

第 1 章 化学热力学与化学平衡

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。它研究在各种物理变化和化学变化中所发生的能量效应；研究在一定条件下某过程能否自发进行，若能自发进行，进行到什么程度为止，这就是变化的方向和限度问题。

热力学的一切结论主要是建立在 2 个经验定律基础之上的，这 2 个定律就是热力学第一定律和热力学第二定律，它是人们经验的总结。它不能从逻辑上用其他理论方法来加以证明，但它的正确性已由无数次的实验事实所证实。

热力学基本原理在化学过程及与化学相关的物理过程中的应用构成“化学热力学”这一门学科。化学热力学主要研究和解决的问题有：①研究化学过程及与化学过程密切相关的物理过程中的能量效应 ②判断某一热力学过程在一定条件下是否可能进行，确定被研究物质的稳定性，确定从某一化学过程所能取得的产物的最大产量等。

这些问题的解决，无疑将对生产和科学的发展起到巨大的推动作用。

热力学在解决问题时所应用的方法，是严格的数理逻辑的推理方法，热力学方法有以下特点。首先，热力学的研究对象是具有足够大质量的体系。热力学只研究物质的宏观性质，对于物质的微观性质即个别或少数分子、原子的行为，无从作出解答。其次，热力学只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件，就可以进行相应的计算。它不依赖于物质结构的知识，亦无须知道过程进行的机制，这是热力学之所以简易而方便地得到广泛应用的重要原因。但亦正是由于这个原因，热力学对过程之能否自发进行的判断，就只能知其然而不知其所以然，停留在对客观事物的表面了解而不知其内在原因的水平上。第三，在热力学所研究的变量中，没有时间的概念。所以，它不涉及过程进行的速率问题，它只能说明过程能不能自发进行，以及进行到什么程度为止，至于过程在何时发生和以怎样的速率进行，热力学无法预测。以上所述的特点既是热力学方法的优点，也是它的局限性。

第 1 节 几个基本概念

1.1 体系和环境

将一部分物质从其他部分中划分出来作为研究对象，这一部分物质被称为“体系”。

体系之外并与之有相互作用的、密切相关的部分称为“环境”。在体系和环境之间，一定有一个边界，这边界可以是实在的物理界面，亦可以是虚构的界面。根据体系和环境间交换物质和能量的不同情况，热力学体系可分为 3 种类型：①敞开体系。这种体系与环境间既有物质交换，又有能量交换；②封闭体系。这种体系与环境间没有物质交换，只有能量交换；③孤立体系。这种体系与环境间既无物质交换，也无能量交换。

究竟选择哪一部分物质作为体系，并无特定的规则，而应根据客观情况的需要，以处理问题的方便为标准。

1.2 状态和状态函数

1.2.1 状态、状态函数的含义

某一热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现，体系状态的函数称为状态函数。这些状态函数都是宏观物理量，如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度和折光率等。此外，以后将要介绍的体系的内能、焓、熵和自由能等也是状态函数。当所有的状态函数都不随时间而发生变化时，则称体系处于一确定状态。在这些状态函数中，只要有任意一个发生变化，就说该体系的热力学状态发生了变化。

1.2.2 状态函数的分类

状态函数可分作 2 类。

(1) 具有容量性质的状态函数 这类状态函数的数值与体系中物质的量成正比，且具有加和性。即整个体系的容量性质的函数数值，是体系中各部分该函数数值的总和。例如：体积、质量等。

(2) 具有强度性质的状态函数 这类状态函数的数值与体系中物质的量无关，在体系中没有加和性。整个体系的数值与各个部分的数值相同。例如：气体压力、温度及密度等。

不论是具有容量性质的状态函数 还是具有强度性质的状态函数 都具有以下共同特征：①定态取定值，即状态函数的取值只说明体系当时所处的状态，而不能说明体系以前的状态；②状态函数的改变量只取决于始终态，而与过程无关。所谓状态函数的改变量是指终态状态函数与始态状态函数之差值，如 $\Delta P = P_2 - P_1$, $\Delta V = V_2 - V_1$ 等。另外，体系状态函数之间不是互相独立无关的物理量，往往某一状态函数发生变化，至少将会引起另外一个甚至多个状态函数也随之发生改变。

1.3 过程和途径

体系状态发生的一切变化均称为“过程”。在体系状态发生变化时，由同一始态到同一终态，可以经由不同的方式，这种方式被称为“途径”。具体过程可以有不同的命名，如等温过程、等压过程等。

第2节 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律，或能量守恒定律应用于热力学体系就是热力学第一定律。

2.1 热力学第一定律的表述

体系内能的变化 (ΔU) 等于体系从环境吸收的热 (Q) 与体系对环境所做功 (W) 之差值。

2.2 热力学第一定律的数学式

$$\Delta U = Q - W \quad (\Delta U = U_2 - U_1)$$

2.2.1 内能 (U)

包含在体系内的物质所具有的各种能量的总和，它包括物质分子的平动能、转动能、振动能、分子间位能、电子运动能及原子核能等。

U 是状态函数，具有容量性质，且其绝对值不可测。

2.2.2 热和功

(1) 热 由于温差而造成的体系与环境间能量的传递形式，叫做热。

符号规定：体系从环境吸热为“+ Q ”，体系向环境放热为“- Q ”。

(2) 功 除热之外，体系与环境间存在的其他能量的传递形式，叫做功。

符号规定：体系对环境作功为“+ W ”，环境对体系作功为“- W ”。

热 Q 和功 W 均不是状态函数，其量值与过程紧密相关。

2.2.3 体积功的计算

功的形式多种多样，可分为体积功和非体积功两大类。非体积功包括机械功、表面功、电功等。体积功则是体系反抗外部压力 $F_{\text{外}}$ 而使体积改变所作的功。设有一理想钢筒与一面积为 A 的理想活塞，内封有理想气体，在 $F_{\text{外}}$ 作用下移动，其体积功可以用下式进行计算：

$$W = F_{\text{外}} \cdot \Delta L$$

即体积功等于在外力方向上的位移 ΔL 与该外力之积。因 $p_{\text{外}} = \frac{F}{S}$ ， $\Delta L = \frac{\Delta V}{S}$

