

第五章 化学平衡

教学基本要求

- 理解摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔反应吉布斯函数、标准摩尔生成吉布斯函数定义及应用。
- 掌握标准平衡常数的定义。理解化学平衡等温方程和等压方程的推导及应用。
- 掌握计算平衡常数及平衡组成的计算及一定条件下化学反应进行的方向；
- 掌握温度、压力、组成等因素对平衡的影响。
- 了解真实气体化学平衡及溶液中的化学平衡。

第五章 化学平衡

- § 5.1 化学反应的方向及平衡条件
- § 5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数
- § 5.3 平衡常数及平衡组成的计算
- § 5.4 温度对标准平衡常数的影响
- § 5.5 其它因素对理想气体反应平衡移动的影响
- * § 5.6 同时反应平衡组成的计算
- § 5.7 真实气体反应的化学平衡
- § 5.8 混合物和溶液中的化学平衡

第五章 化学平衡

- 在化工生产及其应用有关的化学研究中，人们最关心的问题莫过于化学反应的方向及反应平衡时的转化率，因为它关系到在一定条件下，反应能否按所希望的方向进行、最终能得到多少产物，反应的经济效益如何。在化学发展史上，这一问题曾经长期困扰着人们，而从理论上彻底阐明这一原理的是美国化学家吉布斯。
- 在十九世纪的五、六十年代，热力学仅处于热机效率的研究阶段，而化学还基本上是一门经验科学。

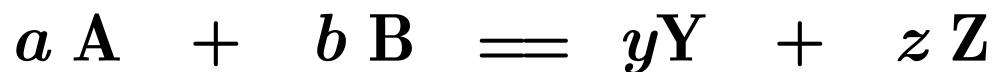
第五章 化学平衡

- 吉布斯在**1874**年提出了化学势的概念，并用它来处理多组分多相系统的物质平衡——化学平衡和相平衡问题，进而从理论上根本解决了这一难题，并因此打破了物理与化学两大学科的界限，为物理化学这一理论化学学科的建立奠定了基础。吉布斯在热力学发展史和化学发展史上做出了巨大贡献，可以说是他将热力学引入了化学，使热力学在化学中焕发了强有力的生命力，同时使化学成为一门有理论指导的科学。

§ 5.1 化学反应的方向及平衡条件

1. 摩尔反应进度的吉布斯函数变

恒 T 、 p 且 $W' = 0$ 时，一化学反应的进度为 $d\xi$ 时，有：



化学势： μ_A μ_B μ_Y μ_Z

微小反应： $-dn_A$ $-dn_B$ dn_Y dn_Z

$$\begin{aligned} dG &= \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B \\ &= \mu_Y y d\xi + \mu_Z z d\xi - \mu_A a d\xi - \mu_B b d\xi \\ &= (y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B) d\xi \end{aligned}$$

通式： $dG = \sum \nu_B \mu_B d\xi$

摩尔反应吉布斯函数

上式在恒 T 、 p 下两边同时除以 $d\xi$ ，有：

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

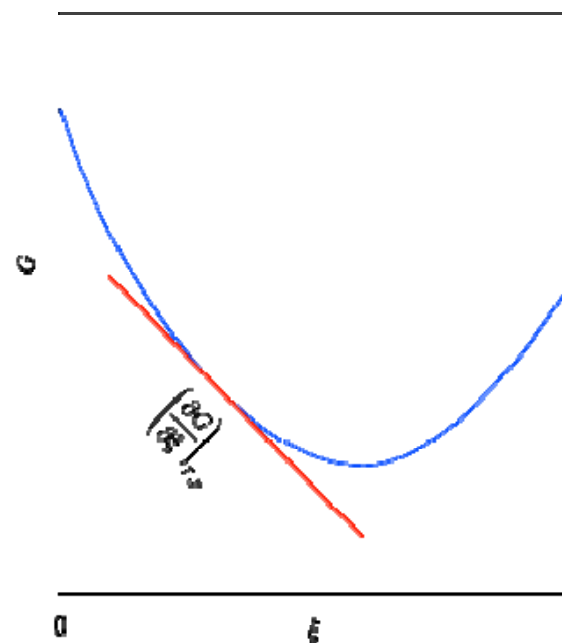
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ —— 一定温度、压力和组成的条件下，反应进行了 $d\xi$ 的微量进度折合成每摩尔进度时所引起系统吉布斯函数的变化；

或者说是反应系统为无限大量时进行了1 mol 进度化学反应时所引起系统吉布斯函数的改变，简称为摩尔反应吉布斯函数，通常以 $\Delta_r G_m$ 表示。

2. 化学反应的平衡条件

恒 T 、 p 且 $W' = 0$ 时，
化学反应的平衡条件为：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \\ &= \sum_B \nu_B \mu_B = 0\end{aligned}$$



$\Delta_r G_m < 0$, 即 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} < 0$, 反应正向进行

$\Delta_r G_m > 0$, 即 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} > 0$, 正反应不能进行(但逆反应可进行)

