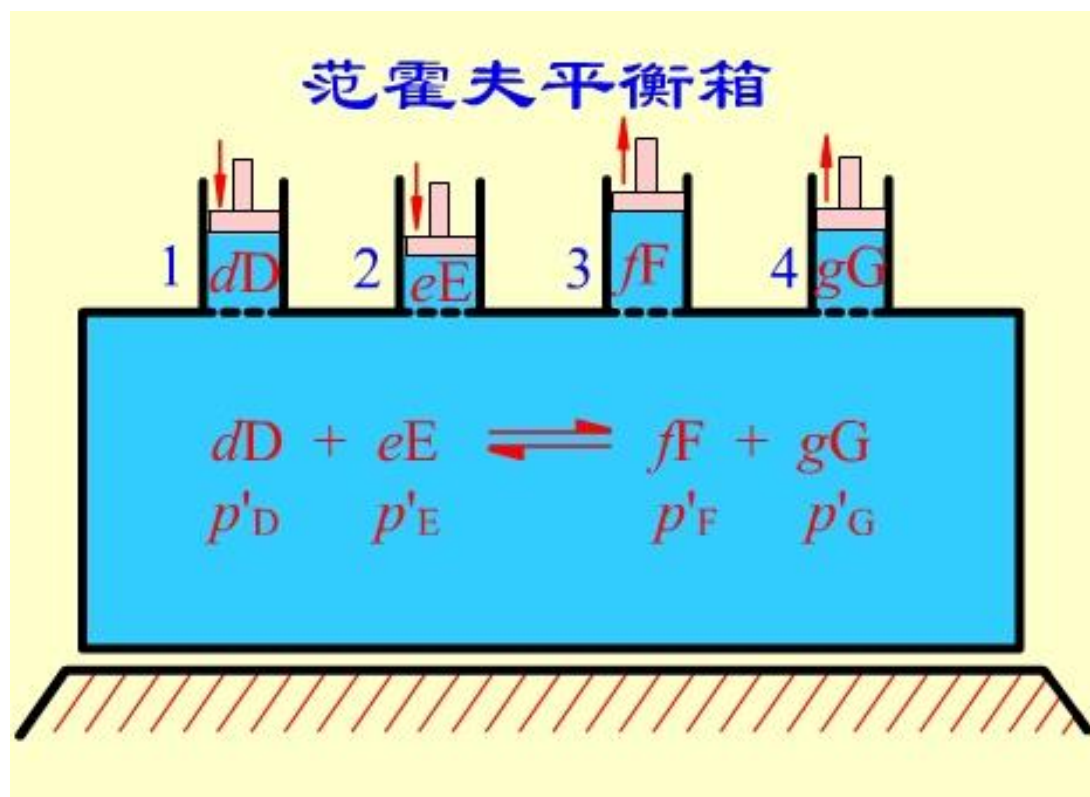


物理化学电子教案——第六章

化 学 平 衡



化学平衡的发展过程

Chemical Equilibrium

1861~1863 Berthelot, de Saint Gilles (法)
提出逆反应和动态平衡的概念

1864 ~ 1879 Guldberg - Waage (挪威)
建立了质量作用定律，提出了平衡时正逆反应速率相等，正逆反应速率常数之比只是温度的函数
vant Hoff 定义平衡常数 K

1878 Gibbs 用化学势导出了平衡条件

1884 Le Chatelier 平衡移动原理

1889 Vant Hoff 平衡常数与温度的关系

1970's ISO (International Standard Organization)
定义标准平衡常数

本章思路

- ❖ 学习化学平衡的主要目的：
 - ☞ 如何判断反应的方向和限度
 - ☞ 如何计算反应的平衡常数
 - ☞ 了解温度、压力和惰性气体对平衡的影响
 - ☞ 能找到一个经济合理的反应条件，为科研和工业生产服务。
- ❖ 不必过多地去考虑各种浓度表示式和各种平衡常数表示式之间的换算。

第六章 化学平衡

§ 6.1 化学反应的平衡条件——

反应进度和化学反应的亲势

§ 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 标准摩尔生成Gibbs自由能

§ 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

§ 6.7 同时化学平衡

§ 6.8 反应的耦合

§ 6.9 近似计算

* § 6.10 生物能学简介

§ 6.1 化学反应的平衡条件—— 反应进度和化学反应的亲势

化学反应的平衡条件和反应进度的关系

化学反应的亲势

6.1.1 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

化学反应的平衡条件和反应进度 ξ 的关系

化学反应系统：

封闭的单相系统，不作非膨胀功，当发生了一个微小变化时，有：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

