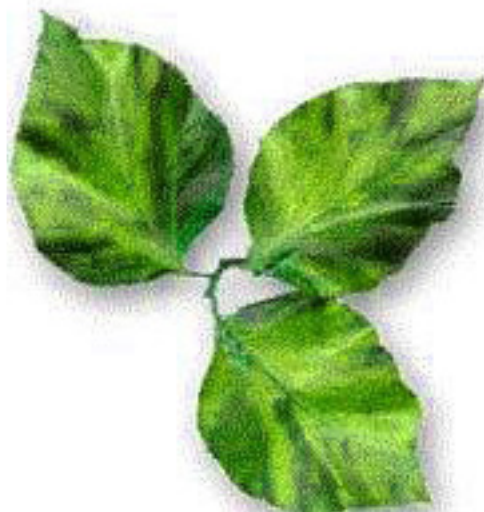


第五章 化学反应的方向和限度

× § 5.1 热化学

× § 5.2 化学反应的方向

× § 5.3 化学反应的限度

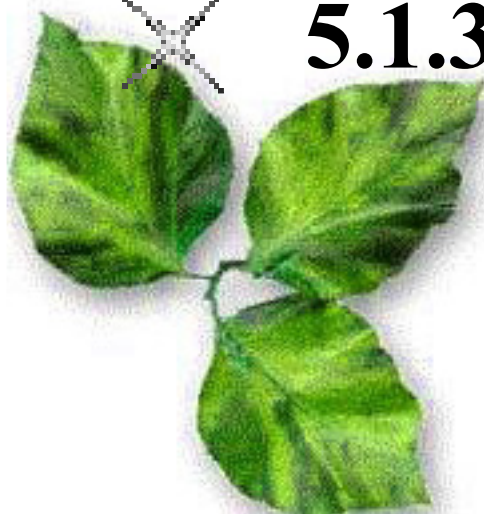


§ 5.1 热化学

✕ 5.1.1 热力学术语和基本概念

✕ 5.1.2 热力学第一定律与化学反应热

✕ 5.1.3 盖斯定律与反应热的理论计算

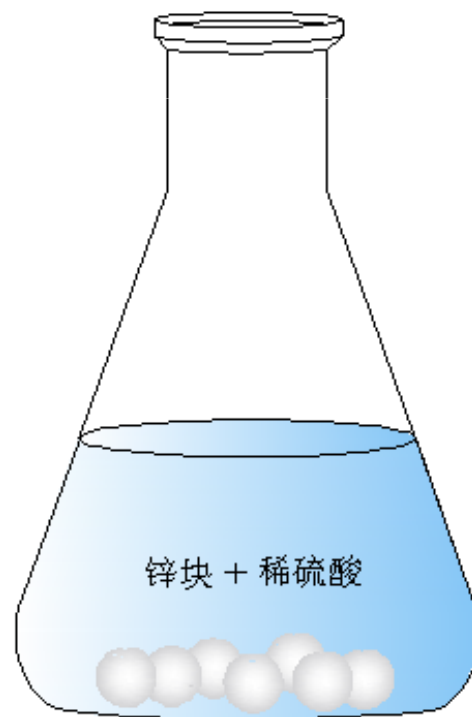


5.1.1 热力学学术语和基本概念

1. 系统和环境

系统(system)：研究的对象

环境(surroundings)：系统以外，且与系统密切相关的部分



根据交换情况
的不同,系统分
为三种类型

系统与环境之
间存在物质和
能量的交换

敞开系统

系统与环境间既
有物质交换又有
能量传递



封闭系统

系统与环境间
只有能量传递
没有物质交换



孤立系统

系统与环境间
既无物质交换
又无能量传递
(隔离系统)



2.状态和状态函数

状态(state): 系统的各种宏观性质的综合表现。

例如: 压力 p 、体积 V 、温度 T 、物质的量 n 、组成 x_B ,
热力学能 U 、焓 H 、熵 S 和吉布斯函数 G

注意: 热力学中, 如非特别指明, 系统的状态即指热力学平衡态。

热力学平衡态(thermodynamics equilibrium state):
系统的所有宏观性质均不随时间而变化。须同时满足四平衡条件: (1)热平衡; (2)力平衡; (3)相平衡; (4)化学平衡。

由状态(平衡态)单值决定的那些宏观性质统称为**状态函数(state function)**。

特点：①状态一定,状态函数一定。

② 状态变化时,状态函数的变化值只与始态、终态有关,而与变化的途径无关。

③系统的状态函数之间有一定的关系。

例：理想气体系统：

$$pV = nRT$$



两类状态函数：

- **广度性质**：正比于系统物质的量的多少，有加和性（如 V 、 U 等）。
- **强度性质**：与系统物质的量多少无关，无加和性（如 p 、 T 等）。

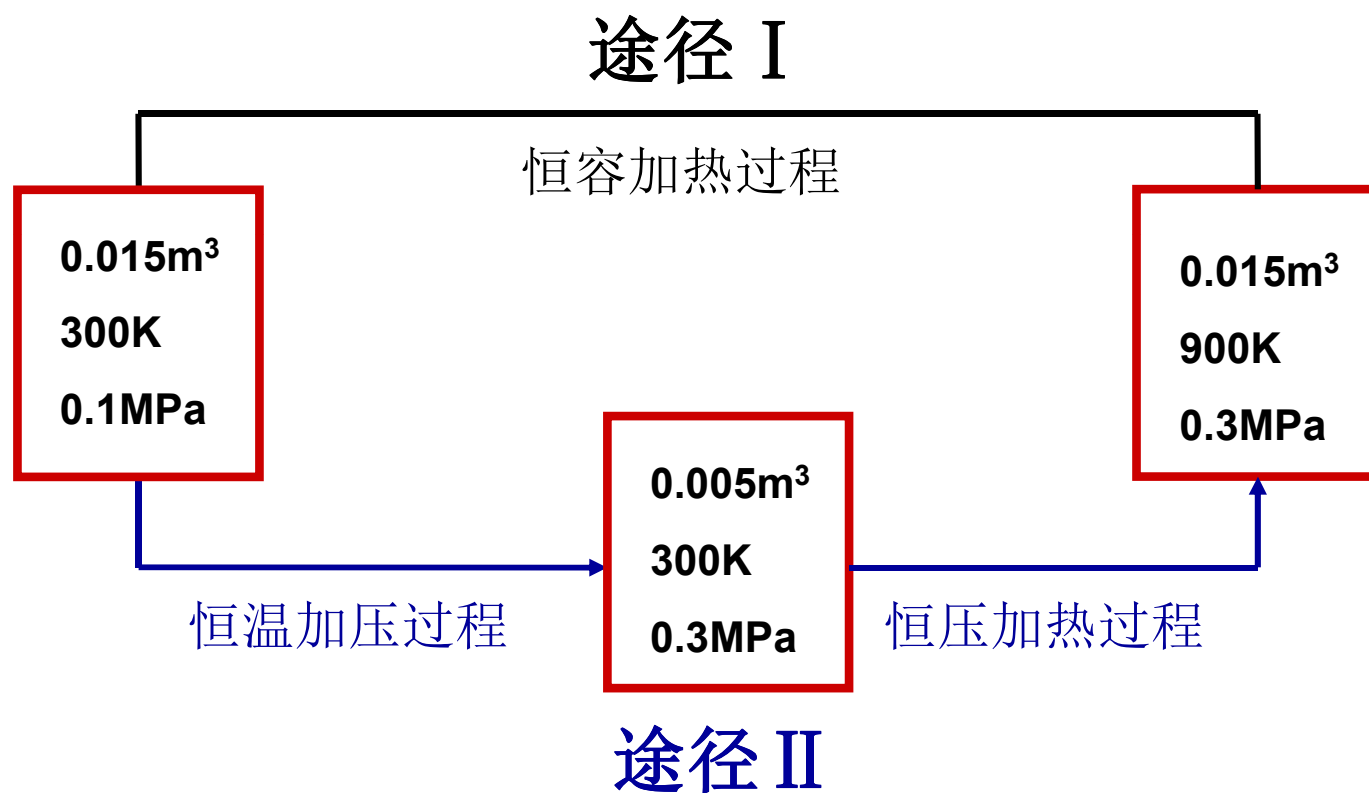
3.过程和途径

过程(process)：系统从一个状态变化到另一个状态的经过。

例如：固体的溶解、液体的蒸发、气体的降温、气体膨胀或压缩以及化学变化等从一个状态变化到另一个状态，均称进行了一个热力学过程。

- ▶ **恒温过程**：系统与环境 T 相同且恒定不变的过程
- ▶ **恒压过程**：系统与环境 p 相同且恒定不变的过程
- ▶ **恒容过程**：系统体积恒定不变的过程。
- ▶ **绝热过程**：系统与环境之间无热量传递的过程。
- ▶ **循环过程**：系统由始态，经一系列变化后，又重新回到始态的过程。该过程所有的状态函数变化量均为零，如 $\Delta p=0$ ， $\Delta T=0$ 等。

