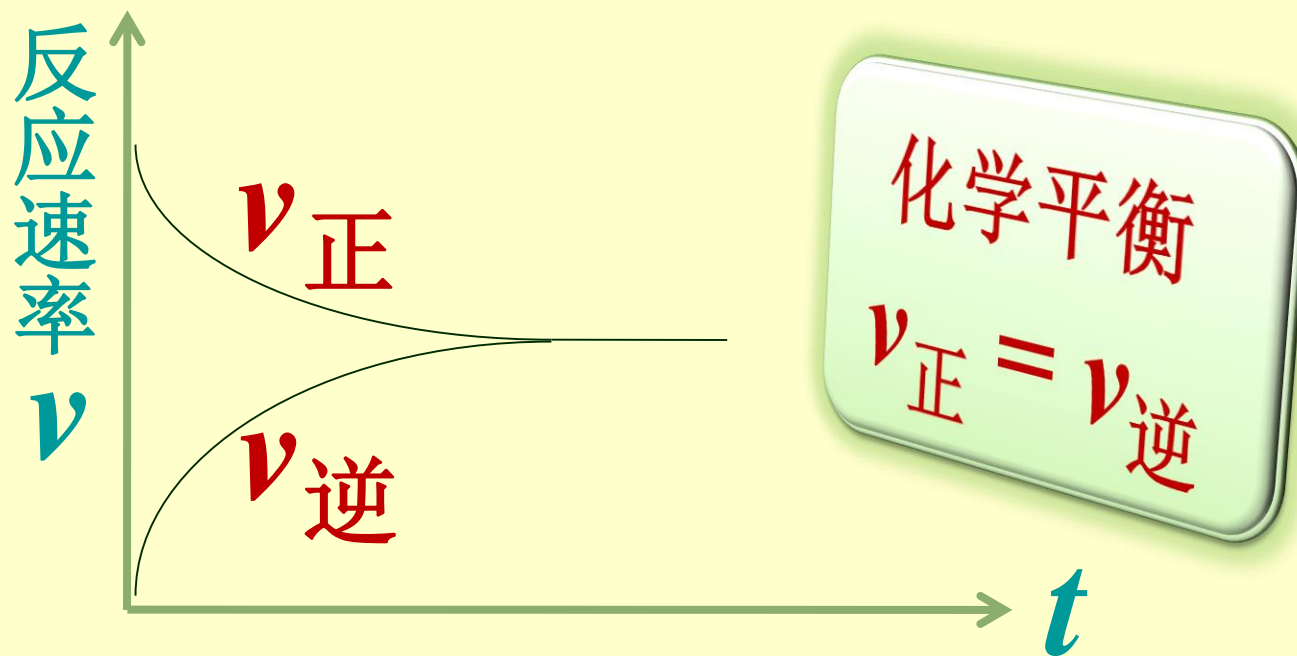


# 第三章 化学平衡



# 前言

判据：

$$(\mathrm{d}G)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

"="表示可逆，平衡


"<"表示不可逆，自发


化学反应？

研究对象： 化学反应平衡

研究内容：


- 反应能否自动发生（可能性）？ → 反应的方向
- 最终生成的生成物的量是多少？ → 反应的限度

 3.1 化学反应等温方程

 3.2 化学反应平衡常数

 3.3 热力学第三定律与规定熵

 3.4 温度对标准平衡常数的影响

 3.5 影响理想气体化学平衡的因素

 3.6 同时平衡

# 本章重点难点

- (1) 掌握化学反应等温方程式及其作为化学反应自发与平衡判据的应用
- (2) 掌握标准平衡常数的计算和应用，学会计算理想气体反应的平衡组成
- (3) 了解热力学第三定律，掌握标准摩尔反应熵和标准摩尔反应吉布斯自由能的计算。
- (4) 掌握标准摩尔吉布斯自由能和标准平衡常数与温度的关系，理解温度、压力、惰性气体等因素对化学平衡的影响。

## 3.1 化学反应等温方程

### 3.1.1 化学反应等温方程式

### 3.1.2 标准摩尔反应吉布斯自由能

### 3.1.3 标准摩尔生成吉布斯自由能

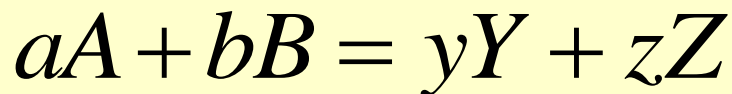
### 3.1.1 化学反应等温方程式

在温度 $T$ 时，发生反应进度为1 mol的化学反应Gibbs自由能的变化值，成为反应的摩尔吉布斯自由能，用  $\Delta_r G_m$  表示。

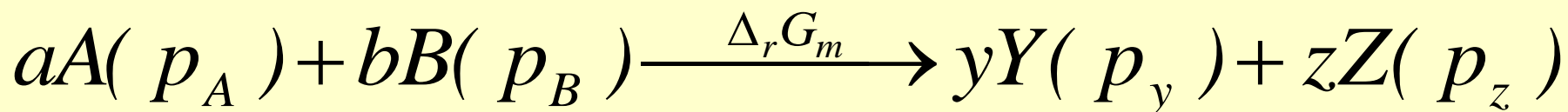
{	$\Delta_r G_m < 0$	反应正向进行
	$\Delta_r G_m = 0$	反应处于平衡状态
	$\Delta_r G_m > 0$	反应反向进行

### 3.1.1 化学反应等温方程式

一定温度(T)下, 理想气体间化学反应可写为



气体组分A、B、Y、Z的分压分别是 $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_Y$ 、 $p_Z$ 。

