

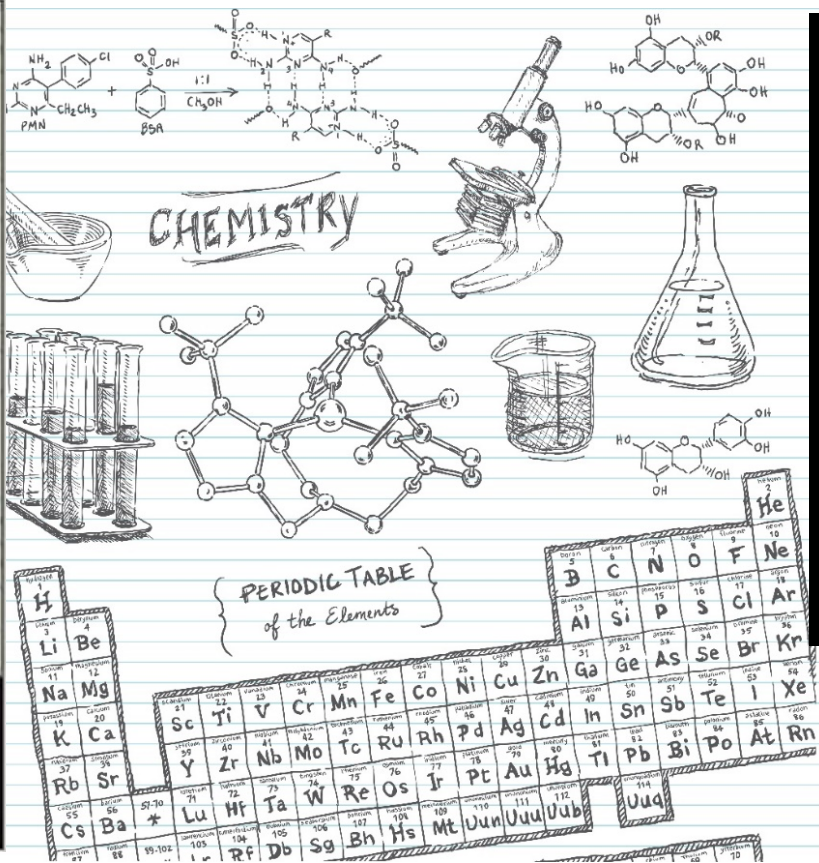
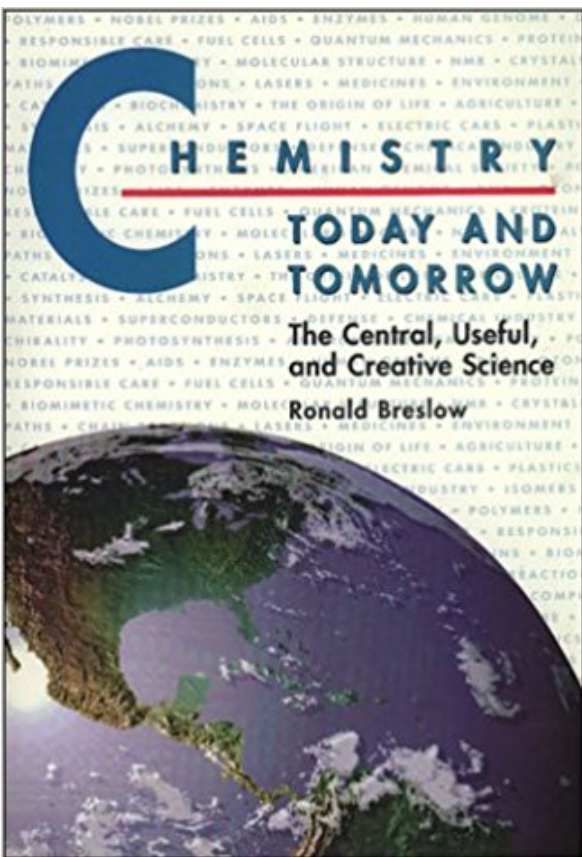
大学化学

College Chemistry

第一章 化学反应基本规律

理学院 化学系

什么是化学?



Ronald Charles D. Breslow
(1931-2017)

Chemistry---The Central, Useful, and Creative Science
化学---中(核)心的、有(实)用的、创新性的科学

为何要学习化学课程?



不同塑料材质的使用条件



PET
(聚乙烯对苯二甲酸酯)
适合装暖饮或冻饮, 装热饮或反复使用有害。



HDPE
(高密度聚乙烯)
用于清洗、沐浴产品, 建议不要循环使用。



PVC
(聚氯乙烯)
高温有害, 不能受热。



LDPE
(低密度聚乙烯)
耐热性不强, 超过 110°C 时易热熔。



PP(聚丙烯)
微波炉餐盒多用该材料, 但盒盖却用 PET 制造的, 所以, 在加热时要把盒盖拿下来。



PS(聚苯乙烯)
碗装泡面盒、发泡快餐盒都是这个标准, 耐热抗寒, 但不能放进微波炉中, 也不能用于盛装强酸(如柳橙汁)、强碱性物质, 否则会分解出有害物质。



Others(其他)
常见 PC 类, 如水壶、太空杯、奶瓶。PA 类, 即尼龙, 多用于纤维纺织和一些家电等产品内部的制件。PC 在高温情况下易释放出有毒的物质双酚 A, 对人体有害。



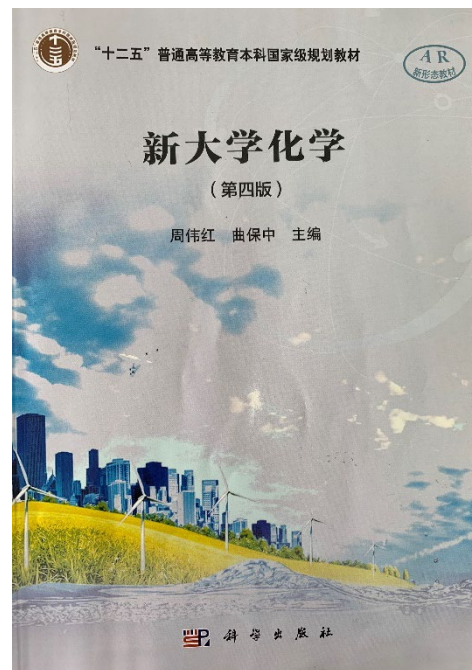
与课程相关注意事项

上海大学
Shanghai University

教材

新大学化学

曲保中 朱炳林 周伟红 主编
第四版



参考书

《普通化学原理》，北京大学华彤文等编，北京大学出版社，**2013.06**

《普通化学》，同济大学普通化学及无机化学教研室编，高教出版社，**2004.07**

《大学化学》，西安交通大学王明德编写，西安交通大学出版社，**2014.06**

General Chemistry (11th Edition), Ralph H. Petrucci et al., Pearson, 2016.03

Principles of Chemical Science 2008

<http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-111-principles-of-chemical-science-fall-2008/video-lectures/>

Principles of Chemical Science 2005

<http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-112-principles-of-chemical-science-fall-2005/video-lectures/>

网络资源



与课程相关注意事项

上海大学
Shanghai University

教学方式

- 课堂教学：20 学时
- 安排固定答疑时间，辅导学生课外自学。

课程的学习要求与考核方法

学习要求

1. 上课认真听讲，有问题课后或答疑时间请教
2. 认真完成作业，不得相互抄袭。准备两本作业本，

考核方法

1. 平时成绩(作业、出勤、课堂提问)：30%
2. 期末考试成绩：70%(闭卷)



课程内容

上海大学
Shanghai University

大学化学

物质的状态(自学)

化学反应基本原理

化学热力学
化学平衡
化学动力学

溶液中的化学反应

酸碱反应
沉淀反应
氧化还原反应
配位反应(自学)

