

第3章 化学反应的基本原理

CHAP. 3 FUNDAMENTALS OF CHEMICAL REACTION

3.1.1 能量守恒定律(热力学第一定律)

在任何过程中,能量不会自生自灭,只能从一种形式转变为另一种形式,在转化的过程中能量的总值不变.

1. 热力学有关术语:

(1) 系统和环境:系统(又称体系):所要研究的物质或空间.系统可以是实际的,或想象的.

环境:系统之外与系统密切相关的那部分物质或空间.

系统的分类: 敞开系统;

封闭系统;

隔离系统. (2) 过程和途径:

过程: 系统状态发生变化时,状态变化的经过.

基本过程: 恒温; $\Delta T=0$;

恒容; $\Delta V=0$;

恒压; $\Delta p=0$;

绝热. $Q=0$.

途径:系统由同一始态变到同一终态的不同具体方式.

敞开系统: 与环境有物质交换也有能量交换.

隔离系统: 与环境无物质、能量交换

封闭系统: 与环境无物质交换有能量交换.

(3) 状态和状态函数:

状态:系统一切宏观性质(T 、 p 、 V 、 m 、 Δ 等)的综合.

状态函数:

强度性质:如 T 、 p 、 Δ . 无加和性,与物质的量无关;

容量性质:如 V 、 m . 有加和性,与参与变化的物质的量有关.

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

状态函数的特征:状态函数之间彼此有联系,相互制约; 状态函数的数值大小只与系统所处的状态有关,当系统状态发生改变时, 状态函数的增量只与系统的始终态有关而与途径无关.

(4) 热和功:热(Q): 系统、环境间因温差而引起能量的交换,就有热量的传递(放热或吸热).

这种过程为“自发过程”.

功(W):热力学中把热以外的其它各种被传递的能量.

功的形式: 体积功;

非体积功: 机械功,表面功,电功等.

注意两点:热和功不是状态函数;如小球从山顶滚下,摩擦生热和作功与具体途径一一对应.

热和功正、负号的规定.

按 IUPAC 规定, $Q > 0$, $W > 0$ 均表示系统能量增加.

(本书仍采用习惯规定,故功的正负号规定正好相反.)

(5) 热力学能(U) (又称为内能):系统中一切形式能量的总和.包括系统中原子、分子、离子的动能(平动、转动等)、化学键能以及核能等.

热力学能的特点:是状态函数;具有加和性;

一定条件下与物质的量成正比;

1. 无绝对值.

热、功和热力学能的单位均为能量单位: kJ 或 J.

2. 能量守恒关系:系统与环境之间的能量转换和交换往往是以热和功的形式表现出来.

设一封闭系统,始态的热力学能为 U_1 ,当此系统从环境吸热 Q ,同时对环境做功 W ,使该系统终态的热力学能变为 U_2 ,那么,系统的热力学能增量是多少呢?

根据能量守恒定律:

$$U_2 = U_1 + (Q - W)$$

所以: $\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$ 上式就是热力学第一定律的数学表达式.

(按新规定则应该是 $\Delta U = Q + W$)

3. 1. 2 化学反应中的能量变化

1. 恒压反应热和反应焓变:

反应热:发生化学反应时,若系统不做非体积功,等温条件下(即反应终态温度恢复到始态温度)系统所吸收或放出的热量.

(1) 恒压反应热与反应焓变:多数化学反应在敞口容器中进行(恒压 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$),一般只做体积功.这种过程的反应热就是恒压反应热(Q_p).

据热力学第一定律, $\Delta U = Q_p - W = Q_p - p_{\text{环}}\Delta V$

$$Q_p = \Delta U + p_{\text{环}}\Delta V = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

定义: $U + pV = H$, 并称为焓.

$$\text{因此, } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ΔH 就称为系统的焓变.

故恒压反应热在数值上等于系统的焓变.

一般反应在恒压下进行,故系统焓增加($\Delta H > 0$),表明系统在过程中吸收了热量($Q_p > 0$).所以,对于吸热反应 $\Delta H > 0$; 对于放热反应 $\Delta H < 0$.

(2) 焓的特点:也是状态函数;

可以理解为物质的热含量,但无法确定其绝对值. (3) ΔU 与 ΔH 的关系:对于恒压反应, $Q_p = \Delta H$,

因此, $\Delta U = Q_p - p\Delta V = \Delta H - p\Delta V$. $\Delta H - \Delta U = p\Delta V = W$ 体积功即恒压下($\Delta H - \Delta U$),就是系统经由恒压过程发生变化时所做的体积功($p\Delta V$)

只有固、液体参与的反应: ΔV 变化不大,故 $\Delta H \approx \Delta U$ 有气体参与的反应: $\Delta H - \Delta U = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT$

例如 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, $\Delta_f H_m^\ominus = -483.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta n = -1$, 可求得:

$$\Delta H - \Delta U = (\Delta n)RT = (-1) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 = -2.479 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此,对于气体参与的反应,一般也可认为 $\Delta H \approx \Delta U$.

