

Chapter 5 热化学和化学平衡

兜兜转转,我们终于从物理的部分抽身,得以将我们的热力学知识应用于化学中.有词为证:

焰烬余温犹缱绻,冰晶噬暖成烟.

双生箭底叩重渊.

算尽千钧终有定,焓熵各执权.

星罗棋布皆循法,扰时偏又回圆.

风摧铁幕竟通联.

须弥藏芥子,一念沸冰川.

列位看官,欲知平衡几何,且听下回分解.

5A 热化学

终于,在经历一百多页的物理学后,我们走向了与化学变化有关系的一部分——热化学.化学反应常常伴有吸热或者放热现象,对这些热效应进行精密测定并做详尽的讨论,即热化学着重研究的方向.

Hint.

需要说明的是,我们在Chapter 5中所述的化学反应系统,大部分(除非特殊说明)是指等温等压且不做非体积功的系统.这和一般的化学反应进行的条件是一致的.

5A.1 反应进度与标准反应焓变

反应进度

为了方便讨论化学反应进行的程度,我们需要用一个统一的量对“反应进行了多少”进行衡量.这一衡量方式应当与参与反应的物质的计量比无关,以具有更好的普适性.因此,我们定义了反应进度.

Definition 5A.1.1 反应进度

考虑反应



用 ν_X 表示物质X的计量系数.对于反应物, ν 取负值;对于产物, ν 取正值.定义反应进度 ξ 为

$$n_X(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} n_X(0) + \nu_X \xi$$

其中 $n_X(0)$, $n_X(\xi)$ 分别代表起始时和反应进度为 ξ 时X的物质的量.因此, ξ 的单位是mol.

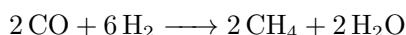
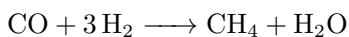
对 ξ 的定义式微分可得

$$d\xi = \frac{dn_X}{\nu_X}$$

引入反应进度最大的优点在于你可以用任意一种反应物或者产物的物质的量的变化衡量反应进行的程度.例如,对于我们在2D.1.1提到的反应有

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$$

反应进度必须与具体的化学反应方程式相对应,否则我们无法得知各物质的计量数,也就不能定义反应进度.例如下面的两个反应:



虽然它们描述的是同一个反应,然而同样生成1 mol CH_4 时,两者的反应进度分别为1 mol和0.5 mol.

等压热效应和等容热效应

系统发生化学反应后可能与环境有热的交换.为了衡量反应的热的大小,进而研究化学反应系统的热力学性质,我们需要定义热效应.

Definition 5A.1.2 热效应

系统发生化学变化后,其温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量称为该反应的热效应.

需要注意的是,系统的温度一定要回复反应前始态的温度.热效应可以通过各种量热计进行¹.热效应的正负仍采取热力学惯例,系统吸热为正值,放热为负值.

通常如果不特别说明,反应热都是指等压热效应.然而,常用的量热计都是测定的热效应都是等容的.因此,有必要知道等容热效应 Q_V (根据热力学第一定律,即等容情况下反应的内能变化 $\Delta_r U$)和等压热效应 Q_p (同理,即反应在等压情况下的焓变 $\Delta_r H$)的差值.

Derivation.

我们假定反应可以通过等压和等容两种方式进行.考虑体系的三种状态,即

A : 反应物, T, p_1, V_1

B : 产物, T, p_1, V_2

C : 产物, T, p_2, V_1

那么 $A \rightarrow B$ 即为等压反应, $A \rightarrow C$ 即为等容反应.由于焓是状态函数,于是

$$\Delta_r H_{A \rightarrow B} = \Delta_r H_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B} = (\Delta_r U_{A \rightarrow C} + \Delta(pV)_{A \rightarrow C}) + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

又反应的等压热效应和等容热效应分别为

$$Q_p = \Delta_r H_{A \rightarrow B} \quad Q_V = \Delta_r U_{A \rightarrow C}$$

于是

$$Q_p - Q_V = \Delta(pV)_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

¹在普通化学书中有详细介绍.

²这里的下标r代表reaction,意为“反应”.

先考虑 $A \rightarrow C$ 过程中系统的 pV 的变化. 对于凝聚态(即液相和固相), 其体积较小, $\Delta(pV)$ 可忽略不计. 再假定气相是理想气体, 就有

$$\Delta(pV) = RT\Delta n$$

其中 Δn 是反应前后气体的物质的量之差.

对于 $C \rightarrow B$, 焓随压力和体积的变化相比于化学反应的热效应是微不足道的, 因此 $\Delta H_{C \rightarrow B}$ 可以被忽略. 这样, 我们就得到了如下结论

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

Theorem 5A.1.3 等压热效应与等容热效应之差

一般而言, 同一化学反应的等压热效应和等容热效应(近似地)满足

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

其中 Δn 为反应前后气体的物质的量之差. 这个等式也可以写作

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\Delta n$$

在只有等容热效应的数值时, 可以用此式求出等压热效应.

标准摩尔焓变

一个显而易见的事实是, 反应的热效应一定随着反应进度的变化而变化, 毕竟它们都是广度性质. 如果我们需要一个更为普适的强度性质描述反应的热效应, 就可以定义摩尔焓变.

Definition 5A.1.4 摩尔焓变

定义化学反应的摩尔焓变为

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$$

即每进行 1 mol 反应时体系的焓变.

Hint.

