



普通化学 (乙)

第2章 化学反应的一般原理

主讲老师：厉刚

目 录



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

01

第1节 热力学基本概念

02

第2节 热化学（化学反应的热效应）

03

第3节 热力学第二定律（化学反应的方向）

04

第4节 化学平衡（化学反应的限度）

05

第5节 化学反应动力学



第1节 热力学基本概念



1.1 反应进度

对于任何一个化学反应方程式，按国家法定计量单位可表示为：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

B：反应物或产物；

ν_B ：物质**B**的化学计量数，其量纲为一。

规定： 反应物： $\nu_B < 0$ ； 产物： $\nu_B > 0$ 。

例如反应： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 移项： $0 = -\text{N}_2 - 3\text{H}_2 + 2\text{NH}_3$

化学计量数 ν_B 分别为：

$$\nu(\text{N}_2) = -1, \quad \nu(\text{H}_2) = -3, \quad \nu(\text{NH}_3) = +2$$

反应进度 ξ 的定义:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

n_B : 参加反应的任一物质B的物质的量, mol

根据定义, 反应进度的单位: mol

上述微分定义式积分后:

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

例如反应: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 经过 t 时刻后, N_2 消耗了1 mol, 则反应进度=? 1 mol

注意点



(i) 由于反应进度 ξ 与化学计量数 ν_B 有关，而 ν_B 与反应方程式的写法有关，所以，在讲反应进度时必须指明具体的反应方程式；

(ii) 对给定反应方程式， ν_B 为定值，根据 Δn_B 值即可求得 ξ ；

(iii) 当 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时，称单位反应进度，此时 $\Delta n_B = \nu_B$ 。

例如，对于反应： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ，若 $\xi = 1 \text{ mol}$ ，意味着 1 mol N_2 与 3 mol H_2 反应生成了 2 mol NH_3 。

(iv) 对于任何一个化学反应： $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$ ，有

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{A}}}{-a} = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{-b} = \frac{\Delta n_{\text{G}}}{g} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{d}$$

1.2 系统和环境



系统：研究对象。

环境：除系统外，与系统有密切联系的周围一切。

根据系统与环境之间物质和能量的交换情况，系统分为三类：

	物质交换	能量交换
开放系统	有	有
封闭系统	无	有
孤立系统	无	无

1.3 状态和状态函数

状态：当系统的所有性质如 p 、 T 、 V 等都有确定值，我们称系统处于一个确定的状态。

状态函数：当系统的状态确定后其值也确定的物理量，如 p 、 V 、 T 等。是不是所有的物理量都是状态函数？

状态函数特性：状态函数的改变量只取决于系统的始态和终态，与变化的具体途径无关。

$$\begin{aligned}\text{如： } \Delta n &= n_2 - n_1; \quad \Delta p = p_2 - p_1; \\ \Delta T &= T_2 - T_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1\end{aligned}$$

理想气体

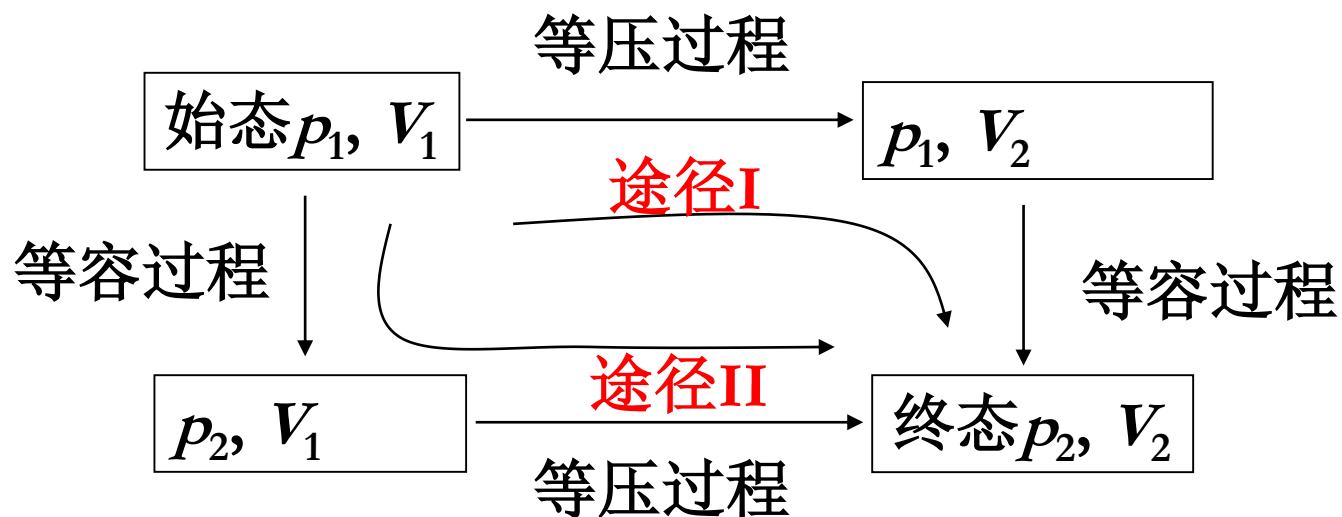
$$\begin{aligned}n &= 1 \text{ mol} \\ p &= 101.3 \text{ kPa} \\ V &= 22.4 \text{ L} \\ T &= 273.15 \text{ K}\end{aligned}$$

1.4 过程与途径



当系统的状态发生变化时，相邻两个状态之间的变化称为过程。

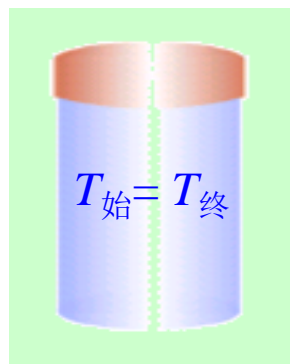
当系统的状态发生变化时，实现变化的具体步骤称为途径，通常由若干个过程组成。



常见过程



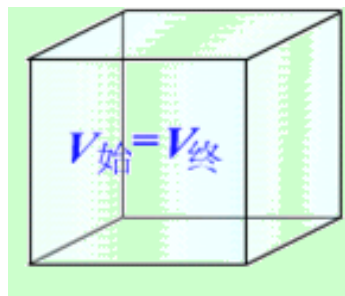
浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY



等温过程

恒温过程

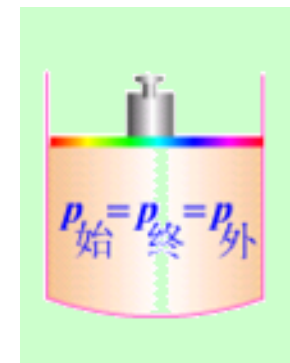
$T = \text{常数}$



等容过程

恒容过程

$V = \text{常数}$



等压过程

恒压过程

$p = \text{常数} = p_{\text{外}}$

1.5 功和热



封闭系统与环境之间可以有能量的交换。

能量交换的形式有且只有**两种**：热和功，单位均为J或kJ。

热：系统与环境之间因温度不同而产生的能量交换形式称为热，用 **Q** 来表示；

功：系统与环境之间除热以外的其他能量交换形式均称为功，用 **W** 来表示；

热力学中对 **Q** 和 **W** 的符号规定如下：

Q ：系统从环境吸热， **Q** 取正值（ **$Q > 0$** ，系统能量升高）；

系统向环境放热， **Q** 取负值（ **$Q < 0$** ，系统能量下降）；

W ：环境对系统做功， **W** 取正值（ **$W > 0$** ，系统能量升高）；

系统对环境做功， **W** 取负值（ **$W < 0$** ，系统能量降低）；

注意点



Q 和 W 均不是状态函数，为什么？

Q 和 W 的数值不仅与系统的始态和终态有关，也与变化的具体途径有关。

功的分类：体积功和非体积功。

体积功(W)：系统体积变化产生的功

$$W = -\int p_e dV = -p \Delta V \quad (\text{恒压过程})$$

非体积功(W_f)：除体积功以外的其他功，一般情况下 $W_f=0$

$$W_{\text{总}} = -\int p_e dV + W_f$$

1.6 热力学能 (U)



热力学能又称**内能**，指系统所具有的总能量（不包括动能和势能），包括系统内分子平动能、转动能、振动能，电子能，核能以及系统内部分子与分子之间的相互作用能。热力学能的符号为 U ，单位J或kJ。

U 是状态函数， $\Delta U = U_2 - U_1$

处于一定状态下的系统，其**热力学能**是确定的，但无法准确测量；当系统的状态发生变化时，热力学能的变化量 (ΔU) 却是可以确定的。

$\Delta U > 0$ ，系统能量升高；

$\Delta U < 0$ ，系统能量下降。

1.7 热力学第一定律



封闭系统的总能量是一定的，当封闭系统与环境之间有能量交换时，交换的能量必然等于系统热力学能的改变量 ΔU 。

热力学第一定律的数学表达式为：

$$\Delta U = Q + W$$

热力学第一定律又称能量转化与守恒定律

例2-1 某封闭系统从环境吸收250 kJ的热，同时反抗外压做了200 kJ的功，求该过程中系统的热力学能变和环境的热力学能变。

解：由热力学第一定律

$$\begin{aligned}\Delta U(\text{系统}) &= Q + W \\ &= 250 \text{ kJ} + (-200 \text{ kJ}) \\ &= 50 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U(\text{环境}) &= Q + W \\ &= (-250 \text{ kJ}) + 200 \text{ kJ} \\ &= -50 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U(\text{系统}) + \Delta U(\text{环境}) = 0$$

过程结束后系统净增了50 kJ的热力学能，而环境减少了50 kJ的热力学能，系统与环境的能的总和保持不变，即能量守恒。



第2节 热化学

热化学：研究化学反应的能量变化规律。化学反应的热效应。
热力学第一定律在化学反应中的应用。

2.1 化学反应的热效应



化学反应一般在恒温恒容或恒温恒压下进行，对应的热效应是不一样的。

在恒温恒容下得到的反应热称为恒容反应热， Q_v

在恒温恒压下得到的反应热称为恒压反应热， Q_p



1、恒容反应热 Q_V

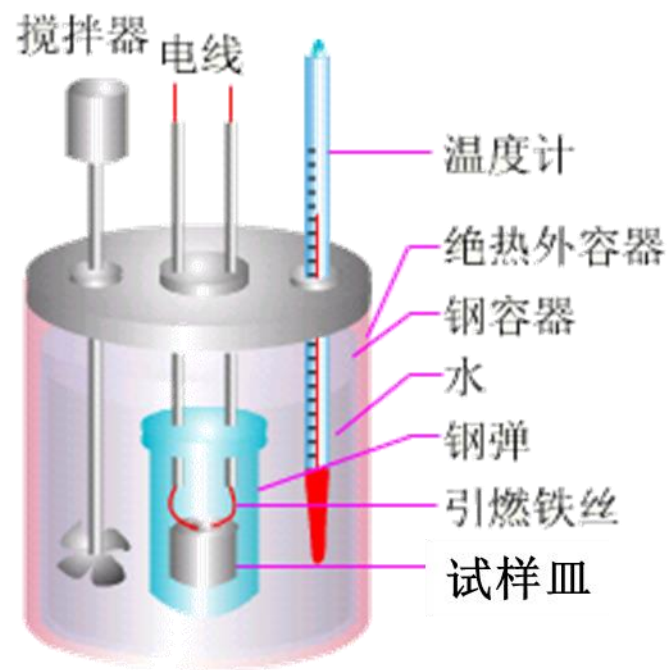
恒容： $\Delta V = 0$ ，体积功 $W = 0$

假设非体积功 $W_f = 0$

此时， $\Delta U = Q_V + W = Q_V$

结论：恒温恒容（非体积功=0）下发生的化学反应，反应热来自于系统热力学能的变化。

用于测量燃烧热的氧弹式热量计，测得的热效应为**恒容反应热**。



氧弹式热量计

样品在点火之后燃烧，完全燃烧释放的热量 Q_V 导致环境温度的升高 ΔT 。

$$Q_V = -\{C_m(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + C_s\} \cdot \Delta T = K \Delta T$$

$C_m(\text{H}_2\text{O})$ 为水的质量比热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$m(\text{H}_2\text{O})$ 为水的质量, kg ;

C_s 为钢弹及内部物质和金属容器等物质的总热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;

ΔT 为介质水的温度升高值;

K 为仪器常数。

2、恒压反应热 Q_p 与焓变 ΔH



恒压反应热：是指在恒温恒压（非体积功 $W_f=0$ ）下得到的反应热。

根据热力学第一定律： $\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$

$$\begin{aligned}Q_p &= \Delta U + p\Delta V \\&= \Delta U + \Delta(pV) \\&= \Delta(U + pV)\end{aligned}$$

定义： $H = U + pV$ ，焓，状态函数

则 $Q_p = \Delta H$ (焓变)



$Q_p = \Delta H$ 的物理意义：恒温恒压（非体积功=0）下发生的化学反应，其反应热来自于系统的焓变 ΔH 。

$\Delta H > 0$ ，系统吸热

$\Delta H < 0$ ，系统放热

注意：如果一个化学反应不是在恒温恒压下进行，也有 ΔH ，但此时 $\Delta H \neq Q_p$

ΔU 和 ΔH 的关系 (Q_V 与 Q_p 的关系)