例题:已知 $C_6H_6(l) + 15/2O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$, 在 298.15K, 101325Pa 时 $\Delta U = -3165.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 求反应的 Q_p .

解:反应在常温常压下进行,则:

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT &= -3165.74 + (6 - 7.5) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \\ &= -3169.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

注意 R 单位!!

2. 热化学反应方程式:

热化学反应方程式:表示化学反应及其热效应关系.

例如: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus = -483.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

热化学反应方程式中,符号 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为标准摩尔反应焓(或标准摩尔反应热),其中上标“ \ominus ”指标准态;下标“ r ”指反应;“ m ”表示参与反应各物质按给定方程式进行了完全反应.

(1) 热力学标准态:

气体:指 100kPa 的理想气体; (原规定标准压为 101.325kPa)

液体、固体: 100kPa 下相应最稳定的纯净物;

溶液中溶质:一般情况:溶质的质量摩尔浓度 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 对稀溶液:溶质的物质的量浓度 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) 书写热化学反应方程式时注意:

写出化学计量方程式;

习惯上只注明物质的聚集态(固态 s、液态 l、气态 g、溶液 aq);

ΔH 后用括号注明温度,若是 298K 可以不写;

ΔH 与化学方程式之间用分号或逗号隔开.

2. 焓变的特点以及盖斯定律:

(1) 正逆方向反应的焓变数值相等,符号相反;

如: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -285.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 285.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 化学反应的焓变与参加反应的物质的量成正比;

如: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -148\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -74\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 焓变与物质的聚集态有关;

如: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -241.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -285.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) 若一个化学反应分成几步进行,那么总反应的焓变等于各步反应焓变之和.此规律称为盖斯定律盖斯定律表明,在恒温恒压下,反应的热效应只与反应始终态有关,而与变化的途径无关.

实质: $Q_p = \Delta H$, 焓是状态函数, ΔH 与途径无关.

例题:已知 $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{s}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m1}}^{\ominus} = -349.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\text{SnCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{s}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m2}}^{\ominus} = -195.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

试求 $\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_4(\text{s})$ 反应热.

解: 解题方法有多种,如综合反应法、热化学循环法等.在此主要应掌握后一种方法.

热化学循环法解题首先应设想出有哪些途径能获得所求反应的产物,然后再依据盖斯定律

先写出所求反应的反应式:

显然,从始态($\text{Sn}+2\text{Cl}_2$)到终态(SnCl_4)的途径有两条.

据盖斯定律,所求反应的反应热 $Q_p = \Delta H = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m1}}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m2}}^{\ominus}$.

$\therefore Q_p = -349.8 + (-195.4) = -545.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

例题:已知 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m1}}^{\ominus} = -869\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m2}}^{\ominus} = -394\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta_{\text{r}}H_{\text{m3}}^{\ominus} = -285.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 计算 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 的焓变.

解 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$

$\Delta H = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m2}}^{\ominus} \times 2 + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m3}}^{\ominus} \times 2 - \Delta_{\text{r}}H_{\text{m1}}^{\ominus} = -394 \times 2 + (-285) \times 2 + 869 = -489\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 1. 3 化学反应热效应的计算

4. 化学反应中常见的几种热效应:

化学反应中的反应热有多种形式,比如有生成热、溶解热、燃烧热、中和热、离子水合热以及键焓等.在此主要介绍前后两种.

(1) 生成热(又称生成焓):生成反应:由单质生成某种化合物的反应.

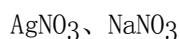
标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$):在恒温及标准态下由元素最稳定的单质化合生成 1mol 纯化合物时的反应焓变。 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中“f”指生成. 习惯上写为 $\Delta H_f^\ominus, T$.

热力学中同时规定稳定单质 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$. (注意金刚石、石墨)

对于反应: $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l)$, $\Delta_r H_m^\ominus = -285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由于 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2, g) = 0$, $\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g) = 0$, 故 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓就是 $-285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

通过同类型化合物标准摩尔生成焓的比较, 可以判断它们稳定性的相对大小.

查表比较以下两种化合物的稳定性:



(2) 键焓: 标准键焓($\Delta_b H^\ominus$):

断开气态物质 1mol 某化学键, 使之成为气态原子所需的能量.

例如: $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$, $\Delta_b H^\ominus(H-H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在恒温恒压下, $\Delta U \approx \Delta H$, 故可用 ΔH 代替 ΔU .

所以断开气态物质 1mol 某化学键所产生的热效应 ΔH 近似等于键能.

2. 反应热的计算:

(1) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算: 对于任意化学反应, $\Delta_r H_m^\ominus$ (习惯上简写为 $\Delta H_{298.15}^\ominus$):

式中 n_i 为反应式中各物质 i 化学式前的系数.

例题: 求 $3Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$ 的标准摩尔反应焓. 解: 从附录查得:

项目	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Fe_2O_3(s)$	-824.2
$Fe_3O_4(s)$	-1118
$CO(g)$	-110.52
$CO_2(g)$	-393.51

$$\Delta H_{298.15}^\ominus = \{-1118 \times 2 + (-393.51)\} - \{(-824.2 \times 3) + (-110.52)\} = -46.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 由 $\Delta_b H^\ominus$ 计算: 对于任意化学反应, $\Delta H_{298.15}^\ominus$:

例题: 已知 $\Delta_b H^\ominus(H-H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_b H^\ominus(F-F) = 158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_b H^\ominus(H-F) = 566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 试估算 298.15K 时, $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$ 的恒压反应热.