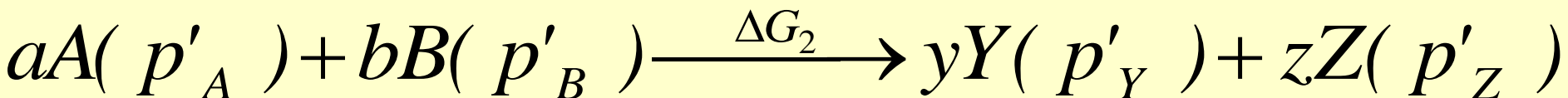
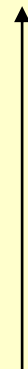


$\Delta G_1$



平衡时

$\Delta G_3$



# 化学反应等温方程式

$$\Delta G_{1,A} = -SdT + Vdp = \int_{p_A}^{p'_A} V_A dp_A = \int_{p_A}^{p'_A} \frac{aRT}{p_A} dp_A$$

$$\Delta G_{1,A} = aRT \ln \frac{p'_A}{p_A}, \text{同理, } \Delta G_{1,B} = bRT \ln \frac{p'_B}{p_B}$$

$$\Delta G_1 = \Delta G_{1,A} + \Delta G_{1,B} = RT \ln \left[ \frac{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b}{p_A^a \cdot p_B^b} \right]$$

$$\text{同理, } \Delta G_3 = RT \ln \left[ \frac{p_Y^y \cdot p_Z^z}{(p'_Y)^y \cdot (p'_Z)^z} \right]$$



# 化学反应等温方程式

又因为,  $\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$

$$\Delta G_2 = 0$$

所以

$$\Delta_r G_m = RT \ln \left[ \frac{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b}{p_A^a \cdot p_B^b} \right] + RT \ln \left[ \frac{p_Y^y \cdot p_Z^z}{(p'_Y)^y \cdot (p'_Z)^z} \right] =$$

$$-RT \ln \left[ \frac{(\frac{p'_Y}{p^\ominus})^y \cdot (\frac{p'_Z}{p^\ominus})^z}{(\frac{p'_A}{p^\ominus})^a \cdot (\frac{p'_B}{p^\ominus})^b} \right] + RT \ln \left[ \frac{(\frac{p_Y}{p^\ominus})^y \cdot (\frac{p_Z}{p^\ominus})^z}{(\frac{p_A}{p^\ominus})^a \cdot (\frac{p_B}{p^\ominus})^b} \right]$$

平衡时                      实际时

# 化学反应等温方程式

$$K^{\ominus} = \left[ \frac{\left(\frac{p_Y}{p^{\ominus}}\right)^y \cdot \left(\frac{p_Z}{p^{\ominus}}\right)^z}{\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^b} \right] = \prod_B \left(\frac{p_B^{eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$$

$$\text{又令 } J_p^{\ominus} = \left[ \frac{\left(\frac{p_Y}{p^{\ominus}}\right)^y \cdot \left(\frac{p_Z}{p^{\ominus}}\right)^z}{\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^b} \right] = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$$

# 化学反应等温方程式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p,$$

当 $p_A = p_B = p_Y = p_Z = p^\ominus$ 时,  $J_p = 1$

上式得 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ,

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

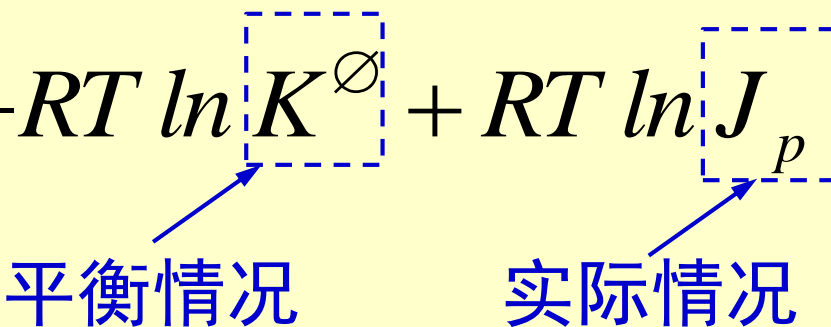
$\Delta_r G_m^\ominus(T)$  称为化学反应标准摩尔Gibbs 自由能变化值,  
只是温度的函数。

这就是化学反应等温方程式。 $K^\ominus$ 称为热力学平衡常数,  $J_p$ 称为“压力商”。 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  值也可以通过多种方法计算, 从而可得  $\Delta_r G_m$  的值。

# 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：

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



平衡情况                      实际情况

$K^\ominus > J_p$        $\Delta_r G_m < 0$       反应向右自发进行

$K^\ominus < J_p$        $\Delta_r G_m > 0$       反应向左自发进行

$K^\ominus = J_p$        $\Delta_r G_m = 0$       反应达到平衡

## $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\theta$ 的区别

a) 判断反应方向的物理量:  $\Delta_r G_m$

b) 判断反应限度的物理量:  $\Delta_r G_m^\theta$

a) 等T, p, 表示热力学上是否自发进行

b) 化学反应平衡式

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

仅在标态下:  $\Delta_r G_m^\theta$  可以判断反应方向。

# 等温方程式的应用

- 1、确定实际条件下反应的方向；
- 2、计算反应能存在的温度、压力的条件；
- 3、多种反应并存的体系，从 $\Delta_r G_m$ 的大小确定反应进行的先后顺序。

以 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为例:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p^\theta} = -RT \ln K^\theta + RT \ln \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p^\theta}$$

$$= -RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}}{p^\theta} + RT \ln \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p^\theta}$$

$$= RT \ln \left( \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}} \right) \quad \begin{cases} p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} : \text{CO}_2 \text{ 分解压} \\ p'_{\text{CO}_2} : \text{气相中实际的CO}_2 \text{ 分压} \end{cases}$$

$$\begin{cases} p'_{\text{CO}_2} < p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} & \text{CaCO}_3 \text{ 分解} \\ p'_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} & \text{CaO 与 CO}_2 \text{ 化合} \\ p'_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} & \text{分解平衡} \end{cases}$$

