



# 第2章 化学反应基本原理与大气污染

主讲教师：薛卫东教授

联系方式：[xuewd@uestc.edu.cn](mailto:xuewd@uestc.edu.cn)

13982071680

电子科技大学材料与能源学院



# 本章学习要求

- (1) 了解熵变及吉布斯函数变的意义，掌握化学反应  $\Delta_r G_m^\ominus$  的近似计算，能应用  $\Delta_r G_m$  判断反应进行的方向。
- (2) 掌握  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $K^\ominus$  的关系及有关计算，理解浓度、压力和温度对化学平衡的影响。
- (3) 了解浓度、温度与反应速率的定量关系。了解基元反应和反应级数的概念。
- (4) 能用阿仑尼乌斯公式进行初步计算。能用活化能和活化分子的概念，说明浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。了解链反应与光化学反应的一般概念。



## 2.1 化学反应的方向和吉布斯函数

### 2.1.1 影响反应方向的因素

在给定条件下能自动进行的反应或过程叫**自发反应**或**自发过程**。

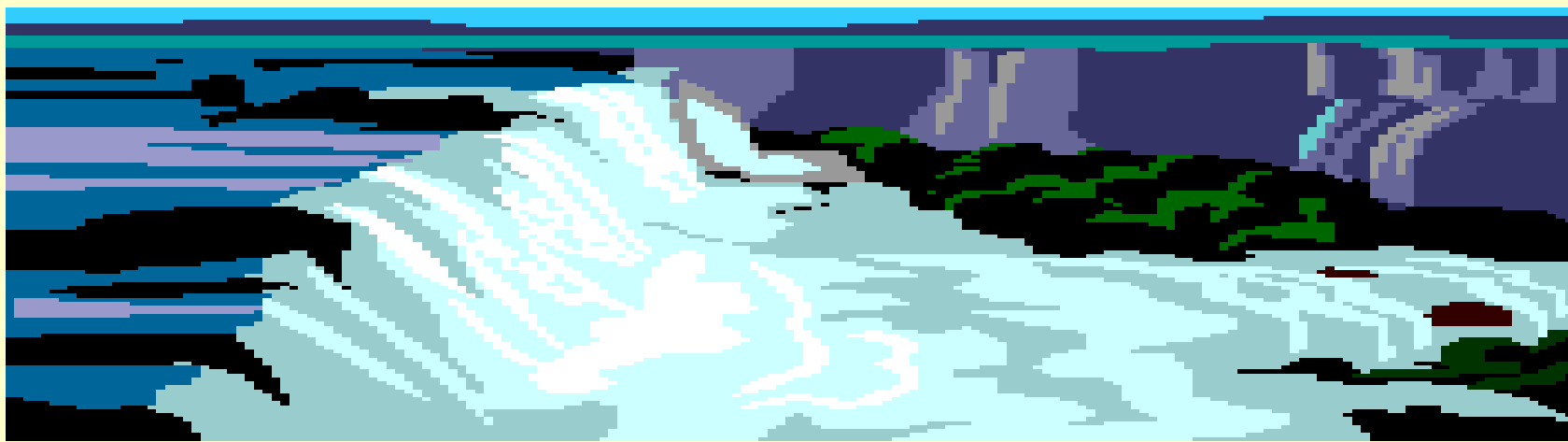
**自发过程的共同特征：**

- (1) 具有不可逆性——**单向性**
- (2) 有一定的**限度**
- (3) 可有一定物理量判断变化的方向和限度——**判据**



# 自然事物自发进行的条件和限度？

实例	自发进行方向	推动力	自发条件	进行限度
水流	高水位→低水位	$\Delta h$	$\Delta h < 0$	$\Delta h = 0$
气流	高压→低压	$\Delta P$	$\Delta P < 0$	$\Delta P = 0$
电流	高电位→低电位	$\Delta V$	$\Delta V < 0$	$\Delta V = 0$
风	高气压→低气压	$\Delta P$	$\Delta P < 0$	$\Delta P = 0$
热	高温→低温	$\Delta T$	$\Delta T < 0$	$\Delta T = 0$



■ 以上的物理现象容易判断！

**问题：**根据什么来判断化学反应的方向或者说反应能否自发进行呢？



■ **希望：**通过热力学函数的有关计算而不必依靠实验，即可知反应能否自发进行和反应进行的限度。



# 1、反应的焓变

■ **现象：**自然界中一些自发进行的物理过程中（如物体下落等）都伴有能量的变化，**系统的势能降低或损失了。**

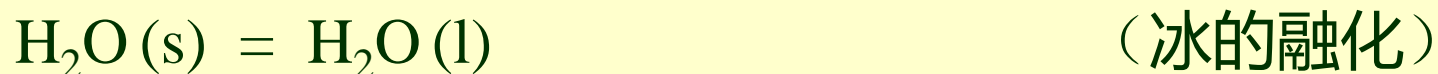
■ **结论：**一个系统的势能有自发变小的倾向，或者说**系统倾向于取得最低的能量状态。**

■ **问题：**在化学反应中同样也伴有能量的变化，可否通过反应热判断？





$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -571.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 44.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

■在25°C标准态条件下，上述二例**都能自发进行**。

■但它们的焓变却不一样，前者为放热反应，而后者则为吸热过程。如果用焓变作为反应能否自发进行的判据，则结论将彼此矛盾，因此，**用焓变作为判据行不通**。

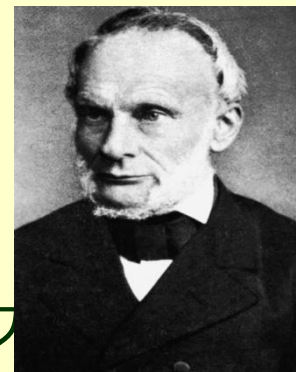
## 2、反应的熵变

### 熵(Entropy)的定义:

熵是系统内微观粒子的**混乱度**(或**无序度**)的**量度**

$$S = k \ln \Omega$$

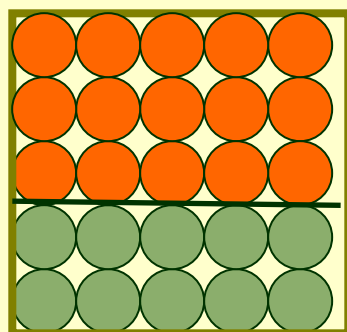
$k$ 为玻尔兹曼常数,  $\Omega$ 为系统的微观状态的数目(热力学概率)



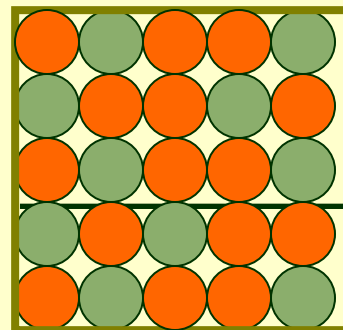
Clausius 1822-1888

**思考:** 两种气体混合过程的熵变如何?

**混合过程使系统的混乱度增加, 因此熵增加。**



混合前



混合后

图2.1 混合熵示意图



Boltzmann 1844-1906





## 热力学第二定律的统计表达为：

在隔离系统中发生的自发进行反应必伴随着熵的增加，  
或隔离系统的熵总是趋向于极大值。

——自发过程的热力学准则，称为熵增加原理。

$$\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{自发过程} \\ \text{平衡状态} \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

——隔离系统的熵判据。



■系统内物质微观粒子的混乱度与物质的聚集状态和温度等有关。

■在绝对零度时，理想晶体内分子的各种运动都将停止，物质微观粒子处于完全整齐有序的状态。由低温实验事实和推测，可结出以下经验定律——

**热力学第三定律：**

**在绝对零度时，一切纯物质的完美晶体的熵值都等于零。**

$$S(0\text{ K}) = 0 \quad (2.3)$$

■热力学第三定律也可以表述为“不能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度”。



# 熵变的计算

■熵值计算的参考点：（熵包含构型熵和热熵）

$$S(0\text{ K}) = k \ln 1 = 0$$

■单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵叫做该物质的**标准摩尔熵**，以  $S_{\text{m}}^{\ominus}$  (或简写为  $S^{\ominus}$ ) 表示。注意  $S_{\text{m}}^{\ominus}$  的 SI 单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**问题：**指定单质的标准熵值是零吗？

又规定：  $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{ K}) = 0$



# 熵的性质

■熵是状态函数，具有加和性。

■根据上述讨论并比较附录3 (357-361页) 中物质的标准熵值，可以得出下面一些规律：

(1) 对于同一种物质： $S_g > S_l > S_s$

(2) 同一物质在相同的聚集状态时，其熵值随温度的升高而增大。  
 $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$

(3) 对于不同种物质： $S_{\text{复杂分子}} > S_{\text{简单分子}}$

(4) 对于混合物和纯净物： $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯物质}}$



利用这些简单规律，可得出定性判断过程熵变的规律：

■一个导致**气体分子数增加的过程或反应**总伴随着熵值增大。

即： $\Delta S > 0$ ;

●如果气体分子数减少， $\Delta S < 0$ 。

■对于物理或化学变化而论，几乎没有例外



# 讨论:

■ **熵是状态函数**，反应或过程的熵变  $\Delta_r S$ ，只跟始态和终态有关，而与变化的途径无关。反应的**标准摩尔熵变** $\Delta_r S_m^\ominus$  (或简写为 $\Delta S^\ominus$ )，其计算及注意点与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的相似，对应于反应式 P17 (1.19a) 和 (1.19b) 分别为：

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) \quad (2.5)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = g S_m^\ominus(G, s) + d S_m^\ominus(D, g) - a S_m^\ominus(A, l) + b S_m^\ominus(B, aq) \quad (2.5b)$$

■ 一般的，物质的标准熵随温度的升高而增大。

■ 当温度升高**没有引起物质聚集状态的改变时**，则**可忽略温度的影响**。即

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



# 熵判据的条件：隔离体系或绝热体系

- 298.15K时， $\text{SO}_3$ 分解反应为：
- $2 \text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 256.2      248.5      205.03
- $\Delta_r S_m = 2 \times 248.5 + 205.03 - 2 \times 256.2 = \mathbf{189.6} \text{ J/ mol.K}$
- $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- 186.8    192.5      94.6
- $\Delta_r S_m = 94.6 - 192.5 - 186.68 = \mathbf{-284.6} \text{ J/ mol.K}$
- ■皆为自发过程，为什么生成氯化铵的熵值小于零？和前面熵增加原理不是矛盾了吗？隔离系统
- 问题：其他过程能否用熵判据？



# 熵的热力学定义\*

可从热力学推出，在**恒温可逆过程**中系统所吸收或放出的热量(以 $q_r$ 表示)除以温度（**环境温度**）等于**系统的熵变 $\Delta S$** ：

