

第二章：

化学反应方向和限度

上节回顾

■ 1.1 基本概念

- 系统与环境（敞开、封闭、孤立）
- 状态、状态函数、状态方程

■ 1.2 热力学第一定律

■ 1.3 化学反应的热效应

- 等容反应热
- 等压反应热
- 热力学标准态
- 标准摩尔生成焓
- 化学反应的焓变

化学反应的方向？

自发过程：无外界环境提供功的前提下发生的不可逆过程



2.1: 焓变与变化过程方向

放热反应为自发过程?

例如：酒精、天然气、煤油、火柴、木炭的燃烧

例1:自发进行



$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ/mol}) \quad -74.8 \quad 0 \quad -393.5 \quad -285.8$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -890.3 (\text{kJ/mol})$$

例2:高温自发进行



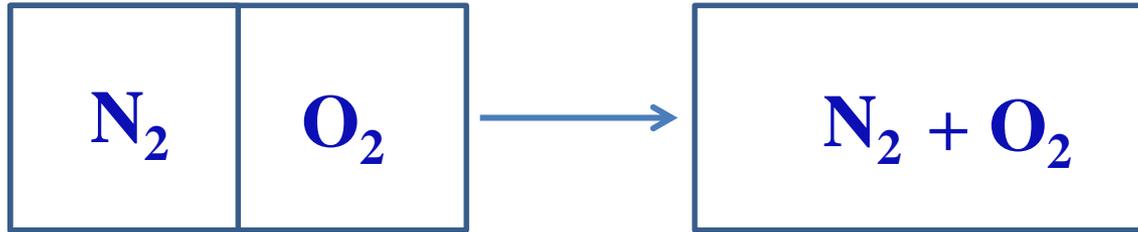
$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ/mol}) \quad -46.1 \quad 0 \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 92.2 (\text{kJ/mol})$$

其它例子：冰融化； KNO_3 溶解

2.2: 熵变与变化过程方向

混乱度（无序度）的判据



- 熵 (S)：系统无序度的度量，状态函数
- 在0K下，任何纯净物质完整晶态的熵为零（热力学第三定律）；其它温度下的熵：规定熵，绝对熵
- 孤立系统中的自发过程熵增加（热力学第二定律）

熵、标准熵、熵变

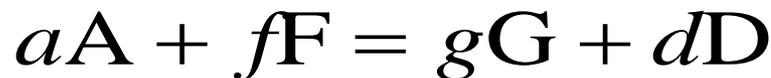
标准摩尔熵，标准熵 (S_m^\ominus) : 1mol 纯物质在标准状态的熵，单位 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

同种物质的熵：高温 > 低温

同种物质的熵：气体 > 液体 > 固体

定量气体的熵：低压力 > 高压力

标准摩尔熵：一般为正数，水合离子例外



$$\Delta_r S_m^\ominus = gS_{m,G}^\ominus + dS_{m,D}^\ominus - aS_{m,A}^\ominus - fS_{m,F}^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$$

熵变与熵判据

例1:



$$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 210.7 \quad 191.5 \quad 205.0$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -24.9 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad \text{可自发反应, 矛盾!}$$

例2:



$$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 192.3 \quad 191.5 \quad 130.6$$

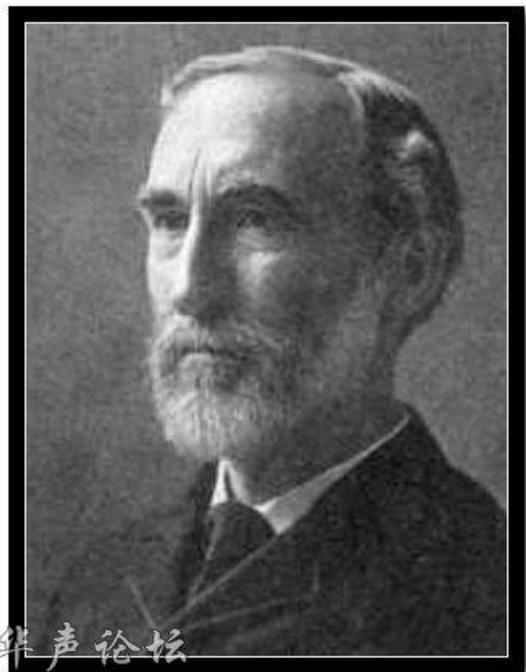
$$\Delta_r S_m^\ominus = 198.7 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad \text{仅高温下自发反应}$$

