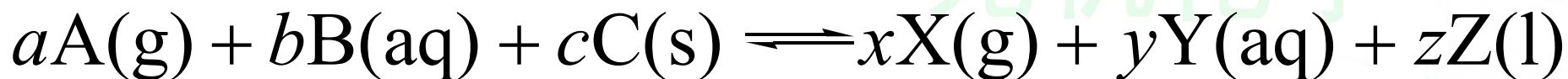
标准平
衡常数

$$K^{\theta} = \frac{\left(\frac{C_D}{C^{\theta}}\right)^d \cdot \left(\frac{C_E}{C^{\theta}}\right)^e}{\left(\frac{C_A}{C^{\theta}}\right)^a \cdot \left(\frac{C_B}{C^{\theta}}\right)^b}$$

方程式
系数

标准浓度
(1.0 mol · L⁻¹)

对于一般的化学反应：



$$K^{\theta} = \frac{(p_X / p^{\theta})^x (c_Y / c^{\theta})^y}{(p_A / p^{\theta})^a (c_B / c^{\theta})^b}$$

即无论是反应物还是生成物，只要是气体就用分压，溶液就用物质的量浓度来表示，而纯液体，固体不写入平衡常数表达式。

标准平衡常数的性质

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

主审 申俊良 吴云影

标准平衡常数 K^θ 是无量纲的量。
它只与化学反应的本质及温度有关，
与物质的浓度、分压、反应达到平衡的方向和时间都无关。但它的值
又可以借助于平衡浓度或平衡分压
来求算。

2. 书写平衡常数表达式的规则

1. 如果反应中有固体和纯液体参加, 它们的浓度不写入平衡常数表达式中.
2. 在稀溶液中进行的反应, 如有水参加, 水的浓度不写入. (但非水溶液中的反应, 如果有水参加, 则水的浓度必须写入)
3. 同一化学反应, 可以用不同的化学反应方程式来表示, 而每一个方程式都对应有自己的平衡常数表达式及相应的平衡常数值.

练习题

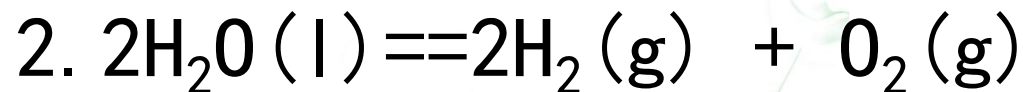
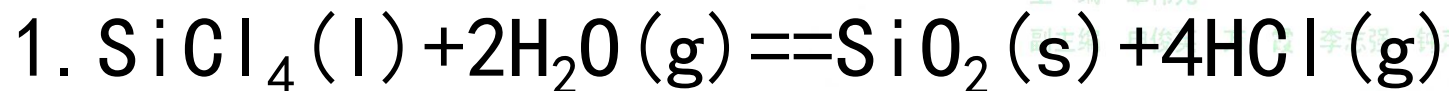
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 李洪涛 肖声亮 吴云影

4. 26 写出下列反应的 K^θ 表达式



3. 多重平衡原理

21世纪高等院校教材

如果某个反应可以表示为两个或多个反应的总和, 则总反应的平衡常数等于各分步反应平衡常数之积, 这个关系称为**多重平衡规则**。即

$$K_1^\theta \cdot K_2^\theta = K_3^\theta$$

注意: 所有平衡常数必须在**同一温度下**, 因为 K^θ 随温度而变化。

4. 标准平衡常数的应用

21世纪高等院校教材

1) 化学反应进行程度的判断

反应的标准平衡常数 K^θ 越大, 表明正反应进行越彻底, 反应物转化为产物的比例也越高; 反之, K^θ 很小, 说明反应物转化为产物的比例很小, 反应正向进行的程度小.

除 K^θ 可表示反应进行的程度外, 我们还引入另一个概念-平衡转化率, 它也可以描述反应的进行程度.

平衡转化率是指平衡时已转化了的某物质的量与转化前该物质的量之比.

$$\text{转化率}\% = \frac{\text{平衡时已转化了的某物质的量}}{\text{该物质初始的量}} \times 100\%$$

化学平衡状态是反应进行的最大限度, 则平衡转化率为指定条件下的最大转化率.

平衡常数与转化率均可表示反应进行的程度. 但两者又有区别, 平衡常数与浓度无关, 其大小可表示反应向右进行的最大程度, 而转化率与浓度有关.

例题

4. 27 HI 分解反应为：

$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 若开始时有
1mol HI, 平衡时有24.4%的HI发生了
分解. 今欲将HI的解离度降低到10%,
应往此平衡体系中加入多少摩尔的
 I_2 ?

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

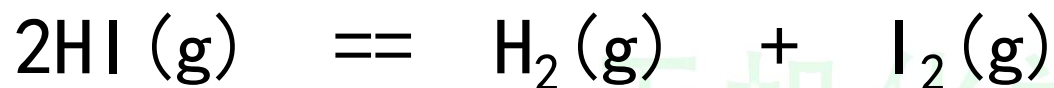
副 编 吴云影

科学出版社



解： 设容器的体积为V, 应向平衡体系中加入xmol的I₂

21世纪高等院校教材



起始分压: $1RT/V$ 0 0

平衡分压1: $(1-0.244)RT/V$ $0.122RT/V$ $0.122RT/V$

平衡分压2: $(1-0.10)RT/V$ $0.05RT/V$ $(0.05+x)RT/V$

根据温度不变, 平衡常数也不变, 可得:

$$\frac{\frac{0.122RT}{V \cdot p^\theta} \times \frac{0.122RT}{V \cdot p^\theta}}{\left[\frac{(1-0.244)RT}{V \cdot p^\theta}\right]^2} = \frac{\frac{0.05RT}{V \cdot p^\theta} \times \frac{(0.05+x)RT}{V \cdot p^\theta}}{\left[\frac{(1-0.10)RT}{V \cdot p^\theta}\right]^2}$$

解得: $x=0.372(\text{mol})$

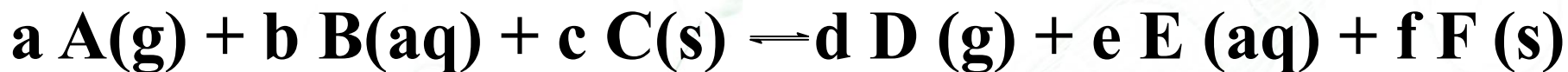
科学出版社



2) 预测化学反应进行的方向

将产物浓度系数次方的乘积与反应物浓度系数次方的乘积之比称为**浓度商**，用符号J表示。

对于**任意状态**下的反应



$$J = \frac{(p_{\text{D}} / p^{\theta})^d (c_{\text{E}} / c^{\theta})^e}{(p_{\text{A}} / p^{\theta})^a (c_{\text{B}} / c^{\theta})^b}$$

浓度商

方程式
系数

物质任意态下的
浓度和分压

21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

化学反应自发进行方向的反应商判据

$J < K^\theta$ ，正向反应自发进行；

$J = K^\theta$ ，反应达平衡状态（即反应进行到最大限度）；

$J > K^\theta$ ，逆向反应自发进行。

3) 平衡常数与自由能的关系

当反应达平衡时, $\because \Delta_r G_m = 0$, $\therefore J=K$

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

标态下摩尔
自由能变

气体常数

绝对温度

标准平
衡常数

$$R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即可以由热力学函数求算标准平衡常数。

例题

4. 28 已知298K下

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.9	-300.4
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.2	-370.4

