



立足竞赛大纲 夯实基础知识
培养解题技巧 开拓解题思路

高中化学奥赛 培训教程

袁永明 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高中化学奥赛

培训教程

袁永明 主编

图书在版编目(CIP)数据

高中化学奥赛培训教程 / 袁永明主编. — 北京: 中国石化出版社, 2008

ISBN 978-7-80259-614-2

I. 高… II. 袁… III. 化学课—高中—教学参考资料 IV. G634.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第158496号

中国石化出版社发行

地址: 北京市东城区东直门内大街28号

邮编: 100011 电话: (010)84231820

销售服务电话: (010)84589674

http://www.sinopecpress.com

e-mail: press@sinopec.com

北京石油工业出版社(北京)图书发行部

中国石化出版社

787×1092毫米 16开本 31印张 288千字
2008年8月第1版 2008年8月第1次印刷

定价: 38.00元

内 容 提 要

本书以高中化学教材为基础,根据《国际化学奥林匹克竞赛大纲》及中国化学会《全国高中学生化学竞赛基本要求》《化学竞赛大纲》编写而成,对中学化学教材内容作了必要的延伸和补充。尤其重视基础知识和基本思维方法的培养,强调如何应用这些基本原理来解决化学中的实际问题。通过学习,可以开阔学生的视野,使他们能站在较高的起点俯视中学化学知识。

全书共分九讲,每讲在详细介绍学生需要掌握的基本知识点后,均附有一定量的精选试题,并给出详细的试题分析及解题步骤,指出试题考查的知识内容、重点、难点及解题思路,以帮助学生培养科学的解题技能、拓展创新的思维方法。学会运用这些解题方法,不但能帮助学生在奥林匹克竞赛中一展身手,更有助于学生在高考中实现自己的梦想。

本书不仅可以作为化学奥林匹克竞赛的培训教材,也可作为高中学生学习化学的参考书,对于从事化学教学的老师也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

高中化学奥赛培训教程/袁永明编. —北京:中国石化出版社,2008
ISBN 978-7-80229-614-5

I. 高… II. 袁… III. 化学课-高中-教学参考资料
IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 078789 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21 印张 589 千字

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

前 言

国际化学奥林匹克竞赛(IChO)是世界上规模最大、影响最深的全世界高中学生化学科学知识的普及活动,也是青少年学生展示化学才智的竞技舞台。从1968年6月在前捷克斯洛伐克举行第一届化学奥林匹克竞赛以来,至今已举办了39届,参赛国家从第一届的前捷克斯洛伐克、波兰、匈牙利等3个国家发展到现在的近70个国家和地区的选手参加。我国从1987年首次派出选手参加了第19届国际化学奥林匹克竞赛以来,到现在已选派了80名选手参加了共20届竞赛,夺取金牌56枚,银牌20枚,铜牌4枚,取得了优异成绩。在国内从1984年起由中国化学会组织举办了一年一度的“全国高中学生化学竞赛”。竞赛分两个阶段进行,第一阶段为初赛,在每年9月进行;第二阶段为决赛(即冬令营),于次年1月进行。全国化学竞赛旨在宣传作为自然科学核心学科的化学学科在国民经济各个领域中的重要作用,强调化学教育在国民教育中的重要地位。二十多年来开展全国化学竞赛对于普及化学知识,提高化学教育水平,推动化学教育改革,发现和培养优秀的化学人才起到了十分重要的作用。

全国高中学生化学竞赛(尤其是决赛)及国际化学奥林匹克竞赛的知识内容除了中学的化学基础知识以外,不少内容涉及大学无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和结构化学的内容,这与目前我国的中学化学教学大纲有较大距离,根据竞赛大纲要求,本教程在中学化学教材内容的基础上作了必要的延伸和补充。教程共分九讲,第一、二、三讲涉及热力学原理、溶液及相平衡、化学平衡、电化学及动力学,由袁永明教授编写;第四讲溶液中的平衡由周向葛教授编写;第五讲单质和无机化合物由曾红梅老师编写;第六讲结构化学基础由万家义教授编写;第七讲分析化学由寇兴明教授编写;第八、九讲有机化学原理、有机反应分别由李璘教授、肖友发教授编写。全书由袁永明主编和审定,谢均副主编负责组织协调工作,王智猛校对。

化学奥林匹克竞赛的试题,大多来源于生活、生产实践及科研内容,不少接触到化学学科发展的前沿领域,有的题目有相当的难度和深度,涉及数学、物理、生物等多学科的知识,有很高的灵活性和技巧性,要完成这些题目,要求学生不仅要具有扎实的化学基础知识,熟练地进行分析计算,而且还应有数学、物理、生物等综合的基础知识,以及健康的心理素质、创造性的思维能力。只有那些不畏艰难险阻,在化学科学中刻苦学习的优秀中学生才可能在化学竞赛中脱颖而出。本书十分愿意为他(她)们铺路。

