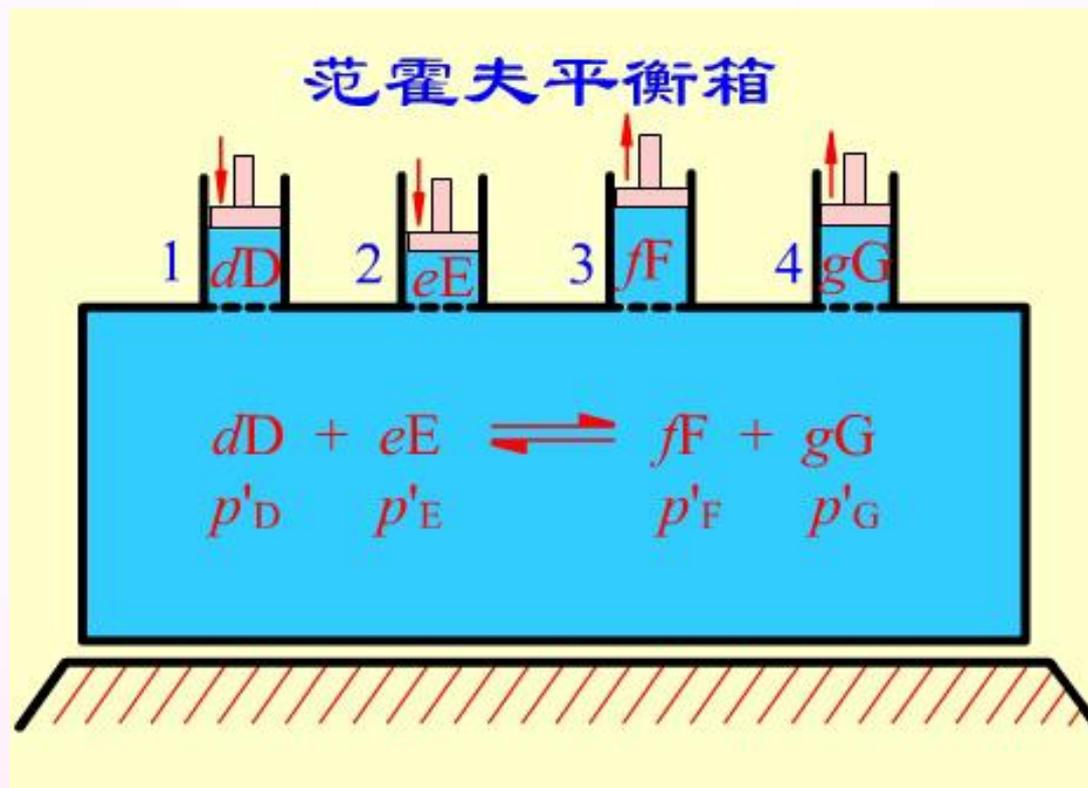




物理化学电子教案—第六章

化学平衡





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 ξ 的关系

化学反应的亲势



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

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

$$dn_B = \nu_B d\xi$$



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



判断化学反应的方向与限度

用 $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,p}$ ， $\sum_B \nu_B \mu_B$ 或 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 作判据都是等效的

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$$

反应自发地向**右**进行

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

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$$

反应自发地向**左**进行

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

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$$

反应达到**平衡**

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



判断化学反应的方向与限度

用 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 判断，这相当于 $G \sim \xi$ 图上曲线的斜率