### 3.1.2 标准摩尔反应吉布斯自由能

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



### 3.1.3 标准摩尔生成吉布斯自由能

因为吉布斯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（包括纯的理想气体，纯的固体或液体）的生成吉布斯自由能看作零，则：

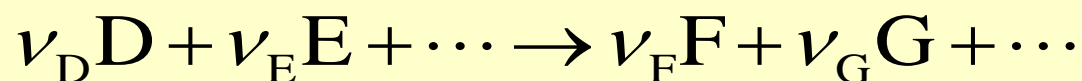
在标准压力下，由稳定单质生成1 mol化合物时吉布斯自由能的变化值，称为该化合物的标准生成吉布斯自由能，用下述符号表示：

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

通常在298.15 K时的值有表可查。

$\Delta_f G_m^\ominus$  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：  
计算任意反应在 298.15 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$

对于任意化学反应：反应



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

# 上次课程回顾

## 1. 化学反应等温方程式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^{\ominus} + RT \ln J_p$$

平衡情况                      实际情况

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

## 2. 标准摩尔生成吉布斯自由能

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

# 例1

已知某反应的标准平衡常数 $K^\theta$ 与T的关系为：  
 $\ln K^\theta = 4.184 - 2059\text{K}/T$ ，求 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$

解：  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$        $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$

$$\ln K = \Delta_r S_m^\theta / R - \Delta_r H_m^\theta / RT$$

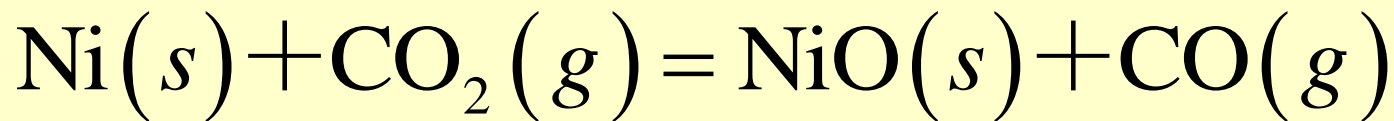
$$\Delta_r H_m^\theta = 2059R = 17.118\text{kJ/mol}$$

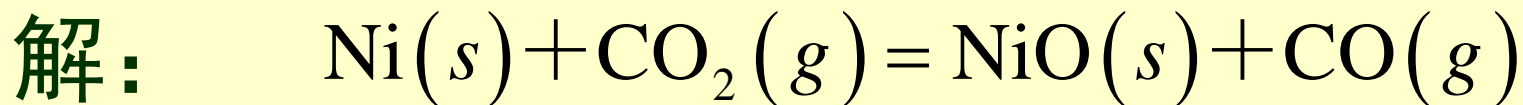
$$\Delta_r S_m^\theta = 4.184R = 34.786\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

## 例2

在总压为 $p^\theta$ 的CO与CO<sub>2</sub>混合气中存在着金属Ni(s), CO<sub>2</sub>占95%, 若要使Ni不氧化为NiO, 求反应能允许的最高温度。

若在1500K、总压 $p^\theta$ 下, 使Ni不氧化, 能允许的CO<sub>2</sub>最高压力是多少?





$$\Delta_r G_m^\theta = 40590 + 0.4T / K \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \left[ \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{0.05}{0.95} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

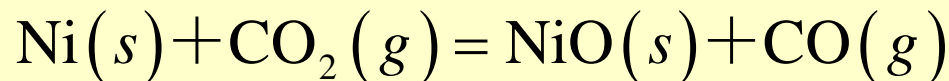
$$= [40590 - 24.08T / K] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m \geq 0$$

$$[40590 - 24.08T / K] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \geq 0$$

$$T \leq 1685.6K$$

解：



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{p_{\text{CO}} / p^\theta}{p_{\text{CO}_2} / p^\theta}$$

$$= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{p^\theta - p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$= \left[ 40590 + 0.4 \times 1500 + 8.314 \times 1500 \ln \frac{p^\theta - p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \right] \geq 0$$

$$\ln \frac{p^\theta - p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \geq \frac{-41190}{8.314 \times 1500} \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}_2} \leq 97.73 \text{ kPa}$$

## 例3

银可能受到 $\text{H}_2\text{S}$  (g)的腐蚀而发生反应:

$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 今在 $25^\circ\text{C}$ 和 $P^\theta$ 下, 将Ag放在等体积的 $\text{H}_2(1)$ 和 $\text{H}_2\text{S}(2)$ 组成的混合气中, 已知 $25^\circ\text{C}$ 时,  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的  $\Delta_f G^\ominus_m$  分别为 $-40.25\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.928\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试确定: (1) 能否发生腐蚀而生成硫化银; (2) 在混合气中, 硫化氢的百分数低于多少, 才不致发生腐蚀?



解：(1)  $\Delta_r G_m^\ominus = -40250 - (-32928) = -7322 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = -7322 + 8.314 \times 298 \ln \frac{p_1 / p^\theta}{p_2 / p^\theta} = -7322 < 0$$

$\therefore$  腐蚀可发生

$$(2) \Delta_r G_m(298\text{K}) > 0$$

$$\ln Q_p > \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})}{RT}$$

$$\frac{p_1 / p^\theta}{p_2 / p^\theta} > \frac{7322}{8.314 \times 298}$$

$$\frac{p_1}{p_2} > 19.2$$

$$\frac{p_2}{p_1 + p_2} < 4.95\%$$

即 $\text{H}_2\text{S}$ 酸数低于5.0%，腐蚀不发生。

## 3.2 化学反应平衡常数

3.2.1 理想气体各类平衡常数

3.2.2 多相反应的平衡常数和分解压

3.2.3 平衡转化率的计算

### 3.1.2 理想气体各类平衡常数

平衡常数：化学反应达到平衡时，参加反应的各物质之间的数量（浓度）关系。

反应达到平衡  $\Delta_r G_m = 0$   $J_p = K^\ominus$

$$1. K^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B^{eq}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

