

从 Gibbs-Helmholtz 方程出发，推导范特霍夫方程

$$\Delta_r G_m^\ominus \quad \Delta_r H_m^\ominus \quad \Delta_r S_m^\ominus$$

Step 1

$$\begin{aligned} G &= H - TS = U + pV - TS \\ dG &= d(H - TS) \\ &= dH - TdS - SdT \\ &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \end{aligned}$$

在可逆过程中：

$$dU = \delta Q_r - \delta W_r = TdS - pdV$$

于是我们有： $dG = Vdp - SdT$

用途 1：计算恒温下 G 随压力的变化

例2-13 1 mol水蒸气在373 K下进行恒温膨胀，始态压力为101 kPa，终态压力为50 kPa。计算膨胀过程体系自由能的增量。

解：由于是恒温过程，所以

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

把水蒸气当作理想气体，则 $V_m = \frac{RT}{p}$

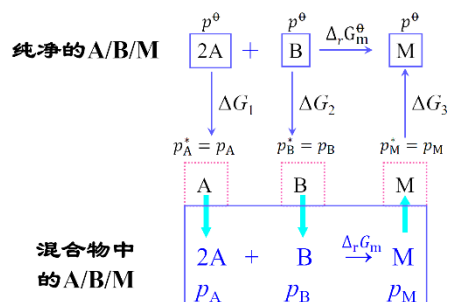
$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 8.314 \times 373 \ln \frac{50 \times 10^3}{101 \times 10^3} = -2.180(\text{kJ}) \end{aligned}$$

计算结果 $\Delta G < 0$ ，是否说明该膨胀过程能自发进行？

用途 2：计算恒压下 G 随温度的变化

Step2

$\Delta_r G_m$ 与组分浓度的关系，例如反应 $2A + B \rightarrow M$



$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus - (\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3)$
恒温过程，我们使用：

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$\Delta G_1 = \int_{p^\ominus}^{p_A} V(A) dp = \int_{p^\ominus}^{p_A} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)$$

$$\Delta G_2 = \int_{p^\ominus}^{p_B} V(B) dp = \int_{p^\ominus}^{p_B} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)$$

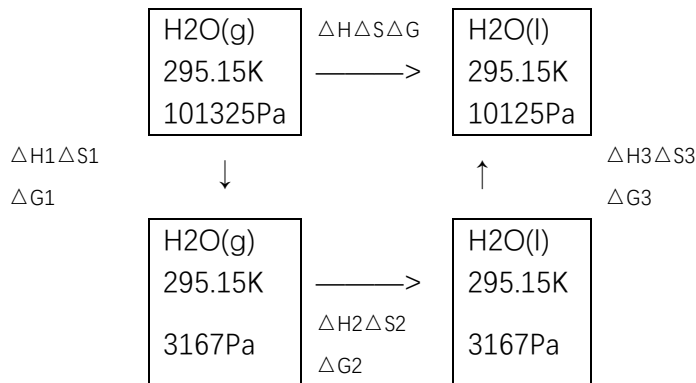
$$\Delta G_3 = \int_{p_M}^{p^\ominus} V(M) dp = \int_{p_M}^{p^\ominus} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p^\ominus}{p_M} \right)$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus - (\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3)$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p_M / p^\ominus}{(p_A / p^\ominus)^2 p_B / p^\ominus}$$

可以很明显的看到 \ln 的右边就是**反应的平衡常数**

(2017 期中) 在 25°C 和 101.325kPa 下, 1mol 过饱和水蒸气变为同温同压下的水。求此过程的 ΔH // ΔS // ΔG , 并通过计算说明此过程为自发过程。已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.167kPa, 25°C 时水的摩尔蒸发焓为 43.88kJ/mol



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_2 = -43.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

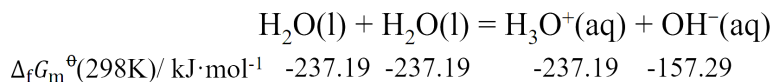
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = R \ln \frac{101325}{3167} + \frac{-43880}{298.15} + 0 = -118.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -8.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

