



第 2 章

化学反应的基本原理与 大气污染控制



✕ 2.1 化学反应的方向和吉布斯函数

✕ 2.2 化学反应的限度和化学平衡

✕ 2.3 化学反应速率

✕ 2.4 环境化学和绿色化学

✕ **本章小结**

2.1 化学反应的方向和吉布斯函数

2.1.1 影响反应方向的因素

在给定条件下能自动进行的反应或过程叫**自发反应**或**自发过程**。

自发过程的共同特征：

- (1) 具有单向性(逆过程不能自发进行)
- (2) 有一定的限度
- (3) 可用一定物理量判断变化的方向和限度—**判据**

例如：

气体向真空膨胀；	Δp
热量从高温物体传入低温物体	ΔT
浓度不等的溶液混合均匀	Δc
锌片与硫酸铜的置换反应等	ΔG

自发过程的逆过程都不能自动进行。当借助外力，体系恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响。

反应能否自发进行，还与给定的条件有关。

根据什么来判断化学反应的方向或者说反应能否自发进行呢？

自然界中一些自发进行的物理过程中，如物体下落、高山流水等，都伴有能量的变化，系统的势能降低或损失了。这表明一个系统的势能有自发变小的倾向，或者说**系统倾向于取得最低的势能。**

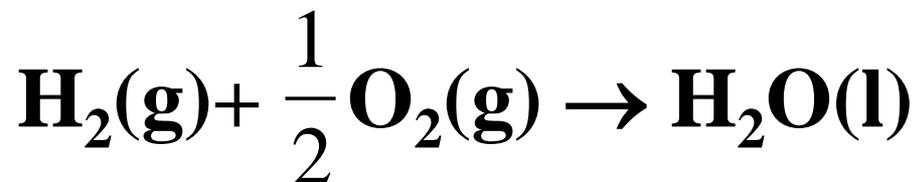
在化学反应中同样也伴有能量的变化，但情况要复杂的多。

为此要考虑影响反应方向的因素，所以要引进新的热力学状态函数**熵 S** 和**吉布斯函数 G** 。这样，只要通过热力学函数的有关计算而不必依靠实验，即可知反应能否自发进行和反应进行的限度。

1 反应的焓变 (Enthalpy)

最低能量原理 (焓变判据) :

1878年, 法国化学家 M. Berthelot和丹麦化学家 J. Thomsen提出: 自发的化学反应趋向于使系统放出最多的能量。



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0 (298\text{K}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0 (298\text{K}) = -55.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

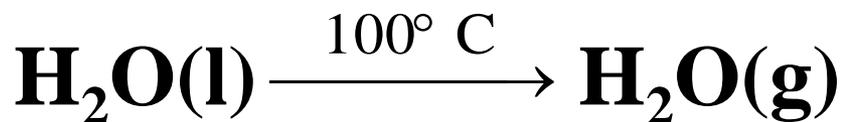
有些吸热反应也能自发进行。例如：



$$\Delta_r H_m^0 = 9.76 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^0 = 178.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

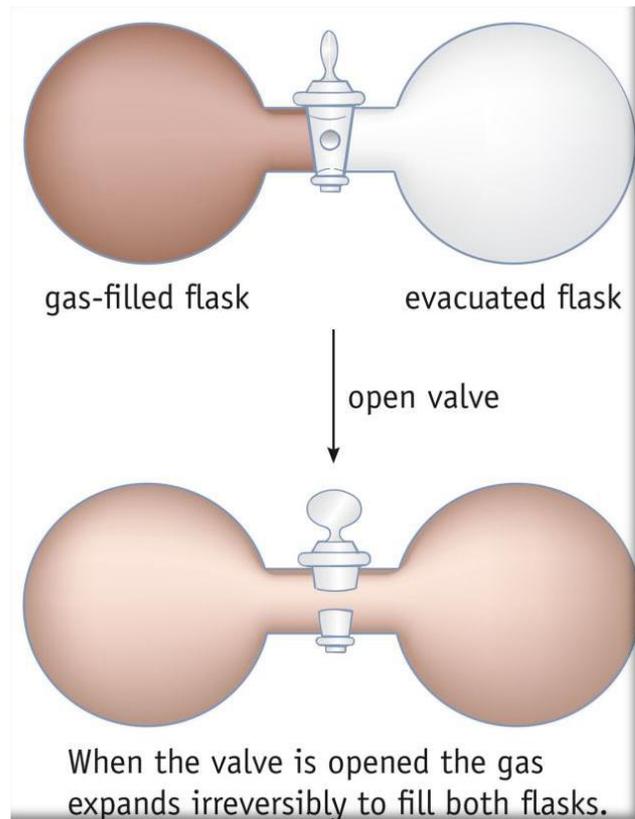
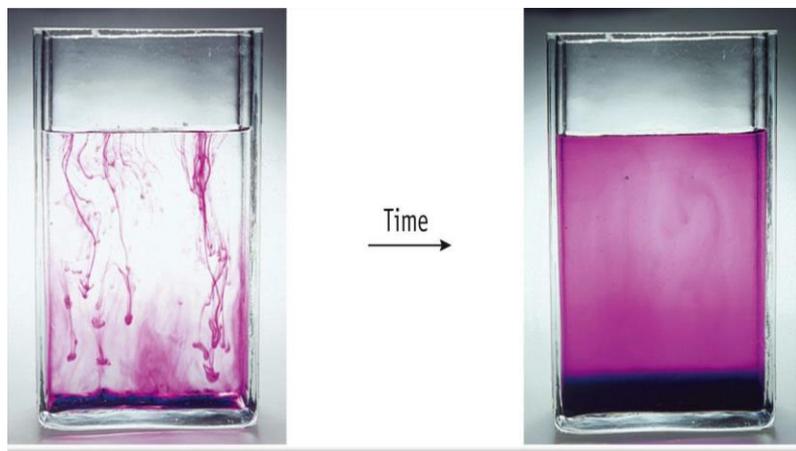


$$\Delta_r H_m^0 = 44.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

焓变只是影响反应自发性的因素之一，但不是唯一的影响因素。（放热有利于反应自发）

许多自发过程伴随有混乱度增加的趋势。

- 冰的融化
- 建筑物的倒塌



系统有趋向于最大混乱度的倾向，系统混乱度增大有利于反应自发地进行。

2 反应的熵变(Entropy)

熵是系统内物质微观粒子的**混乱度**(或无序度)的量度。

$$S = k \ln \Omega$$

k -----玻尔兹曼常数

Ω -----为系统的微观状态的数目(热力学概率)。

注: 系统的混乱度愈大, 熵愈大。

熵是状态函数。

熵的变化只与始态、终态有关, 而与途径无关。

思考：两种气体混合过程的熵变如何？

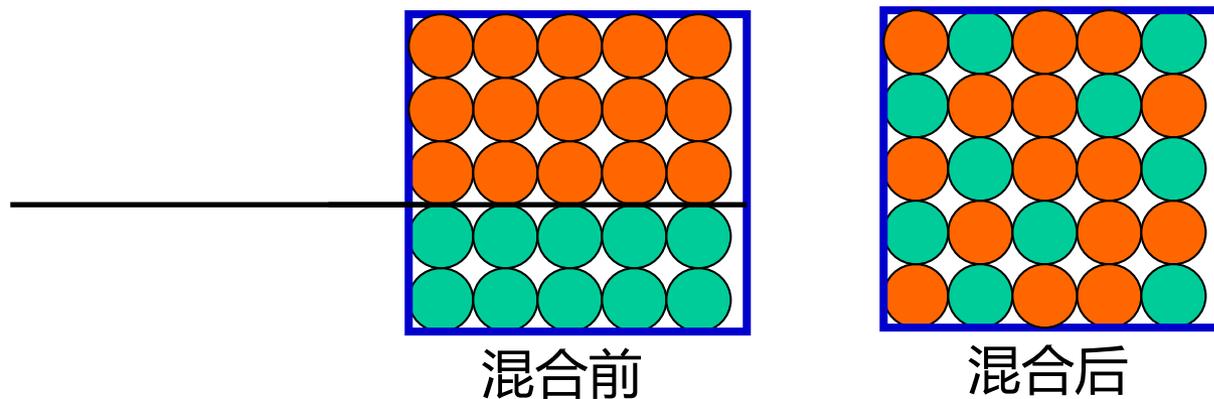


图2.3 混合熵示意图

热力学第二定律

在**隔离系统**中发生的自发反应必伴随着熵的增加，或隔离系统的熵总是趋向于极大值。这就是自发过程的热力学准则，称为**熵增加原理**。

$$\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$$

自发过程
平衡状态

这就是隔离系统的熵判据。

热力学第二定律的另外表述方式

克劳修斯(Clausius, 1850)表述：不能把热从低温物体传到高温物体, 而不产生其它影响。

开尔文(Kelvin, 1851)表述：不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功, 而不引起其它变化。

奥斯特瓦德(Ostward)表述：不可能制成第二类永动机。(第二类永动机：从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响。)

热力学第三定律:

在绝对零度时，纯物质的完美晶体的熵值都等于零。

$$S(0\text{ K}) = 0$$

热力学第三定律也可以表述为“不能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度”。

熵变的计算

熵值计算的参考点：

$$S(0 \text{ K}) = k \ln 1 = 0$$

规定熵：从0 K到T K时某物质的熵变。

单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵叫做该物质的**标准摩尔熵**。

以 S_m^\ominus 表示。注意 S_m^\ominus 的 SI 单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

思考：指定单质的标准熵值是零吗？(NO)

又规定 $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0$

熵的性质

熵是状态函数，具有加和性

规律：

(1) 对于同一种物质： $S_g > S_l > S_s$

(2) 同一物质在相同的聚集状态时，其熵值随温度的升高而增大。
 $S_{\text{高温}} > S_{\text{低温}}$

(3) 对于不同种物质： $S_{\text{复杂分子}} > S_{\text{简单分子}}$

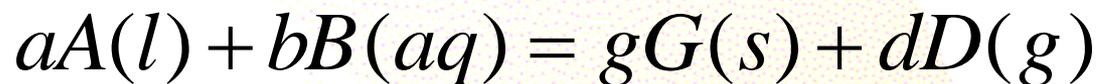
(4) 对于混合物和纯净物： $S_{\text{混合物}} > S_{\text{纯物质}}$

对于物理或化学变化而论，几乎没有例外，**一个导致气体分子数增加的过程或反应总伴随着熵值增大。**

即： $\Delta S > 0$ ；如果气体分子数减少， $\Delta S < 0$ 。

定性的判断反应的熵变

反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ (或简写为 ΔS^\ominus)，其计算及注意点与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的相似，对应于反应式：



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

$$\Delta_r S_m^\ominus = g S_m^\ominus(G, s) + d S_m^\ominus(D, g) - a S_m^\ominus(A, l) - b S_m^\ominus(B, aq)$$

近似认为反应的熵变基本不随温度而变。即

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

熵的热力学定义*

可从热力学推出，在恒温可逆过程中系统所吸收或放出的热量(以 q_r 表示)除以温度等于系统的熵变 ΔS ：

$$\Delta S = \frac{q_r}{T}$$

“熵”即由其定义“热温商”而得名。熵的变化可用可逆过程的热(量)与温(度)之商来计算。

例2.1 试计算石灰石热分解反应的熵变和焓变，并初步分析该反应的自发性

解：



$$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 92.9 \quad 39.75 \quad 213.74$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= \{ (-635.09) + (-393.509) - (-1206.92) \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus (\text{B}) \\ &= \{ (39.75 + 213.74) - 92.9 \} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 160.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

例2.2 计算在101.325 kPa 和 273.15 K下, 冰融化过程的摩尔熵变。已知冰的融化热 $q_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

解: 在 101.325 kPa 大气压力下, 273.15 K(0°C) 为冰的正常熔点, 所以此条件下冰熔化为水是恒温、恒压可逆相变过程, 根据式(2.5)得

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} &= \frac{q_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O})}{T} = \frac{6007 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} \\ &= 21.99 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m$ 的计算:

不可逆过程:

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

恒温、可逆过程:

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \quad \text{或} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

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

所以, 对于恒温、恒压的可逆过程, $T\Delta S = q_r = \Delta H$ 。所以 $T\Delta S$ 是相应于能量的一种转化形式, 可以与 ΔH 相比较。

3 反应的吉布斯函数变

1875年，美国化学家**吉布斯(Gibbs)**首先提出一个把焓和熵归并在一起的热力学函数— **G** (现称吉布斯自由能或吉布斯函数)，并定义：

$$G \equiv H - TS$$

对于等温过程：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

或写成： $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$

式(2.6)称为**吉布斯等温方程**

2.1.2 反应自发性的判断(ΔG)