解: $\Delta H_{298.15}^\ominus = (436 + 158) - (566 \times 2)$
 $= -538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2 化学反应进行的方向

DIRECTION OF CHEMICAL REACTION

早在十八世纪, 人们就已发现, 绝大多数放热反应在 298K, 标准态下都能自发进行.

自发: 一定条件下, 不需外界做功, 一经引发就能自动进行.

例如: $2Na(s) + 2H_2O(l) = 2NaOH(aq) + H_2(g)$, $\Delta H_{298.15}^\ominus = -282.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$3Fe(s) + 2O_2(g) = Fe_3O_4(s)$, $\Delta H_{298.15}^\ominus = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

因此, 1878 年, Berthelot & Thomson 就提出自发过程的方向是系统焓减少($\Delta H < 0$)的方向(焓判据).

后来人们又发现, 有些吸热反应也能自发进行.

例如 NH_4HCO_3 的分解:

$NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(l) + CO_2(g)$, $\Delta H_{298.15}^\ominus = 125.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

再比如 $CaCO_3$ 的分解: $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta H_{298.15}^\ominus = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

显然, 焓变只是影响反应自发性的因素之一. 人们还发现, 许多自发过程都有混乱度增加的趋势.

例如冰的融化, 糖或盐类在水中的溶解; 建筑物的倒塌, 因此, 人们通过长期的社会实践得出自然界中两条基本规律: 任何一个系统总是趋向于能量最低的状态;

任何一个系统有倾向于混乱度最大的状态.

3.2.1 化学反应的熵变

1. 熵及标准摩尔熵:对于系统的混乱度,可以用熵来衡量.

熵(S):描述系统中微观粒子混乱程度的热力学函数.

熵也是状态函数,是系统的容量性质,具有加和性.

热力学中规定,任何纯净的完整晶态的物质在 0K 时的熵值为零(即 $S_0=0$).

因此,熵有绝对值,这点与 U 不同,与 H 也不一样.

标准摩尔熵 $S_m^\ominus(T)$:1mol 的某纯物质在标准态下的规定熵本书采用习惯表示 S^\ominus_T , 298K 时的 $S^\ominus_{298.15}$ 可简称为 S^\ominus .

注意熵的单位与焓变不同,为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. 2. 影响熵值的主要因素:

(1) 物质的聚集态:一般来说,同一物质的不同聚集态,熵值大小有以下次序:气态>液态>固态

例如 NaCl:	聚集态	$S^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	固态	72.13
	液态	84.6
	气态	229.61

(2) 物质的组成:混合物或溶液的熵值一般也要大于纯物质的熵值.

(3) 物质的结构:-结构及分子量相近的物质熵值也相近;

例如: $CO(g)$, $M=28.0$, $S^\ominus = 197.9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $N_2(g)$, $M=28.0$, $S^\ominus = 191.4 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

结构相似而分子量不同的物质,熵值随分子量的增大而增大;

例如: $HF(g)$, $M=20.0$, $S^\ominus = 173.7 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $HCl(g)$, $M=36.5$, $S^\ominus = 191.4 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

分子构型越复杂,熵值也越大;

例如: $C_2H_5OH(g)$, $S^\ominus = 282.6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 二甲醚(g), $S^\ominus = 266.3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

同一物态时分子中的原子数或电子数越多,一般熵值也越大;

例如: $NaF(s)$, $S^\ominus = 51.5 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $CaF_2(s)$, $S^\ominus = 68.9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

一般硬物质的熵值小于软物质的熵值;

例如: 金刚石, $S^\ominus = 2.38 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 石墨, $S^\ominus = 5.74 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

(4) 温度及压力:物质的熵值随温度的升高而增大,但影响不是很大;

例如标准态下,温度从 298K 升至 373K, $O_2(g)$ 的熵值增加 4%.

压力主要是对气体物质熵值的影响.

一般压力由 100kPa 增大 10 倍,气体物质的熵值约减少 $19 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

3. 化学反应的熵变:

任意化学反应的标准摩尔熵变量($\Delta_r S_{om}$, 也可简写为 ΔS_{oT}):

例题:计算 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 在 298K 时的标准摩尔熵变.

解:由附录查得:物质 $S^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$CaCO_3(s)$	92.9
$CaO(s)$	38.2
$CO_2(g)$	213.7

因此, $\Delta S^\ominus_T = (38.2 + 213.7) - 92.9 = 159 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

一般来说,在反应中气体的分子数增加,系统的熵值就会增大.

对隔离系统,若 $\Delta S^\ominus_{隔} > 0$, 反应就能自发进行,即自发过程是朝熵增的方向(熵判据).

对非隔离系统,自发进行的方向应是 $\Delta S^\ominus_{总} = \Delta S^\ominus_{系统} + \Delta S^\ominus_{环境} > 0$, 此计算很复杂.