因为是微小变化，反应进度处于0~1 mol之间。

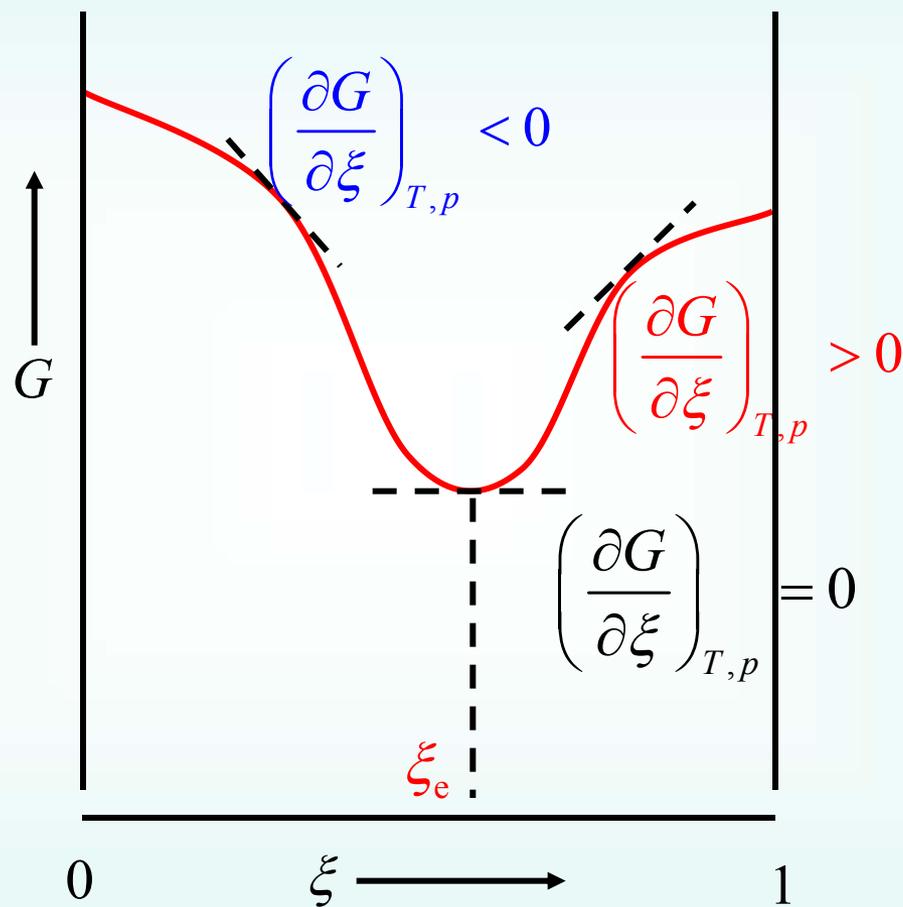
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 反应自发向右进行，趋向平衡

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

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



判断化学反应的方向与限度



系统的Gibbs自由能和 ξ 的关系



为什么化学反应通常不能进行到底？

严格讲，反应物与产物处于同一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。这主要是由于存在混合Gibbs自由能的缘故。



为什么化学反应通常不能进行到底？

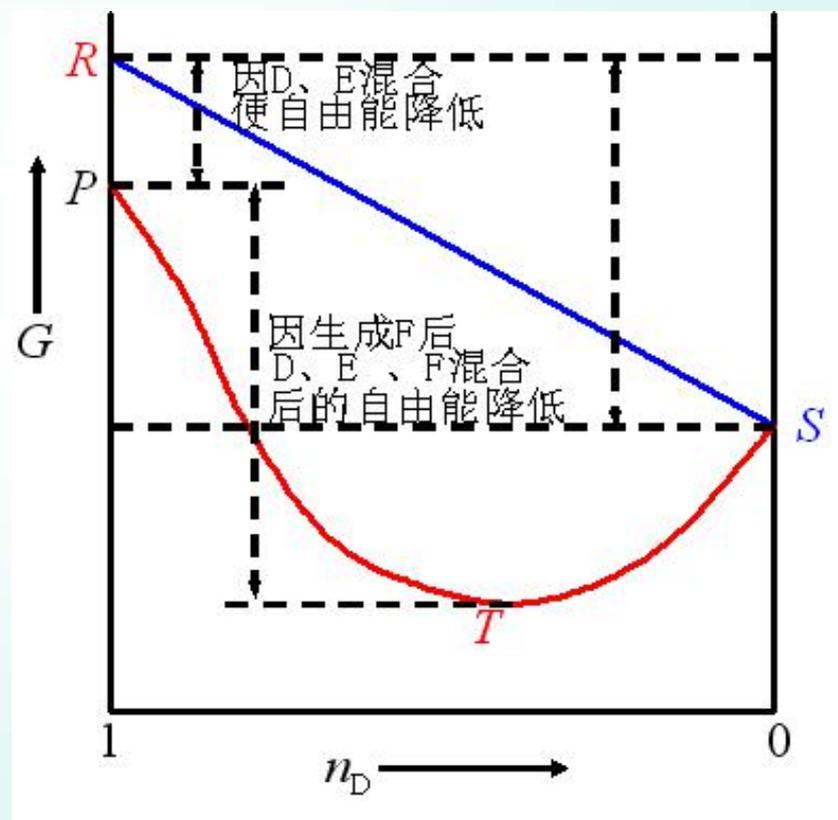
以反应 $D + E \rightleftharpoons 2F$ 为例，在反应过程中Gibbs自由能随反应过程的变化如图所示。

