

高等学校试用教材

《普通化学》补充材料

浙江大学普通化学教研组编

人民教育出版社

高等学校试用教材
《普通化学》补充材料
浙江大学普通化学教研组编

*

人民教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海中华印刷厂印刷装订

*

开本 787×1092 1/32 印张 1 10/16 字数 88,000

1980年1月第1版 1980年5月第1次印刷

印数 1—100,000

书号 13012·0429 定价 0.11 元

本书是浙江大学普通化学教研组编《普通化学》(1978年3月,人民教育出版社)一书的补充材料。内容的选择是根据教学实践和形势发展的需要,并与原书相衔接。

本书共四节,第一节由李明馨、第二节由陈时淇、第三、四节由刘湘兰执笔。

本书未附有《普通化学》试用教材中习题的答案和本补充材料中习题的答案,由张瑜复核。

目 录

I、化学反应的推动力——焓、熵和自由焓·····	1
II、离子平衡的计算·····	15
III、原子核外电子运动的状态·····	30
IV、杂化轨道理论·····	41

化学反应有些能自发进行,有些不能自发进行;有些反应能进行的程度很大,有些则进行的程度很小。根据什么来判断这些情况?

物体受到地心引力而下落,带电物体与另一带有异电荷的物体相互吸引,磁体的N极吸引另一磁体的S极而彼此接近。在这些自发进行的物理过程中,有着能量的变化,体系的势能降低或损失了。在化学反应中同样也伴随着能量的变化。例如,燃料燃烧而放热,电池反应产生电能。这样,对一个自发的化学反应来说,在反应物转变为生成物的过程中,可认为也是由于损失了某种能量,从而推动了反应的自发进行。要了解促使化学反应自发进行的推动力就需要研究能量的转换和传递问题。

研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转换和传递的学科是化学热力学,也就是说,它是从能量转换和传递方面来研究化学反应、相平衡和化学平衡等问题的。

盖斯 (Г. И. Гесс) 定律指出: 反应的热效应只与物质的始态和终态(包括温度、压力、反应物和生成物的量及聚集状态)有关,而与变化的途径无关。反应的放热或吸热是能量转换和传递的一种形式。这表明能量的转换和传递是在体系状态变化的过程中发生的,并且只决定于体系的始态和终态,而与变化的途径无关。例如,在1大气压下,将50克 100°C 的水蒸气冷却成 25°C 的水,不论采取任何途径,该体系从始态到终态在变化过程中所放出的热量(能量)总是一定的。要了解能量的转换和传递,就需确定体系的状态。所谓体系的状态就是指用来描述这个体系的诸如温度、压力、体积、重量、组成等物理性质和化学性质的总和。由于这

些性质仅决定于状态本身而与变化的途径无关，因此称之为状态函数。

在化学热力学中，除应用上述这些熟知的状态函数外，又引入了一些状态函数，主要是焓、熵、自由焓等，并确定了它们的变化与能量转换、传递之间的关系。就是这些关系，解决了化学反应的推动力的问题，使我们能判断一化学反应能否自发进行，以及反应能够进行的程度。

一、化学反应中的能量守恒和焓

能量是不能自生自灭的，但可能变换形式。这就是能量守恒定律。如果有一体系处于某一种状态，具有一定的内能^①，以 U_1 表示，从环境吸收一定量的热量 q ，并对环境做了一些功 w ，这个体系终止于另一种状态，其内能由 U_1 变为 U_2 。根据能量守恒定律，则

$$U_2 = U_1 + (q - w)$$

或
$$q = (U_2 - U_1) + w = \Delta U + w$$

内能 U 是体系的一种性质，是一种状态函数^②，热量 q 与功 w 是在过程中发生的，不是状态函数。

由于化学反应通常是在大气压下在敞口容器中进行的，许多化学反应会发生很大的体积变化(从 V_1 变到 V_2)，因此可认为反应体系对环境做的功是体积功 $w = P(V_2 - V_1)$ 或 $P \Delta V$ ，则

$$q = \Delta U + P \Delta V$$

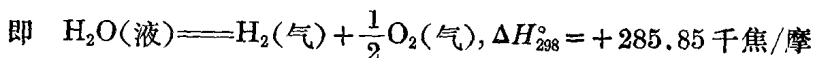
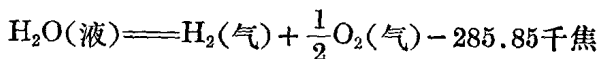
和项 $\Delta U + P \Delta V$ 是在恒压条件下一给定化学反应可以向环境提供的热量的总值(当然，也可以有相反的情况，即是反应体系从环境

