

主题 6

化学平衡

化学反应趋向于动态平衡，其中存在反应物和产物，但没有进一步发生净变化的趋势。在某些情况下，平衡混合物中产物的浓度比未变化的反应物的浓度大得多，此时对所有实际目的而言，反应都是“完全的”。然而，在许多重要情况下，平衡混合物中仍存在有相当浓度的反应物和产物。

6A 平衡常数

本专题拓展化学势的概念，并说明如何用它来解释化学反应的平衡组成。平衡组成对应于以吉布斯能对反应进度作图时的吉布斯能最小值。通过定位这个最小值，可建立平衡常数和反应标准吉布斯能的关系式。

6A.1 吉布斯能最小值；6A.2 平衡的描述

6B 条件对平衡的影响

平衡的热力学公式建立了条件变化对平衡的定量影响。非常重要的一点是，可以通过改变条件（如压力或温度）来调控平衡。

6B.1 压力的影响；6B.2 温度的影响

6C 化学电池

因为许多化学反应涉及电子转移，使这类反应在配有电极的电池内进行，通过自发反应迫使电子通过外部电路，可以对这类反应进行研究（并加以利用）。电池的电势与反应的吉布斯能有关，因此它的测量为确定热力学量提供了一种电化学方法。

6C.1 半反应及电极；6C.2 电池的种类；6C.3 电池电势；6C.4 热力学函数的测量

6D 电极电势

电化学在一定程度上是热力学概念在化学平衡中的重要应用，同时具有技术重要性。与热力学中其他部分一样，电化学数据可以简洁的形式报道，并应用于有意义的化学问题，特别是预测反应的自发方向和计算平衡常数。

6D.1 标准电势；6D.2 标准电势的应用

网络资源 这部分内容有何应用？

自发反应的热力学描述具有许多实际和理论应用。一个是对生化过程的讨论，其中一个反应驱动另一个反应（应用案例9）。最终，这就是我们必须吃东西的原因，因为当一种物质被氧化时发生的反应可以推动非自发反应，例如蛋白质的合成。另一个则利用了电化学过程对电活性物质浓度的高度敏感性，并最终用于化学分析的电极设计（应用案例10）。

平衡常数

► 为何需要学习这部分内容？

平衡常数是化学的核心，是热力学和实验化学之间联系的关键点。为了理解反应的行为，需要了解平衡常数是如何产生的，以及如何通过热力学性质来解释它们的数值。

► 核心思想是什么？

在一定的温度和压力下，反应混合物的组成倾向于改变，直到吉布斯能最小。

► 需要哪些预备知识？

整个讨论的基础是以系统的吉布斯能来表示自发变化的方向（专题 3D）。这部分内容利用了化学势的概念及其对物质浓度或压力的依赖关系（专题 5A）。你需要知道如何用组分的化学势来表示混合物的总吉布斯能（专题 5A）。

如专题 3D 中所解释的，等温等压下自发变化的方向是使吉布斯能 G 变小。这个思路是完全通用的，在本专题中它被用于讨论化学反应。在一定的温度和压力下，反应混合物有进行反应的趋势，直到混合物的吉布斯能达到最小：该条件对应于化学平衡状态。平衡是动态的，即正向反应和逆向反应仍以匹配的速率继续进行。正如在热力学的应用中，自发是一种趋势：可能存在动力学原因，导致这种趋势未能实现。

的变化是 $dn_A = -d\xi$ ，B 的量的变化是 $dn_B = +d\xi$ 。物理量 ξ 称为**反应进度**（extent of reaction），单位为 mol。当反应进度有可测量的变化 $\Delta\xi$ 时，系统中 A 的量由 $n_{A,0}$ 变为 $n_{A,0} - \Delta\xi$ ，B 的量则由 $n_{B,0}$ 变为 $n_{B,0} + \Delta\xi$ 。一般来说，组分 J 的量变化为 $\nu_J \Delta\xi$ ，其中 ν_J 是 J 的化学计量数（对产物为正，对反应物为负）。例如，如果最初存在 2.0 mol A，经过一段时间之后 $\Delta\xi = +1.5$ mol，那么剩余 A 的量是 0.5 mol，形成的 B 的量是 1.5 mol。

反应吉布斯能（reaction Gibbs energy）， $\Delta_r G$ ，定义为吉布斯能对反应进度作图的斜率：

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad \text{反应吉布斯能 [定义]} \quad (6A.1)$$

尽管 Δ 一般指数值的差值，这里它是指微分，即 G 随 ξ 变化的斜率。但是，为了证明其与正常用法有密切关系，假设反应进行了 $d\xi$ ，相应的吉布斯能变化为

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \\ &= -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \end{aligned}$$

该式可以被整理为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

即

6A.1 吉布斯能最小值

反应混合物的平衡组成，可通过计算反应混合物的吉布斯能，然后识别出对应于最小 G 的组成来加以确定。

(a) 反应的吉布斯能

考虑反应平衡 $A \rightleftharpoons B$ ，虽然这个反应看起来微不足道，但还是有很多这种平衡的例子，如戊烷异构化成 2-甲基丁烷，以及 L-丙氨酸转化为 D-丙氨酸。

如果有无穷小量 $d\xi$ 的 A 变成了 B，则 A 的量

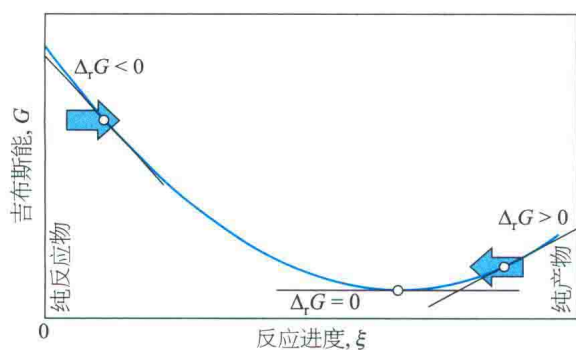


图6A.1 随着反应进行, 反应进度 ξ 增大, 反应混合物的总吉布斯能对 ξ 作图的斜率发生变化。平衡对应吉布斯能的最小值, 即斜率为零时

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (6A.2)$$

$\Delta_r G$ 也可以解释为在反应混合物的当前组成下, 反应物和产物的化学势(偏摩尔吉布斯能)的差值。

因为化学势随组成而变化, 吉布斯能对反应进度作图的斜率及反应吉布斯能也随反应进行而变化。反应的自发方向是 G 减小的方向(即 G 对 ξ 作图的斜率向下)。因此, 当 $\mu_A > \mu_B$ 时, 反应 $A \rightarrow B$ 是自发的; 而当 $\mu_B > \mu_A$ 时, 则逆反应是自发的。当斜率等于0时, 反应处于平衡, 并且没有方向是自发的, 此时

$$\Delta_r G = 0 \quad \text{平衡条件} \quad (6A.3)$$

该条件发生在 $\mu_A = \mu_B$ 时(图6A.1)。因此, 如果能找到确保 $\mu_A = \mu_B$ 的反应混合物的组成, 那么这就是处于平衡状态的反应混合物的组成。注意, 化学势现在正发挥它的名字所暗示的作用: 它代表化学变化的潜力, 当这些潜力处于平衡时, 反应达到平衡。

(b) 放能反应和吸能反应

在等温等压下, 反应的自发性可用反应吉布斯能表示, 即

如果 $\Delta_r G < 0$, 正反应是自发的;

如果 $\Delta_r G > 0$, 逆反应是自发的;

如果 $\Delta_r G = 0$, 反应处于平衡。

$\Delta_r G < 0$ 的反应被称为是**放能的**(exergonic, 来源于希腊词“功产生”)。这个名称意味着, 因为该过程是自发的, 所以它可以用来驱动另一个

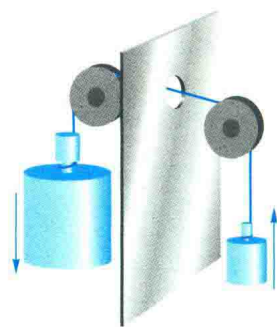


图6A.2 如果两个重物如图所示耦合, 那么较重的重物会使较轻的重物沿着其非自发方向移动: 总体上, 过程仍是自发的。两个重物类似于两个化学反应: 有较大 ΔG 负值的反应能促使有较小 ΔG 的反应沿着其非自发方向进行

过程, 例如另一个反应, 或者用来做非膨胀功。一个简单的机械类比就是用绳子连接的一对重物(图6A.2): 当较重的物体落下时, 较轻的物体就会被拉起。虽然较轻的重物有自然下降的趋势, 但它与较重的重物的耦合导致了它的上升。在生物细胞中, 糖类的氧化起到了较重物体的作用, 驱动其他反应进行, 并导致由氨基酸形成蛋白质、肌肉收缩和大脑活动。 $\Delta_r G > 0$ 的反应被称为是**吸能的**(endergonic, 表示“功消耗”), 这种反应只能通过做功才能发生。

简要说明6A.1

某反应的吉布斯能是 $-200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此反应是放能的; 在一适当的装置(如燃料电池)中, 在一定的温度和压力下操作, 每摩尔反应可以产生 200 kJ 的电功。逆反应的 $\Delta_r G = +200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应是吸能的, 至少必须做 200 kJ 的功(也许通过电解), 才能实现它。

6A.2 平衡的描述

随着背景的建立, 现在有可能将热力学应用到化学平衡的描述中。

(a) 完美气体反应平衡

当A和B是完美气体时, 可利用式(5A.15a) $[\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)]$ 写出

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \mu_B - \mu_A = \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}\end{aligned}\quad (6A.4)$$

如果分压比记为 Q ，可得到

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \quad Q = \frac{p_B}{p_A} \quad (6A.5)$$

Q 是“反应商”的一个例子，一个马上要被正式定义的物理量。其数值变化范围从 0（当 $p_B = 0$ 时，对应于纯 A）到无穷大（当 $p_A = 0$ 时，对应于纯 B）。标准反应吉布斯能 $\Delta_r G^\ominus$ （专题 3D）是反应物和产物的标准摩尔吉布斯能的差值，所以有

$$\Delta_r G^\ominus = G_m^\ominus(B) - G_m^\ominus(A) = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus \quad (6A.6)$$

注意，在 $\Delta_r G^\ominus$ 的定义中， Δ_r 的正常含义是“产物 - 反应物”的差值。如专题 3D 所示，产物和反应物的标准摩尔吉布斯能的差值等于它们的标准生成吉布斯能的差值。因此，在实际中， $\Delta_r G^\ominus$ 由下式计算：

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(B) - \Delta_f G^\ominus(A) \quad (6A.7)$$

平衡时， $\Delta_r G = 0$ 。平衡时的分压比，即反应商 Q ，具有某一确定的值 K ，故式（6A.5）变为

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$$

可改写为

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{平衡}} \quad (6A.8)$$

这个关系式是化学热力学中最重要的公式之一的特例：它是热力学数据表（如资源部分中的表）和化学上重要的“平衡常数” K （也是一个马上要被正式定义的物理量）之间的联系。

简要说明 6A.2

298 K 时，戊烷异构化为 2-甲基丁烷的反应



的标准吉布斯能接近 $-6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ （这是基于生成焓的一个估算值；其实际数值未列出）。所以，该反应的平衡常数为

$$K = e^{-(-6.7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K})} = e^{2.7} = 15$$

在分子水平上，对应着 $\Delta_r G = 0$ 的吉布斯能最小值来源于两种气体的混合吉布斯能。为了讨论混合的作用，考虑反应 $A \longrightarrow B$ 。如果只有反应焓起作用，则 G 将从纯反应物的数值线性变化到

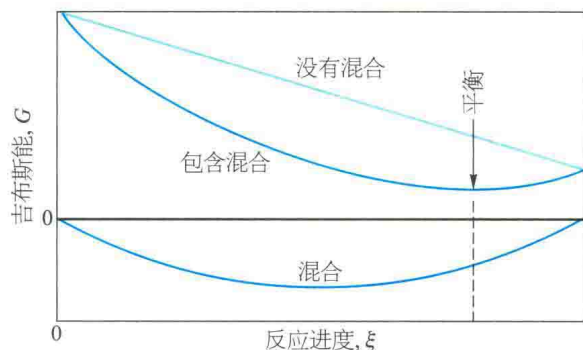


图 6A.3 如果忽略反应物和产物的混合，则 G 将从其初始值（纯反应物）到其终值（纯产物）线性变化，且直线的斜率为 $\Delta_r G^\ominus$ 。但是，当生成产物时，反应物和产物的混合对吉布斯能有一额外贡献（图中最低的那条曲线）。两部分贡献的加和导致反应吉布斯能有一最小值，对应着系统的平衡组成

纯产物的数值。该直线的斜率是恒定的，并且在反应的所有阶段都等于 $\Delta_r G^\ominus$ ，且图中没有中间的最小值（图 6A.3）。但是，当还要考虑熵时，有一个对吉布斯能的额外贡献，可由式（5A.17） $[\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$ 给出。该表达式对总吉布斯能的贡献呈 U 形。由图 6A.3 可见，当考虑熵时，总吉布斯能有中间的最小值，其位置对应着反应混合物的平衡组成。

因此，由式（6A.8）可知，当 $\Delta_r G^\ominus > 0$ 时， $K < 1$ 。所以，在平衡时，A 的分压大于 B，意味着反应物 A 在平衡中是有利的。当 $\Delta_r G^\ominus < 0$ 时， $K > 1$ 。所以，在平衡时，B 的分压大于 A，此时产物 B 在平衡中是有利的。

实用小贴士 常见的说法是“如果 $\Delta_r G^\ominus < 0$ ，反应是自发的”。但是，在特定组成时反应是否自发取决于该组成时 $\Delta_r G$ 的值，而不是 $\Delta_r G^\ominus$ 。当 $Q < K$ 时，正反应是自发的（ $\Delta_r G < 0$ ）；当 $Q > K$ 时，逆反应是自发的。将 $\Delta_r G^\ominus$ 的符号解释为表示 K 大于 1 或小于 1 要好得多。

(b) 反应的一般情况

为了将得到式（6A.8）的论证推广到一般的反应，首先，注意到一个化学反应可以借助化学计量数用符号表示：

$$0 = \sum_j \nu_j J \quad \text{化学方程式} \quad (6A.9)$$

[符号形式]

其中 J 代表化学反应方程式中的物质， ν_j 代表该物质对应的化学计量数，它对产物是正数，对反应

物是负数。例如，在化学反应 $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow 3\text{C} + \text{D}$ 中， $\nu_{\text{A}} = -2$ ， $\nu_{\text{B}} = -1$ ， $\nu_{\text{C}} = +3$ ， $\nu_{\text{D}} = +1$ 。

根据以上内容，就可写出反应任一阶段的反应吉布斯能 $\Delta_{\text{r}}G$ 的表达式。

如何完成？ 6A.1 推导反应吉布斯能和反应商的关系式

考虑化学计量数为 ν_{J} 的一个反应。当反应进行了 $d\xi$ 时，反应物和产物的量变化了 $dn_{\text{J}} = \nu_{\text{J}}d\xi$ 。在等温等压下，所引起的吉布斯能的微小变化为

$$dG = \sum_{\text{J}} \mu_{\text{J}} dn_{\text{J}} = \sum_{\text{J}} \mu_{\text{J}} \nu_{\text{J}} d\xi = \left(\sum_{\text{J}} \mu_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \right) d\xi$$

因此

$$\Delta_{\text{r}}G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}$$

步骤 1 用活度表示化学势

为了进一步推导，注意物种 J 的化学势可通过式 (5F.9) ($\mu_{\text{J}} = \mu_{\text{J}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{J}}$) 与活度关联。将这个关系式代入 $\Delta_{\text{r}}G$ 的表达式中，结果是

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G &= \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}^{\ominus} + RT \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \ln a_{\text{J}} \\ &= \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + RT \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \ln a_{\text{J}} = \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + RT \ln a_{\text{J}}^{\nu_{\text{J}}} \end{aligned}$$

因为 $\ln x + \ln y + \cdots = \ln(xy\cdots)$ ，所以有

$$\sum_{\text{J}} \ln x_{\text{J}} = \ln \left(\prod_{\text{J}} x_{\text{J}} \right)$$

