

## § 4.5 化学平衡条件

### 一、单相化学反应方程式在热力学中的表示

化学反应



热力学中的表示



正系数组元：生成物



负系数组元：反应物

统一表示为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

$\nu_i$  系数

$A_i$  分子式

一般的化学反应可表示为



其中  $A_1, A_2$  是参加化学反应的物质,  $A_3, A_4$  为化学反应的生成物;  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  分别为满足化学反应方程必需的系数。上述反应方程可改写为

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0 \quad (1)$$

上式考虑到生成物的各元素质量是增加的, 故前面系数为正; 反之反应物各元素质量是减少的, 故系数为负。对于一般的化学反应, 反应物及生成物并非两种, 则有

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (2)$$

(1)式和 (2)式都称为化学平衡方程。例如“水—煤气”反应有



式中  $A_1, A_2, A_3, A_4$  分为  $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{H}_2$ ;  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  分别为  $-1, -1, +1, +1$ 。于是反应平衡方程为



## 二、化学平衡条件

当发生化学反应时，各组元物质的量的改变必和各元在反应方程中的系数成比例，例如：



$$dn_{\text{H}_2\text{O}} : dn_{\text{H}_2} : dn_{\text{O}_2} = 2 : -2 : -1$$

令  $dn$  为共同的比例因子，则

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} = 2dn \quad dn_{\text{H}_2} = -2dn \quad dn_{\text{O}_2} = -dn$$

一般性统一表示：

$$dn_i = \nu_i dn \quad \begin{cases} dn > 0 & \text{反应正向进行} \\ dn < 0 & \text{反应逆向进行} \end{cases}$$

在等温等压下，发生单相反应，设想系统发生一个虚变动，在虚变动中  $i$  组元物质的量的改变为：

$$\delta n_i = \nu_i \delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

由  $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

以及平衡态吉布斯函数最小得：

在等温等压下  $\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \sum_i \mu_i \nu_i \delta n = 0$

  $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$  ——化学平衡条件

### 三、化学反应中的反应热、生成焓以及赫斯定律

#### 1、反应热、反应焓

在等温条件下进行的化学反应所吸、放的热量称为反应热（放热为负、吸热为正）。如果在密闭容器进行（等容反应）

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

$U_2$  为生成物质的内能

$U_1$  为反应物质的内能

在等压条件下进行化学反应，其吸放热量等于焓的增量，称为反应焓

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

$H_2$  为生成物质的焓

$H_1$  为反应物质的焓

## 2、生成焓、标准生成焓

研究化学反应中吸、放热量规律的学科称**热化学**

由纯元素合成某化合物的摩尔反应焓称为该物质的**生成焓**

在0.1013 MPa下的生成焓（反应热）称为**标准生成焓**（**标准反应热**）

## 3、赫斯定律

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (4.5.3)$$

称为化学反应平衡方程

以 $h_i$ 表示 $i$ 组元的偏摩尔焓，在等温等压条件下发生化学反应（4.5.3）后，系统焓的改变为

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i \quad (4.5.4), \text{ 类比4.1.7式}$$

用 $Q_p$ 表示在等压条件下系统从外界吸收的热量，称为定压反应热。

$$Q_p = \Delta H$$

由于焓是态函数，在初态和终态给定后系统焓的变化 $\Delta H$ 具有确定值。如果一个反应可以通过不同的两组中间过程达到，两组过程的反应热应该相等，这个结果叫**赫斯定律**。

设(4.5.3)式中各物质在一定温度、压强下的摩尔焓分别为 $H_{1,m}$ ,  $H_{2,m}$ , ..., 则在该温度、压强下的反应热为

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \nu_i H_{i,m} = \nu_1 H_{1,m} + \nu_2 H_{2,m} + \dots + \nu_n H_{n,m}$$

早在第一定律建立之前，赫斯即从实验上建立了赫斯定律。赫斯定律认为，化学反应的热效应只与反应物的初态和末态有关，与反应的中间过程无关。赫斯定律是热化学的基本定律，它可以作为种种结论的基础，这些结论有助于简化发生在等压及等体过程中化学反应的计算。值得注意的是，虽然反应热、生成焓及赫斯定律是针对化学反应而定义的，但它可推广应用于非化学反应的情况，例如核反应、粒子反应、溶解、吸附等情况。



## 四、化学反应方向

当未达到平衡时，化学反应朝吉布斯函数减小的方向进行，即朝

$$\delta n \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad \text{的方向反应}$$

若  $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$  则  $\delta n > 0 \Rightarrow$  反应正向进行

