

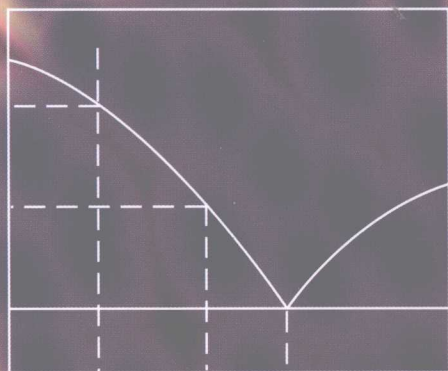


普通高等教育“十一五”国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第四版 (下册)

朱志昂
阮文娟 编



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

(第四版)

(下册)

朱志昂 阮文娟 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是南开大学近代化学教材丛书基础课程教材之一。本书在第三版的基础上,依据教育部高等学校化学与化工学科指导委员会2004年修订的“化学专业教学基本内容”,对教材内容进行了适当的增减。本书内容丰富,重点突出,基本概念、基本原理和基本方法阐述清楚,增添了一些近代学科前沿知识的介绍。本书各章安排了较多的习题,并列出了近年来与教学内容有关的课外参考读物,拓宽了教材的深度和宽度,有利于扩大学生的知识面。

本书分上、下册。上册包括:气体,热力学第一定律,热力学第二定律,热力学函数规定值,统计力学基本原理,混合物和溶液,相平衡等七章。下册包括:化学平衡,化学动力学,基元反应速率理论,几类特殊反应的动力学,电化学,界面现象,胶体化学等七章。

本书可作为理科化学专业物理化学课程的教材,也可供工科院校和高等师范院校有关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理化学(下册)/朱志昂,阮文娟编. —4版. —北京:科学出版社, 2008

普通高等教育“十一五”国家级规划教材·南开大学近代化学教材丛书
ISBN 978-7-03-022427-9

I. 近… II. ①朱… ②阮… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 097961 号

责任编辑:丁 里 刘俊来 姜 勇 / 责任校对:李奕莹
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏主印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984年4月第一版湖南教育出版社出版

1991年8月第二版湖南教育出版社出版

2004年9月第三版 开本:B5(720×1000)

2008年8月第四版 印张:25 3/4

2008年8月第三次印刷 字数:486 000

印数:5 001—9 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《南开大学近代化学教材丛书》序

自 1997 年,南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体系如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程 必修基础课(本科一年级至三年级)

化学概论 物理化学(含结构化学) 无机化学 有机化学 近代分析科学
实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学

第二类课程 副修课程(三年级下开设,每个学生任选 3 门)

高等有机化学 高分子科学 量子化学与应用 计算机化学 化学生物学 近代化学工程

第三类课程 专业选修课及任选课(四年级)

分支学科专业指定选修课 学士毕业论文研究

特别任选课 绿色化学 纳米化学 组合化学 药物化学 材料化学 ……

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”,即国际高校通行的 General Chemistry,过去此课程名称错译为“普通化学”,就当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,她在学科体系中的地位及与其他相关学科的关系,她在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义,本学科的发展历程和她在当代的发展形势,特别是她的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,她对支持人类社会可持续发展的重要作用,本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举,采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透,本学科的继往开来,适应当前社会经济建设发展趋势,提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设 6 门课:

高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感兴趣的化学领域,自主(或在教师的咨询指导下)选修其中的3门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面作理论研究,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门,做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权交给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生分入分支学科专业,按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全体教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

千里之行,始于足下,欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革作了最大的力量投入,组织校内外(兄弟院校和科技机构)的优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编委会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:①以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;②收列文献新颖水平达到今日国际前沿;③重视我国科学家的科学成就;④重视培养学生的自主学习动力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学院也是一项创举,感谢南开大学校院、天津市教育委员会、教育部高教司等单位领导给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,这套丛书是难以胜利完成的。

丛书编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,能够把你们的化学著作加入到我们的行列中来,我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

