

第二章 化学反应的基本原理

方向、限度、速率

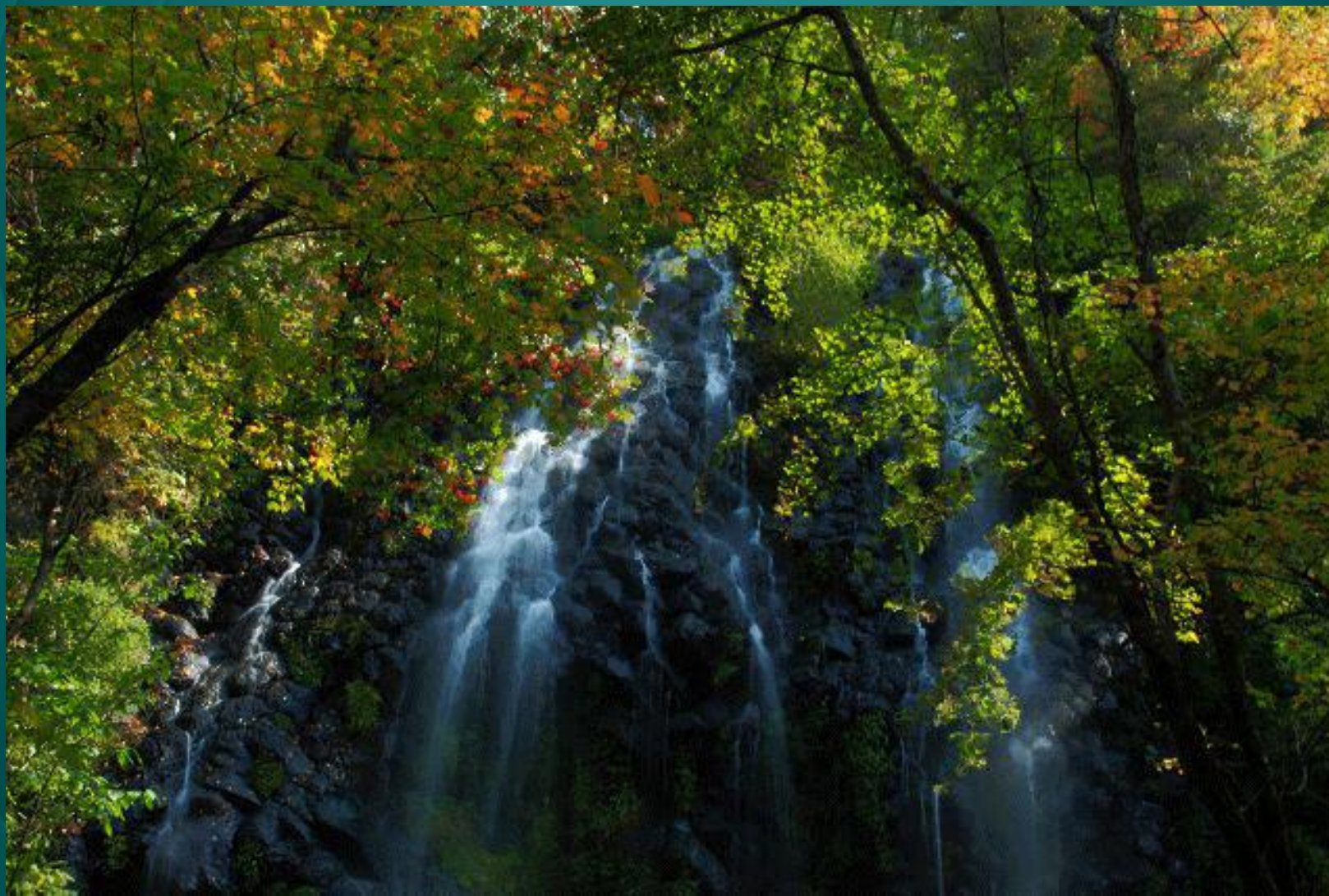
A decorative graphic consisting of several overlapping, flowing, teardrop-like shapes in shades of blue, green, and purple, centered behind the text.

