

第二章 化学热力学基础与化学平衡

Chapter 2 The Basis of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium

热力学是热和温度的科学，把热力学应用于化学，称为化学热力学。

§ 2-1 化学热力学的体系与状态

The Systems and States of Chemical Thermodynamics

一、化学热力学的特点和范围：

在研究化学反应时，人们总会思考一些问题：当几种物质放在一起时，a. 能否发生反应？b. 反应速率多大？c. 会发生怎样的能量变化？d. 到什么程度时反应达到平衡？e. 反应机理如何？

1. 化学热力学的范围：

a、c、d 属于化学热力学问题，而 b、e 属于化学动力学问题。

热力学研究范围为：化学反应方向，限度以及伴随能量的变化

2. 特点：

(1) 化学热力学解决化学反应中能量是如何转换的——能量守恒定律，解决上面问题中的 c——热力学第一定律。

(2) 化学热力学解决在指定条件下，化学反应朝哪个方向进行以及反应的限度，解决上面问题中的 a、d——热力学第二定律。

这两个定律是人类对含有极大量质点物质长期实践中总结出来的，这两个定律可以用数学式表示，但无法用数学来证明。

3. 局限性

对于个别分子、原子的性质，即微观粒子的性质的解决是无能为力的，所以对于被研究对象无需知道过程的微观进程，更不需要物质结构方面的知识。

化学热力学研究问题没有时间概念，不涉及变化过程的速率问题。

二、体系和环境 (System & Surrounding)

1. 定义 (Definition)：在热力学中，被指定为研究的对象称为体系；与体系密切相关的周围部分称为环境。

2. 体系的分类 (Classification of system)

(1) 敞开体系 (opened system)：体系与环境之间既有能量交换，又有物质交换。

(2) 封闭体系 (closed system)：体系与环境之间有能量交换，无物质交换。

(3) 孤立体系 (isolated system)：体系与环境之间既无能量交换，又无物质交换。

(4) 孤立体系虽然罕见，但也是一种思考问题的方法，因为把体系和环境加起来，就是孤立体系。“宇宙” = 体系 + 环境

为了描述体系所处的状态，我们必须要有特定的一些变数。

三、状态和状态函数 (States and State of Functions)

1. 定义 (Definition)：决定体系热力学状态的物理量称为状态函数。

例如，对于理想气体， p 、 V 、 T 、 n 确定了，体系的状态就确定了，但由于 $pV = nRT$ 中，只有三个变量独立，再若物质的量 n 确定，就只有二个变量独立了。因此状态函数也有状态变数的称呼。

首先指定为独立的状态函数，称为状态变数。（实际上状态函数与状态变数是不同的两个概念）

2. 过程 (Process) 和途径 (Path)

(1) 在外界条件改变时，体系的状态就会发生变化，这种变化称为过程。变化前称为始态，变化达到的状态称为终态。

(2) 实现过程的方式称为途径。

3. 状态函数的特点 (Characterization of state function)：只取决于体系的状态，而与达到此状态的途径无关， p 、 V 、 T 等物理量都是状态函数，我们在下面引入的 U 、 H 、 S 、 G 等物理量也是状态函数。

四、内能 (Internal Energy) 又称为热力学能

1. 定义：内能是指体系内部所包含的各种能量之总和。它不包括体系整体运动的动能及体系在外场中的势能。
2. 内能是体系的一种性质，所以它只取决于状态。即内能是状态函数。
3. 内能的绝对数量是无法测量的（即不可知的），就好像地球上任意一点的绝对高度是不可知的一样。但好在我们只关心内能的变化量： $\Delta U = U_2 - U_1$ ，2-终态，1-始态
4. 理想气体的内能只是温度的函数，即 $\Delta U_{id} = f(T)$

当 $T = \text{constant}$ ，即 $\Delta T = 0$ 时， $\Delta U = 0$ 。

$$\text{由分子运动论可知： } pV = \frac{m}{3} N \bar{u}^2 = \frac{2N}{3} \cdot \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{2N}{3} E_{\text{动}}$$

$$\therefore PV = nRT \text{ (见第一章推导)， } \therefore \Delta U = \Delta PV = \Delta nRT$$

所以，对于一定的物质的量的理想气体： $\Delta pV = \Delta U = nR\Delta T$

§ 2-2 热力学第一定律和热化学

First Law of Thermodynamics and Thermochemistry

在中学物理课中，已讲过能量守恒定律——能量既不会凭空产生，也不会消失，它只能从一种形式转化为另一种形式，或者从一个物体转移到另一个物体。

一、热力学第一定律：

1. 能量的符号 (The symbols of energy)

(1) 物理学中规定：外界对物体作功为+，从外界吸热为+；物体对外作功为一，向外界放热为一（进为正，出为负）。

(2) 在化学中规定：体系对环境作功为+，体系吸热为+；环境对体系作功为一，体系放热为一（一出一进为正，一进一出为负）。

它们在热量上符号一致，但在功的符号上相反。在我们的课程中，只使用化学上的符号规定。

2. 一些特殊情况的讨论

(1) 一个物体既不作功，也不与外界发生热交换，则内能变化为零。

$$\because U_{\text{终}} = U_{\text{始}} \quad \therefore \Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = 0$$

(2) 如果一个物体与外界不发生热交换，外界对其做功，

则 $q = 0$ ， $\therefore \Delta U_1 = w$ （物理上），或者 $\Delta U_1 = -w$ （化学上）

(3) 若物体只与外界发生热交换，而不做功，设从外界吸收 q ，即 $w = 0$

$\therefore \Delta U_2 = q$ （物理、化学上一致）

(4) 一般情况下： $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$

$\therefore \Delta U = q + w$ （物理上），或者 $\Delta U = q - w$ （化学上）

看上去，这两个公式好像是矛盾的，其实是一致的。这是由于物理与化学热力学中所规定的做功的正负号相反所引起的。

3. 热力学第一定律的表达式： $\Delta U = q - w$

(1) 说明： w 可以包括任何形式的功，我们一般把除膨胀功（expansion work）之外的功称为有用功（ w' ），且我们一般只讨论有用功为零的情况（ $w' = 0$ ），即只考虑膨胀功。这也是考虑到在通常条件下（如恒温、恒压）的化学反应经常遇到体系体积的变化，如 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ， $NH_3(g) + H_2O(l) = NH_3 \cdot H_2O(aq)$ ，都只作膨胀功而不做其它功。若在恒外压作用下，热力学第一定律表示为：

$$\Delta U = q - p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = q - p_{\text{外}}\Delta V$$

(2) 为什么在此表达式中，用 $p_{\text{外}}$ 而不是 $p_{\text{体系}}$ 呢？换言之，为什么作膨胀功的大小与体系的压强无关呢？因为体系实际对外做功的多少与体系本身作功能力的大小是两个不同的概念。

Sample Exersis 1: 恒温下，压力为 10^6 Pa 的 2 m^3 理想气体，抵抗恒外压 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 膨胀，直到平衡为止。在此变化中，该气体做功多少？

Solution: $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$ ， $\frac{10^6}{5 \times 10^5} = \frac{V_2}{2} = 2\text{ m}^3$ $\therefore V_2 = 4\text{ m}^3$

$$\therefore w = p_{\text{外}} \times (V_2 - V_1) = 5 \times 10^5 \times (4 - 2) = 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

Sample Exersis 2: 恒温下，压力为 10^6 Pa 的 2 m^3 理想气体进行自由膨胀，直到体系内达到 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力为止。在此变化中，该气体做功多少？

Solution: $\because p_{\text{外}} = 0$ （自由膨胀） $\therefore w = 0$

从该两题中可以看出，体系的始态终态都相同，但由于变化途径不同， w 不同，所以 w 不是状态函数。显然 q 也不是状态函数，因为它们都与途径有关。所以“不是状态函数的热和功之差表示为一个状态函数”是热力学第一定律的特征。

(3) 什么时候可以用体系的压力来代替外压？

a. 如果体系的压力始终略高于恒外压（例如敞口容器中所进行的非剧烈反应），

$$\text{有 } w = p_{\text{外}} \cdot \Delta V \approx p_{\text{体}} \cdot \Delta V$$

b. 体系压力与变化的环境压力始终相差一个极小值（例如可逆过程）。

由数学的无穷小量的知识可知，当体系的压力比外压高一个无穷小量时，可用体系的压力代替外压，即：

$$p_{\text{体}} - p_{\text{外}} = \Delta p \quad \therefore w = p_{\text{外}} \cdot \Delta V = (p_{\text{体}} - \Delta p) \cdot \Delta V = p_{\text{体}} \cdot \Delta V - \Delta p \cdot \Delta V \approx p_{\text{体}} \cdot \Delta V$$

4. 热力学第一定律的叙述：在任何过程中，能量是不能自生自灭的，或者说任何过程中的总能量是守恒的。热力学第一定律的另一种说法是第一类永动机是不可能的。所谓第一类永动机，就是不从外界接受任何能量的补给，永远可以作功的装置。