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

§ 5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数

1. 理想气体反应的等温方程

由理想气体的化学势： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B / p^\ominus)$

$$\begin{aligned}\text{有: } \Delta_r G_m &= \sum \nu_B \mu_B \\ &= \sum \nu_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B / p^\ominus) \} \\ &= \sum \nu_B \mu_B^\ominus + \sum \nu_B RT \ln(p_B / p^\ominus)\end{aligned}$$

$\sum \nu_B \mu_B^\ominus$ ——反应组分均处于标准态时，每摩尔反应的
Gibbs函数变，称为**标准摩尔反应Gibbs函数**
 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus$$

理想气体反应等温方程

所以

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + \sum \nu_B RT \ln(p_B / p^\ominus) \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}\end{aligned}$$

令 $J_p = \prod (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$ 称为反应的**压力商**

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

——理想气体反应等温方程

已知反应温度 T 时的各气体分压，即可求得该温度下反应的 $\Delta_r G_m$

2. 理想气体反应的标准平衡常数

(1) 标准平衡常数

由化学反应平衡条件，反应达平衡时：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p^{\text{eq}} = 0$$

J_p^{eq} ——平衡时的压力商

定义： $K^\ominus = J_p^{\text{eq}} = \prod (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$

(在不引起混淆时，可将 p^{eq} 的上标去掉，简写为 p)

K^\ominus 称为标准平衡常数，代入上式可有：

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

(2) 化学反应进行方向的判断

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

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

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

因此： $J_p < K^\ominus$ 时， $\Delta_r G_m < 0$ ， 反应自发正向进行

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

$J_p > K^\ominus$ 时， $\Delta_r G_m > 0$ ， 反应逆向进行

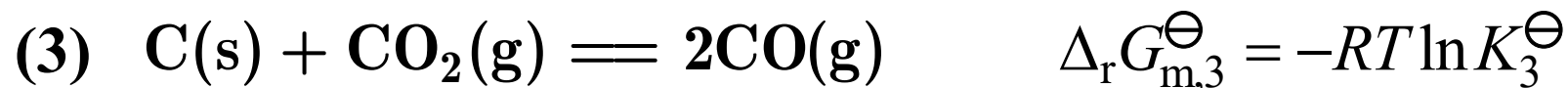
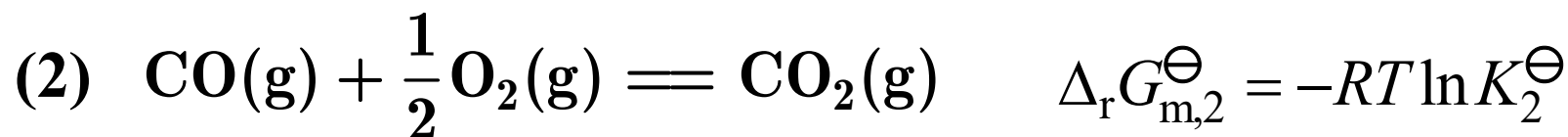
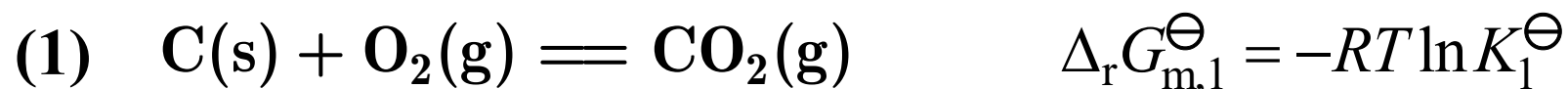
J_p 可调节： $\left. \begin{array}{l} p_{\text{产物}} \downarrow \\ p_{\text{反应物}} \uparrow \end{array} \right\} J_p \downarrow$

只要使 $J_p < K^\ominus$ ，
则反应可正向进行

3. 相关化学反应标准平衡常数之间的关系

当几个化学反应之间有线性加和关系时称它们为相关反应。

例如以下三个反应：



由于 反应(3) = 反应(1) - 2×反应(2)

因此 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m},3}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m},1}^{\ominus} - 2\Delta_{\text{r}} G_{\text{m},2}^{\ominus}$

可得 $K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus} / (K_2^{\ominus})^2$

4. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应



常压下，压力对凝聚态化学势的影响可忽略不计，可认为

$$\mu_{\text{B}(\text{cd})} = \mu_{\text{B}(\text{cd})}^{\ominus} \quad (\text{cd表示凝聚态})$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} &= (y\mu_{\text{Y}} + z\mu_{\text{Z}}) - (a\mu_{\text{A}} + b\mu_{\text{B}}) \\ &= y\{\mu^{\ominus} + RT \ln(p_{\text{Y}} / p^{\ominus})\} + z\mu_{\text{Z}}^{\ominus} \\ &\quad - a\{\mu_{\text{A}}^{\ominus} + RT \ln(p_{\text{A}} / p^{\ominus})\} - b\mu_{\text{B}}^{\ominus} \\ &= \{y\mu_{\text{Y}}^{\ominus} + z\mu_{\text{Z}}^{\ominus} - a\mu_{\text{A}}^{\ominus} - b\mu_{\text{B}}^{\ominus}\} + RT \ln \frac{(p_{\text{Y}} / p^{\ominus})^y}{(p_{\text{A}} / p^{\ominus})^a} \\ &= \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln J_p(\text{g})\end{aligned}$$

