



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.4.5 非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

天津大学

曲建强



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

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

代入化学反应等温方程式得：

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

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = RT \ln \frac{J}{K^{\ominus}} = 2.303RT \lg \frac{J}{K^{\ominus}}$$



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{J}{K^\ominus} = 2.303 RT \lg \frac{J}{K^\ominus}$$

Gibbs函数变判据与反应商判据:

$J < K^\ominus$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应正向进行

$J = K^\ominus$ $\Delta_r G_m = 0$ 反应处于平衡

$J > K^\ominus$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应逆向进行



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

T 、 P 一定时，化学反应等温方程式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

中，如 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的绝对值**很大**，由于 J 在对数项，其数值对 $\Delta_r G_m$ 的正负号影响不大，此时可用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应的自发方向；而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的绝对值**不大**时， $RT \ln J$ 项对 $\Delta_r G_m$ 的正负号起决定作用，此时不能用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断反应的自发方向，必须用 $\Delta_r G_m$ 。



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

$\Delta_r G_m^\ominus$ 经验判据:

$\Delta_r G_m^\ominus < -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应多半正向进行

$\Delta_r G_m^\ominus > 46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应多半逆向进行

$-46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^\ominus < 46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

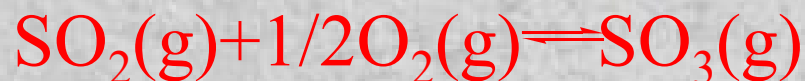
必须用 $\Delta_r G_m$ 判断反应方向。



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

例：计算298.15 K, $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus , 并估计反应可能性。

解：



$$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -300.19 \quad 0 \quad -371.1$$

$\Delta_r G_m^\ominus = (-371.1) - (-300.19) = -70.91 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估计该反应可以正向进行。

$$\lg K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{2.303 RT} = -\frac{-70.91 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 12.42$$

$$K^\ominus = 2.6 \times 10^{12}$$



非标准态下化学反应方向的判断(Judgement of Chemical Reaction Direction under Nonstandard Condition)

思考题

通过热力学计算说明为什么人们可以用氟化氢气体刻蚀玻璃。相关反应如下： $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) = \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$