系统由始态变化到指定的终态，可以通过不同的变化经历来实现，既可以只经历一种过程，亦可以经历若干个过程，这种不同的变化经历称为系统变化的途径(path)。



1mol理想气体 p 、 T 、 V 变化的过程和途径

4.热力学能

热力学能(thermodynamic energy) U : 系统内所有微观粒子的全部能量之和, 也称内能(internal energy)。

热力学能是状态函数, 无法测定其绝对值, 只能测定其变化值(ΔU)。

$$U_2 - U_1 = \Delta U$$

热力学能变化量只与始态、终态有关, 与变化的途径无关。

5.热和功

热(heat) Q ：系统与环境之间由于存在温差而传递的能量。

规定：系统吸热(endothermic)： $Q > 0$ ；

系统放热(exothermic)： $Q < 0$ 。

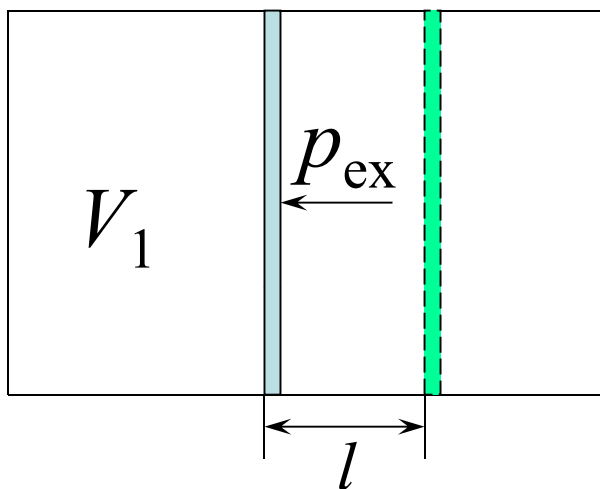
功(work) W ：系统与环境之间除热之外以其他形式传递的能量。

规定：系统对环境做功， $W < 0$ （失功）

环境对系统做功， $W > 0$ （得功）

分类：体积功，非体积功。

体积功的计算：



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

非体积功 W' ：电功，机械功，表面功等。

热和功不是状态函数！



5.1.2 热力学第一定律与化学反应热

1. 热力学第一定律

热力学第一定律的实质是能量守恒与转化定律。

$$U_1 \xrightarrow[Q]{W} U_2$$

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

对于封闭系统,热力学第一定律(the first law of thermodynamics)的数学表达式为:

$$\Delta U = Q + W$$

2. 化学反应热与焓变

反应热(heat of reaction): 化学反应系统只做体积功，且始态和终态具有相同温度时，反应放出或吸收的热。

➤ 恒容反应热

封闭系统，在恒容过程中，系统和环境之间交换的热为恒容反应热。用 Q_V 表示。

因为 $\Delta V = 0$ ，所以，体积功 $W = 0$ ；不做非体积功 W' ，则

$$Q_V = \Delta U$$

即，在恒容、不做非体积功时，系统放出或吸收的热在数值上等于系统热力学能的变化量。

➤ 恒压反应热

封闭系统，在恒压过程中，系统和环境之间交换的热为恒压反应热。用 Q_p 表示。若系统不做非体积功，则：

$$\Delta U = Q_p - p_{\text{ex}} \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$$

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

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

令： $U + pV = H$ —焓(enthalpy),

$$\Delta H = H_2 - H_1 \text{——焓变}$$

则 $Q_p = \Delta H$

即在恒压不作非体积功时，恒压反应热在数值上等于系统的焓变。

焓是状态函数

吸热反应 $\Delta H > 0$, 放热反应 $\Delta H < 0$

焓 H 和热力学能 U 一样，其绝对值无法测量

可逆反应的反应热，数值上相等，但符号相反，即 $\Delta H_{\text{正}} = -\Delta H_{\text{逆}}$

3.热化学方程式

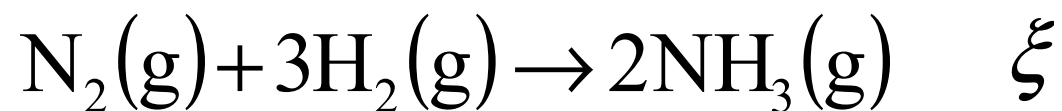
▶ **标准状态：** 气体： $T, p = p^{\ominus} = 100\text{kPa}$
液、固体： T, p^{\ominus} 下，纯物质
溶液： 溶质B, $b_{\text{B}} = b^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
 $c_{\text{B}} = c^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

标准状态与温度无关，一般指 298.15K下

标准状况：

中学定义, 273K和1大气压（约为101.325kPa）

► 化学计量数和反应进度



t_0 时 n_{B}/mol	3.0	10.0	0	0
-----------------------------------	-----	------	---	---

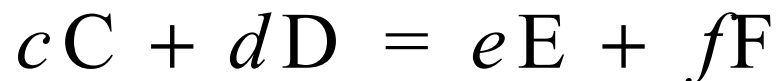
t_1 时 n_{B}/mol	2.0	7.0	2.0	ξ_1
-----------------------------------	-----	-----	-----	---------

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{(2.0 - 3.0)\text{mol}}{-1} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{(7.0 - 10.0)\text{mol}}{-3} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_1(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{(2.0 - 0)\text{mol}}{2} = 1.0\text{mol}$$

化学反应计量式：



$$0 = -cC - dD + eE + fF$$

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

ν_B ——物质B的**化学计量数**
(stoichiometric number)

$$\nu_C = -c, \quad \nu_D = -d, \quad \nu_E = e, \quad \nu_F = f。$$

反应进度 (extent of reaction):

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{\nu_B} \quad \text{单位是mol}$$

当反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时, $\Delta n_{\text{B}} = \nu_{\text{B}}$, 即: 反应中各物质的物质的量的变化量在数值上等于该物质的化学计量数。

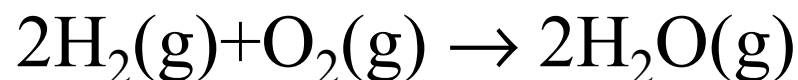
对于任意反应 $\text{aA} + \text{bB} = \text{cC} + \text{dD}$

反应进度为 1mol 时意味着反应消耗掉 a mol 物质 A, b mol 物质 B, 同时生成了 c mol 物质 C 和 d mol 物质 D.

在用到反应进度或其导出量时, 必须指明其相应的化学反应方程式。

➤热化学方程式

表示化学反应及其反应热(标准摩尔焓变)关系的化学反应方程式。



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{K}) = -483.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 称为反应的**标准摩尔焓变**。

单位： **$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** 。

- * 下标r表示反应；
- * m表示摩尔,指反应进度 $\xi=1\text{mol}$;
- * 上标 \ominus 表示标准状态。

- 聚集状态不同时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 不同。

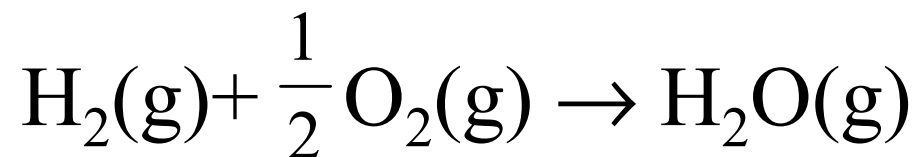


$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -483.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -571.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

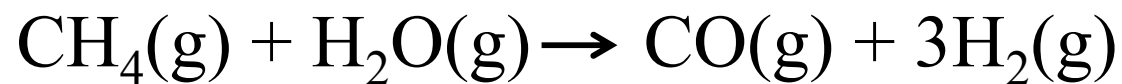
- 化学计量数不同时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 不同。



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

• 化学反应热必须与化学反应方程式相对应。

- 反应温度不同时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 不同。



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 206.15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1273\text{K}) = 227.23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$$

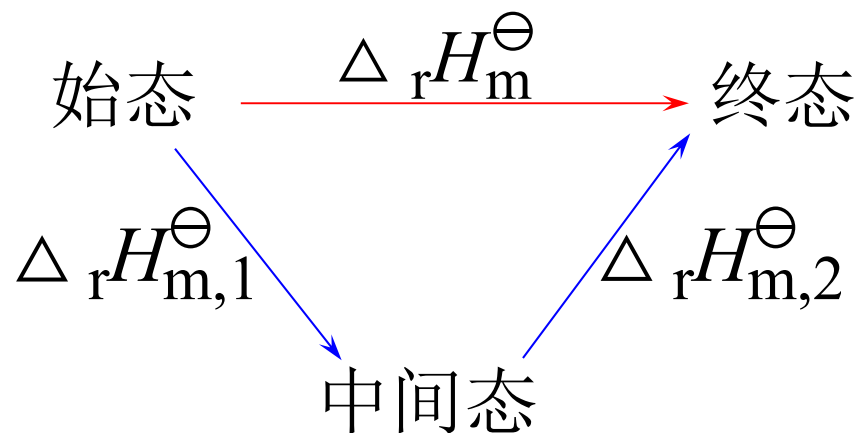


5.1.3 盖斯定律与反应热的理论计算

1. 盖斯定律

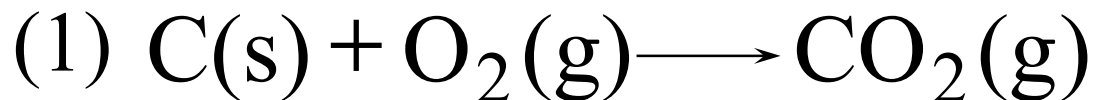
盖斯定律(Hess's law): 总反应的反应热只与反应始态和终态有关, 而与变化途径无关。