物质的结构

原子结构
分子结构
晶体结构



第一章 化学反应基本规律

上海大学
Shanghai University

§ 1-1 基本概念

§ 1-2 化学反应中的能量守恒

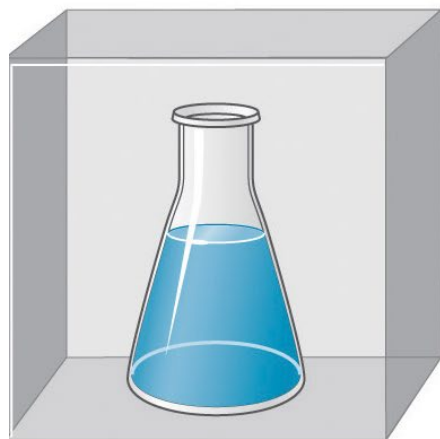
§ 1-3 化学反应的方向

§ 1-4 反应进行程度和化学平衡

1.1.1 系统和环境

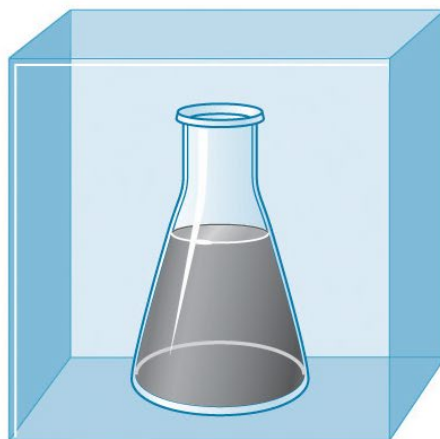
1. 系统：人们所选取的研究对象

2. 环境：系统以外的但又与系统密切相关的物质的全部



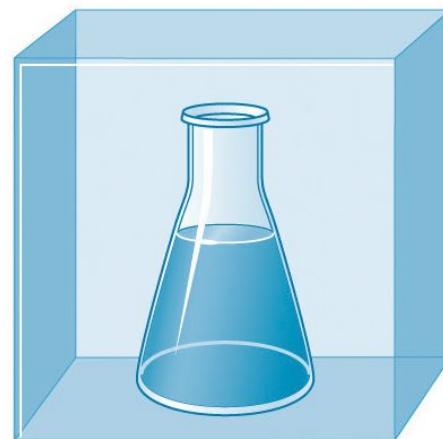
System
系统

+



Surroundings
环境

=



Universe
宇宙

§ 1-1 基本概念

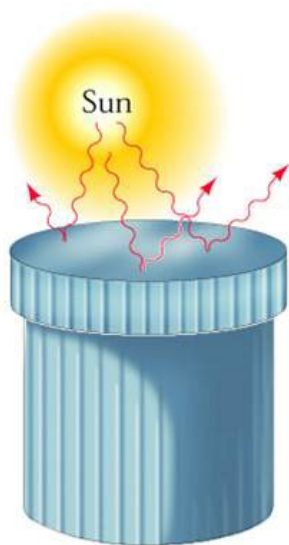
1.1.1 系统和环境

3. 系统的分类

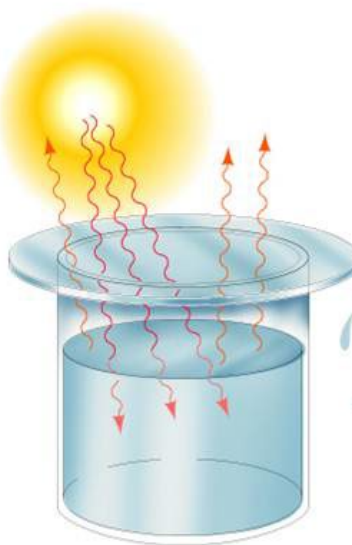
敞开系统——系统与环境之间既有**物质**交换, 又有**能量**交换

封闭系统——系统与环境之间没有物质交换, 只有**能量**交换

孤立系统——系统与环境之间没有物质和能量交换



孤立系统



封闭系统



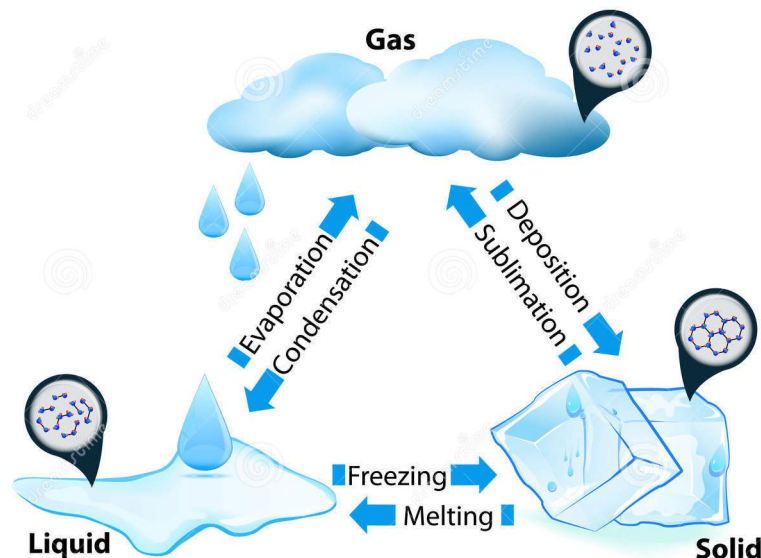
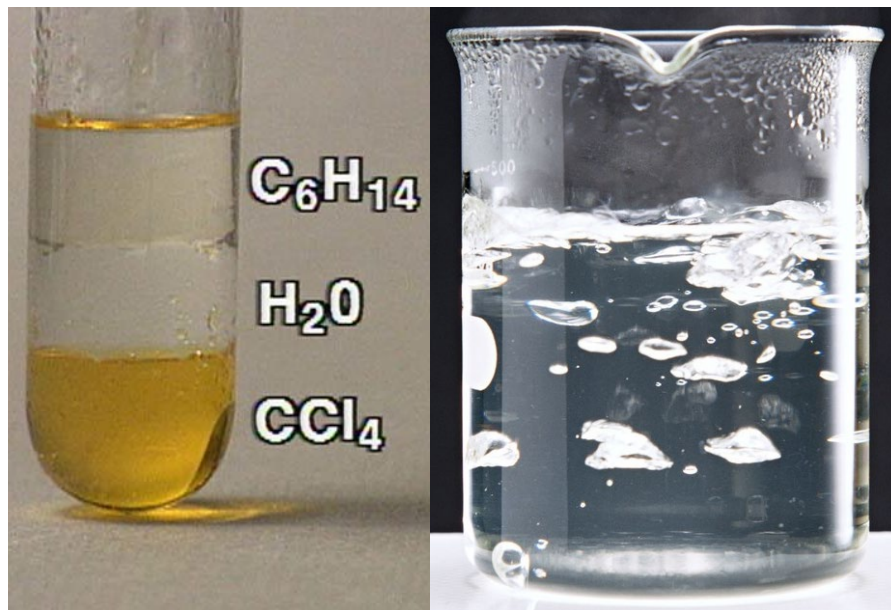
开放系统

§ 1-1 基本概念

1.1.2 相

定义：系统中任何物理、化学性质完全相同的部分。

特点：相与相之间有明确的相界面。



1. 一个相不一定是一种物质，如氯化钠水溶液、空气。
2. 要注意“相”与“态”的区别。
3. 同一种物质会因聚集状态的不同而形成多相系统。

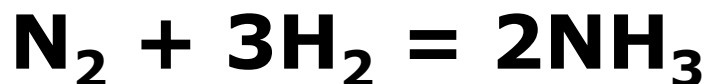


§ 1-2 化学反应中的能量守恒

上海大学
Shanghai University

1-2-1 质量守恒定律 (俄国 罗蒙诺索夫 1756年)