根据焓 H 的定义: $H = U + pV$

恒压下: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

- ◆ 当反应物和产物均为**固态或液态**时, 反应过程中系统的体积变化可忽略不计, 所以 $p\Delta V \approx 0$, 则 $\Delta H \approx \Delta U$ 。
- ◆ 对于有气体参加的化学反应, 反应过程中系统的**体积变化**较大, $p\Delta V$ 不能忽略! 假设参加反应的气体均为理想气体, 则

$$p\Delta V = p(V_{\text{后}} - V_{\text{前}}) = (n_{\text{后}} - n_{\text{前}})RT = \Delta n(g)RT$$

式中 $\Delta n(g)$ 为反应前后**气体组分**的物质的量的改变量

则 $\Delta H = \Delta U + \Delta n(g)RT$

$$Q_p = Q_V + \Delta n(g)RT$$



例2-2 已知乙醇的燃烧反应为： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，在298.15 K和100 kPa下，1 mol乙醇完全燃烧放出1367 kJ的热量。求该反应的 ΔH 和 ΔU 。

解：燃烧1mol乙醇时，反应前后 $\Delta n(\text{g}) = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$

反应在恒温恒压下进行，所以 $\Delta H = Q_p = -1367 \text{ kJ}$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n(\text{g})RT = (-1367) - (-1) \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} = -1364 \text{ kJ}$$

上例告诉我们，即使对于气体参加的反应， $p\Delta V$ 或 $\Delta n(\text{g})RT \ll \Delta H$ 。因此，在一般情况下，可认为： $\Delta H \approx \Delta U$

2.2 盖斯定律



恒温恒容或恒温恒压且非体积功=0的条件下，任何一个化学反应，不论是一步完成的，还是分步完成的，其化学反应的热效应总是相同的。

即化学反应的热效应只与始态和终态有关，与具体途径无关。

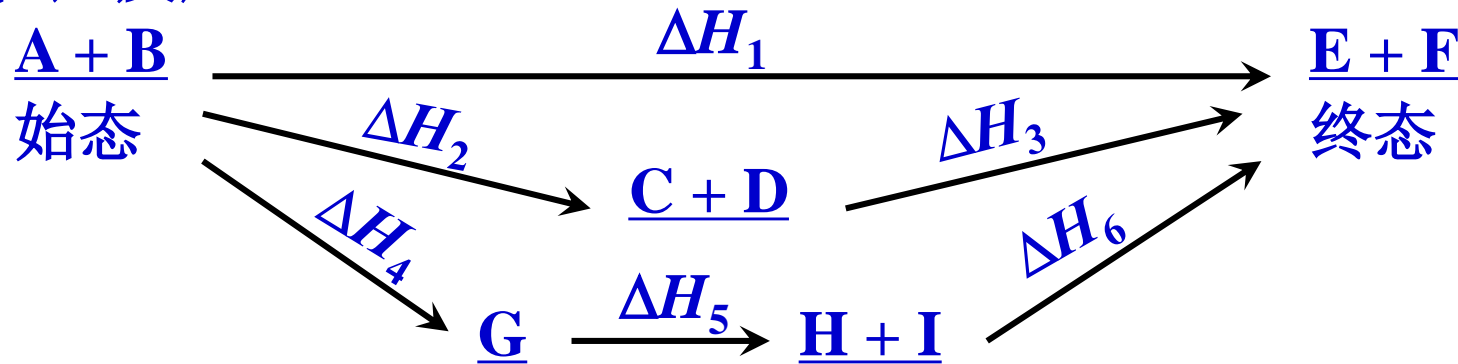
若恒温恒压： $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$

若恒温恒容： $Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$



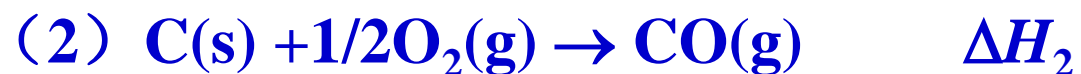
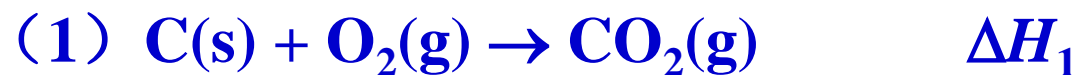
盖斯, G. H.

讨论恒压反应：



根据盖斯定律： $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$

直接利用热化学反应方程式之间的代数关系进行计算：



$$(1) = (2) + (3), \text{ 所以, } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

必须注意：在利用化学反应方程式之间的代数关系进行运算，把相同项消去时，不仅物质种类必须相同，而且状态（即物态、温度、压力等）也要相同，否则不能相消。

2.3 标准摩尔反应焓的计算



1、反应焓 $\Delta_r H$ 、摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ 与标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$

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

摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ ：反应进度=1 mol时的反应焓，单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

注意：因 ξ 与反应方程式的写法有关，所以摩尔反应焓的数值与反应方程式有关，必须指明具体的反应方程式。

标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ ：参加化学反应的每个物质均处于标准态时的摩尔反应焓。

每一种物质的标准态是如何定义的？

2、物质的标准态



标准态： 在温度 T 及标准压力 p^\ominus (100 kPa)下的状态，用右上标“ \ominus ”表示标准态。当系统处于标准态时，是指该系统中所有物质均处于各自的标准态。

物质的标准态定义如下：

- ◆ **气体的标准态：** 标准压力 p^\ominus 下的纯理想气体。
- ◆ **液体或固体的标准态：** 标准压力 p^\ominus 下的纯液体或纯固体。
- ◆ **溶液中溶质的标准态：** 比较复杂！其中一种约定是指标准压力 p^\ominus 下 $c=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c^\ominus) 的溶液。

注意： 标准态的压力必须是标准压力，而温度没有限定。

标准摩尔反应焓的计算



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

方法一：根据标准摩尔生成焓数据计算

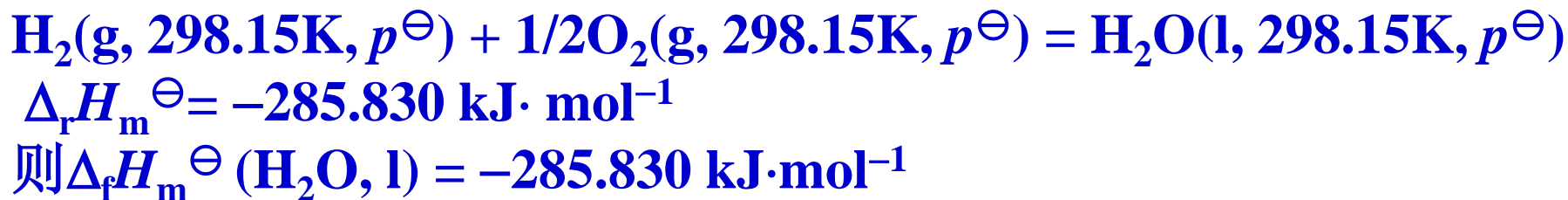
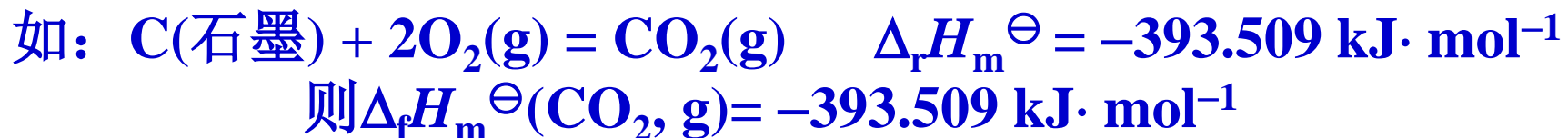
方法二：根据标准摩尔燃烧焓数据计算

3、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$



定义：在温度 T 及标准态下，由最稳定相的单质生成 1 mol 物质B的标准摩尔反应焓，称为物质B在温度 T 时的标准摩尔生成焓，用 $\Delta_f H_m^\ominus (B, \beta, T)$ 表示，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在书写生成反应的化学方程式时，必须使物质B为唯一生成物，且物质B的化学计量数 $\nu_B=1$ 。



常见物质的标准摩尔生成焓数据见教材附录III。

注意点



◆ 根据定义，稳定相单质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{B})=0$ 。

◆ 稳定单质的异构体 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{B}) \neq 0$ 。

如： $\Delta_f H_m^\ominus (\text{石墨}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus (\text{金刚石}) = 1.895 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

常见稳定单质：C为石墨，S为正交硫，P为白磷，Sn为白锡。

◆ 使用 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{B})$ 应注意物质B的聚集状态。

如： $\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

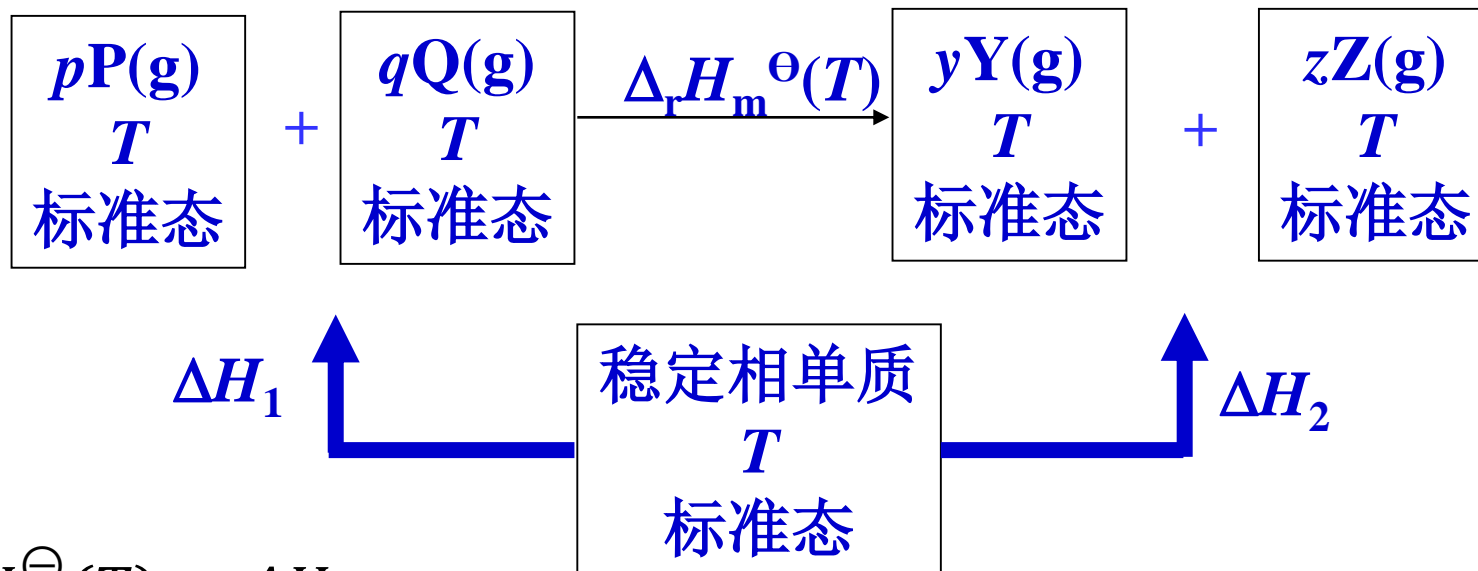
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

例2-3 下列哪个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 代表 AgCl(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$



(b)

利用标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$



$$\Delta H_1 + \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_2$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = p\Delta_f H_m^\ominus(\text{P}) + q\Delta_f H_m^\ominus(\text{Q})$$

$$\Delta H_2 = y\Delta_f H_m^\ominus(\text{Y}) + z\Delta_f H_m^\ominus(\text{Z})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$$

注意：反应物的化学计量数 $\nu < 0$ ，产物的化学计量数 $\nu > 0$ 。例如反应物P的化学计量数是 $-p$ ，不是 p ！

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = y\Delta_f H_m^\ominus(\text{Y}) + z\Delta_f H_m^\ominus(\text{Z}) - p\Delta_f H_m^\ominus(\text{P}) - q\Delta_f H_m^\ominus(\text{Q})$$

例2-4 计算1118 K、标准状态下反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus (1118\text{K})$ 。

解：



$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad -1207.6 \qquad -634.9 \qquad -393.5$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = [\Delta_f H_m^\ominus (\text{CaO}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}_2)] - \Delta_f H_m^\ominus (\text{CaCO}_3) = 179.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响不大，因此：

$$\Delta_r H_m^\ominus (1118 \text{ K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = 179.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



4、标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$

定义：在温度 T 及标准态下1 mol 物质B完全燃烧(或完全氧化)时的**标准摩尔反应焓**，称为物质B的标准摩尔燃烧焓，用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示，单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
在书写燃烧反应的化学方程式时，必须使物质B的化学计量数 $\nu_B=1$ 。

规定：完全燃烧或完全氧化是指反应物中的C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，N变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，Cl变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ 。

