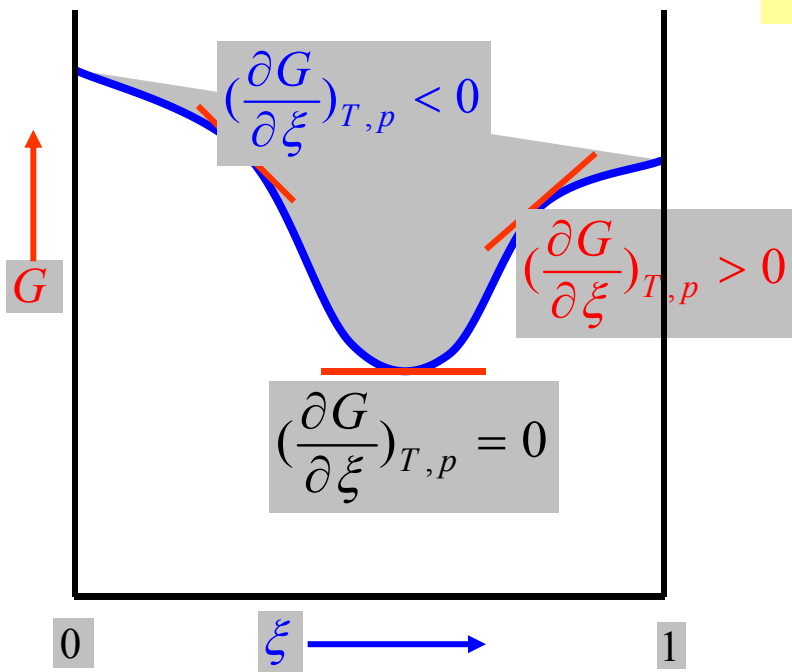


# 第六章 化学平衡




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

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

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

# 第六章 化学平衡

- 6.1 化学反应的方向与限度
- 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式
- 6.3 平衡常数的表示式
- 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



## 6.5 标准平衡常数的测定与计算

1. 标准平衡常数的测定
2. 用热力学方法计算标准平衡常数
3. 平衡转化率及平衡组成的计算

# 1. 标准标准平衡常数的测定

## 反应系统达到平衡时的特点

1. 保持反应条件不变，系统组成不再随时间而变
2. 在定温下，反应从正向或逆向到达平衡，其平衡组成相同
3. 在相同的反应条件下，改变原料配比，平衡常数数值不变

# 标准平衡常数的测定方法

测定反应系统达到平衡时的压力或浓度

## 1. 物理方法

直接测定与浓度或压力呈线性关系的物理量

例如：折光率，电导率，吸光度，颜色，  
定量色谱，定量磁共振谱等，

## 2. 化学方法

用骤冷、抽去催化剂或冲稀等方法使反应停留在原来的平衡状态，然后用合适的化学分析方法分析平衡的组成。

## 2.用热力学方法计算 标准平衡常数

根据公式  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

只要用热力学方法计算  $\Delta_r G_m^\ominus$  就能得到  $K^\ominus$  的值

计算  $\Delta_r G_m^\ominus$  的方法:

(1) 根据Gibbs自由能的定义式求

已知:  $G = H - TS$

在等温和标准压力下, 当反应进度为1 mol时, 有

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

从热力学数据表查得:  $\Delta_f H_m^\ominus$ ,  $\Delta_c H_m^\ominus$ ,  $S_m^\ominus$ ,

就可计算:  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ , 因而可得  $\Delta_r G_m^\ominus$