证明：在 $\Delta U = q - w$ 中， \therefore 从外界不接受热量，则 $q = 0$ ，但作为一个机械完成一个动作循环，必须回到原来的位置才能永远作功，但 U 是状态函数，当机械回到原来位置，始态和终态相同，则 $\Delta U = 0$ ，故 $w = 0$ ，所以就不能在原来水平上作功。若要作功，又不从外界获得能量，只有使 U 降低，那么机械就回不到原来的位置，因此就不成为循环过程，也就不能永远做功。

5. 讨论几种过程：

(1) 绝热自由膨胀 (adiabatic free expansion) :

$$\therefore \text{绝热, } \therefore q = 0; \text{ 又 } \therefore \text{自由膨胀, } \therefore p_{\text{外}} = 0, \text{ 即 } w = 0, \therefore \Delta U = 0$$

(2) 理想气体的等温膨胀 (isothermal expansion of ideal gas) :

$$\therefore \text{理想气体的 } \Delta U = f(T), \text{ 当 } T \text{ 恒定时, } \Delta U = 0, \therefore q = w$$

二、恒容条件 (Isochoric Condition) 下的化学反应热 (q_v)

1. 若化学反应在密闭的容器内进行，该反应称为恒容反应。其热效应称为恒容反应热，表示为 q_v 。
2. 在恒容条件下， $\Delta V = 0$ ，体系不可能作体积功，即 $w = p \cdot \Delta V = 0$ ， $\therefore q_v = \Delta U$
3. 恒容条件下的反应热等于体系内能的变化量。 $\Delta U = q_v > 0$ ，反应是吸热的 (endothermic)； $\Delta U = q_v < 0$ ，反应是放热的 (exothermic)。

三、恒压条件 (Isobaric Condition) 下的化学反应热 (q_p)

1. 在恒压过程中完成的化学反应，称为恒压反应。其热效应称为恒压反应热，表示为 q_p 。
2. 化学反应一般都在敞口容器中进行。有时反应前后体积变化不大，例如反应物和生成物都为固体或液体的反应，或者反应前后 $\Delta n(g)$ 为零的反应；但有时反应前后体积变化很大，如： $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，其体积变化从 67 升 $\xrightarrow{\text{STP}}$ 0.036 升。

假设此反应在一个有活塞的气缸中进行，活塞对体系施加的压力恒为 1 atm。完成反应时， $w = p \cdot \Delta V = 1 \times (0.036 - 67) \cong -67 \text{ L} \cdot \text{atm} = -6.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\left(1 \text{ L} \cdot \text{atm} = \frac{1.987}{0.08206} = 24.2 \text{ cal}, 1 \text{ L} \cdot \text{atm} = \frac{8.314}{0.08206} = 101.3 \text{ J} \right)$$

为了在恒压下避免考虑膨胀功 (PV)，我们引入新的状态函数——热焐 H (enthalpy)

四、热焐 (Enthalpy)

1. 定义：由热力学第一定律知， $q - w = \Delta U$ ， p 恒定时， $q = q_p$

$$\therefore q_p = \Delta U + w = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta U + \Delta (pV) = \Delta (U + pV)$$

$$\text{令 } H = U + pV \quad \therefore \Delta H = q_p$$

使用条件：(1) 封闭体系、(2) 没有非体积功、(3) 恒压。

2. 在恒压条件下的反应热等于焐变。
3. ΔH 与 ΔU 的关系：

(1) 在一定温度下，一定摩尔数的理想气体，即 T 与 n 恒定时， $\Delta U = 0$ ，

$$\Delta pV = p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 = 0 \quad \therefore \Delta H = 0$$

(2) 对于 $\Delta n(g) \neq 0$ 的化学反应而言：由于 $\Delta pV = \Delta nRT$ $\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

Sample Exercise: 在 298K 时，反应 $B_4C(s) + 4O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(s) + CO_2(g)$ 的

$\Delta U = -2850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求此反应的 ΔH 。

solution: $\therefore \Delta n(g) = 1 - 4 = -3$ ，

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT = -2850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-3) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2857 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

§ 2-3 热化学

Thermochemistry

热力学是一门很严谨的科学，不仅需要大量的热力学数据，而且要求这些数据很准确，作为热力学的定量计算的基础。

弹式量热计 (bomb calorimeter) 是用来测定燃烧热的装置 (图 2.1)。将定量的固体 (或液体) 放在弹内，压入高压氧气，通电流将铁丝熔融，此热引起固体燃烧，再利用温度的升高来计算燃烧热。还有一种简单的量热计用来研究溶解、中和、水合以及一般在溶液中的反应热而用的。前者称为恒容反应热，后者称为恒压反应热。

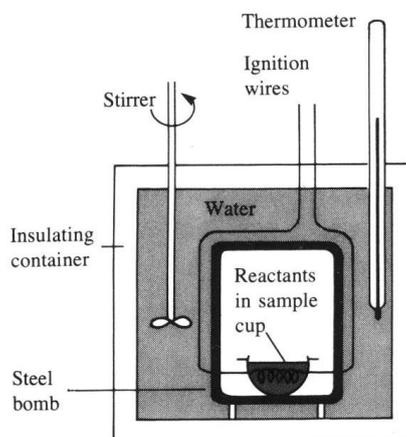


Fig. 2.1 (left) A commercial bomb calorimeter. (top) Schematic of a bomb calorimeter. The reaction is carried out inside a rigid steel "bomb" and the heat evolved is absorbed by the surrounding water and the other calorimeter parts. The quantity of energy produced by the reaction can be calculated from the temperature increase.

一、量热结果的表示法

1. 生成热，又称为生成焓（Enthalpy of formation）

(1) 定义：在指定温度和 1 atm 下，由稳定单质生成 1 mol 化合物时的反应热，称为生成热。

(2) 注意：a. 单质的稳定态是指在该条件下的自然的最稳定的状态，b. 一定是生成 1 mol 化合物，c. 温度一般为 25 °C (298K)。

(3) 在 $H = U + pV$ 中，由于 U 的绝对量无法知道，所以化合物的绝对焓也无法求得，于是必须确定一个相对的标准：在指定温度和一个大气压下，最稳定的单质的焓为零。

(4) 标准摩尔生成热 ($\Delta_f H_m^\ominus$): f - formation, m - 摩尔计, “ \ominus ” - 热力学标准状况。

(5) 表示法：
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_f H_{\text{m,H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) \quad \Delta_f H_{\text{m,CS}_2(\text{g})}^\ominus = +108.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述表示方法好，因为热是能量单位，把它与反应物、生成物写在同一个方程式中不妥。许多物质在 298K 时的标准摩尔生成热可以在《物理化学手册》（The Handbook of Physical Chemistry）中查到。

随着时间的流逝，科技的发展，测量技术的提高，后面出版的手册上的数据与以前的手册上的数据会有一些不同，是很正常的。

2. 燃烧热 ($\Delta_c H_m^\ominus$) (Heat of combustion)

许多无机物可以由单质直接合成，所以生成热一般可以通过实验来测定。而有机物很难由单质直接合成，但许多有机物都能燃烧，可以利用燃烧热来计算化学反应热。

(1) 定义：在 298K 和 1 atm 下，1 mol 物质完全燃烧时发生的热量变化（或称热效应），称为此物质的燃烧热或燃烧焓，以 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示， c - combustion。

(2) 注意：完全燃烧指： $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$ 、 $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ 等。

3. 其它一些热焓：中和焓、溶解热、升华热、键能、晶格能等，都可以依此类推。

二、盖斯定律 (Hess's Law) (又称为热能加合定律)

反应的热效应不难测定，但有些反应常伴随副反应，例如 $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ 的反应就难免有 CO_2 生成。所以很难测准生成 CO 的反应热。但我们可以借助两个反应：

$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$, $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ 来求算由石墨单质生成 1 mol CO 的反应热。1840 年，Hess 根据他多年热化学的测量结果，提出了盖斯定律。该定律在热力学第一定律之前提出，对热力学第一定律的成立提供了很大的帮助。

1. Hess's law states that if a reaction is carried out in a series of steps, ΔH for the reaction will be equal to the sum of the enthalpy changes for the individual steps.

2. 在 298K、1 atm 下，化学反应的热焓变化，称为标准反应焓，用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示

3. 生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与化学反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 之间的关系：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_{\text{m}(\text{产物})}^\ominus - \sum \Delta_f H_{\text{m}(\text{反应物})}^\ominus$$

Sample Exercise 1: 已知乙炔的燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus = -1297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求乙炔的生成热。

Solution: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

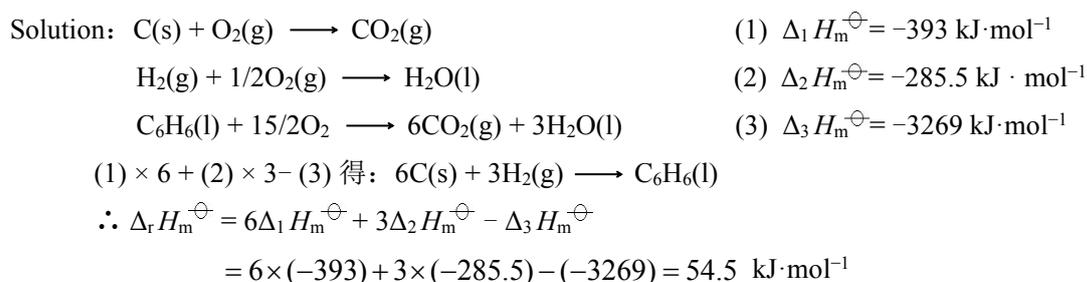
查表得， $\Delta_f H_{\text{m,CO}_2(\text{g})}^\ominus = -393.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H_{\text{m,H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus = -285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_{\text{m}(\text{产物})}^\ominus - \sum \Delta_f H_{\text{m}(\text{反应物})}^\ominus$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_{m, C_2H_2(g)}^\ominus = \Delta_f H_{m, H_2O(l)}^\ominus + 2 \times \Delta_f H_{m, CO_2(g)}^\ominus - \Delta_f H_{m, C_2H_2(g)}^\ominus$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_f H_{m, C_2H_2(g)}^\ominus &= \Delta_f H_{m, H_2O(l)}^\ominus + 2 \times \Delta_f H_{m, CO_2(g)}^\ominus - \Delta_c H_{m, C_2H_2(g)}^\ominus \\ &= -285.5 - 2 \times 393.1 - (-1297) = 225.3 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Sample Exercise 2: 石墨、 $H_2(g)$ 和 $C_6H_6(l)$ 的燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 各为 $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-3269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求： $6C_{(\text{石墨})} + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$?



