

对化学反应方向判据的简单推导

热力学第一定律 $dU = dW + dQ$ (能量效应)

热力学第二定律 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ (克劳修斯不等式) (熵增效应)

其中, $dW = -pdV + dW_{\text{非}}$ (对系统的非体积功中不产生宏观动能效应的部分),

$$dH = dU + pdV$$

$$\therefore dG = dH - TdS \leq dU + pdV - dQ = -pdV + W_{\text{非}} + dQ + pdV - dQ = dW_{\text{非}}$$

即当 $dW_{\text{非}} = 0$ 时, $dG \leq 0$, 为自发反应;

当 $dW_{\text{非}} > 0$ 时, $dG \leq dW_{\text{非}}$, 可为非自发反应 (电解、光照做功消耗高品质能量);

当 $dW_{\text{非}} < 0$ 时, $dG \leq dW_{\text{非}}$, 自发反应且对外做非体积功 (原电池、发光)。

注1: 热效应在 dQ 内, 不包含于 dW 。

注2: 化学反应大多发生在定压或定压恒温条件下, 故:

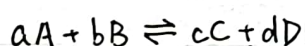
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{热判据 } Q = H_{\text{末}} - H_{\text{初}} = (U_{\text{末}} + pV_{\text{末}}) - (U_{\text{初}} + pV_{\text{初}}) \\ \text{自发判据 } \Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta(U + pV - TS) \leq W_{\text{非}} \end{array} \right.$$

$$\text{若在定体恒温条件下, 有:}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{热判据 } Q = U_{\text{末}} - U_{\text{初}} \\ \text{自发判据 } \Delta F = \Delta(U - TS) \leq W_{\text{非}} \end{array} \right.$$

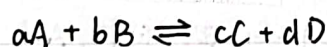
$$\text{若在绝热条件下, 则直接利用克劳修斯不等式判断自发方向。}$$

平衡转化率果不抵消推导



① 增加 c 或 d , 平衡逆移, $\alpha(A), \alpha(B)$ 均降低。

② 增加 A (与增加 B 对称, 与减少 B 相同), 在 $c+d \geq a, b > 0$ 时



$$\begin{array}{cccc} \text{初始} & m & n & 0 & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{变化} & ax & bx & cx & dx \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{平衡} & m-ax & n-bx & cx & dx \end{array}$$

$$\therefore K = \frac{(cx)^c (dx)^d}{(m-ax)^a (n-bx)^b} \quad \alpha(A) = \frac{ax}{m} \quad \alpha(B) = \frac{bx}{n}$$

$$\therefore K = \frac{c^c d^d x^{c+d}}{a^a b^b (\frac{m}{a} - x)^a (\frac{n}{b} - x)^b} = \frac{c^c d^d}{a^a b^b} \frac{x^{c+d}}{(\frac{m}{a} - x)^a (\frac{n}{b} - x)^b} \propto \frac{\alpha(A)^{c+d} \alpha(B)^b m^{c+d-a-b}}{[1-\alpha(A)]^a [1-\alpha(B)]^b}$$

$$\therefore \alpha(B) = \alpha(A) \frac{bm}{an}, \therefore K \text{ 关于 } m, \alpha(A) \text{ 均单调递增, 考虑 } K \text{ 不变, } m \text{ 增大, 故 } \alpha(A) \text{ 减小。}$$

(注: $b=0$ 时, 由勒夏特列原理, $m \uparrow, \alpha(A) \downarrow$)

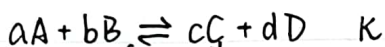
$\therefore \alpha(A) = \alpha(B) \frac{an}{bm}$, m 增大与定 m 减小 n 效果等同, 同上理, 此时 n 减小, 故 $\alpha(B)$ 增大。



化学反应的方向与限度题易错点

1. 注意单位: mol 还是 mol/L; min 还是 s。
2. 注意给定数据: 2L; 2min 等 (不要漏除)。
3. 注意汉字描述: 平均速率、某速率、速率 (瞬时); 定容、定压; 温度、平均 Mr、压强。
4. 注意状态: s 还是 g。
5. 注意所求内容: 转化率、平衡转化率; 浓度 (颜色) 变化、平衡移动。
6. 注意变化: 稀释体积变化; 通 He/N₂ 不改变 C (定体)。

浓度 (压强、颜色) 果不抵同推导



$$K = \frac{\frac{V^c(C)}{V^a(A)} \cdot \frac{V^d(D)}{V^b(B)}}{\frac{V^c(C)}{V^a(A)} \cdot \frac{V^d(D)}{V^b(B)}} = \frac{V^c(C) \cdot V^d(D)}{V^a(A) \cdot V^b(B)} \cdot V^{(a+b)-(c+d)} = \frac{C_1^c(C) \cdot C_1^d(D)}{C_1^a(A) \cdot C_1^b(B)}$$

$$\text{令 } V' = kV, \quad C\# = \frac{V_1}{kV} = \frac{1}{k} C_1$$

$$Q = \frac{\frac{V^c(C)}{k^c V'^a} \cdot \frac{V^d(D)}{k^d V'^b}}{\frac{V^c(C)}{k^c V'^a} \cdot \frac{V^d(D)}{k^d V'^b}} = \frac{V^c(C) \cdot V^d(D)}{V^a(A) \cdot V^b(B)} \cdot V^{(a+b)-(c+d)} \cdot k^{(a+b)-(c+d)} = \frac{C\#^c(C) \cdot C\#^d(D)}{C\#^a(A) \cdot C\#^b(B)}$$

此后反应进行至, 达新平衡

$$K = \frac{[V_1(C)+x]^c [V_1(D)+x]^d}{[V_1(A)-ax]^a [V_1(B)-bx]^b} V^{(a+b)-(c+d)} \cdot k^{(a+b)-(c+d)} = \frac{C_2^c(C) \cdot C_2^d(D)}{C_2^a(A) \cdot C_2^b(B)} = \frac{[C\#(C)+xY]^c [C\#(D)+dY]^d}{[C\#(A)-aY]^a [C\#(B)-bY]^b}$$

① $a+b > c+d, k > 1$

$Q > K$, 平衡逆移, 且 $C\# < C_1, Y < 0$, 对 C、D, $C_2 < C\# < C_1$, 由对称性, A、B 趋势相同, 则对 A、B, $C_2 < C_1, V_2 > V_1$, 即 $C\# < C_2 < C_1$ 。

② $a+b < c+d, k > 1$

$Q < K$, 平衡正移, 且 $C\# < C_1, Y > 0$, 对 A、B, $C_2 < C\# < C_1$, 由对称性, C、D 趋势相同, 则对 C、D, $C_2 < C_1, V_2 > V_1$, 即 $C\# < C_2 < C_1$ 。

③ $a+b > c+d, k < 1$

$Q < K$, 平衡正移, 且 $C\# > C_1, Y > 0$, 对 C、D, $C_2 > C\# > C_1$, 由对称性, A、B 趋势相同, 则对 A、B, $C_2 > C_1, V_2 < V_1$, 即 $C\# > C_2 > C_1$ 。

④ $a+b < c+d, k < 1$

$Q > K$, 平衡逆移, 且 $C\# > C_1, Y < 0$, 对 A、B, $C_2 > C\# > C_1$, 由对称性, C、D 趋势相同, 则对 C、D, $C_2 > C_1, V_2 < V_1$, 即 $C\# > C_2 > C_1$ 。

⑤ $a+b = c+d, Q = K$, 平衡不移动。

⑥ $k = 1, Q = K$, 平衡不移动。

