

第 2 章 化学反应的一般原理

第一节 化学反应的方向与限度

一 化学反应进度

1. 反应计量式

- 化学反应计量式表示化学反应中各物质的数量关系

化学反应计量式

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

B: 反应物或生成物的化学式

ν_B : 物质 B 的系数 (化学计量数), 反应物为负, 生成物为正

- 同一种反应的系数可以按比例缩放, 则化学计量数会变化

2. 化学反应进度 ξ

- 表示化学反应进行程度的物理量, 单位 mol

化学反应进度 (定义式)

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$$

一般规定起始反应进度为 0, 则 $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$

- 意义: 使得不管用哪个反应物还是生成物作计量, 反应进度都是一致的

如反应中生成了 ν_B mol B, 则反应进度为 1 mol; 反应进度为 2 mol 意味着生成了 $2\nu_B$ mol B

- 与选择哪种物质无关, 而与化学反应计量式写法有关

二 热化学

1. 化学反应热效应

① 反应热

- 无非体积功的前提下, 化学反应吸收 (正) 或放出 (负) 的热量

② 两种反应热

- 定容热: 反应在体积恒定的容器中进行, 此时反应热 Q_V 等于系统的内能变 ΔU
- 定压热: 反应在压力恒定的容器中进行, 此时反应热 Q_p 等于系统的焓变 ΔH

反应热之间的关系

$$Q_p = Q_V + \Delta n(g)RT$$

$\Delta n(g)$: 对应反应进度前后气体分子数的变化

2. 反应焓变的类型

① 摩尔焓变 $\Delta_r H_m$

- 反应进度为 1mol 时，化学反应的焓变

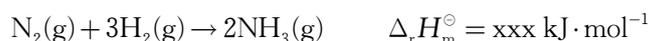
② 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$

- 标准态下，反应进度为 1mol 时，化学反应的焓变

标准态 指温度为 T ，压力为 p^\ominus (100kPa) 的状态 (气体分压 p^\ominus ，溶液浓度 $c^\ominus = 1\text{mol/L}$)

- 需要搭配热化学反应方程式使用，若温度不是 298.15K，必须要写出

热化学反应方程式 物质要标出状态，并在右侧写出反应焓变，如



③ 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

- 标准态下，由参考状态单质生成 1mol 物质 B 的反应焓变

参考状态 标准态下单质最稳定的状态，如 C 是石墨，O 是氧气，它们的摩尔生成焓为 0

3. 反应焓变的计算

① 由盖斯定律计算

盖斯定律

若一个反应由其它反应线性组合得到，则该反应的焓变等于这些反应焓变的相同的线性组合

- 已知反应 2, 3, 4……及其焓变，只要能看出 1 是 2, 3, 4……的组合，就能够计算 1 的焓变
- 本质是状态函数的过程无关性质，因此不止焓变， ΔS 、 ΔG 等也可以使用盖斯定律

② 由标准摩尔生成焓计算

- 若反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 中各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 已知，则

由生成焓计算反应焓

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

三 化学反应的方向

1. 熵 S

- 系统混乱度大小的度量

① 标准摩尔熵 S_m^\ominus

- 由 0K 完美晶体 (熵值为 0) 到指定标准态的熵变

② 反应标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$

- 标准态下反应的熵变

标准摩尔反应熵变的计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

2. 标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

① 通过焓变与熵变计算

通过焓变与熵变计算

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

· 条件：恒温反应。焓变和熵变可以用 298.15K 的近似

② 通过标准摩尔生成吉布斯函数计算

· 标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ ：标准态下由参考状态单质生成 1mol 物质 B 的 G 变

通过生成函数计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

· 条件：温度恒为 298.15K（其它温度不行）

3. 非标准态摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$ 的计算

① 浓度商 Q

· 任一时刻反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 中各组分的浓度或分压除以标准浓度或压力后按下式求积：

浓度商

$$Q = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad \text{or} \quad Q = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

② 非标准态下的反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$

非标准态下反应摩尔吉布斯函数变

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

4. 反应方向判断

· 计算出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m$ ，然后比较：

反应方向判断

$$\Delta_r G_m^\ominus \quad \text{or} \quad \Delta_r G_m \quad \begin{cases} < 0 & \text{反应自发} \\ = 0 & \text{平衡} \\ > 0 & \text{逆反应自发} \end{cases}$$

例 1 试判断在 298.15K、标准态下，反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 能否自发进行？

