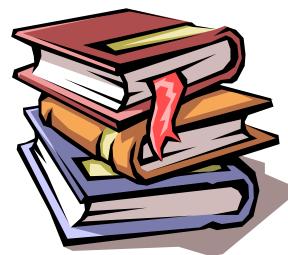


第3章 化学热力学的初步概念与化学平衡



Chapter 3 Primary Conception of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium

教学要求

1. 了解化学变化过程中的热效应概念，恒容反应热和恒压反应热的概念和测定；会写热化学方程式；
2. 初步了解焓的概念，知道焓变是化学反应自发过程的一种驱动力；
3. 会进行有关热化学的一般计算；
4. 初步了解熵、熵变和绝对熵的概念，知道熵变是化学反应的自发过程的另一种驱动力；
5. 初步了解热力不第一、第二、第三定律的概念；
6. 初步了解吉布斯自由能及吉布斯-亥姆霍兹方程，初步学会用其判据化学反应的自发性；
7. 掌握化学平衡状态及标准平衡常数概念，会进行简单的化学平衡移动判断及有关计算。

课时分配 (6 学时)

- | | | | | | | | | |
|------------------------------------|---|--------|---|---|--------|---------|-------|-----|
| 1. 热力学中的常用术语： | <table border="0"> <tr> <td rowspan="4" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">{</td> <td>体系和环境</td> <td rowspan="4" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="4" style="vertical-align: middle;">(2 学时)</td> </tr> <tr> <td>状态和状态函数</td> </tr> <tr> <td>过程和途径</td> </tr> <tr> <td>功和热</td> </tr> </table> | { | 体系和环境 | } | (2 学时) | 状态和状态函数 | 过程和途径 | 功和热 |
| { | 体系和环境 | | } | | | (2 学时) | | |
| | 状态和状态函数 | | | | | | | |
| | 过程和途径 | | | | | | | |
| | 功和热 | | | | | | | |
| 2. 热化学： | } | (2 学时) | | | | | | |
| (1) 化学反应热效应 | | | <table border="0"> <tr> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">{</td> <td>恒压反应热</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td>恒容反应热</td> </tr> </table> | { | 恒压反应热 | } | 恒容反应热 | |
| { | | | 恒压反应热 | | } | | | |
| | 恒容反应热 | | | | | | | |
| (2) 焓和焓变——自发过程的一种驱动力；
(3) 热化学计算 | | | | | | | | |
| 3. 熵和熵变——自发过程的另一种驱动力； | } | (2 学时) | | | | | | |
| 4. 自由能——反应自发性的判据 | | | | | | | | |
| 5. 平衡状态和标准平衡常数； | | | | | | | | |
| 6. 平衡移动和与平衡有关的计算； | | | | | | | | |

每个问题各一学时

P84 页的序言，说明热力学与动力学的研究内容不同。

3.1 热化学和焓

3.1.1 热力学中的几个常用术语

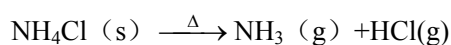
1. 体系和环境 System and environment

体系: 研究的对象

环境: 直接与体系相关的以外的其它部分

具有宏观界面的有大量结构离子构成的客体——宇宙

有时两者有实际界面



有时没有，可有想象的界面，空气中的 O₂、N₂ 等。

依体系与环境之间的物质和能量的交换关系，体系可分为：

- a. 敞开体系 open system 热水杯
- b. 封闭体系 closed system 加盖
- c. 孤立体系 isolated system 换成理想的保温杯

2. 状态和状态函数 state and state function

状态: 表征体系性质的物理量所确定下来的体系存在的形式。

状态函数: 确定体系性质的物理量, $pV=nRT$ 。

对于状态函数应注意: 这也是热力学与动力学的不同点。

a. 状态一定则体系的各状态函数有一定值;

b. 体系发生变化前的状态——始态

体系发生变化后的状态——终态

c. 状态函数:

- | | |
|---|------------------------|
| { | 具有加合性质的, 如 V、n 叫量度性质 |
| | 不具加合性质的, 如 P、T、M 叫强度性质 |