3.2.2 化学反应方向的判据

1. Gibbs 自由能变:Gibbs 自由能函数变: $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$

标准态时: $\Delta G^\ominus_T = \Delta H^\ominus_T - T\Delta S^\ominus_T$ Gibbs 自由能 G 的性质 ($G \equiv H - TS$) 与焓 H 一样.

ΔG 的性质与 ΔH 相似.

(1) 标准摩尔生成 Gibbs 函数 ($\Delta_f G_m^\ominus$):

在标准态下, 由最稳定的纯态单质生成 1mol 某物质时的 Gibbs 自由能变. 本书以 $\Delta_f G_m^\ominus, T$ 表示.

同样, 热力学中规定, 任何最稳定的纯态单质在任何温度下的标准摩尔生成 Gibbs 函数为零.

(2) 化学反应的 Gibbs 自由能变 ($\Delta_r G_m^\ominus$): 由反应物, 生成物 $\Delta_f G_m^\ominus$ 求 $\Delta_r G_m^\ominus$ (也可简写为 ΔG^\ominus_T):

例题: 求 $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 ΔG^\ominus_{298} .

解: 查附录得: 物质 $\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{SiH}_4(\text{g})$	56.9
$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-856.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228.6

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus_{298} &= \{(-856.3) + (-228.6) \times 2\} - (56.9 + 0) \\ &= -1370.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由 $\Delta G^\ominus_T = \Delta H^\ominus_T - T\Delta S^\ominus_T$ 求解.

例题: 由 $\Delta G^\ominus_T = \Delta H^\ominus_T - T\Delta S^\ominus_T$ 求解 $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 ΔG^\ominus_{298}

解: 查附录得: 物质 $\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\text{SiH}_4(\text{g})$	34.3	204.6
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.2
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910.7	41.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.8

$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus_{298} &= \{(-910.7) + (-241.8) \times 2\} - (34.3 + 0 \times 2) \\ &= -1428.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\ominus_{298} &= (41.5 + 188.8 \times 2) - (204.6 + 205.2 \times 2) \\ &= -195.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus_{298} &= \Delta H^\ominus_{298} - T\Delta S^\ominus_{298} = -1428.6 - 298 \times (-195.9 \times 10^{-3}) \\ &= -1370.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

当温度不是 298K 时, 可用 $\Delta G^\ominus_T \approx \Delta H^\ominus_{298} - T\Delta S^\ominus_{298}$ 近似求解.

例题: 求 500K 时反应 $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 ΔG^\ominus_{500} .

解: 前面已求得 $\Delta H^\ominus_{298} = -1428.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ominus_{298} = -195.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus_{500} &\approx \Delta H^\ominus_{298} - T\Delta S^\ominus_{298} = (-1428.6) - 500 \times (-195.9 \times 10^{-3}) \\ &= -1330.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

2. 反应方向的判据:

(1) Gibbs 自由能判据及最小自由能原理: Gibbs 自由能判据: $\Delta G_{T, p}$

在恒温恒压只做体积功的条件下, 任何自发过程总是朝着 Gibbs 自由能减小的方向进行. 当 $\Delta G_{T, p} = 0$ 时, 反应达到一种平衡状态, 系统的 Gibbs 自由能降低到最小值 (最小自由能原理).

(2) 经验判据: 通常情况下, 若 $\Delta G^\ominus_T < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 往往 $\Delta G_T < 0$.

因此, 一般只有 $|\Delta G^\ominus| > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 才能用 ΔG^\ominus 来代替 ΔG_T 判断反应的方向.

若反应的 ΔS_T 很小, 且反应在常温下进行, 据 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, 此时 $\Delta G_T \approx \Delta H_T$. 这情况下就可用 ΔH 来代替 ΔG 判断化学反应的自发性.

(3) 温度对反应自发性的影响: 由 Gibbs 公式 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 不难看出温度对 ΔG_T 有明显的影响, 从而可以改变反应方向. 温度对反应自发性的影响 ΔH ΔS ΔG

(4) 反应方向转变温度的估算: 放热反应和吸热反应会随温度变化而实现自发与非自发的转化, 在这中间存在着一个转折点, 即 $\Delta G_T = 0$. 这时系统处于平衡状态, 温度稍有改变, 反应方向就会发生逆转. 这转折点的温度就称为转变温度.

据 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0$, 可得:

例题: 已知反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 298K 时的 $\Delta H_{298}^\circ = 178.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{298}^\circ = 159 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 求 CaCO_3 分解的最低温度.

解: $\therefore T_{\text{转}} \approx \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ}$

$\therefore T_{\text{转}} \gg 178.3 / (159 \times 10^{-3}) = 1121 \text{ K}$

在本题以及运用 Gibbs 公式进行有关计算时应特别注意单位的一致.

例题: 判断反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

在 298.15K, 标准状况下能否自发进行?

欲使上述反应逆转自发进行, 计算所需最低温度?

解: 查附录得:

物质	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191.5	0
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.59	0
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11	192.3	-16.5

$\Delta G_{298}^\circ = 2 \times (-16.5) = -33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 能自发正向进行.

