

## 第六章 化学平衡

### 教学目的与要求:

使学生了解和掌握根据热力学的平衡条件，反应的等温方程式，并根据物质的热力学函数值计算反应的平衡常数，再进一步了解浓度、温度、压力与惰性气体对平衡的定量影响。以及应用热力学平衡条件来分析反应条件的重要性与实际意义。

### 重点与难点:

从热力学平衡条件导出化学反应等温方程式以及该方程的意义，平衡常数与平衡组成的计算，理想气体反应的  $K_p$ 、 $K_x$ 、 $K_c$  间的关系，物质生成自由能与反应过程  $\Delta G$  的意义， $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$  的有关计算，从吉布斯—赫姆霍兹方程推导反应等压方程式的思路及有关该方程的计算。热力学理论可以确定系统变化的方向和限度，将其用于化学反应系统即可确定反应进行的方向和达到平衡时的状态。

化学反应方向和限度的研究具有重要的理论和实际价值。在化学研究中，需预先知道一个反应发生的可能性，以避免徒劳的人力和财力消耗。在生产实践中，反应达到平衡的状态和影响因素对确定最佳化的操作条件是极为重要的。

### § 6.1 化学反应的平衡条件—反应进度和反应的亲合势 化学反应的平衡条件

#### 1. 反应过程中系统的吉布斯自由能的计算

设：在  $T, p$  不变的条件下，有理想气体的反应  $D + E = 2F$ ，由于反应过程中各物质的量不断在变化，所以系统的吉布斯自由能也不断在变化。

在反应的某一时刻，系统的吉布斯自由能可以由偏摩尔量的集合公式进行计算。

$$G = \sum_B \mu_B n_B = n_D \mu_D + n_E \mu_E + n_F \mu_F$$

$$n_D \left( \mu_D^\ominus + RT \ln \frac{P_D}{P^\ominus} \right) + n_E \left( \mu_E^\ominus + RT \ln \frac{P_E}{P^\ominus} \right) + n_F \left( \mu_F^\ominus + RT \ln \frac{P_F}{P^\ominus} \right)$$

如在反应的某一时刻，反应体系的温度为  $T$ ，压力为  $p$ ，则

$$P_B = P x_B$$

将此式代入上式

$$= \left[ (n_D \mu_D^\ominus + n_E \mu_E^\ominus + n_F \mu_F^\ominus) + (n_D + n_E + n_F) RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right]$$

$$+ (n_D RT \ln x_D + n_E RT \ln x_E + n_F RT \ln x_F)$$

上式第一项为各种气体单独存在并且具有系统的压力时吉布斯自由能之和，第二

项为各气体混合时引起的系统的吉布斯自由能的降低（第二项小于零）。

## 2. 各不同反应时刻系统的吉布斯自由能

(1) 设：反应开始时，系统中有 1mol 的 D 和 1mol 的 E，并处于分离的状态，并且压力均为  $p$ ，温度为  $T$ 。

$$G_1 = \left( \mu_D^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right) + \left( \mu_E^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

(2) 两种气体混合，温度为  $T$ ，总压为  $p$ ，此时系统的吉布斯自由能

$$G_2 = \left( \mu_D^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right) + \left( \mu_E^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right) + 2RT \ln \frac{1}{2}$$

(3) 在反应的某一时刻，有  $\xi$  mol 的 D 和  $\xi$  mol 的 E 反应生成了 2mol 的 F，此时各物质的摩尔分数：

$$x_D = \frac{1-\xi}{2}, \quad x_E = \frac{1-\xi}{2}, \quad x_F = \frac{2\xi}{2}$$

此时系统的吉布斯自由能

$$\begin{aligned} G_3 &= \sum_B n_B \mu_B = (1-\xi) \left[ \mu_D^\ominus + RT \ln \frac{P(1-\xi)}{2P^\ominus} \right] + (1-\xi) \left[ \mu_E^\ominus + RT \ln \frac{P(1-\xi)}{2P^\ominus} \right] \\ &= 2\xi \left[ \mu_F^\ominus + RT \ln \frac{\xi P}{P^\ominus} \right] \\ &= \left[ (1-\xi)(\mu_D^\ominus + \mu_E^\ominus) + 2\xi \mu_F^\ominus \right] + 2RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \\ &\quad + 2(1-\xi)RT \ln \frac{(1-\xi)}{2} + 2\xi RT \ln \xi \end{aligned}$$

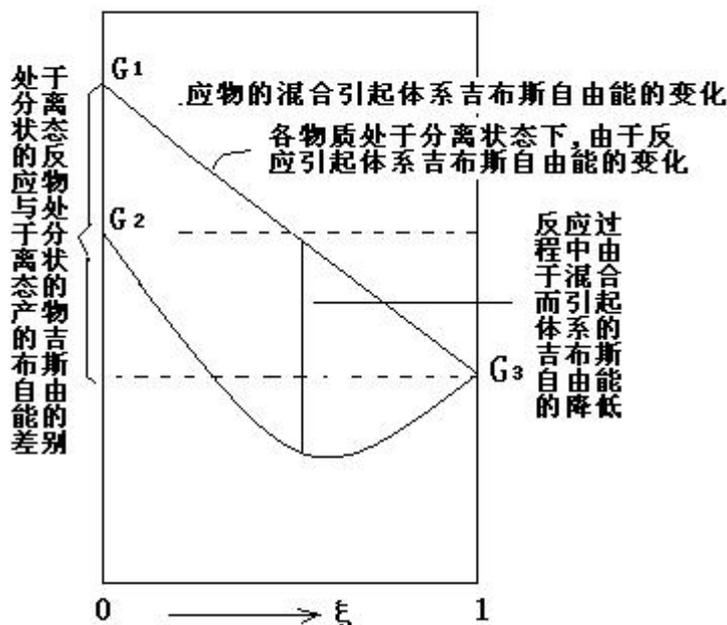
在上式中， $\xi \leq 1$ ， $\therefore$  第三项小于零，