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \quad (2.4)$$

■ “熵”即由其定义“热温商”而得名。**熵的变化可用可逆过程的热(量)与温(度)之商来计算。**

■ (2.4) 式的**适用条件**是：

- (1) **可逆相变过程；**
- (2) **等温可逆化学反应过程。**





**例** 计算在101.325 kPa 和 273.15 K下，冰融化过程的摩尔熵变。已知冰的融化热  $q_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6007 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

**解：** 在 101.325 kPa 大气压力下，273.15 K(0°C) 为冰的正常熔点，所以此条件下冰熔化为水是**恒温、恒压可逆相变过程**，根据式(2.5)得

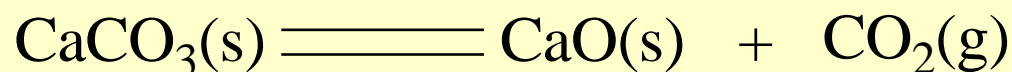
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} &= \frac{q_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O})}{T} = \frac{6007 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} \\ &= 21.99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

式(2.4)表明，对于恒温、恒压的可逆过程， $T\Delta S = q_{\text{r}} = \Delta H$ 。所以  $T\Delta S$  是相应于能量的一种转化形式，可以与  $\Delta H$  相比较。



**例2** 试计算石灰石热分解反应的熵变和焓变，并初步分析该反应的自发性。

**解：**



$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$S_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 92.9 \quad 39.75 \quad 213.74$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= \{(-635.09) + (-393.509) - (-1206.92)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (吸热反应)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus (\text{B}) \\ &= \{(39.75 + 213.74) - 92.9\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 160.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



## 反应自发性判断

反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 为**正值**，表明此反应为**吸热反应**。从系统倾向于取得最低的能量这一因素来看，吸热不利于反应自发进行。

但 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 为**正值**，表明反应过程中系统的**熵值增大**。从系统倾向于取得最大的混乱度这一因素来看，熵值增大，有利于反应自发进行。

■因此，该反应的自发性究竟如何还需要进一步探讨——**焓变和熵变的综合因素**。



## 2.1.2 反应自发性的判断

- 以冰转化成水为例:

- A: 冰→水 273K

- $\Delta H_{\text{相变}} = 6 \text{ kJ/mol}$

- 吸热, 不利于自发;

- $T\Delta S = 273 \times 22 = 6 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S = 22 \text{ J/mol.K}$

熵增, 有利于自发。

平衡  $\Delta H = T\Delta S$

- B: 冰→水 298K

- $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 基本不变。  $T \uparrow$ ,  $T\Delta S \uparrow$

- 所以  $\Delta H < T\Delta S = 6556 \text{ J}$  自发

- C: 冰→水 248K

- $T \downarrow$ ,  $T\Delta S \downarrow$

- 所以  $\Delta H > T\Delta S = 5456 \text{ J}$  非自发



# 小结:

- 自发条件:  $\Delta H < T\Delta S$ , 或  $\Delta H - T\Delta S < 0$

- 即:  $(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$ ,

- $\underline{(H_2 - TS_2)} - \underline{(H_1 - TS_1)} < 0$

状态函数

- 引入新函数:  $H - TS = G$  —— Gibbs自由能, 状态函数

- 上式:  $G_2 - G_1 < 0$ , 即:  $\Delta G < 0$



# 反应的吉布斯函数变

**$G$**  (现称吉布斯自由能或吉布斯函数)——美国化学家**吉布斯(Gibbs)** 1875年首先提出一个把焓和熵归并在一起的热力学函数, 并定义:

$$G = H - TS$$

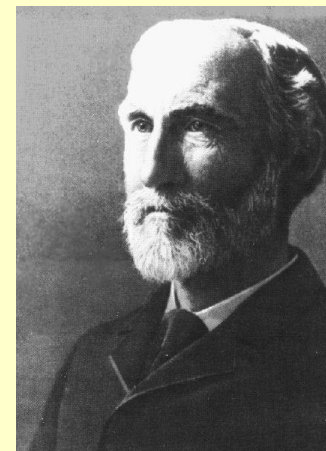
对于**等温过程**:

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

或写成:  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

} (2.6)

式(2.6)称为**吉布斯等温方程**



吉布斯(美国物理学家、化学家1839-1903) 1958年入选美国名人纪念馆



## 1. 以 $\Delta G$ 为判断标准——最小自由能原理

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0, \text{ 自发过程, 过程能向正方向进行} \\ \Delta G = 0, \text{ 平衡状态} \\ \Delta G > 0, \text{ 非自发过程, 过程能向逆方向进行} \end{array} \right\} \quad (2.7)$$

表2.2  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  及 $T$  对反应自发性的影响

反 应 实 例	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	正反应的自发性
① $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$	—	+	—	自发(任何温度)
② $2\text{CO}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	+	—	+	非自发(任何温度)
③ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{s})$	+	+	升高至某温度时 由正值变负值	升高温度有利于反 应自发进行
④ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$	—	—	降低至某温度时 由正值变负值	降低温度有利于反 应自发进行





应当指出，如果化学反应在**恒温恒压**条件下，**除体积功外还做非体积功  $w'$** ，则吉布斯函数判据就变为(热力学可推导出)：

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta G_{T,p} < w' & \text{自发过程} \\ \Delta G_{T,p} = w' & \text{平衡状态} \\ \Delta G_{T,p} > w' & \text{非自发过程} \end{array} \right\} \quad (2.8)$$

下式的意义是**在等温、等压下，一个封闭系统所能做的最大非体积功 ( $w'$ ) 等于其吉布斯自由能的减少 ( $\Delta G$ )**。

$$\Delta G_{T,p} = w'_{\max} \quad (2.9)$$

式中 $w'$ 表示最大非体积功（电功，见第四章有关内容）



注意：

■大多数反应属于 $\Delta H$ 与 $\Delta S$ 同号的上述③或④两类反应，此时温度对反应的自发性有决定影响，存在一个自发进行的最低或最高温度，称为转变温度  $T_c$  ( $\Delta G = 0$ ):

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.10)$$

■不同反应的转变温度的高低是不同的，它决定于 $\Delta H$ 与 $\Delta S$ 的相对大小，即  $T_c$  决定于反应的本性。



## 表2.1 熵判据和吉布斯函数判据的比较

	熵 判 据	吉布斯函数判据
系统	隔离（孤立）系统	封闭系统
过程	任何过程	恒温、恒压、不做非体积功
自发变化的方向	熵值增大， $\Delta S > 0$	吉布斯函数值减小， $\Delta G < 0$
平衡条件	熵值最大， $\Delta S = 0$	吉布斯函数值最小， $\Delta G = 0$
判据法名称	熵增加原理	最小自由能原理



## 2、 $\Delta G$ 与 $\Delta G^\ominus$ 的关系

- **自发过程的判断标准**是 $\Delta G$ ，而不是 $\Delta G^\theta$ ；
- 反应或过程的吉布斯函数变化 $\Delta G$ ，会随着系统中物质分压(对于气体)或浓度(对于水合离子或分子)的改变而改变。
- $\Delta G$ 与 $\Delta G^\theta$ 之间的关系可由化学热力学推导得出，称为**热力学等温方程**。
- 对于一般反应式(1.1a)，热力学等温方程可表示为：

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (2.11a)$$



$R$ 为摩尔气体常数,  $p_B$ 为参与反应的物质B的分压力,  $p^\ominus$ 为标准压力 ( $p^\ominus=100\text{ kPa}$ ),  $\Pi$ 为连乘算符。习惯上将  $\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$  称为**压力商** $Q$ ,  $p_B/p^\ominus$ 称为**相对分压**, 所以式 (2.11a) 也可写成:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q \quad (2.11b)$$

对于一般化学反应式  $\alpha A(l) + bB(aq) \rightleftharpoons gG(s) + dD(g)$ , 热力学等温方程式可表示为

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(p_D / p^\ominus)^d}{(c_B / c^\ominus)^b} \quad (2.11c)$$



# 分压定律

为了确定混合气体中某组分气体  $i$  的分压力，可用**道尔顿分压定律**。理想气体的分压定律有两个关系式。

第一，混合气体的总压力  $p$  等于各组分气体分压力  $p_i$  之和。

即：

$$p = \sum p_i$$

第二，混合气体中某组分气体  $i$  的分压力等于混合气体的总压力  $p$  与该组分气体的摩尔分数  $x_i$  之乘积。即：

$$p_i = p x_i$$



### 3、 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 的应用

- (1) 估计、判断任一反应的自发性，估计反应自发进行的温度条件，
- (2) 估计标准平衡常数  $K^\ominus$  (见2.2节)，
- (3) 计算原电池的最大电功和电动势(见4.1节)，
- (4) 判断高温时单质与氧气结合能力的大小次序(见6.2.1节)。

**思考：**能用热分解法消除CO污染吗？

**提示：**  $\text{CO(g)} = \text{C(s)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)}$

吸热、熵减、任何温度均非自发。



## 2.2 化学反应的限度和化学平衡

### 2.2.1 反应限度和化学平衡

#### 1、反应限度

■ **研究对象：**等温等压下，不做非体积功的化学反应。

■ 当  $\Delta_r G < 0$  时，系统在  $\Delta_r G$  的推动下，使反应沿着确定的方向自发进行。随着反应的不断进行， $\Delta_r G$  值越来越大，■ 当  $\Delta_r G = 0$  时，反应因失去推动力而在宏观上不再进行了，即反应达到了平衡状态。 $\Delta_r G = 0$  就是**化学平衡的热力学标志**或称**反应限度的判据**。

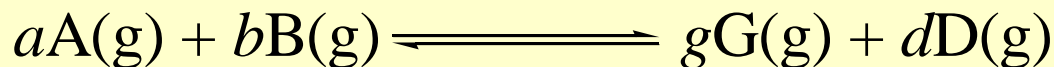
■ **注意：**平衡系统的性质不随时间而变化。





## 2. 标准平衡常数 $K^\ominus$

■在一定温度下，当化学反应处于平衡状态时，以其化学反应的化学计量数（绝对值）为指数的各产物与各反应物分压或浓度的乘积之比为一个常数。例如，对于一般化学反应：



$$\frac{\{p^{\text{eq}}(G)\}^g \{p^{\text{eq}}(D)\}^d}{\{p^{\text{eq}}(A)\}^a \{p^{\text{eq}}(B)\}^b} = K_p$$

$$\frac{\{c^{\text{eq}}(G)\}^g \{c^{\text{eq}}(D)\}^d}{\{c^{\text{eq}}(A)\}^a \{c^{\text{eq}}(B)\}^b} = K_c$$