适用于恒压或恒容条件

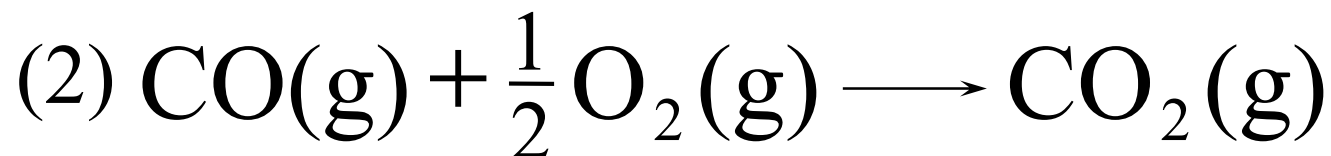


$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus \text{ 或 } \Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_r H_{m,i}^\ominus$$

例：已知298.15K下，反应：

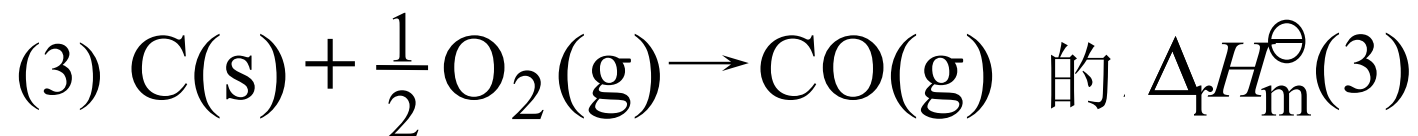


$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(1) = -393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

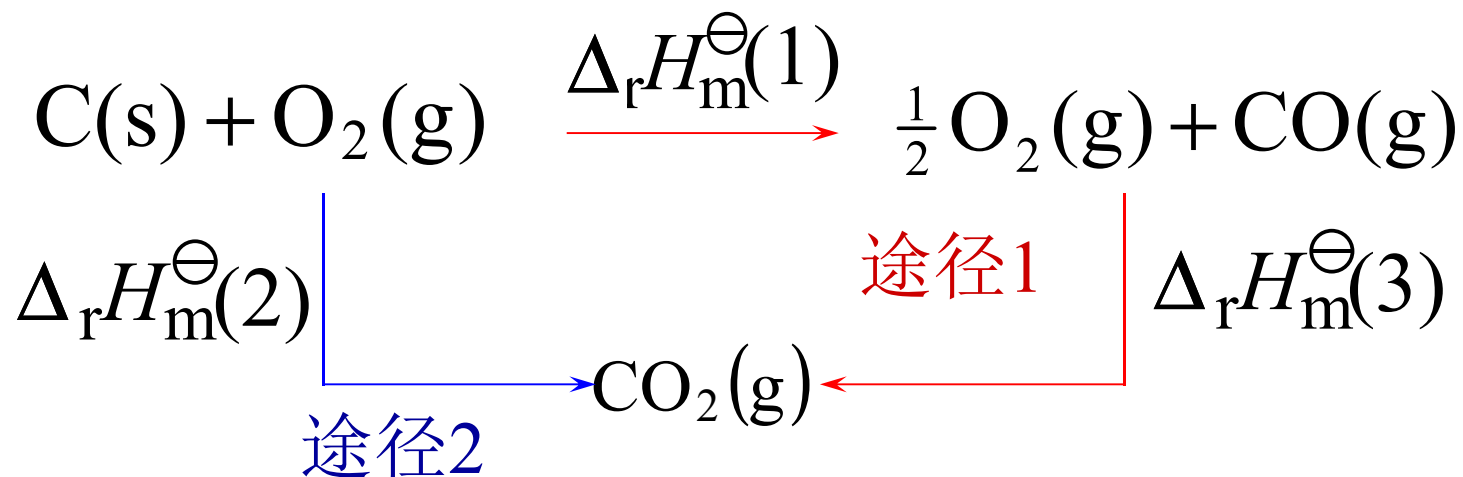


$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(2) = -282.98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

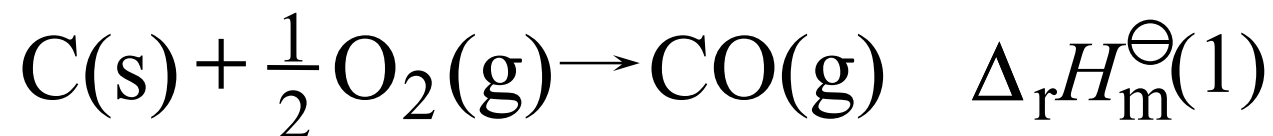
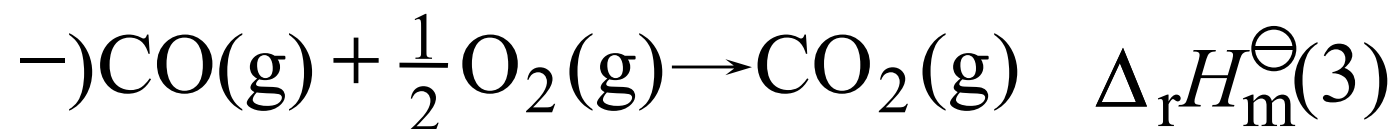
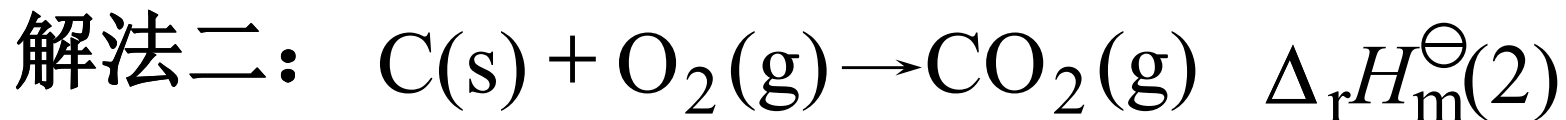
求 298.15K下，反应：



解：解法一：利用盖斯定律



$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus(2) - \Delta_r H_m^\ominus(3) = -110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



2.由标准摩尔生成焓计算反应的标准摩尔焓变

物质B的**标准摩尔生成焓**(standard molar enthalpy of formation): 在温度 T , 由参考状态的单质生成物质B ($\nu_B = +1$) 时的标准摩尔焓变。符号为:

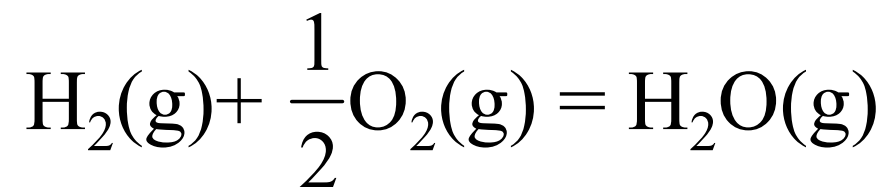
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{B, 物态}, T), \quad \text{单位: } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

参考态单质(element in reference form): 在 T 和 p^\ominus 下最稳定的单质。

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{参考态单质}, T) = 0$$

由于物质焓的绝对大小是无法测定的，所谓的标准摩尔生成焓其实就是把元素的稳定单质的焓值人为的规定为零所得到的“相对焓”

常见的无机物和 C_1 、 C_2 有机物的热力学性质见附录

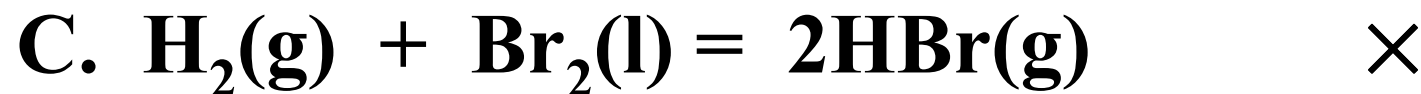
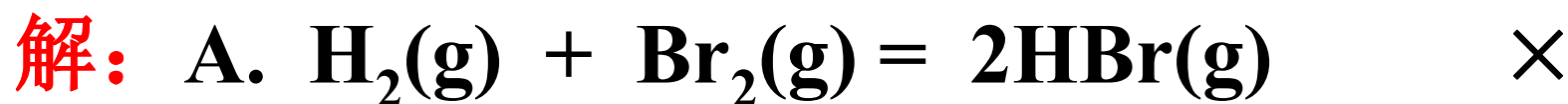


$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{K}) = -241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) = -241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{参考态单质}, T) = 0$$

