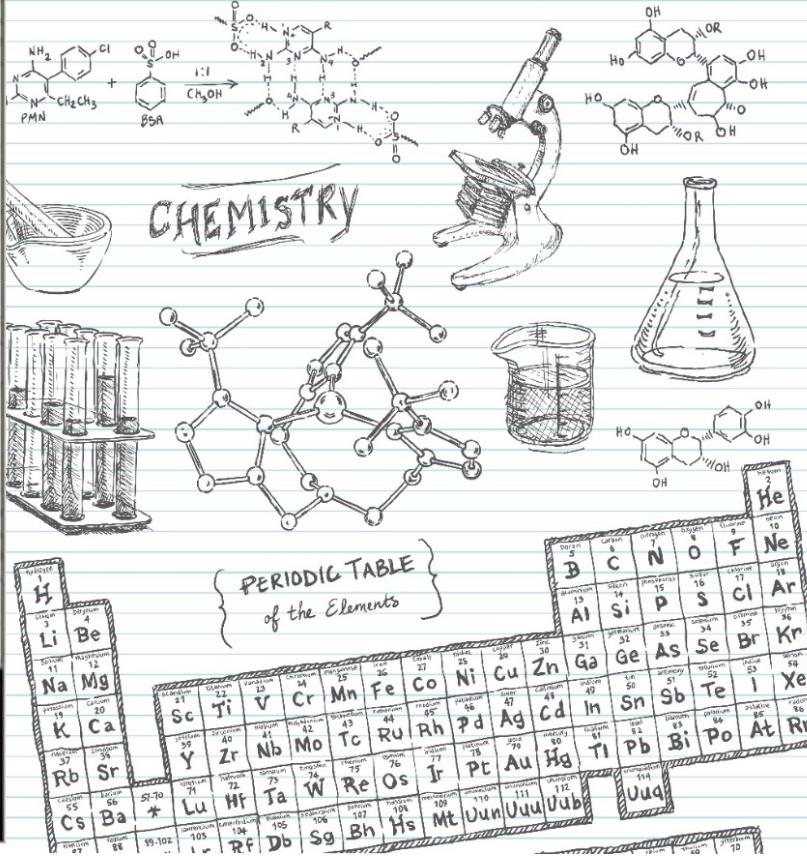
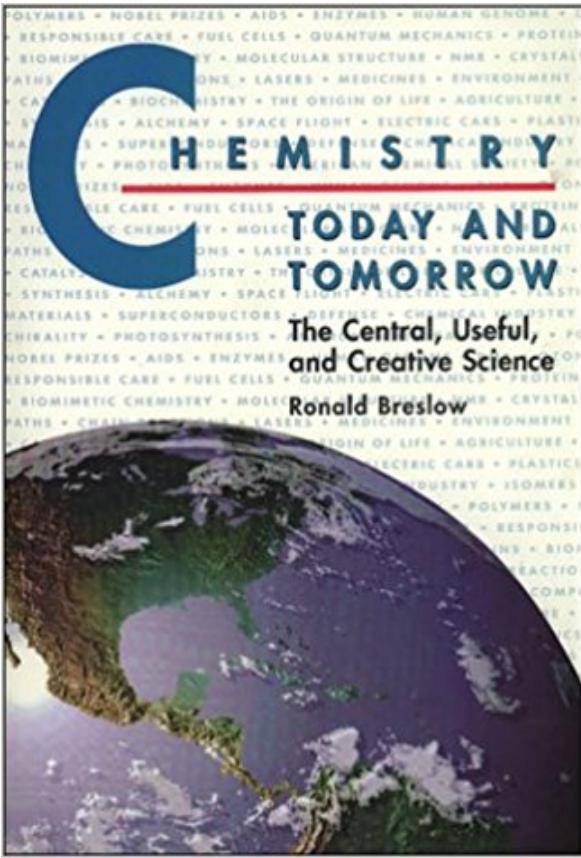


大学化学
College Chemistry
第一章 化学反应基本规律
理学院 化学系



什么是化学?



上海大学
Shanghai University



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



为什么要学习化学课程？

上海大学
Shanghai University



不同塑料材质的使用条件



PET
(聚乙烯对苯二甲酸脂)
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℃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。