求反应： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 500°C 时的平衡常数 K^θ 。



解： 反应： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= -2 \times 370.4 + 2 \times 300.4 - 0 \\ &= -140.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= -2 \times 395.2 + 2 \times 296.9 - 0 \\ &= -196.6 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 得：

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= (\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta) / T \\ &= (-196.6 + 140.0) / 298 \\ &= -0.1899 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})\end{aligned}$$



无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

500℃时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \\ &= -196.6 - (273 + 500) \times (-0.1899) \\ &= -49.81 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

由 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 得

$$\begin{aligned}\ln K^\theta &= -\Delta_r G_m^\theta / RT \\ &= 49.81 \times 10^3 / 8.314 \times 773 \\ &= 7.75\end{aligned}$$

$$\therefore K^\theta = 2.32 \times 10^3$$



4) 平衡组成的计算

例题

4. 29 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$
在恒温恒容条件下进行, 373K时 $K^\theta = 1.5 \times 10^8$ 。
反应开始时 $c_0(\text{CO}) = 0.0350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_0(\text{Cl}_2) = 0.0270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{COCl}_2) = 0$ 。计
算373K反应达平衡时各物种的分压和CO的
平衡转化率。

21世纪高等院校教材

无机化学

科学出版社



无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：由 $p_B V = n_B RT$ 得

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT$$

$$p_0(\text{CO}) = (0.0350 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 108.5 \text{ kPa}$$

$$p_0(\text{Cl}_2) = (0.0270 \times 8.314 \times 373) \text{ kPa} = 83.7 \text{ kPa}$$



开始 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.0350	0.0270	0
开始 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	108.5	83.7	0
新平衡后的初始 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	24.8	0	83.7
新平衡 $p_{\text{B}} / (\text{kPa})$	$24.8 + x$	x	$83.7 - x$

因 K^θ 非常大, 表明反应向右进行彻底, 即 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 完全反应生成 83.7 kPa 的 $\text{COCl}_2(\text{g})$, 而 $\text{CO}(\text{g})$ 还剩余 $108.5 - 83.7 = 24.8$ (kPa) 未反应. 设达新平衡后 $\text{COCl}_2(\text{g})$ 解离出 x (kPa) 的 $\text{Cl}_2(\text{g})$.

将新平衡时各物种的平衡分压代入 K^θ 表达式中

21世纪高等院校教材

$$K^\theta = \frac{p(\text{COCl}_2) / p^\theta}{[p(\text{CO}) / p^\theta][p(\text{Cl}_2) / p^\theta]} = 1.5 \times 10^8$$

因为 K^θ 很大, 则 x 很小. $\therefore 83.7 - x \approx 83.7$; $24.8 + x \approx 24.8$

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\frac{83.7 \times 100}{24.8x} = 1.5 \times 10^8 \quad x = 2.3 \times 10^{-6} (\text{kPa})$$

所以平衡时: $p(\text{CO}) = 24.8 \text{ kPa}$, $p(\text{Cl}_2) = 2.3 \times 10^{-6} \text{ kPa}$
 $p(\text{COCl}_2) = 83.7 \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CO}) &= \frac{p_0(\text{CO}) - p_{\text{eq}}(\text{CO})}{p_0(\text{CO})} \\ &= \frac{108.5 - 24.8}{108.5} \times 100\% = 77.1\% \end{aligned}$$

科学出版社

4.2.3 化学平衡的移动

21世纪高等院校教材

因为条件改变,旧的平衡被破坏,引起混合物中各物质百分含量随之改变,从而达到新平衡状态的过程叫做**化学平衡移动**。

1. 浓度对化学平衡的影响

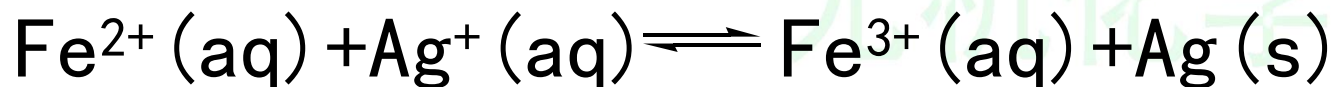
在其他条件不变的情况下,增加反应物浓度或者减少生成物的浓度,化学平衡向着正反应方向移动;反之,增加生成物浓度或者减少反应物的浓度,化学平衡向着逆反应方向移动。

科学出版社

例题

21世纪高等院校教材

4.30 25°C时, 下列反应的 $K^\theta=3.2$ 。



(1) 当 $c(\text{Ag}^+) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应向哪一方向进行?

(2) 平衡时, Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} 的浓度各为多少?

(3) Ag^+ 的转化率为多少?

(4) 如果保持 Ag^+ , Fe^{3+} 的初始浓度不变, 使
 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增大至 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 Ag^+ 的转化率



解：(1) 计算反应商，判断反应方向

$$J = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) / c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+}) / c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+}) / c^{\ominus}]}$$
$$= \frac{1.00 \times 10^{-3}}{0.100 \times 1.00 \times 10^{-2}} = 1.00$$

$J < K^{\ominus}$ ，反应正向进行。



开始 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 0.100 1.00×10^{-2} 1.00×10^{-3}

平衡 $c_{\text{B}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $0.100 - x$ $1.00 \times 10^{-2} - x$ $1.00 \times 10^{-3} + x$

将数据代入平衡常数表达式中得：

$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}}{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}][c(\text{Ag}^{+})/c^{\ominus}]}$$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + x}{(0.100 - x)(1.00 \times 10^{-2} - x)}$$

$$3.2x^2 - 1.352x + 2.2 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = 1.6 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{Ag}^{+}) = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 9.84 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

无机化学

(3) 求 Ag^+ 的转化率

$$\begin{aligned}\alpha_1(\text{Ag}^+) &= \frac{c_0(\text{Ag}^+) - c_{\text{eq}}(\text{Ag}^+)}{c_0(\text{Ag}^+)} \\ &= \frac{1.6 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100\% \\ &= 16\%\end{aligned}$$

(4) 设达到新的平衡时 Ag^+ 的转化率为 α_2



平衡 II

$$\begin{array}{ccccccc} & 0.300 - & 1.00 \times 10^{-2} \times & 1.00 \times 10^{-3} + & & & \\ c_{\text{B}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) & 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2 & (1 - \alpha_2) & 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2 & & & \end{array}$$

$$3.2 = \frac{1.00 \times 10^{-3} + 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2}{(0.300 - 1.00 \times 10^{-2} \alpha_2)[1.00 \times 10^{-2} (1 - \alpha_2)]}$$

$$\alpha_2 = 43\%$$

$$\alpha_2(\text{Ag}^+) > \alpha_1(\text{Ag}^+)$$

说明平衡向右移动



2. 压力对化学平衡的影响

21世纪高等院校教材

1) 总压的改变

无机化学

(1) 有气体参加的反应

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

a. 反应前后气体分子数不等的反应



在等温下, 增大总压力, 平衡向气体分子数减少的方向移动; 减小总压, 则平衡向气体分子数增加的方向移动.

b. 有气体参加, 但反应前后气体分子数相等的反应



如果反应前后气体分子总数相等, 在等温下, 改变总压力, 对平衡没有影响. 因为压力改变将同等程度地改变正、逆反应速率, 从而改变到达平衡的时间, 而不能使平衡移动.

(2) 无气体参加的反应

对于在溶液中进行的反应, 改变总压力对平衡几乎不产生影响.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

2) 分压的改变

必须将各分压值代入J表达式进行计算, 然后把该值与 K^θ 进行比较来判断平衡移动方向.