# 用热力学方法计算 标准平衡常数

## (2) 利用标准摩尔生成Gibbs自由能求

$\Delta_f G_m^\ominus$  (B, 相态,  $T$ ) 的定义：

在温度  $T$  和标准压力下，由稳定单质生成计量系数  $\nu_B = 1$  的生成物 B 时的 Gibbs 自由能变化值。

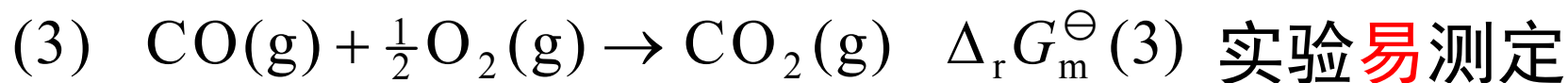
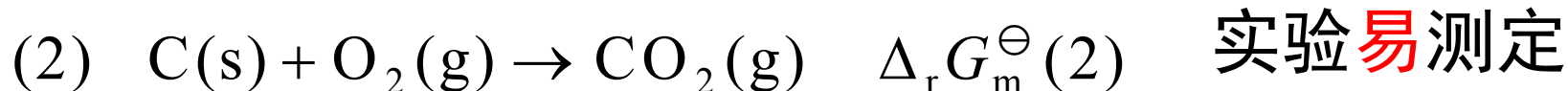
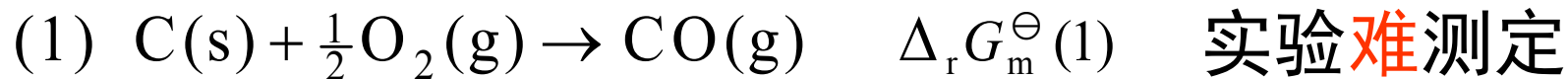
这是一个相对标准，相对于稳定单质的  $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

温度  $T$  为反应温度，通常 298 K 时的数据有表可查

$$\Delta_r G_m^\ominus (298 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (\text{B}, 298 \text{ K})$$

# 用热力学方法计算 标准平衡常数

## (3) 从实验易测定值求实验难测定值



$$(1) = (2) - (3)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(3) \quad K_p^\ominus(1) = \frac{K_p^\ominus(2)}{K_p^\ominus(3)}$$



# 用热力学方法计算 标准平衡常数

(4) 从可逆电池的标准电动势求

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

从可逆电极的标准电极电势，求电池的标准电动势

从  $E^\ominus$  计算  $\Delta_r G_m^\ominus$

从而可得到标准平衡常数  $K^\ominus$

### 3. 平衡转化率及平衡组成的计算

根据平衡常数值可以计算出反应进行的限度，即求出到达平衡时各物质的浓度，并计算平衡转化率或产率。

$K^\theta$ 值的大小表明了反应可能进行的程度。

$K^\theta$ 值很大，例如在 $10^5$ 数量级或更大，表明达到平衡后，反应物几乎都转化为生成物。

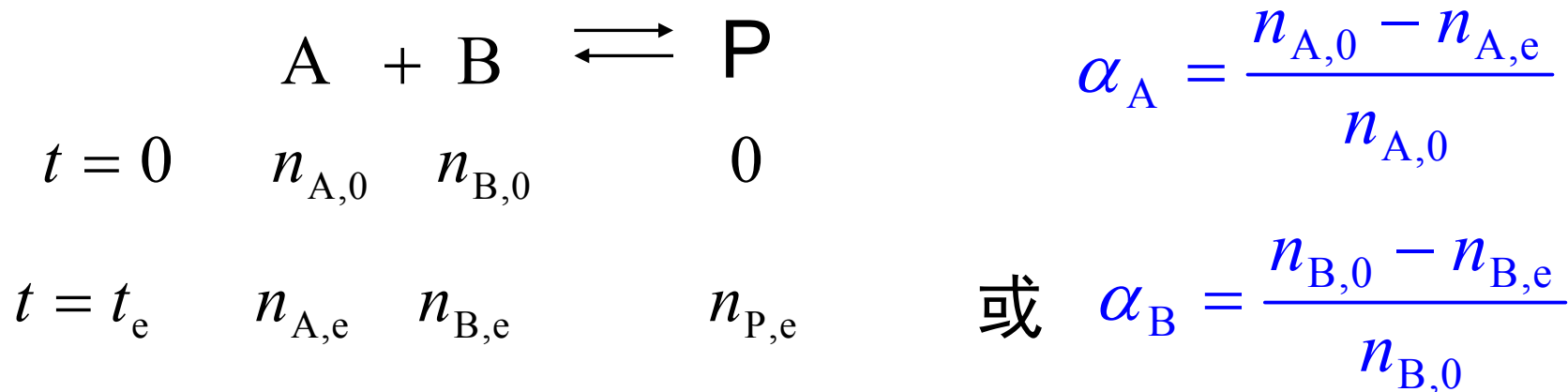
$K^\theta$ 值很小，例如在 $10^{-5}$ 数量级或更小，则表明达到平衡后，反应物转化为产物的程度微乎其微。

$K^\theta$ 值介于 $10^{-5}$ 至 $10^5$ 之间，特别是在  $0.01 < K^\theta < 100$  则到达平衡时，反应物和产物都占有相当的比例