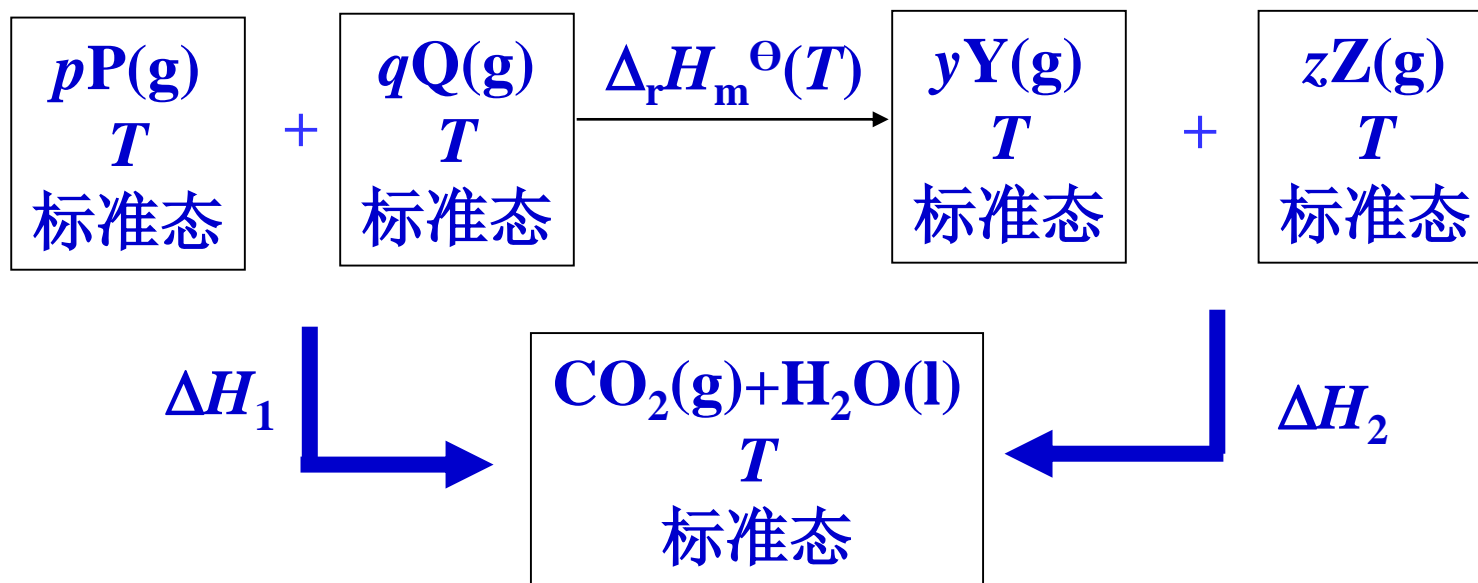


有机化合物易燃、易氧化，标准摩尔燃烧焓数据在有机化学中应用广泛。

对于燃料： $\Delta_c H_m^\ominus$ 是判断其能量高低的指标之一。

对于食品： $\Delta_c H_m^\ominus$ 是判断其营养价值的指标之一。

利用标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$



$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m^\ominus(T) + \Delta H_2 \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = p\Delta_c H_m^\ominus(P) + q\Delta_c H_m^\ominus(Q) \quad \Delta H_2 = y\Delta_c H_m^\ominus(Y) + z\Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_1 - \Delta H_2 = p\Delta_c H_m^\ominus(P) + q\Delta_c H_m^\ominus(Q) - y\Delta_c H_m^\ominus(Y) - z\Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum v_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

例2-5 已知乙烷的标准摩尔燃烧焓为 $-1560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算乙烷的标准摩尔生成焓。

解： 燃烧反应： $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -1560 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = \sum \nu_B \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(B)$$

$$= 2\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 2\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (-1560)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -84.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例2-6 已知298.15 K下的热力学数据如下表所示。求反应： $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{HCN}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$ 在298.15 K时的标准摩尔反应焓。已知标准压力下，丙烯腈的熔点为191.2 K，沸点为351.7 K，相变焓 $\Delta_l^g H_m(298.15 \text{ K}) = 32.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

物质	标准摩尔燃烧焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	标准摩尔生成焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C(石墨)	-393.51	/
$\text{H}_2(\text{g})$	-285.84	/
丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)	-1760.71	/
$\text{HCN}(\text{g})$	/	129.70
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	/	226.73

提示：关键求 $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$ 的生成焓，先求 $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{l})$ 的生成焓， $151.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$ 的生成焓= $151.42 + 32.84 = 184.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因此 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{HCN}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓= $184.26 - 226.73 - 129.70 = -172.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第二章第一次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P67~68

1、2、3、4

第3节 热力学第二定律

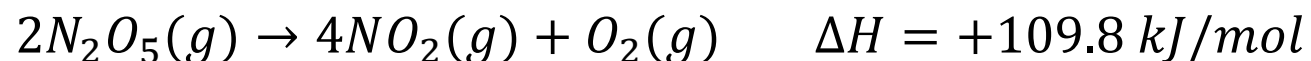
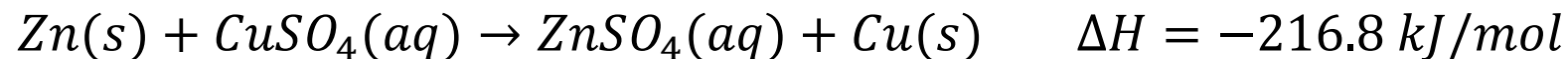
第3节 热力学第二定律



核心内容：研究过程的自发性及其规律。用于化学反应时，可判断化学反应自发进行的方向。

在给定条件下，反应物→产物 是自发的，还是产物→反应物 是自发的？
自发进行的化学反应有何特点？

能否利用前面所介绍的化学反应过程中**能量的变化**来判断？



答案是否定的！

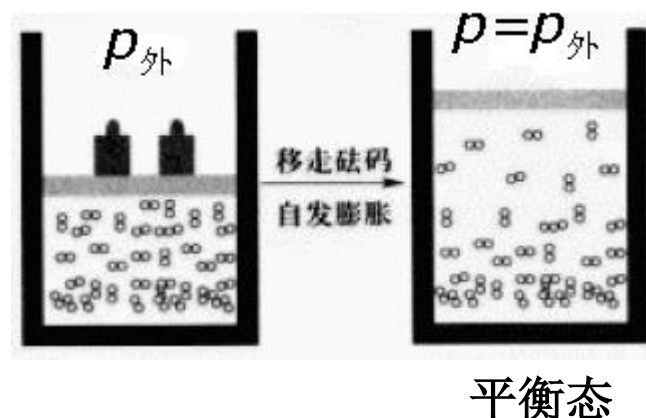
只能借助于热力学第二定律！

热力学第二定律最初是针对物理变化或者说物理过程提出来的，后来才用于化学反应。

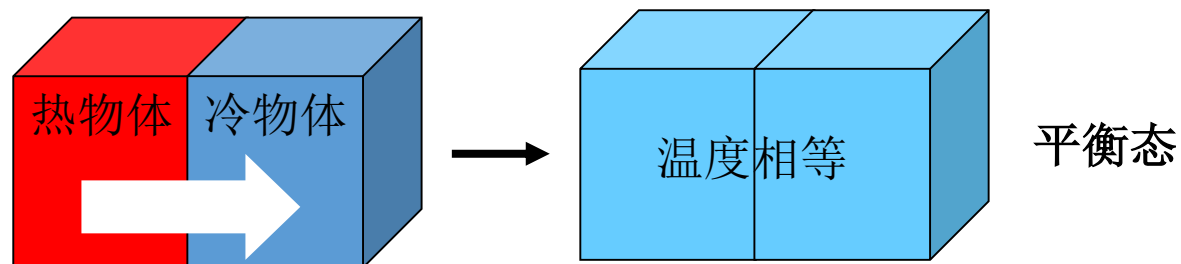
3.1 自发过程（物理变化过程）的特点



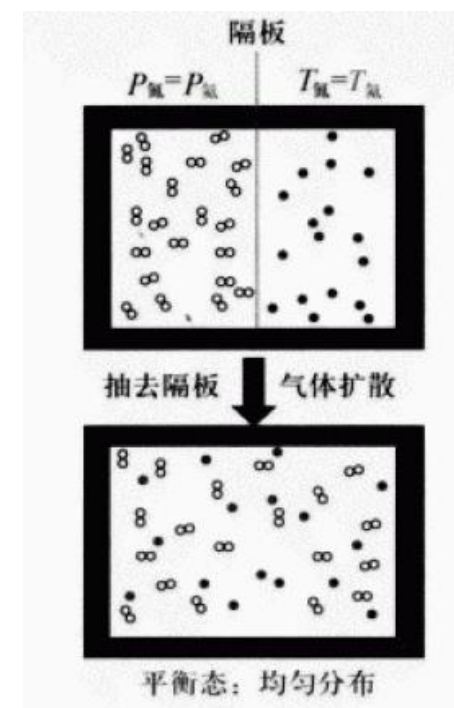
(a) 自发膨胀过程



(b) 自发传热过程



(c) 自发扩散过程



规律：自然界中发生的自发过程（物理变化）总是朝着系统的平衡态方向进行的。

结论：非平衡态 → 平衡态，自发过程；平衡态→非平衡态，非自发过程。

什么是平衡态？

（1）封闭系统的平衡态与环境有关，而孤立系统的平衡态与环境无关

（2）孤立系统的平衡态 = 最稳定的状态 = 出现概率最多的状态 = 拥有的微观状态数最多的状态

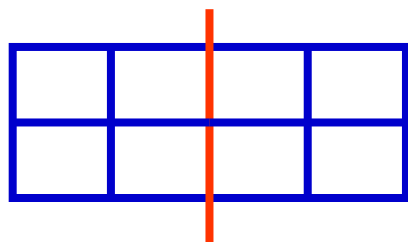
（3）热力学上用熵来度量微观状态数

$$S = k \ln \Omega \quad \text{玻尔兹曼方程}$$

Ω ：微观状态数

$$k = R / N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{Boltzmann常数}$$

例2-7 红线左右两侧各有四个大小一样的格子，每个格子（每个格子有编号）可放一个粒子，把 4 个相同的粒子放入这些格子中，共有几种分布？每一种分布对应的排列数各有多少？



可能的分布方式和相应的微观状态数分别为：

分布方式	排列数	
(4, 0) 分布（左侧4个，右侧0个）	1	
(3, 1) 分布	16	$C_4^3 C_4^1 = 16$
(2, 2) 分布	36	$C_4^2 C_4^2 = 36$
(1, 3) 分布	16	
(0, 4) 分布	1	

每一种分布看成是一个宏观状态，每一种分布对应的排列数看成是微观状态数。

可见，每一种宏观状态拥有的微观状态数并不一样，其中微观状态数最多的状态出现的概率最多。

思考题



(1) 比较1 mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的熵大小。

(2) 判断下列过程中熵如何变化？

(a) 冰融化

(b) 水蒸气冷凝

(c) 蔗糖溶解在水中

(d) $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

3.2 熵增加原理



自发过程总是朝着系统的平衡态方向进行的。

孤立系统的平衡态就是熵最大的状态，所以孤立系统的自发过程就是朝着熵增加的方向进行的。

$$\Delta S \geq 0$$

注意：适用对象是孤立系统！

$\Delta S > 0$ 自发过程，且是不可逆的

$\Delta S < 0$ 非自发过程

$\Delta S = 0$ 可逆自发过程，但不是平衡态

称为熵增加原理或热力学第二定律的数学表达式。

热力学的研究对象主要是封闭系统，如何利用熵增加原理？

封闭系统+环境 = 孤立系统

$$\Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = \Delta S_{\text{孤立系统}} \geq 0$$

3.3 热力学第三定律

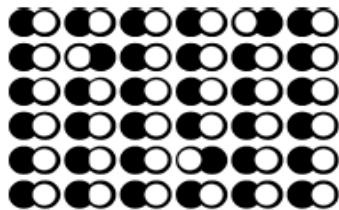


热力学第三定律：绝对零度完美晶体的熵等于零。

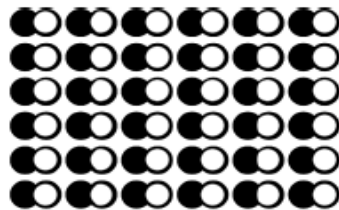
绝对零度下，所有粒子均分布最低能级上；完美晶体中所有粒子的排列方式是一致的。此时，系统只有一个微观状态，即 $\Omega=1$ 。

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

CO晶体



A



B

3.4 标准摩尔熵 S_m^\ominus



例如298.15 K液态水的标准摩尔熵为多少？

0 K的完美晶体 $\xrightarrow{\Delta S_1}$ 熔点温度的晶体 $\xrightarrow{\Delta S_2}$ 熔点温度的液态 $\xrightarrow{\Delta S_3}$ 298.15K的液态水
 $S(0\text{ K晶体})=0$ $S(298.15\text{K液态水})=?$

$$\Delta S = S(298.15\text{K液态水}) - S(0\text{K晶体})$$

$$\Delta S = S(298.15\text{K液态水})$$

常见物质在298.15 K下的标准摩尔熵见教材附录III。

3.5 化学反应的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$



理想气体化学反应： $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$

$$\Delta_r S_m^\theta = cS_m^\theta(C) + dS_m^\theta(D) - aS_m^\theta(A) - bS_m^\theta(B)$$

计算反应： $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$ 在298.15 K时的标准摩尔反应熵。