由于编写仓促,错误之处恳请读者批评指正。

编者

于四川大学

目 录

第一讲 化学热力学基础及化学平衡	(1)
一、热力学第一定律	(1)
1. 一些基本概念	(1)
2. 热力学第一定律	(1)
3. 体积功及可逆过程的概念	(2)
4. 焓 H	(2)
5. 热容量 关于热的计算	(3)
二、热化学——化学反应的热效应	(3)
1. 恒容反应热与恒压反应热	(3)
2. 盖斯定律	(3)
3. 物质的生成焓和燃烧焓	(3)
4. 反应焓(热)与温度的关系——Kirehhoff 定律	(4)
三、热力学第二定律及过程自动进行方向的判据	(4)
1. 热力学第二定律的表述	(4)
2. 熵及熵判据	(5)
3. 熵变的计算	(6)
4. Gibbs 函数及 Gibbs 函数判据	(6)
四、化学平衡	(8)
1. 化学反应的等温方程式	(9)
2. 平衡常数的表达式	(9)
3. 平衡常数的计算	(11)
4. 各种因素对化学平衡的影响	(12)
五、溶液及相平衡	(13)
1. 溶液	(13)
2. 相和相律	(15)
3. 单组分体系的相图	(16)
拓展思路 精题详解	(16)
第二讲 电化学基础知识简介	(38)
一、第二类导体的导电机理及法拉第定律	(38)
1. 电解质溶液的导电机理	(38)
2. 法拉第定律	(38)
3. 电流效率	(38)
二、电解质溶液的电导	(39)
1. 电导、电导率、摩尔电导率的定义	(39)
2. 离子独立移动定律	(39)
3. 电导测定的应用	(39)
三、电解质溶液理论	(39)
1. 电解质的离子平均活度和离子平均活度系数	(39)
2. 离子强度	(40)
3. Debye-Hückel 极限公式	(40)
四、可逆电池电动势	(40)
1. 可逆电池与不可逆电池	(40)
2. 对消法测定电池电动势, 标准电池	(40)
3. 电池表达式及电池电动势的符号规约	(41)
4. 可逆电池电动势 E 与各物质活度 a_B 的关系——电池电动势的 Nernst 方程式	(42)
五、可逆电极	(42)
1. 电极电势的 Nernst 方程式	(42)
2. 可逆电极的分类	(43)
六、可逆电池热力学 电池电动势测定的应用	(43)
1. 求电池反应的 $\Delta_r G_m$	(44)
2. 求反应的标准平衡常数 K^\ominus	(44)
3. 由电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 求电池反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	(44)
4. 求电池可逆放电时的热效应	(44)
5. 将反应设计为电池	(44)
七、电解时的电极反应	(45)
1. 电极的极化和超电势	(45)
2. 阴极反应	(45)
3. 阳极反应	(46)
拓展思路 精题详解	(47)
第三讲 化学动力学	(62)
一、化学反应的速率	(62)
1. 反应速率的表示方法	(62)
2. 反应速率方程式	(62)
3. 基元反应和复杂反应	(62)
4. 基元反应的质量作用定律	(63)

二、具有简单级数反应的动力学方程式	(63)	5. 配位平衡与氧化还原平衡	(110)
1. 一级反应	(63)	6. 配合物之间的转化和平衡	(110)
2. 二级反应	(64)	拓展思路 精题详解	(111)
3. 三级反应	(64)	第五讲 单质和无机化合物	(125)
4. 零级反应	(65)	一、稀有气体	(125)
三、反应级数的测定方法	(65)	1. 氙的氟化物	(125)
1. 积分法	(65)	2. 氙的氧化物	(125)
2. 微分法	(65)	二、s 区元素	(125)
3. 半衰期法	(65)	1. s 区元素通论	(125)
4. 孤立法	(66)	2. 单质与水的反应	(126)
四、温度对反应速率的影响	(66)	3. 单质与卤素的反应	(126)
1. 范特荷甫经验规则	(66)	4. 溶解性	(126)
2. 阿累尼乌斯经验公式	(66)	三、p 区元素	(127)
3. 活化能及其测定	(66)	1. p 区元素通论	(127)
4. 由键焓估算基元反应的活化能	(67)	2. 氮族元素	(128)
五、复杂反应	(67)	3. 碳族元素	(130)
1. 可逆反应	(67)	4. 硼族元素	(131)
2. 平行反应	(68)	5. 氧族元素	(133)
3. 连串反应	(68)	6. 卤素	(134)
4. 复杂反应的近似处理	(69)	四、d 区和 ds 区元素	(135)
拓展思路 精题详解	(70)	1. d 区和 ds 区元素通论	(135)
第四讲 溶液中的平衡	(91)	2. 钛分族元素	(136)
一、弱电解质的电离平衡	(91)	3. 钒分族元素	(137)
1. 水的电离平衡(溶液的酸碱性)	(91)	4. 铬分族元素	(137)
2. 弱酸、弱碱的电离平衡	(91)	5. 锰分族元素	(138)
3. 盐的水解平衡	(95)	6. Fe、Co、Ni	(139)
4. 缓冲溶液	(97)	7. 铜族元素	(141)
二、沉淀溶解平衡	(100)	8. 锌族元素	(142)
1. 溶度积常数	(100)	拓展思路 精题详解	(143)
2. 溶度积规则	(101)	第六讲 基础结构化学简介	(159)
3. 分步沉淀	(103)	一、微粒的特征	(159)
4. 沉淀的转化	(104)	1. 波粒二象性和量子化效应	(159)
5. 沉淀的溶解	(105)	2. 测不准关系	(159)
三、氧化还原反应平衡	(106)	二、原子结构和元素周期律	(160)
1. 氧化数	(106)	1. 原子轨道和电子云	(160)
2. 氧化还原反应	(106)	2. 量子数的取值及物理意义	(160)
3. 氧化还原反应方程式的配平——氧化数法	(106)	3. 能量量子化及零点能	(160)
四、配位平衡	(107)	4. 角度函数 径向函数 角度分布函数和 径向分布函数	(161)
1. 逐级稳定常数、稳定常数和不稳定常数	(107)	5. 多电子原子	(161)
2. 稳定常数的应用	(108)	6. 自旋轨道	(162)
3. 酸度对配位平衡的影响	(108)	7. 泡利原理	(162)
4. 配位平衡与沉淀平衡	(109)	8. 原子结构与元素周期律	(163)
		三、分子结构	(164)
		1. 双原子分子结构及分子轨道理论	(164)