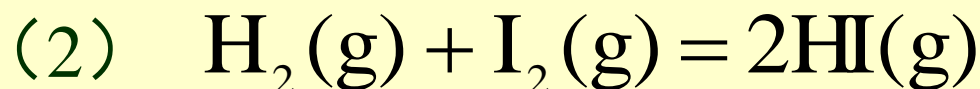
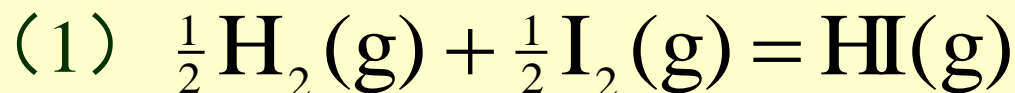
$$2. K_p = \prod_B (p_B^{eq})^{\nu_B}$$

$$3. K_c = \prod_B (c_B^{eq})^{\nu_B}$$

$$4. K_x = \prod_B (x_B^{eq})^{\nu_B}$$

1.  $K^\ominus$  称为标准平衡常数，它仅是温度的函数，与系统的压力和组成无关，量纲为1。

例如：



$$K_1^\ominus = \frac{P_{\text{HI}} / P^\ominus}{(P_{\text{H}_2} / P^\ominus)^{1/2} \cdot (P_{\text{I}_2} / P^\ominus)^{1/2}}$$

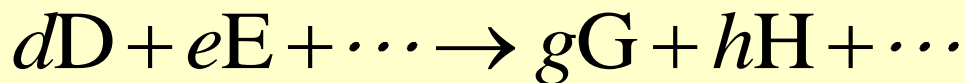
$$K_2^\ominus = \frac{(P_{\text{HI}} / P^\ominus)^2}{(P_{\text{H}_2} / P^\ominus) \cdot (P_{\text{I}_2} / P^\ominus)}$$

$$K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$$

# 经验平衡常数

## 2. 用压力表示的经验平衡常数 $K_p$

反应达平衡时，用反应物和生成物的实际压力、摩尔分数或浓度代入计算，得到的平衡常数称为**经验平衡常数**，一般有单位。例如，对任意反应：



$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B} = K^\ominus \cdot (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B}$$

$K_p$ ，其单位为  $[Pa]^{\sum_B \nu_B}$ ，当  $\sum_B \nu_B = 0$  时，单位为1

# 经验平衡常数

## 3. 用物质的量浓度表示的平衡常数

$K_c$ , 其单位为  $[mol \cdot dm^{-3}]^{\sum_B \nu_B}$

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots} = \prod_B c_B^{\nu_B}$$

对理想气体,  $p = n \frac{RT}{V} = cRT$

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_D^d p_E^e \cdots} = \frac{(c_G RT)^g (c_H RT)^h \cdots}{(c_D RT)^d (c_E RT)^e \cdots} = K_c (RT)^{\sum_B \nu_B}$$

# 经验平衡常数

## 4. 用摩尔分数表示的平衡常数 $K_x$

$$K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h \cdots}{x_D^d \cdot x_E^e \cdots} = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

对理想气体，符合Dalton分压定律， $p_B = px_B$

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

例1：在1000K时，反应 $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $K_p=6.443\text{Pa}^{-0.5}$ ，则在相同温度下，反应 $2\text{CO}_2\text{(g)} = 2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ 的 $K_p$ 值为（ D ）

(A)  $6.443^{-1}\text{Pa}$

(B)  $6.443^2\text{Pa}^{-1}$

(C)  $2 \times 6.443\text{Pa}^{-0.5}$

(D)  $6.443^{-2}\text{Pa}$



### 3.2.2 多相反应的平衡常数和分解压

有气相和凝聚相（液相、固体）共同参与的反应称为多相化学反应。只考虑凝聚相是纯态的情况，将参与反应的纯液相和纯固相物质的平衡浓度视为1，多相反应的热力学平衡常数只与气态物质的压力有关。

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  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的分解压。

# 分解压力 (dissociation pressure)

某固体物质发生分解反应时，如果只产生一种气体，该气体的平衡压力，称为分解压。



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

上式表明，一定温度下， $\text{CO}_2$ 的平衡分压是常数。也就是说固体的分解压只与温度有关，而与固体的量无关。

思考：分解压大容易分解，还是分解压小容易分解？

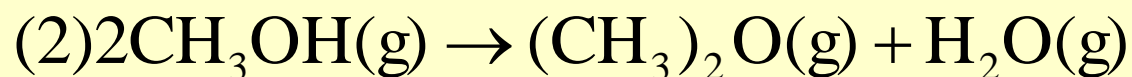
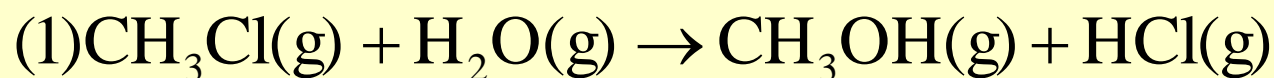
# 平衡转化率的计算

平衡转化率又称为理论转化率，是达到平衡后，反应物转化为产物的百分数。

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{达平衡后原料转化为产物的量}}{\text{投入原料的量}} \times 100\%$$

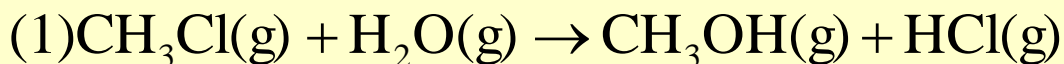
工业生产中称的转化率是指反应结束时，反应物转化为产物的百分数，因这时反应未必达到平衡，所以实际转化率往往小于平衡转化率。