# 从平衡常数计算平衡转化率与平衡组成

## 什么是平衡转化率？

反应达平衡时，反应物转化为产物的物质的量与投入的反应物的物质的量之比



$\alpha_A, \alpha_B$  分别称为反应物A或B的平衡转化率

# 平衡转化率及平衡组成的计算

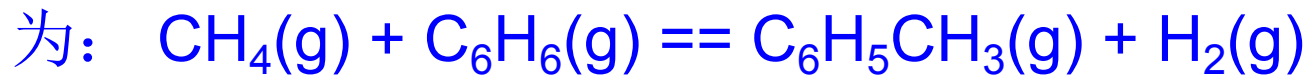
## 工业生产的实际转化率

为了提高单位时间内的产量，在反应未达平衡之前，就停止反应，这时反应物转化为产物的物质的量与投入的反应物的物质的量之比。

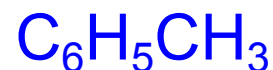
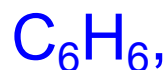
平衡转化率是理论转化率，大于工业生产的实际转化率

# 标准平衡常数与平衡转化率的计算与应用

**例1.**有人想用甲烷和苯蒸气的混合物来制取甲苯，反应



已知500 K 时



$\Delta_f G^\ominus \text{m}$       $-33.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $161.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $172.38$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

今使物质的量比为1: 1的 $\text{CH}_4$ 与 $\text{C}_6\text{H}_6$ 的混合物在500 K时通过适当的催化剂，试问  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的最高产率为多少？

# 标准平衡常数与平衡转化率的计算与应用

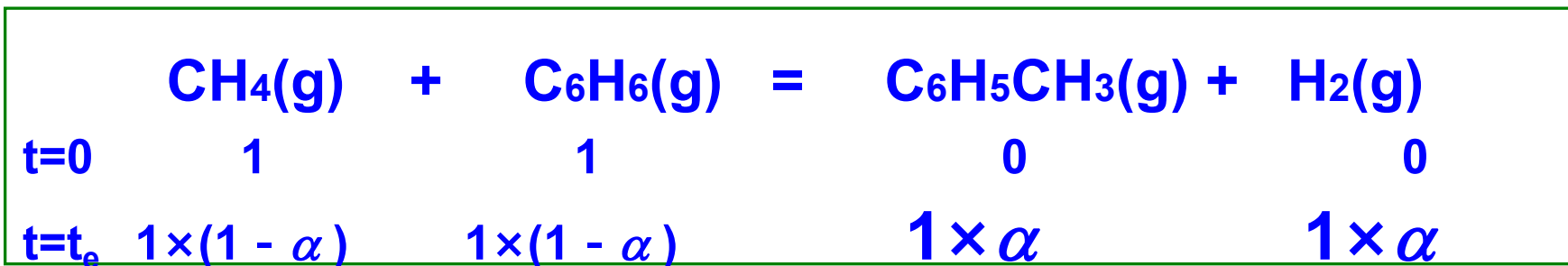
解:  $\Delta_r G_m^\ominus = [172.38 - (-33.68) - 161.92] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 44.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus / RT \\ &= \frac{-44.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 500 \text{ K}} \\ &= -10.62\end{aligned}$$

$$K^\ominus = 2.44 \times 10^{-5}$$

化学反应标准吉布斯自由能、标准平衡常数，提供了计算化学反应最大转化率的方法。

# 标准平衡常数与平衡转化率的计算与应用



设开始时有1mol  $\text{CH}_4$ 和1mol  $\text{C}_6\text{H}_6$ ，达平衡时转化率为 $\alpha$ ，则有

$1 \times (1 - \alpha)$  mol  $\text{CH}_4$ 和 $1 \times (1 - \alpha)$  mol  $\text{C}_6\text{H}_6$ ，

$1 \times \alpha$  mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 和 $1 \times \alpha$  mol  $\text{H}_2$  共2mol，

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \quad \text{即} \quad \frac{\alpha}{1-\alpha} = (K^\ominus)^{\frac{1}{2}} = 4.94 \times 10^{-3}$$

$$\alpha = 4.9 \times 10^{-3} = 0.49\%$$

故 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的最高产率为0.49%。

# 标准平衡常数与平衡转化率的计算与应用

**例2:** 某些冶金厂和化工厂排出的废气中含有毒性气体 $\text{SO}_2$ ， $\text{SO}_2$ 在一定条件下可氧化为 $\text{SO}_3$ ，并进一步与水蒸气结合生成酸雾或酸雨，造成对农田、森林、建筑物及人体的危害。