事实上, 在我们学过偏摩尔量的概念之后应当知道, 反应体系中各物质的焓会随着含量的变化而变化, 因此焓变 $\Delta_r H$ 也会随着反应的发生而变化. 于是, 上述定义最好写作

$$\Delta_r H_m = \frac{d(\Delta_r H)}{d\xi} = \sum_{i=1}^k \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

其中 ν_i 为体系中物质在反应方程式中的计量数。

可以看出,反应的摩尔焓变不仅与系统的压力和温度有关,还有可能与系统的组成变化有关.即使是完全相同的反应,在不同条件下进行也会导致不同的焓变。

为此,我们可以规定物质的标准状态,让反应物和产物都处于这一标准状态下进行反应。

Definition 5A.1.5 标准态

标准态要求压力为100 kPa,即1 bar,用符号 p^\ominus 表示(这与我们在4B.4中的表示方法一致)。

标准态并没有给定温度,因此在每个温度下物质都有相应的标准态。

习惯上,如果没有注明温度,则默认温度为298.15 K。

一般来说,标准态总是要求物质为纯物质.溶液中的标准态则有所不同,我们将在后面提到。

再次强调,标准态是没有给定温度的,这一点很容易与**标准状况**混淆.这里我们给出标准状况的定义供你参考。

Definition 5A.1.6 标准状况

标准状况(简称为**标况**)是指物质处于温度为273.15 K,压力为101325 Pa的状态,也即温度为0 °C,压力为1 atm(即一个标准大气压)的状态。

给定标准态之后,我们就可以给出标准反应焓变的定义。

Definition 5A.1.7 标准摩尔焓变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的焓变即为**标准反应焓变**。

在此基础上规定 $\xi = 1 \text{ mol}$,则这一过程的焓变即为**标准摩尔(反应)焓变**,记为 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

上面的定义中还强调了**完全转变**这一点.例如



这一反应在298.15 K下的标准摩尔焓变为 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 意味着在此温度和 p^\ominus 下,纯的1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和纯的1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 完全转变为纯的2 mol $\text{HI}(\text{g})$ 这一过程的焓变为53.0 kJ.需要注意的是这里的 H_2 和 I_2 并没有混合,因此这是一个假想的过程.我们将在5B中用van't Hoff平衡箱间接地实现这一过程。

Hint.

直接将1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 在此条件下混合,实际上会由于反应并不能进行地很彻底,从而反应的焓变小于 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果在恒定温度为298.15 K和压强为 p^\ominus 的大容器中将足量 H_2 和 I_2 混合,并测定反应进度为1 mol时系统的焓变 $\Delta_r H'$,这一焓变从定义上来说也不是标准摩尔焓变(我们要求所有反应物和产物都处于标准态,而这里显然发生了混合).

不过,如果把 H_2 、 I_2 和 HI 都视作理想气体,由于理想气体混合或改变压强时焓变为零,因此 $\Delta_r H'$ 与 $\Delta_r H_m$ 应当相同.这也是我们有时并不严格要求反应物和产物都保持纯态的原因(尽管定义要求如此).

5A.2 Hess定律与标准摩尔生成焓

Hess定律³

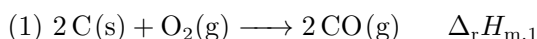
在你学习普通化学时,一定学习过Hess定律,它可以很好地用成语“殊途同归”来概括.

Theorem 5A.2.1 Hess定律

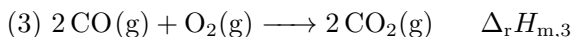
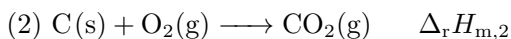
在等容或等压条件下发生的反应的热效应与反应的途径无关.

Hess是根据实验数据总结出此规律的,而我们在高中化学书上也仅仅是在直觉上认为这一点正确.现在,我们知道等容或等压过程的热效应分别等于反应的内能变化 $\Delta_r U$ 和焓变 $\Delta_r H$,而在2B.1.2和2B.2.1中我们已经知道系统的 U 和 H 都是状态函数,其变化值仅与始态和终态相关,与变化的途径无关.

利用Hess定律,我们可以间接地测量很多难以发生(或难以测准)的反应的焓变.例如



由于 C 与 O_2 反应会不可避免地生成 CO_2 ,因此上面反应的焓变很难测准.因此,我们考虑下面两个反应:



这样就有 $(2) - \frac{1}{2}(3) = (1)$,于是 $\Delta_r H_{\text{m},1} = \Delta_r H_{\text{m},2} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{\text{m},3}$.只要测定在相同条件下后两个反应的焓变,就可以得出反应(1)的焓变.

利用Hess定律,我们将在接下来做出一个重要的定义.

标准摩尔生成焓

从标准反应焓变的定义可以看出,等温等压下反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 的值就等于标准态下产物的总焓与反应物的总焓的差值.

如果我们想知道任意一个反应的焓变,一种直接的想法是罗列一张表写出所有可能发生的反应的焓变以供查找.但显然,由于化学反应数量众多,这样的方式太过繁琐.另一种想法是给出

³音译为“盖斯”,这就是我们所熟知的盖斯定律.

所有物质的焓的值,这样计算焓变就可以用产物的焓减去反应物的焓而得.

由于我们无法获知焓的绝对值,因此合适的方法是规定某些物质为基准,然后其余物质以这些基准为起点规定其焓.由于焓是状态函数,并且我们主要关心在各种变化的焓变而非焓的绝对值,因此这样的处理是合适的.

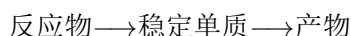
由于化学反应不涉及原子的变化,保持元素守恒,因此我们可以选取各元素的单质作为基准.