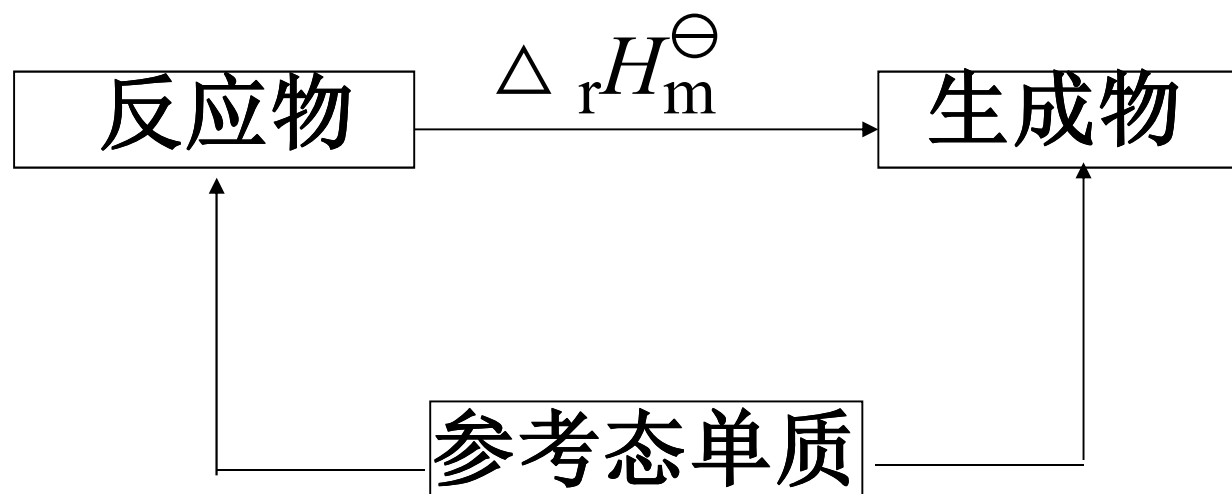
例如：在标准条件下，下列哪个反应的焓变为HBr(g)的标准摩尔生成焓？



任何一个定温定压下进行的化学反应，
都可以将反应途径设计成：

反应物 \longrightarrow 参考态单质 \longrightarrow 生成物，

即：



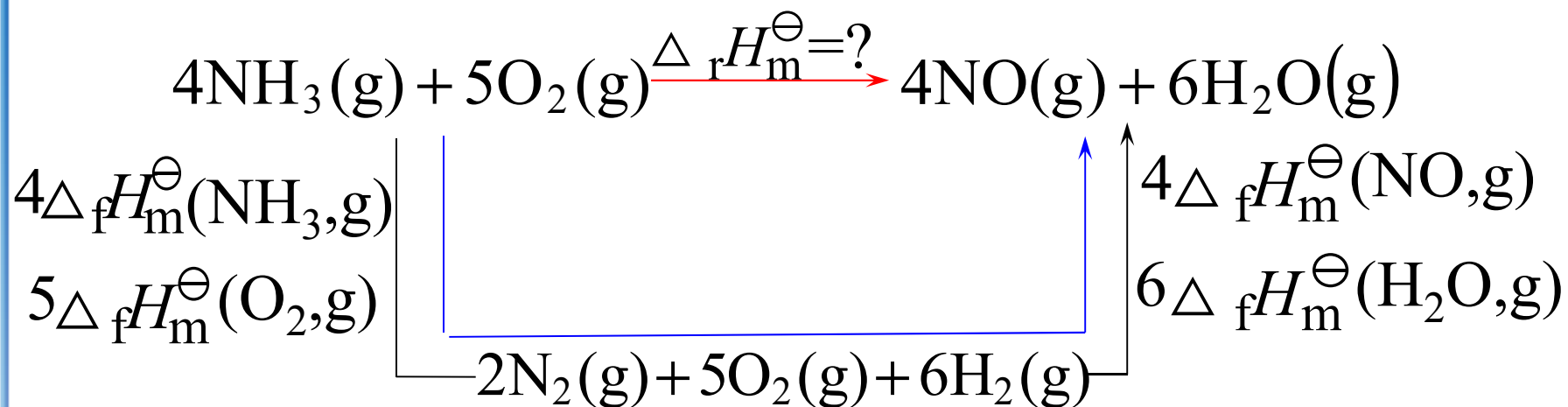
设反应为： $a A + b B = y Y + z Z$

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B, 物态}, 298\text{K})$$

$$= -a \Delta_f H_m^\ominus (\text{A, 物态}, 298\text{K}) - b \Delta_f H_m^\ominus (\text{B, 物态}, 298\text{K})$$

$$+ y \Delta_f H_m^\ominus (\text{Y, 物态}, 298\text{K}) + z \Delta_f H_m^\ominus (\text{Z, 物态}, 298\text{K})$$

计算中各物质的化学计量数 ν_B 不能丢,正负号不要混



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 4 \Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\
 &\quad - [4 \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5 \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\
 &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.82) \\
 &\quad - 4 \times (-46.11) - 0] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -905.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$



H

焓

ΔH

焓变

$\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})$

反应的标准摩尔焓变

$\Delta_f H_m^\ominus (\text{B, 物态}, 298\text{K})$ 物质B的标准摩尔生成焓

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) \approx \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B, 物态}, 298\text{K})$$

§ 5.2 化学反应的方向

✧ 5.2.1 过程的方向性和热力学第二定律

✧ 5.2.2 化学反应方向与反应热

✧ 5.2.3 化学反应方向与熵变

✧ 5.2.4 吉布斯函数变与化学反应方向



已知： $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

可以向右进行

而 $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$

却不能发生



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

$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$

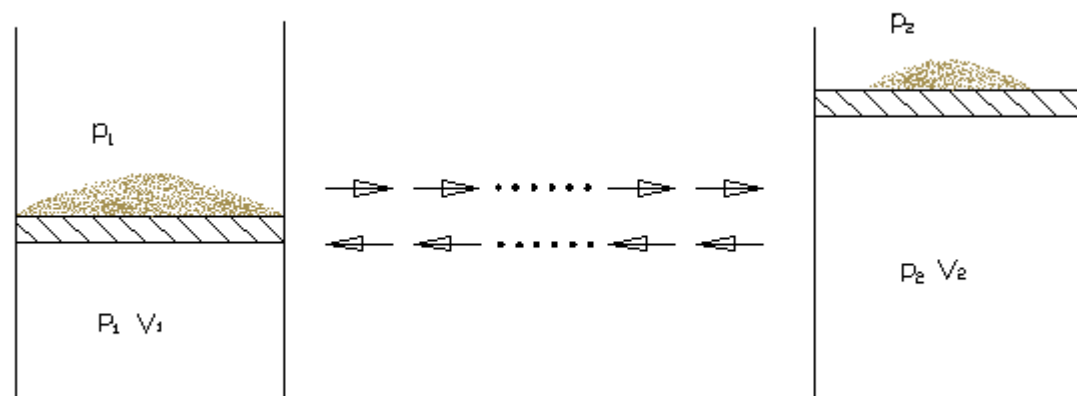
能否向右进行？

这就是反应的方向问题。

5.2.1 过程的方向性与热力学第二定律

1. 热力学可逆过程与不可逆过程

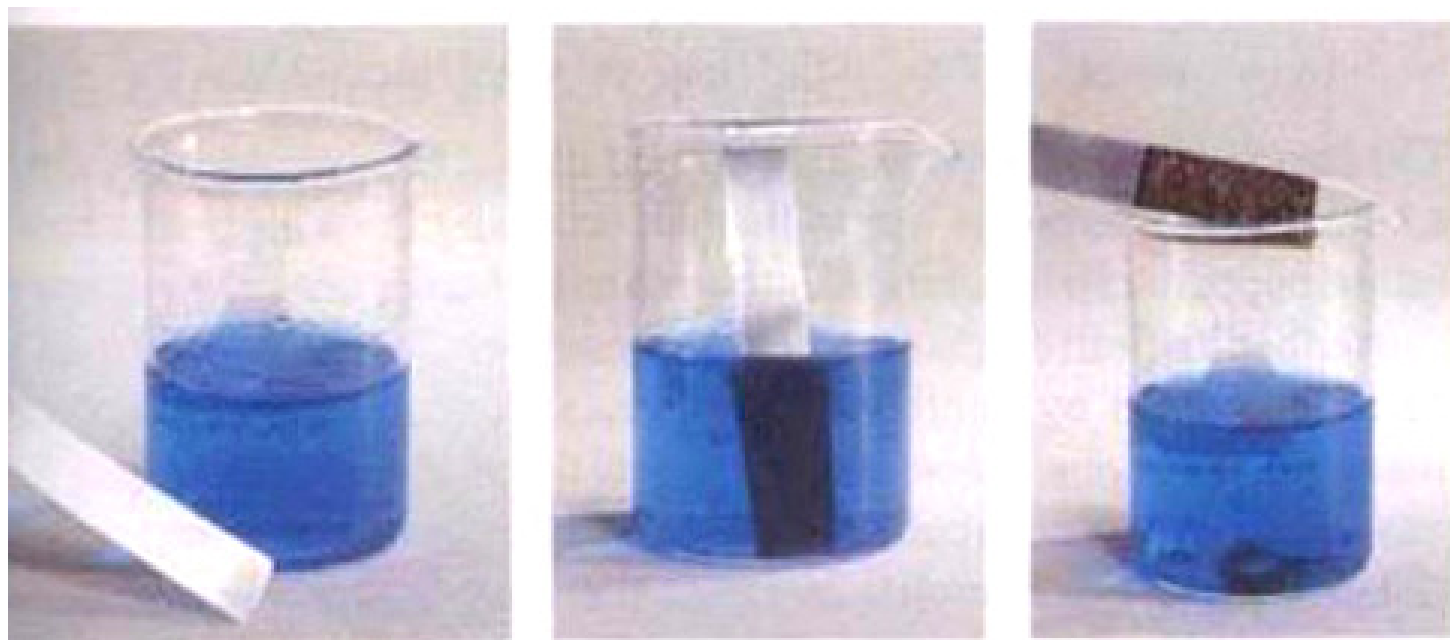
可逆过程(reversible process): 系统沿此过程的逆过程回到系统的原来状态时, 过程对环境产生的一切影响被消除 (即环境也同时复原)。否则即为**不可逆过程(irreversible process)**。



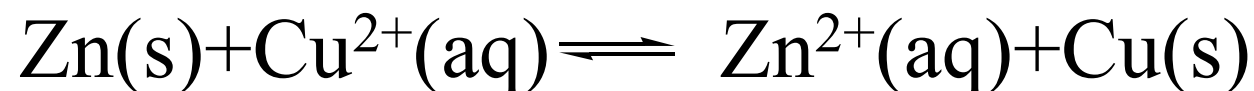
2.过程的方向性与热力学第二定律

- 水从高处流向低处；
- 热从高温物体传向低温物体；
- 铁在潮湿的空气中锈蚀；





锌置换硫酸铜溶液反应：



自然界中的变化过程都具有一定的方向性，

在相同条件下，其逆过程在没有环境对系统做功的情况下是不可能进行的。即不可逆

变化的最大限度是系统的平衡状态。

热力学第二定律(the second law of thermodynamics):