① 体系的内能 U 是体系内部能量的总和，包括体系内各种物质的分子移动动能、分子间势能、分子转动能、分子振动能、电子运动能、核能等等。

② 我们用大写字母表示状态函数和它的量。

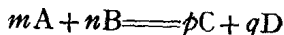
吸收热量的总值)。在化学热力学中,这个量以 ΔH 表示, H 叫做体系的热含量或焓^①, ΔH 是热含量的变化, 简称焓变。 H 也是一种状态函数, ΔH 是过程中发生的, 相应于恒压条件下的 q 。由此可知, 焓变 ΔH 表示在恒压下进行的反应的反应热效应, 又称等压反应热。

如果在恒压下进行的反应是吸热反应, 该体系从环境吸收了热量, 则 ΔH 为正值; 如果在恒压下进行的反应是放热反应, 该体系向环境放热, 则 ΔH 为负值。例如:



上述反应热是在 25°C (即 298.15K) 和 1 大气压下测定的, 在化学热力学中通常称这些条件为“标准状态”; 标准状态的 ΔH 常以 ΔH_{298}° 表示, 右上角小圈表示 1 大气压, 右下角 298 表示 298.15K 。在标准状态下由处于稳定状态的单质生成 1 摩尔纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准生成焓, 以 $\Delta H_{f, 298}^\circ$ 表示^②。例如, $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 的标准生成焓为 -285.85 千焦/摩 。而任何处于稳定状态的单质的标准生成焓为零。表 I-1 列出了一些物质的标准生成焓。

根据盖斯定律和标准生成焓的定义可以导出关于反应的标准焓变的一般计算规律: 反应的标准焓变等于生成物的标准生成焓的总和减去反应物的标准生成焓的总和。设有反应



在 1 大气压和 298.15K 时反应的标准焓变为 ΔH_{298}° , 则

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum(\Delta H_{f, 298}^\circ)_{\text{生成物}} - \sum(\Delta H_{f, 298}^\circ)_{\text{反应物}}$$

① H 的定义是 $H = U + PV$; 在恒压条件下, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 。

② 相当于本教研组编《普通化学》(1978 年版)书中的生成热, 但符号相反。

表 I-1 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据*

物 质	$\Delta H_f^\circ, 298$ (千焦/摩)	$\Delta G_f^\circ, 298$ (千焦/摩)	$S^\circ, 298$ (焦/摩·开)
Ag(固)	0.00	0.00	42.72
Al(固)	0.00	0.00	28.32
C(固), 石墨	0.00	0.00	5.69
Cl ₂ (气)	0.00	0.00	222.96
Cu(固)	0.00	0.00	33.30
Fe(固)	0.00	0.00	27.15
H ₂ (气)	0.00	0.00	130.58
Hg(液)	0.00	0.00	77.40
I ₂ (固)	0.00	0.00	116.73
I ₂ (气)	62.25	19.37	260.58
N ₂ (气)	0.00	0.00	191.50
Na(固)	0.00	0.00	51.04
O ₂ (气)	0.00	0.00	205.03
AgCl(固)	-127.03	-109.70	96.11
AgI(固)	-62.38	-66.32	114.22
Al ₂ O ₃ -α(固), 刚石	-1669.8	-1576.4	51.00
CO(气)	-110.54	-137.28	197.90
CO ₂ (气)	-393.51	-394.38	213.64
CaCO ₃ (固), 方解石	-1206.9	-1128.8	92.9
CaO(固)	-635.5	-604.2	39.7
CuO(固)	-155.2	-127.2	43.5
FeO(固)	-266.5	-244.3	59.4
Fe ₂ O ₃ (固), 赤铁矿	-822.2	-741.0	90.0
Fe ₃ O ₄ (固), 磁铁矿	-1117.1	-1014.2	146.4

