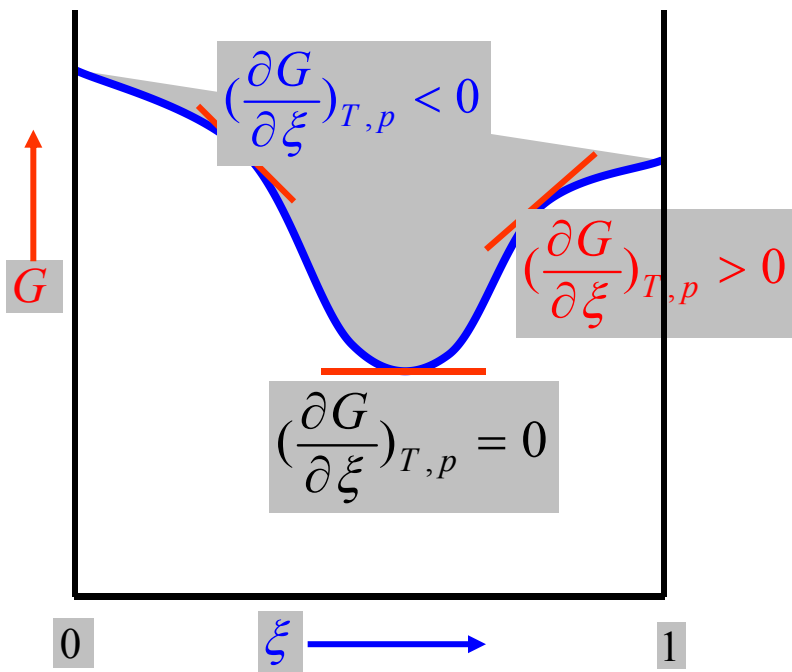


第六章 化学平衡



$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p$$

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(- \frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus}{RT} \right)$$

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

关于《化学平衡》

1. 为什么化学反应通常不能进行到底？使反应能够进行到底的条件是什么？为什么？
2. 化学反应的方向、限度与判据的选择与应用
3. 从热力学平衡条件导出化学反应等温方程式；不同体系化学反应等温方程式的共同点与应用
4. 理解标准平衡常数的定义以及与反应限度的关系；标准平衡常数的测定与计算方法

关于《化学平衡》

5. 理解标准摩尔生成吉布斯自由能的定义. 通过物质标准摩尔吉布斯生成自由能计算标准状态下化学反应的吉布斯自由能变化。
6. 标准平衡常数与标准吉布斯自由能变化之间的相互计算与应用
7. 理解经验平衡常数 K_p 、 K_x 与 K_c 的区别联系; 理解经验平衡常数与标准平衡常数之间的联系。
8. 能通过标准平衡常数计算经验平衡常数; 或通过经验平衡常数计算标准平衡常数, 熟练平衡常数与平衡组成的计算; 最大转化率(理论转化率)的计算。

关于《化学平衡》

9. 理解温度、压力、惰性气体对化学平衡的影响；会分析温度、压力、惰性气体对不同化学反应体系的影响。
10. 理解温度对标准平衡常数的影响，熟练应用VAN' t Hoff (范霍夫方程)。
11. 耦合反应的定义；简单理解耦合反应原理与作用结果。

研究化学平衡的意义

热力学第零定律 — 热力学的互通性，建立温度的科学定义

热力学第一定律 — 计算变化中的热效应

热力学第二定律 — 判断变化的方向和限度问题

热力学第三定律 — 阐述了规定熵的数值，可利用热化学的有关数据解决化学平衡的计算问题

研究化学平衡的意义

把热力学第二定律的一些结论和规律应用于化学反应，从原则上可确定反应进行的方向，反应所能达到的最高限度，以及达到反应平衡时物质间的数量关系及平衡移动的条件，这些对解决生产中的实际问题都是很重要的。

研究化学平衡的意义？

一个化学反应在给定条件下能否进行？理论上可获得的最大转化率为多少？在一定条件下化学反应究竟向哪个方向进行？温度、压力等反应条件的改变如何影响反应？如何控制反应条件使反应按照所需要的方向进行？……

第六章 化学平衡

- 6.1 化学反应的平衡条件、方向与限度
- 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式
- 6.3 平衡常数与化学方程式的关系
- 6.4 复相化学平衡
- 6.5 平衡常数的测定和与计算
- 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响
- 6.7 同时平衡
- 6.8 反应的耦合
- 6.9 近似计算

化学反应概述

本章研究的化学反应系统的特点

1. 封闭系统
2. 不做非膨胀功
3. 反应前后物料达平衡, 即

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

化学平衡的特征和微观特点

1. 参与反应的各物质的量不再随时间而改变
2. 正向反应速率等于逆向反应速率
3. 动态平衡

6.1 化学反应的平衡条件、方向与限度

根据多组分系统的热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

等温、等压条件下

$$(dG)_{T,p} = \sum_B \mu_B dn_B$$

表示
什么?