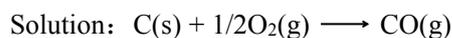
∴ 苯的生成热相当于石墨、氢气的燃烧热减去苯的燃烧热。这说明由燃烧热来计算反应热，应该是反应物的燃烧热减去生成物的燃烧热。

同学们可以思考一下，用燃烧热求反应热与用生成热求反应热是否矛盾呢？

4. 燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 与化学反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 之间的关系：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_c H_{m(\text{反应物})}^\ominus - \sum \Delta_c H_{m(\text{生成物})}^\ominus$$

Sample Exercise 3: The enthalpy of combustion of C to CO_2 is $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the enthalpy of combustion of CO to CO_2 is $-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Using these data, calculate the enthalpy of combustion of C to CO.



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_{m, C(s)}^\ominus - \Delta_c H_{m, CO(g)}^\ominus = -393.5 - (-283.0) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sample Exercise 4: Carbon occurs in two forms, graphite and diamond. The enthalpy of combustion of graphite is $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and that of diamond is $-395.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculate $\Delta_r H_m^\ominus$ for the conversion of graphite to diamond.



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_{m(\text{graphite})}^\ominus - \Delta_c H_{m(\text{diamond})}^\ominus = -393.5 - (-395.4) = +1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

§ 2-4 热力学第二定律

The Second Law of Thermodynamics

在第一节中，我们已讲过热力学第二定律能够解决化学反应发生的方向和进行的限度。它是在十九世纪蒸气机发明后，对提高热机的效率问题——使得热更多地转变为功，

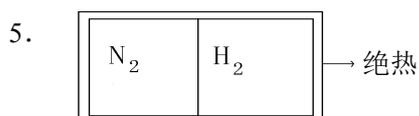
进行研究的基础上发展起来的，它是化学热力学的核心。热力学第二定律和热力学第一定律一样，也是人类长期实践经验总结出来的普遍规律。

一、自然界中变化的方向和限度

人们的实际经验告诉我们：

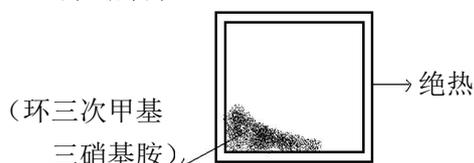
1. 水总是从高处向低处流，水位差 (Δh) 为判据，当 $\Delta h = 0$ 时，水流停止。
2. 充满高压空气的轮胎，如果扎一个小孔，轮胎就会瘪下来。压力差 (Δp) 为判据。
3. 热从高温物体向低温物体传递。判据为温差 (ΔT)。当 $\Delta T = 0$ 时，达到平衡。
4. 对于化学反应： $\text{Zn} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$ 构成的 Zn - Cu 电池，

$\varepsilon = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}$ 为判据。当 $\varepsilon = 0$ ，达到平衡。

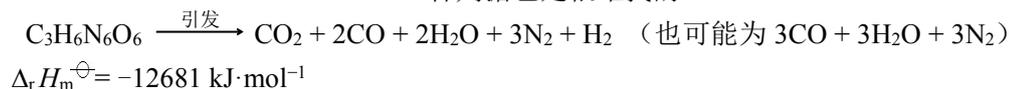


把中间隔板抽掉，那么 N_2 、 H_2 均匀混合；若把隔板插回去，体系绝不会恢复到原来的状态。这种自发过程无明显判据。

6. 炸药爆炸



爆炸释放出大量的热，使整个体系的温度显著升高，但如果借助体系的降温而自动地把这些气体重新结合成原来的炸药的现象，人们从来也没有见过。这种判据也是很难找的。



“自发”是指没有任何外力作用下能够“自己”进行。自发过程可以很快，但也不一定很快，只要有催化剂或引发剂，反应可以加速。“非自发”并不是绝对不发生，而是要对它作功后才能发生。

也许同学们会认为这类反应的判据是 $\Delta H < 0$ (放热)，反应就能自发进行。在 100 年前曾用热效应来衡量反应的自发性，此判据可以解释不少现象，但不全面。例如

7. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \xrightarrow{0^\circ\text{C以上}} \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 是自发的，但 $\Delta_r H_m^\ominus = +6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ 。
8. $\text{KI}(\text{s})$ 可溶于水，但 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，所以不能单单用 $\Delta H > 0$ 或 < 0 来判断过程的自发性。

为了要得到能解释所有自发过程的统一的判据，必须从微观入手，找出其共同特征。所以单纯的热效应不是化学反应方向的判断依据。

二、混乱度 (Disorder) 和熵 (Entropy)

从上面例 5 中，我们可以看到， N_2 、 H_2 在各自室内混乱度小 (即活动范围小)，当抽掉隔板以后， N_2 、 H_2 充满整个容器，活动范围就大了，必然引起混乱度的增大；例 6 中由于反应前后的 $\Delta n(\text{g}) > 0$ ，所以混乱度增大；例 7、例 8 中，从有序晶体变为无序的液态 $[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ 或溶液中的离子 $[\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})]$ ，混乱度也增大。

从微观分析上述例子，可以得出共同结论：在孤立体系中，自发过程是从有序到无序，从无序变为更加无序。条件是：外界不给体系以热或作功，即孤立体系。因为在外力的作用下，可以使混乱度大的状态变成有序状态。

1. 在孤立体系中，自发过程总是朝着体系混乱度增大的方向进行，而混乱度减少的过程是不可能实现的。
2. 当混乱度达到最大时，体系就达到平衡状态，这就是自发过程的限度。
3. 熵 (Entropy) —— 一个新的状态函数 (S)

The correspondence between entropy and disorder was first quantified by the Austrian physicist Ludwig Boltzmann (1844-1906), 在 Vienna, 他的墓碑上刻着 $S = k \log w$, 在 Boltzmann 时代, \log 表示为自然对数。

(1) 定义: 熵是体系混乱度的一种量度, 即体系的混乱度越大, 体系的熵越高。

The more disordered a system, the larger its entropy.

(2) 表达式: $S = k \cdot \ln \Omega$. k - Boltzmann's constant, $\Omega(\omega)$ - possible arrangements.

因为 Ω 没有单位, 所以 S 单位与 k 的单位一致: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.022 \times 10^{23}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 叙述: 在孤立体系中, 自发过程就是熵增加的过程。这就是熵增加原理, 也是热力学第二定律的一种表达形式。热力学第二定律还有其它表达形式。

(4) 在孤立体系中, 变化方向和限度的判据:

a. $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$ Reversible process.

b. $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$ Irreversible process.

与能量不同的是, 熵不是守恒的。宇宙的熵是不断增加的 (Unlike energy, entropy is not conserved; ΔS_{univ} is continually increasing.)。

c. $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} < 0$ Impossible

(5) 影响熵 (或熵变) 的因素:

a. 内因:

(i) 同一种物质, 不同的形态: $S(\text{g}) > S(\text{l}) > S(\text{s})$;

	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
$S^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	188.7	69.96	39.33

(ii) 分子越大, 越复杂, S 值越大;

	CH_4	C_2H_2	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$
$S^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	186.15	229.49	269.81	310.03	345.40

(iii) 对同分异构体而言, 对称性越高, 混乱度越小, 其 S 越小;

	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
$S^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	306.4	343	348.40

(iv) 对于有气体参加的反应, 当 $\Delta n(\text{g}) = 0$ 时, $\Delta_r S$ 变化很小, $\Delta n(\text{g}) > 0$ 时,

$\Delta_r S > 0$, $\Delta n(\text{g}) < 0$ 时, $\Delta_r S < 0$ 。

b. 外因:

(i) 热量: 给体系提供的热量越多, 混乱度越大, $\Delta S \propto Q$

(ii) 温度: 在低温时, 温度的变化会引起体系很大的混乱度变化; 但在极高的温度下, 同样的温度的变化, 对体系的混乱度仅构成相对小的变化, 则 $\Delta S \propto T^{-1}$, 这说明仅用热量来表示体系的混乱度是不够的, 需要用 Q 、 T 同时来表示。