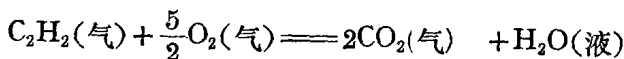
续上表

物 质	$\Delta H_f^\circ, 298$ (千焦/摩)	$\Delta G_f^\circ, 298$ (千焦/摩)	$S^\circ, 298$ (焦/摩·开)
HCl(气)	-92.30	-95.27	186.69
H ₂ O(气)	-241.83	-228.61	188.74
H ₂ O(液)	-285.85	-237.19	69.95
NH ₃ (气)	-46.19	-16.64	192.51
NH ₄ Cl(固)	-315.39	-203.89	94.56
NO(气)	90.37	86.69	210.62
NO ₂ (气)	33.85	51.84	240.45
NaCl(固)	-410.99	-384.05	72.38
CH ₄ (气)	-74.848	-50.794	186.19
C ₂ H ₂ (气)	226.75	209.20	200.82
C ₂ H ₄ (气)	52.283	68.124	219.45
C ₂ H ₆ (气)	-84.667	-32.886	229.49

* 数据摘自 Robert C. Weast, Handbook of Chemistry & Physics, 1974—75, 55th Edition, 该手册热量单位仍用旧单位卡, 本表乘以 4.184, 改为焦。

$$\text{或} \quad \Delta H_{298}^\circ = \{ p \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{C}) + q \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{D}) \} \\ - \{ m \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{A}) + n \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{B}) \} \quad (\text{I}-1)$$

例如, 乙炔完全燃烧的 ΔH_{298}° 可计算如下:



$$\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{千焦/摩}) \quad 226.75 \quad 0.00 \quad -393.51 \quad -285.85$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \{ 2\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O, 液}) \}$$

$$- \left\{ \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + \frac{5}{2} \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{O}_2) \right\}$$

$$= \{ 2 \times (-393.51) + (-285.85) \} - \{ 226.75 + 0 \}$$

$$= -1299.6 \text{ 千焦/摩}$$

鉴于不少能自发进行的反应是放热的,例如,碳与氧的化合一开始,则燃烧就自然地进行而生成二氧化碳,有人曾试图用反应的热效应或焓变来作为化学反应推动力的衡量标准,并认为放热越多(ΔH 越负),物质间的反应越可能自发进行。但事实表明有吸热反应的存在。对可逆反应(或可逆过程)来说,如果正反应是放热的,则逆反应必然是吸热的。例如,在 -10°C 时水可变成冰而放热;但在 10°C 时冰就可以变成水而吸热。显然,这不能仅用焓变来解释。事实上,化学反应能否自发进行以及反应可能达到的程度,或者说化学反应推动力的衡量标准不仅取决于焓变,还取决于熵变。

二、熵

熵是体系内部质点混乱程度或无序程度的量度。例如,在瓶中将白色粉末和煤粉倒在一起,摇动,就成为灰色的混和粉末。这个过程是自发进行的,但不能自发地逆向进行。又如,在密闭容器中间,用隔板隔开,两边各盛放一种气体,如果将中间的隔板除去,两种气体就会自发地混和在一起。这个过程也不能自发地逆向进行。这表明在上述两种情况下,过程能自发地向着混乱度增加的方向进行。我们把体系中质点混乱度(或无序度)的增加叫做质点的熵的增加。这就是说,体系倾向于取得最大的混乱度。

在上述过程转变中,体系没有热量变化。但在化学反应和许多物理过程中是有热量变化的。热量与熵是可以连系起来的。例如,在 0°C 时冰与水的平衡体系中,水可变成冰而放热,冰也可变成水而使无序度增加,冰和水的共存表明这两种相反方向的倾向达到平衡。若适当加热使体系的热量增加(体系仍维持 0°C),则平衡就向着冰熔化成水的方向移动,固态水分子由于吸收热量使无序度突然增加而成为液态水分子。这就是说,冰的熔化热体现