所以， $W = F_{\text{外}} \cdot \Delta L$ 与 $W = p_{\text{外}} \cdot S \cdot \frac{\Delta V}{S} = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$ 等效

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

当 $p_{\text{外}} < p_{\text{体}}$ 时为膨胀过程。这时， $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ ， $p_{\text{外}} \cdot \Delta V > 0$ ， $W > 0$ 表明体系对环境作功。

当 $p_{\text{外}} > p_{\text{体}}$ 时为压缩过程. 这时 $\Delta V = V_2 - V_1 < 0, p_{\text{外}} \cdot \Delta V < 0, W < 0$ 表明环境对体系作功.

当 $p_{\text{外}} = p_{\text{体}}$ 时 活塞不动, $\Delta V = V_2 - V_1 = 0, p_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0, W = 0$

以上计算明确显示, 功 W 与过程有关 它不是状态的函数.

第3节 热化学

化学反应常伴有吸热或放热现象, 对这些热效应作精确测定或描述, 便构成热化学的内容.

热化学是应用热力学第一定律来研究化学反应热效应的科学.

3.1 化学反应热效应

3.1.1 含义

产物与反应物温度相同, 且反应过程中体系只对抗外压作体积功 (非体积功 $W' = 0$) 时 化学反应体系所吸收或放出的热 称为化学反应热效应或反应热.

3.1.2 热效应的分类

(1) 等容热效应 由热力学第一定律可知,

$$\Delta U = Q - W = Q - (p_{\text{外}} \cdot \Delta V + W') \xrightarrow{W' = 0} Q - p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

$$\xrightarrow{V_1 = V_2} Q_V - 0$$

故有 $Q_V = \Delta U$.

等容反应热 Q_V 在数值上等于反应体系内能的改变 (ΔU).

(2) 等压热效应及焓 (H) 当 $W' = 0$ 时 由热力学第一定律可知,

$$\Delta U = Q - p_{\text{外}} \cdot \Delta V = Q - p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = Q - p_{\text{外}} \cdot V_2 + p_{\text{外}} \cdot V_1$$

$$\xrightarrow{p_1 = p_2 = p_{\text{外}}} Q_p - p_2 \cdot V_2 + p_1 \cdot V_1$$

故有

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

$$= H_2 - H_1 \quad Q_p = \Delta H$$

等压反应热 Q_p 在数值上等于反应体系的焓变 ΔH .

说明 热力学中定义 $H = U + p \cdot V, H$ ——焓 状态函数 具有容量性质.

(3) Q_p 与 Q_V 的关系 一般说来, 当由同样的反应物到产物时, 经由不同的过程. 例如 等压过程和等容过程的 Q 是不相等的 即 $Q_p \neq Q_V$ 表明热 Q 不是状态函数. 两者有何种关系呢?

因为 $Q_p = \Delta U + p_{\text{外}} \cdot \Delta V = \Delta U + (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1) = \Delta H$,

所以

$$Q_p = Q_v + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1.$$

若有 n_1 mol 体积为 V_1 的气体反应物, 有 n_2 mol 体积为 V_2 的气体产物, 且反应物、产物均可看做理想气体, 则有

$Q_p = Q_v + n_2 \cdot R \cdot T - n_1 \cdot R \cdot T = Q_v + (n_2 - n_1) \cdot R \cdot T$ (因反应热是在等温条件下定义的, 所以有 $T_1 = T_2 = T$)

即
$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

其中 Δn 等于气体产物的总物质的量 (反应中以计量数表示) 减去气体反应物的总物质的量的差值; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于纯液、固相反应, 有:

$$Q_p = Q_v + p_{\text{外}} \cdot \Delta V \xrightarrow{\Delta V \rightarrow 0} Q_v$$

对于 $\Delta n = 0$ 的有气体物质所参与的反应, 亦有:

$$Q_p = Q_v$$

例如反应 $\text{C}_{\text{石墨}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 有 $Q_p = Q_v$.

3.2 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式叫热化学方程式. 对其写法有如下要求:

(1) 因为 $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$ 所以 当用 ΔH 和 ΔU 分别表示等压反应热和等容反应热时 吸热 $\Delta H, \Delta U$ 取“+” 放热 $\Delta H, \Delta U$ 取“-”.

(2) 热化学方程式中应标明参与反应各物种的物态、温度、熔点和晶型等. 习惯上 若不标明 p 和 T 的具体数值时 它们分别为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 298 K .

(3) 热化学方程式表示一个已经完成的反应 方程式中化学式前的系数只表示参与反应的摩尔数 不表示分子数. 因此 必要时可以写作分数形式 但系数不同 同一反应的反应热的数值也不同. ΔH 和 ΔU 均具容量性质, 当方程式两边同除以或同乘以某数时, ΔH 和 ΔU 亦应作同样处理.

(4) 因 ΔH 和 ΔU 均为状态函数改变量 所以 当体系始终态倒置 即热化学方程式倒置时 反应热 ΔH 和 ΔU 的数值不变 但要改变符号.

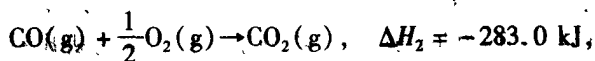
3.3 反应热的计算

3.3.1 由 Hess 定律计算反应热

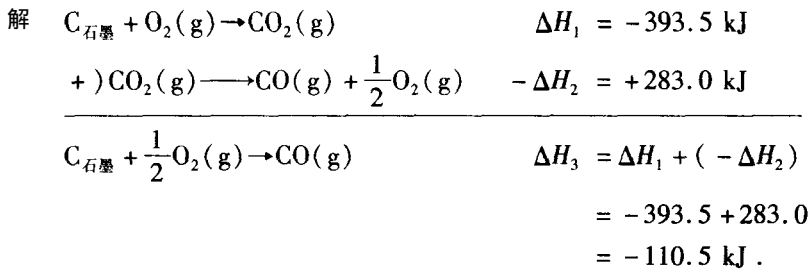
(1) Hess 定律 一个化学反应, 一步完成与分步完成时的反应热不变.