∴ 该过程为自发过程。

电离平衡

例 1 水的电离平衡



$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 79.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-79.90 \times 1000}{8.314 \times 298} = -32.25$$

$$\text{即 } K = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

例 2 试分别计算以下溶液中[HS⁻]及 H₂S 的电离度

(1) 0.10 mol·dm⁻³ H₂S 水溶液；

(2) 0.10 mol·dm⁻³ H₂S 水溶液中加入 HCl 气体，使 HCl 的浓度为 0.30 mol·dm⁻³。

(1) 只考虑第一步电离，



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 9.1 \times 10^{-8} \quad \frac{x^2}{0.10 - x} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$[\text{HS}^-] = x = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度 } \alpha_1 = \frac{9.5 \times 10^{-5}}{0.10} = 0.095\%$$

(2) 同时含 0.10 mol·dm⁻³ H₂S 和 0.30 mol·dm⁻³ HCl 的水溶液

$$[\text{HS}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = x + 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{x \times (0.30 + x)}{0.10 - x} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$[\text{HS}^-] = x = 3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度 } \alpha_2 = \frac{3.0 \times 10^{-8}}{0.10} = 3.0 \times 10^{-7}$$

由于 HCl 的加入使 [H₃O⁺] 大大增加，导致了原 H₂S 溶液中的电离平衡向左移动。

(2017)例 3 已知 298.15K 时乙酸的电离平衡常数 $K = 1.76 \times 10^{-5}$

(1) 计算 298.15 K 下浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸水溶液的 pH。

(2) 如果向 1 L 含有 0.1 mol 乙酸的水溶液中加入 0.01 mol 固体 NaOH, 则 pH 变为多少 (忽略 NaOH 加入前后溶液体积的改变) ?

(1)



$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1-x}$$

$$x = [\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2.88$$

(2)



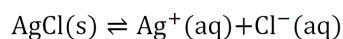
$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{x(0.01+x)}{0.09-x}$$

$$x = [\text{H}^+] = 1.58 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3.80$$

沉淀-溶解平衡

例 1:



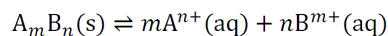
$$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 109.80 \quad 77.12 \quad -131.26$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_{\text{sp}} = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})}{RT} = \frac{-55.66 \times 1000}{8.314 \times 298.15} = -22.465$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.76 \times 10^{-10}$$

对于一个沉淀溶解反应



溶液中可能出现以下三种情况：

$$[A^{n+}]^m[B^{m+}]^n = K_{sp} \quad \text{即}(J = K_{sp})$$

饱和溶液，沉淀与溶解处于平衡状态。

$$[A^{n+}]^m[B^{m+}]^n > K_{sp} \quad \text{即}(J > K_{sp})$$

体系暂时处于非平衡状态，将有 $A_mB_n(s)$ 从溶液中沉淀出来，直至平衡为止。

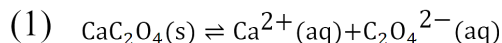
$$[A^{n+}]^m[B^{m+}]^n < K_{sp} \quad \text{即}(J < K_{sp})$$

体系暂时处于非平衡状态，将有 $A_mB_n(s)$ 溶解而进入溶液，直至达到平衡为止。

例 2:

例2-26 根据溶度积判断在下列条件下能否有沉淀生成（不考虑体积变化）。(1) 将 10 cm^3 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CaCl_2 溶液与等体积同浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液相混合。

(2) 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CaCl_2 溶液中通入 CO_2 气体至饱和。

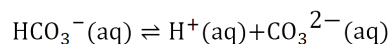
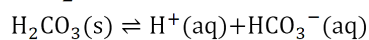


$$J = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.010 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$J > K_{sp}(2.34 \times 10^{-9})$$

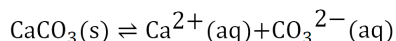
因此溶液中有 CaC_2O_4 沉淀析出。

(2)饱和 CO_2 水溶液中



$$K_{a1} \gg K_{a2} \quad [\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$J = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.0 \times 5.61 \times 10^{-11} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$J < K_{sp}(4.96 \times 10^{-9})$$