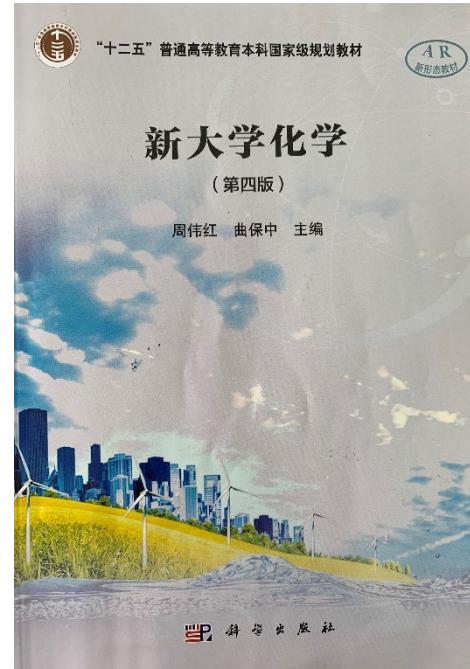
与课程相关注意事项

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**

网络资源

- 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/>



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

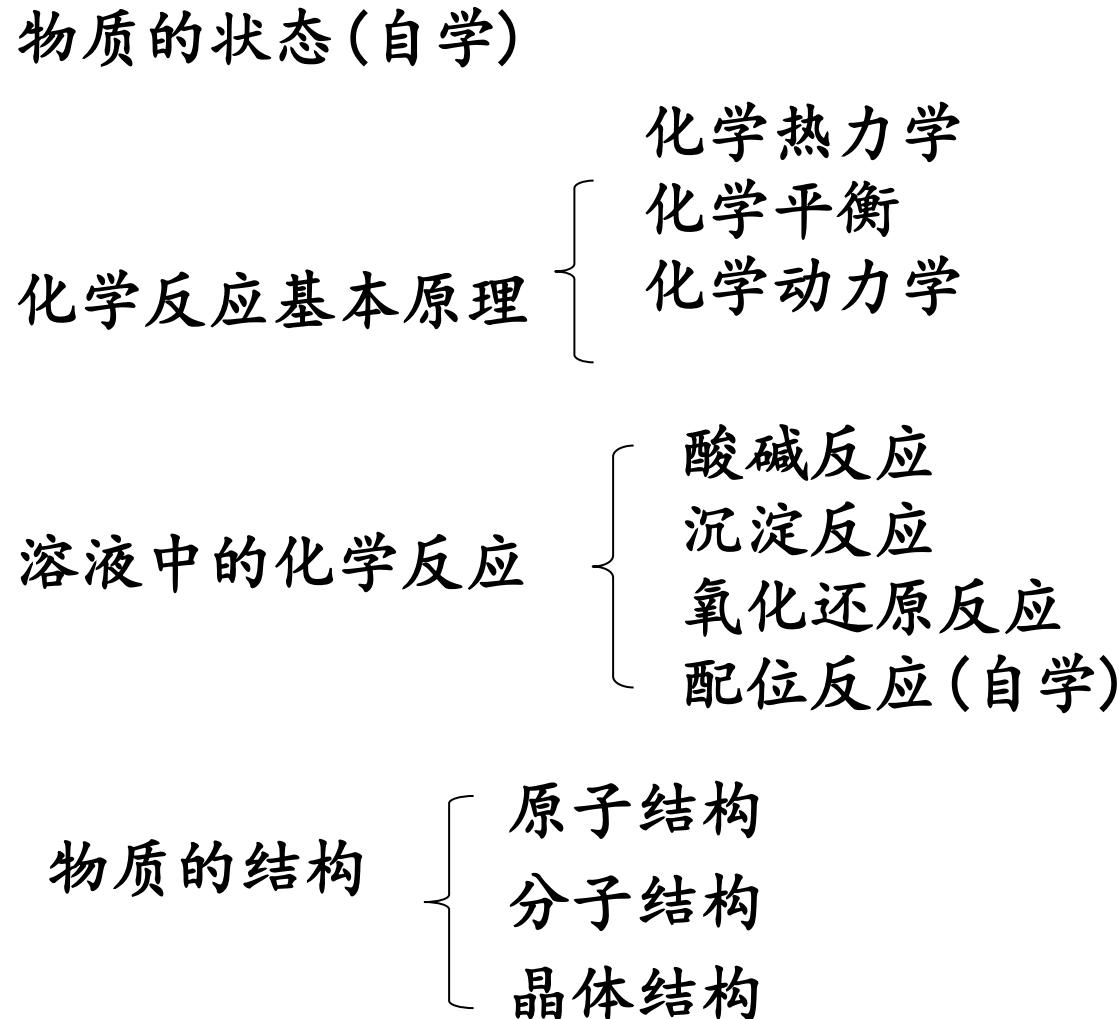
1. 平时成绩(作业、出勤、课堂提问)：30%
2. 期末考试成绩：70%(闭卷)