克劳修斯表述为：不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化。

开尔文表述为：从一个热源吸热，使之完全转变为功，而不产生其它变化是不可能的。

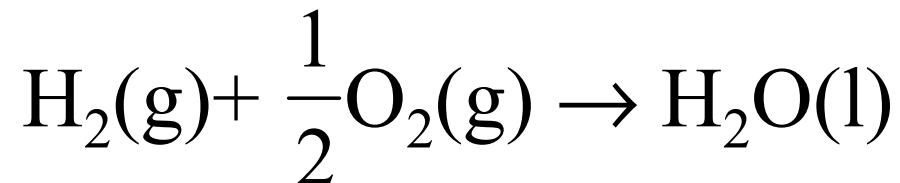
热力学第二定律的**实质**：自然界中一切实际进行的过程（指宏观过程）包括化学反应都有一定的方向，不可能自发地按原过程逆向进行，即自然界中一切实际发生的过程都是不可逆的。

注意：热力学只能预测系统变化过程的方向，不涉及反应速率和过程如何发生。



5.2.2 化学反应方向与反应热

许多放热反应能够进行。例如：



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = -55.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

能量降低原理（焓变判据）：

1878年，法国化学家 M.Berthelot和丹麦化学家 J.Thomsen提出：化学反应趋向于使系统放出最多的热，即系统的焓减少，反应能够发生。

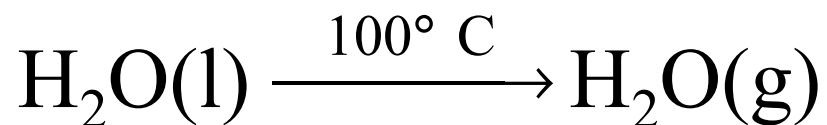
实际上，有些吸热反应也能进行。例如：



$$\Delta_r H_m^\ominus = 9.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应热（或焓变）只是影响反应方向的因素之一，而不是唯一的影响因素。



5.2.3 化学反应方向与熵变

1. 熵与熵增加原理

许多实际过程有混乱度增加的趋势



自然界变化的另一种规律就是：变化总是趋向于取得最大的混乱度。

系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度增大有利于反应进行。

混乱度(disorder):组成物质的质点在一个指定空间区域内排列和运动的无序程度。

熵(entropy):表示系统中微观粒子混乱程度的一个物理量，用符号 S 表示，单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

熵是状态函数。

系统的混乱度愈大，熵愈大。

$\Delta S > 0$, 熵增大, 即混乱度增大。



自然界实际变化的两种规律就是：

1. 变化总是趋向于向能量降低的方向进行，即向焓变减少 ($\Delta H < 0$) 的方向进行。
2. 变化总是趋向于取得最大的混乱度，即向混乱度增大 ($\Delta S > 0$) 的方向进行。



2. 熵与微观状态数:

1878年, [奥]L.Boltzman提出了熵与微观状态数的关系称玻耳兹曼关系式。

$$S = k \ln \Omega$$

S — 熵

Ω — 微观状态数

k — Boltzman常量

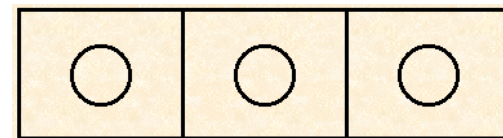
$$\begin{aligned} k &= \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

微观状态：气体分子在空间不同位置的分布。

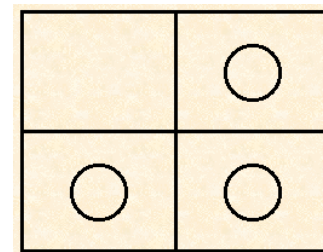
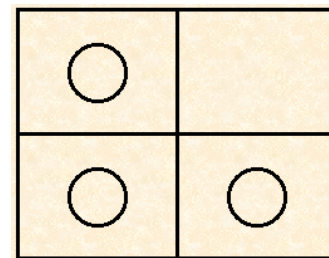
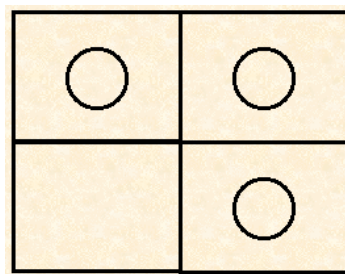
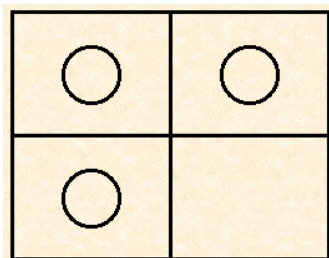
系统的微观状态数与系统的微观粒子数、温度、体积等有关。

微观状态数:

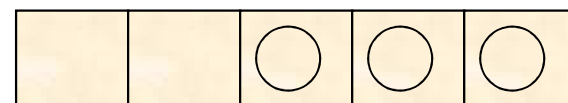
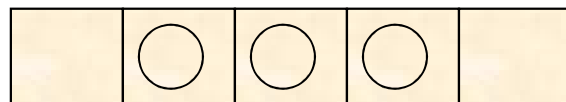
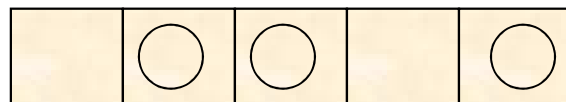
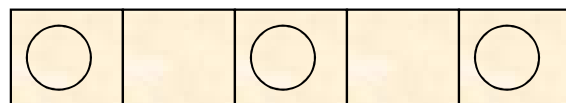
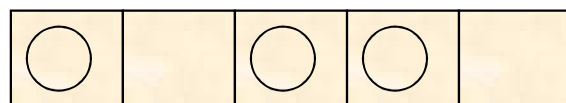
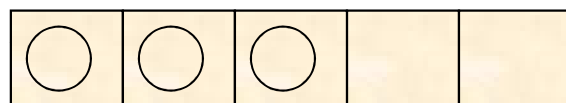
3 分子
(3位置)



3 分子
(4位置)



3 分子
(5位置)



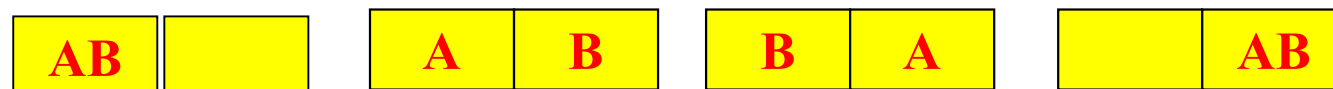
系统	微观粒子数	位置数	微观状态数
(1)	3	3	1
(2)	3	4	4
(3)	3	5	10