一般忽略熵变随温度的变化 (无相变)

2.3:

**吉布斯函数变
与变化过程方向**

吉布斯函数（吉布斯自由能）



华声论坛
bbs.voc.com.cn

- 吉布斯 (Josiah Willard Gibbs) 1839生于纽黑文城；
- 奠定了热力学理论体系的基础，他提出了作为化学反应平衡判据的吉布斯自由能；
- 提出了系综理论。

19世纪美国著名数学物理学家，数学化学家吉布斯

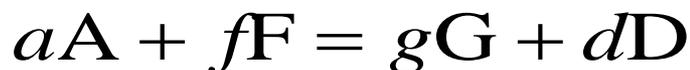
吉布斯函数（吉布斯自由能）

吉布斯自由能： $G \equiv H - TS$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

状态函数，单值性，与过程无关 $\Delta G = W_{\text{有,max}}$

标准摩尔生成吉布斯自由能： $\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ/mol)

标准状态下，由最稳定的单质生成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯自由能变化



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= g\Delta_f G_{m,G}^\ominus + d\Delta_f G_{m,D}^\ominus - a\Delta_f G_{m,A}^\ominus - f\Delta_f G_{m,F}^\ominus \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus\end{aligned}$$

吉布斯自由能判据

- $\Delta G < 0$ 吉布斯自由能下降，反应自发进行
- $\Delta G = 0$ 吉布斯自由能不变，反应处于平衡
- $\Delta G > 0$ 吉布斯自由能上升，逆反应自发进行



$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 86.6 \quad 0 \quad 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -173.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -180.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -24.9 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad = -173.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

吉布斯自由能判据



$$\Delta_f G_m^\ominus \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad 1128.8 \quad -604.0 \quad -394.4$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 130.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad \text{说好的烧石灰呢?}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 178.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 160.5 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\text{令 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 0 \quad \text{转换温度 } T=1110.9\text{K}$$



$$\Delta_f G_m^\ominus \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad -16.5 \quad 0 \quad 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 33.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 92.2 \text{ (kJ/mol)} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 198.7 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

增加温度 才能反应

吉布斯自由能判据

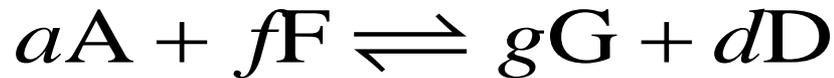
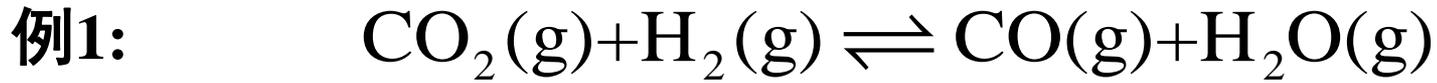
类型	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	反应方向
I	+	+	低温为+ 高温为-	低温不自发 高温自发
II	-	-	低温为- 高温为+	低温自发 高温不自发
III	-	+	恒为-	自发进行
V	+	-	恒为+	不自发进行

冰融化吸热 25.85 kJ/mol; KNO_3 溶解吸热 37.25 kJ/mol

2.4:

化学反应的限度-化学平衡

反应平衡与平衡常数



$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_F^f}$$

浓度平衡常数, 单位为: $(\text{mol/L})^n$

$$n = g + d - a - f = \sum_B \nu_B$$

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_F^f}$$

压力平衡常数, 单位为: $(\text{Pa})^n$

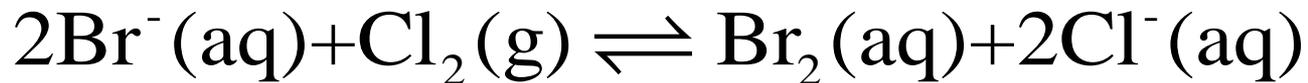
单位比较复杂

标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \frac{(c_G / c^{\ominus})_{\text{平}}^g \cdot (c_D / c^{\ominus})_{\text{平}}^d}{(c_A / c^{\ominus})_{\text{平}}^a \cdot (c_f / c^{\ominus})_{\text{平}}^f} \quad K^{\ominus} = K_c / (c^{\ominus})^{\sum_B \nu_B}$$