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1128.79	-604.03	-394.359
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.9	39.75	213.74
$\Delta_f G_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1206.92	-635.09	-393.509

解 方法一：使用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (-635.09) + (-393.509) - (-1206.92) \end{aligned}$$

$$= 178.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CaO}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2) - S_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (39.75 + 213.74) - 92.9 \\ &= 160.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

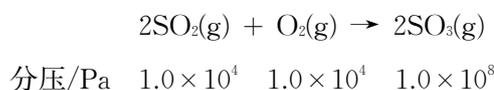
$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - 298.15 \text{ K} \times \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

方法二：使用 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_{m,B}^\ominus$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (-604.03) + (-394.359) - (-1128.79) \\ &= 130.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

∴ 在 298.15K、标准态下,反应不能自发分解

例 2 计算 723K、非标准态下, 下列反应的 $\Delta_r G_m$, 并判断反应自发进行的方向。



	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	SO ₃ (g)
S _m [⊖] (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	248.22	205.138	256.76
Δ _f H _m [⊖] (kJ·mol ⁻¹)	-296.83	0	-395.72

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

$$= [2 \times (-395.72) - 2 \times (-296.830)] = -197.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$= 2 \times 256.76 - [2 \times 248.22 + 205.138] = -188.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(723\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(723\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

$$= [(-197.78 \times 10^3) - 723 \times (-188.06)] = -61813 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$RT \ln Q = 8.314 \times 723 \ln \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus]^2 [p(\text{O}_2)/p^\ominus]}$$

$$= 8.314 \times 723 \ln \frac{[1.0 \times 10^8 / 1.0 \times 10^5]^2}{[1.0 \times 10^4 / 1.0 \times 10^5]^2 [1.0 \times 10^4 / 1.0 \times 10^5]} = 124590.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m(723\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(723\text{K}) + RT \ln Q = (-61813 + 124590.5) = 62.777 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

∴ 反应自发向左进行

四 化学平衡

· 可逆反应可以双向进行, 且进行到某一程度时宏观中止, 形成化学平衡, 此时 $\Delta_r G_m = 0$

1. 平衡常数

· 反应达到平衡时, 各物质浓度或分压满足一定关系

① 实验平衡常数

- 反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 平衡时, 各组分浓度或分压 (称为平衡浓度或平衡分压) 按下式求积:

实验平衡常数

$$K_c = \prod_B (c_B)^{\nu_B} \quad K_p = \prod_B (p_B)^{\nu_B}$$

- 溶剂、固体等不必列出

② 标准平衡常数

- 在实验平衡常数的基础上, 各个平衡浓度或分压除以各自的标准态 (也就是平衡时的浓度商)

标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

- 也可根据 $\Delta_r G_m = 0$ 得到:

由反应 G 变计算标准平衡常数

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

同时还能得到浓度商表示的方向判据:

反应方向判断

$$\begin{cases} Q > K^\ominus & \text{正向进行} \\ Q = K^\ominus & \text{平衡} \\ Q < K^\ominus & \text{逆向进行} \end{cases}$$

- 此外还有多重平衡规则

多重平衡规则

反应可以分解为若干反应的线性组合时, 其标准平衡常数等于这些反应的平衡常数的相同线性组合 (但是原来的+变成 \times , -变成 \div , \times 变成幂次)

2. 化学平衡计算

① 转化率

- 反应物转化为生成物的百分数

转化率

$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}} \times 100\%$$

- 对于体积不变的系统, 可以直接用浓度求

② 化学平衡计算

- 情景: 已知反应的平衡常数、平衡转化率、反应进度、初始浓度中的某几个, 求剩余的几个
- 方法: 列三段式

	反应物	生成物
第一段	初始浓度一般为已知量	初始浓度
第二段	变化量满足化学计量关系	变化量 (-)
第三段	平衡浓度满足平衡常数	平衡浓度
	满足物质守恒	满足物质守恒

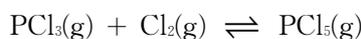
一般我们会设反应物的变化量为未知量，然后表示出所有的浓度后列方程求解

例 3 在 5.00L 容器中装有等物质的量的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

523K 时, 反应 $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$ 达平衡时, $p(\text{PCl}_5) = p^\ominus$, $K^\ominus = 0.767$, 求:

- ① 开始装入的 PCl_3 和 Cl_2 的物质的量;
- ② PCl_3 的平衡转化率。

解 ① 设开始时 $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = x \text{ Pa}$, 列三段式 (单位均为 Pa):



