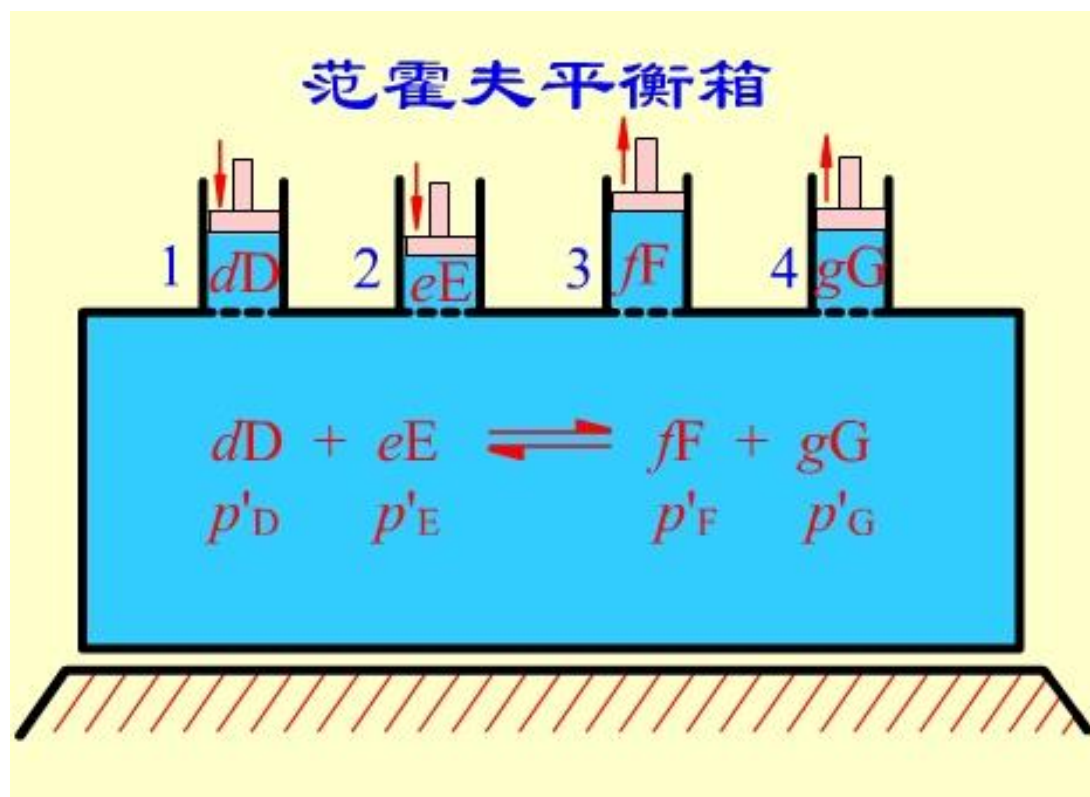


# 物理化学电子教案——第六章

化 学 平 衡



# 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

# 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。

## § 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

# 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

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

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。

## 6.4 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**

$p_{\text{CO}_2}$  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  $p_{\text{e}}$  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。

## § 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

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

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

## $\Delta_r G_m^\ominus$ 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

## 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  $\text{SO}_2$ ，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  $-300.37 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $-370.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；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  $8.00 \text{ mol m}^{-3}$ ， $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$  和  $2.00 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ ，问反应  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$  能否发生？ ( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ )

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

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

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

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

故上述反应能够发生。

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

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

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

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

# 从平衡常数计算平衡转化率与平衡组成

$K^\theta$ 值的大小表明了反应可能进行的程度。

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。

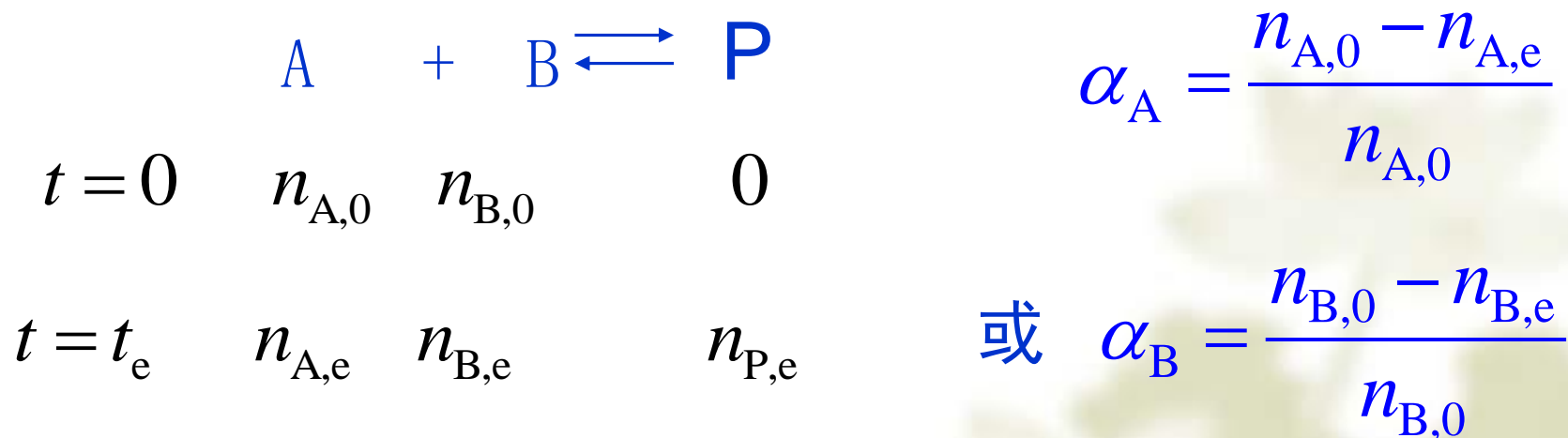
$K^\theta$ 值很小，例如在 $10^{-5}$ 数量级或更小，则表明达到平衡后，反应物转化为产物的程度微乎其微。

$K^\theta$ 值介于 $10^{-5}$ 至 $10^5$ 之间，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，---必须用标准平衡常数计算，大于工业生产的实际转化率

- ❖ 例题1. 在994 K和100 kPa压力下，使纯 $\text{H}_2(\text{g})$ 慢慢地通过过量的 $\text{CoO}(\text{s})$ ，则 $\text{CoO}$ 部分被还原为 $\text{Co}(\text{s})$ 。流出的已达平衡的气体中，含 $\text{H}_2(\text{g})$ 的体积分数为0.025。
- ❖ 在同一温度时，若用 $\text{CO}(\text{g})$ 还原 $\text{CoO}(\text{s})$ ，平衡后气体中含 $\text{CO}(\text{g})$ 的体积分数为0.0192。
- ❖ 如果将物质的量相等的 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的混合物，在994 K下通过适当催化剂进行反应制取 $\text{H}_2(\text{g})$ ，试计算其平衡转化率？



❖ 解：首先写出反应计量方程，计算相应的标准平衡常数

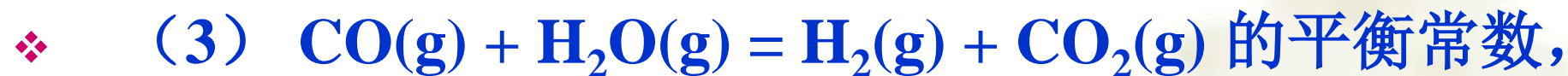


❖  $K_{\text{P}}^{\theta}(1) = \{P(\text{H}_2\text{O})/P^{\theta}\} / \{P(\text{H}_2)/P^{\theta}\} = (1-0.025)/0.025=39$



❖  $K_{\text{P}}^{\theta}(2) = \{P(\text{CO}_2)/P^{\theta}\} / \{P(\text{CO})/P^{\theta}\} = (1-0.0192)/0.0192=51.1$