在化学反应中，物质的性质发生了变化，但其总质量不会改变。



1-2-2 能量守恒定律——热力学第一定律

在任何过程中，能量既不能创造，也不能消灭，只能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传给另一个物体。



1-2-2 能量守恒定律——热力学第一定律

上海大学
Shanghai University

1-2-2-1 状态和状态函数

状态

用来描述系统温度、压力、体积、质量、组成等物理和化学性质的物理量的总和。

即：状态是系统的一切客观性质的总和。

状态函数

能确定系统状态性质的物理量，

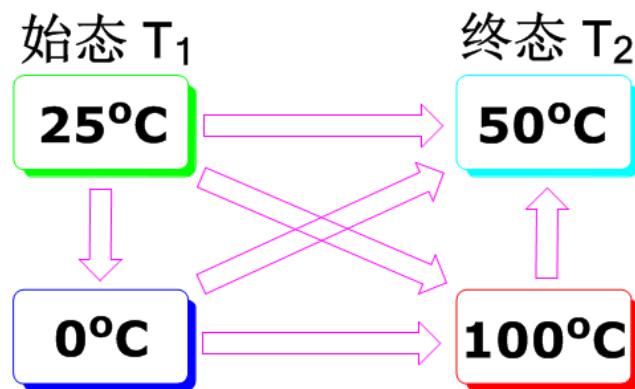
只与系统所处的状态有关。如 n, T, p, V 等。



1-2-2-1 状态和状态函数

上海大学
Shanghai University

1. 状态函数的特征：变化值只与系统变化的始末状态有关，而与变化途径无关。



$$\Delta T = T_2 - T_1 = 50 - 25 = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2. 同一系统的状态函数之间是相互关联和相互制约的，如确定了其中的几个，其它的也就随之确定了。

如气体状态方程式： $pV = nRT$

3. 分类：强度性质和广度性质(容量性质)



1-2-2-2 热和功

热量——系统和环境之间存在温差时所发生的能量交换。

如：反应热、溶解热等

功——系统和环境之间除热之外的其它能量交换。

如：体积功，非体积功（电功、表面功等）

热和功都是能量的传递形式。

热量用 Q 表示，功用 W 表示。



1-2-2-2 热和功

上海大学
Shanghai University

规定：

1. 系统吸热 $Q > 0$ ，系统放热 $Q < 0$ 。
2. 做功 $W < 0$ ，得功 $W > 0$ 。
3. 热和功不是状态函数，因此其数值大小与变化途径有关。

如：在外压 (p) 恒定的条件下，体积功由系统体积的变化量 (ΔV) 来决定。

$$\text{即 } W = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$$

4. 热和功的单位：J 或 kJ



1-2-2-3 热力学能(内能)

上海大学
Shanghai University

1. 热力学能:系统中一切形式能量的总和, 用 \boldsymbol{U} 表示。
2. 热力学能是状态函数, 其变化值与变化途径无关。
3. 热力学能的绝对值无法知道, 但只要知道热力学能的变化值 ($\Delta \boldsymbol{U}$) 就可以了。
4. 热力学能的单位: \mathbf{J} 或 \mathbf{kJ}

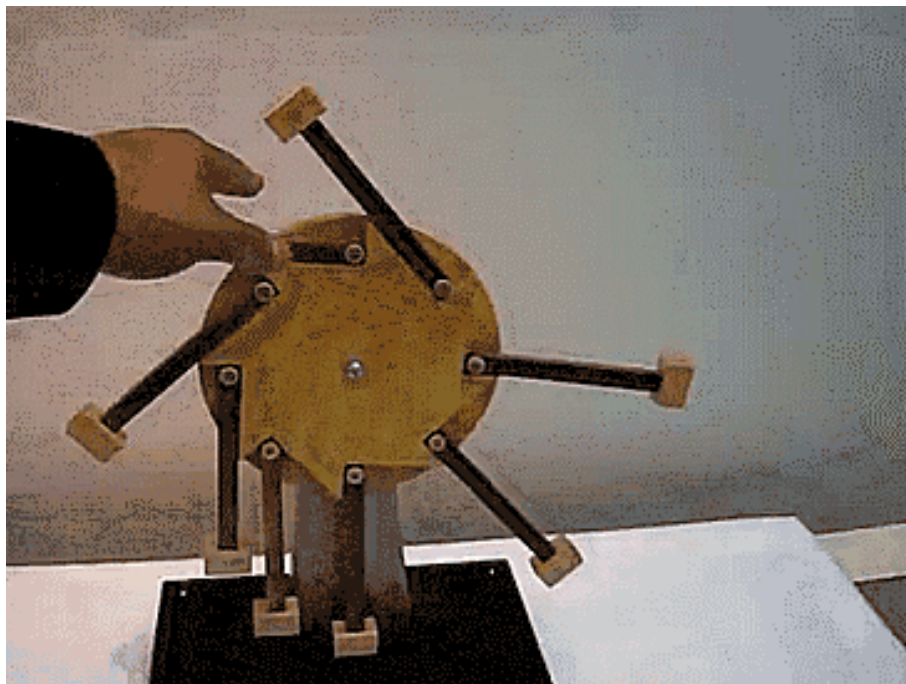


1-2-2-4 能量守恒定律——热力学第一定律

上海大学
Shanghai University

在任何过程中，能量不能消灭也不能生成，它只能从一种形式转化成另一种形式，从一个物体传给另一个物体。

J.R.Mayer J.P.Joule



第一类永动机



1-2-2-4 能量守恒定律——热力学第一定律

上海大学
Shanghai University

如：在一封闭系统中



根据能量守恒定律： $U_2 = U_1 + (Q + W)$

或： $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$

上式说明：系统从始态到终态的变化过程，其热力学能的改变 (ΔU) 等于系统吸收的热量和得到的功。



1-2-3 化学反应热效应

上海大学
Shanghai University

讨论和计算化学反应热量变化问题的学科，
称为**热化学**。

在恒压或恒容条件下而且不做其它功的条件下，当一个化学反应发生后若使反应的温度回到反应物的起始温度，这时系统放出或吸收的热量称为反应热。



1-2-3 化学反应热效应

上海大学
Shanghai University

1-2-3-1 恒容条件下的化学反应热

若反应系统为**恒容过程**（体积不变，如密封压力容器内的气体反应），即没有体积功， $W=0$ ， $\Delta U=Q_v$

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v - P\Delta V = Q_v$$

Q_v 为恒容过程的热量。即在恒容过程中，系统吸收的热量全部用于增加热化学能（内能）；系统所减少的热化学能全部以热的形式传给环境。

$$\Delta U (\text{热力学能变}) = Q_v$$



1-2-3 化学反应热效应

上海大学
Shanghai University

1-2-3-2 恒压条件下的化学反应热

恒压过程：系统的压力等于环境的压力，且保持恒定不变，此时只做体积功。如：敞口容器中的反应就是恒压过程。

恒压热：恒压过程即 p 为定值， V 由 V_1 变成 V_2 ， Q_p 表示恒压过程的热量 ($V_2 > V_1$ 时，系统对环境做功， W 为负值)。

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1) = Q_p - pV_2 + pV_1$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p$$

焓： U 、 p 、 V 都是状态函数，它们的组合 $(U + pV)$ 也是状态函数，将 $(U + pV)$ 定义为新的状态函数，叫做

焓： $H = U + pV$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \text{ (焓变)} = Q_p$$



1-2-3-2 恒压条件下的化学反应热

上海大学
Shanghai University

1. H 是状态函数。因 U 的绝对值无法测，所以 H 的绝对值亦无法测，只研究焓变 (ΔH)
2. 规定：放热反应时： $\Delta H < 0$
吸热反应时： $\Delta H > 0$
3. ΔH 的单位： $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta H < 0$ $Q_p < 0$ 恒压反应系统放热；