符号 Π 表示随后各项的乘积（正如 Σ 表示加和）。然后，反应吉布斯能的表达式可简化为

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{J}} a_{\text{J}}^{\nu_{\text{J}}}$$

步骤 2 引入反应商

现在，定义反应商为

$$Q = \prod_{\text{J}} a_{\text{J}}^{\nu_{\text{J}}} \quad \text{反应商 [定义]} \quad (6A.10)$$

因为反应物的化学计量数为负，当明确写出乘积时，它们自动出现在分母上。所以，反应商的上一个表达式有如下形式：

$$Q = \frac{\text{产物的活度}}{\text{反应物的活度}} \quad \text{反应商 [一般形式]} \quad (6A.11)$$

每个物种活度的幂指数是其化学计量数。

因此，反应吉布斯能的表达式可简化为

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + RT \ln Q \quad \text{在任一阶段的反应吉布斯能} \quad (6A.12)$$

简要说明 6A.3

考虑反应 $2\text{A} + 3\text{B} \longrightarrow \text{C} + 2\text{D}$ ，这种情况下， $\nu_{\text{A}} = -2$ ， $\nu_{\text{B}} = -3$ ， $\nu_{\text{C}} = +1$ ， $\nu_{\text{D}} = +2$ ，故反应商为

$$Q = a_{\text{A}}^{-2} a_{\text{B}}^{-3} a_{\text{C}} a_{\text{D}}^2 = \frac{a_{\text{C}} a_{\text{D}}^2}{a_{\text{A}}^2 a_{\text{B}}^3}$$

与专题 3D 中一样，标准反应吉布斯能可由下式计算：

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \sum_{\text{产物}} \nu \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} - \sum_{\text{反应物}} \nu \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} \quad \text{反应吉布斯能 [实际计算]} \quad (6A.13a)$$

式中 ν 是（正的）化学计量系数。更正式地，有

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \Delta_{\text{f}}G^{\ominus}(\text{J}) \quad \text{反应吉布斯能 [正式表达式]} \quad (6A.13b)$$

其中 ν_{J} 是（有正、负号的）化学计量数。

在平衡时， G 的斜率是 0： $\Delta_{\text{r}}G = 0$ 。活度有其平衡值，且

$$K = \left(\prod_{\text{J}} a_{\text{J}}^{\nu_{\text{J}}} \right)_{\text{平衡}} \quad \text{平衡常数 [定义]} \quad (6A.14)$$

该表达式具有与 Q 相同的形式，但使用平衡活度进行计算。从现在起，“平衡”下标将不被明确地写出，但是从文中将可以清楚地看到， Q 是由在反应的任一阶段的活度来定义的，而 K 则是平衡时的 Q 值。以活度表示的平衡常数 K 称为**热力学平衡常数**（thermodynamic equilibrium constant）。注意，活度的量纲为 1，故热力学平衡常数的量纲也为 1。在基本应用中，出现在式 (6A.14) 中的活度通常被替换如下：

状态	测量单位	a_{J} 的近似值	定义
溶质	质量摩尔浓度	$b_{\text{J}}/b^{\ominus}$	$b^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
	物质的量浓度	$[\text{J}]/c^{\ominus}$	$c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
气相	分压	$p_{\text{J}}/p^{\ominus}$	
纯固体， 纯液体		1（精确值）	

注意，对于纯固体和纯液体，活度是 1，所以即使这些物质可能出现在化学方程式中，它们对 Q 也没有贡献。当采用活度的近似值时，得到的 Q 和 K 的表达式也仅是近似的。对于电解质溶液，这种近似尤为严重，因为它们中的活度系数甚至在

非常稀的溶液中也不同于 1 (专题 5F)。

简要说明 6A.4

多相反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数为

$$K = a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^{-1} a_{\text{CaO}(\text{s})} a_{\text{CO}_2(\text{g})} = \frac{a_{\text{CaO}(\text{s})} a_{\text{CO}_2(\text{g})}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}} = a_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

假设 CO_2 可被处理为完美气体, 则

$$K = p_{\text{CO}_2}/p^\ominus$$

可得出结论: 在此情况下, 平衡常数就是固体样品上方 CO_2 平衡压力的数值。

平衡时, 式 (6A.12) 中的 $\Delta_r G = 0$, 并且 Q 被 K 替换, 结果为

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad \text{热力学平衡常数} \quad (6A.15)$$

这是一个精确且非常重要的热力学关系式, 据此可由热力学数据表计算任意反应的平衡常数, 并从而预测反应混合物的平衡组成。

例题 6A.1 计算平衡常数

计算 298 K 时, 合成氨反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡常数, 并说明当气体的总压足够低, 可将气体处理为完美气体时, K 是如何与物种的平衡态分压相关的?

整理思路 由式 (6A.13) 计算反应的标准吉布斯能, 并进而利用式 (6A.15) 计算平衡常数。平衡常数的表达式可由式 (6A.14) 得到, 并且因为气体可被看作完美气体, 故活度可替换为 $p_i/p^\ominus$, 其中 p_i 是物种 i 的分压。

解: 反应的标准吉布斯能为

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - \{\Delta_f G^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) + 3\Delta_f G^\ominus(\text{H}_2, \text{g})\} \\ &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = 2 \times (-16.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

然后,

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16.45 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 13.28$$

因此, $K = 5.85 \times 10^5$ 。这个结果在热力学上是精确的。该反应的热力学平衡常数是

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

其数值就是刚才计算得出的。在低总压时, 活度可以用 $p_i/p^\ominus$ 替换, 故平衡常数的近似形式为

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

自测题 6A.1 计算 298 K 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数。

°SI'0 = X : 卷景

例题 6A.2 估算平衡解离度

解离度 (或解离程度, α) 定义为已分解的反应物的分数; 如果反应物的初始量是 n , 平衡时的量是 n_{eq} , 则 $\alpha = (n - n_{\text{eq}})/n$ 。在 2 300 K 时, 分解反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 的标准吉布斯能是 $+118.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当反应在 2 300 K、总压 1.00 bar 下达到平衡时, H_2O 的解离度是多少?

整理思路 可利用式 (6A.15) 由反应的标准吉布斯能得到平衡常数。因此, 解题任务是将解离度 α 与平衡常数 K 联系起来, 进而得到其数值, 可用 α 表示平衡组成, 并解得用 K 表示的 α 。因为反应的标准吉布斯能很大, 而且是正的, 可以预料 K 会很小, 因此 $\alpha \ll 1$, 这就为利用近似来获得其数值铺平了道路。

解: 由式 (6A.15) 可得到平衡常数, 即

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = -\frac{1.1808 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2300 \text{ K}} \\ &= -6.175 \end{aligned}$$

因此, $K = 2.081 \times 10^{-3}$ 。通过绘制下表, 可用 α 表示平衡组成:

	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	H_2	$+$	$\frac{1}{2} \text{O}_2$
初始量	n	0		0
达到平衡的变化量	$-\alpha n$	$+\alpha n$		$+\frac{1}{2}\alpha n$
平衡时的量	$(1-\alpha)n$	αn		$\frac{1}{2}\alpha n$ 总量: $(1 + \frac{1}{2}\alpha)n$
摩尔分数, x_i	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$		$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$
分压, p_i	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$		$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$

其中, 对最后一行中的条目, 已使用公式 $p_i = x_i p$ [式 (1A.6)]。因此, 平衡常数为

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

在该表达式中, 用 p 替代 $p/p^\ominus$, 以简化公式。接下来进行近似处理。由于 $\alpha \ll 1$, $1-\alpha \approx 1$ 且 $2+\alpha \approx 2$, 故可得到

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}}$$

在所述条件下, $p = 1.00 \text{ bar}$ (即 $p/p^\ominus = 1$), 所以 $\alpha \approx (2^{1/2} K)^{2/3} = 0.0205$ 。也就是说, 约 2% 的水已分解。

实用小贴士 总是要核实近似与最终答案是否相一致。在本例中, $\alpha \ll 1$, 与原先假设一致。

自测题 6A.2 对同一个反应, 在 2 000 K 时反应的标

准吉布斯能为 $+135.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设 200 kPa 的水蒸气在该温度下通过一管式炉, 计算在出口处气体中 O_2 的摩尔分数。

°12 200°0 : 差显

(c) 平衡常数之间的关系

用活度表示的平衡常数是精确的, 但常常需要将它们与浓度联系起来。形式上, 有必要知道活度系数 γ_i (专题 5F), 然后利用 $a_i = \gamma_i x_i$, $a_i = \gamma_i b_i / b^\ominus$ 或 $a_i = \gamma_i [i] / c^\ominus$, 其中 x_i 是摩尔分数, b_i 是质量摩尔浓度, $[i]$ 是物质的量浓度。例如, 对于 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ (其中四种物质都是溶质) 这一形式的平衡, 如果组成用质量摩尔浓度表示, 则

$$K = \frac{a_{\text{C}} a_{\text{D}}}{a_{\text{A}} a_{\text{B}}} = \frac{\gamma_{\text{C}} \gamma_{\text{D}}}{\gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}}} \times \frac{b_{\text{C}} b_{\text{D}}}{b_{\text{A}} b_{\text{B}}} = K_{\gamma} K_b \quad (6A.16)$$

活度系数必须在混合物的平衡组成下计算 (例如, 通过使用德拜-休克尔表达式之一, 专题 5F), 这可能涉及复杂的计算, 因为只有当平衡组成已知时, 才知道活度系数。在基本应用中, 为了在实例中开始浓度的迭代计算, 常常假设活度系数都非常接近 1, 从而使得 $K_{\gamma} = 1$ 。鉴于这些困难, 在基础化学中通常假定 $K \approx K_b$, 从而使得平衡可以用质量摩尔浓度 (或物质的量浓度) 本身来讨论平衡。

当气相反应的平衡常数用物质的量浓度、而不是在热力学平衡常数中出现的分压来表示时, 会出现一种特殊情况。假设气体都是完美气体, 在 K 中出现的 p_i 可以用 $[i]RT$ 代替, 则

$$K = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_i [i]^{v_i} \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_i} \\ = \prod_i [i]^{v_i} \times \prod_i \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_i}$$

(乘积总是可以这样分解: $abcdef = abc \times def$ 。)(量纲为 1 的) 平衡常数 K_c 定义为

$$K_c = \prod_i \left(\frac{[i]}{c^\ominus} \right)^{v_i} \quad \text{气相反应的 } K_c \text{ [定义]} \quad (6A.17)$$

由此得到

$$K = K_c \times \prod_i \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{v_i} \quad (6A.18a)$$

由于 $\Delta v = \sum_i v_i$, 更易把它看作 $v(\text{产物}) - v(\text{反应物})$, 故对于气相反应, K 和 K_c 之间的关系为

$$K = K_c \times \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\Delta v} \quad \text{气相反应 } K \text{ 和 } K_c \text{ 之间的关系} \quad (6A.18b)$$

对于数值计算, 注意 $p^\ominus / c^\ominus R$ 的值为 12.03 K 。

简要说明 6A.5

对反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta v = 2 - 3 - 1 = -2$, 所以

$$K = K_c \times \left(\frac{T}{12.03 \text{ K}} \right)^{-2} = K_c \times \left(\frac{12.03 \text{ K}}{T} \right)^2$$

在 298.15 K 时, 关系式为

$$K = K_c \times \left(\frac{12.03 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} \right)^2 = \frac{K_c}{614.2}$$

所以, $K_c = 614.2 \text{ K}$ 。注意 K_c 和 K 都是量纲为 1 的量。

(d) 平衡常数的分子解释

通过考虑由反应物和产物组成的系统中, 分子在可及态上的玻耳兹曼分布, 可以更深入地了解平衡常数的起源和意义 (参见本书“绪言”)。当原子如在反应中一样可以交换时, 存在的物种包括键合为反应物和产物分子的原子。这些分子有它们的特征能级, 但是玻耳兹曼分布并不区分它们的特性, 只区分它们的能量。可用的原子在两组能级上的分布符合玻耳兹曼分布 (图 6A.4)。在某给定温度下, 将有特定的布居分布, 因此反

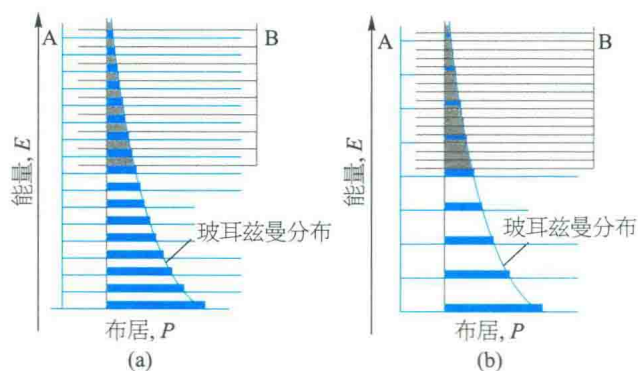


图 6A.4 两个物种 A 和 B 能级上的玻耳兹曼布居分布。在该例中, 反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 是吸热的。在 (a) 中, 两个物种有相似的能级密度: 布居的大部分与物种 A 相关, 所以平衡时以 A 物种为主。在 (b) 中, B 的能级密度比 A 的能级密度大得多。因此, 即使反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 是吸热的, 与 B 有关的粒子数也比与 A 有关的粒子数多, 所以 B 是平衡时的主要物种

应混合物有特定的组成。

从图 6A.4 中可以看出, 如果反应物和产物都具有相似的分子能级排列, 则处于平衡状态的反应混合物中的主要物种是具有较低能级的物种 [图 6A.4 (a)]。然而, 事实是, 吉布斯能出现在平衡常数的表达式中, 这是一个信号, 表明不仅能量起作用, 而且熵也起作用。熵的作用可参照图 6A.4 来理解。图 6A.4 (b) 表明, 虽然 B 能级高于 A 能级, 但在这种情况下, 它们的间隔要小得多。因此, 它们的总布居可能相当大, B 甚至可以在平衡的反应混合物中占主导地位。紧密的能级与高熵相关 (专题 13E)。因此, 在这种情况下, 熵效应超过不利的能量效应。这场竞争反映在式 (6A.15) 中, 利用 $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$, 并将平衡常数写成如下形式, 可以更清楚地看到:

$$K = e^{-\Delta_r H^\ominus / RT} e^{\Delta_r S^\ominus / R} \quad (6A.19)$$

可见, 正的反应焓导致平衡常数降低 (即可以预期吸热反应的平衡组成有利于反应物)。然而, 如果反应熵为正, 则平衡组成可能有利于产物, 尽管反应具有吸热特性。

简要说明 6A.6

根据资源部分中提供的数据, 298 K 时, 反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的 $\Delta_r G^\ominus = -32.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并且 $\Delta_r S^\ominus = -198.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 对 K 的贡献为

$$\begin{aligned} K &= e^{-(-9.22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K})} \times \\ &\quad e^{-198.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &= e^{37.2} \times e^{-23.9} \end{aligned}$$

注意, 反应的放热特性有利于产物的形成 (它导致周围环境熵大幅增加), 但是当 H 原子被固定到 N 原子上时, 系统熵的减少抑制了它们的形成。

概念清单

- 1. 反应吉布斯能 $\Delta_r G$ 是吉布斯能对反应进度作图的斜率。
- 2. $\Delta_r G < 0$ 的反应是放能的, 而 $\Delta_r G > 0$ 的反应则是吸能的。
- 3. 反应商是那些用于表示反应吉布斯能当前值的活度的组合。
- 4. 平衡常数是平衡时反应商的数值。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
反应吉布斯能	$\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$	定义	6A.1
反应吉布斯能	$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$, $Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$	在反应的任一阶段计算	6A.12
标准反应吉布斯能	$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{产物}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu \Delta_f G^\ominus$ $= \sum_j \nu_j \Delta_f G^\ominus (j)$	ν 是正的, ν_j 是有正、负号的	6A.13
平衡常数	$K = \left(\prod_j a_j^{\nu_j} \right)_{\text{平衡}}$	定义	6A.14
热力学平衡常数	$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$		6A.16
K 和 K_c 之间的关系式	$K = K_c (c^\ominus RT / p^\ominus)^{\Delta \nu}$	气相反应; 完美气体	6A.18b