式中： $K_p$  与  $K_c$  分别称为压力平衡常数与浓度平衡常数，都是从实验数据而得到的，所以称为**实验平衡常数**。



■  $K_p$  与  $K_c$  都有量纲，且反应不同量纲也不同，不利于平衡计算，也不便于将平衡与热力学函数相联系。

**标准平衡常数**  $K^\ominus$  (简称平衡常数)，对于理想气体反应系统：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$
$$K^\ominus = \prod_B \{p_B^{\text{eq}} / p^\ominus\}^{\nu_B} \quad (2.15)$$

例如，对于合成氨反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) / p^\ominus\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2) / p^\ominus\} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2) / p^\ominus\}^3}$$

对于  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}) / p^\ominus\}^2}{p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\ominus}$$



$K^\ominus$ 只是温度的函数。 $K^\ominus$ 值越大，说明反应进行得越彻底，反应物的转化率越高。

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{该反应物已转化的量}}{\text{该反应物起始的量}} \times 100\%$$

当反应达到平衡时 $\Delta_r G_m(T) = 0$ ，则热力学等温方程式可写成：

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B} = 0 \quad (2.13a)$$

将式(2.15)代入式(2.13)可得：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus \quad (2.14b)$$

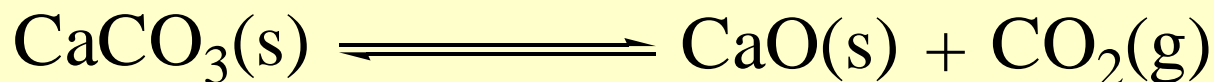
或

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT} \quad (2.14a)$$



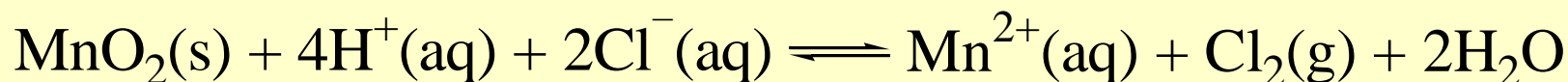
# 讨论:

(1)  $K^\ominus$ 表达式可直接根据化学计量方程式写出



$$K^\ominus = p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\ominus$$

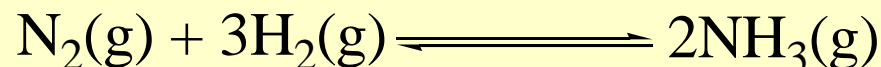
$p^{\text{eq}}(\text{CO}_2)$  ——平衡分解压



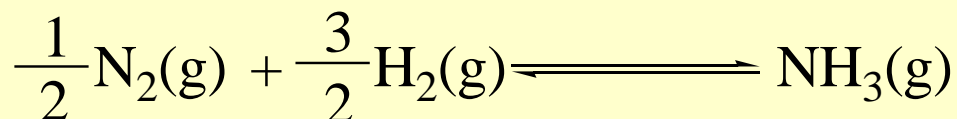
$$K^\ominus = \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{Mn}^{2+}) / c^\ominus\} \{p^{\text{eq}}(\text{Cl}_2) / p^\ominus\}}{\{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) / c^\ominus\}^4 \{c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) / c^\ominus\}^2}$$



(2)  $K^\ominus$ 的数值与化学计量方程式的写法有关



$$K_1^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) / p^\ominus\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2) / p^\ominus\} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2) / p^\ominus\}^3}$$



$$K_2^\ominus = \frac{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) / p^\ominus}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2) / p^\ominus\}^{1/2} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2) / p^\ominus\}^{3/2}}$$

显然,  $K_1^\ominus \neq K_2^\ominus$  若已知  $500^\circ\text{C}$ ,  $K_1^\ominus = 7.9 \times 10^{-5}$

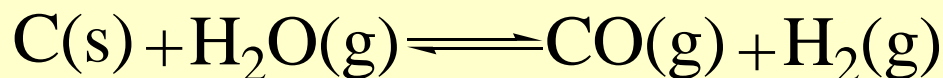
则  $K_2^\ominus = \sqrt{K_1^\ominus} = 8.9 \times 10^{-3}$



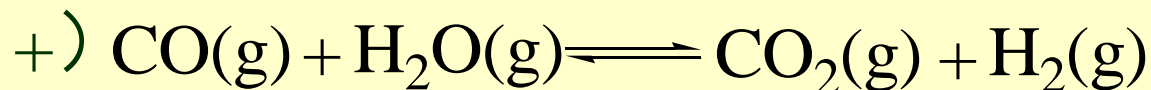
(3)  $K^\ominus$  **不随压力和组成而变**，但  $K^\ominus$  与  $\Delta_r G_m^\ominus$  一样都是**温度  $T$  的函数**，故应用式(2.14)时  $\Delta_r G_m^\ominus$  必须与  $K^\ominus$  的温度一致，且应注明温度。若未注明，一般是指  $T = 298.15 \text{ K}$ 。



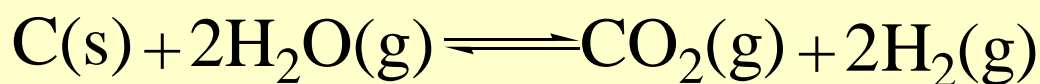
### 3、多重平衡规则



$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus$$



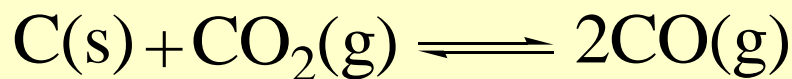
$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus$$



$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -RT \ln K_3^\ominus$$

$$\because \Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus$$

$$\therefore K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$



$$\Delta_r G_{m,4}^\ominus = -RT \ln K_4^\ominus$$

$$\because \Delta_r G_{m,4}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus$$

$$\therefore K_4^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$$



## 2.2.2 化学平衡的有关计算

### 平衡计算时应注意:

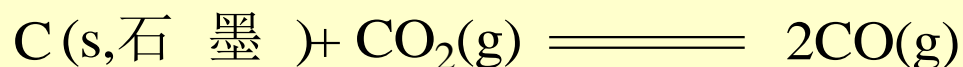
- (1) 写出**配平的化学反应方程式**，并**注明物质的聚集状态**(如果物质有多种晶型，还应注明是哪一种)。
- (2) 当涉及各物质的初始量、变化量、平衡量时，关键是搞清楚各物质的变化量之比即为反应式中各物质的化学计量数之比。





**例2.5**  $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)}$ 是高温加工处理钢铁零件时涉及脱碳氧化或渗碳的一个重要化学平衡式。试分别计算该反应在298.15 K 和1173 K 时的平衡常数，并简要说明其意义。

解：



$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-393.509	-110.525
$S_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5.74	213.74	197.674

(1) 298.15 K 时

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B}, 298.15 \text{ K}) \\&= [2 \times (-110.525) - 0 - (-393.509)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 172.459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\&= (2 \times 197.674 - 5.740 - 213.74) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 175.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= \{172.5 - 298 \times 0.1759\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 120.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= - \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) / RT \\ &= \frac{-120.1 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -48.45\end{aligned}$$

$$K^\ominus = 9.1 \times 10^{-22}$$

(2) 1173 K时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1173\text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= \{172.5 - 1173 \times 0.1759\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -33.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= - \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) / RT \\ &= \frac{-(-33.83) \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1173 \text{ K}} = 3.469\end{aligned}$$

$$K^\ominus \approx 32$$



# 结果讨论:

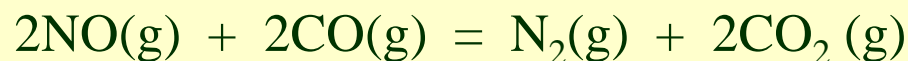
$T$ (K)	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K^\ominus$	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$
298.15	120.1	$9.1 \times 10^{-22}$	逆向自发 钢铁渗碳
1173	-33.83	32	正向自发 钢铁脱碳

- 在**常温下**堆放的煤炭是不会转化成有毒的CO;
- 在**高温**条件下, 则将有利于CO的生成。



\*补充例题2.1：求反应  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$  能够自发进行的温度。

解



$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	90.25	-110.525	0	-393.509
$S_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	210.761	197.674	191.50	213.74

$$\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus (298.15 \text{ K})$$

$$\begin{aligned} &= [2 \times (-393.509) - 0 - 2 \times (-110.525) - 2 \times 90.25] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -746.468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus (298.15 \text{ K})$$

$$\begin{aligned} &= (2 \times 213.74 + 191.50 - 2 \times 197.674 - 2 \times 210.761) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -197.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因  $\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K})$  和  $\Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K})$  均为负值，故降低温度有利于反应的自发进行。



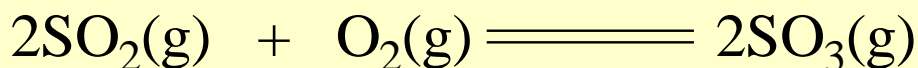
$$T_c = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})} = \frac{-746.486 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-197.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3772 \text{ K}$$

从计算结果可以看出，反应  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$  在3772 K 以下均可自发进行。因此使用适当的催化剂即可实现汽车尾气无害化治理。这就是尾气无害化治理的热力学理论依据。



**例2.6** 将 1.2 mol  $\text{SO}_2$  和 2.00 mol  $\text{O}_2$  的混合气体，在 800K 和 101.325 kPa 的总压力下，缓慢通过  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂使生成  $\text{SO}_3$  在恒温恒压下达达到平衡后，测得混合物中生成的  $\text{SO}_3$  为 1.10 mol。试利用上述实验数据求该温度下反应  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  的  $K$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $\text{SO}_2$  的转化率，并讨论温度、总压力的高低对  $\text{SO}_2$  转化率的影响。

解：



起始时物质的量/mol	1.2	2.0	0
反应中物质的量的变化/mol	-1.10	-1.10/2	+1.10
平衡时物质的量/mol	0.1	1.45	1.1
平衡时的摩尔分数 $x$	0.10/2.65	1.45/2.65	1.10/2.65
平衡分压/kPa			



# 平衡分压/kPa

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_2) = p \cdot x(\text{SO}_2) = 101.325 \text{ kPa} \times (0.10 / 2.65) = 3.82 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{O}_2) = p \cdot x(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa} \times (1.45 / 2.65) = 55.4 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_3) = p \cdot x(\text{SO}_3) = 101.325 \text{ kPa} \times (1.10 / 2.65) = 42.1 \text{ kPa}$$

$$K^{\ominus} = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3) / p^{\ominus}\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2) / p^{\ominus}\}^2 \cdot \{p^{\text{eq}}(\text{O}_2) / p^{\ominus}\}} = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)\}^2 \cdot p^{\ominus}}{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)\}^2 \cdot p^{\text{eq}}(\text{O}_2)}$$
$$= \frac{(42.1)^2 \times 100}{(3.82)^2 \times 55.4} = 219$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(800 \text{ K}) = -RT \ln K^{\ominus} = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 800 \text{ K} \times \ln 219$$
$$= -3.58 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 的转化率} = \frac{\text{平衡时 SO}_2 \text{ 已转化的量}}{\text{SO}_2 \text{ 的起始量}} \times 100\%$$
$$= \frac{1.10}{1.20} \times 100\% = 91.7\%$$