$$G_4 = 2 \left( \mu_F^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

(4) 当反应完成时，系统中只有 2mol 的 F，

如设： $\mu_D^\ominus + \mu_E^\ominus > 2\mu_F^\ominus$ ，则反应前后的系统的吉布斯自由能的变化情况可以

用下图表示。



从以上的分析可知，在反应的过程中（ $T$ ， $p$  不变），系统的吉布斯自由能受两种因素共同影响：一是反应引起各物质的量发生了变化，二是各物质的混合引起了系统吉布斯自由能的降低，所以系统的吉布斯自由能沿抛物线变

化，达到 O 点时，系统的吉布斯自由能达到最低点，此即为化学平衡状态。

### (3) 反应进行状态的判断

由上边和讨论可知：

如

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0, \text{ 反应向正向进行} \\ & \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0, \text{ 反应向逆向进行} \\ & \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0, \text{ 反应处于平衡状态} \end{aligned}$$

### $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ 的求算

对于一个一般的反应  $dD + eE + \dots = fF + gG + \dots$

或

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\xi = \frac{n_B(t) - n_B(o)}{\nu_B} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

由反应进度的定义：

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

在  $T, p$  恒定的条件下，系统的吉布斯自由能的微分

$$G = \sum_B \mu_B n_B \quad dG = \sum_B \mu_B dn_B + \sum_B n_B d\mu_B$$

$$\sum_B n_B d\mu_B = 0$$

由吉——杜公式

$$\therefore dG = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_B \nu_B \mu_B = (f\mu_F + g\mu_G + \dots) - (d\mu_D + e\mu_E + \dots)$$

定义化学反应的亲合势：

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

可见：

当反应物的化学势之和大于产物的化学势之和时

$$-A = \Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$$

当反应物的化学势之和小于产物的化学势之和时

$$-A = \Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0$$

当反应物的化学势之和等于产物的化学势之和时

$$-A = \Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$  的含义：

1. 在一个有限的系统中……
2. 在一个无限大的系统中……

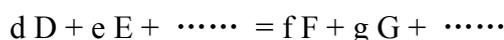
$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -A \quad \text{单位: } J \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.

## § 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

对一个任意的化学反应



在反应的某一时刻

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

对气体来说

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

代入上式

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + \sum_B RT \ln \left(\frac{f_B}{P^\ominus}\right)^{\nu_B} \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \sum_B \ln \left(\frac{f_B}{P^\ominus}\right)^{\nu_B} \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{\left(\frac{f_F}{P^\ominus}\right)^f \left(\frac{f_G}{P^\ominus}\right)^g \dots}{\left(\frac{f_D}{P^\ominus}\right)^d \left(\frac{f_E}{P^\ominus}\right)^e \dots} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_f \quad (Q_f \text{ 称为逸度商})$$

上式称为化学反应的等温方程式，式中  $\Delta_r G_m^\ominus$  是反应的标准吉布斯自由能变化。当  $\Delta_r G_m = 0$  时，反应达到平衡，此时的逸度商  $(Q_f)_e = K_f^\ominus$ （平衡常数）

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

则有

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

通过对  $(Q_f)_e$  和  $K_f^\ominus$  的比较，也可以判断反应的方向和限度

### 液相反应的平衡常数

对于溶液中和反应，仍能用

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

进行讨论，不过是溶液中 B 组分的化学势，根据具体情况，有两种表示方式。

(1) 如生成物和反应物均为液体，各组分可同等看待，不分溶剂和溶质

$$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln a_B$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, P) + RT \sum_B (\ln a_B)^{\nu_B} \\
 &= \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{a_F^f a_H^h \cdots}{a_D^d a_E^e \cdots} \\
 &= -RT \ln K_a + RT \ln Q_a \quad (Q_a \text{称为活度商})
 \end{aligned}$$

在上式中， $\mu_B^*(T, P)$  是温度，压力的函数， $K_a$  也是温度和压力的函数

(2) 如体系中的 B 和含量很很少，则将它们看作是溶质，此时

$$\mu_B = \mu_B^{\Delta(\ominus)}(T, P) + RT \ln a_{B,m}(a_{B,c}, a_{B,x})$$

关于平衡常数的几点说明：

1. 对于气体， $K_f^\ominus$  是温度和压力的函数，对于溶液， $K_a$  是温度压力的函数，但压力对其影响不大。
2. 平衡常数中各物质的浓度的单位和对应的物质的标准态（或参考状态）规定的单位相同。
3. 以不同的单位表示和平衡常数，数值不同，但有确定的换算关系（可通过化学势的标准态（或参考状态）或平衡常数表示式中各物质不同的常用浓度关系时进行换算。

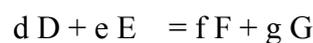
## § 6. 3 平衡常数的表示式

### 气体反应的平衡常数

对气体反应来说

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

如反应为



$$K_f^\ominus = \frac{\left(\frac{f_G}{P^\ominus}\right)^g \left(\frac{f_H}{P^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{f_D}{P^\ominus}\right)^d \left(\frac{f_E}{P^\ominus}\right)^e}$$