课程内容

上海大学
Shanghai University

大学化学





第一章 化学反应基本规律

上海大学
Shanghai University

§ 1-1 基本概念

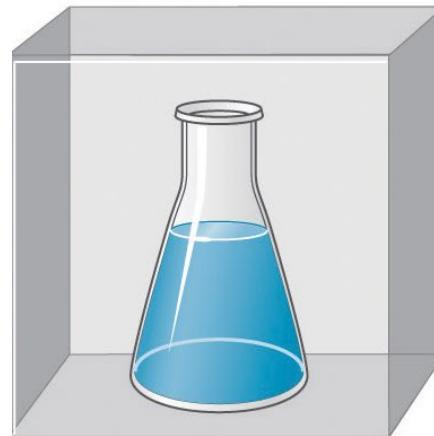
§ 1-2 化学反应中的能量守恒

§ 1-3 化学反应的方向

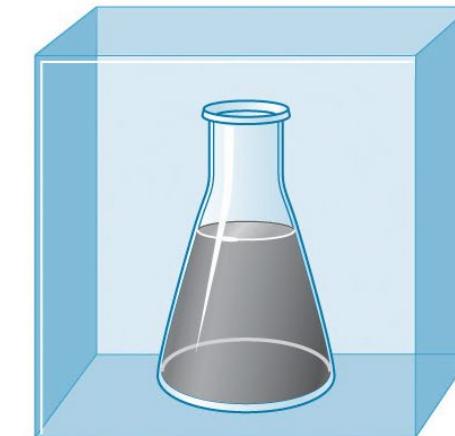
§ 1-4 反应进行程度和化学平衡

1.1.1 系统和环境

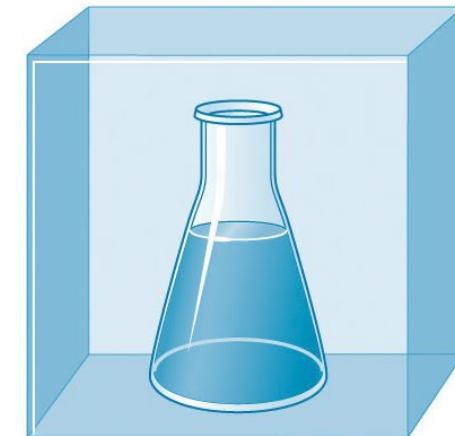
1. 系统：人们所选取的研究对象
2. 环境：系统以外的但又与系统密切相关的物质的全部



System
系统



+ Surroundings
环境



= Universe
宇宙

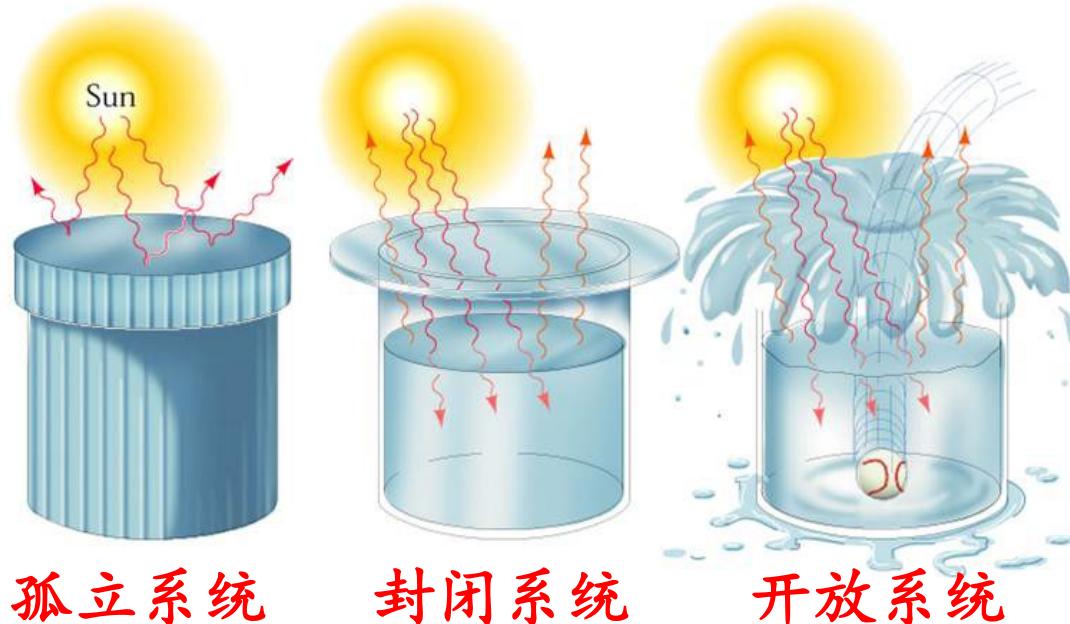
1.1.1 系统和环境

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

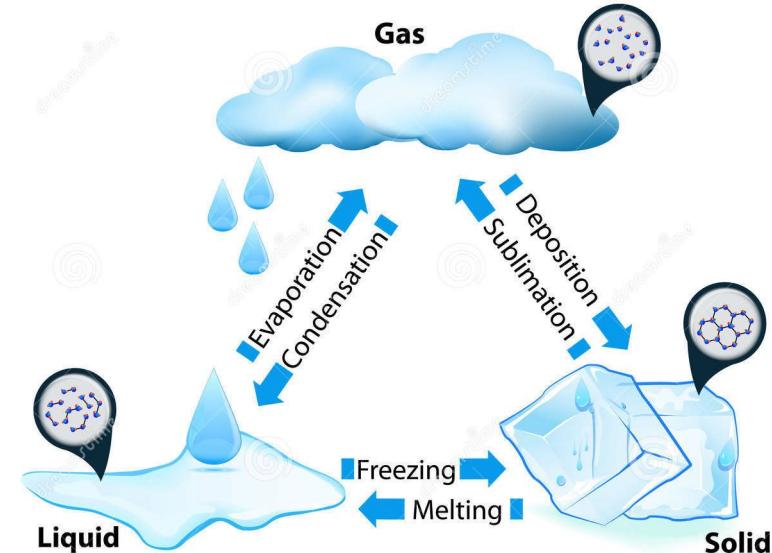
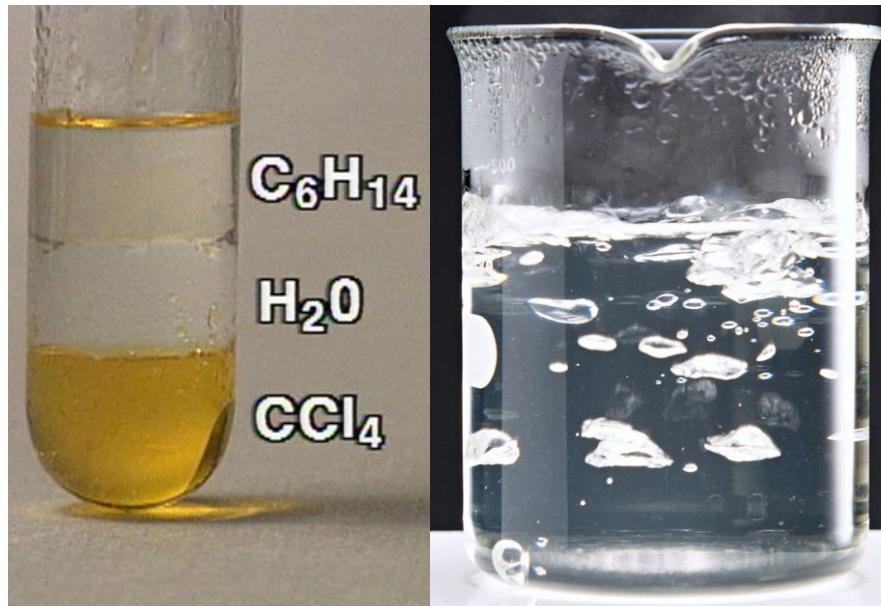
孤立系统——系统与环境之间没有物质和能量交换