条件对平衡的影响

► 为何需要学习这部分内容？

化学家和设计化工厂的化学工程师需要知道反应平衡位置将如何随条件（如压力或温度）的改变而变化。平衡位置随温度的变化也提供了一种确定反应标准焓和熵的方法。

► 核心思想是什么？

处于平衡状态的系统，当受到干扰时，往往以使干扰效果最小化的方式做出响应。

► 需要哪些预备知识？

本专题建立在平衡常数与标准反应吉布斯能之间的关系（专题 6A）上。为了表达 K 随温度的变化，需要利用吉布斯 - 亥姆霍兹公式（专题 3E）。

反应的平衡常数不受催化剂存在的影响。如在专题 17F 和 19C 中详细解释的，催化剂提高达到平衡的速率，但不影响其位置。然而，重要的是要注意，在工业反应中很少达到平衡，部分原因是反应物混合和产物提取的速率。平衡常数也与压力无关，但正如将要看到的，这并不一定意味着平衡时的组成与压力无关。平衡常数确实依赖于温度，可以用标准反应焓来预测。

6B.1 压力的影响

平衡常数取决于在标准压力下定义的 $\Delta_r G^\circ$ 值。因此， $\Delta_r G^\circ$ 及 K 的值，与实际建立平衡时的压力无关。换句话说，在给定温度下， K 是常数。

压力的影响取决于压力是如何施加的。可以通过注入惰性气体来增加反应容器内的压力。然而，只要是完美气体，气体加入时反应气体的所有分压都保持不变：完美气体的分压就是气体单独在容器中时的压力，所以其他气体的存在对它的数值没有影响。由此可见，加入惰性气体对系统的平衡组成没有影响（假设均为完美气体）。

另一方面，可以通过将气体限制在更小的体积（即压缩）来增加系统的压力。现在，各个分

压都改变了，但是它们的比值保持不变（各分压在平衡常数的表达式中有不同的幂指数）。例如，考虑完美气体平衡 $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$ ，其平衡常数是

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}$$

当混合物被压缩时，只有当 p_A 的增加抵消了 p_B 平方的增加时，这个表达式的右边才保持不变。如果平衡组成以损失 B 的代价向有利于 A 的方向变化，将会发生 p_A 相对于 p_B 的急剧增加。然后，随着容器体积的减小，A 分子的数目将增加，并且 A 的分压将比仅简单的改变体积更快地增加（图 6B.1）。

平衡 $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$ 中 A 分子数目的增加和 B 分子数目的相应减少是法国化学家 Henri Le

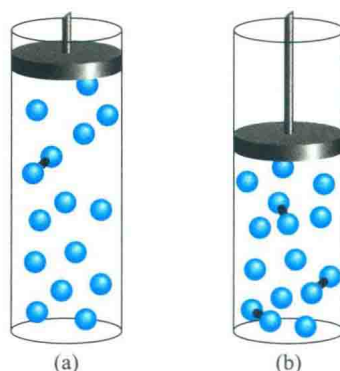


图 6B.1 当平衡时的反应被压缩（从 a 到 b）时，反应的响应是减少气相中分子的数目（在这种情况下，通过产生由连接球表示的二聚体实现）

Chatelier 提出的一个原理的一个特例, 该原理指出:

处于平衡状态的系统, 当受到干扰时, 往往以使干扰效果最小化的方式做出响应。

勒夏特列原理

该原理意味着, 如果处于平衡状态的系统被压缩, 那么反应将调整, 以使压力的增加最小化。这可以通过减少气相中的粒子数来实现, 意味着发生 $A(g) \leftarrow 2B(g)$ 移动。

为了定量地处理压缩的效应, 假设初始时 A 的量是 n (没有 B)。在平衡时, A 的量是 $(1-\alpha)n$, B 的量是 $2\alpha n$, 其中 α 是 A 分解成 2B 的解离度 (degree of dissociation)。因此, 平衡时 A 和 B 的摩尔分数为

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

该反应的平衡常数为

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p p^\ominus} = \frac{4\alpha^2 (p/p^\ominus)}{1-\alpha^2}$$

式中 p 是总压。该表达式可重排为

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/Kp^\ominus} \right)^{1/2} \quad (6B.1)$$

式 (6B.1) 表明, 尽管 K 与压力无关, A 和 B 的量确实取决于压力 (图 6B.2)。它也表明, 当 p 增加时, α 下降, 与勒夏特列原理相符。

简要说明 6B.1

为了预测压力增大对平衡时合成氨反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 组成的影响, 注意到该反应中气体分子的数目是减少的 (从 4 到 2)。勒夏特列原理预测, 压力的增加有利于生成产物。平衡常数为

$$K = \frac{p_{NH_3}^2 p^\ominus}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 p^2 p^\ominus}{x_{N_2} x_{H_2}^3 p^4} = \frac{x_{NH_3}^2 p^\ominus}{x_{N_2} x_{H_2}^3 p^2} = K_x \times \frac{p^\ominus}{p^2}$$

式中 K_x 是平衡常数表达式的一部分, 包含反应物和产物的平衡摩尔分数 (注意, 与 K 本身不同, K_x 不是平衡常数)。因此, 压力增加一倍, K_x 必然增加 4 倍, 以保持 K 的值不变。

6B.2 温度的影响

勒夏特列原理预言, 如果温度升高, 处于平衡状态的系统将向吸热方向移动, 使能量以热的形式被吸收, 以对抗温度的升高。反之, 如果温度降低, 则可以预期平衡倾向于向放热方向移动, 释放能量, 以对抗温度的降低。这些结论可以归纳如下:

放热反应: 温度升高有利于反应物。

吸热反应: 温度升高有利于产物。

(a) 范特霍夫方程

通过导出平衡常数 (特别是 $\ln K$) 作为温度的函数所得曲线斜率的表达式, 可定量研究平衡常数对温度的响应。

如何完成? 6B.1 推导 $\ln K$ 随温度变化的表达式

推导的出发点是式 (6A.15) ($\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$), 形式为

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

现在, 进行下述步骤。

步骤 1 微分 $\ln K$ 的表达式

$\ln K$ 对温度微分, 得到

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^\ominus / T)}{dT}$$

整理为

$$\frac{d(\Delta_r G^\ominus / T)}{dT} = -R \frac{d \ln K}{dT}$$

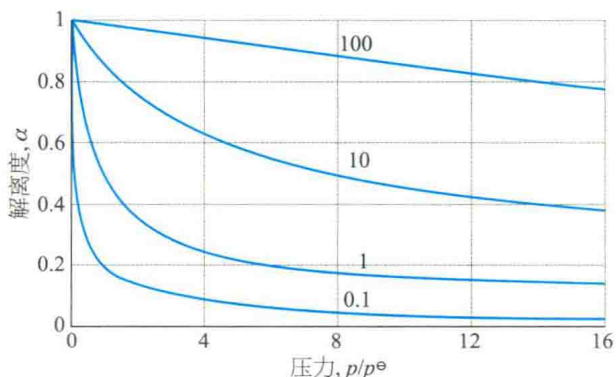


图 6B.2 对于具有不同平衡常数 K 值 (标示在线上) 的反应 $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$, 平衡时解离度 α 与压力的关系 ($\alpha = 0$ 对应纯 A; $\alpha = 1$ 对应纯 B)

微分是全微分（即，不是偏微分），因为 K 和 $\Delta_r G^\ominus$ 只与温度有关，而与压力无关。

步骤2 利用吉布斯-亥姆霍兹公式

为了继续发展前面的方程，使用吉布斯-亥姆霍兹公式[式(3E.10)， $d(G/T)/dT = -H/T^2$]的如下形式：

$$\frac{d(\Delta_r G^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2}$$

式中 $\Delta_r H^\ominus$ 是温度 T 时的标准反应焓。将该式与步骤1中得到的表达式联合，可得到

$$R \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2}$$

整理为

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad \text{范特霍夫方程} \quad (6B.2)$$

式(6B.2)称为范特霍夫方程(van't Hoff equation)。对于在标准条件下放热的反应($\Delta_r H^\ominus < 0$)，它意味着 $d \ln K/dT < 0$ （因此 $dK/dT < 0$ ）。负斜率意味着 $\ln K$ 及 K 本身随着温度升高而减小。因此，与勒夏特列原理相一致，在放热反应的情况下，平衡偏离产物。在吸热反应的情况下，发生相反的现象。

对该行为热力学基础的深入了解来自表达式 $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ ，可写为 $-\Delta_r G^\ominus/T = -\Delta_r H^\ominus/T + \Delta_r S^\ominus$ 。当反应是放热的， $-\Delta_r H^\ominus/T$ 对应着环境熵变为正，有利于产物的形成。当温度升高时， $-\Delta_r H^\ominus/T$ 降低，此时环境熵增大的作用不那么重要。其结果是，平衡向左移动。对于吸热反应，当温度升高时，环境熵的不利变化的贡献降低（因为 $\Delta_r H^\ominus/T$ 变小），反应向产物方向移动。

这些说明具有分子基础，源自分子在可及能级上的玻耳兹曼分布（参见本书“绪言”）。吸热反应的典型能级排列如图6B.3(a)所示。当温度升高时，玻耳兹曼分布会随之调整，分子数也会随之变化。这种变化对应

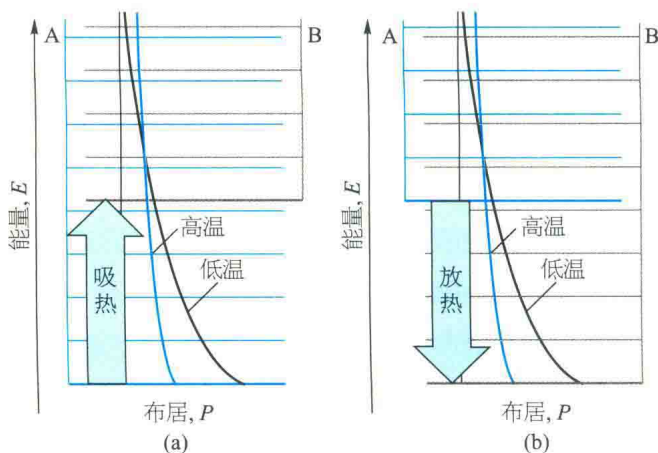


图6B.3 温度对化学平衡的影响可以用玻耳兹曼分布随温度的变化及该变化对物种数量的影响来解释。(a)在吸热反应中，随着温度的升高，B的量增加，其代价为A的量减少；(b)在放热反应中，发生相反的情况

着高能级上分子数的增加，以低能级上分子数的减少为代价。来源于分子B的状态数以牺牲分子A为代价变得更多。因此，B状态的总数目增加，B在平衡混合物中的量更多。相反地，如果反应是放热的[图6B.3(b)]，那么温度的升高增加A状态的数目（从更高的能量开始），而减少B状态的数目，因此反应物的量变得更多。

例题 6B.1 测量标准反应焓

下面的数据显示了反应 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数随温度的变化。计算该分解反应的标准反应焓。

T/K	350	400	450	500
K	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

整理思路 需要将范特霍夫方程调整为对应于一直线的形式。注意 $d(1/T)/dT = -1/T^2$ ，这意味着 $dT = -T^2 d(1/T)$ 。然后，在消去 T^2 后，式(6B.2)变为

$$-\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

因此，假设标准反应焓与温度无关，则 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图可得到一条斜率为 $\Delta_r H^\ominus/R$ 的直线，实际的曲线是 $-\ln K$ 对 $(T/\text{K})^{-1}$ 作图，所以 $\Delta_r H^\ominus/R$ 等于斜率 $\times K$ 。

解：列出下列数据。

T/K	350	400	450	500
$T^{-1}/(10^3 \text{ K})^{-1}$	2.86	2.50	2.22	2.00
$-\ln K$	7.83	4.26	1.68	-0.392

将这些点绘制在图6B.4中。所得直线的斜率为 $+9.6 \times 10^3$ ，由斜率 $\times K = \Delta_r H^\ominus/R$ 得到

$$\Delta_r H^\ominus = +9.6 \times 10^3 \text{ K} \times R = +80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

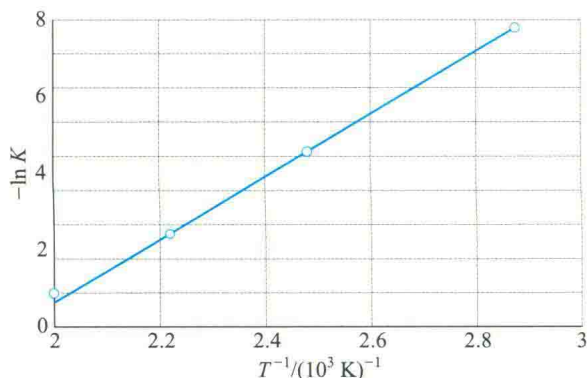


图6B.4 当 $-\ln K$ 对 $(T/\text{K})^{-1}$ 作图时，如果标准反应焓不随温度变化，则可得到一条斜率为 $\Delta_r H^\ominus/R$ 的直线。这是一种测量标准反应焓的非量热方法（作图的数据来自例题6B.1）

自测题 6B.1 反应 $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ 在300 K、500 K和700 K时的平衡常数分别是 4.0×10^{24} 、 2.5×10^{10} 和 3.0×10^4 。估算500 K时的标准反应焓。

平衡常数与温度的关系提供了一种测定 $\Delta_r H^\ominus$ 的非量热方法。其缺点是标准反应焓实际上与温度有关, 所以不能期望作出的图是完全线性的。然而, 在许多情况下, 平衡常数的温度依赖性较弱, 因此作出的图仍可合理地视作直线。在实践中, 该方法不是非常准确, 但它往往是唯一可用的。

(b) 不同温度时的 K 值

为了利用温度 T_1 时的平衡常数 K_1 , 求出温度 T_2 时的平衡常数, 可在两个温度之间积分式 (6B.2):

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2} dT \quad (6B.3)$$

如果假设 $\Delta_r H^\ominus$ 在此温度区间内只随温度轻微变化, 它就可以放到积分符号的外面, 从而得到

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \overbrace{\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT}^{\substack{\text{积分 A.1} \\ (n=-2)}}$$

因此有

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{K 与温度的关系} \quad (6B.4)$$

简要说明 6B.2

为了由合成氨反应 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ 在 298 K 时平衡常数 (为 6.1×10^5), 来估计该反应在 500 K 时的平衡常数, 可使用标准反应焓; 该标准反应焓可以通过使用 $\Delta_r H^\ominus = 2 \Delta_f H^\ominus(NH_3, g)$, 并查资源部分的表 2C.4 得到, 同时假设其值在上述温度范围内是恒定的。然后, 利用 $\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由式 (6B.4) 得到

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= \ln(6.1 \times 10^5) - \frac{-9.22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \\ &= -1.7 \end{aligned}$$

也就是说, 正如所预期的那样, 对于这个放热反应, $K_2 = 0.18$, 比在 298 K 时更低。

概念清单

- ☐ 1. 热力学平衡常数与催化剂的存在和压力无关。
- ☐ 2. 勒夏特列原理总结了组成对条件变化的响应。
- ☐ 3. 范特霍夫方程表达了平衡常数与温度的依赖关

系, 这种关系可以用分子在可及能级上的分布来解释。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
范特霍夫方程	$d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / RT^2$		6B.2
	$d \ln K / d(1/T) = -\Delta_r H^\ominus / R$	另一种形式	
平衡常数与温度的关系	$\ln K_2 - \ln K_1 = -(\Delta_r H^\ominus / R)(1/T_2 - 1/T_1)$	$\Delta_r H^\ominus$ 假定为常数	6B.4

化学电池

► 为何需要学习这部分内容？

专题 6B 中讨论内容的一个非常特殊的情况，即在化学电池中发生的反应，具有巨大的基础、技术和经济意义。此外，能够非常精确测量电势差（电压）意味着可以利用电化学方法来测量其他方法可能无法测量的反应的热力学性质。

► 核心思想是什么？

等温等压下，一个反应能够做的电功等于反应吉布斯能。

► 需要哪些预备知识？

本专题发展了吉布斯能和非体积功的关系式（专题 3D）。需要知道如何计算将一个电荷移动通过一定的电势差时所需做的功（专题 2A）。公式利用了反应商 Q 和平衡常数 K 的定义（专题 6A）。