为在该条件下水分子熵的变化①。

在绝对零度时,分子的热运动完全停止,我们可以说体系的无顺序等于零。物质的熵就是以“在绝对零度时,任何纯净的完整晶态物质的熵等于零”,这一假设为依据而求得的。在1大气压和298.15K下,1摩尔物质的熵叫做该物质的标准熵,常以 S_{298}° 表示。表 I-1 中也列出了一些物质的标准熵。对同一物质来说,气态的标准熵大于液态的标准熵,液态的标准熵大于固态的标准熵。

例如, $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{气}) > S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{液})$ 。

熵也是状态函数。与反应的标准焓变计算相似,反应



的标准熵的变化(简称标准熵变) ΔS_{298}° 等于生成物的标准熵的总和减去反应物的标准熵的总和,即

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum (S_{298}^{\circ})_{\text{生成物}} - \sum (S_{298}^{\circ})_{\text{反应物}}$$

$$\text{或} \quad \Delta S_{298}^{\circ} = \{pS_{298}^{\circ}(\text{C}) + qS_{298}^{\circ}(\text{D})\} - \{mS_{298}^{\circ}(\text{A}) + nS_{298}^{\circ}(\text{B})\} \quad (\text{I}-2)$$

三、自由焓

1. 自由焓和自发过程 上述讨论指出化学反应或过程的自发进行不能仅用放热(ΔH 为负值)或混乱度增加(ΔS 为正值)来解释;这表明化学反应的推动力的衡量标准不仅与焓变 ΔH 而且与熵变 ΔS 有关。为了有一个统一的衡量标准,化学热力学中就将 H 与 S (还有 T) 以能量的形式组合在一起,用 G 来表达,即 $G = H - TS$ 。在恒温条件下,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I}-3)$$

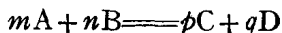
① 冰与水的平衡是可逆等温过程。化学热力学证明在可逆等温过程中,熵的变化 ΔS 等于绝对温度 T 除过程的热效应 $q_{\text{可逆}}$, 即 $\Delta S = \frac{q_{\text{可逆}}}{T}$ 。实际上,熵的汉文意义就是热量被温度(均用“火”傍表示)除的商,简称热温商。这是熵的另一意义。

G 叫做自由焓①。 ΔG 表示自由焓的变化。其意义是在等温过程中，体系焓变与体系熵变所表达的能量的代数差。对化学反应来说， ΔG 表示在等温等压条件下，反应热效应与体系熵变所表达的能量的代数差。由于熵值表示体系内部质点的无序程度，可认为 G 是经过体系内熵值校正后的焓②。

与标准生成焓相似，在 1 大气压和 298.15K 下，由处于稳定状态的单质生成 1 摩尔纯物质时反应的自由焓变化叫做该物质的标准生成自由焓，常以 $\Delta G_{f, 298}^\circ$ 表示。表 I-1 中也列出了一些物质的标准生成自由焓。

由于 H 、 T 、 S 均是状态函数，显然 G 也是状态函数。

与反应的标准焓变的计算相似，反应



的标准自由焓变化 ΔG_{298}° 等于生成物的标准生成自由焓的总和减去反应物的标准生成自由焓的总和，即

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^\circ &= \sum (\Delta G_{f, 298}^\circ)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta G_{f, 298}^\circ)_{\text{反应物}} \\ &= \{p\Delta G_{f, 298}^\circ(C) + q\Delta G_{f, 298}^\circ(D)\} \\ &\quad - \{m\Delta G_{f, 298}^\circ(A) + n\Delta G_{f, 298}^\circ(B)\} \quad (\text{I-4})\end{aligned}$$

从恒温条件下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 的关系式中可以看出，反应的放热(ΔH 为负值)和熵的增大(ΔS 为正值)表现为自由焓的减小(ΔG 为负值)。 ΔG 可作为反应或过程能否自发进行的统一的衡量标准；通常在等温等压的情况下：