1. 多原子分子	(167)	二、立体化学	(216)
四、晶体结构	(168)	1. 同分异构的分类	(216)
1. 晶体结构的周期性	(168)	2. 对映异构体和手征性分子	(217)
2. 典型晶体	(169)	3. Fischer 投影式	(218)
3. 晶体对 X 射线的衍射	(171)	4. 对映异构体的旋光性	(218)
拓展思路 精题详解	(171)	5. 立体异构体构型的 R/S 标示方法	(218)
第七讲 定量分析	(193)	三、分子结构测定的物理方法	(219)
一、定量分析概论	(193)	1. 计算不饱和度(Ω)	(219)
1. 定量分析方法	(193)	2. 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$, Nuclear	
2. 误差与有效数字	(193)	Magnetic Spectroscopy)	(219)
3. 标准溶液和基准物质	(194)	3. 质谱(MS, Mass Spectroscopy)	(221)
4. 滴定方式	(194)	4. 红外光谱(IR, Infrared Spectroscopy)	(223)
二、酸碱滴定法	(194)	5. 紫外光谱(UV)	(225)
1. 酸碱质子理论	(194)	四、有机化学中的一些基本理论	(226)
2. 酸碱溶液 H^+ 浓度的计算	(195)	1. 电子效应	(226)
3. 酸碱滴定法	(196)	2. 立体效应(空间效应)	(227)
4. 酸碱滴定法典型应用示例	(197)	3. 芳香性, Hückel 的 $(4n+2)$ 规则	(227)
三、络合滴定法	(197)	4. 共振论	(228)
1. 络合滴定中常用的滴定剂——乙二胺		拓展思路 精题详解	(229)
四乙酸	(197)	第九讲 有机反应	(257)
2. 络合滴定法	(197)	一、烷烃的反应	(257)
3. 络合滴定法典型应用示例	(198)	1. 开链烷烃的反应	(257)
四、氧化还原滴定法	(198)	2. 环烷烃的反应	(257)
1. 氧化还原滴定法的分类	(198)	二、烯烃的反应	(258)
2. 氧化还原滴定中的指示剂	(198)	1. 亲电加成反应	(258)
3. 常用氧化还原滴定法及其典型		2. 游离基加成与取代反应	(259)
应用	(199)	3. 氧化与还原反应	(260)
五、沉淀滴定法	(199)	三、炔烃的反应	(261)
1. 莫尔 Mohr 法	(199)	1. 亲电加成反应	(261)
2. 佛尔哈德 Volhard 法	(199)	2. 亲核加成反应	(261)
3. 法扬司 Fajans 法	(200)	3. 氧化与还原反应	(261)
六、分光光度法	(200)	4. 炔氢的反应	(262)
1. 定量分析基础	(200)	5. 炔的聚合	(262)
2. 定量分析方法	(200)	四、共轭二烯的反应	(262)
3. 分光光度计	(200)	1. 1, 2 和 1, 4-加成反应	(263)
4. 分光光度法的应用	(201)	2. 环加成反应	(263)
拓展思路 精题详解	(201)	五、芳烃及其衍生物的反应	(263)
第八讲 有机化合物的结构及有机		1. 苯环上的化学反应	(264)
化学的基本理论	(213)	2. 苯衍生物的亲电取代反应	(266)
一、有机化合物的结构	(213)	六、卤代烷的反应	(266)
1. 构造	(213)	1. 亲核取代反应	(267)
2. 构型	(213)	2. 消去反应	(269)
3. 构象	(213)	3. 还原反应	(270)
4. 烷烃的构象	(214)		

(270)	4. 与活泼金属的反应及其应用	(270)	(287)	二酸二乙酯的反应	(287)
(271)	5. 芳卤的亲核取代反应	(271)	(289)	十、胺及其他含氮化合物的反应	(289)
(272)	七、醇、酚、醚的反应	(272)	(289)	1. 胺的反应	(289)
(272)	1. 醇的反应	(272)	(290)	2. 芳香族重氮盐的反应	(290)
(274)	2. 酚的反应	(274)	(291)	3. 季铵盐、季铵碱的反应	(291)
(277)	3. 醚的反应	(277)	(292)	4. 硝基化合物的反应	(292)
(277)	八、醛、酮的反应	(277)	(292)	十一、聚合反应	(292)
(278)	1. 碱性亲核反应	(278)	(292)	1. 加聚反应	(292)
(278)	2. 亲核加成反应	(278)	(294)	2. 缩聚反应	(294)
(280)	3. 氧化与还原反应	(280)	(295)	十二、糖的反应	(295)
(281)	4. α -H 的反应	(281)	(295)	1. 单糖的一般反应	(295)
(282)	九、羧酸、羧酸衍生物、取代羧酸的反应	(282)	(298)	2. 单糖的特殊反应	(298)
(282)	1. 羧酸的反应	(282)	(299)	3. 单糖的生物氧化反应	(299)
(283)	2. 羧酸衍生物反应	(283)	(299)	拓展思路 精题详解	(299)
(286)	3. 取代羧酸的反应	(286)	(325)	化学元素周期表	(325)
(286)	4. 乙酰乙酸乙酯(简称“三乙”)和丙酮	(286)			