$\Delta H_{298}^\circ = 2 \times (-46.11) = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

$\Delta S_{298}^\circ = (192.3 \times 2) - (191.5 + 130.59 \times 3)$
 $= -198.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$

$T_{\text{转}} \approx -92.22 / (-198.7 \times 10^{-3})$
 $= 464.1 \text{ K}$

当 $T > 464.1 \text{ K}$ 时, $\Delta G_T > 0$, 逆向反应为自发.

3.3 化学反应速率及其影响因素

RATE OF CHEMICAL REACTION

3.3.1 化学反应速率

化学反应速率: 在一定条件下, 某化学反应的反应物转变为生成物的速率.

表示方法: (1) 平均速率: 单位时间内某反应物浓度的减少或某生成物浓度的增加.

式中时间可以用 s, min, h, day 等表示; 浓度一般以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位.

$$\bar{v}_{\text{反应物}} = -\frac{\Delta c_{\text{反应物}}}{\Delta t} \quad \text{或} \quad \bar{v}_{\text{生成物}} = \frac{\Delta c_{\text{生成物}}}{\Delta t}$$

由于反应速率应该为正值, 所以若以反应物浓度的变化来表示时, 分式前应加上负号.

(2) 瞬时速率: 某一反应在某一时刻的真实速率.

瞬时速率可以通过作图法求解.

$$v_{\text{反应物}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta c_{\text{反应物}}}{\Delta t} \right) = -\frac{dc_{\text{反应物}}}{dt}$$

$$v_{\text{生成物}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c_{\text{生成物}}}{\Delta t} = \frac{dc_{\text{生成物}}}{dt}$$

由于绝大多数化学反应都是不等速进行, 因此平均速率在实际工作中意义不大, 特别是 Δt 较大时.

一般来说, 有机物的反应要比无机物的反应来得慢些; 无机物反应中, 离子反应要比分子反应快些; 即使同类型反应, 反应速率的大小也不尽相同.

例如同是离子反应： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

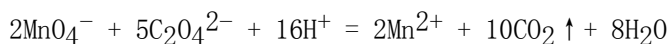
瞬间完成； $\text{Mg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{MgC}_2\text{O}_4 \downarrow$

要将近 24h 才能观察到白色的沉淀产生。

这些实验事实告诉我们，化学反应速率的大小首先是由反应物的本性所决定当反应物确定之后，外界条件的改变也会使化学反应速率发生变化。

大家已知浓度、温度以及催化剂等条件会改变反应速率。

例如：在酸性溶液中 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应：



在室温下此反应进行缓慢。当系统温度升高到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 以及外加少量 Mn^{2+} 或由反应产生 Mn^{2+} 后，反应便迅速进行

3.3.2 影响化学反应速率的因素

1. 内在因素及其体现：决定反应物本性的关键是物质的内部结构。内部结构的不同，导致反应发生所需的活化能（具体体现）不同。

分子运动论认为，化学反应发生的必要条件是反应物分子（或原子、离子）之间的相互碰撞。

N_2O （笑气）的分解反应： $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

833K，浓度为 $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，分子运动论可求出，分子间的碰撞次数高达 10^{30} 次 $\cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ，但实测的反应速率只有 $1.1 \times 10^{-9}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 发生反应的两个基本前提：-发生碰撞的分子应具有足够大的能量；

碰撞的几何方位要适当。有效碰撞：能使反应发生的碰撞。

活化分子：发生有效碰撞的分子。

活化能 (E_a)：活化分子所具有的平均能量 E^* 与所有反应物分子平均能量 E 之差。

反应的活化能越小，活化分子的百分数越大，反应就越快

NO_2 与 O_3 反应的示意图：实验测定表明，多数化学反应的活化能大约在 $40 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 外部因素：

(1) 浓度(或压力)的影响：

1) 机理：对于一个反应系统，当温度一定时：活化分子浓度=活化分子百分数 \times 反应物分子浓度 2) 反应速率与反应物浓度的关系(质量作用定律)：对于任一基元反应(即能一步完成的反应，又称简单反应)：

瞬时反应速率：上式为质量作用定律表达式(又简称速率方程)。

式中： k ：速率常数(又称比速常数，简称比速率)；与 T 、催化剂有关，与浓度、压力无关。 c_A 、 c_B ：均为瞬时浓度； m 、 n ：为反应物 A 和 B 的分级数(例如对 A 而言是 m 级)； $m+n$ ：为反应的总级数使用质量作用定律时应注意：

仅适用于基元反应(包括非基元反应中的每一基元反应)。

例如： $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ 就属于基元反应，其速率方程为： $v = kc(\text{NO}_2)c(\text{CO})$

绝大多数反应为非基元反应(又称复合反应)，分若干步完成。

例如：反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

实际上分两步完成： $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

反应机理：反应的途径或微观进行的过程。

不知反应机理的反应，速率方程中幂次由实验确定。

如上例，在两步反应中： $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 为慢步骤，称为定速步骤；而 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 为快步骤。

因此，总反应速率方程为 $v = kc^2(\text{NO})c(\text{H}_2)$ ，属三级反应，而不是 $v = kc^2(\text{NO})c^2(\text{H}_2)$ 。

稀溶液中溶剂参与反应，速率方程不标溶剂浓度。

例如：蔗糖水解， $v = k' c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})c(\text{H}_2\text{O}) = kc(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ ，为一级反应

只适用于均相反应,多相反应(反应系统中存在着界面,如气固反应等)不能直接代定律(与纯液体、固体的量无关).燃烧例如: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $v = kp(O_2)$

质量作用定律可说明影响反应速率的外部因素有两个: k 和 c (或 p).