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

引入反应进度的概念

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

化学反应的平衡条件和反应进度 ξ 的关系

基本公式可表示为：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

等温、等压条件下，

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

化学反应的平衡条件和反应进度 ξ 的关系

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

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

这两个公式适用条件：

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

思考：如何理解第2点？

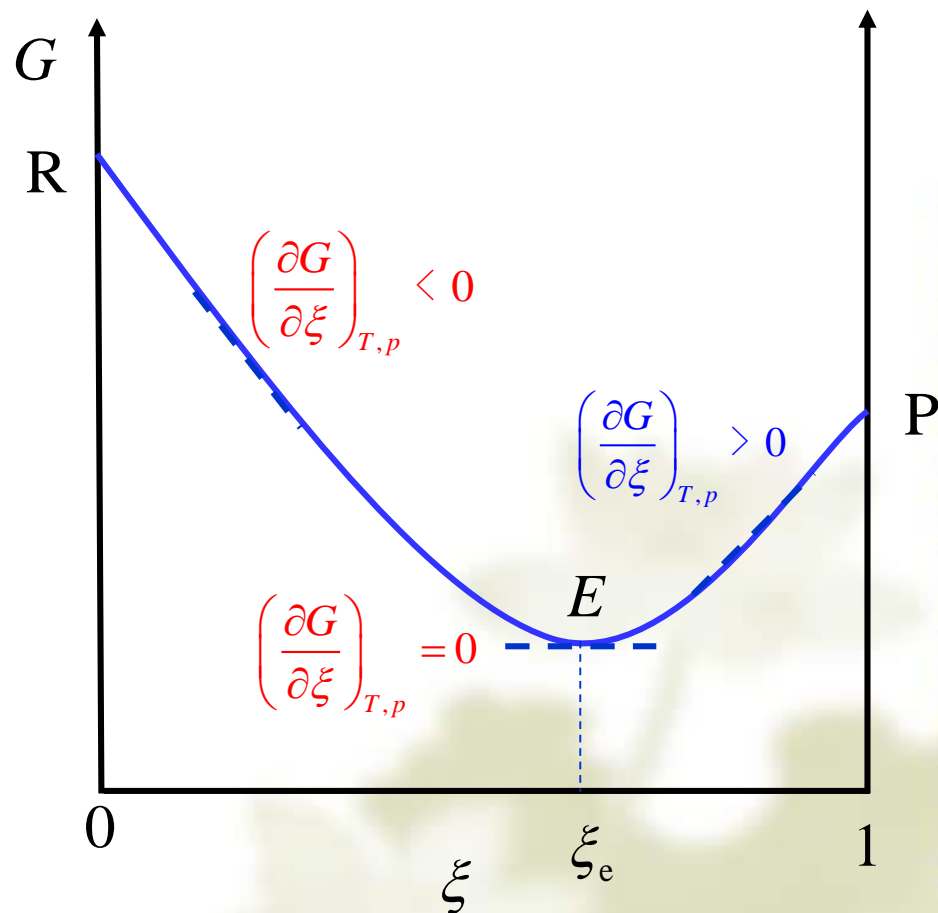
化学反应的方向与限度

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

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 反应自发向右
进行，趋向平
衡

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 反应达到平衡

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



Gibbs自由能和 ξ 的关系

化学反应的方向与限度

以 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 为判据

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

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

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

反应物的化学势与生成物的相等，
反应达到**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

化学反应的方向与限度

以 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 为判据

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

$(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ 反应达到**平衡**

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

为什么化学反应通常不能进行到底？

这主要是由于存在**混合Gibbs自由能**的缘故。

严格讲，反应物与产物处于同一系统的反应都是可逆的，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。

为什么化学反应通常不能进行到底？

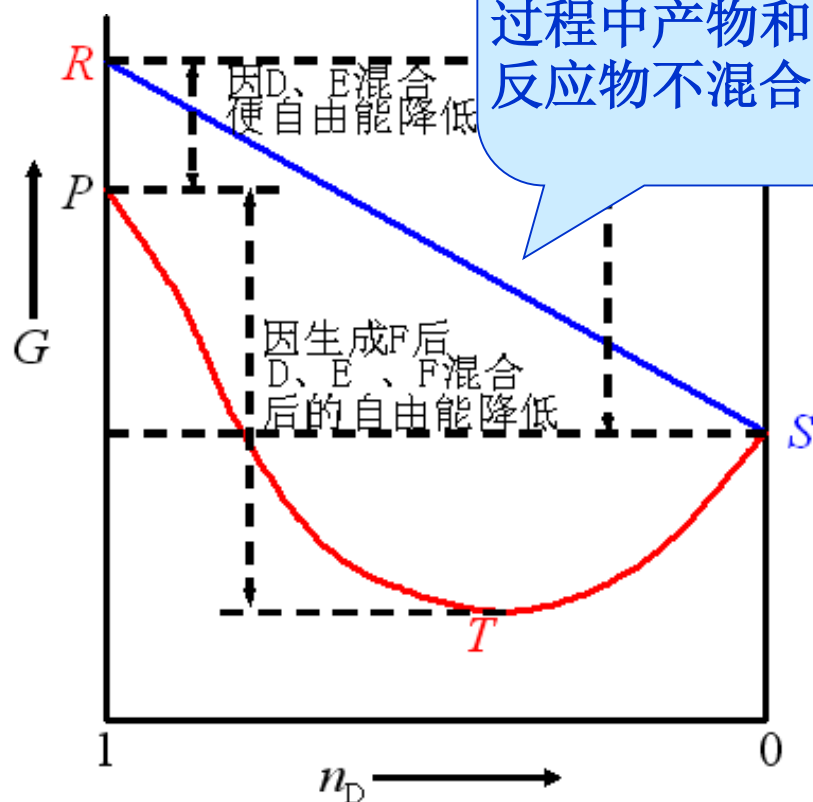
以反应 $D + E \rightleftharpoons 2F$ 为例，在反应过程中由能随反应过程的变化如图所示。