$\Delta H > 0$ $Q_p > 0$ 恒压反应系统吸热。

在**没有非体积功**的恒压过程中，系统吸收的热量全部用于增加焓；系统所减少的焓，全部以热的形式传给环境。



1-2-3-2 恒压条件下的化学反应热

上海大学
Shanghai University

例： $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 7.5\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
在298K，101325Pa时， $\Delta U = -3165.74 \text{ KJ}$.求
此反应的 ΔH 。

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U - W = -3165.74 + p(V_2 - V_1) \\ &= -3165.74 + (n_2 - n_1)RT \\ &= -3169.46 \text{ KJ}\end{aligned}$$



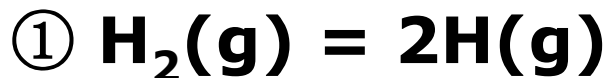
1-2-4 化学反应热的计算和盖斯定律

上海大学
Shanghai University

1-2-4-1 盖斯定律

如: $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H^\ominus = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

若分几步:



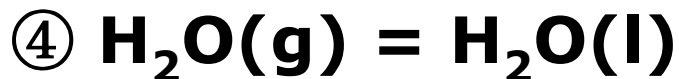
$$\Delta_r H_1^\ominus = +431.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_2^\ominus = +244.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_3^\ominus = -917.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



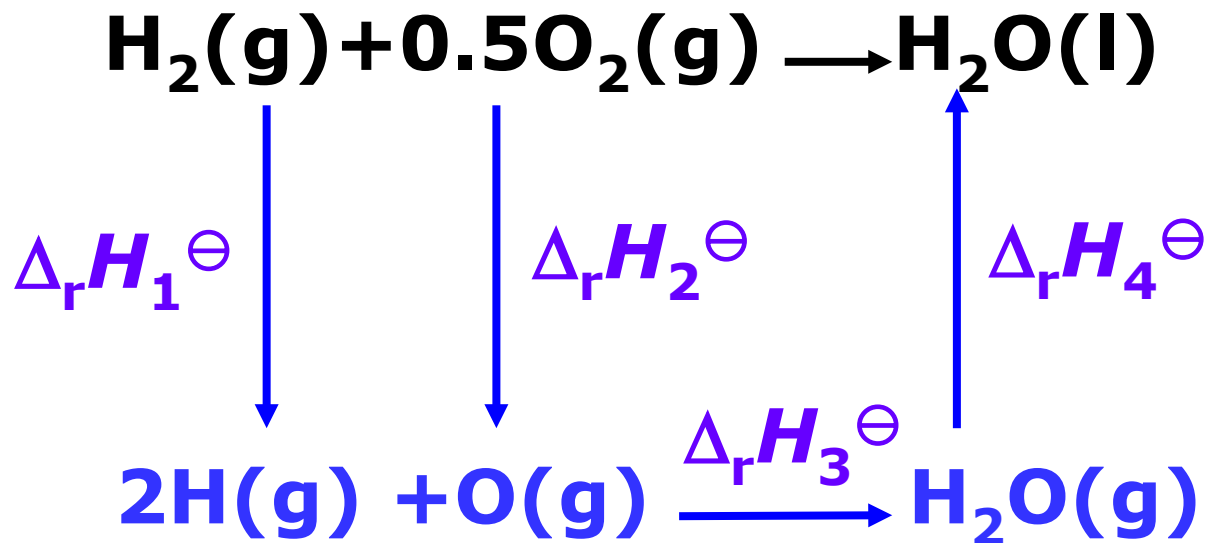
$$\Delta_r H_4^\ominus = -44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

总 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H_{\text{总}}^\ominus = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



1-2-4-1 盖斯定律

上海大学
Shanghai University



盖斯定律：在恒压或恒容条件下，一个化学反应不论是一步完成或分几步完成，其热效应相同。
(只与始态和终态有关，与变化的途径无关)

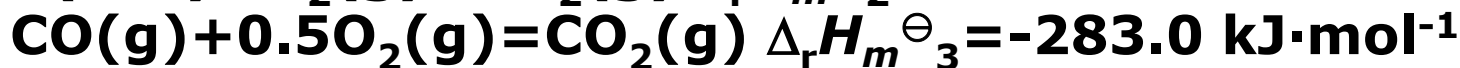
一个反应分一步进行，一个反应分四步进行。因焓为状态函数，所以与途径无关。



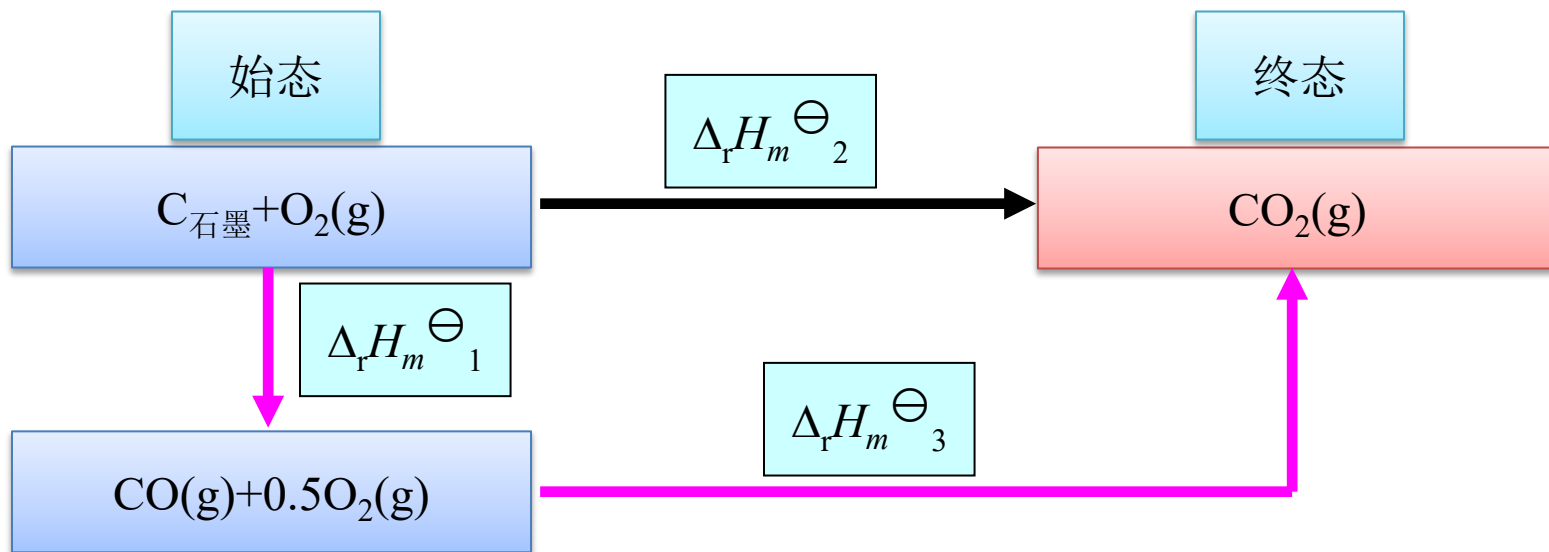
1-2-4-1 盖斯定律

上海大学
Shanghai University

例：



求 $\text{C(石墨)} + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus_1 = ?$



$$\Delta_r H_m^\ominus_2 = \Delta_r H_m^\ominus_1 + \Delta_r H_m^\ominus_3 \quad \text{解得} \Delta_r H_m^\ominus_1 = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为产物的纯度不好控制，可能在生成CO的同时也有少量CO₂的生成。 $\Delta_r H_m^\ominus_2$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus_3$ 容易测量。