3. 过程和途径 process and rood

体系的状态发生变化, 从始态到终态, 我们说体系经历了一个热力学过程, 简称过程:

恒压过程: constant pressure

恒容过程: constant volume

恒温过程: isothermal process

3.1.2 热化学 thermochemistry

1. 化学反应热: 研究物质化学和物理变化过程中热效应 (heating effect) 的学科叫化学反应热(heat of chemical reaction)

(1) 讲活化能时的反应历程图即可看出 (P73);

(2) 相变即物理过程;

(3) 木材燃烧即化学过程;

a. 热总是由高温物体流向低温物体, 如不与环境发生能量交换, 则

$Q_{得} + Q_{失} = 0$ (能量守恒定律)

The law of conservation of energy

吸热用“+”号，放热用“-”号 (P85 第一段文字)

b. 功和热及热力学第一定律 (first law of thermodynamics)

Work heat

体系与环境之间的能量交换有两种方式 (热传递 做功)

热力学中规定：体系吸热为正，体系放热为负，功是指体系对环境做功，为正，反之为负。

功和热的相同点：

- 都是能量，在体系获得能量后，便不再区分热和功。
- 都不是体系的状态函数，与过程相联系的物理量。
- 功是有序运动的结果，热是无序运动的结果。
- 功能完全变热，而热不能完全转换为功。

能量守恒定律也叫热力学第一定律，可以说体系热力学能 (内能) 的改变量等于体系从环境吸收的热量减去体系对环境所做的功：

$$\Delta U = Q - W$$

U：热力学能 (thermodynamic energy) 指体系内一切能量的总和。(体系内各种物质的分子或原子的位能，振动能、转动能、平动能、电子的能以及核能等等)

虽然 U 现在尚无法测定，但 U 仍是体系的状态函数，状态定，U 值定，体系变化时， ΔU 一定： $\Delta U = U_{终} - U_{始}$ ，具有加合性。

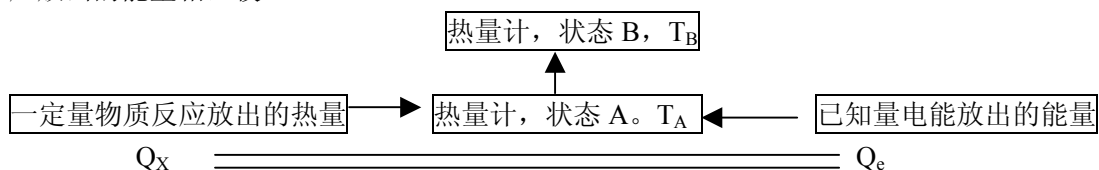
例题：某过程中，体系从环境吸收热量 100J，对环境做体积功 20J。求过程中体系热力学能的改变量和环境热力学能的改变量。

解：由 $\Delta U = Q - W = 100 - 20 = 80$ (J)，环境的正好相反 -80J， $\Delta U' = -100 - (-20) = -80$ J，正说明两者之和是宇宙。

C. 热容 C (heat capacity)：指物体温度升高 1K 所需的热量。热容除以物质的量得摩尔热容 C_m (molar heat capacity)

$$Q = nC_m \Delta T \quad (\text{P85})$$

据此，我们设计一个热量计 (calorimeter) 来测定反应的热效应。其原理是在一个热量计内，将一定量物质在化学变化或物理变化中所吸收或放出的能量，与一定量电能或已知反应放出的能量相比较。



P73 例题 3.1.

d. 恒容反应热 (reaction heat of constant-volume)

恒压反应热 (reaction heat of constant pressure)