化学电池（electrochemical cell）由与电解质（electrolyte），即离子导体（可以是溶液、液体或固体），及与电解质相接触的两个电极（electrodes）或金属导体组成。电极及其电解质构成电极室（electrode compartment）；两个电极可共用同一电极室。表 6C.1 总结了电极的类型。

表 6C.1 电极的类型

电极类型	表示	氧化 还原 对	半反应
金属/ 金属 离子	$M(s) M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$
气体	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$	X^+/X_2	$X^+(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}X_2(g)$
	$Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2(g) + e^- \longrightarrow X^-(aq)$
金属/ 难溶盐	$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \longrightarrow M(s) + X^-(aq)$
氧化 还原	$Pt(s) M^+(aq),M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow M^+(aq)$

电池表示中的任何“惰性金属”都是作为电子的源或池而存在的，除了可能作为反应的催化剂之外，在反应中没有其他作用。如果电解质溶液不同，两个电极室可以通过盐桥（salt bridge）

连接，从而形成完整电路并使电池能够工作。盐桥是装有浓的电解质溶液（如琼脂凝胶中的氯化钾）的管子。原电池（galvanic cell）是一种由于在电池内部发生自发反应而产生电流的电化学电池。电解池（electrolytic cell）则是一种由外部电流驱动非自发反应的电化学电池。

6C.1 半反应及电极

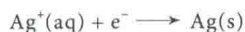
从之前的课程中可知，氧化（oxidation）是物质失去电子，还原（reduction）则是物质得到电子，氧化还原反应（redox reaction）是电子从一种物质转移到另一种物质的反应。电子转移可能伴随着其他事件，如原子或离子的转移，但净效应是电子转移，从而一个元素的氧化数发生变化。还原试剂（或还原剂，reducing agent）是电子供体，氧化试剂（或氧化剂，oxidizing agent）是电子受体。还应该熟悉，任何氧化还原反应都可以表示为两个还原半反应（half reaction）之差，这些半反应都是表示得到电子的概念性反应。即使不是氧化还原反应，通常也可以表示为两个还

原半反应之差。半反应中的还原物质和氧化物质形成氧化还原对 (redox couple), 表示为 Ox/Red, 相应的还原半反应写为



简要说明 6C.1

氯化银在水中的溶解, 即 $\text{AgCl(s)} \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 不是一个氧化还原反应, 它可以表示为以下两个还原半反应之差:



氧化还原对分别为 AgCl/Ag , Cl^- 和 Ag^+/Ag 。

用半反应的反应商 Q 表示电极室的组成常常是有用的。该反应商的定义类似总反应的反应商 (专题 6A, $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$), 但是忽略了电子, 因为它们是无状态的。

简要说明 6C.2

在酸性溶液中, O_2 还原为 H_2O 的反应是 $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$, 其反应商为

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{O}_2}} \approx \frac{p^\ominus}{a_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2}}$$

在第二步中使用的近似是: 水的活度为 1 (因为是稀溶液), 且氧气为完美气体, 所以 $a_{\text{O}_2} \approx p_{\text{O}_2}/p^\ominus$ 。

电池总反应中的还原过程和氧化过程在空间上是分离的: 氧化发生在一个电极上, 还原则发生在另一个电极上。随着反应的进行, 在一个电极上发生氧化 $\text{Red}_1 \longrightarrow \text{Ox}_1 + \nu e^-$ 时所释放的电子, 穿过外部电路并通过另一个电极重新进入电池, 并在该电极处引起还原 $\text{Ox}_2 + \nu e^- \longrightarrow \text{Red}_2$ 。发生氧化的电极称为**阳极 (anode)**, 发生还原的电极称为**阴极 (cathode)**。在原电池中, 阴极比阳极具有更高的电势: 正在进行还原的物质 Ox_2 从其电极 (阴极, 图 6C.1) 中撤走电子, 因此在其上留下一个相对正的电荷 (对应于高电势)。在阳极, 氧化导致电子向电极转移, 从而使电极有一个相对负的电荷 (对应于低电势)。

6C.2 电池的种类

最简单的电池是两个电极共用单一电解质的电池 (图 6C.1)。在某些情况下, 需要将两个电极浸入不同电解质溶液中, 如在丹尼尔 (Daniell) 电池中, 在一个电极上的氧化还原对是 Cu^{2+}/Cu , 而在另一个电极上的氧化还原对则是 Zn^{2+}/Zn (图 6C.2)。在**电解质浓差电池 (electrolyte concentration cell)**中, 除了电解质的浓度之外, 电极室是相同的。在**电极浓差电池 (electrode concentration cell)**中, 电极本身具有不同的浓度。这可能是因为它们是在不同压力下工作的气体电极, 也可能是因为它们是具有不同浓度的汞齐 (汞溶液) 或类似汞齐的材料。

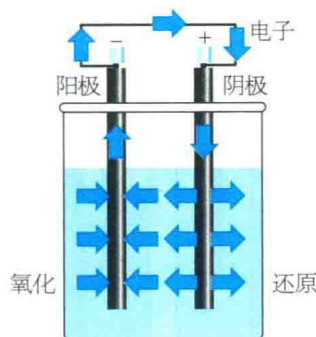


图 6C.1 当一自发反应在原电池内发生时, 电子沉积在一个电极上 (氧化位点, 阳极), 并在另一个电极 (还原位点, 阴极) 被收集。因此, 存在有可用于做功的净电流 (注意, 阴极的 “+” 可以表示电子进入电池的电极, 而阳极的 “-” 则表示电子离开电池的位置)

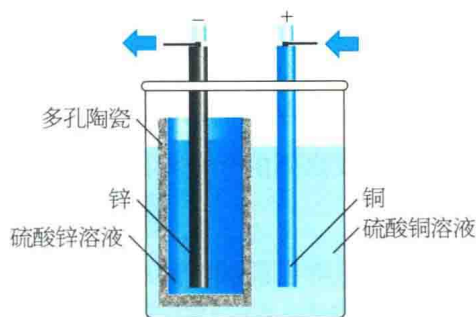


图 6C.2 丹尼尔电池的一个版本 (铜电极是阴极, 锌电极是阳极。电子由锌电极离开电池, 然后通过铜电极又进入电池)

(a) 液接电势

在两种不同电解质溶液相接触的电池中, 如在丹尼尔电池中, 在两种电解质的界面处存在一个额外的电势差。这种贡献被称为**液接电势**

(liquid junction potential) E_{lj} 。液体接界电势的另一个例子是, 在不同浓度盐酸之间的界面处, 可移动的 H^+ 扩散到更稀的溶液中, 体积更大的 Cl^- 随之扩散, 但最初扩散较慢, 这导致了界面处的电势差。然后, 在短暂的初期之后, 电势达到一定值, 从而使得两种离子以相同的速率扩散。电解质浓差电池中总是存在液体接界, 电极浓差电池中则不存在。

液体接界对电势差的贡献可通过用盐桥连接两个电极室(图6C.3)而得以降低(降至 $1 \sim 2 \text{ mV}$)。盐桥发挥作用的原因是, 如果溶解在琼脂中的离子具有相似的迁移率, 那么两端的液接电势很大程度上与两种稀溶液的浓度无关, 因此几乎抵消。

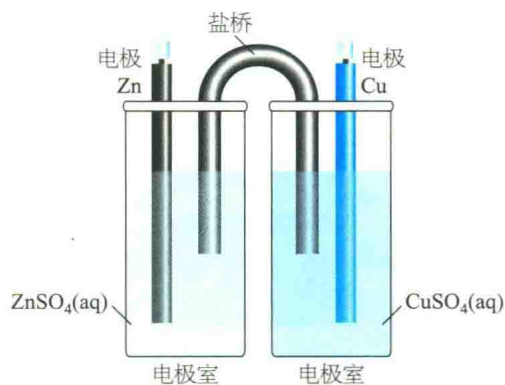


图6C.3 盐桥(实际上是一个倒U形管, 其中充满在琼脂中的浓盐溶液)有两个几乎抵消的相反液接电势

(b) 电池的书写

下列标记用于化学电池的书写:

| 在相或组成之间的一个界面

|| 液体接界

|| 假设液接电势已经被消除的界面

简要说明6C.3

两个电极共用一个电解质溶液的电池是

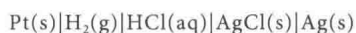


图6C.2中的电池可表示为

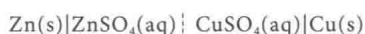


图6C.3中的电池可表示为



电解质浓差电池(假设其中的液接电势已被消除)举例:



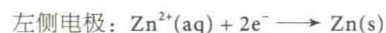
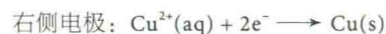
6C.3 电池电势

原电池产生的电流来源于其内部发生的自发化学反应。**电池反应 (cell reaction)** 是在假定右侧电极是阴极的情况下书写的电池中的反应, 即假定自发反应是其中的还原发生在右侧电极室中的反应。如果右侧电极实际上是阴极, 那么电池反应依照书写形式就是自发的。如果左侧电极是阴极, 那么电池反应的逆反应是自发的。

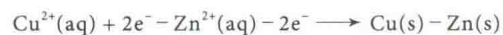
为了写出对应电池图示的电池反应, 首先将右侧半反应写成还原反应, 然后减去左侧半反应(因为依照规定, 电极是氧化的位点)。如果需要, 调整两个半反应中的电子数使它们相等。

简要说明6C.4

对于电池 $Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$, 两个电极和它们的还原半反应为



每个半反应中涉及的电子数相同。总的电池反应是(右侧 - 左侧)的差, 即



消去 $2e^-$ 之后, 整理为



(a) 能斯特方程

由于反应驱动电子通过外部电路时, 总电池反应尚未达到化学平衡的电池可以做电功。给定的电子转移可以做的功取决于两个电极之间的电势差。当电势差很大时, 在电极之间传输的给定数量的电子可以做很多电功。当电势差较小时, 相同数量的电子只能做少量的功。总反应处于平衡状态的电池不能做功, 其电势差为零。

根据专题 3D 中的讨论, 系统在等温等压下所能做的最大非膨胀功可由式 (3D.8) ($w_{\text{add, max}} = \Delta G$) 给出。在电化学中, 额外 (非膨胀) 功就是电功 w_e : 系统是电池, ΔG 是电池反应的吉布斯能, 即 $\Delta_r G$ 。由于最大功是发生可逆变化时产生的, 因此, 为了从电池所做功的测量中得出热力学结论, 必须确保电池操作可逆。此外, 在专题 6A 中已确立了反应吉布斯能实际上是一种通过 $RT \ln Q$ 项与反应混合物的指定组成有关的性质。因此, 电池必须以某一特定的、恒定的组成可逆地工作。上述两个条件都是通过测量电池被完全相反的电势差平衡时产生的电势差来实现的, 从而使得电池反应可逆地发生, 组成恒定, 并且没有电流流动: 实际上, 电池反应做好了变化的准备, 但实际上并没有变化。由此产生的电势差称为电池的**电池电势 (cell potential) E_{cell}** 。

实用小贴士 电池电势以前叫作电池电动势 (emf), 现在也仍被广泛地使用。IUPAC 更倾向于“电池电势”这个术语, 因为电势差不是一种力。

正如本文所介绍的, 电池电势与反应吉布斯能之间存在着密切的关系。通过考虑电池可以做的电功, 可以建立该关系。

如何完成? 6C.1 建立电池电势与反应吉布斯能之间的关系

当电池反应在某一组成以无穷小量 $d\xi$ 进行时, 考虑 G 的变化。由专题 6A, 特别是式 $\Delta_r G = (dG/d\xi)_{T,p}$, 可以得到 (在等温等压下)

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

当反应在等温等压下了进行了 $d\xi$ 时, 反应能做的最大非膨胀功 (电功) 等于

$$dw_e = \Delta_r G d\xi$$

该功是非常小的, 在反应发生时, 系统的组成实际上不变。

假设反应进行了 $d\xi$, 那么 $\nu d\xi$ 电子必然从阳极移动到阴极, 其中 ν 是电池反应的半反应中电子的化学计量系数。当变化发生时, 在电极之间传输的总电荷是 $-\nu e N_A d\xi$ (因为 $\nu d\xi$ 是以物质的量表示的电子数量, 而每摩尔电子的电荷是 $-e N_A$)。由于 $e N_A = F$ (法拉第常数), 因此, 传输的总电荷数是 $-\nu F d\xi$ 。当无穷小电

荷 $-\nu F d\xi$ 从阳极移动到阴极时, 所做的功等于电荷和电势差 E_{cell} 的乘积 (见表 2A.1, $dw = \phi dQ$):

$$dw_e = -\nu F E_{\text{cell}} d\xi$$

当这个关系式与上面的关系式 ($dw_e = \Delta_r G d\xi$) 相等时, 反应进度 $d\xi$ 消去, 得到的表达式为

$$-\nu F E_{\text{cell}} = \Delta_r G \quad \text{电池电势} \quad (6C.2)$$

式 (6C.2) 是电测量与热力学性质联系的关键, 是后面所有讨论的基础。

由式 (6C.2) 可知, 如果某指定组成时的反应吉布斯能已知, 就可以知道该组成时的电池电势。注意, 若反应吉布斯能为负, 则电池反应是自发的, 且电池电势为正, 连接到电池的电压表显示右侧电极 (指的是在电池图示中, 不一定是电池如何布置在实验台上) 是正极。另一种理解式 (6C.2) 内容的方式是, 它表明电池的驱动力 (即电势差) 与吉布斯能相对于反应进度的斜率 (即 $\Delta_r G$) 成正比。一个远离平衡的反应 (当斜率陡峭时) 有强烈的驱动电子通过外部电路的趋势, 这是合理的 (图 6C.4)。当斜率接近于零 (电池反应接近平衡) 时, 电池电势很小。

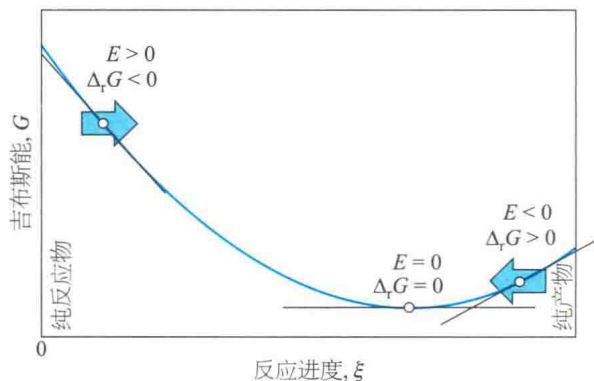


图 6C.4 自发反应沿着吉布斯能降低的方向发生。当以电池电势表示时, 自发变化的方向可以用电池电势 E_{cell} 表示。当 $E_{\text{cell}} > 0$ 时, 所写的电池反应是自发的。当 $E_{\text{cell}} < 0$ 时, 逆反应是自发的。当电池反应处于平衡时, 电池电势为零

简要说明 6C.5

式 (6C.2) 提供了一种用于测量反应混合物在任意组成下的反应吉布斯能的电学方法: 简单地测量电池电势, 并将其转换为 $\Delta_r G$ 。相反, 如果某特定组成时的 $\Delta_r G$ 值已知, 那么就有可能预测电池电势。例如, 如果 $\Delta_r G = -1.0 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且 $\nu = 1$, 则 (使用 $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}$)

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G}{\nu F} = -\frac{-1.0 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \times 9.648 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.0 \text{ V}$$

通过式 (6A.12) ($\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$), 反应吉布斯能可与反应混合物的组成相关联。将等式两边除以 $-\nu F$, 并且考虑到 $\Delta_r G/(-\nu F) = E_{\text{cell}}$, 则可得

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

右侧第一项可写为

$$E_{\text{cell}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} \quad \text{标准电池电势 [定义]} \quad (6C.3)$$

并称为**标准电池电势** (standard cell potential)。即标准电池电势是表示为电势差 (伏特) 的标准反应吉布斯能。因此, 有

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad \text{能斯特方程} \quad (6C.4)$$