第一节 化学反应的方向性及其影响因素

一、化学反应的方向性

经验表明，自然界中发生的过程都有一定的方向性。





水往低处流，不仅仅只是因为重力，还因为什么？



Canon PowerShot A1100 IS F2.7 1/200s ISO160

小牛 摄影

钢铁为什么会生锈，有没有办法阻止？



10岁的心理，80岁的生理-早衰症



Brooke Greenberg, aged 16, with sister Carly who was then 13

姐姐16岁，妹妹13岁

Girl frozen in time may hold key to ageing

American scientists are keenly studying the DNA of a 17-year-old girl who still has the body and behaviour of a baby



Brooke Greenberg, then aged 9, with sister Carly who was 6

姐姐9岁，妹妹6岁



罗中立《父亲》

我们称在一定条件下不需要外加
非体积功而能自动进行的过程为
自发过程

反应方向究竟与什么因素有关？

二、影响反应方向的因素

1. 焓变

早在一百多年前，人们发现很多放热反应是自发的。如：



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 = -285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 = -153.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 在等温等压条件下，当 ΔH 小于0时，反应即能自发进行，并且 ΔH 越负，反应进行得越完全。

特例:



- 表明在给定条件下，要判断一个反应或过程能否自发进行，除了焓变这一重要因素外，一定还有其他因素。

2. 混乱度



》气体混合《



三、熵与熵变

1. 熵

- 熵是描述体系混乱度大小的一个物理量;
- 用符号 S 表示;
- 它与混乱度 (Ω) 的关系为:

$$S = k \ln \Omega \quad (J K^{-1} mol^{-1})$$

式中 $k = 1.38 \times 10^{-23} J K^{-1}$, 称为玻兹曼常数。

讨论:

- (1) S 与 H 、 U 一样，是状态函数。
- (2) 混乱度越大，熵值越大。
- (3) 绝对值可求。

2. 热力学第三定律:

在0K的时，任何纯物质的完美晶体的熵值为零。

以此为基准，可以计算出其他温度下的熵。通常手册中给出一些物质在298.15K时的标准熵 S_m^\ominus 。

熵大小的比较(1)

a. 熵与物质的聚集态有关。同种物质:

$$S_m(g) \gg S_m(l) > S_m(s)$$

NaCl	气	液	固
$S_m^\ominus, 298.15 (J K^{-1} mol^{-1})$	229.6	84.6	72.4

b. 同种物质，在相同聚集态时，温度越高， S_m 越大。

Fe	298K	500K
$S_m^\ominus, 298.15 (J K^{-1} mol^{-1})$	27.3	41.2

熵大小的比较(2)

c. 摩尔质量相近的物质，分子结构越复杂， S_m 越大。

	$C_2H_5OH(g)$	$CH_3OCH_3(g)$
$S_m^\ominus, 298.15 (J K^{-1} mol^{-1})$	282.6	266.3

d. 结构相似的物质，摩尔质量越大， S_m 越大；摩尔质量相近，则 S_m 接近。

	$HF(g)$	$HCl(g)$	$HBr(g)$	$HI(g)$
$S_m^\ominus, 298.15 (J K^{-1} mol^{-1})$	173.7	186.7	198.5	206.5