Definition 5A.2.2 标准摩尔生成焓

在标准压力下和给定的温度 T 下,由单质生成物质 X 的标准摩尔焓变即 X 的**标准摩尔生成焓**,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(X, \text{物态}, T)$ 表示⁴.

一般来说,选取的单质是该元素最稳定的单质,其标准摩尔生成焓即为0;不过也有例外,例如P选取的单质是白磷而非红磷(这可能是由于白磷更容易重复制取).在物态明确的情况下,有时也省去物态的描述.

规定标准摩尔生成焓后,我们就可以通过Hess定律计算任意反应的标准摩尔焓变,即按照



的步骤计算,这样就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(i, T)$$

注意计量数 ν_i 的正负.

标准摩尔离子生成焓

在溶液中,相当一部分反应是有离子参与的.如果知道每种离子的生成焓,就同样可以知道有离子参与的反应的焓变.然而,我们无法制备出只含阳离子或只含阴离子的溶液,因此可以额外规定

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) = 0$$

其中 aq^∞ 表示无限稀溶液.

如果我们想据此知道 Cl^- 的标准生成焓,只需考虑HCl的溶解热(稀释至无限稀)即可.我们有

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) &= -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{HCl} &\longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

⁴这里的下标f代表formation,意为“形成”.

于是

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}^\infty) &= \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) \\ &= (-92.31) + (-74.85) - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -167.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

同样地,根据KCl的摩尔溶解热和标准摩尔生成焓可以得出 K^+ 的标准摩尔生成焓.运用相似的方法,就可以得出所有离子的标准摩尔生成焓,进而为溶液中反应的焓变的衡量提供了标准.

标准摩尔燃烧焓

由于大部分焓变数据都来源于量热计中物质的燃烧热,因此我们专门为燃烧过程定义对应的焓变.

Definition 5A.2.3 标准摩尔燃烧焓

在标准状态下物质X完全燃烧生成指定稳定产物时的摩尔焓变记为X(在此条件下的)标准摩尔燃烧焓记作 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{X}, \text{相态}, T)$ ⁵.燃烧产物一般指定如下:X中的C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$,H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (需要着重注意的是这里是液态水),N变为 $\text{N}_2(\text{g})$,S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 等等.

一般的燃烧反应都是放热的,因此燃烧焓一般为负值.由Hess定律和燃烧焓数据可以求得很多物质的生成焓,方法是类似的,这里就不再赘述了.

5A.3 Kirchhoff 定律

测定各个温度下的反应焓变是相当麻烦的,并且在某些温度下反应也并不能发生.实际给出的标准生成焓和反应焓大多都是298.15 K下的,因此我们需要一些间接的方法求得任意温度 T 下反应的焓变.

Derivation.

假定等压下某反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T_1)$ 已知,现在要求 T_2 下反应的标准摩尔焓变.

我们考虑如下四个状态(假定反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$).

A : 反应物, T_1, p^\ominus B : 产物, T_1, p^\ominus

C : 反应物, T_2, p^\ominus D : 产物, T_2, p^\ominus

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T_2) &= \Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow D} \\ &= \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{B \rightarrow D} + \Delta_r H_m^\ominus(T_1)\end{aligned}$$

⁵这里的下标c代表combustion,意为“燃烧”.

在2B.2.3中我们知道等压下组成不变的系统的焓变可以由等压热容对温度积分得到,即

$$\begin{aligned}\Delta H_{C \rightarrow A} &= \int_{T_2}^{T_1} C_{p, \text{反应物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{反应物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

注意到对于反应物, ν_i 为负值, 因此需要交换积分的上下限.

同理, 对于产物有

$$\begin{aligned}\Delta H_{B \rightarrow D} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p, \text{产物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{产物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

这样对于所有 k 种反应物和产物就有

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

应当注意的是, 如果在 $C \rightarrow A$ 或 $B \rightarrow D$ 的过程中有物态的变化, 应当单独考虑相变过程的焓变.

Theorem 5A.3.1 Kirchhoff 定律

同一反应在不同温度 T_1 和 T_2 下的标准摩尔焓变满足

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

如果有各物质的标准摩尔热容的具体数值或其与温度的函数关系, 就可以通过积分求出标准摩尔焓变的差值, 进而根据某一给定温度下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 计算任意温度下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$.

5A.4 绝热反应

在某些特殊的反应体系中, 并不能保持体系等温. 如果反应发生的速度很快, 系统来不及与环境进行热交换, 就会使得系统的温度发生变化. 绝热反应的温度变化可由如下方式求出.

Derivation.

我们假定系统在给定的温度 T_0 下发生反应的焓变为 $\Delta_r H(T_0)$.

不妨假定系统先等温等压进行反应, 然后再等压变温至最终温度 T , 最终与环境的热交换为 0.

这表明第一步反应的等压热效应 Q_p 全部用于第二步等压下的温度变化. 设反应后系统的等

压热容为 C_p 于是就有

$$\Delta_r H(T_0) = Q_p = \int_{T_0}^T C_p dT$$

需要注意的是,即使系统中有不参加反应的物质,考虑 C_p 时也要将其计算在内.

5B 化学平衡

正如我们在3E.2.2中讲的那样,等温等压下系统自发变化的方向总是向着Gibbs自由能 G 减小的方向进行,直到系统平衡为止.这一原理自然也可以用于发生化学反应的系统,我们需要通过 G 的变化来研究系统达到平衡的条件.

5B.1 平衡常数与标准摩尔Gibbs自由能变

化学反应的Gibbs自由能变

显然的,达到化学平衡的体系必然是混合物,因此我们需要用化学势代替纯物质的Gibbs自由能以对体系进行研究.我们不妨从最简单的平衡反应 $A \rightleftharpoons B$ 开始研究.