1. 以 ΔG 为判断标准—最小自由能原理

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$, 自发过程, 过程能向正方向进行

$\Delta G = 0$, 平衡状态

$\Delta G > 0$, 非自发过程, 过程能向逆方向进行

表2.1 熵判据和吉布斯函数判据的比较

	熵判据	吉布斯函数判据
系统	隔离系统	封闭系统
过程	任何过程	恒温、恒压、不做非体积功
自发变化的方向	熵值增大, $\Delta S > 0$	吉布斯函数值减小, $\Delta G < 0$
平衡条件	熵值最大, $\Delta S = 0$	吉布斯函数值最小, $\Delta G = 0$
判据法名称	熵增加原理	最小自由能原理

注意：

ΔG 的物理意义：系统提供有用功的本领。 $-\Delta G = -w'$

$T\Delta S$ 维持系统一定混乱程度所需
能量，不能利用。

ΔG 可以利用的能量

$$\left. \begin{array}{l} T\Delta S \text{ 维持系统一定混乱程度所需} \\ \text{能量，不能利用。} \\ \Delta G \text{ 可以利用的能量} \end{array} \right\} \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$-\Delta G = -w'_{\max}$$

式中， w'_{\max} 表示最大电功（见第四章有关内容）

表2.2 ΔH 、 ΔS 及 T 对反应自发性的影响

反 应 实 例	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	正反应的 自发性
① $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$	—	+	—	自发(任何温度)
② $2\text{CO}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	+	—	+	非自发(任何温度)
③ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	+	+	升高至某温度时 由正值变负值	升高温度有利于 反应自发进行
④ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$	—	—	降低至某温度时 由正值变负值	降低温度有利于 反应自发进行

注意：

反应可以自发进行的最低或最高温度，称为转变温度 T_c ($\Delta G = 0$):

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

不同反应的转变温度的高低是不同的，它决定于 ΔH 与 ΔS 的相对大小，即 T_c 决定于反应的本性。

2 ΔG 与 ΔG^\ominus 的关系

由于自发过程的判断标准是 ΔG (不是 ΔG^0 , 而任意态时反应或过程的吉布斯函数变 ΔG , 会随着系统中反应物和生成物的分压(对于气体)或浓度(对于水合离子或分子)的改变而改变, ΔG 与 ΔG^0 之间的关系可由化学热力学推导得出, 称为**热力学等温方程**。对于一般反应式(1.1a), 热力学等温方程可表示为

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$$

对于一般化学反应式 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + dD(g)$
热力学等温方程式可表示为

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

R 为摩尔气体常数, p_B 为参与反应的物质B的分压力, p^\ominus 为标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$), Π 为连乘算符。

对于一般化学反应式 $\alpha A(l) + bB(aq) \rightleftharpoons gG(s) + dD(g)$,
热力学等温方程式可表示为

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(p_D / p^\ominus)^d}{(c_B / c^\ominus)^b}$$

分压定律

为了确定混合气体中某组分气体 i 的分压力，可用道尔顿分压定律。理想气体的分压定律有两个关系式。

第一，混合气体的总压力 p 等于各组分气体分压力 p_i 之和。即

$$p = \sum p_i$$

第二，混合气体中某组分气体 i 的分压力等于混合气体的总压力 p 与该组分气体的摩尔分数 x_i 之乘积。即

$$p_i = p x_i$$

某组分气体的分压 P_i 是在恒温下，该组分气体具有和混合气体相同的体积时对器壁所产生的压力。

分体积、分温度？

工业和分析化学中常用各组分气体的体积分数 φ 来表示混合气体的组成。某组分气体的体积分数等于其分体积与总体积之比即 $\varphi_i = V_i/V$

某组分气体的分体积 V_i 是在恒温下将其压缩到具有混合气体总压力时所占有的体积。

$$V = \sum V_i$$

$$\varphi_i = x_i$$

2.1.3 反应的摩尔吉布斯函数变的计算及应用

1. 298.15K 时反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

(1) 在标准状态时，由指定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯函数变，叫做该物质的**标准摩尔生成吉布斯函数**： $\Delta_f G_m^\ominus$ ，常用单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

任何指定单质(注意磷为白磷) $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

并规定 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$

$T = 298.15\text{K}$ 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的数据列于附录3中

反应的标准摩尔吉布斯函数变以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示，对应于反应式(1.1a)，计算公式为：

$$\Delta_r G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (\text{B}, 298.15 \text{ K})$$

对应于反应式(1.1b), 计算公式为:

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = g\Delta_f G_m^\ominus(\text{G},\text{s}, 298.15\text{K}) + d\Delta_f G_m^\ominus(\text{D},\text{g}, 298.15\text{K}) \\ - a\Delta_f G_m^\ominus(\text{A},\text{l}, 298.15\text{K}) - b\Delta_f G_m^\ominus(\text{B},\text{aq}, 298.15\text{K})$$

(2) 利用物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 和 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的数据求算:

先求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$

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

2 其他温度时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

因反应的焓变或熵变基本不随温度而变,

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}); \quad \Delta_r S_m(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$$

则根据式 (2.6) 可得吉布斯等温方程近似公式:

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

并可由此式近似求得转变温度 T_c .

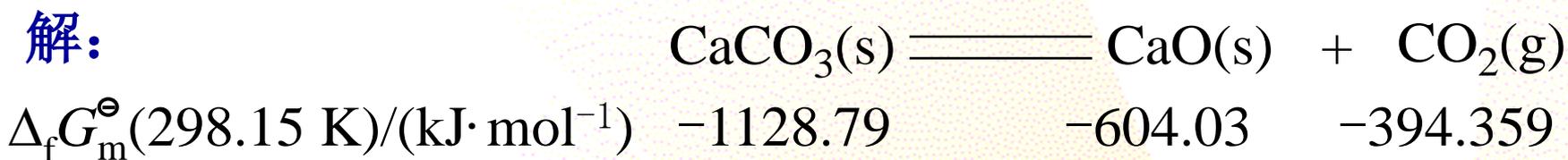
$$T_c \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})}$$

3 任意态时反应的摩尔吉布斯函数变的计算

上述几个计算公式都是适用于标准状态的，而实际的条件不一定是标准状态的。因此，反应的 $\Delta_r G$ 可根据实际条件用热力学等温方程 (2.11) 进行计算，即

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$$

例2.3 试计算石灰石热分解反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(1273\text{ K})$ 及转变温度 T_c ，并分析该反应在标准状态时的自发性。



(1) $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K})$ 的计算

方法(I)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{ K}) \\ &= \{ (-604.03) + (-394.359) - (-1128.79) \} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 130.401 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

方法(II):先求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ (见例2.1), 则

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - 298.15\text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= (178.32 - 298.15 \times 160.59 \times 10^{-3}) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 130.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus$ (1273 K)的计算

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus (1273 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) - 1273 \text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &\approx (178.32 - 1273 \times 160.59 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

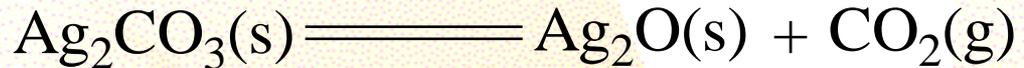
(3) 反应自发性的分析和 T_c 的估算

石灰石分解反应，属低温非自发，高温自发的吸热的熵增大反应，在标准状态时自发分解的最低温度即转变温度可按式(2.10b)求得。

$$\begin{aligned}T_c &\approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K})} = \frac{178.32 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{160.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \\ &= 1110.4 \text{ K}\end{aligned}$$

例2.4 已知空气压力 $p = 101.325\text{kPa}$, 其中所含 CO_2 的体积分数为0.030%, 试计算此条件下将潮湿 Ag_2CO_3 固体在 110°C 的烘箱中干燥时热分解反应的摩尔吉布斯函数变。问此条件下 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的热分解反应能否自发进行? 有何办法阻止 Ag_2CO_3 的热分解?

解:



$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-505.8	-30.05	-393.509
---	--------	--------	----------

$S_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	167.4	121.3	213.74
---	-------	-------	--------

可求得 $\Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = 82.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) = 167.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

根据分压定律可求得空气中 CO_2 的分压

$$p(\text{CO}_2) = p \cdot \varphi(\text{CO}_2) = 101.325 \text{ kPa} \times 0.030\% \approx 30 \text{ Pa}$$

根据公式(2.11), 在 110°C 即 383 K 时

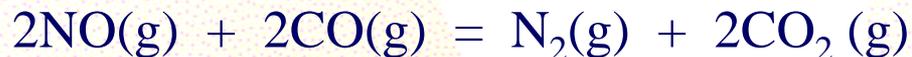
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(383 \text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(383 \text{ K}) + RT \ln \{p(\text{CO}_2) / p^\ominus\} \\ &= [82.24 - 383 \times 0.1676] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &+ 0.008.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 383 \text{ K} \times \ln(30 \text{ Pa} / 10^5 \text{ Pa}) \\ &= (18.05 - 25.83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

结论

为避免 Ag_2CO_3 的热分解应增大 CO_2 的体积分数, 使 $\Delta_r G_m(383 \text{ K}) > 0$

*补充例题2.1：求反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 能够自发进行的温度。

解：



$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	90.25	-110.525	0	-393.509
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	210.761	197.674	191.50	213.74

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$\begin{aligned} &= [2 \times (-393.509) - 0 - 2 \times (-110.525) - 2 \times 90.25] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -746.468 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$\begin{aligned} &= (2 \times 213.74 + 191.50 - 2 \times 197.674 - 2 \times 210.761) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -197.89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 均为负值，故降低温度有利于反应的自发进行。

$$T_c = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})} = \frac{-746.486 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-197.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3772 \text{ K}$$

从计算结果可以看出，反应 $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 在3772 K 以下均可自发进行。因此使用适当的催化剂即可实现汽车尾气无害化治理。这就是尾气无害化治理的热力学理论依据。

4 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 的应用

- (1) 估计、判断任一反应的自发性，估计反应自发进行的温度条件，
- (2) 估计标准平衡常数 K^\ominus (见2.2节)，
- (3) 计算原电池的最大电功和电动势(见4.1节)，
- (4) 判断高温时单质与氧气结合能力的大小次序(见6.2.1节)。

思考: 能用热分解法消除CO污染吗?



吸热、熵减、任何温度均非自发。

2.2 化学反应进行的程度和化学平衡

2.2.1 反应限度的判据与化学平衡

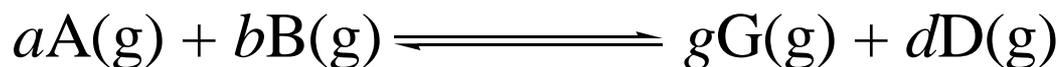
对于恒温恒压下不做非体积功的化学反应，当 $\Delta_r G < 0$ 时，系统在 $\Delta_r G$ 的推动下，使反应沿着确定的方向自发进行。随着反应的不断进行， $\Delta_r G$ 值越来越大，当 $\Delta_r G = 0$ 时，反应因失去推动力而在宏观上不再进行了，即反应达到了平衡状态。 $\Delta_r G = 0$ 就是化学平衡的热力学标志或称**反应限度的判据**。

平衡系统:性质不随时间而变化。

2.2.2 平衡常数和多重平衡法则

1. 标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$

实验表明，在一定温度下，当化学反应处于平衡状态时，以其化学反应的化学计量数（绝对值）为指数的各产物与各反应物分压或浓度的乘积之比为一个常数。例如，对于一般化学反应。



$$\frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})\}^b} = K_p$$

$$\frac{\{c^{\text{eq}}(\text{G})\}^g \{c^{\text{eq}}(\text{D})\}^d}{\{c^{\text{eq}}(\text{A})\}^a \{c^{\text{eq}}(\text{B})\}^b} = K_c$$

K_p 与 K_c 分别称为压力平衡常数与浓度平衡常数，称为**实验平衡常数**。（可能有量纲）

标准平衡常数 K^\ominus (简称平衡常数)。对于理想气体反应系统。

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$K^\ominus = \prod_B \{p_B^{\text{eq}} / p^\ominus\}^{\nu_B}$$

例如，对于合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3) / p^\ominus\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2) / p^\ominus\} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2) / p^\ominus\}^3}$$

对于 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

$$K^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}) / p^\ominus\}^2}{p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\ominus}$$