根据反应进度定义

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad dn_B = \nu_B d\xi \quad \text{代入上式, 得}$$

$$(dG)_{T,p} = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

化学反应的方向与限度

移项, 得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (\text{a})$$

当 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时:

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (\text{b})$$

- 适用于等温、等压、不做非膨胀功的封闭系统
- 参与反应各物质的化学势保持不变
- 这两个公式完全等效

这两个公式适用条件

5.1 化学反应平衡的条件

- 1、等温、等压、不作非膨胀功的一个化学反应；
- 2、反应过程中，各物质的化学势 μ_B 保持不变。

公式(a)表示有限体系中发生微小的变化；

公式(b)表示在大量的体系中发生了反应进度等于1 mol 的变化。这时各物质的浓度基本不变，化学势也保持不变。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad \sum_B \nu_B \mu_B \quad (\Delta_r G_m)_{T,p}$$

三个判据完全等效 “ \leq ”； “ $>$ ” 判据

化学反应的方向与限度

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

以 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 为判据 $dD + eE = gG + hH$

$(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ 反应自发向右进行，趋向平衡

$(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$ 反应自发向左进行，趋向平衡

$(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ 反应达到平衡
-化学反应达到平衡的条件

化学反应的方向与限度

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

以 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 为判据 $dD + eE = gG + hH$

$$\sum_B \nu_B \mu_B < 0$$

反应物的化学势比生成物的高，
反应自发向右进行，趋向平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B > 0$$

反应物的化学势比生成物的低，
反应自发向左进行，趋向平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

反应物的化学势与生成物的相等，
反应达到平衡，即为反应限度

-化学反应达到平衡的条件

本章研究的化学反应系统的特点

1. 封闭系统
2. 不做非膨胀功
3. 反应前后物料达平衡, 即 $0 = \sum_B \nu_B B$

化学平衡的特征和微观特点

1. 参与反应的各物质的量不再随时间而改变
2. 正向反应速率等于逆向反应速率
3. 动态平衡

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad \sum_B \nu_B \mu_B \quad (\Delta_r G_m)_{T,p}$$

三个判据完全等效
“ \leq ”; “ $>$ ” 判据

反应过程中系统吉布斯函数的改变

图说明
什么？

以 $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p}$ 为判据

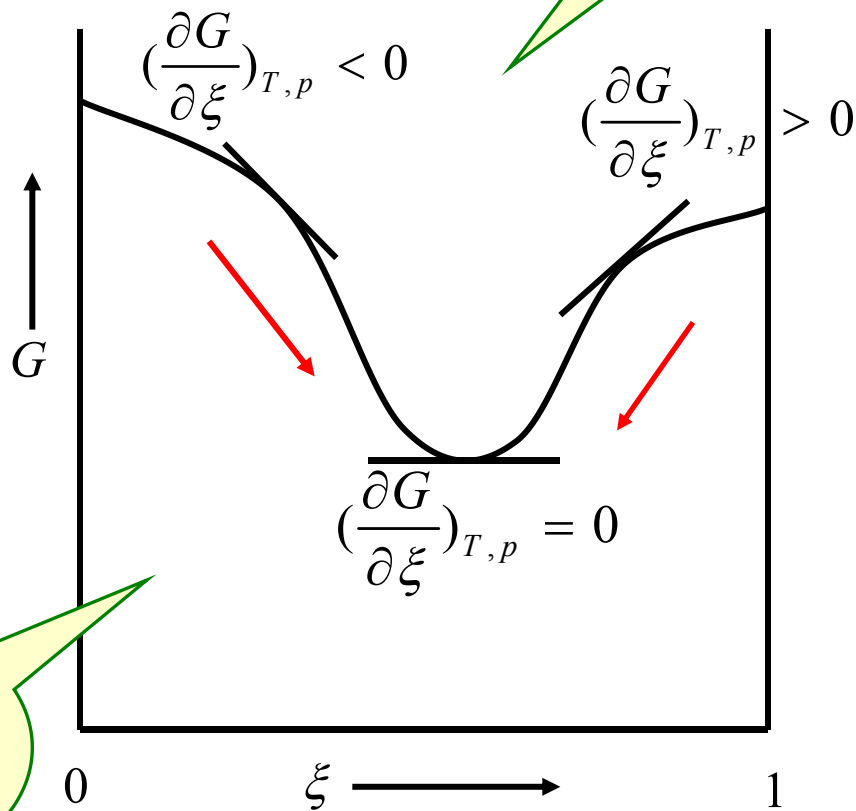
$(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p} < 0$ 自发向右进行，
反应趋向平衡