(注意： $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ 中包含了所有物质的 μ_{B}^{\ominus} ， $J_p(\text{g})$ 中只包括了气体的分压)

平衡时 $\Delta_r G_m = 0$ ，有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln J_p^{\text{eq}}(\text{g}) = -RT \ln K^\ominus$$

$$K^\ominus = J_p^{\text{eq}}(\text{g})$$

由此可知：

$\Delta_r G_m^\ominus$ 中包括了所有物质的 μ_B^\ominus

K^\ominus 中只包括了气体的平衡分压

J_p 中只包括了气体的实际分压

例: 碳酸钙的分解反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$K^\ominus = p_{\text{CO}_2} / p^\ominus$$

p_{CO_2} 为 CO_2 的平衡压力, 亦称为 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解压力

温度一定时, 平衡时 p_{CO_2} 一定, 与 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的量无关

$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{环境}}$ 时的温度, 称为 CO_2 的分解温度

可用分解压力的大小来衡量固体化合物的稳定性:

分解压力大, 稳定性小, 容易分解;

分解压力小, 稳定性大, 不易分解。

例: 600K 时 CaCO_3 的分解压: $45.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

MgCO_3 的分解压: 28.4 Pa

所以: CaCO_3 比 MgCO_3 稳定

5. 理想气体反应平衡常数的不同表示法

气体混合物的平衡组成可用分压 p_B 、浓度 c_B 、摩尔分数 y_B 或物质的量 n_B 等来表示，相应地平衡常数也有不同的表示方法：

$$K_p = \prod_B p_B^{\nu_B}$$

$$K_c^\ominus = \prod_B (c / c^\ominus)^{\nu_B}$$

$$K_y = \prod_B y_B^{\nu_B}$$

$$K_n = \prod_B n_B^{\nu_B}$$

K^\ominus 与 K_p 、 K_c^\ominus 、 K_y 、 K_n 的关系:

因
$$p_B = py_B = p \left(\frac{n_B}{\sum n_B} \right)_{T,p} = c_B RT$$

所以
$$\begin{aligned} K^\ominus &= \prod (p_B / p^\ominus)^{\nu_B} = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} \\ &= K_c^\ominus (c^\ominus RT / p^\ominus)^{\sum \nu_B} \\ &= K_y (p / p^\ominus)^{\sum \nu_B} \\ &= K_n \{ p / (p^\ominus \sum n_B) \}^{\sum \nu_B} \end{aligned}$$

p 为总压, 而 $\sum n_B$ 中也包括系统中不参加反应的惰性物质

K^\ominus 和 K_c^\ominus 仅与温度有关;

K_y 还与 p 有关, K_n 则还与 p 、 $\sum n_B$ 有关.

当 $\sum \nu_B = 0$ 时: $K^\ominus = K_p = K_c^\ominus = K_y = K_n$

§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 可知, 平衡常数 K^\ominus 一方面与热力学函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相联系, 另一方面与反应系统中的平衡组成相联系。所以既可通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 K^\ominus , 也可通过测定平衡组成计算 K^\ominus , 进而计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

1. $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 的计算

如何用热力学方法计算 K^\ominus 的问题, 实际上是如何用热力学方法计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的问题, 归纳起来有三种。

(1) 通过化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

式中:
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(B)$$

(2) 通过 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

(3) 通过相关反应计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

如前所述，如果一个反应可由其它反应线性组合得到，那么该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也可由相应反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 线性组合得到。

2. K^\ominus 的实验测定及平衡组成的计算

通过测定平衡时各组分的浓度来计算 K^\ominus

物理法：测定平衡反应系统某一物理量，如压力、气体体积、折射率、电导、光吸收等来计算平衡组成，一般不会影响平衡。

化学法：例如通过化学滴定来测定平衡组成，一般需用降温、移走催化剂、加入溶剂冲淡等方法中止反应。

常用术语:

对于反应: $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$

以反应物A为例:

$$\text{转换率}(\alpha) = \frac{\text{A反应物消耗掉的数量}}{\text{A反应物的原始数量}} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

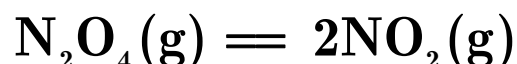
$$\text{产率} = \frac{\text{转化为指定产物的A反应物的消耗数量}}{\text{A反应物的原始数量}} \leq \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

无副反应时, 产率 = 转化率

有副反应时, 产率 < 转化率

例1:

NO_2 气体溶于水可生成硝酸。但 NO_2 气体也很容易发生双聚，生成 N_2O_4 ， N_2O_4 亦可解离，生成 NO_2 ，二者之间存在如下平衡：



已知25 °C下的热力学数据如下表所示

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
NO_2	33.18	240.06
N_2O_4	9.16	304.29

现设在25 °C下，恒压反应开始时只有 N_2O_4 ，分别求100 kPa下和50 kPa下反应达到平衡时， N_2O_4 的解离度 α_1 和 α_2 ，以及 NO_2 的摩尔分数 y_1 和 y_2 。