K^\ominus 只是温度的函数。 K^\ominus 值越大，反应进行得越彻底，反应物的转化率越高。

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{该反应物已转化的量}}{\text{该反应物起始的量}} \times 100\% \quad (2.22)$$

当反应达到平衡时 $\Delta_r G_m(T) = 0$ ，则热力学等温方程式(2.11a)可写成

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B} = 0 \quad (2.23)$$

将式(2.21)代入式(2.23)可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}$$

决定式

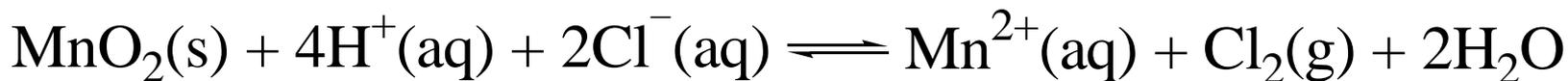
几点注意:

(1) K^\ominus 表达式可直接根据化学计量方程式写出:



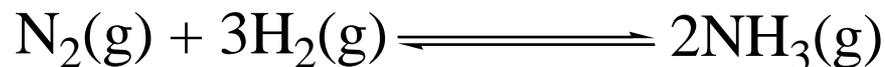
$$K^\ominus = p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\ominus$$

表达式

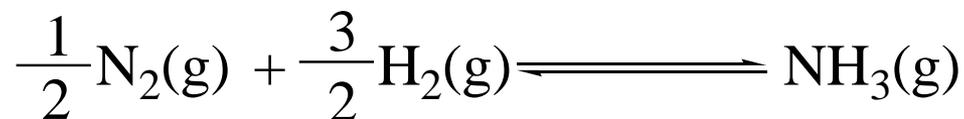


$$K^\ominus = \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{Mn}^{2+}) / c^\ominus\} \{p^{\text{eq}}(\text{Cl}_2) / p^\ominus\}}{\{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) / c^\ominus\}^4 \{c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) / c^\ominus\}^2}$$

(2) K^\ominus 的数值与化学计量方程式的写法有关



$$K_1^\ominus = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p^\ominus\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p^\ominus\}\{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\ominus\}^3}$$



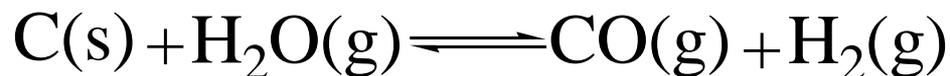
$$K_2^\ominus = \frac{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p^\ominus}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p^\ominus\}^{1/2}\{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\ominus\}^{3/2}}$$

显然, $K_1^\ominus \neq K_2^\ominus$ 若已知 500°C , $K_1^\ominus = 7.9 \times 10^{-5}$

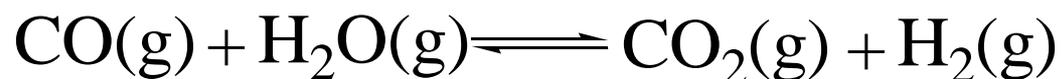
$$\text{则 } K_2^\ominus = \sqrt{K_1^\ominus} = 8.9 \times 10^{-3}$$

(3) K^\ominus 不随压力和组成而变, 但 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 一样都只是温度 T 的函数, 所以应用式(2.24)时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 必须与 K^\ominus 的温度一致, 且应注明温度。若未注明, 一般是指 $T = 298.15 \text{ K}$ 。

2 多重平衡



$$\Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus$$



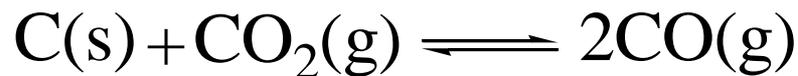
$$\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus$$



$$\Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus = -RT \ln K_3^\ominus$$

$$\because \Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus$$

$$\therefore K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$



$$\Delta_r G_{\text{m},4}^\ominus = -RT \ln K_4^\ominus$$

$$\because \Delta_r G_{\text{m},4}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus - \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus$$

$$\therefore K_4^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$$

2.2.3 化学平衡的有关计算

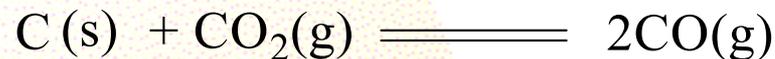
有关平衡计算中，应特别注意：

(1) 写出配平的化学反应方程式，并注明物质的聚集状态(如果物质有多种晶型，还应注明是哪一种)。

(2) 当涉及各物质的初始量、变化量、平衡量时，关键是搞清楚各物质的变化量之比即为反应式中各物质的化学计量数之比。

例2.5 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)}$ 是高温加工处理钢铁零件时涉及脱碳氧化或渗碳的一个重要化学平衡式。试分别计算该反应在298.15 K 和1173 K 时的平衡常数，并简要说明其意义。

解：



$\Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-393.509	-110.525
$S_m^\ominus (298.15 \text{ K})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	5.74	213.74	197.674

(1) 298.15 K 时

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (\text{B}, 298.15 \text{ K}) \\ &= [2 \times (-110.525) - 0 - (-393.509)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 172.459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= (2 \times 197.674 - 5.740 - 213.74) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 175.87 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= \{172.5 - 298 \times 0.1759\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 120.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) / RT \\ &= \frac{-120.1 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -48.45\end{aligned}$$

$$K^\ominus = 9.1 \times 10^{-22}$$

(2) 1173 K 时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1173\text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= \{172.5 - 1173 \times 0.1759\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -33.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) / RT \\ &= \frac{-(-33.83) \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1173 \text{ K}} = 3.469\end{aligned}$$

$$K^\ominus \approx 32$$

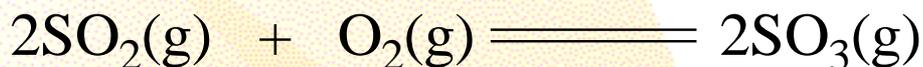
结果讨论

T (K)	$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K^\ominus	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$
298.15	120.1	9.1×10^{-22}	逆向自发 钢铁渗碳
1173	-33.83	32	正向自发 钢铁脱碳

从计算结果可以看出，在常温下堆放的煤炭是不会转化成有毒的CO；反之在高温条件下，则将有利于CO的生成。

例2.6 将 1.2 mol SO₂ 和 2.00 mol O₂ 的混合气体, 在 800K 和 101.325 kPa 的总压力下, 缓慢通过 V₂O₅ 催化剂使生成 SO₃ 在恒温恒压下达达到平衡后, 测得混合物中生成的 SO₃ 为 1.10 mol。试利用上述实验数据求该温度下反应 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ 的 K , $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 SO₂ 的转化率, 并讨论温度、总压力的高低对 SO₂ 转化率的影响。

解:



起始时物质的量/mol	1.2	2.0	0
反应中物质的量的变化/mol	-1.10	-1.10/2	+1.10
平衡时物质的量/mol	0.1	1.45	1.1
平衡时的摩尔分数 x	0.10/2.65	1.45/2.65	1.10/2.65
平衡分压/kPa			

平衡分压/kPa (分压定律)

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_2) = p \cdot x(\text{SO}_2) = 101.325 \text{ kPa} \times (0.10/2.65) = 3.82 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{O}_2) = p \cdot x(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa} \times (1.45/2.65) = 55.4 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_3) = p \cdot x(\text{SO}_3) = 101.325 \text{ kPa} \times (1.10/2.65) = 42.1 \text{ kPa}$$

$$K^{\ominus} = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)/p^{\ominus}\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)/p^{\ominus}\}^2 \cdot \{p^{\text{eq}}(\text{O}_2)/p^{\ominus}\}} = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)\}^2 \cdot p^{\ominus}}{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)\}^2 \cdot p^{\text{eq}}(\text{O}_2)}$$
$$= \frac{(42.1)^2 \times 100}{(3.82)^2 \times 55.4} = 219$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(800 \text{ K}) = -RT \ln K^{\ominus} = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 800 \text{ K} \times \ln 219$$
$$= -3.58 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 的转化率} = \frac{\text{平衡时 SO}_2 \text{ 已转化的量}}{\text{SO}_2 \text{ 的起始量}} \times 100\%$$
$$= \frac{1.10}{1.20} \times 100\% = 91.7\%$$

讨论：

此反应为气体分子数减小的反应，可判断 $\Delta_r S < 0$ ，而从上面计算已得 $\Delta_r G_m < 0$ ，则根据吉布斯等温方程式 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 可判断必为 $\Delta_r H_m < 0$ 的放热反应，根据平衡移动原理，高压低温有利于提高 SO_2 的转化率。（在接触法制硫酸的生产实践中，为了充分利用 SO_2 ，采用比本题更为过量的氧气，在常压下 SO_2 的转化率可高达96~98%，所以实际上无需采取高压。）

2.2.4 化学平衡的移动及温度对平衡常数的影响

因条件的改变使化学反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程叫**化学平衡的移动**。

吕·查德里 (A. L. Le Chatelier) 原理:

假如改变平衡系统的条件之一，如浓度、压力或温度，平衡就向能**减弱**这个改变的方向移动。

根据热力学等温方程式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ，合并此两式可得

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$$

当 $Q < K^\ominus$ ，则 $\Delta_r G_m < 0$ ，反应正向自发进行

当 $Q = K^\ominus$ ，则 $\Delta_r G_m = 0$ ，平衡状态

当 $Q > K^\ominus$ ，则 $\Delta_r G_m > 0$ ，反应逆向自发进行

移动的判据

由于 $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 可得

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (2.28a)$$

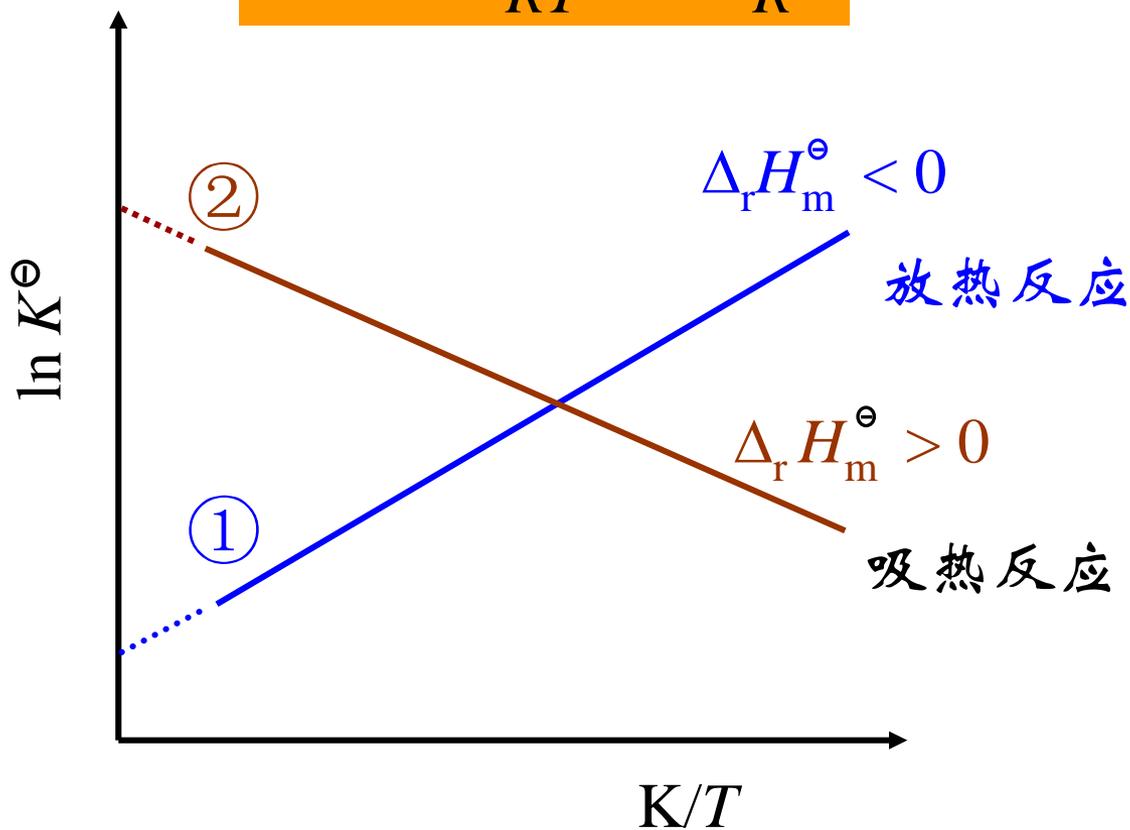


图2.2 不同热效应时 $\ln K^\ominus$ 与 $1/T$ 关系图

由此式可见,对于吸热反应,温度升高, 增大; 对于放热反应,温度升高, 减小。

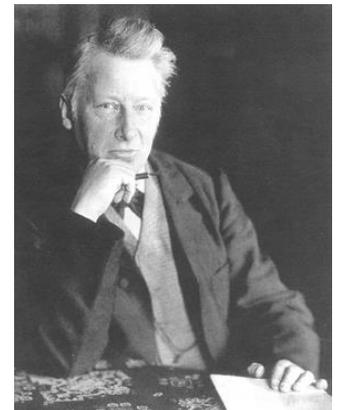
$$\ln K^{\ominus} = \frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R}$$