已知 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{SO}_3(\text{g})$ 在298 K时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为

$-300.37\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-370.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；298 K时，

空气中 $\text{O}_2(\text{g})$ ， $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的浓度分别为 $8.00\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，

$2.00 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.00 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，

问反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ 能否发生？( $p^\ominus = 100\text{ kPa}$ )





$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \frac{(p_G / p^\ominus)^g (p_H^\ominus / p^\ominus)^h \dots}{(p_D / p^\ominus)^d (p_E / p^\ominus)^e \dots}$$

解:  $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / (RT)$

$$= \frac{(-370.42 + 300.37) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$



$$= 28.27$$

$$J^\ominus = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}} (p^\ominus)^{\frac{1}{2}} = \frac{c(\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)^{1/2}} (RT c^\ominus / p^\ominus)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2.00 \times 10^{-6}}{\sqrt{8.00 \times 2.00 \times 10^{-4}}} \times \left( \frac{8.314 \times 298.15 \times 1.00}{1 \times 10^5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 22.45 \times 10^{-3}$$

$J^\ominus < K^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m(298.15 \text{ K}) < 0$  故上述反应能够发生。



## 6.6 各种因素对化学平衡的影响

1. 温度对化学平衡的影响
2. 压力对化学平衡的影响
3. 惰性气体对化学平衡的影响

# 温度对化学平衡的影响

## 温度对化学平衡影响的本质

温度影响  $\mu_B^\ominus(T)$  和  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的值

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

所以，温度会影响化学平衡常数的值

van't Hoff 导出了一个温度与平衡常数之间的定量关系式，称为van't Hoff 公式

# 温度对化学平衡的影响

van't Hoff 公式的推导  
根据热力学基本公式

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

等式双方都除以  $T$ , 得:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

等式左方  
为一复合  
函数的偏  
微分

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

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

代入.可得

# 温度对化学平衡的影响

整理得：

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

这是van't Hoff 公式的微分式

1. 对吸热反应  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$

平衡常数的值随着温度的升高而增大  
升高温度对吸热反应有利

2. 对放热反应  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$

平衡常数的值随着温度的升高而变小  
升高温度对放热反应不利

# 温度对化学平衡的影响

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

设在一定的温度区间内,  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关  
在  $T_1, T_2$  温度区间内, 对微分式进行积分

$$\int_{K^\ominus(T_1)}^{K^\ominus(T_2)} d \ln K^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

得:

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

通过公式, 可获得哪些信息?

这是van't Hoff 公式的定积分式

# 温度对化学平衡的影响

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## van't Hoff 公式的应用

1. 根据反应的热效应，是放热还是吸热，决定用升温还是降温的办法，来增加产量。
2. 根据两个温度下反应的平衡常数值，计算反应的摩尔焓变。
3. 已知反应的摩尔焓变，从一个温度下反应的平衡常数值，求另一温度下反应的平衡常数值

# 温度对化学平衡的影响



van't Hoff

(1852~1911)

荷兰化学家

1901年获首届  
诺贝尔化学奖

他与奥斯特瓦尔德一起创办了第一本《物理化学杂志》  
首次提出碳原子具有正四面体构型，弄清了有机物旋光异构的原因，开创出立体化学的新领域。

他研究过质量作用定律，发展了近代溶液理论，并用相律研究盐的结晶过程。

他将热力学应用于化学平衡，并提出了近代化学中亲和力的概念。



# 压力对化学平衡的影响

压力对标准平衡常数值没有影响，因为标准平衡常数仅是温度的函数

压力对凝聚相反应的影响很小，可忽略不计

压力只影响有气体物质参与并反应前后气体分子数不等的反应的平衡组成

设气体为混合理想气体 代入Dalton分压定律

$$K_p^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)_e^{\nu_B} \quad p_B = p x_B$$