R点，D和E未混合时Gibbs自由能之和；

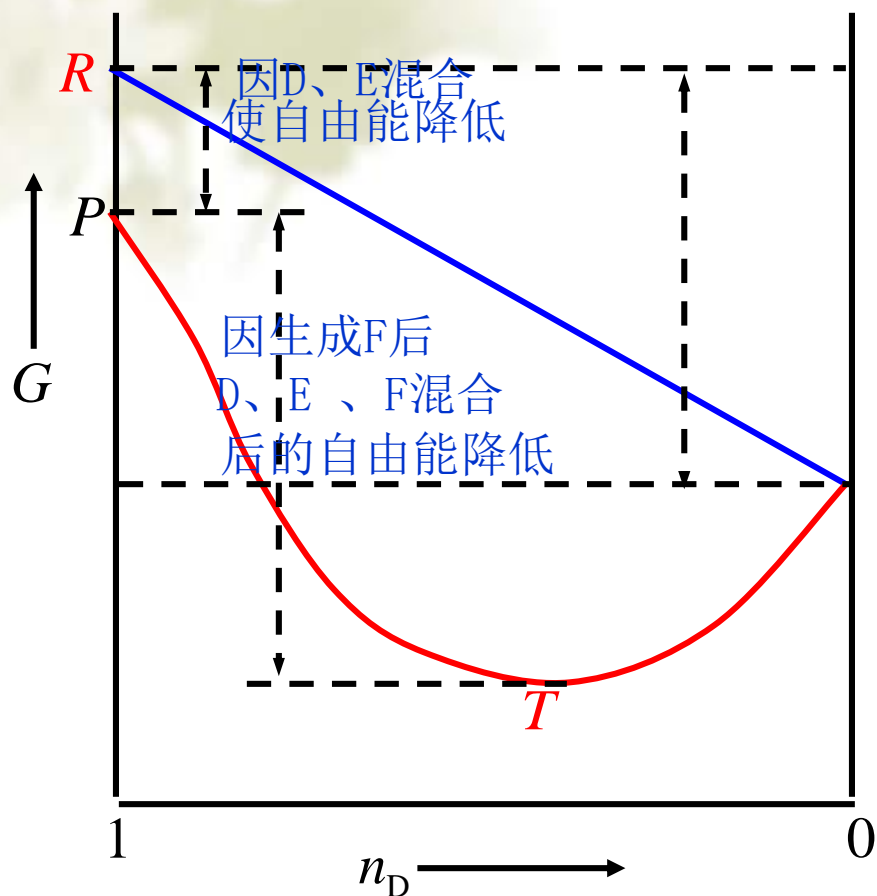
P点，D和E混合后Gibbs自由能之和；

T点，反应达平衡时，所有物质的Gibbs自由能之总和，包括混合Gibbs自由能；

S点，纯产物F的Gibbs自由能。



为什么化学反应通常不能进行到底？

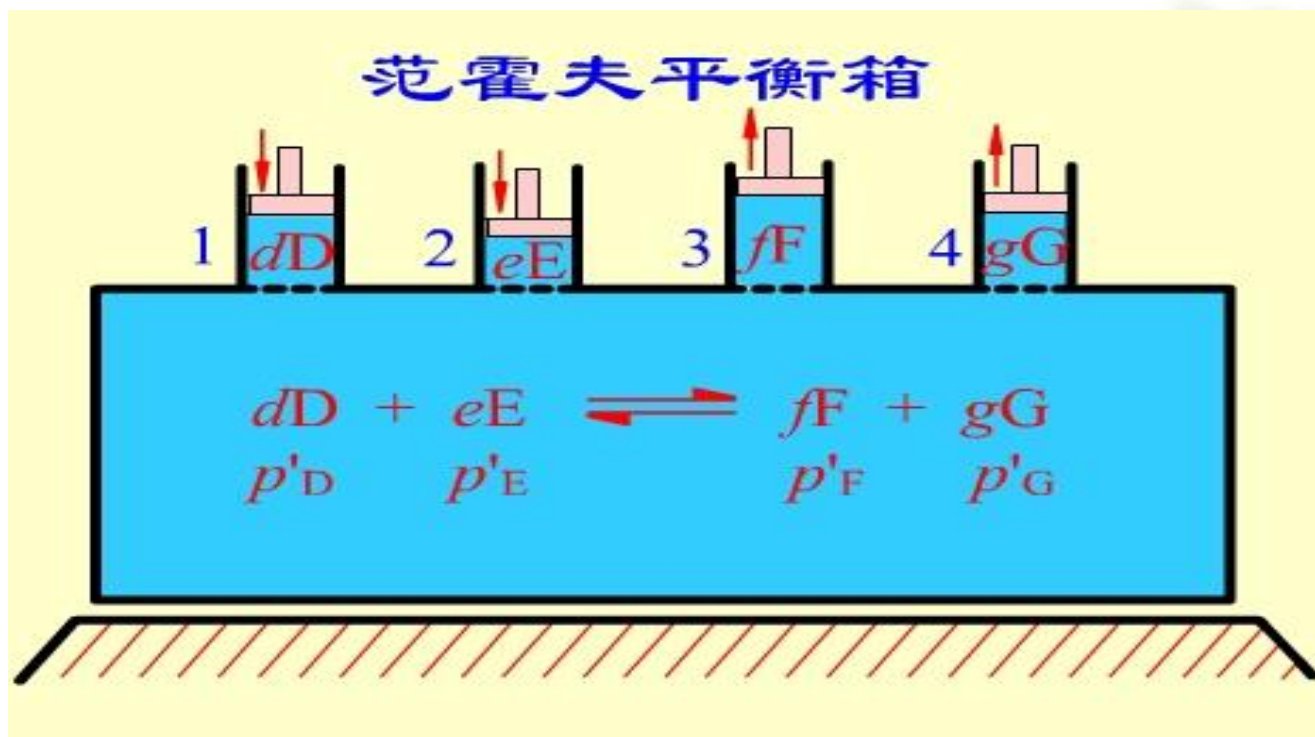


$$\begin{aligned}
 G &= f(n_D) \\
 &= n_D \{ \mu_D^\theta + \mu_E^\theta - 2 \mu_F^\theta \} + 2RT \{ n_D \ln(n_D/2) + (1 - n_D) \ln(1 - n_D) \}
 \end{aligned}$$

系统的Gibbs自由能在反应过程中的变化（示意图）

为什么化学反应通常不能进行到底？

若要使反应进行到底，需在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。



化学反应的亲势——了解

1922年，比利时热力学专家De donder首先引进了化学反应亲势的概念。他定义化学亲势 A 为：

$$A \stackrel{\text{def}}{=} -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$A = -\Delta_r G_m = -\sum_B \nu_B \mu_B$$

代入基本公式，得

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

化学反应的亲势

对于一般的化学反应

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = -A$$

$$A > 0$$

反应正向进行

$$A < 0$$

反应逆向进行

$$A = 0$$

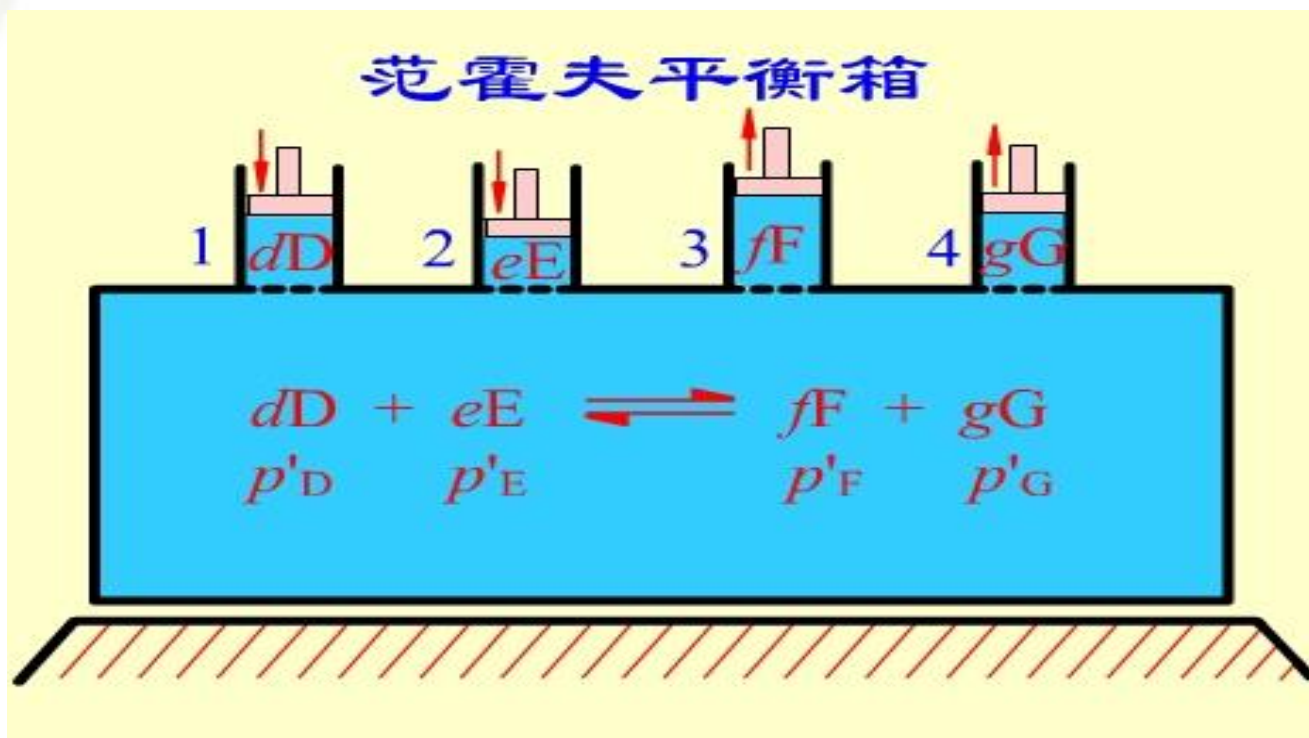
反应达平衡

§ 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式

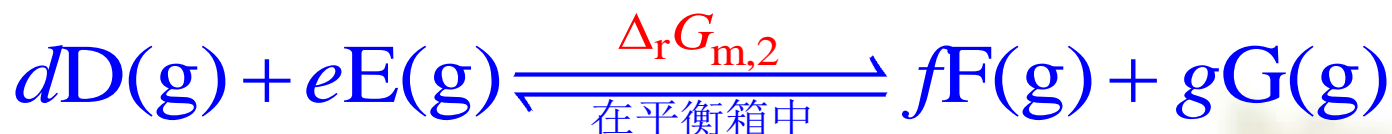
气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式

液相中反应的平衡常数

Vanthoff平衡箱



化学反应中的 $\Delta_r G_m$ —— 化学反应等温式

 p_D p_E p_F p_G \downarrow ΔG_1 \uparrow ΔG_3  p'_D p'_E p'_F p'_G

$$(1) \quad \Delta G_1 = dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} + eRT \ln \frac{p'_E}{p_E}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_{m,2} = 0$$

$$(3) \quad \Delta G_3 = fRT \ln \frac{p'_F}{p_F} + gRT \ln \frac{p'_G}{p_G}$$

化学反应中的 $\Delta_r G_m$ —— 化学反应等温式

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3 \\ &= -RT \ln \frac{(p'_F)^f (p'_G)^g}{(p'_D)^d (p'_E)^e} + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln Q_p\end{aligned}$$

这公式称为 van't Hoff 等温式，也称为化学反应等温式。

$\Delta_r G_m$ 是化学反应进度为1mol时Gibbs自由能的变化值

K_p 是利用van't Hoff 平衡箱导出的平衡常数

Q_p 是反应给定的反应终态压力的比值

6.2 化学反应等温式

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

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

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

化学反应等温式

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.