$\Delta G < 0$	自发过程
$\Delta G = 0$	平衡状态
$\Delta G > 0$	非自发过程

① 亦有称 G 为自由能或吉布斯(Gibbs)自由能或等温等压位的。

② 从能量和做功的意义来说，自由焓 G 是体系在等温等压下可用来做非体积功的那部分能量。

若某一反应是放热的 (ΔH 为负值), 并产生混乱度增加或较无序的体系 (ΔS 为正值), 例如在室温时, $\text{H}_2(\text{气}) + \text{Cl}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{气})$, 由于 $\Delta G < 0$, 反应将能自发进行。

若某一反应是吸热的 (ΔH 为正值), 并产生混乱度减少或较有序的体系 (ΔS 为正值), 例如在室温时 $\text{N}_2(\text{气}) + 2\text{O}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{气})$, 由于 $\Delta G > 0$, 反应不能自发进行。

若某一反应是放热的 (ΔH 为负值), 但产生较有序的体系 (ΔS 为负值), 或者反应是吸热的 (ΔH 为正值), 但产生较无序的体系 (ΔS 为正值); ΔH 和 ΔS 将沿着相反的方向起作用, 则 ΔG 为负值还是正值, 将决定于 ΔH 和 $T\Delta S$ 的相对大小, 从而决定反应的能否自发进行。以冰转化为水的过程为例, 它是一个吸热过程 (ΔH 为正值), 但同时熵值却增大 (ΔS 为正值), 前者使体系的自由焓增大, 而后者却使体系的自由焓减小。因而, 对于这个过程能否自发进行可以有三种情况。例如, 在 1 大气压下, 温度分别为 283.15K、273.15K、263.15K 时, 过程进行的情况分别如下:

$T = 283.15(\text{K}) \quad \Delta H < T\Delta S \quad \Delta G < 0 \quad \text{过程能自发进行} \quad \text{冰} \rightarrow \text{水}$

$T = 273.15(\text{K}) \quad \Delta H = T\Delta S \quad \Delta G = 0 \quad \text{平衡状态} \quad \text{冰} \rightleftharpoons \text{水}$

$T = 263.15(\text{K}) \quad \Delta H > T\Delta S \quad \Delta G > 0 \quad \text{非自发过程, 但逆过程能自发进行} \quad \text{冰} \leftarrow \text{水}$

应当指出, ΔG 是任意状态下自由焓变化, 显然将随着体系中反应物和生成物的分压或浓度的变化而变化。 ΔG 与标准状态下自由焓变化 ΔG° ① 之间的关系可由化学热力学推导得出; 对于反应



在等温等压条件下, 可用下式表示:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'_C{}^p \cdot p'_D{}^q}{p'_A{}^m \cdot p'_B{}^n}$$

① 这里温度不一定要是 298.15K。

$$\text{或} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \lg \frac{p'_C \cdot p'_D \cdot p'_A^m \cdot p'_B^n}{p'_A \cdot p'_B \cdot p'_C \cdot p'_D} \quad (\text{I-5})$$

式中 p'_A, p'_B, p'_C, p'_D 分别表示物质 A, B, C, D 处于非平衡状态时的分压。

由于 $\frac{p'_C \cdot p'_D \cdot p'_A^m \cdot p'_B^n}{p'_A \cdot p'_B \cdot p'_C \cdot p'_D}$ 是在对数项里的，物质分压(或浓度)对 ΔG 的影响并不大。这样，虽然反应物通常是处在非标准状态条件下， ΔG° 不一定能确切地作为反应能否自发进行的衡量标准，但还是可以用来大体判断一下反应进行的可能性。对一般的反应来说，在等温等压条件下，若反应的 ΔG° 为负值即 $\Delta G^\circ < 0$ ，则反应进行的可能性大，或者说可能自发进行；若反应的 ΔG° 为较大的正值，一般来说， $\Delta G^\circ > 40$ 千焦/摩，则可认为反应进行的可能性很小。