$(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p} > 0$ 反应自发向左进
行，趋向平衡

$(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p} = 0$

反应达到平衡

-化学反应达到平衡的条件



反应为什
么不能进
行到底，？

Gibbs自由能和 ξ 的关系

为什么化学反应通常不能进行到底？

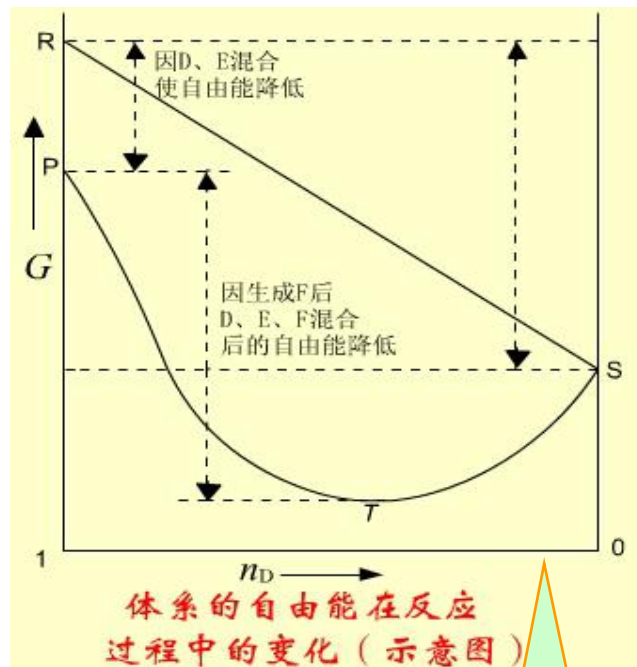
将反应 $D + E \rightleftharpoons 2F$ 为例，在反应过程中吉布斯自由能随反应过程的变化如图所示。

R点，D和E未混合时吉布斯自由能之和；

P点，D和E混合后吉布斯自由能之和；

T点，反应达平衡时，所有物质的吉布斯自由能之总和，包括混合吉布斯自由能；**T**点为平衡点。

S点，纯产物F的吉布斯自由能。



为什么会
出现平衡
点T?

为什么化学反应通常不能进行到底？

封闭系， $W'=0$ ，化学反应（理想气体混合物的反应）



$$t=t_0 \quad \mathbf{n}_D^0 \quad \mathbf{0}$$

$$t=t \quad \mathbf{n}_D \quad \xi$$

$$n_D = n_D^0 - \xi \quad n_E = \xi$$

$$\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

由集合公式： $G = \sum \mu_B n_B$

$$\mathbf{G} = \mathbf{n}_D \mu_D + \mathbf{n}_E \mu_E$$

$$= \mathbf{n}_D \left(\mu_D^\theta + RT \ln \frac{P_D}{P^\theta} \right) + \mathbf{n}_E \left(\mu_E^\theta + RT \ln \frac{P_E}{P^\theta} \right)$$

为什么化学反应通常不能进行到底？

$$= n_D \mu_D^\theta + n_E \mu_E^\theta + n_D RT \ln \frac{P_D}{P^\theta} + n_E RT \ln \frac{P_E}{P^\theta} \quad (1)$$

$$P_B = P y_B$$

$$= n_D \mu_D^\theta + n_E \mu_E^\theta + n_D RT \ln \frac{P}{P^\theta} + n_E RT \ln \frac{P}{P^\theta} \\ + n_D RT \ln y_D + n_E RT \ln y_E$$

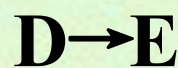
$$= n_D \mu_D^*(T, P) + n_E \mu_E^*(T, P) \\ + RT(n_D \ln y_D + n_E \ln y_E)$$

$$= (n_D^0 - \xi) \mu_D^*(T, P) + \xi \mu_E^*(T, P) + \Delta G_{mix}^\theta \quad (2)$$