注意

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

只能用 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 来判断反应的方向和限度

不能用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 来判断反应的方向和限度, 除非系统都处于标准态.

当 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 是一个绝对值较大的负数时, 基本上决定了 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 的正、负号, 可近似用来判断反应的方向和限度。

可以用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 来估算一下反应的方向和限度.

6.2 化学反应等温式

如果是非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

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(T, p) &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{f_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \\ &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p_{\text{B}} \gamma_{\text{B}}}{p^{\ominus}}\end{aligned}$$

用相似的方法, 得

$$(\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}})_{T, p} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} RT \ln \frac{f_{\text{B}}}{p^{\ominus}}$$

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

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

这就是化学反应等温方程式

Q_f 称为“逸度商”，可以通过各物质的逸度求算；

6.2 化学反应等温式

2. 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

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

代入 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 的计算式

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

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

这就是理想液态混合物系统的化学反应等温式

6.2 化学反应等温式

如果是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形式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{x,B}^{v_B}$$

若已知或计算出 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

根据反应求出 $\prod_B x_B^{v_B}$ 或 $\prod_B a_{x,B}^{v_B}$

就可计算 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$

用来判断反应的方向和限度

6.2 化学反应等温式

对于溶剂不参与反应的**理想稀溶液系统**，**化学反应等温式**为

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

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

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

6.2 化学反应等温式

对于溶剂不参与反应的非理想稀溶液系统，
化学反应等温式为

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

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{m,B}^{\nu_B} \quad a_{m,B} = \gamma_{m,B} \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B a_{c,B}^{\nu_B} \quad a_{c,B} = \gamma_{c,B} \frac{c_B}{c^\ominus}$$

6.3 标准平衡常数

1. 标准平衡常数的定义
2. 气相反应的标准平衡常数
3. 液相反应的标准平衡常数
4. 有凝聚相参与的气体反应的标准平衡常数
5. 平衡常数与化学反应式的关系

6.3 标准平衡常数的定义

对于任意不做非膨胀功的化学反应 $0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B}$

标准平衡常数的定义为

$$K^{\ominus} \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left(- \frac{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T)}{RT} \right)$$

K^{\ominus} 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。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。

它仅是**温度的函数**，压力已指定为标准压力
量纲一的量，单位为1

6.3 气相反应的标准平衡常数

理想气体混合物反应系统

在等温、等压和不做非膨胀功的条件下

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

达到平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

$$-\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)_e^{\nu_B}$$

代入标准平衡常数的定义式

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

得

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

6.3 气相反应的标准平衡常数

理想气体混合物反应系统

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

K_p^\ominus 是理想气体混合物反应系统的标准平衡常数

它仅是温度的函数，压力已指定为标准压力

下标“ p ”表示是“压力商”，以区别于其他标准平衡常数

“压力商”外的下标“ e ”表示是处于平衡状态时的压力

6.3 气相反应的标准平衡常数

理想气体混合物反应系统 $K_p^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)_e^{\nu_B}$

达到平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

已令 $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T)$

所以 $-\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -\Delta_r G_m^\ominus(T) = RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)_e^{\nu_B}$

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

这个公式将两个重要物理量联系在一起，可用于任何化学反应，包括电解质溶液反应。

6.3 气相反应的标准平衡常数

理想气体混合物反应系统

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

因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$

代入理想气体混合物的化学反应等温式，得

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

若 $K_p^\ominus > Q_p$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$

反应自发**向右**进行，
趋向平衡

$K_p^\ominus = Q_p$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

反应达到**平衡**

$K_p^\ominus < Q_p$ $(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$

反应自发**向左**进行，
趋向平衡

6.3 气相反应的标准平衡常数

对于非理想气体混合物反应系统 (了解)

只要将压力用逸度代替, 可以得相似的结果

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln \frac{\left(\frac{f_G}{p^\ominus}\right)_e^g \left(\frac{f_H}{p^\ominus}\right)_e^h \dots}{\left(\frac{f_D}{p^\ominus}\right)_e^d \left(\frac{f_E}{p^\ominus}\right)_e^e \dots} = -RT \ln K_f^\ominus$$

代入气体混合物的化学反应等温式, 得

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

6.3 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

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

达到平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$

$$-\sum_B \nu_B \mu_{B(l)}^\ominus(T) = RT \ln \prod_B (x_B)_e^{\nu_B}$$

代入标准平衡常数的定义式

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

得

$$K_x^\ominus = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B}$$

6.3 液相反应的标准平衡常数

理想液态混合物反应系统

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

K_x^\ominus

就是理想液态混合物反应系统的标准平衡常数

下标 “ x ” 表示混合物组成用摩尔分数表示，以区别于其他平衡常数。

摩尔分数的下标 “ e ” 表示是处于平衡状态时各物的摩尔分数

它是量纲一的量，单位为1

6.3 液相反应的标准平衡常数

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

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

当溶质的浓度用物质的量浓度表示时

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

6.3 液相反应的标准平衡常数

如果溶质的行为对 Henry 定律发生偏差 (了解)

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

当溶质的浓度用摩尔分数表示时

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_{x,B})_e^{\nu_B} \quad a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$$

当溶质的浓度用质量摩尔浓度表示时

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

当溶质的浓度用物质的量浓度表示时

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

❖ 例题：在973 K时，反应
 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔吉布斯自由能为-2770 J/mol。若将如下各分压的理想气体混合在一起， $p_{\text{CO}} = 100\text{kPa}$ ， $p_{\text{H}_2\text{O}} = 50\text{kPa}$ ， $p_{\text{CO}_2} = 10\text{kPa}$ ， $p_{\text{H}_2} = 10\text{kPa}$ ，在相同温度下，反应的方向将 ()

- ❖ (A) 向右进行 (B) 向左进行
❖ (C) 处于平衡状态 (D) 无法判断

6.4 有凝聚相参与的气体反应平衡常数

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反应

这里主要研究既有气相、又有固相或液相参与的反应

什么是凝聚相物质的标准态？

凝聚相指液相或固相，物质的纯态即是标准态

忽略压力对凝聚相物质的影响，则有

$$\mu_{\text{B}}^*(T, p) \approx \mu_{\text{B}}(T, p^{\ominus}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T)$$

6.4 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

有一个复相反应系统



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

$$= \mu^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \mu^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right) - \mu^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

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

6.4 有凝聚相参与的气体反应平衡常数



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

达平衡时 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ $-\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus = RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)_e$

根据平衡常数定义 $K_p^\ominus = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)_e$

复相化学反应的平衡常数只与气体反应物有关

p_{CO_2} 称为**碳酸钙** $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的**解离压力**