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta(298.15\text{ K}) &= S_m^\theta[CH_3OH(g)] - S_m^\theta[CO(g)] - 2S_m^\theta[H_2(g)] \\ &= 239.7 - (197.56 + 2 \times 130.57) = -219.1\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3.6 吉布斯 (Gibbs) 自由能 (G)



$$\Delta S + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0$$

$$\Delta S + \frac{-Q}{T} \geq 0 \quad (\text{恒温过程})$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S - Q_p \geq 0 \quad (\text{恒压过程})$$

$$T\Delta S - \Delta H \geq 0 \quad (\text{非体积功 } W_f=0)$$

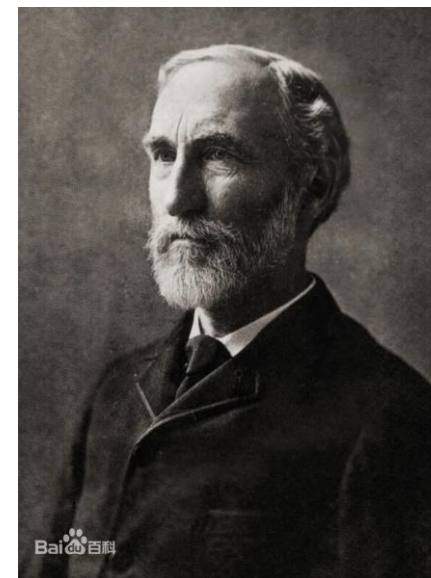
$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$\Delta H - \Delta(TS) \leq 0$$

$$\Delta(H - TS) \leq 0$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

$$\Delta G \leq 0$$



吉布斯 (1839-1903)

适用条件：恒温恒压非体积功为零的封闭系统

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

恒温恒压过程：

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

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

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

（标准状态下进行的化学反应）

非体积功为零的化学反应，
恒温恒压下进行，则其自发性判据为：

$$\Delta_r G_m < 0$$

$\Delta_r G_m < 0$ ，正反应自发

$\Delta_r G_m > 0$ ，逆反应自发

温度对反应自发性的影响



已知恒温恒压、非体积功=0时: $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 。

忽略温度对 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的影响: $\Delta_r H_m(T) \approx \Delta_r H_m(298.15 \text{ K})$, $\Delta_r S_m(T) \approx \Delta_r S_m(298.15 \text{ K})$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m(298.15 \text{ K})$$

$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	T	$\Delta_r G_m$	反应的自发性	反应实例
-	+	任意	-	自发	$2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
+	-	任意	+	非自发	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
+	+	低温	+	低温非自发	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
		高温	-	高温自发	
-	-	低温	-	低温自发	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
		高温	+	高温非自发	

化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算



方法一： $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

方法二：根据标准摩尔生成Gibbs自由能数据进行计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

例2-8 计算反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CaCO}_3(\text{s})$ 在 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

已知 $\Delta_r H_m^\ominus = -178.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.9	40	213.7

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

$$\Delta_r H_m^\ominus = -178.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -160.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -130.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.7 标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$



1、标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$

定义：在温度 T 及标准态下，由稳定相的单质生成1 mol 物质B时的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ ，称为物质B在温度 T 时的**标准摩尔生成吉布斯函数**，用 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$ 表示，单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- ◆同样，在书写生成反应的化学方程式时，物质B应为唯一生成物，且物质B的化学计量数 $\nu_B=1$ 。
- ◆水合离子的**标准摩尔生成吉布斯函数**是以 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq})=0$ 为基准计算得到。
- ◆常见物质在298.15 K下的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据见教材附录III。



2、标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

对于任何一个化学反应： $0 = \sum \nu_B B$ 在298.15 K时， $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$

例2-9 计算298.15 K和500 K时反应： $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。



解：查表 $\Delta_f H_m^\ominus$

$H_2(g)$	$Cl_2(g)$	$2HCl(g)$
0	0	-92.307 kJ·mol ⁻¹

S_m^\ominus	130.684	223.066	186.908 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
---------------	---------	---------	--

$\Delta_f G_m^\ominus$	0	0	-95.299 kJ·mol ⁻¹
------------------------	---	---	------------------------------

方法一： $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B) = 2 \times (-95.299) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -190.598 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

方法二： $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = [2 \times (-92.307) - 298.15 \times (20.066 \times 10^{-3})] = -190.597 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

注意点



对于在恒温恒压下不做非体积功的化学反应：

- ◆ $\Delta_r G_m^\ominus$ 用于计算反应的限度；
- ◆ $\Delta_r G_m$ 用于判断反应自发进行的方向。

第二章第二次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P68~70

6、 8、 23、 24

第4节 化学平衡

4.1 化学平衡条件

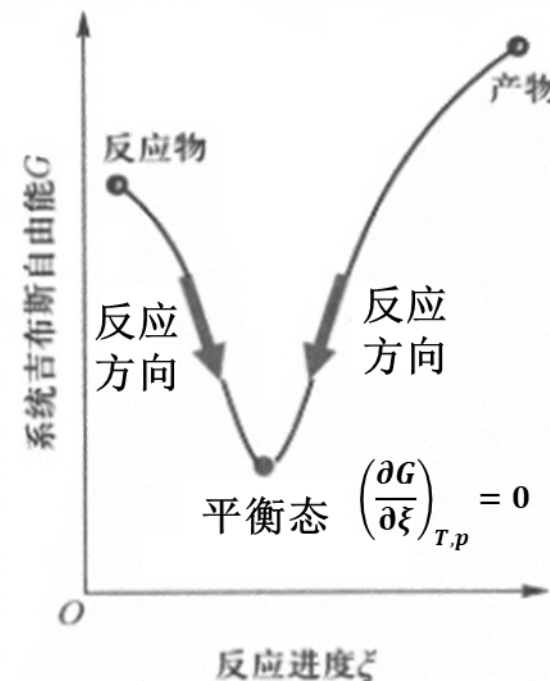
Gibbs自由能判据: $\Delta G_{T,p} < 0$

恒温恒压下进行的自发过程，封闭系统的吉布斯自由能总是减少的，达平衡态时，吉布斯自由能为最小值。

化学平衡态:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$$

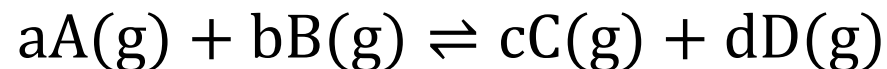
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m = 0$$



定温定压条件下，封闭系统化学反应过程的吉布斯自由能变化趋势

4.2 标准平衡常数 K^\ominus

对于在恒温 (T) 恒压 (p) 下进行的理想气体反应:



van't Hoff 等温方程:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p_C/p^\ominus)^c (p_D/p^\ominus)^d}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b}$$

$$p^\ominus = 100 \text{ kPa}$$

$$\frac{(p_C/p^\ominus)^c (p_D/p^\ominus)^d}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b} = Q \quad \text{反应商}$$

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

当反应达平衡时： $\Delta_r G_m = 0$

$$0 = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left[\frac{(p_C/p^\ominus)^c (p_D/p^\ominus)^d}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b} \right]_e$$

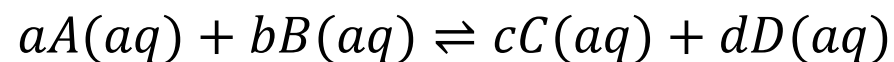
$$\left[\frac{(p_C/p^\ominus)^c (p_D/p^\ominus)^d}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b} \right]_e = K^\ominus \quad \text{标准平衡常数}$$

$$0 = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus$$

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

$$K^\ominus = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right)$$

(i) 对于在稀溶液中发生的化学反应:



$$K^{\ominus} = \left[\frac{(c_C/c^{\ominus})^c (c_D/c^{\ominus})^d}{(c_A/c^{\ominus})^a (c_B/c^{\ominus})^b} \right]_e$$

(ii) 对于有气体、纯固体或纯液体参加的多相反应



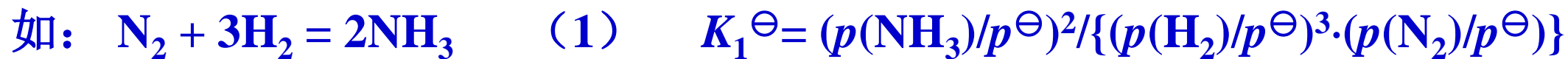
$$K^{\ominus} = \left[\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}} \right]_e$$

注意点



◆标准平衡常数表达式中，各项均为平衡时的相对浓度 ($c_{B,e}/c^\ominus$) 或相对分压 ($p_{B,e}/p^\ominus$) ；

◆ K^\ominus 表达式与化学反应计量方程式有关。同一个反应，计量方程式不一样，则 K^\ominus 表达式也不一样：



$(1) = 2 \times (2) \quad K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$

◆反应方程式中的纯固体或纯液体的标准态为其本身，因而其相对浓度为“1”，表达式中可省略。

例2-10 将 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 以1:3（物质的量之比）装入一密闭容器中，在673 K、5000 kPa压力下反应达到平衡，混合气体中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的摩尔分数为0.125，求该反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

解： 合成氨反应为： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

起始 $\text{N}_2(\text{g})$: $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔数比为1:3，从反应方程式可知平衡时， $\text{N}_2(\text{g})$: $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔数比仍为1:3。

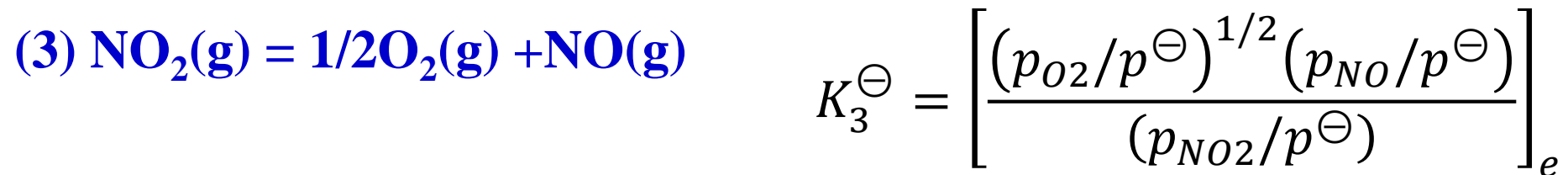
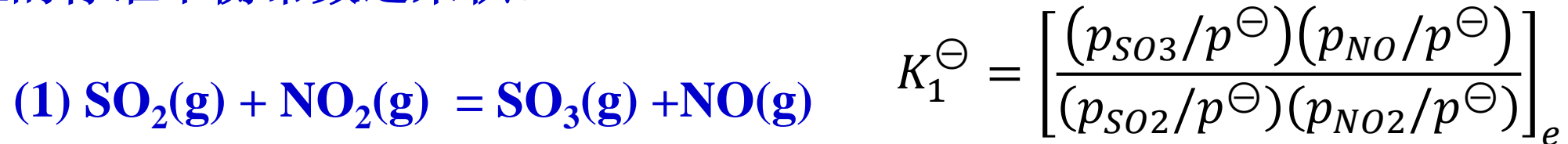
$$p(\text{NH}_3) = 0.125 \times 5000 \text{ kPa} = 625 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = (1/4) \times (1 - 0.125) \times 5000 \text{ kPa} = 1094 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = (3/4) \times (1 - 0.125) \times 5000 \text{ kPa} = 3281 \text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \left[\frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3} \right]_e = \frac{(625/100)^2}{(1094/100)(3281/100)^3} = 1.01 \times 10^{-4}$$

当反应A为若干个分步反应之和时，则反应A的标准平衡常数等于这若干个分步反应的标准平衡常数之乘积。

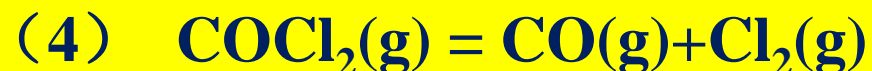


例2-11 已知下列反应在1123 K时的标准平衡常数 K^\ominus



求反应：(3) $2\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{C(石墨)} + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 值。

解：将反应（2）的反应物与产物对调一下：



将反应（1）的反应物与产物也对调一下：



$$K^\ominus = (1/K_2^\ominus)^2 \times (1/K_1^\ominus) = (6.0 \times 10^{-3})^{-2} \times (1.3 \times 10^{14})^{-1} = 2.1 \times 10^{-10}$$