整理得：

$$K_p^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = (I) \times (II)$$

# 压力对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

如果  $\sum_B \nu_B > 0$       反应气体分子数增加

增加总压, (II) 变大,      要保持  $K_p^\ominus$  值不变

(I) 变小      产物的摩尔分数变小

增加总压对反应气体分子数增加的反应不利

# 压力对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

如果  $\sum_B \nu_B < 0$       反应气体分子数减少

增加总压, (II) 变小,      要保持  $K_p^\ominus$  值不变

(I) 变大      产物的摩尔分数变大

增加总压对反应气体分子数减少的反应有利

# 压力对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

如果  $\sum_B \nu_B = 0$       反应气体分子数不变

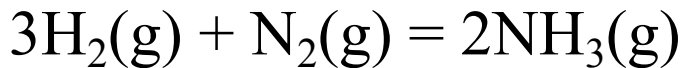
$$(\text{II}) = 1 \qquad K_p^\ominus = K_x^\ominus$$

改变总压对反应前后气体分子数不变的反应没有影响。

思考：

$$K_p^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

合成氨反应为：



一般在30 Mpa，约520 °C时进行，生产过程中要经常从循环气(主要是H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>)中排除CH<sub>4</sub>气体，为什么？

**解：**合成氨反应是一个体积缩小的反应，即 $\sum_B \nu_B < 0$ ，在等温等压下，CH<sub>4</sub>气体的积累会减小H<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的分压力，使平衡向左移动，降低NH<sub>3</sub>(g)的产率，因而要及时将积累的CH<sub>4</sub>(g)气体排除。

# 惰性气体对化学平衡的影响

把不参与反应的气体称为惰性气体

惰性气体对标准平衡常数值没有影响，因为标准平衡常数仅是温度的函数

惰性气体只影响有气体物质参与的反应的平衡组成

$$K_p^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)_e^{\nu_B} \quad p_B = p x_B = p \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

$$K_p^\ominus = \prod_B (n_B)_e^{\nu_B} \left( \frac{p}{\sum_B n_B p^\ominus} \right)_e^{\sum_B \nu_B} = \text{(I)} \times \text{(II)}$$

# 惰性气体对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (n_B)_e^{v_B} \left( \frac{p}{\sum_B n_B p^\ominus} \right)_e^{\sum_B v_B} = (I) \times (II)$$

如果  $\sum_B v_B > 0$       反应气体分子数增加

增加惰气, (II) 变小,      要保持  $K_p^\ominus$  值不变

(I) 变大      含产物的物质的量变大

加入惰性气体, 对反应气体分子数增加的反应有利, 相当起了稀释、降压作用。

工业上常常采用通入氮气或水蒸气的方法增加产量

# 惰性气体对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (n_B)_e^{v_B} \left( \frac{p}{\sum_B n_B p^\ominus} \right)_e^{\sum_B v_B} = (I) \times (II)$$

如果  $\sum_B v_B < 0$  反应气体分子数减少

增加惰气, (II) 变大, 要保持  $K_p^\ominus$  值不变

(I) 变小 含产物的物质的量变小

加入惰性气体, 对反应气体分子数减少的反应不利, 工业上要定期清除惰性气体。



# 惰性气体对化学平衡的影响

$$K_p^\ominus = \prod_B (n_B)_e^{v_B} \left( \frac{p}{\sum_B n_B p^\ominus} \right)_e^{\sum_B v_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

如果  $\sum_B v_B = 0$  反应气体分子数不变

或者增加惰气与压力同时变大，保持其比值不变

则 (II) 的值保持不变 而  $K_p^\ominus$  的值也不变

加入惰性气体，对这类反应的平衡组成没有影响。

思考：

$$K_p^\ominus = \prod_B (n_B)_e^{v_B} \left( \frac{p}{\sum_B n_B p^\ominus} \right)_e^{\sum_B v_B} = (\text{I}) \times (\text{II})$$

乙苯脱氢制苯乙烯反应为气相反应：



生产中往往向系统中添加惰性组分 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，这是为什么？

解：这是一个 $\sum_B \nu_B > 0$ 的反应，添加惰性组分 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可以使平衡向右移动，提高 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g})$ 的平衡含量。