第一讲 化学热力学基础及化学平衡

热力学主要研究和解决两方面的问题：物理变化和化学变化过程的能量交换问题，以及过程自发进行的方向和限度问题。解决这两方面的问题可利用热力学的三大经验定律，即热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律，主要是热力学第一定律和热力学第二定律。

一、热力学第一定律

1. 一些基本概念

(1) 体系与环境

在进行观察或实验时，把观察或研究对象——物质及其空间与周围区分开来，这区分出来的部分称为“体系”。与体系密切有关的周围称为“环境”。根据体系与环境之间是否有物质交换和能量交换可把体系分为三类：

孤立体系：体系与环境之间既无物质交换也无能量交换。

封闭体系：体系与环境之间无物质交换，但可能有能量交换。

敞开体系：体系与环境之间既有物质交换，也有能量交换。

(2) 状态与性质

一个热力学体系在一定条件下其温度 T ，压力 p ，体积 V ，内能 U 等有完全确定之值，称体系处于一定状态。因此，状态是体系所有宏观性质（包括物理性质和化学性质）的综合表现。而 T 、 p 、 V 、 U ……称为体系的性质。体系处于一定状态时，体系的这些性质有完全确定之值，体系的状态发生变化时这些性质也随之改变。这些性质是体系状态的单质函数，称为状态函数，其改变值只决定于体系始态和终态，与变化途径无关。在数学上，状态函数的微小变化称为全微分，用符号“ d ”表示。

(3) 过程与平衡

热力学状态指热力学平衡态。体系达平衡态时，体系的性质不随时间改变，体系从一个平衡态变化到另一个平衡态所经历的途径称为过程。

(4) 热和功

热和功是体系与环境之间能量交换的两种形式。

热：由于温度不同而在体系与环境之间传递的能量，称为热量或热，符号为 Q ，并规定体系吸热 Q 为正，放热 Q 为负。在微小变化过程中传递的热量用符号 δQ 表示。

功：除热传递以外，其他各种形式传递的能量称为功，符号为 W 。规定体系对环境做功， W 为正，环境对体系做功， W 为负。在微小变化过程中做的功用符号 δW 表示。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒和转换定律。由于历史原因，通常可表述为“第一类永动机是不可能制造成功的”。所谓第一类永动机，就是外界不供给能量而能连续不断对外做功的机器，这种机器违背了能量守恒和转换定律，因而不可能制造成功。

对于一个相对静止，并且忽略外力场影响的体系，其能量只有体系内部各种运动的能量称为内能，也叫热力学能，用符号“ U ”表示。若体系在变化过程中从环境吸收了 Q 的热量，对环境做了 W 的功，则体系的内能变化为：

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。

内能是体系内部各种运动形式（包括分子的平动、转动、振动、电子运动、原子核运动等）能量的总和，其绝对值大小还无法确定。内能是状态函数，体系处于一定状态时，内能有完全确定值，体系发生改变时，内能的改变值 ΔU 只决定于始态和终态，与变化途径无关。内能的微小变化在数学上是全微分。通常可将内能表示成任意两个独立变量的函数：



$$U = f(T, V) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

或

$$U = f(T, p) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

3. 体积功及可逆过程的概念

功可分为体积功(又叫膨胀功,是体系体积膨胀反抗外压所做的功)和非体积功(如机械功、表面功、电功等)。热力学中最常见的为体积功。在一个微小的变化过程中体积功定义为:

$$\delta W_e \stackrel{\text{dep}}{=} p_{\text{外}} dV$$

在有限变化过程中:

$$W_e = \sum p_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1.2)$$

下面讨论一些简单变化过程体积功的计算:

(1) 自由膨胀过程

当体系反抗的外压为零 $p_{\text{外}} = 0$ 时,这种膨胀过程为自由膨胀,如气体向真空膨胀。由于反抗的外压为零,故膨胀过程不做功:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = 0$$

(2) 恒外压过程

$p_{\text{外}} = \text{常数}$ 。

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1.3)$$

(3) 外压比内压小一个无限小的过程

$p_{\text{外}} = p \pm dp \approx p$, 如果体系为理想气体的恒温变化:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.4)$$

体系反抗的外压比体系压力只差一个无限小,这种过程体系可以做最大功,这种过程热力学上称为可逆过程,它是热力学中十分重要的过程,过程进行中每一步都无限接近于平衡态,沿着过程的反方向进行,环境和体系都可以恢复原态,不留下任何“痕迹”。

4. 焓 H

对于不做非体积功的恒容过程,由于体系与环境之间无任何功传递,则热力学第一定律为

$$\Delta U = Q_V \quad (1.5)$$

此式表示,在无非体积功的恒容过程中,体系与环境之间传递的热量等于体系内能的增量。

对于不做非体积功的恒压过程:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

即:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - \Delta(pV) = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

上式整理为:

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p$$

定义:

$$H = U + pV \quad (1.6)$$

则:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p \quad (1.7)$$

H 称为焓。它也是一个状态函数,由于内能的绝对值无法确定,焓 H 的绝对值也无法确定。上式指出,在无非体积功的恒压过程中,体系焓的改变值 ΔH 等于体系与环境交换的热量。因此,如果一个过程的热效应(如化学反应的热效应)无法通过实验测定时,可以通过状态函数焓的改变 ΔH 来求算,这就是第一定律的重要意义。