解：首先根据热力学数据计算反应的平衡常数：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \times 33.18 - 9.16)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 57.20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2S_m^\ominus(\text{NO}_2) - S_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \times 240.06 - 304.29) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 175.83 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = (57.20 - 298.15 \times 175.83 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 4.776 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp\{-4.776 \times 10^3 / (8.315 \times 298.15)\}$$

$$= 0.1456$$

根据反应式进行物料衡算，设 N_2O_4 的起始量为1mol，



开始时 n/mol 1 0

平衡时 n/mol $1-\alpha$ 2α $\sum n_B = 1-\alpha + 2\alpha = 1+\alpha$ $\sum \nu_B = 1$

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)} \left(\frac{p}{p^\ominus (1+\alpha)} \right)^1 = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\alpha = [K^{\ominus} / (K^{\ominus} + 4p / p^{\ominus})]^{1/2}$$

当 $p_1 = 100 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha_1 = 0.1874$, $y_1 = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n_{\text{B}}} = \frac{2\alpha_1}{1 + \alpha_1} = 0.3156$

当 $p_2 = 50 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha_2 = 0.2605$, $y_2 = \frac{2\alpha_2}{1 + \alpha_2} = 0.4133$

此题还可以用另一种方法进行平衡组成计算:

因平衡时总压: $p = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2}$

代入: $K^{\ominus} = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^{\ominus})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^{\ominus}}$

可得: $(p_{\text{NO}_2} / p^{\ominus})^2 + K^{\ominus}(p_{\text{NO}_2} / p^{\ominus}) - K^{\ominus}(p / p^{\ominus}) = 0$

解此一元二次方程可得:

$p_1 = 100 \text{ kPa}$ 时, $p_{\text{NO}_2} / p^{\ominus} = 0.3156$, $y_1 = p_{\text{NO}_2} / p = 0.3156$

$$p_1 = 50 \text{ kPa时}, \quad p_{\text{NO}_2} / p^\ominus = 0.2066, \quad y_2 = p_{\text{NO}_2} / p = 0.4133$$

$$\text{利用} \quad y = \frac{n_{\text{NO}_2}}{\sum n_{\text{B}}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \quad \text{解得} \quad \alpha_1 = 0.1874, \quad \alpha_2 = 0.2605$$

由该题可知：（1）降低压力有利于体积增加的反应，故 α 变大，这与平衡移动原理是一致的；（2）对于与平衡组成之间的计算，有多种方法可采用，一般尽量采用比较简单的方法。对于恒压反应，多数情况下采用第一种方法、即通过 n_{B} 的变化进行物料衡算较简单；第二种方法即用压力进行物料衡算，对于像该题这样只有二种气体的反应也比较简单，但对于有三种以上气体的反应，计算较繁琐（见书中例5.3.2）。

例2:

在体积为2 dm³ 的恒容密闭容器中，于25 °C下通入气体A，使 $p_1=53.33$ kPa，此温度下A不发生反应，容器内无其它气体。现将系统加热至 300 °C，A发生分解反应 $A(g) \rightleftharpoons Y(g) + Z(g)$

(1) 平衡时，测得总压 $p=186.7$ kPa，求 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 各为多少？

(2) 在300 °C下向上述容器中又加入0.02 mol的Y(g)，求原通入A的 α 为多少？

例2:

在体积为2 dm³ 的恒容密闭容器中，于25 °C下通入气体A，使 $p_1=53.33$ kPa，此温度下A不发生反应，容器内无其它气体。现将系统加热至300 °C，A发生分解反应 $A(g) \rightleftharpoons Y(g) + Z(g)$

(1) 平衡时，测得总压 $p=186.7$ kPa，求 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 各为多少？

(2) 在300 °C下向上述容器中又加入0.02 mol的Y(g)，求原通入A的 α 为多少？

解：（1）因系统恒容，在300 °C若A不分解，此时系统的初始压力为：

$$p_{A,0} = p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \frac{573.15}{298.15} \times 53.33 \text{ kPa} = 102.5 \text{ kPa}$$

进行物料衡算： $A(g) \rightleftharpoons Y(g) + Z(g)$

开始时： $p_{A,0}$ 0 0

平衡时： p_A $p_{A,0} - p_A$ $p_{A,0} - p_A$ 总压 $p = 2p_{A,0} - p_A$

根据平衡时的总压和A的起始压力，可算得平衡时

$$p_A = 2p_{A,0} - p = (2 \times 102.5 - 186.7) \text{ kPa} = 18.3 \text{ kPa}$$

$$p_Y = p_Z = p_{A,0} - p_A = (102.5 - 18.3) \text{ kPa} = 84.2 \text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{p_Y p_Z}{p_A p^\ominus} = \frac{(84.2)^2}{18.3 \times 100} = 3.874$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \times 573.15 \ln 3.874 = 6.454 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 向上述容器中又加入0.02 mol的Y(g)，可将其考虑为Y的初始压力 $p_{Y,0}$

$$p_{Y,0} = \frac{n_Y RT}{V} = \frac{0.02 \times 8.315 \times 573.15}{2 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 47.66 \text{ kPa}$$