气体反应的平衡常数有时也表示成下列的形式：

(1) 用压力表示的平衡常数  $K_P$

$$\because f_B = \gamma_B P_B$$

$$K_f^\ominus = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_D^d \cdot P_E^e} \cdot \frac{\gamma_G^g \cdot \gamma_H^h}{\gamma_D^d \cdot \gamma_E^e} (P^\ominus)^{-\sum \nu_B}$$

式中  $\sum \nu_B$  为反应式中各物质的计量系数之和（产物为正，反应物为负）。

$$\therefore K_f^\ominus = K_P \cdot K_\gamma (P^\ominus)^{-\sum \nu_B}$$

$$K_P = \prod_B P_B^{\nu_B} \quad K_\gamma = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$$

$K_f^\ominus$  是温度的函数，而  $K_\gamma$  是温度和压力的函数，所以  $K_p$  是 T, P 和函数

对于理想气体， $\gamma_B = 1$ ， $K_\gamma = \prod_B \gamma_B^{\nu_B} = 1$

$$K_f^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B}$$

即对于理想气体， $K_p$  也只是温度的函数

(2) 用摩尔分数表示的平衡常数

对于理想气体， $p_B = Px_B$  ( $P$  为反应系统的总压力)

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h}{p_D^d \cdot p_E^e} = \frac{x_G^g \cdot x_H^h}{x_D^d \cdot x_E^e} \cdot P^{\sum \nu_B} = K_x P^{\sum \nu_B}$$

(3) 用物质量的浓度表示的平衡常数

$$\because p_B = c_B RT \quad \therefore K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h}{p_D^d \cdot p_E^e} = \frac{c_G^g \cdot c_H^h}{c_D^d \cdot c_E^e} \cdot (RT)^{\sum \nu_B} = K_c (RT)^{\sum \nu_B}$$

(C 的单位:  $mol/m^3$ )

对于理想气体的反应

$$K_f^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_x (P/P^\ominus)^{\sum \nu_B} = K_c \left( \frac{RT}{P^\ominus} \right)^{\sum \nu_B}$$

## 溶液中反应的平衡常数

对于在溶液中发生的一个一般的化学反应，在一个无限大的反应系统中，当反应体系处于某一指定状态时（指相关的物质都有确定的浓度），在  $T, p$  恒定的条件下，发生 1mol 的反应，体系自由能的变化

$$\Delta_r G_m = \sum_B \mu_B \nu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, P) + RT \sum_B \ln a_B^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m = 0 \quad \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, P) = \Delta_r G_m^* = -RT \ln K_a^*$$

平衡时

$$\Delta_r G_m^* = \sum_B \nu_B \mu_B^*(T, P)$$

对于液相来说， $\mu_B^*(T, P)$  是温度和压力的函数，所以  $K_a^*$  也是温

度和压力的函数，但压力对凝固相和影响不大，所以  $K_a^*$  也可以看作仅是温度的函数。

因为可以用不同的浓度表示活度，如  $a_{B,c} = \frac{c_B}{c^\ominus} \gamma_{B,c}$ ， $a_{B,m} = \frac{m_B}{m^\ominus} \gamma_{B,m}$

所以对一个反应来说，使用不同的浓度单位，平衡常数的数值不同。液相反

应的平衡常数可以用  $K_c$ ， $K_x$ ， $K_m$  和表示。

$$\begin{aligned} K_a &= \prod_B a_B^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{c_B}{c^\ominus} \cdot \gamma_{B,c} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B} \prod_B \gamma_{B,c}^{\nu_B} \\ &= \left( \prod_B c_B^{\nu_B} \right) (c^\ominus)^{-\sum_B \nu_B} \prod_B \gamma_{B,c}^{\nu_B} \\ &= K_c \cdot K_\gamma (c^\ominus)^{-\sum \nu_B} \end{aligned}$$

对于理想溶液， $\gamma = 1$ ， $K_a = K_c(c^\ominus)^{-\sum \nu_B}$   
平衡常数的数值与反应式的写法有关。

## § 6. 4 复相化学平衡

对于一个化学反应来说，平衡条件可以写成

$$\sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

如果在  $N$  种参加反应的物质中， $n$  种是气体，其余的  $N-n$  种为凝聚相（固体或液体），并且凝聚相均处于纯态，不形成固溶体或溶液，上述平衡条件可以写成

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

在气体的压力不大时，可以看作是理想气体  $\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus}$

对于凝聚相  $\mu_B = \mu_B^*(T, P)$

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\ominus + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^*(T, P) = -RT \ln \prod \left(\frac{P_B}{P^\ominus}\right)^{\nu_B} = 0$$

此时平衡条件可以写成

上式的左边为处于参考状态（对于气体来说是标准状态）的所有有关物质的化学势之和（产物的化学势与反应物的化学势之差）。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\ominus(T) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^*(T, P)$$

令

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

即对于复相的化学平衡（不形成溶液），其平衡常数的计算方式相同， $\Delta_r G_m^\ominus$  仍是所有物质的化学势之和（气体为标准态，凝聚相为参考状态），但在平衡常数中只出现有关气体的逸度项（对理想气体为压力项）

如对反应： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
 $\Delta_r G_m^\ominus = \mu_{\text{CO}_2}^\ominus(T) + \mu_{\text{CaO}}^*(T, P) - \mu_{\text{CaCO}_3}^*(T, P)$

$$K_f^\ominus = \frac{f_{\text{CO}_2}}{P^\ominus} \quad \text{或} \quad K_p = p_{\text{CO}_2}$$