6.4 有凝聚相参与的气体反应平衡常数

设气相是理想气体混合物



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

因为 $p_{\text{e}} = (p_{\text{NH}_3})_{\text{e}} + (p_{\text{HCl}})_{\text{e}} \quad (p_{\text{NH}_3})_{\text{e}} = (p_{\text{HCl}})_{\text{e}}$

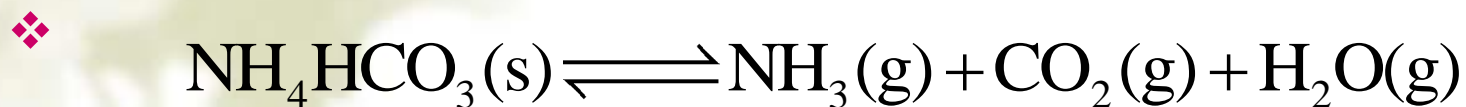
所以 $K_p^\ominus = \left(\frac{1}{2} \frac{p_{\text{e}}}{p^\ominus} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{p_{\text{e}}}{p^\ominus} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p_{\text{e}}}{p^\ominus} \right)^2$

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

解离压力 (分解压)

- ❖ 在一定温度下，某纯的固体物质发生解离反应，如果只产生一种气体，达到平衡时，这气体的压力就称为该固体在该温度时的解离压。
- ❖ 如果产生的气体不止一种，达到平衡时，所有气体压力的总和称为该固体在该温度时的解离压。
- ❖ 显然物质的解离压在定温下有定值。

❖ 1. 在350 K时，发生分解反应的计量方程为



❖ 设在两个容积都等于10 L的密闭容器A和B中，分别加入纯的 NH_4HCO_3 5 g 和 10 g，保持温度不变，达到平衡后，下列说法正确的是 ()

- ❖ (A) 两容器中压力相等
- ❖ (B) A 内压力大于B内压力
- ❖ (C) B内压力大于A内压力
- ❖ (D) 必须经实际测定方能判别

§ 6.5 平衡常数的各种表示式

对于理想气体

$$K_f^\ominus = K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)_e^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)_e^h}{\left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)_e^d \left(\frac{p_E}{p^\ominus}\right)_e^e} = \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

令：

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h}{p_D^d p_E^e} \quad K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

K_p^\ominus 是标准平衡常数，单位为1

K_p 是经验平衡常数，单位视具体情况而定

气体反应的经验平衡常数的表示法有：

(1) 用压力表示的经验平衡常数 K_p

$$K_f^\ominus = \frac{\left(\frac{f_G}{p^\ominus}\right)_e^g \left(\frac{f_H}{p^\ominus}\right)_e^h \cdots}{\left(\frac{f_D}{p^\ominus}\right)_e^d \left(\frac{f_E}{p^\ominus}\right)_e^e \cdots} = \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)_e^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)_e^h \cdots}{\left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)_e^d \left(\frac{p_E}{p^\ominus}\right)_e^e \cdots} \cdot \frac{\gamma_G^g \gamma_H^h \cdots}{\gamma_D^d \gamma_E^e \cdots}$$

$$= K_p \cdot K_\gamma (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

$$K_p = \frac{K_f^\ominus}{K_\gamma (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}}$$

气体反应的经验平衡常数的表示法有：

1. 用压力表示的经验平衡常数 K_p

$$K_p = \frac{K_f^\ominus}{K_\gamma (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}} \quad K_p = \prod_B p_B^{\nu_B} \quad K_\gamma = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$$

因为 $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K_f^\ominus$

所以 K_f^\ominus 仅是温度的函数

K_γ 与温度和压力有关

K_p 也与温度和压力有关

气体反应的经验平衡常数的表示法有：

2. 用摩尔分数表示的经验平衡常数 K_x

对于理想气体混合物 $p_B = px_B$

$$K_x = \frac{x_G^g x_H^h \dots}{x_D^d x_E^e \dots} = \frac{\left(\frac{p_G}{p}\right)_e^g \left(\frac{p_H}{p}\right)_e^h \dots}{\left(\frac{p_D}{p}\right)_e^d \left(\frac{p_E}{p}\right)_e^e \dots} = K_p p^{-\sum_B \nu_B}$$

所以

K_x 与温度和压力有关

气体反应的经验平衡常数的表示法有：

3. 用物质的量浓度表示的经验平衡常数 K_c

$$K_c = \frac{c_{\text{H}}^h c_{\text{G}}^g \cdots}{c_{\text{D}}^d c_{\text{E}}^e \cdots}$$

对于理想气体 $p = cRT$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{G}}^g p_{\text{H}}^h \cdots}{p_{\text{D}}^d p_{\text{E}}^e \cdots} = \frac{(c_{\text{G}}RT)_e^g (c_{\text{H}}RT)_e^h \cdots}{(c_{\text{D}}RT)_e^d (c_{\text{E}}RT)_e^e \cdots} \\ &= K_c (RT)^{\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}} \end{aligned}$$

对于理想气体 K_c 仅是温度的函数

对于液相和固相反应的经验平衡常数，由于标准态不同，故有不同的表示形式

$$K_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

严格讲， K_a 是温度、压力的函数，但忽略压力对凝聚相反应的影响，近似将 K_a 看作是温度的函数

对于液相反应，相应的经验平衡常数有

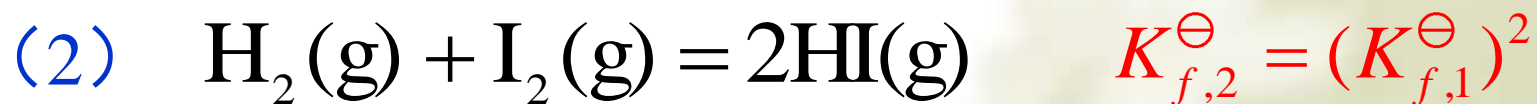
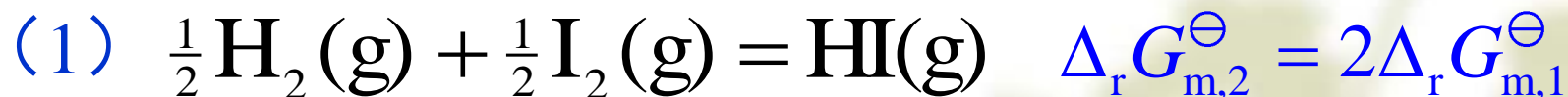
$$K_c = \prod_B c_B^{\nu_B} \quad K_m = \prod_B m_B^{\nu_B} \quad K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

除 K_x 外，经验平衡常数的单位不一定是1

平衡常数与化学方程式的关系

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

下标 m 表示反应进度为 1 mol 时的标准Gibbs自由能的变化值。显然，化学反应方程式中计量系数呈倍数关系， $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的值也呈倍数关系，而 K_f^\ominus 值则呈指数的关系。 例如：



§ 6.5 标准摩尔生成Gibbs自由能

标准状态下反应的Gibbs自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$

标准摩尔生成Gibbs自由能

Ellingham 图

标准状态下反应的Gibbs自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$

在温度 T 时，当反应物和生成物都处于标准态，发生反应进度为1 mol的化学反应的Gibbs自由能变化值，称为标准摩尔反应Gibbs自由能变化值，用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 表示。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的用途：