§ 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。

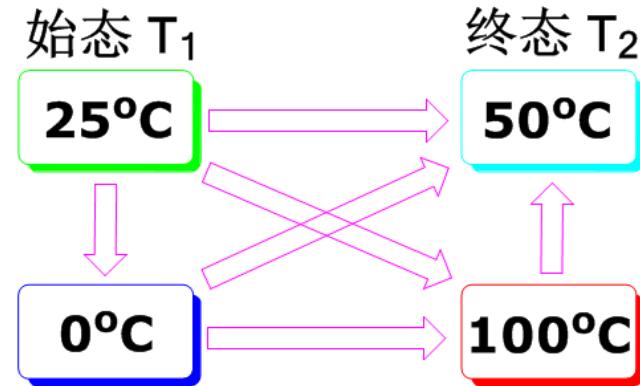
状态函数

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

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力交换。

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

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)

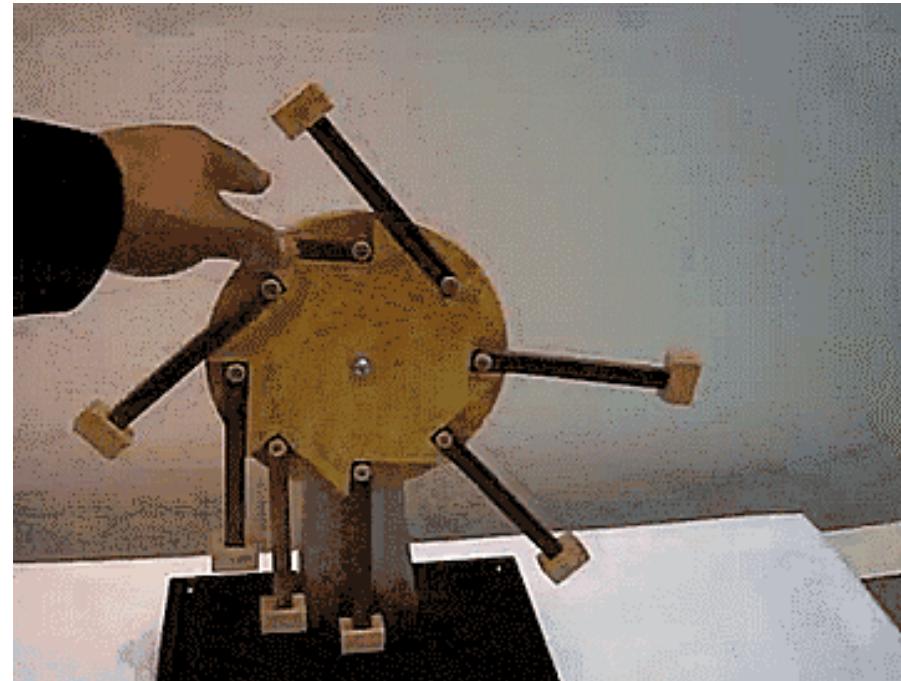
上海大学
Shanghai University

1. 热力学能:系统中一切形式能量的总和, 用 **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 (ΔU) 就可以了。
4. 热力学能的单位: **J** 或 **kJ**