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；

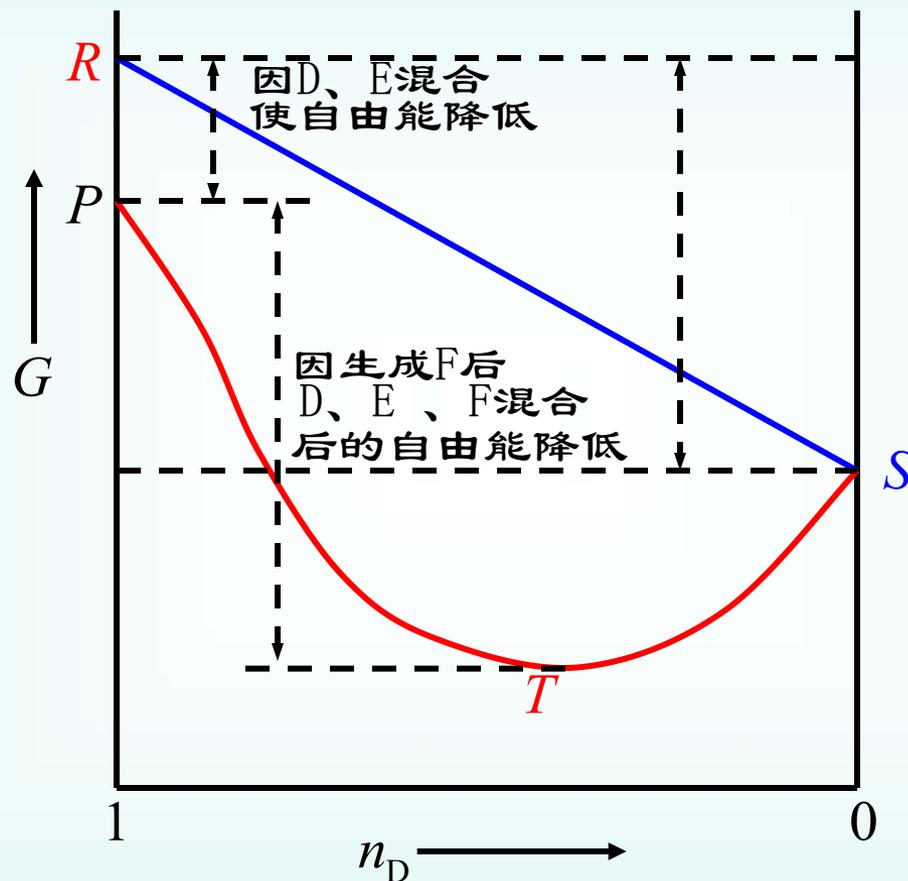
T点，反应达平衡时，所有物质的Gibbs自由能之总和，包括混合Gibbs自由能；