	$CO(g)$	$N_2(g)$
$S_m^\ominus, 298.15 (J K^{-1} mol^{-1})$	197.9	191.4

2. 化学反应熵变的简单计算

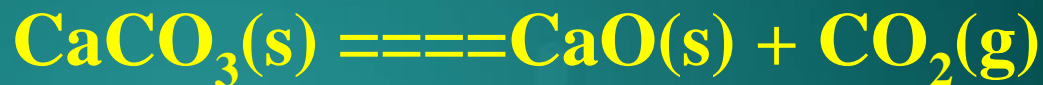
熵是状态函数，某一反应的熵变只与始态和终态有关,而与具体途径无关。

应用 S_m^θ 的数据可以计算出化学反应的标准熵变 $\Delta_r S_m^\theta$ 。



$$\Delta_r S_m^\theta, 298.15 = \sum \nu_B S_m^\theta$$

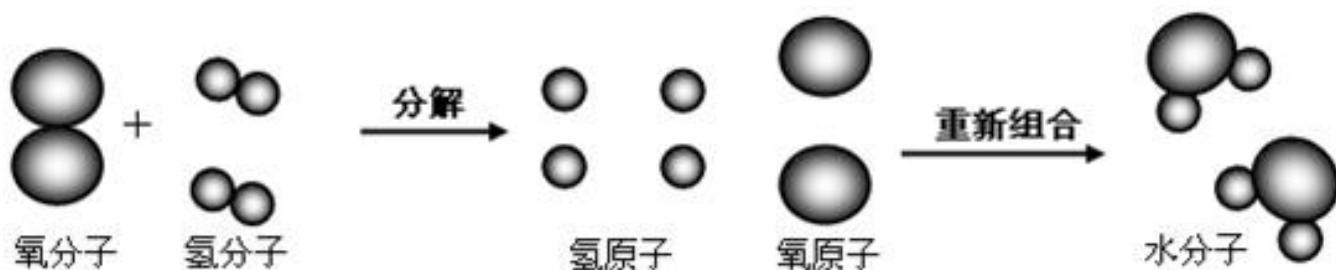
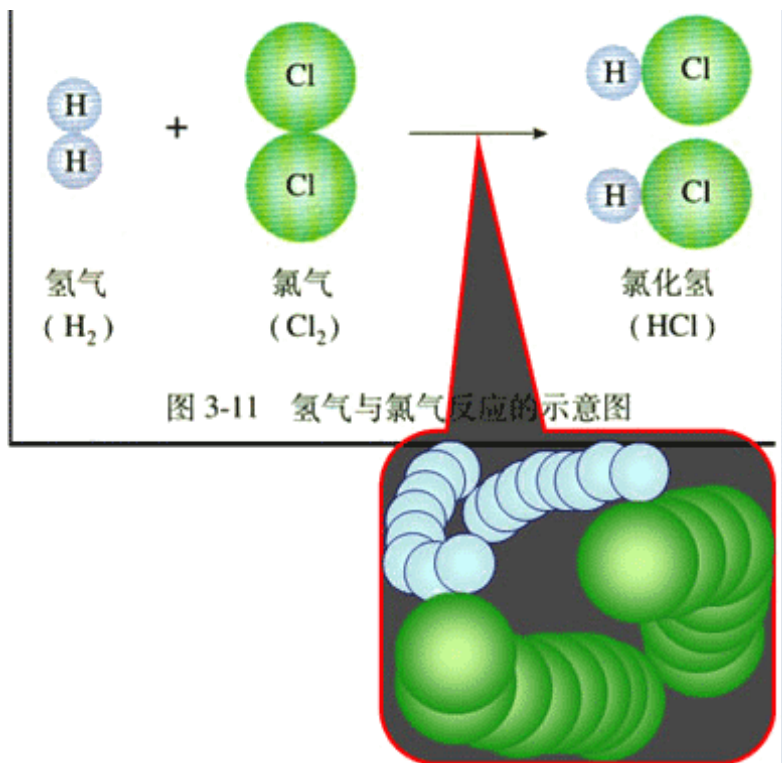
例1 计算石灰石热分解反应的 $\Delta_r S_m^\theta, 298.15$



$$S_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 \text{ (} J K^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{)} \quad 92.9 \quad 39.75 \quad 213.64$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 &= \sum \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= (S_{\text{m}}^{\ominus}, \text{CaO} + S_{\text{m}}^{\ominus}, \text{CO}_2) - S_{\text{m}}^{\ominus}, \text{CaCO}_3 \\ &= (39.75 + 213.64) - 92.9 \\ &= 160.5 \text{ } J K^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

前面曾提到石灰石的煅烧是吸热反应，从体系倾向于取得最低能量这一因素来看，吸热不利于反应自发进行。但本题计算结果 $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus} > 0$ ，表明有利于反应自发进行。



熵值如何变化？

第二节 反应方向的判据——吉布斯自由能

一. 吉布斯自由能与反应方向判据

自发过程总是力图使体系的能量减小，熵值增大。要判断化学反应的方向，必须同时考虑焓变和熵变两个因素。

$$G = H - TS$$

(绝对值不可求, 为什么?)