因此溶液中不会有 CaCO_3 沉淀析出。

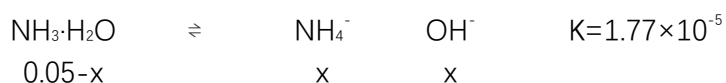
即可以通过 J 与 K_{sp} 的比较得出是否沉淀

例 3: 0.50 mol/L 镁盐溶液中。加入等体积的 0.10 mol/L 的氨水，问能否产生

Mg(OH)₂ 沉淀？ 需要在每升氨水中加入多少克 NH₄Cl 才能恰好不产生 Mg(OH)₂ 沉淀？

$$K_{sp}(\text{Mg(OH)}_2) = 5.61 \times 10^{-12}$$

(1)



$$\frac{x^2}{0.05-x} = 1.77 \times 10^{-5}$$

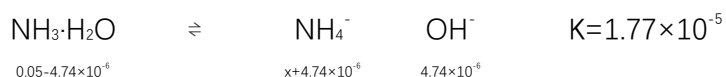
$$J = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.21 \times 10^{-7} > K_{sp}$$

此时会产生沉淀。

(2) 恰好不产生沉淀的临界点为 $K = K_{sp}$

因为加入的氯化铵含有铵根，所以我们要选择不含有外界加入的离子，即氢氧根。

$$\therefore [\text{OH}^-] = 4.74 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$



$$\frac{(x+4.74 \times 10^{-6})(4.74 \times 10^{-6})}{0.05-4.74 \times 10^{-6}} = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$x = 0.187 \text{ mol}$$

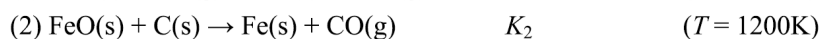
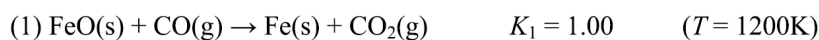
$$m = 2 \times 0.187 \times 53.5 = 20.0 \text{ g}$$

乘以 2 的原因是由于氨水等体积加入溶液中相当于**稀释**了 2 倍。

这一部分考试题型差不多就这种，只要列出平衡式，设好未知量解方程还是不难的。我接下来放几道稍微复杂一点题目，来自化学奥林匹克初赛，取法其上得其中，看看这些题目也能更好的帮助理解所学知识。

(第 33 届)

第 3 题 (10 分) 高炉炼铁是重要的工业过程。冶炼过程中涉及如下反应：



气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；相关的热力学数据(298 K)列入下表：

	FeO(s)	Fe(s)	C(s) (石墨)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-272.0	—	—	-110.5	-393.5
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	60.75	27.3	5.74	/	x

3-1 假设上述反应体系在密闭条件下达平衡时总压为 1200 kPa，计算各气体的分压。

$K_1 = 1$ ，代表着产物反应物各一半

$$p(\text{CO}) = p(\text{CO}_2) = 600 \text{ kPa}$$

3-2 计算 K_2 。

$$K_2 = p(\text{CO}) / p^\circ = 600 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa} = 6.00$$

3-3 计算 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准熵 S_m° (单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。(设反应的焓变和熵变不随温度变化)

反应(1)和反应(2)加和得反应(3):



由关系式: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\text{得: } \Delta G_3^\circ = -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ K} \times \ln 6.00 \times 10^{-3} = -17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3^\circ = -393.5 - (-272.0 \times 2) = 150.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S_3^\circ = x + 2 \times 27.3 - 5.73 - 2 \times 60.75 = x - 72.63 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

由标态下的 Gibbs-Helmholtz 方程: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta S_3^\circ = (150.5 + 17.9) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (1200 \text{ K}) = 140.3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$x - 72.63 = 140.3$$

$$x = 213.0$$

$$\text{CO}_2(\text{g}) \text{ 的标准熵: } S_m^\circ = 213.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3-4 反应体系中, 若 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 均保持标态, 判断此条件下反应的自发性 (填写对应的字母):