Derivation.

在等温等压下,含有上述 A 和 B 物质的系统的Gibbs自由能的微分

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

依照反应进度的定义,如果反应进行了 $d\xi$,那么 $dn_A = -d\xi$, $dn_B = d\xi$.这样就有

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

亦即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A)$$

回顾化学势的定义, $\mu_B - \mu_A$ 不仅代表 B 与 A 在这样的系统组成下的化学势的差值,也等于在大量(该组成的)系统中反应进行1 mol上述反应的Gibbs自由能变.这就是摩尔Gibbs自由能变的定义.

Definition 5B.1.1 反应摩尔Gibbs自由能变

发生化学反应的系统的反应摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m$ 定义为

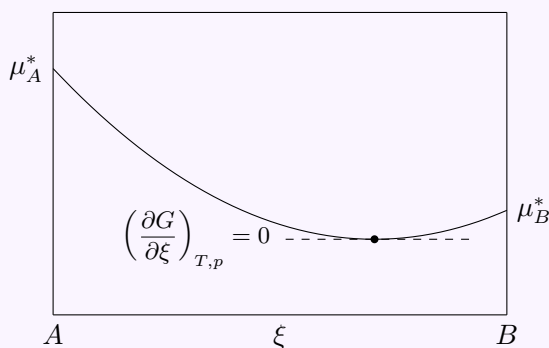
$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

在系统的组成一定时, $\Delta_r G_m$ 既可以定义为单位物质的量的产物与反应物的化学势之差,也可以定义为系统的Gibbs自由能 G 对反应进度 ξ 的变化率.这两种定义是等价的.

我们仍然以上述反应为例讨论系统的Gibbs自由能何时达到最小值.

Derivation.

等温等压下,系统的Gibbs自由能 G 只与 ξ 有关,可以作图如下.



当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 时, G 随 ξ 的增大而减小,系统自发地向 ξ 增大的方向变化,这时有 $\mu_B < \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 时, G 随 ξ 的增大而增大,系统自发地向 ξ 减小的方向变化,这时有 $\mu_B > \mu_A$.

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 时, G 达到最小值,即系统达到平衡,这时有 $\mu_B = \mu_A$.

这和我们在相平衡用到的判据是一致的,只不过把达成平衡的两相改成达成平衡的两种物质.

理想气体混合物的平衡

如果我们知道体系中各种物质的化学势的表达式,就可以得出平衡的条件.现在我们从最简单的情况,假定 A 和 B 都是理想气体开始.

Derivation.

我们已经知道理想气体混合物的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

我们需要根据 $\mu_B - \mu_A$ 的值判断反应是否平衡(或者自发地向哪个方向移动).将(1)代入,则有

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= \left(\mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \left(\mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= (\mu_B^\ominus(T) - \mu_A^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned} \quad (2)$$

我们知道 $\mu_i^\ominus(T)$ 实际上就是纯的 i 在压力为 p^\ominus 时的摩尔Gibbs自由能,于是可以将(2)改写为

$$\Delta_r G_m = (G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (3)$$

现在,我们把 $G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)$ 记为 $\Delta_r G_m^\ominus$,这就是我们接下来要定义的标准反应Gibbs自由能变;把分压之比 $\frac{p_B}{p_A}$ 记为 Q ,这就是我们接下来将要定义的反应商.当 $\Delta_r G_m = 0$ 时,反应达

到平衡,又因为 $G_{m,A}^{\ominus}(T)$ 和 $G_{m,B}^{\ominus}(T)$ 在等温条件下都是常数,因此平衡时的 Q 满足

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m}{RT}\right)$$

在等温条件下也是常数,这就是我们接下来要定义的平衡常数.

标准反应Gibbs自由能变

在前面的推导中首先出现了一个量,即纯的 i 在压力为 p^{\ominus} 时的摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}^{\ominus}(T)$.与焓相同,我们无法确定 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的绝对数值.但因为我们只需知道 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的差值,因此我们可以采用与定义标准焓变相似的办法定义一个类似的量,即标准反应Gibbs自由能变.

Definition 5B.1.3 标准反应Gibbs自由能变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的Gibbs自由能的变化即为标准反应Gibbs自由能变.如果令 $\xi = 1 \text{ mol}$,则这一过程的焓变即为标准摩尔(反应)Gibbs自由能变,记为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$.

这样,对于反应 $A \rightleftharpoons B$ 就有

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = G_{m,A}^{\ominus}(T) - G_{m,B}^{\ominus}(T)$$

可以看出,标准反应Gibbs自由能变(5B.1.3)与反应Gibbs自由能变(5B.1.1)的定义完全不同.前者强调完全转化(因此也是假想的情况),是处于标准态的所有产物与反应物的Gibbs自由能之差(或者更准确地说是它们的化学势之差);后者则是一个微分量,与系统的组成相关,并且当 $\Delta_r G = 0$ 时系统就达到平衡.

由于Gibbs自由能也是状态函数,因此Hess定律对它仍然适用.于是为了方便计算所有反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$,我们可以定义各物质的标准生成Gibbs自由能.

Definition 5B.1.4 标准生成Gibbs自由能

在标准压力下和给定的温度 T 下,由稳定单质生成物质X的标准摩尔Gibbs自由能变即X的标准摩尔生成Gibbs自由能,用符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}(X, \text{物态}, T)$ 表示.

这样,就可以通过标准生成Gibbs自由能来推算各个反应的标准反应Gibbs自由能变.