## 讨论：

- 1、气体**分子数减小**的反应，可判断 $\Delta_r S < 0$ 。
- 2、计算知： $\Delta_r G_m < 0$ ，根据吉布斯等温方程式 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 可判断 $\Delta_r H_m < 0$ 的放热反应。
- 3、根据平衡移动原理，**高压低温**有利于提高  $\text{SO}_2$  的转化率。

### 注意：

- 在接触法制硫酸的生产实践中，为了充分利用 $\text{SO}_2$ ，**用过量的氧气**，在常压下  $\text{SO}_2$  的转化率可高达96~98%，所以实际上无需采取高压。
- 温度取值应考虑反应自发性、反应速率和催化剂活性等因素。





## 2.2.3 化学平衡的移动及温度对平衡常数的影响

### 化学平衡的移动：

■因条件的改变使化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程。

### 吕·查德里 (Le Chatelier) 原理 (1888)：

假如改变平衡系统的条件之一，如浓度、压力或温度，平衡就向能减弱这个改变的方向移动。



吕·查德里 (A.L.Le Chatelier, Henri Louis) (1850~1936)，法国化学家



# 1、浓度对化学平衡的影响

- 等浓度的 $\text{FeCl}_3$ 溶液与 $\text{KSCN}$ 溶液混合，可发生下列反应：
- $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^{1-} = (\text{FeSCN})^{2+}$
- 浅黄    无色            血红色
- (1) 加入 $\text{FeCl}_3$ 溶液或 $\text{KSCN}$ ，血红色更深。
- (2) 加 $\text{F}^-$ 呈无色，生成 $(\text{FeF}_6)^{3-}$
- **结论：**在反应温度和体积不变的情况下，**增大反应物浓度或减小生成物浓度，平衡向正反应方向移动。**
- 反之，逆向。



根据热力学等温方程式  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$  及  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ，合并此两式可得

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus} \quad (2.18)$$

### 平衡常数判据：

$$\left. \begin{array}{l} \text{当 } Q < K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m < 0, \text{ 反应正向自发进行} \\ \text{当 } Q = K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m = 0, \text{ 平衡状态} \\ \text{当 } Q > K^\ominus, \text{ 则 } \Delta_r G_m > 0, \text{ 反应逆向自发进行} \end{array} \right\} \quad (2.19)$$



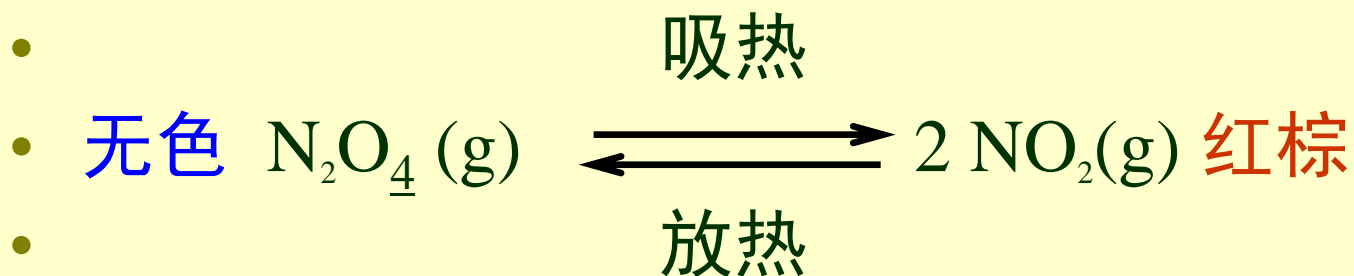
## 2、压力对化学平衡的影响

- $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ,  $\Delta v = 0$ , 不影响。
- $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} = 2\text{NO}_2\text{(g)}$ ,  $K^0 = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}$
- (1) 若增加压力, 如增加2倍
- $$Q = (2P_{\text{NO}_2})^2 / 2P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 4P_{\text{NO}_2}^2 / 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$
- $$= 2 (P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 2K^0 > K^0$$
- 反应方向: 左移** (向气体分子数减少的方向移动)。
- (2) 若减少压力为原来的1/2, 情况是:
- $Q = 1/2 K^0 < K^0$ , **右移** (向气体分子数增加的方向移动)。
- 结论: 对于反应方程式两边气体分子化学计量数不等的可逆反应, 在恒温条件下, 增大系统总压, 化学平衡将向气体分子数减少的方向移动; 减少气体总压, 化学平衡向气体分子数增加的方向移动。**



### 3、温度对化学平衡的影响

- $\text{NO}_2$ 聚合成  $\text{N}_2\text{O}_4$  的反应，放热反应。



- 温度对化学平衡有影响的，且与反应的热效应有关。
- 温度的影响主要是通过K影响的。

由于  $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$  和  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$  可得

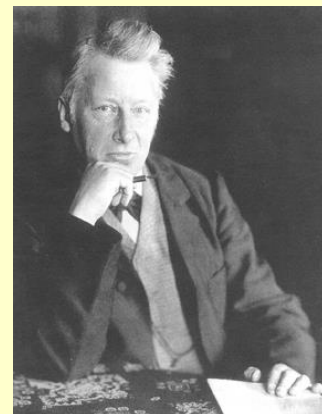
$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (2.20a)$$

设某一反应在不同温度  $T_1$  和  $T_2$  时的平衡常数分别为  $K_1^\ominus$  和  $K_2^\ominus$ , 则:

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2.20b)$$

式(2.20)称为**范特霍夫 (van't Hoff) 等压方程式**。

J. H. van't Hoff (1852~1911) 荷兰物理化学家, 因发现溶液中化学动力学法则和渗透压的规律荣获1901年诺贝尔化学奖。



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

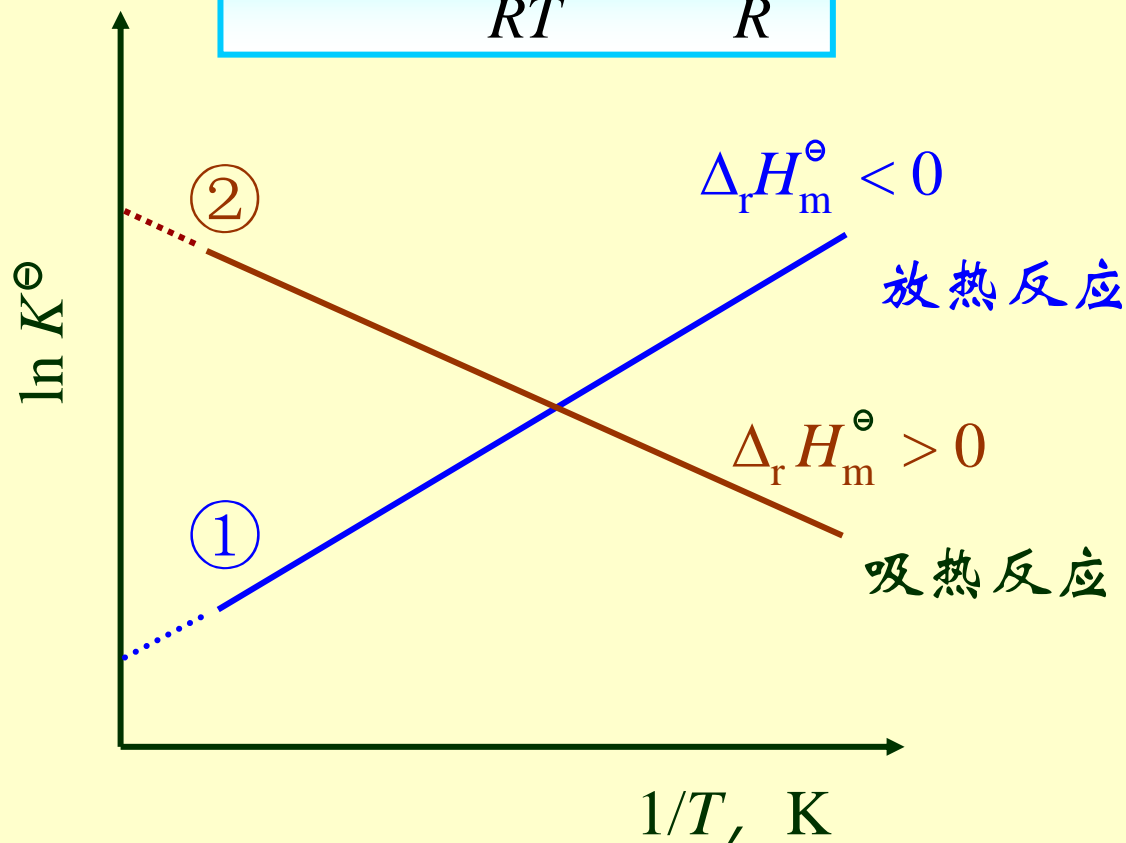


图2.2 不同热效应时  $\ln K^{\ominus}$  与  $1/T$  关系图



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

- 正反应吸热， $\Delta H^0 > 0$ ， $T \uparrow$ ， $\ln K^0 \uparrow$ ， $Q < K^0$ ，斜率为负，平衡向吸热方向移动；
- 正反应放热， $\Delta H^0 < 0$ ， $T \uparrow$ ， $\ln K^0 \downarrow$ ， $Q > K^0$ ，斜率为正，平衡向吸热方向移动。
- 结论：体系温度升高，平衡向吸热方向移动。





## 化学平衡移动与化学平衡的区别：

- **化学平衡的移动**（或化学反应的方向）：是考虑反应的**自发性**，决定于 $\Delta_r G_m$ 是否小于零；
- **化学平衡**：是考虑**反应的限度**，即平衡常数 $K^\ominus$ ，它取决于 $\Delta_r G_m^\ominus$ （注意不是 $\Delta_r G_m$ ）数值的大小。



**例2.7** 已知反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若室温298 K时的 $K_1^\ominus = 6.0 \times 10^5$ ，试计算700 K时平衡常 $K_2^\ominus$ 。

**解：**根据范特霍夫等压方程式(2.20b)得：

$$\begin{aligned}\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{-92220 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{700 \text{ K} - 298 \text{ K}}{700 \text{ K} \times 298 \text{ K}} \right) = -21.4\end{aligned}$$

$$\text{则 } \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = 5.1 \times 10^{-10} \quad K_2^\ominus = 3.1 \times 10^{-4}$$