1-2-2-4 能量守恒定律——热力学第一定律

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： $U_2 = U_1 + (Q + W)$

$$\text{或： } \Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

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



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



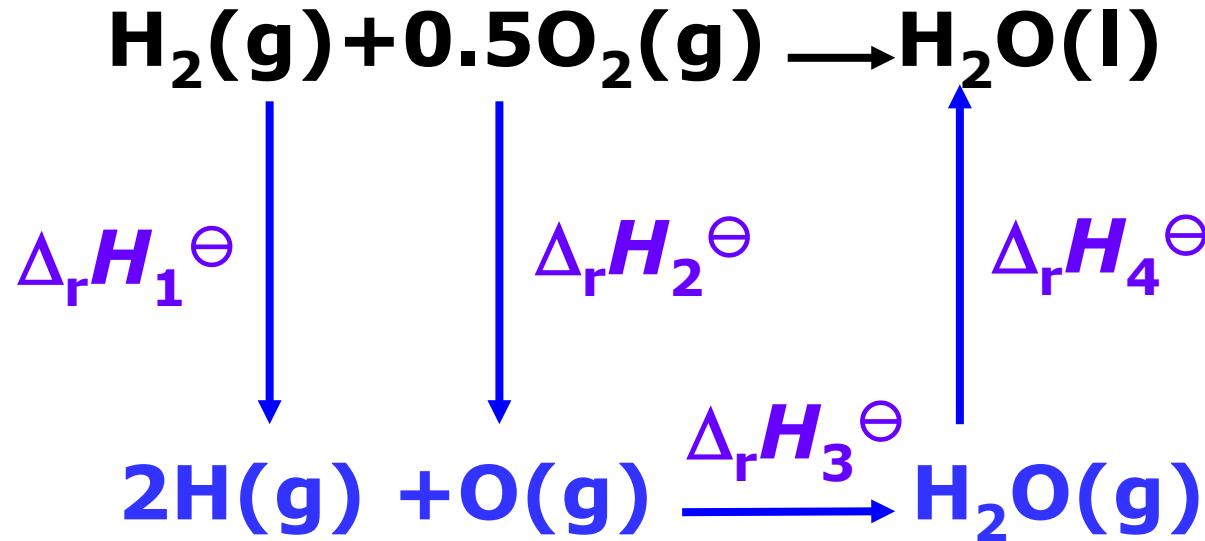
若分几步:

- | | |
|---|--|
| ① $\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}(\text{g})$ | $\Delta_r H_1^\ominus = +431.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| ② $0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(\text{g})$ | $\Delta_r H_2^\ominus = +244.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| ③ $2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\Delta_r H_3^\ominus = -917.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| ④ $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $\Delta_r H_4^\ominus = -44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |





1-2-4-1 盖斯定律

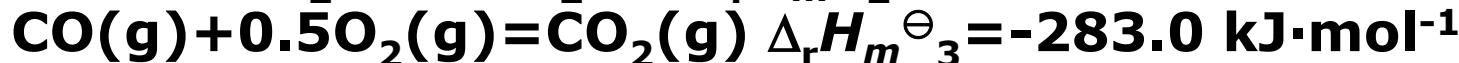


盖斯定律：在恒压或恒容条件下，一个化学反应不论是一步完成或分几步完成，其热效应相同。
(只与始态和终态有关，与变化的途径无关)

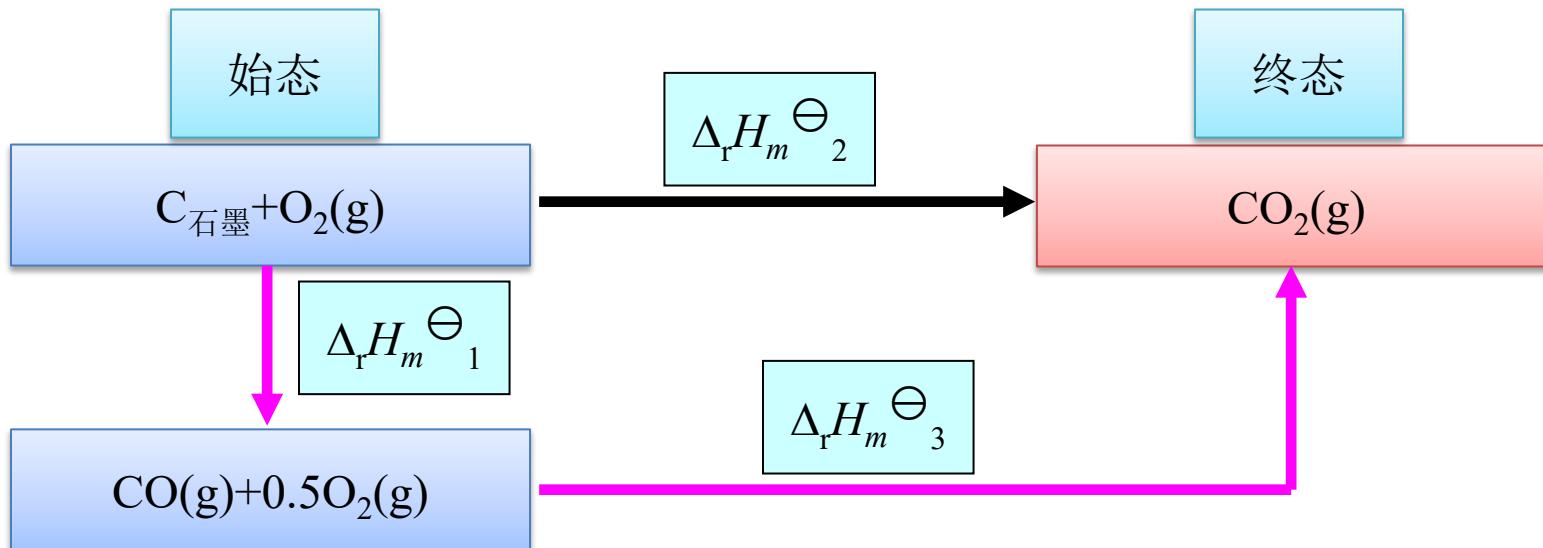
一个反应分一步进行，一个反应分四步进行。因焓为状态函数，所以与途径无关。

1-2-4-1 盖斯定律

例：



求 $\text{C(石墨)} + 0.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 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