这是由于不同反应方式而产生的。

弹式

$$Q_v = \Delta U$$

弹式量热计 (P73 图 3.1) 转动弹剖面示意图

恒容反应热测量

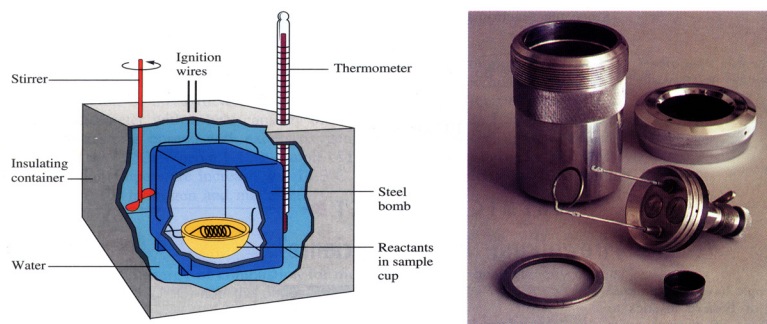


图 2 转动弹剖面示意图

1. 坩埚支架, 2. 坩埚, 3. 电极

恒压量热计的装置

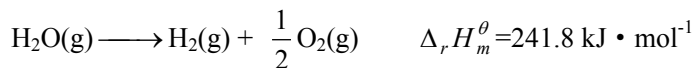
e. 热化学方程式: 表示出反应热效应的化学方程式叫做热化学方程式 (thermochemical equation)

书写时要注意:

- (1) 要说明 T、P;
- (2) 注明各物质的状态;
- (3) 方程式中的配平系数只表示计量数, 不表示分子数, 因式必要时可写分数, 常温常压可不写 T、P。

(4) 表示方法如 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta_r H_m^\theta} \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \quad \Delta_r H_m^\theta = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) 逆反应的热效应, 数相同符号相反, 如



以论文 “standard enthalpies of formation of solid complexes of RE nitrates with histamine” 说明。

3.1.3 焓和焓变—要让学生理解: 这是反应自发性的一种判据

(1) 恒容反应热: 因 $\Delta U = Q_V - W$

式中 $W = P \cdot \Delta V$, 恒容中 $\Delta V = 0$, 故 $W = 0$ 。

所以 $\Delta U = Q_V$

即恒容反应过程中, 体系吸收的热量全部用来改变体系的热力学能。 $Q_V < 0$, 放热, $Q_V > 0$, 吸热。

(2) 恒压反应热: $\Delta V = Q_p - W$

由于 $W = P \cdot \Delta V$, 上式可变为:

$$Q_p = 0, \quad P_2 = P_1 = P$$

$$\therefore Q_p = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

H₂

H₁

因为 U 、 p 、 V 都是体系的状态函数，故 $U+pV$ 必然是体系的状态函数，可用 H 表示，称为热焐，简称焐 (enthalpy)

$$\text{即 } H=U+pV$$

$$\therefore Q_p = \Delta H \text{ (enthalpy change)}$$

即恒压反应过程中，体系吸收的热量全部用来改变体系的热焐。

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$

$$\Delta H = Q_V + \Delta nRT$$

(Δn 是的应前后气体的物质的量之差)

注意: a. 由于 H 与 U 有联系，因而 H 无法测得，只以测 ΔH ；

b. 理想气体的 U 只是温度的函数，故 H 也只是温度的函数；

c. 焐具有量纲。

标准焐 (standard enthalpy)

(1) 为使各种反应的 $\Delta_r H$ 值有可比性，固定某些反应条件是必不可少的。可使我们判断化学键的相对强度，或判断具体反应发生的可能性等 (P75)。

(2) **标准状态** (standard states) (**特别要注意!**)

P76 文字

(3) 标准生成焐 (standard enthalpy of formation)

表示: $\Delta_f H_m^\theta$ ，某温度下，由处于标准状态的各种元素的最稳定的单质生成标准状态下单位物质的量 (1mol) 某纯物质的热效应。

单质的为 0，以反应物起点为参照物，以燃烧终点为参照物

(4) 标准燃烧焐 (standard enthalpy of combustion)

在 101.325 kPa 下，1mol 物质完全燃烧时的热效应叫做该物质的标准摩尔燃烧热，可换算成标准摩尔燃烧焐 $\Delta_c H_m^\theta$ 。

3.1.4 盖斯定律 (Hess' law)

一个化学反应的总焐变与该反应可能涉及的中间步骤的数目和涉及哪些中间步骤无关

3.1.5 化学计算

a. 反应热可由热量计测得。

$$\begin{cases} Q_v = \Delta U \\ Q_p = \Delta H \end{cases} \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

b. 由标准生成焐求得 (P78, 习题 3.6)