始态	x	x	0
变化量	$-p^\ominus$	$-p^\ominus$	$+p^\ominus$
终态	$x - p^\ominus$	$x - p^\ominus$	p^\ominus

$$\therefore K^\ominus = \frac{p^\ominus}{[(x - p^\ominus)/p^\ominus]^2} = 0.767 \quad \text{解得} \quad x = 214155 \text{ Pa}$$

$$\therefore n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{214155 \text{ Pa} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}} = 0.246 \text{ mol}$$

$$\textcircled{2} \quad \alpha(\text{PCl}_3) = \frac{100000}{214155} \times 100\% = 47.0\%$$

3. 化学平衡的移动

① 浓度的影响

- 增大反应物浓度或减小生成物浓度, 平衡向右移动

② 压力的影响

- 增大系统压力, 平衡向气体分子数减小的方向移动
- 恒温恒压下引入惰性气体, 平衡向气体分子数增大的方向移动
- 恒温恒容下引入惰性气体, 平衡不移动

③ 温度的影响

- 温度通过改变平衡常数大小来影响平衡
- 放热反应升高温度平衡向左移动, 吸热反应则相反

温度对平衡常数的影响

$$\ln \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

第二节 化学反应速率

一 反应速率相关概念

1. 反应速率

- 单位体积内化学反应进度随时间的变化率，对于体积不变的反应，更常用物质 B 的浓度来表示：

反应速率的浓度定义

$$v = \frac{1}{\nu_B} \times \frac{dc_B}{dt}$$

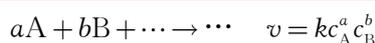
2. 半衰期 $t_{1/2}$

- 反应物消耗一半所需时间

3. 基元反应

- 由反应物分子直接碰撞发生作用生成产物的反应，是其它复杂反应的基本组成部分
- 方程式真实反映实际情况，不可以按比例缩放
- 反应速率遵守质量作用定律

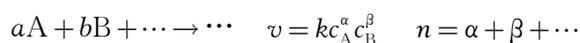
质量作用定律



4. 反应级数

- 部分反应的速率方程与质量作用定律具有相同的形式，称为 n 级反应

n 级反应速率方程



- 各组分的反应级数不一定等于各自的计量数
- 反应级数 n ：各组分反应级数之和，一般有 0~3 级反应
- 速率常数 k ：浓度无关的比例系数，单位与反应级数有关

n 级反应速率常数的单位

$$k = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$$

二 一级反应相关计算

1. 一级反应计算

速率方程（微分式）

$$v = kc_A$$

积分式

$$\ln c_A = -kt + \ln c_0$$

半衰期

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

2. 零级反应计算

速率方程（微分式）

$$v = k$$

积分式

$$c_A = c_0 - kt$$

半衰期

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$$

- 若反应级数没有告知，要注意从题干中抓取线索（如速率常数的单位）
- 剩余问题只要根据题干和积分式列方程即可逐一求解

三 温度与活化能

1. 反应速率与温度的关系

- 温度通过影响速率常数影响反应速率

阿伦尼乌斯方程

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

A：指前因子 E：活化能

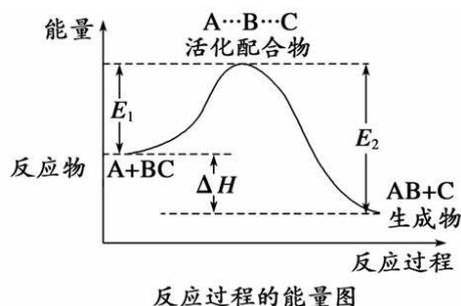
- 反应活化能越高，温度对速率常数的影响越大
- 由此可以通过某温度的 k 来计算另一温度的 k

速率常数与温度的关系

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2. 反应历程与活化能

- 过渡态理论认为反应物到产物要经历一个高能量的中间态，克服活化能，如图



- 由活化能也能够计算反应焓变

反应活化能计算焓变

$$\Delta_r H_m = E_1 - E_2$$

3. 催化剂的作用

- 催化剂可以加快或减慢反应速率，但不影响平衡

例 4 在已知反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在 318 K 时的反应速率常数 $k_1 = 4.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，反应的活化能 $E_a = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 判断上述反应的反应级数；
- (2) 计算上述反应在 338 K 时的反应速率常数 k_2 和半衰期。

解 (1) 由 k 的单位 s^{-1} ，该反应为一级反应

- (2) 由 $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 解得 $k_2 = 4.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，因此半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} = 142 \text{ s}$