(2)温度的影响:

1)机理:升高温度不仅能增加分子间碰撞次数,而且还可以增加活化分子百分数

2)反应速率与温度的关系:

1884年,Vant' Hoff 近似规则:一般反应温度升高 $10^\circ C$,反应速率增加 $2\sim 4$ 倍.

1889年,Arrhenius 经验公式: 式中: R 为摩尔气体常数;

A 为给定反应的特征常数;

E_a 为实验活化能.

若 T 变化不大, A 、 E_a 可看成常数

Arrhenius 经验公式表明:

T 对 k 影响很大; E_a 越大, k 越小.由 $\ln k \sim 1/T$ 图,直线斜率 $-E_a/2.303R$,求出 E_a ;截距 $\lg A/2.303$.

求温度变化时的 k 或 E_a 例题:反应 $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$,338K时 $k_1 = 4.87 \times 10^{-3} s^{-1}$;318K时 $k_2 = 4.98 \times 10^{-3} s^{-1}$.求反应之 E_a 及298K时的速率常数 k_3 .

解:可解得: $E_a = 102 kJ \cdot mol^{-1}$ 同样可求得: $k_3 = 3.73 \times 10^{-5} s^{-1}$

(3)催化剂的影响:

1)机理:与反应物形成一种势能不同于反应物的活化配合物,改变反应历程,使反应活化能发生改变

2)催化剂的分类及作用:

正催化剂:加大 v ,走 E_a 较低的途径;负催化剂:减小 v ,走 E_a 较高的途径;助催化剂:增强催化活性;

催化毒剂:抑制催化活性.

3)催化剂的特点:

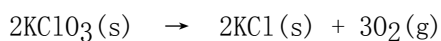
对反应方向、热效应等不影响;对正逆反应的影响相同;具有一定的选择性.超声波、激光、高能射线等也会影响某些反应速率.

对于多相反应,相接触面、界面物理化学性质以及扩散速率(如粉碎、搅拌、鼓风以及雾化)等因素也同样会改变反应的速率.

3.4 化学反应进行的限度

CHEMICAL EQUILIBRIUM

有些反应几乎能进行“完全”,例如:



不可逆反应:只能向一个方向进行“到底”的反应.

多数反应是可逆的,例如在恒温和密闭容器中: $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$

习惯上将化学计量方程式中从左向右进行的反应称为正反应;从右向左进行的反应称为逆反应.可逆反应:同一条件下能同时向正、逆两个方向进行的反应.

3.4.1 化学平衡与平衡常数

1. 化学平衡及其特征:化学平衡:一定条件下, $v_{正} = v_{逆}$ 时系统所处的状态.有气体参与的反应,密闭容器和恒温是平衡建立的前提.

化学平衡的特征: 动态平衡;
有条件;

2. 平衡常数:

(1)平衡常数:可逆反应 T 一定,达平衡时,各生成物平衡浓度(c^{eq})或平衡分压(p^{eq})幂的乘积与各反应物 c^{eq} (或 p^{eq})幂的乘积之比是一常数.

若可逆反应为: $mA + nB = pC + qD$, 则:

式中: K_c 称为浓度平衡常数, 单位 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{\Delta n}$;

$$\Delta n = (p+q) - (m+n).$$

对气相反应:

式中: K_p 称为分压平衡常数, 单位 $(\text{Pa})^{\Delta n}$.

K 越大, 表明正反应进行的程度越大, 反应物的转化率就越高. K 不随 c 或 p 而变, 只是 T 的函数.

(2) 标准平衡常数: 对于以上气相反应, 其摩尔反应 Gibbs 函数 $\Delta_r G_m$ 与标准摩尔反应 Gibbs 函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 有以下关系:

式中: p 为任意时刻各组分的分压; 组分相对分压幂的乘积之比, 称为反应商 (分压表示时又称为压力商, 以 Q_p 表示):

已知 $\Delta_r G_m = 0$ 时, 系统达到平衡:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus, \quad K^\ominus \text{ 称为标准平衡常数或热力学平衡常数.}$$

因此, 平衡时 $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus$ 对于液相反应, 同样可以得到以上关系, 并且标准平衡常数表达式为: (3) 书写及使用标准平衡常数表达式时注意:

表达式及 K^\ominus 值应与所书写的反应式相对应例如: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

若反应式为: $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$, 表达式为:

$$\text{显然 } K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

固体、纯液体不写入表达式

例如: $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

稀溶液中参与反应的水也不写入表达式;

例如: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

气液多相反应, 气态组分以相对分压表示, 溶液中的组分以相对浓度代入.