若  $\sum_i \mu_i \nu_i > 0$  则  $\delta n < 0 \Rightarrow$  反应逆向进行

## 五、反应度

若给定初态下的各元的物质的量  $n_1^0, \dots, n_k^0$

化学反应终态各元的物质的量将为

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

若定出公共的比例因子  $\Delta n$ ，则可求出  $n_i$ 。

若已知化学势的具体表达式，由化学平衡

条件  $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$ ，则可求出  $\Delta n$

$\Delta n_a$ 表示任何 $n_i$ 均为非负值时 $\Delta n$ 的最大值,  
 $\Delta n_b$ 表示任何 $n_i$ 均为非负值时 $\Delta n$ 的最小值。

由 
$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

参加反应的物质的物质的量非负, 因此

$$\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$$

定义:

$$\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b} \quad \text{——反应度}$$

$$0 \leq \varepsilon \leq 1$$

如果由化学平衡条件算得的 $\Delta n$ 大于 $\Delta n_a$ 或小于 $\Delta n_b$ , 化学反应将由于某种组元物质的耗尽而停止。

## § 4.6 混合理想气体的性质：求化学势

### 一、混合理想气体的热力学函数

混合气体  $k$  个组元  $n_1, \dots, n_k$

道耳顿分压定律： $p = \sum_i p_i$  混合理想气体的压强等于各组分气体的分压强之和。

$p_i$  为  $i$  组元的分压强（以  $T$ 、 $V$  状态单独存在时的压强）

理想气体的物态方程  $p_i = n_i \frac{RT}{V}$

混合理想气体的物态方程

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT$$

$i$  组元的摩尔分数

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{p_i}{p}$$

# 1、混合理想气体的化学势

实验指出一个能通过半透膜的组元，它在膜两边的分压在平衡时相等。

考虑膜平衡，例如有一半透膜，对于  $i$  组元没有阻碍作用，其他气体不能通过它，当达到平衡时，膜的一边是纯的  $i$  组元，膜的另一边是包含  $i$  组元的混合气体，则

纯  $i$  组元理想气体的化学势

$$\mu_i = \mu'(T, p_i)$$

$i$  组元在混合理想气体中的化学势

$$\mu_i = G_m = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)] \quad \text{等式2.4.15}$$

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{S_{i0}}{R} \quad \text{等式2.4.16}$$

$i$  组元理想气体的定压摩尔热容量若为常数，则

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - S_{i0}}{R} \quad \text{等式2.4.16'}$$

## 2、混合理想气体的吉布斯函数

由于

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$
$$\mu_i = RT [\phi_i + \ln(x_i p)]$$

→  $G = \sum_i n_i RT [\phi_i + \ln(x_i p)]$  混合理想气体的特性函数

由于  $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

→  $V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p}$  混合理想气体的物态方程

由于

$$G_m = \int C_{p,m} dT - T \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p + H_{m,0} - TS_{m,0}$$

等式2.4.13

$$G = \sum_i n_i G_{mi} = \sum_i n_i \left( \int c_{pi} dT - T \int c_{pi} \frac{dT}{T} + RT \ln p_i + h_{i,0} - Ts_{i,0} \right)$$

由于

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow S = -\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right] = \sum_i n_i s_i$$

混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。

$i$  组元的分熵是  $n_i$  摩尔的  $i$  组元单独存在且与混合理想气体具有相同的温度和体积时的熵。

焓

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} = G + TS$$

吉布斯-亥姆霍兹方程  
等式2.5.7

$$\Rightarrow H = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} dT + h_{i0} \right] = \sum_i n_i h_i$$

内能

$$U = H - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p} \quad \text{利用4.6.10式}$$

$$= \sum_i n_i h_i - \sum_i n_i (RT) = \sum_i n_i (h_i - RT) = \sum_i n_i u_i$$

$$\Rightarrow U = \sum_i n_i u_i = \sum_i n_i \left[ \int c_{vi} dT + u_{i0} \right]$$

从微观的角度看，混合理想气体的压强（内能，焓）等于其分压（内能，焓）之和的原因是，在理想气体中分子之间没有互相作用。



## 二、吉布斯佯谬

讨论熵:

$$S = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

改写为:

$$S = \sum_i n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i0} \right] + C$$

其中

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

由于  $x_i < 1$   $\Rightarrow$   $C > 0$

$S$ 表达式中第一项为各组元气体单独存在且具有混合理想气体的**温度**和**压强**时的熵之和，第二项 $C$ 为各组元气体在等温等压下混合后的熵增——**理想气体的等温等压混合是一个不可逆的过程。**

假设物质的量各为 $n$ 的两种气体等温等压下混合，熵增为：

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i = -2Rn \ln \frac{1}{2} = 2nR \ln 2$$