1-2-4-2 热力学标准状态

上海大学
Shanghai University

气体物质—压力为 **100 kPa (p^\ominus)**

溶液中溶质—其浓度为 **1.0 mol/L (C^\ominus)**

液体和固体— **p^\ominus** 压力下的液态和固态纯物质

温度可以任选，通常选 **298.15 K**。



1-2-4-3 标准摩尔生成焓

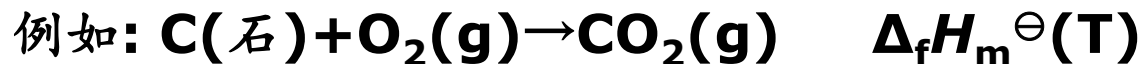
上海大学
Shanghai University

标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$)

1. 生成反应

2. 标准摩尔生成焓定义：在恒温 and 标准态下，由最稳定的纯态单质生成 **1 mol** 化合物时，系统的焓变称为该化合物的标准摩尔生成焓，以 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。单位是： **$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

- 有时 $\Delta_f H_m^\ominus$ 写成 ΔH_f^\ominus
- 显然，最稳定的纯态单质的标准生成焓为零。
- 物质的聚集状态不同，其标准摩尔生成焓也不同。
如 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。



其中， $\text{C}(\text{石墨})$ 为碳的稳定单质， $\text{O}_2(\text{g})$ 为氧的稳定单质。



1-2-4-4 标准摩尔反应焓变

上海大学
Shanghai University

各物质处于标准态时，**1摩尔**化学反应的焓变。

因为 $Q_p = \Delta H$ ，所以恒温恒压条件下的反应热可表示为反应的焓变： $\Delta_r H(T)$ ；

反应系统的 n 确定为 **1 mol**时，反应热称为**摩尔反应焓变**： $\Delta_r H_m(T)$ ；

在标准状态下的摩尔焓变称反应的**标准摩尔反应焓变**： $\Delta_r H_m^\ominus(T)$



1-2-4-5 由标准生成焓计算化学反应热

上海大学
Shanghai University

对标态下的任意反应：

$aA + bB = gG + dD$ **ABGD**四个化合物均可由稳定单质生成，对应各自的标准生成焓：

$$\Delta H_f^\ominus(A) \quad \Delta H_f^\ominus(B) \quad \Delta H_f^\ominus(G) \quad \Delta H_f^\ominus(D)$$

对应于整个反应：

$$\Delta H_r^\ominus(T) = [g\Delta H_f^\ominus(G) + d\Delta H_f^\ominus(D)] - [a\Delta H_f^\ominus(A) + b\Delta H_f^\ominus(B)]$$

$$\Delta H_r^\ominus(T) = \sum (v_i \Delta H_r^\ominus_{\text{生成物}}) - \sum (v_i \Delta H_r^\ominus_{\text{反应物}})$$

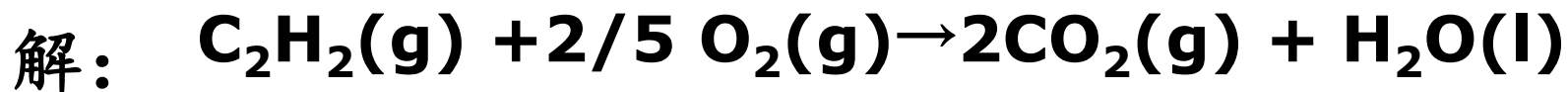
即：标准反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于生成物标准摩尔生成焓之和减去反应物标准摩尔生成焓之和。



1-2-4-5 由标准生成焓计算化学反应热

上海大学
Shanghai University

例题：计算乙炔完全燃烧的标准摩尔反应焓变。



$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	226.73	0	-393.51	-285.83
--	--------	---	---------	---------

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\ominus (\text{T}) &= \sum (v_i \Delta H_r^\ominus_{\text{生成物}}) - \sum (v_i \Delta H_r^\ominus_{\text{反应物}}) \\&= 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_2) \\&= 2 \times (-393.51) + (-285.83) - 226.73 - 0 \\&= -1299.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



1-2-4-5 由标准生成焓计算化学反应热

上海大学
Shanghai University

1. 已知反应： $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$

$\Delta_f H_m^\ominus$	-635.13	-285.83	-986.17	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
------------------------	---------	---------	---------	---------------------------------

求此反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

2. 计算下列反应的标准反应焓



查表得	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\text{H}_2\text{(g)}$	$0.5\text{O}_2\text{(g)}$
-----	-------------------------	------------------------	---------------------------

$\Delta_f H_m^\ominus$	-241.8	0	0	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
------------------------	--------	---	---	---------------------------------



§ 1-3 化学反应进行的方向

上海大学
Shanghai University

自发反应：

在一定条件下不需外力作用就能自动进行的过程叫作自发过程，对化学反应来说就叫自发反应；反之叫非自发过程、非自发反应。

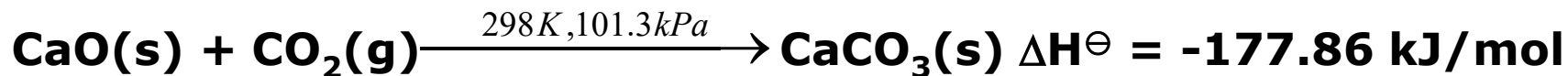
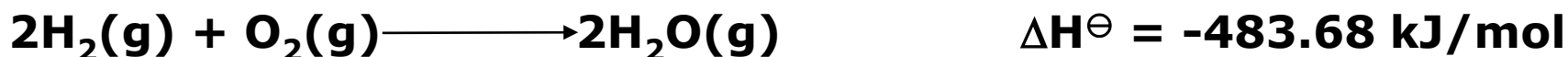
自发的反应不一定是迅速的。



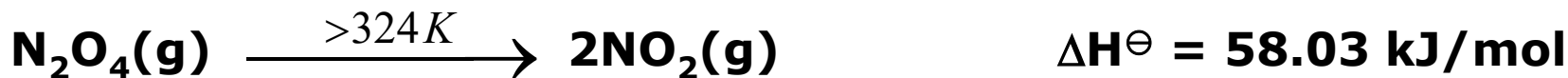
1-3-1 化学反应方向与化学反应热

上海大学
Shanghai University

19世纪中叶，贝赛洛曾提出一个经验规则：“在没有外界能量的参与下，化学反应总是朝着放热更多的方向进行。”例如：



反例：



上述这些例子与贝赛洛规则相矛盾。

然而，可以发现，它们的共同特征是：化学反应导致了系统内分子热运动混乱度的增加。



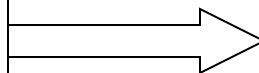
1-3-2 熵

1-3-2-1 混乱度

A

B

#	#	#	#	#	%	%	%	%
#	#	#	#	#	%	%	%	%
#	#	#	#	#	%	%	%	%
#	#	#	#	#	%	%	%	%



#	%	#	%	#	%	#	%	#
%	#	%	#	%	#	%	#	%
#	%	#	%	#	%	#	%	#
%	#	%	#	%	#	%	#	%

始态

终态

初态有较高的“有序性”；混合后有序性就降低了，也就是说混合过程中气体存在状态的“混乱度”增加了。(统计热力学上用 Ω 代表混乱度)。



1-3-2 熵

1-3-2-2 熵的含义

系统的混乱度就是对微观粒子的微观运动形态的形象描述。在热力学中，这个状态函数称为**熵**，以符号 **S** 表示。

统计力学可以证明： **$S = k \ln \Omega$**

Ω ：微观状态数

熵的单位： **$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$**

系统的混乱度越低，熵值就越低。

如：冰的熵值为 **$S^{\ominus}_{\text{冰}} = 39.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$**

水的熵值为 **$S^{\ominus}_{\text{水}} = 69.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$**