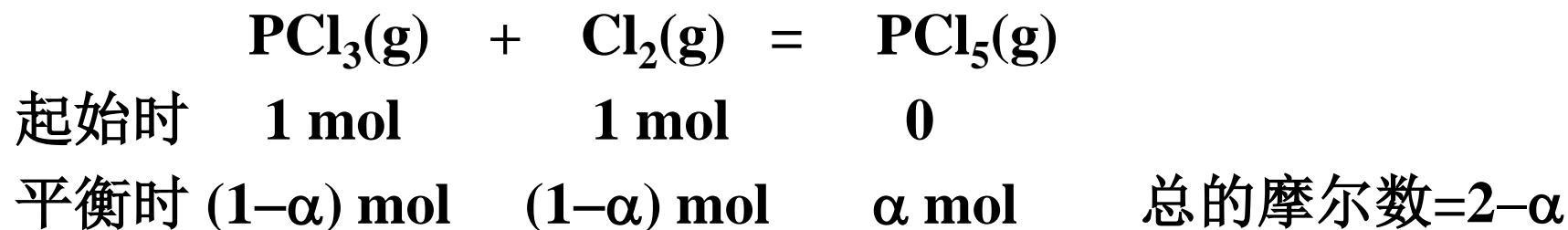
一个自发反应，达平衡时，反应物最大限度转化为生成物，此时的转化率称为平衡转化率。

$$\alpha = \frac{n_0 - n_e}{n_0} \times 100\%$$

n_0 : 起始时反应物的物质的量;

n_e : 平衡时反应物的物质的量。

例2-12 在 T 和 p 下发生下列反应： $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$ 。假设反应开始时 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 与 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 等摩尔量混合。已知523 K时该反应的 $K^\ominus = 0.57$ ，求 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡转化率。



$$K^\ominus = \left[\frac{(p_{\text{PCl}_5}/p^\ominus)}{(p_{\text{PCl}_3}/p^\ominus)(p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)} \right]_e$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{2-\alpha}\right) \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)}{\left[\left(\frac{1-\alpha}{2-\alpha}\right) \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)\right]^2} = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2 \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

$$K^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$$

当 $p=100$ kPa时, $\alpha = 0.20$

当 $p=500$ kPa时, $\alpha = 0.49$

理论转化率不仅与标准平衡常数有关，也与总压有关！

4.3 化学反应自发性判据

在恒温 (T) 恒压 (p) 下进行的理想气体反应: $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$

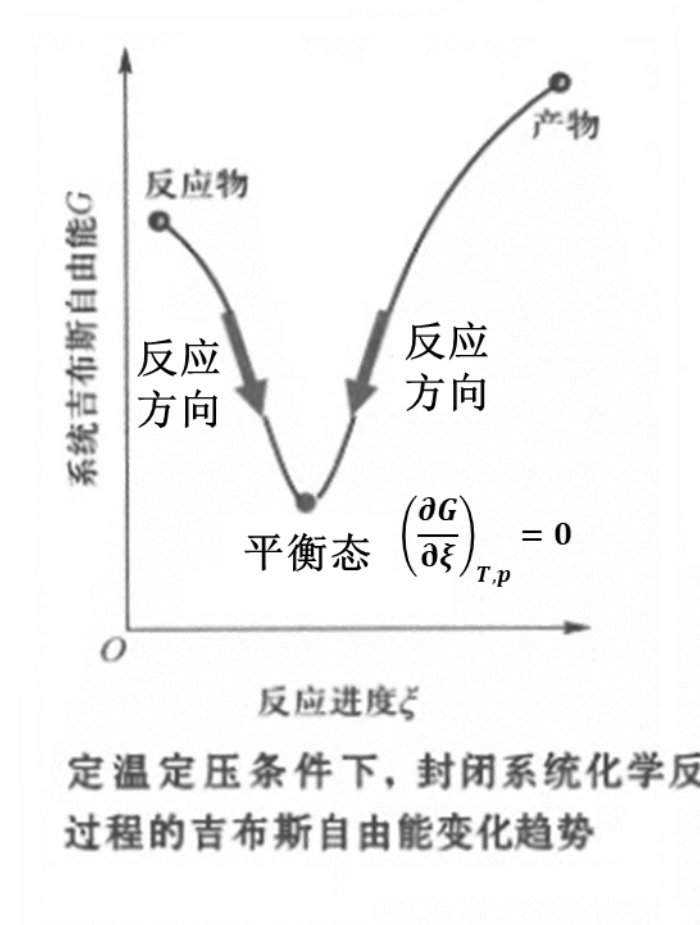
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

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

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$$

自发性判据:

$Q < K^\ominus$	$\Delta_r G_m < 0$	自发反应
$Q > K^\ominus$	$\Delta_r G_m > 0$	非自发反应
$Q = K^\ominus$	$\Delta_r G_m = 0$	化学平衡态



例2-13 已知反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，在 820°C 时的 $K^\ominus = 1.0$ 。若系统总压为100 kPa，反应体系中 $\text{H}_2(\text{g})$ 20%、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 20%、 $\text{CO}(\text{g})$ 50%、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 10%（体积比），判断该反应是否处于平衡态？如果不是，朝哪个方向自发进行？

$$Q = \frac{(p(\text{CO})/p^\theta)(p(\text{H}_2\text{O})/p^\theta)}{(p(\text{CO}_2)/p^\theta)(p(\text{H}_2)/p^\theta)}$$
$$= \frac{0.5 \times 0.1}{0.2 \times 0.2} = 1.25 > K^\theta$$

所以 CO 和 H_2O 自发转变成 CO_2 和 H_2 。

4.4 影响化学平衡的因素



化学平衡是相对的。当反应条件改变时，旧平衡破坏，将重新达到新的平衡。从一个平衡态向另一个平衡态转变的过程，称为平衡移动。

1、反应物或产物浓度/分压对化学平衡的影响

改变反应物或产物浓度/分压，会改变 Q 值，而 K^\ominus 不变。

增加反应物浓度或降低产物浓度，则 $Q < K^\ominus$ ，平衡向产物方向移动。

降低反应物浓度或增加产物浓度，则 $Q > K^\ominus$ ，平衡向反应物方向移动。

注意点



- ◆对于实际反应，如 $A+B \rightarrow C$ ，组分A比B昂贵，则一般使B过量，提高A的转化率。
- ◆对于平衡反应： $A+B \leftrightarrow C+D$ ，提高A和B转化率的措施：将产物C或D不断地从平衡系统中移走。
- ◆如果系统中存在多个平衡，则须应用多重平衡规则。

2、压力对化学平衡的影响



对于固相或液相反应，压力的影响不大，一般可忽略不计。
对于有气体参加的反应，必须考虑压力的影响。

T 不变，增大系统总压（如压缩）（系统中每种气体的分压同步增加）
已知 $p \propto 1/V$ ，若体积压缩至原体积的 $1/x$ （此处 $x > 1$ ），则 $p'_B = x p_B$
气相反应： $aA(g) + bB(g) = gG(g) + dD(g)$

$$K^\theta = \frac{(p_G / p^\theta)^g (p_D / p^\theta)^d}{(p_A / p^\theta)^a (p_B / p^\theta)^b} ; Q = \frac{(xp_G / p^\theta)^g (xp_D / p^\theta)^d}{(xp_A / p^\theta)^a (xp_B / p^\theta)^b} = x^{\Delta n} \cdot K^\theta$$

其中 $\Delta n = (g + d) - (a + b)$ 为反应方程式中气体化学计量数之差。

$\Delta n < 0$ ，反应后气体分子数 \downarrow ， $x^{\Delta n} < 1$ ， $Q < K^\theta$ ，平衡右移；

$\Delta n > 0$ ，反应后气体分子数 \uparrow ， $x^{\Delta n} > 1$ ， $Q > K^\theta$ ，平衡左移；

$\Delta n = 0$ ，反应后气体分子数不变， $x^{\Delta n} = 1$ ， $Q = K^\theta$ ，平衡不移动；

3、加入惰性气体对化学平衡的影响



(i) 恒温恒压：加入惰性气体，为了保持总压不变，则体积变大，对于反应系统而言，相当于压力降低，平衡向气体分子数 \uparrow 方向移动。

(ii) 恒温恒容：加入惰性气体， $p_{\text{总}}\uparrow$ ，但 p_{B} 不变， Q 不变，对平衡无影响。

4、温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与浓度、压力的影响有本质上的区别：

- (1) 浓度或压力改变时， K^\ominus 不变， Q 值发生改变，使得 $Q \neq K^\ominus$ ，平衡移动；
- (2) 温度改变时， K^\ominus 发生改变，使得 $K^\ominus \neq Q$ ，平衡移动。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

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

两边对 T 求导：

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0, \text{ 吸热}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 0, \text{ 无热效应}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus < 0, \text{ 放热}$$

van't Hoff 等压方程

$$T_1: \ln K_1^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R} \quad (1)$$

$$T_2: \ln K_2^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R} \quad (2)$$

$$(2) - (1): \ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

利用上式可计算不同温度下的 K^{\ominus}

例2-14 已知反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， 200°C 时的 $K_1^\ominus = 0.44$ ，求 300°C 时的 K_2^\ominus 。

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

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{0.44} = -\frac{-92.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{300 + 273.15} - \frac{1}{200 + 273.15} \right) \text{K}^{-1}$$

$$K_2^\ominus = 7.4 \times 10^{-3}$$

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ，放热反应。 $T \uparrow$ ， $K^\ominus \downarrow$ ，平衡向左（吸热方向）移动。

例2-15 已知反应 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 皆不随反应温度的变化而改变。

- (1) 计算该反应在 323.15 K 时的标准平衡常数 K^\ominus ;
- (2) 在 323.15 K 时, 将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 置于压力为 1.0 kPa 的水蒸气气氛中, 通过计算说明 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 是否会分解。
- 已知 298.15 K 的热力学数据如下:

物质	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2280	-771.4	-241.8
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	300.4	109.0	188.8

解：（1） $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

先计算298.15 K时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ ：

$$\Delta_r H_m^\ominus = 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuSO}_4) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 5 \times (-241.8) - 771.4 + 2280 = 299.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 5S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\ominus(\text{CuSO}_4) - S_m^\ominus(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \\ &= 5 \times 188.8 + 109 - 300.4 = 752.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

然后计算323.15 K时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 299.6 - 323.15 \times \frac{752.6}{1000} = 56.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$K^\ominus = 7.65 \times 10^{-10}$$

（2） $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$Q = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus} \right)^5 = \left(\frac{1.0}{100} \right)^5 = 1.0 \times 10^{-10} < K^\ominus$$

所以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 会分解。

第二章第三次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P68~69

10、 12、 13、 17、 18



第5节 化学反应动力学

- ◆ 研究反应的快慢（测定反应速率）
- ◆ 研究影响反应速率的因素（浓度、温度、催化剂等）
- ◆ 研究反应机理



5.1 反应速率

对于任何一个化学反应：
$$0 = \sum_B \nu_B B$$

反应速率：单位体积内反应进度随时间的变化率。

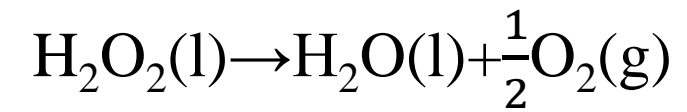
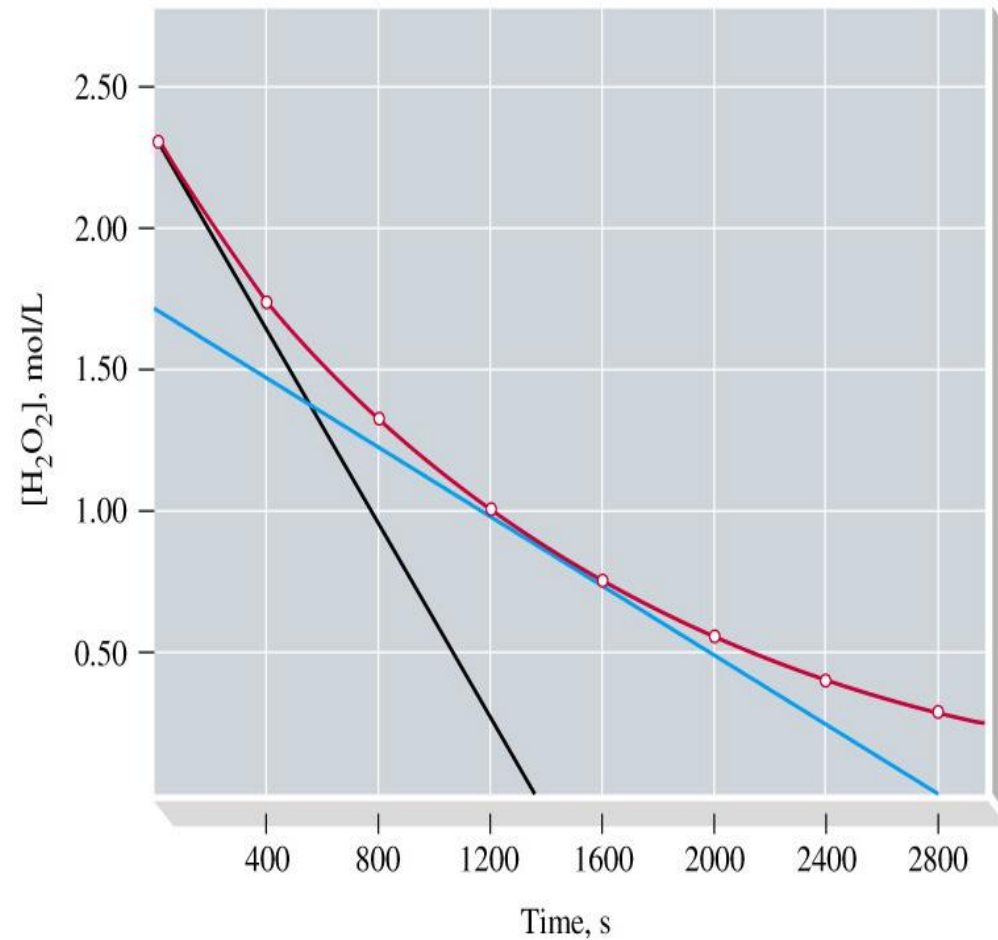
$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{Vdt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

反应速率的单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。时间单位可取 **s、min、h、d、y**等。