反应商与平衡常数

前面我们已经知道了理想气体混合物的化学平衡存在平衡常数.那么,是否所有化学反应都如此呢?答案是肯定的.

Derivation.

我们考虑一个具有 k 种物质的系统,并假定它们由一个化学反应联系.

在等温等压下,系统的Gibbs自由能的微分为

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i (\nu_i d\xi) = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (1)$$

于是

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (2)$$

根据4B.4.1,理想气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (3)$$

根据4B.4.2,实际气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (4)$$

根据4C.1.2和4C.1.5,理想溶液和理想稀溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (5)$$

需要注意的是 μ_i^\ominus 可能因为选取的标准态满足Henry定律还是满足Raoult定律而有所不同.

根据4C.6.1,非理想溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6)$$

观察上述所有化学势的计算公式,我们都可以把它们写作

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (7)$$

其中 a_i 即为组分 i (广义的)活度.将(7)代入(2)就有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^k (\nu_i \ln a_i) \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

前面一项即为标准反应Gibbs自由能变的定义.现在,定义后面括号内的一项为反应商 Q .由于反应物的计量系数为负数,因此它们的活度将自然地出现在分母上,而产物的活度将出现在分子上.于是可以将(8)改写为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (9)$$

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时反应达到平衡,记此时的反应商 Q 为**标准平衡常数** K^\ominus ,于是平衡时就有

$$\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad (10)$$

亦即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (11)$$

一般来说,出现在(7)式中的活度 a_i 和标准态时的 μ_i^\ominus 将按照如下方式进行替换.

- a. 对于气相物质,活度 $a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$,其中 f_i 为组分 i 的逸度.

一般而言,我们总是近似地**假定气相为理想气体混合物**,这样就有 $a_i = \frac{p_i}{p^\ominus}$.
选取的标准态即为纯的气体 i 在指定温度 T 和标准压力 p^\ominus 下的状态.

- b. 对于溶液(不管是液相还是固相),我们一般讨论稀溶液的溶质,并有 $a_i = \frac{a_{i,c}}{c^\ominus}$.

如果**假定溶液是理想的**,就有 $a_i = \frac{c_i}{c^\ominus}$,其中 c_i 为 i 的物质的量浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

选取的标准态即为物质的量活度 $a_{i,c} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (非理想情况)或浓度 $c_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (理想情况).

- c. 对于纯的液相或固相,化学势不变,其活度就恒定为1,标准态即为纯的液相或固相.

一般的稀溶液的溶剂(例如水溶液中的水) x_s 几乎恒定为1,根据Raoult定律

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$$

其化学势变化很小且几乎与纯态一致,因此这时也可以将溶剂视为纯液相,活度恒定为1,标准态即为纯溶剂.

事实上,为了方便考虑,在无特殊说明的情况下总是假定我们的反应体系是理想混合物(气相为理想气体混合物,溶液相为理想溶液或理想稀溶液).

这样,所有的活度的量纲⁶为1,因而平衡常数 K^\ominus 的量纲也为1.

现在我们可以说,任意的反应都存在反应商和平衡常数.

Definition 5B.1.5 反应商与平衡常数

对于一个化学反应,其**反应商** Q 定义为

$$Q = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

其中 ν_i 为物质 i 的化学计量数, a_i 为选定标准态后的活度.

⁶通俗地说,物理量的量纲就是它的单位.

标准平衡常数 K^\ominus (亦称为热力学平衡常数)定义为反应平衡(即 $\Delta_r G_m = 0$)时的反应商,满足

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

需要注意,如果选定的标准态不同,那么活度和标准反应Gibbs自由能都会发生变化.

上述定义中的最后一个式子是非常重要的,它将处于标准态的各物质与平衡时的体系联系在了一起,成为沟通理想和现实的桥梁.从今往后,只要知道反应在某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$,我们就能知道该温度下的平衡常数,进而方便地计算平衡时系统的组成.

由反应焓变和熵变求算反应Gibbs自由能变

Gibbs自由能 G 是难以测定的状态函数,因而反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也是难以直接测定的.因此,我们需要考虑以容易测定的量来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$.

Derivation.

在恒定温度 T 下,首先有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus$$

又根据Gibbs自由能的定义

$$G_{m,i}^\ominus = H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus$$

其中 $H_{m,i}^\ominus$ 和 $S_{m,i}^\ominus$ 分别为纯的 i 在标准态下的摩尔焓和摩尔熵.

采取我们在3D.3.3中已经给出的物质的规定熵作为其标准摩尔熵,代入上式就有于是我们就有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i (H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变.

Theorem 5B.1.6 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus$

我们有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

这样就可以由反应的标准摩尔焓变和熵变求算标准摩尔Gibbs自由能变.需要注意的是,所使用的数据要求温度为 T .

我们将在下一节讨论温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响.

5B.2 条件对化学平衡的影响

Le Chatelier原理⁷

除了Hess定律之外,我们在普通化学中学到的另一个重要的经验定律就是Le Chatelier原理.

Theorem 5B.2.1 Le Chatelier原理

化学平衡是动态平衡,如果改变影响平衡的一个因素,平衡就向能够减弱(或消除)这种改变的方向移动,以抗衡该改变.

需要注意的是,如果反应体系的多个条件同时发生了改变,Le Chatelier原理可能失效.

如果你学习过楞次定律,就会发现它们实际上都是负反馈调节的经典的例子⁸.我们将在接下来的几小节中用严谨的推导说明这一原理的正确性,并定量地衡量条件变化对化学平衡的影响.