这个用组成来表示电池电势的方程称为**能斯特方程** (Nernst equation), 它所预测的 E 与 Q 的依赖关系总结在图 6C.5 中。

通过式 (6C.4), 标准电池电势可解释为当电池反应中的所有反应物和产物都处于标准状态时的电池电势, 因为此时所有物质的活度均为 1, 所以 $Q = 1$, $\ln Q = 0$ 。然而, 标准电池电势仅仅是标准反应吉布斯能 [式 (6C.3)] 的一种伪装形式, 这一事实应该始终牢记在心, 并且成为其所有应用的基础。

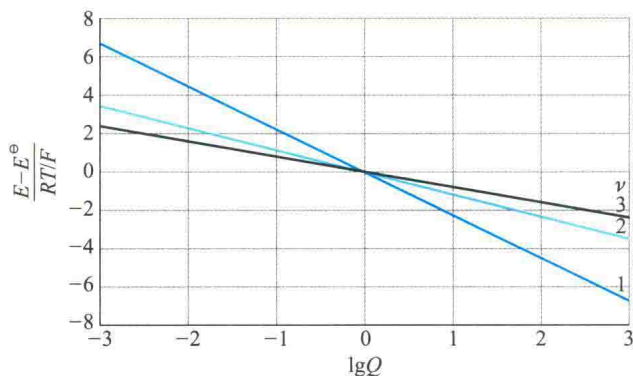


图6C.5 对于具有不同 ν 值 (转移的电子数) 的电池反应, 其电池电势随反应商的变化。在 298 K 时, $RT/F = 25.7 \text{ mV}$, 因此垂直刻度是指这个值的倍数

简要说明 6C.6

因为 25 °C 时 $RT/F = 25.7 \text{ mV}$, 所以该温度下能斯特方程的实际形式是

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{25.7 \text{ mV}}{\nu} \ln Q$$

据此, 对于 $\nu = 1$ 的反应, 如果 Q 增加 10 倍, 则电池电势将降低 59.2 mV。

标准电池电势的一个重要特征是, 如果电池反应的化学方程式乘以一个数值因子, 则标准电池电势不变。数值因子使反应的标准吉布斯能的值增加, 但它也相同倍数地使传递的电子数增加, 由式 (6C.3) 可知, $E_{\text{cell}}^\ominus$ 的值保持不变。因此, 实际的结果是, 电池电势与电池的物理大小无关。换句话说, 电池电势是一个强度性质。

(b) 平衡时的电池

能斯特方程的一个特例在电化学中有着重要意义, 它建立了与专题 6A 中有关平衡的讨论的联系。假设反应已经达到平衡, 那么 $Q = K$, 其中 K 是电池反应的平衡常数。然而, 平衡时的化学反应不能做功。因此, 在原电池的电极之间产生零电势差, 故在能斯特方程中设 $E_{\text{cell}} = 0$ 且 $Q = K$, 得到

$$E_{\text{cell}}^\ominus = \frac{RT}{\nu F} \ln K \quad \text{平衡常数和标准电池电势} \quad (6C.5)$$

这个非常重要的方程 [也可以将式 (6A.15), 即 $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 代入式 (6C.3), 从而更直接地得到] 可用于由测得的标准电池电势来预测平衡常数。

简要说明 6C.7

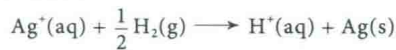
因为丹尼尔电池的标准电势是 +1.10 V, 电池反应 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ ($\nu = 2$), 在 298 K 时的平衡常数等于 1.5×10^{37} 。也就是说, 锌置换铜几乎完全进行。注意, 约 1 V 的电池电势很容易测量, 但所对应的平衡常数将无法通过直接的化学分析法测量。

6C.4 热力学函数的测量

电池的标准电势通过式 (6C.3) (写成 $-vFE_{\text{cell}}^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}$) 与标准反应吉布斯能联系起来。因此, 这个重要的热力学量可以通过测量 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 获得。根据专题 3D 中所解释的规定, 即 $\Delta_r G^{\ominus}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$, $\Delta_r G^{\ominus}$ 的值可用来计算离子的生成吉布斯能。

简要说明 6C.8

电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag(s)}$ $E_{\text{cell}}^{\ominus} = +0.7996 \text{ V}$
中发生的反应为



$$\Delta_r G^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus}(\text{Ag}^+, \text{aq})$$

因此, 当 $v = 1$ 时:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\ominus}(\text{Ag}^+, \text{aq}) &= -(-FE_{\text{cell}}^{\ominus}) \\ &= 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.7996 \text{ V} \\ &= +77.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这与资源部分的表 2C.4 中的值非常接近。

标准电池电势的温度系数, 即 $dE_{\text{cell}}^{\ominus}/dT$, 给出了电池反应的标准熵。这个结论来源于专题 3E 中导出的热力学关系式 $(\partial G/\partial T)_p = -S$ 和式 (6C.3), 二者结合得到

$$\frac{dE_{\text{cell}}^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{vF} \quad \text{标准电池电势的温度系数} \quad (6C.6)$$

这是全微分, 而不是偏微分, 因为与 $\Delta_r G^{\ominus}$ 一样, $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 与压力无关。这是一种用来获得标准反应熵的电化学技术, 并且通过反应熵可获得溶液中离子的熵。

最后, 结合到目前为止所得到的结果, 可得出标准反应焓的表达式:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T \Delta_r S^{\ominus} = -vF \left(E_{\text{cell}}^{\ominus} - T \frac{dE_{\text{cell}}^{\ominus}}{dT} \right) \quad (6C.7)$$

式 (6C.7) 提供了一种测量 $\Delta_r H^{\ominus}$ 的非量热方法, 且通过 $\Delta_r H^{\ominus}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ 的规定, 可进一步计算溶液中离子的标准生成焓 (专题 2C)。

例题 6C.1 利用标准电池电势的温度系数

通过测量电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HBr(aq)}|\text{AgBr(s)}|\text{Ag(s)}$ 在一定温度范围内的标准电势, 发现数据符合下列多项式:

$$E_{\text{cell}}^{\ominus}/\text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298)^2$$

电池反应是 $\text{AgBr(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{HBr(aq)}$, 且 $v = 1$ 。计算 298 K 时, 电池反应的标准吉布斯能、标准焓和标准熵。

整理思路 计算出 298 K 时 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$ 值, 并使用 $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$, 可通过使用式 (6C.3) 获得电池反应的标准吉布斯能。标准熵则可通过使用式 (6C.6), 将多项式对 T 微分, 并设定 $T = 298 \text{ K}$ 来获得。最后, 标准焓可由标准吉布斯能和标准熵的值来计算。

解: 在 $T = 298 \text{ K}$ 时, $E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0.07131 \text{ V}$, 则

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\ominus} &= -vFE_{\text{cell}}^{\ominus} = -1 \times 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.07131 \text{ V} \\ &= -6.880 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{V} \cdot \text{mol}^{-1} = -6.880 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

标准电池电势的温度系数等于

$$\frac{dE_{\text{cell}}^{\ominus}}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \times 3.45 \times 10^{-6} \times (T/\text{K} - 298) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

在 $T = 298 \text{ K}$ 时, 可得

$$\frac{dE_{\text{cell}}^{\ominus}}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

因此, 由式 (6C.6), 标准反应熵为

$$\begin{aligned} \Delta_r S^{\ominus} &= vF \frac{dE_{\text{cell}}^{\ominus}}{dT} \\ &= 1 \times 9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-4.99 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= -48.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

负值部分源自电池反应中气体的消除。然后得到

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\ominus} &= \Delta_r G^{\ominus} + T \Delta_r S^{\ominus} \\ &= -6.880 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298 \text{ K} \times (-0.0481 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -21.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

说明 该方法的一个困难在于精确测量电池电势的较小的温度系数。然而, 这是热力学显著能力的另一个例子, 即将明显不相关的物理量联系起来, 在本例中, 则是将电测量与热性质联系起来。

自测题 6C.1 根据热力学数据表, 预测 303 K 时, Harned 电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl(aq)}|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$ 的标准电池电势。

°Λ 7 777'0+ : 零最

概念清单

- ☐ 1. 电池反应表示为两个还原半反应的差值，每一个半反应定义一对氧化还原对。

☐ 2. 原电池可以有不同的电极，也可以有电解质浓度或电极浓度不同的电极。

☐ 3. 在两种电解质溶液的交界处产生液接电势。

☐ 4. 电池电势是在可逆条件下测量的电势差。如果电压计显示右侧电极（在电池表示式中）是正
- 极，则电池电势是正的。

☐ 5. 能斯特方程将电池电势与反应混合物的组成相关联。

☐ 6. 标准电池电势可用于计算电池反应的标准吉布斯能及其平衡常数。

☐ 7. 标准电池电势的温度系数可用于测量电池反应的标准熵和标准焓。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
电池电势和反应吉布斯能	$-vFE_{\text{cell}} = \Delta_r G$	等温等压	6C.2
标准电池电势	$E_{\text{cell}}^\ominus = -\Delta_r G^\ominus / vF$	定义	6C.3
能斯特方程	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - (RT/vF) \ln Q$		6C.4
电池反应的平衡常数	$E_{\text{cell}}^\ominus = (RT/vF) \ln K$		6C.5
电池电势的温度系数	$dE_{\text{cell}}^\ominus / dT = \Delta_r S^\ominus / vF$		6C.6

电极电势

为何需要学习这部分内容？

报道标准电池电势的一种非常强大、简洁且广泛使用的方法是对每个电极都赋予一个电势。化学中利用电极电势来评价氧化还原对的氧化和还原能力，并推断热力学性质，包括平衡常数。

核心思想是什么？

可以认为电池的每个电极都对电池电势有独特的贡献；电极电势低的氧化还原对倾向于还原那些电极电势高的氧化还原对。

需要哪些预备知识？

本专题发展了专题 6C 中的概念，所以需要理解电池电势和标准电池电势的概念；本专题还利用了能斯特方程。标准电势的测量则利用了德拜 - 休克尔极限定律（专题 5F）。

如在专题6C中解释的，原电池由两个电极组合而成。可认为每个电极对整个电池电势做出特征性贡献。虽然不可能测量单个电极的贡献，但是可将其中一个电极的电势定义为零，在此基础上，将电池电势的值归属为另一个电极的电势值。

形式为 L||R 的电池 [其中 L 是书写的电池图示（不是实验台上摆放的）的左侧电极，而 R 是右侧电极] 的标准电池电势，由两个标准（电极）电势的差值给出：

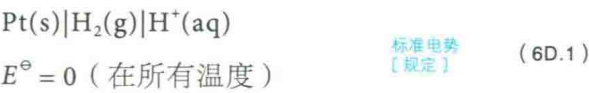
$$L||R \quad E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus(R) - E^\ominus(L)$$

标准电池电势 (6D.3)

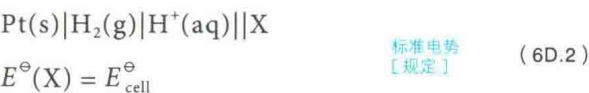
表 6D.1 给出 298 K 时一些标准电极电势。

6D.1 标准电势

这个特别选定的电极是**标准氢电极**（standard hydrogen electrode, SHE）:



为了达到标准条件，氢离子的活度必须为 1（即 pH = 0）且氢气的压力必须为 1 bar¹。另一个氧化还原对 X 的**标准电势**（standard potential）， $E^\ominus(\text{X})$ ，等于电池电势，电池中该电极是右侧电极，标准氢电极是左侧电极：



1 严格地讲，逸度，相当于气体的活度（参见本书网站上的“深入了解2”），应该是1。这里忽略了这种复杂性，这相当于假设完美气体行为。

表 6D.1 298 K 时一些标准电极电势*

氧化还原对	$E^\ominus/\text{V}$
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71

* 更多数据参见资源部分。

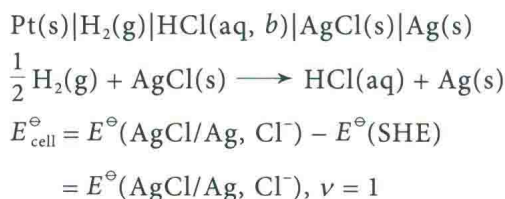
简要说明 6D.1

电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{HCl(aq)}|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$ 可认为由下列两个电极组成，它们的标准电极电势可从资源部分查到：

电极	半反应	标准电势
R: $\text{Pt(s)} \text{O}_2(\text{g}) \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$	+1.23 V
L: $\text{Ag(s)} \text{AgCl(s)} \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22 V
		$E^\ominus_{\text{cell}} = +1.01 \text{ V}$

(a) 测量过程

测量标准电极电势的过程可以通过考虑一个特例, 即银/氯化银电极, 来加以说明。测量在“Harned 电池”上进行:



其能斯特方程为

$$E_{\text{cell}} = E^{\ominus}(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

如果氢气处于标准压力 1 bar, 则 $a_{\text{H}_2} = 1$ 。为了简单起见, 将 AgCl/Ag, Cl^- 电极的标准电势写为 $E^{\ominus}$, 上式转化为

$$E_{\text{cell}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

该表达式中活度可以通过专题 5F 中建立的关系式 $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} b/b^{\ominus}$ 和 $a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} b/b^{\ominus}$, 用 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的质量摩尔浓度 b 来表示:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm}^2 b^2}{b^{\ominus 2}} \\ &= E^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^{\ominus}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

因此有

$$E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^{\ominus}} = E^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

对 1-1 价型电解质, 由德拜-休克尔极限定律 [式 (5F.27), $\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2}$] 可知, 当 $b \rightarrow 0$ 时, 有

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2} = -A(b/b^{\ominus})^{1/2}$$

因为 $\ln x = \ln 10 \cdot \lg x$, 所以

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln 10 \cdot \lg \gamma_{\pm} = -(A \ln 10) (b/b^{\ominus})^{1/2}$$

然后, E_{cell} 的方程就变为

$$E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^{\ominus}} = E^{\ominus} + \frac{2A \ln 10}{F} \left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^{1/2} \quad (\text{当 } b \rightarrow 0 \text{ 时}),$$

将蓝色的项标记为 C , 该方程变为

$$\underbrace{E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^{\ominus}}}_{y} = \underbrace{E^{\ominus}}_{\text{截距}} + C \times \underbrace{\left(\frac{b}{b^{\ominus}} \right)^{1/2}}_{\text{斜率} \times x} \quad (6D.4)$$

式中 C 是常数。为了使用具有 $y = \text{截距} + \text{斜率} \times x$ 且 $x = (b/b^{\ominus})^{1/2}$ 形式的该方程, 可在一定质量摩尔浓度范围内计算左侧表达式的数值, 对 $(b/b^{\ominus})^{1/2}$ 作图, 并且外推至 $b = 0$ 。在 $b^{1/2} = 0$ 处的截距就是 Ag/AgCl 电极的 $E^{\ominus}$ 。在精确的测量中, $(b/b^{\ominus})^{1/2}$ 项可移到方程的左侧, 在方程的右侧使用来自德拜-休克尔定律的拓展形式 (专题 5F) 的高阶校正项。

例题 6D.1

求标准电极电势的值

25 °C 时, Harned 电池的电动势有如下数值:

$b/(10^{-3}b^{\ominus})$	3.215	5.619	9.138	25.63
E_{cell}/V	0.520 53	0.492 57	0.468 60	0.418 24

测定 Ag/AgCl 电极的标准电势。

整理思路 如上文所述, 可求 $y = E_{\text{cell}} + (2RT/F) \ln(b/b^{\ominus})$ 的值, 并将其对 $(b/b^{\ominus})^{1/2}$ 作图, 然后外推到 $b = 0$ 。

解: 为了测量电池的标准电势, 使用 $2RT/F = 0.05139 \text{ V}$, 计算得到以下数据:

$b/(10^{-3}b^{\ominus})$	3.215	5.619	9.138	25.63
$[b/(10^{-3}b^{\ominus})]^{1/2}$	1.793	2.370	3.023	5.063
E_{cell}/V	0.520 53	0.492 57	0.468 60	0.418 24
y/V	0.225 6	0.226 3	0.227 3	0.229 9

数据绘制在图 6D.1 中。如图可见, 数据外推到 $E^{\ominus} = +0.2232 \text{ V}$ (通过线性回归获得的值, 以保持数据的精度)。