分子的活动范围愈大，系统的微观状态数愈多，系统的混乱度愈大。

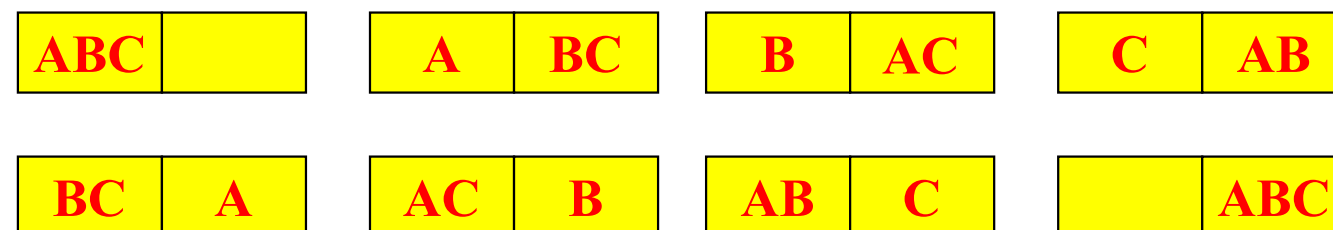
2位置1分子



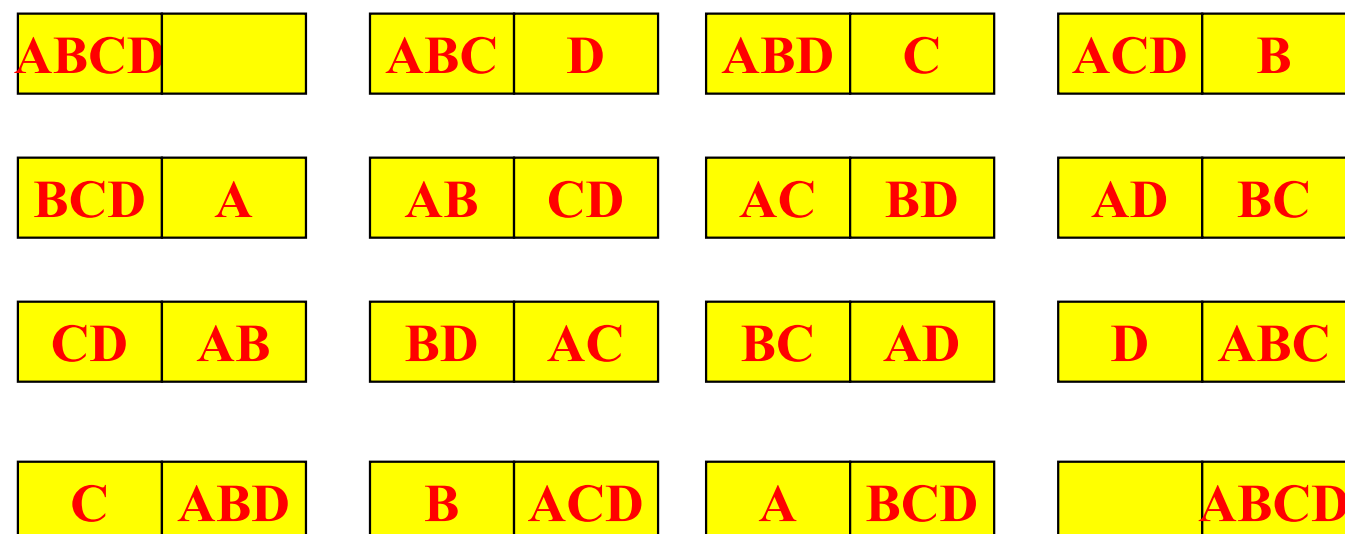
2分子



3分子



4分子



分子数	微观状态数
1	$2^1 = 2$
2	$2^2 = 4$
3	$2^3 = 8$
4	$2^4 = 16$
n	2^n

分子的活动范围固定时，系统分子数越多微观状态数越多，系统的混乱度愈大。

系统任何一个宏观状态都是由无数个微观状态组成的。系统中的分子除了由于空间位置不同而形成许多不同的微观状态之外，各个分子所处的能级不同也会构成许多不同的微观状态。

根据玻耳兹曼关系式： $S = k \ln \Omega$ ，系统总的微观状态数愈大，系统的混乱度愈大，系统的熵值愈大。

熵增加原理(entropy): 在孤立系统中 ($\Delta H=0$) , 变化过程总是朝着熵增大的方向进行。其数学表达式:

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta S > 0 & \text{过程不可逆} \\ \Delta S = 0 & \text{过程可逆} \\ \Delta S < 0 & \text{过程不能进行} \end{array} \right.$$

3.熵变的计算

热力学第三定律

1906年，[德] W.H.Nernst提出，经
[德] Max Planck 和 [美] G.N.Lewis等改
进。

纯物质完整晶体在0K时的熵值为零。

$$S(\text{完整晶体}, 0\text{K}) = 0$$



标准摩尔熵

纯物质完整晶体温度变化 $0\text{K} \rightarrow T\text{K}$

$$\Delta S = S(T) - S(0\text{K}) = S(T)$$

$S_{\text{m}}(\text{B}, T)$ ---规定摩尔熵 (绝对熵)

在某温度 T 和标准压力下，单位物质的量的某纯物质 B 的规定熵称为**B的标准摩尔熵** (standard molar entropy)。

$S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \text{物态}, T)$ ，单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{单质}, \text{物态}, 298.15\text{K}) > 0$

标准摩尔熵的一些规律:

(1) 同一物质: $S_m^\ominus(\text{s}) < S_m^\ominus(\text{l}) < S_m^\ominus(\text{g})$

$$S_m^\ominus(\text{高压}) < S_m^\ominus(\text{低压})$$

$$S_m^\ominus(\text{高温}) > S_m^\ominus(\text{低温})$$

(2) 不同物质, 相同条件, 结构越复杂或相对分子质量越大的物质, 熵值越大。

$$S_m^\ominus(\text{HF}) < S_m^\ominus(\text{HCl}) < S_m^\ominus(\text{HBr}) < S_m^\ominus(\text{HI})$$

(3) 化学反应中发生相变化时,由固态变为液态或由液态变为气态,熵增大。

(4) 单相系统的化学反应,分子数增加的反应熵增大。

一些物质的标准
摩尔熵见附录3



化学反应的熵变

化学反应标准摩尔熵变(standard molar entropy change): 标准状态下, 温度 T 时, 反应进度为 1mol 时的反应熵变。

$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ ——表示反应的标准摩尔熵变

- 下标 r 表示反应;
- m 表示指定反应进行1摩尔反应(即 $\xi=1\text{mol}$);
- 上标 \ominus 表示反应的参与物均处于标准状态。

$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus} > 0$, 有利于反应正向进行。

化学反应熵变的计算:

对任意反应: $aA + bB = yY + zZ$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298K) &= \sum \nu_B S_m^\ominus(B, \text{物态}, 298K) \\ &= -a S_m^\ominus(A, \text{物态}, 298K) - b S_m^\ominus(B, \text{物态}, 298K) \\ &\quad + y S_m^\ominus(Y, \text{物态}, 298K) + z S_m^\ominus(Z, \text{物态}, 298K)\end{aligned}$$

例： 试计算 298.15 K时反应

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵变。

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

$S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 92.9 39.75 213.74

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15\text{K})$$

$$= S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaO}, \text{s}) + S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$= (39.75 + 213.74 - 92.9) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 160.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

有利于反应的进行。但常温下 CaCO_3 稳定，
说明：熵变是影响反应方向的又一重要因素，
但也不是唯一的影响因素。

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



影响反应的方向有两个因素，
能量(焓变) 和 混乱度(熵变):

$\Delta H < 0$ 有利于反应正向进行

$\Delta H > 0$ 不利于反应正向进行

$\Delta S < 0$ 不利于反应正向进行

$\Delta S > 0$ 有利于反应正向进行

当这两个因素一致时，反应一定可发生或不可发生；当这两个因素相互矛盾时，温度是决定的因素。

因此研究反应的方向，必须综合考虑焓、熵及温度这三个因素

5.2.4 吉布斯函数变与化学反应方向

1. 吉布斯函数变与化学反应方向

根据热力学第一定律

$$\Delta U = Q + (W + W')$$

若反应在恒温恒压可逆条件下进行，则

$$W = -p_{\text{ex}}\Delta V = -p\Delta V \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{r}}}{T}$$

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + W'$$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = W'$$

由于恒温恒压条件，故

$$\Delta(U + pV - TS) = W'$$

由 $H = U + pV$

则 $\Delta(H - TS) = W'$

令： $H - TS = G$ — 吉布斯函数(Gibbs function)
状态函数，与 H 单位相同。

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

$$\Delta G = W'$$

1876年吉布斯提出：在恒温恒压下，如果某一个反应无论在理论上或实际上可被用来做非体积功，则该反应是可以发生的。反之，则反应不能发生

结论：封闭系统在恒温恒压只做体积功的条件下，反应方向判据为：

$$\Delta G < 0$$

反应能正向进行

$$\Delta G > 0$$

反应能逆向进行

$$\Delta G = 0$$

反应处于平衡状态

2.温度对吉布斯函数变及反应方向的影响

ΔS , ΔH 的正负号及温度对反应方向的影响

反应类型	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	反应情况	实 例
1	—	+	—	任何温度下都能进行	$1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g})$
2	+	—	+	任何温度下都不能进行	$\text{CO}(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$
3	—	—	低温为— 高温为+	低温下能进行,高温下不能进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{g})$
4	+	+	低温为+ 高温为—	低温下不能进行,高温下能进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

3.吉布斯函数变的计算

➤标准吉布斯函数变得计算

标准摩尔生成Gibbs函数(standard molar Gibbs function of formation): 在温度 T 下, 由参考状态的单质生成物质 $B(\nu_B=+1)$ 反应的标准摩尔Gibbs函数变。

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

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{参考态单质}, T) = 0$$



用 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B, 物态}, T)$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

设反应为: $a \text{ A} + b \text{ B} = y \text{ Y} + z \text{ Z}$

$T=298\text{K}$ 时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B, 物态}, 298\text{K}) \\ &= -a \Delta_f G_m^\ominus(\text{A, 物态}, 298\text{K}) - b \Delta_f G_m^\ominus(\text{B, 物态}, 298\text{K}) \\ &\quad + y \Delta_f G_m^\ominus(\text{Y, 物态}, 298\text{K}) + z \Delta_f G_m^\ominus(\text{Z, 物态}, 298\text{K})\end{aligned}$$

任意温度下

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) &= \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T) - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(T) \\ &\approx \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K})\end{aligned}$$

标准状态下反应正向进行的判据是：

$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) < 0$	反应正向进行
$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) > 0$	反应非正向进行
$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = 0$	平衡状态

例：判断在标准状态下，298K及1200K时下列反应进行的方向。



解：



$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1128.8	-604.0	-394.4
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1206.9	-635.1	-393.5
$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	92.9	39.8	213.7

$T = 298 \text{ K} :$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) &= [-(-1128.8) - 604.0 - 394.4] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

所以，298K时，反应逆向进行。

$T = 1200 \text{ K} :$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) &= [-(-1206.9) - 635.1 - 393.5] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 178.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) &= (-92.9 + 39.8 + 213.7) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 160.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(1200\text{K}) &\approx \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) \\ &\approx 178.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1200\text{K} \times 160.6 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\approx -14.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

所以，1200K时，反应正向进行。



Attention!



(1) $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) \neq \Delta_r G_m^\ominus(T)$

(2) 计算过程中, 一定带入化学计量数;

(3) $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 单位要一致。

在这些计算中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的单位一定要相同, 否则计算结果相差1000倍。

(4) 注意正负号!