对于等温、等压，不做非体积功的化学反应：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m \\ &= q_p - T\Delta_r S_m\end{aligned}$$



吉布斯（Josiah Willard Gibbs, 1839年—1903年），美国物理化学家、数学物理学家。提出了吉布斯自由能，化学势等概念，阐明了化学平衡、相平衡、表面吸附等现象的本质。

a. 若 $\Delta_r H_m$ (或 q_p) < 0 (放热),

$\Delta_r S_m > 0$ (混乱度增大),

恒有 $\Delta_r G_m < 0$, 则反应永远正向进行。

b. 若 $\Delta_r H_m$ (或 q_p) > 0 (吸热)

$\Delta_r S_m < 0$ (混乱度减小),

则恒有 $\Delta_r G_m > 0$, 则反应永远逆向进行。

c. 若 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 符号相同, 则 $\Delta_r G_m$ 的符号取决于 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的相对大小。这时, 温度将对 $\Delta_r G_m$ 的符号起着决定性的作用, 即温度将影响反应的方向。

归纳起来，对于等温、等压，不做非体积功的化学反应，有：

$\Delta_r G_m < 0$ ， 反应正向进行；

$\Delta_r G_m > 0$ ， 反应逆向进行；

$\Delta_r G_m = 0$ ， 反应达到平衡。

这就是著名的吉布斯自由能判据。

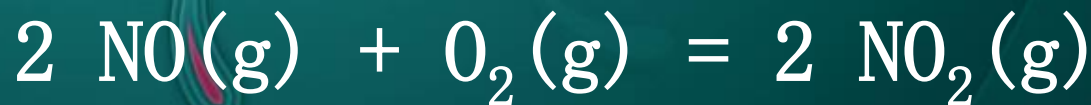
如果反应在标准条件下进行，则用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 作为判据。

一. 标准条件下化学反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

1. 利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算

在等温条件下, 有公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

例1. 利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 求下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$,
298.15, 并判断反应的方向.



$S_m^\ominus, 298.15$	$(J K^{-1} mol^{-1})$	210.65	205.03	240.0
-----------------------	-----------------------	--------	--------	-------

$\Delta_f H_m^\ominus, 298.15$	$(KJ mol^{-1})$	90.25	0	33.2
--------------------------------	-----------------	-------	---	------

解:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= 2 \times 240.0 - (2 \times 210.65 + 205.03) \\ &= -146.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2 \times 33.2 - (2 \times 90.25 + 0) \\ &= -114.1 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -114.1 - 298.15 \times (-146.3) / 1000 \\ &= -70.5 \text{ KJ mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

所以在298.15K，标准条件下，该反应将自发进行。

2. 利用标准生成吉布斯自由能计算

在标准条件下，由稳定单质生成单位物质的量的化合物的吉布斯自由能变，称为该化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能，简称标准生成吉布斯自由能，记作 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

推论：稳定单质的标准生成自由能为0

规定：水溶液中的H离子的 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

298.15 K 时常见物质的标准生成自由能可从手册中查得。

利用 $\Delta_r G_m^\ominus$, _{298.15}可以方便地计算化学反应在298.15 K下的标准自由能变。



$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$$

例1. 求下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, _{298.15}, 并指出该反应是否自发进行。



解:
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_B G_m^\ominus \\ &= [4 \times 86.69 + 6 \times (-273.20)] - [4 \times (-16.64) + 5 \times 0] \\ &= -1009.9 \text{ KJ mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