可见,对此放热反应, $T$ 从298K升高到700K,  $K^\ominus$ 下降了20亿倍。



# 小结：反应条件对反应平衡的影响

因素		Q		K <sup>0</sup>		平衡移动情况
		$\Delta \nu > 0$	$\Delta \nu < 0$	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta H^0 < 0$	
反应物浓度	增大	变小		不变		向 <b>反应物浓度减少</b> 方向移动
	减少	变大		不变		向 <b>反应物浓度增大</b> 方向移动
系统总压	增大	变大	变小	不变		向 <b>气体分子数减少</b> 的方向移动
	减少	变小	变大	不变		向 <b>气体分子数增大</b> 的方向移动
反应温度	升高	不变		变大	变小	向 <b>吸热</b> 方向移动
	降低	不变		变小	变大	向 <b>放热</b> 方向移动



# 化学平衡知识点延伸:

## (一) 复相化学平衡

参加反应的物质不是在同一相中，即非均相反应。

## (二) 反应的耦合

一个反应趋势很大的反应可带动不能自发进行反应的进行反应。

## (三) 同时化学平衡

某物质同时参加了几个反应的化学平衡体系。



## 2.3 化学反应速率

举例： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

### 影响反应速率的因素：

- 反应物的本性，
- 反应物的浓度和系统的温度、压力、
- 催化剂等宏观量，
- 光、电磁等外场。



可能性 { 化学反应的方向  
化学反应的程度

化学热力学

现实性——化学反应速率

化学动力学



对于化学反应：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

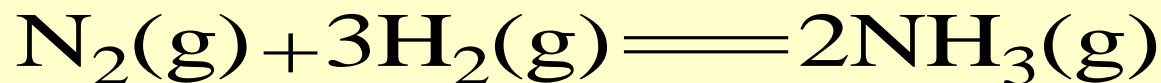
**反应速率**的定义：

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.22a)$$

即用单位时间单位体积内发生的反应进度来定义反应速率 $v$ 。根据式(1.5)  $d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$ ，对于**恒容反应**  $dc_B = dn_B/V$ ，上式可写成反应速率的常用定义式：

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} \quad (2.22b)$$

**$v$ 的 SI单位：**  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$



起始时浓度/ (mol.dm <sup>-3</sup> )	1.0	3.0	0
2秒后的浓度/ (mol.dm <sup>-3</sup> )	0.8	2.4	0.4

$$v \text{ (用N}_2\text{表示)} = \frac{1}{v_{\text{N}_2} dt} \frac{dC_{\text{N}_2}}{-1} = \frac{1}{2\text{S}} \left( \frac{-0.2\text{mol.dm}^3}{-1} \right) = 0.1\text{mol.dm}^3.\text{S}^{-1}$$

$$v \text{ (用H}_2\text{表示)} = \frac{1}{v_{\text{H}_2} dt} \frac{dC_{\text{H}_2}}{-3} = \frac{1}{2\text{S}} \left( \frac{-0.6\text{mol.dm}^3}{-3} \right) = 0.1\text{mol.dm}^3.\text{S}^{-1}$$

$$v \text{ (用NH}_3\text{表示)} = \frac{1}{v_{\text{NH}_3} dt} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{1}{2\text{S}} \left( \frac{0.4\text{mol.dm}^3}{2} \right) = 0.1\text{mol.dm}^3.\text{S}^{-1}$$

$$v = \frac{1}{v_{\text{B}} dt} \frac{dC_{\text{B}}}{1} = 0.1\text{mol.dm}^3.\text{S}^{-1}$$



$$\nu = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt} = -\frac{dc(\text{N}_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc(\text{H}_2)}{dt}$$





## 2.3.1 浓度的影响和反应级数

### 1. 速率方程和反应级数

**质量作用定律**——**基元反应**(即一步完成的反应)的**反应速率与反应物浓度的乘积成正比**。

对于通式:  $\alpha A + bB \longrightarrow gG + dD$

若为**基元反应**, 则**反应速率方程**为:

$$v = k\{c(A)\}^a \cdot \{c(B)\}^b$$

$k$  称为**速率常数**

各**反应物浓度项指数之和**( $n = a + b$ )称为**反应级数**。

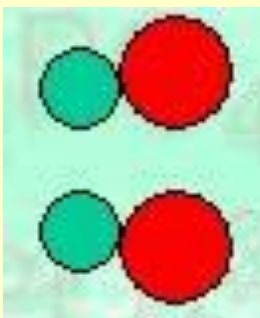
# 1、基元反应和复杂反应

## ➤ 基元反应

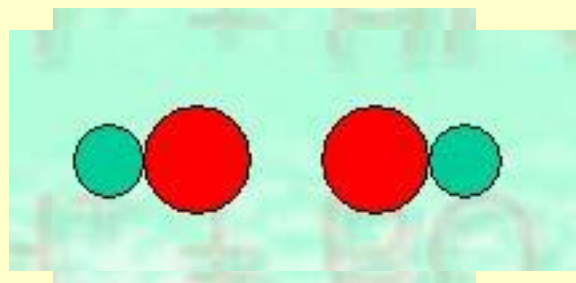
由反应物一步直接生成产物的反应。也称为元反应。

## ➤ 复杂反应

反应的实际过程由几个基元反应组成的过程。



双分子基元反应



双分子复杂反应

基元反应和复杂反应示意图



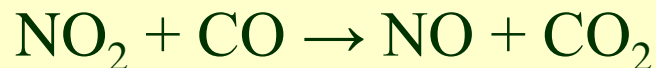
由一个基元反应构成的化学反应称为简单反应,

例如:



$$v = k c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})$$

一级反应



$$v = k c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$$

二级反应



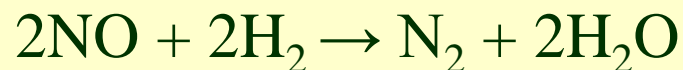
$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{O}_2)$$

三级反应



由**两个或两个以上元反应**构成的化学反应称为**复合反应**

对于反应：



根据实验结果得出速率方程为

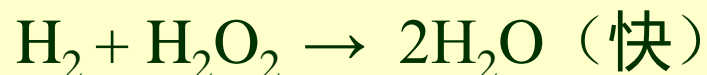
$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2)$$

■上述反应为**非元反应**。

■**反应机理**（又称反应历程，**即组成复合反应的一系列元反应的步骤**）研究认为这个反应按照下列连续的过程进行的：



## 反应机理为：

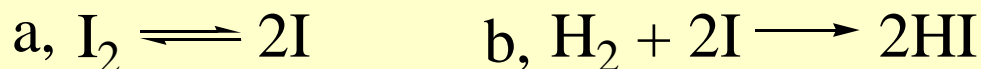


**又如：**  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ,

其速率方程为：

$$v = k c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2),$$

看上去似乎是元反应，但它的反应机理：



**注意：** 对于一个具体的反应，究竟是不是元反应，应以实验结果为准，切不可望文生义。



## 2、一级反应

元素的放射性衰变、蔗糖水解、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解等属于一级反应。

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \quad (2.24)$$

将上式进行整理并积分可得：

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt$$
$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (2.25a)$$

$$\text{或} \quad \ln\{c\} = -kt + \ln\{c_0\} \quad (2.25b)$$

当反应物消耗一半所需的时间，称为**半衰期**，符号为  $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} = 0.693/k \quad (2.26)$$



例如

$^{14}\text{C}$  的  $t_{1/2} = 5730$  年

$^{14}\text{C}$  常用于文物的年代测定

$^{238}\text{U}$  的  $t_{1/2} = 4.5 \times 10^9$  年

$^{238}\text{U}$  常用于地球的年龄测定

$^{232}\text{Th}$  的  $t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$  年

$^{232}\text{Th}$  是半衰期最长的同位素

$^{60}\text{Co}$  的  $t_{1/2} = 5.2$  年

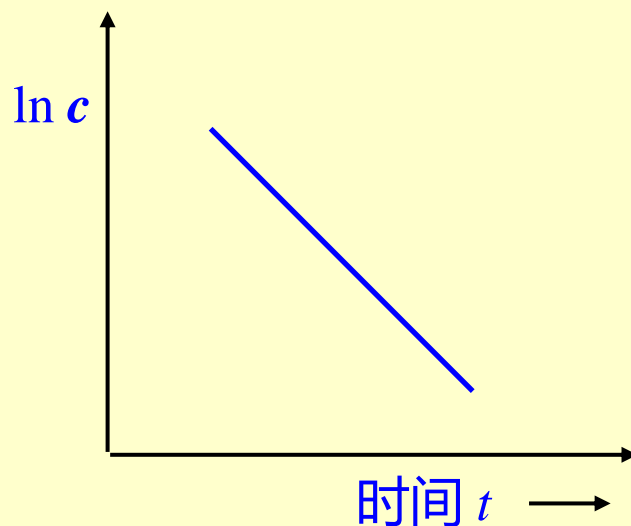
$^{60}\text{Co}$  是医用放射性同位素



# 一级反应的三个特征

- ▶  $\ln\{c\}$  对  $t$  作图为一直线
- ▶  $t_{1/2}$  与反应物起始浓度无关
- ▶ 速率常数  $k$  的量纲为  $(\text{时间})^{-1}$

$$\ln\{c\} = -kt + \ln\{c_0\}$$
$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} = 0.693/k$$



以  $\ln c$  对反应时间  $t$  作图

图2 一级反应



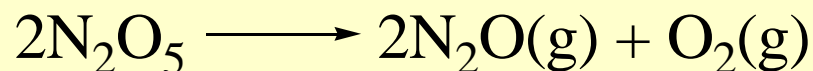


# 表:几种简单级数反应的动力学公式的比较

级数	速率公式		半衰期 $t_{1/2}$	$k$ 单位
	微分形式	积分形式 $k_n$		
0	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{x}{t}$	$\frac{a}{2k_0}$	[浓度][时间] <sup>-1</sup>
1	$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	[时间] <sup>-1</sup>
2	$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2$	$k_2 = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right]$	$\frac{1}{ak_2}$	[浓度] <sup>-1</sup> [时间] <sup>-1</sup>
2	$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$	—	[浓度] <sup>-1</sup> [时间] <sup>-1</sup>
3	$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x)^3$	$k_3 = \frac{1}{2t} \left[ \frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$	$\frac{3}{2a^2k_3}$	[浓度] <sup>-2</sup> [时间] <sup>-1</sup>
$n$	$\frac{dx}{dt} = k_n(a - x)^n$	$\frac{1}{(n - 1)t} \left[ \frac{1}{(a - x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$	$\frac{A}{a^{n-1}}$	[浓度] <sup>1-n</sup> [时间] <sup>-1</sup>