在此反应系统中  $p_{\text{CO}_2}$  叫做  $\text{CaCO}_3$  的分解压（在定温下有定值）

对于有两种或两种以上的气体生成的反应，产物的总压称为分解压



$$K_p = \left(\frac{p}{2}\right)\left(\frac{p}{2}\right) = \frac{p^2}{4}$$

$p$  为  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  的分解压。

当反应有气体，溶液及其它纯凝固相参加时，此时的平衡常数将包括气体压

力，溶解物的浓度（有关物质的浓度和压力的单位和化学势参考状态所使用其所用的单位相同）， $\Delta_r G_m^\ominus$  应为所有有关物质的化学势之和。

## § 6. 5 平衡常数的测定和平衡转化率的计算

### 平衡常数的测定

测定反应的平衡常数实际上就是测定在达到平衡的反应体系中各种物质的浓度和压力，然后再计算平衡数。测定的方法有物理方法和化学方法。

1. 物理方法
2. 化学方法

### 平衡转化率的计算

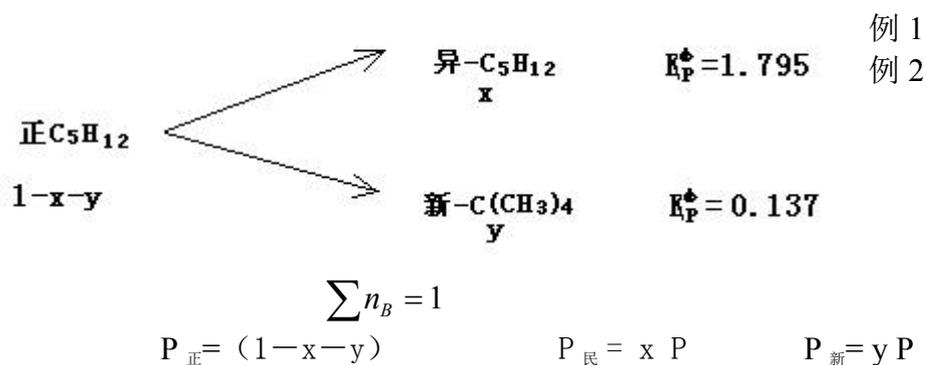
转化率指关键组分反应了的量与初始量之比。

平衡转化率则是指达到平衡时关键组分反应了的量与初始量之比

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{达到平衡时关键组分的反应量}}{\text{关键组分的投入量}} \times 100\%$$

在化工生产中，反应消耗掉的原料由于副反应不能全部转化为产物，此时常用收率表示：

$$\text{平衡收率} = \frac{\text{平衡时主要产物的物质的量}}{\text{原料全部生成主要产物应得的物质的量}} \times 100\%$$



$$\frac{x}{1-x-y} = 1.795$$

$$x = 0.612$$

$$\frac{y}{1-x-y} = 0.137$$

$$y = 0.0467$$

$$1-x-y = 0.3413$$

$$\text{正戊烷的转化率} = x + y = 0.6587$$

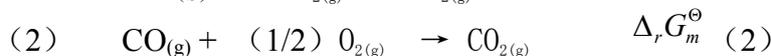
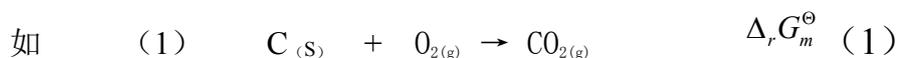
$$\text{异戊烷的产率} = x = 61.2\%$$

## § 6. 5 标准摩尔生成 Gibbs 自由能

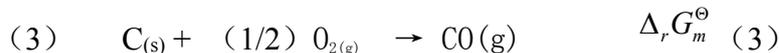
标准状态下反应的吉布斯自由能变化值  $\Delta_r G_m^\ominus$

反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  可以用来判断反应的方向和限度，对一个反应来说，是一个非常重要的数据，它的具体用途如下：

1. 计算反应的平衡常数  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$
2. 通过一些易测定的反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (或  $K^\ominus$ ) 计算不易测定的反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (或  $K^\ominus$ )



(1) - (2) = (3)



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

反应 (3) 的平衡常数很难测定，因为很难控制反应使之不生成  $CO_{2(g)}$ ，但通过反应 (1) 和反应 (2) 可以方便地求出反应 (3) 的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (3)

由上述关系  $-RT \ln K_p^\ominus(3) = -RT \ln K_p^\ominus(1) + RT \ln K_p^\ominus(2)$

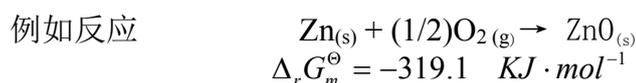
$\therefore K_p^\ominus(3) = K_p^\ominus(1) / K_p^\ominus(2)$

(3) 利用  $\Delta_r G_m^\ominus$  可以大体估计反应的可能性

从热力学讲，我们不能用  $\Delta_r G_m^\ominus$  作为判断反应进行方向的依据，因为在一个起真正的反应系统中，反应物和产物并非都处于标准态，判断反应的方向的依据为  $\Delta_r G_m$ 。但由反应的等温方程式