练习题

21世纪高等院校教材

4.31 在一定温度和压力下, 某一定量的 PCl_5 气体的体积为1升, 平衡时 PCl_5 气体已有50%离解为 PCl_3 和 Cl_2 . 试用平衡移动原理判断下列情况下, PCl_5 的离解度是增加还是减少?

- (1) 减少总压, 使总体积变为原来的2倍;
- (2) 保持总压不变, 加入 N_2 使体积增加一倍;
- (3) 保持体积不变, 加入 N_2 使压力增加一倍;
- (4) 保持压力不变, 加入 Cl_2 使体积增加一倍;
- (5) 保持体积不变, 加入 Cl_2 使压力增加一倍;



解：反应： $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

由题意可知：平衡后 PCl_5 ， PCl_3 和 Cl_2 的分压均相等。设分压为 P ，则总压为 $3P$ 。平衡时，反应的 $K^\theta = P/P^\theta$

21世纪高等院校教材

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 减少总压力，由 $P_i = x_i P_{\text{总}}$ 可知，因 x_i 不变，所以总压减少一半，则各组分的分压也减少为原来的一半，这时的分压商为：

$$J = \frac{P_{\text{PCl}_3} / P^\theta \cdot P_{\text{Cl}_2} / P^\theta}{P_{\text{PCl}_5} / P^\theta} = \frac{\frac{1}{2} P / P^\theta \cdot \frac{1}{2} P / P^\theta}{\frac{1}{2} P / P^\theta} = \frac{1}{2} P / P^\theta < K^\theta$$

则平衡向右移动，即 PCl_5 离解度增大。

科学出版社

(2) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 加入 N_2 不会改变组分的物质的量, 则右边为一常数. 当 V_T 增大一倍时, 则 p_i 就会减少一倍, 即 PCl_5 , PCl_3 和 Cl_2 的分压均减为原来的一半. 同(1)相同, 其 $J < K^\theta$, 平衡向右移动, PCl_5 离解度增大.

(3) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 右边也为一常数, 加入 N_2 后总体积不变, 则组分的分压也保持不变, 平衡不移动, PCl_5 离解度不变.

(4) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 变化前后 PCl_5 和 PCl_3 的物质的量不变, 则 V_T 增大一倍会使 PCl_5 和 PCl_3 的分压变为原来的 $1/2$, 而因外加入 Cl_2 , 其物质的量已发生变化, 所以 Cl_2 的分压:
 $P_{\text{Cl}_2} = 3P - 1/2P - 1/2P = 2P$, 则

$$J = \frac{0.5P / P^\theta \cdot 2P / P^\theta}{0.5P / P^\theta} = 2P / P^\theta > K^\theta$$

则平衡向左移动, 离解度将减少.

(5) 由 $p_i V_T = n_i RT$ 可知, 对于 PCl_5 和 PCl_3 , 因其物质的量不变, 而 V_T 不变, 则它们的分压也不变, 仍为 P , 而

$$P_{Cl_2} = 6P - (P + P) = 4P$$

$$J = \frac{P / P^\theta \cdot 4P / P^\theta}{P / P^\theta} = 4P / P^\theta > K^\theta$$

平衡向左移动, 离解度减少.



3. 温度对化学平衡的影响

21世纪高等院校教材

温度对化学平衡的影响与浓度和压力不同. 改变浓度或压力只能使平衡点改变, 而温度的变化导致了平衡常数数值的改变.

平衡常数和温度之间存在下列定量关系:

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

恒压
反应热

标准平
衡常数

气体常数

绝对温度

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

科学出版社

结论

21世纪高等院校教材

如果是放热反应 ($\Delta_r H^\theta$ 为负值), 温度升高时, $K^\theta_2 < K^\theta_1$, 即平衡常数随温度的升高而减小; 如果是吸热反应 ($\Delta_r H^\theta$ 为正值), 温度升高, $K^\theta_2 > K^\theta_1$, 即平衡常数随温度升高而增大.

因此温度对化学平衡的影响又可以归纳成: 升高温度, 使平衡向吸热方向移动; 降低温度, 使平衡向放热的方向移动.

例题

21世纪高等院校教材

4.32 反应式 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 已知：
767°C时, $K^\theta = 4.61$, 667°C时, $K^\theta = 0.500$. 问：

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

- (1) 这个反应是吸热反应还是放热反应?为什么?
- (2) 667°C时 $\Delta_r G^\theta$ 是多少?
- (3) 此反应的 $\Delta_r H^\theta$ 是多少?
- (4) 此反应的 $\Delta_r S^\theta$ 是多少?



解：(1) 因温度升高, K^θ 值增大, 说明此反应为吸热反应.

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(2) 由 $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\theta &= -8.314 \times 10^{-3} \times (667+273) \ln 0.500 \\ &= 5.42 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

(3) 由 $\ln(K^\theta_2/K^\theta_1) = (\Delta_r H^\theta / R) (T_2 - T_1) / T_2 T_1$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\theta &= \ln(K^\theta_2/K^\theta_1) RT_2 T_1 / (T_2 - T_1) \\ &= \ln(4.61/0.500) \times 8.314 \times 10^{-3} \\ &\quad \times 1040 \times 940 / (1040 - 940) = 180.5 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

(4) 由 $\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta$ 得

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\theta &= (\Delta_r H^\theta - \Delta_r G^\theta) / T \\ &= (180.5 - 5.42) / 940 = 0.186 \text{ (kJ/mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

化学平衡小结

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

- 掌握标准平衡常数 $K^\ominus$ 的定义、意义、书写方式及其性质。
- 重点掌握有关平衡常数，转化率和各物态平衡浓度的计算。
- 掌握平衡常数的应用、反应商的定义以及判断化学反应方向的判据。
- 重点掌握浓度，压力和温度对化学平衡移动的影响及相关计算。

科学出版社

4.3 化学动力学

★ 4.3.1 化学反应速率

★ 4.3.2 影响反应速率的因素

★ 4.3.3 反应速率理论与反应机理

无机化学

BACK

4.3.1 化学反应速率

21世纪高等院校教材

1. 平均速率

化学反应速度：用在定容条件下单位时间内反应物浓度的减小或生成物浓度的增加来表示. 单位有： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 等.

平均速率：指在一定条件下，某时间间隔(Δt)内反应物或生成物浓度的变化量 $\Delta c(\text{B})$. 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

数学表达式

$$r = \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t}$$

2. 瞬时速率

21世纪高等院校教材

瞬时速率：指物质B在时间间隔 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限值

主 编 章伟光

$$r = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t} = \frac{dc(\text{B})}{dt}$$

副主编 钟声亮 吴云影

对一般反应： $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + e\text{E}$ 其用各种物质浓度变化表示的反应速度之间具有如下关系

$$\frac{1}{-a} \frac{dc(\text{A})}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{dc(\text{B})}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc(\text{D})}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc(\text{E})}{dt}$$

科学出版社

对于同一个反应, 采用不同物质浓度变化获得的反应速率 r 值是不同的, 为防止混乱, 引入反应进度来表达反应速率, 则得下式:

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = \frac{\Delta \xi(B)}{\Delta t}$$