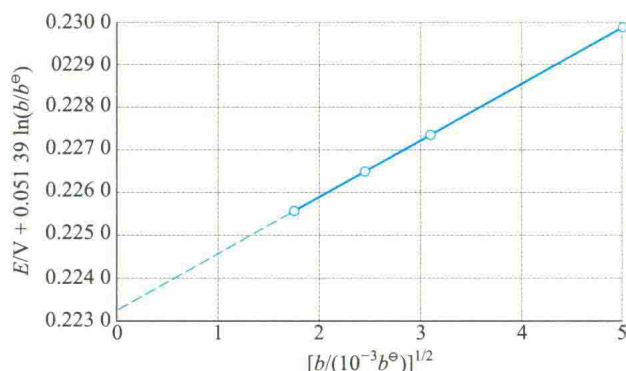


图 6D.1 用于实验测量标准电池电势的作图和外推法。在 $b^{1/2} = 0$ 处的截距为 $E_{\text{cell}}^{\ominus}$

自测题 6D.1 下面是 25 °C、氢气压力为 1 bar 时, 电池 $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HBr}(\text{aq}, b) | \text{AgBr(s)} | \text{Ag(s)}$ 的数据。计算标准电池电势。

$b/(10^{-4}b^{\ominus})$	4.042	8.444	37.19
E_{cell}/V	0.469 42	0.436 36	0.361 73

(b) 测量值的组合

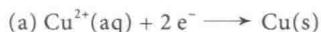
将表 6D.1 中的标准电极电势进行组合, 可给出未列于此处的氧化还原对的标准电极电势。然而, 为了做到这一点, 必须考虑不同的氧化还原对可能对应着不同数量的电子转移。在下面的例题中对该方法进行说明。

例题 6D.2 由其他两个电极的标准电势来求某电极的标准电势

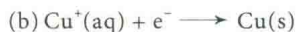
已知 Cu^{2+}/Cu 和 Cu^+/Cu 氧化还原对的标准电极电势分别为 +0.340 V 和 +0.522 V, 计算 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+)$ 。

整理思路 首先, 注意到反应吉布斯能可以相加 (如对应反应焓的赫斯定律分析)。所以, 应当利用式 (6C.3) $(-\nu F E^\ominus = \Delta_r G^\ominus)$ 将 $E^\ominus$ 值转化为 $\Delta_r G^\ominus$ 值, 将 $\Delta_r G^\ominus$ 值适当相加, 然后再次利用式 (6C.3) 将总的 $\Delta_r G^\ominus$ 值转化为要求的 $E^\ominus$ 值。这个间接过程是必要的, 因为如下所示, 尽管因子 F 消去了 (并且应该保留在适当的位置直到它消去), 但是因子 ν 一般不消去。

解: 电极半反应为

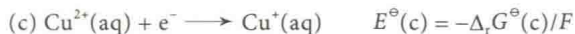


$$E^\ominus(a) = +0.340 \text{ V}, \text{ 则 } \Delta_r G^\ominus(a) = -2 \times 0.340 \text{ V} \times F$$



$$E^\ominus(b) = +0.522 \text{ V}, \text{ 则 } \Delta_r G^\ominus(b) = -0.522 \text{ V} \times F$$

要求的反应是



因为 $(c) = (a) - (b)$, 所以反应 (c) 的标准吉布斯能为

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus(c) &= \Delta_r G^\ominus(a) - \Delta_r G^\ominus(b) \\ &= -0.680 \text{ V} \times F - (-0.522 \text{ V} \times F) \\ &= -0.158 \text{ V} \times F \end{aligned}$$

因此, $E^\ominus(c) = -\Delta_r G^\ominus(c)/F = +0.158 \text{ V}$ 。

自测题 6D.2 由 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ 和 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, 计算 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。

°Λ 9L'0+ : 显示

在例题 6D.2 中的计算可推广为

$$\nu_c E^\ominus(c) = \nu_a E^\ominus(a) - \nu_b E^\ominus(b) \quad \text{标准电极电势的组合} \quad (6D.5)$$

式中 ν_r 是在每个半反应中电子的化学计量系数。

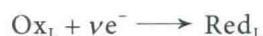
6D.2 标准电势的应用

电池电势是反应平衡常数、反应吉布斯能、

反应焓和反应熵的方便的数据来源。在实践中, 这些量的标准值是那些正常确定的值。

(a) 电化学序列

对于两个氧化还原对, Ox_L/Red_L 和 Ox_R/Red_R , 以及电池



$$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus(\text{R}) - E^\ominus(\text{L})$$

电池反应



如果 $E^\ominus_{\text{cell}} > 0$, 即 $E^\ominus(\text{L}) < E^\ominus(\text{R})$, 则有 $K > 1$, 因为在电池反应中, Red_L 还原 Ox_R , 因此

如果 $E^\ominus(\text{L}) < E^\ominus(\text{R})$, Red_L 有还原 Ox_R 的热力学趋势 (即 $K > 1$)。

更简洁地: 低的还原高的。

表 6D.2 显示了电化学序列 (electrochemical series) 的一部分, 金属元素 (和氢) 按照它们的还原能力排序, 而还原能力由它们在水溶液中的标准电极电势衡量。序列中的低位金属 (具有较低的标准电极电势) 可以还原具有较高标准电极电势的金属离子。这是一个定性的结论。K 的定量值可通过之前所述的计算来获得, 并在下面进行回顾。

简要说明 6D.2

锌在电化学序列中位于镁的上方, 因此锌不能还原水溶液中的镁离子。锌可以还原氢离子, 因为氢在该序列中排序更高。然而, 即使对于热力学有利的反应, 也可能存在导致反应速率非常慢的动力学因素。

表 6D.2 电化学序列*

最弱还原能力

金 (Au^{3+}/Au)

铂 (Pt^{2+}/Pt)

银 (Ag^+/Ag)

汞 (Hg^{2+}/Hg)

铜 (Cu^{2+}/Cu)

续表

最弱还原能力
氢(H^+/H_2)
锡(Sn^{2+}/Sn)
镍(Ni^{2+}/Ni)
铁(Fe^{2+}/Fe)
锌(Zn^{2+}/Zn)
铬(Cr^{3+}/Cr)
铝(Al^{3+}/Al)
镁(Mg^{2+}/Mg)
钠(Na^+/Na)
钙(Ca^{2+}/Ca)
钾(K^+/K)
最强还原能力

*完整的序列可由资源部分中的表6D.1查得。

(b) 活度系数的测量

一旦电池中一个电极的标准电势已知，就可利用它，并通过测量含有所研究浓度离子的电池电势，来计算平均活度系数。例如，在6D.1节分析的Harned电池中，质量摩尔浓度为 b 的盐酸的离子平均活度系数可由下面关系式得到：

$$E_{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{b}{b^\ominus} = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

重排后可写为

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^\ominus - E_{\text{cell}}}{2RT/F} - \ln \frac{b}{b^\ominus} \tag{6D.7}$$

简要说明6D.3

例题6D.1的数据中包含这样一个事实，即当 $b = 9.138 \times 10^{-3} b^\ominus$ 时， $E_{\text{cell}} = 0.468\ 60\ \text{V}$ 。由于 $2RT/F = 0.051\ 39\ \text{V}$ ，且在例题中已知 $E_{\text{cell}}^\ominus = 0.223\ 2\ \text{V}$ ，故在该浓度时的平均活度系数为

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{0.223\ 2\ \text{V} - 0.468\ 60\ \text{V}}{0.051\ 39\ \text{V}} - \ln(9.138 \times 10^{-3}) = -0.079\ 93$$

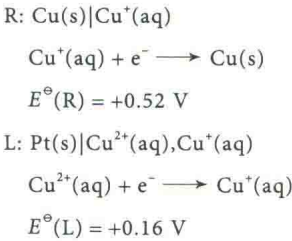
因此， $\gamma_{\pm} = 0.923\ 2$ 。

(c) 平衡常数的测量

标准电极电势的主要用途是计算由任意两个电极形成的电池的标准电势，然后使用该值来计算电池反应的平衡常数。为此，构建 $E_{\text{cell}}^\ominus = E^\ominus(\text{R}) - E^\ominus(\text{L})$ ，然后使用专题6C中式(6C.5)计算 $[E_{\text{cell}}^\ominus = (RT/\nu F) \ln K]$ ，可重排为 $\ln K = \nu FE_{\text{cell}}^\ominus/RT$ 。

简要说明6D.4

歧化反应是其中一个物种同时被氧化和还原的反应。为了研究298 K时的歧化反应 $2\ \text{Cu}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ，可将下列电极组合：



所以，电池反应为 $2\ \text{Cu}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ，其标准电池电势等于

$$E_{\text{cell}}^\ominus = 0.52\ \text{V} - 0.16\ \text{V} = +0.36\ \text{V}$$

现在，计算电池反应的平衡常数。因为 $\nu = 1$ ，且 $RT/F = 0.025\ 693\ \text{V}$ ，由式(6C.5)可得

$$\ln K = \frac{0.36\ \text{V}}{0.025\ 693\ \text{V}} = 14$$

因此， $K = 1.2 \times 10^6$ 。

概念清单

- ☐ 1. 氧化还原对的**标准电极电势**是一个电池的电动势，在该电池中氧化还原对是右侧电极，左侧电极则是标准氢电极，所有物质都以单位活度存在。
- ☐ 2. **电化序**将金属元素按其还原能力排序，还原能力按其在水溶液中的标准电极电势衡量：低的还原高的。
- ☐ 3. 可利用电池电动势与其标准值的差值来测量溶液中离子的活度系数。
- ☐ 4. 可用标准电极电势计算标准电池电动势，然后计算电池反应的平衡常数。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
由标准电极电势得到标准电池电动势	$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus(\text{R}) - E^\ominus(\text{L})$	电池：左 右	6D.3
组合的标准电极电势	$\nu_{\text{c}}E^\ominus(\text{c}) = \nu_{\text{a}}E^\ominus(\text{a}) - \nu_{\text{b}}E^\ominus(\text{b})$		6D.5

主题 6 化学平衡——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 6A 平衡常数

讨论题

D6A.1 解释反应物和产物的混合如何影响化学平衡的位置。

D6A.2 在平衡常数表达式中不包含纯液体或纯固体的物理解释是什么？

练习题

E6A.1(a) 考虑反应 $A \longrightarrow 2B$ 。起初系统中有 1.5 mol A，没有 B。当反应进度等于 0.60 mol 时，A 和 B 的量是多少？

E6A.1(b) 考虑反应 $2A \longrightarrow B$ 。起初系统中有 1.75 mol A 和 0.12 mol B。当反应进度等于 0.30 mol 时，A 和 B 的量是多少？

E6A.2(a) 当反应 $A \longrightarrow 2B$ 进行了 0.10 mol (即 $\Delta \xi = +0.10$ mol) 时，系统的摩尔吉布斯能变化了 $-6.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在该阶段反应的吉布斯能是多少？

E6A.2(b) 当反应 $2A \longrightarrow B$ 进行了 0.051 mol (即 $\Delta \xi = +0.051$ mol) 时，系统的摩尔吉布斯能变化了 $-2.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在该阶段反应的吉布斯能是多少？

E6A.3(a) 指出在 298 K、标准条件下，从参考状态的单质形成甲烷是放能的还是吸能的？

E6A.3(b) 指出在 298 K、标准条件下，从参考状态的单质形成液态苯是放能的还是吸能的？

E6A.4(a) 写出反应 $A + 2B \longrightarrow 3C$ 的反应商。

E6A.4(b) 写出反应 $2A + B \longrightarrow 2C + D$ 的反应商。

E6A.5(a) 写出反应 $P_4(s) + 6H_2(g) \rightleftharpoons 4PH_3(g)$ 的平衡常数，气体当作完美气体处理。

E6A.5(b) 写出反应 $CH_4(g) + 3Cl_2(g) \rightleftharpoons CHCl_3(l) + 3HCl(g)$ 的平衡常数，气体当作完美气体处理。

E6A.6(a) 利用资源部分中的数据，确定下列哪个反应在 298 K 时的 $K > 1$ ？

(i) $2CH_3CHO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CH_3COOH(l)$, (ii) $2AgCl(s) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2AgBr(s) + Cl_2(g)$

E6A.6(b) 利用资源部分中的数据，确定下列哪个反应在 298 K 时的 $K < 1$ ？

(i) $Hg(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons HgCl_2(s)$, (ii) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

E6A.7(a) 300 K 时，一个反应的标准吉布斯能是 $-320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，另一个反应的标准吉布斯能是 $-55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则 300 K 时，这两个反应的平衡常数的比值是多少？

E6A.7(b) 300 K 时，一个反应的标准吉布斯能是 $-200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，另一个反应的标准吉布斯能是 $+30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则 300 K 时，这两个反应的平衡常数的比值是多少？

E6A.8(a) 298 K 时，反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ 的标准吉布斯能是 $-32.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当 $Q =$ (i) 0.010, (ii) 1.0, (iii) 10.0, (iv) 100 000, (v) 1 000 000 时， $\Delta_r G$ 的值分别是多少？根据计算的值，估计 (通过内插) K 的值。 K 的实际值是多少？

E6A.8(b) 298 K 时，反应 $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ 的标准吉布

斯能是 $-4.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当 $Q =$ (i) 0.10, (ii) 1.0, (iii) 10, (iv) 100 时， $\Delta_r G$ 的值分别是多少？根据计算的值，估计 (通过内插) K 的值。 K 的实际值是多少？

E6A.9(a) 在 2257 K 和 1.00 bar 总压下，反应 $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ 达平衡时，1.77% 的水分解。计算 K 。

E6A.9(b) 对于平衡 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ ，在 298 K 和 1.00 bar 总压下，解离度 α 等于 0.201。计算 K 。

E6A.10(a) 对于反应 $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ ，请建立 K 和 K_c 之间的关系式。

E6A.10(b) 对于反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ，请建立 K 和 K_c 之间的关系式。

E6A.11(a) 在气相反应 $2A + B \rightleftharpoons 3C + 2D$ 中，发现当 1.00 mol A, 2.00 mol B 和 1.00 mol D 混合并在 25 °C 达到平衡时，得到的混合物在总压为 1.00 bar 时含有 0.90 mol C。计算 (i) 平衡时每个组分的摩尔分数，(ii) K 和 (iii) $\Delta_r G^\circ$ 。

E6A.11(b) 在气相反应 $A + B \rightleftharpoons C + 2D$ 中，发现当 2.00 mol A, 1.00 mol B 和 3.00 mol D 混合并在 25 °C 达到平衡时，得到的混合物在总压为 1.00 bar 时含有 0.79 mol C。计算 (i) 平衡时每个组分的摩尔分数，(ii) K 和 (iii) $\Delta_r G^\circ$ 。

E6A.12(a) 503 K 时，冰片 ($C_{10}H_{17}OH$) 在气相中异构化为异冰片的反应的标准吉布斯能为 $+9.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在总压为 600 Torr 时，计算由 0.15 mol 冰片和 0.30 mol 异冰片组成的混合物中的反应吉布斯能。

E6A.12(b) 500 K 时，在固体铀和铀氢化物 (UH_3) 上方 H_2 的平衡压力为 139 Pa。计算 500 K 时 $UH_3(s)$ 的标准生成吉布斯能。

E6A.13(a) 298 K 时， $NH_3(g)$ 的标准生成吉布斯能为 $-16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 N_2 、 H_2 和 NH_3 (作为完美气体处理) 的分压分别为 3.0 bar、1.0 bar 和 4.0 bar 时，相应的反应吉布斯能是多少？在这种情况下，反应的自发方向是什么？

E6A.13(b) 298 K 时， $PH_3(g)$ 的标准生成吉布斯能为 $+13.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 H_2 和 PH_3 (作为完美气体处理) 的分压分别为 1.0 bar 和 0.6 bar 时，相应的反应吉布斯能是多少？在这种情况下，反应的自发方向是什么？

E6A.14(a) 在 25 °C 时，反应 $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$ 的平衡常数 $K = 3.9 \times 10^{-11}$ ，且 $CaF_2(s)$ 的标准生成吉布斯能为 $-1167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 $CaF_2(aq)$ 的标准生成吉布斯能。

E6A.14(b) 在 25 °C 时，反应 $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$ 的平衡常数 $K = 1.4 \times 10^{-8}$ ，且 $PbI_2(s)$ 的标准生成吉布斯能为 $-173.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 $PbI_2(aq)$ 的标准生成吉布斯能。

问 题

P6A.1 在25℃时, 反应 $\text{I}_2(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$ 的平衡常数为0.164。(a) 计算该反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 。(b) 气体溴被引入具有过量固体碘的容器中。压力和温度分别保持在0.164 atm和25℃。求平衡时IBr(g)的分压。假设所有的溴都是气态, 碘的蒸气压可以忽略不计。(c) 事实上, 固体碘在25℃时有可测量的蒸气压。在这种情况下, 计算结果又将如何?