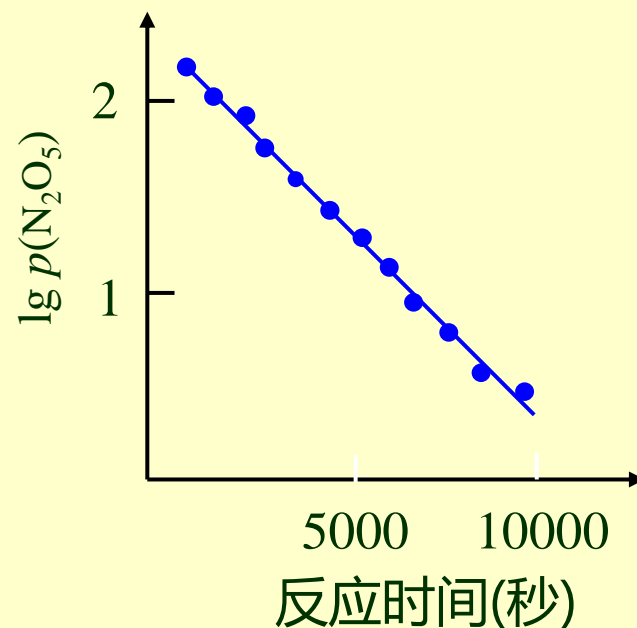
\*例如：实验测得45°C  $\text{N}_2\text{O}_5$  在不同时间  $t$  时的分压如下



反应时间(秒)	600	1200	1800	2400	3000	3600	4200
$p(\text{N}_2\text{O}_5)(\text{mmHg})$	247	185	140	105	76	58	44
反应时间(秒)	4800	5400	6000	7200	8400	9600	$\infty$
$p(\text{N}_2\text{O}_5)(\text{mmHg})$	33	24	18	10	5	3	0

解：因在等温等容条件下，气体的分压与其浓度成正比，故可根据实验数据作  $\lg p(\text{N}_2\text{O}_5)$  与反应时间  $t$  的图，得右图。

从图中可以看出  $\lg p(\text{N}_2\text{O}_5)$  对  $t$  为一直线，因此  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应为一级反应。





**例2.8** 从考古发现的某古书卷中取出的小块纸片，测得其中  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  的比值为现在活的植物体内  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  的比值的0.795 倍。试估算该古书卷的年代。

**解：** 已知  $^{14}_7\text{C} \longrightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}^-$  ,  $t_{1/2} = 5730\text{a}$

可用式(2.26)求得此一级反应速率常数 $k$

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730 \text{ a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

根据式(2.25a)及题意  $c = 0.795 c_0$ ，可得：

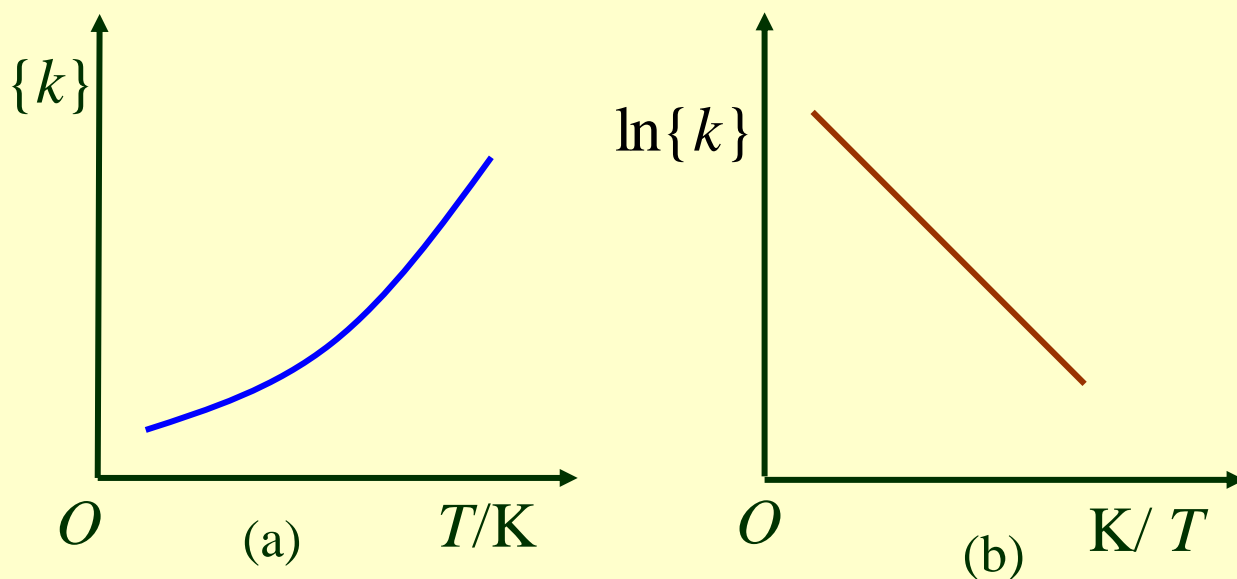
$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{c_0}{0.795 c_0} = \ln 1.26 = k t = (1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}) t$$

$$t = 1900 \text{ a}$$

## 2.3.2 温度的影响和阿伦尼乌斯公式

**阿伦尼乌斯 (1889)** 根据大量实验和理论验证, 提出反应速率与温度的定量关系式:

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (2.27a)$$



S. A. Arrhenius (1859~1927),  
瑞典物理化学家, 1903 年获  
诺贝尔化学奖。

图2.3 常见反应的速率常数 $k$ 与 $T$ 的关系



若以对数关系表示  $\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{A\}$  (2.27b)

或  $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$  (2.27c)

式中  $A$  为指前因子，与速率常数  $k$  有相同的量纲； $E_a$  叫做反应的**活化能**(也称**阿仑尼乌斯活化能**)，常用单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $A$  与  $E_a$  都是反应的**特性常数**，基本**与温度无关**，均由实验求得。

## 阿仑尼乌斯公式的应用

- (1) 求  $E_a$ ：至今仍是动力学中求  $E_a$  的主要方法。
- (2) 计算给定  $T$  时的  $k$ 。

## 应当注意:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2.27c)$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2.20b)$$

动力学中阿伦尼乌斯公式所表达的  $k$  与  $T$  的关系, 而热力学中范特霍夫等压方程式表达的  $K^\ominus$  与  $T$  的关系。两者有着相似的形式。但前者中活化能  $E_a$  为正值, 而后者中的反应焓变可为负值也可为正值。



**例2.9** 在 301 K (28°C)时,新鲜牛奶约 4 h 变酸,但在278 K(5°C)的冰箱内,鲜牛奶可保持48 h 才变酸。设在该条件下**牛奶变酸的反应速率与变酸时间成反比**,试估算在该条件下牛奶变酸反应的活化能。若室温从 288 K (15°C)升到 298 K (25°C),则牛奶变酸反应速率将发生怎样的变化。

**解:** (1)反应活化能的估算

根据式(2.27c)

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2} \approx \frac{48 \text{ h}}{4 \text{ h}}$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a (301 \text{ K} - 278 \text{ K})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 278 \text{ K} \times 301 \text{ K}} \approx \ln \frac{48}{4} = 2.485$$

$$E_a \approx 7.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## (2) 反应速率随温度升高而发生的变化

温度从288 K升高到298 K, 按式(2.27c)可得:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} = \frac{7.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (298 - 288) \text{ K}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K} \times 298 \text{ K}} = 1.051$$

所以  $\frac{v_2}{v_1} \approx 2.9$

反应速率增大到原来速率的2.9倍。





## 2.3.3 反应的活化能和催化剂

### 1、活化能的概念

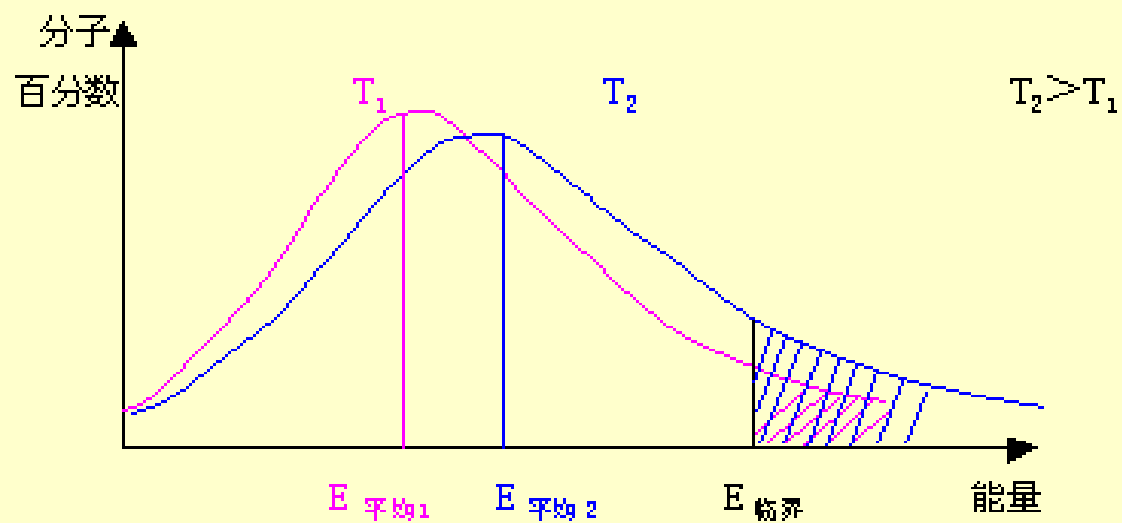
在不同的理论中，**活化能**的定义是不相同的。被人们广泛接受的化学反应速度理论有**碰撞理论**和**过渡态理论**。