(6) 熵变 (ΔS) 的表达式:

- a. $\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$ ，在等温过程中，体系的熵变等于沿着可逆途径转移给体系的热量除以绝对温度。但由于 S 也是状态函数，它只决定始态和终态，而与它们是否可逆或不可逆途径来实现始态到终态的转变是无关系的。
- b. 在等温、等压过程中： $\Delta S = \Delta_{\text{rev}} H / T$ ($\because Q_{\text{rev}} = \Delta_{\text{rev}} H$)，
在相变过程中： $\Delta S = \Delta_{\text{相变}} H / T$

例如 $1\text{ mol H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 1\text{ mol H}_2\text{O(g)}$ $\Delta_{\text{vap}} H = + 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H / T_b = \frac{40.67 \times 10^3}{373} = 109.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

那么，物质的熵是怎样量度的呢？

三、绝对熵 (Absolute Entropy)

一个体系的熵值直接与物质的熵值有关。由于熵是混乱度的量度，在 1 atm 、 25°C 时，我们就不能认为单质的熵为零，因为在此条件下，不管什么物质都有一定的混乱度。这样我们必须有一个绝对无混乱度的标准——完全有序的标准。

1. 热力学第三定律 (The third law of thermodynamics)

- (1) 叙述：在绝对零度时，任何纯净的、完美晶体物质的熵等于零。因为在这时只存在一种混乱度，即 $\Omega = 1$ ，故 $S = k \cdot \ln \Omega = 0$ 。此定律最早是假设，以后用其它方法计算的熵值，与用此假设计算出来的熵值基本相符，则假设就变成了定律。
- (2) 解释： $T = 0$ 时，所有分子的运动都停止了。所谓完美无缺的晶体是指晶体内部无缺陷，并且只有一种微观结构。如果是分子晶体，则分子的取向必须一致，有些分子晶体，如 CO 、 NO 等，在 0 K 时可能还会有两种以上的排列：
 $\text{NONONO} \dots\dots$ ，或者 $\text{NOONNOON} \dots\dots$ ，这些排列出现在同一晶体中，不能称为完美无缺的晶体，即 $S_0 \neq 0$ 。

有了热力学第三定律，我们可以确定物质在标准状态下的绝对熵。

2. 标准绝对熵 (Standard absolute entropy)

- (1) 定义：在指定温度和 1 atm 下， 1 mol 物质的规定熵，称为该物质的标准绝对熵，用符号 $S_{\text{m},T}^\ominus$ 或 $S_{\text{m},298\text{K}}^\ominus$ 表示。
- (2) 标准绝对熵的获得： \because 熵是体系的性质，即为状态函数， $\therefore \Delta S = S_{\text{终}} - S_{\text{始}}$ 。令 $S_{\text{始}} = S_{0\text{K}} = 0$ $\therefore \Delta S = S_{\text{终}}$ ，即 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m},298\text{K}}^\ominus = S_{\text{m},298\text{K}}^\ominus$
- (3) 在 25°C ， 1 atm 下，对于一个反应的反应熵变：

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m},298\text{K}}^\ominus = \sum S_{\text{m},298\text{K},(\text{生成物})}^\ominus - \sum S_{\text{m},298\text{K},(\text{反应物})}^\ominus$$

(4) 注意点：

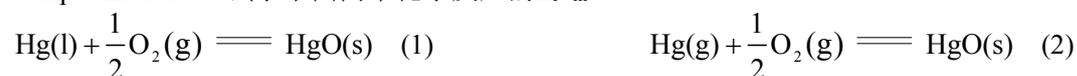
- a. 单质的标准绝对熵不等于零；
- b. 某一化合物的标准绝对熵不等于由稳定单质形成 1 mol 化合物时的反应熵变；

$$\because \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus = S_{\text{m},\text{化合物}}^\ominus - \sum S_{\text{m},\text{单质}}^\ominus \quad \therefore S_{\text{m},\text{化合物}}^\ominus = \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus + \sum S_{\text{m},\text{单质}}^\ominus$$

- c. 正反应的 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus$ 在数值上等于逆反应的 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus$ ，但符号相反；
- d. 由于 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus$ 随温度变化不大，可近似认为 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus$ 不随温度而变，即

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m},T}^\ominus \approx \Delta_{\text{r}} S_{\text{m},298\text{K}}^\ominus$$

Sample Exercise: 试求下面两个化学反应的 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^\ominus$ 。



已知 $S_{m,\text{Hg(l)}}^{\ominus} = 76.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{m,\text{O}_2}^{\ominus} = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{m,\text{Hg(g)}}^{\ominus} = 175 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 $S_{m,\text{HgO(s)}}^{\ominus} = 70.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution: 对于反应(1), $\Delta_r S_m^{\ominus} = S_{m,\text{HgO(s)}}^{\ominus} - S_{m,\text{Hg(l)}}^{\ominus} - \frac{1}{2} S_{m,\text{O}_2(\text{g})}^{\ominus}$

$$= 70.2 - 76.1 - \frac{1}{2} \times 205 = -108 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

对于反应 (2), $\Delta_r S_m^{\ominus} = S_{m,\text{HgO(s)}}^{\ominus} - S_{m,\text{Hg(g)}}^{\ominus} - \frac{1}{2} S_{m,\text{O}_2(\text{g})}^{\ominus}$

$$= 70.2 - 175 - \frac{1}{2} \times 205 = -207 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

上面我们谈到的熵增原理只能适用于判断孤立体系中自发反应的方向，不能解决通常的化学变化的方向。因为一般的化学反应都是在等温、等压的情况下进行，并且与外界有能量的交换。于是，我们必须引入一个新的状态函数——自由能，来判断等温、等压条件下化学反应的自发过程（或者称化学反应的反应方向）。

四、吉布斯自由能 (The Gibbs Free Energy)

首先看一下实例：已知 298K、 $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 时，下列各物质的标准熵为

$$S_{m,\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}^{\ominus} = 219.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad S_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\ominus} = 188.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$S_{m,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^{\ominus} = 160.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试计算反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \xrightarrow{298\text{K}} \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准熵变。

Solution: $\Delta_r S_m^{\ominus, 298\text{K}} = 219.45 + 188.74 - 160.70 = +247.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

该反应的熵变为正值，能否判断该反应能自发进行了？不能。因为该反应是在恒温、恒压下进行。用熵变 ΔS 判断某变化是否自发进行，必须是在绝热条件下或孤立体系中。

我们已知在 298K、 $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 时，反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的

$\Delta_r H_m^{\ominus, 298\text{K}} = 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ ，用吸热来说明该反应能自发进行吗？也不能。因为例外的情况太多太多。

1. 在等压情况下，化学反应的热效应 $Q_p (= \Delta H)$ 总是包括两部分：

(1) 消耗体系混乱度增大的无用功的能量。这部分能量在等温条件下： $\Delta Q = T\Delta S$

(等压过程的化学反应可以看作 $p_{\text{体}} = p_{\text{外}}$)

(2) 用于有效功（或称有用功），我们令有用功为 ΔG

$$\therefore Q_p = \Delta H = \Delta Q + \Delta G = T\Delta S + \Delta G \quad G - \text{Gibbs free energy}$$

即在等温、等压下，化学反应的热焓的变化等于自由能变化加上熵变增加那部分的热量。我们将上面表达式变形，得到下面的 Gibbs-Helmholtz equation。

2. 吉布斯—赫姆霍兹方程式(Gibbs-Helmholtz equation)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS) \quad \therefore G \equiv H - TS$$

在 298K、 $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 下，对于一个化学反应： $\Delta_r G_m^{\ominus, 298\text{K}} = \Delta_r H_m^{\ominus, 298\text{K}} - T\Delta_r S_m^{\ominus, 298\text{K}}$ ，从上面的乙醇脱水生成乙烯的反应来看， $\Delta_r G_m^{\ominus, 298\text{K}} = 41 - 298 \times 0.2475 = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ ，所以在该条件下，朝正反应方向进行，极为有利。

3. 在等温等压下，体系变化的自发性和限度的判据：

Gibbs(1839-1903)在美国耶鲁大学第一个获得博士学位，从1871年到1903年，他担任耶鲁大学数理系主任。他指出：

- (1) 反应自发性的正确标准是它产生“有用功”的能力。他证明：“在恒温、恒压下，如果某一反应，无论在理论上或实际上可被利用来作有用功，则该反应就是自发的；如果必须从环境吸收功，才能使某一反应进行，则该反应就是非自发反应。
- (2) If both T and p are constant, the relationship between the sign of ΔG and the spontaneity of a reaction is as follows:
 - a. If $\Delta_r G$ is negative, the reaction is spontaneous in the forward direction.
 - b. If $\Delta_r G$ is zero, the reaction is at equilibrium.
 - c. If $\Delta_r G$ is positive, the reaction in the forward direction is nonspontaneous; work must be supplied from the surroundings to make it occur. However, the reverse reaction will be spontaneous.