(2) 应用 依 Hess 定律, 利用一些反应的已知反应热 ΔH 可方便求出另一反应的未知反应热 而被求的未知反应热, 往往很难用实验方法直接测得.

例 已知 $\text{C}_{\text{石墨}} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$,



求 $\text{C}_{\text{石墨}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}), \Delta H_3 = ?$



3.3.2 由标准生成热求标准反应热

(1) 几个概念

标准态—— $1p^\ominus$ 指定温度 T 物质的状态 固、液物质必为纯态, 气体分压为 $1p^\ominus$; 溶液活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

标准摩尔生成热 ($\Delta_f H_m^\ominus$)——标准状态下 由稳定单质反应生成 1 mol 化合物的反应热 定义为该化合物的标准摩尔生成热.

手册所列数据通常指定温度 $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_f H_m^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

稳定单质——单质的最稳定状态 如 $\text{C}_{\text{石墨}}$ 和 $\text{Br}_2(\text{l})$ 等. 规定 稳定单质 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

标准反应热——标准状态下 某反应的反应热 记作 $\Delta_r H^\ominus$

(2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H^\ominus$ 依状态函数的性质 可导出如下计算 $\Delta_r H^\ominus$ 的计算公式 反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus &= \sum (\Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产}} - \sum (\Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反}} \\
 &= (c \cdot \Delta_f H_c^\ominus + d \cdot \Delta_f H_d^\ominus) - (a \cdot \Delta_f H_a^\ominus + b \cdot \Delta_f H_b^\ominus)
 \end{aligned}$$

3.3.3 由标准燃烧热计算标准反应热

(1) 标准燃烧热 ($\Delta_c H_m^\ominus$) 1 mol 物质在 $1p^\ominus$ 和指定温度下完全燃烧生成指定的稳定产物时的反应热 定义为该物质的标准燃烧热.

$\Delta_c H_m^\ominus$ 手册所列数据通常为 $1p^\ominus$, 298 K 时的燃烧热.

一般指定的稳定产物为 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$, $\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$

(2) 标准反应热 ($\Delta_r H^\ominus$) 由 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H^\ominus$

有反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

则
$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus &= \sum (\Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反}} - \sum (\Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产}} \\
 &= (a \cdot \Delta_c H_a^\ominus + b \cdot \Delta_c H_b^\ominus) - (c \cdot \Delta_c H_c^\ominus + d \cdot \Delta_c H_d^\ominus)
 \end{aligned}$$

该式多用于有机反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 的计算.

3.3.4 由键能估算反应热

(1) 键能 (焓) 在 $1p^\ominus$ 和 298 K 时 将 1 mol 气体分子 AB 拆开 成为气体原子 A 和 B 所需要的能量定义为双原子分子的键能. 对于多原子分子 键能等于键的平均解离能.

(2) 由键能估算反应热 一切化学反应本质上都是原子或原子团的重新排列组合, 反应的过程就是旧键的断开和新键的生成. 反应物分子中化学键的断开要吸热 生成物分子中化学键的生成要放热, 吸收的热量和放出热量之代数和即为反应热. 计算公式为:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum (\Delta H_b^\ominus)_{\text{反}} - \sum (\Delta H_b^\ominus)_{\text{产}}$$

严格说来 该式仅适用于气相反应.

第4节 热力学第二定律与化学反应的方向和限度

热力学第一定律定义了内能 (U) 和焓 (H) 2 个热力学函数, 用于研究化学反应的热效应, 解决了反应热的计算问题. 同时, 为化学反应方向和限度问题的解决打下了基础, 它与热力学第二定律的联合则为问题的最终解决开辟了道路.

4.1 自发过程的共同特征

4.1.1 自发过程的含义

不受外界干扰 ($-W' = 0$) 而能自动发生且进行下去的过程叫自发过程. 如: ① 气体由高压流向低压; ② 热传导: 热由高温物体传给低温物体; ③ 水由高处流向低处 均为自发过程.

4.1.2 自发过程的共同特征

自发过程都具有确定的方向和限度. 前述实例均说明自发过程具有确定的方向, 而限度则隐含于确定的方向之中, 限度即平衡状态.

许多化学反应属于自发过程, 也具有确定的方向和限度. 如 $H_2 + \frac{1}{2}O_2$, 在常温常压下, 一经引发 就会立即自动化合成 $H_2O(l)$ 从没有发生过 $H_2O(l)$ 在常温常压下自动分解成 H_2 和 O_2 的现象.

热力学第二定律则提供了一个判定自然界中发生的一切物理过程和化学过程的方向与限度的依据.

4.2 热力学第二定律及熵 (S)

4.2.1 热力学第二定律

(1) 表述 热不可能自发地从低温物体传给高温物体; 功可以全部变成热, 而热不可能全部变成功.

热和功所描述的均为自发过程 具有确定的方向和限度 均为不可逆过程.

(2) 数学式
$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{环}}}$$

其中, “ $>$ ”表示过程正向自发进行; “ $=$ ”表示平衡状态; “ $<$ ”表示逆向自发进行.

上式的含义是: 一个过程发生 即状态 I \rightarrow 状态 II 必然伴随着热效应 Q 或 $Q/T_{\text{环}}$ 和状态函数的改变量 $\Delta S = S_{\text{II}} - S_{\text{I}}$. 当 ΔS 与 $Q/T_{\text{环}}$ 相比较时 便会有以上 3 种情况 据此可判定相应过程的方向和限度.