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

可以看出， $\Delta_r G_m^\ominus$  对  $\Delta_r G_m$  有很大的影响，特别是当  $\Delta_r G_m^\ominus$  的绝对值比较大时，在相当大的范围内，就决定了  $\Delta_r G_m$  的符号，也就决定了反应进行的方向，所以也可以用  $\Delta_r G_m^\ominus$  大体估计反应的可能性。



$$K_p^\ominus = \frac{1}{\left(\frac{p_{O_2}}{P^\ominus}\right)^{1/2}}$$

平衡时  $p_{O_2} = 32.42 \times 10^{-108} \text{ Pa}$

即只有  $p_{O_2} < 32.42 \times 10^{-108} \text{ Pa}$  时， $ZnO$  才能不被氧化，此时  $\Delta_r G_m > 0$ ，但要达到这个条件是很难的，所以上述反应可以认为总是向正向进行的。

这也就是说，从热力学上讲，任何反应几乎都可以进行，只是达到平衡时的深度不同。当  $\Delta_r G_m^\ominus$  是很大的正值时，平衡极大地偏近于反应物一方（实际上不能进行），当  $\Delta_r G_m^\ominus$  是一个很大的负值时，平衡极大地偏近于产物的一方（实际上可以彻底地进行）。这两类反应通过浓度的改变来改变反应的方向，可以认为是单向的。只有当  $\Delta_r G_m^\ominus$  的数值居中时，才能通过浓度的改变影响反应的方向。

判断的大体标准： 1.  $\Delta_r G_m^\ominus < -41.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应可完成

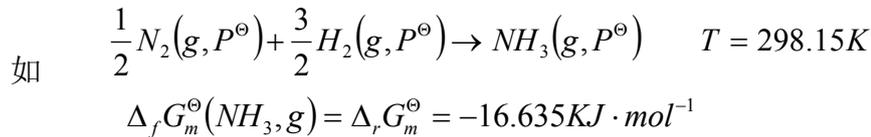
2.  $\Delta_r G_m^\ominus > 41.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应不能进行

3.  $-41.8 < \Delta_r G_m^\ominus < 41.8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 可以通过浓度改变反应方向 **获得反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和方法**

1. 用反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$  计算
2. 用易测定的反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  计算不易测定的  $\Delta_r G_m^\ominus$
3. 电化学方法
4. 用标准生成吉布斯自由能进行计算
5. 统计热力学方法

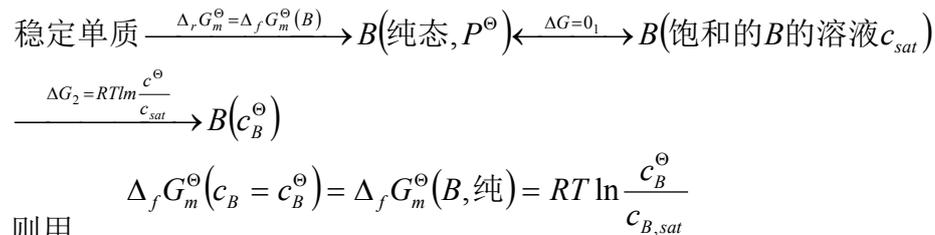
### 标准生成吉布斯自由能

规定：在标准状态 ( $P^\ominus$  及反应的温度下)，稳定单质的摩尔生成吉布斯自由能为零，而任一物质的摩尔生成吉布斯自由能为由稳定单质生成 1mol 这种物质的反应的吉布斯自由能的变化值。



这样，可以求出任何物质的摩尔生成吉布斯自由能（气体，固体（纯），液体（纯））。

对于由溶液参加的反应，规定溶液 B 的标准态为  $m_B = 1 \text{ mol} / \text{kg}$  (或  $c_B = 1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ )，且具有理想溶液的性质的状态，在该标准态下 B 的摩尔生成吉布斯自由能可以通过下式求得

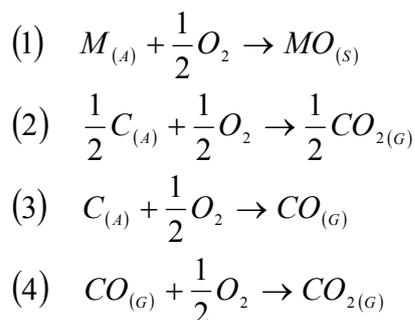


则用

对于有离子参加的反应，规定  $H^+$  在  $m_{H^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液中的摩尔生成吉布斯自由能为零，由此可以求得各种离子在标准态 ( $T, p^\ominus$  及  $m_B = 1 \text{ mol} / \text{kg}^{-1}$  并且具有稀溶液的性质的那个假想的状态) 的摩尔生成吉布斯自由能。

### Ellingham 图

前边指出在化学反应等温式  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$  中， $\Delta_r G_m^\ominus$  是举足轻重的，它基本上可决定  $\Delta_r G_m$  的正负号，这主要是因为等式右方的第二项是一个对数。由于  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ，当  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$  时， $K^\ominus > 1$ ，所以反应倾向于产物一方。在冶金过程中，大多是用  $C_{(s)}$  或  $CO_{(g)}$  使金属氧化物  $[MO_{(s)}]$  还原金属  $[M_{(s)}]$ ，这过程中与下列几个反应有关：