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？

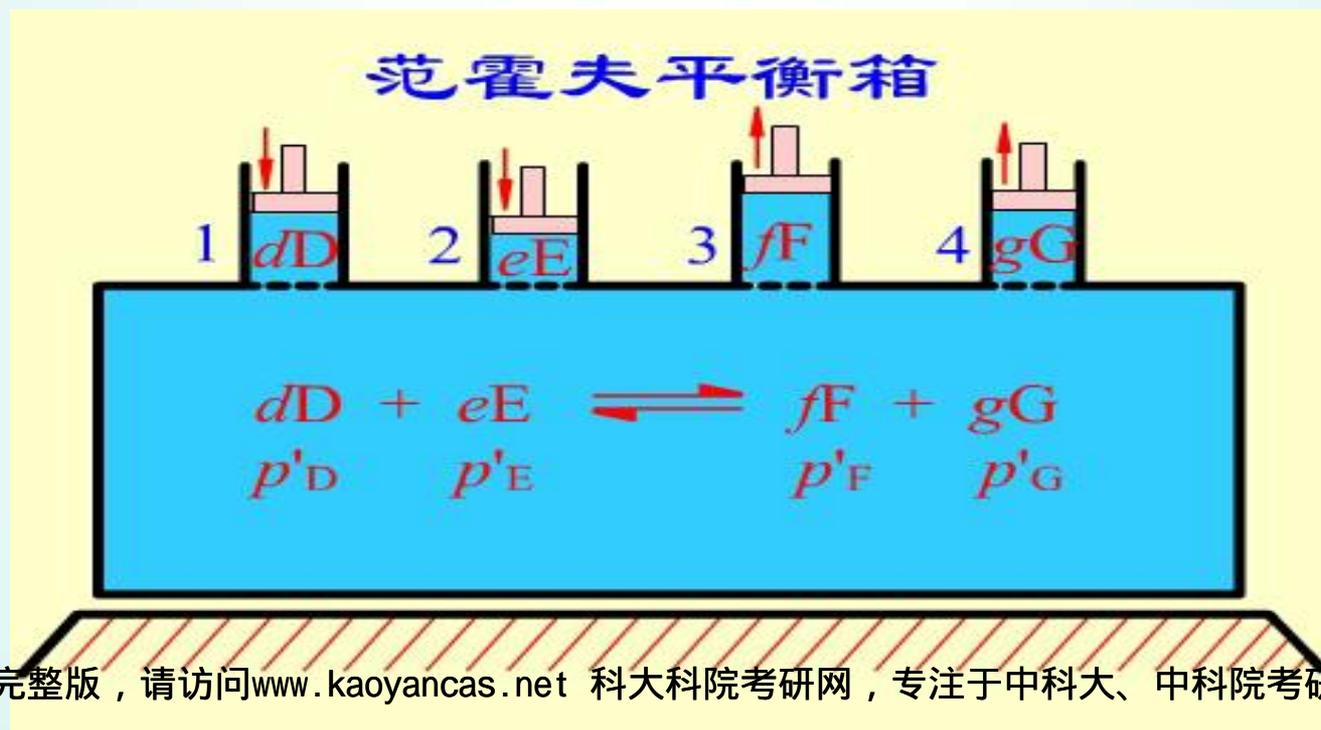


系统的Gibbs自由能在反应
过程中的变化 (示意图)



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

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 $0 = \sum_B \nu_B B$

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

$A > 0$ 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



混合理想气体中B的化学势表达式为：

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

$$p_B = px_B$$

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

对于非理想气体混合物，

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

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



将化学势表示式代入 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$ 的计算式，得：

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

$$\text{令： } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + \sum_B \nu_B RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 称为化学反应标准摩尔Gibbs 自由能变化值，仅是温度的函数。



对于任意反应



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

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

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 值也可以通过多种方法计算

从而可得 $\Delta_r G_m$ 的值。



热力学平衡常数

当系统达到平衡， $\Delta_r G_m = 0$ ，则

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

K_f^\ominus 称为**热力学平衡常数**，它仅是温度的函数。在数值上等于平衡时的“逸度商”，是量纲一的量，单位为1。因为它与标准化学势有关，所以**又称为标准平衡常数**。



用化学反应等温式判断反应方向

化学反应等温式也可表示为：

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

对理想气体

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

$K_p^\ominus > Q_p$ $\Delta_r G_m < 0$ 反应**向右**自发进行

$K_p^\ominus < Q_p$ $\Delta_r G_m > 0$ 反应**向左**自发进行

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



溶液中反应的平衡常数

(1) 在理想液态混合物中任一组分化学势为：

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

对于非理想液态混合物，利用活度概念

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

$\mu_B^*(T, p)$ 不是标准态化学势

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_B dp$$



$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}(T, p, x_{\text{B}}) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} + \int_{p^{\ominus}}^p \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} V_{\text{B}} dp$$

当系统达平衡时
$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = 0$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) = -RT \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} - \int_{p^{\ominus}}^p \sum_{\text{B}} \Delta V_{\text{B}} dp$$

忽略压力对液态系统的影响，得

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) = -RT \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

$$= -RT \ln K_a$$



溶液中反应的平衡常数

(2) 在理想稀溶液中，溶质服从Henry定律：

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

若对Henry定律发生偏差，得

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 不是标准态化学势

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V_B dp \approx \mu_B^*(T, p^\ominus)$$

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



溶液中反应的平衡常数

如果溶质浓度用质量摩尔浓度表示，得：

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

$$\mu_B(T, p, m_B) = \mu_B^\square(T, p^\ominus) + RT \ln a_{m,B}$$

$$\approx \mu_{m,B}^\ominus(T) + RT \ln a_{m,B}$$

如果溶质浓度用物质的量浓度表示，得：

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

$$\mu_B(T, p, c_B) = \mu_B^\triangle(T, p^\ominus) + RT \ln a_{c,B}$$

$$\approx \mu_{c,B}^\ominus(T) + RT \ln a_{c,B}$$



溶液中反应的平衡常数

显然，

$$\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B(T, p, m_B) = \mu_B(T, p, c_B)$$