(5) 反应达到平衡

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) \approx \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) - T\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = 0$$

转向温度 $T = \frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K})}{\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K})}$

例如：CaCO₃的分解温度



已知： $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = 178.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = 160.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T = \frac{178.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{160.6 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 1110.2\text{K}$$

$$T \geq 1110.2\text{K}$$

► 非标准吉布斯函数变得计算

范特霍夫(van' t Hoff)等温方程式:

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

J ——反应商(reaction quotient)

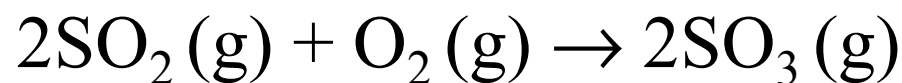
对于一般的化学反应:



$$J = \frac{[p(X)/p^\ominus]^x [c(Y)/c^\ominus]^y}{[p(A)/p^\ominus]^a [c(B)/c^\ominus]^b}$$

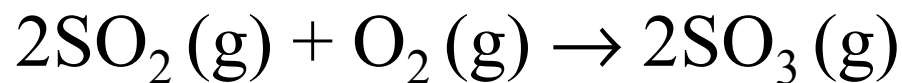
- J 是量纲一的量;
- J 表达式必须与化学反应计量式相对应。

例: 已知723K时, $p(\text{SO}_2)=10.0\text{kPa}$,
 $p(\text{O}_2)=10.0\text{kPa}$, $p(\text{SO}_3)=100\text{kPa}$ 。试计算此温度下反应:



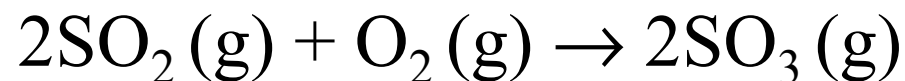
的摩尔Gibbs函数变, 并判断该反应进行的方向。

解: 查附录3, 298.15K下的相关数据如下,



$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-296.83	0	-395.72
--	---------	---	---------

$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	248.22	205.14	256.76
--	--------	--------	--------



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -296.83 \quad 0 \quad -395.72$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 248.22 \quad 205.14 \quad 256.76$$

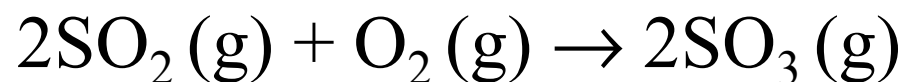
$$\begin{aligned} & \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_3, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= [2 \times (-395.72) - 2 \times (-296.83) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -197.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= 2 S_m^\ominus(\text{SO}_3, \text{g}) - 2 S_m^\ominus(\text{SO}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= (2 \times 256.76 - 2 \times 248.22 - 205.14) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -188.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

$$\begin{aligned} & \Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) \\ & \approx -197.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 723\text{K} \times (-188.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \\ & = -61.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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



$$\begin{aligned} J &= \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus]^2 [p(\text{O}_2)/p^\ominus]} \\ &= \frac{(100/100)^2}{(10.0/100)^2 (10.0/100)} = 1000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(723\text{K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) + RT \ln J \\ &= -61.81 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 0.001 \times 723\text{K} \\ &\quad \times \ln(1000) = -20.29 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

在此条件下，该反应正向进行

$\Delta_r G_m^\ominus$ 经验判据：

$\Delta_r G_m^\ominus < -40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应多半正向进行

$\Delta_r G_m^\ominus > 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应多半逆向进行

$-40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^\ominus < 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

必须用 $\Delta_r G_m$ 判断反应方向。



§ 5.3 化学反应的限度

❖ 5.3.1 化学平衡和标准平衡常数

❖ 5.3.2 标准平衡常数与化学反应程度

❖ 5.3.3 反应商判据与化学平衡移动

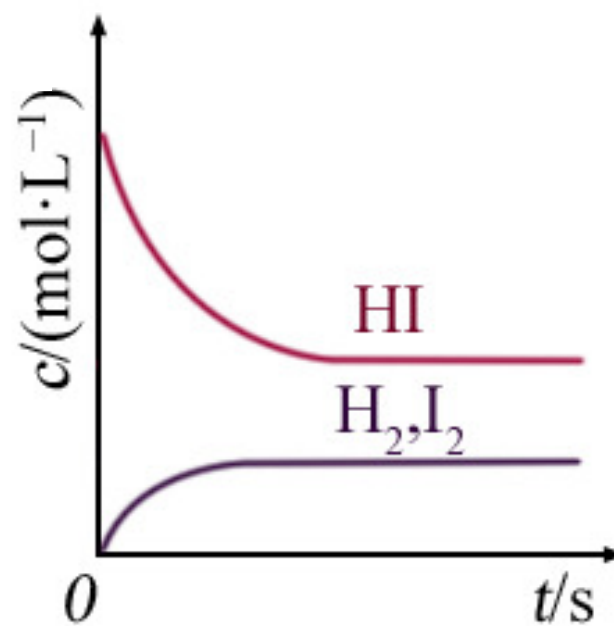
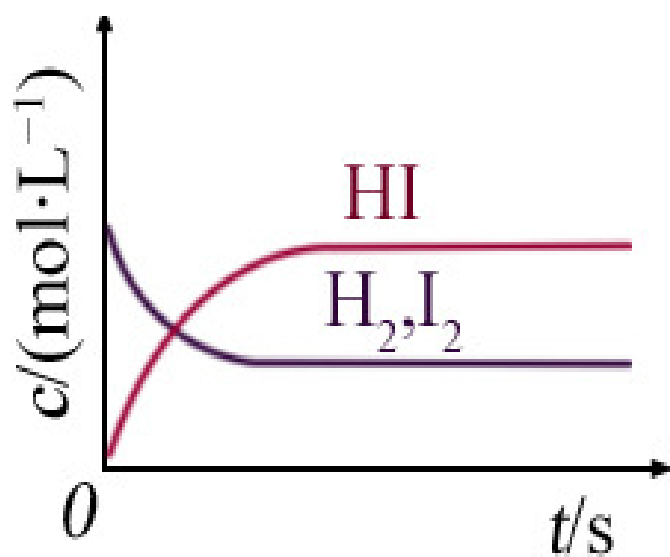
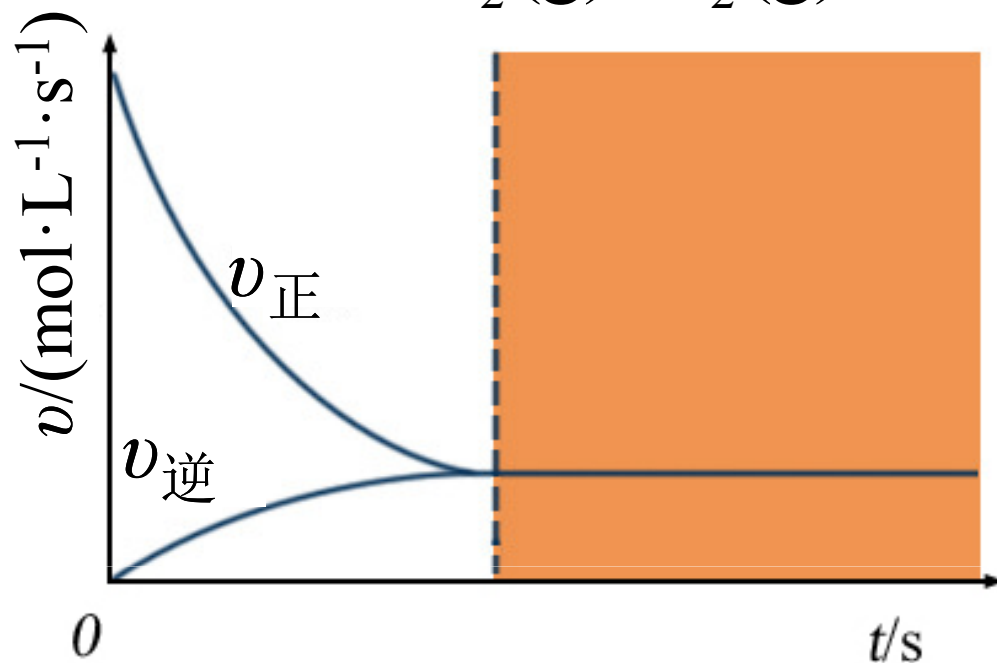
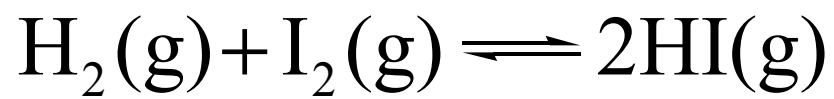


5.3.1 化学平衡与标准平衡常数

1. 化学平衡的基本特征

$\begin{array}{c} c/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \\ t/\text{s} \end{array}$	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$			$\frac{v_{\text{正}} \times 10^7}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}$	$\frac{v_{\text{逆}} \times 10^7}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}$
0	0.0100	0.0100	0	76.0	0
2000	0.00397	0.00397	0.0121	12.0	2.04
4850	0.00213	0.00213	0.0157	3.45	3.43

反应开始： $c(\text{H}_2), c(\text{I}_2)$ 较大, $c(\text{HI}) = 0$, $v_{\text{正}}$ 较大, $v_{\text{逆}}$ 为 0
 ； 反应进行： $c(\text{H}_2), c(\text{I}_2)$ 减小, $v_{\text{正}}$ 减小, $c(\text{HI})$ 增大, $v_{\text{逆}}$ 增大
 ； 某一时刻： $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 系统组成不变, 达到平衡状态。



化学平衡 (chemical equilibrium):