根据  $\frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\Delta_r S_m^\ominus$ ，有反应(1)中气体的分子数增加， $\Delta_r S_m^\ominus$  也增加，即  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ ，故当温度增加时， $\Delta_r G_m^\ominus$  将变小。对反应(4)，气体的分子数减少， $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ，故  $\Delta_r G_m^\ominus$  随温度增加而增加，对反应(2)而言，气体分子数不增不减， $\Delta_r S_m^\ominus \approx 0$ ，故  $\Delta_r S_m^\ominus$  随温度的变化极小，在图中基本是一条水平线 g。在下图中也列出了几种金属与氧气作用生成氧化物的曲线，即反应(1)的  $\Delta_r G_m^\ominus$  随温度的变化曲线，此类图形就称为 Ellingham 图，此类图在冶金过程中可作为重要的参考（图中曲线出现折线系固体晶形式所变化之故）。

金属氧化物  $MO_{(S)}$  的还原过程是氧原子离开了金属原子，即  $MO_{(S)} \rightarrow M + O$ ，同时  $C_{(S)}$  或  $CO_{(g)}$  接受了氧原子变成了  $CO_{(g)}$  或  $CO_{2(g)}$ ，这就可以理解为  $M$  和  $C_{(S)}$  或  $[CO_{(g)}]$  对氧原子的竞争。还原过程可以用以下 (a)，(b) 和 (c) 三个反应式来概括：



对于任一个还原反应来说，应有  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 。例如反应 (a)，只要反应 (1) 的  $\Delta_r G_m^\ominus(1)$  在代表反应 (3) 的线  $\Delta_r G_m^\ominus(3)$  之下，则还原反应即可按照 (a) 式进行。

在图中， $CuO_{(S)}$  可以通过反应 (a)，(b)，(c) 进行还原，而  $Al_2O_{3(S)}$  只有在 2500°C 以上才能通过 (a) 式进行还原。

## § 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

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

由吉布斯—亥姆霍兹公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus \quad \text{代入上式}$$

$$\left[ \frac{\partial \ln K_a^\ominus}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

得

对放热反应， $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ， $K_a^\ominus$  随温度的升高而减小。对吸热反应， $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ， $K_a^\ominus$  随温度的升高而增大，具体的反应的与温度的关系可以用上边的公式计算

1. 当温度变化范围不大时， $\Delta_r H_m^\ominus$  可以看作是常数，对上式积分

$$\int_{K_a^\ominus(T_1)}^{K_a^\ominus(T_2)} d \ln K_a^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

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

$$\ln K_a^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I$$

做不定积分

2. 当温度变化范围大时，

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3$$

将  $\Delta_r H_m^\ominus$  代入上式并进行不定积分

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

## 压力对平衡的影响

这里仅讨论压力对理想气体反应体系平衡的影响。对理想气体来说， $K_f^\ominus = K_p^\ominus$  它只是温度的函数，压力对此无影响

但由于  $K_p^\ominus = K_c \left( \frac{RT}{P^\ominus} \right)^{\sum \nu_B}$ ， $K_c$  也只是温度的函数

$K_x = K_p \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B}$  是  $T, p$  的函数，压力对  $K_x$  有影响

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

$$\ln K_x = \ln K_p^\ominus - \sum \nu_B \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

对上式取对数

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\sum \nu_B \frac{1}{p} = -\frac{\Delta_r V_m}{RT}$$

在上式中， $\Delta_r V_m$  是在反应的温度和压力下，按反应发生 1mol 理想气体的化学反应，引起体系体积的变化。

当  $\sum \nu_B > 0$  时， $\Delta_r V_m > 0$ ， $\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T < 0$ ， $K_x$  随  $p$  的增大而减小。

当  $\sum \nu_B < 0$  时,  $\Delta_r V_m < 0$ ,  $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T > 0$ ,  $K_x$  随  $p$  的增大而增大.

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\Delta_r G_m^*}{RT}\right)\right]_T = -\frac{\Delta_r V_m^*}{RT}$$

对于凝聚相的反应

式中  $\Delta_r V_m^\ominus$  是在规定的参考状态 ( $\mu^*(T, p)$ ) 下, 按反应式发生 1mol 的反应, 体系的体积的变化. 其结论和理想气体的结论相同.

### 惰性气体对化学平衡的影响

由 
$$K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{p}{\sum n_B p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B}$$

当  $\sum n_B$  增大时, 如  $p$  不变, 如  $\sum \nu_B > 0$ ,  $K_n$  增大, 反之亦然. 实际上, 在已达到平衡的反应体系中, 在压力不变的情况下, 加入惰性气体, 和压力减小的效果相同(实际上, 在压力不变的情况下, 加入下想气体, 相当于冲稀了反应体系)。

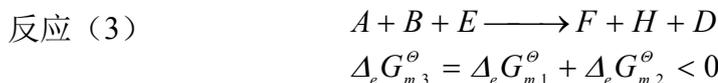
## § 6. 7 同时化学平衡

### § 6. 8 反应的耦合

设系统中有两个化学反应, 一个反应的产物是另一个反应的反应物, 则我们说这两个反应是耦合的. 在耦合反应中某一个反应可以影响一个反应的平衡的位置, 甚至使原先不能进行的反应通过另外的途径进行. 如

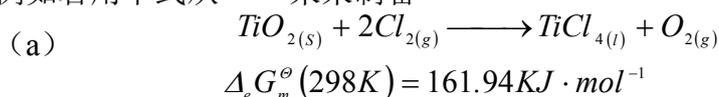


如果反应 (1) 的  $\Delta_e G_{m,1}^\ominus \gg 0$ , 则平衡常数  $K_1 \ll 1$ , 设若  $D$  是我们所要的产品, 则从上述反应得到的  $D$  必然很少 (甚至在宏观上可以认为反应是不能进行的). 如果反应 (2) 的  $\Delta_e G_{m,2}^\ominus \ll 0$ , 甚至可以抵消  $\Delta_e G_{m,1}^\ominus$  而有余, 则反应 (3), (1 反应 + 反应 2) 是可以进行的 (注意这里讨论的是  $\Delta_e G_m^\ominus$  而不是  $\Delta_e G_m$ ).