《南开大学近代化学教材丛书》编委会

第四版前言

本书在 2007 年被列入普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书第一版 1984 年在湖南教育出版社出版,书名为《物理化学教程》,1991 年(《物理化学教程》,湖南教育出版社)和 2004 年(《近代物理化学》,科学出版社)分别修订了一次,每次修订都是根据当时教学改革的形势和要求进行的。作者有幸经历了“文革”后教育部高等学校理科化学教材编审委员会、高等学校理科化学指导委员会、化学与化工学科教学指导委员会的各个教学改革历史发展阶段。20 世纪 90 年代,理科化学指导委员会制订了高等学校理科化学专业及应用化学专业的化学教学基本内容,认为不应以统一的课程结构及教学大纲束缚学校的手脚,而应在统一的基本要求基础上,允许各校自主制订各具特色的教学方案,进行教学探索和教材建设。2004 年末,教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会进一步修订了《化学专业教学基本内容》(以下简称“基本内容”)。所发文件明确指出:本科教学不只是传授基础的、前沿的知识,更要传授获取知识的方法和思想,培养学生的创新意识和科学品质,使学生具备潜在的发展基础和能力(继续学习的能力,表述和应用知识的能力,发展和创造知识的能力);基础知识必须充分重视,但其内涵也必然与时俱进;课堂教学不是本科基础教学的唯一形式,文件所列“基本内容”不等于课堂讲授内容,应提倡因材施教,课堂内外相辅相成,适当减少课堂讲授,辅以讨论、讲座等丰富多彩的课外活动。

在本次修订中,以“基本内容”为依据对第三版做了适当增减,如删去“混合物和溶液统计力学”、“相平衡统计力学”和“吸附的统计力学”等,增加了“气体分子运动论”(第一版曾经包含这部分内容)、“非平衡态热力学简介”、“不对称催化”、“表面分析技术”和“纳米粒子”等学科前沿内容。本书一些小节前加了“*”号,其中一部分是“基本内容”中加“*”号的内容,大部分属于“基本内容”以外的知识,各学校可根据学时及特点在授课时加以取舍。

附于各章之后的课外参考读物,本次也做了一些补充,可供学生在课程学习撰写学习物理化学课程论文时参考,同时也可激励学生学习的兴趣,扩大学生的知识面,并加深对教学内容的理解。

与本书配套出版的有《物理化学学习指导》(科学出版社,2006 年)、多媒体电子课件。

南开大学化学系李瑞芳、许秀芳、胡同亮、郭东生等老师参与了多媒体电子课件的制作。张智慧教授参与了第三版第 13、14 章的修订工作。

北京大学高盘良教授、复旦大学范康年教授、南京大学姚天扬教授和沈文霞教授等对本书的修订给予了鼓励和大力支持。本书曾得到南开大学教材立项资助。编者在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳望读者不吝指正,以便修改和提高。

朱志昂 阮文娟

2008年5月于南开大学

第三版前言

20 世纪的化学取得了辉煌的成就,化学已发展成为一门中心科学,21 世纪的化学面临巨大的机遇和挑战。作为化学学科中的一个重要分支,物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在化学人才培养过程中发挥着极其重要的作用。

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分。鉴于国内大多数高校将“物理化学”和“结构化学”分两门开设,因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材,但在内容上力图使之互相呼应。并尽可能从分子水平出发,用统计力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性。以期使微观内容和宏观内容在教材中相互结合。

当前化学科学的发展趋势是:①微观和宏观相结合;②静态和动态相结合;③科学的进化由复杂到简单,再由简单到复杂,循环往复,螺旋上升。为适应当前科学的迅猛发展趋势,作为基础课的物理化学在内容上要有所调整和更新,以期做到微观和宏观相结合、理论与应用相结合。本书是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》(湖南教育出版社,1991 年)的基础上,参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果,并根据作者在南开大学讲授物理化学二十余年的教学经验编写成的。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切和透彻,使整个理论体系脉络清晰,宏观理论与微观理论并重。以百年来有关物理化学的诺贝尔自然科学奖作为本书相关部分的讲述背景,借以启发学生的创新思维 and 创新能力。本书各章除了安排大量的习题外(习题解答见《物理化学学习指导》,科学出版社),还提供了近年来有关物理化学教学内容的参考资料,以有利于学生的检索,扩大学生的知识面和加深对教学内容的理解。本书所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书共十四章,分上、下两册出版。其中第七章由阮文娟执笔,第十三、十四章由张智慧执笔,其余诸章由朱志昂执笔。全书由朱志昂统稿、定稿。