# 回顾：平衡移动原理勒-沙特列原理；吕查德里原理)

\*如果一个平衡体系施加外力，平衡将沿着减少此外力的方向移动。

\*一旦改变维持化学平衡的条件。平衡就会朝着减弱这种改变的方向移动。

物理化学-定性、定量的描述的平衡移动的原理，可加深和拓展对中学化学平衡知识的理解。

平衡体系中：

增加反应物浓度，将使平衡朝着生成更多产物的方向移动

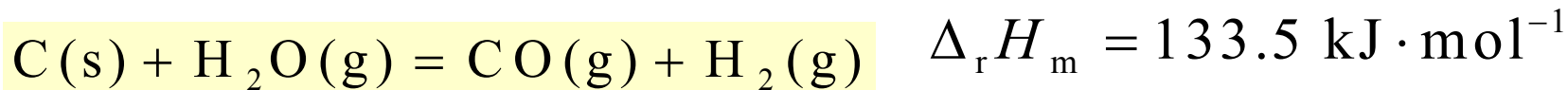
增大气体反应体系的压力，将使平衡朝着体积缩小的方向移动。

升高平衡体系的温度，将使平衡朝着吸热的方向移动。

惰性气体的加入其稀释、降压作用，即减少反应系统总压。加入惰性气体，对反应气体分子数减少的反应不利，加入惰性气体，对反应气体分子数增加的反应有利，

# 例题

工业上，制水煤气的反应方程式可表示为：



设反应在673 K时达到平衡，讨论下列因素对平衡的影响。

- ①增加碳的含量；
- ②提高反应温度；
- ③增加系统的总压力；
- ④增加水气分压；
- ⑤增加氮气分压。

答：① 只要碳是纯的固态，则它的活度等于1，它的化学势就等于标准态时的化学势，在复相化学平衡中，纯固态不出现在平衡常数的表达式中，则增加碳的含量对平衡无影响。

② 提高反应温度会使平衡向右移动，因为这是一个吸热反应，提高反应温度对正反应有利。

③ 增加系统的总压力，虽然不影响平衡常数的数值，但是会影响平衡的组成。因为这是一个气体分子数增加的反应，增加压力，会使平衡向体积变小的方向移动，会使平衡向左方移动，不利于正向反应。所以，工业上制备水煤气时，一般在常压下进行

④ 水是反应物，增加水气的分压，会使平衡向正向移动。

⑤ 氮气在这个反应中是惰性气体，增加氮气虽然不会影响平衡常数的数值，但会影响平衡的组成。因为这是个气体分子数增加的反应，增加惰性气体，使气态物质的总的物质的量增加，相当于将反应系统中各个物质的分压降低了，这与降低系统的总压的效果相当，起到了稀释、降压的作用，可以使产物的含量增加，对正向反应有利。

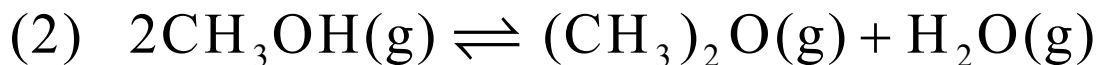
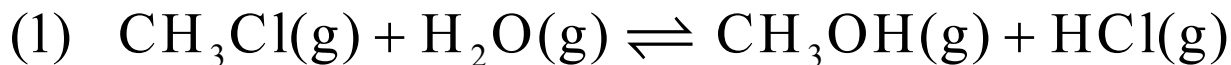
## 6.6 同时平衡

在一个反应体系中，如果同时发生几个反应，当到达平衡态时，这种情况称为同时平衡。

在处理同时平衡的问题时，要考虑每个物质的数量在各个反应中的变化，并在各个平衡方程式中同一物质的数量应保持一致。

# 同时平衡

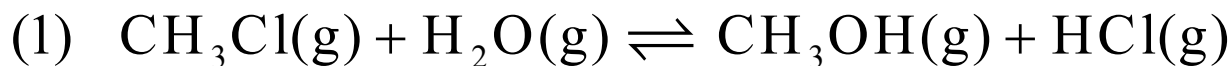
**例题：** 600 K时,  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  发生反应生成  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 继而又生成  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  同时存在两个平衡:



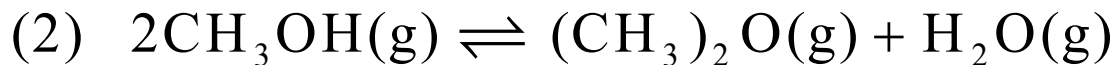
已知在该温度下,  $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$ ,  $K_{p,2}^\ominus = 10.6$  。今以等量的  $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  开始, 求  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的平衡转化率。