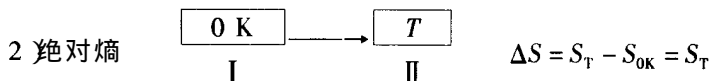
4.2.2 熵 (S) 与熵变 (ΔS)

(1) S 的性质 S 与 U 和 H 一样 是状态函数 具有容量性质.

(2) S 的物理意义 S 是体系混乱度的量度. 混乱度越高, S 越大. 构成物质的微粒排列越整齐有序, S 越小.

(3) 物质的绝对熵——热力学第三定律 如前所述, U 和 H 的绝对值无法求得, 但 S 的绝对值却可得到.

1) 热力学第三定律 在绝对零度 (0 K) 时, 任何排列整齐的理想晶体其熵值都为 0, 即 $S_{0K} = 0$



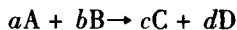
其中 S_T 为物质的绝对熵.

3) 标准熵 [$S_m^\ominus (298)$] 1 摩尔物质在标准状态下的绝对熵, 定义为该物质的标准熵. 一些单质和化合物的标准熵 S_m^\ominus 由表 1-1 给出.

表 1-1 一些物质的标准熵 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $T < 298.15 K$)

物质	S°	物质	S°
H ₂ (g)	130.67	HCl(g)	186.92
H ₂ O(g)	188.84	HBr(g)	198.72
H ₂ O(l)	69.96	HI(g)	206.62
F ₂ (g)	203.39	H ₂ S(g)	205.82
Cl ₂ (g)	223.10	NH ₃ (g)	192.47
Br ₂ (l)	152.33	SO ₂ (g)	248.28
I ₂ (s)	116.21	CO(g)	197.70
O ₂ (g)	205.17	CO ₂ (g)	213.78
S(斜方)	31.82	NO(g)	210.79
N ₂ (g)	191.62	NO ₂ (g)	240.11
C(石墨)	5.74	CuSO ₄ (s)	108.86
Na(s)	51.25	NaCl(s)	72.18
Ca(s)	41.66	CaCO ₃ (s)	92.95
Ag(s)	42.71	ZnO(s)	43.67
Fe(s)	27.18	Al ₂ O ₃ (s)	50.95
Zn(s)	41.66	Fe ₂ O ₃ (s)	87.46
HF(g)	173.79		

由标准熵可求化学反应的标准熵变. 如



则有

$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus &= \sum (S_m^\ominus)_{\text{产}} - \sum (S_m^\ominus)_{\text{反}} \\ &= [c \cdot S_m^\ominus (C) + d \cdot S_m^\ominus (D)] - [a \cdot S_m^\ominus (A) + b \cdot S_m^\ominus (B)] \end{aligned}$$

(4) S_m^\ominus 大小的经验判定 同一物质的聚集态不同, 如 $H_2O, S_m^\ominus (g) > S_m^\ominus (l) > S_m^\ominus (s)$.

同类同聚集态物质的摩尔质量 M 越大, 则 S_m^\ominus 越大. 如 $S_m^\ominus : F_2(g) < Cl_2(g) < Br_2(g) < I_2(g); CH_4(g) < C_2H_6(g) < C_3H_8(g) < C_4H_{10}(g)$.

气态多原子分子的 S_m^\ominus 值比单原子的大, 如 $S_m^\ominus : O < O_2 < O_3, N < NO < NO_2$

摩尔质量不同的物质 结构越复杂, S_m^\ominus 值越大. 如: 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 和二甲醚 (CH_3OCH_3) 因后者分子对称性高于前者 故 S_m^\ominus 值前者大于后者.

同一物质熵值随着温度升高而增大. 如: $\text{CS}_2(\text{l})$ 在 161 K 和 298 K 时, S_m^\ominus 分别为 $103 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

压力对固态和液态物质的熵值影响较小, 而对气态物质的熵值影响较大. 压力越大, 微粒运动的自由度越小, 熵越小.

(5) 熵增原理 对于一个能自发进行的过程, 必有 $\Delta S > \frac{Q}{T_{\text{环}}}$, 若给定过程在孤立体系中进行 即 $Q=0$ 则有 $\Delta S > 0$.

结论 在孤立体系中 自发进行的过程必为熵增过程 或者说 体系的自发变化 其混乱度必增加 (即熵增).

4.3 化学反应方向和限度的 ΔG 判据

4.3.1 化学反应方向和限度 ΔG 判据的导出

由热力学第一定律 有

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W \\ &= Q - (p_{\text{外}} \cdot \Delta V + W') \\ &= Q - p_{\text{外}}(V_2 - V_1) - W' \\ &= Q - p_{\text{外}} \cdot V_2 + p_{\text{外}} \cdot V_1 - W' \\ &\stackrel{p_1 = p_2 = p_{\text{外}}}{=} Q_p - p_2 \cdot V_2 + p_1 \cdot V_1 - W', \\ Q_p &= \Delta U + p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1 + W' \\ &= (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1) + W' \\ &= H_2 - H_1 + W' \\ &= \Delta H + W'\end{aligned}$$

由热力学第二定律, 有:

$$\Delta S \geq Q_p / T_{\text{环}}$$

其中“ $>$ ”正向自发进行; “ $=$ ”化学平衡状态; “ $<$ ”反向自发进行,

$$\text{则 } T_{\text{环}} \cdot \Delta S \geq Q_p, \quad T_{\text{环}} \cdot (S_2 - S_1) \geq Q_p = \Delta H + W',$$

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}},$$

$$T_2 \cdot S_2 - T_1 \cdot S_1 \geq H_2 - H_1 + W'.$$

定义 $G = H - TS$, G 叫 Gibbs 自由能; G 为状态函数 具有容量性质 绝对值不可得.

$$\text{则 } -W' \geq (H_2 - T_2 \cdot S_2) - (H_1 - T_1 \cdot S_1).$$

$$-W' \geq G_2 - G_1.$$

即 $-W' \geq \Delta G$ (ΔG 为 Gibbs 自由能改变量).