1. 计算热力学平衡常数

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

$$K_a^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

2. 计算实验不易测定的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数

例如，求 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ 的平衡常数



(1) - (2) 得 (3)



$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$$

$$K_p^\ominus(3) = \frac{K_p^\ominus(1)}{K_p^\ominus(2)}$$

3. 近似估计反应的可能性

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

只能用 $(\Delta_r G_m)_{T,p,W_f=0}$ 判断反应的方向

$\Delta_r G_m^\ominus$ 只能反映反应的限度

当 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的绝对值很大时，基本上决定了

$\Delta_r G_m$ 的值，所以可以用来近似地估计反应

的可能性。

3. 近似估计反应的可能性

(1) $\Delta_r G_m^\ominus > 41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应基本不能进行

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = (41.84 \sim 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

改变反应外界条件，使反应能进行

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ $K_p^\ominus = 1$

存在反应进行的可能性

(4) $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ $K_p^\ominus > 1$

反应有可能进行，平衡位置对产物有利

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的几种计算方法

(1) 热化学的方法 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

利用热力学数据表或测定反应热效应，先计算反应的焓变和熵变

(2) 用易于测定的平衡常数，计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

再利用Hess定律计算所需的 $\Delta_r G_m^\ominus$

(3) 测定可逆电池的标准电动势

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

(4) 从标准摩尔生成Gibbs自由能计算

* (5) 用统计热力学的热焓函数和自由能函数计算

标准摩尔生成Gibbs自由能

因为Gibbs自由能的绝对值不知道，所以只能用**相对标准**，即将标准压力下稳定单质的生成Gibbs自由能看作零，则：

在标准压力下，由稳定单质生成单位物质的量化合物时Gibbs自由能的变化值，称为该化合物的标准摩尔生成Gibbs自由能，用下述符号表示：

$$\Delta_f G_m^\ominus \quad (\text{化合物, 物态, 温度})$$

没有规定温度，通常在298.15 K时的表值容易查阅

离子的标准摩尔生成Gibbs自由能

有离子参加的反应，主要是电解质溶液。溶质的浓度主要用质量摩尔浓度表示，这时规定的相对标准态是

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}, m_{\text{H}^+} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0$$

由此而得到其他离子的标准摩尔生成Gibbs自由能的数值，列表备查。

$\Delta_f G_m^\ominus$ 数值的用处

$\Delta_f G_m^\ominus$ 的值在定义时没有规定温度，通常在 298.15 K 时的数值有表可查，利用这些表值，我们可以：

(1) 计算任意反应在 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

$\Delta_f G_m^\ominus$ 数值的用处

(2) 近似判断反应的可能性

在有机合成中，可能有若干条路线，用计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法，看哪条路线的值最小，则可能性最大。

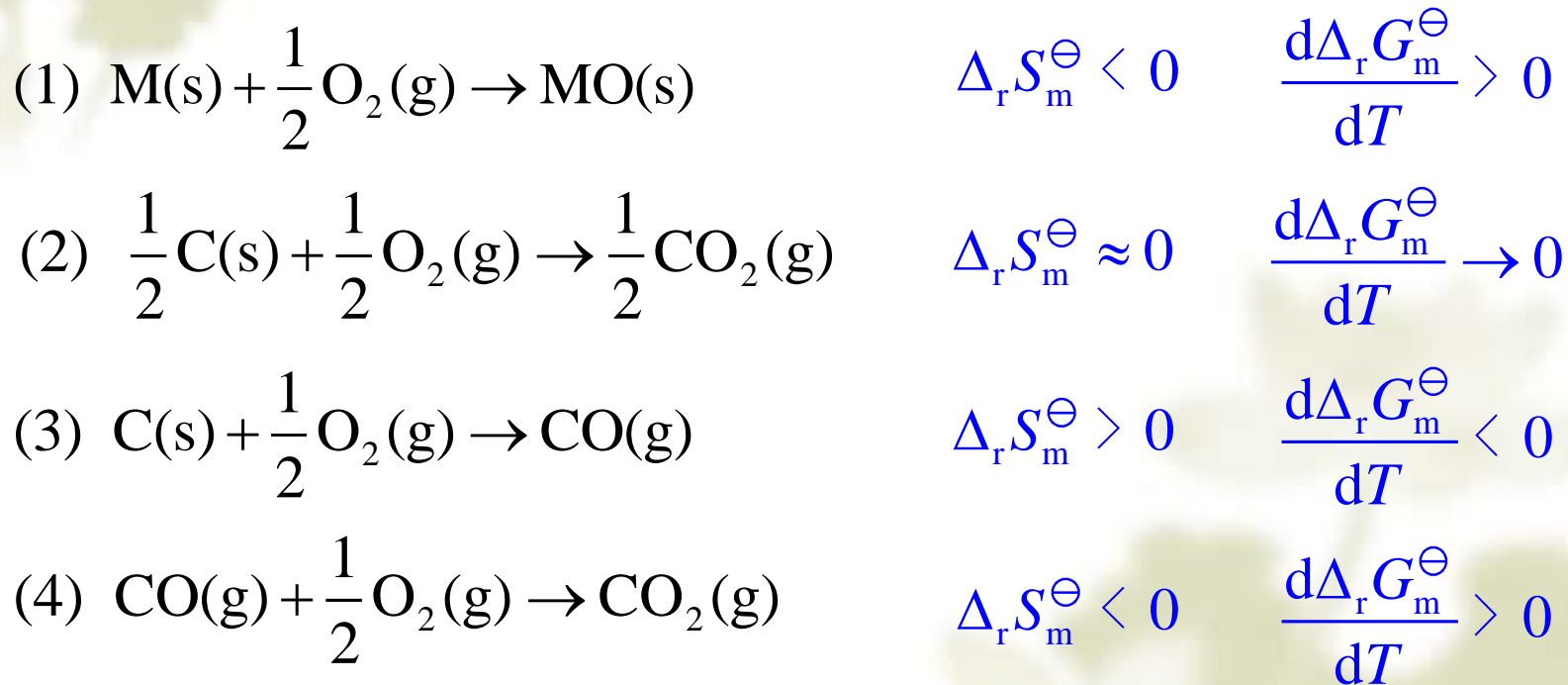
若 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值是一个很大的正数，则该反应基本上不能进行。

(3) 用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值求出热力学平衡常数 K_p^\ominus 值

根据 K_p^\ominus 与温度的关系，可以决定用升温还是降温的办法使反应顺利进行。

Ellingham 图 (了解)