反应速率

浓度变化量

反应进度

B物质的化学计量数,
生成物为正, 反应物为负

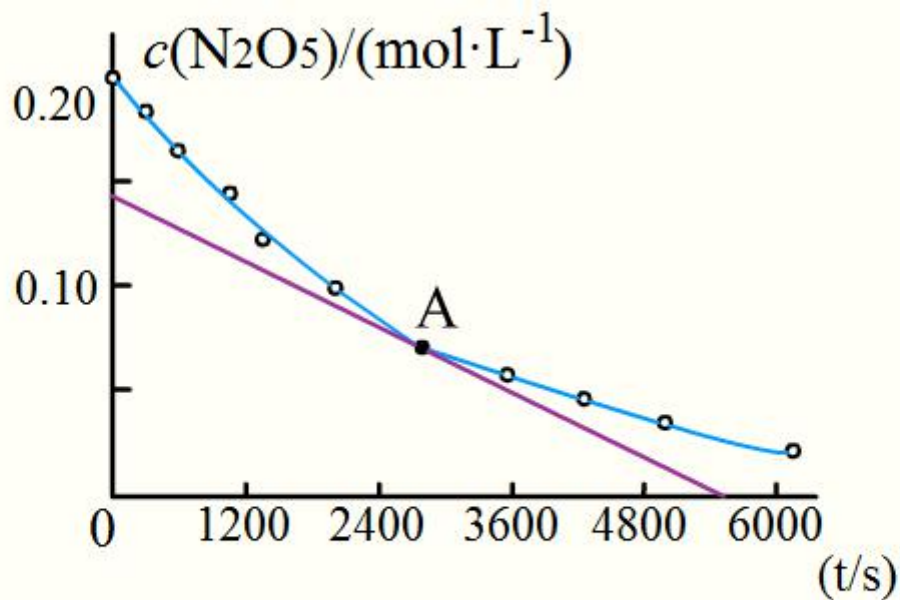
时间
变化量

3. 反应速率的测定

21世纪高等院校教材



$\frac{dc_B}{dt}$ 为导数, 它的几何意义是 $c-t$ 曲线上某点的斜率, 即为该点的瞬时速率.



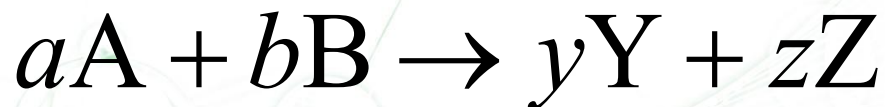
$c(\text{N}_2\text{O}_5) - t$ 关系图

4.3.2 影响反应速率的因素

1. 浓度对化学反应速率的影响

1) 速度方程和速度常数

对于一般的化学反应：



$$r = kc(A)^m c(B)^n$$

反应级数

速率
方程

瞬时
速率

速率常数

反应物浓度

速率方程中的各物理量(包括 k , m , n)均由实验数据求算而来, 不能直接由反应方程式的书写形式得到(除非该反应注明是基元反应). 一般情况下, 某物质的反应级数不等于反应方程式中该物质前的系数.

当反应物中有固体, 纯液体存在或者在水溶液中进行反应, 水又是反应物之一, 在书写反应速率方程表达式时, 它们的浓度均不写入速率方程表达式中.

思考题

21世纪高等院校教材

4.33 对于反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, 其以 O_3 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$-\text{dc}(\text{O}_3)/\text{dt} = k(\text{O}_3)^2(\text{O}_2)^{-1}$$

或以 O_2 浓度变化为反应速率表达的速率方程式为:

$$\text{dc}(\text{O}_2)/\text{dt} = k'(\text{O}_3)^2(\text{O}_2)^{-1}$$

请指出 k 与 k' 值是否相等? 为什么? 该结论与 k 只是温度的函数是否矛盾?

反应级数

21世纪高等院校教材

在速率方程中, 反应物的浓度指数分别称为反应物A和B的**反应级数**, 各组分反应级数的代数和称该反应的总反应级数.

$$\text{反应总级数} = m + n$$

反应级数越大, 表示浓度对反应速率的影响就越大. 反应的总级数一般不超过3, 反应级数也不一定是整数, 也有零级反应.

速率常数 k

21世纪高等院校教材

k 是指在给定条件下, 当反应物的浓度为单位浓度 ($1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时的反应速率. k 值大小由反应体系本性决定, 与浓度无关, 却是温度的函数. 一般温度升高 10K , k 值增大 $2-4$ 倍.

当两个反应的反应级数不同时, 比较它们速率常数的大小是毫无意义的. 因为速率方程总级数不同时, 速率常数的单位是不同的.

速率常数 k 的单位与反应级数有关, 为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$, 其中 n 为总反应级数.

思考题

21世纪高等院校教材

4. 34 反应级数是怎样确定的?反应级数越大,代表什么含义?是否反应级数越大,反应速度也就越大?

4. 35 反应速率常数 k 值越大的反应,其反应速度一定大于反应速率常数 k 值小的反应,此说法对吗?为什么?

2) 用实验数据建立速率方程

常用**初速法**进行速率方程的推算, 因为初速率经常是反应的最大速率, 而且反应初始时, 生成物浓度很小, 可以排除其对反应速率的影响。

例题

4. 36 实验测得反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 在650K时的动力学数据为：

实验编号	$\text{C}(\text{CO})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{C}(\text{NO}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{dC}(\text{NO})/\text{dt}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0.025	0.040	2.2×10^{-4}
2	0.050	0.040	4.4×10^{-4}
3	0.025	0.120	6.6×10^{-4}

- (1) 计算并写出反应的速率方程；
- (2) 求650K时的速率常数；
- (3) 当 $c(\text{CO}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NO}_2) = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 求650K时的反应速率。



解:

21世纪高等院校教材

(1) 设速率方程为 $r = kc(\text{CO})^m \cdot c(\text{NO}_2)^n$, 代入数据得

$$2.2 \times 10^{-4} = k \times 0.025^m \times 0.040^n \quad \text{①}$$

$$4.4 \times 10^{-4} = k \times 0.050^m \times 0.040^n \quad \text{②}$$

$$6.6 \times 10^{-4} = k \times 0.025^m \times 0.120^n \quad \text{③}$$

由②÷①得: $m=1$; 由③÷①得: $n=1$. $k=0.22$

即速率方程为 $r = 0.22 \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$

(2) 650K时的速率常数 $k = 0.22 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{s}^{-1}$

(3) $r = 0.22 \times 0.10 \times 0.16 = 0.00352 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$



3) 浓度和时间的定量关系

对于一级反应，其速率方程为： $r = k \cdot c(A)$

代入 r 的定义式得： $-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$

一阶积分得 $\ln \frac{c(A_t)}{c(A_0)} = -k \cdot t$

当反应物的浓度达到初始浓度的一半所需的时间叫做**半衰期**，用 $T_{1/2}$ 表示。

一级反应的半衰期： $T_{1/2} = \frac{\ln 1/2}{k} = \frac{0.693}{k}$

例题

21世纪高等院校教材

4.37 多少世纪以来，意大利西北部城市都灵的民众世代深信，在当地有一块麻布是耶稣的裹尸布。因为在这块古老的麻布上似乎有耶稣的影象。为破解这个世纪之谜。1988年，欧美3个实验室里分别独立地从这块麻布上取下50mg作为样品，测得样品中的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值为0.916-0.931，请通过计算说明，这块神秘麻布是否是耶稣的裹尸布？



解： ^{14}C 的半衰期 $T_{1/2}=5720\text{a}$ 。因其衰减反应为一级反应，即：

$$T_{1/2} = \frac{\ln 1/2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{5720} = 1.2 \times 10^{-4} (\text{a}^{-1})$$