3-4-1 反应 (1) A 自发 B 不自发 C 达平衡

3-4-2 反应 (2) A 自发 B 不自发 C 达平衡

3-4-1	C
3-4-2	A

3-5 若升高温度, 指出反应平衡常数如何变化 (填写对应的字母)。计算反应焓变, 给出原因。

3-5-1 反应 (1) A 增大 B 不变化 C 减小

3-5-2 反应 (2) A 增大 B 不变化 C 减小

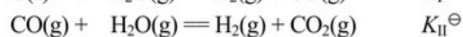
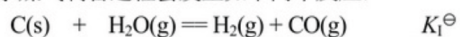
3-5-1 | C $\Delta H_1^\circ = -393.5 - (-110.5 - 272.0) = -11.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 放热反应, 随温度升高 K 减小

3-5-2 | A $\Delta H_2^\circ = -110.5 - (-272.0) = 161.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 吸热反应, 随温度升高 K 增大

(35 届江苏)

第6题 (10分) 水煤气制备过程的化学平衡

水煤气制备过程会发生如下两个反应:



已知所涉及物质在 298K 时的热力学数据如下表:

物质	C(s)	H ₂ (g)	CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-110.5	-393.5	-241.8
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	5.74	130.7	197.7	213.7	188.9

请作适当的近似处理, 回答以下问题。

6-1 求算以上两个反应在 1300 K 时的平衡常数 K_1^\ominus 和 K_{II}^\ominus 。

6-1 (4分) 近似处理: $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f S_m^\ominus$ 不随温度变化。

反应 I: $\Delta_r H_m^\ominus = -110.5 + 241.8 = 131.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 197.7 + 130.7 - 188.9 - 5.74 = 133.8 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 131.3 \times 10^3 - 1300 \times 133.8 = -42640 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$K_1^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(42640 / 8.314 \times 1300) = 51.7$$

反应 II: $\Delta_r H_m^\ominus = -393.5 + 241.8 + 110.5 = -41.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 213.7 + 130.7 - 188.9 - 197.7 = -42.2 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

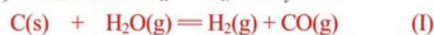
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -41200 + 1300 \times 42.2 = 13660 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$K_{II}^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(-13660 / 8.314 \times 1300) = 0.283$$

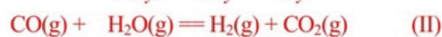
6-2 设 1 mol H₂O 与过量的 C(s) 在 1300 K, 100 kPa 条件下反应达到平衡, 求各气体物质的摩尔分数(若

6-1 问不能求算出结果, 可取 $K_1^\ominus = 50$, $K_{II}^\ominus = 0.20$)。

6-2 (6分) 近似处理: $K_{II} \ll K_I$, $x \pm y = x$ 。



$$1-x-y \quad x+y \quad x-y$$



$$x-y \quad 1-x-y \quad x+y \quad y$$

1分

平衡时总物质的量 $n_T = (1+x) \text{ mol}$

$$(x+y)(x-y)/(1-x-y)(1+x) = K_1^\ominus, \quad (1)$$

$$(x+y)y/(1-x-y)(x-y) = K_{II}^\ominus, \quad (2)$$

1分

由于 $K_{II} \ll K_I$, 式(1) y 可略, 则式(1)简化为 $x^2/(1-x)(1+x) = 51.7$,

1分

解得: $x = 0.990 \text{ mol}$

1分

$x = 0.990$ 代入式(2)

$$(0.990+y)y/(0.01-y)(0.990-y) = 0.283$$

可解得 $y = 0.0022 \text{ mol}$

1分

$$x(\text{H}_2\text{O}) = (1-x-y)/1.99 = 0.0040$$

同样可得: $x(\text{H}_2) = 0.499$; $x(\text{CO}) = 0.496$; $x(\text{CO}_2) = 0.0011$ 。

1分

求解 y 时如近似为: $0.990y/(0.01 \times 0.99) = 0.283$, 则 $y = 0.00283 \text{ mol}$, $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.0036$, $x(\text{H}_2) = 0.499$, $x(\text{CO}) = 0.496$, $x(\text{CO}_2) = 0.0014$ 。共扣 0.5 分。

若取 $K_I = 50$, $K_{II} = 0.20$

$$x = 0.990 \text{ mol}, y = 0.0017 \text{ mol}, x(\text{H}_2\text{O}) = 0.0041, x(\text{H}_2) = 0.498, x(\text{CO}) = 0.497, x(\text{CO}_2) = 0.0009。$$

在计算中做合理的估算有时候会大大降低计算难度。