例如: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

(4) 多重平衡原则: 几个反应式相加 (或相减) 得到另一个反应式, 则该反应的平衡常数等于那几个反应平衡常数的乘积 (或商), 这一规则称为多重平衡原则.

例如: 反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$, K_1^\ominus

反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, K_2^\ominus

反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, K_3^\ominus

显然, 反应式 3 可以看成是反应式 1 与反应式 2 之和. $K_3^\ominus = K_1^\ominus \times K_2^\ominus$

同样, 反应式 2 可以看成是反应式 3 减去反应式 1 所得:

$$K_2^\ominus = K_3^\ominus / K_1^\ominus.$$

3. 平衡常数的计算:

例题: 合成氨反应为: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

现由实验测得 773K 平衡时各组分的分压为:

$$p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) = 3.57 \times 10^6 \text{Pa}, \quad p^{\text{eq}}(\text{N}_2) = 4.17 \times 10^6 \text{Pa},$$

$$p^{\text{eq}}(\text{H}_2) = 12.5 \times 10^6 \text{Pa}. \text{ 求 773K 时的 } K_p^\ominus.$$

解: 例题: 已知 1123K 时 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$, $K_1^\ominus = 1.3 \times 10^{14}$;

$\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{COCl}_2(\text{g})$, $K_2^\ominus = 6.0 \times 10^{-3}$. 计算 $2\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus .

解: $K_2'^\ominus = (1/K_2^\ominus)^2 = (1/6.0 \times 10^{-3})^2 = 2.8 \times 10^4$

$$K_1'^\ominus = 1/K_1^\ominus = 1/1.3 \times 10^{14} = 7.7 \times 10^{-15}$$

$$\therefore K^\ominus = K_2'^\ominus \times K_1'^\ominus = 2.8 \times 10^4 \times 7.7 \times 10^{-15} = 2.2 \times 10^{-10}$$

例题: 试求 298K 时 $\text{HF}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$ 的 K^\ominus .

解: $\text{HF}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

查附录得: 物质 $\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

HF(aq) -294.6

H⁺(aq) 0

F⁻(aq) -276.5

$\therefore \Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K^\circ \therefore \lg K^\circ = -\Delta G^\circ_{298} / (2.303RT)$

$\Delta G^\circ_{298} = (-276.5) - (-294.6) = 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\lg K^\circ = -18.1 \times 10^3 / (2.303 \times 8.314 \times 298.15) = -3.17$
 $K^\circ = 6.8 \times 10^{-4}$

4. 平衡常数的应用:

(1) 反应物平衡转化率的计算: 反应物平衡转化率(或理论转化率):

平衡时, 某反应物转化为生成物的百分数.

例题: 1000K, 将 1.00mol SO₂, 1.00mol O₂ 放入 5.00L 密闭容器中, 平衡时生成 SO₃ 0.85mol.

计算反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 K_p° 及 SO₂ 的转化率

解: 根据 $pV = nRT$, 各组分的平衡分压为:

$$p_i^{\text{eq}}(\text{Pa}) = n_i^{\text{eq}} \times 8.314(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 1000(\text{K}) / 5.00 \times 10^{-3}(\text{m}^3)$$

转化率 $a = 2x/1.00 = 0.85/1.00 = 85\%$

(2) 判断反应进行的可能性: 利用 K° 可判断反应进行的可能性. 可能性不等于现实.

例如: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

反应的 $K_p^\circ = 1.20 \times 10^5$.

(3) 判断反应进行的方向: 在讨论标准平衡常数时已知: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q$ 以及 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$.

可得: $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q$ 上式称为化学反应等温方程式.

根据 Gibbs 自由能判据, 将 K° 与 Q 进行比较就能判断反应的方向

$Q < K^\circ$, $\Delta_r G_m < 0$, 反应正向移动;

$Q > K^\circ$, $\Delta_r G_m > 0$, 反应逆向移动; $Q = K^\circ$, $\Delta_r G_m = 0$, 平衡状态.

3.4.2 化学平衡的移动 化学平衡的移动: 化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程.

要使化学平衡移动, 要么使 $v_{\text{正}} \neq v_{\text{逆}}$; 或者 $Q \neq K^\circ$; 或者是改变 K° .

1. 浓度: 由反应商可以看出, 只要增加反应物浓度或减少生成物浓度就可以使 $Q < K^\circ$.

例题: 298K 时反应 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$ 的 $K^\circ = 5.0$; Ag^+ , Fe^{2+} 的初始浓度 $c_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 的初始浓度 $c_0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 求: Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} 的平衡浓度以及 Ag^+ 的转化率.

向原体系中加入 Fe^{2+} , 使之初始浓度为 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问新条件下 Ag^+ 的转化率.