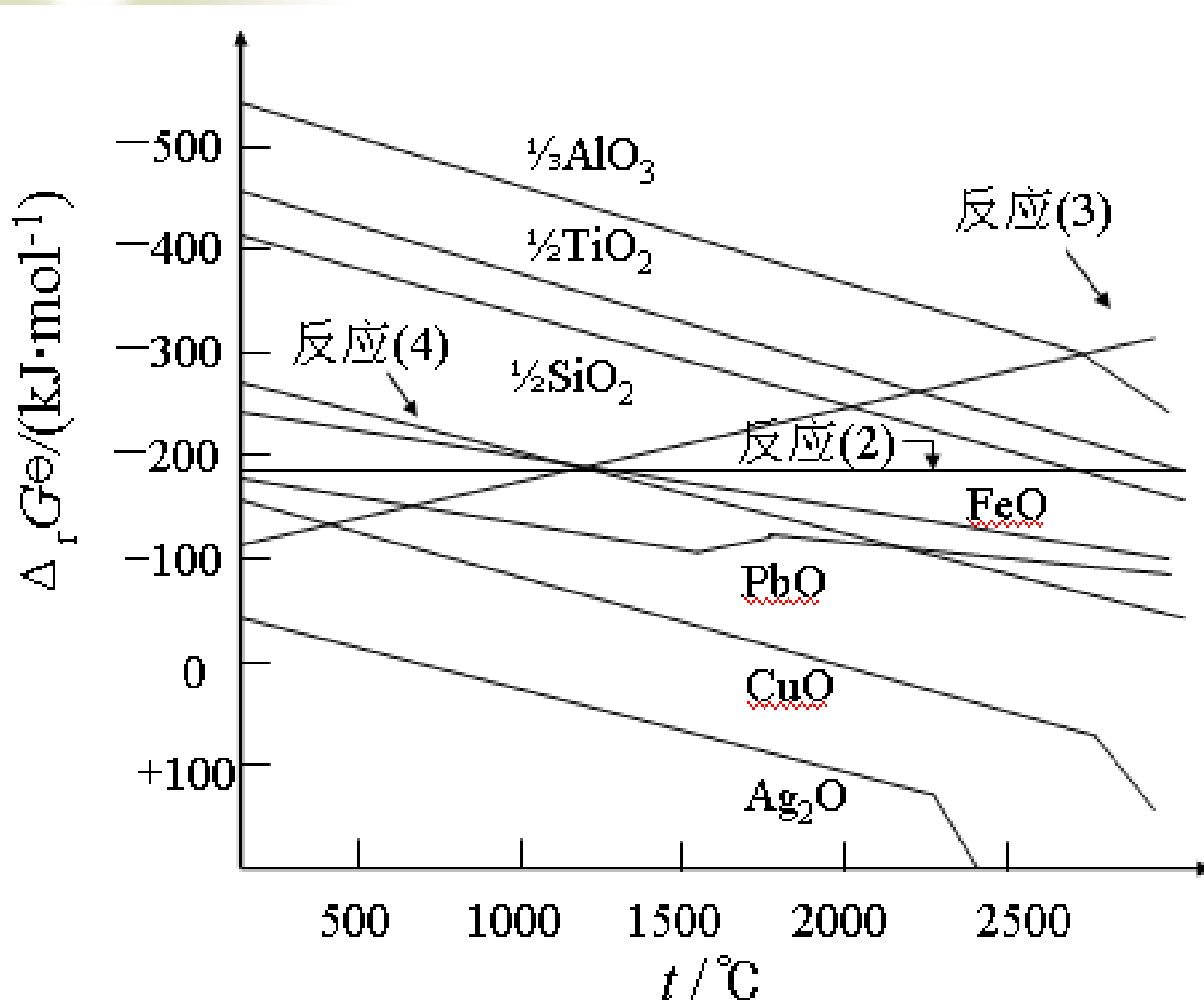
在冶金工业中的几个反应



$$\frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\Delta_r S_m^\ominus$$

这些变化可用图表示

Ellingham 图



化学反应等温方程式应用

例2: 某些冶金厂和化工厂排出的废气中含有毒性气体SO₂，在一定条件下可氧化为SO₃，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SO₂(g) 和SO₃(g) 在298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为-300.37 kJ mol⁻¹和-370.42 kJ mol⁻¹；298 K时，空气中O₂(g)，SO₂(g)和SO₃(g)的浓度分别为8.00 mol m⁻³，2.00 × 10⁻⁴ mol m⁻³ 和2.00 × 10⁻⁶ mol m⁻³，问反应SO₂(g) + 1/2O₂(g) = SO₃(g) 能否发生？(p[⊖] = 100 kPa)

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \ln K^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus / (RT) \\
 &= \frac{(-370.42 + 300.37) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\
 &= 28.27
 \end{aligned}$$

$$\text{则 } K^\ominus = 1.9 \times 10^{12}$$

$$\begin{aligned}
 J^\ominus &= \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)p(\text{O}_2)^{1/2}} (p^\ominus)^{\frac{1}{2}} = \frac{c(\text{SO}_3)}{c(\text{SO}_2)c(\text{O}_2)^{1/2}} (RT c^\ominus / p^\ominus)^{-\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{2.00 \times 10^{-6}}{\sqrt{8.00 \times 2.00 \times 10^{-4}}} \times \left(\frac{8.314 \times 298.15 \times 1.00}{1 \times 10^5} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= 22.45 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

$$J^\ominus < K^\ominus, \Delta_r G_m(298.15 \text{ K}) < 0$$

故上述反应能够发生。

例3. Ag(s)受到H₂S(g)的腐蚀可能发生如下反应



❖ 试计算，在298 K和标准压力下，在H₂S(g)和H₂(g)的混合气体中，H₂S(g)的摩尔分数低于多少时，便不致使Ag(s)发生腐蚀？已知在298 K时，Ag₂S(s)和H₂S(g)的标准摩尔生成Gibbs自由能分别为：

❖ $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S, s}) = -40.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{S, g}) = -33.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

❖ 解：设在气体混合物中 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的物质的量分数为 x ，则 $\text{H}_2(\text{g})$ 的物质的量分数为 $1-x$ 。根据化学反应等温式：

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

要使反应不发生，则 $\Delta_r G_m \geq 0$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = -40.25 + 33.56 \\ &= -6.69 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \{P(\text{H}_2)/P^\ominus\} / \{P(\text{H}_2\text{S})/P^\ominus\} = P(\text{H}_2) / P(\text{H}_2\text{S}) \\ &= (1-x)/x \end{aligned}$$

所以 $-6.69 \text{ kJ/mol} + RT \ln(1-x)/x \geq 0$

$$x \leq 0.063$$

§ 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

- 温度对化学平衡的影响
- 压力对化学平衡的影响
- 惰性气体对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响

根据Gibbs-Helmholtz方程，当反应物都处于标准状态时，有

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

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

代入，得

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

这是van't Hoff 公式的微分式

温度对化学平衡的影响

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

对吸热反应 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ $\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} > 0$

升高温度, K_p^\ominus 增加, 对正反应有利

对放热反应 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ $\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} < 0$

升高温度, K_p^\ominus 下降, 对正反应不利

温度对化学平衡的影响（重要）

(1) 若温度区间不大， $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为与温度无关的常数，得定积分式为：

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

这公式常用来从已知一个温度下的平衡常数求出另一温度下的平衡常数。

或用来从已知两个温度下的平衡常数求出反应的标准摩尔焓变

温度对化学平衡的影响

(2) 若温度区间不大, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为与温度无关的常数, 作不定积分, 得

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I'$$

只要已知某一温度下的 K^\ominus 和 $\Delta_r H_m^\ominus$

就可以求出积分常数 I'

温度对化学平衡的影响（了解）

(3) 若温度区间较大，则必须考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系 已知：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots\end{aligned}$$

代入 van't Hoff 微分式，得

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R} T + \dots$$

温度对化学平衡的影响（了解）

移项积分，得：

$$\ln K^{\ominus} = \left(\frac{-\Delta H_0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + I$$