2. 自由焓和平衡常数 从式(I-5)可以看出，当反应达到平衡时， $\Delta G = 0$ ，各分压 p'_A, p'_B, p'_C, p'_D 均成为平衡时的分压 p_A, p_B, p_C, p_D ，则式(I-5)就变为

$$0 = \Delta G^\circ + 2.303RT \lg \frac{p'_C \cdot p'_D \cdot p'_A^m \cdot p'_B^n}{p'_A \cdot p'_B \cdot p'_C \cdot p'_D} = \Delta G^\circ + 2.303RT \lg K_p$$

$$\text{即} \quad \lg K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT} \quad (\text{I-6})$$

式中 R 是通用气体常数，其数值为 8.315 焦/摩·开^①。

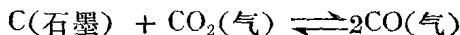
在一定温度时， ΔG° 越负， K_p 值越大； ΔG° 越正， K_p 值越小。

这样，用标准生成自由焓的数据计算出给定反应的 ΔG_{298}° 后，再根据式(I-6)就可求得在 298.15K 时的平衡常数 K_{p_0} 。

① 气体常数 $R = \frac{PV}{nT} = \frac{1(\text{大气压}) \times 22.414(\text{升})}{1(\text{摩}) \times 273.15(\text{开})} = 0.08206 \text{ 大气压} \cdot \text{升/摩} \cdot \text{开}$
 $= \frac{1.0133 \times 10^5(\text{帕}) \times 22.414 \times 10^{-3}(\text{米}^3)}{1(\text{摩}) \times 273.15(\text{开})}$
 $= 8.315 \text{ 焦/摩} \cdot \text{开}$

例 1 计算反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{气})$ 的标准自由焓变化和 25°C 时的平衡常数 K_p 。

解: 从表 I-1 查出反应物和生成物的 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 。



$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{千焦/摩}) \quad 0.00 \quad -394.38 \quad -137.28$$

根据式 (I-4), 得

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \{2\Delta G_{f,298}^\circ(\text{CO})\} - \{\Delta G_{f,298}^\circ(\text{C}) + \Delta G_{f,298}^\circ(\text{CO}_2)\} \\ &= 2 \times (-137.28) - (-394.38) = 119.82 \text{ 千焦/摩} \end{aligned}$$

根据式 (I-6), 得

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{-\Delta G^\circ}{2.303RT} \\ &= \frac{-119.82 \times 1000}{2.303 \times 8.315 \times 298.15} = -20.986 \end{aligned}$$

$$\therefore K_p = 1.03 \times 10^{-21}$$

答: 该反应的标准自由焓变化为 119.82 千焦/摩, 在 25°C 时的平衡常数 K_p 为 1.03×10^{-21} 。

在恒温条件下, 由于 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 式 (I-6) 也可写成

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{1}{2.303R} \left(\frac{-\Delta H^\circ}{T} + \Delta S^\circ \right) \\ &= \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \end{aligned} \quad (\text{I-7})$$

这样, 也可以用标准生成焓和标准熵的数据计算出给定反应的 ΔH_{298}° 和 ΔS_{298}° , 再根据式 (I-7) 求得在 298.15K 时的平衡常数 K_p 。

当需要其它温度时的平衡常数, 若不知道该温度时的 ΔH° 、 ΔS° 、 ΔG° 的数值, 可用近似算法将给定反应的 ΔH° 及 ΔS° 均

视作常数 (实际上是随温度的改变而改变)^①, 即以 ΔH_{298}° 及 ΔS_{298}° 代替 ΔH° 及 ΔS° , 则

$$\Delta G^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} \quad (\text{I-8})$$

$$\begin{aligned} \lg K_p &\approx \frac{1}{2.303R} \left(-\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} + \Delta S_{298}^{\circ} \right) \\ &= \frac{-\Delta H_{298}^{\circ}}{2.303RT} + \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{2.303R} \end{aligned} \quad (\text{I-9})$$

例2 近似计算反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{气})$ 在 900°C 时的平衡常数 K_p 。

解: 从表 I-1 查出反应物和生成物的 $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ 及 S_{298}° 。

	$\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{气})$		
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (千焦/摩)	0.00	-393.51	-110.54
S_{298}° (焦/摩·开)	5.69	213.64	197.90