❖ 所要计算的反应是：



❖ (3) = (2) - (1)

❖ 所以  $K_{\text{P}}^{\theta}(3) = \{K_{\text{P}}^{\theta}(2)\} / \{K_{\text{P}}^{\theta}(1)\} = 1.31$

❖ 设反应 (3) 的平衡转化率为 $\alpha$ ，这是一个反应前后气体分子数相等的反应，所以压力商与摩尔分数商相等。  
解得：



❖  $K_P^\theta(3) = \{K_P^\theta(2)\} / \{K_P^\theta(1)\} = 1.31$

❖ 设反应 (3) 的平衡转化率为  $\alpha$ , 
$$\alpha_A = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}}$$



❖ 起始  $n \text{ mol}$        $n \text{ mol}$        $0$        $0$

❖ 转化  $-n\alpha$        $-n\alpha$        $n\alpha$        $n\alpha$

❖ 平衡  $n_e(\text{CO})$        $n_e(\text{H}_2\text{O})$        $n_e(\text{H}_2)$        $n_e(\text{CO}_2)$

❖  $=n(1-\alpha)$        $=n(1-\alpha)$        $=n\alpha$        $=n\alpha$

❖ 这是一个反应前后气体分子数相等的反应，所以压力商与摩尔分数商相等 ( $P^\theta$ 项消掉)

❖  $K_P^\theta(3) = \{P(\text{H}_2)P(\text{CO}_2) / P(\text{H}_2\text{O})P(\text{CO})\}_e = \{n_e(\text{H}_2) n_e(\text{CO}_2) / n_e(\text{H}_2\text{O}) n_e(\text{CO})\} = (n\alpha * n\alpha) / \{n(1-\alpha) * n(1-\alpha)\} = 1.31$

❖ 解得:  $\alpha = 0.53$

## 新课： § 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：

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

$\Delta H_0$ ,  $I$  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 $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 时系统的平衡总压分别为 $3950\text{Pa}$ 、 $96300\text{Pa}$ 。设反应的 $\Delta_r H_m$ 与温度无关，试求：
- ❖ (1) 计算 $50^\circ\text{C}$ 时该反应的 $K_p^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 。
- ❖ (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  $\begin{array}{ccc} & p/2 & p/2 \end{array}$
- ❖  $K_p^\theta = p[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \cdot p[\text{CO}_2(\text{g})] / p^{\theta 2} = (p / p^\theta)^2 / 4 = (3950\text{Pa} / 100000\text{Pa})^2 / 4 = 0.0003901$
- ❖  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta = -8.3145 \text{ J } \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 323.15 \text{ K} * \ln (0.0003901) = 21089 \text{ J mol}^{-1}$

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

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

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

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

$\diamond$  (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 $1000^{\circ}\text{C}$ 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 $36 \text{ g/mol}$ 。

- (1) 计算此反应在 $1000^{\circ}\text{C}$ 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 $10^{\circ}\text{C}$ 时， $K$  的值增加一倍，求此反应的 $\Delta H_m$ 和 $\Delta S_m$ （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

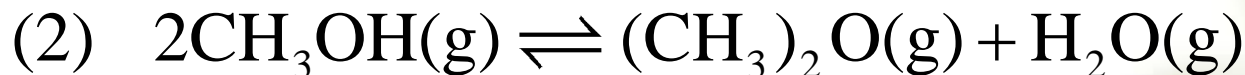
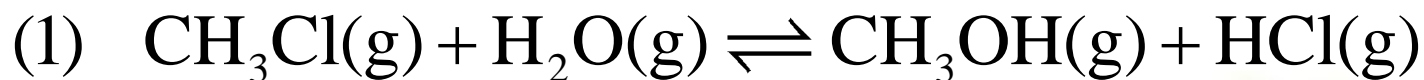
## § 6.7 同时化学平衡