5. 热容量, 关于热的计算

体系温度升高 1°C 所吸收的热量称为热容量, 用“ C ”表示。恒压过程的热容量称为恒压热容量, 恒容过程的热容量称为恒容热容量。如果物质的量为 1mol , 则称为恒容摩尔热容 $C_{V,m}$ 和恒压摩尔热容 $C_{p,m}$ 。如果 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 为常数, 则体系与环境之间传递的热量为:

$$\text{恒容过程: } Q_V = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1.8)$$

$$\text{恒压过程: } Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1.9)$$

对于理想气体恒压摩尔热容 $C_{p,m}$ 和恒容摩尔热容 $C_{V,m}$ 之间的关系很容易导出:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1.10)$$

二、热化学——化学反应的热效应

1. 恒容反应热与恒压反应热

化学反应的热效应是指化学反应在不作非体积功的恒温过程化学反应放出或吸收的热量。如果反应在恒容下进行时的热效应称为恒容反应热。由第一定律(1.5)式可知

$$Q_V = \Delta_r U_m$$

如果反应在恒压下进行时的热效应称为恒压反应热。由第一定律(1.7)式可知

$$Q_p = \Delta_r H_m$$

式中“ r ”表示化学反应, “ m ”表示按计量式进行了 1mol 反应。通常所说的化学反应的“反应热”是指恒压反应热即 $\Delta_r H_m$ 。

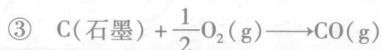
恒压下的反应热 $\Delta_r H_m$ 和恒容下的反应热 $\Delta_r U_m$ 通常并不相等, 它们之间的关系为:

$$Q_p - Q_V = \Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B \nu_B RT \quad (1.11)$$

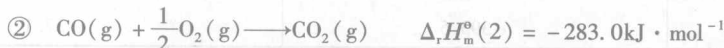
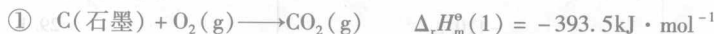
其中, $\sum \nu_B = \sum (n_g)_{\text{产}} - \sum (n_g)_{\text{反}}$ 。即产物气体计量系数之和减去反应物气体计量系数之和。

2. 盖斯定律

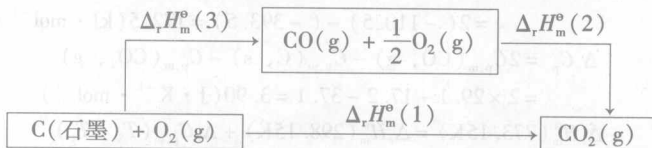
盖斯在 1840 年从实验中总结出: “化学反应无论是一步完成还是分几步完成, 反应的热效应是相同的。”因为化学反应大都在恒压下进行, 此时 $Q_p = \Delta_r H_m$ 。由于焓 H 是状态函数, 其改变值只决定于始、终态, 与变化途径无关, 由此可见盖斯定律是热力学第一定律的必然结果。利用盖斯定律可从易测反应的热效应求难测反应的热效应。例如反应



这个反应很难控制到 CO 不会继续氧化。因此, 该反应的热效应 $\Delta_r H_m$ 很难用实验直接测定, 但下面两反应的热效应很容易用实验测定:



根据盖斯定律, 可将几个反应设计成一个闭合回路, 用下面的框图表示:



根据盖斯定律:

$$\Delta_r H_m^\circ(3) = \Delta_r H_m^\circ(1) - \Delta_r H_m^\circ(2) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

上面这种方法称为闭合回路法。也可以将化学方程式进行代数加减: ①式 - ②式得③式, 故

$$\Delta_r H_m^\circ(3) = \Delta_r H_m^\circ(1) - \Delta_r H_m^\circ(2) = 110.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

这种方法称为代数法。

3. 物质的生成焓和燃烧焓

(1) 物质的标准摩尔生成焓(热)

定义: 在标准状态下由“稳定单质”生成 1mol 标准态的化合物的焓变称为该化合物的标准摩尔生成焓,



用符号“ $\Delta_r H_m^\ominus$ ”表示，按此规定，稳定单质的标准摩尔生成焓为零。

由盖斯定律可以推出由物质的生成焓求化学反应的热效应的关系，对于任意化学反应：

$$\begin{aligned} aA + bB &= gG + hH \\ \Delta_r H_m^\ominus &= [g\Delta_f H_m^\ominus(G) + h\Delta_f H_m^\ominus(H)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + b\Delta_f H_m^\ominus(B)] \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \end{aligned} \quad (1.12)$$

即 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于产物生成焓的总和减去反应物生成焓的总和。式中 ν_B 是反应方程式中各物质的计量系数，并规定对于产物 ν_B 取正值，对于反应物 ν_B 取负值。物质在 298.15K 的生成焓一般有表可查得。

(2) 物质的标准摩尔燃烧焓(热)

定义：1mol 标准状态下的物质“完全燃烧”反应的焓变称为该物质的标准摩尔燃烧焓，用符号“ $\Delta_c H_m^\ominus$ ”表示，所谓“完全燃烧”指 C 氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H 氧化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S 氧化为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$ 。由盖斯定律也可以推出由物质的燃烧焓求反应焓的公式

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus \quad (1.13)$$

即 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于反应物的燃烧焓的总和减去产物燃烧焓的总和。

4. 反应焓(热)与温度的关系——Kirehhoff 定律

物质生成焓与燃烧焓的数据大多是 25℃ 的数据。利用这些数据，可以计算出 298.15K 下化学反应的热效应。为了求得其他温度的反应焓(热)，必须知道反应焓与温度的关系。由热力学原理可以推出：