设某一反应在不同温度 T_1 和 T_2 时的平衡常数分别为 K_1^{\ominus} 和 K_2^{\ominus} 则

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

范特霍夫 (van't Hoff) 等压方程式。

J. H. van't Hoff (1852~1911) 荷兰物理化学家, 因发现溶液中化学动力学法则和渗透压的规律荣获1901年诺贝尔化学奖。



注意：

化学平衡的移动或化学反应的方向是考虑反应的自发性，决定于 $\Delta_r G_m$ 是否小于零；而化学平衡则是考虑反应的限度，即平衡常数，它取决于 $\Delta_r G_m^\ominus$ （注意不是 $\Delta_r G_m$ ）数值的大小。

例2.7 已知反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若室温298 K时的 $K_1^\ominus = 6.0 \times 10^5$ ，试计算700 K时平衡常数 K_2^\ominus 。

解：根据范特霍夫等压方程式(2.28b)得：

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ &= \frac{-92220 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{700 \text{ K} - 298 \text{ K}}{700 \text{ K} \times 298 \text{ K}} \right) = -21.4 \end{aligned}$$

$$\text{则 } \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = 5.1 \times 10^{-10} \quad K_2^\ominus = 3.1 \times 10^{-4}$$

可见,对此放热反应, T 从298K升高到700K, K^\ominus 下降了20亿倍。

2.3 化学反应速率

影响反应速率的因素：

- 反应物的本性，
- 反应物的浓度和系统的温度、 压力、 催化剂等宏观量，
- 光、 电磁等外场。

反应速率的定义:

对于化学反应 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$

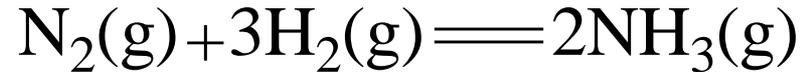
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

即用单位时间单位体积内发生的反应进度来定义反应速率 v 。根据式(1.5) $d\xi = \nu_{\text{B}}^{-1} dn_{\text{B}}$, 对于恒容反应 $dc_{\text{B}} = dn_{\text{B}}/V$, 上式可写成反应速率的常用定义式:

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \cdot \frac{dc_{\text{B}}}{dt}$$

v 的 SI 单位: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

例如：对于合成氨反应



其反应速率：

$$v = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt} = -\frac{dc(\text{N}_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc(\text{H}_2)}{dt}$$

2.3.1 浓度的影响和反应级数

1. 速率方程和反应级数

对于**元反应**(即一步完成的反应)反应速率与反应物浓度的乘积成正比(质量作用定律)。

对于通式： $\alpha A + bB \longrightarrow gG + dD$

若为元反应，则反应速率方程为

$$v = k\{c(A)\}^a \cdot \{c(B)\}^b$$

k 称为**速率常数**

各反应物浓度项指数之和($n = a + b$)称为**反应级数**

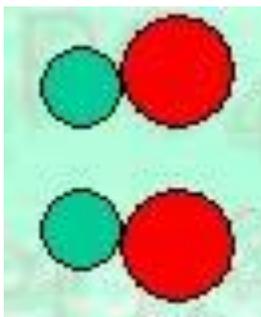
基元反应和复杂反应

➤ 基元反应

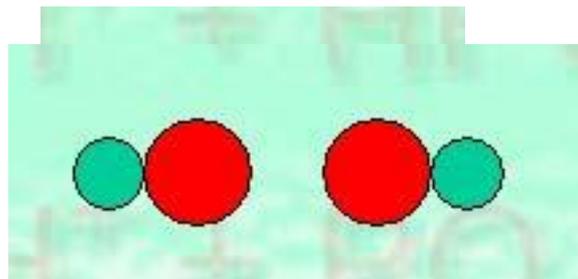
由反应物一步直接生成产物的反应。也称为元反应。

➤ 复杂反应

反应的实际过程由几个基元反应组成的过程。



双分子基元反应



双分子复杂反应

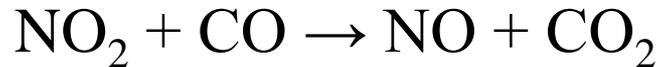
基元反应和复杂反应示意图

由一个元反应构成的化学反应称为**简单反应**,

例如:



$$v = k c(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) \quad \text{一级反应}$$



$$v = k c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO}) \quad \text{二级反应}$$

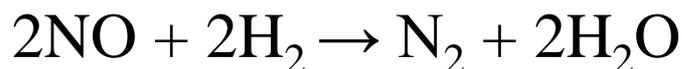


$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{O}_2) \quad \text{三级反应}$$

根据反应式直接得出速率方程。

由两个或两个以上元反应构成的化学反应称为**复合反应**

对于反应：



根据实验结果得出速率方程为

$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2)$$

则可肯定此反应决非元反应。进一步的**反应机理**（又称反应历程，即组成复合反应的一系列元反应的步骤）研究认为这个反应按照下列连续的过程进行的：

反应机理为

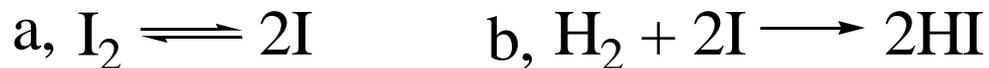


又如： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$,

其速率方程为：

$$v = k c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2),$$

看上去似乎是元反应，但它的反应机理：



告诉我们，该反应也不是元反应。对于一个具体的反应，究竟是不是元反应，应以实验结果为准，切不可望文生义。

2 一级反应

元素的放射性衰变，蔗糖水解， H_2O_2 分解等属于一级反应。

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

将上式进行整理并积分可得：

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

或 $\ln\{c\} = -kt + \ln\{c_0\}$

当反应物消耗一半所需的时间，称为**半衰期**，符号为 $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} = 0.693/k$$

例如

^{14}C 的 $t_{1/2} = 5730$ 年

^{238}U 的 $t_{1/2} = 4.5 \times 10^9$ 年

^{232}Th 的 $t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ 年

^{60}Co 的 $t_{1/2} = 5.2$ 年

^{14}C 常用于文物的年代测定

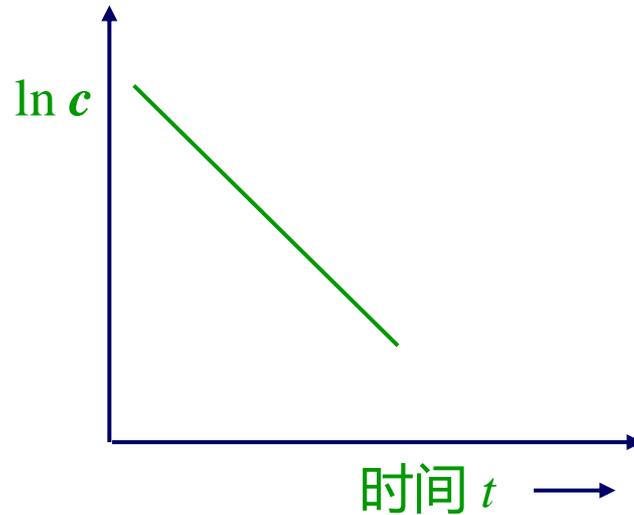
^{238}U 常用于地球的年龄测定

^{232}Th 是半衰期最长的同位素

^{60}Co 是医用放射性同位素

一级反应的三个特征

- ▶ $\ln\{c\}$ 对 t 作图为一直线
- ▶ $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度无关
- ▶ 速率常数 k 的量纲为 $(\text{时间})^{-1}$



以 $\ln c$ 对反应时间 t 作图

图2 一级反应

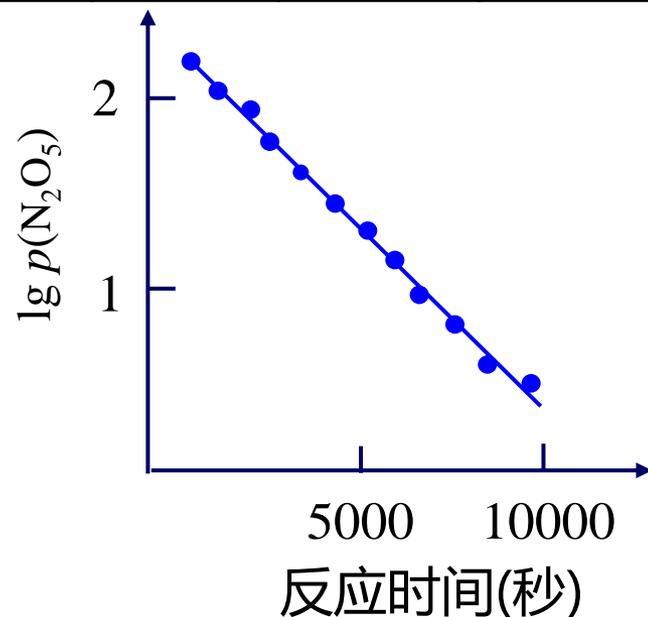
*例如：实验测得45°C N₂O₅ 在不同时间 t 时的分压如下



反应时间(秒)	600	1200	1800	2400	3000	3600	4200
$p(\text{N}_2\text{O}_5)(\text{mmHg})$	247	185	140	105	76	58	44
反应时间(秒)	4800	5400	6000	7200	8400	9600	∞
$p(\text{N}_2\text{O}_5)(\text{mmHg})$	33	24	18	10	5	3	0

解：因在等温等容条件下，气体的分压与其浓度成正比，故可根据实验数据作 $\lg p(\text{N}_2\text{O}_5)$ 与反应时间 t 的图，得右图。

从图中可以看出 $\lg p(\text{N}_2\text{O}_5)$ 对 t 为一直线，因此 N₂O₅ 的分解反应为一级反应。



附例：已知 ^{226}Ra 的半衰期为1590年，求此一级反应的速率常数，并计算1 mg Ra 的放射性强度为多少居里(居里的定义为每秒有 3.7×10^{10} 次核衰变)。

解：



$$t_{1/2} = 1590 \times 365 \times 24 \times 3600 = 5.01 \times 10^{10} \text{ 秒}$$

$$k_1 = \frac{0.6932}{5.01 \times 10^{10}} = 1.38 \times 10^{-11} \text{ 秒}^{-1}$$

1 mg Ra 含有的原子数为 $N_{\text{Ra}} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{226 \times 10^3} = 2.67 \times 10^{18}$ 个

每秒钟衰变的镭原子数为

$$v = -\frac{dN_{\text{Ra}}}{dt} = kN_{\text{Ra}} = 1.38 \times 10^{-11} \times 2.67 \times 10^{18} = 3.68 \times 10^7 \text{ 次} \cdot \text{秒}^{-1}$$

1 mg Ra 相当的放射性强度为 $\frac{3.68 \times 10^7}{3.7 \times 10^{10}} = 10^{-3}$ 居里 = 1 毫居里

例2.8 从考古发现的某古书卷中取出的小块纸片，测得其中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值为现在活的植物体内 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值的0.795倍。试估算该古书卷的年代。

解： 已知 $^{14}_7\text{C} \longrightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}^-$, $t_{1/2} = 5730\text{a}$

可用式(2.34)求得此一级反应速率常数 k

$$k = \frac{0.693}{5730 \text{ a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