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\theta \text{ (生成物)} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\theta \text{ (反应物)}$$

c. 由燃烧焐求得

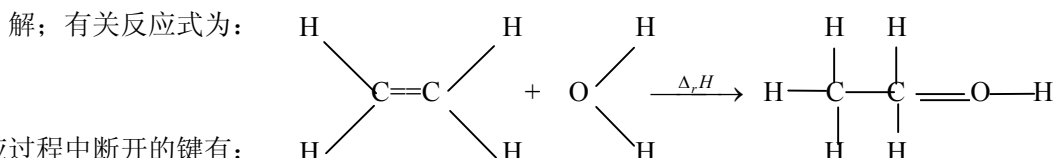
$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\theta (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\theta (\text{反应物})$$

d. 由盖斯定律, 设计循环(以上例题均为用了 Hess Law)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{可测不能直接得到的反应的热效应;} \\ \text{不必设计太多, 以免引起误差。} \end{array} \right.$

e. 可由键能估算。

例题: 计算乙烯与水作用制备乙醇的反应焓变。



反应过程中断开的键有:

4 个 C—H 键, 1 个 C=C 键, 2 个 O—H 键;

反应过程中形成的键有:

5 个 C—H 键, 1 个 C—C 键, 1 个 C—O 键, 1 个 O—H 键;

有关的化学键的键能数据为:

$$E_{\text{C}} = 602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, E_{\text{O-H}} = 458.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{C-H}} = 411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_{\text{C-C}} = 345.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{C-O}} = 357.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = [4 \times E_{\text{C-H}} + 1 \times E_{\text{C=C}} + 2 \times E_{\text{O-H}}] - [5 \times E_{\text{C-H}} + 1 \times E_{\text{C-C}} + 1 \times E_{\text{O-H}} + 1 \times E_{\text{C-O}}]$$

$$= -53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不同化合物中, 同一化学键能未必相同, 例如在 C_2H_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中 C—H 的键能实际上并不相等, 而且反应物及生成物的状态也未必能满足定义键能时的反应条件。因而由键能求得反应焓变不能代替精确的热力学计算和反应热的测量。但仍有一定的实用价值。

$$\Delta_r H_m = \sum E_{\text{反应物}} - \sum E_{\text{生成物}}$$

焓和焓变是自发过程的一种驱动力, 但不是唯一的!

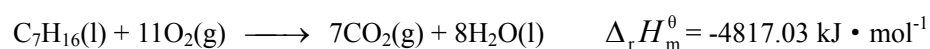
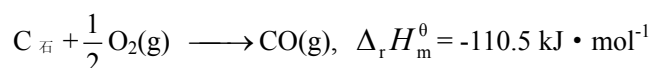
$\Delta_r H < 0$ 反应往往能自发进行

$\Delta_r H > 0$ 反应往往不能自发进行

举例说明:

常温下都能进行:

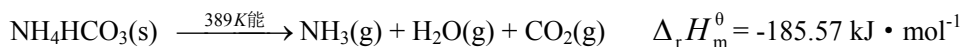
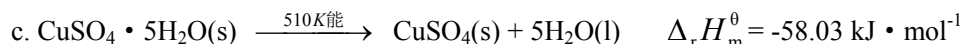
a. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{SCN}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 吸热, 但仍能在常温下进行。



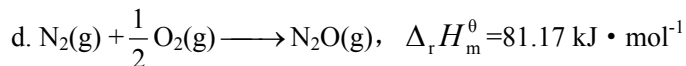
b. $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \quad \Delta_r H_m^\theta = -176.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



这两个反应常温下可以进行，温度高了逆转，但由于反应热效应和温度的关系不大，在逆转温度以上，正反应仍是放热的，即反应在逆转温度以上向吸热方向进行。



两个吸热反应，常温下不能进行，温度达一定值仍是吸热反应，却能进行。



综上所述，反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 对反应的进行有一定的影响，是一种驱动力，但不是唯一的影响因素。