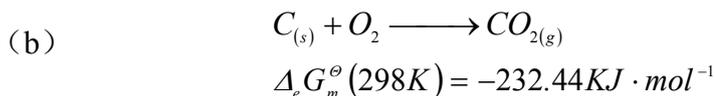


好像是由于反应 (2) 的  $\Delta_e G_m^\ominus$  有很大的负值, 把反应 (1) “带动” 起来了.

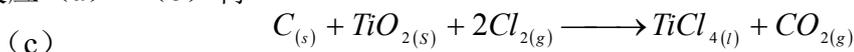
例如若用下式从  $TiO_2$  来制备  $TiCl_4$



$\Delta_e G_m^\ominus(298K)$  是很大的正值, 说明生成  $TiCl_4$  的可能性是极小的或产量几乎是可以忽略的. 提高温度虽有利于右向反应, 但也不会有多大的改进 b. 如果与应 (b) 耦合

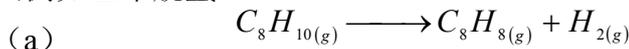


则反应 (a) + (b) 得



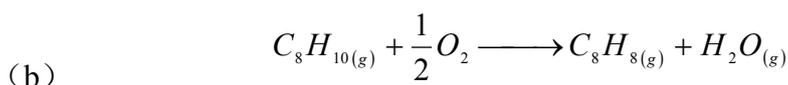
反应的  $\Delta_e G_{m,1}^\ominus(298K) \ll 0$ ，因此这个反应在宏观上就是可能的了。

又例如乙苯脱氢



在 298K 时

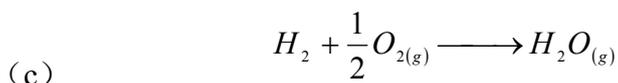
$$K_p^\ominus = 2.7 \times 10^{-15}$$



在 298K 时

$$K_p^\ominus = 2.9 \times 10^{-25}$$

由此可见，反应几乎察觉不出有苯乙烯的出现，而反应则可以几乎完全反应为苯乙烯，试分析如下的反应

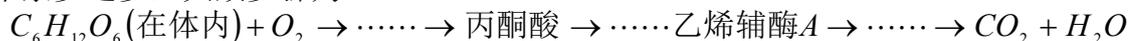


这个反应的  $\Delta_e G_{m,1}^\ominus(298K) = -228.59KJ \cdot mol^{-1}$ ， $K_p^\ominus = 1.26 \times 10^{40}$

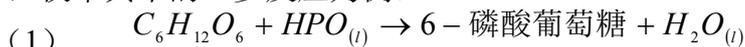
反应 (b) 看作是反应 (a) 和反应 (c) 耦合的结果。

这种方法在尝试设计新反应路线时常常是很在用的。类似的例子是从丙烯生产丙烯腈的反应，如从丙烯直接与氨气作用丙烯腈，其产率是很低的，但如果将丙烯，氨气和氧共同作用制丙烯腈，产率却很高。这个过程可以看作是前一个反应与后一个反应（氢气与氧气的反应）的耦合。烯烃氧化脱氢制二烯烃，烷烃氧化脱氢制烯烃和二烯烃也都有可以看成是耦合反应的利用。

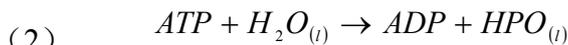
耦合反应在生物体内占有重要的位置。糖类物质是自然界中分布最广的有机物之一，作为能源和碳源，是生物体内的重要的成分。一切生物都有使糖类化合物在体内最终分解为  $CO_{2(g)}$  和  $H_2O_{(l)}$ ，并放出能量的代谢化学过程，其反应步骤达十余步之多，大致步骤为：



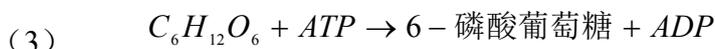
其中就有 ATP 和 ADP 参加的耦合反应（ATP 称为三磷酸腺苷，ADP 称为二磷酸腺苷），仅举其中的一步反应为例：



$$\Delta_e G_{m,1}^\ominus(298K) = 13.6KJ \cdot mol^{-1}$$



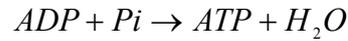
$$\Delta_e G_{m,2}^\ominus(298K) = -30.5KJ \cdot mol^{-1}$$



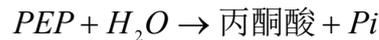
$$\Delta_e G_{m,3}^\ominus(298K) = -16.75KJ \cdot mol^{-1}$$

反应(1)不能直接反应，通过反应(2)，使葡萄糖转化为6-磷酸葡萄糖，在这过程中是通过ATP的反应，为最终的反应(2)提供了能量。在生物体内许多反应如蛋白质的代谢，核酸的合成乃至肌肉的收缩以及神经细胞中电子的传递过程所需的能量，都可以由ATP的水解所释放的能量供给。