根据式(2.33a)及题意 $c = 0.795 c_0$ ，可得：

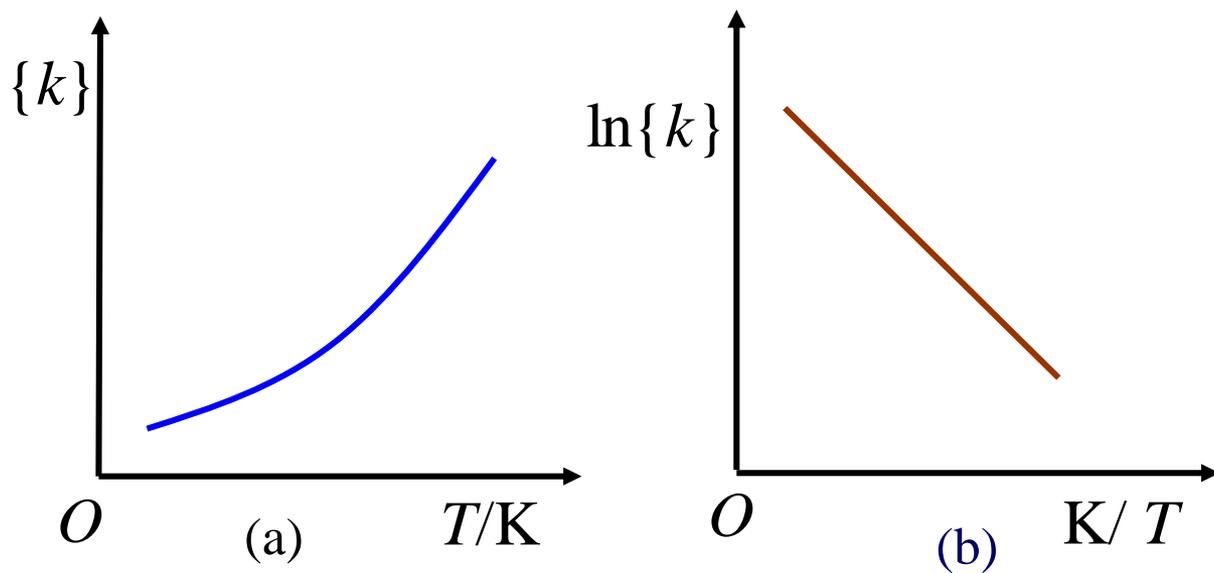
$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{c_0}{0.795 c_0} = \ln 1.26 = k t = (1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}) t$$

$$t = 1900 \text{ a}$$

2.3.2 温度的影响和阿仑尼乌斯公式

阿仑尼乌斯根据大量实验和理论验证，提出反应速率与温度的定量关系式：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.35a)$$



S. A. Arrhenius
(1859~1927),
瑞典物理化学家，因提出电解质溶液理论，首创电离学说，获 1903 年诺贝尔化学奖。

图2.3 常见反应的速率常数 k 与 T 的关系

若以对数关系表示 $\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{A\}$

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

A 为指前因子, 与速率常数 k 有相同的量纲; E_a 叫做反应的**活化能**(也称**阿仑尼乌斯活化能**), 常用单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; A 与 E_a 都是反应的特性常数, 基本与温度无关, 均由实验求得。

阿仑尼乌斯公式的应用

- (1) 求 E_a : 至今仍是动力学中求 E_a 的主要方法。
- (2) 计算给定 T 时的 k 。

注意: 并非所有的反应都符合阿累尼乌斯公式

注意:

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

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

➤动力学中阿仑尼乌斯公式所表达的 k 与 T 的关系，而热力学中范特霍夫等压方程式表达的 K^\ominus 与 T 的关系。两者有着相似的形式。但前者中活化能 E_a **为正值**，而后者中的**反应焓变**可为负值也可为正值。

例2.9 在 301 K (28°C)时,新鲜牛奶约 4 h 变酸,但在278 K(5°C)的冰箱内,鲜牛奶可保持48 h 才变酸。设在该条件下牛奶变酸的反应速率与变酸时间成反比,试估算在该条件下牛奶变酸反应的活化能。若室温从 288 K (15°C)升到 298 K (25°C),则牛奶变酸反应速率将发生怎样的变化。

解: (1)反应活化能的估算

根据式(2.35c)

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2} \approx \frac{48 \text{ h}}{4 \text{ h}}$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a (301 \text{ K} - 278 \text{ K})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 278 \text{ K} \times 301 \text{ K}} \approx \ln \frac{48}{4} = 2.485$$

$$E_a \approx 7.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 反应速率随温度升高而发生的变化

温度从288 K升高到298 K, 按式(2.35c)可得:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} = \frac{7.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (298 - 288) \text{ K}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K} \times 298 \text{ K}} = 1.051$$

所以 $\frac{v_2}{v_1} \approx 2.9$

反应速率增大到原来速率的2.9倍。

2.3.3 反应的活化能和催化剂

1 活化能的概念

在不同的理论中，**活化能**的定义是不相同的。被人们广泛接受的化学反应速度理论有**碰撞理论**和**过渡态理论**。

碰撞理论

只有具有足够能量的反应物分子的碰撞才有可能发生反应。这种能够发生反应的碰撞叫**有效碰撞**。

发生反应的有效碰撞的分子，还必须沿着特定的方向碰撞。

那些具有足够高能量，能发生有效碰撞的分子称为**活化分子**，要使普通分子成为活化分子所需最小能量称为**活化能**。

碰撞理论

以气体分子运动论为基础，主要用于气相双分子反应。

例如：反应



$$v = kc(\text{NO})c(\text{O}_3)$$

发生反应的两个基本前提：

- 发生碰撞的分子应有足够高的能量
- 碰撞的几何方位要适当

有效碰撞

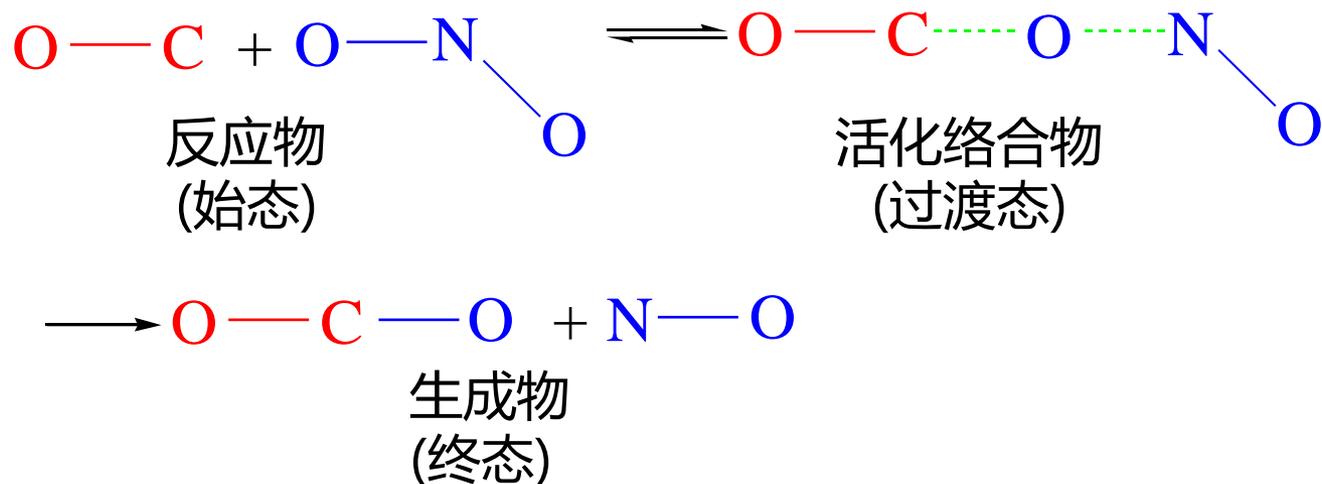
活化分子

活化能： $E_a = \overline{E}^* - \overline{E}_k$

过渡态理论

具有足够能量的分子彼此以适当的空间取向相互靠近到一定程度时，会引起分子或原子内部结构的连续性变化，使原来以化学键结合的原子间的距离变长，而没有结合的原子间的距离变短，形成了过渡态的构型，称为**活化络合物**。

例如：



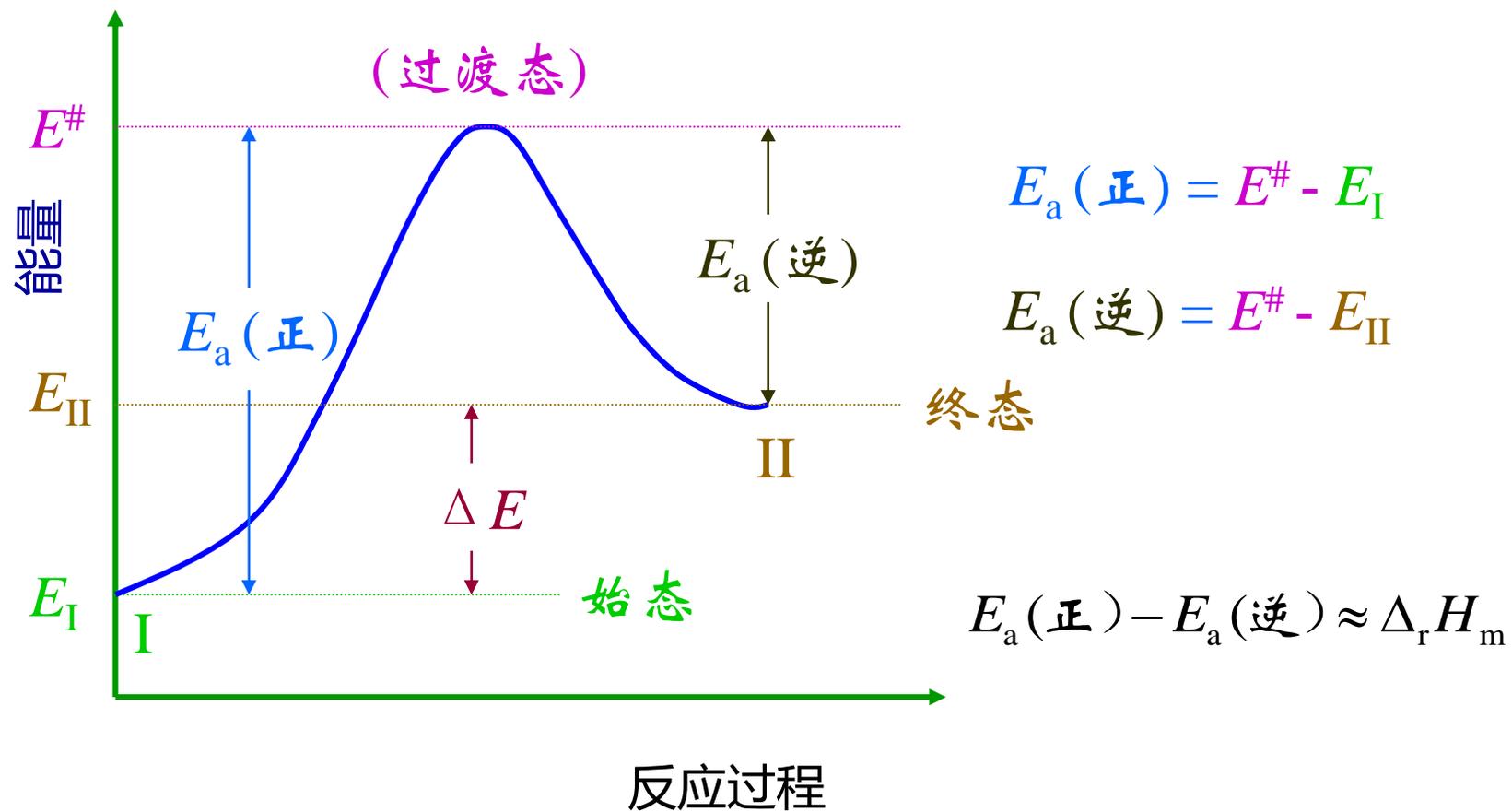
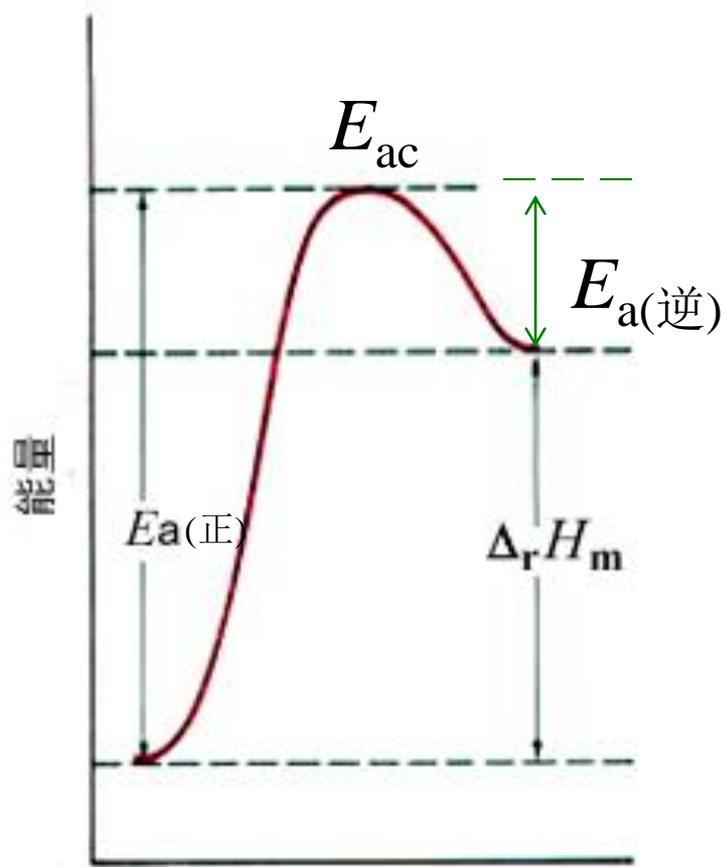
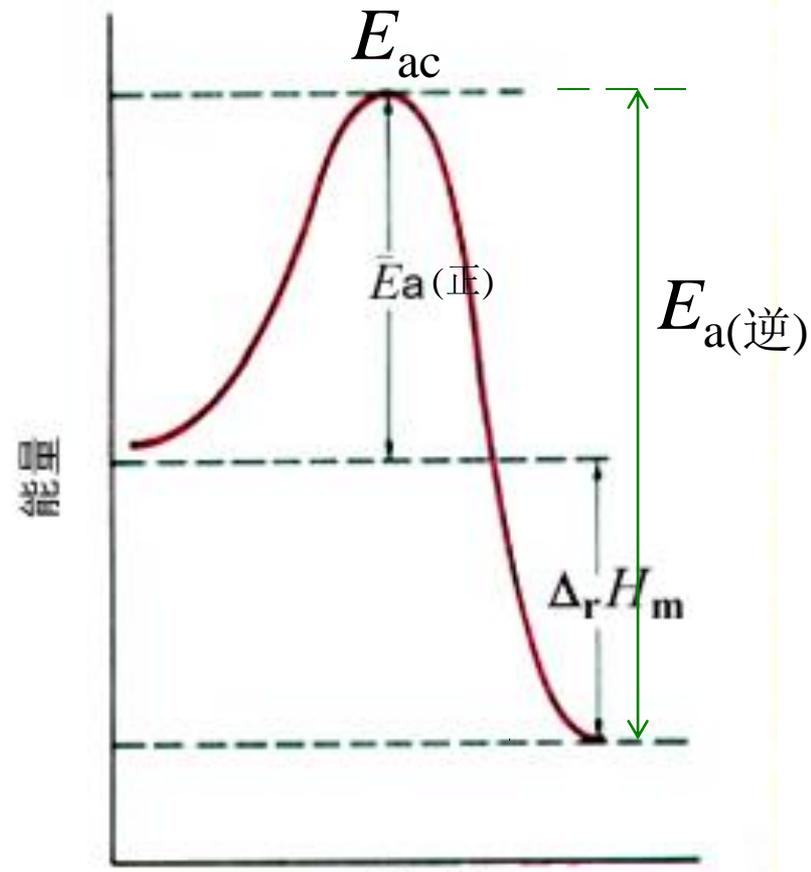