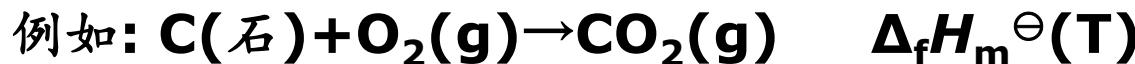
上海大学
Shanghai University

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：在恒温和标准态下，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 $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{H}_2\text{O(g)}$ 。



其中， C(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

对标准下的任意反应：

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



对应于整个反应：

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

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

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。



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

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



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: $\text{CaO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Ca}(\text{OH})_2(s)$

$\Delta_f H_m^\ominus$ -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 $\text{H}_2\text{O}(g)$ $\text{H}_2(g)$ $0.5\text{O}_2(g)$

$\Delta_f H_m^\ominus$ -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。



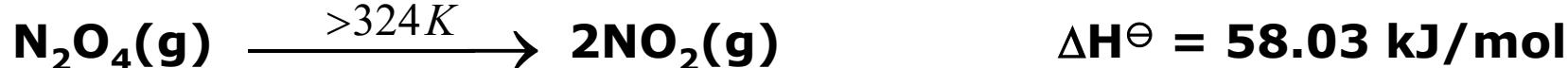
1-3-1 化学反应方向与化学反应热

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。

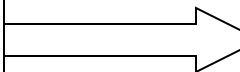
然而，可以发现，它们的共同特征是：化学反应导致了系统内分子热运动混乱度的增加。

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

上海大学
Shanghai University

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: $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

系统的混乱度越低，熵值就越低。

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

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

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

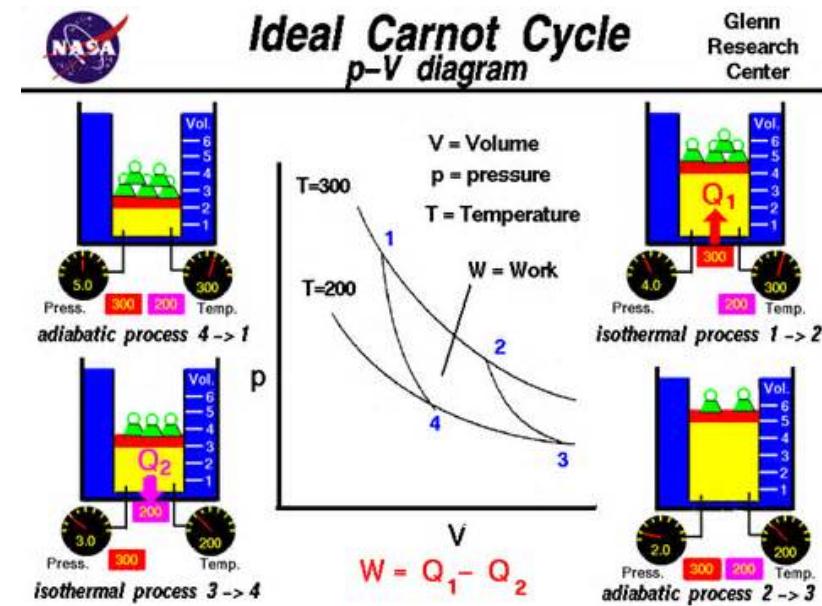
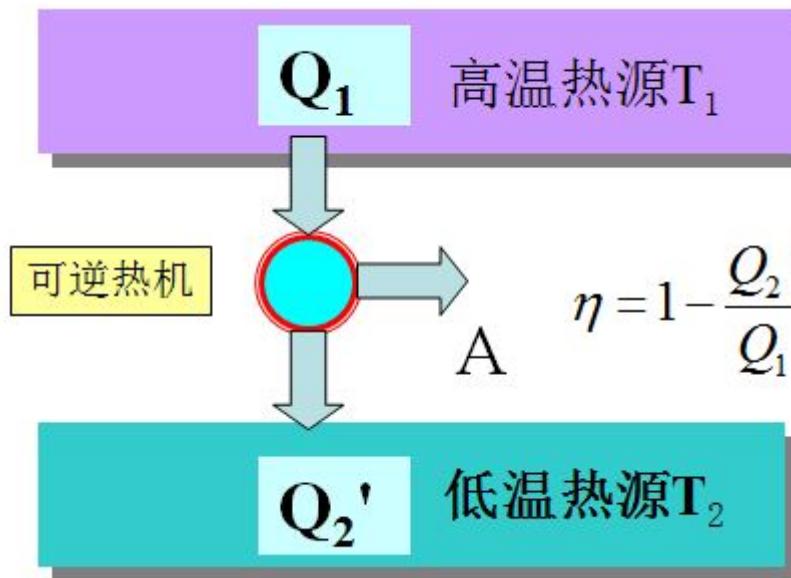
1-3-3 热力学第二定律