4. 在 ΔH 、 ΔS 不同情况下，温度对吉布斯自由能的影响 ($p \equiv c$)

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	反 应 方 向
-	+	永远为负	在任何温度下，向正反应方向进行
+	-	永远为正	在任何温度下，向逆反应方向进行
+	+	$T < \Delta H / \Delta S$ 时 为正	低温时 ($< \Delta H / \Delta S$)，向逆反应方向进行
		$T > \Delta H / \Delta S$ 时 为负	高温时 ($> \Delta H / \Delta S$)，向正反应方向进行
-	-	$T < \Delta H / \Delta S$ 时 为负	低温时 ($< \Delta H / \Delta S$)，向正反应方向进行
		$T > \Delta H / \Delta S$ 时 为正	高温时 ($> \Delta H / \Delta S$)，向逆反应方向进行

5. Standard free-energy changes 标准自由能变

(1) 标准生成自由能 (standard free energy of formation for substances)。

- a. 由于 $G \equiv H - TS$ ，而 H 的绝对量无法知道，故 G 的绝对量也无法知道。
- b. Just as for the standard heats of formation, the free energies of elements in their standard states are set to zero.

State of Matter	Solid	Liquid	Gas	Solution	Elements
Standard state	Pure solid	Pure liquid	1 atm	1 mol·dm ⁻³	0

(2) We are really interested that the difference in free energy between reactants and products.

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_{m(\text{products})}^\ominus - \sum \Delta_f G_{m(\text{reactants})}^\ominus$$

Sample Exercise: Using the standard free energies of formation tabulated in Appendix, calculate $\Delta_r G_m^\ominus$ for the following reaction at 298K: $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Solution: $\Delta_f G_{m,\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})}^\ominus = -166.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{m,\text{O}_2(\text{g})}^\ominus = 0.00$, $\Delta_f G_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus = -394.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -228.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r G_m^\ominus = 2 \times \Delta_f G_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + 4 \times \Delta_f G_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus - 2 \times \Delta_f G_{m,\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})}^\ominus \\ &= 2 \times (-394.4) + 4 \times (-228.6) - 2 \times (-166.2) = -1371 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在恒温条件下，对 $G = H - TS$ 两边取增量： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在热力学标准状态： $\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$ ，式中 ΔG ， ΔH ， ΔS 都为温度 T 时的值。

当 $\Delta H_T \approx \Delta H_{298\text{K}}$ ， $\Delta S_T \approx \Delta S_{298\text{K}}$ 时，Gibbs 方程式为： $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298\text{K}}^\ominus - T\Delta S_{298\text{K}}^\ominus$

6. Gibbs-Helmholtz 方程的应用

(1) 可以求化学反应转向温度 ($T_{\text{转}}$)。对于 ΔH 与 ΔS 符号相同的情况，当改变反应温度时，存在从自发到非自发（或从非自发到自发）的转变，我们把这个转变温度称为转向温度。令 $\Delta G = 0$ ，则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ ， $\therefore T = \Delta H / \Delta S = T_{\text{转}}$

在标准状态下， $T_{\text{转}} \approx \Delta_r H_{m,298K}^{\ominus} / \Delta_r S_{m,298K}^{\ominus}$

Sample Exercise: 已知： $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s})$

$$\Delta_r H_{m,298K}^{\ominus} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -395.72 \quad -635.09 \quad -1434.11$$

$$S_{m,298K} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 256.65 \quad 39.75 \quad 106.69$$

求该反应的转向温度。

$$\begin{aligned} \text{Solution: } \Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta_r H_{m,\text{CaSO}_4(\text{s})}^{\ominus} - \Delta_r H_{m,\text{CaO}(\text{s})}^{\ominus} - \Delta_r H_{m,\text{SO}_3(\text{g})}^{\ominus} \\ &= -1434.11 - (-635.09) - (-395.72) = -403.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

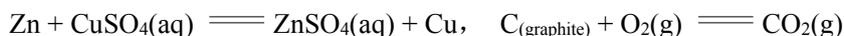
$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_{m,\text{CaSO}_4(\text{s})}^{\ominus} - S_{m,\text{CaO}(\text{s})}^{\ominus} - S_{m,\text{SO}_3(\text{g})}^{\ominus} = 106 - 39.75 - 256.65 = -189.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \text{转向温度 } T_{\text{转}} = \Delta_r H_{m,298K}^{\ominus} / \Delta_r S_{m,298K}^{\ominus} = -403.3 / -0.1897 = 2123 \text{ (K)}$$

$\therefore \Delta_r H_m^{\ominus} < 0$ ， $\Delta_r S_m^{\ominus} < 0$ ， \therefore 该反应是低温自发的，即在 2126K 以下，该反应是自发的。

该反应可用于环境保护，即在煤中加入适当生石灰，它便与煤中的硫燃烧，所得的 SO_3 是由硫燃烧生成 SO_2 ， SO_2 经过进一步氧化才能变成 SO_3 。在低于 2126K 时，自发生成 CaSO_4 ，从而把 SO_3 固定在煤渣中，消除了 SO_3 对空气的污染。

(2) 若一个反应熵变化很小（指绝对值），而且反应又在常温下进行，则吉布斯方程中 $T\Delta S$ 一项与 ΔH 相比可以忽略，即 $\Delta G \approx \Delta H$ 。此时可以直接利用 ΔH 来判断化学反应方向。许多反应都属于这种情况，因此这对判断化学反应朝哪个方向进行带来很大的方便。如：



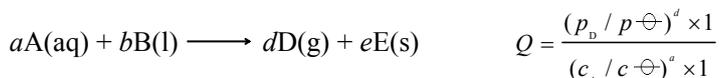
所以许多放热反应是自发的，其原因也在于此。

(3) 非标准状态下的自由能变化 (ΔG) (自由焓变)

非标准状态下的自由焓变可由 Van't Hoff 等温方程式表示：

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^{\ominus} + RT \ln Q$$

式中 Q 称为反应商，它是各生成物相对分压（对气体）或相对浓度（对溶液）的相应次方的乘积与各反应物的相对分压（对气体）或相对浓度（对溶液）的相应次方的乘积之比。若反应中有纯固体及纯液体，则其浓度以 1 表示。例如，对于任一化学反应：



Sample Exercise: 已知反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ ， $\Delta_r G_{m,298K}^{\ominus}(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试问：在 $p_{\text{N}_2} = 100 \text{ kPa}$ 、 $p_{\text{H}_2} = p_{\text{NH}_3} = 1 \text{ kPa}$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 时，合成氨反应是否自发？

$$\text{Solution: } \Delta_r G_{m,298}^{\ominus} = 2\Delta_r G_{m,298}^{\ominus} = 2(-16.48) = -32.96 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

由 Van't Hoff 方程： $\Delta_r G_{m,298K} = \Delta_r G_{m,298K}^{\ominus} + RT \ln Q$

$$\text{而 } \ln Q = \ln \frac{(p_{\text{NH}_3} / p^{\ominus})^2}{(p_{\text{N}_2} / p^{\ominus})(p_{\text{H}_2} / p^{\ominus})^3} = \ln \frac{(1/100)^2}{(100/100)(1/100)^3} = 4.606$$

$$\therefore \Delta_r G_{m,298} = -32.96 + 8.314 \times 10^{-3} \times 4.606 = -21.55 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$$

合成氨反应是自发的。

值得注意的是，标准生成焓 $\Delta_f H_{m,298}^\ominus$ 和标准生成自由能 $\Delta_f G_{m,298}^\ominus$ 具有不同的参比状态。前者是以 p^\ominus ，298K下稳定单质的生成焓为零作标准；而后者是以 p^\ominus ，298K下稳定单质的生成自由能为零作标准的。它们之间存在的函数关系为：

$$\Delta_f G_{m,298}^\ominus = \Delta_f H_{m,298}^\ominus - 298 \times \Delta_f S_{m,298}^\ominus$$

因此对于同一反应，各反应物和生成物必须采用同一标准，或选 $\Delta_f H_{m,298}^\ominus$ ，或选 $\Delta_f G_{m,298}^\ominus$ ，而不能混用，因为所选参比不同是不能进行比较和运算的。

§ 2-5 化学平衡

Chemical Equilibrium

In the laboratory portion of your chemistry course, you have had the opportunity to observe a number of chemical reactions. After a certain amount of time many of these reactions appear to “stop”---colors stop changing, gases stop evolving, and so forth. For example, we can consider the inter conversion of the gaseous nitrogen oxides.

When pure frozen N_2O_4 is warmed above its boiling point ($21.2^\circ C$), the gas in the sealed tube turns progressively darker as colorless N_2O_4 gas dissociates into brown NO_2 gas:



Eventually the color change stops even though there is still N_2O_4 in tube. We are left with a mixture of N_2O_4 and NO_2 in which the concentrations of the gases no longer change.