图2.4 反应系统中活化能示意图



反应坐标
(a)

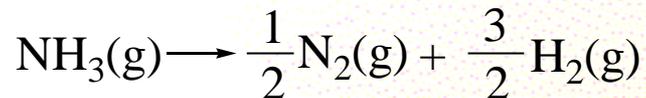


反应坐标
(b)

化学反应过程中能量变化曲线

例2.10 已知下列氨分解反应 $\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 的活化能约为 $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 试利用标准热力学函数估算合成氨反应的活化能。

解:



(1) 先计算出该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \left\{ \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) + \frac{3}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) \right\} \\ &\quad - \left\{ \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298.15 \text{ K}) \right\} \\ &= \{0 + 0 - (-46.11)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 设氨分解反应为正反应, 已知其活化能 $E_a(\text{正}) \approx 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则合成氨为逆反应, 其活化能为 $E_a(\text{逆})$ 。根据式 (2.37), 作为近似计算, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可用 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 代替, 则可得:

$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$E_a(\text{逆}) \approx E_a(\text{正}) - \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

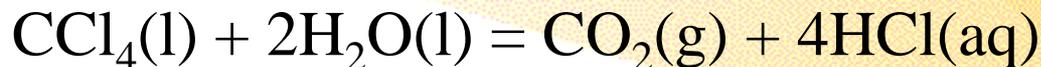
$$= 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 热力学稳定性与动力学稳定性

稳定性可分为热力学稳定性和动力学稳定性两类。一个热力学稳定系统必然在动力学上也是稳定的。但一个热力学上不稳定的系统，由于某些动力学的限制因素(如活化能太高)，在动力学上却是稳定的(如合成氨反应等)。

例如本章习题 1(7)：在常温下，空气中的 N_2 和 O_2 能长期存在而不化合生成 NO 。且热力学计算表明 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K}) \gg 0$ ，则 N_2 与 O_2 混合气必定也是动力学稳定系统。

又如本章习题 1(8)：已知 CCl_4 不会与 H_2O 反应，但反应



的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = -379.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则必定是热力学不稳定而动力学稳定的系统。

3 加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的角度来看，增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率。

$$\text{活化分子总数} = \text{活化分子分数} \times \text{分子总数}$$

	分子总数	活化分子分数	活化分子总数	反应速率
增大浓度 (或压力)	↑	—	↑	↑
升高温度	—	↑	↑	↑
使用催化剂 (降低活化能)	—	↑	↑	↑

4 催化剂（触媒）

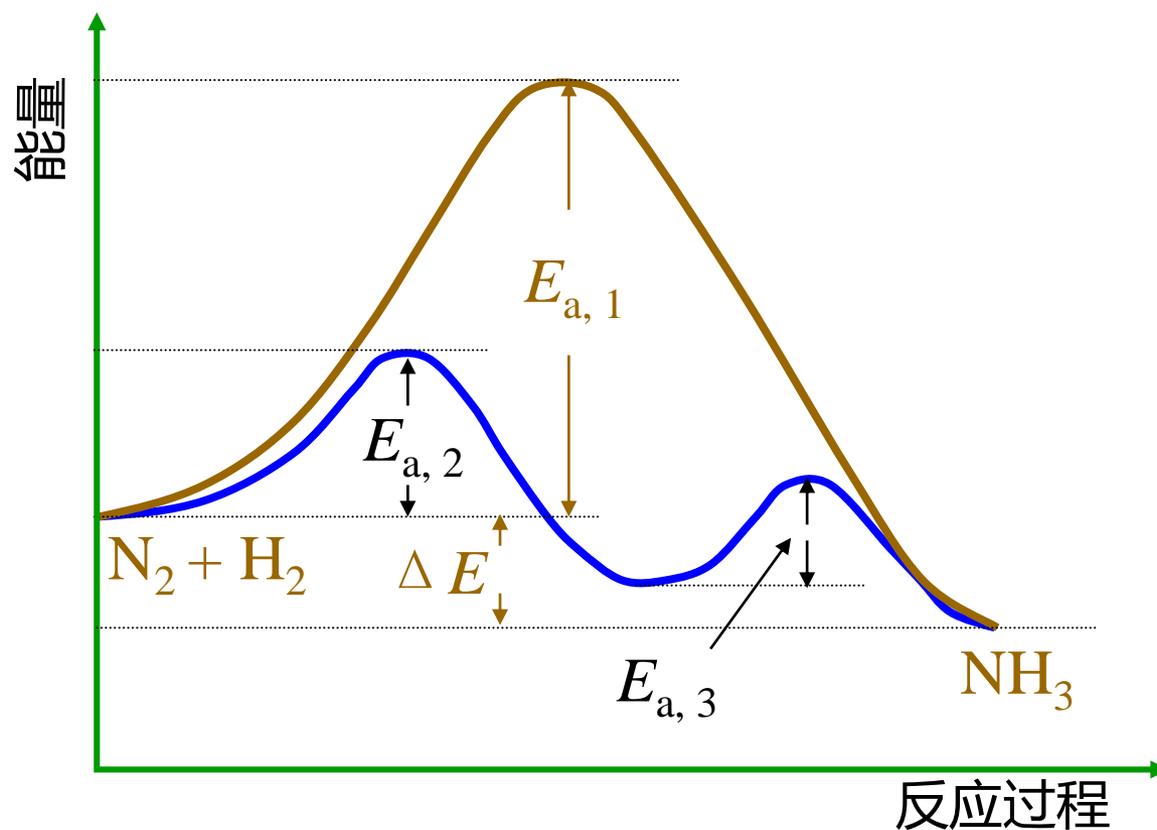


图2.5 合成氨反应

催化剂能与反应物生成不稳定的中间化合物，**改变了反应历程，降低了反应的活化能。**

例2.11 计算合成氨反应采用铁催化剂后在 298 K和773 K时反应速率各增加多少倍？设未采用催化剂时 $E_{a1} = 254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，采用催化剂后 $E_{a2} = 146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解： 设指前因子 A 不因采用铁催化剂而改变，则根据阿仑尼乌斯公式 (2.35b) 式可得：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT} \quad \text{当 } T = 298 \text{ K, 可得:}$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{(254 - 146) \times 1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 43.57 = 8.0 \times 10^{18}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 8.0 \times 10^{18}$$

如果 $T = 773 \text{ K}$ (工业生产中合成氨反应时的温度)，可得：

$$\frac{v_2}{v_1} = 2.0 \times 10^7$$

催化剂的主要特征

- (1) 改变反应途径，降低活化能，使反应速率增大
- (2) **只能改变达到平衡的时间而不能改变平衡的状态**
- (3) 有特殊的选择性
- (4) 对某些杂质特别敏感

助催化剂

合成氨的铁催化剂 $\alpha\text{-Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 中 $\alpha\text{-Fe}$ 是**主催化剂**， Al_2O_3 、 K_2O 等是**助催化剂**。

催化剂毒物

如CO可使合成氨铁催化剂中毒

汽车尾气净化催化剂

多孔陶瓷为载体

Pt、Pd、Ru为主催化剂

CeO₂为助催化剂

少量的铅即可使其中毒，从而失去催化活性。因此，安装这种尾气净化催化剂的汽车是不能够使用含铅汽油的。



汽车尾气净化催化剂

塑料中各种防老化剂大多属于**负催化剂**。

多相催化反应

在使用催化剂的反应中多数催化剂为固体，而反应物则为气体或液体，这样的反应系统被称做多相催化反应。为了增大这类催化反应的速率，用来做催化剂的固体一般为多孔的或微细分散的，有时则把微细分散的催化剂（或称催化活性物质）散布在多孔性的载体上，以提高催化活性，同时可减小反应物流过时的阻力。反应主要在相界面上进行，决定反应速率的因素还有

- 接触面大小
- 扩散作用

5 酶催化和模拟酶催化

酶催化和模拟酶催化 (不符合Arrhenius公式)

酶(生物催化剂) 催化的特色

- (1) 高度的选择性
- (2) 高度的催化活性
- (3) 特殊的温度效应
- (4) 反应条件温和

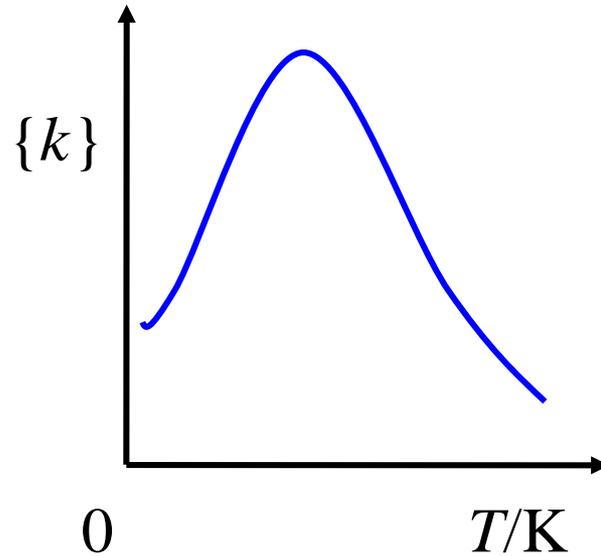


图2.6 酶催化反应的速率常数 k 与 T 的关系

2.4 环境化学和绿色化学

近半个世纪以来，随着工业和交通运输的迅速发展，向大气中大量排放烟尘、有害气体、金属氧化物等，使某些物质的浓度超过它们的**本底值**并对人及动植物产生有害的效应，这就是**大气污染**。