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1.14)$$

这个式子称为基尔霍夫定律。利用这个式子如果知道了 T_1 温度下的反应焓 $\Delta_r H_m(T_1)$ 和反应的热容差 $\Delta_r C_p$ 就可以求得 T_2 温度下的反应焓(热) $\Delta_r H_m(T_2)$ ，式中

$$\Delta_r C_p = [gC_{p,m}(G) + hC_{p,m}(H)] - [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)] = \sum_B \nu_B C_{p,m}$$

如果物质的热容量为常数，上式可简化为：

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_p(T_2 - T_1) \quad (1.15)$$

【例】求反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 在 25℃ 及 500℃ 时的反应焓。

已知下列数据：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
C(石墨)	0	17.2
CO(g)	-110.5	29.1
CO ₂ (g)	-393.5	37.1

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) \\ &= 2(-110.5) - (-393.5) = 172.5(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r C_p &= 2C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) - C_{p,m}(\text{C}, \text{s}) - C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times 29.1 - 17.2 - 37.1 = 3.90(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r H_m^\ominus(773.15\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta_r C_p(T_2 - T_1) \\ &= 172.5 + 3.9 \times 10^{-3}(773.15 - 298.15) = 174.4(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

三、热力学第二定律及过程自动进行方向的判据

热力学第二定律讨论在指定条件下一个过程自动进行的方向和限度问题。

1. 热力学第二定律的表述

自发过程——不需外力作用任其自然就能发生的过程称为自发过程。大量的客观事实指出，自然界中自动进行的自发过程都有确定的变化方向，不可能自动逆转。例如，水总是自动从高处流向低处，不可能自动从低处向高处流动；热总是自动从高温物体传向低温物体，不可能自动从低温物体传向高温物体；化学反应也一样，总有确定的变化方向。如 Zn 片丢入 CuSO_4 溶液中会置换出 Cu 来：



而反过来过程，Cu 片丢入 ZnSO₄ 溶液中不会自动置换出来 Zn 来。这种过程自动变化的方向问题就是热力学第二定律要解决的问题。

热力学第二定律通常有两种表述方法：

开尔文说法：不能从单一均匀温度的热源取出热使之全变为功而不发生其他变化，或“第二类永动机是不可能制造成功的。”所谓第二类永动机，就是能够从单一均匀温度的热源吸热并将其全变为功而不发生其他变化的机器，尽管这种机器并不违反热力学第一定律，但始终没有制造成功。

克劳修斯说法：不可能使热从低温物体传向高温物体而不引起其他变化。

第二定律的两种表述都表明了“自发过程的不可逆性”这一共同的特征。

2. 熵及熵判据

(1) 熵的定义

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_R}{T}$$

$$\Delta S = \sum_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1.16)$$

S 称为熵。上式指出熵 S 的改变值 ΔS 等于体系沿可逆途径从始态变化到终态的热与温度之商的总和，式中“R”表示“沿可逆途径”。熵的单位为 J · K⁻¹。熵是状态函数，体系处于一定状态时，它就有完全确定值。从微观角度来讲，熵是体系混乱度 Ω 的度量，体系运动越混乱，其熵值越大。玻兹曼指出熵 S 与混乱度 Ω 之间满足如下关系式：

$$S = k \ln \Omega \quad (1.17)$$

此式称为玻兹曼熵公式。式中 k 为玻兹曼常数，k = 1.38 × 10⁻²³ J · K⁻¹。

在不可逆过程中体系熵的改变值 ΔS 大于其热温商的总和。

$$\Delta S > \sum_A^B \frac{\delta Q_I}{T} \quad (1.18)$$

把(1.16)、(1.18)两式合并写在一起得：

$$\Delta S \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{cases} ">" \text{表示不可逆} \\ "=" \text{表示可逆} \\ "<" \text{表示不可能发生} \end{cases} \quad (1.19)$$

式(1.19)称克劳修斯不等式，它是热力学第二定律的数学表达式。这个式子指出可逆过程体系的熵变 ΔS 等于过程的热温商之和，不可逆过程熵变 ΔS 大于过程的热温商之和，不可能发生熵变小于热温商之和的过程。

(2) 熵增原理——熵判据

将克劳修斯不等式应用于绝热过程和孤立体系得：

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.20)$$

这个式子告诉我们，在绝热可逆过程中熵不变，在绝热不可逆过程中熵增加，在绝热过程和孤立体系中不可能发生熵减小的过程。这个原理称为熵增加原理。在孤立体系内发生了一个不可逆过程，必定是任其自然不去管它的自发过程，自发过程必是熵增加的过程，当熵增加到不再发生变化 ΔS = 0 时，体系达到平衡态。因此，在孤立体系内熵增加原理可以作为过程自发进行方向的判据：

$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{cases} ">" \text{表示过程自发进行} \\ "=" \text{表示达平衡} \\ "<" \text{表示不可能发生} \end{cases} \quad (1.21)$$

如果体系不是孤立体系，可将有限的环境包括在内，利用大的孤立体系的熵变判别过程自发进行方向：

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \quad \begin{cases} ">" \text{表示自发} \\ "=" \text{表示达平衡} \\ "<" \text{表示不可能发生} \end{cases} \quad (1.22)$$



3. 焓变的计算

(1) 简单物理变化过程焓变的计算

熵是状态函数，可以表示成任意两个独立变量的函数。

$$S = f(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

由第二定律可以证明：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\text{理想气体}}{V} = \frac{nR}{V}$$

