

# 第二章

## 化学反应的方向、 速率和限度

# 第二章 化学反应的方向、速率和限度

## 第一节

### 化学反应的方向和吉布斯自由能变

### 自发过程

- 在一定条件下不需外界做功，一经引发就能自动进行的过程。

例如：水总是自动地从高处向低处流，铁在潮湿的空气中易生锈。

- 要使非自发过程得以进行，外界必须做功。

例如：欲使水从低处输送到高处，可借助水泵作机械功来实现。

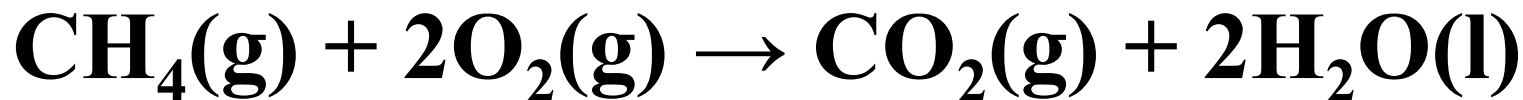
**注意：**能自发进行的反应，并不意味着其反应速率一定很大

## 2.1.2 影响化学反应方向的因素

### 化学反应的焓变

- 自发过程一般都朝着能量降低的方向进行。能量越低，体系的状态就越稳定。
- 对化学反应，很多放热反应在298.15K，标准态下是自发的。

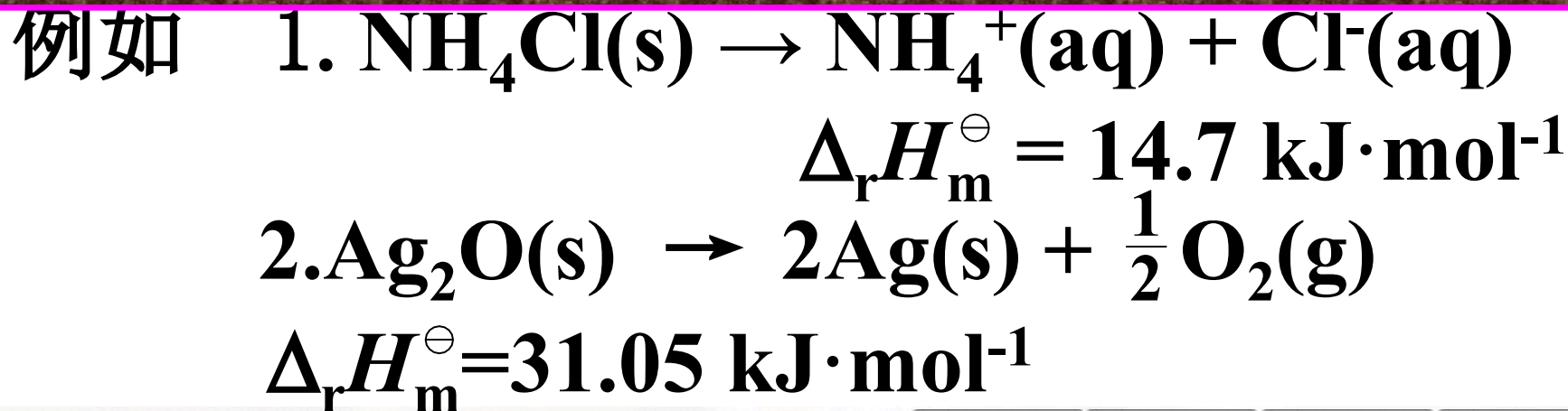
例如：



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -890.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

● 曾试图以反应的焓变 ( $\Delta_r H_m$ ) 作为反应自发

可见，把焓变作为反应自发性的判据是不准确、不全面的。除了反应焓变以外，还有其它因素（体系混乱度的增加和温度等），也是影响许多化学和物理过程自发进行的因素。



## 2.1.2 影响化学反应方向的因素

向、速率和限度

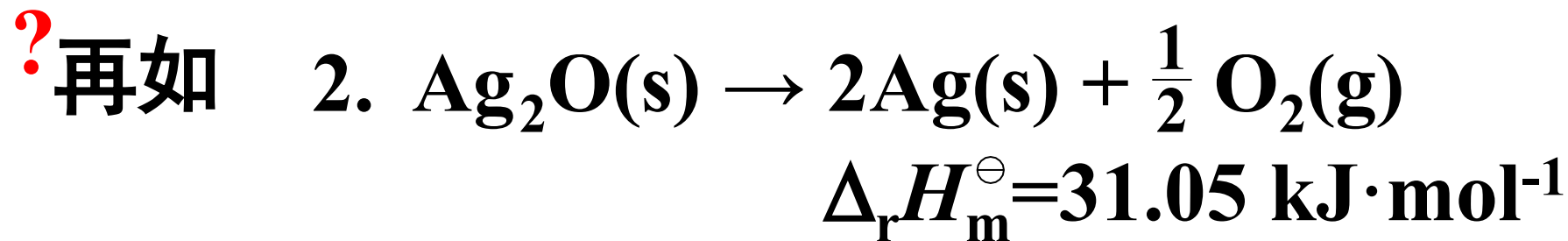
**为什么有些吸热过程亦能自发进行呢**

例如 1.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 14.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{NH}_4\text{Cl}$ 晶体中 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 的排列是整齐有序的。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 晶体进入水中后,形成水合离子(以aq表示)并在水中扩散。在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中,无论是 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 还是水分子,它们的分布情况比 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶解前要混乱得多。