但是

$$\mu_{x,B}^\ominus(T) \neq \mu_{m,B}^\ominus(T) \neq \mu_{c,B}^\ominus(T)$$

因为对数项中的数值也都不相等。



§ 6.3 平衡常数的表示式

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

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

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 $p_B = px_B$

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

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

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

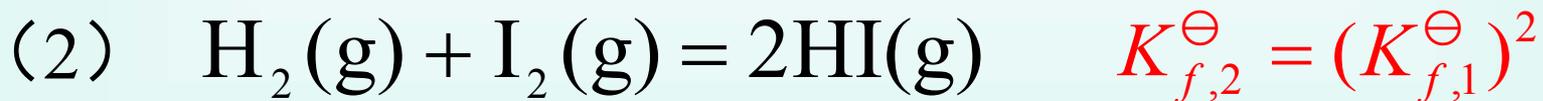
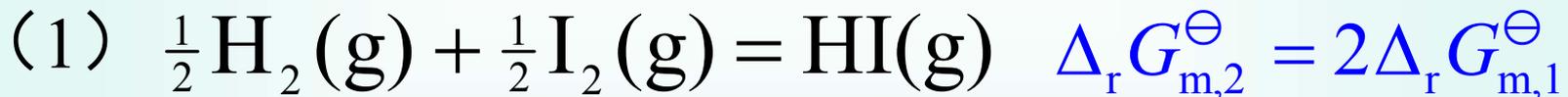
除 K_x 外，经验平衡常数的单位不一定是1



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：





§ 6.4 复相化学平衡

什么叫复相化学反应？

有气相和凝聚相（液相、固体）共同参与的反应称为复相化学反应。

只考虑凝聚相是纯态的情况，纯态的化学势就是它的标准态化学势，所以复相反应的热力学平衡常数只与气态物质的压力有关。

某一反应达化学平衡时

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



在参与反应的 N 种物质中，有 n 种是气体，其余凝聚相处于纯态

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

设所有气体为理想气体，代入其化学势表示式

$$\sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\ominus + RT \sum_{B=1}^n \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = 0$$

令：

$$K'_p \equiv \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

代入上式并整理，得：



$$-RT \ln K_p' = \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\ominus + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B$$

对于凝聚相，设 $\mu_B \approx \mu_B^\ominus$

$$-RT \ln K_p^\ominus = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus$$

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

所以复相化学反应的热力学平衡常数只与气态物质的压力有关，与凝聚相无关。



例如，有下述反应，并设气体为理想气体：



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

$p(\text{CO}_2)$ 称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的解离压力。

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

该反应的经验平衡常数为

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



如果产生的气体不止一种，则所有气体压力的总和称为解离压。



解离压力
$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{H}_2\text{S})$$

热力学平衡常数为：

$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\ominus} = \frac{1}{4} (p / p^\ominus)^2$$



§ 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 $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$ 的平衡常数



(1) - (2) 得 (3)



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



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) 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，看那条路线的值最小，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。