$$\Delta G_{mix}^\theta = RT(n_D \ln y_D + n_E \ln y_E)$$

设 $n_D^0 = 1 \text{ mol}$, 则

为什么化学反应通常不能进行到底？



$$\mu_D^* > \mu_E^*$$

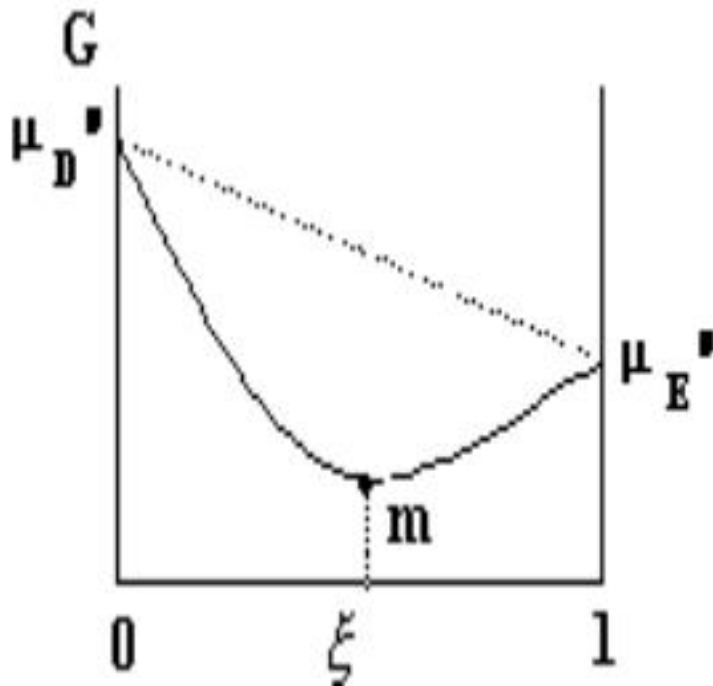
$$G = (n_D^\circ - \xi) \mu_D^*(T, P) + \xi \mu_E^*(T, P) + \Delta G_{mix}^\theta$$



$$G = \mu_D^* + \xi [\mu_E^* - \mu_D^*] + \Delta G_{mix}^\theta$$

G— ξ 作图

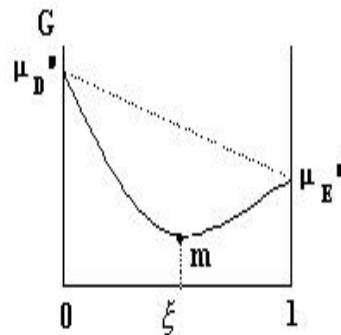
$$\Delta G_{mix}^\theta = RT(n_D \ln y_D + n_E \ln y_E)$$



分析: 若没有 ΔG_{mix}^θ , $\mu_E^\theta < \mu_D^\theta$ 产物自由能最低

实际存在 $\Delta G_{mix}^\theta < 0$ 因为 ($y_D < 1, y_E < 1$) $\Delta G_{mix}^\theta = RT(n_D \ln y_D + n_E \ln y_E)$

$$G = \mu_D^* + \xi [\mu_E^* - \mu_D^*] + \Delta G_{mix}^\theta$$



说明: a) 自由能最低点不是产物 E, 而是在 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$

b) 平衡时, 反应物和产物都存在

c) 混合吉布斯自由能的存在, 使反应出现平衡点

d) 化学反应的限度 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ 时, 产率最大。

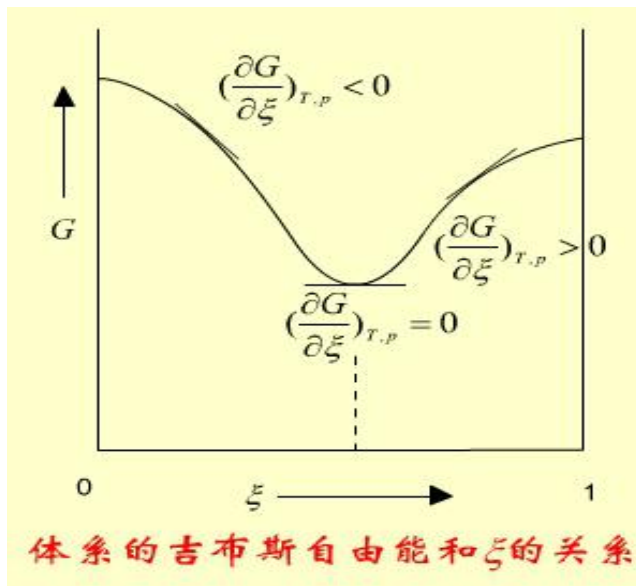
利用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$, 可求出最低点 **m** 的 ξ