对于通常的化学反应, $-W' = 0$ 即环境对反应体系作的非体积功为 0 说明反应不受外界干扰.

因而, 在等温等压条件下, 化学反应的方向和限度的 ΔG 判据为 $\Delta G < 0$ 正向自发进

行 ; $\Delta G = 0$ 化学平衡状态 ; $\Delta G > 0$ 正向不自发进行而反向自发进行 .

4.3.2 ΔG^\ominus 的计算

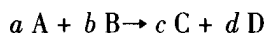
(1) 由标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算化学反应的标准自由能变 $\Delta_r G_{298}^\ominus$

规定 : $1 p^\ominus$ 指定温度 (通常 $T = 298 \text{ K}$) 稳定单质 , $\Delta_f G_m^\ominus = 0$.

$\Delta_f G_m^\ominus$ ——标准状态下 ($1 p^\ominus, T$) 由稳定单质生成 1 mol 化合物所发生反应的自由能改变 , 定义为该化合物的标准生成自由能 .

在 298 K 下的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 已列表给出 (见书后附录) .

$\Delta_r G_{298}^\ominus$ 的计算如下 . 设有反应为



则有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\ominus &= \sum (\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{产}} - \sum (\Delta_f G_m^\ominus)_{\text{反}} \\ &\in c \cdot \Delta_f G_C^\ominus + d \cdot \Delta_f G_D^\ominus - (a \cdot \Delta_f G_A^\ominus + b \cdot \Delta_f G_B^\ominus) . \end{aligned}$$

由 $\Delta_r G_{298}^\ominus$ 的正与负可判定 $1 p^\ominus$ 和 298 K 时给定反应的方向 .

(2) 由 Gibbs 方程计算任一温度下的 $\Delta_r G_T^\ominus$

因 $G = H - TS$ 当发生状态改变时 , $G_1 \rightarrow G_2$ 即

$$G_1 = H_1 - T_1 S_1, \quad G_2 = H_2 - T_2 S_2$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2 \cdot S_2) - (H_1 - T_1 \cdot S_1)$$

$$= (H_2 - H_1) - (T_2 \cdot S_2 - T_1 \cdot S_1)$$

$$\xrightarrow[T_1 = T_2 = T]{\text{(定温)}} \Delta H - T \cdot (S_2 - S_1)$$

则得 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 此即为 Gibbs 方程 .

在标准状态下 $\Delta_r G_T^\ominus$ 可表示为 $\Delta_r G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$.

假定 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 不随温度而改变 并由 $\Delta_f H_m^\ominus, S_m^\ominus$ 根据前述公式求得 . 则根据 Gibbs 方程便可计算 $1 p^\ominus$ 和任意温度 T 时反应的标准自由能变 $\Delta_r G_T^\ominus$.

由 $\Delta_r G_T^\ominus$ 的正负可判定 $1 p^\ominus$ 和任意温度 T 时化学反应的方向 (表 1-2) .

4.3.3 根据 Gibbs 方程讨论温度对反应方向的影响

在恒定压力下 给定反应随选定温度不同 其反应方向也不同 根据 Gibbs 方程 通过 T 对 $\Delta_r G_T^\ominus$ 的影响来讨论反应方向随 T 的改变问题 如表 1-2 所示 .

表 1-2 不同温度下的反应方向

ΔH	ΔS	$\Delta_r G_T = \Delta H - T \cdot \Delta S$	反应自发性随温度的变化	举例
-	+	-	任意温度下正向自发	$2\text{H}_2\text{O}_2(1) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(1) + \text{O}_2(g)$
-	-	(高温) +	高温正向不能自发进行	$\text{HCl}(g) + \text{NH}_3(g) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$
		(低温) -	低温正向能自发进行	
+	+	(高温) -	高温正向自发进行	$\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
		(低温) +	低温不能正向自发进行	
+	-	+	任意温度均不正向自发进行	$\text{CO}(g) \rightarrow \text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$

另外由 Gibbs 方程还可确定给定化学反应在标准状态下自发进行的温度范围. 因

$$0 \geq \Delta G_r^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus,$$

可写成

$$T\Delta S^\ominus \geq \Delta H^\ominus, \quad T \geq \Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus$$

第5节 化学平衡

5.1 化学平衡与平衡常数

5.1.1 化学平衡的含义

几乎所有化学反应都不能完全进行到转化率为 100% 的程度, 都存在一个化学平衡状态. 化学平衡可从热力学和动力学 2 个不同角度来定义.

(1) 化学平衡的热力学含义 在等温等压条件下, $\Delta G = 0$ 时即达化学平衡状态. 由前述热力学原理可知, 在等温等压条件下, $\Delta G < 0$ 的反应均可正向自发进行, 其最大限度为相应条件下的平衡状态, 即 $\Delta G = 0$. 所以, 给定的反应由不平衡达到化学平衡态的过程可由图 1-1 描述.

(2) 化学平衡的动力学含义 化学动力学是研究化学反应实际的进行过程与过程快慢的学科, 它给化学平衡的定义是在可逆反应中, 正逆反应的速度相等, 即 $v_+ = v_-$. 图 1-2 给出了平衡到达的动力学过程.

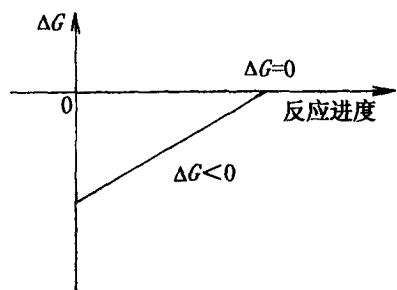


图 1-1 化学平衡的到达

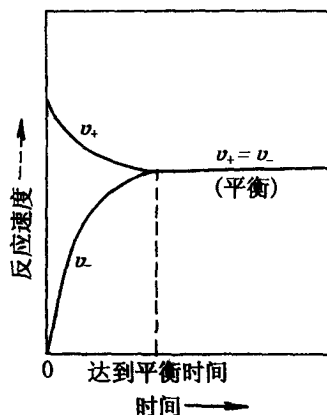


图 1-2 化学平衡示意图

5.1.2 化学平衡的特征

化学平衡有如下几个特征.