把数据代入一级反应浓度与时间的关系式中

$$\ln 0.916 = -1.2 \times 10^{-4} \times t$$

$$\therefore t = 731\text{a} \quad 1988 - 731 = 1257 \approx 1260\text{A. D}$$

$$\ln 0.931 = -1.2 \times 10^{-4} \times t'$$

$$\therefore t' = 596\text{a} \quad 1988 - 596 = 1392 \approx 1390\text{A. D}$$

即都灵麻布的编织年代为公元1260–1390年，由此可以肯定不是耶稣的裹尸布（而耶稣生于公元前6年，死于公元30年）



2. 温度对化学反应速率的影响

21世纪高等院校教材

1) 阿累尼乌斯公式

气体常数

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

T时速率常数

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

绝对温度

或

$$k = Ae^{-E_a / RT}$$

频率因子

活化能

当温度变化范围不大时, 可认为A和E_a与温度无关, 即为常数. 对Arrhenius公式取对数得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

显然 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈直线关系, 其斜率为 $-\frac{E_a}{R}$
直线的截距为 $\ln A$ 。

或者

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

温度升高， k 增大。一般反应温度每升高 10°C ， k 将增大2-10倍。

一定温度下，反应的活化能越大，反应速率一般越慢；反之，活化能小的反应，其速率越快。

同一反应，低温时温度对反应速率的影响较高温时大。对不同反应，升高相同温度， E_a 大的反应， k 增大的倍数大，因此升高温度对反应速率慢的反应有明显的加速作用。

4.3.3 反应速率理论与反应机理

1. 碰撞理论简介

无机化学

主 编 章伟光

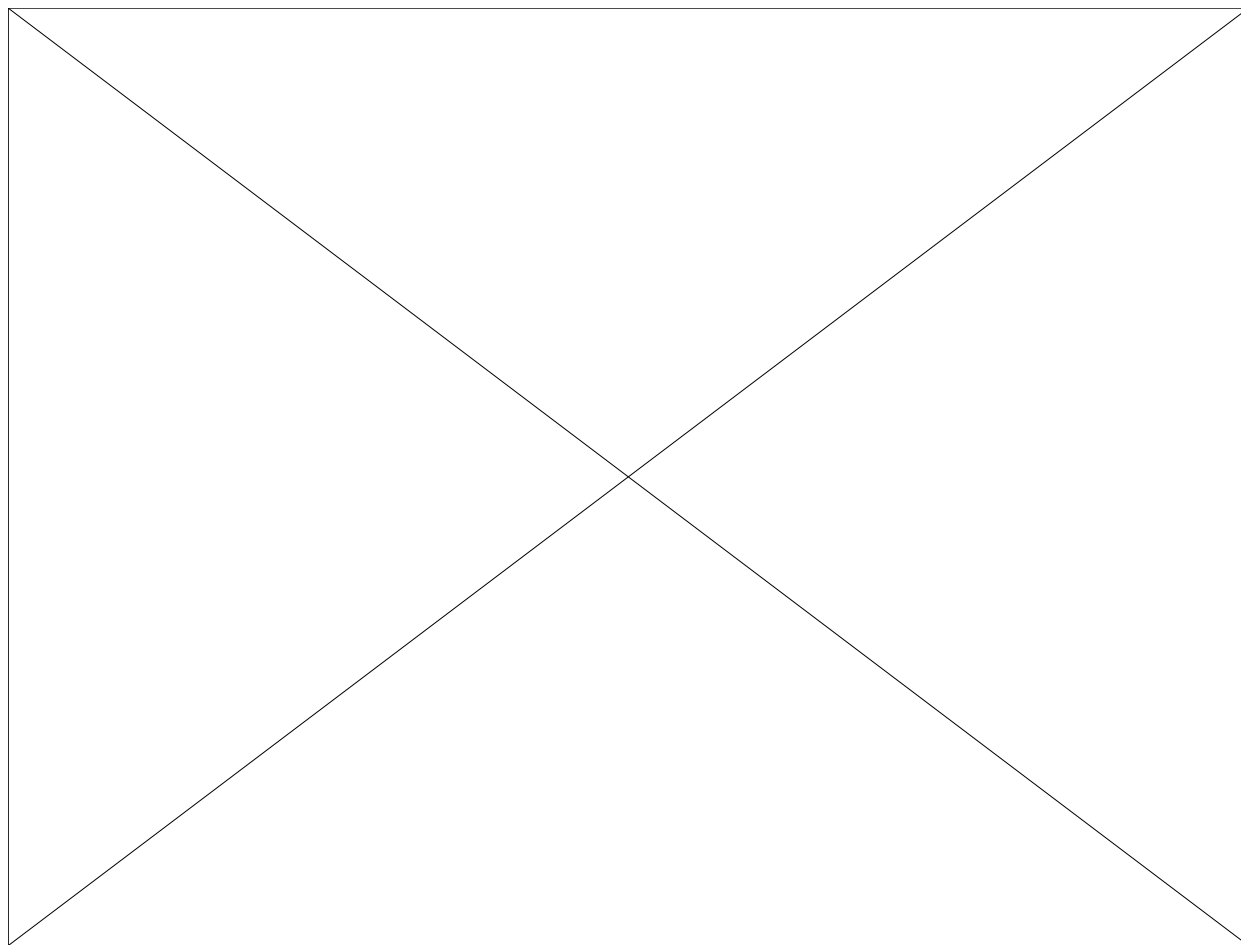
副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 基本观点:

(1) 反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。但在发生的亿万次碰撞中, 只有极少数碰撞是有效的, 我们把这种能发生化学反应的碰撞称为**有效碰撞**。