限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳望读者不吝指正,以便再版时修改和提高。

朱志昂

2003 年 10 月于南开园

目 录

《南开大学近代化学教材丛书》序

第四版前言

第三版前言

第 8 章 化学平衡	1
8.1 理想气体混合物中的化学平衡	1
8.2 非理想气体混合物中的化学平衡	41
8.3 液体混合物中的化学平衡	46
8.4 溶液中的化学平衡	47
习题	61
课外参考读物	68
第 9 章 化学动力学	70
9.1 引言	70
9.2 基本概念和基本定理	72
9.3 反应速率的测量	80
9.4 具有简单级数的反应	82
9.5 速率方程的确定	91
9.6 温度对速率常数的影响	96
9.7 典型的复合反应	105
9.8 复合反应的近似处理方法	112
9.9 链反应	116
* 9.10 速率常数与平衡常数之间的关系	120
* 9.11 拟定反应机理的方法	121
习题	129
课外参考读物	144
第 10 章 基元反应速率理论	146
10.1 气相反应刚球碰撞理论	146
10.2 过渡状态理论	150

10.3 单分子反应和三分子反应的速率理论	165
* 10.4 分子反应动力学简介	169
习题	173
课外参考读物	176
第 11 章 几类特殊反应的动力学	178
11.1 溶液中反应	178
11.2 催化反应	185
11.3 光化学反应	200
* 11.4 非线性非平衡热力学简介	219
* 11.5 化学振荡反应	222
习题	225
课外参考读物	228
第 12 章 电化学	231
12.1 引言	231
12.2 电迁移现象	232
12.3 原电池	248
12.4 不可逆电极过程	286
习题	301
课外参考读物	307
第 13 章 界面现象	310
13.1 引言	310
13.2 表面自由能	312
* 13.3 润湿现象	315
13.4 弯曲界面	317
13.5 新相生成和亚稳状态	321
13.6 溶液的界面吸附	323
13.7 表面活性剂	328
13.8 液面上的不溶性表面膜	332
13.9 气体在固体上的吸附	335
13.10 多相催化反应	342
* 13.11 表面分析技术	347
习题	349

课外参考读物	353
第 14 章 胶体化学	355
14.1 引言	355
14.2 胶体体系的基本特性和分类	356
14.3 溶胶的制备和净化	358
14.4 溶胶的光学性质	360
14.5 溶胶的动力学性质	362
14.6 溶胶的电学性质	363
14.7 溶胶的稳定和聚沉	370
* 14.8 缔合胶体	373
* 14.9 凝胶	374
* 14.10 粗分散体系	376
* 14.11 大分子溶液	381
* 14.12 纳米粒子	385
习题	394
课外参考读物	395

第8章 化学平衡

化学工作者感兴趣的是反应物(原料)在一定条件下能否变成产物,反应的极限产率为多少,此极限产率怎样随条件变化以及在什么条件下可以得到较大的产率。这些化工生产的重要问题,从热力学上看都是化学平衡问题。化学反应的方向总是趋向平衡,化学反应的平衡状态是反应进行的限度。平衡产率就是极限产率。有了热力学计算得到的限度,就可以同现实生产进行对比,看看要想提高产率还有多大的潜力。如果二者已经十分接近,就不必白费精力去企图超越它,但因平衡状态与条件有关,因此却可以研究如何改变条件来提高这一限度。本章将讨论如何根据热力学原理判别化学变化的方向和限度,如何由热力学数据计算化学平衡常数以及温度、压力和浓度等条件如何影响平衡。我们将分别讨论理想气体、实际气体、理想液体混合物、理想稀溶液、非理想液体混合物和溶液的化学平衡问题。

8.1 理想气体混合物中的化学平衡

8.1.1 化学反应方向和限度的热力学判据

1. 化学反应等温方程式

在只做体积功、组成可发生变化的封闭体系中,由于微扰而引起体系状态函数微变的吉布斯(Gibbs)方程为

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\dH &= TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\dA &= -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\dG &= -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B\end{aligned}\quad (8-1)$$