(1) 等温等压条件下, 处于化学平衡状态时, 有 $\Delta G = 0$.

(2) 化学平衡是一种动态平衡. 在反应体系达平衡后, 反应似乎是“停顿”了, 实际上

正、逆反应都在进行着 只是由于 $v_{正} = v_{逆}$ 单位时间内各物质 生成物和反应物 的生成量和消耗量相等, 即达到了化学平衡态, 各组份物质的量不再随时间而改变.

(3) 化学平衡是有条件的, 它只能在一定条件下才能达成和维持. 当外界条件改变时 原平衡就会被破坏 需要在新的条件下建立新的平衡.

5.1.3 气体分压定律

(1) 理想气体与理想气体状态方程 在理想气体情况下, 气体分子无大小, 即 $V \rightarrow 0$; 气体分子间无作用力 即 $F \rightarrow 0$. 满足这 2 条的气体即为理想气体. 实际上 理想气体是不存在的. 气体在高温低压或常温常压条件下, 可近似看做理想气体.

描述理想气体性质的各物理量 p, V, n 和 T 相互间存在着彼此制约的定量关系, 这种关系即理想气体状态方程: $pV = nRT$.

方程中 p 代表压强; V 为体积; n 为气体物质的量; T 为温度 (K); R 是气体常数. pV 为能量 其单位决定着 R 的取值.

p	V	R
kPa	L	$8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
J		$8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
atm	L	$0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cal		$1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) 气体分压定律 气体分压定律适用于可以看做理想气体的多组分混合气体. 所谓气体分压是指, 多组分混合气体中的某一组分气体单独占有与混合气体相同的体积时所产生的压力.

分压定律 混合气体的总压 $p_{总}$ 等于各组分气体分压 p_i 之和 即

$$p_{总} = \sum p_i.$$

可用理想气体状态方程来处理多组分混合气体, 即

$$p_{总} V_{总} = n_{总} RT; \quad p_i V_{总} = n_i RT.$$

则有

$$\frac{p_i}{p_{总}} = \frac{n_i}{n_{总}} = x_i$$

即 在多组分混合气体中 某一组分气体的压力分数等于摩尔分数. 从而 便得

$$p_i = p_{总} \cdot x_i$$

这说明 在多组分混合气体中 某一组分气体的分压等于总压与其摩尔分数的乘积.

5.1.4 化学平衡常数

任何可逆反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 在一定温度下达平衡时 各生成物平衡浓度的乘积与反应物平衡浓度的乘积之比为一常数 即

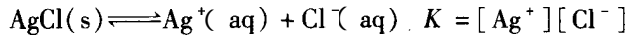
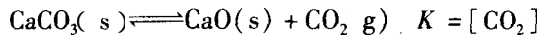
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

该式即为平衡常数表达式, K 称为平衡常数.

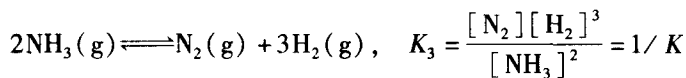
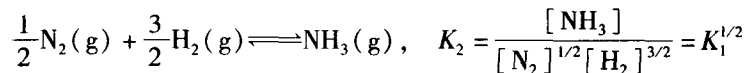
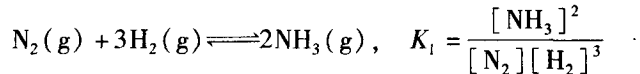
(1) 平衡常数的意义 平衡常数是衡量化学反应限度的特征常数. 对于同类型反应, 在给定条件下, K 越大 表示正向反应进行得越完全. 在一定温度下的不同反应, 各有其特定的 K 值. 平衡常数 K 的值只是温度的函数 不随浓度、压力、催化剂而改变.

(2) 平衡常数表达式的书写

1) 有固体、纯液体和溶液中有溶剂参与的反应, 它们的浓度在平衡常数表达式中不显示. 如:



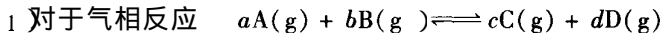
2) 对给定反应, 平衡常数的数值与反应方程式的书写方式有关, 且互不相同的平衡常数取值间存在着确定的关系, 如:



以上 K_1, K_2, K_3 间的关系具有通用性.

5.1.5 平衡常数的类型

(1) 经验平衡常数



浓度平衡常数 K_c 和压力平衡常数 K_p 分别为

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

等式右侧的符号均为平衡浓度, 单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

等式右侧符号均为平衡分压, 单位: atm (atm 现为废弃单位).

K_p 与 K_c 间存在有确定的关系 即

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(n_C/V \cdot RT)^c \cdot (n_D/V \cdot RT)^d}{(n_A/V \cdot RT)^a \cdot (n_B/V \cdot RT)^b} \\ &= \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \cdot (RT)^{[(c+d)-(a+b)]} \end{aligned}$$

则有 $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ (令 $\Delta n = [(c+d) - (a+b)]$).

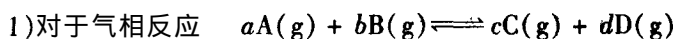
其中, $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2) 对于溶液中的反应 $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$, 有

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

式中等式右侧符号均为平衡浓度 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中的反应无 K_p .