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 298K 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：



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 $S_{固} < S_{液} < S_{气}$ 。
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. Δn 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 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_rG_m^\ominus$ ，并指出反应是否是自发的。

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

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

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

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

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



$\Delta_rH_m^\ominus$, $\Delta_rS_m^\ominus$ 和 $\Delta_rG_m^\ominus$ 之间的关系

上海大学
Shanghai University

由上面的 $\Delta_rG^\ominus(T) = \Delta_rH^\ominus(298\text{ K}) - T\Delta_rS^\ominus(298\text{ K})$
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, $\Delta_rH^\ominus(T)$ 、 $\Delta_rS^\ominus(T)$ 可以近似采用
298 K数据, 但是 $\Delta_rG_m^\ominus(T)$ 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
$\Delta_f H_m^\ominus$	-395.72	-635.09	-1434.11	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
S_m^\ominus	256.65	39.75	106.69	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

求反应逆向进行的最低温度。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{SO}_3) \\&= -1434.11 - (-635.09) - (-395.72) \\&= -403.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\[10pt]\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CaSO}_4) - S_m^\ominus(\text{CaO}) - S_m^\ominus(\text{SO}_3) \\&= 106.69 - 39.75 - 256.65 \\&= -189.71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -0.18971 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\[10pt]T &= \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 2126 \text{ K}\end{aligned}$$



$\Delta_rH_m^\ominus$, $\Delta_rS_m^\ominus$ 和 $\Delta_rG_m^\ominus$ 之间的关系

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：

$\Delta_rG_m^\ominus = \Delta_rH_m^\ominus - T\Delta_rS_m^\ominus < 0$ ，反应自发向右进行。