根据新的初始压力，重新进行物料衡算：

	A(g)	==	Y(g)	+	Z(g)
开始时 p_B/kPa	102.5		47.66		0
平衡时 p_B/kPa	$102.5(1-\alpha)$		$47.66+102.6\alpha$		102.5α

$$K^{\ominus} = \frac{p_Y p_Z}{p_A p^{\ominus}} = \frac{(47.66 + 102.5\alpha)(102.5\alpha)}{102.5(1 - \alpha) \times 100} = 3.874$$

解得 $\alpha = 0.756$

由该题可知，对于恒容反应，由于各组分分压 p_B 的变化直接反映了各组分物质的量的变化，故利用分压及其与总压之间的关系进行物料衡算，进而用分压来计算，解题步骤较简单。

§ 5.4 温度对标准平衡常数的影响

1. 范特霍夫方程

通常由标准热力学数据可得 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K})$

进而得 $K^\ominus(298.15\text{ K})$

问题：其它温度下的 $K^\ominus(T)$ 如何求？

范特霍夫方程

第三章曾导出Gibbs-Helmholtz等压方程

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

将 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 代入上式，可得：

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

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

由该式可知：

$\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$ 时：吸热反应， $T \uparrow$ ， $K^{\ominus} \uparrow$ ，升温对正反应有利；

$\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$ 时：放热反应， $T \uparrow$ ， $K^{\ominus} \downarrow$ ，升温对正反应不利；

2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化时 K^\ominus 的计算

当 $\Delta_r C_p^\ominus = 0$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数, 或当 T 变化不大时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为常数, 积分上式, 有:

定积分式
$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

不定积分式
$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

将 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 斜率 $\Rightarrow \Delta_r H_m^\ominus$

例：已知25 °C下反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的178.32 kJ·mol⁻¹， $\Delta_r G_m^\ominus$ 为130.40 kJ·mol⁻¹，估算在常压 (101.325kPa)下CaCO₃(S)的分解温度。（分解反应按 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 处理）



首先求25 °C下的 K_1^\ominus ：

$$\begin{aligned} K_1^\ominus &= \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp\{-130.40 / (8.315 \times 298.15)\} \\ &= 1.433 \times 10^{-23} \end{aligned}$$

室温下平衡常数非常小，说明CaCO₃基本不分解。升温可使CO₂气体压力上升，在分解温度下，CO₂气体的压力将达到环境的压力101.325 kPa。

此时有： $K_2^\ominus = p_{\text{CO}_2} / p^\ominus = 101.325 / 100 = 1.01325$

估算 $\text{CaCO}_3(\text{S})$ 的分解温度，即求 K_2^\ominus 时的反应温度 T_2 ，
利用范特霍夫定积分公式：

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

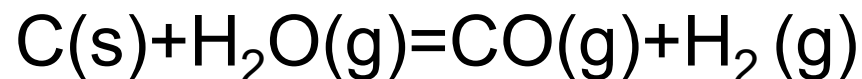
代入数据 $\ln \frac{1.01325}{1.433 \times 10^{-23}} = -\frac{178.32 \times 10^3}{8.315} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15} \right)$

解出 $T_2 = 1110 \text{ K (837 } ^\circ\text{C)}$

即101.325 kPa下石灰石的分解温度为837 °C。

此题说明，温度对 K^\ominus 有显著的影响，它不仅能改变反应的平衡转化率，有时还可改变反应的方向。题中25°C时， $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ， $K^\ominus \ll 1$ ， CaCO_3 的分解反应不能正向进行；而当温度上升到837 °C时， $K^\ominus = 1.01325$ ，这时的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，反应可正向进行。

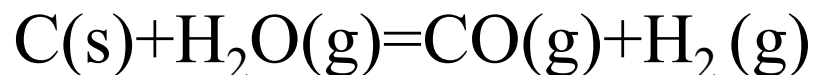
例 1000K时生成水煤气反应:



在100kPa时的平衡转化率 $\alpha=0.844$ 。

求①平衡常数 K^\ominus ; ②111.458kPa时的平衡转化率 α 。

解



起始: n/mol 1 0 0

平衡分压: $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot p$ $\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p$ $\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus} \right) \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus} \right)}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \\ &= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) = \frac{0.844^2}{1-0.844^2} \times 1 = 2.51 \end{aligned}$$

解2

P=111.458kPa时的平衡转化率 α 。

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{111.458}{100} = 0.51$$

$$\alpha = 0.832$$

结果分析 总压增加，平衡向左移动， α 减小

3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 K^\ominus 的计算

当 $\Delta_r C_p^\ominus \neq 0$ 时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 不为常数, 或当 T 变化较大时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 也不能当作常数处理。根据

$$d\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT$$

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

积分得: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3$ (见第二章)

代入范特霍夫微分式, 积分: $\int d\ln K^\ominus = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 - IRT$$

§ 5.5 其它因素对理想气体反应平衡移动的影响

- 温度：改变标准平衡常数 K^\ominus 而影响平衡。
- 其它因素： 压力、惰性气体等：不能改变 K^\ominus
但对于气体化学计量数代数和 $\sum \nu_B \neq 0$ 的反应，能改变其平衡转化率。