在一定条件下，对峙反应处于化学平衡状态：

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$$

特征 I：

- 系统的组成(composition)不再随时间而变。
- 化学平衡是动态(dynamic)平衡。
- 平衡组成与达到平衡的途径无关。

425.4℃ $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 系统的组成

	开始各组分分压 p/kPa			平衡时各组分分压 p/kPa			$\frac{\{p(\text{HI})\}^2}{p(\text{I}_2)p(\text{H}_2)}$
	$p(\text{H}_2)$	$p(\text{I}_2)$	$p(\text{HI})$	$p(\text{H}_2)$	$p(\text{I}_2)$	$p(\text{HI})$	
1	64.74	57.78	0	16.88	9.914	95.73	54.76
2	65.95	52.53	0	20.68	7.260	90.54	54.60
3	62.02	62.50	0	13.08	13.57	97.87	53.96
4	61.96	69.49	0	10.64	18.17	102.64	54.49
5	0	0	62.10	6.627	6.627	48.85	54.34
6	0	0	26.98	2.877	2.877	21.23	54.45

特征 II:

对于任一可逆反应 $0 \rightleftharpoons \sum_B \nu_B B$, 达平衡时:

$$K_c = \prod_B (c(B))^{\nu_B}$$

$$K_p = \prod_B (p(B))^{\nu_B}$$

K_c ——浓度平衡常数, K_p ——压力平衡常数

- 化学平衡存在一个平衡常数, 该平衡常数仅是温度的函数, 和浓度(或分压)无关。
- K_c 、 K_p 不是量纲一的量。

2.标准平衡常数

根据范特霍夫(van' t Hoff)等温方程式:

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + RT \ln J$$

反应达到平衡时: $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = 0$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + RT \ln J = 0$$

$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T)$ ——常量, 所以, 平衡状态下, J 是常数。

$$\text{令 } J = K^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$

$$\text{或 } \ln K^{\ominus}(T) = \frac{-\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T)}{RT}$$

对于一般的化学反应：

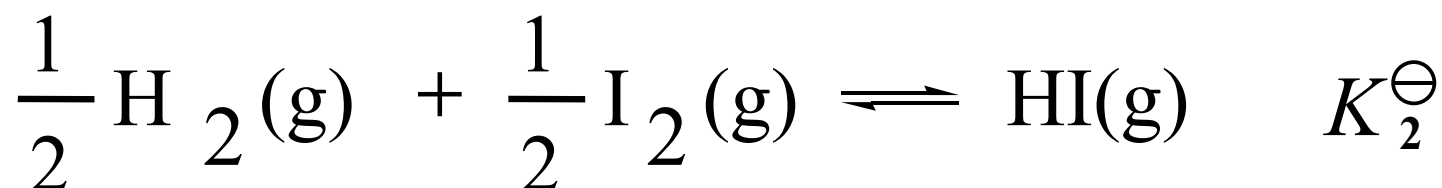


$$K^{\ominus} = \frac{[p(X)/p^{\ominus}]^x [c(Y)/c^{\ominus}]^y}{[p(A)/p^{\ominus}]^a [c(B)/c^{\ominus}]^b}$$

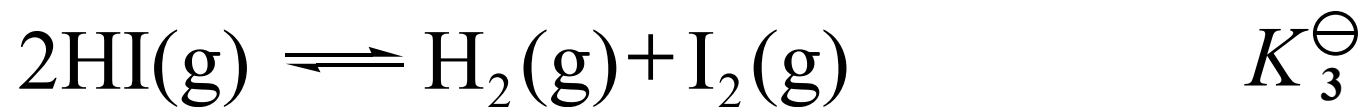
- K^{\ominus} 是量纲一的量。
- K^{\ominus} 是温度的函数，与浓度、分压无关。
- 标准平衡常数表达式必须与化学反应计量式相对应。



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{HI}) / p^\ominus]}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]^{1/2}[p(\text{I}_2) / p^\ominus]^{1/2}} = (K_1^\ominus)^{1/2}$$



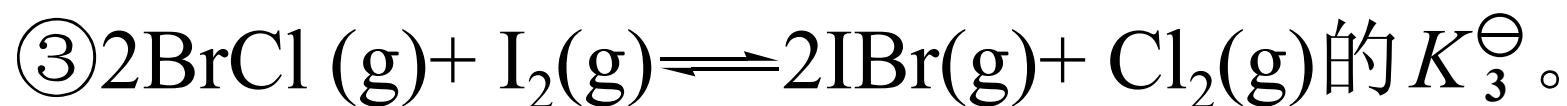
$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2) / p^\ominus][p(\text{I}_2) / p^\ominus]}{[p(\text{HI}) / p^\ominus]^2} = (K_1^\ominus)^{-1}$$

3.多重平衡原理(rule of multiple equilibrium)

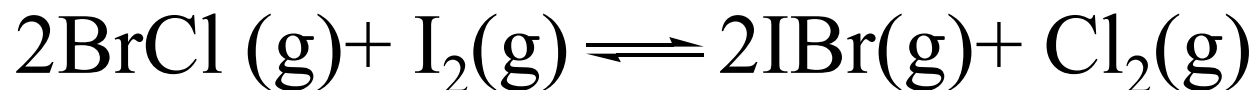
例题：已知25℃时反应



计算反应



解：反应① + ②得：



$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus = 0.45 \times 0.051 = 0.023$$



5.3.2 标准平衡常数与化学反应程度

K^{\ominus} 愈大，反应进行得愈完全；

K^{\ominus} 愈小，反应进行得愈不完全；

K^{\ominus} 不太大也不太小(如 $10^{-3} < K^{\ominus} < 10^3$),
反应物部分地转化为生成物。

平衡转化率：

$$\alpha(\text{B}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_0(\text{B}) - n_{\text{eq}}(\text{B})}{n_0(\text{B})}$$

例题： 在700K和100kPa压力下,开始时CO(g)和H₂O(g)的物质的量均为1mol,计算反应
CO(g)+H₂O(g)=CO₂(g)+H₂(g)的标准平衡常数 K^{\ominus} 和CO的最大转化率。

解：

	CO(g) + H ₂ O(g) \rightleftharpoons CO ₂ (g) + H ₂ (g)			
$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	-110.5	-241.8	-393.5	0
$\frac{S_m^{\ominus}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	197.6	188.8	213.7	130.6

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = [-(-110.5) - (-241.8) + (-393.5)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

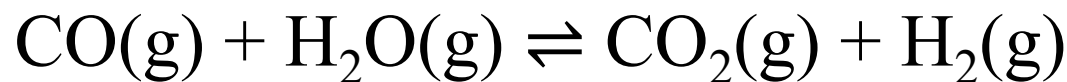
$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = (-197.6 - 188.8 + 213.7 + 130.6) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = -42.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(700\text{K}) \approx \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) \\ \approx -41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 700\text{K} \times (-42.1) \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \approx -11.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由 } \ln K^{\ominus} = \frac{-\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T)}{RT}$$

$$\text{解得: } K^{\ominus} = 7.46$$

设平衡时CO转化了x mol, 则



平衡时 n/mol 1-x 1-x x x

平衡时 $n_{\text{总}} = (1-x+1-x+x+x)\text{mol} = 2\text{mol}$

平衡时各物质的分压: $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1-x}{2} p$

$$p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = \frac{x}{2} p$$

$$K^{\ominus} = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^{\ominus})(p_{\text{H}_2}/p^{\ominus})}{(p_{\text{CO}}/p^{\ominus})(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^{\ominus})} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 7.46 \quad \frac{x}{1-x} = 2.73$$

$$x = 0.732 \quad \text{CO的平衡转化率为: } \frac{0.732}{1} \times 100\% = 73.2\%$$



5.3.3 反应商判据与化学平衡的移动

化学平衡的移动(shift of chemical equilibrium) :

因外界条件的改变使化学反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程。

Le Chatelier 原理:

1884年, 法国科学家Le Châtelier 提出:

如果改变平衡系统的条件之一(浓度、压力和温度), 平衡就向能减弱这种改变的方向移动。

Le Châtelier原理只适用于处于平衡状态的系统。

根据：

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + RT \ln J$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$

得：

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln J$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}(T) = -RT \ln \frac{K^{\ominus}}{J} = RT \ln \frac{J}{K^{\ominus}}$$

反应商判据：

$$J < K^{\ominus} \quad \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} < 0 \quad \text{反应正向进行}$$

$$J = K^{\ominus} \quad \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = 0 \quad \text{反应处于平衡}$$

$$J > K^{\ominus} \quad \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} > 0 \quad \text{反应逆向进行}$$

➤ 温度一定， K^\ominus 是常数， J 可通过改变反应物或生成物的浓度或分压加以改变，若改变的结果使 $J < K^\ominus$ ，则反应正向进行；若 $J > K^\ominus$ ，则反应逆向进行。

➤ 温度变化：

$$\text{由 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$$\text{和 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T)$$

$$\text{得： } -RT \ln K^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus(T)}{R}$$

在温度变化范围不大时：

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

当温度为 T_1 时：

$$\ln K^{\ominus}(T_1) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

当温度为 T_2 时：

$$\ln K^{\ominus}(T_2) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})}{R}$$

两式相减得van' t Hoff方程：

$$\ln \frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

结论:

- 对于放热反应，温度升高， K^\ominus 减小，使 $J > K^\ominus$ ，平衡逆向移动；而降温， K^\ominus 增大，使 $J < K^\ominus$ ，平衡正向移动。
- 对于吸热反应，温度升高， K^\ominus 增大，使 $J < K^\ominus$ ，平衡正向移动；而降温， K^\ominus 减小，使 $J > K^\ominus$ ，平衡逆向移动。