上述定义的是某一时刻的反应速率，称为**瞬时速率**。平均反应速率。初始反应速率。

注意：反应速率与反应方程式的写法（ ν_B ）有关，因此反应速率也应指明反应方程式。

Decomposition of H_2O_2



5.2 基元反应与非基元反应

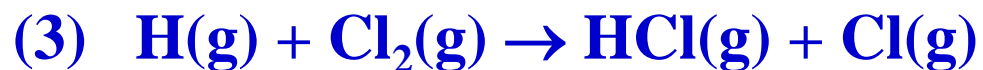
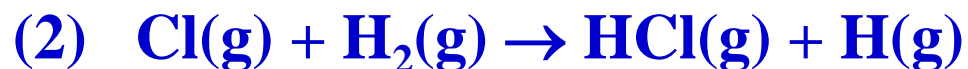


1、反应历程与基元反应

反应历程：反应物转变为产物的具体途径或步骤。又称反应机理。

如HCl(g)的合成反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$

反应历程为：



每一步反应
均为基元反应！

基元反应：指反应物分子/离子/原子/自由基直接碰撞发生作用而生成产物的反应，即一步完成的简单反应。

非基元反应：由二个或二个以上的基元反应构成的复杂反应。

2、基元反应的速率方程



速率方程（动力学方程）：反应速率与反应物浓度之间的定量关系。

在一定温度下，**基元反应的反应速率**与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度的幂次为基元反应方程式中反应物组分的化学计量数 ν_B 的负值。——**称为质量作用定律**

基元反应： $aA + bB \rightarrow gG + dD$

则 $\nu = kc_A^a c_B^b$ **基元反应的速率方程**

注意：质量作用定律仅适用于基元反应！

3、非基元反应的速率方程

非基元反应的速率方程需要通过实验或根据反应机理得到。

反应： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 为非基元反应。

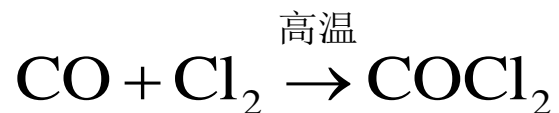
$$v = kc_{\text{NO}}^2c_{\text{H}_2} \quad (\text{由实验数据得到})$$

对于非基元反应： $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow g\text{G} + d\text{D}$

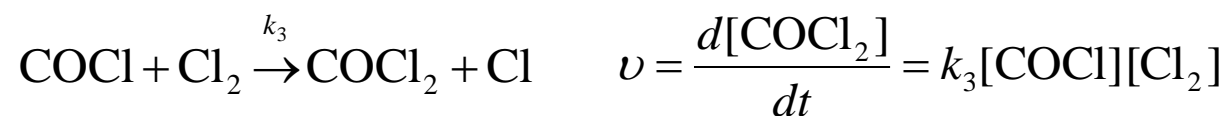
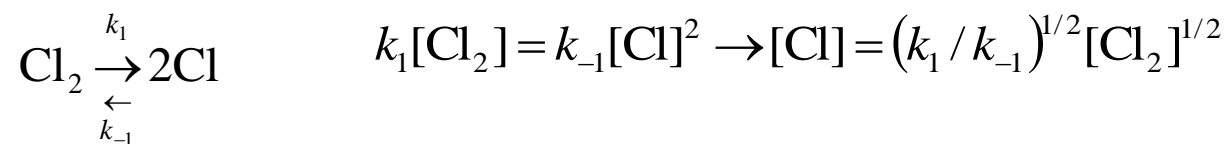
则
$$v = kc_{\text{A}}^{\alpha}c_{\text{B}}^{\beta}$$

注意： α 不一定等于 a ， β 不一定等于 b ！

根据反应机理推导非基元反应的速率方程



该反应的反应机理为：



$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

$$k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$$

实验测得反应速率方程为： $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$

k : 表观反应常数

4、反应级数



假设一个反应的速率方程： $v = k c_A^a c_B^b$ ，则 a 和 b 分别称为反应物A和B的分级数。

分级数之和 = 总反应级数， $n = a + b$

$n = 0$ ，零级反应； $n = 1$ ，一级反应； $n = 2$ ，二级反应

反应级数一般不会超过三级。反应级数可以是分数或负数。

- 基元反应的反应级数，可根据基元反应方程式直接得到。
- 非基元反应的反应级数必须根据速率方程得到，不能根据反应方程式来判断。

例如，前述一氧化氮和氢气的反应： $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

根据实验结果： $v = k c^2(\text{NO}) c(\text{H}_2)$ ， $n=3$ ，三级反应，不是四级反应。

5、反应速率常数



反应速率方程: $v = k c_A^a c_B^b \dots$

式中, k 称为反应速率常数。

不同的反应, k 值不同。 k 值与反应物的浓度无关, 与温度有关。

k 的单位与反应级数有关:

零级反应, k 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

一级反应, k 的单位为 s^{-1} ;

二级反应? n 级反应?

反过来, 可根据 k 的单位推断反应级数。

注意: 在书写反应速率方程时, 稀溶液中的溶剂、纯固体或纯液体参与的化学反应, 速率方程中不必列出它们的浓度项 (因为其浓度在反应中近似不变, 其值可并入常数 k 中)

例2-15 在546 K时，测得反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$ 在不同的反应物初始浓度下的初始反应速率如下表所示：

实验编号	初始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		初始反应速率 $/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	$c(\text{NO})$	$c(\text{Br}_2)$	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

求：(1) 上述反应的速率方程和反应级数；(2) 反应速率常数。

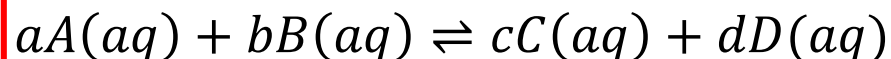
解：(1) 设反应速率方程为： $v = kc^a(\text{NO})c^b(\text{Br}_2)$

由实验1、2和3，得 $b = 1$ ；由实验1、4和5，得 $a = 2$

所以反应速率方程为： $v = kc^2(\text{NO})c(\text{Br}_2)$ ；总反应级数 $n = 3$

(2) 反应速率常数： $k = v/c^2(\text{NO})c(\text{Br}_2) = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} / (0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
 $= 1.2 \times 10^4 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (一般从实验数据求 k ，至少求三个以上 k 值，再取平均值，或者作图求 k)

6、动力学判断化学平衡的条件



如果正逆反应均为**基元反应**，则

正反应的速率方程为： $v_{\text{正}} = k_1 c_A^a c_B^b$

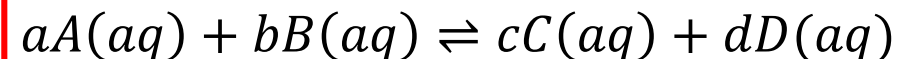
逆反应的速率方程为： $v_{\text{逆}} = k_{-1} c_C^c c_D^d$

达到平衡时，正反应速率=逆反应速率

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_{-1} c_C^c c_D^d$$

$$K_C = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

实验平衡常数



如果正逆反应均为**非基元反应**，则

正反应的速率方程为： $v_{\text{正}} = k_1 c_A^\alpha c_B^\beta$

逆反应的速率方程为： $v_{\text{逆}} = k_{-1} c_C^\gamma c_D^\delta$

达到平衡时，正反应速率=逆反应速率

$$k_1 c_A^\alpha c_B^\beta = k_{-1} c_C^\gamma c_D^\delta$$

$$K_C = \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

这与实验平衡常数的定义不一致！

5.3 具有简单反应级数的反应



1、零级反应

零级反应的反应速率与反应物的浓度无关， $v = k$ 。

零级反应： $B \rightarrow P$

其反应速率为：
$$v = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

速率方程为：
$$-\frac{dc_B}{dt} = k$$

零级反应速率方程的微分式

因此 $dc_B = -kdt$

设反应起始($t=0$)时反应物B的浓度为 c_0 ，反应进行到 t 时的浓度为 c_B ，对上式积分：

$$\int_{c_0}^{c_B} dc_B = -k \int_0^t dt$$

得： $c_B - c_0 = -k \cdot t$

即 $c_B = c_0 - k \cdot t$ 零级反应速率方程的积分式

半衰期 $t_{1/2}$ ：反应物消耗一半所需的时间。

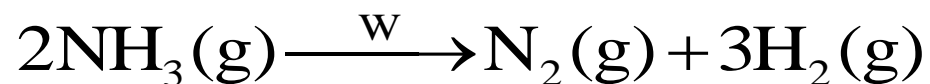
零级反应的半衰期：当 $c_B = c_0/2$ 时， $t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$

零级反应的特征



- ① 速率常数 k 的单位与反应速率的单位相同，其SI单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ；
- ② c_{B} 对 t 作图为一一直线，直线的斜率为 $-k$ ，截距为 c_0 ；
- ③ 零级反应的半衰期与反应物的起始浓度 c_0 成正比。

零级反应较少，常见于固相催化剂表面发生的多相催化反应及生化中的酶催化反应。
例如 NH_3 在金属钨表面的分解分解：

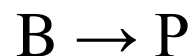


2、一级反应



一级反应的反应速率与反应物浓度的一次方成正比。

例如放射性同位素的蜕变属于一级反应。



$$v = -\frac{dc_B}{dt} = kc_B$$

$$\frac{dc_B}{c_B} = -kdt$$

$$\Rightarrow \int_{c_0}^{c_B} \frac{dc_B}{c_B} = -k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{c_B}{c_0} = -kt$$

$$\Rightarrow \ln c_B = \ln c_0 - kt$$

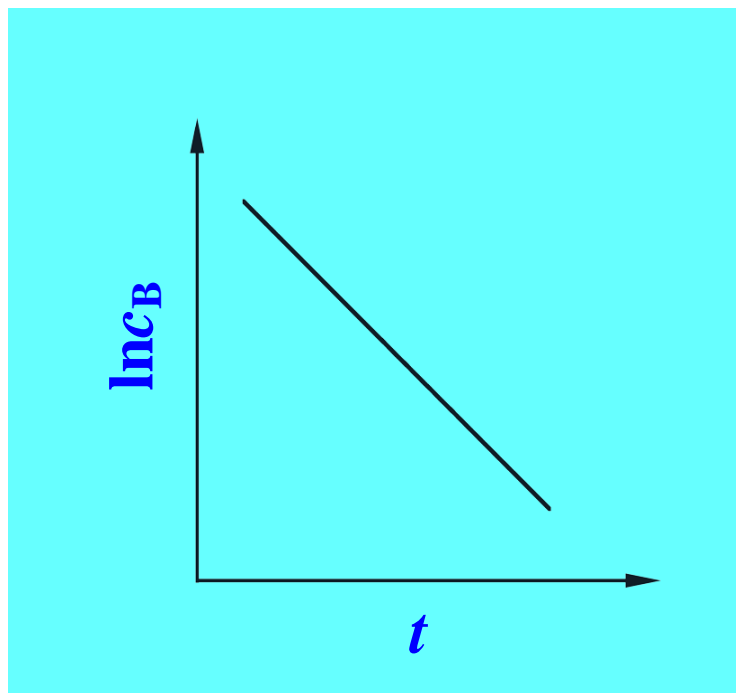
当 $c_B=c_0/2$ 时，一级反应的半衰期为：

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

一级反应的特征



- ① 速率常数 k 的 SI 单位为 s^{-1} ;
- ② $\ln c_B$ 对 t 作图得一直线, 直线的斜率为 $-k$, 截距为 $\ln c_0$;
- ③ 一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关。



一级反应的 $\ln c_B \sim t$ 图

例2-16 某放射性同位素进行 β 放射，经14 d后，同位素的含量降低6.85%，试计算：

- (1) 该同位素蜕变的速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 。
- (2) 该放射性同位素蜕变 90% 需多长时间？

解：同位素蜕变为一级反应。设反应起始同位素为100，14 d后未蜕变的同位素为(100-6.85)。 一级反应： $\ln c_B = \ln c_0 - kt$

$$k = \frac{\ln c_0 - \ln c_B}{t} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_B} = \frac{1}{14\text{d}} \ln \frac{100}{100-6.85} = 5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}} = 137\text{d}$$

蜕变 90%时： $t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_B} = \frac{1}{5.07 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}} \ln \frac{100}{100-90} = 454\text{d}$

例2-17 实验测得 N_2O_5 在 CCl_4 溶剂中的分解反应： $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 为一级反应。 50°C 时反应速率常数 $k = 9.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。

- (1) 若 N_2O_5 的初始浓度 $c_0 = 0.68 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求其初始速率；
(2) 求反应1.5 h后 N_2O_5 的浓度。

解： (1) 一级反应： $v = kc(\text{N}_2\text{O}_5)$

$$\begin{aligned}\text{初始速率} &= 9.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \times 0.68 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &= 6.7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(2) 一级反应: } \ln c_B &= \ln c_0 - 2kt \\ &= \ln 0.68 - 2 \times 9.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \times 1.5 \times 60 \text{ min} \\ &= -0.562\end{aligned}$$

$$c_B = 0.57 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$$

3、二级反应



二级反应有两类:



第I类二级反应: $2B \rightarrow P$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} = kc_B^2$$

$$\Rightarrow -\int_{c_0}^{c_B} \frac{dc_B}{c_B^2} = 2k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_0} = 2kt$$

当 $c_B = \frac{1}{2}c_0$ 时, 二级反应的半衰期为:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_0}$$

第II类二级反应: $A + B \rightarrow P$

假设起始 $c_{A,0}=c_{B,0}$, 则任何时刻 $c_A=c_B$ (为什么?)