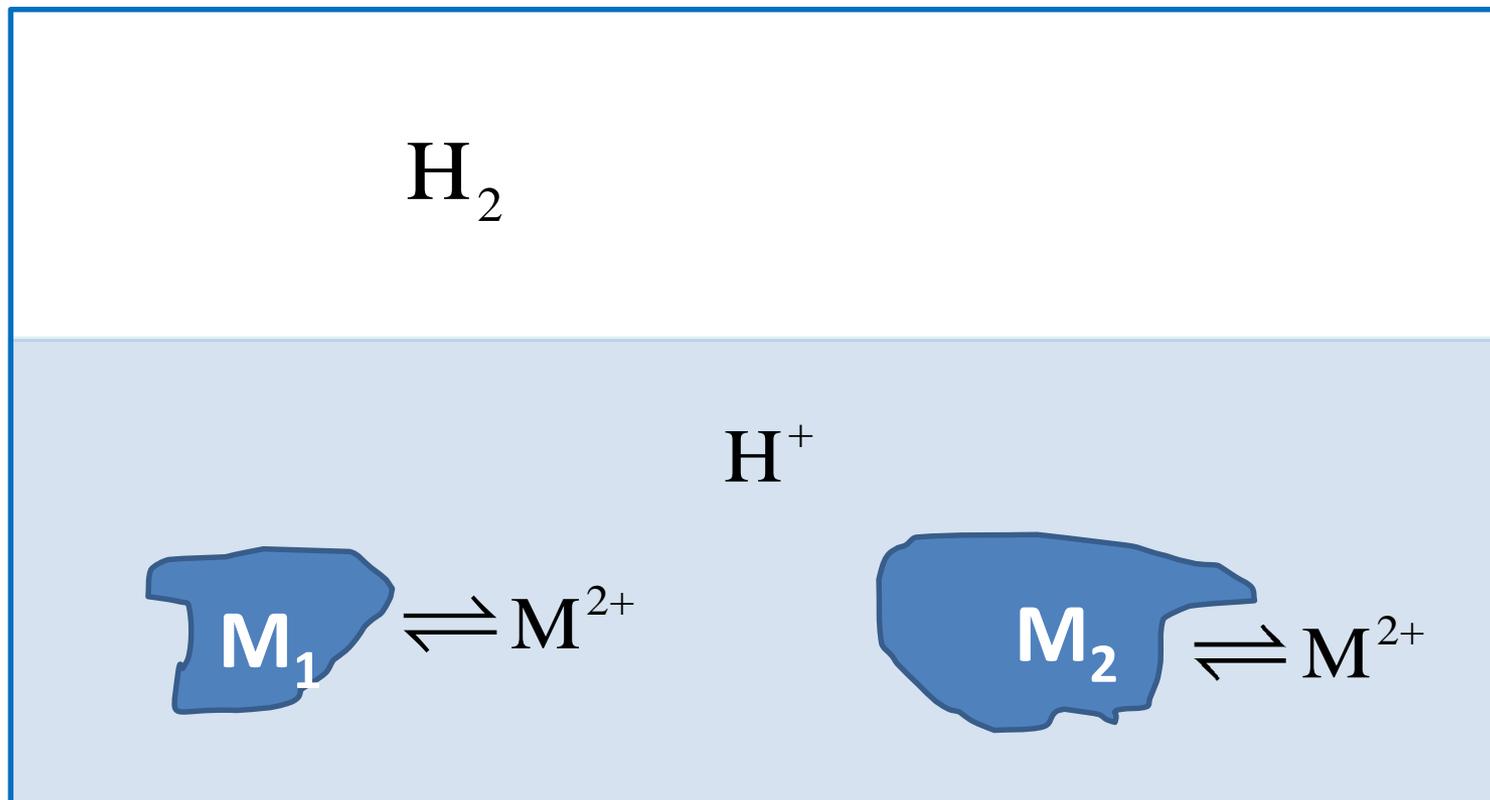
$$K^{\ominus} = \frac{(p_G / p^{\ominus})_{\text{平}}^g \cdot (p_D / p^{\ominus})_{\text{平}}^d}{(p_A / p^{\ominus})_{\text{平}}^a \cdot (p_f / p^{\ominus})_{\text{平}}^f} \quad K^{\ominus} = K_p / (p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B}$$