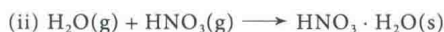
P6A.2 计算反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}(\text{g})$ 的平衡常数。已知在298 K时, 生产液态甲醛的 $\Delta_r G^\ominus = +28.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甲醛在该温度下的蒸气压为1 500 Torr。

P6A.3 870 K下, 密封容器中充入0.300 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 、0.400 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 和0.200 mol $\text{HI}(\text{g})$, 总压力为1 bar。已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $K = 870$, 计算平衡时混合物中各组分的量。

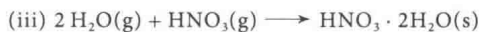
P6A.4 作为一种可能导致南极臭氧空洞的多相反应的催化剂, 硝酸水合物备受关注。在190 K时, 一些反应的标准吉布斯能如下:



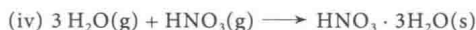
$$\Delta_r G^\ominus = -23.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^\ominus = -57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^\ominus = -85.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^\ominus = -112.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.13 \text{ } \mu\text{bar}$, $p_{\text{HNO}_3} = 0.41 \text{ nbar}$, 哪种固体在190 K时热力学最稳定? 提示: 当前条件下, 试着计算每个反应的 $\Delta_r G$ 。如果一个以上的固体可自发形成, 就计算一种固体转化为另一种固体的 $\Delta_r G$ 。

P6A.5 用反应进度 ξ 的平衡值来表示气相反应 $\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ 的平衡常数。已知最初A和B以化学计量比存在。求出 ξ 作为反应混合物总压 p 的函数的表达式, 并将所得表达式作图。

P6A.6 考虑平衡 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。根据资源部分中的数据表, 估算在298 K时 $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 对 K 值的贡献。

专题 6B 条件对平衡的影响

讨论题

D6B.1 热力学平衡常数对压力和温度变化的响应不同于以分压表示的平衡常数。讨论原因。

D6B.2 用热力学函数解释勒夏特列原理。该原理有例外吗?

D6B.3 范特霍夫方程表示 K 对温度的依赖性, 解释其分子基础。

练习题

E6B.1(a) 在25℃和1 bar反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡时, 有18.46%四氧化二氮分解。计算 (i) 25℃和 (ii) 100℃时的 K 值。已知在上述温度范围内 $\Delta_r H^\ominus = +56.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E6B.1(b) 在1 600 K和1 bar反应 $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}(\text{g})$ 达到平衡时, 有24%溴分子分解。计算 (i) 1 600 K和 (ii) 2 000 K时的 K 值。已知在上述温度范围内 $\Delta_r H^\ominus = +112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E6B.2(a) 由资源部分的信息, 计算反应 $\text{PbO}(\text{s, red}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 (i) 298 K和 (ii) 400 K时的标准吉布斯能和平衡常数。假设标准反应焓与温度无关。

E6B.2(b) 由资源部分的信息, 计算反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CHCl}_3(\text{l}) + 3\text{HCl}(\text{g})$ 在 (i) 25℃和 (ii) 50℃时的标准吉布斯能和平衡常数。假设标准反应焓与温度无关。在298.15 K时, $\Delta_r G^\ominus(\text{CHCl}_3, \text{l}) = -73.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\ominus(\text{CHCl}_3, \text{l}) = -134.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E6B.3(a) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准反应焓在920~1 280 K时近似恒定, 约为 $+224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在1 280 K时, 标准反应吉布斯能为 $+33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算平衡常数大于1时的温度。

E6B.3(b) 某反应的标准反应焓在800~1 500 K时近似恒定, 约为 $+125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在1 120 K时, 标准反应吉布斯能为 $+22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算平衡常数大于1时的温度。

E6B.4(a) 反应 $2\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 的平衡常数在300~600 K时符合表达式 $\ln K = A + B/T + C/T^2$, 其中 $A = -1.04$, $B = -1 088 \text{ K}$, $C = 1.51 \times 10^5 \text{ K}^2$ 。计算400 K时的标准反应焓和标准反应熵。

E6B.4(b) 某反应的平衡常数在400~500 K时符合表达式 $\ln K = A + B/T + C/T^3$, 其中 $A = -2.04$, $B = -1 176 \text{ K}$, $C = 2.1 \times 10^7 \text{ K}^3$ 。计算450 K时的标准反应焓和标准反应熵。

E6B.5(a) 对于反应 $\text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 当总压在恒温下从1.0 bar增加到2.0 bar时, 计算 K_x 的变化百分数。

E6B.5(b) 对于反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{NO}_2(\text{g})$, 当总压在恒温下从1.0 bar增加到2.0 bar时, 计算 K_x 的变化百分数。

E6B.6(a) 冰片 ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) 至其异构体异冰片的气相异构化平衡常数在503 K时为0.106。将由7.50 g冰片和14.0 g异冰片组成的混合物在5.0 dm³容器中加热至503 K, 使其达到平衡。计算平衡时两种物质的摩尔分数。

E6B.6(b) 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ 在2 300 K时的平衡常数为 1.69×10^{-3} 。将由5.0 g氮气和2.0 g氧气组成的混合物在1.0 dm³容器中加热至2 300 K, 使其达到平衡。计算平衡时NO的摩尔分数。

E6B.7(a) 当温度在298 K下升高10 K时, 平衡常数 (i) 加倍和 (ii) 减半所对应的标准反应焓分别是多少?

E6B.7(b) 当温度在310 K下升高15 K时, 平衡常数 (i) 加倍和 (ii) 减半所对应的标准反应焓是多少?

E6B.8(a) 估算 $\text{CaCO}_3(\text{s, 方解石})$ 分解成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$ 的平衡常数变为1时的温度。假设 $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ 。

E6B.8(b) 估算反应 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数变为1时的温度。假设 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ bar}$ 。

E6B.9(a) 某无机盐在367℃时的解离 $\text{A}_2\text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A}_2(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$,

蒸气压为 208 kPa，而在 477 °C 时，解离蒸气压上升至 547 kPa。对于 $A_2B(s)$ 的解离反应，计算在 422 °C 时的 (i) 平衡常数，(ii) 标准反应吉布斯能，(iii) 标准焓和 (iv) 标准熵。假设蒸气表现为完美气体， $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 在给定温度范围内与温度无关。

E6B.9(b) 固体氯化铵按下式解离： $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) +$

问 题

P6B.1 反应 $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ 的平衡常数在 288 K 时为 2.13×10^6 ，在 308 K 时为 1.75×10^5 。计算标准反应焓（假设它在给定温度范围内为常数）。

P6B.2 考虑甲烷 $CH_4(g)$ 分解成单质 $H_2(g)$ 和 $C(s, \text{石墨})$ 。(a) 已知在 298 K 时， $\Delta_r H^\ominus(CH_4, g) = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S^\ominus = 80.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 298 K 时的平衡常数。(b) 假设 $\Delta_r H^\ominus$ 与温度无关，计算 50 °C 时的 K 。(c) 计算甲烷在 298 K、总压为 0.010 bar 时的解离度 α 。(d) 在不进行任何数值计算的情况下，解释该反应的解离度将如何随着压力和温度的变化而改变。

P6B.3 在 450~715 K，在 $U(s)$ 和 $UH_3(s)$ 上方 H_2 的平衡压力符合表达式

$$\ln(p/\text{Pa}) = A + B/T + C \ln(T/K)$$

其中 $A = 69.32$ ， $B = -1.464 \times 10^4 \text{ K}$ ， $C = -5.65$ 。推导 $UH_3(s)$ 标准生成焓的表达式，并由此计算 $\Delta_r C_p^\ominus$

P6B.4 对反应 $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$ ，使用下列数据计算标准反应焓：

T/K	300	500	1 000
K	4.0×10^{31}	4.0×10^{18}	5.1×10^8

P6B.5 在高温及 1 bar 总压下， $CO_2(g)$ 分解为 $CO(g)$ 和 $O_2(g)$ 的解离度 α 随温度变化如下：

T/K	1 395	1 443	1 498
$\alpha/10^{-4}$	1.44	2.50	4.71

假设在该温度范围内 $\Delta_r H^\ominus$ 是常数，计算 1443 K 时的 K ， $\Delta_r G^\ominus$ ， $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ （可进行合理近似）。

P6B.6 $CaCl_2 \cdot NH_3(s)$ 分解为 $CaCl_2(s)$ 和 $NH_3(g)$ 的标准反应焓在 350~470 K 几乎恒定在 $+78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 400 K、 $CaCl_2 \cdot NH_3$ 存在时， NH_3 的平衡压力为 1.71 kPa。找出在上述温度区间内 $\Delta_r G^\ominus$ 与温度关系的表达式。

P6B.7 在 437 K 和 101.9 kPa 的外压下，乙酸在 21.45 cm³ 容

$HCl(g)$ 。 NH_4Cl 在 427 °C 时的解离蒸气压为 608 kPa，而在 459 °C 时的解离蒸气压上升至 1115 kPa。对于 NH_4Cl 的解离反应，计算在 427 °C 时的 (i) 平衡常数，(ii) 标准反应吉布斯能，(iii) 标准焓和 (iv) 标准熵。假设蒸气表现为完美气体， $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 在给定温度范围内与温度无关。

问题 6B.8 通过测量总压可监测 $I_2(g)$ 的解离，三组实验结果如下：

器内蒸发，然后容器被密封。在密封容器内的乙酸质量为 0.051 9 g。在同一容器内于 471 K 时重复该实验，发现存在 0.038 0 g 乙酸。计算气相中乙酸的二聚反应的平衡常数，以及二聚反应的标准熵。

P6B.8 通过测量总压可监测 $I_2(g)$ 的解离，三组实验结果如下：

T/K	973	1 073	1 173
$100p/\text{atm}$	6.244	6.500	9.181
$10^4 n_{I_2}$	2.470 9	2.455 5	2.436 6

其中 n_{I_2} 是引入 342.68 cm³ 容器中 I_2 分子的物质的量。计算解离平衡常数和标准解离焓，假设标准解离焓在上述温度区间为常数。

P6B.9 1980 年代报道， $\Delta_r H^\ominus(SiH_2)$ 为 243~289 kJ·mol⁻¹。如果标准生成焓是这种程度的不确定，那么，在 (a) 298 K 和 (b) 700 K 时，由单质生成 SiH_2 的平衡常数的不确定因子是多少？

P6B.10 燃料电池有望成为汽车的动力来源。已研究将氢气和一氧化碳用于燃料电池，因此它们在熔融盐中的溶解度是令人感兴趣的。实验发现，它们在熔融 $NaNO_3/KNO_3$ 混合物中的溶解度分别符合下列表达式：

$$\lg[s_{H_2}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1})] = -5.39 - \frac{768}{T/K}$$

$$\lg[s_{CO}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1})] = -5.98 - \frac{980}{T/K}$$

计算在 570 K 时两种气体的标准摩尔溶解焓。

P6B.11 根据标准反应吉布斯能在温度 T 时的值，以及表 2B.1 中列出的摩尔热容表达式 ($C_{p,m} = a + bT + c/T^2$) 中的系数 a 、 b 和 c ，求出温度 T 时的标准反应吉布斯能的表达式。根据 298 K 时 $H_2O(l)$ 的标准生成吉布斯能的值，计算其在 372 K 时的标准生成吉布斯能。

P6B.12 推导一般气相反应中 K_c 与温度关系的表达式。

专题 6C 化学电池

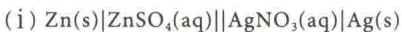
讨论题

- D6C.1 解释为什么不是氧化还原反应的反应可以用来产生电流。
- D6C.2 区分原电池和电解池。
- D6C.3 解释盐桥的作用。

练习题

需要利用专题 6D 中的信息来完成答案。

E6C.1(a) 写出下列每个电池的电池反应和电极半反应，并计算标准电池电势。



问题 6C.4 为什么必须在零电流条件下测量电池电势？

- D6C.4 为什么必须在零电流条件下测量电池电势？
- D6C.5 当从电池中产生电流时，确定这对电池电势的贡献。

问题 6C.12 推导一般气相反应中 K_c 与温度关系的表达式。



E6C.1(b) 写出下列每个电池的电池反应和电极半反应，并计算标准电池电势。

- (i) $\text{Pt(s)}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{HCl(aq)}||\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq})|\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})|\text{Ag(s)}$
 (ii) $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq})||\text{Sn}^{4+}(\text{aq}), \text{Sn}^{2+}(\text{aq})|\text{Pt(s)}$
 (iii) $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq})|\text{MnO}_2(\text{s})|\text{Pt(s)}$

E6C.2(a) 设计对应于下列反应的电池, 计算每种情况下的标准电池电势。

- (i) $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$
 (ii) $2 \text{AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HCl(aq)} + 2 \text{Ag(s)}$
 (iii) $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$

E6C.2(b) 设计对应于下列反应的电池, 计算每种情况下的标准电池电势。

- (i) $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
 (ii) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HI(aq)}$
 (iii) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$

E6C.3(a) 利用德拜-休克尔极限定律和能斯特方程, 估算 25 °C 时电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgBr(s)}|\text{KBr(aq}, 0.050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})||\text{Cd(NO}_3)_2(\text{aq}, 0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Cd(s)}$ 的电池电势。

问 题

需要利用专题 6D 中的信息来完成答案。

P6C.1 燃料电池利用外部提供的试剂之间的化学反应来产生电势差。在 1 bar 和 298 K 时, 由 (a) 氢气和氧气, (b) 丁烷燃烧为燃料, 电池的标准电势分别是多少?

P6C.2 由电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl(aq)}|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$ 的标准电池电势 $E^\ominus_{\text{cell}} = +1.23 \text{ V}$, 计算 298 K 时 $\Delta_r G^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 的值。

P6C.3 虽然氢电极在概念上可能是最简单的电极, 并且是电化学系统中选择参考电势的基础, 但是使用起来很麻烦。为此, 研究人员设计了几个替代品。其中之一是醌氢醌电极 [醌氢醌 ($\text{Q} \cdot \text{QH}_2$) 是醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{Q}$) 和氢醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2 = \text{QH}_2$) 的复合物], 其中 Q 和 QH_2 的浓度彼此相等。电极半反应为 $\text{Q(aq)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{QH}_2(\text{aq}), E = +0.699 \text{ V}$ 。如果制备了电池 $\text{Hg(s)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{HCl(aq)}|\text{Q} \cdot \text{QH}_2|\text{Au(s)}$, 测得的电池电势为 +0.190 V, 则 HCl 溶液的 pH 是多少?

专题 6D 电极电势

讨论题

D6D.1 描述一种测量氧化还原对的标准电极电势的方法。

练习题

E6D.1(a) 根据标准电极电势数据, 计算 25 °C 时下列反应的平衡常数。

- (i) $\text{Sn(s)} + \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
 (ii) $\text{Sn(s)} + 2 \text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{SnCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$

E6D.1(b) 根据标准电极电势数据, 计算 25 °C 时下列反应的平衡常数。

- (i) $\text{Sn(s)} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{SnSO}_4(\text{aq})$
 (ii) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+(\text{aq})$

E6D.2(a) 25 °C 时, 电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgI(s)}|\text{AgI(aq)}|\text{Ag(s)}$ 的标准电势是 +0.950 9 V。计算 AgI(s) 解离的平衡常数。

E6D.2(b) 25 °C 时, 电池 $\text{Bi(s)}|\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s})|\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{aq})|\text{Bi(s)}$ 的标准电势是 +0.96 V。计算 $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s})$ 解离的平衡常数。

E6C.3(b) 考虑电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)|\text{HCl(aq)}|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$, 其电池反应为 $2 \text{AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{HCl(aq)}$

在 25 °C 和 HCl(aq) 的质量摩尔浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E_{\text{cell}} = +0.465 \text{ V}$ 。(i) 写出电池反应的能斯特方程; (ii) 计算电池反应的 $\Delta_r G$; (iii) 假设在此浓度时德拜-休克尔极限定律适用, 计算 $E^\ominus(\text{AgCl/Ag}, \text{Cl}^-)$ 。

E6C.4(a) 丹尼尔电池的电池反应为 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$, 25 °C 时标准电池电势是 1.10 V。计算相应的标准反应吉布斯能。

E6C.4(b) Bunsen 电池的电池反应为 $\text{Zn(s)} + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{NO}_2(\text{g})$, 在 25 °C 时的标准电池电势是 -0.040 V。计算该电池能做的电功。

E6C.5(a) 298 K 时, 对于一个 $\nu = 2$ 的反应, 当 Q 值下降至原先的 1/10, 则电池电势变化多少?