1. 压力对理想气体反应平衡移动的影响

$$K^{\ominus} = K_y (p / p^{\ominus})^{\sum \nu_{\text{B}}(\text{g})}$$

温度一定时，总压 p 改变 $\left\{ \begin{array}{l} \text{对 } K^{\ominus} \text{ 无影响} \\ \text{但对 } K_y \text{ 有影响} \end{array} \right.$
温度一定， K^{\ominus} 一定

$\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) > 0$ 时， $p \uparrow$ ， $K_y \downarrow$ ，平衡向左移动；



$\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) < 0$ 时， $p \uparrow$ ， $K_y \uparrow$ ，平衡向右移动；



$\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) = 0$ 时， p 对 K_y 无影响，故对平衡无影响。



结论：加压对气体物质的量减小（ $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) < 0$ ）的反应有利，
减压对气体物质的量增加（ $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) > 0$ ）的反应有利。

判断压力对反应平衡的移动的影响

为什么利用 K_y 的变化可以判断压力对反应平衡的移动的影响？

根据 $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p = RT \ln(J_p / K^\ominus)$

代入 $K^\ominus = K_y(p / p^\ominus)^{\sum \nu_B}$, $J_p = J_y(p / p^\ominus)^{\sum \nu_B}$

可得：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -RT \ln \left[K_y (p / p^\ominus)^{\sum \nu_B} \right] + RT \ln \left[J_y (p / p^\ominus)^{\sum \nu_B} \right] \\ &= RT \ln(J_y / K_y)\end{aligned}$$

对于一个已处于平衡的反应，如果加压会使 K_y 减小，则瞬间的 J_y 将大于 K_y ，使 $\Delta_r G_m > 0$ ，所以平衡将向左移动。同理可分析压力使 K_y 改变时的其它情况。

2. 惰性组分对平衡移动的影响

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

恒温恒压下的反应, K^{\ominus} 恒定、总压 p 保持不变, 加入惰性气体, 将使系统中总的物质的量 $\sum n_B$ 变大。

■ $\sum \nu_B(g) > 0$ 时

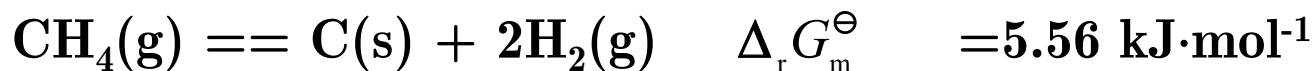
加入惰性气体, $\sum n_B \uparrow$, $K_n \uparrow$, 平衡向右移动;

■ $\sum \nu_B(g) < 0$ 时

加入惰性气体, $\sum n_B \uparrow$, $K_n \downarrow$, 平衡向左移动。

结论: 加入惰性气体, 相当于系统总压降低, 对气体物质的量增加 ($\sum \nu_B(g) > 0$) 的反应有利。

例： 甲烷在500°C分解：



求: (1) $K^\ominus = ?$

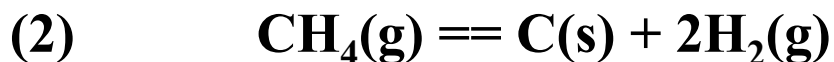
(2) $p=1\text{atm}$ 和 0.5atm , 不含惰性气体时, CH_4 的 $\alpha = ?$

(3) $p=1\text{atm}$, 含50%惰性气体时, CH_4 的 $\alpha = ?$

解: (1)

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT} = \frac{5560}{8.314 \times 773} = -0.865$$

$$K^{\ominus} = 0.421$$



开始 n/mol 1 0

平衡 n/mol $1-\alpha$ 2α $\sum n_{\text{B}} = 1 + \alpha, \quad \sum \nu_{\text{B}} = 1$

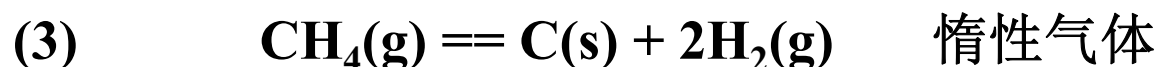
$$K^{\ominus} = K_n \left(\frac{p}{p^{\ominus}_n} \right) = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \left(\frac{p}{(1+\alpha)p^{\ominus}} \right)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^{\ominus}}{4(p/p^{\ominus}) + K^{\ominus}}}$$

$$p=101.325 \text{ kPa时}, \alpha = 0.307$$

$$p=50.663 \text{ kPa时}, \alpha = 0.415$$

$p \downarrow$, 有利于 CH_4 的分解



开始 n/mol 1 0 1

平衡 n/mol $1 - \alpha$ 2α 1 $\sum n_{\text{B}} = 2 + \alpha, \quad \sum \nu_{\text{B}} = 1$

$$K^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{p}{(2 + \alpha)p^{\ominus}}$$

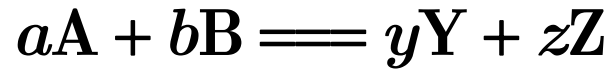
$$p = 101.325 \text{ kPa时}, \alpha = 0.391$$