(2) 标准平衡常数 K^\ominus



标准平衡常数 K^\ominus 可表示为

$$K^\ominus = \frac{(p_C/p^\ominus)^c \cdot (p_D/p^\ominus)^d}{(p_A/p^\ominus)^a \cdot (p_B/p^\ominus)^b}$$

式中 p_i 均为平衡分压 单位为 Pa 标准压力 $p^\ominus = 101\,325\text{ Pa}$

同一反应中的 K^\ominus 与 K_p 压力以 atm 为单位 相比较 数值相同 但 K^\ominus 是无量纲的。

2 对于溶液中的反应 $aA(\text{aq}) + bB(\text{aq}) \rightleftharpoons cC(\text{aq}) + dD(\text{aq})$

标准平衡常数 K^\ominus 可表示为

$$K^\ominus = \frac{([C]/C^\ominus)^c \cdot ([D]/C^\ominus)^d}{([A]/C^\ominus)^a \cdot ([B]/C^\ominus)^b}$$

式中 $[]$ 均为平衡浓度 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C^\ominus = 1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 在数值上 $K^\ominus = K_c$ 。

3) 对于多相反应 K^\ominus 的表示

例 1 $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$,

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus) \cdot ([\text{Zn}^{2+}]/C^\ominus)}{([\text{H}^+]/C^\ominus)^2}$$

例 2 $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$,

$$K^\ominus = \frac{([\text{Mn}^{2+}]/C^\ominus)^2 \cdot (p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)^5}{([\text{MnO}_4^-]/C^\ominus)^2 \cdot ([\text{Cl}^-]/C^\ominus)^{10} \cdot [\text{H}^+]/C^\ominus}^{16}$$

5.1.6 多重平衡规则

所谓多重平衡是指几个相互依存反应所达成的共同平衡体系。在多重平衡体系中，每一组分的平衡浓度都是确定的和惟一的。

多重平衡规则：当几个反应式相加（或相减）得到另一个反应式时，其平衡常数即等于几个反应的平衡常数的乘积（或商）。

例 1 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) \quad K_1^\ominus = (p_{\text{CO}}/p^\ominus)/(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}$

+) $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad K_2^\ominus = (p_{\text{CO}_2}/p^\ominus)/(p_{\text{CO}}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}$

$$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) \quad K_3^\ominus = (p_{\text{CO}_2}/p^\ominus)/(p_{\text{O}_2}/p^\ominus) = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$

例 2 $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad K_1^\ominus = (p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2/(p_{\text{N}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^2$

-) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad K_2^\ominus = (p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2/(p_{\text{N}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)$

$$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad K_3^\ominus = (p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2/(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2 \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus) = K_1^\ominus/K_2^\ominus$$

用该规则处理多重平衡的方法又叫反应耦合。据此可使某些本来不能进行的反应得以进行 因此很有意义。

例 3 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \quad \Delta G_1^\ominus = +105.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 不能自发进行

+) $\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) \quad \Delta G_2^\ominus = -307.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能自发进行

$$\text{Zn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \quad \Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus < 0 \quad \text{能正向自发进行}$$

在多重平衡体系中 像 ΔG 一样，其他状态函数改变量也有类似的性质。即当几个反

应相加(或相减)得到另一个反应式时,其状态函数的改变量 $\Delta G, \Delta H, \Delta U, \Delta S$ 等于相应的几个状态函数改变量之和(或差),这可看做多重平衡规则的另一种表述。

根据多重平衡规则,可以由若干已知反应的平衡常数或状态函数改变量,求得某一反应未知的平衡常数(或状态函数改变量),而无须一一通过实验测定。

5.2 标准平衡常数 K^\ominus 与化学反应的标准自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系

5.2.1 化学反应等温方程

(1) 气相反应的等温方程 依热力学原理,1 mol 理想气体在任意压力和温度下的 Gibbs 自由能为:

$$G = G^\ominus + RT \ln p_i, (p_i = p_i'/p^\ominus)$$

若有 n mol 该气体,依具有容量性质 G 的加和性 则有:

$$nG = n(G^\ominus + RT \ln p_i) = nG^\ominus + nRT \ln p_i$$

设有可视为等温等压条件下的理想气体反应:



则 $\Delta G = \sum G_{\text{产}} - \sum G_{\text{反}} = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B)$

因此, $aG_A = a \cdot G_A^\ominus + aRT \ln p_A, bG_B = bG_B^\ominus + bRT \ln p_B$

$$cG_C = c \cdot G_C^\ominus + cRT \ln p_C, dG_D = dG_D^\ominus + dRT \ln p_D$$

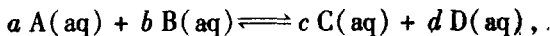
代入上式 则有: $\Delta G = [(cG_C^\ominus + cRT \ln p_C) + (dG_D^\ominus + dRT \ln p_D)] - [(aG_A^\ominus + aRT \ln p_A) + (bG_B^\ominus + bRT \ln p_B)]$
 $= [(c \cdot G_C^\ominus + d \cdot G_D^\ominus) - (a \cdot G_A^\ominus + b \cdot G_B^\ominus)] + [(cRT \ln p_C + dRT \ln p_D) - (aRT \ln p_A + bRT \ln p_B)]$
 $= \Delta G^\ominus + [RT \ln p_C^c \cdot p_D^d - RT \ln p_A^a \cdot p_B^b]$

则得 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln p_C^c \cdot p_D^d / p_A^a \cdot p_B^b$

该式即为气相反应等温方程,式中各气体的相对分压 p_i 是人为可控的,它随反应的进行是不断改变的,它们均为非平衡分压.令 $p_C^c \cdot p_D^d / (p_A^a \cdot p_B^b) = Q_p^\ominus$ 则 Q_p^\ominus 被称做相对压力商或标准压力商. 即有

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_p^\ominus$$

(2) 溶液中反应的等温方程 在恒定外压和温度下,有溶液中反应



经以上类似的推导 可得 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (C_i = C/C^\ominus)$

该式称作溶液中化学反应的等温方程. 式中各物质浓度均为非平衡浓度 人为可调,它随反应的进行而改变. 若令 $Q_c^\ominus = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$ (Q_c^\ominus 被称作相对浓度商或标准浓度商) 则有

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q_c^\ominus$$

总之, $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q^\ominus$

式中, ΔG 为给定反应在任意温度 T 任意浓度或任意压力下的 Gibbs 自由能改变量; ΔG^\ominus 为给

定反应在标准状态下 (1 p[⊖] 指定温度 T) 的 Gibbs 自由能改变量, 可由 Gibbs 方程求得

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus.$$

式中 浓度、压力均为人为可控的非平衡量.