解: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$

初始浓度 $c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.10 0.10 0.010

改变浓度

平衡浓度 $c^{\text{eq}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

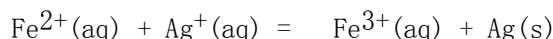
$$K^\circ = \frac{0.010 + x}{(0.10 - x)(0.10 - x)} = 5.0$$

由于标准态浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 考虑从简, 从本题开始, 凡是浓度标准平衡常数均不再除 c° ; 另外, 用 “[]” 表示平衡浓度 c^{eq} .

可解得 $x = 0.021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

那么: $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0.10 - x = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.010 + x = 0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ag^+ 转化率 $a = 0.021/0.10 = 21\%$.



$c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.30 0.10 0.010 改变浓度
 $c^{\text{eq}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

可解得 $o = 0.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ag^+ 转化率 $a = 0.051/0.10 = 51\%$.

2. 压力: 气相反应 $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$, T 不变的条件下, 增加压力, 将已达平衡的系统 (分压 p_i^{eq}) 压缩, 使体积从 $V_1 \rightarrow V_1/x$, 则根据道尔顿分压定律, 组分 i 的分压就会由 $p_i^{\text{eq}} \rightarrow xp_i^{\text{eq}}$. 这时, 反应商 Q_p 与 K_p^0 的关系为: $Q_p = x^{\Delta n} K_p^0$:

式中: $\Delta n = (p+q) - (m+n)$ 为反应前后气体摩尔数之改变值.

当 $\Delta n > 0$, $Q > K^0$, 平衡向 Δn 减小方向 (逆方向) 移动;

$\Delta n < 0$, $Q < K^0$, 平衡向 Δn 增加方向 (正方向) 移动;

$\Delta n = 0$, $Q = K^0$, 平衡无影响.

改变已达平衡的反应系统中不参与反应气体 (惰性组分) 的压力时:

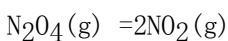
1. 在恒 T 、 p 下, 加入惰性气体: $p_{\text{总}} = \sum p_i (\text{反应气体}) + p_{\text{惰性气体}}$
 $\Delta n \neq 0$ 时, $Q \neq K^0$, 平衡向气体分子数增多方向移动.

2. 在恒 T 、 V 下, 加入惰性气体: 各组分 p_i 不变, $Q = K^0$, 平衡不移动
 固体、纯液体的体积受压力影响很小, 不考虑.

例如: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

3. 增加压力, 平衡将向左移动.

例题: 在 308.15K, 100kPa 发生以下反应:

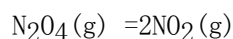


1. 已知转化率为 27%, 求 K^0 ; 2. 若压力降低一半, 求 N_2O_4 的平衡转化率.

解: 对于此反应:

K_p^0 = 根据道尔顿分压定律: 混合气体的总压等于混合气体中各组分气体单独碰撞器壁时所产生的压力之和:

分压与总压的关系为:



开始时物质的量 (mol) a 0

平衡时物质的量 n_i^{eq} (mol) $a - \alpha a$ $2\alpha a$

$n_{\text{总}} = (a - \alpha a) + 2\alpha a = (1 + \alpha)a$ 因此: $p^{\text{eq}}_{\text{N}_2\text{O}_4} =$

$p_{\text{总}} = (100 \times 10^3) / 2 = 50 \times 10^3$:

可解得: $\alpha = 37\%$

例题: 一容器中含 N_2O_4 和 NO_2 的混合物, 在 308.15K, 100kPa 发生反应: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, $K^0 = 0.315$. 若建立平衡后改变条件, 使 N_2O_4 与 NO_2 的摩尔比为 10 : 1. 试判断平衡移动的方向.

解: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

开始时物质的量 (mol) 1.0x 0.10x

各组分分压 (Pa) $(1.0x/1.1x)p_{\text{总}}$ $(0.10x/1.1x)p_{\text{总}}$

$Q = 9.1 \times 10^{-3}$ 显然, $Q < K^0$, 平衡将向正向移动

3. 温度: 根据: $\Delta G^0_{T,p} = -RT \ln K^0$ 以及 $\Delta G^0_{T,p} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$.

可得: $\ln K^0 = \Delta S^0_{298} / R - \Delta H^0_{298} / RT$.

由此能得出温度对化学平衡的影响: 对吸热反应, 升高温度有利于正反应进行;

对放热反应 ($\Delta H^0 < 0$), 降低系统温度才能使反应正向移动 ($K^0 \uparrow$, $Q < K^0$)

例题:合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 298K 时的 $K_p^\circ = 1.20 \times 10^5$, 反应的热效应 $\Delta H_{298}^\circ = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 计算该反应在 773K 时的 K_p°

解: $K_{773}^\circ / K_{298}^\circ = 1.30 \times 10^{-10}$ $K_{773}^\circ = 1.56 \times 10^{-5}$

若本题还告知 ΔS_{298}° , 则还可以有另一种解法. $\Delta G_{773}^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - 773 \times \Delta S_{298}^\circ$.

$\Delta G_{773}^\circ = -(R \times 773) \ln K_{773}^\circ$.

4. 催化剂: 改变反应速率而不改变系统里的平衡组成.

5. 吕·查德里原理: 改变影响平衡系统的条件 (T 、 p 、 c), 平衡将向减弱这个变化的方向移动