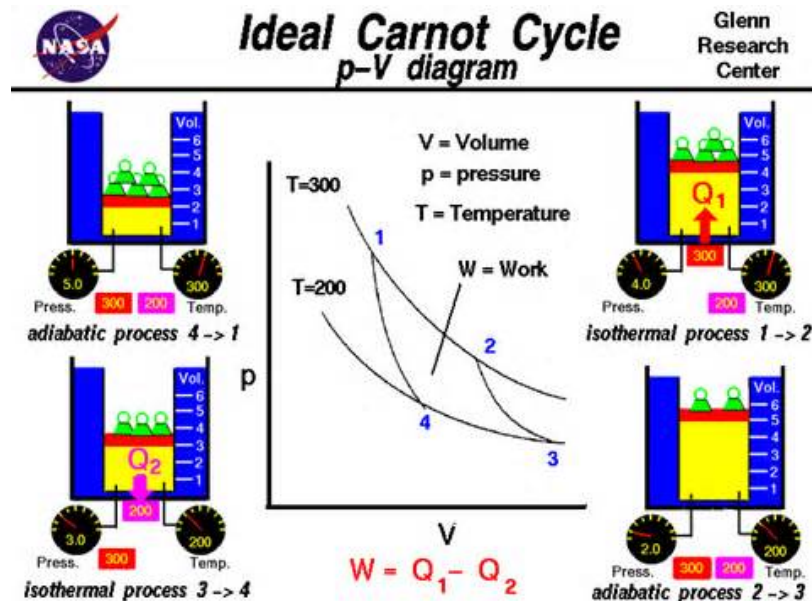
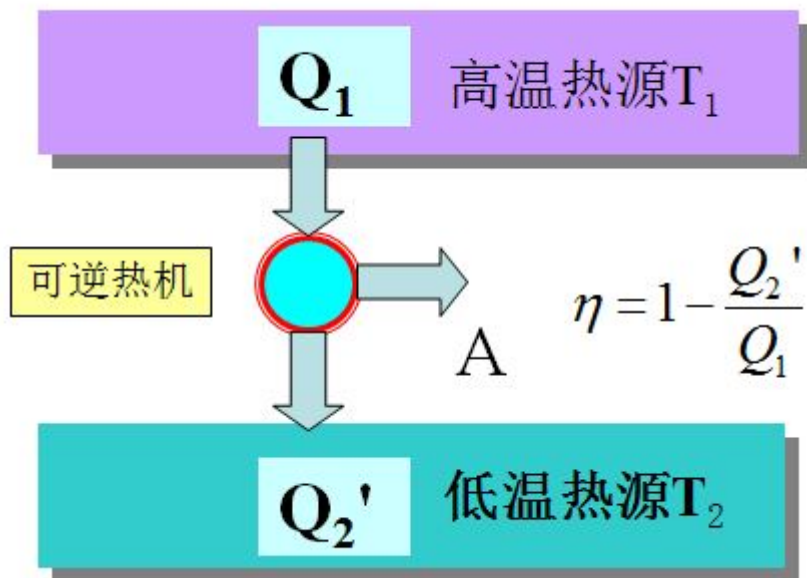
水汽的熵值为 **$S^{\ominus}_{\text{汽}} = 189 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$**

将反应热与混乱度统一起来

克劳修斯：不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响，冷机，消耗功

开尔文：不可能从单一热源取热使之完全转换为有用的功而不产生其他影响，热机，第二类永动机不可能实现

自然条件下的不可逆性





1-3-4 标准熵和熵的计算

上海大学
Shanghai University

在 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下, 1 mol 纯物质的熵值叫做标准摩尔熵, S_m^\ominus

热力学第三定律定义:

在 0 K 时, 任何纯物质完美晶体的熵值为零。

由 298 K 时的熵值, 可以计算化学反应的熵变。

如: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

$$\Delta_r S_m^\ominus = dS_m^\ominus_D + eS_m^\ominus_E - (aS_m^\ominus_A + bS_m^\ominus_B)$$

$$\text{即 } \Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus_{\text{产物}} - \sum S_m^\ominus_{\text{反应物}}$$



1-3-4 标准熵和熵的计算

上海大学
Shanghai University

例：求反应：

$2\text{HCl}(\text{g})=\text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})$ 的标准熵变。

查表： **$S_m^\ominus(\text{HCl})=187 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$**

$S_m^\ominus(\text{H}_2)=130 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$S_m^\ominus(\text{Cl}_2)=223 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$-21 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$



1-3-5 熵(S)与熵变 $\Delta_r S_m$ 的性质

上海大学
Shanghai University

1. 熵 S 与物态有关, 对于同一种物质 $S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$ 。
2. 组成分子越复杂, 熵就越大。
3. 物质的量 n 越大熵值越大。
4. $\Delta n_{\text{总}}$ 若包含有气体的反应, 主要看 $\Delta n(g)$, $\Delta n(g)$ 正值越大, $\Delta_r S_m^\ominus$ 就正值越大, $\Delta n(g)=0$ 时体系的熵变化不大。
5. 熵变($\Delta_r S_m^\ominus$)值随温度的改变变化不大, 可以不考虑温度对反应熵变的影响。
6. 一般反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 值随压力的改变变化不大。



1-3-6 吉布斯函数和化学反应进行的方向

上海大学
Shanghai University

1-3-6-1 摩尔反应吉布斯函数和反应方向

为了综合考虑焓变与熵变以及温度之间的关系，定义了一个新函数，即吉布斯函数 G 。并且有：

$$G = H - TS$$

在恒温恒压条件下有： $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$

判断一个反应进行的方向时，如果：

$\Delta_r G_m < 0$ 反应自发进行

$\Delta_r G_m > 0$ 反应不自发进行

$\Delta_r G_m = 0$ 平衡状态



1-3-6 吉布斯函数和化学反应进行的方向

上海大学
Shanghai University

1-3-6-2 标准摩尔反应吉布斯函数

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

1-3-6-3 标准摩尔生成吉布斯函数

$\Delta_f G_m^\ominus$ 是物质的标准摩尔生成吉布斯函数。

一个纯物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 是在恒温下由最稳定单质生成 **1 mol** 物质时，反应的摩尔吉布斯函数。

最稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 **零**。

利用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：



$$\Delta_r G_m^\ominus = d\Delta_f G_m^\ominus_D + e\Delta_f G_m^\ominus_E - (a\Delta_f G_m^\ominus_A + b\Delta_f G_m^\ominus_B)$$



1-3-6 吉布斯函数和化学反应进行的方向

上海大学
Shanghai University

例：求反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，并指出反应是否是自发的。

解：查表得 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = 86.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 4 \times (86.6) + 6 \times (-237) - 4 \times (-16.5) \\ &= -1010.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$



$\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系

上海大学
Shanghai University

由上面的 $\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298\text{ K}) - T\Delta_r S^\ominus(298\text{ K})$
公式可得下列结果(各物质处于标准态时)

类型	ΔH	ΔS	ΔG	反应的自发性
1	-	+	永远是-	自发反应
2	+	-	永远是+	非自发反应
3	-	-	受温度影响	温度低时自发
4	+	+	受温度影响	温度高时自发

一个化学反应, $\Delta_r H^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r S^\ominus(T)$ 可以近似采用
298 K数据, 但是 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 却与温度密切相关。



$\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系

上海大学
Shanghai University

例: $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CaSO}_4(\text{s})$ 298 K

$$\Delta_f H_m^\ominus \quad -395.72 \quad -635.09 \quad -1434.11 \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus \quad 256.65 \quad 39.75 \quad 106.69 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

求反应逆向进行的最低温度。

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_3) \\ &= -1434.11 - (-635.09) - (-395.72) \\ &= -403.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CaSO}_4) - S_m^\ominus(\text{CaO}) - S_m^\ominus(\text{SO}_3) \\ &= 106.69 - 39.75 - 256.65 \\ &= -189.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0.18971 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 2126 \text{ K}$$



$\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系

上海大学
Shanghai University

例：反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$ 的标准焓变为 $177.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，标准熵变为 $0.161 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，问标准态下反应自发向右进行的温度。