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B = kc_B^2$$

$$\Rightarrow -\int_{c_0}^{c_B} \frac{dc_B}{c_B^2} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_0} = kt$$

当 $c_B = \frac{1}{2}c_0$ 时, 半衰期为:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

二级反应的特征



- ①速率常数的 SI 单位为 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;
- ② $1/c_{\text{B}}$ 对 t 作图得一直线，直线的斜率为 k 或 $2k$ ，截距为 $1/c_0$;
- ③ 二级反应的半衰期与反应物的起始浓度成反比。

例2-18 已知由气态Br原子生成气态Br₂分子的反应： $2\text{Br}(\text{g}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$ 为二级反应，其速率常数 k 为 $1.38 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若Br原子的起始浓度为 $1.23 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问经多长时间后Br原子的浓度变为 $1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ？

$$\frac{1}{c_{\text{B}}} - \frac{1}{c_0} = 2kt$$

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{c_{\text{B}}} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{2 \times 1.38 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \left(\frac{1}{1.04 \times 10^{-5}} - \frac{1}{1.23 \times 10^{-4}} \right) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.19 \times 10^{-4} \text{ s} = 319 \mu\text{s} \end{aligned}$$

5.4 基元反应的速率理论



1、碰撞理论（主要适用于气相双分子反应）

双分子反应时，首先必须发生碰撞。

（1）能量因素

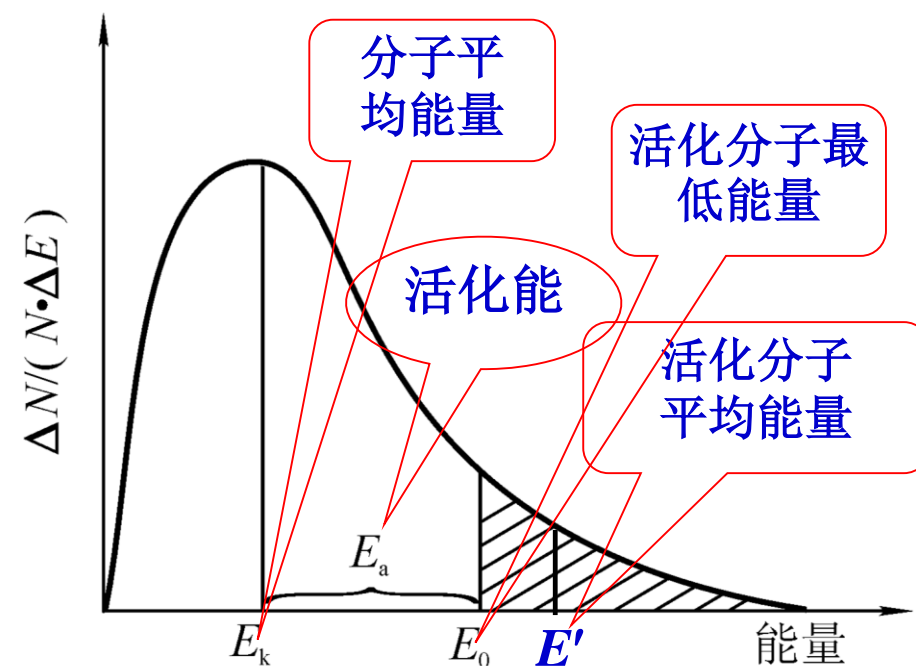
有效碰撞：能发生化学反应的碰撞

活化分子：能发生有效碰撞的分子

活化能：普通分子成为活化分子所需的最小能量，用 E_a 表示，有两种定义：

$$E_a = E_0 - E_k \quad \text{或} \quad E_a = E' - E_k$$

$E_a = 40 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，大部分在 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。 气体分子的能量分布曲线



T 一定时，能量分布曲线形状一定， E_k 一定：

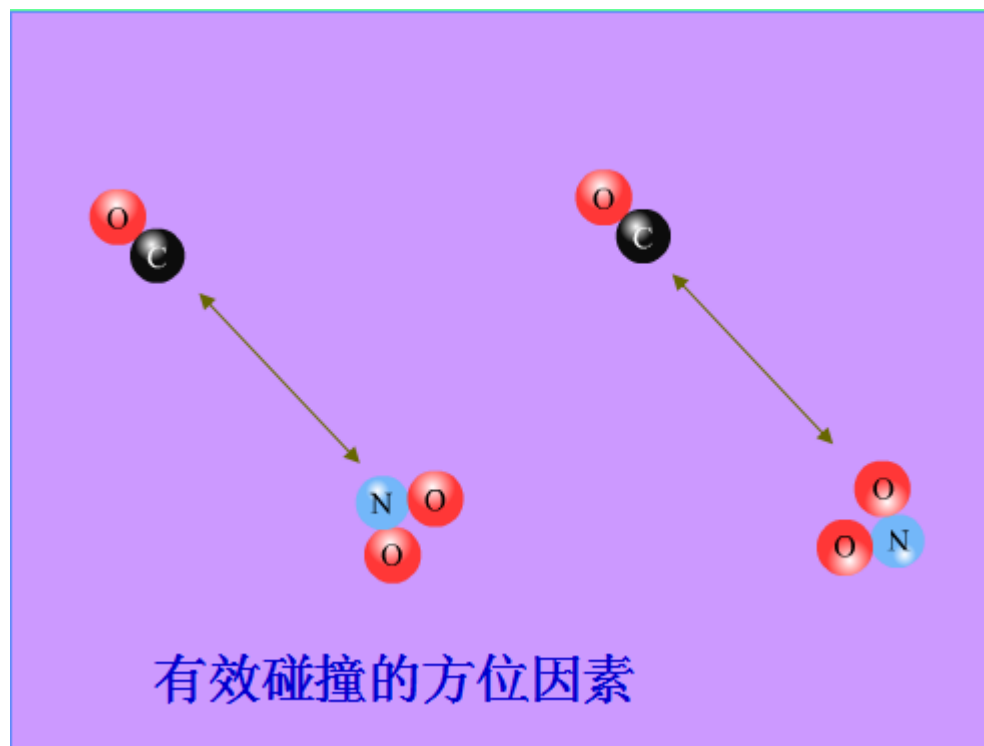
$E_a \uparrow$ ， E_0 右移，活化分子百分数 \downarrow ，活化分子数 \downarrow ，反应速率 \downarrow 。

$E_a \downarrow$ ， E_0 左移，活化分子百分数 \uparrow ，活化分子数 \uparrow ，反应速率 \uparrow 。

(2) 方位因素



活化分子发生有效碰撞，除了能量要求外，还要求碰撞分子之间有合适的空间取向，即方位因素，又称概率因素。



碰撞理论的优点和缺点

优点：简单直观，能合理解释反应物浓度、温度对反应速率的影响。

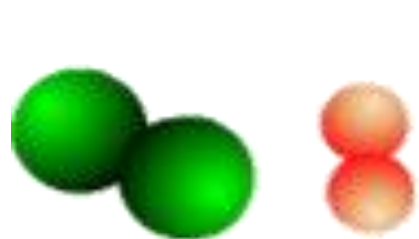
缺点：过于简单，没有考虑反应物分子的内部结构。对一些分子结构较为复杂的反应，如配位反应，不能圆满解释。

2、过渡状态理论

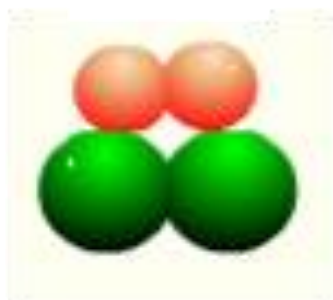


过渡状态理论

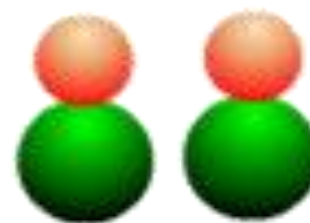
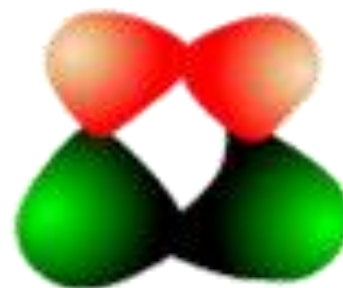
认为化学反应不是通过反应物分子之间的简单碰撞完成的，而是需要经过一个中间过渡状态，即反应物分子之间首先要形成一个活化配合物。



碰撞前



过渡态

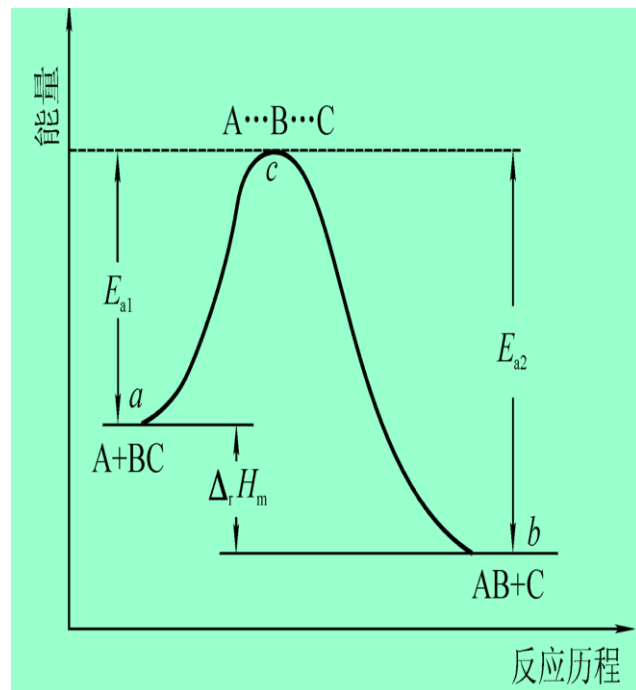


碰撞后

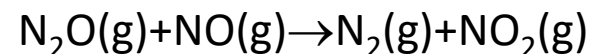
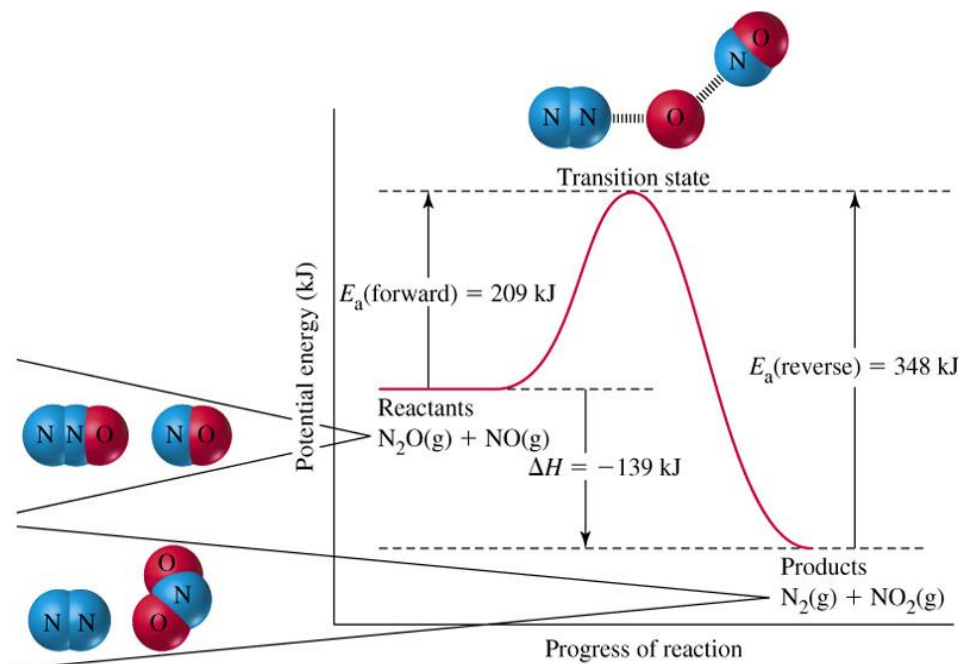
E_{a1} 、 E_{a2} 分别为正、逆反应的活化能；

$\Delta_r H_m$ 为反应的热效应： $\Delta_r H_m = E_{a1} - E_{a2}$

$\Delta_r H_m < 0$ ，说明为放热反应； $\Delta_r H_m > 0$ ，说明为吸热反应。



反应途径能量变化示意图



5.5 影响化学反应速率的因素



1、浓度对反应速率的影响

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta$$

2、温度对反应速率的影响

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{阿仑尼乌斯方程}$$

A: 指前因子，与 T 、 c 无关；

R: 摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；

T: 热力学温度K；

E_a : 活化能，单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

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

两边取对数: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

$$T_1 : \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad (1)$$

$$T_2 : \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \quad (2)$$

$$(2) - (1): \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

两边取对数:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\left(\frac{d \ln k}{dT} \right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

例2-19 已知某反应10°C的速率常数 k_1 为 $1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 60°C的速率常数 k_2 为 $5.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。求: (1) 该反应的活化能; (2) 反应在30°C时的速率常数 k_3 。

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

$$\text{得: } E_a = -R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_1}{k_2} = 97.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