温度对化学平衡的影响——van't Hoff公式

温度对化学平衡的影响是很常见的.恒压条件下装有 N_2O_4 的容器,随着温度升高其颜色会变浅;抽成真空的容器放入 CaCO_3 ,容器内气体的压力随着温度升高而增大,等等.究其原因,是因为各物质的标准摩尔Gibbs自由能会随温度变化而变化.现在我们来具体推导温度对平衡的影响.

Derivation.

根据3F.2.7(或4B.3.3),纯物质*i*的标准摩尔Gibbs自由能满足

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p = -\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \quad (1)$$

又因为

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \quad (2)$$

将(2)代入(1)中有

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \right) \right]_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p \\ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \left(-\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \right) = -\frac{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T^2} \end{aligned} \quad (3)$$

又因为标准平衡常数 K^{\ominus} 满足

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} \quad (4)$$

⁷音译为“勒夏特列”,这就是我们所熟知的勒夏特列原理.

⁸笔者曾经读过一篇名为《勒夏特列原理与老庄思想》的文章,其中提到了《道德经》中“反者,道之动”与该原理的相似性.

将(4)代入(3)中有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (5)$$

这就是van't Hoff公式.

将此式在等压条件下移项积分就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad (6)$$

或其不定积分形式

$$\ln K^\ominus(T) = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \quad (7)$$

积分常数可以由给定的数据求得(例如给出的298.15 K下的各标准数据).

如果假定反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化不大,就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

你可以发现此式与Clausius-Clapeyron方程是极其相似的.事实上,如果你愿意的话,可以把所有相平衡都当作化学平衡处理,这在物理上是等价的.

如果已知反应的标准等压热容变化 $\Delta C_{p,m}$,根据**5A.3.1**Kirchhoff定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT \quad (9)$$

就有不妨对 $\Delta C_{p,m}$ 做Taylor展开(一般展开两到三项即可满足精度需求),就有

$$\Delta C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (10)$$

然后将(10)代入(9)并写成不定积分形式,就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \quad (11)$$

理论上,(11)式中的积分常数 ΔH_0 为该反应在0 K时的标准焓变,不过在温度接近近绝对零度时(10)的Taylor展开将失效,因此最好只把它当作一个常数,不去深究其物理意义.这一常数亦可以通过给定温度下的标准焓变得出.

由此,我们将(11)代入(7)可得

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(T) &= \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \\ &= \int \frac{1}{RT^2} \left(\Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \right) dT + I \\ &= \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_0}{T} + a \ln T + \frac{1}{2}bT + \frac{1}{6}cT^2 + \dots \right) + I \end{aligned} \quad (12)$$

这样,只需要知道某一给定温度 T_0 下反应的标准平衡常数 $K^\ominus(T_0)$ 和标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(7)式求出积分常数 I ,再由 ΔC_p 对 T 的级数展开式和 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(11)求得另一积分常数 ΔH_0 ,进而根据(12)式求出任意温度 T 下反应的标准平衡常数.

Theorem 5B.2.2 van't Hoff公式

等压条件下有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

van't Hoff公式的积分形式和各种近似计算的方式已经在前面的推导中给出.

如果将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视作常数,就可以得出以下经验定律.

Theorem 5B.2.3 温度对平衡的影响

如果一个反应是放热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 减小,平衡逆向移动.

如果一个反应是吸热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$),那么温度升高会使得 K^\ominus 增大,平衡正向移动.

这里的逆向或正向移动对应 $d\xi < 0$ 或 $d\xi > 0$.这是符合Le Chatelier原理的,即温度升高会使得平衡向吸热的方向移动,以期阻止温度升高带来的影响.

压力对化学平衡的影响

尽管标准平衡常数 K^\ominus 与压力 p 无关,但改变系统的压力 p 仍然可能会导致平衡移动.这主要取决于施加压力的方式.具体而言,如果各组分的分压发生变化,那么平衡就有可能发生改变.

如果是向系统中充入惰性气体并保持气体体积不变,并且假设系统是理想气体混合物,那么各参与反应的组分的分压并不改变,因而此时仍有 $K^\ominus = Q$,即充入惰性气体不会使平衡发生移动.

Theorem 5B.2.4 充入惰性气体对平衡的影响I

如果系统是理想气体混合物,那么恒容时充入惰性气体对平衡没有影响.

在研究普通的气相的化学平衡中,由于我们总是假定各组分理想气体,因而5B.2.4一般而言是成立的.

如果我们以压缩系统的方式增大系统的压力,就会导致各组分的分压也随之增大.仍然假设系统是理想气体混合物,我们现在来简单地讨论此时平衡移动的方向.

Derivation.

设系统的总压力为 p ,组分 i 的摩尔分数 $x_i = \frac{p_i}{p}$.

于是有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (1)$$

令 $K_x = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$,就可以用 K_x 衡量系统中反应物和产物的相对含量. K_x 越高,产物的含量越

高;反之, K_x 越低,反应物的含量越高.将 K_x 代入(1)式就有

$$\ln K^\ominus = \ln K_x + \frac{p}{p^\ominus} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (2)$$

在恒定温度下, K^\ominus 是常数.将(2)式对 p 求偏微分可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (3)$$

考虑到各组分都是理想气体,因此

$$\Delta_r V_m = \sum_{i=1}^k \nu_i V_{m,i} = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (4)$$

代入(3)式可得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (5)$$

从(5)可以看出,如果 $\Delta_r V_m < 0$,则 K_x 随 p 的增大而增大,反之则 K_x 随 p 的增大而减小.

总结地说,压力增大会使得平衡向体积减小的方向移动.