因此, 化学反应速度也可以表示为单位时间, 单位体积内的有效碰撞次数。

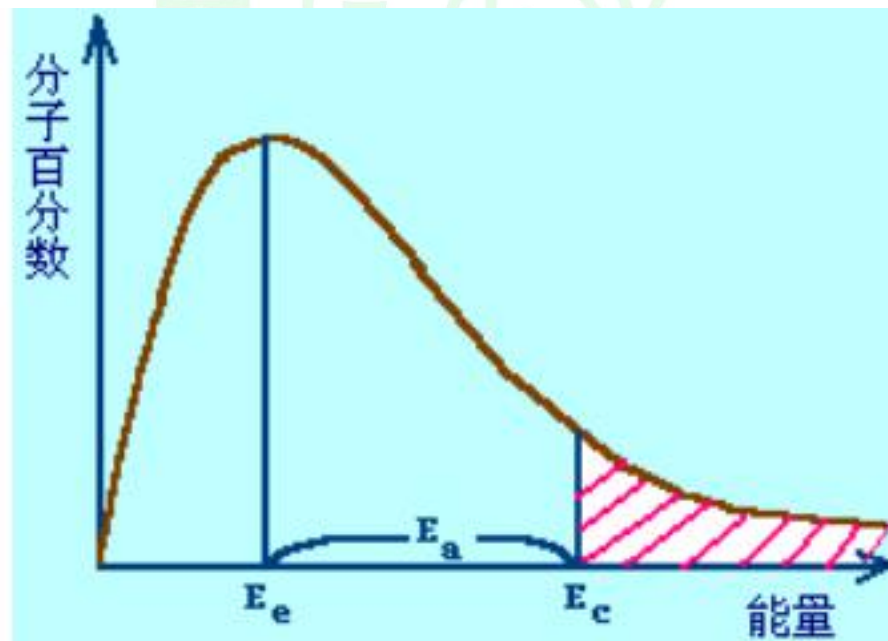
(2) 反应物分子互相碰撞时应有合适的取向，由此引入取向因子参数。



(3) 互相碰撞的分子必须具有足够的能量

21世纪高等院校教材

右图是等温下气体分子的能量分布曲线。 E_e 代表分子的平均能量。只有能量高于 E_c 的分子才能发生有效碰撞。我们把这些分子叫活化分子。



E_c 就是活化分子所具有的最低能量, E_a 为活化能, $E_a = E_c - E_e$

2) 反应速度表达式

对于反应： $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

其速率表达式：

反应
速率

$$r = Z \cdot P \cdot f$$

频率因子

表示分子
碰撞频率

取向因子

与反应物分
子碰撞时的
取向有关

能量因子

为有效碰撞在
总碰撞数中所
占的百分数

$$f = e^{-E/RT}$$

绝对温度

$$r = Z \cdot P \cdot e^{-E/RT}$$

阿仑尼乌斯
活化能 E_a

气体常数

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

表示活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差

2. 过渡态理论简介

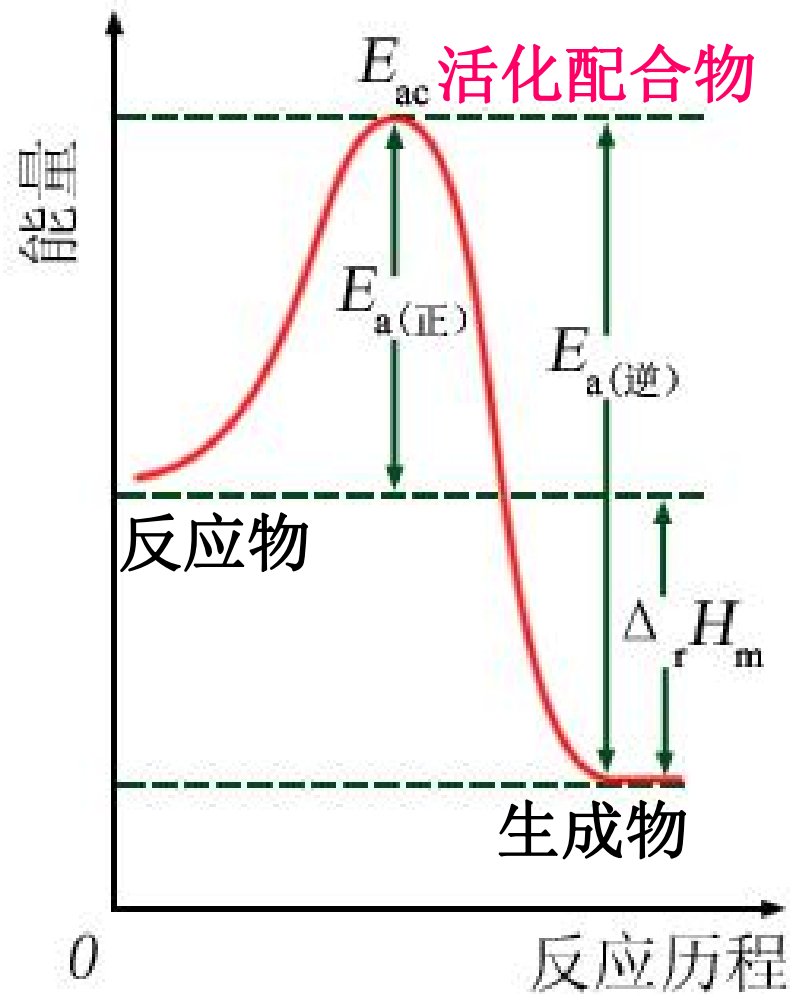
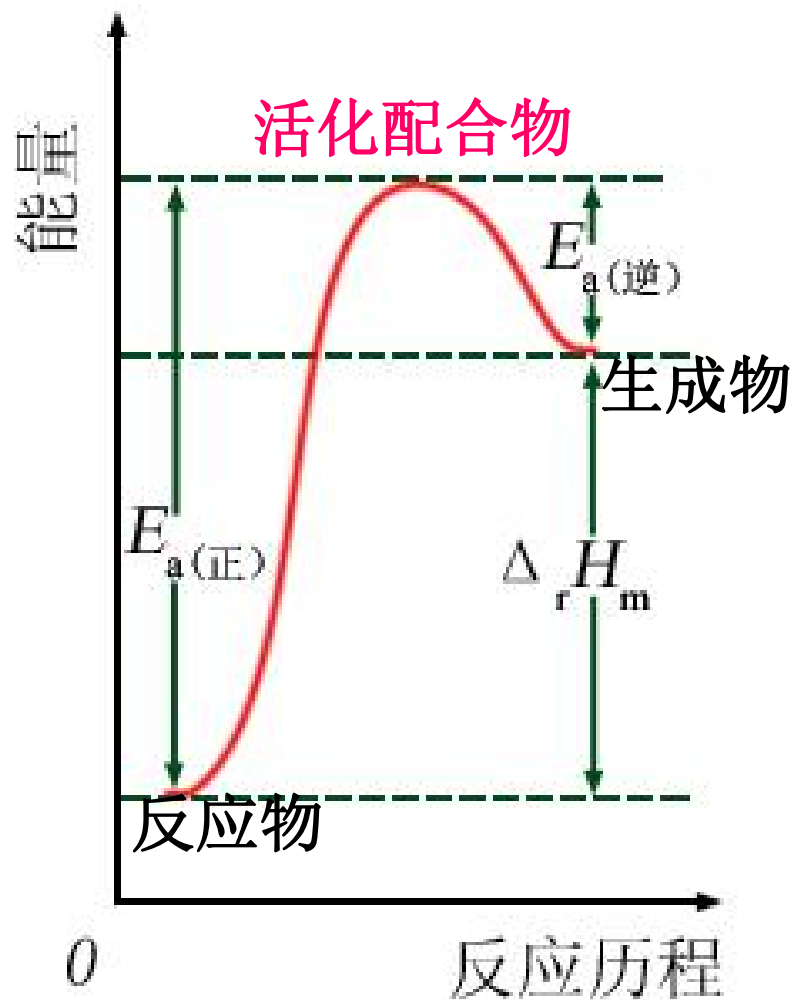
21世纪高等院校教材

1) 基本要点

从反应物到产物的反应过程, 必须经过一个高能量的过渡态, 该过渡态分子(又称活化配合物)是不稳定的, 即可分解为原反应物, 又可转化为生成物.