加入惰性气体, 相当于 $p \downarrow$, 有利于 $V \uparrow$ 的反应

注意: 对于恒容反应, 加入惰性气体后, 不会改变系统中各组分的分压, 所以对反应平衡无影响。

3. 增加反应物的量对平衡移动的影响

对于有不只一种反应物参加的反应，如：



恒温恒容条件下增加反应物的量和恒温恒压条件下增加反应物的量，对平衡移动的影响是不同的。

在**恒温、恒容**的条件下，增加反应物的量，无论是单独增加一种还是同时增加两种，都是会使平衡向右移动，对产物的生成有利。

如果一个反应的两种原料气中，A气体较B气体便宜很多，而A气体又很容易从混合气中分离，那么为了充分利用B气体，可使A气体大大过量，以尽量提高B的转化率，以提高经济效益。

但在恒温、恒压条件下，加入反应物却不一定总使平衡向右移动，反应物A与B的起始摩尔配比会对平衡移动产生影响。例如：合成氨的反应



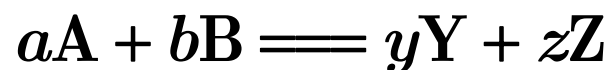
当起始反应物配比为1:1时，达到平衡的系统中 $y(\text{N}_2)=0.5$ ，此时再加入 N_2 ，会使平衡向左移动。

恒 T 、 p 下反应物不止一种的反应达到平衡时，再加入某种反应物B对平衡移动的影响可根据

$$\left(\frac{\partial \ln J_y}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \frac{\nu_B - y_B \sum \nu_B}{n_B}$$

来判断，当计算结果大于零时，说明 J_y 将随 n_B 的增加而增加，平衡向左移动。而该式只有在同时满足下面二个条件时，其值才有可能大于零：(1)反应物计量系数之和大于产物计量系数之和；(2)平衡时反应物B的摩尔分数 y_B 大于 $\nu_B/\sum \nu_B$ 。

此外，反应物A与B的起始摩尔配比会对产物的平衡含量产生影响。对于反应：



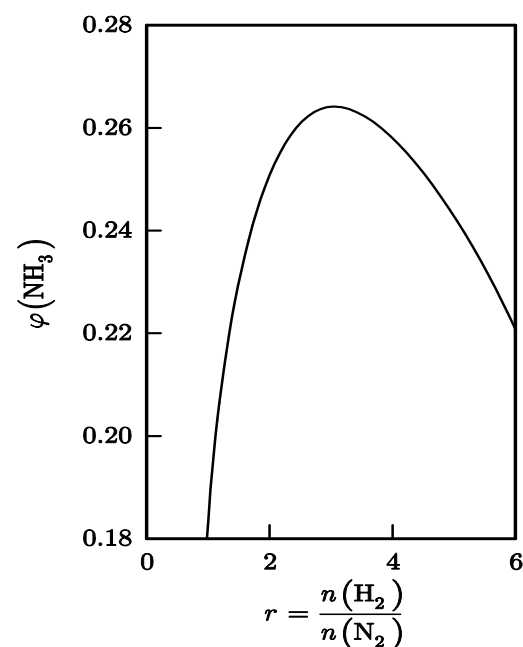
设反应物的起始摩尔比 $r = n_A/n_B$ ，总压不变时， $r \uparrow$ ，产物的平衡含量 $y_{\text{产}}$ 在 $r=b/a$ 时会出现极大值。

例：合成氨反应：



$$\text{令： } r = n_{\text{H}_2} / n_{\text{N}_2}$$

因此，选择最佳配比，
可得到更好的经济效益。



* § 5.6 同时反应平衡组成的计算

同时平衡：一种或多种组分同时参加两个以上独立反应，所达到的平衡。

平衡时其组成同时满足几个反应的平衡。

独立反应：相互之间没有线性组合关系的反应；

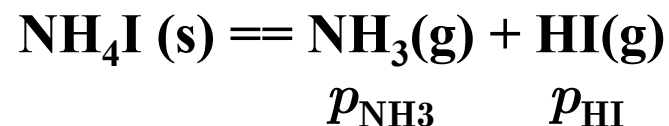
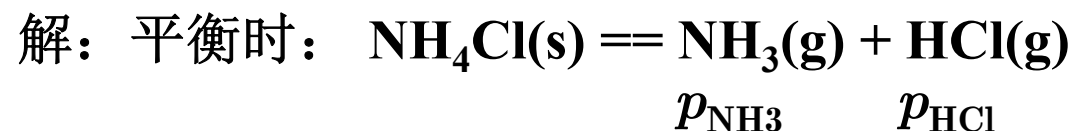
独立反应数：系统中存在的独立反应数目。

提示：同时参加多个独立反应的组分，其平衡组成只有一个

例：一真空密闭容器中两种铵盐同时发生分解反应：



求：平衡组成



三种气体的分压应满足三个方程：

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1^\ominus = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}} / (p^\ominus)^2 \quad (1) \\ K_2^\ominus = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HI}} / (p^\ominus)^2 \quad (2) \\ p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} + p_{\text{HI}} \quad (3) \end{array} \right.$$