为什么化学反应通常不能进行到底？

严格讲，反应物与产物处于同一体系的反应都是可逆的，不能进行到底。

只有逆反应与正反应相比小到可以忽略不计的反应，可以粗略地认为可以进行到底。

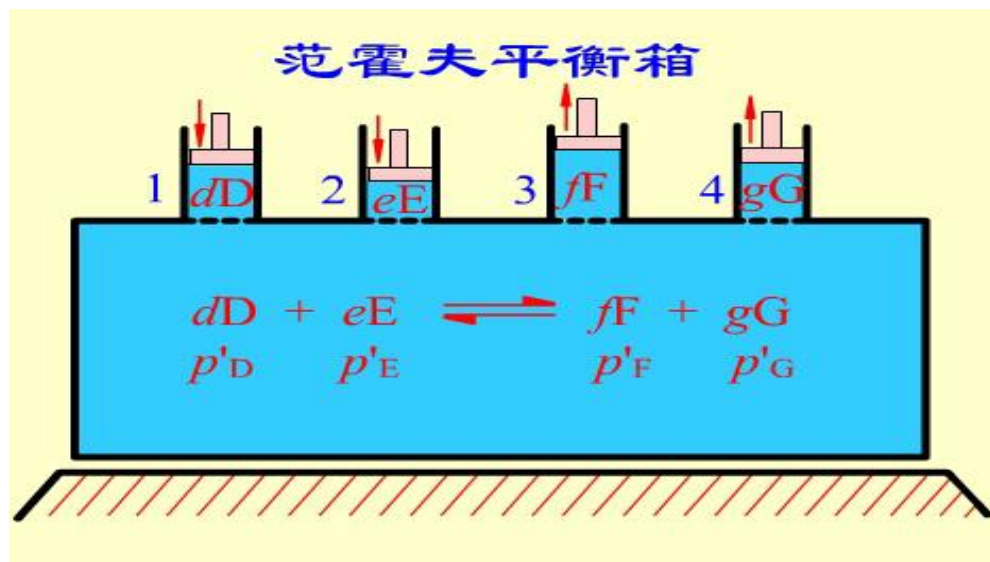
主要原因是因为存在混合吉布斯自由能的缘故。



如何使化学反应通常进行到底？

若要使反应进行到底，须在 van't Hoff 平衡箱中进行，防止反应物之间或反应物与产物之间的任何形式的混合，才可以使反应从R点直接到达S点。

(P165)



6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

化学反应等温方程式

热力学平衡常数

用化学反应等温式判断反应方向

化学反应的等温方程式

什么是化学反应的等温方程式？作用？

(1) 理想气体混合物反应系统

已知该系统任一组分的化学势表示式为

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

代入 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ -算式

$$\begin{aligned} (\Delta_r G_m)_{T,p} &= \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \end{aligned}$$

$$\text{令: } \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) \quad \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = Q_p$$

化学反应的等温方程式

代入, 得: $(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_p$

这就是理想气体混合物系统的**化学反应等温式**

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 称为化学反应的**标准摩尔Gibbs自由能变化值**

与标准化学势一样, **仅是温度的函数**

Q_p 称为**压力商**, 由参与反应的气体的压力决定

化学反应等温式的用处

若已知 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 和 Q_p , 就可以计算 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$, 来判断反应的方向和限度.

化学反应的等温方程式

2. 非理想气体混合物反应系统

有任意反应 $dD + eE + \dots \rightarrow gG + hH + \dots$

已知该系统任一组分的化学势表示式为

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(f_G / p^\ominus)^g (f_H / p^\ominus)^h \dots}{(f_D / p^\ominus)^d (f_E / p^\ominus)^e \dots}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_{\tilde{f}}$$

化学反应的等温方程式

(3) 理想液态混合物反应系统

已知该系统任一组分的化学势可近似表示为

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln x_B$$

代入 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 算式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_{B(l)} = \sum_B \nu_B \mu_{B(l)}^{\ominus}(T) + \sum_B \nu_B RT \ln x_B$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B}$$

这就是理想液态混合物系统的化学反应等温式

化学反应的等温方程式

4. 非理想液态混合物反应系统

只要将相对活度代替浓度, 化学反应等温式有相似的形式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

若已知或计算出 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

根据反应求出 $\prod_B x_B^{\nu_B}$ 或 $\prod_B a_B^{\nu_B}$

就可计算 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 用来判断反应的方向和限度

不同反应系统化学反应的等温方程式

四个不同关系式说明什么？
标准态的含义？

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_p$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_{\tilde{f}}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

标准态的含义：标准态的压力为100KPa，用 P^\ominus 表示。对纯固体或液体，压力为100KPa，温度为T的状态为标准态。对于纯气体，压力为100KPa，温度为T，且具有理想气体性质的状态为标准态。

热力学平衡常数（标准平衡常数）

气相反应热力学平衡常数

有任意气相反应 $dD + eE + \dots \rightarrow gG + hH + \dots$

已知该系统任一组分的化学势表示式为

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(f_G / p)^g (f_H / p)^h \dots}{(f_D / p)^d (f_E / p)^e \dots}$$

表示
什么？

$$(\Delta_r G_m)_{T, p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_{\tilde{f}}$$

标准平衡常数

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln \frac{(f_G/p)^g (f_H/p)^h \dots}{(f_D/p)^d (f_E/p)^e \dots}$$

当体系达到平衡， $\Delta_r G_m = 0$ ，则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta(T) &= -RT \ln \frac{(f_G/p^\theta)_e^g (f_H/p^\theta)_e^h \dots}{(f_D/p^\theta)_e^d (f_E/p^\theta)_e^e \dots} \\ &= -RT \ln K_f^\theta \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_f^\theta$$