# 同时平衡

解：设开始时  $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔分数为1.0，到达平衡时，生成  $\text{HCl}$  的摩尔分数为  $x$ ，生成  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  为  $y$ ，则在平衡时各物的量为：



$$1 - x \qquad 1 - x + y \qquad x - 2y \qquad x$$



$$x - 2y \qquad y \qquad 1 - x + y$$



# 同时平衡

因为两个反应的  $\sum_B \nu_B$  都等于零，所以  $K_p^\ominus = K_x$

$$K_{p,1}^\ominus = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154$$

$$K_{p,2}^\ominus = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

将两个方程联立，解得  $x = 0.048$ ,  $y = 0.009$  。

$\text{CH}_3\text{Cl}$  的转化率为0.048或4.8% 。

## 6.8 反应的耦合

### 耦合反应 (coupling reaction)

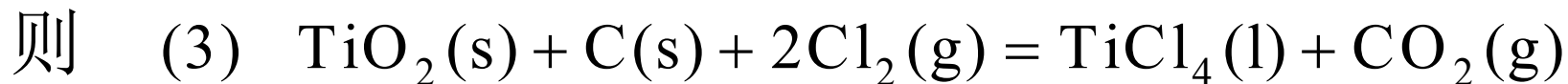
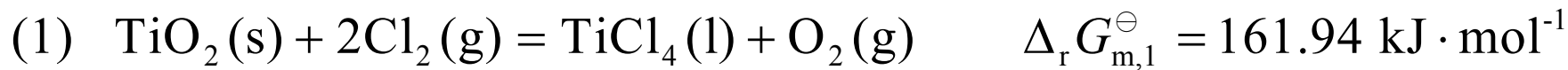
设体系中发生两个化学反应，若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一，则这两个反应称为耦合反应。例如：



利用  $\Delta_r G_m^\ominus$  值很负的反应，将  $\Delta_r G_m^\ominus$  值负值绝对值较小甚至略大于零的反应带动起来。

## 耦合反应的用途：

例如：在298.15 K时：

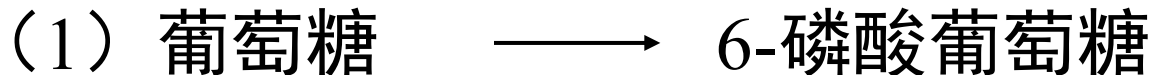


$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m},3}^{\ominus} = -232.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

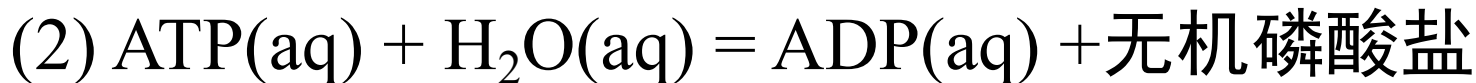
反应(1)、(2)耦合，使反应(3)得以顺利进行。

# 例: 化学反应的偶合

葡萄糖的代谢过程: PH=7.0 T=310K时



$$\Delta_r G_1 = 13.41 \text{KJ/mol}$$



$$\Delta_r G_2 = -30.5 \text{KJ/mol}$$



$$\Delta_r G_m = -30.5 \text{KJ/mol} + 13.4 \text{KJ/mol} = -17.2 \text{KJ/mol}$$

**反应自发进行**

人类和其他生命体靠平衡或准平衡来维持生命体内之平衡的研究吸引众多科学家重视.

## 6.9 近似计算

### 1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

( $T_r = 298.15 \text{ K}$ )

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

当  $\Delta C_p$  不大，或不要作精确计算时，设  $\Delta C_p = 0$ ，则：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_r) - T \Delta_r S_m^\ominus(T_r) = a - bT$$

这里实际上设焓和熵变化值与温度无关，从

298.15 K 的表值求出任意温度时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。

# 近似计算

## 2. 估计反应的有利温度

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

通常焓变与熵变在化学反应中的符号是相同的。

要使反应顺利进行，则  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  越小越好。

(1)  $\Delta_r H_m^\ominus(T) > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T) > 0$       提高温度对反应有利。

(2)  $\Delta_r H_m^\ominus(T) < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T) < 0$       降低温度对反应有利。

# 转折温度

通常将  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$  时的温度称为转折温度，意味着反应方向的变化。这个温度可以用298.15 K时的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  值进行近似估算。

$$T(\text{转折}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_r)}{\Delta_r S_m^\ominus(T_r)}$$

# 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. 偶合反应的定义; 简单理解偶合反应原理与作用结果.



# 作业

14. 7. 23 . 30. 31