Theorem 5B.2.5 压缩系统对平衡的影响

以压缩系统的方式增大压强,会使得平衡向体积减小的方向移动.

这也是符合Le Chatelier原理的,反应向体积减小的方向进行是为了减小压缩系统带来的体积减小的效应.特别地,如果我们在恒压条件下向系统充入惰性气体,那么各组分的分压也会等比例地减小,等效于使系统膨胀.这时有

Theorem 5B.2.6 充入惰性气体对平衡的影响II

如果系统是理想气体混合物,那么恒压时充入惰性气体会使得平衡向体积增大的方向移动.

我们以一个简单的例子让你更直观地感受压力对反应的影响.

Problem 5B.P.1

假定初始状态下系统中充入一定量的 N_2O_4 .考虑反应



在温度为 T 时的标准平衡常数为 K^\ominus .求 N_2O_4 的解离度 α 和系统总压 p 之间的关系.

在解答这道题目之前,我们首先需要介绍解离度的概念.正如它的名字所说的那样,解离度衡量了某一物质(一般是分解反应的反应物)在平衡时分解的比例.

Definition 5B.2.7 解离度

在一定条件下物质达到解离平衡时,已解离的分子数与原有的分子数之比即为该物质在此条件下的解离度.

一般来说,我们要求系统在起始时只有反应物.如果反应物和产物都存在,并且产物又不成比例,就很难界定解离度了.

现在我们来求解**5B.P.1**.

Solution.

假定初始时 $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n$. 根据解离度的定义有

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1 - \alpha)n \quad n_{\text{NO}_2} = 2\alpha n$$

于是 NO_2 和 N_2O_4 的摩尔分数分别为

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

于是

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}\right)} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

于是

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4\frac{p}{Kp^\ominus}}}$$

这表明解离度随着压强的增大而减小.这也符合**5B.2.5**的结论.

5B.3 可逆反应与不可逆反应

或许你已经注意到,我们前面并没有界定一个反应可逆还是不可逆.这或许是因为反应可逆与否与化学反应动力学也有着相当的联系.因此,我们在这里仅对“可逆”与否这一概念做简单的讨论.

Definition 5B.3.1 热力学中的可逆反应

在一定条件下,正方向和逆方向都可以明显地进行的反应称为可逆反应.

准确来说,如果在同一温度和压强下,我们既能在某一组成的反应体系中观察到 ξ 随时间明显地增大(即反应正向进行),又能在另一组成的反应体系中观察到 ξ 随时间明显地减小(即反应

逆向进行),就认为反应是可逆反应.例如,在室温常压下向容器充入一定量 N_2O_4 ,其颜色会随时间明显变淡,表明此时反应可以(显著地)向正方向进行;同样向容器中充入一定量 NO_2 ,其颜色又会迅速地变深,表明此时反应也可以(显著地)向逆方向进行.利用热力学与化学平衡的知识,我们可以知道在平衡时体系中总是有大量的 N_2O_4 和 NO_2 存在.

因此,化学热力学要求的“可逆反应”是一个相对的概念,只要平衡时产物和反应物都有相当的量,就认为反应是可逆反应,因为我们总是能在系统只有反应物时观察到反应明显地向正向进行,也可以在系统只有产物时观察到反应明显地向逆方向进行.

基于这样的要求,我们也经常用标准平衡常数 K^\ominus (也常用其它各种平衡常数,这将在5C中介绍)衡量反应可逆与否.

Theorem 5B.3.2 用平衡常数衡量反应的可逆性

一般而言,如果反应的平衡常数 K 不大于 10^5 ,也不小于 10^{-5} ,我们就认为反应是可逆的.

这确实是一个非常粗糙而主观的判断方式.如果你把计量系数倍增或减半,平衡常数就会平方或开平方,因此同一个反应事实上有着可以任意改变的平衡常数.不过大部分时候,我们遇到的反应的计量系数都相当正常,不会太大也不会太小,因此5B.3.2的判断方式也还算有可取之处.

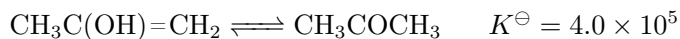
相对的,我们也可以给出不可逆反应的定义.

Definition 5B.3.3 (热力学中的)不可逆反应

在一定条件下,逆反应能进行的程度相对正反应相当小(以至于可以忽略不计)的反应称为不可逆反应.

我们一般认为逆反应进行程度很小的反应为不可逆反应.如果一个反应与上述定义正好相反,那么这个反应也许称为不可发生的反应比较合适.不过交换它的反应物与产物就是一个不可逆反应,因此上面两种情况实际上是相同的.

在绝大多数情况下,不可逆反应和可逆反应一样,都是相对的概念.我们考虑下面的反应:



这是你熟悉的丙酮的烯醇式向酮式的转化.它的平衡常数相当大,因此无论系统的组成如何,我们都很难观察到逆反应的显著发生,但这并不意味着产物丙酮完全无法转化为反应物丙烯醇.无论如何,体系中总是存在(尽管很少)反应物,这是不可改变的.

有时,你也会遇到平衡常数非常非常大的情形(例如 $K > 10^{100}$),以至于体系中反应物的分子数目可能小于1.不过,由于这样稀少的数目已经远远偏离了我们讨论的热力学,因此讨论此时反应物的量也许没有什么意义(甚至可能在达到理论浓度之前,普通的热力学规律就对它失效了).你只需要知道它很少很少即可.