K_f^θ

代表的含义？
代表反应所能
达到的限度

K_f^θ 称为**热力学平衡常数**，它仅是温度的函数。在数值上等于平衡时的“逸度商”，是量纲为1的量，单位为1。因为它与标准化学势有关，所以**又称为标准平衡常数**。

标准平衡常数

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

K^\ominus

1. 称为**化学反应的标准平衡常数**，适用于任意相态的化学反应，包括电解质溶液的反应；
2. 它与标准态化学势有关，故与各物的性质和标准态的选择有关
3. 它仅是**温度的函数**，压力已指定为标准压力，它是量纲为一的量，单位为1
4. 通过标准状态下反应吉布斯自由能变化求得
5. 与理论上所能获得的最大转化率有关。

通过标准平衡常数可计算反应的最大转化率。

标准平衡常数

K^θ 的大小代表化学反应所能达到的最高限度。 K^θ 越大，反应正向进行的趋势越大，达到平衡时反应物的转化率越高， K^θ 越小，反应正向进行的趋势越小，

根据
$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$$

- $\Delta_r G_m^\theta$
- (1) 直接联系着平衡常数和反应可能达到的最高限度。
 - (2) 由于所指的是反应物和产物都处于标准状态下的吉布斯自由能变化值，它只能判定在这个特定条件下的变化方向。用于可估算反应的可能性。

用化学反应等温式判断反应方向

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_p$$

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

化学反应等温式也可表示为：

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f^\ominus + RT \ln Q_f$$

公式适用于任意相态的化学反应，包括电解质溶液的反应。 Q_f 对应与体系的“压力商”、“逸度商”、“浓度商”、“活度商等”

用化学反应等温式判断反应方向

对理想气体

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\theta + RT \ln Q_p$$

$K_p^\theta > Q_p$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应向右自发进行

$K_p^\theta < Q_p$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应向左自发进行

$K_p^\theta = Q_p$ $\Delta_r G_m = 0$ 反应达平衡

反应达到平衡 $K^\ominus = Q_p$ 即为反应限度

K^\ominus 与理论上所能获得的最大转化率有关。

通过标准平衡常数可计算反应的最大转化率。

标准平衡常数与化学反应等温方程式应用

1. 通过平衡常数, 了解反应限度, 估计反应的可能性

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

近似规则: $\Delta_r G_m^\ominus > 41.84 \text{ KJ/mol}$, 反应不能进行;

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 反应有可能进行, 平衡位置对产物形成有利. $\Delta_r G_m^\ominus$ 在41.8-0 之间, 存在反应的可能性.

2. 根据化学反应等温方程式, 判断指定活度商情况下反应进行的方向

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f^\ominus + RT \ln Q_f$$

3. 计算反应的理论转化率;

理论转化率= 平衡时已转化的该反应物的量/某反应物的投料量.

液相反应的标准平衡常数

理想液态混合物反应系统

在等温、等压和不做非膨胀功的条件下，化学反应等温式为

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B}$$

达到平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

$$-\Delta_r G_m^\ominus(T) = -\sum_B \nu_B \mu_{B(l)}^\ominus = RT \ln \prod_B (x_{B,e})^{\nu_B}$$

代入标准平衡常数的定义式

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(-\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus}{RT} \right)$$

得 $K_x^\ominus = \prod_B (x_{B,e})^{\nu_B}$

是量纲一的量，单位为1

液相反应的平衡常数

如果反应是在理想的稀溶液中进行
并假设溶剂不参加反应，忽略压力对凝聚系统的影响
当溶质的浓度用质量摩尔浓度表示时

$$K_m^\ominus = \prod_B \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)_e^{v_B}$$

当溶质的浓度用物质的量浓度表示时

$$K_c^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)_e^{v_B}$$

液相反应的平衡常数

如果溶质的行为对 Henry 定律发生偏差

用相应的活度代替浓度，可得到用活度表示的标准平衡常数

当溶质的浓度用质量摩尔浓度表示时

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_{m,B})_e^{v_B} \quad a_{m,B} = \gamma_{m,B} \frac{m_B}{m^\ominus}$$

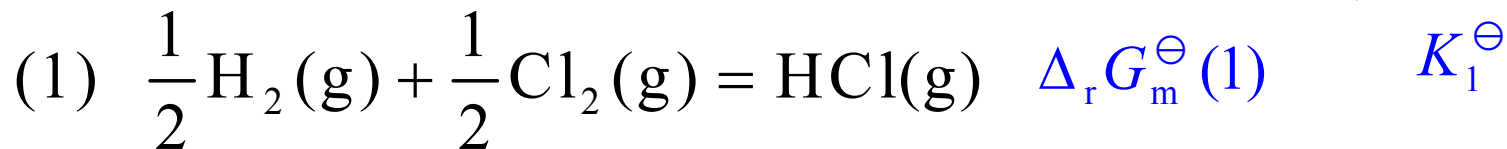
当溶质的浓度用物质的量浓度表示时

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_{c,B})_e^{v_B} \quad a_{c,B} = \gamma_{c,B} \frac{c_B}{c^\ominus}$$

标准平衡常数与化学方程式的关系

方程式的
异同点?