上述反应中生成的ADP可以通过另一个耦合反应使ATP再生。

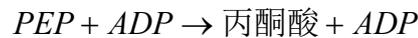


$$\Delta_e G_m^\ominus(298K) = 29.3KJ \cdot mol^{-1}$$



$$\Delta_e G_m^\ominus(298K) = -53.5KJ \cdot mol^{-1}$$

两个反应耦合后

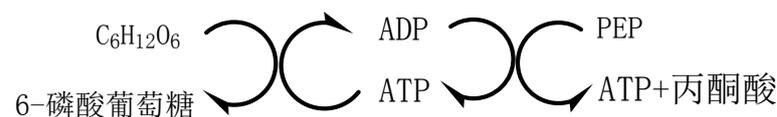


$$\Delta_e G_m^\ominus(298K) = -24.2KJ \cdot mol^{-1}$$

式中PEP是磷酸烯醇丙酮酸的缩写， $P_i$ 则代表含磷的无机物，它可能是等 $PO_4^{3-}$ ， $HPO_4^{2-}$ ， $H_2PO_4^-$ 。

在代谢过程中通过耦合反应，由ATP的水解提供能量，生成的ADP又可以通过另外的耦合反应，使ATP再生，所以ATP有“生物能量的硬通货”之称。也有人把ATP比喻为体内的“活期存款”，需要时可随时取出。

由于代谢过程复杂，所以也常用一种简单的方式略去中间过程，只表示反应的净结果。如上述反应可以表示为：



在生物体内有许多反应都是通过酶来完成的。

甲乙两个反应耦合在一起，实际上系统已成为另一个新的反应系统，而两个反应如何重新组合，新的反应的历程是需要研究的。耦合只是促成获得某产物的手段。特别是在生物体内的耦合作用，经典热力学并不能说明反应的机理，因此也很难设想在耦合反应中仍然独立地存在着甲和乙两个独立的反应，且并不影响反应历程。

前边从热力学的角度讨论了耦合反应进行的可能性，这种可能性能否实现，还必须结合反应的速度，从动力学的角度全面地考虑这一问题。

设在封闭的系统中存在一个化学反应，根据热力学第二定律  $dU + pdV = \delta Q$ ，由于系统中的组成发生变化，根据热力学第二定律的基本公式

$$dU = \sum_B \mu_B du_B$$

将第一定律的公式代入得

$$TdS = \delta Q - \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\sum_B \mu_B dn_B}{T} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\sum_B \mu_B dn_B}{T}$$

所以

再根据化学亲和势的定义  $A = -\sum_B \nu_B \mu_B$

则

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{Ad\xi}{T}$$

在以上讨论敞开系统的热力学时，将熵分为熵流和熵产生

$$dS = d_e S + d_i S$$

两式相比较，得

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{熵流})$$

$$d_i S = \frac{Ad\xi}{T} \quad (\text{熵产生})$$

前者由于系统，环境之间有热量交换而引起的熵改变（称为熵流），后者表示由于反应发生，组成有了变化而引起的熵变（熵产生）。熵产生率则为

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = \frac{A}{T} \cdot \dot{\xi} > 0$$

$\frac{d\xi}{dt} = \dot{\xi}, \dot{\xi}$  定义为化学反应的转化速率。从上式可以看出， $A$  和  $\dot{\xi}$  是同号的。

若  $A = 0$  时， $\dot{\xi} = 0$  表示系统已达平衡。

若  $A > 0$  时， $\dot{\xi} = 0$ ，表示系统处于虚假的平衡，因为虽然反应的转化率为零，但

$A > 0$ ，反应仍有继续反应的倾向。

若系统内同时存在  $k$  个反应，则有

$$d_i S = \frac{1}{T} \sum_k A_k d\xi_k > 0$$

式中  $A_k$  和  $\xi_k$  分别是第  $k$  个反应的亲和势和反应进度。

$$A_k = -\sum_B \nu_{k,B} \mu_B$$

式中  $\nu_{k,B}$  是  $B$  组分在第  $k$  个反应中反应方程式中的计算系数。平衡时，必须所有反应  $A_k$  都等于零。

推广到有  $k$  个反应的系统，则系统的熵产生率为

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_k A_k \dot{\xi}_k$$

设若只有两个反应，在满足上式的前提下可能会出现下述的情况，即

$$A_1 \dot{\xi}_1 < 0, \quad A_2 \dot{\xi}_2 > 0$$

$A_1 \dot{\xi}_1 < 0$ ,  $A_1$ 与 $\dot{\xi}_1$ 为反号，这就是说如果亲和势要求反应向右，而转化率则要求反应速率减小，即反应向左。如果系统中只有这种反应，则这样的反应虽然是不能进行的。但现在有了第二个反应，而且 $|A_2 \dot{\xi}_2| > |A_1 \dot{\xi}_1|$ ,  $(A_2 \dot{\xi}_2 + A_1 \dot{\xi}_1) > 0$ , 两个反应联合在一起，变成可以进行的了。我们说这两个反应是耦合的，耦合的结果是耦合剂和耦合剂可以将熵产生由反应（2）带给反应（1），用（2）抵销（1）的负熵，使整体反应可以进行。在生物系统中所进行的反应许多是耦合反应，但由于生物系统是敞开而不是封闭系统，是非平衡态而不是平衡态，严格讲应该用非平衡态热力学的理论和非平衡态动力学来处理更为恰当。

经典热力学所涉及的问题都是平衡问题，几乎与化学动力学不发生关系。而研究非平衡化学反应必然要涉及到反应的历程问题，因此化学热力学再不能与动力学分离，必须同时考虑热力学因素和动力学因素，有时动力学因素可以成为主要因素（例如对某些燃料过程，若使用了催化剂，可以改变反应历程，打破原来的平衡系统，提高能量的利用率，使反应更完全等）。