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

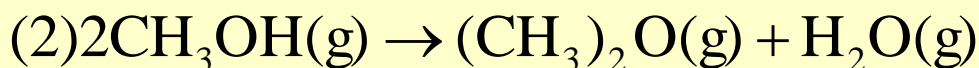


已知在该温度下， $K_{p,1}^\ominus = 0.00154$ ， $K_{p,2}^\ominus = 10.6$ 。今以等量的 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 开始，求 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 的平衡转化率。

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



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



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

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

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

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

将两个方程联立，解得：

$$x = 0.048, \quad y = 0.009$$

$\text{CH}_3\text{Cl}$ 的生成 $\text{HCl}$ 的转化率为4.8%。

### 3.3 热力学第三定律与规定熵

- 能斯特热定理
- 热力学第三定律
- 规定熵值

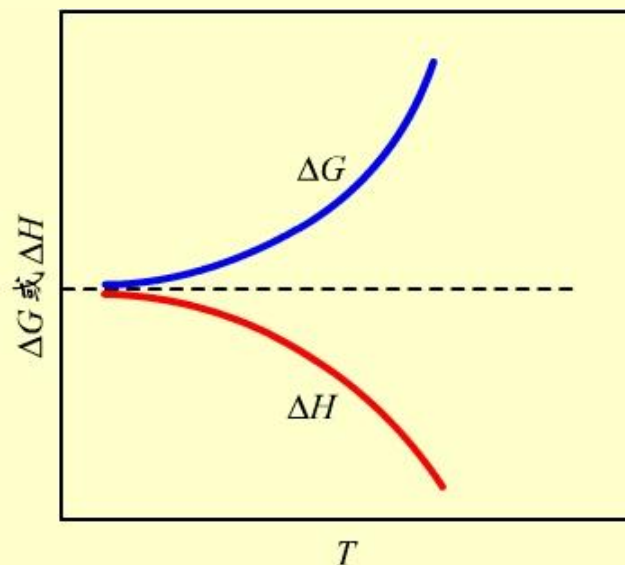
# 能斯特热定理

## 凝聚体系的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 与 $T$ 的关系

1902年，T.W.Richard研究了一些低温下电池反应的 $\Delta G$  和  $\Delta H$  与 $T$ 的关系，发现温度降低时， $\Delta G$  和  $\Delta H$  值有趋于相等的趋势（如图所示）。

用公式可表示为：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$



凝聚体系的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 与 $T$ 的关系（示意图）

# 能斯特热定理

从Richard得到的 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 与 $T$ 的关系图，可以合理地推想在 $T$ 趋向于0K时， $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 有公共的切线，该切线与温度的坐标平行，即：

$$\text{当 } T \rightarrow 0\text{K时} \quad \Delta H \approx \Delta G$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \approx \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

并可用数学方法证明，该假定在数学上也是成立的。



# 能斯特热定理

## Nernst热定理 (Nernst heat theorem)

1906年，Nernst经过系统地研究了低温下凝聚体系的反应，提出了一个假定，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

这就是Nernst热定理的数学表达式，用文字可表述为：在温度趋近于0K的等温过程中，体系的熵值不变。

# 热力学第三定律

热力学第三定律有多种表述方式：

(1) “不能用有限的手续把一个物体的温度降低到0 K”，即只能无限接近于0 K这极限温度。

(2) 在温度趋近于热力学温度0 K时的等温过程中，体系的熵值不变，这称为Nernst 热定理。即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

(3) “在0 K时，任何纯物质完美晶体（有序排列方式）的熵等于零。”

# 规定熵值 (conventional entropy)

规定在0K时完整晶体的熵值为零，从0K到温度 $T$ 进行积分，这样求得的熵值称为**规定熵**。若0K到 $T$ 之间有相变，则需要分步积分。

$$\text{已知} \quad dS = (C_p / T) dT$$

$$\begin{aligned} S_T &= S_0 + \int_0^T (C_p / T) dT \\ &= \int_0^T C_p d \ln T \end{aligned}$$