理想气体：

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV \\ &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (1.23a)$$

或将熵表示成温度、压力的函数 $S = f(T, p)$ ，用上面相同的方法可以推出：

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.23b)$$

式(1.23)是求理想气体在简单变化过程中熵变的基本式子。在一些特定条件下还可以简化：

恒温下：
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

恒容下：
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

恒压下：
$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(2) 相变化过程的 ΔS

① 恒温恒压可逆相变化：

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{T} \quad (1.24)$$

② 由 $\Delta_{\alpha}^{\beta} S(T_1)$ 求 $\Delta_{\alpha}^{\beta} S(T_2)$ ：

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S(T_2) = \Delta_{\alpha}^{\beta} S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} C_p}{T} dT \quad (1.25)$$

(3) 化学变化的 $\Delta_r S_m$

热力学第三定律指出：任何完美晶体在绝对零度时的熵值为零。由此即可确定出其他温度下的熵值。这种熵称为规定熵，在标准状态下即为标准熵 S_m^{\ominus} ，各物质的标准摩尔熵都在热力学数据手册中列出。有了物质的标准摩尔熵，求化学反应的熵变就十分容易了：

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B S_m^{\ominus}(B) \quad (1.26)$$

即化学反应的熵变等于产物的标准熵之和减去反应物标准熵之和。

4. Gibbs 函数及 Gibbs 函数判据

(1) Gibbs 函数的定义及 Gibbs 函数判据

用熵判据判别过程自动进行方向，体系必须是孤立体系，否则还必须计算环境的熵变。化学反应通常是在恒温恒压下进行的，为此，我们有必要定义一个新的热力学函数——Gibbs 函数。



定义:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (1.27)$$

G 称为 Gibbs 函数, 它也是一个状态函数, 在恒温恒压下有:

$$\Delta G \leq W_f \quad \begin{cases} < & \text{表示过程不可逆} \\ = & \text{表示过程可逆} \\ > & \text{表示不可能发生} \end{cases} \quad (1.28a)$$

在恒温恒压不做非体积功时有:

$$\Delta G \leq 0 \quad \begin{cases} < & \text{表示过程自发进行} \\ = & \text{表示达平衡态} \\ > & \text{表示不可能发生} \end{cases} \quad (1.28b)$$

即在恒温恒压不做非体积功的条件下, $\Delta G < 0$ 的过程必是自发过程, 而过程达到平衡的条件是 $\Delta G = 0$ 。在上述条件下不可能发生 $\Delta G > 0$ 的过程。这样, 在恒温恒压无非体积功的条件下就可以方便地用 ΔG 的符号来判别过程自动进行方向。

(2) ΔG 的计算

① 简单状态变化过程: 如果过程是恒温的:

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (1.29)$$

或由定义式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.30)$$

式(1.30)不仅适用于简单物理变化过程, 还适用于恒温的相变化过程和化学变化过程。

② 相变化过程: 恒温恒压的可逆相变化, 根据 Gibbs 函数的定义:

$$\Delta G = 0$$

③ 化学变化过程的 $\Delta_r G_m$: 定义: 在标准状态下由“稳定单质”生成 1 mol 标准态的化合物的反应的 Gibbs 数改变为该化合物的标准摩尔生成 Gibbs 函数, 用符号“ $\Delta_r G_m^\ominus$ ”表示。按此定义, 稳定单质的标准摩尔生成 Gibbs 函数为零。物质在 25°C 的标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ 通常可从热力学数据手册上查出。于是对于反应



【例】在 298.15K 将 1mol O_2 从 $p_1 = 101.325\text{kPa}$ 恒温可逆压缩至 $p_2 = 1013.25\text{kPa}$, 求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

【解】理想气体内能 U 和焓 H 仅仅是温度 T 的函数, 恒温过程:

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

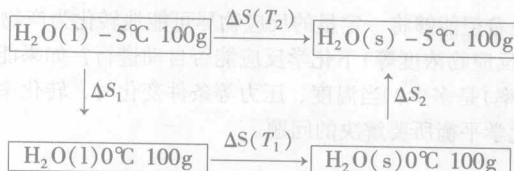
$$= 1 \times 8.314 \times 298.15 \ln \frac{101.325}{1013.25} = -5708 \text{ (J)}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \times 8.314 \ln \frac{101.325}{1013.25} = -19.14 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 298.15 \times (-19.14) = 5708 \text{ (J)}$$

【例】计算 101.325kPa、-5°C 时 100g 过冷水凝结为冰过程的 ΔS , 并判断过程能否自动进行。已知 0°C 冰的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H = 334.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 水的比热容 $C_p(l) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 冰的比热容 $C_p(s) = 2.092 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

【解】这是一个不可逆过程, 应设计一个可逆途径来求 ΔS :





$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p(1)}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(s)}{T} dT$$

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$= \frac{-334.7 \times 100}{273.15} + \int_{273.15}^{268.15} \frac{(2.092 - 4.184) \times 100}{T} dT$$

$$= -122.53 - 209.2 \ln \frac{268.15}{273.15} = -118.67 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$= -334.7 \times 100 + \int_{273.15}^{268.15} (2.092 - 4.184) \times 100 dT$$

$$= -3.347 \times 10^4 - 209.2(268.15 - 273.15)$$

$$= -32424 \text{ (J)}$$

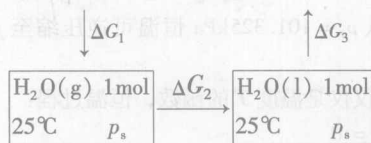
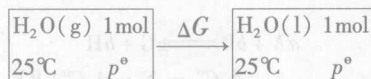
$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{\Delta H(T_2)}{T_2} = \frac{32424}{268.15} = 120.9 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = -118.67 + 120.9 = 2.23 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$\therefore \Delta S > 0 \quad \therefore$ 过程能自动进行