3.2 熵和熵变——自发过程的另一种驱动力

状态函数——熵 (entropy) 具加合性

3.3.1 混乱度和微观状态数——热力学第二定律

棋子和冰、水的两例子说明：分子的活动范围大了，活动范围大的分子增多了。用形象的说明来描述，体系的（无序度）混乱度变大了，或者说我们说体系的微观状态数多了。

经验表明：宏观物质世界中事物的变化方向，普遍受到两大类因素制约：

一是孤立体系趋向势能最低状态；

二是孤立体系有自发向混乱度增大的方向变化。

体系的状态一定，其微观状态数一定，它们之间必定有某种定量关系。热力学上把描述体系混乱度的状态函数叫做熵，用 S 表示，若用 Ω 表示微观状态数，则有

$$S = k \ln \Omega$$

$$K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ Boltzmann constant}$$

$$S_{\text{大}} \rightarrow \Omega_{\text{大}} \rightarrow \text{混乱度大}$$

因此若用状态函数表示化学反应向着混乱度增大的方向进行这一事实，可以认为化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于 $\Delta_r S > 0$ Second law of thermodynamics;

3.3.2 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 对化学反应的方向都有着重要的影响

尤其是绝热过程， $\Delta_r H = 0$ ，过程进行的方向与方式将由 $\Delta_r S$ 决定。

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta_r S > 0 & \text{自发} \\ \Delta_r S = 0 & \text{可逆} \\ \Delta_r S < 0 & \text{非自发} \end{array} \right.$$

3.3.3 熵变 entropy change

实际上, 一个过程的 ΔS 不能用 $S = k \ln \Omega$ 来求算; 过程中的热量变化是与途径有关的量, 若以可逆方式完成一过程时, 热力学上可以证明:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T}$$

(若过程不等温, ΔS 可用积分, 物化再学)

等温过程可以直接求算。

例 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 373 K, 101.325 kPa, 相变热 $Q_v = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

相变, 此时过程的摩尔熵变:

$$\Delta_r S_m = \frac{Q_r}{T} = \frac{(44.0 \times 1000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(4) 物质的绝对熵 (absolute entropy) 和热力学第三定律 (third law of thermodynamics) P80 图 3.4 说明: 0K 时任何纯物质完美晶体的熵为零, 此时只有一种排列方式, 即一种微观状态

从熵值为零的状态出发, 使体系变化到 $0\text{K} \rightarrow P=101.325 \text{ kPa}$ 和某温度 T , 如果知道这一过程的热力学数据, 原则上可以求出过程的熵变值, 它就是体系终态的绝对熵变。自然可以求出各物质在标准状态下的摩尔绝对熵值, 简称标准熵。

$$S_m^\theta \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

a. 与 $\Delta_f H_m^\theta$ 有着根本的不同, 不是相对值, 其值可以求得。

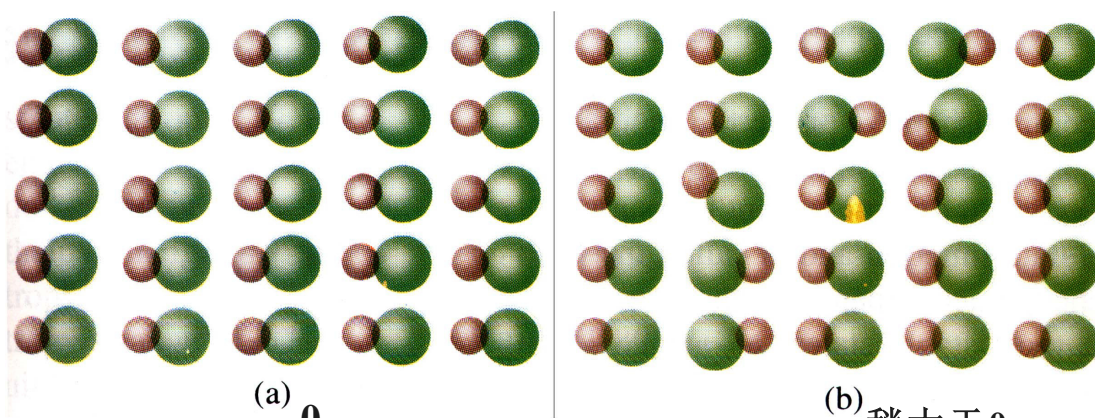
b. 化学反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 可求得:

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum_i \nu_j S_m^\theta \text{ (生成物)} - \sum_i \nu_j S_m^\theta \text{ (反应物)}$$

c. S_m^θ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 受温度变化的影响较小。

d. 如何判断物质熵值的大小:

P92 1-6 点。



3.3 自由能 (gibbs free energy) —— 反应自发性的最终判据

P82 例 3.8 说明: 必须找到统一的 ($\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S$) 才判断反应的自发性。

3.3.1 自由能判据

某反应在等温等压下进行，过程中有非体积功 $W_{\text{非}}$ ，则

$$\Delta U = Q - W_{\text{体}} - W_{\text{非}}$$

导出 $Q = \Delta U + W_{\text{体}} + W_{\text{非}}$

$$= \Delta U + p\Delta V + W_{\text{非}}$$

即 $Q = \Delta H + W_{\text{非}}$

等温等压下反应以可逆途径时功最大，吸热最多， Q_r 最大。

$$Q_r \geq \Delta H + W_{\text{非}}$$

$$Q_r = \Delta S \cdot T$$

又 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$

代入 $T\Delta S \geq \Delta H + W_{\text{非}}$

移项 $-(\Delta H - T\Delta S) \geq W_{\text{非}}$

变形 $-(H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \geq W_{\text{非}}$

$$[(H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1)] \geq W_{\text{非}}$$

令 $G \quad G$

简化为 $-(G_2 - G_1) \geq W_{\text{非}}$

$$-\Delta G \geq W_{\text{非}}$$

$-\Delta G$ 是状态函数的改变量，过程一定它是定值；

G 是体系所具有的在等温等压下做非体积功的能力；

这时，

$$\left\{ \begin{array}{ll} -\Delta G > W_{\text{非}} & \text{反应以不可逆方式自发进行} \\ -\Delta G = W_{\text{非}} & \text{反应可逆方式进行} \\ -\Delta G < W_{\text{非}} & \text{不能进行} \end{array} \right.$$

若等温等压下，不做非体积功，即 $W_{\text{非}} = 0$ ，则

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta G < 0 & \text{反应以不可逆方式自发进行} \\ \Delta G = 0 & \text{反应以可以可逆方式进行} \\ \Delta G > 0 & \text{不能进行} \end{array} \right.$$

从 G 的定义出发： $G = H - T\Delta S < 0$

得 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 综合了两种驱动力!

Gibbs equation

如何计算出 ΔG 或 ΔG^θ : P94 之三种方法。

3.3.2 标准生成吉布斯自由能

G 的绝对值不能求得, 像 H 一样, 只能相对的。

定义:

化学热力学规定, 某温度下由处于标准状态下的各种元素的最稳定的单质生成 1 mol 某纯物质的吉布斯自由能改变量, 叫做这种温度下该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能, 简称标准生成自由能。Standard free energy of formation。

3.3.3 温度对 $\Delta_r G_m^\theta$ 的影响

(1) 温度对 ΔH 的影响不大

ΔH 主要来源于化学键的改组, 不论高温、低温, 只要反应物和产物固定, 化学键改组的情况是相同的, 因此, ΔH 也自然应相近。定量计算反应 $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

25°C, $\Delta H = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

125°C, $\Delta H = -283.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 仅改变 0.2%。

充分说明 ΔH 的确随温度变化很小, 在近似计算中, 认为不变是允许的 (但有相变时则要加上相变热)。

(2) 温度对 ΔS 的影响也不大

温度升高, 对反应物和产物的混乱度都增加, 而且增加的倍数也大致相同, 因此变化不大。

(3) 但温度对 ΔG 的影响却很大

见后“恒压下温度对反应自发性的影响”表

例: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$\Delta_r G_m^\theta$ $-1128.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -604.0 -394.36

$\Delta_r H_m^\theta$ $-1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -635.1 -393.5