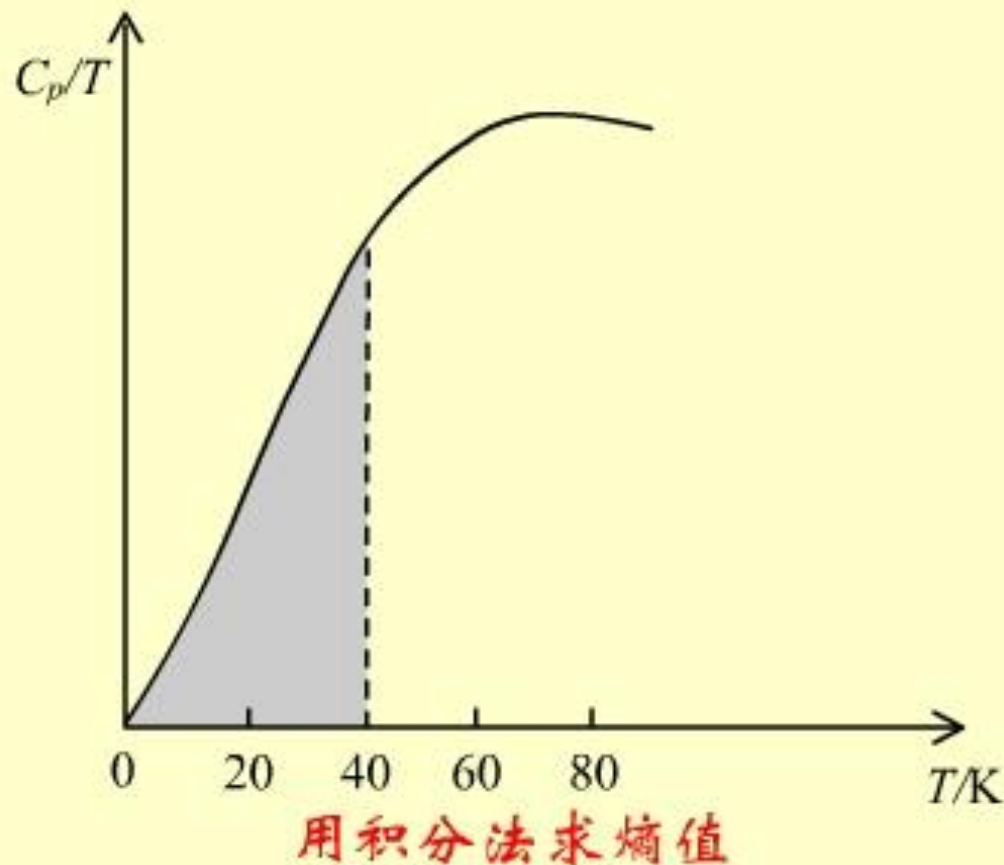
# 用积分法求熵值

以  $C_p/T$  为纵坐标， $T$  为横坐标，求某物质在40K时的熵值。

如图所示：

$$S = \int_0^{40} (C_p/T) dT$$

阴影下的面积，就是所要求的该物质的规定熵。



# 用积分法求熵值

如果要求某物质在沸点以上某温度 $T$ 时的熵变，则积分不连续，要加上在熔点（ $T_f$ ）和沸点（ $T_b$ ）时的相应熵，其积分公式可表示为：

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(\text{固})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{melt}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(\text{液})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(\text{气})}{T} dT$$

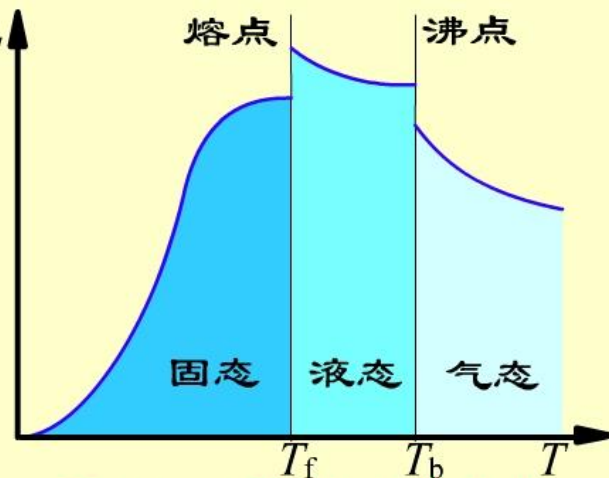


图2.14 从图解积分求熵值

图中阴影下的面积加上两个相变熵即为所求的熵值。

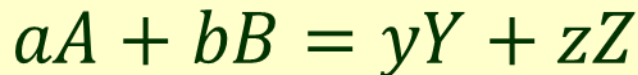
# 标准摩尔反应熵的计算

在标态下，反应进度为1mol的化学反应熵变称为该反应的标准摩尔反应熵， $\Delta_r S_m^\theta$ 用表示。

$$\Delta_r S_m^\theta(298K) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)(298K)$$

若要求解非298K温度下的反应熵：

$$dS_m = C_{p,m} \frac{dT}{T} \quad S_m^\theta(T_2) = S_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^\theta \frac{dT}{T}$$



$$\Delta_r S_m^\theta(T_2) = \Delta_r S_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\theta \frac{dT}{T}$$

# 利用热容计算标准摩尔反应吉布斯自由能

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,m}^\theta \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,m}^\theta dT$$

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

如果已知参加反应各物质 $C_{p,m}^\theta$ 与温度的关系式，就可计算得到任意温度T的 $\Delta_r G_m^\theta$ 。

假设 $\Delta_r H_m^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 不随温度变化，则：

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) - T\Delta_r S_m^\theta(298K)$$

### 3.4 温度对标准平衡常数的影响

表示 $\Delta_r G$  和  $\Delta_r A$ 与温度的关系式都称为Gibbs-Helmholtz方程，用来从一个反应温度的  $\Delta_r G(T_1)$ （或  $\Delta_r A(T_1)$ ）求另一反应温度时的  $\Delta_r G(T_2)$ （或  $\Delta_r A(T_2)$ ）。它们有多种表示形式，例如：

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

$$\left[ \frac{\partial(\frac{\Delta A}{T})}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$



# Gibbs-Helmholtz方程

公式 (1)  $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$  的导出

根据基本公式  $dG = -SdT + Vdp$

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

根据定义式  $G = H - TS$

在温度 $T$ 时,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  则  $-\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$

所以  $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$

# Gibbs-Helmholtz方程

公式 (2)  $\left[ -\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$  的导出

在公式(1)等式两边各乘  $\frac{1}{T}$  得  $\frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T^2}$

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

左边就是  $(\frac{\Delta G}{T})$  对  $T$  微商的结果, 则  $\left[ -\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$

# Gibbs-Helmholtz方程

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

移项积分得：

$$\frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} = - \int \frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2} dT + I$$

$\Delta_r H_m^\theta$ 是关于 $T$ 的函数： $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \Delta c'T^{-1}$