#### 碰撞理论：

**只有具有足够能量的反应物分子的碰撞才有可能发生反应。**  
这种能够发生反应的碰撞叫**有效碰撞**。

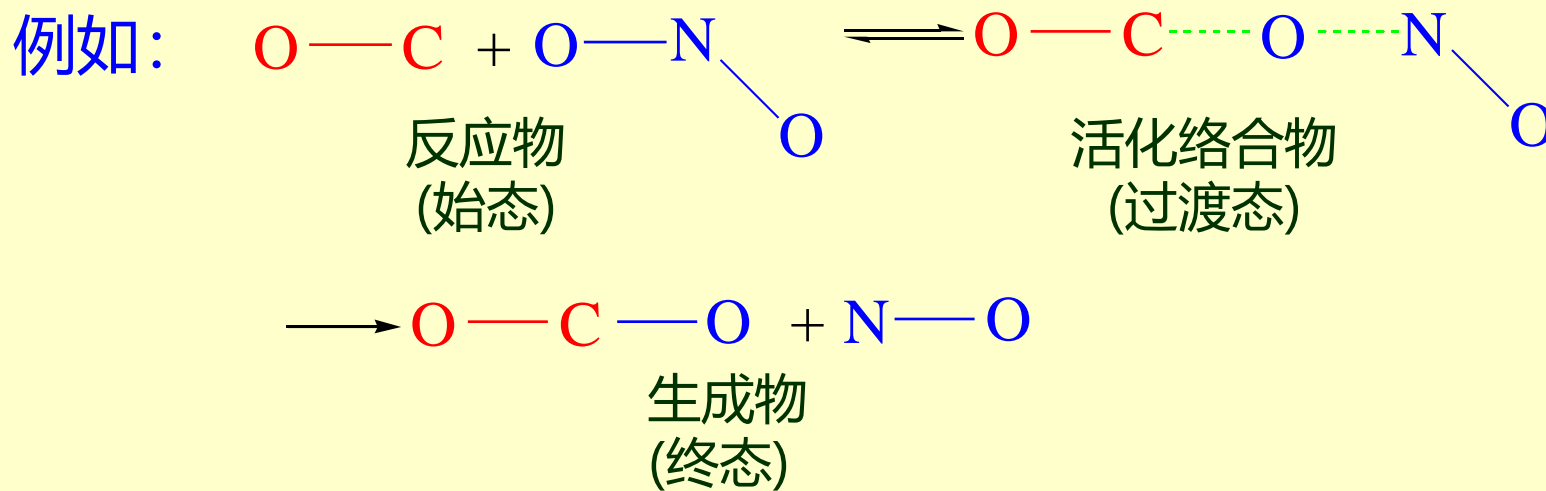
发生反应的有效碰撞的分子，还必须沿着特定的方向碰撞。

那些具有足够高能量，能发生有效碰撞的分子称为**活化分子**，  
**要使普通分子成为活化分子所需最小能量**称为**活化能**。



## 过渡态理论:

具有足够能量的分子彼此以适当的空间取向相互靠近到一定程度时，会引起分子或原子内部结构的连续性变化，使原来以化学键结合的原子间的距离变长，而没有结合的原子间的距离变短，形成了过渡态的构型，称为**活化络合物**。



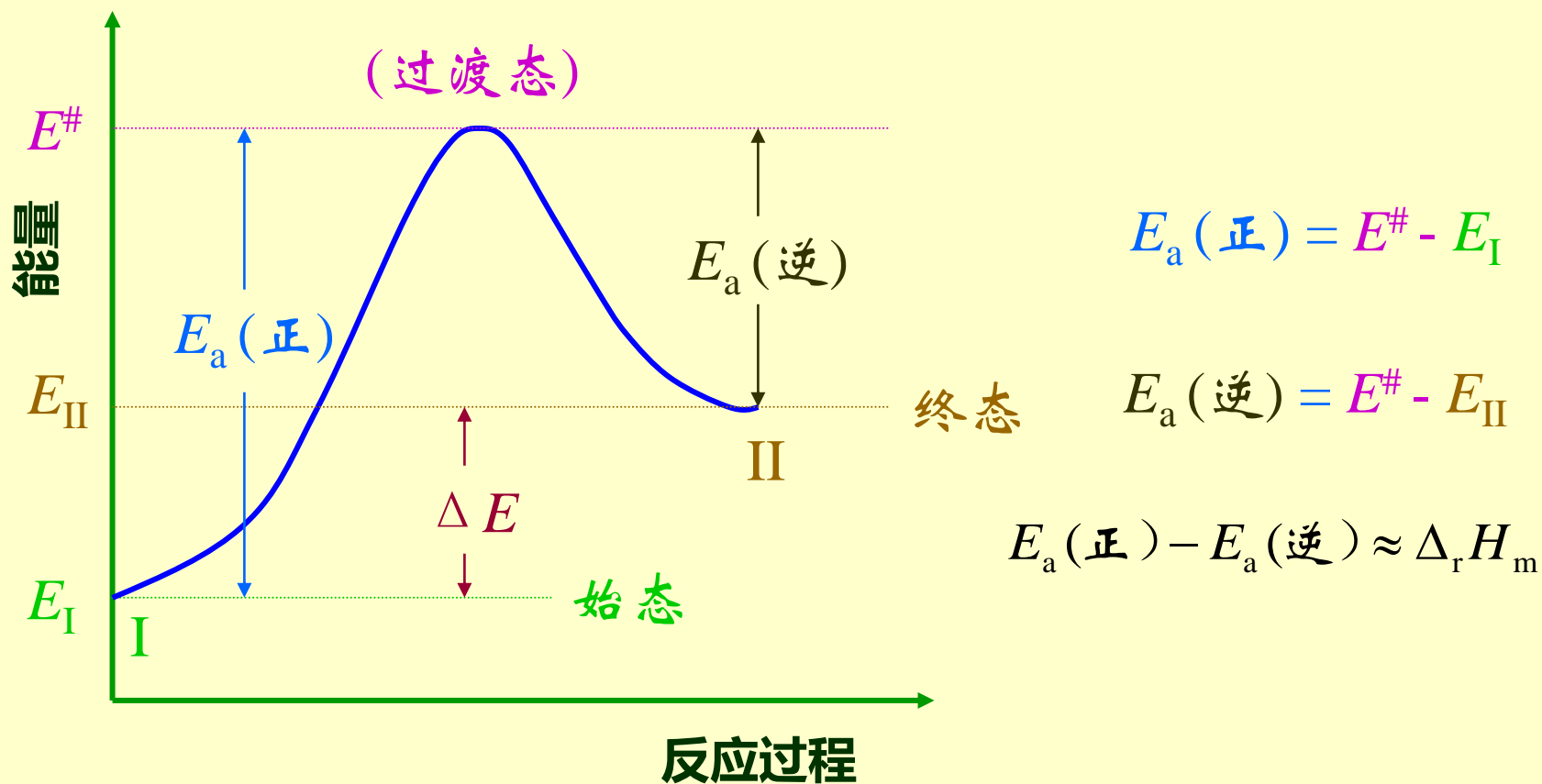


图2.4 反应系统中活化能示意图



**例2.10 已知下列氨分解反应  $\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  的活化能约为  $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试利用标准热力学函数估算合成氨反应的活化能。**

**解：**  $\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$

(1) 先计算出该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  (298.15 K)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \left\{ \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) + \frac{3}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) \right\} \\ &\quad - \{ \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298.15 \text{ K}) \} \\ &= \{ 0 + 0 - (-46.11) \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 设氨分解反应为正反应，已知其活化能  $E_a(\text{正}) \approx 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则合成氨为逆反应，其活化能为  $E_a(\text{逆})$ 。根据式 (2.29)，作为近似计算， $\Delta_r H_m^\ominus$  可用  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  代替，则可得：

$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$E_a(\text{逆}) \approx E_a(\text{正}) - \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$= 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

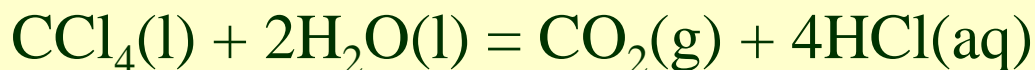


## 2、热力学稳定性与动力学稳定性

- **稳定性可分为热力学稳定性和动力学稳定性两类。**
- **一个热力学稳定系统必然在动力学上也是稳定的。**
- **但一个热力学上不稳定的系统，由于某些动力学的限制因素(如活化能太高)，在动力学上却是稳定的(如合成氨反应等)。**

例如本章习题 1(7)：在常温下，空气中的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  能长期存在而不化合生成  $\text{NO}$ 。且热力学计算表明  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \gg 0$ ，则  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  混合气必定也是动力学稳定系统。

又如本章习题 1(8)：已知  $\text{CCl}_4$  不会与  $\text{H}_2\text{O}$  反应，但反应



的  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -379.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则必定是热力学不稳定而动力学稳定的系统。



### 3、加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的观点来看，增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率。

$$\text{活化分子总数} = \text{活化分子分数} \times \text{分子总数}$$

	分子总数	活化分子分数	活化分子总数	反应速率
增大浓度	↑	—	↑	↑
升高温度	—	↑	↑	↑
使用催化剂 (降低活化能)	—	↑	↑	↑



## 4、催化剂（触媒）

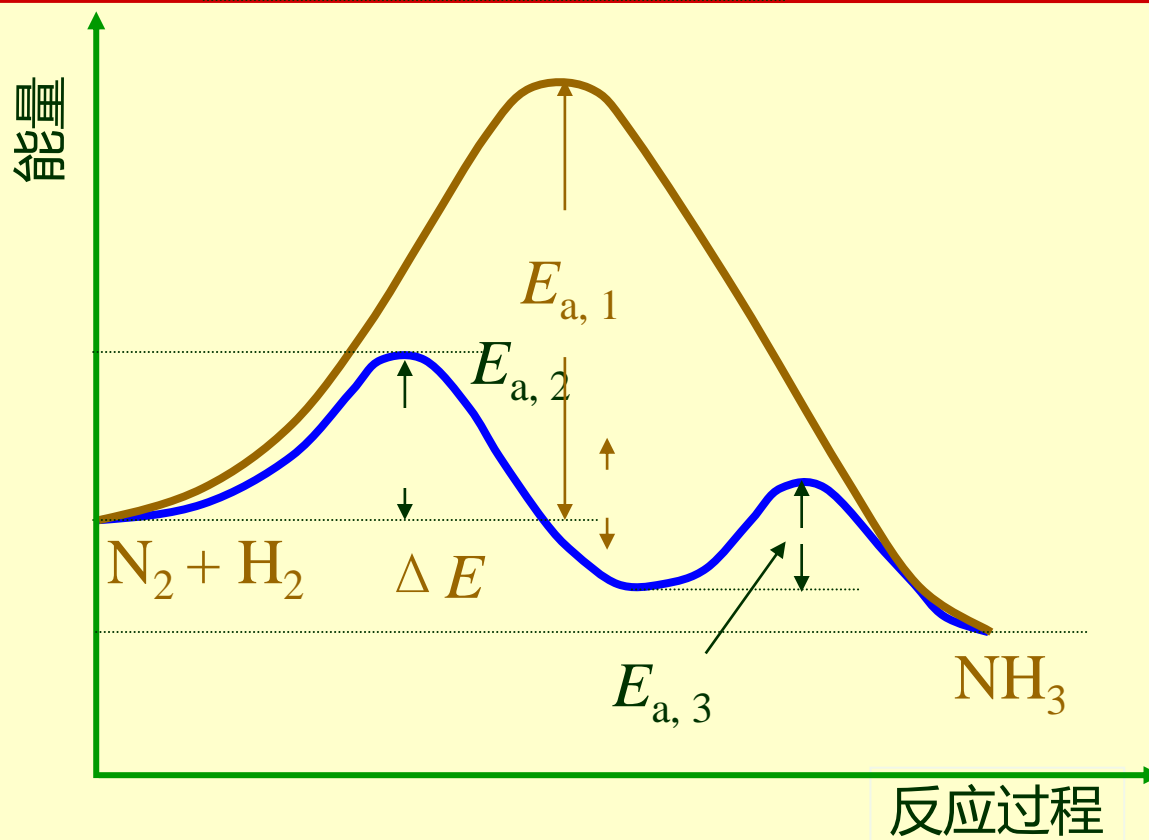


图2.5 合成氨反应

催化剂能与反应物生成不稳定的中间化合物，改变了反应历程，降低了反应的活化能。





**例2.11** 计算合成氨反应采用铁催化剂后在 298 K和773 K时反应速率各增加多少倍？设未采用催化剂时  $E_{a1} = 254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 采用催化剂后  $E_{a2} = 146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