一、化学平衡 (Chemical Equilibrium)

1. The condition in which the concentrations of all reactants and products cease to change with time call chemical equilibrium. (Fig.2.2 a)
2. 化学平衡的特点 (The Characterization of equilibrium) (Fig.2.2 b)

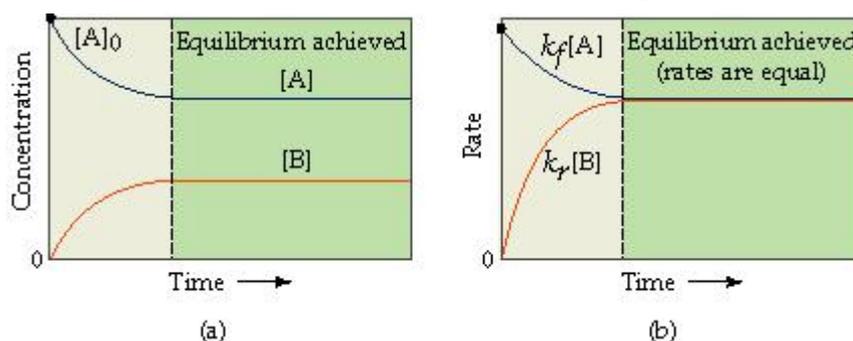


Figure 2.2 Achieving chemical equilibrium for the reaction $A \rightleftharpoons B$. (a) The reaction of pure compound A, with initial concentration $[A]_0$. After a time the concentrations of A and B do not change. The reason is that (b) the rates of the forward reaction ($k_f[A]$) and the reverse reaction ($k_r[B]$) become equal.

Chemical equilibrium occurs when opposing reactions are proceeding at equal rates:

Forward reaction: $A \longrightarrow B$ rate = $k_f[A]$, Reverse reaction: $B \longrightarrow A$ rate = $k_r[B]$.

At equilibrium: $k_f[A] = k_r[B]$, rearranging this equation gives.

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_f}{k_r} = \text{constant}$$

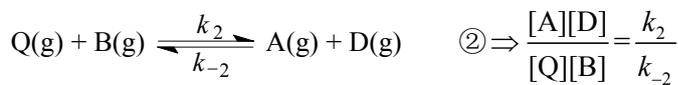
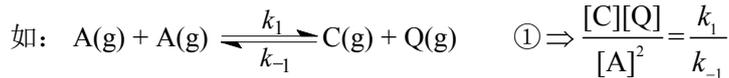
3. 化学平衡表达式 (The general equilibrium equation)

对于化学反应 $A(g) + B(g) \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} C(g) + D(g)$ 而言

(1) 假设上述反应为基元反应，则平衡时，

$$k_f[A][B] = k_r[C][D] \quad \therefore \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f}{k_r} = \text{constant} \quad (T=c)$$

(2) 假设上述反应分两步进行，中间产物为 Q



Net reaction: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$

由(1)、(2)表达式中消去 $[Q]$ 得： $\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A]^2}{[C]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{[A][D]}{[B]}$ $\therefore \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} = \text{constant}$

(3) 化学平衡表达式只与化学反应方程式有关，而与其是否一步或多步进行反应无关。

(4) 对于一般的化学反应 $pA + qB \rightleftharpoons mC + nD$ 而言

$$\frac{[C]^m[D]^n}{[A]^p[B]^q} = \text{constant}, \quad \text{或者} \quad \frac{p_C^m p_D^n}{p_A^p p_B^q} = \text{constant}$$

(5) 注意：a. 化学平衡表达式的书写形式只取决于所给化学方程式的形式，

b. 纯液体和纯固体的浓度是一个常数，在化学平衡表达式中不要表示出来。

如： $CaCO_3(s) \xrightleftharpoons{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$ ， $[CO_2] = \text{constant}$ ， $p_{CO_2} = \text{constant}$

c. 对于 $CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) \uparrow + H_2O(l)$ 和

$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightleftharpoons 2Cl^-(aq) + Br_2(aq)$ ，则化学平衡表达式分别为

$$\frac{[Ca^{2+}] \cdot p_{CO_2}}{[H^+]^2} = \text{constant}, \quad \frac{[Br_2][Cl^-]^2}{p_{Cl_2} \cdot [Br^-]^2} = \text{constant}$$

4. 化学平衡常数 (The equilibrium constants)

(1) 上述化学平衡表达式右边的常数，称为化学平衡常数。

a. 平衡表达式以浓度表示的平衡常数，称为 K_c 。

b. 平衡表达式以分压表示的平衡常数称，为 K_p 。

c. 平衡表达式中既有浓度又有分压项的平衡常数，称为混合平衡常数，用 K 表示。

(2) 化学平衡常数服从多重平衡规则：对于化学反应方程式①、②和③。

化学方程式 ③ = ① + ② $K_3 = K_1 \cdot K_2$ ，

化学方程式 ③ = ① - ② $K_3 = K_1/K_2$ ，

化学方程式 ③ = $n \times$ ① $K_3 = K_1^n$ ，化学方程式 ③ = $(1/n) \times$ ① $K_3 = \sqrt[n]{K_1}$
 (3) K_p 、 K_c 与 K_x 之间的关系

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} (\because p_i = c_i RT), \quad K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}, \quad K_x = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p}\right)^{\Delta n}$$

当 $\Delta n(g) = 0$ 时，有 $K_p = K_c = K_x$ 。

(4) K_c 、 K_p 仅与速率常数有关，故 K_c 、 K_p 仅与温度有关，与总压无关。 K_x 不仅与温度有关，而且与总压有关。

(5) 对于 $pA + qB \rightleftharpoons mC + nD$ 而言

当 $\frac{[C]^m [D]^n}{[A]^p [B]^q} \neq K_c$ 时，这个体系就没有达到平衡，则化学反应的方向为：当 $\frac{[C]^m [D]^n}{[A]^p [B]^q} > K_c$

时，该反应将自右向左进行，直至达到平衡为止；当 $\frac{[C]^m [D]^n}{[A]^p [B]^q} < K_c$ 时，该反应将自左向右

进行，直至达到平衡为止。

5. 标准平衡常数 (Standard equilibrium constant) —— 一个无量纲的量

在热力学上进行讨论和计算时，用到标准平衡常数 K^\ominus 的机会很多。

(1) 根据标准热力学函数算得的平衡常数，称为标准平衡常数，记作 K^\ominus ，又称为热力学平衡常数。上述的平衡常数，称为经验平衡常数，或称为非标准平衡常数。

(2) K^\ominus 与 K 的区别

$$a. K_c^\ominus = \prod_B (c_B / c_B^\ominus)^{\nu_B}, \quad c_B^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3; \quad K_c = \prod_B (c_B)^{\nu_B}$$

$$K_p^\ominus = \prod_B (p_B / p_B^\ominus)^{\nu_B}, \quad p_B^\ominus = 101.325 \text{ kPa}; \quad K_p = \prod_B (p_B)^{\nu_B}$$

b. 标准平衡常数无量纲，非标准平衡常数可以有量纲。

二、标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系 (The Relationship of Standard Equilibrium Constant and $\Delta_r G_m^\ominus$)

1. 由 van't Hoff 等温方程： $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln Q$ 可以推出：当反应达到平衡时， $\Delta_r G_m = 0$ ，此时反应商 $Q = Q_{\text{平衡}} = K^\ominus$

$$\therefore \Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

我们这里有意只记作 K^\ominus ，即既不写成 K_p^\ominus ，也不写成 K_c^\ominus 。对于这样一个明显的含混之处，有一个合理的解释：上述方程是一个非常普遍的方程，适用于任何形式的平衡。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的确切含意在某程度上取决于所讨论的化学反应的平衡类型：

对于气相化学反应，则 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$ ；对于溶液中的化学反应，则 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K_c^\ominus$ ；对于既有气体，又有溶液的化学反应，则 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 。

2. 由反应商 Q 与标准平衡常数 K^\ominus 来判断等温等压下化学反应的自发方向

由 $\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln Q$ 和 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 得

$$\Delta_r G_{m,T} = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q = RT \ln(Q / K^\ominus)$$

(1) $Q < K^\ominus$ 时， $\Delta_r G_{m,T} < 0$ ，自发 (spontaneous)；

(2) $Q > K^\ominus$ 时， $\Delta_r G_{m,T} > 0$ ，非自发 (non-spontaneous)；

(3) $Q = K^\ominus$ 时， $\Delta_r G_{m,T} = 0$ ，平衡 (equilibrium)。

Sample Exercise 1: Write the equilibrium expression for K_c , K_c^\ominus and K_p , K_p^\ominus for the following reactions: (a) $2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{O}_2(\text{g})$ (b) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$

Solution: $K_c = \frac{c_{\text{O}_2}^3}{c_{\text{O}_3}^2}$, $K_c^\ominus = \frac{(c_{\text{O}_2}/c^\ominus)^3}{(c_{\text{O}_3}/c^\ominus)^2}$; $K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{O}_3}^2}$, $K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^3}{(p_{\text{O}_3}/p^\ominus)^2}$

$$K_c = \frac{c_{\text{NOCl}}^2}{c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{NO}}^2}, \quad K_c^\ominus = \frac{(c_{\text{NOCl}}/c^\ominus)^2}{(c_{\text{Cl}_2}/c^\ominus)(c_{\text{NO}}/c^\ominus)^2}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2}, \quad K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NOCl}}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2}$$

Sample Exercise 2: A 1.00 dm^3 flask is filled with 1.00 mol of H_2 and 2.00 mol of I_2 at 448°C . The value of the equilibrium constant K_c for the reaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ at 448°C is 50.5 . What are the concentrations of H_2 , I_2 and HI in the flask at equilibrium?