(1) + (2)，再将(3)代入，有：

$$(p_{\text{NH}_3} / p^\ominus)^2 = K_1^\ominus + K_2^\ominus$$

$$p_{\text{NH}_3} = (K_1^\ominus + K_2^\ominus)^{1/2} \cdot p^\ominus$$

$$= (0.2738 + 8.836 \times 10^{-3})^{1/2} \times 10^5 = 53.16 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{K_1^{\ominus} p^{\ominus}}{p_{\text{NH}_3}} = \frac{0.2738 \times 10^5}{53.17} = 51.51 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{HI}} = \frac{K_2^{\ominus} p^{\ominus}}{p_{\text{NH}_3}} = \frac{8.836 \times 10^{-3} \times 10^5}{53.17} = 1.66 \text{ kPa}$$

$$p = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} + p_{\text{HI}} = 2p_{\text{NH}_3} = 2 \times 53.17 = 106.3 \text{ kPa}$$

$$y_{\text{NH}_3} = p_{\text{NH}_3} / p = 0.5, \quad y_{\text{HCl}} = 0.4844, \quad y_{\text{HI}} = 0.0156$$

某一组分同时参加几个反应，平衡时分压只有一个

§ 5.7 真实气体反应的化学平衡

真实气体混合物中组分B的化学势：

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\ominus})$$

平衡时，化学反应等温方程：

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}} = 0$$

$$\therefore \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B}} (\tilde{p}_{\text{B}}^{\text{eq}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

因 $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$

所以
$$K^\ominus = \prod_B (\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B} = \prod_B \varphi_B^{\nu_B} \cdot \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$$

令 $K_\varphi = \prod_B \varphi_B^{\nu_B}$ $K_p^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$

可有
$$K^\ominus = K_\varphi \cdot K_p^\ominus$$

对于理想气体 $K_\varphi = 1$ 则 $K^\ominus = K_p^\ominus$

计算平衡常数或平衡组成:

利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求 K^\ominus ，利用普遍化逸度系数图查 φ 值求 K_φ ，
利用 $K^\ominus = K_p^\ominus \cdot K_\varphi$ 求平衡常数 K_p^\ominus ，进而计算平衡组成 p_B 。

§ 5.8 混合物和溶液中的化学平衡

1. 常压下液态混合物中的化学平衡

液态混合物组分B的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

平衡时，化学反应等温方程：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{v_B} = 0$$

所以

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod_B a_B^{v_B}$$

$$K^\ominus = \prod_B a_B^{v_B}$$

因 $a_B = f_B x_B$

所以 $K^\ominus = \prod_B f_B^{\nu_B} \cdot \prod_B x_B^{\nu_B}$

令 $K_f = \prod_B f_B^{\nu_B}$ $K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$

可有 $K^\ominus = K_f \cdot K_x$

对于理想液态混合物 $K_f = 1$ 则 $K^\ominus = K_x$

液态混合物中的化学反应很少是理想的，所以简化计算一般误差较大，应考虑活度因子的影响。

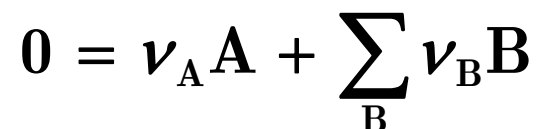
2. 常压下液态溶液中的化学平衡

常压下非电解质中溶剂**A**和溶质**B**的化学势分别为

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

若溶液中的化学反应可表示为



则 $\Delta_r G_m = \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B$

平衡时，化学反应等温方程为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln(a_A^{\nu_A} \cdot \prod_B a_B^{\nu_B}) = 0$$

其中
$$\Delta_r G_m^\ominus = \nu_A \mu_A^\ominus + \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$$

而
$$K^\ominus = a_A^{\nu_A} \cdot \prod_B a_B^{\nu_B}$$

将溶剂活度 $a_A = f_A x_A$ 、溶质活度 $a_B = \gamma_B b_B / b^\ominus$ 代入有

$$K^\ominus = (f_A x_A)^{\nu_A} \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B}$$

对于理想稀溶液, $x_A \approx 1$, $f_A \approx 1$, $\gamma_B \approx 1$, 上式可化为

$$K^\ominus = \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B} = K_b^\ominus$$

本章小结

本章主要介绍热力学在化学中的最重要应用——用热力学的方法来处理化学平衡问题。基本思路是将相应的化学势表达式代入化学反应吉布斯函数的计算式 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ ，由此导出吉布斯等温方程。根据吉布斯函数判据，在恒温恒压下反应达到平衡时 $\Delta_r G_m = 0$ ，由等温方程可得到 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 。 K^\ominus 可由热力学数据计算得到，借助 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可从理论上计算反应达到平衡时的系统组成。

由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只是温度的函数，所以 K^\ominus 也只是温度的函数。温度不仅能通过改变 K^\ominus 而改变平衡组成，有时甚至可改变反应的方向。

对于 $\sum \nu_B \neq 0$ 的反应，除温度的影响外，其它一些因素，如压力、惰性气体、反应物的配比等，虽不能改变 K^\ominus ，但却能使反应平衡发生移动，进而影响反应的最终转化率。这对于在某些情况下更经济合理地利用资源、设计反应、提高转化率提供了更多的思路。