主要热点问题：

全球性的酸雨

温室效应

臭氧层的破坏

光化学烟雾

2.4.1 环境化学与重要大气污染事件

1. 环境化学与环境污染

环境科学是以实现人和自然和谐为目的,研究以及调整人与自然关系的科学。它是 20 世纪 70 年代初由多学科交叉渗透而形成的综合性新学科。环境化学既是环境科学的核心组成部分,也是化学学科的一个新的重要分支。它是以化学物质在环境中出现而引起的环境问题为研究对象,以解决环境问题为目标的一门新兴的交叉学科。它主要研究有害化学物质在环境介质中存在的浓度、形态和危害等问题。

三废： 废气、废液和废渣

三致： 致突变、致癌、致畸

环境污染物的来源：

- 工业：三废，量大、成分复杂、毒性强
- 农业：农药、化肥、农业废弃物等
- 交通运输：噪音、燃料燃烧的排放物等
- 生活：生活中的“三废”等。

2 大气圈的结构与组成

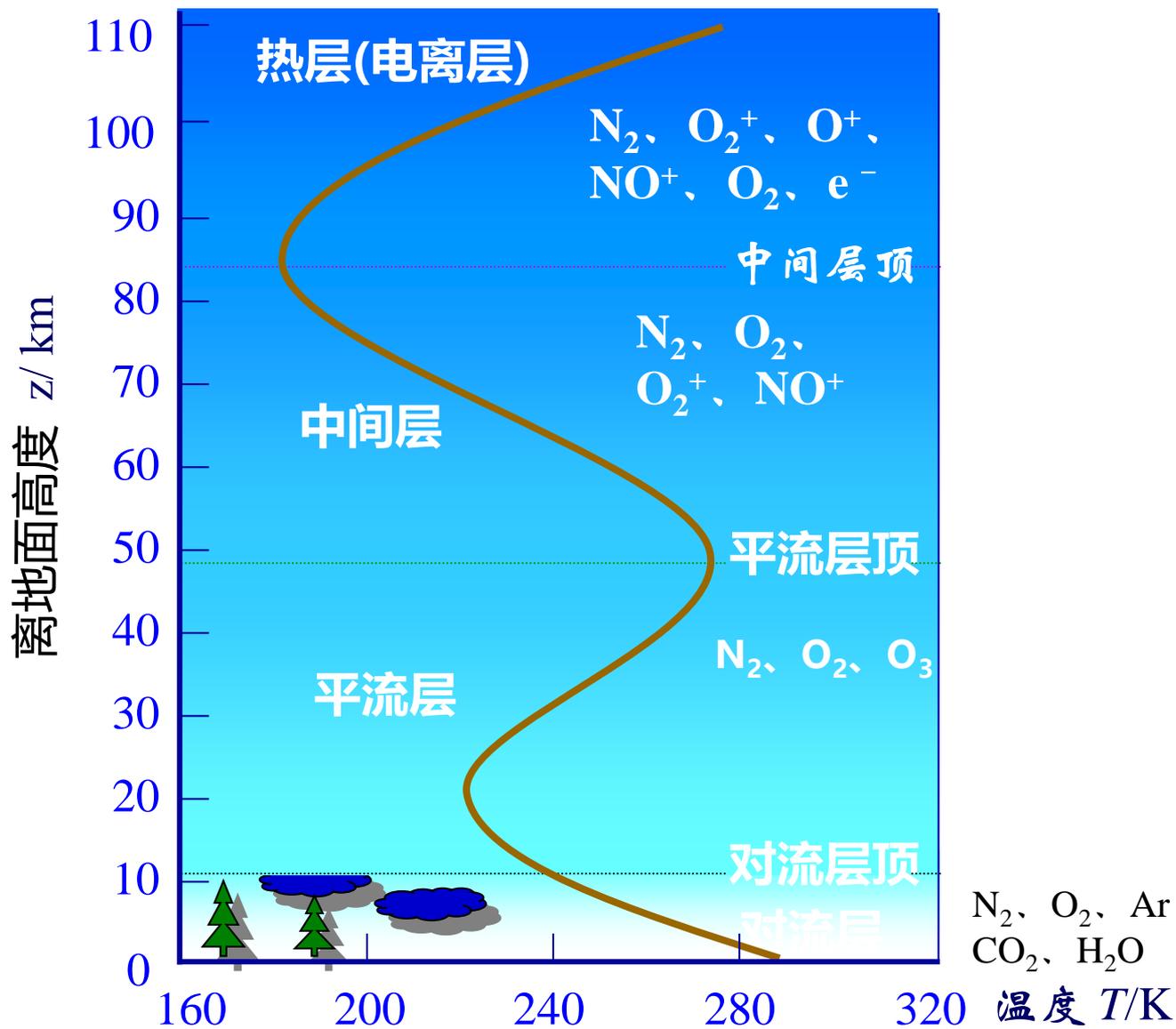


表2.4 干燥清洁空气的组成(体积分数)

气体类别	φ /%	气体类别	φ /%
氮(N ₂)	78.09	氦(He)	5.24×10^{-4}
氧(O ₂)	20.95	氪(Kr)	1.0×10^{-4}
氩(Ar)	0.93	氢(H ₂)	0.5×10^{-4}
二氧化碳(CO ₂)	0.03	氙(Xe)	0.08×10^{-4}
氖(Ne)	18×10^{-4}	臭氧(O ₃)	0.01×10^{-4}

3 重要的大气污染事件

伦敦烟雾 1952.12.5~9

原因是冬季燃煤所致，主要污染物为颗粒物、SO₂ 等黄色烟雾。12月10日大雾散去，4000 人死亡，其中大部分是老人，感染支气管炎和有关肺部疾病的患者达数千人。



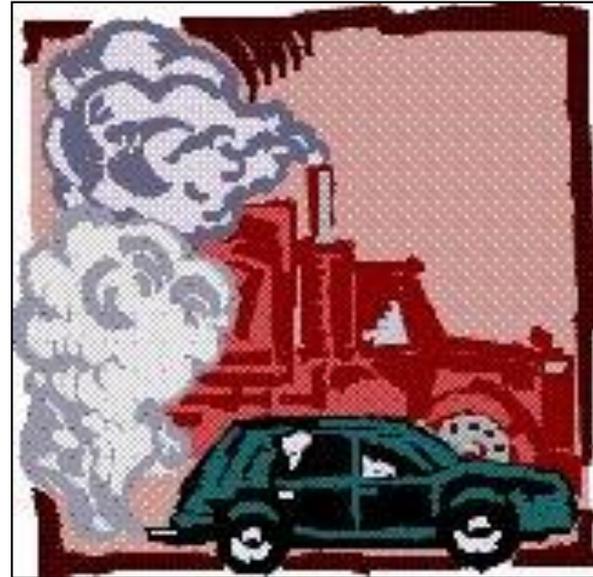
伦敦的警察举着火把让自己看清别人，也让别人看清自己。

洛杉矶烟雾 1952.12

原因是汽车排放的废气造成的，主要污染物是 O_3 、PAN、醛类、 NO_x 等棕色烟雾，死亡400人。

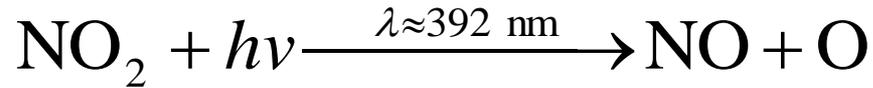
硝酸过氧
酰酯类

这类污染容易在夏秋季、气温较高的气象条件下形成。

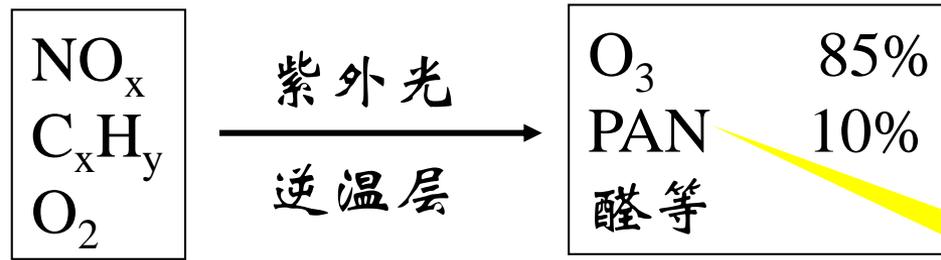


光化学烟雾

引发反应



成因总反应



光化学烟雾

硝酸过氧
酰酯类

危害

强氧化性、强刺激性，会引起红眼病等。



小高炉炼钢



土法炼锌

贵州威宁彝族回族苗族自治县二塘镇

30岁的人60岁的肺 — 工人“重金属中毒”



一名工人展示自己体检的胸片

工人所在的金属表带磨光部有130多名工人，他们每天都要接触**二氧化硅、重金属、三氯乙烯**等可能导致职业病的有害物质。



土法生产砒霜



山窝里的冶炼厂修了一条200多米的烟道直通向山顶的烟囱。



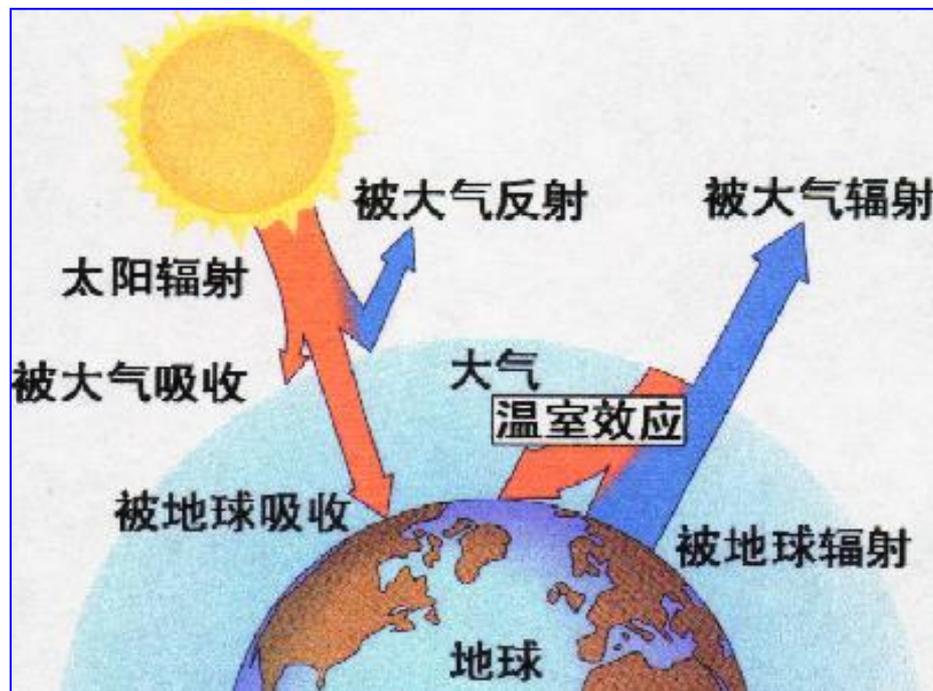
天真的孩子还不知道自己身上这些会发痛发痒的斑点意味着什么。

广西壮族自治区柳州金秀瑶族自治县的七建乡和三角乡之间。

人民网，2002年12月15日04:15

温室效应与全球气候变暖

大气层中的某些微量组分，能让太阳的短波辐射透过，加热地面，而地面增温后所放出的热辐射（属长波红外辐射），却被这些组分吸收，使大气增温，这种现象称为**温室效应**。



温室气体主要有 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、CFC、 O_3 等多原子分子。

表2.6 大气中温室气体的现有浓度、增长率及对增温的作用

名称	现有浓度/(mL·m ⁻³)	估计年增长率%	对增温的作用 %
CO ₂	350	0.4	55
平流层O ₃	0.1~10(随高度变化)	-0.5	
对流层O ₃	0.02~0.1(随高度变化)	0~0.7	
CH ₄	1.7	1~2	15
N ₂ O	0.3	0.2	6
CFC-11(CFCl ₃)	2.3×10 ⁻⁴	5.0	24
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	4×10 ⁻⁴	5.0	