3. 非298.15 K时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的近似计算

对于298.15 K，标准条件下的化学反应

$$\Delta_r G_m^\ominus, 298.15 = \Delta_r H_m^\ominus, 298.15 - 298.15 \times \Delta_r S_m^\ominus, 298.15$$

而在温度T (K)，标准条件下化学反应

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

但是研究表明，反应的焓变和熵变随温度变化很小（这是因为反应物和生成物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 同时随温度升高而增大，而且增加的幅度大体相当，净增量几乎等于零的缘故），故可认为：

$$\Delta_r H_m^\ominus, T \approx \Delta_r H_m^\ominus, 298.15$$

$$\Delta_r S_m^\ominus, T \approx \Delta_r S_m^\ominus, 298.15$$

因此有近似公式：

$$\Delta_r G_m^\ominus, T \approx \Delta_r H_m^\ominus, 298.15 - 298.15 \times \Delta_r S_m^\ominus, 298.15$$

例3. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在标准条件下分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，问此反应在25°C时能否自发进行？超过多少度时才能使其自动进行？

解： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$S_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad -1206.9 \quad -635.5 \quad -393.7$$

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 \text{ (KJ mol}^{-1}) \quad 92.9 \quad 39.7 \quad 213.8$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 \text{ (KJ mol}^{-1}) \quad -1128.8 \quad -604.2 \quad -394.6$$

25°C时 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}$ 可直接利用 $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15$ 计算。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}, 298.15 &= (-604.2 - 394.6) - (-1128.8) \\ &= 130 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以碳酸钙在25°C时不能自动分解。

欲使反应自发进行，必须 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} < 0$

所以我们必须先算出转折点

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ, 298.15 - T' \times \Delta_r S_m^\circ, 298.15 = 0$$

其中 $\Delta_r H_m^\circ, 298.15 = 177.7 \text{ KJ mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\circ, 298.15 = 160.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} T' &= \Delta_r H_m^\circ, 298.15 / \Delta_r S_m^\circ, 298.15 \\ &= 177.7 \times 1000 / 160.5 \\ &= 1107 \text{ K (此温度又称为转折温度)} \end{aligned}$$

而要使得反应正向进行, 则 $\Delta_r G_m^\circ < 0$

$$\text{即 } \Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ, 298.15 - T \times \Delta_r S_m^\circ, 298.15 < 0$$

$$T > \Delta_r H_m^\circ, 298.15 / \Delta_r S_m^\circ, 298.15 = T' = 1107 \text{ K}$$

所以只有温度高于834℃时碳酸钙 (s) 才能分解成氧化钙 (s) 和二氧化碳 (g)。

三.非标准条件下化学反应 $\Delta_r G_m$ 的计算

对于非标准条件下的化学反应， $P \neq P^\ominus$ ， $C \neq C^\ominus$ ，故应当用 $\Delta_r G_m$ 作为方向判据，其公式可由热力学导出。

对于任一反应



温度一定时，

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{[P_{(C)} / P^\ominus]^c [P_{(D)} / P^\ominus]^d}{[P_{(A)} / P^\ominus]^a [P_{(B)} / P^\ominus]^b} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q\end{aligned}$$

或：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{[C_{(C)} / C^\ominus]^c [C_{(D)} / C^\ominus]^d}{[C_{(A)} / C^\ominus]^a [C_{(B)} / C^\ominus]^b} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q\end{aligned}$$

式中Q称为反应商。以上二式子称为化学反应等温式。

例4. 计算下列反应在25°C时的 $\Delta_r G_m$ ，并判断反应的方向。



解：各物质的分压不等于标准大气压，体系处于非标准状态，因而

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

$$= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{[\text{P}(\text{I}_2) / \text{P}^\theta]^{1/2} [\text{P}(\text{H}_2) / \text{P}^\theta]^{1/2}}{[\text{P}(\text{HI}) / \text{P}^\theta]^1}$$

$$= 7.6 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln \frac{[101.325/100000]^{1/2+1/2}}{[40530/100000]}$$

$$= -1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应正向进行