Solution: 平衡时, H_2 反应了 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI}(\text{g})$
起始 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	1/1		2/1		0
平衡 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	1-x		2-x		2x

$$\therefore K_c = \frac{(2x)^2}{(1-x)(2-x)} = 50.5, \text{ 解得 } x = 0.935 \text{ 或 } 2.323 \text{ (不合理, 舍去)}$$

$$\therefore [\text{H}_2] = 0.065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{I}_2] = 1.065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{HI}] = 1.87 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Sample Exercise 3: 在 25°C 、 1atm 下, N_2O_4 和 NO_2 平衡混合物的密度为 $3.18 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求: (1) 混合气体的平均分子量; (2) 在该条件下, N_2O_4 的离解度; (3) NO_2 和 N_2O_4 的分压; (4) 反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的 K_p

Solution: (1) 由 $pV = \frac{m}{M}RT$ 得 $M_{\text{混合}} = \frac{3.18}{1 \times 1} \times 0.08206 \times 298 = 77.76 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

\therefore 混合气体的平均分子量为 77.76

(2) 设 N_2O_4 的离解度为 α

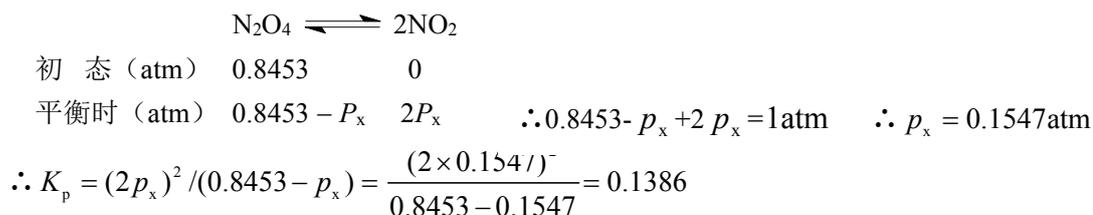
	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2	
初态 (mol)	1		0	$\therefore \frac{92}{1+\alpha} = 77.76$ 解得 $\alpha = 0.183$
平衡时 (mol)	1- α		2 α	
平衡时总摩尔数	$= 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$			

$$(3) p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \times p_{\text{总}} = 0.309(\text{atm}) \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times p_{\text{总}} = 0.691(\text{atm})$$

$$(4) K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0.309)^2}{0.691} = 0.138$$

Another Solution: 直接从试题中求 K_p 。令 1L 容器中 3.18g N_2O_4 的压力为 p_0

$$\text{则 } p_0 = \frac{3.18}{92} \times 0.08206 \times 298 = 0.8453(\text{atm})$$

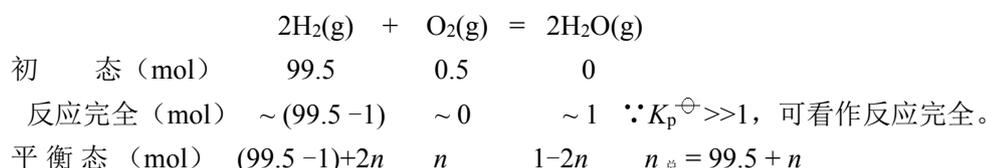


Sample Exercise 4: 为了获得高纯氢气，一般需要将 H_2 中含有的少量 O_2 与 H_2 发生反应而消除 O_2 。半导体工业为了获得氧含量不大于 1×10^{-6} 的高纯氢，在 298K, 101 kPa 下，让电解水制得的氢气 (99.5% H_2 , 0.5% O_2) 通过催化剂，发生 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应而消除氧。试问反应后氢气的纯度是否达到要求？

Solution: 从热力学数据表查得，气态 H_2O 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{\text{m}, \text{O}_2(\text{g})}^\ominus = -228.59 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，题中给的反应的标准摩尔吉布斯自由能变

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\ominus = -457.18 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \therefore K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = e^{\frac{457180}{8.314 \times 298}} = 1.38 \times 10^{80}$$

假设每 100mol 原料气中含 99.5mol H_2 、0.5mol O_2 ，反应后达到平衡， O_2 剩余 n mol，则



因为总压 $p = p^\ominus$ ，所以

$$K_p^\ominus = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{H}_2}^2 \cdot x_{\text{O}_2}} = \frac{[1 - 2n / (99.5 + n)]^2}{\left(\frac{98.5 + 2n}{99.5 + n}\right)^2 \left(\frac{n}{99.5 + n}\right)} = \frac{(1 - 2n)^2 (99.5 + n)}{(98.5 + 2n)^2 n} \approx \frac{1}{100n} = 1.38 \times 10^{80}$$

$$n \approx 7.3 \times 10^{-83} \ll 1 \times 10^{-6}$$

由此可见，氢气纯度完全达到要求，催化去氧是成功的。

三、影响化学平衡的因素——化学平衡的移动 (The Dependence of Factors of Chemical Equilibrium — Shifts of Chemical Equilibria)

Le chatelier's principle can be stated as follows:

When we disturb a system at chemical equilibrium, the relative concentrations of reactants and products shift so as to undo partially the effects of the disturbance.

If a system at equilibrium is disturbed by a change in temperature, pressure, or the concentration of one of the components, the system will shift its equilibrium position so as to counteract the effect of the disturbance.

我们以习题课的形式，从讲解化学平衡的计算来定量说明影响化学平衡的因素。

1. 浓度对化学平衡的影响 (The dependence of concentration on equilibrium)

(1) 实例

Sample Exercise 1: 在 830°C 时， $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K_c = 1.0$ 。若起始浓度 $[\text{CO}] = 2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。问 CO 转化为 CO_2 的百分率为多少？若向上述平衡体系中加入 $3.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。再次达到平衡时， CO 转化率为多少？

Solution: 设平衡时 $[\text{H}_2] = x \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



初 态 (mol·dm ⁻³)	2	3	0	0
平衡时 (mol·dm ⁻³)	2-x	3-x	x	x

$$\therefore K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)} = 1.00 \quad \text{解得 } x = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

∴ CO 的转化率为 $(1.2/2) \times 100\% = 60\%$

设第二次平衡时， $[\text{H}_2] = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

	$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$			
初 态 (mol·dm ⁻³)	2	6.2	0	0
平衡时 (mol·dm ⁻³)	2-y	6.2-y	y	y

$$\frac{y^2}{(2-y)(6.2-y)} = 1.00 \quad \text{解得 } y = 1.512$$

∴ CO 的转化率 $(1.512/2) \times 100\% = 75.6\%$

或者

	$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$			
第一次平衡 (mol·dm ⁻³)	0.8	1.8	.2	1.2
第二次平衡 (mol·dm ⁻³)	0.8-z	5-z	1.2+z	1.2+z

$$(1.2+z)^2 = (0.8-z)(5-z) \quad 1.44 + 2.4z = 4 - 5.8z \quad \text{解得 } z = 0.312$$

∴ CO 的转化率为 $(1.2 + 0.312) / 2 = 0.756 = 75.6\%$

(2) 在一定温度下，增大反应物浓度（或减小生成物浓度），平衡向正反应方向移动。

(3) 生产中常使一种价廉易得的原料适当过量，以提高另一原料的转化率。

2. 压力对化学平衡的影响 (The dependence of pressure on equilibrium)

(1) 实例

Sample Exercise 2: 平衡体系： $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ ，在某温度和 1atm 时， N_2O_4 的离解百分数为 50%，问压力增加到 2atm 时， $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ 的离解百分数为多少？

Solution: 设 $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$ 为 $n \text{ mol}$ ，其离解度为 α

	$\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$	
起 始 (mol)	n	0
平衡时 (mol)	$n \cdot (1 - \alpha)$	$2n\alpha$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left[\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right) p_{\text{总}} \right]^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) p_{\text{总}}} = \left(\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \right) \cdot p_{\text{总}}$$

当 $p_{\text{总}_1} = 1\text{atm}$ ， $p_{\text{总}_2} = 2\text{atm}$ ， $\alpha_1 = 0.5$ 时，

$$\frac{4\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2} p_{\text{总}_1} = \frac{4\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} p_{\text{总}_2}, \quad \frac{0.25}{1-0.25} = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} \times 2 \quad \text{解得 } \alpha_2 = 0.378$$

Sample Exercise 3: 合成氨的原料中，氮气和氢气的摩尔比为 1:3。在 400°C 和 10 atm 下达到平衡时，可产生 3.85% 的 NH_3 (V%)。

求(1) 反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 的 K_p ,

(2) 如果要得到 5% 的 NH_3 ，总压需要多大？

(3) 如果将混合物的总压增加到 50 atm，平衡时 NH_3 的体积百分数为多少？

Solution: (1) ∵ 等温、等压变化，∴ H_2 和 N_2 的体积之比与摩尔数之比相同，

∴ 平衡时 $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$ ，它不因生成氨而改变。除氨外，剩余体积百分数为 $1 - 3.85\% = 96.15\%$ ，其中 H_2 占 3/4， N_2 占 1/4

$$\therefore p_{\text{NH}_3} = 10 \times 3.85\% = 0.385 \text{ atm}, \quad p_{\text{N}_2} = \frac{1}{4} \times 10 \times 96.15\% = 2.40 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3}{4} \times 10 \times 96.15\% = 7.21 \text{ atm}$$

$$\therefore K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(0.385)^2}{2.40 \times (7.21)^3} = 1.65 \times 10^{-4}$$