多相反应:



$$K^{\ominus} = \frac{(c_{\text{Br}_2} / c^{\ominus})_{\text{平}} \cdot (c_{\text{Cl}^{-}} / c^{\ominus})_{\text{平}}^2}{(c_{\text{Br}^{-}} / c^{\ominus})_{\text{平}}^2 \cdot (p_{\text{Cl}_2} / p^{\ominus})_{\text{平}}}$$

固态、纯液态，不计入平衡常数

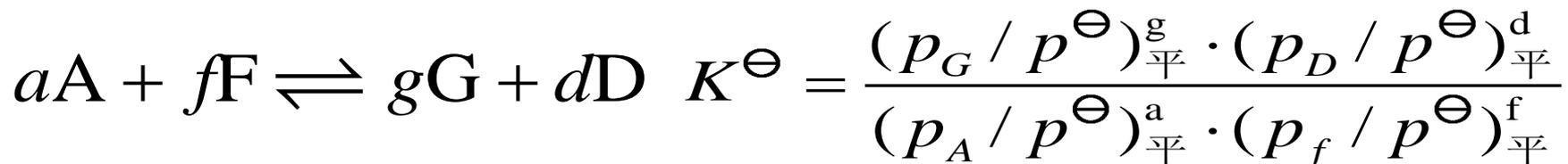


化学平衡与化学反应方向



范特霍夫，1901年，诺贝尔化学奖的第一道灵光降临在荷兰化学家范特霍夫身上。这位一生痴迷实验的化学巨匠，不仅在**化学反应速度**、**化学平衡**和**渗透压**方面取得了骄人的研究成果，而且开创了以有机化合物为研究对象的立体化学。

分压商与吉布斯函数变



范特霍夫 (van't Hoff) 等温式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (p_D / p^\ominus)^d}{(p_A / p^\ominus)^a \cdot (p_f / p^\ominus)^f} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

J : 分压商

R : 摩尔气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

非标准状态下的吉布斯函数变

标准平衡常数与吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (p_D / p^\ominus)^d}{(p_A / p^\ominus)^a \cdot (p_f / p^\ominus)^f} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)_{\text{平}}^g \cdot (p_D / p^\ominus)_{\text{平}}^d}{(p_A / p^\ominus)_{\text{平}}^a \cdot (p_f / p^\ominus)_{\text{平}}^f} = -RT \ln K^\ominus$$



$J < K^\ominus$ 正反应自发进行

$J > K^\ominus$ 逆反应自发进行

$J = K^\ominus$ 反应处于平衡态

标准平衡常数相关计算

例1: $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 求298K与1000K的标准平衡常数

已知298K: $\Delta_r G_m^\ominus = -173.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -180.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -24.9 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

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

298K: $K^\ominus = 2.2 \times 10^{30}$

1000K: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -155.6 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$K^\ominus = 1.3 \times 10^8$$

为何汽车尾气净化时，冷车效果差？

范特霍夫 (van't Hoff) 方程式

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$



$$\ln K^\ominus(T_1) = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad \ln K^\ominus(T_2) = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$



$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

反应热与化学平衡移动

氨的合成反应

$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 求298K与800K的标准平衡常数

已知298K: $\Delta_r G_m^\ominus = -33.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -92.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

298K: $K^\ominus = 6.1 \times 10^5$

800K: $\ln \frac{K^\ominus(800)}{K^\ominus(298)} = \frac{-92200}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{800} \right)$

$$K^\ominus(800) = 4.4 \times 10^{-5}$$

为什么合成氨需要高温高压?

化学平衡的移动

吕查德里（Le Châtelier, 勒夏特列）原理: 实验规律

改变平衡系统的条件之一（温度、压力、浓度），平衡向削弱改变的方向移动

范特霍夫方式的理解

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g \cdot (p_D / p^\ominus)^d}{(p_A / p^\ominus)^a \cdot (p_f / p^\ominus)^f} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

习题

第二章 (P37)

1, 8, 10

回顾

- 2.1 焓变与变化过程方向
- 2.2 熵变与变化过程方向
 - 热力学第三定律
- 2.3 吉布斯函数变与变化过程方向
- 2.4 化学反应的限度-化学平衡
 - 范特霍夫等温式
 - 范特霍夫方程式