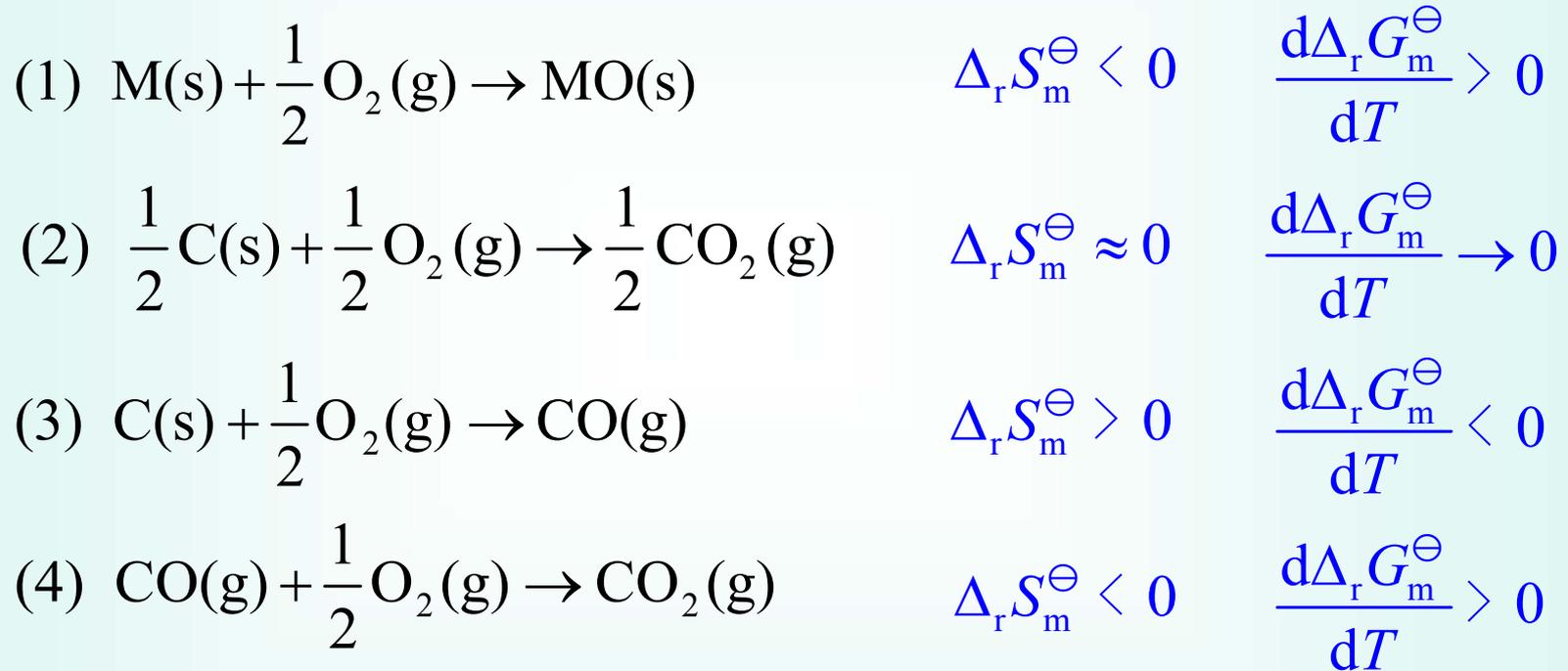
(3) 用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值求出热力学平衡常数 K_p^\ominus 值