解：

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ，反应自发向右进行。

$$\Delta_r G_m^\ominus = 177.8 - T \times 0.161 < 0$$

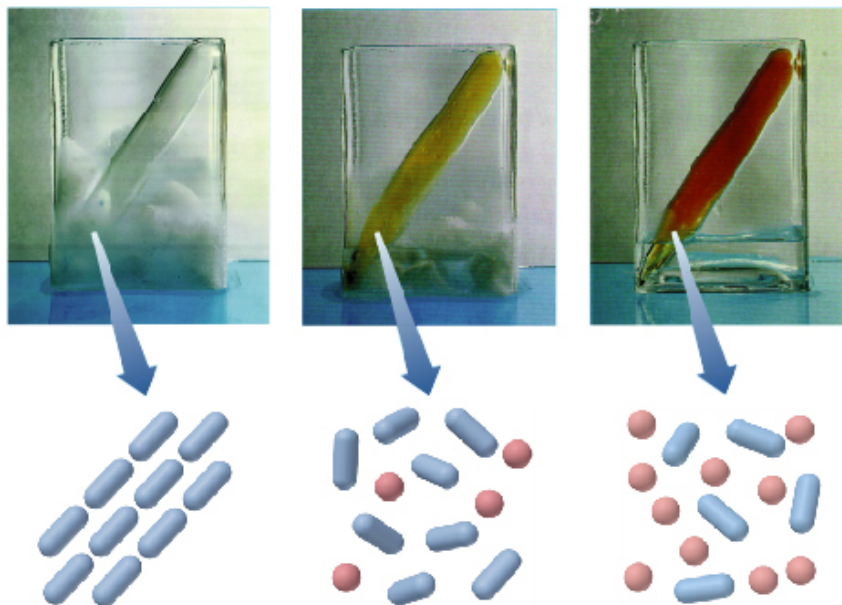
$$T > 1104 \text{ K}$$

1-4 化学反应的限度—化学平衡

1-4-1 化学平衡

1-4-1-1 可逆反应

在同一条件下，既能向正反应方向进行，也能向逆反应方向进行的反应称为可逆反应。





1-4-1 化学平衡

上海大学
Shanghai University

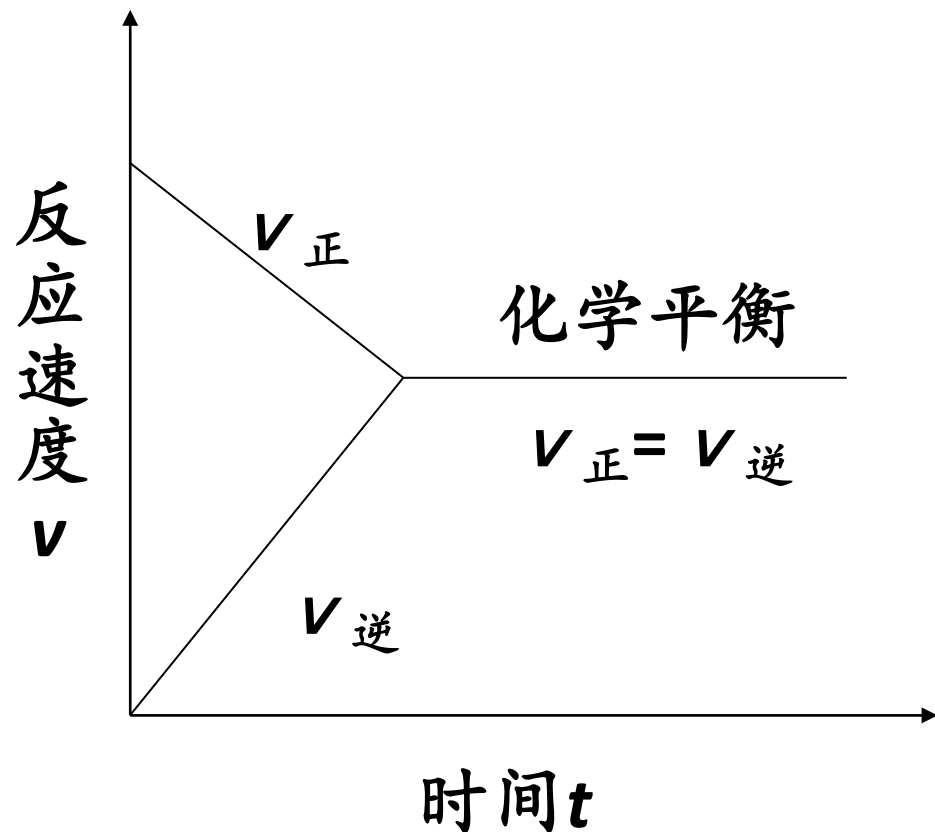


$\Delta_f H_m^\ominus$	11.1	33.2	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
S_m^\ominus	304.4	240.1	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus (314.6 \text{ K}) = ?$$

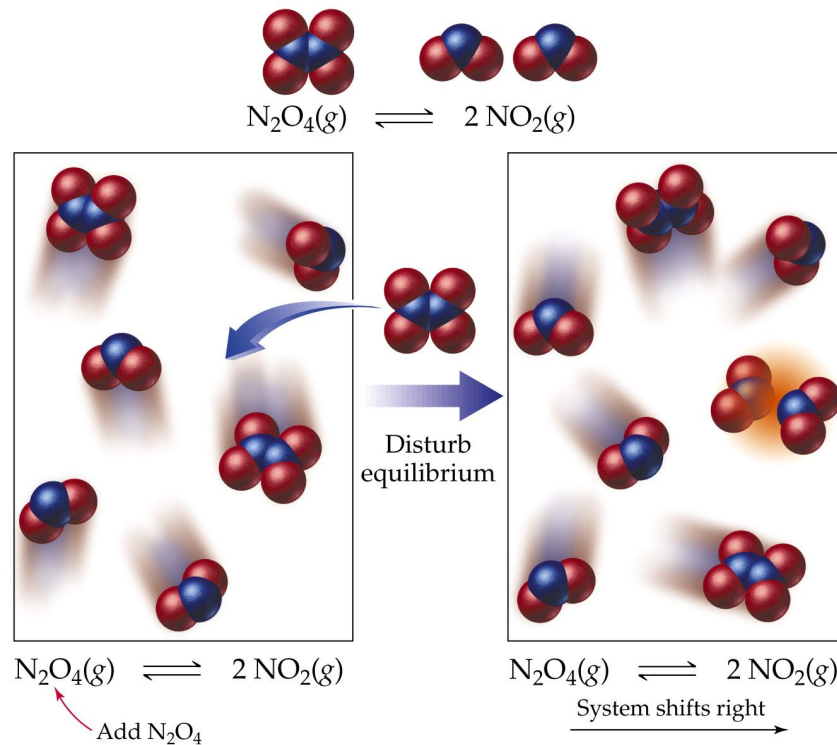
1-4-1 化学平衡

1-4-1-2 化学平衡



化学平衡的特点:

1. 正、逆反应速度相等;
2. 化学平衡是动态平衡, 条件改变, 方向会移动。





1-4-2 平衡常数

上海大学
Shanghai University

1-4-2-1 浓度平衡常数

对于反应： $aA + bB = gG + dD$

在一定温度下达到平衡时，反应物和产物的平衡浓度有如下关系。

$$\frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

K_c 称为浓度平衡常数

(1) 与浓度无关，只与温度有关。

(2) K_c 越大，表示反应向右进行得越完全。



1-4-2 平衡常数

上海大学
Shanghai University

在气体混合物中，组分气体各自对容器壁产生的压力称为该组分气体的分压 (p_i)。

气体混合物的总压力 (p) 等于各组分气体分压力之和，称为道尔顿分压定律。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \quad (\text{分压定律})$$

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

(理想气体状态方程)

$$p_i = p_{\text{总}} (n_i / n)$$

(n_i / n 为 i 组分气体的摩尔分数)