【例】 已知 25°C ，液体水的饱和蒸气压为 $p_s = 3168\text{Pa}$ ，求 25°C 、 101.325kPa 下 1mol 过冷水蒸气变为水过程的 ΔG ，并判断过程能否自发进行？

【解】 设计如下过程求算：



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Delta G_1 = \int_{p^\circ}^{p_s} V dp = \int_{p^\circ}^{p_s} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_s}{p^\circ}$$

$$= 1 \times 8.314 \times 298.15 \ln \frac{3168}{101.325} = -8590 \text{ (J)}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V dp \approx 0$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G_1 = -8590 \text{ (J)} < 0 \quad \text{过程能自发进行}$$

四、化学平衡

对于化工生产，我们总是希望能够将一定量的反应物尽可能地转化为产物。因此，首先必须知道，在指定条件(指定温度、压力、反应物浓度等)下化学反应能否自动进行？如果能，进行到什么时候为止？反应物的最高转化率(平衡转化率)是多少？当温度、压力等条件变化时，转化率又如何变化？如何提高反应物的转化率？这些问题就是化学平衡所要解决的问题。



1. 化学反应的等温方程式

根据热力学原理,在恒温恒压不做非体积功时,我们可以推出下面的重要关系式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a \quad (1.32)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus \quad (1.33)$$

故:
$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\ominus + RT \ln Q_a \quad (1.34)$$

这个式子称为化学反应的等温方程式。式中 $\Delta_r G_m$ 称为反应的摩尔 Gibbs 函数改变, $\Delta_r G_m^\ominus$ 称为反应的标准摩尔 Gibbs 函数改变, K_a^\ominus 为反应的标准平衡常数, Q_a 为指定条件的活度商。对于任一化学反应,如:



$$K_a^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{a_G^\ominus a_H^\ominus}{a_A^\ominus a_B^\ominus} \right)_e = \prod_B (a_B^\ominus)^{\nu_B}$$

为反应达平衡时产物活度以其计量系数为指数的幂的乘积与反应物活度

以其计量系数为指数的幂的乘积之比。 $Q_a = \frac{a_G^\ominus a_H^\ominus}{a_A^\ominus a_B^\ominus}$ 为指定条件下的活度商。

活度 a_B 是非理想体系对浓度(气体则为分压)的校正。对于非理想气体 $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \gamma_B \frac{p_B}{p^\ominus}$, γ_B 为活度系数,即校正系数。 $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$, 称为标准压力。显然,对于理想气体, $\gamma_B = 1$, 故理想气体的活度为 $a_B = \frac{p_B}{p^\ominus}$ 。对于非理想溶液,当用浓度 c_B 表示组成时, $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \gamma_B \frac{c_B}{c^\ominus}$, γ_B 也为校正系数, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (或 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 称为标准量浓度;当用质量摩尔浓度 m_B 表示组成时, $a_B \stackrel{\text{def}}{=} \gamma_B \frac{m_B}{m^\ominus}$, $m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 称为标准质量摩尔浓度。

上面我们定义的标准平衡常数 K_a^\ominus 又称为热力学平衡常数,它只是温度的函数,与体系的压力无关。由上面定义,由于活度 a_B 具有相对压力或相对浓度的概念,故热力学平衡常数是一个无单位的数。

根据热力学原理,在恒温、恒压、无非体积功的条件下, ΔG 的符号可以作为过程自动进行方向的判据,因此:

当 $\Delta_r G_m < 0$, 即 $K_a^\ominus > Q_a$ 时,反应可以自动正向进行。

$\Delta_r G_m > 0$, 即 $K_a^\ominus < Q_a$ 时,反应可以自动逆向进行。

$\Delta_r G_m = 0$, 即 $K_a^\ominus = Q_a$ 时,反应达平衡。

可见,对于化学反应,我们可以通过计算 $\Delta_r G_m$, 利用 $\Delta_r G_m$ 的符号来判断反应自动进行的方向,也可以比较 K_a^\ominus 与 Q_a 的相对大小来判断反应自动进行的方向。

从式(1.33)可以看出:如果 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是一个很大的负值,则 K_a^\ominus 就是一个很大的正值,反应达平衡时,产物浓度就高,反应进行得越彻底。反之,反应进行得很不完全。所以, $\Delta_r G_m^\ominus$ 是反应进行最大限度的度量,而 $\Delta_r G_m$ 为反应自动进行方向的判据。

2. 平衡常数的表达式

$$K_a^\ominus = \left(\frac{a_G^\ominus a_H^\ominus}{a_A^\ominus a_B^\ominus} \right)_e = \prod_B (a_B^\ominus)^{\nu_B}$$

是适用于任何反应体系的标准平衡常数的表达式。对于具体的不同反应体系又有具体的表示方法。

(1) 理想气体反应的平衡常数

对于理想气体反应: $aA + bB = gG + hH$, 各组分的活度 $a_B = \frac{p_B}{p^\ominus}$, 故标准平衡常数用 K_p^\ominus 表示:

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus} \right)^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus} \right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^b} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (1.35)$$