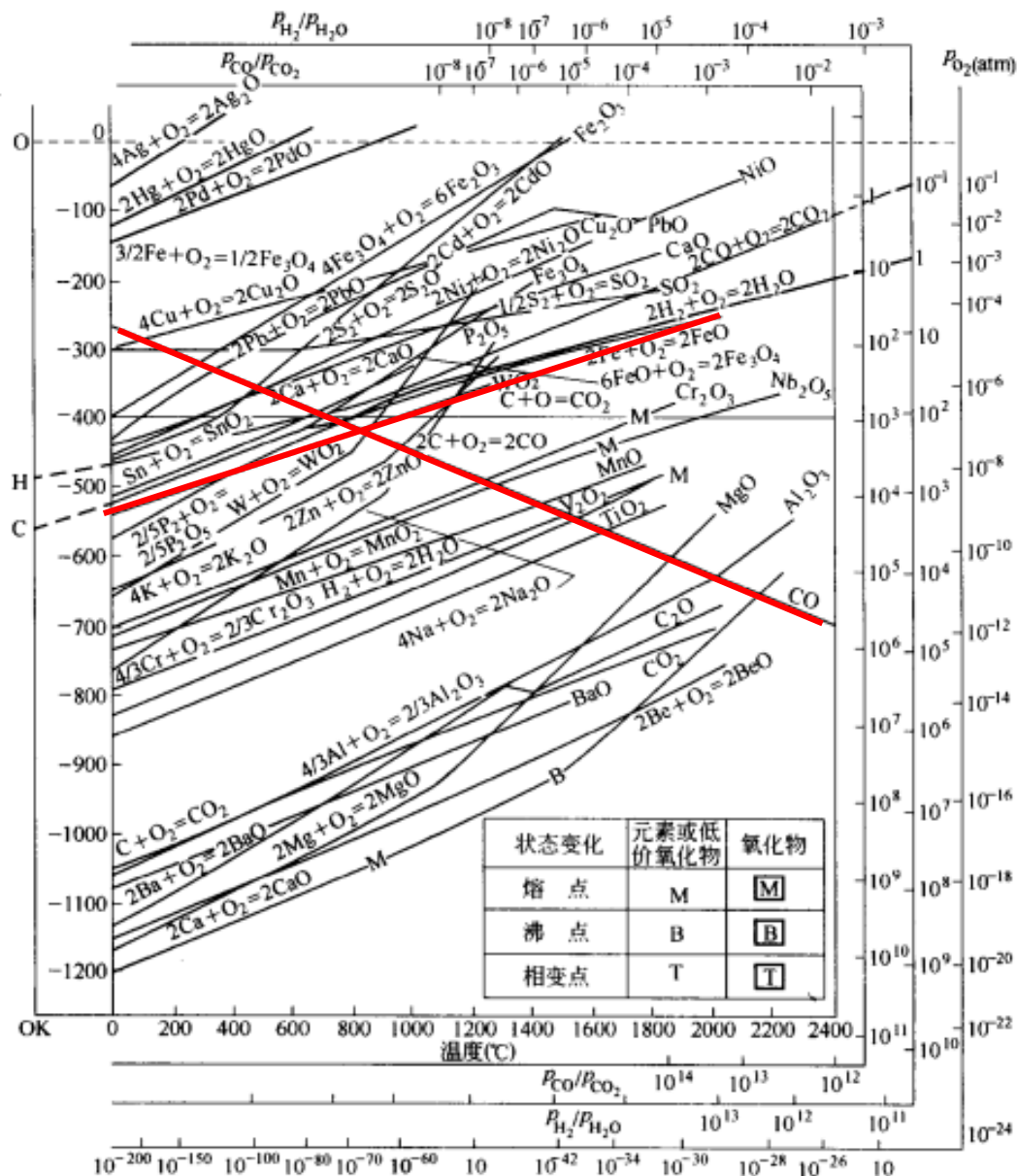
积分得：

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{2} \Delta c'T^{-1} - IT$$

在一定温度范围内，满足线性关系：

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - IT$$

$$\Delta_r G_m^\theta = A + BT$$



标准生成吉布斯自由能与温度关系图，称为Ellingham图。

应用：

- (1) 判断氧化物稳定性
- (2) 确定氧化还原次序
- (3) 求解反应条件

适用条件：标准状态下

# 上次课程回顾

## 1. 四种平衡常数及相互关系

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B} = K^\ominus \cdot (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B}$$

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_H^h \cdots}{c_D^d \cdot c_E^e \cdots} = \prod_B c_B^{\nu_B} = K_p (RT)^{-\sum_B \nu_B} \quad K_x = \frac{x_G^g \cdot x_H^h \cdots}{x_D^d \cdot x_E^e \cdots} = \prod_B x_B^{\nu_B} = K_p p^{-\sum_B \nu_B}$$

## 2. 热力学第三定律及规定熵的计算

$$S(T) = \int_0^T C_p d \ln T \quad \Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,m}^\theta \frac{dT}{T}$$

## 3. 吉布斯-亥姆霍兹公式

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

例1： 已知恒压下,某化学反应的 $\Delta_r H_m$ 与温度T无关。试证明该反应的 $\Delta_r S_m$ 亦与T无关。

证明： 恒T、p下,化学反应的 $\Delta_r S_m = (\Delta_r H_m - \Delta_r G_m) / T$

恒p 对上式两边求 T的偏微分：

$$\begin{aligned}(\partial \Delta_r S_m / \partial T)_p &= \partial [(\Delta_r H_m - \Delta_r G_m) / T]_p / \partial T \\&= \partial (\Delta_r H_m / T)_p / \partial T - \partial (\Delta_r G_m / T)_p / \partial T \\&= (1/T)(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p - \Delta_r H_m / T^2 + \Delta_r H_m / T^2 \\&= (1/T)(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p\end{aligned}$$

已知  $(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = 0$  故  $(\partial \Delta_r S_m / T)_p = 0$

即 $\Delta_r S_m$ 与T无关

## 3.5 影响理想气体化学平衡的因素

- 温度对化学平衡的影响
- 系统总压对化学平衡的影响
- 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