设如下化学反应的计量方程有两种写法



当反应进度都是1 mol时 $\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2\Delta_r G_m^\ominus(1)$

又因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 所以 $K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$

$\Delta_r G_m^\ominus$

K^\ominus

的值与计量方程的写法有关

对于同一化学反应，当计量方程式的计量数是倍数关系时，标准平衡常数是指数关系。

标准平衡常数与化学方程式的关系

在相同温度下，若一个化学反应可以由几个不同的化学反应相加、减得到，则该化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变化值等于各相关反应的标准摩尔吉布斯自由能变的加、减关系，反映到平衡常数上就成为乘除关系。

$$\text{由式 } \Delta_r G_m^\theta (3) = \Delta_r G_m^\theta (1) + \Delta_r G_m^\theta (2)$$

$$\text{得 } -RT \ln K_3^\theta = -RT \ln K_1^\theta - RT \ln K_2^\theta$$

$$\text{所以 } K_3^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta$$

6.3 平衡常数的表示式

前已述及的标准平衡常数，其值与反应在标准状态下的吉布斯自由能改变量有着确定的关系，由于所指的是反应物和产物都处于标准状态下的吉布斯自由能变化值，它只能判定在这个特定条件下的变化方向，并用于可估算反应的可能性。因此，可利用热力学数据计算平衡常数并研究反应可能达到的最大限度。

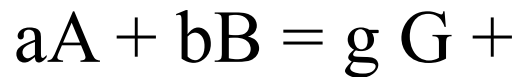
反应达平衡时，用反应物和生成物的实际压力、摩尔分数或浓度代入计算，得到的平衡常数称为经验平衡常数。

化学反应有不同的类型，可以在气相、液相、固相甚至混合相中发生，因而它们的平衡组成，可以用分压、逸度、摩尔分数、浓度等去表示，这就出现了不同的习惯用平衡常数表示法。

以下学习各种经验平衡常数、各平衡常数之间的联系。以及标准常数与经验平衡常数的关系。

经验平衡常数 (P352)

例如, 对任意反应:



hH

1. 用压力表示的经验平衡常数 K_p

标准平衡常数与经验平衡常数的区别?

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

$$\sum \nu_B = g + h - a + b$$

当 $\sum \nu_B = 0$ 时, K_p 的单位为1。

K_p 与 T 有关

经验平衡常数

2. 用摩尔分数表示的平衡常数 K_x

$$K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h \cdots}{x_D^d \cdot x_E^e \cdots} = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

对理想气体，符合Dalton分压定律， $p_B = px_B$

$$K_x = K_p p^{-\sum_B \nu_B}$$

K_x 与T、P有关

K_x 与温度和总压 p 有关。是量纲为一的量。

经验平衡常数

3. 用物质的量浓度表示的平衡常数 K_c

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots} = \prod_B c_B^{\nu_B}$$

对理想气体, $p = cRT$

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum_B \nu_B}$$

K_C 与T有关

因 K_p 只与温度有关, 故 K_c 也只与温度有关, 其单位是

$$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{\sum \nu_B}$$

关于经验平衡常数

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

当 $\sum \nu_B = 0$ 时, K_p 的单位为1。

$$K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h \cdots}{x_D^d \cdot x_E^e \cdots} = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

$$K_x = K_p p^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots} = \prod_B c_B^{\nu_B}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum_B \nu_B}$$

经验平衡常数有量纲吗? 什么情况下他们相等?

经验平衡常数

4. 液相反应用活度表示的平衡常数 K_a

$$K_a = \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

因为 $a_{\text{B}} = \frac{\gamma_{\text{B}} c_{\text{B}}}{c^{\ominus}}$ ，则

$$K_a = K_c \cdot K_r \cdot \prod_{\text{B}} (c)^{-\nu_{\text{B}}}$$

热力学平衡常数与经验平衡常数的关系

理想气体反应标准平衡常数的表达式

研究的意义?

$$K^\theta = K_p^\theta = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\theta} \right)_{eq}^{\nu_B}$$

理想气体反应标准平衡常数的表达式，它是一个只取决于温度和物质本性的量纲一的数值。

热力学平衡常数与经验平衡常数的关系

定义 $K_p = \prod_B p_{B,eq}^{v_B}$, 所以:

$$K^\theta = K_p (P^\theta)^{-\sum v_B}$$

此关系的意义?