**为什么有些吸热过程亦能自发进行呢**



反应前后，不但物质的种类和“物质的量”增多，并产生了热运动自由度很大的气体，整个物质体系的混乱程度增大。

# 化学反应的熵变

化学反应的方向、速率和限度

- 熵的性质：  
熵是状态函数。
- 温度升高，体系或物质的熵值增大。

据此，可求得在其它温度下的熵值( $S_T$ )。  
例如：我们将一种纯晶体物质从0K升到任一温度( $T$ ),并测量此过程的熵变量( $\Delta S$ ),则该纯物质在 $T$  K时的熵

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T - 0 = S_T$$



# 化学反应的熵变

化学反应的方向、速率和限度

- 熵的概念：  
体系内组成物质粒子运动的混乱程度。  
**熵是描述物质混乱度大小的物理量。**  
物质(或体系) 混乱度越大,对应的熵值越大。
- 符号:  $S$ 。单位:  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
- 在0K时,一个纯物质的完美晶体,其组分粒子(原子、分子或离子)都处于完全有序的排列状态,混乱度最小,熵值最小。  
把任何纯物质的完美晶体在0K时的熵值规定为零( $S_0=0$ )。

- 标准摩尔熵

某单位物质的量的纯物质在标准态下的熵值称为标准摩尔熵。

- 符号： $S_m^\ominus$

- 单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- **注意：**

(1) 纯净单质在298.15K时 $S_m^\ominus \neq 0$ ；

(2) 物质的聚集状态不同其熵值不同；

同种物质  $S_m^\ominus(\text{g}) > S_m^\ominus(\text{l}) > S_m^\ominus(\text{s})$

(3) 物质的熵值随温度的升高而增大；

(4) 气态物质的熵值随压力的增大而减小。

- 因为熵是一种状态函数  
化学反应的标准摩尔反应熵变 ( $\Delta_r S_m^\ominus$ ) 只取决于反应的始态和终态，而与变化的途径无关。

### 标准摩尔反应熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物})$$

## 例

计算反应： $2\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r S_m^\ominus$

解： $2\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$  248.22 205.138 256.76

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2S_m^\ominus(\text{SO}_3) - [2S_m^\ominus(\text{SO}_2) + S_m^\ominus(\text{O}_2)]$$

$$= \{2(256.78) - [2(248.22) + 205.138]\} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= -188.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

注意熵的符号和单位

# 化学反应的吉布斯自由能变

## ——热化学反应方向的判据

摩尔吉布斯自由能变量(简称自由能变),  
以 $\Delta_r G_m$ 表示, 单位:  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 吉布斯公式

在等温、等压下,不作非体积功的前提下,  
化学反应摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m$ )与  
摩尔反应焓变( $\Delta_r H_m$ )、摩尔反应熵变  
( $\Delta_r S_m$ )、温度( $T$ )之间有如下关系:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

# 化学反应的吉布斯自由能变

## ——热化学反应方向的判据

- 在等温、等压的封闭体系内, 不作非体积功,  $\Delta_r G_m$  可作为热化学反应自发过程的判据。

即:  $\Delta_r G_m < 0$  自发过程,

化学反应自发正向进行

$\Delta_r G_m = 0$  平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$  非自发过程,

化学反应逆向进行

# 化学反应的吉布斯自由能变

## ——热化学反应方向的判据

- 等温、等压的封闭体系内，不作非体积功的前提下，任何自发过程总是朝着吉布斯自由能( $G$ )减小的方向进行。

$\Delta_r G_m = 0$  时，体系的 $G$ 降低到最小值，反应达平衡。此即为著名的**最小自由能原理**。

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

各种情况	符 号			反应情况
	$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	
1	-	+	-	任何温度下均为自发反应
2	+	-	+	任何温度下均为非自发反应
3	+	+	常温(+) 高温(-)	常温下为非自发反应 高温下为自发反应
4	“高温”是指当 $T > \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$			常温(-) 高温(+) 常温下为自发反应 高温下为非自发反应



## 2.1.3 热化学反应方向的判断

### 标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m^\ominus$ ) 的计算和反应方向的判断

- 标准态时，吉布斯公式为：

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

- 等温、等压下，反应在标准态时自发进行的判据  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$

- 标准摩尔生成吉布斯自由能变 $\Delta_f G_m^\ominus$   
标准态下，由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质时的吉布斯自由能变

## 2.1.3 热化学反应方向的判断

- 标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$   
标准态下，由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质时的吉布斯自由能变。
- 任何最稳定的纯态单质在任何温度下的标准摩尔生成吉布斯自由能均为零。

如  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{石墨})=0$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2)=0$

- $\Delta_r G_m^\ominus$  只与反应的始态和终态有关，与反应的具体途径无关。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物})$$

- $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$   
 $\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/428132046106006141>