E6C.5(b) 298 K 时, 对于一个 $\nu = 3$ 的反应, 当 Q 值增加至原先的 5 倍, 则电池电势变化多少?

P6C.4 当对下列电池做出指定的改变时, 预期电池电势会发生什么变化。在每种情况下利用能斯特方程确认你的预测。

(a) 在电池 $\text{Ag(s)}|\text{AgNO}_3(\text{aq}, c_L)||\text{AgNO}_3(\text{aq}, c_R)|\text{Ag(s)}$ 中, 左侧硝酸银溶液的物质的量浓度增加。

(b) 在电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p_L)|\text{HCl(aq)}|\text{H}_2(\text{g}, p_R)|\text{Pt(s)}$ 中, 左侧氢气的压力增加。

(c) 在电池 $\text{Pt(s)}|\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{aq}), \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{aq})||\text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq})|\text{MnO}_2(\text{s})|\text{Pt(s)}$ 中, 右侧电极室内溶液的 pH 下降。

(d) 在电池 $\text{Pt(s)}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{HCl(aq)}||\text{HBr(aq)}|\text{Br}_2(\text{l})|\text{Pt(s)}$ 中, HCl(aq) 的浓度增大。

(e) 在电池 $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq})||\text{Sn}^{4+}(\text{aq}), \text{Sn}^{2+}(\text{aq})|\text{Pt(s)}$ 中, 在两侧电极室内都加入一些 FeCl_3 。

(f) 在电池 $\text{Fe(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq})||\text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq})|\text{MnO}_2(\text{s})|\text{Pt(s)}$ 中, 在两侧电极室内都加入一些酸。

D6D.2 解释玻璃电极可用于测定水溶液 pH 的原因。

E6D.3(a) (i) 利用资源部分的信息, 计算 25 °C 时电池



的标准电势和电池反应的标准吉布斯能和标准焓。(ii) 估算 35 °C 时的 $\Delta_r G^\ominus$ 。

E6D.3(b) 计算 25 °C 时电池 $\text{Pt(s)}|\text{胱氨酸(aq)}, \text{半胱氨酸(aq)}||\text{H}^+(\text{aq})|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}$ 的标准电池电势, 以及电池反应的标准吉布斯能。已知胱氨酸(aq) + $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2$ 半胱氨酸(aq) 的 $E^\ominus = -0.34 \text{ V}$ 。

E6D.4(a) 在标准条件下, 汞可以从硫酸锌水溶液中生产金属锌吗?

E6D.4(b) 在标准条件下, 氯气在碱性溶液中能把水氧化为氧气吗?

问 题

P6D.1 表中列出的热力学数据可以用来预测电池的标准电势,即使它不能被直接测量。反应 $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{FeCl}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2\text{KCl}(\text{aq})$ 在 298 K 时的标准吉布斯能为 $-62.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(a) 计算相应原电池的标准电势。(b) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}, \text{CrO}_4^{2-}$ 的标准电极电势。

P6D.2 构建一个燃料电池,其中两个电极都利用甲烷的氧化。左边电极利用甲烷的完全氧化至二氧化碳和液态水,右边电极利用甲烷的部分氧化至一氧化碳和液态水。(a) 哪个电极是阴极?(b) 当所有气体都处在 1 bar 时,25 °C 时电池电势是多少?

P6D.3 生态学上一个重要的平衡是天然水中碳酸根离子和碳酸氢根离子之间的平衡。(a) $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 和 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 的标准生成吉布斯能分别为 $-527.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-586.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, H_2 氧化还原对的标准电极电势是多少?(b) 计算电池反应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$ 的标准电池电势。(c) 写出电池反应的能斯特方程。(d) 298 K 时,当 pH 变到 7.0 时,预测和计算电池电势的变化。

P6D.4 以高精度测量电池 $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)|\text{HCl}(\text{aq}, b)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$ 的电池电势,在 25 °C 时得到以下结果:

$b/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.607 7	3.076 9	5.040 3	7.693 8	10.947 4
E/V	0.600 80	0.568 25	0.543 66	0.522 67	0.505 32

计算标准电池电势和在这些质量摩尔浓度下 HCl 的平均活度系数。(对数据进行最小二乘平方拟合,以得到最佳直线。)

P6D.5 对氢气/氧气燃料电池,总的四电子电池反应为 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,其标准电池电势在 293 K 时为 +1.233 5 V,在 303 K 时为 +1.225 1 V。计算上述温度范围内的标准反应焓和标准反应熵。

P6D.6 $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ 对的标准电极电势符合表达式

$$E^\ominus/\text{V} = 0.236\,59 - 4.856 \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}) - 3.420\,5 \times 10^{-6}(\theta/^\circ\text{C})^2 + 5.869 \times 10^{-9}(\theta/^\circ\text{C})^3$$

计算 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 在 298 K 时的标准生成吉布斯能、标准生成焓和标准熵。

主题6 化学平衡

综合题

I6.1 Thron 等人 [*J. Phys. Chem.* **100**, 14178 (1996)] 通过光电电子电离对 $\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})$ 进行了研究。由测量结果,他们得到 $\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}_2\text{O}) = +77.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。文献中关于反应 $\text{Cl}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HOCl}(\text{g})$ 的数据为 $K = 8.2 \times 10^{-2}$, $\Delta_r S^\ominus = +16.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。他们将自己的测量结果和该文献数据,以及容易获得的水蒸气的热力学数据结合起来,报告了 $\Delta_f H^\ominus(\text{HOCl})$ 的数值。计算该数值。所有物理量都是 298 K 下的数据。

I6.2 已知 25 °C 时,丹尼尔电池中反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G^\ominus = -212.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对 $b_{\text{CuSO}_4} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b_{\text{ZnSO}_4} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 计算 (a) 溶液的离子强度, (b) 电极室内的平均离子活度系数, (c) 反应商, (d) 标准电池电势, (e) 电池电势。(在每个电极室内取 $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$, 使用德拜-休克尔极限定律。)

I6.3 考虑电池 $\text{Zn}(\text{s})|\text{ZnCl}_2(0.005\,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$, 其电池反应是 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, 电池电势是 +1.227 2 V, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\,8 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0.267\,6 \text{ V}$ 。(a) 写出电池的能斯特方程。计算 (b) 标准电池电势, (c) 电池反应的 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r G^\ominus$ 和 K 。(d) 由测得的电池电势,计算 ZnCl_2 的平均离子活度和活度系数。(e) 由德拜-休克尔极限定律,计算 ZnCl_2 的平均离子活度系数。(f) 已知 $(\partial E_{\text{cell}}/\partial T)_p = -4.52 \times 10^{-4} \text{ V/K}$, 计算 $\Delta_r S$ 和 $\Delta_r H$ 。

I6.4 人们报道了电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)|\text{NaOH}(\text{aq}, 0.010\,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{NaCl}(\text{aq}, 0.010\,25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ 的电势测量结果,数据如下:

$\theta/^\circ\text{C}$	20.0	25.0	30.0
E_{cell}/V	1.047 74	1.048 64	1.049 42

计算这些温度下的 $\text{p}K_w$ 和 25.0 °C 时水的质子自迁移反应的标准焓和标准熵。 K_w 是液态水中质子自迁移反应的平衡常数。

I6.5 电池 $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgX}(\text{s})|\text{MX}(b_1)|\text{M}_x\text{Hg}|\text{MX}(b_2)|\text{AgX}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$, 其

电势的测量值如下,其中 M_xHg 表示汞齐,电解质是乙二醇中的 LiCl , $\text{M} = \text{Li}$ 和 $\text{X} = \text{Cl}$ 。估算标记 * 的质量摩尔浓度时的活度系数,并利用该数值,从测得的其他质量摩尔浓度下的电池电势计算活度系数。将你的答案基于戴维斯公式 [式 (5F.30b)], 式中 $A = 1.461$, $B = 1.70$, $C = 0.20$, $I = b/b^\ominus$ 。针对 $b_2 = 0.091\,41 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$:

$b_1/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.055 5	0.091 41	0.165 2	0.217 1	1.040	1.350*
E/V	-0.022 0	0.000 0	0.026 3	0.037 9	0.115 6	0.133 6

I6.6 电池 $\text{Pd}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar})|\text{BH}(\text{aq}, b), \text{B}(\text{aq}, b)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$ 的电池电势数据如下所示。每次测量是在等物质的量浓度的 2-氨基吡啶氯化物 (BH) 和 2-氨基吡啶 (B) 中进行的。所有数据均为 25 °C 时的数据,且发现 $E^\ominus = 0.222\,51 \text{ V}$ 。用这些数据计算 25 °C 时酸的 $\text{p}K_a$ 和 BH 的平均活度系数 ($\gamma_\pm$), 后者是质量摩尔浓度 (b) 和离子强度 (I) 的函数。使用戴维斯公式 [式 (5F.30b)], 式中 $A = 0.509\,1$, B 和 C 是和离子有关的参数。

$b/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$E_{\text{cell}}(25^\circ\text{C})/\text{V}$	0.744 52	0.728 53	0.719 28	0.713 14	0.708 09
$b/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
$E_{\text{cell}}(25^\circ\text{C})/\text{V}$	0.703 80	0.700 59	0.697 90	0.695 71	0.693 38

提示:使用数学软件或电子表格程序。

I6.7 在尝试这个问题之前,在本书的网站上阅读“应用案例 9”。在这里,你将了解三磷酸腺苷 (ATP) 在 pH = 7 和 310 K 时水解为二磷酸腺苷 (ADP) 是放能的这一现象的分子基础。(a) 人们认为 ATP 水解放能的部分原因是聚磷酸盐水解的标准熵是正的这一事实。为什么熵的增加伴随着三磷酸基团水解成二磷酸和磷酸基团?(b) 在相同的条件下, H_4ATP 和 MgATP_2 (Mg^{2+} 和 ATP^{4-} 之间的络合物) 水解的吉布斯能,与 ATP^{4-} 水解的吉布斯能相比较有较小负值。这一观察已被用于支持假设,即相邻的磷酸基团之间的静电排斥是控制 ATP 水解放能的

一个因素。请为该假设提供理论依据，并讨论实验证据如何支持它。这些静电效应对决定反应放能性的 $\Delta_r S$ 和 $\Delta_r H$ 项有贡献吗？提示：在 MgATP_2 络合物中， Mg^{2+} 和 ATP^{4-} 间形成两个键：一个涉及属于 ATP^{4-} 末端磷酸基团的带负电荷的氧原子，另一个涉及与 ATP^{4-} 末端磷酸基团相邻的、属于磷酸基团的带负电荷的氧原子。

16.8 在尝试这个问题之前，在本书的网站上阅读“应用案例9”。为了了解细胞条件对三磷酸腺苷（ATP）驱动生物化学过程能力的影响，将ATP水解为ADP（二磷酸腺苷）的标准吉布斯能与在37℃和 $\text{pH} = 7.0$ 的环境下，ATP、ADP及 P_i 的浓度均为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时的反应吉布斯能相比较。

16.9 在尝试这个问题之前，在本书的网站上阅读“应用案例9”。在生物化学标准条件下，1 mol葡萄糖完全氧化的有氧呼吸产生约38 mol ATP。（a）在生物化学标准条件下，有氧呼吸的百分比效率是多少？（b）在活细胞中更容易观察到下列条件： $p_{\text{CO}_2} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ atm}$ ， $p_{\text{O}_2} = 0.132 \text{ atm}$ ，[葡萄糖] = $5.6 \text{ pmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $[\text{ATP}] = [\text{ADP}] = [\text{P}_i] = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $\text{pH} = 7.4$ ， $T = 310 \text{ K}$ 。假设可以用物质的量浓度的数值代替活度，计算在这些生理条件下有氧呼吸的效率。（c）典型的柴油机在 $T_c = 873 \text{ K}$ 和 $T_h = 1923 \text{ K}$ 之间工作，效率约为理论极限 $(1 - T_c/T_h)$ 的75%（见专题3A）。将典型柴油机的效率与在典型生理条件下的有氧呼吸的效率（见b部分）进行比较。为什么生物能转换比柴油机中的能量转换效率更高或更低？

16.10 在厌氧细菌中，碳的来源可以是葡萄糖以外的分子，且最终的电子受体是 O_2 以外的分子。细菌能进化成使用乙醇/硝酸盐对而不是葡萄糖/ O_2 对作为代谢能量的来源吗？

16.11 蛋白质的标准电势通常不能用本章描述的方法测量，因为当蛋白质在电极表面反应时，它们常常失去原有的结构和功能。在另一种方法中，氧化的蛋白质在溶液中与一适当的电子

供体反应。然后根据能斯特方程、溶液中所有物质的平衡浓度和已知的电子供体的标准电势来确定蛋白质的标准电势。这种方法可以用蛋白质细胞色素c来说明。在细胞色素c（cyt）和2,6-二氯吡啶酚（D）之间的单电子反应可以采用分光光度法来跟踪，因为溶液中的四种物质各有不同的吸收光谱。把反应写为 $\text{cyt}_{\text{ox}} + \text{D}_{\text{red}} \rightleftharpoons \text{cyt}_{\text{red}} + \text{D}_{\text{ox}}$ ，其中的下标“ox”和“red”分别指氧化态和还原态。（a） $E_{\text{cyt}}^\ominus$ 和 $E_{\text{D}}^\ominus$ 分别是细胞色素c和D的标准电势。证明：在平衡时， $\ln([\text{D}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{D}_{\text{red}}]_{\text{eq}})$ 对 $\ln([\text{cyt}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{cyt}_{\text{red}}]_{\text{eq}})$ 的作图是一条斜率为1、截距为 $F(E_{\text{cyt}}^\ominus - E_{\text{D}}^\ominus)/RT$ 的直线，其中平衡活度用平衡物质的量浓度的数值替代。（b）在298 K， $\text{pH} = 6.5$ 的缓冲液中，得到氧化态的细胞色素c和还原态的D之间的反应的下列数据。比值 $[\text{D}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{D}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$ 和 $[\text{cyt}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{cyt}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$ 通过用强还原剂抗坏血酸钠溶液滴定含有氧化态的细胞色素c和还原态的D的溶液来进行调节。从这些数据求D的标准电极电势（0.237 V），计算细胞色素c在 $\text{pH} 6.5$ 和298 K时的标准电极电势。

$[\text{D}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{D}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$	0.002 79	0.008 43	0.025 7	0.049 7	0.074 8	0.238	0.534
$[\text{cyt}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{cyt}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$	0.010 6	0.023 0	0.089 4	0.197	0.335	0.809	1.39

16.12 南极冬季平流层中ClO的二聚被认为是该地区臭氧严重季节性耗竭的重要原因。下列平衡常数基于对反应 $2 \text{ClO}(\text{g}) \longrightarrow (\text{ClO})_2(\text{g})$ 的测量。

T/K	233	248	258	268	273
K	4.13×10^8	5.00×10^7	1.45×10^7	5.37×10^6	3.20×10^6
T/K	280	288	295	303	
K	9.62×10^5	4.28×10^5	1.67×10^5	6.02×10^4	

（a）导出该反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 的值。（b）计算 $(\text{ClO})_2$ 的标准生成焓和标准摩尔熵，已知 $\Delta_f H^\ominus(\text{ClO}, \text{g}) = +101.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $S_m^\ominus(\text{ClO}, \text{g}) = 226.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