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

这是van't Hoff 公式的微分式



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

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

升高温度,  $K_p^{\theta}$  增加, 对正反应有利

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

升高温度,  $K_p^{\theta}$  下降, 对正反应不利

# 温度对化学平衡的影响

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

若温度区间不大， $\Delta_r H_m^{\ominus}$  可视为与温度无关的常数，不定积分得：

$$\ln K^{\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT} + C \qquad \lg K^{\theta} = \frac{A}{T} + B$$

$$A = -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{2.303R}$$

$$B = \frac{C}{2.303}$$

# 温度对化学平衡的影响

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

定积分得：

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

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。

# 系统总压对化学平衡的影响

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。

$$\text{对于理想气体, } K^\ominus \cdot (p^\ominus)^{\sum v_B} = K_p$$

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

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial p} \right)_T = 0$$

$K^\ominus$  仅是温度的函数

$K_p$  也仅是温度的函数

# 系统总压对化学平衡的影响

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

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

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

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

$K_x$  与压力有关,  $\sum_B \nu_B < 0$ , 气体分子数减少, 加压, 反应正向进行, 反之亦然。

# 惰性气体对化学平衡的影响

$$K^{\ominus} = K_x \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{\sum_B \nu_B} = \prod_B (x_B)^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{\sum_B \nu_B} = \prod_B (n_B)^{\nu_B} \left( \frac{p}{p^{\ominus} n_t} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

**等温等压条件**下，惰性气体不影响平衡常数值，当  $\sum_B \nu_B$  不等于零时，加入惰性气体起到了**稀释作用**，**相当于减小总压**，会影响平衡组成。

例如：  $\sum_B \nu_B > 0$ ，增加惰性气体，  $n_t$  值增加，括号项下降。因为  $K^{\ominus}$  为定值，则  $\prod_B (n_B)^{\nu_B}$  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。

例1：反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 是放热的，当反应在某温度、压力下达平衡时，若使平衡向右移动，则应采取的措施是（**B**）

- (A) 降低温度和减小压力      (B) 降低温度和增大压力  
(C) 升高温度和减小压力      (D) 升高温度和增大压力

例2：在刚性密闭容器中，有下列理想气体的反应达到平衡  $A(g) + B(g) = C(g)$  若在恒温下加入一定量的惰性气体，则平衡将（ C ）

(A) 向右移动

(B) 向左移动

(C) 不移动

(D) 无法确定

等温等容条件下，加入惰性气体不改变各气体组分分压，无论反应前后气体体积如何变化，都不影响平衡移动。



例3:  $K_c$ 为理想气体反应的平衡常数, 求  $(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T})_P$

解:  $K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h \cdots}{p_D^d \cdot p_E^e \cdots} = \prod_B p_B^{\nu_B} = K^\ominus \cdot (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B}$

$$K_p = \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_D^d p_E^e \cdots} = \frac{(c_G RT)_e^g (c_H RT)_e^h \cdots}{(c_D RT)_e^d (c_E RT)_e^e \cdots} = K_c (RT)^{\sum_B \nu_B}$$

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_B} = K_c (RT)^{\sum_B \nu_B}$$

两边去对数后同时求偏导:  $\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} = \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} + \frac{\sum \nu_B}{T}$

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} - \frac{\sum \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} - \frac{\sum \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

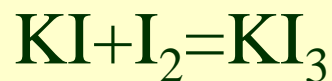
## 3.6 同时平衡

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

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

例：15°C时，将碘溶于含0.1 mol·l<sup>-1</sup> KI的水溶液中，于四氯化碳一起振荡，达平衡后分为两层。将两层液体分离后，用滴定方法测定水层中碘的浓度为0.050 mol·l<sup>-1</sup>，CCl<sub>4</sub>层中为0.085mol·l<sup>-1</sup>。已知碘在四氯化碳和水中的分配系数为  $C_{I_2}^{CCl_4} / C_{I_2}^{H_2O} = 85$ 。求反应KI+I<sub>2</sub>=KI<sub>3</sub>在15°C时的平衡常数K<sub>C</sub>？

解：I<sub>2</sub>溶于KI水溶液中，生成KI<sub>3</sub>的平衡反应如下：



水中I<sub>2</sub>的平衡浓度  $C_{I_2}^{H_2O}$  可由分配定律得到：

$$C_{I_2}^{H_2O} = \frac{0.85}{85} = 0.001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

用滴定方法求得水中 $I_2$ 的浓度为 $0.05\text{mol/L}$ ，表明有  
( $0.05-0.001$ )  $\text{mol/L}=0.049\text{mol/L}$ 的 $I_2$ 是从 $KI_3$ 分解得到的，  
即 $KI_3$ 的平衡浓度  $c_{KI_3}^{H_2O} = 0.049\text{mol} \cdot L^{-1}$ ，并全部来自 $KI$ 与 $I_2$ 的  
反应。

因此 $KI$ 的平衡浓度为 ( $0.1-0.049$ )  $=0.051\text{mol/L}$ 。

反应平衡常数：

$$K_c = \frac{c_{KI_3}^{H_2O}}{c_{KI}^{H_2O} \cdot c_{I_2}^{H_2O}} = \frac{0.049}{0.051 \times 0.001} = 960.8\text{mol}^{-1} \cdot L$$

# 本章重点难点

- (1) 掌握化学反应等温方程式及其作为化学反应自发与平衡判据的应用
- (2) 掌握标准平衡常数的计算和应用，学会计算理想气体反应的平衡组成
- (3) 了解热力学第三定律，掌握标准摩尔反应熵和标准摩尔反应吉布斯自由能的计算。
- (4) 掌握标准摩尔吉布斯自由能和标准平衡常数与温度的关系，理解温度、压力、惰性气体等因素对化学平衡的影响。