根据式(I-1)及式(I-2), 得

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \{2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO})\} - \{\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{C}) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2)\} \\ &= 2 \times (-110.54) - (-393.51) = 172.43 \text{ 千焦/摩} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= \{2S_{298}^{\circ}(\text{CO})\} - \{S_{298}^{\circ}(\text{C}) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2)\} \\ &= 2 \times 197.90 - \{5.69 + 213.64\} = 176.47 \text{ 焦/摩·开} \end{aligned}$$

根据式(I-9), 得

$$\begin{aligned} \lg K_p &\approx \frac{1}{2.303R} \left(-\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} + \Delta S_{298}^{\circ} \right) \\ &\approx \frac{1}{2.303 \times 8.315} \left(\frac{-172.43 \times 1000}{900 + 273} + 176.47 \right) \\ &= 1.539 \end{aligned}$$

$$\therefore K_p \approx 35$$

① ΔH° 和 ΔS° 的值随温度而变化较小, 但 ΔG° 的值随温度而有较大变化, 这可从 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 的公式中看出。欲精确计算 K_p 值, 仍应考虑温度对 ΔH° 和 ΔS° 的影响。

答: 在 900°C 时的平衡常数 K_p 为 35(近似计算)。

值得注意, 若将 ΔH° 及 ΔS° 均视作常数, 则式(I-7)就成为温度与平衡常数的最简关系式:

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B$$

式中 A 相应于 $\frac{-\Delta H^\circ}{2.303R}$ 。

复习思考题

1. 什么叫做状态函数? 说明下列符号的意义:
 q 、 H 、 ΔH 、 ΔH_{298}° 、 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 、 $(H_2O, \text{液})$ 、 S 、 S_{298}° 、 (O_2) 、 ΔS_{298}° 、 G 、 ΔG 、 ΔG_{298}° 、 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 、 (CO_2)
2. 要使木炭燃烧, 必须首先加热, 为什么? 这个反应究竟是放热还是吸热反应? 试说明之。这个反应的 ΔH 是正值还是负值?
3. 对化学反应来说, q 与 H 以及 H 、 S 与 G 之间存在哪些重要关系? 试用公式表示之。
4. 判断反应能否自发进行的标准是什么? 能否用反应的焓变或熵变作为衡量的标准? 为什么?
5. 如何利用物质的 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 、 S_{298}° 、 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 数据, 计算反应的 ΔG_{298}° 以及某温度时反应的 ΔG° 的近似值? 举例说明。
6. 如何利用物质的 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 、 S_{298}° 、 $\Delta G_{f,298}^\circ$ 数据, 计算某温度时反应的 K_p 值? 写出有关的计算公式。

习 题

1. 利用表 I-1 中的数据, 计算下列反应的 ΔH_{298}° 及 ΔS_{298}° 。
 - (1) $N_2 + 2O_2 \rightleftharpoons 2NO_2(\text{气})$
 - (2) $3Fe + 4H_2O(\text{液}) \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$
2. 利用表 I-1 中的数据, 计算下列反应的 ΔG_{298}° 以及在 298.15K 时的 K_p 值。
 - (1) $CH_4(\text{气}) + 2O_2(\text{气}) \rightleftharpoons CO_2(\text{气}) + 2H_2O(\text{液})$
 - (2) $CaCO_3(\text{固}) \rightleftharpoons CaO(\text{固}) + CO_2(\text{气})$
3. 近似计算第 2 题中各反应在 500K 时的 K_p 值。注意反应 (1) 中的

生成物 H_2O 在此温度时应为气态。

4. 根据例 1 中所求得反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{气})$ 的标准自由焓变化, 判断该反应在 25°C 能否自发进行。近似计算该反应在 900°C 时的自由焓变化, 并判断它在 900°C 能否自发进行。

5. 已知反应 $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{气}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{气}) = \text{HCl}(\text{气})$ 在 25°C 时的 $K_p = 4.86 \times 10^{16}$, $\Delta H_{298}^\circ = -92.30$ 千焦/摩。求在 227°C 时的 K_p 值(近似计算, 不查 S_{298}° , $\Delta G_{f,298}^\circ$ 数据)。