组成的不可逆变化是下列化学计量式引起的

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (8-2)$$

式中, ν_B 是化学计量数,是一个没有量纲的纯数,对反应物取负值,对产物取正值; B 是反应物质(反应物或产物)。

定义反应进度(extent of reaction) ξ 为

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (8-3)$$

ξ 表示在反应进程中反应物消耗的物质的量 $\Delta n = n_B(\xi) - n_B(0)$ 与其计量数 ν 的比值, 或产物生成的物质的量 Δn 与其计量数 ν 的比值, 它表示反应进行的程度。式(8-3)中 $n_B(0)$ 是反应起始时刻($\xi=0$)物质 B 的物质的量, $n_B(\xi)$ 是反应进度为 ξ 时出现的物质 B 的物质的量。由于 $n_B(0)$ 为常数, 因此有

$$dn_B = \nu_B d\xi \quad (8-4)$$

对于有限的变化, 有

$$\Delta n_B = \nu_B \Delta \xi \quad (8-5)$$

这种定义的 ξ 与从一组 B 中选择何种物质无关, ξ 与物质的量 n 具有相同的量纲, 其 SI 单位为摩尔。

反应进度(变) $\Delta \xi = \xi - 0 = \xi = 1 \text{ mol}$ 表示反应物消耗(或产物生成)的物质的量是按其计量数进行的。例如, 反应



$\xi = 1 \text{ mol}$, 意指 $a(\text{mol})$ 的 A 和 $b(\text{mol})$ 的 B 完全反应生成 $c(\text{mol})$ 的 C 和 $d(\text{mol})$ 的 D。若 $\xi = 5 \text{ mol}$, 意指 $5a(\text{mol})$ 的 A 和 $5b(\text{mol})$ 的 B 完全反应生成 $5c(\text{mol})$ 的 C 和 $5d(\text{mol})$ 的 D。若 $\xi = 0.1(\text{mol})$, 意指 $0.1a(\text{mol})$ 的 A 和 $0.1b(\text{mol})$ 的 B 完全反应生成 $0.1c(\text{mol})$ 的 C 和 $0.1d(\text{mol})$ 的 D。

将式(8-4)代入方程式(8-1), 并根据热力学第二定律可得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} &= \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} &= \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \\ \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V} &= \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} &= \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \end{aligned} \quad (8-7)$$

方程式(8-7)是判断化学反应方向和限度的依据。对于给定的某一化学反应体系, 选择 S, V, S, p, T, V 或 T, p 为独立变数都是等效的。在给定条件下, 体系中任一组分 B 的化学势 μ_B 都有确定的值。式(8-7)中, “ $<$ ”表示不可逆化学反应进行的方向, 即在一定条件下, 势函数 $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V}$ 、 $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p}$ 、 $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V}$ 和 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 减小的方向就是化学反应进行的方向。“ $=$ ”表示化学反应已达到极限——平衡。这一势函数的负值称为化学反应亲和势 A , 即

$$-A = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad (8-8)$$

这一势函数是体系在指定状态下的强度性质,它表示体系在此状态下反应能力的大小,如图 8-1 所示。在有限的反应体系[式(8-6)]中,在某一时刻处于图 8-1 中的 I 点,当反应进度增加 $d\xi$ 时,在 T, p 不变的条件,体系的 G 随 ξ 的瞬时变化率

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 为负值。从微观看,此刻有正向反

应,也有逆向反应,但宏观的净结果是反应正向进行。若有限的反应体系在某一时刻处于图 8-1 中的 H 点,当反应进度增加 $d\xi$ 时,

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 是正值,表示反应不能正向进行。而

逆向进行时其 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 是负值,故反应能逆向

进行。随着反应的进行, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 的绝对值是

逐渐减小的,到达平衡时,反应体系的 G 达到

最小值, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0$, 这就是说, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 是 ξ