**解：** 设指前因子  $A$  不因采用铁催化剂而改变，则根据阿仑尼乌斯公式 (2.27b) 式可得：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT} \quad \text{当 } T = 298 \text{ K, 可得:}$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{(254 - 146) \times 1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 43.57 = 8.0 \times 10^{18}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 8.0 \times 10^{18}$$

如果  $T = 773 \text{ K}$  (工业生产中合成氨反应时的温度)，可得：

$$\frac{v_2}{v_1} = 2.0 \times 10^7$$



## 催化剂的主要特征

- (1) 改变反应途径，降低活化能，使反应速率增大；
- (2) 只能改变达到平衡的时间而不能改变平衡的状态；
- (3) 有特殊的选择性；
- (4) 对某些杂质特别敏感。

### 助催化剂

合成氨的铁催化剂 $\alpha\text{-Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 中 $\alpha\text{-Fe}$ 是**主催化剂**， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等是**助催化剂**。

### 催化剂毒物

如CO可使合成氨铁催化剂中毒。

# 汽车尾气净化催化剂

## ■多孔陶瓷为载体

Pt (铂)、Pd (钯)、  
Ru (钌) 为主催化剂

$\text{CeO}_2$  为助催化剂

●少量的铅即可使其中  
毒，从而失去催化活性。  
因此，安装这种尾气净  
化催化剂的汽车是不能  
够使用含铅汽油的。



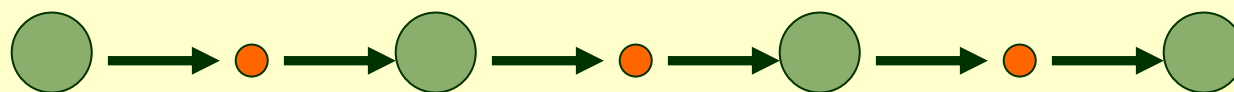
汽车尾气净化催化剂

●三元催化器是安装在汽车排气系统最重要的机外净化装置，它可将汽车尾气排出的CO、HC和NO<sub>x</sub>等有害气体通过氧化和还原作用转变为无害的二氧化碳、水和氮气。

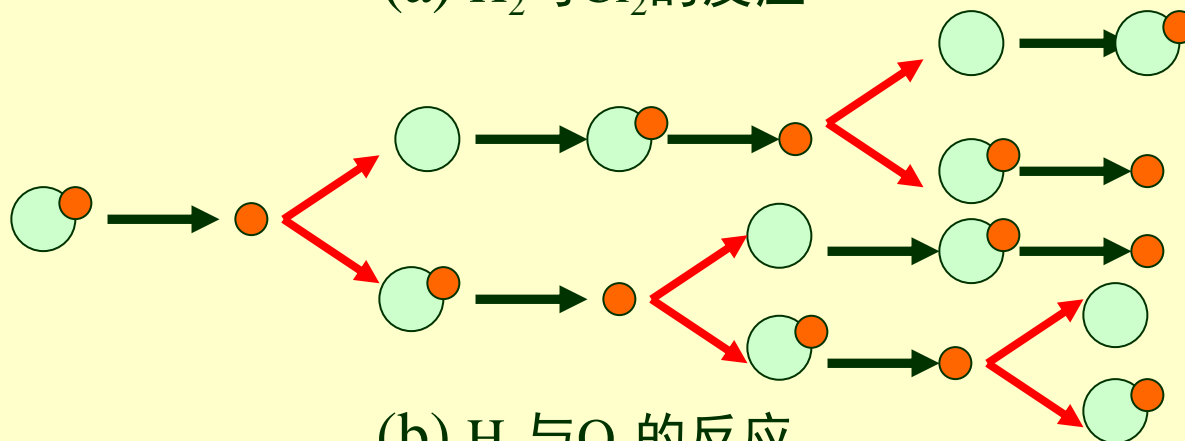
## 2.3.4 链反应和光化学反应

### 1、链反应

可分为直链反应和支链反应。直链反应可以应用于工业生产，支链反应一般可导致爆炸。



(a)  $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 的反应



(b)  $\text{H}_2$ 与 $\text{O}_2$ 的反应

图2.11 直链反应和支链反应示意图



链反应包括链引发、链传递和链终止三步，如 $\text{H}_2$ 与 $\text{Cl}_2$ 的反应(属直链反应)：

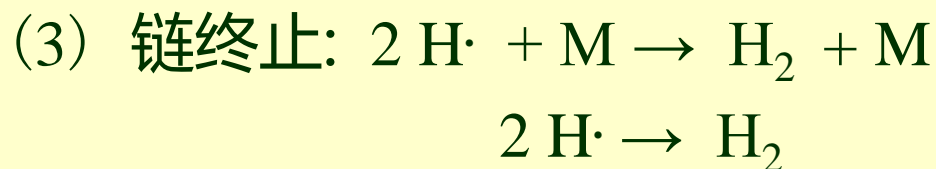
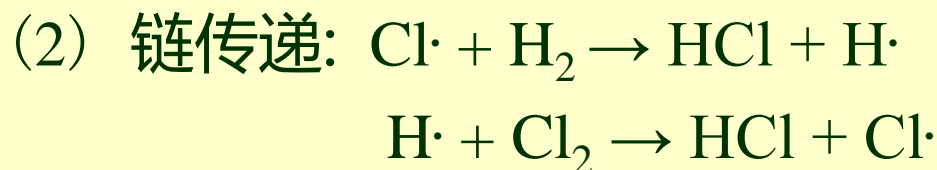


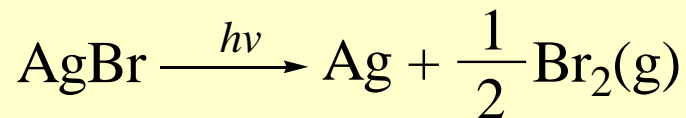


表2.3 某些可燃气体在空气中的爆炸范围

可燃 气体	空气中的爆炸界限 $\varphi/\%$		可燃 气体	空气中的爆炸界限 $\varphi/\%$	
	下限	上限		下限	上限
H <sub>2</sub>	4	74	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2	12.5
NH <sub>3</sub>	16	27	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.4	9.5
CS <sub>2</sub>	1.25	44	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.5	80
CO	12.5	74	CH <sub>3</sub> OH	1.4	6.7
CH <sub>4</sub>	5.3	14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7.3	36
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.2	12.5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	4.3	19
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.0	29	CH <sub>3</sub> COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.9	48



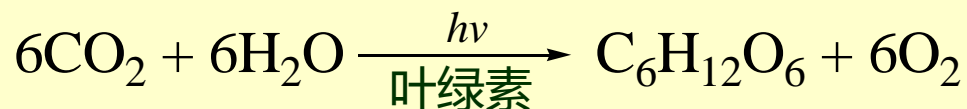
## 2、光化学反应



### 光化学反应特点:

(1) 速率主要决定于光的强度而受温度影响小

(2) 光能使某些非自发过程得以实现



$$\Delta_{\text{R}} G_{\text{m}}^{\ominus} (298.15 \text{ K}) = 2245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

叶绿素——光合作用催化剂(也叫**光敏剂**)

(3) **光化学反应比热反应更具有选择性**



# 复习:

## 1. 反应速率定义

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$

## 2. 元反应的反应速率方程

$$v = k \{C(A)\}^a \cdot \{C(B)\}^b$$

### 反应级数

$$n = a + b$$

## 3. 一级反应

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

## 4. 阿仑尼乌斯公式

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$





## \*本章小结

本章在基本原理方面主要讨论了3个问题：

1、促使化学反应能够进行的**动力**是什么。

●化学势 $\mu$ （后面要学）、 $\Delta S > 0$ 、 $\Delta G < 0$

2、化学反应能够进行的**可能性（限度）**有多大，如何表述。

● $\Delta S \geq 0$ 、 $\Delta G \leq 0$ 、反应平衡常数

3、化学反应进行的**快慢程度**怎样，如何描述。

●反应速率常数 $k$ 、 $v$



## (一) 热力学部分

✦ **熵的概念和熵判据**：熵是衡量系统无序程度的物理量。**恒温过程的熵变**： $\Delta S = q_r / T$ 。298.15K时物质的标准熵可以从手册查到。对于**隔离系统**，有 $\Delta S \geq 0$ ，可逆时“=”成立。

✦ **吉布斯函数与吉布斯判据**：定义**吉布斯函数** $G = H - TS$ ，过程的**吉布斯函数变**为 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ，**等温等压不做非体积功的过程中**， $\Delta G \leq 0$ ，可逆时“=”成立。

✦ **标准摩尔反应吉布斯函数变** $\Delta_r G_m^\ominus$ ：可以从标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算，也可以从标准摩尔反应焓和标准摩尔反应熵计算： $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 。

✦ **标准平衡常数** $K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / RT]$  与  $K^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$  借此可以进行 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $K^\ominus$ 与 $p_B$ 之间的求算

✦ 化学平衡可以随温度、压力、组成的改变而移动。但**只有温度的变化会改变标准平衡常数** $K^\ominus$ 的数值。



## (二) 动力学部分

- ✚ 关于化学反应速率的基本概念：基元反应；质量作用定律；反应级数等基本概念。
- ✚ 一级反应的基本特征： $\ln c$ 对 $t$ 作图为一条直线；半衰期是一个常数；速率常数的量纲为时间倒数。
- ✚ 阿累尼乌斯经验式 $k = A\exp(-E_a/RT)$ 与活化能概念。
- ✚ 提高温度、增加反应物浓度、添加催化剂都可以提高反应速率。提高温度使活化分子增加，添加催化剂可以与反应物生成活化中间产物，从而改变了反应途径，降低了反应活化能。酶催化有极高的效率和选择性。
- ✚ 链反应是自由基反应，有直链反应和支链反应两种。支链反应是发生爆炸的一个重要原因。