ΔH_0 , I 为积分常数，可从已知条件或表值求得

将平衡常数与Gibbs自由能的关系式代入，得：

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 + \dots - IRT$$

这样可计算任何温度时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 或 K^{\ominus}

温度对化学平衡的影响

对于低压下的气体 $K^\ominus = K_p^\ominus$

又因为 $K_p^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$

所以 $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} + \frac{\sum_B \nu_B}{T}$

可得 $\frac{d \ln K_c^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$

- ❖ 已知反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- ❖ 温度为 50°C 、 100°C 时系统的平衡总压分别为 3950Pa 、 96300Pa 。设反应的 $\Delta_r H_m$ 与温度无关，试求：
- ❖ (1) 计算 50°C 时该反应的 K_p^\ominus 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。
- ❖ (2) 计算该反应的 $\Delta_r H_m$ 。
- ❖ (3) 计算 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。
- ❖ 解：(1) 设平衡总压为 p ，则
- ❖ $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- ❖ 平衡时 $\begin{array}{ccc} & p/2 & p/2 \end{array}$
- ❖ $K_p^\ominus = p[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \cdot p[\text{CO}_2(\text{g})] / p^{\theta 2} = (p / p^\ominus)^2 / 4 = (3950\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.0003901$
- ❖ $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = -8.3145 \text{ J } \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 323.15 \text{ K} * \ln (0.0003901) = 21089 \text{ J mol}^{-1}$

$$\diamond (2) T' = 373.15\text{K} \text{ 时, } K_p^{\theta'} = (p' / p^{\theta})^2 / 4 = (96300\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.2318$$

$$\diamond \Delta_r H_m = [RT'T / (T' - T)] \ln (K_p^{\theta'} / K_p^{\theta})$$

$$\diamond = [8.3145\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373.15\text{K} \times 323.15\text{K} / (373.15\text{K} - 323.15\text{K})] \times \ln(0.2318 / 0.0003901)$$

$$\diamond = 128075\text{J mol}^{-1} = 128.1\text{kJ mol}^{-1}$$

\diamond (3) 分解温度即为平衡总压 $p = 101325\text{Pa}$ 时对应的温度 T'' , 此时

$$\diamond K_p^{\theta''} = (p'' / p^{\theta})^2 / 4 = (101325\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.2567$$

$$\diamond \text{ 利用等压方程 } \ln (K_p^{\theta''} / K_p^{\theta}) = (\Delta_r H_m / R) (1/T - 1/T'')$$

$$\diamond \text{ 即 } \ln(0.2567 / 0.0003901) = (128100\text{kJ mol}^{-1} / 8.3145\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (1/323.15\text{K} - 1/T'')$$

$$\diamond T'' = 374.06\text{K}$$

- ❖ 2、在 1000°C 时，将4.4克 $\text{CO}_2(\text{g})$ 充入一放有过量碳的容积为1立方厘米体积的容器中，发生下述反应，
- ❖ $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$

反应达平衡时，混合气体的平均摩尔质量为 36g/mol 。

- (1) 计算此反应在 1000°C 时的 K 及容器中的平衡压力。
- (2) 当反应达平衡时，充入一些 $\text{He}(\text{g})$ ，使反应压力增加一倍，求当反应重新达平衡时 $\text{CO}(\text{g})$ 的质量。
- (3) 如果反应温度升高 10°C 时， K 的值增加一倍，求此反应的 ΔH_m 和 ΔS_m （假设 $\Delta C_p = 0$ ）。

压力对化学平衡的影响

根据Le chatelier原理，增加压力，反应向体积减小的方向进行。这里可以用压力对平衡常数的影响从本质上对原理加以说明。

对于理想气体， $p_B = c_B RT$ ， $K_f^\ominus = K_p^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln K_p^\ominus$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p} \right)_T = 0 \quad K_p^\ominus \text{ 仅是温度的函数}$$

压力对化学平衡的影响

因为

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

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

所以

$$K_p^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial p} \right)_T = 0 \quad K_c^\ominus \text{也仅是温度的函数。}$$

对理想气体

$$x_B = p_B / p, \quad p\Delta V_m = \sum_B \nu_B RT$$

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

$$K_x = \prod_B x_B^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p} \right)^{\nu_B}$$

$$K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T + \frac{\sum_B \nu_B}{p} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p} = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p} = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

K_x 与压力有关

$$\sum_B \nu_B < 0 \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T > 0$$

气体分子数减少，加压，有利于反应正向进行

$$\sum_B \nu_B > 0 \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T < 0$$

气体分子数增加，加压，不利于反应正向进行

增加压力，反应向体积缩小的方向进行

压力对化学平衡的影响

对凝聚相反应，设各物处于纯态

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln K_a^\ominus$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = V_m^*(B) \quad \left(\frac{\partial \Delta \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = \Delta V_m^*(B)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_m^*(B)}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_m^*(B)}{RT}$$

$\Delta V_m^*(B) > 0$ 反应后系统的体积增加

$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T < 0$ 增加压力 K_a 下降，对正反应不利

$\Delta V_m^*(B) < 0$ 反应后系统的体积变小

$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T > 0$ 增加压力 K_a 上升，对正反应有利

在压力不太大时，因凝聚相的 $\Delta V_m^*(B)$ 值不大，压力影响可以忽略不计。

惰性气体对化学平衡的影响

惰性气体不影响平衡常数值，当 $\sum_B \nu_B$ 不等于零时，加入惰性气体会影响平衡组成。

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{x_G^g x_H^h \dots}{x_D^d x_E^e \dots} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} \\ &= \frac{n_G^g n_H^h \dots}{n_D^d n_E^e \dots} \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B} \end{aligned}$$

惰性气体的影响取决于 $\sum_B \nu_B$ 的值

$$K_p^\ominus = \frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots} \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\sum_B \nu_B > 0$$

增加惰性气体， $\sum_B n_B$ 值增加，括号项下降

因为 K_p^\ominus 为定值，则 $\left(\frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots} \right)$ 项应增加，产物的含量会增加

对于分子数增加的反应，加入水气或氮气，会使反应物转化率提高，使产物的含量增加。

反之，对于分子数减少的反应，加入惰性气体，会使反应向左移动

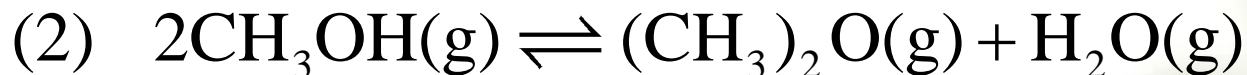
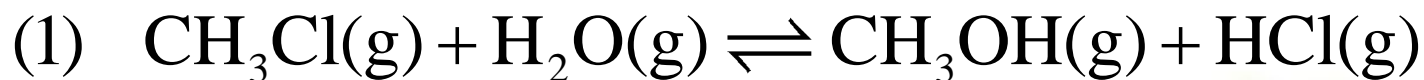
§ 6.7 同时化学平衡

在一个反应系统中，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。

例1:

600 K时, $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应
生成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 后, 继而又分解为 $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g})$
同时存在如下两个平衡:



已知在该温度下, $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$, $K_{p,2}^\ominus = 10.6$

今以计量系数比的 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 开始

求 $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 的平衡转化率

本周作业

❖ P389-390

❖ 4, 6, 13, 14