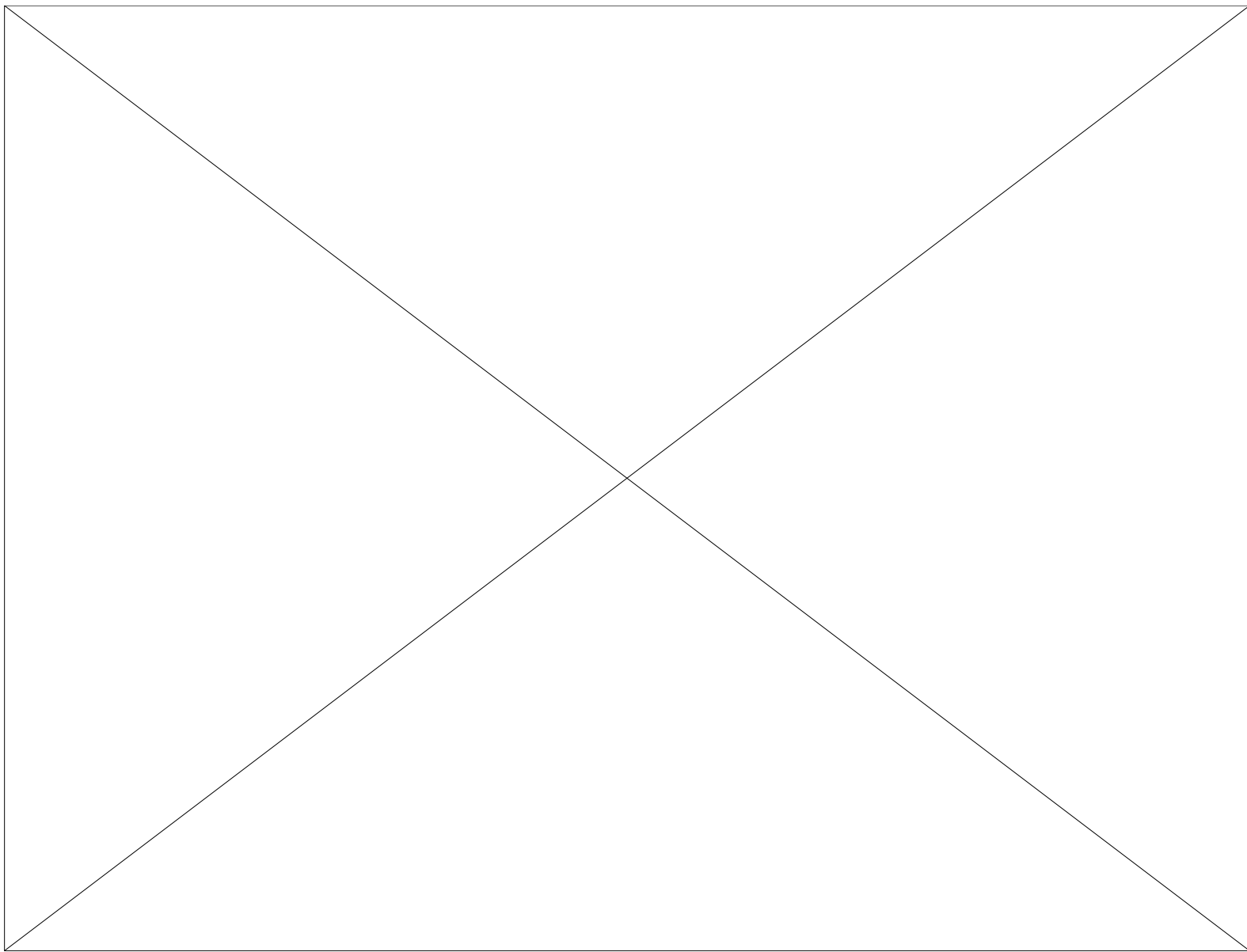
2) 活化配合物对反应速度的影响





化学反应过程中能量变化曲线

化学反应速度取决于形成的活化配合物的浓度, 分解百分率以及分解速度.



3) 活化能

$$E_a = E^* - E_{\text{反}}$$

正反应
活化能

活化分子
平均能量

反应物分子
平均能量

$$E_a' = E^* - E_{\text{生}}$$

逆反应
活化能

活化分子
平均能量

生成物分子
平均能量

对于基元反应, 其反应热:

$$\Delta H = E_a - E_a'$$

4. 38 已知:

基元反应	正反应活化能 /kJ · mol ⁻¹	逆反应活化能 /kJ · mol ⁻¹
A	70	20
B	16	35
C	40	45
D	20	80
E	20	30

在相同温度时:

- (1) 正反应是吸热反应的是_____;
- (2) 放热最多的反应是_____;
- (3) 正反应速率常数最大的反应是_____;
- (4) 反应可逆性最大的反应是_____;
- (5) 正反应的速率常数 k 随温度变化最大的是_____

3. 反应机理

21世纪高等院校教材

化学反应经历的途径叫作**反应机理**(或反应历程)

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

1) 基元和非基元反应

大量事实证明, 绝大多数反应并不是一步就完成, 而是分成几步进行. 因此, 我们**把一步完成的反应称基元反应(又叫简单反应)**, 而由两个或两个以上基元反应构成的化学反应称为**非基元反应(或复杂反应)**.

例如, 氢和碘化合生成碘化氢的反应

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 其反应机理为:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ (快反应)

(2) $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$ (快反应)

(3) $\text{H}_2 + 2\text{I} \rightarrow 2\text{HI}$ (慢反应)

由一个基元反应组成的化学反应并不多。因此，一个化学反应方程式，除非特别注明，都是属于化学计量方程式，而不代表基元反应。

化学反应速率的快慢与反应的内在机理有关。其反应速率主要决定于速率最慢的基元反应(称决速步骤)。

2) 反应分子数

反应分子数是从微观上用来说明各反应物分子经碰撞而发生反应的过程中所包括的分子数. 因此, 反应分子数仅对基元反应而言.

按反应物的分子数, 基元反应可以分为三类:

- (1) 单分子反应: 主要是分解反应和异构化反应
- (2) 双分子反应: 绝大多数基元反应属于双分子反应
- (3) 三分子反应: 属于三分子反应的基元反应为数不多, 因为三个质点同时相碰的几率很小.

例题

4.39 实验测得反应 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 的速率方程为 $r = kc(A_2)c(B_2)$, 说明此反应是一个双分子反应, 这种说法对吗? 为什么?

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

李志明

吴云影

科学出版社

解：不对。虽然其速率方程各物质浓度次方的系数与方程式的系数碰巧相同，但不能就此判断其为基元反应，也就不能说是双分子反应。因无论是单分子，还是双或三分子反应，均只针对基元反应而言。

3) 基元反应的速率方程

21世纪高等院校教材

恒温下, 基元反应的反应速率与各反应物浓度系数次方的乘积成正比, 称为基元反应的**质量作用定律**。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于基元反应: $aA + bB = dD + eE$

其速率方程式 $r = kc(A)^a c(B)^b$

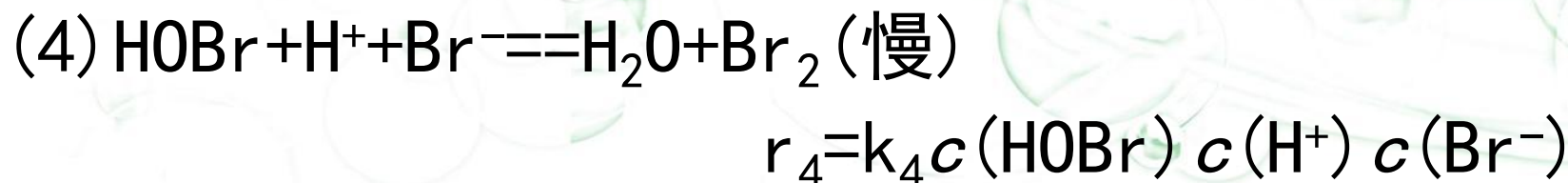
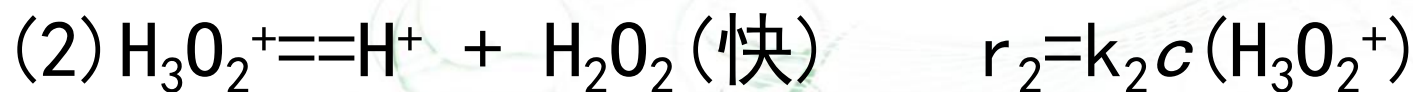
质量作用定律只适用于基元反应, 而对于非基元反应是不适用。

过氧化氢和氢溴酸的反应方程式为：



其速率方程为： $r = k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)$

有人通过大量实验提出它的反应机理如下：



假设反应1和2很快达平衡, 则正逆反应速度相等

$$k_1 c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{H}^+) = k_2 c(\text{H}_3\text{O}_2^+)$$

$$\therefore c(\text{H}_3\text{O}_2^+) = (k_1/k_2) c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{H}^+)$$