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_f^\theta ; \text{通过 } K^\theta \text{ 得到 } K_p$$

因为 K^θ 仅是温度的函数, 故 K_p 也只是温度的函数。

K_p 的单位是 $(\text{Pa})^{-\sum v_B}$ 。当 $\sum_B v_B = 0$ 时, K^θ 与 K_p 在数值上相等。

热力学平衡常数与经验平衡常数的关系

$$K^\theta = K_p (P^\theta)^{-\sum v_B} \quad K_x = K_p (P_{\text{总}})^{-\sum v_B} \quad K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\sum v_B}$$

$$K^\theta = K_p \left(\frac{1}{p^\theta} \right)^{\Delta v} = K_x \left(\frac{p}{p^\theta} \right)^{\Delta v} = K_n \cdot \left(\frac{p}{p^\theta \sum n_i} \right)^{\Delta v} = K_c \left(\frac{RT}{p^\theta} \right)^{\Delta v}$$

当 $\sum v_B = 0$ 时， $K^\theta = K_p = K_c = K_x$

同理,对于溶液中的反应: $K^\theta = K_c \left(\frac{1}{C^\theta} \right)^{\Delta v}$

建立标准平衡常数与经验平衡常数关系意义?

化学反应吉布斯自由能的计算方法?

标准吉布斯自由能、标准平衡常数、经验平衡常数的联系与应用

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

$$K^\ominus = K_p \left(\frac{1}{p^\ominus} \right)^{\Delta\nu} = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta\nu} = K_n \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\Delta\nu} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\Delta\nu}$$

6.4 复相化学平衡

什么是复相化学反应？

一个反应系统中，有不同相态的物质参与的反应。称为复相化学反应。

这里主要研究既有气相，又有固相或液相参与的反应

复相化学平衡——有凝聚相参与的气体反应的化学平衡

什么是凝聚相物质的标准态？

凝聚相指液相或固相，都处于纯态

忽略压力对凝聚相物质的影响，则有

$$\mu_B(T, p) \approx \mu_B(T, p^\ominus) = \mu_B^\ominus(T)$$

有凝聚相参与的气体反应平衡常数

设气相是单个理想气体或是理想气体混合物
有一个复相反应系统



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B \mu_B \\ &= \mu^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \mu^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + RT \ln \left(\frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus} \right) \\ &\quad - \mu^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus} \right)\end{aligned}$$

有凝聚相参与的气体反应平衡常数

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus} \right)$$

达到平衡时 $\Delta_r G_m = 0$

$$-\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus = RT \ln \left(\frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus} \right)$$

根据平衡常数定义 $K_p^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus}$

复相化学反应的**标准平衡常数**只与**气体反应物**有关

$p(\text{CO}_2, \text{g})$ 称为碳酸钙 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的解离压力

有凝聚相参与的气体反应平衡常数

如果产物不止一种气体

设气相是单个理想气体或是理想气体混合物



$$K_p^\ominus = \prod_{\text{B}} \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus} \right)_e^{v_{\text{B}}} = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{HCl})}{p^\ominus}$$

因为 $p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl})$ $p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl})$

$$\text{所以 } K_p^\ominus = \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p^\ominus} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p^\ominus} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^2$$

压力 p 称为氯化铵 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的解离压力

解离压力



$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2, \text{g})}{p^\ominus}$$



$$K_p^\ominus = \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p^\ominus} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p^\ominus} \right)$$

可见：某固体物质发生解离反应时，所产生气体的压力，称为**解离压力**，显然这压力在定温下有定值。

如果产生的气体不止一种，则所有气体压力的总和称为解离压。

研究复相化学平衡的意义？ $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

例：当环境中的 CO_2 分压小于离解压力，反应正向进行；当 CO_2 分压大于离解压力，反应逆向进行

例：已知298K. 100KPa下， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4(\text{S})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的
 $\Delta_f G^\theta_m (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 分别为

-1880.06、 -661.91、 -228.50. 问

(1) 在此条件下，下述反应的 $\Delta_r G^\theta_m, \text{K}^\theta$ 各是多少？



(2) 此条件下，已知水的饱和蒸汽压为3.12KPa, 若空气中水蒸气的相对湿度为60%，（注：水蒸气的相对湿度为空气中水蒸气与饱和水蒸气的百分比）， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是风化还是潮解？

思路：

- (1) 计算反应的标准吉布斯自由能变化，计算标准平衡常数，估计反应的可能性
- (2) 根据已知条件下水的饱和蒸气压和相对湿度，计算反应条下水蒸气压。
- (3) 根据化学反应的等温方程式计算 $\Delta_r G_m$. 判断反应在给定条件下反应进行的方向。



作业

- 7. 14. 23 . 30. 31