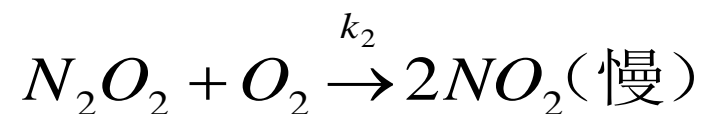
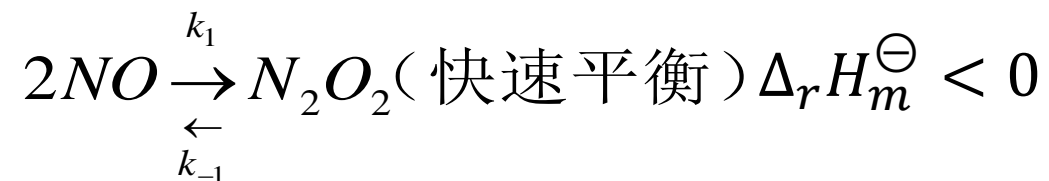
$$\ln \frac{k_3}{1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = -\frac{9.76 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{283} \right) \text{ K}^{-1}$$

$$k_3 = 1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

注意：有极少特例，升高温度，反应速率反而变慢，例如硝酸生产中的重要反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 就是这样一个特例。



$$\left(\frac{d \ln k}{dT} \right) = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{说明该反应的 } E_a < 0?$$



$$v = k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2) = k [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$$

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \therefore E_a = E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1} = E_{a,2} + \Delta_r H_m^\ominus$$

反应机理中，第一步快速平衡，第二步为慢反应，可见 $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$ ，所以 $E_{a,-1} < E_{a,1} < E_{a,2}$ ，所以表观活化能 $E_a = E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1} > 0$ ，与实验结果不一致！

3、催化剂对反应速率的影响

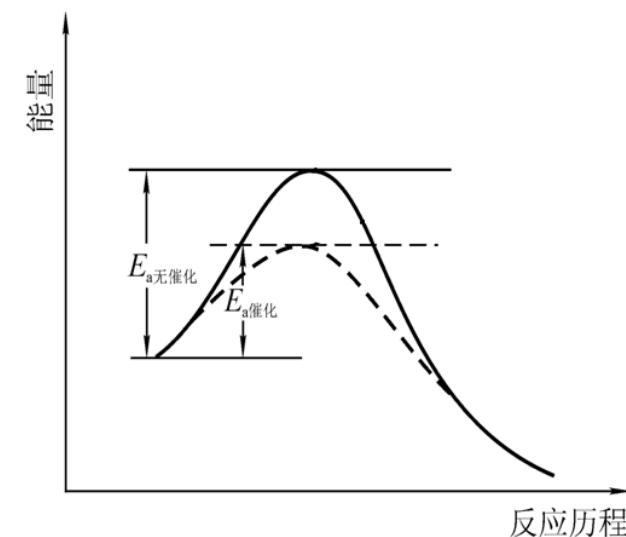


$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

催化剂：少量存在就能显著改变反应速率的物质，催化剂不改变反应的平衡态(只是缩短到达平衡态的时间)，反应结束后其自身的数量保持不变。

催化剂特点

- (1) 催化剂通过改变反应历程，降低活化能，或增大指前因子A，加快反应速率。
- (2) 催化剂的作用是缩短到达平衡态的时间，但不改变平衡态，平衡常数不变。
- (3) 反应前后催化剂化学性质不变，但物理性质一般会发生变化。
- (4) 催化剂有一定的选择性。



催化剂改变反应途径示意图

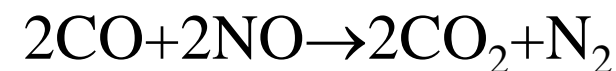
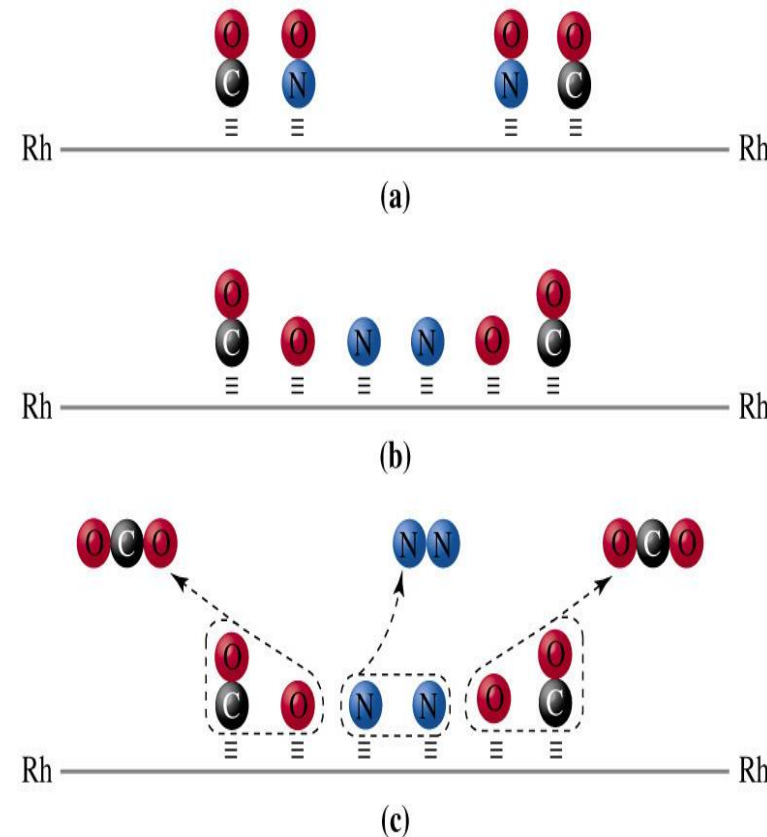
催化反应的类型



均相催化：也叫单相催化，催化剂与反应物处于同一相中。

多相催化：催化剂与反应物处于不同的相中，多相催化发生在催化剂的表面，催化剂表面积愈大，反应速率愈快，催化效率愈高。

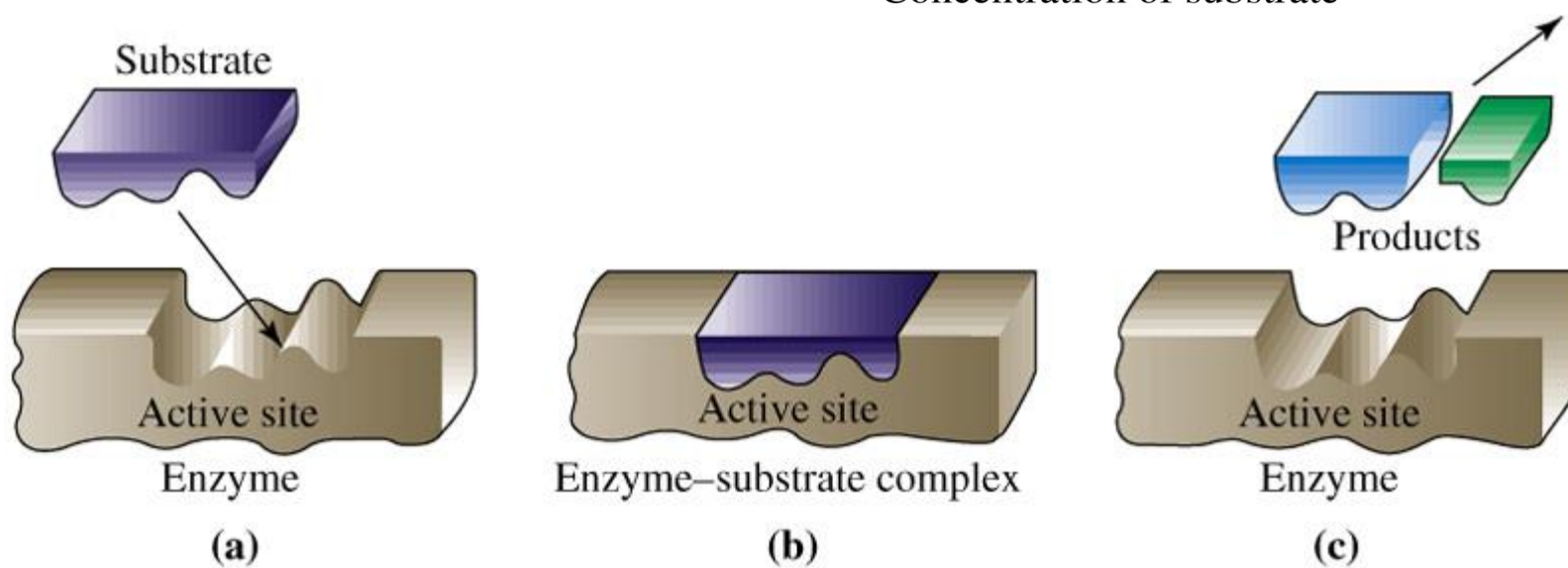
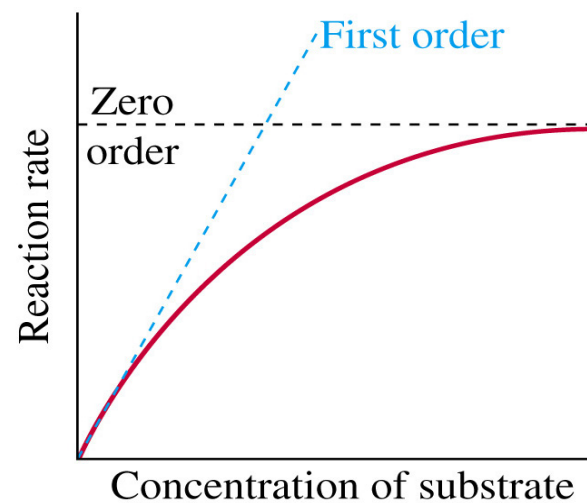
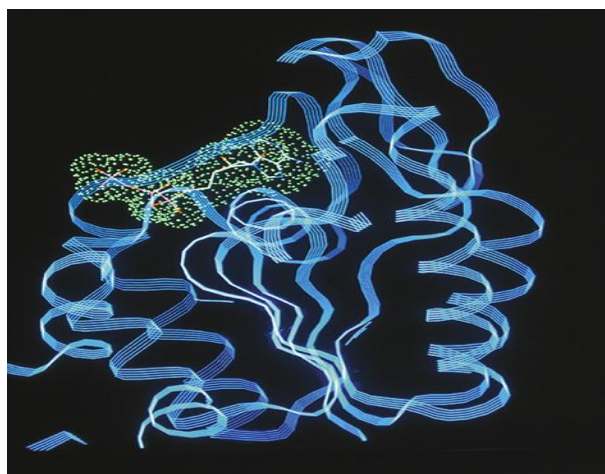
酶催化：介于均相与多相催化之间。



酶：大多数酶为蛋白质，具有特殊的结构和功能。其在生物体内的催化作用称**酶催化**，生物体内的化学反应几乎都由酶催化。

酶催化的特点：

- **高效：**酶的催化效率比普通催化剂高 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍，比如ATP合成酶。
- **专一：**一种酶催化一类反应。
- **易失活：**人体内 $T \sim 37^\circ\text{C}$ ，血液 $\text{pH} = 7.35 \sim 7.45$ ；遇高温、高压、强酸、强碱、重金属离子或紫外线照射等易失去活性。



第二章第四次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P69~71

20、 21、 25、 36、 38

第二章知识点与学习要求 (1)



序号	知识点	学习要求		
1	反应进度		理解	
2	系统和环境		理解	
3	状态与状态函数		理解	
4	过程与途径	了解		
5	热和功		理解	
6	热力学能U, 热力学第一定律			掌握
7	恒容反应热与 ΔU			掌握
8	恒压反应热, 焓, 焓变 ΔH			掌握
9	ΔU 与 ΔH 的定量关系			掌握
10	盖斯定律		理解	
11	标准态, 标准摩尔生成焓, 标准摩尔燃烧焓, 标准摩尔反应焓的计算			掌握
12	自发过程	了解		
13	熵, 熵增加原理			掌握
14	热力学第三定律		理解	
15	标准摩尔熵, 化学反应的熵变			掌握

第二章知识点与学习要求 (2)



序号	知识点	学习要求		
16	吉布斯自由能, 吉布斯自由能判据			掌握
17	标准摩尔生成吉布斯自由能			掌握
18	标准摩尔反应吉布斯自由能的计算			掌握
19	化学平衡的条件, 标准平衡常数 K^\ominus			掌握
20	范特霍夫等温方程, 反应商 Q			掌握
21	平衡转化率的计算			掌握
22	化学反应自发性判据 (Q 与 K^\ominus 的比较)			掌握
23	温度对标准平衡常数的影响 (范特霍夫等压方程)			掌握
24	压力、惰性气体对化学平衡的影响	了解		
25	反应速率的定义, 速率方程		理解	
26	反应历程与基元反应		理解	
27	基元反应的速率方程 (质量作用定律), 反应级数, 反应速率常数		理解	
28	非基元反应的速率方程的实验确定	了解		
29	具有简单级数反应的速率方程, 半衰期			掌握
30	碰撞理论对反应速率的解释	了解		
31	过渡态理论对反应活化能的解释		理解	
32	温度对反应速率的影响 (阿伦尼乌斯方程)			掌握
33	催化剂对反应速率的影响	了解		

THANKS