由于反应的总速度是由机理中速度最慢的一步反应决定, 叫**速控反应**. 一般规律是: **速控步骤前的基元反应对反应速率有贡献, 而速控步后的任何基元反应对反应速率没有贡献. 所以**

无机化学

$$\begin{aligned}r_{\text{总}} &= r_3 = k_3 c(\text{H}_3\text{O}_2^+) c(\text{Br}^-) \\&= (k_1 k_3 / k_2) c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+) \\&= k c(\text{H}_2\text{O}_2) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)\end{aligned}$$

因此，该反应机理的解释是合理的。

4. 催化剂与催化作用

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

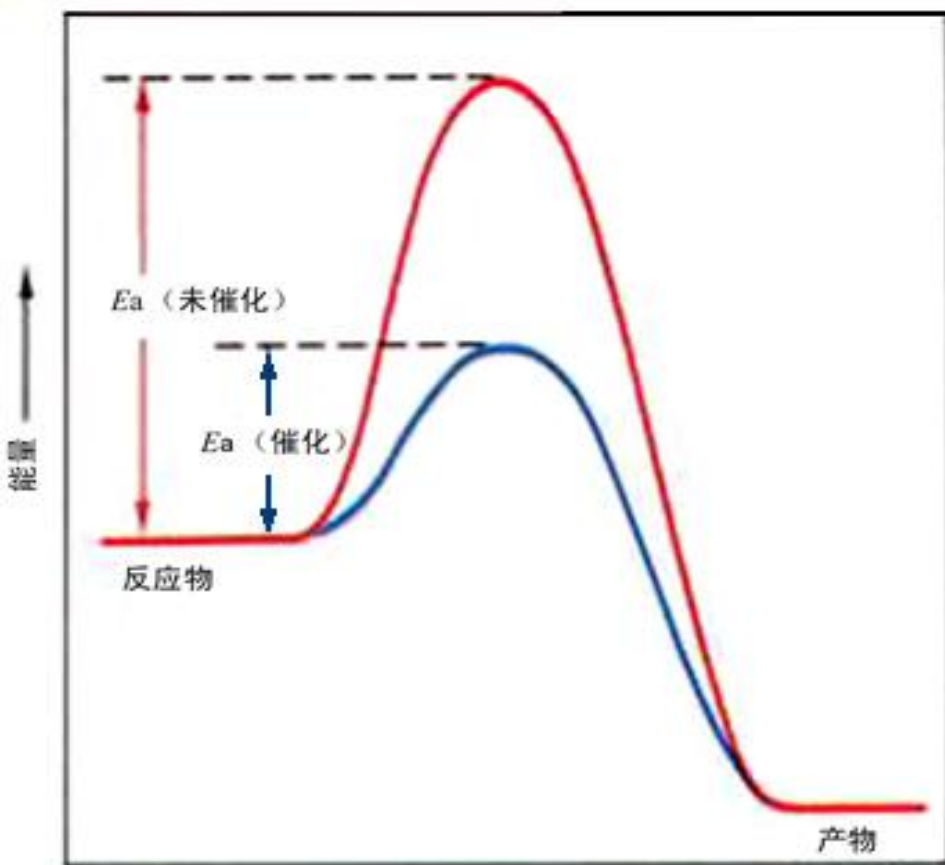
1) 催化剂的定义

凡能改变反应速率而本身的组成和质量在反应前后保持不变的物质称为**催化剂**。催化剂这种能改变反应速度的作用叫**催化作用**。

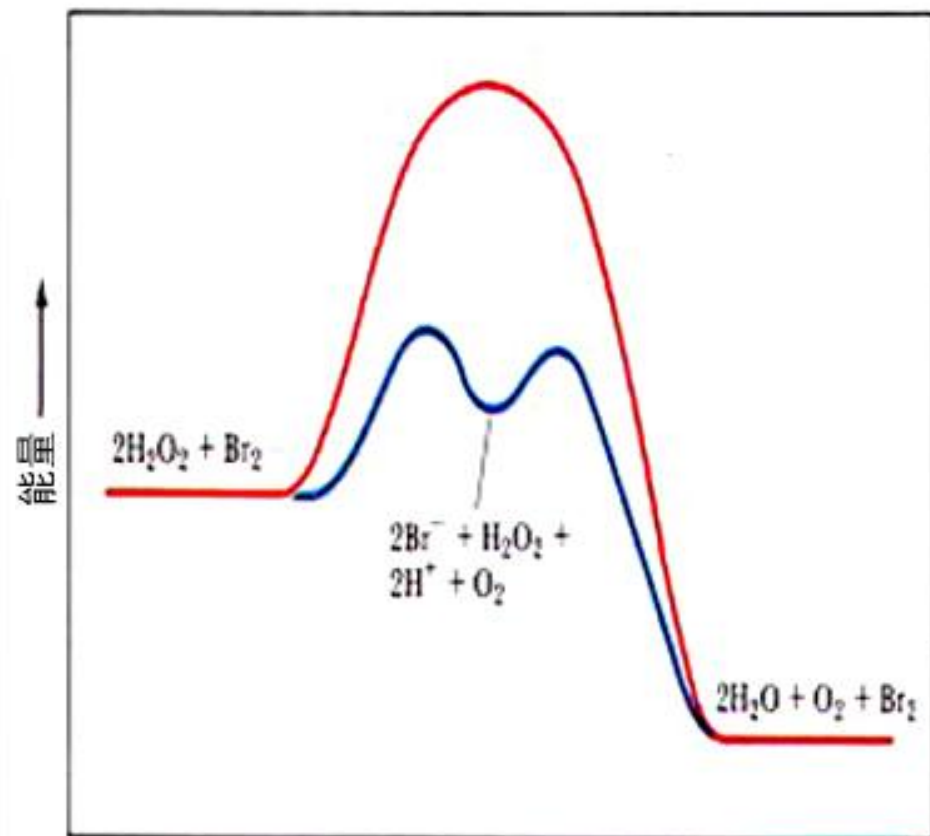
一般称加快反应速率的为正催化剂，减慢反应速率的为负催化剂。

2) 催化剂的催化机理

催化剂为什么能改变化学反应速度呢？许多实验测定指出：催化剂之所以能加速（或减慢）反应速度，是因为它参与了反应过程，改变了原来反应的途径，降低（或升高）了反应的活化能。



反应坐标



反应坐标

催化剂对反应活化能的影响

3) 催化剂对体系性质的影响

1. 催化剂对反应速度的影响是通过改变反应机理(达到减小或增大活化能,从而增大或减小 k 值)来实现的.
2. 催化剂不改变反应的始态和终态,只改变反应达到平衡的时间,即不能改变平衡常数和平衡状态. 催化剂的使用纯属动力学问题.

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

3. 催化剂同等程度加快(减慢)正, 逆反应的速度

4. 催化剂只能加(减)速热力学上认为可以发生的反应(即 $\Delta_r G < 0$). 而对于热力学上不能发生的反应, 使用任何催化剂都是徒劳的. 即催化剂只能改变反应途径而不能改变反应的自发方向.

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟高亮

4. 40 填表回答问题

影响因素	反应速度	速度常数k	活化能	活化分子百分数
浓度				
温度				
总压力				
催化剂				

科学出版社

BACK

化学动力学小结

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 重点掌握有关反应级数，速度常数和速度方程的概念和性质以及计算方法。
2. 掌握温度对反应速率的影响规律。
3. 掌握催化剂的性质以及对化学平衡，反应速度和反应方向的影响规律。
4. 掌握速率理论和基元反应的基本概念。

科学出版社

BACK