1-4-2 平衡常数

1-4-2-2 压力平衡常数

反应物中有气体参加反应，气体可用分压(p_i)来代替浓度写在平衡常数表达式中，得到的平衡常数称压力平衡常数(K_p)。

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$



1-4-2 平衡常数

浓度平衡常数和压力平衡常数的关系：



$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}} = \frac{P_i}{RT}$$

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} (RT)^{-(g+d-a-b)} \\ &= K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \end{aligned}$$

注： $\Delta n = g + d - (a + b)$



1-4-2 平衡常数

1-4-2-3 标准平衡常数

对于气体反应：



由热力学可导出：

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

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时，此时的 K 为 K^\ominus

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



1-4-2-3 标准平衡常数

上海大学
Shanghai University

(1) 标准浓度平衡常数: $(K_c^\ominus \text{ 无单位})$

$$K_c^\ominus = \frac{\left(\frac{C_G}{C^\ominus}\right)^g \left(\frac{C_D}{C^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{C_A}{C^\ominus}\right)^a \left(\frac{C_B}{C^\ominus}\right)^b} \quad C^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (标准浓度)}$$

(2) 标准压力平衡常数: $(K_p^\ominus \text{ 无单位})$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)^g \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b} \quad p^\ominus = 100 \text{ kPa} \text{ (标准压力)}$$



1-4-2 平衡常数

上海大学
Shanghai University

1-4-2-4 平衡常数的书写注意事项

- (1) 生成物写在分子处，反应物写在分母上，幂是化学计量数。
- (2) 表达式中各浓度是平衡时的浓度。
- (3) 溶液中的物质要除以标准态浓度 C^\ominus ，气体要除以标准态压力 p^\ominus 。
- (4) 表达式与方程书写有关。
- (5) 固体、纯液体不列入表达式中。



1-4-2-4 平衡常数的书写注意事项

上海大学
Shanghai University

某温度下，反应

$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 的平衡常数为 $K_1^\ominus = 50$,

则在同一温度下，反应

$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 K_2^\ominus 是多少？

$$K_1^\ominus = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]\sqrt{[\text{O}_2]}} = 50$$

$$K_2^\ominus = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \left(K_1^\ominus\right)^2 = (50)^2 = 2500$$



1-4-3 平衡常数的应用

上海大学
Shanghai University

1-4-3-1 计算转化率（分解率）：

平衡常数在一定温度下不随浓度而变，故可利用它计算平衡浓度和转化率。

$$\text{转化率} = \frac{\text{某反应物已转化量}}{\text{某反应物起始量}}$$

注意：

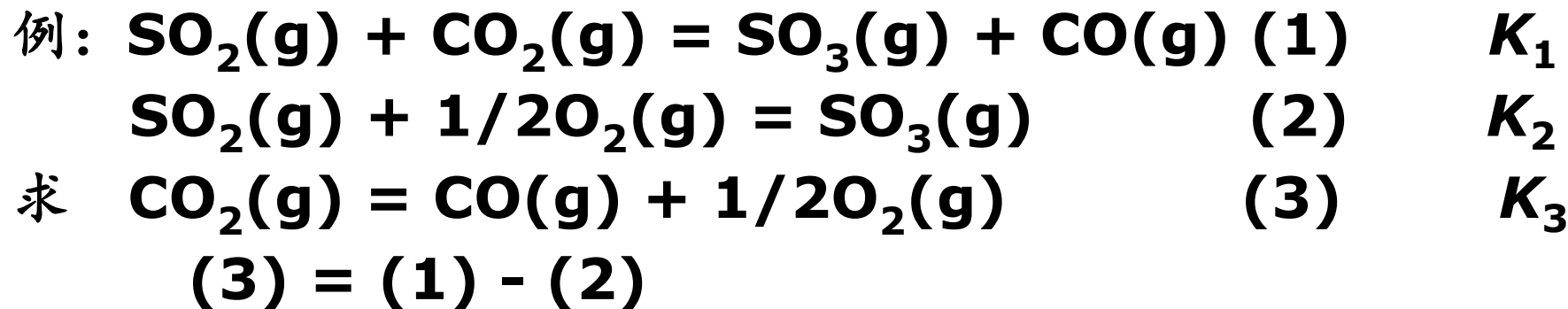
- (1)** 同一反应中，不同反应物的转化率可以不同；
- (2)** 改变一个反应物的浓度，可以改变其他反应物的转化率。



1-4-3 平衡常数的应用

上海大学
Shanghai University

1-4-3-2 同时(多重)平衡规则



则 $K_3 = K_1 / K_2$

结论: 方程式相加减, 平衡常数相乘除。



1-4-4 化学反应等温方程式

对于气相反应



由热力学可导出：

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \times \ln \frac{(p_G / p^{\ominus})^g \cdot (p_R / p^{\ominus})^r}{(p_E / p^{\ominus})^e \cdot (p_F / p^{\ominus})^f}$$

达到平衡时， **$\Delta G = 0$**

$$\frac{(p_G / p^{\ominus})^g \cdot (p_R / p^{\ominus})^r}{(p_E / p^{\ominus})^e \cdot (p_F / p^{\ominus})^f} = K^{\ominus}$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \times \ln K^{\ominus}$$



1-4-4 化学反应等温方程式

上海大学
Shanghai University

$$\Delta G = -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln \frac{(p_G / p^{\ominus})^g \cdot (p_R / p^{\ominus})^r}{(p_E / p^{\ominus})^e \cdot (p_F / p^{\ominus})^f}$$

非平衡时,

$$\frac{(p_G / p^{\ominus})^g \cdot (p_R / p^{\ominus})^r}{(p_E / p^{\ominus})^e \cdot (p_F / p^{\ominus})^f}$$

称为反应商，用符号***J***表示。

$\Delta G = -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln J$ 该式称为化学反应等温方程式。

$J < K^{\ominus}$ 时， $\Delta G < 0$ ，反应正向进行；

$J = K^{\ominus}$ 时， $\Delta G = 0$ ，反应达到平衡状态；

$J > K^{\ominus}$ 时， $\Delta G > 0$ ，反应逆方向进行。



1-4-4 化学反应等温方程式

上海大学
Shanghai University



973K, $K^\ominus = 0.71$

若各组分压力均为 **150 kPa**,

正向反应能否进行？



1-4-5 化学平衡的移动

上海大学
Shanghai University

1-4-5-1 浓度对化学平衡的影响

在其它条件不变的情况下，增加反应物的浓度或减少生成物的浓度，化学平衡向着正反应方向移动；增加生成物的浓度或减少反应物的浓度，化学平衡向着逆反应的方向移动。

1-4-5-2 压力对化学平衡的影响

增加压力，化学平衡向气体分子数减少的方向移动；降低压力，化学平衡向气体分子数增多的方向移动。若反映前后气体分子数没有变化，则改变压力不能使化学平衡移动。



1-4-5 化学平衡的移动

上海大学
Shanghai University

1-4-5-3 温度对化学平衡的影响

升高温度，使平衡向吸热方向移动；

降低温度，使平衡向放热方向移动。

温度使化学平衡常数发生变化：

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

放热时，升高温度，**K**如何变化？吸热时呢？



1-4-5-3 温度对化学平衡的影响

上海大学
Shanghai University



973 K时 $K^\ominus = 5.43 \times 10^{-2}$,

1173 K时 $K^\ominus = 2.33$,

问(1) 正反应是吸热还是放热？

(2) $\Delta_r H_m^\ominus = ?$

(3) 1273 K时的 K^\ominus ?



1-4-5 化学平衡的移动

上海大学
Shanghai University

平衡移动的总规律(勒夏特列原理):

如果改变平衡系统的条件之一(例如, 浓度、压力或温度), 平衡就向能减弱这个改变的方向移动。

催化剂同等加快正、逆反应速率, 不影响化学平衡, 但能够加快到达化学平衡。