然而,上面的“绝大多数情况”也是存在反例的.我们考虑下面的反应:



反应商 $Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$. 当系统(假定不含有其它气体)的压力小于 $1.16p^\ominus$ 时,简单的计算表明体系中将不再含有 CaCO_3 . 这里的不再含有是绝对意义上的,即热力学要求系统中不能存在 CaCO_3 . 因此,在这样的压力条件下,反应是严格意义上不可逆的.

Hint.

造成这一现象的原因主要是我们一般讨论的体系都是混合物体系(无论气相还是液相),混合过程本身就会带来Gibbs自由能的减小.例如,我们假定系统内没有产物*i*,这样 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$ 总是无穷小的,因此系统在此时总是会自发的向生成产物的方向变化.而对于上面的纯相反应,没有物质的混合(CaCO_3 和 CaO 分属两个不同的固相),各组分的化学势在等温等压下是定值,不会因为组成的改变而改变,故 $p_{\text{CO}_2} < K^\ominus p^\ominus$ 时系统Gibbs自由能最低的情形就是不存在 CaCO_3 的情形⁹.

这一现象的产生可以与纯物质的相平衡做类比.当压力等于蒸气压时,液相和气相的组成比例可以任意改变,这时系统就处于相平衡;而当压力大于蒸气压时,系统将只有液相;压力小于蒸气压时,系统将只有气相.这也是由于各相组成不变导致的.

在有纯液相或纯固相参与的化学反应中,这样的现象是比较容易出现的.

本节自此之后的部分,你可以在学习**Chapter 7**之后再来深入理解.

在化学动力学中,根据微观可逆性原理(你可以粗浅的理解为反应对时间反演¹⁰的对称性),一个基本的正反应(即基元反应)必然有其对应的逆反应,而化学反应本身就由一系列基元反应构成,因此事实上所有反应在微观上都是可逆的.这样,我们可以给出可逆反应与不可逆反应的动力学定义.

Definition 5B.3.5 动力学中的可逆反应与不可逆反应

理论上所有化学反应都是可逆反应(更形象的说是**对峙反应**),但有时因为逆反应速率很慢而可以忽略,就认为这样的反应是**不可逆反应**.

因此,在化学动力学中可逆反应是绝对的概念,不可逆反应则是相对的概念.

再次回到上面的 CaCO_3 热分解的反应上.即使在热力学上不可能存在 CaCO_3 ,在动力学上仍有 CaO 和 CO_2 化合生成 CaCO_3 ,但此时 CaCO_3 的分解速率与生成速率相同,因此宏观上系统中没有 CaCO_3 的生成.

⁹因此,对于这样的例外情形,笔者更倾向于认为这是热力学上的不可逆过程,而与我们一般讨论的不可逆反应有所区别(我们也许普遍地认为化学平衡应当发生在混合物体系中).这一过程的逆反应不是相对正反应可以忽略,而是在热力学上根本就不能发生.

¹⁰通俗的说就是时间倒流

总结地说,热力学研究的是宏观的系统,是以平衡态统计物理学为基础的;动力学研究的是微观的系统,是以非平衡态统计物理学为基础的,因此两者看待反应的视角也有所不同.

5C 化学平衡的应用

尽管化学平衡在理论上不过是化学势的简单推论,但它在实验与工业过程中的广泛应用以及由此衍生的诸多问题却构成了物理化学中的一块重要的内容.如何使用除了标准平衡常数以外的其它经验平衡常数,如何用标准Gibbs自由能变粗略判断反应的可行性...都是我们需要在本节探讨的问题.

5C.1 经验平衡常数

标准平衡常数是精确的,但由于实际上我们一般测量的是溶液中组分的浓度或气相混合物中气体的分压,由此也引出了各类经验平衡常数.

首先考虑气相反应.我们尝试将 K^\ominus 中的标准项分离以得到以各组分压力 p_i 表示的平衡常数.

Derivation.

我们有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left(\frac{f_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

其中 f_i 为平衡时各组分的逸度.将 p^\ominus 项分离,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k f_i^{\nu_i}$$

其中上标中的求和项省略了从 $i = 1$ 到 $i = k$.

鉴于逸度难以直接测量,因此我们将逸度 f_i 改写为分压与逸度系数之积 $f_i = \gamma_i p_i$.这样就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i} \cdot \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

令 $K_\gamma = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i}$, $K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_\gamma K_p$$

活度系数必须在系统的组成给定时才能知道,这可能引起复杂的计算,因为我们在计算前并不知道系统的平衡组成.在实际应用中,我们常常假定各组分的活度系数 $\gamma_i = 1$,从而 $K_\gamma = 1$,然后由此开始进行迭代计算.

鉴于这样带来的困难,在基础的应用中(你遇见的绝大部分问题都属于此范畴)我们总是假定 $K_\gamma = 1$,即各组分组成的混合物为理想气体混合物,从而就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_p$$

Definition 5C.1.1 压力平衡常数 K_p

在平衡时,气相混合物中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

称为**压力平衡常数**.如果忽略活度的影响,就有

$$K_p = K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, K_p 的量纲就不再为1,而是压力单位的指数(或负指数).

同样地,对于溶液中的反应(事实上对气相反应也成立),我们也可以给出浓度平衡常数 K_c .

Definition 5C.1.2 浓度平衡常数 K_c

在平衡时,溶液中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i}$$

称为**浓度平衡常数**.如果忽略活度的影响,就有

$$K_c = K^\ominus (c^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, K_c 的量纲就不再为1,而是浓度单位的指数(或负指数).

我们在5B.2.5的推导中定义了以摩尔分数表示的“平衡常数” K_x .由于我们已经知道在改变压强时 K_x 就会变化,因此它不是真正意义上的常数.