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

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



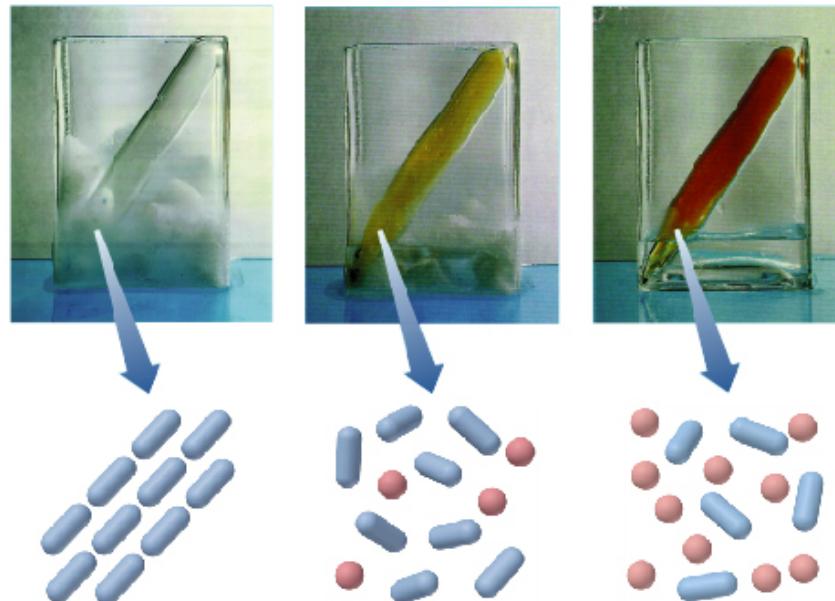
1-4 化学反应的限度—化学平衡

上海大学
Shanghai University

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

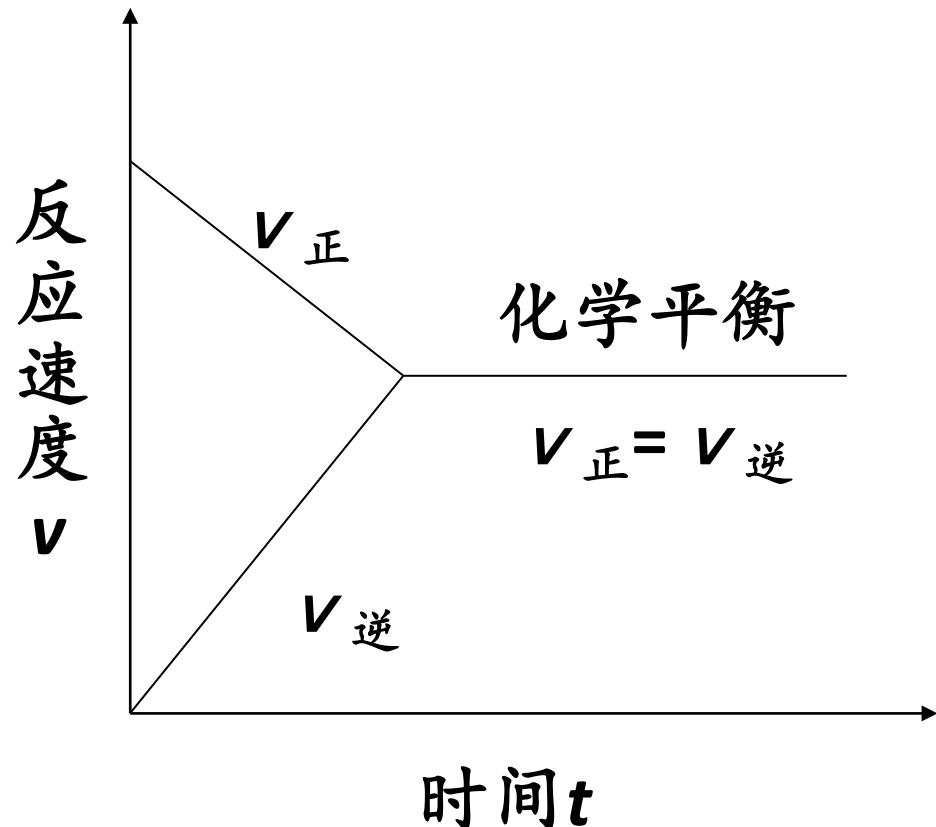


$\Delta_f H_m^\ominus$	11.1	33.2	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
S_m^\ominus	304.4	240.1	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

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

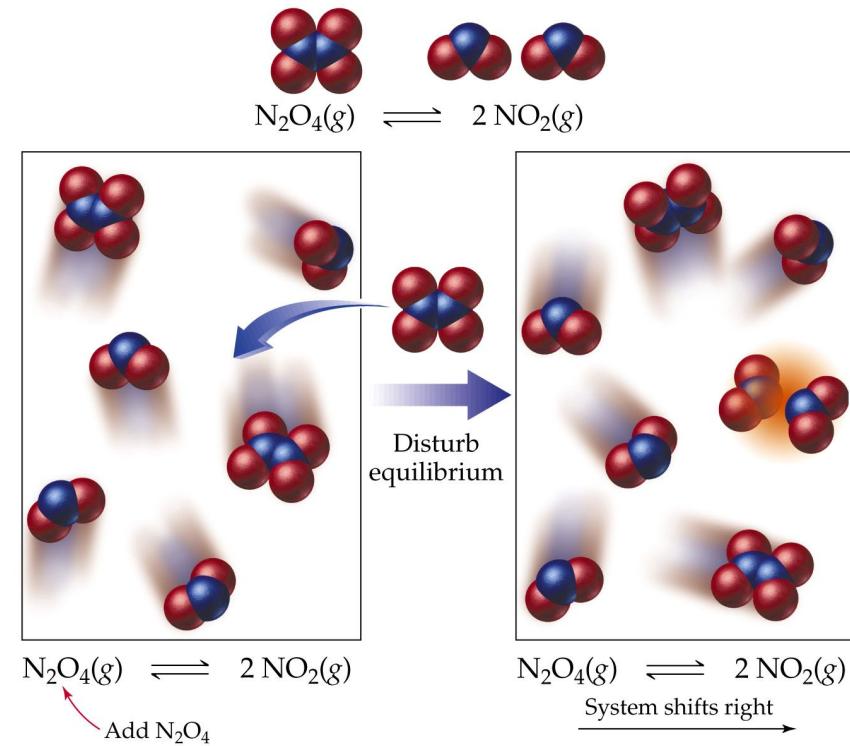
1-4-1 化学平衡

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。

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

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (\text{理想气体状态方程})$$

$$p_i = p_{\text{总}} (n_i / n) \quad (n_i / n \text{ 为 } i \text{ 组分气体的摩尔分数})$$



1-4-2 平衡常数

上海大学
Shanghai University

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

上海大学
Shanghai University

浓度平衡常数和压力平衡常数的关系：

$$aA + bB = gG + dD$$

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

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

注： $\Delta n = g + d - (a + b)$

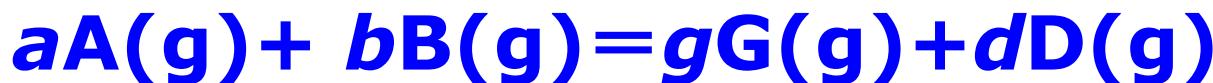


1-4-2 平衡常数

上海大学
Shanghai University

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^Θ 无单位)**

$$K_c^\Theta = \frac{\left(\frac{C_G}{C^\Theta}\right)^g \left(\frac{C_D}{C^\Theta}\right)^d}{\left(\frac{C_A}{C^\Theta}\right)^a \left(\frac{C_B}{C^\Theta}\right)^b}$$

$C^\Theta = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (标准浓度)

(2) 标准压力平衡常数: **(K_p^Θ 无单位)**

$$K^\Theta = \frac{\left(\frac{P_G}{P^\Theta}\right)^g \left(\frac{P_D}{P^\Theta}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\Theta}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\Theta}\right)^b}$$

$p^\Theta = 100 \text{ kPa}$ (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

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

则在同一温度下，反应

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

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

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



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



$$(3) = (1) - (2)$$

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

上海大学
Shanghai University

对于气相反应

$$eE(g) + fF(g) = gG(g) + rR(g)$$

由热力学可导出：

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

达到平衡时， $\Delta G = 0$

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

$$\Delta G^\Theta = -RT \times \ln K^\Theta$$



1-4-4 化学反应等温方程式

上海大学
Shanghai University

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

非平衡时，

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

称为反应商，用符号J表示。

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

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

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

$J > K^\Theta$ 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

例： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

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

1173 K时 $K^\Theta = 2.33$,

问(1) 正反应是吸热还是放热?

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

(3) 1273 K时的 K^Θ ?



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。