的函数。

在恒温、恒压条件下,一些教材上习惯将式(8-8)写成

$$\Delta_r G = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad (8-9)$$

这就引起了混乱,这里的 $\Delta_r G$ 不能理解为体系从 t_1 时刻的 G_1 变化到 t_2 时刻的 G_2 的自由能变化值,而是代表反应体系在某一时刻的势函数

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad (8-10)$$

一些新的教材或专著均用化学反应亲和势 $\mathcal{A}$ 代替会引起混淆的 $\Delta_r G$ 。在恒温、恒压条件下,反应体系在 t_1 时刻的自由能为 G_1 , 在 t_2 时刻的自由能为 G_2 , 而体系在这两时刻的自由能之差为

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \sum_B n_{B,2} \mu_{B,2} - \sum_B n_{B,1} \mu_{B,1}$$

从而可看出会引起混乱的式(8-10)中的 $\Delta_r G$ 不等于实际反应体系在两时刻的自由能之差 ΔG 。方程式(8-10)中的 $\Delta_r G$ 也可理解为在指定 T, p 、组成的条件下,无限大的反应体系中,反应进度变化 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ 时体系自由能的变化,可用 $\Delta_r G_m^\infty$ 表示。

若反应体系[式(8-2)]是理想气体化学反应体系,在恒温、恒压条件下将组分 B 的化学势表达式

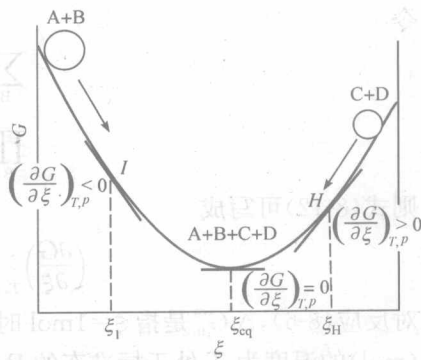


图 8-1 恒温、恒压下体系的吉布斯自由能 G 随反应进度 ξ 的变化关系

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad (8-11)$$

代入式(8-10)得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \quad (8-12)$$

令

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus \equiv \Delta_r G_m^\ominus \quad (8-13)$$

$$\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \equiv Q_p^\ominus \quad (8-14)$$

则式(8-12)可写成

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus \quad (8-15)$$

对反应(8-6), $\Delta_r G_m^\ominus$ 是指 $\xi=1\text{mol}$ 时, 即 $a(\text{mol})$ 的温度为 T 处于标准态的 A 与 $b(\text{mol})$ 的温度为 T 处于标准态的 B 完全反应后, 生成 $c(\text{mol})$ 温度为 T 处于标准态的 C 和 $d(\text{mol})$ 温度为 T 处于标准态的 D, 在各自单独存在下, 这一假想过程的吉布斯自由能变化称为标准摩尔反应吉布斯自由能(变)。对于指定反应, 它与温度和标准态的选取有关。对理想气体反应体系, 理想气体在 T 的标准态已规定为压力 $p^\ominus=10^5\text{Pa}$, 温度为 T 的纯理想气体状态, 故 $\Delta_r G_m^\ominus$ 仅是温度的函数。对指定反应, 在一定温度时, 理想气体反应体系的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是一常数。式(8-15)中的 $Q_p^\ominus$ 是实际反应体系的压力商, 它是可以人为改变的。当化学反应体系达到平衡时, 式(8-15)为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_{B,\text{eq}}}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = 0 \quad (8-16)$$

式中, $p_{B,\text{eq}}$ 是反应体系达平衡时组分 B 的平衡分压。令

$$\prod_B \left(\frac{p_{B,\text{eq}}}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = K_p^\ominus \quad (8-17)$$

则式(8-16)可写成

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus \quad (8-18)$$

对指定计量反应式的理想气体反应体系, 在一定的温度条件下, 由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是一常数, 故 $K_p^\ominus$ 也是常数, 称为标准压力平衡常数。将式(8-18)代入式(8-15)并应用方程式(8-10), 则得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus \leq 0 \quad (8-19)$$