这结果与气体的具体性质无关。

**注意：**1、用膜平衡条件，推导出：

$$G = \sum_i n_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$$
$$S = \sum_i n_i \left[ \int c_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i0} \right] + C$$

式中的 $\Sigma$ 是对不同的气体求和，仅适用于**不同**气体。

2、对于**同种**气体，由熵的广延性可知，“混合”后气体的熵应等于“混合”前两气体的熵之和。

用满足广延性要求的熵的表达式(1.15.4)和(1.15.8)计算**同种**气体等温等压混合的熵变也得 $C=0$ 。

由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由 $2nR\ln 2$ 突变为零。这称为**吉布斯佯谬**。

3、吉布斯佯谬是经典统计物理所不能解释的，在量子统计物理中才得到透彻的解释：

**经典力学**，全同粒子是可以**分辨**的。因此在经典统计看来，不论是同种气体还是不同气体，气体的混合都是扩散过程，熵是增加的。

**量子力学**，全同粒子是**不可分辨**的。同种气体“混合”前后的状态是完全相同而无法区分的。同种气体的“混合”不构成扩散过程。正是粒子从不同到全同的突变导致上述熵的突变。

### 三、理想气体的性质（归纳）

1. 玻意耳定律:  $pV = f(T)$

2. 焦耳定律:  $U = U(T)$

3. 阿伏加德罗定律: 在 $T$ 、 $p$ 相同时各种气体的摩尔体积相等

4. 道尔顿定律:  $p = \sum_i p_i$

5. 混合理想气体的内能等于分内能之和:

$$U = \sum_i n_i \left[ \int c_{vi} dT + u_{i0} \right]$$

6. 混合理想气体的熵等于分熵之和:

$$S = \sum_i n_i \left\{ \int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right\}$$

**例1:** 实验发现, 稀溶液中某溶质**蒸气**的分压与该溶质在**溶液**中的摩尔分数成正比。这结果称为**亨利定律**。如果在任何浓度下亨利定律均成立, 溶液称为**理想溶液**。求理想溶液各组元的化学势。

**解:** 将稀溶液的饱和蒸气看作混合理想气体。

蒸气中*i* 组元的化学势为:

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

以  $x_i^L$  表溶液中 *i* 溶质的摩尔分数, 有:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L}\right)_{T,p}$$

$$= RT \frac{\partial}{\partial x_i^L} \ln p_i = \xrightarrow{\text{亨利: } p_i \propto x_i} \frac{RT}{x_i^L}$$

最后一步用了亨利定律。积分得：

$$\mu_i(T, p) = g_i(T, p) + RT \ln x_i^L$$

给出了*i* 溶质蒸气的化学势， $g_i(T, p)$  是待定函数。

平衡时*i* 组元在两相中的化学势相等，所以上式也是稀溶液中溶质的化学势。

对于理想溶液， $x_i^L$  可取0至1的任何值。因此上式适用于理想溶液中包括溶剂的任何组元。

令  $x_i^L \rightarrow 1$ ，知  $g_i(T, p)$  是纯 *i* 组元的化学势。

**例2：**二元理想溶液具有下列形式的化学势：

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

其中  $g_i(T, p)$  为纯  $i$  组元的化学势， $x_i$  是溶液中  $i$  组元的摩尔分数（ $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ， $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ）。当物质的量分别为  $n_1, n_2$  的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液时，试求混合前后：

- (a) 吉布斯函数的变化；      (b) 体积的变化；  
(c) 熵的变化；      (d) 焓的变化；      (e) 内能的变化。

**解：**（a）吉布斯函数是广延量，具有相加性。混合前两纯液体的吉布斯函数为

$$G_0(T, p) = n_1 g_1(T, p) + n_2 g_2(T, p)$$

根据式（4.1.8），混合后理想溶液的吉布斯函数为

$$G(T, p) = n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p)$$

$$= n_1 g_1(T, p) + n_1 RT \ln x_1 + n_2 g_2(T, p) + n_2 RT \ln x_2$$

混合前后吉布斯函数的变化为

$$\Delta G = G(T, p) - G_0(T, p)$$

$$= RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$



(b) 根据式 (4.1.10)，混合前后体积的变化为

$$\Delta V = \left( \frac{\partial}{\partial p} \Delta G \right)_{T, n_1, n_2} = 0$$

(c) 根据式 (4.1.10)，混合前后熵的变化为

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G \right)_{p, n_1, n_2}$$

$$= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

注意  $x_1$  和  $x_2$  都小于1，故  $\Delta S > 0$ ，混合后熵增加了。

(d) 根据焓的定义  $H = G + TS$ ，知混合前后焓的变化为

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$$

(e) 根据内能的定义  $U = H - pV$ ，知混合前后内能的变化为

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0$$