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

在冶金工业中的几个反应

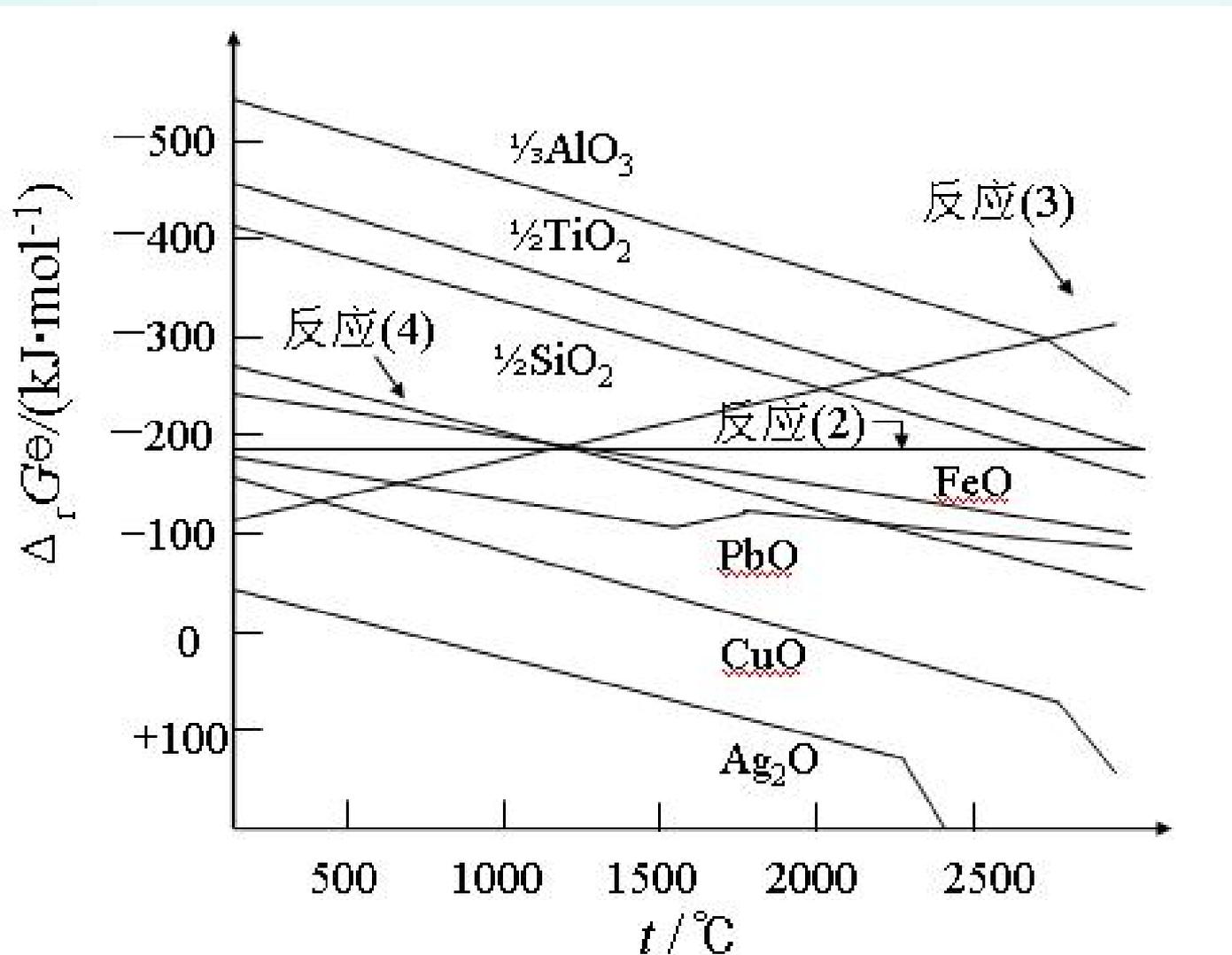


$$\frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\Delta_r S_m^\ominus$$

这些变化可用图表示



Ellingham 图





§ 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

(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

(1) 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

(2) 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

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



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

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



对理想气体 $x_B = p_B / p, \quad p\Delta V_m = \sum_B \nu_B RT$

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

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

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

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



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

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。

$$K_p^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{x_G^g x_H^h \cdots}{x_D^d x_E^e \cdots} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

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

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

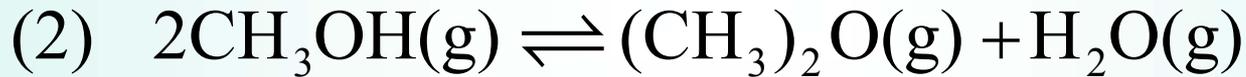
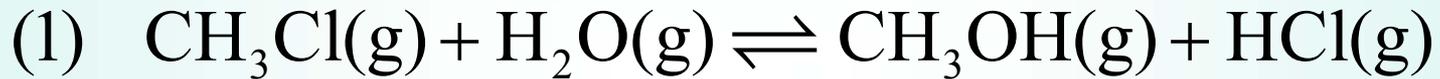
在一个反应系统中，如果**同时发生**几个反应，当到达平衡态时，这种情况称为**同时平衡**。

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：

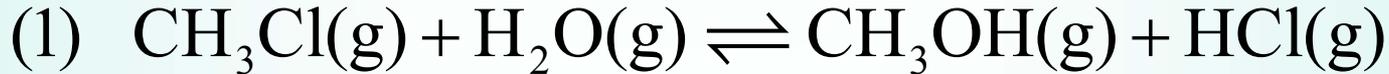


已知在该温度下， $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$ ， $K_{p,2}^\ominus = 10.6$

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 CH_3Cl 和 H_2O 的量各为 1.0，到达平衡时， 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 $x = 0.048, y = 0.009$

CH₃Cl 的转化率为0.048

生成 CH₃OH, HCl, (CH₃)₂O 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：

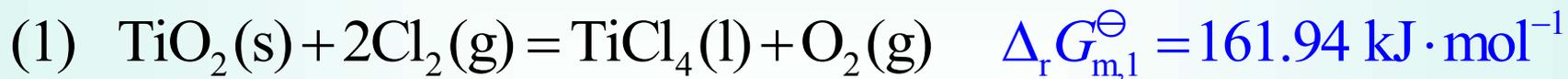


利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值很负的反应，将 $\Delta_r G_m^\ominus$ 负值绝对值较小甚至略大于零的反应带动起来。



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

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

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

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

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 $\Delta_r G_m^\ominus$ 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。

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