5.2.2 化学反应等温方程的初步应用

(1) 计算任意压力、任意浓度和温度下化学反应的 ΔG , 并由此判定相应条件下反应方向.

前面介绍过 $\Delta_r G_{298}^\ominus$ 和 ΔG_T^\ominus 的计算 据此判定 1 p[⊖], 298 K 或温度 T 时的反应方向 由化学反应等温方程则可计算任意条件下的 ΔG 据此可判定相应条件下给定反应的方向.

(2) 确定化学反应自发进行的温度范围.

对于给定的化学反应 当其能正向自发进行时 必有:

$$0 \geq \Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q^\ominus$$

$$\parallel$$

$$\Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus$$

即

$$T\Delta S_{298}^\ominus - RT \ln Q^\ominus \geq \Delta H_{298}^\ominus$$

$$T \geq \frac{\Delta H_{298}^\ominus}{\Delta S_{298}^\ominus - R \ln Q^\ominus}$$

或

$$T \leq \frac{\Delta H_{298}^\ominus}{\Delta S_{298}^\ominus - R \ln Q^\ominus}$$

前者为最低温度 后者则为最高温度.

当处于标准状态时, $Q^\ominus = 1, \ln Q^\ominus = 0$ 则有

$$T \geq \frac{\Delta H_{298}^\ominus}{\Delta S_{298}^\ominus}, \text{ 或 } T \geq \frac{\Delta H_{298}^\ominus}{\Delta S_{298}^\ominus}.$$

(3) 导出平衡常数等温式 $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q^\ominus$.

当 $\Delta G = 0$ 时 给定反应即达化学平衡 此时, $Q^\ominus \rightarrow K^\ominus$ 则有

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

该式称为化学反应的平衡常数等温式.

5.2.3 平衡常数等温式

(1) 由等温式 $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 求得的平衡常数只能是 K^\ominus 不管是气相反应还是溶液中的反应. 在应用平衡常数等温式进行有关计算时, 要注意 R 的取值应与 ΔG^\ominus 的单位相一致 当 ΔG^\ominus 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(2) 平衡常数 K^\ominus 仅是温度的函数 而与压力、浓度、反应速度等无关.

因为

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\parallel$$

$$\Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus,$$

则有

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

式中, ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 可认为不随温度而改变 只有 $K^\ominus = f(T)$.

(3) 反应在 298 K 时达成平衡 将 ΔG_{298}^{\ominus} 代入等温式, 可求得给定反应在 298 K 时的 K^{\ominus} 若反应在任意温度 T 时达成平衡 将 ΔG_T^{\ominus} 代入等温式, 则可求得任意温度 T 时的 K^{\ominus} 而有

$$\Delta G_{298}^{\ominus} = \sum (\Delta_f G^{\ominus})_{\text{产}} - \sum (\Delta_f G^{\ominus})_{\text{反}},$$

$$\Delta G_T^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} - T\Delta S_{298}^{\ominus}.$$

(4) 因为

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

$$\parallel$$

$$\Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus},$$

则得

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ominus}}{R}.$$

设有不同温度 T_1, T_2 对应的平衡常数为 $K_1^{\ominus}, K_2^{\ominus}$ 则

$$\ln K_1^{\ominus} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT_1} + \frac{\Delta S^{\ominus}}{R},$$

$$\ln K_2^{\ominus} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT_2} + \frac{\Delta S^{\ominus}}{R}.$$

两式相减 整理则得

$$\ln K_1^{\ominus} / K_2^{\ominus} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

该式可作为等温式的一个变形, 据此可由已知温度、已知平衡常数, 求给定温度下的未知平衡常数.

5.3 化学平衡的移动

所谓平衡移动是指当外部条件改变时, 可逆反应从一种平衡状态转变到另一种平衡状态的过程. 可正向、也可逆向进行的对峙反应 其“净反应”方向即为条件改变时 相伴的平衡移动方向. 因此 可用 ΔG 判据确定等温等压条件下平衡移动的方向.

影响化学平衡的因素有浓度、温度、压力等 以下分别讨论之.

5.3.1 浓度对平衡移动的影响

在稀溶液中进行的反应 $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons cC(aq) + dD(aq)$ 有

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q_c^{\ominus}$$

$$\parallel$$

$$-RT \ln K_c^{\ominus},$$

即

$$\Delta G = RT \ln Q_c^{\ominus} / K_c^{\ominus}.$$

(1) 当 $Q_c^{\ominus} / K_c^{\ominus} = 1$ 时, $\ln Q_c^{\ominus} / K_c^{\ominus} = 0, \Delta G = 0$ 反应处于平衡态 即有 $Q_c^{\ominus} = K_c^{\ominus}$ 或 $Q_c = K_c$.

(因为在数值上 $Q_c^{\ominus} = Q_c, K_c^{\ominus} = K_c$) 和 $\frac{c_c^c \cdot c_d^d}{c_a^a \cdot c_b^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ 两式成立. 此时为平衡浓度 达平衡状态.

(2) 当 $Q_c^{\ominus} / K_c^{\ominus} < 1$ 时, $\ln Q_c^{\ominus} / K_c^{\ominus} < 0, \Delta G < 0$ 平衡正向移动. 此时有 $Q_c^{\ominus} < K_c^{\ominus}$ 或 $Q_c < K_c$.