S_m^θ $92.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 39.75 213.64

则 $\Delta_r G_m^\theta (298\text{K}) = 130.44(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0$ \therefore 常温下不能自发进行。

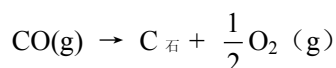
用类似方法求得 $\Delta_r H_m^\theta = 178.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\theta = 160.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

令 $\Delta_r G_m^\theta = 0$, 计算得 $T = 1110.9\text{K}$, 表明 $T > \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta} = 1110.9\text{K}$ 时反应可自发进行。

3.3.4 化学热力学应用实例

1. 判断反应进行的方向

是否可通过热分解的方法消除汽车的尾气的 CO?



$$S_m^\theta \quad 197.9 \quad 5.69 \quad 205.03 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

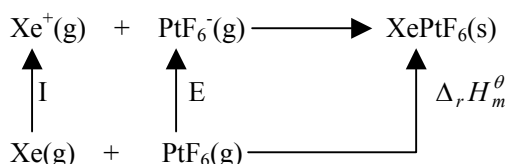
$$\Delta_f H_m^\theta \quad -110.5 \quad 0 \quad 0 \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = +110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = -0.0897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\theta \text{ 在任何温度下} > 0, \therefore \text{不能}$$

2. 指导新化合物的合成



$$\Delta_r H_m^\theta = U + I + E = -59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \therefore \text{可以}$$

3. 判断化合物的溶解性



$$\Delta_r G_m^\theta = -9.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -55.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

\therefore 可溶解

\therefore 不能溶于水

4. 判断化合物的稳定性

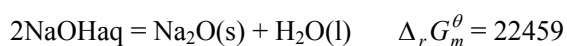
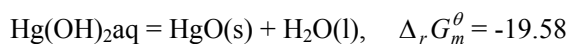


$$\Delta_f G_m^\theta \quad 1.3 \quad -95.27$$

—————>
稳定性增加

较复杂化合物，不稳定分解为其它化合物而不是分解为单质，则计算化合物分解反应的

$\Delta_r G_m^\theta$ 可进行判断：



\therefore NaOH 比 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 稳定

恒压下温度对反应自发性的影响

种类	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	讨论	例
1	-	+	-	在任何温度反应都能自发进行	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

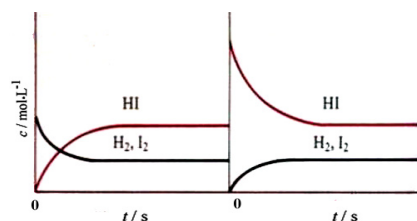
2	+	-	+	在任何温度反应都不能自发进行	$\text{CO(g)} \rightarrow \text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
3	+	+	在低温+ 在高温-	反应只在高温下能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温- 在高温+	反应只在低温下能自发进行	$\text{HCl(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}$

3.4 平衡状态和标准平衡常数 (equilibrium state and standard equilibrium constant)

3.4.1 平衡状态 equilibrium state

什么是平衡状态:

- (1) $\Delta G^\theta = 0$ 的状态
- (2) $V_{\text{正}} = V_{\text{负}}$, 浓度不再随时间的改变而改变的状态, 平衡状态或平衡系统的特征 (P84)



- a. 平衡是动态的;
- b. 趋向平衡是自发的, 温度不能改变 (外界条件)
- c. 到达平衡状态的途径是双向的;
- d. 平衡状态是两种相反趋势导致的折中状态: 趋向最低能量, 趋向最大的熵。

3.4.2 标准平衡常数 standard equilibrium constant

(1) 标准平衡常数的表达式 (P86)

K^θ 用以定量表达化学反应的平衡状态

- (2) 标准平衡常数表达式使用中的若干问题 (P86)
- (3) 标准平衡常数的反应商 (quotient)
- (4) van't Hoff 等温式

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta + R \ln \frac{[p(\text{C})p^\theta]^c \cdot [P(\text{D})/P^\theta]^d}{[p(\text{A})p^\theta]^a \cdot [P(\text{B})/P^\theta]^b}$$

3.4.3 平衡移动与平衡有关的计算 (P88)

服从 Le Chatelier's principle