



2. 化学反应的热效应、方向及限度

天津大学

曲建强



2.4.4 化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

天津大学

曲建强



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

在等温、等压及非标准状态下，对任一反应：





化学反应等温方程式(Cheical Reaction Isotherm)

根据热力学推导，反应的摩尔自由能变与标准摩尔自由能变有如下关系式：

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

此为van't Hoff等温式(化学反应等温方程式)， J 为反应商。

Jacobus Henricus van 't Hoff
(1852—1911), 荷兰物理化学家





化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

反应商(reaction quotient)：其形式、写法和平衡常数完全相同，只是各物质分压项(浓度项)不是平衡状态的分压项(浓度项)而是任意的某一给定状态的分压项(浓度项)。



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

对于气体反应:



$$J = \frac{\{p(Y) / p^{\ominus}\}^y \cdot \{p(Z) / p^{\ominus}\}^z}{\{p(C) / p^{\ominus}\}^c \cdot \{p(D) / p^{\ominus}\}^d}$$

对于水溶液中的反应:

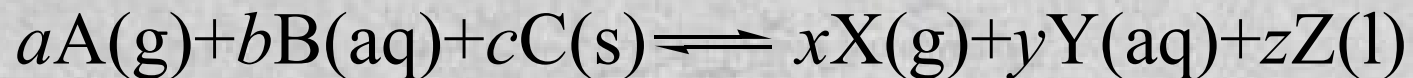


$$J = \frac{\{c(Y) / c^{\ominus}\}^y \cdot \{c(Z) / c^{\ominus}\}^z}{\{c(C) / c^{\ominus}\}^c \cdot \{c(D) / c^{\ominus}\}^d}$$



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

对于一般的化学反应：



任意状态下：

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



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

等温方程式:
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

反应达到平衡时,
$$\Delta_r G_m = 0, \quad J = K^\ominus$$

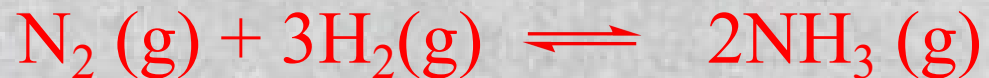
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

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



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

例如, $T = 298.15 \text{ K}$ 时, 合成氨反应:



$$\begin{aligned} \lg K^{\ominus} &= -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{2.303RT} = -\frac{2\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{NH}_3, \text{g})}{2.303RT} = -\frac{2 \times (-16.45) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \\ &= 5.763 \end{aligned}$$

$$K^{\ominus} = 5.79 \times 10^5$$

反应 K^{\ominus} 很大, 表明转化率高, 反应进行比较彻底, 即 K^{\ominus} 反映了反应进行的限度。



化学反应等温方程式(Chemical Reaction Isotherm)

思考题

已知298.15 K, 反应: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -196.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 125.76 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$, 试分别计算该反应在298.15 K和500 K时的 K^\ominus 值。