(2) 若要得到 5% NH_3 ，设需要总压为 p

$$\text{则有 } p_{\text{NH}_3} = 0.05p, \quad p_{\text{N}_2} = \frac{1}{4} \times 0.95p, \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3}{4} \times 0.95p$$

$$\therefore \frac{(0.05)^2 p^2}{\frac{1}{4} \times 0.95p \times \left(\frac{3}{4} \times 0.95p\right)^3} = 1.65 \times 10^{-4} \quad \text{解得 } p = 13.3(\text{atm})$$

(3) 若 $p_{\text{总}} = 50 \text{ atm}$ ，则 $p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} = 50 \text{ atm}$ 且 $p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{N}_2}$

$$\therefore p_{\text{NH}_3} = 50 - 4p_{\text{N}_2}$$

$$\therefore \frac{(50 - 4p_{\text{N}_2})^2}{(3p_{\text{N}_2})^3 p_{\text{N}_2}} = 1.65 \times 10^{-4}$$

$$\text{解得 } p_{\text{N}_2} = 10.62 \text{ atm} \quad \therefore \text{NH}_3 \text{ 的 } V\% = \frac{50 - 4 \times 10.62}{50} = 15.04\%$$

(2) 在温度不变时，增大压力，平衡朝着气体摩尔数减少的方向移动。

(3) 对反应后气体分子数减少的反应而言，在增大压力、提高转化率的同时，也要考虑设备承受能力和安全防护等。

3. 温度对化学平衡的影响 (The dependence of temperature on equilibrium)

(1) 温度变化导致平衡常数 K 的变化，而浓度、压力改变时，只能改变平衡点。

(2) 标准平衡常数 K^\ominus 与温度 T 的关系

由 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 可得：

在 298K → T 区间 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本保持不变，则 $-RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

即 $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$ ，以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图，呈一条直线，slope = $-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}$ 。

若 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ，则 $T \uparrow$ 、 $K \downarrow$ ，反应向吸热方向移动； $T \downarrow$ 、 $K \uparrow$ ，反应向放热方向移动；

若 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，则 $T \uparrow$ 、 $K \uparrow$ ，反应向吸热方向移动； $T \downarrow$ 、 $K \downarrow$ ，反应向放热方向移动。

(3) 升高温度，化学平衡向着吸热方向移动

(4) 假设在 $T_1 \rightarrow T_2$ 温度区间内， $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本保持不变，

$$\text{则 } \ln K_1^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad \text{①}, \quad \ln K_2^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad \text{②}$$

$$\text{①式} - \text{②式} \text{ 得 } \ln \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

(5) 公式的应用：

a. 已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和某一温度下的平衡常数 K_1^\ominus ，求得另一个温度下的平衡常数 K_2^\ominus 。

b. 测定了两种不同温度下的平衡常数 K_1^\ominus 、 K_2^\ominus ，求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

Sample Exercise 4: 在 298K 时，反应 $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$ 的

$\Delta_r G_m^\ominus = -34.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r H_m^\ominus = -56.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试分别计算 $K_{298\text{K}}^\ominus$ 和 $K_{598\text{K}}^\ominus$ 的值（假定在 298-598K 范围内 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不变）。

$$\text{Solution: } \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{298\text{K}}^\ominus \quad \therefore \ln K_{298\text{K}}^\ominus = \frac{34.85 \times 10^3}{8.314 \times 298} \quad \text{解得 } K_{298\text{K}}^\ominus = 1.28 \times 10^6$$

$$\text{再由 } \ln \frac{K_{298\text{K}}^\ominus}{K_{598\text{K}}^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{598} - \frac{1}{298}\right) \quad \text{解得 } K_{598\text{K}}^\ominus = 13.8$$

(6) 对于放热反应，升高温度会提高反应速率，但转化率低；而降低温度，可以增加转化率，但要注意催化剂的活化温度和反应速率；对于吸热反应，升高温度，反应速率和转化率都提高，但要注意反应物或生成物的过热分解。

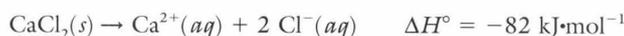
Hot and Cold Packs

Certain types of hot and cold packs employ solution reactions. The most common cold pack utilizes solid ammonium nitrate and water. When the dividing partition is broken, ammonium nitrate solution forms. This process is highly endothermic:



The endothermicity must be a result of comparatively strong cation–anion attractions in the crystal lattice and comparatively weak ion–dipole attractions to the water molecules in solution. If the enthalpy factor is positive but the compound is still very soluble, the driving force must be a large increase in entropy. In fact, there is such an increase: $+110 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. In the solid the ions have a low entropy, whereas in solution the ions are mobile. At the same time, the large ion size and low charge result in little ordering of the surrounding water molecules. Thus it is an increase in entropy that drives the endothermic solution process of ammonium nitrate.

One type of hot pack uses anhydrous solid calcium chloride and water. When the dividing partition is broken, calcium chloride solution forms. This process is highly exothermic:



With a 2+ charge cation, the lattice energy is high (about $2200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); but at the same time, the enthalpy of hydration of the calcium ion is extremely high ($-1560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and that of the chloride ion is not insignificant ($-384 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The sum of these energies yields an exothermic process. By contrast, there is a slight decrease in entropy ($-56 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) as the small, highly charged cation is surrounded in solution by a very ordered sphere of water molecules, thereby diminishing the entropy of the water in the process. This reaction, then, is enthalpy driven.



A Closer Look Entropy, Disorder, and Ludwig Boltzmann

The entropy of a system is related to its disorder. The fact that we can assign a definite value to the entropy of a system implies that disorder can somehow be quantified. The correspondence between entropy and disorder was first quantified by the Austrian physicist Ludwig Boltzmann (1844–1906). Boltzmann reasoned that the disorder of a particular state of a system, and thus its entropy, is related to the number of possible arrangements of molecules in the state.

We can illustrate Boltzmann's idea by using the poker hands shown in Table 19.1. The probability that a poker hand will contain five *specific* cards is the same, regardless of which five cards are specified. Thus, there is an equal probability of dealing either of the specific hands shown in Table

19.1. However, the first hand, a royal flush (the ten through ace of a single suit), strikes us as much more highly ordered than the second hand, a "nothing." The reason for this is clear if we compare the number of arrangements of five cards that correspond to a royal flush to the number corresponding to a nothing. There are only 4 poker hands that are in the "state" of a royal flush; in contrast, there are over 1.3 million nothing hands. The nothing state has a higher degree of disorder than the royal-flush state because there are so many more arrangements of cards that correspond to the nothing state.

We used similar reasoning when we discussed the isothermal expansion of a gas (Figure 19.4). When a stopcock is opened, there are more possible arrangements of

TABLE 2.3 A Comparison of the Number of Combinations that Can Lead to a Royal Flush and to a "Nothing" Hand in Poker

Hand	State	Number of Hands that Lead to This State ^a
	Royal flush	4
	"Nothing"	1,302,540

the gas molecules, as depicted in Figure 19.5. Thus, the randomness is greater when the stopcock is opened. Likewise, there are more possible arrangements of the H_2O molecules in liquid water than in ice (Figure 19.6). Hence, liquid water is more disordered than ice.

Boltzmann showed that the entropy of a system equals a constant times the natural logarithm of the number of possible arrangements of atoms or molecules in the system:

$$S = k \ln W \quad [19.7]$$

W is the number of possible arrangements in the system and k is a constant known as *Boltzmann's constant*. Boltzmann's constant is the "atomic equivalent" of the gas constant R . It equals R (usually expressed in joules) divided by Avogadro's number:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

A pure crystalline substance at absolute zero is assumed to have only one arrangement of atoms or molecules; that is, $W = 1$. Thus, Equation 19.8 is consistent with the third law of thermodynamics: If $W = 1$, then $S = k \ln 1 = 0$. At any temperature above absolute zero, the atoms acquire energy, more arrangements become possible, and so $W > 1$ and $S > 0$.

Boltzmann made many other significant contributions to science, particularly in the area of *statistical mechanics*, which is the derivation of bulk thermodynamic properties for large collections of atoms or molecules by using the laws of probability. For example, the molecular speed distributions shown in Figure 10.18 are derived by using statistical mechanics; such plots are known as *Maxwell-Boltzmann distributions*. Unfortunately, Boltzmann's life had a tragic ending. He strongly believed in the existence of atoms, which, as

strange as it seems to us now, was an unpopular viewpoint in physics at the beginning of the twentieth century. In poor health and unable to endure continual intellectual attacks on his beliefs, Boltzmann committed suicide on September 5, 1906. Ironically, it was only a few years later that the work of Thomson, Millikan, and Rutherford led to acceptance of the nuclear atom model. ∞ (Section 2.2) Although Boltzmann made many contributions to science, the connection between entropy and disorder is arguably his greatest, and it is inscribed on his gravestone (Figure 19.13 \blacktriangledown).

\blacktriangledown **Figure 2.4** Ludwig Boltzmann's gravestone in Vienna is inscribed with his famous relationship between the entropy of a state and the number of arrangements available in the state (in Boltzmann's time, "log" was used to represent the natural logarithm).