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:

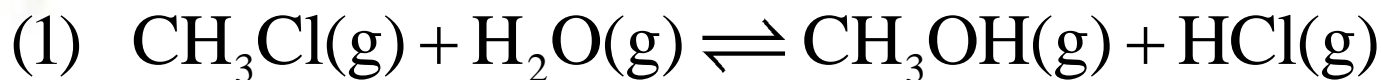


已知在该温度下,  $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$ ,  $K_{p,2}^\ominus = 10.6$

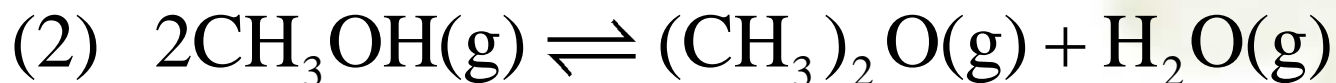
今以计量系数比的  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  开始

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

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



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



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

因为两个反应的  $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}$  都等于零，所以  $K_p^\ominus = K_x$



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

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

将两个方程联立，解得  $x = 0.048, y = 0.009$

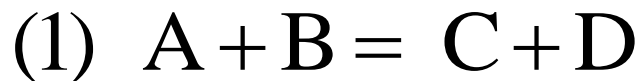
$\text{CH}_3\text{Cl}$  的转化率为0.048

生成  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  的产率各不相同

## § 6.8 反应的耦合

### 耦合反应 (coupling reaction)

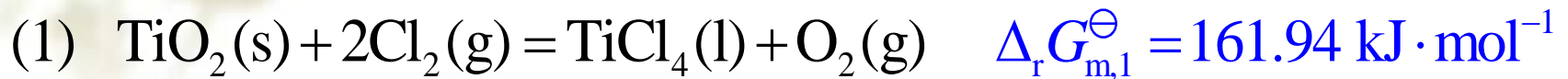
设系统中发生两个化学反应，若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一，则这两个反应称为耦合反应。例如：



利用  $\Delta_r G_m^\ominus$  值很负的反应，将  $\Delta_r G_m^\ominus$  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。

## § 6.9 近似计算

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

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - 298.15 \text{ K} \times \Delta_r S_m^\ominus$$

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

利用以上公式虽然可以通过热力学数据表作一些计算，但是要获得完备的在各个温度下的热力学数据还是困难的，所以有时只能作一些估算。

## 1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

根据Gibbs自由能的定义式，在等温时有

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

已知

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

代入上面的计算式，得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &\quad + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \end{aligned}$$

## 1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}), \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$  的数据有表可查

若有完整的  $C_{p,m} \sim T$  数据, 就可以计算任意温度下的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

若数据不全可以用如下两种方法, 作近似计算

## 1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

(1) 设  $\Delta C_p = \text{常数} \alpha$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) - \alpha T \left( \ln \frac{T}{298\text{K}} - 1 + \frac{298\text{K}}{T} \right)$$

若令：
$$M_0 = \ln \frac{T}{298\text{K}} - 1 + \frac{298\text{K}}{T}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) - \alpha T M_0$$

不同温度下的  $M_0$  数值事先制表备用

## 1. $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的估算

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &\quad + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT\end{aligned}$$

(2) 设  $\Delta C_p = 0$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= a - bT\end{aligned}$$

这里实际上设焓和熵变化值与温度无关，从 298.15 K 的表值可求出任意温度  $T$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。

这是一个十分粗略的估算公式



## 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，对Gibbs自由能的贡献刚好相反。要使反应顺利进行，则  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的值越小越好。

这时温度就起了调节作用

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

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

# 转折温度

通常将  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$  ( $K^\ominus = 1$ ) 时的温度称为转折温度，意味着反应方向在这里发生变化

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

转折温度可以用298.15 K时的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  值进行近似估算。

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

# 本周作业

❖ P389-390

❖ 4, 6, 13, 14, 18, 26, 27