式(8-19)通常称为理想气体化学反应等温方程式。式(8-19)适用于恒温、恒压条件下的理想气体反应体系。同理, 可推导出恒温、恒容条件下理想气体反应体系的

等温方程式

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus \leq 0 \quad (8-20)$$

因此在恒温、恒压或恒温、恒容条件下,理想气体化学反应方向和限度的判据均可表示为

$$-RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus \leq 0$$

$Q_p^\ominus < K_p^\ominus$ 时,反应正向进行;

$Q_p^\ominus > K_p^\ominus$ 时,反应逆向进行;

$Q_p^\ominus = K_p^\ominus$ 时,反应体系已达平衡。

对一给定的理想气体反应体系,在一定的温度 T 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 有确定的值,即 $K_p^\ominus$ 有确定的值,而 $Q_p^\ominus$ 可人为地调整,并随反应的进行而改变。例如,如图8-1所示,若反应体系中只有反应物,即 $Q_p^\ominus = 0$,则

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

此时体系进行正向反应的能力很大。一旦有产物生成后,即 $Q_p^\ominus \neq 0$,且 $Q_p^\ominus < 1$,此时

时 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 虽为负值但绝对值较小,因此体系的反应能力减小。其限度是化学反

应达平衡,此时 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$, $Q_p^\ominus = K_p^\ominus$ 。若反应体系只有产物而没有反应物,此时

$Q_p^\ominus = \infty$,则 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \infty$,正向反应不能进行。但对逆向反应来说, $Q_p^\ominus = 0$,

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\infty$,因此逆向反应进行的能力很大。

2. 化学反应的 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\infty$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 之间的区别及相互关系

在恒温、恒压条件下,根据式(8-1)有

$$\begin{aligned} dG &= \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \\ \Delta_r G &= \int \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \end{aligned} \quad (8-21)$$

在无限大量的体系中,反应进度从 ξ_1 变至 ξ_2 时, μ_B 可视为常数,则式(8-21)可写成

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\infty &= \left(\sum_B \nu_B \mu_B \right) (\xi_2 - \xi_1) \\ \Delta_r G_m^\infty &= \frac{\Delta_r G^\infty}{\Delta \xi} = \sum_B \nu_B \mu_B \end{aligned} \quad (8-22)$$

$\Delta_r G_m^\infty$ 可称为无限大量的体系中化学反应进度(变)为 1mol 吉布斯自由能(变)。从而可看出,在恒温、恒压条件下,只有无限大量的反应体系中,才有

$$\Delta_r G_m^\infty = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (8-23)$$

故式(8-9)应表示为

$$\Delta_r G_m^\infty = \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad (8-24)$$

而在有限量的反应体系中,在指定 T, p 下,化学反应的摩尔吉布斯自由能(变)

$\Delta_r G_m$ 与势函数 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 是不相等的。

对某一有限量的理想气体化学反应体系,在某一 T, p, ξ 时刻,体系的自由能为

$$G(T, p, \xi) = \sum_B n_B(\xi) \mu_B(T, p, \xi) = \sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi] \mu_B(T, p, \xi) \quad (8-25)$$

对理想气体,有

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p, \xi) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{n_B(0) + \nu_B \xi}{\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]} + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (8-26)$$

将式(8-26)代入式(8-25)得

$$\begin{aligned} G(T, p, \xi) &= \sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi] \mu_B^\ominus(T) \\ &\quad + RT \sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi] \ln \frac{n_B(0) + \nu_B \xi}{\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]} \\ &\quad + RT \sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi] \ln \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (8-27)$$

在一定的 T, p 下,由 ξ 变至 $\xi + d\xi$ 时,体系的组成 x_B 和物质 B 的化学势 μ_B 均可看作不变,则有

$$\begin{aligned} -A &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \sum_B \nu_B \ln \frac{n_B(0) + \nu_B \xi}{\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]} \\ &\quad + RT \sum_B \nu_B \ln \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (8-28)$$

在一定的 T, p 下,反应进度由 ξ_1 变至 ξ_2 时,体系自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2(T, p, \xi_2) - G_1(T, p, \xi_1) \\ &= \sum_B n_B(\xi_2) \mu_B(T, p, \xi_2) - \sum_B n_B(\xi_1) \mu_B(T, p, \xi_1) \end{aligned}$$