龙卷风



泥石流



洪涝



沙漠化

控制全球变暖的基本对策

(1) 基本控制对策

能源对策

绿色对策

(2) 发达国家负有减少温室气体排放的主要责任

臭氧层空洞

1984年英国科学家首次发现南极上空出现了“臭氧空洞”，1985年美国的人造卫星“雨云7号”测到这个“洞”，其面积与美国领土相等，深度相当于珠穆朗玛峰的高度。

公认的看法是：人类活动排入大气的某些化学物质与臭氧发生作用，导致了臭氧的损耗。

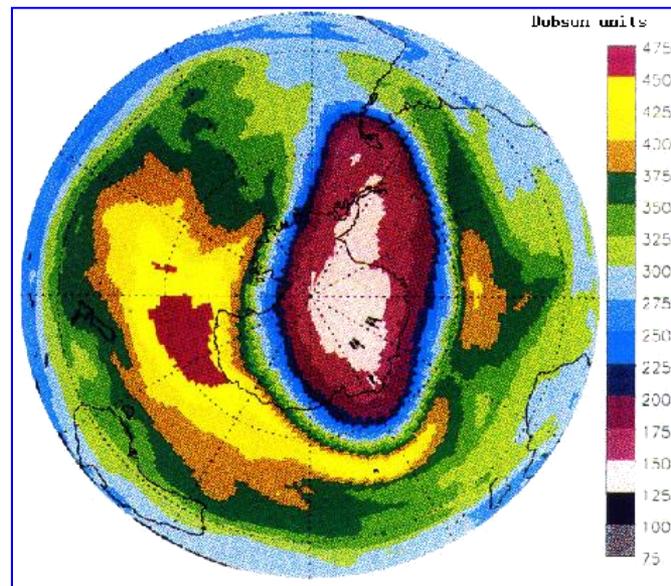
破坏臭氧层的化学物质主要归纳为三个方面

(1) 制冷剂氟利昂和灭火剂哈龙

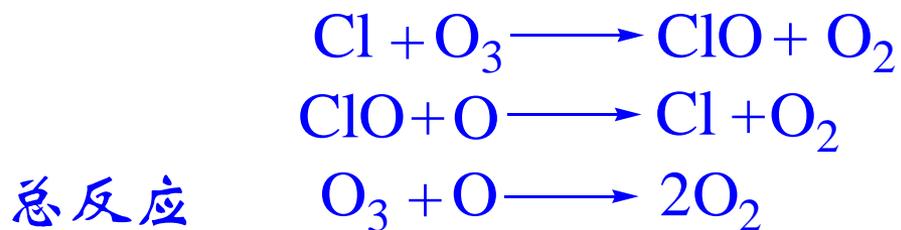
(2) 大型喷气飞机的高空飞行

2004年5月，全球1.6万架商用飞机每年产生超过6亿吨CO₂和约0.3亿吨NO_x废气。

(3) 核爆炸

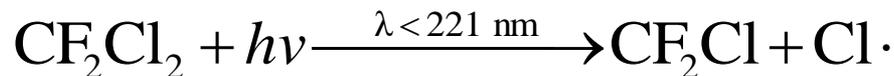
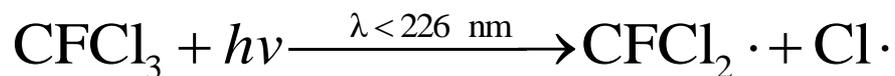


美国 Rowland 于 1974 年首先提出氟利昂等物质破坏臭氧层的理论。氟利昂等物质在短波紫外线的作用下分解成 Cl、Br、HO 等活泼自由基，可作为催化剂引起连锁反应，促使 O₃ 分解。



其中 O 也是 O₃ 分解产物：
$$\text{O}_3 + h\nu \xrightarrow{\lambda = 210 \sim 290 \text{ nm}} \text{O}_2 + \text{O}\cdot$$

现已明了氯原子来自氟利昂的光化学分解：



氟利昂的功与过

1925年美国化学家**托马斯·米德奇雷** (Thoms Midgley) 在元素周期律的指导下，大胆而正确地选定氟的化合物为研究对象，经两年多的实验研究，成功制得了完全符合制冷要求的新化合物 CF_2Cl_2 (沸点 -29.8°C)，并于 1930 年投产。从此开始了系列氟利昂和哈龙的研制与生产。

1960 年起大量生产和使用，至 1974 年达生产高峰。广泛用做制冷剂、喷雾剂、发泡剂、清洁剂等。给发达国家带来了巨大的经济利益。

然而，20 世纪七八十年代科学家们已研究清楚氟利昂是破坏臭氧层的主要物质，从此开始限制生产和使用。

2.4.2 清洁生产和绿色化学

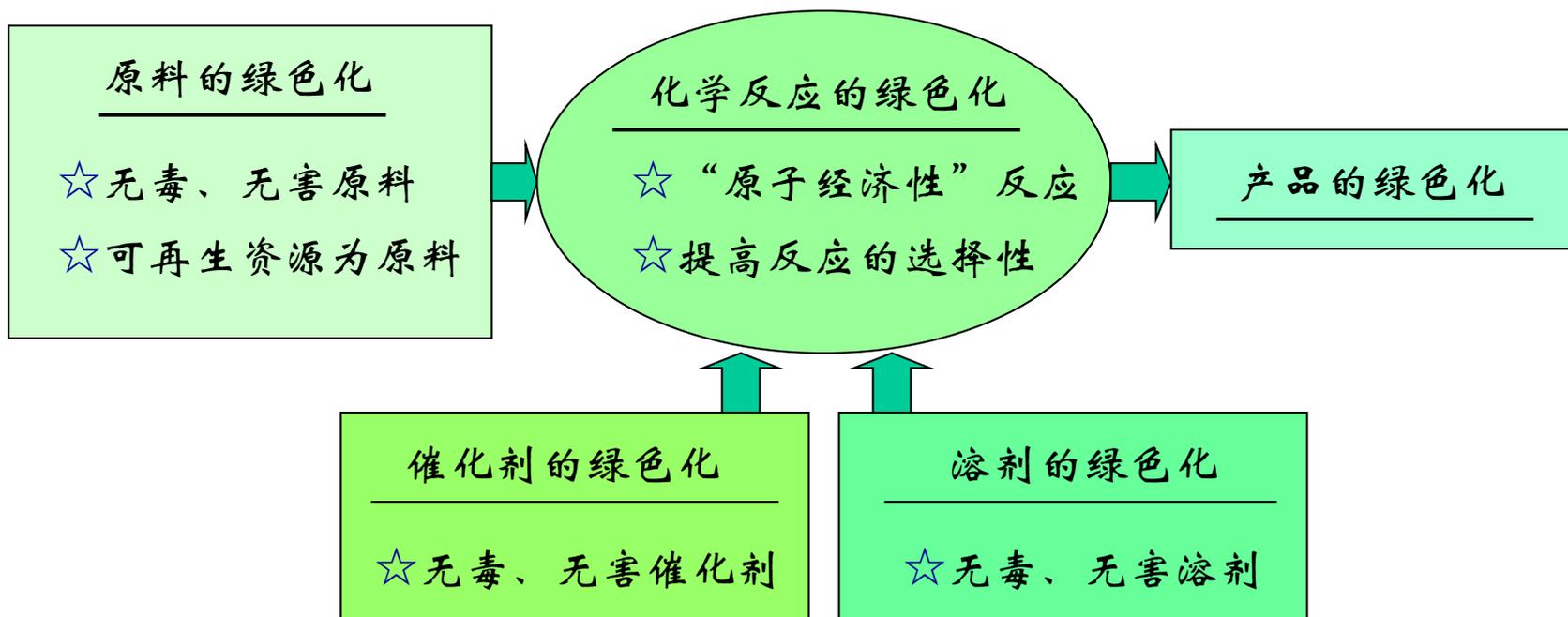
1. 清洁生产

清洁生产通常是指在产品生产过程和预期消费中，既合理利用自然资源，把人类和环境的危害减至最小，又能充分满足人类需要，使社会经济效益最大化的一种生产模式。

例如：可降解塑料、无氟冰箱、用酒精代替汽油、水基涂料、生态养殖等。

2. 绿色化学

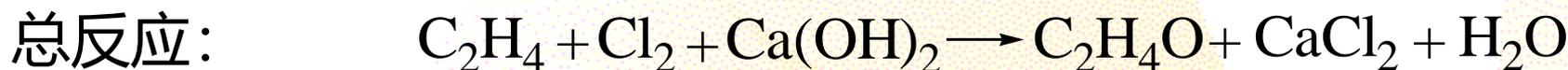
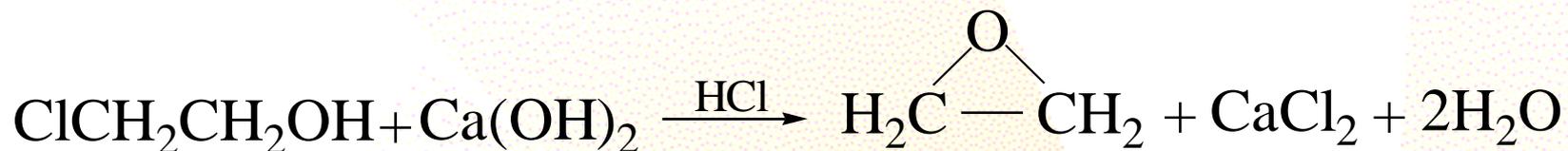
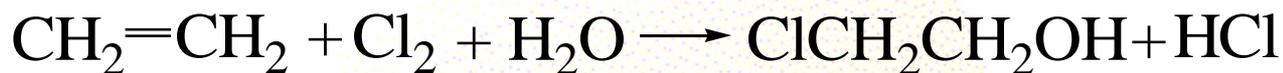
绿色化学是一种以保护环境为目标来设计、生产化学产品的一门新兴学科，是一门从源头阻止污染的化学。



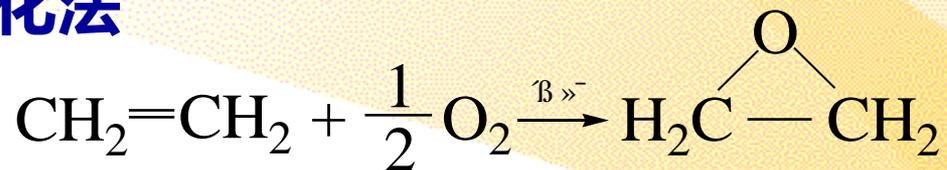
绿色化学示意图

环氧乙烷的生产工艺

(1) 经典氯醇法



(2) 现代直接氧化法



原子利用率 = 100%

零排放

*本章小结

本章在基本原理方面主要讨论了3个问题：

- 1, 促使化学反应能够进行的**动力**是什么。
- 2, 化学反应能够进行的**程度**有多大, 如何表述。
- 3, 化学反应进行的**快慢程度**怎样, 如何描述。

本章小结 (1)

- 熵的概念和熵判据：熵是衡量系统无序程度的物理量。恒温过程的熵变为： $\Delta S = q_r / T$ 。298.15K时物质的标准熵可以从手册查到。对于隔离系统，有 $\Delta S \geq 0$ ，可逆时“=”成立。
- 吉布斯函数与吉布斯判据：定义吉布斯函数 $G = H - TS$ ，过程的吉布斯函数变为 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ，等温等压不做非体积功的过程中， $\Delta G \leq 0$ ，可逆时“=”成立。
- 标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：可以从标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算，也可以从标准摩尔反应焓和标准摩尔反应熵计算： $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 。
- 标准平衡常数 $K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / RT]$ 与 $K^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$ 借此可以进行 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 K^\ominus 与 p_B 之间的求算
- 化学平衡可以随温度、压力、组成的改变而移动。但只有温度的变化会改变标准平衡常数 K^\ominus 的数值。

本章小结 (2)

- 关于化学反应速率的基本概念：基元反应；质量作用定律；反应级数等基本概念。
- 一级反应的基本特征： $\ln c$ 对 t 作图为一条直线；半衰期是一个常数；速率常数的量纲为时间倒数。
- 阿累尼乌斯经验式 $k = A \exp(-E_a / RT)$ 与活化能概念。
- 提高温度、增加反应物浓度、添加催化剂都可以提高反应速率。提高温度使活化分子增加，添加催化剂可以与反应物生成活化中间产物，从而改变了反应途径，降低了反应活化能。酶催化有极高的效率和选择性。
- 清洁生产和绿色化学是解决当前环境问题最根本的方法，符合可持续发展的理念。

本章学习要求

- (1) 了解熵变及吉布斯函数变的意义，掌握化学反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的近似计算，能应用 $\Delta_r G_m$ 判断反应进行的方向。
- (2) 掌握 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 的关系及有关计算，理解浓度、压力和温度对化学平衡的影响。
- (3) 了解浓度、温度与反应速率的定量关系。了解元反应和反应级数的概念。能用阿仑尼乌斯公式进行初步计算。能用活化能和活化分子的概念，说明浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。了解链反应与光化学反应的一般概念。
- (4) 了解大气的主要污染物，温室效应、臭氧层空洞、酸雨及光化学烟雾等综合性大气污染及其控制。了解清洁生产和绿色化学的概念。